

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİZEL HİDROTREATER VE HAFİF HİDROKRAKİNG
PROSESLERİNİN EKSERJİ ANALİZİ VE OPTİMİZASYONU**



ÇAĞATAY YAYLACI
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİZEL HİDROTREATER VE HAFİF
HİDROKRAKİNG PROSESLERİNİN
EKSERJİ ANALİZİ VE OPTİMİZASYONU

ÇAĞATAY YAYLACI
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF.DR. MAHMUT R. BAYRAMOĞLU

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EXERGY ANALYSIS AND
OPTIMISATION OF DIESEL
HYDROTREATER AND MILD
HYDROCRACKING PROCESSES**

ÇAĞATAY YAYLACI

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT R. BAYRAMOĞLU**

GEBZE

2022



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/11/2022 tarih ve 2022/57 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/11/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Çağatay Yaylacı'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

ÜYE : PROF. DR. FARUK ÖKSÜZÖMER

ÜYE : PROF. DR. MAHİR İNCE

ÜYE : DOÇ. DR. ÖMÜR ARAS

ÜYE : DOÇ. DR. ERCAN ÖZDEMİR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi (TÜPRAŞ) İzmit Rafinerisi'nde bulunan dizel hidrotreater ve hafif hidrokraking ünitesinin ekserji verimi incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak bahsi geçen prosesin simülasyon çalışması Aspen HYSYS programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proseste bulunan ekipmanların ekserji verimi analizleri, simülasyon programından çıktı olarak alınan kütesel ekserji değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Prosesin genel ekserji verimi %66 olarak hesaplanmıştır. Reaktör ve nafta splitter kolonlarının ekserji verimleri sırasıyla %20 ve %13 ile en düşük değerler olarak bulunmuştur. Dizel hidrotreater ve hafif hidrokraker ünitesindeki toplam ekserji kaybı 34808 kWh olarak hesaplanmış ve bu kayba en büyük etkinin 8579 kWh ile şarj fırını tarafından sağlandığı görülmüştür. Çalışmanın bir değer amacı ekserji kayıp noktalarının bulunması sonrası bu noktalara geliştirilecek iyileştirme önerileri ile sistemin ekserji veriminin optimize edilmesidir. Bu kapsamda, ekserji kaybının en yoğun olduğu ekipman olan şarj fırını özelinde incelemeler gerçekleştirilmiştir. Şarj fırınındaki ekserji kaybını azaltmak adına, fırından bir önceki proses olan ısı değiştirici ağında yapılabilecek iyileştirmeler gözden geçirilmiştir. Şarj fırınının ekserji performansı artırmak adına yapılabilecek bir iyileştirme baca gazı sıcaklığının düşürülmesi olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla, fırındaki yakıt kaynağının yakıt gazından doğalgaz olarak değiştirilmesi ve kazan besleme suyu sıcaklığının düşürülmesi opsiyonları üzerinde durulmuştur. Tez kapsamında önerilen iyileştirmelerin yapılması durumunda sistemin ekserji veriminin %66'dan %81.6'ya çıkarılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ekserji Verimi, Ekserji Kaybı, Aspen HYSYS, Dizel Hidrotreater, Hafif Hidrokraking, Şarj Fırını.

SUMMARY

In this work, the exergy efficiency of the Diesel Hydrotreater and Mild Hydrocracking unit of Turkish Petroleum Refineries Corporation Izmit Refinery (TUPRAS) is examined. For this purpose, the process is simulated by using Aspen HYSYS® simulation tool. The exergetic efficiency of each equipment is calculated by using the mass exergy values obtained from the simulation tool. The overall exergetic efficiency of the process is found to be %66. Exergy efficiencies of the reactor and the naphtha splitter column are found to be the lowest as %20 and %13 respectively. The total exergy destruction in the unit is calculated as 34808 kWh while the feed heater is the main contributor with 8579 kWh exergy destruction. The other aim of this work is to find improvement areas and solutions to optimize the exergetic efficiency of the process. Since feed heater is the main contributor to exergy destruction, actions to increase the exergy efficiency of the heater are valuable. In order to decrease the exergy loss, alternatives to increase the performance of heat exchanger network are evaluated. Another way to increase the exergy efficiency of the feed heater is to decrease the flue gas temperature. For this purpose, changing the fuel source from fuel gas to natural gas and decreasing the boiler feed water temperature is required. It is seen that the overall exergy efficiency of the process increases from %66 to %81.6.

Key Words: Exergy Efficiency, Exergy Destruction, Aspen HYSYS, Diesel Hydrotreater, Mild Hydrocracking, Feed Furnace .

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU'na,

Yoğun iş tempomun yanında yükseköğrenime devam etmem için beni teşvik eden ve destekleyen TÜPRAŞ İzmit Rafineri Müdürlüğü yöneticilerine,

ve göstermiş olduğu desteklerinden dolayı değerli aileme, sevgili eşim Ayşe ve kızım Mila YAYLACI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. PROSESİN TANIMI	5
2.1. Petrol Rafinasyonu Prosesi	5
2.2. Dizel Hidrotreater ve Hafif Hidrokraking Prosesi	8
2.2.1. Isı Değiştirici Ağı	12
2.2.2. Şarj Fırını	13
2.2.3. Reaktörler	14
2.2.4. Ayırma Kolonları	15
3. PROSES SİMÜLASYONU ÇALIŞMASI	17
3.1. Isı Değiştirici Ağı Simülasyonu	17
3.2. Şarj Fırını Simülasyonu	18
3.3. Reaktör Simülasyonu	19
3.4. Ayırma Kolonları Simülasyonu	20
3.4.1. Sıyırma Kolonu Simülasyonu	20
3.4.2. Debutanizer Kolonu Simülasyonu	22
3.4.3. Nafta Splitter Kolonu Simülasyonu	24
4. KÜTLE, ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ SONUÇLARI	26
4.1. Proses Geneli Kütle ve Enerji Denklikleri	27
4.2. Özet Akım Tablosu	27
4.3. Ekserji Hesaplamaları	33
4.4. Özet Ekipman Tablosu	35

5. İYİLEŞTİRME ÖNERİLERİ	40
6. GENEL DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	50
EKLER	51



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
$^{\circ}\text{C}$	: Sıcaklık, Celcius
ΔE_k	: Kinetik enerji değişimi
ΔE_p	: Potansiyel enerji değişimi
ΔT_{LM}	: Logaritmik ortalama sıcaklık değişimi
η	: Verim
A	: Alan
h	: Entalpi
U	: Toplam ısı transfer katsayısı
Q	: Isı
W	: İş
ASTM	: American Society for Testing and Materials
EESI	: Environmental and Energy Study Institute
FCC	: Akışkan katalitik kraking
HVGO	: Ağır gaz yağı
IPCC	: Intergovernmental Panel on Climate Change
LHV	: Alt ısı değer
LVGO	: Hafif gaz yağı
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
WABT	: Ağırlıkça ortalama yatak sıcaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Dünya yüzey sıcaklığının 1900-2000 yılları ortalamasına göre farkı.	1
1.2: Lokasyona göre yüzey sıcaklığındaki artış miktarları.	2
2.1: Petrol rafinerisi genel proses akış diyagramı.	8
2.2: Proseste gerçekleşen reaksiyonlar.	9
2.3: Blok akış diyagramı.	10
2.4: Proses akış diyagramı.	11
2.5: Isı değiştirici ağı şematik gösterimi.	12
2.6: Şarj fırını şematik gösterimi.	14
2.7: Reaktör prosesi şematik gösterimi.	15
2.8: Ayrırma kolonları şematik gösterimi.	16
3.1: Isı değiştirici ağı simülasyon giriş ekranı.	18
3.2: Reaktör bölgesi simülasyon görüntüsü.	19
3.3: Sıyırma kolonu simülasyon görüntüsü.	21
3.4: Sıyırma kolonu simülasyon parametreleri.	21
3.5: Debutanizer kolonu simülasyon görüntüsü.	22
3.6: Debutanizer kolonu simülasyon parametreleri.	23
3.7: Debutanizer kolonu sıcaklık profili.	23
3.8: Nafta splitter kolonu simülasyon görüntüsü.	24
3.9: Nafta splitter kolonu simülasyon parametreleri.	25
3.10: Nafta splitter kolonu sıcaklık profili.	25
4.1: Akımların proses akış şeması ile gösterimi.	26
4.2: Ekserji kaybının bölümlere göre dağılımı.	37
4.3: Isı değiştirici ağı ekserji kaybı dağılımı.	37
4.4: Ekserji kaybı Grassman diyagramı.	39
4.5: Isı değiştirici ağı ekserji kaybı Grassman diyagramı.	39

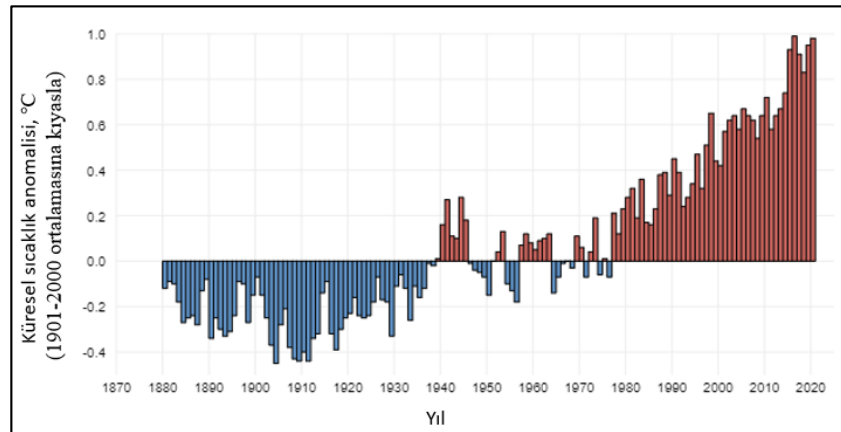
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: HEX-1 Isı değiştirici özellikleri.	18
4.1: Simölasyon çalışması kütle denkliği sonuçları.	27
4.2: Akım değerleri-1.	28
4.3: Akım değerleri-2.	29
4.4: Akım değerleri-3.	30
4.5: Akım değerleri-4.	31
4.6: Akım değerleri-5.	32
4.7: Ekipman ekserji hızı sonuçları.	36
4.8: Ekipman bazında ekserji verimleri	38
5.1: HEX-7 dizayn bilgileri.	42
5.2: HEX-1 yeni durum dizayn bilgileri.	43
5.3: HEX-8 dizayn bilgileri.	44
5.4: HEX-9 dizayn bilgileri.	44

1. GİRİŞ

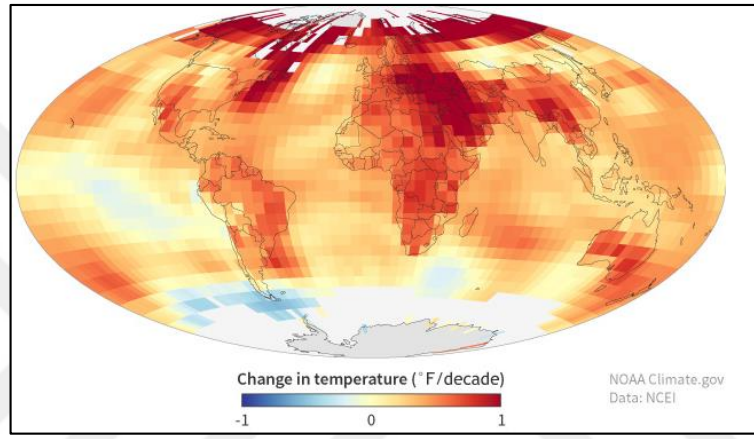
Environmental and Energy Study Institute (EESI) organizasyonunun yapmış olduğu çalışmalara göre kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar günümüzde Dünyanın temel enerji kaynağını oluşturmaktadır. 2011 yılı verileri incelendiğinde fosil yakıtların Dünya enerji kaynağının %83'ünü oluşturduğu, 2019 yılına gelindiğinde ise yenilenebilir enerji ve nükleer enerji kullanımının artmasıyla fosil yakıtın payının %64'e gerilediği görülmektedir. Fosil yakıtın payının giderek düşmesine rağmen, Dünya enerji arzında en büyük paya sahip enerji türü olmaya devam edeceği düşünülmektedir. Fosil yakıtların erişiminin rahat ve bol olması, güvenilir olmasına rağmen çevreye olan zararları göz ardı edilemez düzeydedir. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) organizasyonu küresel ısınmanın en büyük kaynağının fosil yakıt kullanımı nedeniyle olduğunu belirtmektedir. Client Earth organizasyonu verilerine göre 2018 yılında Dünyadaki karbondioksit emisyonunun %89'unun fosil yakıt ve endüstri kaynaklı olduğu görülmektedir [Web 1, 2022].

Dünya nüfusunun giderek artması, insani aktivitenin her geçen gün daha fazla olması, ulaşım taleplerinin artması ve ekonomik büyümenin etkisiyle enerji tüketimi sürekli artış halindedir. Enerji talebinin en yoğun şekilde karşılandığı fosil yakıtlı üretim sistemlerinin çevresel etkileri nedeniyle küresel ısınma hızlı bir şekilde artmaktadır. 1880 ile 2020 yılları arasındaki döneme ait Dünya yüzey sıcaklığı artışı verileri incelendiğinde sanayi devrimi öncesi dönem olan 1880-1900 yılları ile 2020 yılı kıyaslandığında artış miktarının 2 °C'ye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 1.1: Dünya yüzey sıcaklığının 1900-2000 yılları ortalamasına göre farkı.

Dünya yüzey sıcaklığının dağılımı incelendiğinde özellikle kuzey kutup bölgesinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu ısınma sebebiyle eriyen buzullar nedeniyle ekolojik denge tamamen değişmektedir. Küresel ısınmanın etkilerini sınırlamak adına özellikle Avrupa Birliği tarafından ciddi adımlar atılmaktadır. Özellikle 2050 yılına kadar karbon nötr olma yolunda önemli taahhütlerde bulunulmuş ve bu yolda adımlar atılmıştır. Bu adımlardan en bilinen olan karbon emisyon vergisi, enerji yoğun sektörlerden olan Rafinaj, demir-çelik, çimento ve enerji üretim santrallerinin iş yapış şekillerini tamamen değiştirmiştir.



Şekil 1.2: Lokasyona göre yüzey sıcaklığındaki artış miktarları.

Endüstride enerji yoğunluğu en yüksek sanayilerden biri petrol rafinaj sektörüdür. Son yıllarda gündeme gelen elektrikli araç trendi, yenilenebilir enerji kullanımındaki artış, havacılık sektöründe de çevre dostu yakıt türlerinin gelişimi potansiyeli gibi konular rafinaj sektörünü ekonomik anlamda baskı altına almaktadır. Bu etkilerin üzerine çevresel baskılar da eklendiğinde bu sektörler karbon ayak izlerini azaltmak ve maddi tasarruf sağlamak adına enerji verimliliği çalışmalarına çok daha fazla önem vermeye başlamışlardır.

Petrol Rafinerilerindeki prosesler genel olarak tersinmez proseslerdir. Bu durum enerjinin ne kadar verimli kullanıldığını anlamak için ekserji analizinin kullanımını efektif hale getirmektedir. Enerji yoğun proseslerin ekserji analizinde, belirlenmiş çevre koşullarında termodinamiğin birinci ve ikinci kanunu beraber kullanılır [Dincer, 2011].

Ekserji analizinin proseslerin analizinde kullanılan kendine özgü metotları incelenen prosesin termodinamiğin ikinci kanununa göre verimi oldukça etkili bir

şekilde belirlemektedir. Bu yöntemde kütlenin korunumu ile enerjinin korunumu kanunları ile termodinamiğin ikinci kanunu beraber kullanılarak sistemde bulunan her bir ekipmanın termodinamik kayıpları tespit edilebilmektedir. Bu sayede sistemdeki enerji ve iş kayıpları tespit edilmekte ve iyileştirme potansiyeli de belirlenebilmektedir. Bu yöntemle sistemdeki kayıp ve tersinmezliklerin yeri, büyüklüğü ve türleri net bir şekilde belirlenebildiğinden nihai hedef olan daha verimli kaynak kullanımına erişmek için kullanımı avantajlı olmaktadır [Amrollahi et al., 2010].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada TÜPRAŞ İzmit Rafinerisinin dizel hidrotreater ve hafif hidrokraking ünitesi ekserji verimi bakımından incelenmiştir. Bu ünite orijinal dizaynında soğuk filtre tıkanma noktası limit değerlerinin sağlanabilmesi amacıyla dewaxing reaktörüne sahip bir dizel hidrotreater olarak tasarlanmıştır. Ancak dewaxing işlemine gerek duyulmadığının anlaşılmasıyla dewaxing reaktörü içerisinde yer alan katalizörün hidrokraking katalizörü ile değiştirilmesiyle ünite hafif hidrokraking prosesine evrilmiştir. Bu değişimin yapılması sonrasında ortaya çıkan durumun ısı entegrasyonunun tekrar incelenmesi, termodinamik kayıpların nerede olduğunun tespit edilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir. Yapılan tez çalışmasında ilk olarak prosesin simülasyonu Aspen HYSYS programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonrasında gerçekleştirilen ekserji analizinde ise bu simülasyon çalışmasından elde edilen kütleli ekserji değerleri kullanılmıştır. Ekserji analizi sonrasında elde edilen değerlere göre en verimsiz ekipmanlar belirlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise prosesin genel ekserji veriminin iyileştirilmesi için alınabilecek aksiyonlar ve bunların genel verime olan etkileri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında bulunan dizel hidrotreater ve hafif hidrokraking prosesi, kimya mühendisliği birim ekipmanlarından birçoğunu içinde barındırmaktadır. Prosesin içinde eşanjörler, fırın, kompresör, reaktör ve distilasyon kolonu gibi farklı tipte ekipmanlar bulunmaktadır [Abdollahi-Demneh et al., 2011], [Agbo et al., 2019].

Literatür incelendiğinde hidrotreater ve hidrokraking proseslerinin ekserji analizi ile ilgili sınırlı çalışma olduğu görülmektedir. Bu proseslerin Rafinerilerde sıklıkla kullanılan üniteler olması, Rafineri enerji tüketiminde önemli bir yere sahip olmaları ve Rafinerilerin de Dünya enerji tüketiminde ciddi bir paya sahip olması

nedeniyle bu proseslerin ekserji analizinin yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, bu proseslerin tersinmez olmaları ekserji analizini avantajlı noktaya getirmektedir.



2. PROSESİN TANIMI

2.1. Petrol Rafinasyonu Prosesi

Petrol kaya oluşumları içinde doğal olarak bulunan bir sıvıdır. Çeşitli moleküler ağırlıklarda ve bunun yanı sıra diğer organik bileşikler ile birleşmiş halde hidrokarbondan oluşan bir karışımdan oluşmuştur. Petrolün genellikle milyonlarca yüzyıl boyunca yer kabuğunun ısıya ve baskıya maruz kalması neticesinde çoğunlukla zengin şekilde eski plankton karbon kalıntılarından oluştuğu kabul edilmektedir.

Petrol, ham haliyle beş bin yıldan uzun süredir insanoğlu tarafından kullanılmaktadır. Modern rafinasyon döneminden önce genel olarak petrol aydınlatma ve savaşlarda kullanılmıştır. 19. ve 20. yüzyılda balina yağı aydınlatma kömür ise yemek pişirme ısınma amaçlı kullanılmıştır. İlerleyen dönemlerde ham petrolden elde edilen kerosenin bu amaçlarla kullanılmasının ardından petrole olan talep giderek artmıştır.

Ham petrolün damıtılarak değerli ürünler olan LPG, benzin, jet yakıtı ve dizele çevrilmesi oldukça kompleks, tehlikeli ve enerji yoğun tesisler olan petrol rafinerilerinde gerçekleştirilir. Bu tesislerde güvenli operasyonu sağlamak adına ileri kontrol ve proses güvenliği sistemleri kullanılmaktadır. Ayrıca, operasyonların güvenli olarak sürdürülebilmesi amacıyla Rafineriler kendi enerjilerini genellikle kendileri üretmektedirler.

Ham petrol rafinaj prosesi ilk olarak ham petrol distilasyon ünitesinde başlar. Tanklarda dinlendirilen ham petrol, içindeki tuzların giderilmesi amacıyla desalter olarak isimlendirilen ekipmanlara alınır. Tuzundan arındırılan ham petrol, üniteden çıkan ürünlerle ısıtılarak ham petrol şarj fırınına beslenir. Burada gerekli sıcaklığı çıkarılan ham petrol distilasyon kolonuna gönderilir. Bu kolonda şarj, kaynama noktası farklılığına göre sırasıyla LPG, nafta, kerosen, dizel ve atmosfer dip akımlarına ayrılır. Ayrıca kolon tepesinden yakıt olarak kullanılmak üzere yakıt gazı alınır. Kolon tepesinden alınan LPG, safsızlıkları giderildikten sonra ürün tankına yollar.

Ham petrol kolonundan alınan nafta, hafif ve ağır nafta olarak iki farklı şekilde çekilir. Hafif nafta oktani artırılmak üzere izomerizasyon ünitesine yollar. Bu ünite de ilk olarak naftanın içerisindeki kükürt, azot, oksijen ve metaller gibi safsızlıklar hidrotreating reaksiyonlarıyla temizlenir. Ardından izomerizasyon

ünitesinde normal parafinlerin (nC_5 , nC_6) izoparafinlere dönüştürülmesi sayesinde oktan değeri yükseltilir. Endüstride izomerat olarak isimlendirilen bu akım benzin ürün havuzunda değerlendirilir. Ağır nafta ise yine kükürt, azot, oksijen ve metal gibi safsızlıkların giderilmesi amacıyla hidrotreating prosesinden geçer. Ardından normal parafinlerin halkalı hale getirilerek oktan değerinin artırılması için reformer ünitesine gönderilir. Bu prostesten çıkan reformat ürünün oktan değeri 101-102 oktan olup benzin ürün havuzunun genel oktan değerini yükseltmek amacıyla kullanılır.

Ham petrol kolonunun diğer bir ürünü olan kerosen ise ürün spesifikasyonlarına uygun hale getirilmesi amacıyla merkaptan gideriminden geçerek ürün tankına yollar.

Özellikle Türkiye’de dizel çok yaygın kullanıldığından ham petrol kolonundan elde edilen dizel çok kıymetlidir. Kolondan çekildiği hali ile satışa uygun olmayan dizel, hidrotreater ünitelerinde kükürt, azot, oksijen ve metaller gibi safsızlıklardan arıtılarak satılabilir hale getirilir.

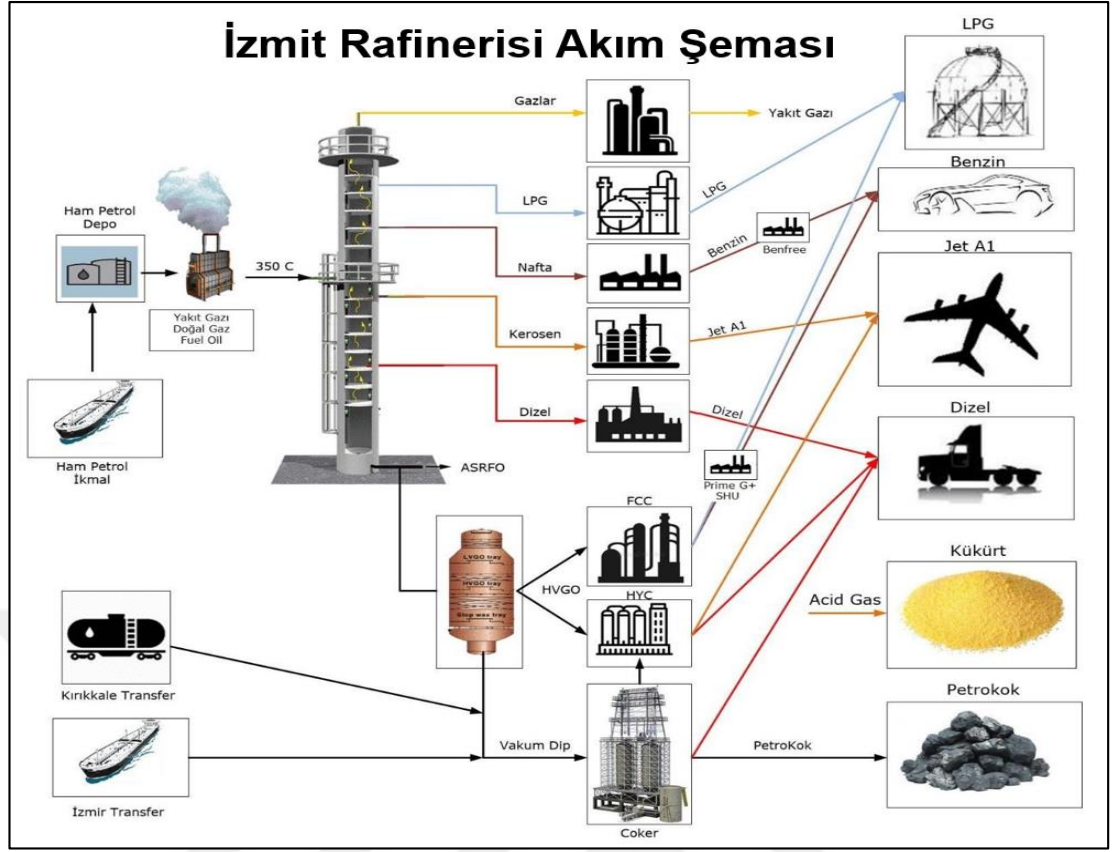
Atmosfer basıncı altında kıymetli ürüne çevrilemeyen atmosferik dip, vakum basıncı altında distile edilmek üzere vakum distilasyon ünitesine gönderilir. Bu üniteye negatif basınçta daha düşük sıcaklıklarda distilasyon sağlanabilmektedir. Üniteye bulunan kolonun tepesinde yakıt gazı, sonra hafif vakum gaz yağı (LVGO), sonrasında ağır vakum gaz yağı (HVGO) ve vakum dip ürünü elde edilir. LVGO özellik olarak dizele yakın olduğundan ham petrol kolonundan elde edilen dizel ile birlikte hidrotreating ünitelerine yollar. HVGO ise daha değerli ürünlere dönüştürülmek için akışkan katalitik kraking (FCC) yada hidrokraking ünitelerine beslenir. Vakum dip ise değerli ürünlere dönüşüm için koklaştırma ünitesine beslenir yada asfalt olarak satılır.

FCC ünitelerinde vakum distilasyon ünitelerinden alınan ve değersiz bir siyah ürün olan HVGO katalizör ve yüksek sıcaklık ortamından termal kraking yöntemiyle benzine dönüştürülür. FCC benzini daha sonra izomerat ve reformat ile birleşerek benzin ürün havuzunu oluşturur. HVGO’nun geri kalan kısmı ise hidrokraking ünitelerine gönderilir. Bu ünitelerde yüksek basınç, yüksek sıcaklık, hidrojen ve katalizör ortamında uzun zincirli karbonlar daha kısa zincirli hidrokarbon akımlarına kırılır. Bu sayede değersiz olan HVGO, dizel ve jet yakıtı gibi değerli ve talebi olan ürünlere dönüştürülür. Hidrokraking üniteleri yüksek miktarda saf hidrojene ihtiyaç duymaktadır. Hidrojenin üretilmesi amacıyla Rafinerilerde buhar-metan reformer prosesi kullanılır. Bu proste doğalgaz ve su buharı kullanılarak hidrojen elde edilir. Üretilen hidrojen daha sonra saflaştırılarak %99.999 saflıkta hidrojen elde edilir.

Vakum dip ürünü asfalt olarak satılabileceği gibi karlılığın yükseltilmesi için koklaştırma prosesine de tabi tutulabilmektedir. Bu proste fırın ile yüksek sıcaklıklara çıkarılan vakum dibin, fırın kollarına verilen hızlandırıcı kondanse sayesinde fırında koklaşmadan dramlarda koklaşması sağlanır. Bu dramlarda termal krakinge uğrayan hidrokarbonlar ince uçlara kırılırken bir kısmı ise kok kömürüne dönüşür. Hafif kok gaz yağı saflaştırılarak benzin havuzuna yollanır. Ağır kok gaz yağı ise değerli ürünlere dönüştürülmek üzere aynı HVGO ürünüde olduğu gibi FCC yada hidrokraking ünitelerinde değerli ürünlere çevrilir.

Yukarıda özetlenen temel Rafineri proseslerinin yanında destek üniteler de bulunmaktadır. Ham petrol içerisindeki kükürt hidrotreating vb. ünitelerde giderilir. Bu ünitelerde hidrojen ile birleşen kükürt, H_2S oluşturur. Ürünlerin içindeki H_2S ise amin kontaktörleri kullanılarak giderilir. Bu kontaktörlerde amin solüsyonu içerisinde alınan kükürt, sonrasında amin rejenerasyon ünitelerinde aminden ayrılarak kükürt geri kazanım ünitelerine gönderilir. Rejenerasyon ünitelerinde kükürten giderilen amin, tekrar kontaktörlere gönderilerek ürünlerdeki kükürdün giderilmesinde kullanılır. Rejeneratörlerinden tepesinden alınan H_2S ise kükürt geri kazanım ünitelerinde elementel kükürt ürününe dönüştürülür. Ham petrolün tuzunun giderilmesi için kullanılan desalterlardan önce su enjekte edilerek tuzun çözünmesi sağlanır. Buradan gelen su yükü ile proseslerde sıyırma amaçlı kullanılan buharların kondanse fazı ünitelerde dramların su çöktürme bölümlerinde toplanır. Yoğun şekilde hidrokarbon içeren bu akımlar; kirli su sıyırma ünitelerinde hidrokarbon, amonyum bileşikleri ve H_2S giderilerek su tekrar kullanılabilir kaliteye getirilmektedir.

Rafinerilerde yoğun şekilde elektrik, buhar, soğutma suyu ve basınçlı hava gibi yardımcı servisler kullanılmaktadır. Bu servisleri karşılamak adına Rafinerilerde kuvvet santrali üniteleri bulunmaktadır. Ayrıca, ham petrolün alındığı ve ürünlerin gönderildiği deniz yolu için limanlar da bulunmaktadır. Rafinerilerde ham petrolün ve ürünlerin stoklanması için geniş tank sahaları da yer almaktadır.



Şekil 2.1: Petrol rafinerisi genel proses akış diyagramı.

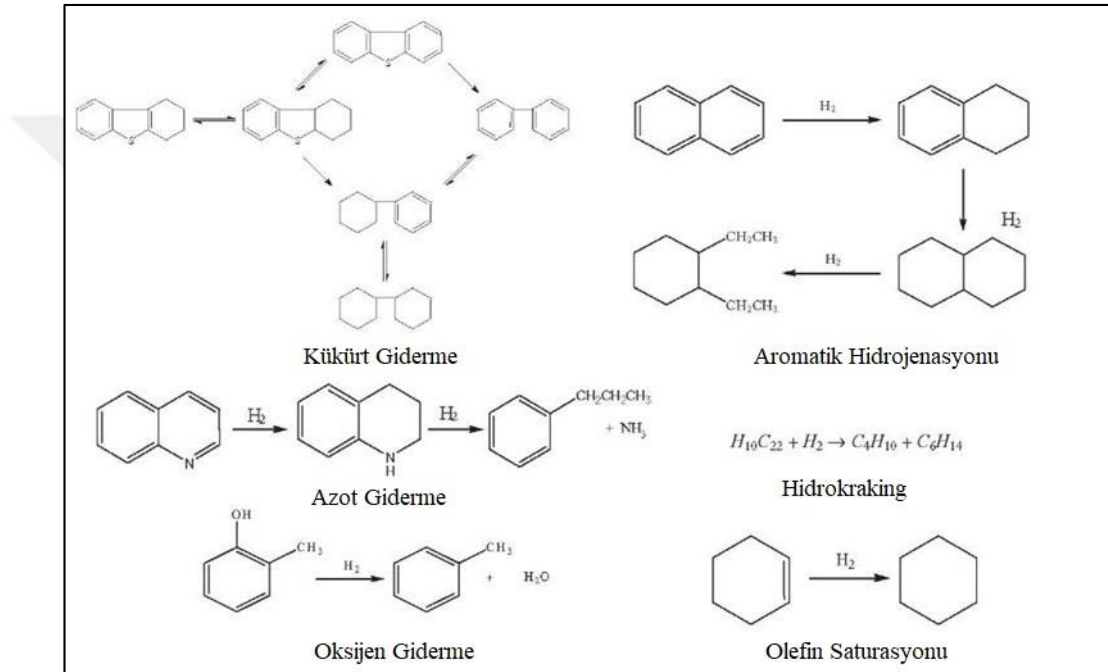
2.2. Dizel Hidrotreater ve Hafif Hidrokraking Prosesi

Dizel hidrotreater ve hafif hidrokraking prosesinde amaç; ham petrol ve vakum distilasyon proseslerinden elde edilen hafif dizel, ağır dizel ve hafif vakum gaz yağı (LVGO) akımlarının kükürdünü gidermek ve hacimce %95 kaynama noktasını düşürmektir. Ünite orijinal dizaynında 2. reaktörde yüklü olan dewaxing katalizörü yerine yapılan değişiklikle kraking katalizörü yüklendiği için ünite klasik bir dizel hidrotreater ünitesinden hafif hidrokraking ünitesi evrilmiştir. Bu sayede sadece kükürt giderme değil %95 kaynama noktası düşürme de üniteye sağlanabilmektedir [Ramirez et al., 2004].

Üniteye şarj olarak alınan akımlar ilk olarak ön ısıtma eşanjörlerinden ve filtreden geçerek şarj dramında toplanır. Şarj pompasıyla basınçlanarak reaktör çıkış akımının ısısından faydalanarak ısıtılmak üzere ısı değiştirici ağına gönderilir. Isıtılan şarj, resaykıl gaz kompresörünün basınçlandığı ve yine reaktör çıkış akımına karşı ısıtılan hidrojen ile birleşerek şarj fırınına beslenir. Şarj fırınında bu akım gerekli reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılır. Fırında yakıt olarak rafineri gazı ile doğalgazın

karışımı olan fuel gaz kullanılır. Ayrıca, fırının konveksiyon bölgesinde atık ısıdan faydalanmak üzere orta basınçlı buhar üreten bir atık ısı kazanı bulunmaktadır.

Şarj fırınında gerekli reaksiyon sıcaklığına getirilen şarj, ilk 3 yataklı olan hidrotreater reaktörüne beslenir. Bu reaktörde kükürt, oksijen, azot gibi safsızlıkların giderilmesi ile olefin/aromatiklerin doyumlanması ve metallerin giderilmesi prosesleri gerçekleşir. Bu reaksiyonlar ekzotermik olduğundan sıcaklığı kontrol altında tutabilmek adına reaktör yataklarına soğutma amaçlı hidrojen beslenir. Proseste gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Proseste gerçekleşen reaksiyonlar.

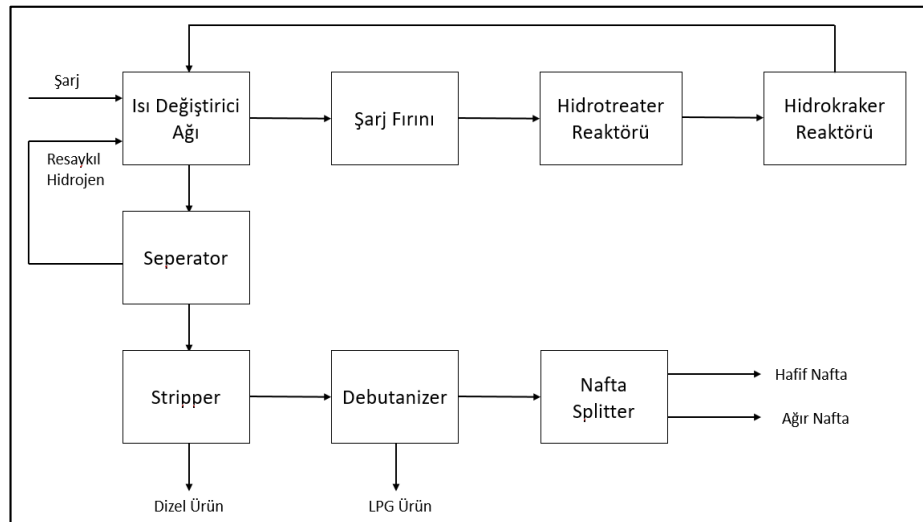
Safsızlıklarından arındırılan şarj tek yataklı olan hidrokrağıng reaktörüne beslenir. Bu reaktörde katalizör, yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve hidrojen ortamında uzun karbon zincirlerinin daha kısa zincirlere kırılımı sağlanır. Bahsedilen sıcaklık ve basınç değerleri klasik bir hidrokrağıng prosesine göre daha düşük olduğundan bu prosese hafif hidrokrağıng denmektedir. İkinci reaktör çıkışındaki akım şarjı ısıtmak üzere ısı değıştirici ağından geçerek yüksek basınç seperatörüne ulaşır. Bu seperatörde reaktör çıkış akımındaki hidrojen ayrılır ve amin aracılığı ile içerisindeki kükürt temizlenerek resaykıl gaz kompresörüne beslenir. Burada basınçlanan hidrojen, takviye hidrojen kompresörünün basınçlandığı hidrojen ile birleşerek reaktör çıkış

akımına karşı ısıtılır ve şarj ile birleşerek şarj fırınına beslenir. Hidrojenin bu döngüsüne resaykıl gaz döngüsü adı verilir.

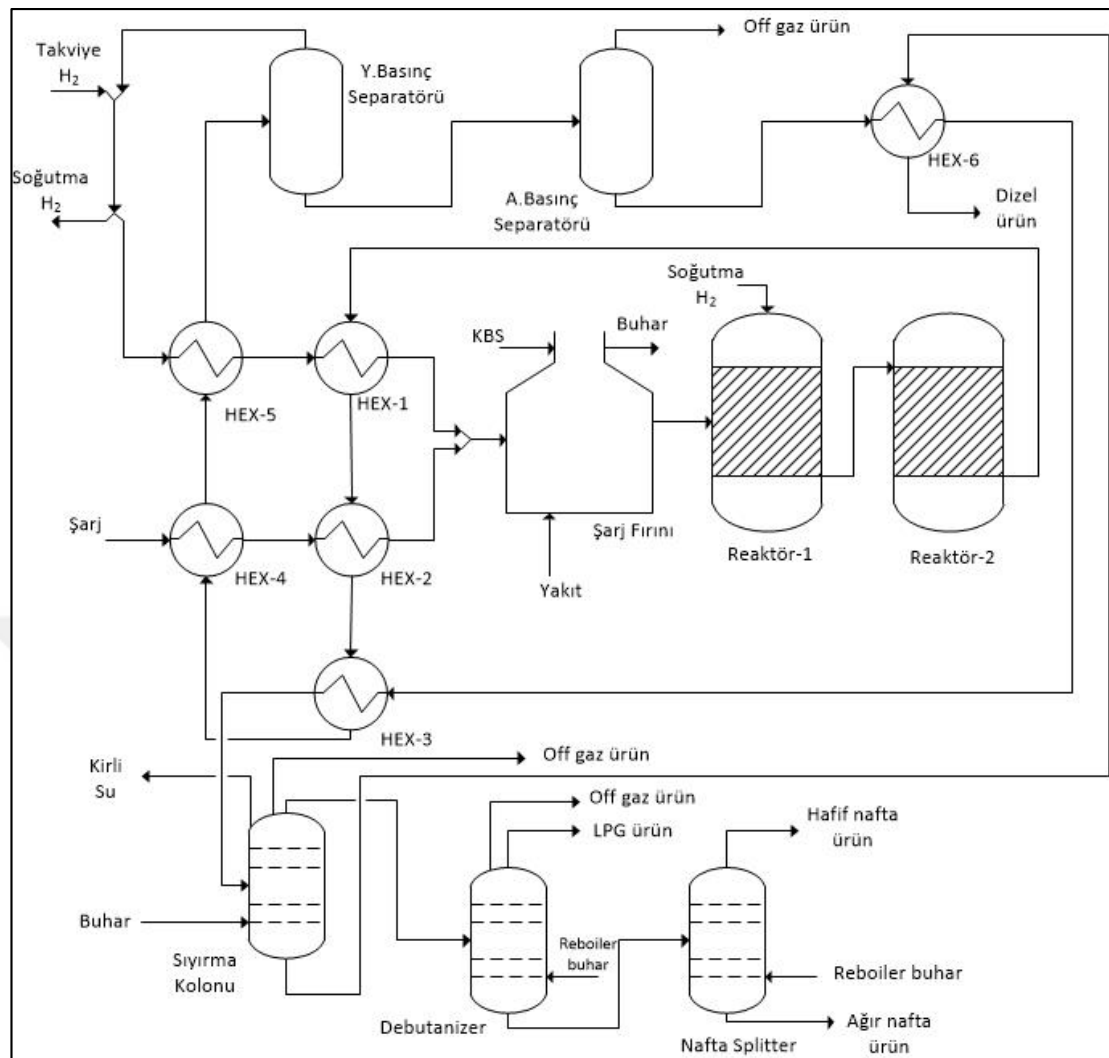
Yüksek basınç seperatörünün sıvı kısmı dipten alçak basınç seperatörüne gönderilir. Bu seperatörün tepesinden atılan gaz Rafineride yakıt olarak kullanılmak üzere yakıt gazı sistemine beslenir. Alçak basınç seperatörünün sıvı kısmı ise ürünlere ayrılmak üzere sıyrma kolonuna beslenir. Kolon dip kısmından verilen sıyrma buharı sayesinde ince uçlar kolon tepesine gönderilirken daha ağır uçlar ise kolon dibinde kalır. Kolon dibinde kalan ürün satış özelliklerine uygun olan dizel olarak ürün tanklarına gönderilir. Kolonun tepe akımı havalı soğutucu ve soğutma suyu ile soğutulur ve tepe dramına alınır. Bu dramın tepesinden çıkan gaz Rafineri yakıt sistemine verilir, dip kısmı ise ayrıştırılmak üzere debutanizer kolonuna beslenir.

Debutanizer kolonunda LPG ürününe uygun kısım toplanmaktadır. Bu akım amin ile temas ettirilerek kükürdünden arındırılır ve satış tanklarına beslenir. Kolon dip akımı ise daha da ayrıştırılmak üzere nafta splitter kolonuna gönderilir. Bu kolonun tepesinden hafif nafta, dip kısmından ise ağır nafta alınır. Hafif nafta oktan değerinin artırılması için izomerizasyon ünitesine, ağır nafta ise yine oktanı artırılmak üzere platformer ünitesine beslenir ve buradaki işlemlerden sonra benzin ürün havuzuna beslenir.

Prosesin genel görünümünün anlaşılabilmesi için blok akış diyagramı Şekil 2.3'te detaylı görünümü ise proses akış diyagramı olarak Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Blok akış diyagramı.



Şekil 2.4: Proses akış diyagramı.

Çalışma kapsamında proses 4 ana bölüme ayrılmıştır. Bunlar;

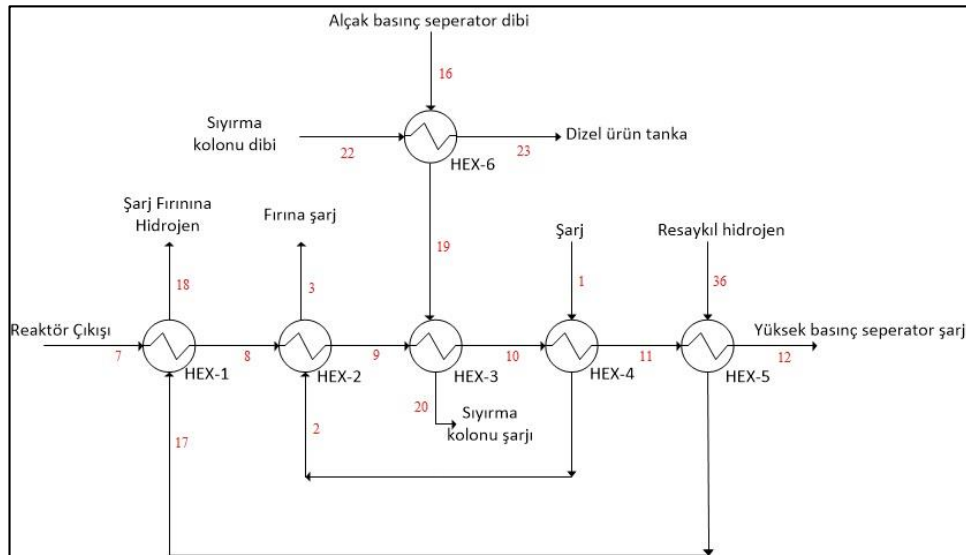
- Isı değiştirici ağı
- Şarj fırını
- Reaktörler
- Ayırma kolonlarıdır.

Bu bölümler hakkında detaylı bilgiler ilerleyen bölümde aktarılmıştır.

2.2.1. Isı Değiştirici Ağı

Rafineri proseslerinin hemen hemen tamamında olduğu gibi hidrotreater ve hidrokraking prosesleri de enerji tüketen proseslerdir. Prosesin gerek duyduğu enerji şarj fırını kullanılarak sağlanır. Fırında tüketilen enerjinin minimize edilebilmesi için prosesin ısı entegrasyonu çalışması yapılarak reaktör çıkışındaki ısınn en iyi şekilde şarja aktarılması sağlanarak hem reaktör çıkışı ayırma işlemleri için gerekli sıcaklığa düşürülmüş olur hem de şarj sıcaklığı fırına girmeden önce mümkün olan en yüksek sıcaklığa çıkarılmış olur. Bu ısı değişimi, fazlaca sayıda eşanjörün yer aldığı ısı değiştirici ağında gerçekleştirilir.

Isı değiştirici ağında sıcak kaynak reaktör çıkış akımıdır. Bu akımın sıcaklığı 370-380 °C arasında olmaktadır. Reaktör çıkış akımı ilk olarak HEX-1 eşanjöründe şarj fırına beslenen resaykıl hidrojeni ısıtır. Sonrasında HEX-2 eşanjöründe şarj fırına beslenen şarjı ısıtır. HEX-3 eşanjöründe sıyırma kolonu şarjını ısıtıktan sonra HEX-4 eşanjöründe üniteye alınan şarjı ısıtır. Bu şarj ilk olarak dizel ürünle ısıtılmaktadır ancak bu eşanjör çalışma kapsamına alınmamıştır. Bu noktaya kadar soğuyarak gelen reaktör çıkış akımı son olarak resaykıl gaz kompresöründe basınçlandırılan hidrojeni ısıtır. Reaktör çıkış akımının dışında ısı değiştirici akımındaki bir diğer sıcak kaynak ise sıyırma kolonu dip akımıdır. Bu akım ısısını sıyırma kolonu girişine HEX-6 eşanjöründe aktarmaktadır. Isı değiştirici ağna ait şematik çizim Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5: Isı değiştirici ağı şematik gösterimi.

2.2.2. Şarj Fırını

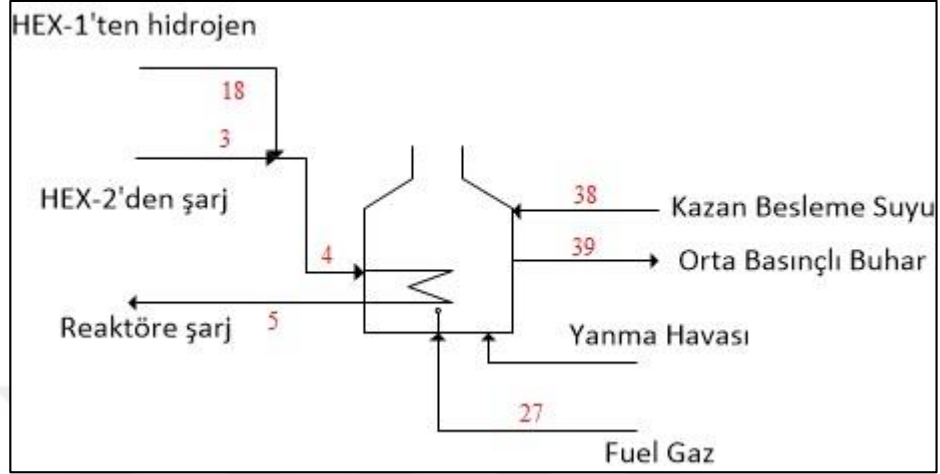
Hidrotreating ve hidrokraking proseslerinin ihtiyaç duyduğu ısı şarj fırını kullanılarak sağlanır. Bir önceki bölüm olan ısı değiştirici ağında ısıtılan şarj ve resaykıl hidrojen şarj fırını girişinde birleşir. Resaykıl hidrojenin fırın girişine verilmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Fırın içerisindeki gaz oranı arttığı için ısıtma işlemi daha rahat yapılabilmektedir. Şarj fırını giriş sıcaklığı üniteye yüklü olan katalizörün yaşı ve işlenen şarjın miktarına bağlı olmakla birlikte katalizör ömrünün ortalamasında 280-295 °C arasında değişmektedir. Fırın çıkış sıcaklığı ise tamamen işlenen şarjın kalitesi ve katalizörün yaşı ile ilgilidir. Hidrotreater ve hidrokraker katalizörleri zamanla deaktif olduğundan zaman içerisinde reaksiyon hızı düşmektedir. Bu nedenle fırın çıkış sıcaklığı yükselterek istenen reaksiyon hızına ve şiddetine erişilebilmektedir. Fırının çıkış sıcaklığı katalizör ömrünün ortalamasında 340-360 °C arasında değişmektedir.

Fırında yakıt olarak Rafineri ünitelerinde üretilen yakıt gazı ile doğalgazın karışımı olan fuel gaz kullanılmaktadır. Şarj fırını doğal çekişli olup yanma havasının beslenmesi için herhangi bir fan kullanılmamaktadır. Fırın yanma veriminin yüksek olması ve termal kayıpların minimize edilmesi için yanma reaksiyonunda fazla hava %10 olacak şekilde hava miktarı kontrol edilmektedir.

Proses fırınlarında genel olarak radyant ısı bölgesinde şarj ısıtılırken konveksiyon bölgesinde atık ısı kullanılarak buhar üretilir, yanma havası ısıtılır veya buhar kızdırılır. Bu üniteye bulunan şarj fırınında ise konveksiyon bölgesindeki atık ısıdan faydalanılarak 11 barg, 240 °C’de kızgın buhar üretilir. Üretilen bu buhar üniteye bulunan sıyırma kolonunda sıyırma buharı olarak kullanılır, fazlası ise Rafineride diğer ünitelerde kullanılmak üzere buhar kollektörüne gönderilir.

Rafinerinin kuvvet santrali ünitesinden alınan 56 barg, 110 °C’deki kazan besleme suyu fırının konveksiyon bölgesindeki tüplerde ısıdıktan sonra buhar dramına gelir. Bu dramın dibindeki sıvı fazı yine fırının içinde dolaşarak buharlaşma ısını alır ve drama geri gelir. Drama dönünce buhar fazı tepeye, sıvı fazı ise dipte toplanır. Dram tepesinden alınan buhar fazı, kızdırıcı tüplerde ısıtılarak kızgın buhar olarak buhar hattına verilir. Fırında yakıt olarak kullanılan fuel gaz içerisinde yaklaşık 50 ppm H₂S olduğundan fırının bacaya yakın tüplerinde asit korozyonu oluşma riski bulunmaktadır. Fuel gaz H₂S içeriğine göre asit çığırma noktası hesaplandığında güvenli operasyon için emniyet payı da eklendiğinde 110 °C olmaktadır. Bu nedenle

kazan besleme suyu sıcaklığı 110 °C olarak belirlenmiş ve fırında sıcaklığın belirlenen limitlerin altına düşmemesi sağlanmaktadır. Şarj fırınına ait şematik çizim Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6: Şarj fırını şematik gösterimi.

2.2.3. Reaktörler

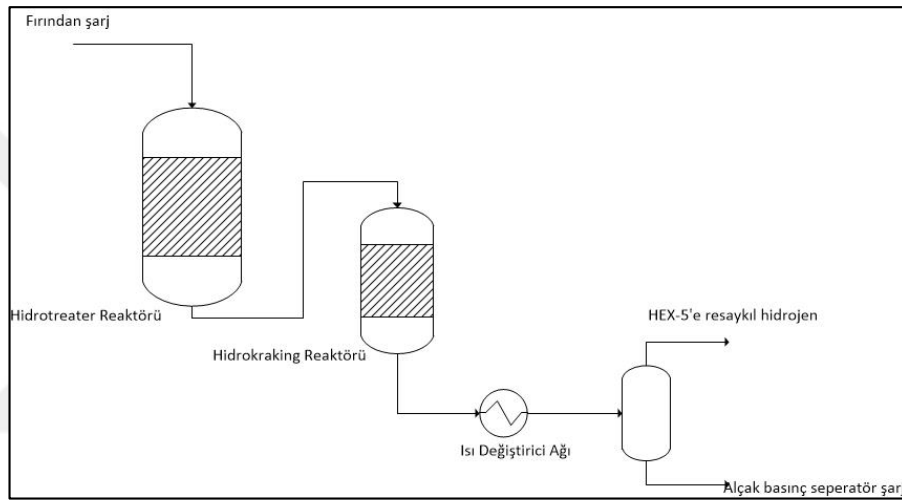
Isı değiştirici ağından ısıtılıp şarj fırınına beslenen ve burada gerekli reaksiyon sıcaklığına getirilen şarj, birinci reaktör olan üç yataklı hidrotreating reaktörüne beslenir. Bu reaktörde ünite şarjında %1-3 arasında olan kükürt içeriği 10 ppm'in altına düşürülür. Hidrotreating reaktöründe gerçekleşen temel reaksiyonlar;

- Kükürt, oksijen ve azot giderme
- Olefin, aromatik doyurma
- Metal, halojen gidermedir.

Hidrotreater reaksiyonları ekzotermik olduğundan, reaktör yatak sıcaklıklarını kontrol etmek amacıyla yatak aralarına soğutucu hidrojen verilmektedir. Ayrıca, katalizör performansının takip edilebilmesi için ağırlıklı ortalama yatak sıcaklığı (WABT) izlenmektedir.

Safsızlıkları giderilen şarj, hassas olan hidrokraking katalizörüne beslenmeye hazır hale gelmiştir. Tek yataklı olan hidrokraking reaktöründe şarjın %95 kaynama noktası değeri düşürülür. Bunun temel amacı, ham petrol ve vakum distilasyon ünitelerinde daha ağır dizel ve LVGO çekerek kaynama noktası ayarını hidrokraking

reaktöründe yapmaktır. Bu sayede ham petrol daha değerli olan beyaz ürüne daha fazla dönüştürülebilmektedir. Hidrokraking reaktöründe yüksek basınç, sıcaklık, hidrojen ve katalizör ortamında kraking reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu üitedeki prosesin hafif hidrokraking olarak isimlendirilmesinin temel nedeni bu proseste basıncın 65 barg iken klasik hidrokraking prosesinde bu basıncın 180 barg civarında olmasıdır. Bu nedenle hafif hidrokraking reaktörlerinde reaksiyon şiddeti daha hafif düzeyde olup ince uçlara kırılım daha az olmaktadır. Bu sayede dizel ve LVGO şarjının küçük bir bölümü LPG ve nafta olarak kaybedilmektedir. Reaktör bölgesinin şematik çizimi Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7: Reaktör prosesi şematik gösterimi.

2.2.4. Ayırma Kolonları

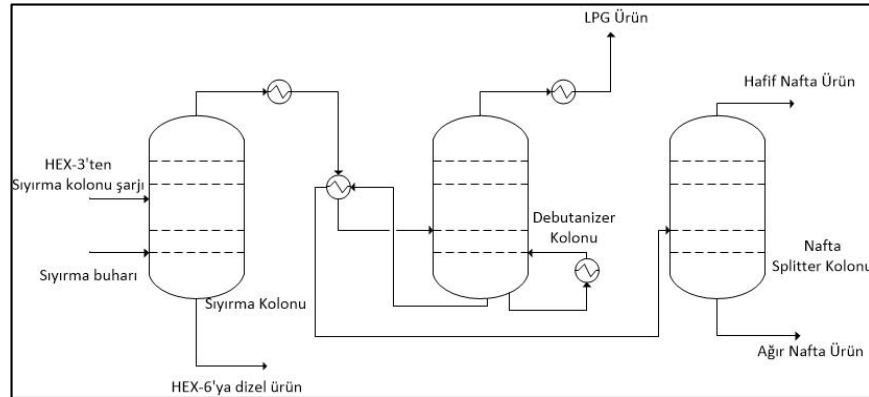
Reaktörden çıkan akım ısısını şarj ve resaykıl hidrojene transfer ettikten sonra ürünlerine ayrılmak üzere ayırma kolonlarına gönderilir. Reaktör çıkış akımında hidrojenden, H_2S ve farklı zincir uzunluğunda hidrokarbonlar yer almaktadır. Bu akımdan ilk olarak hidrojen ayrıştırılır. Reaktör çıkış akımı yüksek basınç seperatörüne alınarak burada flaş edilir. Dramın tepesinde biriken hidrojen gazı içerisindeki H_2S 'in giderilmesi için amin kontaktörüne gönderilir. Temizlenen hidrojen, resaykıl gaz kompresörü ile basınçlandırılır ve takviye hidrojen kompresöründen gelen hidrojen ile birleşerek ısı değiştirici ağına gönderilir. Yüksek basınç seperatörü basıncı aynı zamanda reaksiyon basıncını (sistem basıncı) da belirler. Buradaki basınç, takviye hidrojen miktarı kontrol edilerek ayarlanır.

Yüksek basınç seperatörünün sıvı kısmı alçak basınç seperatörüne gönderilir. Bu seperatörde basınç 13 barg'e indirilir. Basınç düşümü nedeniyle flaş olan akımın içerisindeki bir ve iki karbonlu bileşikler seperatör tepesinden ayrılarak kükürt giderimi için amin kontaktörüne gönderilir. Burada temizlenen gaz, yakıt amaçlı kullanılmak üzere Rafineri yakıt gazı sistemine yollanır.

Alçak basınç seperatörünün sıvı kısmı LPG, nafta, kerosen ve dizel ürünlerini içermektedir. Ayırma kolonlarının ilerleyen kısmında ürünler uygun kaynama aralıklarına göre ayrılmaktadır. İlk olarak sıyırma kolonuna beslenen akımın içindeki ince uçlar sıyırma buharı yardımıyla kolon tepesine gönderilir. Kolon dip akımı ısısını sıyırma kolonu şarjına ilettikten sonra dizel ürün olarak tanka yollanır.

Sıyırma kolonu tepe dramının gaz fazı yakıt gazına yollanırken sıvı fazı ileri ayrışım için debutanizer kolonuna gönderilir. Bu kolonda LPG ve nafta ürünü birbirinden ayrılır. Kolon tepesinden alınan LPG akımı amin kontaktör ve kum filtresinden geçirilerek saflaştırılır ve ürün tankına yollanır.

Debutanizer kolonunun dip akımı nafta ürünüdür. Nafta ürünü hafif ve ağır nafta olarak ayrılmak üzere nafta splitter kolonuna gönderilir. Bu kolonunun tepe akımı hafif nafta olarak izomerizasyon ünitesine gönderilir. Kolon dip akımı ise ağır nafta olarak reformer prosesine gönderilir. Bu iki akım daha sonra izomerat ve reformat olarak benzin havuzuna yollanır. Ayırma kolonu bölgesinin şematik çizimi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8: Ayırma kolonları şematik gösterimi.

3. PROSES SİMÜLASYONU ÇALIŞMASI

Tez çalışması kapsamında dizel hidrotreater ve hafif hidrokraking prosesinin simülasyon çalışması Aspen HYSYS programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yapılan kütle ve enerji denklıkları ile ekserji veriminde kullanılacak parametreler simülasyon programından elde edilmiştir.

Simülasyon çalışması hazırlanırken ilk olarak komponent ve termodinamik paket seçimleri gerçekleştirilmiştir. Proseste yer alan saf bileşikler simülasyon programına tanımlanmıştır. Kompozisyonu bilinmeyen akımların tanımlanmasında simülasyon programı altyapısında bulunan kaynama sıcaklık aralıkları için hazırlanmış olan paketler sisteme eklenmiştir. Termodinamik paket olarak ise Peng-Robinson seçilmiştir.

3.1. Isı Değiştirici Ağı Simülasyonu

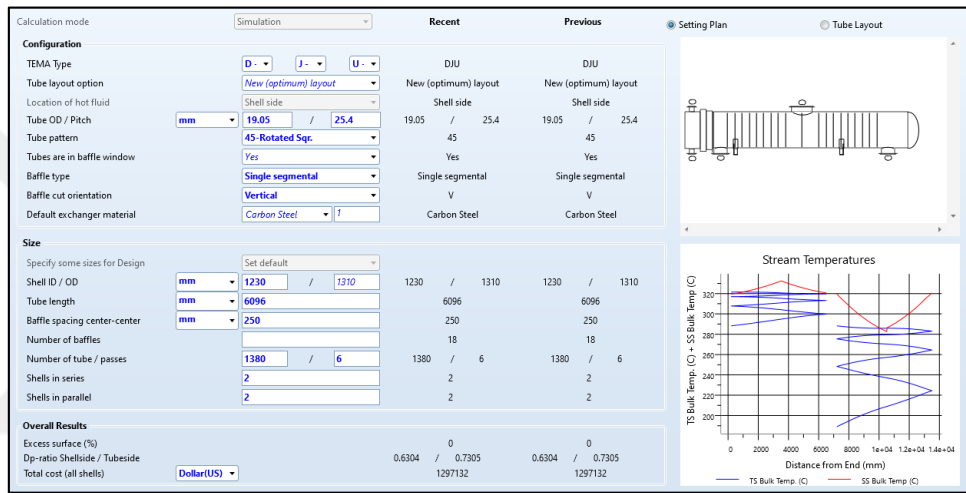
Isı değiştirici ağı, üniteye enerji tüketiminin düşürülmesi ve akımların gerekli sıcaklığa düşürülmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Sistemde bulunan toplam 6 adet eşanjörün simülasyonu saha dizayn bilgileri kullanılarak yapılmıştır. Bu veriler ekipman dizayn dokümanlarından alınmıştır. Bu bilgiler arasında; eşanjör TEMA tipi, tüp çapları, tüp uzunlukları vb. yer almaktadır.

Isı değiştiricilerin simülasyonu yapılırken Aspen HYSYS içerisinde yer alan “Rigorous heat exchanger” modeli kullanılmıştır. Simülasyon programına girilen veriler bir eşanjör için örnek olması adına Tablo 3.1’de verilmiştir.

Isı değiştirici simülasyonlarının başarılı olup olmadığının anlaşılabilmesi için sıcak ve soğuk akımların çıkış sıcaklıkları kullanılmıştır. Eşanjör kirlilik faktörüne deneme yanılma şeklinde müdahale edilerek çıkış sıcaklıkları saha verisi ile aynı değere getirilmiştir.

Tablo 3. 1: HEX-1 Isı değiştirici zellikleri.

HEX-1 Isı Değiştirici zellikleri	
TEMA Tipi	DJU
Tp apı, mm	19.05
Tp Sayısı, adet	1380
Tp Uzunluğu, mm	6096
Shell apı, mm	1310
Shell Sayısı, adet	2
Isı Değiştirici Malzemesi	Karbon elik



şekil 3.1: Isı değiştirici ağı simülasyon giriş ekranı.

3.2. şarj Fırını Simülasyonu

şarj fırını ünite de gerçekleşen reaksiyonların gerçekleşebilmesi için gerekli sıcaklığa ulaşılabilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Üniteye alınan taze şarj ısıtılıp hidrojenle birleştikten sonra şarj fırınına beslenir. Reaktörde bulunan katalizörün yaşı, aktivitesi ve istenen ürün özelliklerine göre fırın çıkış ve dolayısıyla reaktör giriş sıcaklığı ayarlanmaktadır.

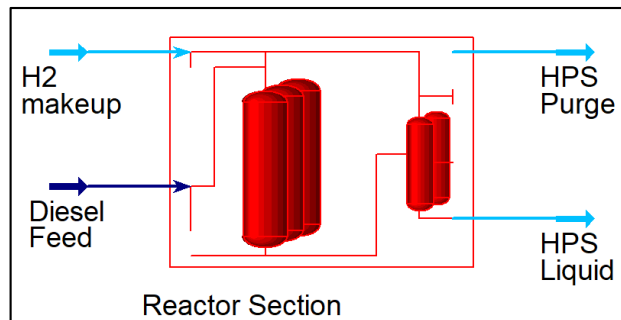
şarj fırını Aspen HYSYS programında simüle edilirken ısıtıcı paketi kullanılmıştır. Simülasyon baz hesaplamalarında kullanılan saha verisinde yer alan fırın çıkış sıcaklığı sisteme tanıtılarak fırında tüketilecek ısı miktarının hesaplanması sağlanmıştır. Simülasyon çıktısından alınan ısı miktarı, fırın verimine bölünerek fırına

verilen ısı miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan değer saha verisinde yer alan yakıt miktarı ile kıyaslandığında ısı güç değerlerinin aynı olduğu görülmüştür.

Fırın simülasyonunda sisteme tanıtılan bir diğer parametre ise fırındaki basınç düşüşü olmuştur. Simülasyonda bu değer 7 barg olarak belirlenmiştir.

3.3. Reaktör Simülasyonu

Sistemde yer alan reaktör bölümü kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölümdür. İlk reaktörde hidrotreating reaksiyonları gerçekleşirken ikinci reaktörde yer alan kraking katalizörü aracılığıyla hafif hidrokraking reaksiyonları gerçekleştirilir. Bu reaksiyonların gerçekleşebilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık ile hidrojen ortamı gerekmektedir. Hidrotreating reaksiyonlarda kükürt, azot vb. safsızlıklar giderilmektedir. Hafif hidrokraking reaksiyonlarında ise ağır hidrokarbonların bağ yapıları kırılarak daha az karbon sayılı hidrokarbonlara dönüştürülmektedir. Reaktör çıkış akımı ısısını aktarması amacıyla ilk olarak ısı değiştirici ağına gönderilmektedir. Sonrasında soğuyan reaktör çıkış akımı yüksek basınç separatörüne beslenir. Bu sistem bir ayırma kolonu gibi görünse de simülasyon programında reaktör bölümü içerisinde gösterilmiştir. Yüksek basınç separatörü tepesinden reaktör çıkış akımında yer alan hidrojen çekilir. Bu hidrojen içerisindeki H_2S giderildikten sonra resaykıl hidrojen olarak beslenmek üzere resaykıl hidrojen kompresörüne gönderilir. Yüksek basınç separatörü dip akımı alçak basınç separatörüne gönderilir. Bu separatörde ise sistemde kalan hidrojen ve metan/etanin ayrıştırılmasıdır. Alçak basınç separatörü tepesinden alınan bu akım rafineri yakıt gazı sistemine verilmektedir. Separatör dip akımı ise distile edilmek ve istenilen kalitede ürün üretmek amacıyla ayırma kolonu bölgesine gönderilir.



Şekil 3.2: Reaktör bölgesi simülasyon görüntüsü.

Reaktör bölgesi Aspen HYSYS programında simüle edilirken hidrokraker paketi kullanılmıştır. Bu paket içerisinde ayrıca hidrotreater ve yüksek basınç separatörü de yer almaktadır. Simülasyon programına en çok girdi reaktör bölgesinde sağlanmaktadır. İlk olarak sisteme reaktör bölgesinin tek kademeli hidrokraker olduğu girilmiştir. Devamında hidrotreater ve hidrokraking katalizör yatak sayıları girilmiştir. Hidrotreating reaktörü 3 yataktan oluşurken hidrokraking reaktörü tek yataktan oluşmaktadır. Yatak sayısı tanımlandıktan sonra bu yataklarda yer alan katalizörlerin aktivite ve miktar bilgisi firma tarafından sağlanan bilgiler kullanılarak girilmiştir. Son olarak yüksek basınç separatörü basınç ve sıcaklık değerleri sisteme girilmiştir. Buradaki basınç değeri ayrıca reaktör basınç değerini de belirlemektedir.

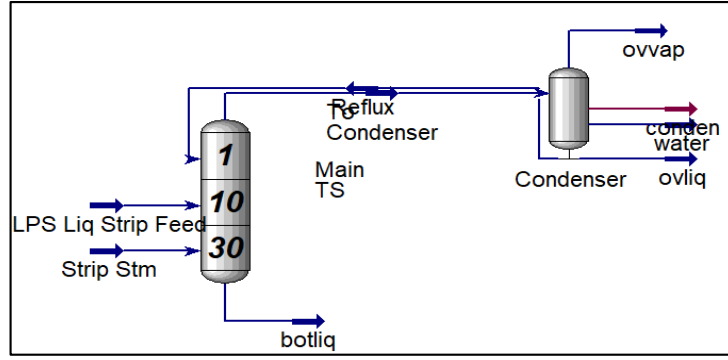
3.4. Ayırma Kolonları Simülasyonu

3.4.1. Sıyırma Kolonu Simülasyonu

Sıyırma kolonu, sistemde bulunan ilk distilasyon kolonudur. Sistemin temel amacı üniteye üretilmesi hedeflenen dizelin kolon dipten alınması, diğer ince hidrokarbon ve H_2S 'in kolon tepesinden alınmasıdır. Kolonun performansı ünitenin asıl amacı olan dizel kükürt giderme ve parlama noktası ayarlama performansını direkt etkilediğinden oldukça kritiktir.

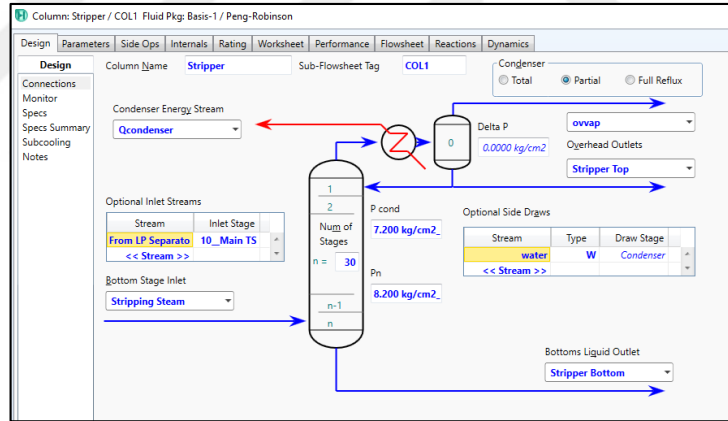
Sıyırma kolonu tepesinden dizelden ince hidrokarbonlar toplanır. Tepe dramı üst çıkışından metan ve etan alınarak rafineri yakıt gazı sistemine beslenir. Tepe dramı dip bölgesinde ise yakıt gazından ağır, dizelden ince hidrokarbonlar toplanır. Bu karışım, distile edilmek üzere deutanizer kolonuna beslenir.

Nafta splitter kolonu Aspen HYSYS programında simüle edilirken programda yer alan distilasyon kolonu paketi kullanılmıştır. Kolon tanıtılırken 1 adet kondanser ve sıyırma işleminin gerçekleştirilmesinde kullanılan orta basınçlı buhar tanıtılmıştır. Kolon sıyırma operasyonunda 11 barg, 240 °C özellikte buhar kullanılmaktadır. Buharın geri dönüşü kondanse olarak kuvvet santraline gönderilmektedir. Kolon kondanseri olarak ise havalı soğutucu kullanılmaktadır.



Şekil 3.3: Sıyırma kolonu simülasyon görüntüsü.

Kolon simülasyonunda en önemli parametreler tepsi sayısı ve şarjın verildiği tepsi numarasıdır. Sıyırma kolonu toplam 30 tepsi ve 10.tepsinin şarj tepsi olarak simüle edilmiştir. Kolon tepe basıncı 7.2 barg, kolon dip basıncı ise 8.2 barg olarak belirlenmiştir. Kolonda yer alan tepsi tipi “sieve” olarak seçilmiştir. Girişi yapılan parametrelerin görüntüsü Şekil 3.4’te verilmiştir.



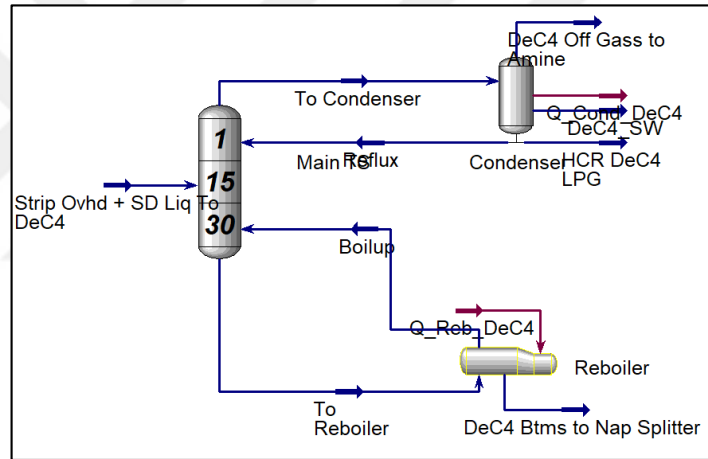
Şekil 3.4: Sıyırma kolonu simülasyon parametreleri.

Sıyırma kolonunda kritik olan parametre dip ürünü olan dizelde parlama noktasının istenen değerde olmasıdır. Bu parametre ince hidrokarbonların dipte kalmadığı ve kolon tepesinden alındığını göstermektedir. Simülasyona girilen değerler arasında kolon tepe sıcaklığı ve sıyırma buharı miktarı yer almaktadır. Bu değerler kullanılarak elde edilen çıktılar incelendiğinde flash noktasının ve ASTM D-86 T%95 değerinin beklenen noktada olduğu görülmüştür.

3.4.2. Debutanizer Kolonu Simülasyonu

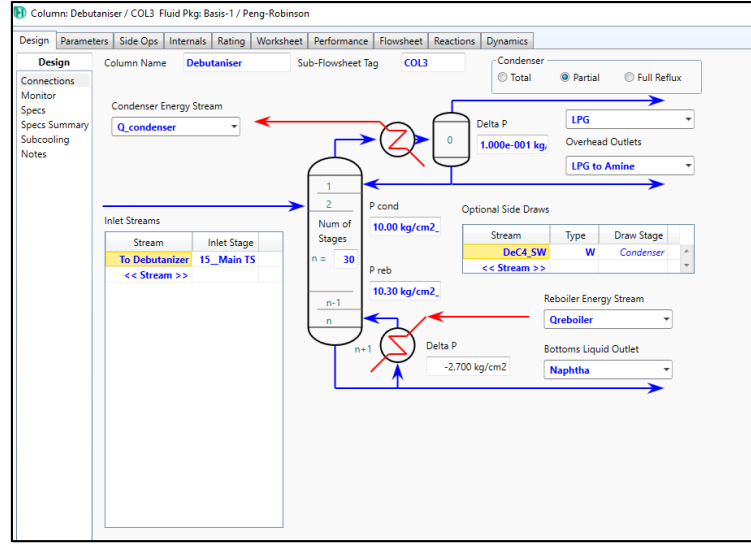
Debutanizer kolonunda sıyrma kolonu tepesinden alınan ve farklı karbon sayısından oluşan karışım üç akıma ayrıştırılır. Kolonun tepe dramının üstünden metan ve etan ayrıştırılarak rafineri yakıt gazı sistemine beslenir. Tepe dramının dip ürünü ise LPG'dir. Debutanizer kolon dibinde ise hafif ve ağır nafta karışımı bulunmaktadır. Bu akım daha sonra ayrıştırılmak üzere nafta splitter kolonuna gönderilir.

Nafta splitter kolonu Aspen HYSYS programında simüle edilirken programda yer alan distilasyon kolonu paketi kullanılmıştır. Kolon tanıtılırken 1 adet reboiler ve 1 adet kondanser tanıtılmıştır. Kolon reboilerında 38 barg, 280 °C özellikte buhar kullanılmaktadır. Buharın geri dönüşü kondanse olarak kuvvet santraline gönderilmektedir. Kolon kondanseri olarak ise havalı soğutucu kullanılmaktadır.



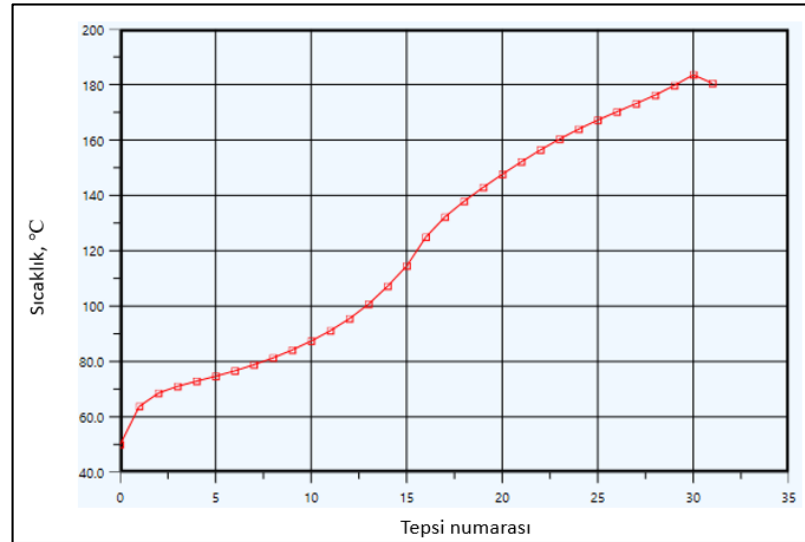
Şekil 3.5: Debutanizer kolonu simülasyon görüntüsü.

Kolon simülasyonunda en önemli parametreler tepsi sayısı ve şarjı verildiği tepsi numarasıdır. Nafta splitter kolonu toplam 30 tepsi ve 15.tepsinin şarj tepsi olarak simüle edilmiştir. Kolon tepe basıncı 10 barg, kolon dip basıncı ise 10.3 barg olarak belirlenmiştir. Kolonda yer alan tepsi tipi "sieve" olarak seçilmiştir. Girişi yapılan parametrelerin görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Debutanizer kolonu simülasyon parametreleri.

Debutanizer kolonunun tepe ürünü olan LPG içerisinde bütandan ağır ürünler ile dip ürünü olan naftadaki bütandan hafif ürünlerin miktarı kritik parametredir. LPG içerisinde bütandan ağır ürünler olması durumunda ürün spektrileri sağlanamayacaktır. Yine aynı şekilde kolon dibindeki nafta içerisinde bütan ve ince hidrokarbonlar olması durumunda benzin ürünlerinde oktan kaybı olacaktır. Bu nedenlerle kolon performansı olarak bu iki parametre kritik öneme sahip olmaktadır. Simülasyon içerisine saha analizinden alınan tepe C5 içeriği ile dip C4 içeriği girilmiştir. Simülasyon çıktısından alınan reflüks miktarı, reboiler yükü ve tepsi sıcaklık profili incelendiğinde saha verileri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

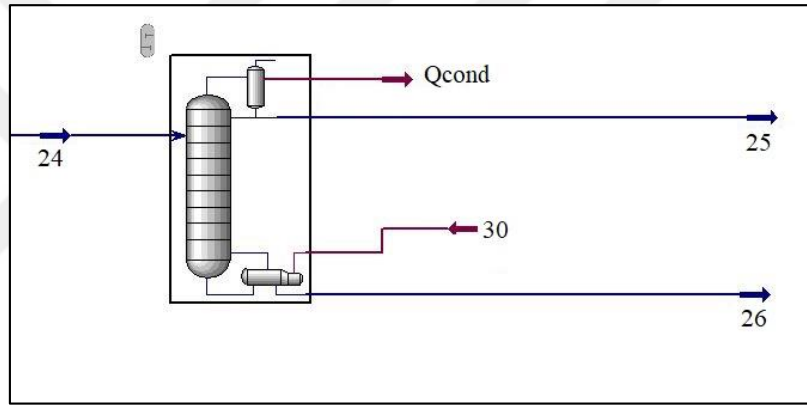


Şekil 3.7: Debutanizer kolonu sıcaklık profili.

3.4.3. Nafta Splitter Kolonu Simülasyonu

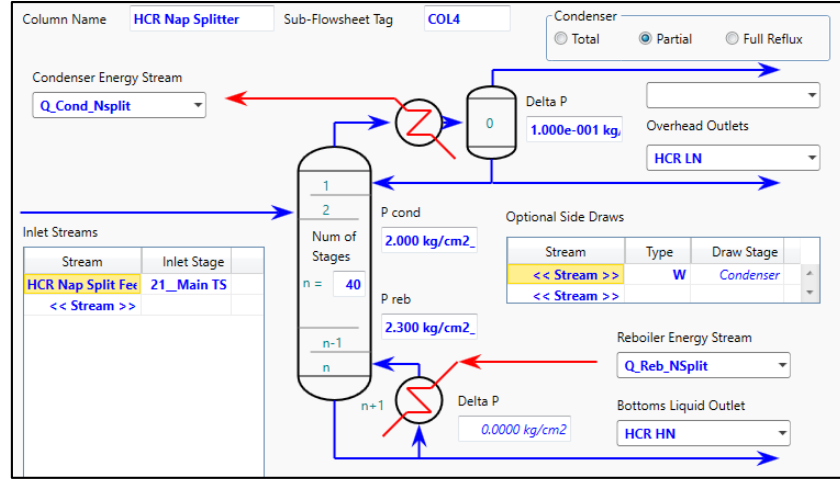
Nafta splitter kolonunda debutanizer kolonu dibinden alınan nafta hafif ve ağır olmak iki akıma ayrıştırılır. Kolonun tepesinden alınan hafif nafta izomerizasyon ünitesinde izomerat üretimi için kullanılırken kolon dip ürünü olan ağır nafta ürünü ise reformer ünitesinde oktan sayısı yüksek olan reformata dönüştürülür.

Nafta splitter kolonu Aspen HYSYS programında simüle edilirken programda yer alan distilasyon kolonu paketi kullanılmıştır. Kolon tanıtılırken 1 adet reboiler ve 1 adet kondanser tanıtılmıştır. Kolon reboilerında 38 barg, 280 °C özellikte buhar kullanılmaktadır. Buharın geri dönüşü kondanse olarak kuvvet santraline gönderilmektedir. Kolon kondanseri olarak ise havalı soğutucu kullanılmaktadır.



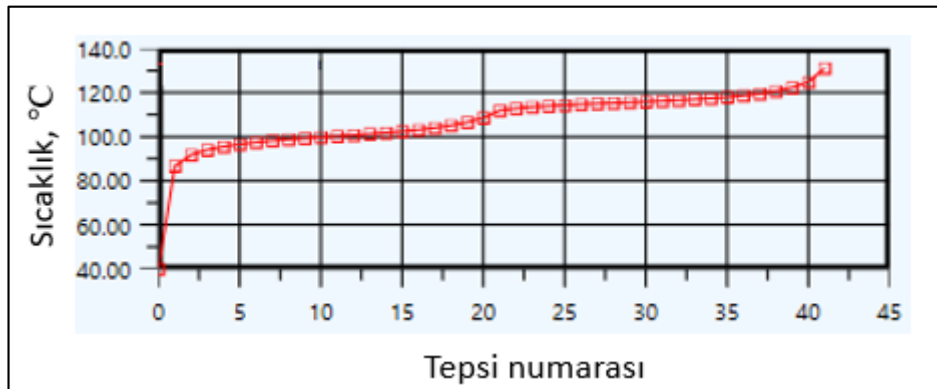
Şekil 3.8: Nafta splitter kolonu simülasyon görüntüsü.

Kolon simülasyonunda en önemli parametreler tepsi sayısı ve şarjın verildiği tepsi numarasıdır. Nafta splitter kolonu toplam 40 tepsi ve 21.tepsinin şarj tepsisi olarak simüle edilmiştir. Kolon tepe basıncı 2 barg, kolon dip basıncı ise 2.3 barg olarak belirlenmiştir. Kolonda yer alan tepsi tipi “sieve” olarak seçilmiştir. Girişi yapılan parametrelerin görüntüsü Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9: Nafta splitter kolonu simülasyon parametreleri.

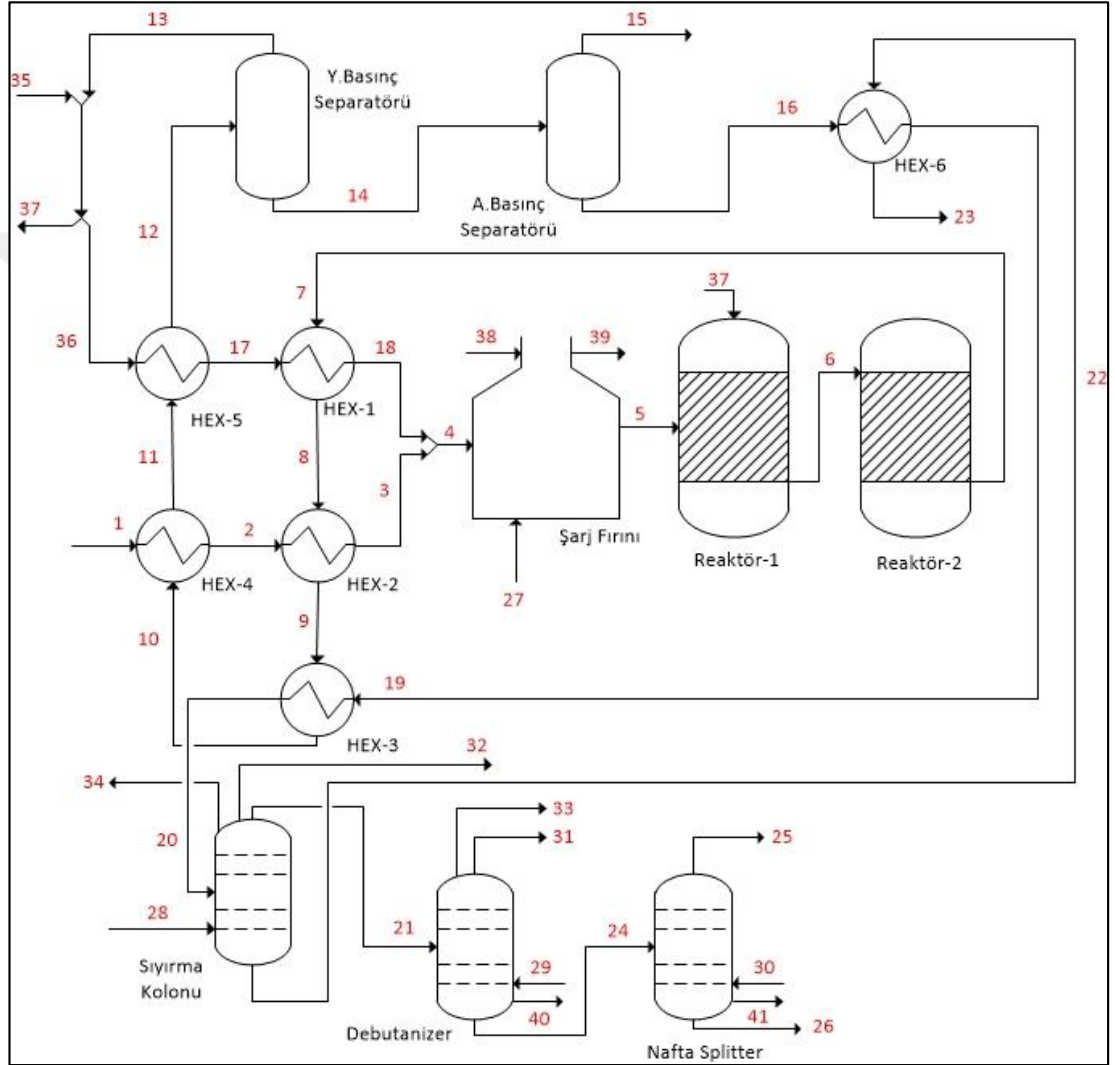
Nafta splitter kolonunun en temel görevi, nafta karışım şarjını istenen kaynama özelliklerinde hafif ve ağır nafta olarak ayırmaktır. Bu noktada hafif ve ağır nafta için istenen ayırışım kalite parametreleri simülasyona girilmiştir. Hafif naftanın ASTM D-86 %95 kaynama noktası 65 °C, ağır naftanın D-86 %5 kaynama noktası ise 77 °C olarak tanımlanmıştır. Belirlenen bu sıcaklıklar sayesinde iki akım arasında girişim olmaması sağlanmaktadır. Kolon tepe ve dip tepsileri arasında sıcaklığın değişimi de program tarafından verilmektedir. Bu sıcaklık profili ile ünitadaki gerçek durum kıyaslanarak simülasyon sonuçları incelenebilmektedir. Reflüksün verildiği 5.tepsi sıcaklığı simülasyon programında 99 °C olarak bulunmuştur. Saha verilerinde de bu sıcaklık birebir teyit edilmiş ve doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 3.10: Nafta splitter kolonu sıcaklık profili.

4. KÜTLE, ENERJİ ve EKSERJİ ANALİZİ SONUÇLARI

Kütle, enerji ve ekserji denklikleri ile simülasyon çıktılarının daha rahat anlaşılabilmesi için akımların numaralandırılmasıyla hazırlanan proses akış şeması Şekil 4.1’te verilmiştir.



Şekil 4.1: Akımların proses akış şeması ile gösterimi.

4.1. Proses Geneli Kütle ve Enerji Denklikleri

Simülatör kullanılarak hazırlanan ünite modeline saha ölçümleri girilmiştir. Modelin güvenilirliği sistemden farklı yüklerde alınan saha ölçümleri ile simülasyon çalışmasının sonuçları kıyaslanarak doğrulanmıştır.

Proses simülasyon programı kullanılarak tüm proses genelinde kütle denkliği hesaplanmıştır. Kütle denkleğinin sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Ayrıca, kütle ve enerji denklikleri teorik olarak tekrar hesaplanmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Sonuçlar arasında fark bulunmadığından ekserji denkleği bölümünde proses simülasyon programından alınan entalpi ve entropi değerleri kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında kütle, enerji ve ekserji hesaplamalarında kullanılan formüller Ek-B'de verilmiştir.

Tablo 4. 2: Simülasyon çalışması kütle denkleği sonuçları.

Girdiler (kg/h)			Çıktılar (kg/h)		
1	Şarj	307900	23	Dizel Ürün	270700
38	Kazan Besleme Suyu	18000	31	LPG Ürün	2886
35	Takviye Hidrojen	7997	34	Kirli Su	7802
28	Sıyırma Buharı	8750	32+33+15	Off Gaz Ürün	10730
29+30	Yüksek Basıncılı Buhar	9850	25	Hafif Nafta Ürün	6918
			26	Ağır Nafta Ürün	23420
			39	Orta Kademe Buhar	18000
			40+41	Kondanse	9850
Toplam		352497			
					350306

4.2. Özet Akım Tablosu

Tezde çalışılan proses simülasyon modeli kurularak, sahadan farklı operasyon koşullarında alınan ölçümler kullanılarak model çözülmüştür.

Simülasyon çalışması kapsamında olan akımların basınç, sıcaklık, kütleli akış, entalpi, entropi ve ekserji terimleri özet akım tablosu olarak Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4. 2: Akım değerleri-1.

Parametre	Birim	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Basınç	bar(g)	78.8	77.6	77.0	77.0	70.0	66.5	65.0	64.9	64.4
Sıcaklık	°C	85.0	189.0	290.3	300.0	358.0	371.0	378.7	332.4	284.5
Kütlesel Akış	kg/h	307,900.0	307,900.0	307,900.0	365,400.0	365,400.0	379,200.0	379,200.0	379,200.0	379,200.0
Entalpi	kJ/kg	-2003.0	-1770.0	-1506.0	-1239.0	-992.4	-877.3	-809.1	-1021.0	-1235.0
Entropi	kJ/kgK	2.4	3.0	3.5	7.1	7.5	7.9	8.1	7.7	7.4
Fiziksel Ekserji	kJ/kg	20.2	83.5	193.7	634.3	750.5	830.3	877.6	766.1	660.4
Kimyasal Ekserji	kJ/kg	43639.1	43639.1	43639.1	44057.5	44057.5	43973.8	43973.8	43973.8	43973.8
Ekserji Akışı	kWh	3734082.1	3739497.7	3748923.7	4536219.7	4548014.0	4719371.7	4724351.7	4712607.0	4701472.2

Tablo 4. 3: Akım değerleri-2.

Parametre	Birim	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Basınç	bar(g)	63.8	63.3	62.8	80.0	13.0	13.0	13.0	79.8	79.6
Sıcaklık	°C	226.7	175.1	152.4	75.0	45.0	45.0	45.0	150.4	343.7
Kütlesel Akış	kg/h	379,200.0	379,200.0	379,200.0	65,497.0	313,703.0	1,545.0	312,158.0	57,500.0	57,500.0
Entalpi	kJ/kg	-1469.0	-1658.0	-1737.0	-1727.0	-2119.0	-2512.0	-2118.0	-1208.0	188.1
Entropi	kJ/kgK	6.9	6.5	6.4	21.7	2.1	10.7	2.0	23.0	25.8
Fiziksel Ekserji	kJ/kg	558.2	487.1	461.3	2332.0	7.0	511.3	4.0	2447.0	3034.0
Kimyasal Ekserji	kJ/kg	43973.8	43973.8	43973.8	75312.0	42636.0	48906.0	42636.0	75312.0	75312.0
Ekserji Akışı	kWh	4690708.2	4683219.0	4680501.4	1412624.7	3715898.4	21208.3	3697337.0	1241984.0	1251359.7

Tablo 4. 4: Akım değerleri-3.

Parametre	Birim	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Basınç	bar(g)	12.8	12.6	13.1	8.2	7.7	10.3	2.0	2.3	20.0
Sıcaklık	°C	143.3	247.7	100.0	226.3	127.5	180.5	40.0	131.0	3.0
Kütlesel Akış	kg/h	312,158.0	312,158.0	38,680.0	270,700.0	270,700.0	30,340.0	6,918.0	23,420.0	1,764.0
Entalpi	kJ/kg	-1902.0	-1619.0	-2123.0	-1713.0	-1961.0	-1818.0	-2208.0	-1948.0	-4684.0
Entropi	kJ/kgK	2.6	3.2	0.7	3.3	2.7	0.6	-1.5	0.6	10.7
Fiziksel Ekserji	kJ/kg	44.3	147.3	27.6	115.8	32.3	79.8	1.0	35.8	209.5
Kimyasal Ekserji	kJ/kg	42636.0	42636.0	43095.2	43095.2	43095.2	43095.2	43095.2	43095.2	49992.8
Ekserji Akışı	kWh	3700829.9	3709763.7	463330.2	3249227.1	3242945.4	363869.6	82816.6	280591.2	24599.1

Tablo 4. 5: Akım değerleri-4.

Parametre	Birim	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Basınç	bar(g)	10.5	38.0	38.0	10.0	7.2	10.0	7.2	80.0	80.0
Sıcaklık	°C	220.0	280.0	280.0	50.0	50.0	50.0	50.0	75.0	75.0
Kütleli Akış	kg/h	8,750.0	6,000.0	3,850.0	2,886.0	3,726.0	5,459.0	7,802.0	7,997.0	57,500.0
Entalpi	kJ/kg	-13040.0	-12980.0	-12980.0	-2552.0	-2452.0	-2308.0	-15720.0	-1727.0	-1727.0
Entropi	kJ/kgK	9.4	9.0	9.0	1.8	4.8	3.5	3.3	21.7	21.7
Fiziksel Ekserji	kJ/kg	879.4	1059.0	1059.0	64.2	146.0	119.4	5.1	2332.0	2332.0
Kimyasal Ekserji	kJ/kg	896.2	896.2	896.2	43095.2	45187.2	43095.2	50.1	75312.0	75312.0
Ekserji Akışı	kWh	4315.7	3258.7	2091.0	34599.4	46919.9	65530.1	119.7	172477.5	1240147.2

Tablo 4. 6: Akım değerleri-5.

Parametre	Birim	37	38	39	40	41
Basınç	bar(g)	80.0	56.0	10.5	38.0	38.0
Sıcaklık	⁰ C	75.0	110.0	240.0	248.0	248.0
Kütleli Akış	kg/h	13800.0	18000.0	18000.0	6000.0	3850.0
Entalpi	kJ/kg	-1727.0	-15470.0	-12990.0	-14850.0	-14850.0
Entropi	kJ/kgK	21.7	4.1	9.5	5.5	5.5
Fiziksel Ekserji	kJ/kg	2332.0	50.9	896.2	274.2	274.2
Kimyasal Ekserji	kJ/kg	75312.0	50.0	527.0	896.2	896.2
Ekserji Akışı	kWh	297635.3	504.7	7116.0	1950.7	1251.7

4.3. Ekserji Hesaplamaları

Kütle denkleğinin yapılmasının ardından proses simülasyon programından elde edilen entalpi ve entropi değeri kullanarak ekserji denkleğ i ve analizi yapılmıştır. Buradan elde edilen fiziksel ekserji değeri ile proses simülasyon programında alınan ekserji değeri arasında fark bulunmadığından simülasyon programında elde edilen fiziksel ekserji değeri ile hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Enerji bir sistemden alınabilecek iş miktarını temsil ederken, ekserji bir sistemin çevresi ile fiziksel ve kimyasal olarak dengeye gelene kadar alınabilecek maksimum faydalı iş miktarıdır. Enerji temel olarak termodinamiğ in 1. kanununa dayanırken, ekserji termodinamiğ in 1. ve 2. kanunu beraber temel almaktadır. Bu nedenle ekserji analizinde sistemdeki entropi kayıpları da dahil olmaktadır [Jaimes et al., 2012],[Leal-Navarro et al., 2019].

Ekserji analizi yapılırken kabul yapılması gereken çevre sıcaklığı ve basıncı sırasıyla 1 atm ve 25 °C olarak alınmıştır. Çevre koşullarının kompozisyonu ise;

- N₂: %76.5
- O₂: %20.6
- H₂O: %1.9
- Ar: %0.9
- CO₂: %0.03

olarak belirlenmiştir.

Ekserji denkleğ inin çıkarılmasında termodinamiğ in 1. ve 2. kanun formülleri kullanılmaktadır. Bu denklekler aşağıda verilmiştir [Dincer et al., 2004].

- Termodinamiğ i 1. kanun denkleğ i:

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U = \int dQ + W \quad (4.1)$$

- Termodinamiğ i 2. kanun denkleğ i:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} + \sigma \quad (4.2)$$

Ekserji denkliği:

$$E_2 - E_1 = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - [W - p_0(V_2 - V_1)] - T_0\sigma + \sigma \quad (4.3)$$

Ekserji akışının belirlenmesinde fiziksel ekserji kadar kritik olan bir diğ er parametre ise kimyasal ekserjidir. Kimyasal ekserji, akışkanın referans kabul edilen ortamın kompozisyonuna ulaşana kadar elde edilecek maksimum iş i göstermektedir. Kimyasal ekserji değ erlerinin hesaplamaları oldukça kompleks olmakla birlikte Jan Szargut tarafından yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen tablolar aracılığıyla maddelerin standart kimyasal ekserji değ erleri hesaplanabilmektedir.

Szargut tarafından hazırlanan tablolarda bulunmayan ve yakıt kaynağı olarak kullanılan maddeler için alt veya üst ısı l değ erlerine göre bir katsayı ile kimyasal ekserji değ erleri belirlenebilmektedir [Szargut, 2005], [Rosen et al., 2003],

Tez çalışması kapsamında kompozisyonu bilinmeyen ünite ş arjı, reaktör giriş ve çıkışı gibi akımlarda kimyasal ekserji değ erlerinin hesaplanmasında Zoran Rant tarafından geliştirilen formül kullanılmış tır.

$$E_{ch} = -0.975\Delta_c H^0 \quad (4.4)$$

Bir önceki bölümde yer alan akım değ erlerindeki kimyasal ekserji değ erlerinde buhar ve fırın yakıt gazı hariç olan akımlarda simülasyon programından alınan alt ısı l değ erleri kullanılmış tır. Buhar, kazan besleme suyu ve fırın yakıt gazı olarak alınan metan için ise Ek-C’de verilen ve Szargut tarafından hesaplanan standart kimyasal ekserji değ erleri kullanılmış tır. Kimyasal ekserji değ erlerinin fiziksel ekserji ile kıyaslandığında çok büyük olması, bu değ erlerin belirlenirken hata oluşabilmesi nedeniyle ekipman bazında ekserji kayıp değ erleri hesaplanırken kimyasal ekserjinin gerekliliğı tekrar değ erlendirilmiştir. Ayrıca, tez çalışması kapsamında fiziksel ve kimyasal ekserji ile kıyaslandığında çok düşük değ erlere sahip olmaları nedeniyle kinetik ve potansiyel enerji değ işimleri ihmal edilmiştir [Hepbaslı, 2008], [Nuhu, 2012].

Isı değ iştiricilerde gerçekleştirilen ekserji kayıp hesaplamalarında; eşanjörün sıcak ve soğuk taraftaki akımların kompozisyonları giriş ve çıkış arasında değ işmediğ inden bu ekipmanlar için yapılan hesaplamalarda sadece fiziksel ekserji değ erleri kullanılmış tır.

Bir diğerk ekipman olan şarj fırınında ise yanma reaksiyonu gerçekteştiğinden kimyasal ekserji önemli bir parametre olmaktadır. Ekserji analizi performansının optimize edilmesi amacıyla fırının soğuk tarafı olan şarj akımında fırın içerisinde kompozisyon değışikliğı olmadığından sadece fiziksel ekserji değeri kullanılmıştır. Ancak, fırında yakıt olarak kullanılan metanın fiziksel ekserjisinin yanında kimyasal ekserji değeri de önemli olmaktadır. Bu nedenle metan akımının kimyasal ekserji değeri Ek-C’de verilen standart kimyasal ekserji değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Fırının konveksiyon bölgesinde yer alan buhar üretecinde ise kazan besleme suyu kullanılarak orta basınçlı buhar üretilmektedir. Bu iki akımın kimyasal ekserji değeri de Ek-C’de yer alan standart kimyasal ekserji değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

Prosesin son bölümü olan seperasyon kısmında ise kolonda sadece fiziksel ayırım olduğundan, bir diğerk deyişle çıkış akımlarının toplamı ile giriş akımının kompozisyonu arasında fark olmadığından, kolondaki ekserji kayıp değeri fiziksel ekserji olarak sadeleşmektedir.

Tez kapsamındaki proste kimyasal reaksiyon sadece reaktörlerde gerçekteşmektedir. Burada giriş ve çıkıştaki kompozisyon farklı olduğundan kimyasal ekserjideki değışim önemli olmaktadır. Bu nedenle reaktör giriş ve çıkış akımlarında alt ısı değeri kullanılarak kimyasal ekserji hesaplanmıştır. Reaktör girişindeki hidrojen için ise Ek-C’de yer alan standart ekserji değeri kullanılmıştır.

4.4. Özet Ekipman Tablosu

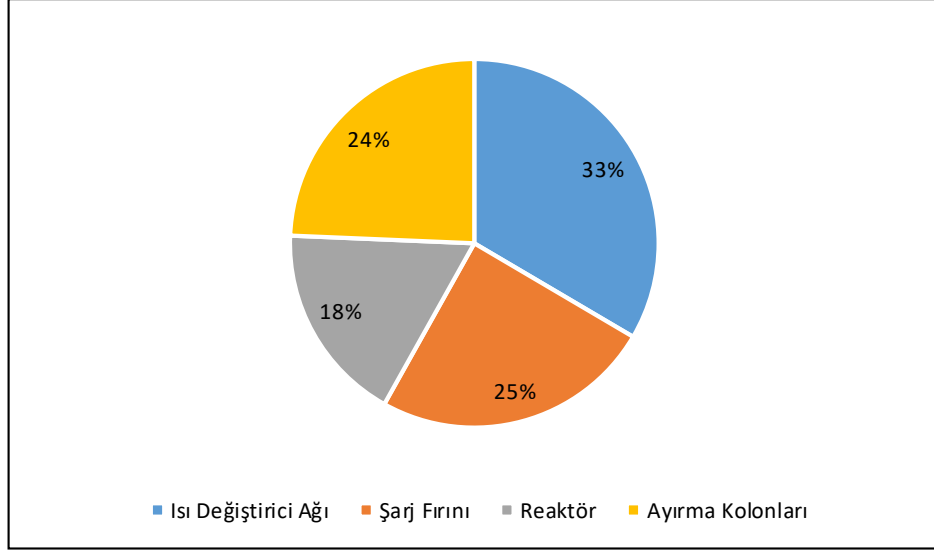
Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da paylaşılan özet akım tablolarında bulunan sonuçlar ve tezin 4.3. bölümünde anlatılan ekserji denklığı yöntemleri kullanılarak proste bulunan ekipmanların ekserji dengeleri yapılmış ve ekserji verimleri hesaplanmıştır. Bahsedilen sonuçlar Tablo 4.7’de verilmektedir.

Tablo 4. 7: Ekipman ekserji hızı sonuçları.

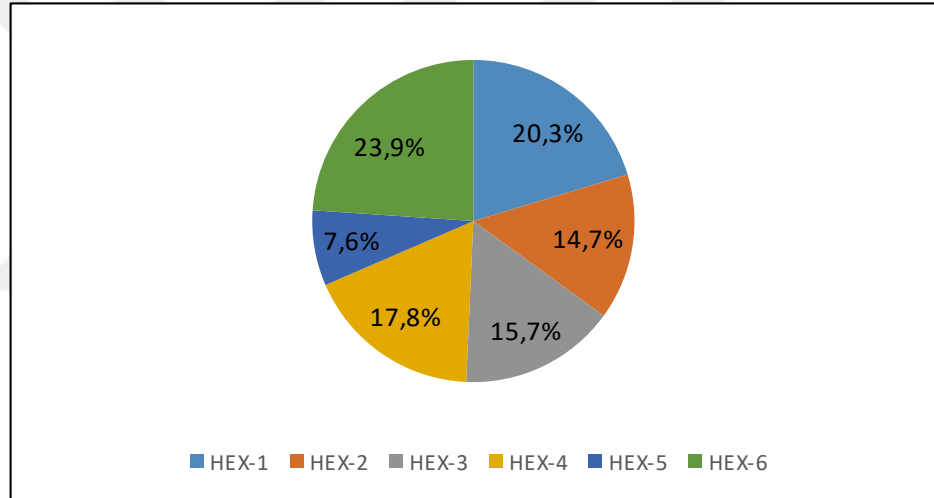
	Ekserji Giriş Hızı (kW)	Ekserji Çıkış Hızı (kW)	Kayıp (kW)
HEX-1	11,745	9,376	2,369
HEX-2	11,135	9,426	1,709
HEX-3	10,764	8,934	1,830
HEX-4	7,489	5,416	2,074
HEX-5	2,718	1,837	881
HEX-6	6,282	3,493	2,789
Fırın	24,599	16,021	8,579
Reaktör	7,598	1,489	6,109
Sıyırma Kolonu	14,910	9,166	5,744
Debutanizer Kolonu	2,061	905	1,156
Nafta Splitter Kolonu	1,805	235	1,570
Toplam			34,809

Tablo 4.7’de özetlenen ekserji kayıp sonuçları incelendiğinde en büyük kaybın fırında olduğu görülmektedir. Bunun en büyük sebebinin fırında gerçekleşen yanma reaksiyonu sebebiyle kimyasal ekserjideki değişim olduğu düşünülmektedir. Fırından sonra en büyük kaybın ise reaktör ve sıyırma kolonunda olduğu görülmektedir. Reaktördeki yüksek ekserji kaybının yine tersinmez reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıyırma kolonunda ise tepe kondansesinde havalı soğutucu ve soğutma sulu soğutucuya kaybedilen enerji nedeniyle ekserji kaybı yüksek gerçekleşmiştir.

Tez çalışmasında ekipmanlar dört temel bölümde incelenmiştir. Ekserji kayıplarının bu bölümlere göre değişimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Bölüm bazında inceleme yapıldığında en büyük ekserji kaybının ısı değiştirici ağında olduğu görülmektedir. Bu bölümde yapılacak iyileştirme aksiyonları mümkün olduğundan tez çalışmasının beşinci kısmında ısı değiştiricilerde yapılabilecek değişiklikler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışmaya yol göstermesi açısından ısı değiştirici ağındaki ekserji kaybının eşanjör bazındaki dağılımı Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.2: Ekserji kaybının bölümlere göre dağılımı.



Şekil 4.3: Isı değiştirici ağı ekserji kaybı dağılımı.

Isı değiştirici ağındaki ekserji kaybının dağılımı incelendiğinde en büyük kaybın HEX-6 ve HEX-1’de olduğu görülmektedir.

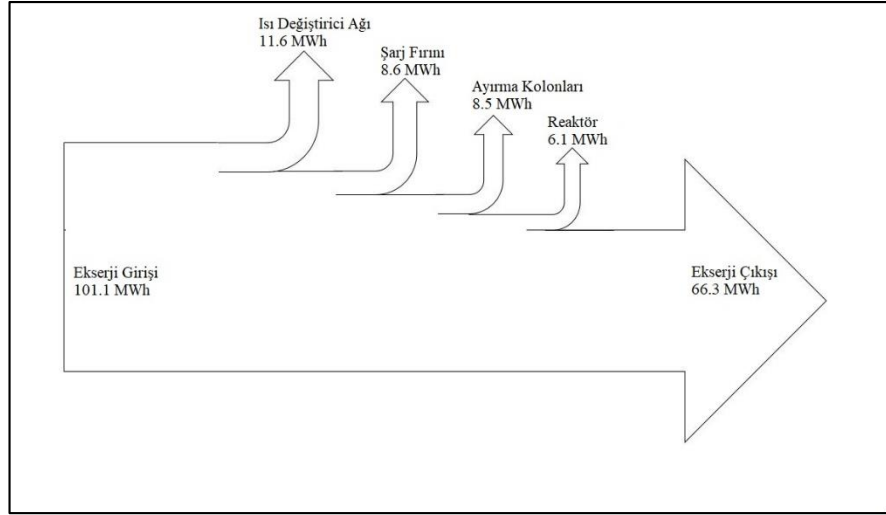
Ekipman bazında ekserji kaybının yanı sıra ekserji verimleri de incelenmiştir. Ekserji verim değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4. 8: Ekipman bazında ekserji verimleri.

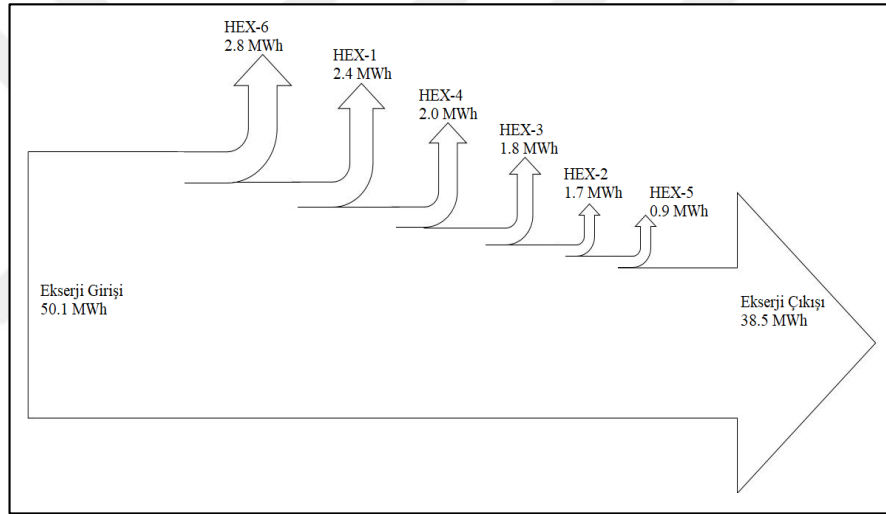
Ekipman	Ekserji Verimi, %	Ekserji Kaybı, kWh
HEX-1	80%	2369.0
HEX-2	85%	1708.8
HEX-3	83%	1830.2
HEX-4	72%	2073.6
HEX-5	68%	880.8
HEX-6	56%	2788.8
Fırın	65%	8578.5
Reaktör	20%	6109.0
Sıyırma Kolonu	61%	5743.9
Debutanizer Kolonu	44%	1155.9
Nafta Splitter Kolonu	13%	1570.3
Proses Geneli	66%	34808.8

Proses geneli ekserji verimi ekipman bazındaki ekserji kaybı ve ekserji giriş akımları kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama sonucunda proses geneli ekserji verimi %66 olarak bulunmuştur. Ekipman bazında ekserji verimleri incelendiğinde ise; şarj fırınındaki ekserji kaybı prosesteki en büyük olmasına rağmen ekserji verimi olarak en verimsiz ekipman nafta splitter kolonu olarak görünmektedir. Özellikle debutanizer ve nafta splitter kolonlarında tepe kondanseri ve dip reboyerlerdeki enerji kayıpları nedeniyle ekserji verimlerinin düşük olması beklenmektedir. İlave olarak, reaktörün de ekserji veriminin %20 olması dikkat çekmektedir. Gerçekleşen tersinmez reaksiyonlar sebebiyle reaktördeki kimyasal ekserji kaybı yüksek oranda gerçekleşmektedir.

Literatür çalışmalarında görülen “Grassman Diyagramı” gösterim biçimi ile tez çalışmasında yapılan ekserji analizi Şekil 4.4 ‘de gösterilmektedir. Isı değiştirici ağına ait Grassman diyagramı ise Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.4: Ekserji kaybı Grassman diyagramı.



Şekil 4.5: Isı değiştirici ağı ekserji kaybı Grassman diyagramı.

5. İYİLEŞTİRME ÖNERİLERİ

Çalışma kapsamına alınan prosesin ekserji analizi inceledikten sonra verim değerinin artırılması için yapılabilecek değişiklikler incelenmiştir. Bu inceleme yapılırken ekserji kaybının en yüksek olduğu ekipmanlar kapsama alınmıştır. Bu yaklaşımla ekserji kaybının ekipman bazında en yüksek olduğu şarj fırını ile bölge bazından en yüksek olan ısı değiştirici ağı önceliklendirilmiştir. Şarj fırını veriminin ısı değiştirici ağı ile bağlantılı olması da analizin bu noktalarda yoğunlaşmasının anlamlı olmasını desteklemektedir.

Şarj fırınında ekserji kaybının fazla olmasının temel nedeni burada gerçekleşen yanma reaksiyonun tersinmez olmasıdır. Ekipmanın kendisinde veya proseste yapılacak bir değişiklik bu tersinmezliği ortadan kaldıramayacaktır. Ekserji veriminin artırılması için fırın yükünün düşürülmesi gerekmektedir. Bu düşüşü gerçekleştirmek için fırında sağlanan sıcaklık artışının düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için fırın giriş sıcaklığı artırılmalı yada fırın çıkış sıcaklığı düşürülmelidir. Fırın çıkış sıcaklığı tamamen şarj ve ürün içeriği ile katalizör aktivasyonuna bağlı olduğundan bu noktada bir iyileştirme alanı bulunmamaktadır. Fırın giriş sıcaklığının artırılması ise ısı değiştirici ağı performansına bağlı olup bu noktada yapılabilecek iyileştirmeler ayrıca incelenmiştir.

Fırın ekserji kaybını azaltmanın bir başka yolu ise fırın yanma veriminin artırılmasıdır. Fırın yanma verimini etkileyen 3 temel faktör bulunmaktadır. Bunlardan ilki fırın baca gazı oksijen değeridir. Mevcut durumda %2 olan oksijen değerinin daha fazla düşürülmesi tam yanma sağlanamaması riskini doğuracağından iyileştirme alanı görülememiştir. Bir diğer faktör ise yanma hava sıcaklığıdır. Yanma hava sıcaklığının artması fırın yükünü düşürdüğünden ekserji kaybını azaltmaktadır. Yanma havasının ısıtılması için fırının baca gazı sıcaklığını bir hava ön ısıtıcı ile temiz yanma havasına aktarmak yaygın olarak kullanılan bir alternatiftir. Bu sayede baca gazı sıcaklığı düşerken yanma hava sıcaklığı yükselecek ve ekserji kaybı azalacaktır. Ancak mevcut durumda baca gazı sıcaklığı 125 °C olduğundan yeni kurulacak bir hava ön ısıtıcı ekonomik olarak anlamlı olmayacaktır. Ayrıca yanma hava sıcaklığı ile sıcaklık farkının az olması nedeniyle kurulacak hava ön ısıtıcı yüzey alanı büyük olacak ve saha kurulumunda darboğaz da yaşanacaktır.

Baca gazı oksijen değerinin düşürülmesi ve yanma havasının ısıtılması opsiyonları dışında bir opsiyon ise mevcut fırının konveksiyon bölgesinde yer alan atık ısı kazanına beslenen kazan besleme suyu sıcaklığının düşürülmesidir. Mevcut durumda fırın konveksiyon bölgesinde yer alan kazan aracılığıyla 325 °C'deki baca gazı sıcaklığı 125 °C'ye düşürülmektedir. Baca gazındaki ısı kazan besleme suyuna aktarılarak 11 barg basınç ve 240 °C sıcaklıkta buhar üretilmektedir. Üretilen buharın bir kısmı üniteye yer alan sıyrma kolonunda sıyrma buharı olarak kullanılmaktadır. Buharın fazlası ise Rafineri buhar kolektörüne verilerek diğer proses ünitelerinde kullanılmaktadır. Fırın baca gazı ısısından en son faydalanılan nokta kazan ekonomizer bölgesidir. Buraya beslenen kazan besleme suyunun sıcaklığı baca gazı sıcaklığını belirlemektedir. Dolayısıyla, kazan besleme suyunun sıcaklığının düşürülmesi baca gazı sıcaklığını da düşürecek ve fırın verimini artıracaktır. Kazan besleme suyu sıcaklığının düşürülmesi Rafineri kuvvet santralinde sağlanabilmektedir. Santralde sıcak kazan besleme suyu deaerator sistemi kullanılarak üretilmektedir. Bu noktada düşük basınçlı buhar kullanılarak taze su 110 °C'ye ısıtılarak içerisindeki oksijen sıyrılmaktadır. Soğuk kazan besleme suyu ise özel membran kontaktör sistemleri kullanılarak üretilmektedir. Bu proste buhar kullanılmadığı için Rafineride soğuk kazan besleme suyu kullanılması durumunda enerji ve dolayısıyla ekserji kaybı da düşürülmüş olacaktır.

Tez çalışması kapsamında yer alan proste soğuk kazan besleme suyu kullanılması durumunda baca gazı sıcaklığı düşecektir. Ancak bu sıcaklığın düşürülmesi durumunda ekonomizer bölgesinde asit korozyonu oluşma tehlikesi olmaktadır. Fırında yakılan rafineri yakıt gazı içerisinde 50 ppm H₂S bulunmaktadır. Fırın baca gazı sıcaklığının; yanma sonucu oluşan kükürt bileşenlerinin çığlenme noktası altına düşmesi durumunda tüp yüzeyinde sülfürik asit korozyonu meydana gelmekte ve ekipman güvenliğini etkilemektedir. 50 ppm H₂S ile yapılan hesaplamalarda çığlenme noktası değerin 110 °C olduğu görülmektedir. Bu nedenle ekonomizere beslenen kazan besleme suyu sıcaklığının 110 °C'nin altına düşmemesi sağlanmaktadır. Bu gözle bakıldığında alınabilecek bir aksiyon olmadığı görülse de alternatif olarak yakıt tip değişimi değerlendirilmiştir. Bu kapsamda Rafineri yakıt gazı yerine doğalgaz kullanılması incelenmiştir. Doğalgaz içeriğinde H₂S değerin 1 ppm mertebesinde olduğu göz önüne alındığında baca gazı sıcaklık değerin 90 °C'ye kadar düşürülmesi mümkün olmaktadır.

Fırında tüketilen yakıtın doğalgaza çevrilmesi sonucunda eski durumda 110 °C olan kazan besleme suyu sıcaklığı 60 °C'ye düşürülecektir. Bu değişim sonrasında fırın baca gazı sıcaklığının 100 °C'ye düşeceği hesaplanmıştır.

Fırın atık ısı kazanına beslenen kazan besleme suyu miktarının yaklaşık 15 t/h olduğu ve sıcaklığının 110 °C'den 60 °C'ye düşürüldüğü durumda kuvvet santrali deaerator sisteminde 697 kWh ekserji kaybının önüne geçilebilecektir. Bu değişim sonucunda tez çalışması kapsamında yer alan sistem sınırları içerisine giren ekserji miktarı da azalacağından sistemin kendi ekserji verimi de aynı miktarda artacaktır.

Proses genelinde ekserji kayıplarının düşürme amacıyla yapılan çalışmaların diğer bir kısmı ısı değiştirici ağı bölgesinde odaklanmıştır. Bu bölge, proses genelinde en çok ekserji kaybının olduğu bölgedir. Ünitenin orijinal dizaynında ikinci reaktör dewaxing katalizörü ile yüklü olup yapılan değişiklik ile hidrokraking katalizörü yüklenmesiyle reaktör çıkış sıcaklığı yükselmiştir. Bu değişim göz önüne alındığında reaktör çıkış akımının ısını başka bir noktaya aktarmak mantıklı görünmektedir. İlk incelemeler sonrasında ısıtılacak en uygun akımın fırın giriş akımı olduğu görülmüştür.

Aspen HYSYS programında yer alan EDR paketi kullanılarak reaktör çıkış akımı ile fırın giriş akımının ısıtılacağı bir eşanjörün dizaynı yapılmıştır. Simülasyon programına sadece bu iki akımın özellikleri girilmiş, eşanjörün dizaynı ve optimizasyonu EDR programı tarafından gerçekleştirilmiştir. Eşanjörün adı HEX-7 olarak belirlenmiştir. Yeni önerilen eşanjörün özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5. 1: HEX-7 dizayn bilgileri.

Eşanjör TEMA tipi	DFU
Eşanjör yüzey alanı, m²	2706
Sıcak akış miktarı, kg/h	379200
Soğuk akış miktarı, kg/h	307900
Sıcak akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	404 / 345
Soğuk akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	290 / 386

Reaktör çıkış akımından daha da fazla yararlanabilmek için HEX-1 eşanjörü de incelemeye alınmıştır. Bu eşanjörün ekserji kaybı, ısı değiştirici bölgesi içerisindeki en yükseklerden bir tanesi olmuştur. Bu nedenle bu eşanjör yerine yeni bir eşanjörün simülasyonu yine Aspen HYSYS programında EDR paketi kullanılarak yapılmıştır.

Programın yaptığı dizayn incelendiğinde eşanjörün orijinal dizaynındaki yüzey alanının yeterli olmadığı, değişen koşullar sonrasında daha büyük bir eşanjör konulması durumunda ekserji kaybının azaltılabileceği görülmüştür.

Aspen HYSYS programında yer alan EDR paketi kullanılarak reaktör çıkış akımının HEX-7 eşanjöründe soğuduktan sonra HEX-1'e alınacak şekilde revizyon yapılmıştır. HEX-1 eşanjörünün soğuk akışkanı resaykıl hidrojenidir. Simülasyon programına sadece bu iki akımın özellikleri girilmiş, eşanjörün dizaynı ve optimizasyonu EDR programı tarafından gerçekleştirilmiştir. Yeni önerilen eşanjörün özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5. 2: HEX-1 yeni durum dizayn bilgileri.

Eşanjör TEMA tipi	DJU
Eşanjör yüzey alanı, m2	1343
Sıcak akış miktarı, kg/h	379200
Soğuk akış miktarı, kg/h	65497
Sıcak akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	345 / 302
Soğuk akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	148 / 333

HEX-7 eşanjörünün tesis edilmesi ve HEX-1 eşanjörünün büyütülmesinin ardından fırın giriş sıcaklığı ciddi ölçüde yükselmiştir. Ancak, reaktör çıkış akımı ısısının fırın giriş akımına aktarılması nedeniyle yine reaktör çıkış ısıyla sıcaklığı artırılan sıyrma kolonu giriş sıcaklığı düşmüştür. Bu nedenle bu sıcaklığı artıracak ilave ekipmanların dizayn edilmesi gerekmiştir.

Bu amaçla; sıyrma kolonu dip ürünü ile tepe ürünün ısısından faydalanılması mümkün görünmüştür. Yukarıda aktarılan eşanjörlerde olduğu şekilde Aspen HYSYS içerisinde yer alan EDR paketi kullanılarak yeni iki adet eşanjör dizaynı ve optimizasyonu yapılmıştır. Bu eşanjörlerin isimleri HEX-8 ve HEX-9 olarak belirlenmiştir. Yeni önerilen eşanjörlerin özellikleri Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5. 3: HEX-8 dizayn bilgileri.

Eşanjör TEMA tipi	DFU
Eşanjör yüzey alanı, m²	720
Sıcak akış miktarı, kg/h	38680
Soğuk akış miktarı, kg/h	312158
Sıcak akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	138 / 106
Soğuk akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	46 / 82

Tablo 5. 4: HEX-9 dizayn bilgileri.

Eşanjör TEMA tipi	DFU
Eşanjör yüzey alanı, m²	840
Sıcak akış miktarı, kg/h	270700
Soğuk akış miktarı, kg/h	312158
Sıcak akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	167 / 125
Soğuk akış sıcaklığı (giriş/çıkış, C)	82 / 120

Sisteme eklenen yeni 3 adet eşanjör ve tekrar dizayn edilen 1 eşanjör sayesinde sıyırma kolonu giriş sıcaklığı sabit kalırken fırın giriş sıcaklığı 290 °C'den 386 °C'ye çıkarılmıştır. Yapılan bu değişiklik sonucunda sistemin ekserji kaybı 14069 kWh düşüş göstermiştir.

6. GENEL DEĞERLENDİRME ve SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi dizel hidrotreater ve hafif hidrokraking ünitesinin simülasyon çalışması Aspen HYSYS programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ünite orijinal olarak dewaxing reaktörü olan bir dizel hidrotreater prosesi şeklinde dizayn edilmiştir. Ancak dewaxing reaktörünün içerisine kraking katalizörü doldurulmasıyla ünite hafif hidrokraking prosesine evrilmiştir. Bu değişikliğin yapılmasının ardından sistemde bulunan ekipmanların ekserji verimlerinin tekrar incelenerek muhtemel iyileştirme alanlarının tespit edilmesi faydalı bulunmuştur.

Bu amaçla; tüm ekipmanlar için kütle, enerji ve ekserji denklikleri oluşturulmuştur. Bu denklıklar simülasyon programından elde edilen fiziksel ve kimyasal parametreler kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklıklar kullanılarak hesaplanan prosesin genel ekserji verimi %66 olarak hesaplanmıştır. Prosesteeki toplam ekserji kaybı 34809 kWh olarak hesaplanmıştır.

Sistemin geneli incelendiğinde; ısı değiştirici ağı bölgesinin en yüksek ekserji kaybına sahip bölge olduğu görülmüştür. Bu bölgedeki toplam ekserji kaybı 11651 kWh olarak hesaplanmıştır. Ekipmanlar tek tek incelendiğinde ise, şarj fırını 8578 kWh değeriyle tek başına en yüksek ekserji kaybının olduğu ekipman olarak bulunmuştur.

Prosesin genel ekserji verimini artırmak için özellikle ısı değiştirici ağında yapılabilecek aksiyonlar incelenmiştir. Dewaxing katalizörü yerine hidrokraking katalizörü yüklenmesi sonrasında reaktör çıkış akımının sıcaklığı yükselmiştir. Reaktör çıkış akımından alınamayan ısı, prosesin devamında yüksek basınç seperatörü girişindeki havalı soğutucuda atmosfere atılmaktadır. Bu sebeple reaktör çıkış akımındaki ısıdan daha fazla faydalanabilmek adına yeni bir eşanjörde bu ısının şarj fırını giriş akımına aktarılması değerlendirilmiş ve etkili görülmüştür. Ayrıca, HEX-1 eşanjöründeki ekserji kaybının fazla olması değerlendirilerek eşanjöre ilave bir gövde eklenmesiyle ısı değişim yüzey alanının büyütülmesi hedeflenmiştir. Bu sayede şarj fırınına beslenen resaykıl hidrojenin sıcaklığı artırılarak şarj fırınındaki enerji tüketimi düşürülmüştür.

Isı değiştirici ağında yapılan bu değişiklikler, reaktör çıkış akımındaki ısının daha çok řarj fırını girişini ısıtmada kullanılmasını sağladığından sıyırma kolonu giriş sıcaklığının dūřmesine neden olmuştur. Sıyırma kolonu giriş sıcaklığının dūřmesi dizel ürünü flař noktasının dūřmesine neden olduğundan sıcaklığın tekrar orijinal durumdaki haline getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla proste bulunan diğer atık ısı kaynakları incelenmiştir. Bunlardan ilki sıyırma kolonu tepe dramında bulunan havalı soğutucu olarak belirlenmiştir. Orijinal durumda buradaki ısı, havalı soğutucu kullanarak atmosfere atılırken yeni durumda sıyırma kolonu şarjını ısıtacak şekilde değerlendirilmiştir. Bu kaynağa ilave olarak; sıyırma kolonu dip akımına yeni bir eşanjör ilave edilerek sıyırma kolonu giriş sıcaklığının artırılması uygun bir çözüm olarak bulunmuştur. Bu ilavelere rağmen sıyırma kolonu girişi sıcaklığının dūřmesi nedeniyle sıyırma buharı tketimeinde artış olacağı görülmüştür. Isı değiştirici ağında yapılan bu değişiklikler sayesinde sistemin toplam ekserji kaybında 14069 kWh düşüş gerçekleşeceği hesaplanmıştır. Bu değişim ile beraber sistemin genel ekserji verimi %66'dan %80.8'e yükselmektedir.

Ekserji kaybının ekipman bazında en yüksek olduğu řarj fırınının da bu kapsamda değerlendirilmesi mantıklı görünmektedir. Fırının ekserji kaybını azaltmak adına ısı değiştirici ağında yapılan değişiklikler fırın giriş sıcaklığını artırdığından çözüm yolu olarak fırın konveksiyon bölgesinden atılan baca gazı incelemeye alınmıştır. Baca gazındaki oksijen değeri %2 olduğundan yanma havasını azaltmaya yönelik aksiyonlar uygun bulunmamıştır. Yanma havası sıcaklığının artırılması da ekserji kaybını azaltacaktır. Ancak mevcut durumda baca gazı sıcaklığı 125 C olduğundan ilave kurulacak bir hava ön ısıtıcı eşanjörü fizibil olmamaktadır. Baca gazı sıcaklığını dūřrmenin diğer bir yolu olarak fırına beslenen kazan besleme suyu sıcaklığının dūřrlmesidir. Mevcut durumda yakıt olarak kullanılan fuel gazın doğalgaz ile değiştirilmesi durumunda asit çiğlenme noktası dūřeceęi için kazan besleme suyu sıcaklığının da dūřrlmesi mümkün olacaktır. Doęalgaz içerisinde H₂S bulunmadığından kazan besleme suyu sıcaklığının 110 C'den 60 C'ye dūřrlmesi mümkün olacaktır. Bu değişiklik yapıldığında fırın baca gazı sıcaklığı da 125 C'den 100 C'ye dūřecektir. Bu sayede 697 kWh ekserji kaybının önüne geçilecektir. Isı değiştirici ağı ve fırındaki bu iyileştirmeler yapıldığında sistemin genel ekserji verimi %66.9'dan %81.6'ya yükselmektedir.

Sonuç olarak; hidrotreating ve hidrokraking proseslerinde ekserji analizi uygulamalarının proseslerdeki enerji kayıplarının azaltılması ve verimdeki iyileştirme noktalarının belirlenmesinde Rafineri proses mühendislerine yol gösterdiği görülmüştür. Rafineriler bu analizden elde edilecek iyileştirme önerilerini hayata geçirerek hem enerji maliyetlerini azaltacak hem de karbon emisyonlarını azaltarak çevreci ve sürdürülebilir bir şekilde üretimlerini gerçekleştirebilecektir.



KAYNAKLAR

- Abdollahi-Demneh F., Moosavian M. A., Omidkhah M. R., Bahmanyar H., (2011), "Calculating exergy in flowsheeting simulators:A HYSYS implementation", *Energy*, 36, 5320-5327.
- Agbo A. F., Aboje A. A., Obayomi K. S., (2019), "Exergy analysis of naphtha hydrotreating Unit (NHU)", *Journal of Physics: Conference Series*, 1299.
- Amrollahi Z., Ertesvag I. S., Bolland O., (2010), "Thermodynamic analysis on post combustion CO₂ capture of natural gas fired power plant", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (3), 422-426.
- Dincer I., (2011), "Exergy as a potential tool for sustainable drying system", *Sustainable Cities and Society*, 1 (2), 91-96.
- Dincer I., Hussain M. M., Al-Zaharnah I., (2004), "Energy and exergy utilization in transportation sector of Saudi Arabia", *Applied Thermal Engineering*, 24, 525-538.
- Hepbasli A., (2008), "A key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy sources for a sustainable future", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 593-661.
- Jaimes W., Acevedo P., Kafarov V., (2012), "Comparison of technology alternative for palm oil biodiesel production using exergy analysis", *Computer Aided Chemical Engineering*, 30, 207-211.
- Leal-Navarro J., Mestre-Escudero R., Puerta-Arana A., Leon-Pulido J., Gonzalez-Delgado A. D., (2019), "Evaluating the exergetic performance of the amine treatment unit in a Latin-American refinery", *ACS Omega*, 4, 21993-21997.
- Nuhu M., Olawale A. S., Salahudeen N., Yusuf A. Z., Mustapha Y., (2012), "Exergy and energy analysis of fluid catalytic cracking unit in Kaduna refining and petrochemical company", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 441-445.
- Ramirez S., Cabrera C., Aguilar C., Vaca H., Vega P., Agueda R., Garcia A., Santiago R., Schacht P., (2004), "Two stages light gasoil hydrotreating for low sulfur diesel production", *Catalysis Today*, 98, 323-332.
- Rosen M. A., Dincer I., (2003), "Exergoeconomic analysis of power plants operating on various fuels", *Applied Thermal Engineering*, 23, 643-658.
- Szargut J., (2005), "Exergy Method Technical and Ecological Applications", 1st edition, WITPress.

Web 1, (2022), <https://www.cientearth.org/latest/latest-updates/stories/fossil-fuels-and-climate-change-the-facts/>, (Erişim Tarihi: 01/07/2022).

Web 2, (2022), <https://www.climate.gov/newsfeatures/understandingclimate/climate-change-global-temperature>, (Erişim Tarihi: 07/07/2022).



ÖZGEÇMİŞ

Çağatay Yaylacı 2007 yılında başladığı Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Kimya mühendisliğini yüksek lisansını 2015 yılında tamamlayarak 2016 yılında yine aynı bölümde doktora eğitimine başladı. 2011 yılında Çolakoğlu Metalürji A.Ş.'de işletme mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2013 yılında TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nde proses mühendisliği görevine başladı. 2017 yılından bu yana aynı şirkette enerji yönetimi başmühendisi olarak çalışmaktadır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yaylaci C., Bayramoglu M., (2021), “Exergy analysis of a diesel hydrotreater and mild hydrocracking unit in a petroleum refinery”, International Journal of Exergy, 38 (1), 49-61.

Ek B: Kütle Denkliği Hesaplamaları

Simülatör kullanılarak prosesin model simülasyon modeli oluşturulmuş ve saha değerleri kullanılarak kütle ve enerji denkliği program tarafından otomatik olarak kurulmuştur.

Tez kapsamında kütle ve enerji denklıkları el ile tekrar yapılmıştır. Ekserji değerleri, proses simülasyon programında hesaplanan entalpi ve entropi değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ekserji değerleri kullanılarak ekserji verimleri ve kayıpları hesaplanmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde kütle, enerji ve ekserji ile ilgili yapılan hesaplamalar paylaşılmıştır.

•HEX-1:

$$m_7 = m_8 \quad (B1.1)$$

$$m_{17} = m_{18} \quad (B1.2)$$

•HEX-2:

$$m_2 = m_3 \quad (B1.3)$$

$$m_8 = m_9 \quad (B1.4)$$

• HEX-3:

$$m_9 = m_{10} \quad (B1.5)$$

$$m_{19} = m_{20} \quad (B1.6)$$

• HEX-4:

$$m_1 = m_2 \quad (B1.7)$$

$$m_{10} = m_{11} \quad (B1.8)$$

• HEX-5:

$$m_{11} = m_{12} \quad (B1.9)$$

$$m_{36} = m_{17} \quad (B1.10)$$

• HEX-6:

$$m_{16} = m_{19} \quad (B1.11)$$

$$m_{22} = m_{23} \quad (B1.12)$$

• Şarj Fırını:

$$m_4 = m_5 \quad (B1.13)$$

$$m_4 = m_3 + m_{18} \quad (B1.14)$$

- Reaktörler:

$$m_5 = m_6 \quad (B1.15)$$

$$m_6 = m_7 \quad (B1.16)$$

- Yüksek Basınç Seperatörü:

$$m_{12} = m_{13} + m_{14} \quad (B1.17)$$

- Alçak Basınç Seperatörü:

$$m_{14} = m_{15} + m_{16} \quad (B1.18)$$

- Sıyırma Kolonu:

$$m_{20} + m_{28} = m_{21} + m_{22} + m_{32} + m_{34} \quad (B1.19)$$

- Debutanizer Kolonu:

$$m_{21} = m_{31} + m_{24} + m_{33} \quad (B1.20)$$

- Nafta Splitter Kolonu:

$$m_{24} = m_{25} + m_{26} \quad (B1.21)$$

Ek C: Enerji Denkliği Hesaplamaları

- Mekanik enerji dengesi;

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta H = Q + W \quad (C1.1)$$

- Bu denklemde kinetik ve potansiyel enerjideki değişimlerin ihmal edilirse;

$$\Delta H = Q + W \quad (C1.2)$$

- Isı değiştiricilerde herhangi bir iş yapılmadığı ve ortama ısı kaybı olmadığı kabul edilirse;

$$\Delta H = 0 \quad (C1.3)$$

- Isı değiştiricide soğuk akışkan tarafının aldığı, sıcak akışkan tarafının verdiği ısı birbirine eşit olmaktadır.

$$Q_A = Q_V = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.4)$$

Enerji denkliğinde yer alan ısı transfer katsayısı “U” ve ısı değiştirici yüzey alanı “A” değerleri için ısı değiştirici dizayn değerleri kullanılmıştır.

- HEX-1:

$$m_{17}(h_{18}-h_{17}) = m_7(h_7-h_8) = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.5)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_7-T_{18})-(T_8-T_{17})}{\ln\left(\frac{(T_7-T_{18})}{(T_8-T_{17})}\right)} \quad (C1.6)$$

• HEX-2:

$$m_2(h_2-h_3) = m_8(h_8-h_9) = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.7)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_8-T_3)-(T_9-T_2)}{\ln\left(\frac{(T_8-T_3)}{(T_9-T_2)}\right)} \quad (C1.8)$$

• HEX-3:

$$m_{19}(h_{20}-h_{19}) = m_9(h_9-h_{10}) = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.9)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_9-T_{20})-(T_{10}-T_{19})}{\ln\left(\frac{(T_9-T_{20})}{(T_{10}-T_{19})}\right)} \quad (C1.10)$$

• HEX-4:

$$m_1(h_2-h_1) = m_{10}(h_{10}-h_{11}) = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.11)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{10}-T_2)-(T_{11}-T_1)}{\ln\left(\frac{(T_{10}-T_2)}{(T_{11}-T_1)}\right)} \quad (C1.12)$$

• HEX-5:

$$m_{36}(h_{17}-h_{36}) = m_{11}(h_{11}-h_{12}) = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.13)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{11}-T_{17})-(T_{12}-T_{13})}{\ln\left(\frac{(T_{11}-T_{17})}{(T_{12}-T_{13})}\right)} \quad (C1.14)$$

• HEX-6:

$$m_{16}(h_{19}-h_{16}) = m_{22}(h_{22}-h_{23}) = UA\Delta T_{LM} \quad (C1.15)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{22}-T_{19})-(T_{23}-T_{16})}{\ln\left(\frac{(T_{22}-T_{19})}{(T_{23}-T_{16})}\right)} \quad (C1.16)$$

- Şarj Fırını:

Şarj fırını girişinde HEX-1 eşanjöründen gelen resaykıl hidrojen ile HEX-2 eşanjöründen gelen şarj birleşir. Fırında yakıt olarak fuel gaz yakılarak gerekli reaksiyon ısısı şarja aktarılır.

- Yakıttan alınan enerji;

$$Q_Y = m_{27} \text{ LHV} \quad (\text{C1.17})$$

Yukarıdaki formülde LHV değeri, yakıt olarak kullanılan doğalgazın alt ısııl değerini ifade etmektedir. Hesaplamalar yapılırken LHV değeri 11700 kcal/kg olarak alınmıştır.

Fuel gazın yanma ısısı ile fırın veriminin çarpımı fırında şarja aktarılan ısıya eşit olmaktadır.

$$m_{27} \text{ LHV} \eta = m_4 c_p (T_5 - T_4) \quad (\text{C1.18})$$

Fırın verimi; aşağıda yer alan ve baca gazı ile atmosfere kaybedilen gazın oksijen ve sıcaklığı kullanılarak deneysel formül ile hesaplanmıştır.

$$\eta = 100 - HL - ((0.044 + 0.0325 * (((BGO)) / (18.16 - ((BGO)))))) * ((BGS) - 18) - 0.8 \quad (\text{C1.19})$$

Denklemden yer alan;

- HL: Fırın çeperinden atmosfere kaybedilen ısı yüzdesini
- BGO: Baca gazı oksijen değerini
- BGS: Baca gazı sıcaklık değerini

ifade etmektedir.

Tez çalışması kapsamında simülasyon çalışması ve ekserji analizi yapılan koşullarda şarj fırının ısı kaybı %2.5, baca gazı sıcaklığı 125 °C ve baca gazı oksijen değeri ise %3 olarak alınmıştır. Bu durumda fırın verimi %91.6 olarak gerçekleşmiştir.

Yukarıda verilen B2.18 denkliği ve bilinen parametreler kullanılarak fırın çıkış sıcaklığı (T_5) hesaplanmıştır.

- Yüksek ve Alçak Basınç Seperatörü:

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta H = Q + W \quad (C1.20)$$

Bu denklemde kinetik ve potansiyel enerjideki değişimlerin ihmal edilirse;

$$\Delta H = Q + W \quad (C1.21)$$

Seperatörlerde herhangi bir iş yapılmadığı ve ortama ısı kaybı olmadığı kabul edilirse;

$$\Delta H = 0 \quad (C1.22)$$

Seperatör şarjı ile tepe ve dip akımları enerjilerinin toplamı birbirine eşit olmaktadır.

$$m_{12}h_{12} = m_{13}h_{13} + m_{14}h_{14} \quad (C1.22)$$

$$m_{14}h_{14} = m_{15}h_{15} + m_{16}h_{16} \quad (C1.23)$$

- Sıyırma Kolonu:

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta H = Q + W \quad (C1.24)$$

Bu denklemde kinetik ve potansiyel enerjideki değişimlerin ihmal edilirse;

$$\Delta H = Q + W \quad (C1.25)$$

Seperatörlerde herhangi bir iş yapılmadığı edilirse;

$$\Delta H = Q_{\text{buhar}} \quad (C1.26)$$

$$m_{20}h_{20} - m_{21}h_{21} - m_{22}h_{22} - m_{32}h_{32} - m_{34}h_{34} = m_{28}h_{28} \quad (C1.27)$$

• Debutanizer Kolonu:

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta H = Q + W \quad (C1.28)$$

Bu denklemde kinetik ve potansiyel enerjideki değişimlerin ihmal edilirse;

$$\Delta H = Q + W \quad (C1.29)$$

Seperatörlerde herhangi bir iş yapılmadığı edilirse;

$$\Delta H = Q_{\text{buhar}} \quad (C1.30)$$

$$m_{21}h_{21} - m_{31}h_{31} - m_{24}h_{24} - m_{33}h_{33} = m_{29}h_{29} \quad (C1.31)$$

• Nafta Splitter Kolonu:

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta H = Q + W \quad (C1.32)$$

Bu denklemde kinetik ve potansiyel enerjideki değişimlerin ihmal edilirse;

$$\Delta H = Q + W \quad (C1.33)$$

Seperatörlerde herhangi bir iş yapılmadığı edilirse;

$$\Delta H = Q_{\text{buhar}} \quad (C1.34)$$

$$m_{24}h_{24} - m_{25}h_{25} - m_{26}h_{26} = m_{30}h_{30} \quad (C1.35)$$

Ek D: Ekserji Denkliği Hesaplamaları

- Termodinamiği 1. kanun denkliği:

$$\Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U = \int dQ + W \quad (D1.1)$$

- Termodinamiği 2. kanun denkliği:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} + \sigma \quad (D1.2)$$

- Ekserji denkliği:

$$E_2 - E_1 = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - [W - p_0(V_2 - V_1)] - T_0\sigma + \sigma \quad (D1.3)$$

- Ekserji denkliği:

$$(H - H_0) - T_0(S - S_0) + \Delta E_k + \Delta E_p = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - W - E_d \quad (D1.4)$$

- Kinetik ve potansiyel ekserji terimleri ihmal edildiğinde:

$$(H - H_0) - T_0(S - S_0) = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - W - E_d \quad (D1.5)$$

- İdeal gazlar için kimyasal ekserji denklemi:

$$e^{ch} = \sum x_i e_i^{ch} + RT_0 \sum x_i \ln x_i \quad (D1.6)$$

- Kompozisyonu bilinmeyen hidrokarbon akımları için ekserji denklemi:

$$e^{ch} = -0.975 \Delta_c H^0 \quad (D1.7)$$

• HEX-1:

$$m_7(E_7 - E_8) = m_{18}(E_{18} - E_{17}) + E_d \quad (\text{D1.8})$$

• HEX-2:

$$m_8(E_8 - E_9) = m_3(E_3 - E_2) + E_d \quad (\text{D1.9})$$

• HEX-3:

$$m_9(E_9 - E_{10}) = m_{20}(E_{20} - E_{19}) + E_d \quad (\text{D1.10})$$

• HEX-4:

$$m_{10}(E_{10} - E_{11}) = m_2(E_2 - E_1) + E_d \quad (\text{D1.11})$$

• HEX-5:

$$m_{11}(E_{12} - E_{11}) = m_{17}(E_{17} - E_{36}) + E_d \quad (\text{D1.12})$$

• HEX-6:

$$m_{22}(E_{22} - E_{23}) = m_{19}(E_{19} - E_{16}) + E_d \quad (\text{D1.13})$$

• Şarj Firmı:

$$Q_y = m_5(E_5 - E_4) + E_d \quad (\text{D1.14})$$

- Reaktörler:

$$m_5(E_5 - E_7) = E_d \quad (D1.15)$$

- Sıyırma Kolonu:

$$m_{20}E_{20} + m_{28}E_{28} = m_{21}E_{21} + m_{22}E_{22} + m_{32}E_{32} + m_{34}E_{34} + E_d \quad (D1.16)$$

- Debutanizer Kolonu:

$$m_{21}E_{21} + m_{29}E_{29} = m_{24}E_{24} + m_{31}E_{31} + m_{33}E_{33} + m_{40}E_{40} + E_d \quad (D1.17)$$

- Nafta Splitter Kolonu:

$$m_{24}E_{24} + m_{30}E_{30} = m_{25}E_{25} + m_{26}E_{26} + m_{41}E_{41} + E_d \quad (D1.18)$$

EK E: Kimyasal Ekserji Tabloları

Kimyasal ekserji katsayıları Şekil C.1-8'de gösterilmiştir [Szargut, 2005].

Table I: Enthalpy of devaluation and standard chemical exergy of pure substances, $T_n = 298.15$ K, $p_n = 101.325$ kPa (<i>continued</i>)				
Substance	State	Molecular mass M	Enthalpy of devaluation D_n , kJ/mol	Standard chemical exergy $b_{ch,n}$, kJ/mol
1	2	3	4	5
C_2N_2	g, cyanogen	52.0357	1096.14	1118.9
CH_4	g, methane	16.04303	802.3	831.6
C_2H_6	g, ethane	30.0701	1427.8	1495.8
C_3H_8	g, propane	44.0972	2045.4	2154.0
C_4H_{10}	g, n-butane	58.1243	2658.4	2805.8
C_5H_{12}	g, n-pentane	72.1514	3274.4	3463.3
C_2H_4	g, ethylene	28.0542	1323.1	1361.1
C_3H_6	g, propylene	42.0813	1927.7	2003.9
C_2H_2	g, acetylene	26.0382	1255.6	1265.8
C_6H_6	g, benzene	78.1147	3171.6	3303.6
C_6H_6	l, benzene	78.1147	3137.7	3298.5
C_7H_8	l, methylbenzene	92.1418	3736.4	3931.0
C_8H_{10}	l, ethylbenzene	106.1689	4347.7	4587.9
$C_{10}H_8$	s, naphthalene	128.1753	4984.2	5255.0
$C_{14}H_{10}$	s, anthracene	178.2358	6850.9	7218.1
CH_2O_2	l, formic acid	46.0259	213.0	291.7
C_2H_6O	l, ethylalcohol	46.0695	1235.9	1357.7
$C_2H_4O_2$	l, acetic acid	60.0529	786.6	908.0
C_3H_6O	l, acetone	58.0807	1659.6	1798.5
C_6H_6O	s, phenol	94.1141	2925.9	3128.5
$C_2H_2O_4$	s, oxalic acid	90.0358	202.7	368.7
CH_4ON_2	s, urea	60.0558	544.7	689.0
CO	g	28.0105	282.984	275.1
CO ₂	g	44.0095	0	19.87
CS ₂	l	76.139	2934.09	1694.7
Ca	s, II	40.08	813.57	712.4
CaC ₂	s	64.1	1541.18	1468.3
CaCO ₃	s, aragonite	100.09	0	1.0
CaCO ₃ ·MgCO ₃	s, dolomite	184.411	0	15.1
CaCl ₂	s	110.99	178.21	87.9
CaFe ₂ O ₄	s	215.77	161.07	104.0
Ca ₂ Fe ₂ O ₄	s	271.85	321.00	194.7
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ s, tremolite		812.41	425.49	78.9
Ca(NO ₃) ₂	s	164.0898	-124.90	-81.4
CaO	s	56.08	178.44	110.2
CaO·Al ₂ O ₃	s	158.04	351.66	122.7
CaO·2Al ₂ O ₃	s	260.00	541.71	138.4
3CaO·Al ₂ O ₃	s	270.2	716.72	381.4

Şekil C1.1: Kimyasal ekserji değerleri-1.