



YAKITLAR ve YANMA

YAKITLAR

▪ Yakıt: Yakıldığı zaman enerji veren herhangi bir maddeye yakıt denir.

❖ Kaynaklarına göre;

- Doğal yakıtlar
- Yapay yakıtlar

❖ Faz durumlarına göre;

- Katı (odun, kömür, kok vb.)
- Sıvı (petrol ve ürünleri, biyoyakıt vb.)
- Gaz (metan, bütan, hidrojen, biyogaz vb.)

SIVI YAKITLAR

Sıvı fazdaki yakıtlar genellikle içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır. Sıvı yakıtların motor yakıtı olarak tercih edilmelerinin sebepleri;

- Birim gram başına verdikleri enerji çok yüksektir.
- Yakıt içerisindeki kimyasal enerji hızlı bir şekilde ısı enerjisine dönüşür.
- Hava ile kolayca karışabilir.
- Kolay taşınır ve depolanır.

YAKIT STANDARTLARI

Çeşitli petrol ürünlerinin standart ölçüm tekniklerinin geliştirilmesine yönelik çalışma yapan uluslararası kuruluşlar vardır.

| Kuruluş ismi | Kısaltma | Ülke |
|--|----------|-----------|
| American Society for Testing and Materials | ASTM | ABD |
| American Petroleum Institute | API | ABD |
| Association Francaise de Normalisation | AFNOR | Fransa |
| Deutsche Institut für Normung | DIN | Almanya |
| Institute of Petroleum | IP | İngiltere |
| Japan Institute of Standarts | JIS | Japonya |
| | | |

PETROL ve DAMITMA

ASTM D-4175 standardına göre petrol; doğal olaylarla meydana gelmiş hidrokarbonların karışımları ile **S, N, O ve diğer elementleri** ihtiva eden sıvı haldeki maddedir.

Ham petrol; akıcılığı oldukça az, kaygan, rengi koyu sarı ile siyah arasında değişen ve ağır kokusu olan bir sıvıdır.

Özellikleri;

- ❖ **Sudan hafiftir.**
- ❖ **Suda çözünmez. Alkol, eter, aseton içerisinde çözünür.**
- ❖ **Bazı hidrokarbonların karışımından oluştuğu için kimyasal bileşimi sabit değildir.**

PETROL ve DAMITMA

- ✓ **Hidrokarbon;** karbon ve hidrojen elementlerini farklı oranlarda bulunmasıyla meydana gelen **metan, etan, propan, bütan vb.** bileşiklerdir.
- ✓ Ham petrol, **molekül ağırlığı 16 ile 2000** arasında değişen çok sayıda bileşiklerden meydana gelmektedir. Bu bileşiklerin kaynama noktaları da **-160 oC ile 1100 oC** arasında değişmektedir.
- ✓ Ham petrol; **%84 karbon, %14 hidrojen, %1-3 kükürt, <%1 azot, <%1 metaller (Ni, Fe,Cu), <%1 tuzlar (Na, Mg ve Ca klorid)**

PETROL ve DAMITMA

Önceleri petrol; **kaynama noktası, yoğunluk, koku ve viskozite** gibi **fiziksel özelliklerine** göre sınıflandırılmıştır.

Hafif petrol; düşük kaynama noktalı ve wax (mumsu) bileşenlerce zengindir ve geleneksel petrol olarak da tarif edilmektedir.

Ağır petrolde ise yüksek kaynama noktalı bileşenlerin ve aromatiklerin oranları fazladır ve geleneksel petrole göre **daha viskozdur.**

Ham petrolün motorlarda kullanılacak hale gelebilmesi için **damıtma (ayrıştırma=saflaştırma)** işlemine tabi tutulması gerekir.

Ayrımsal damıtma: Çeşitli hidrokarbonların karışımı olan petrolü **farklı kaynama sıcaklıklarına** sahip bileşenlere dönüştürme işlemidir. Bu yöntemde ham petrol önce **ısıtılır, buharlaştırılır ve buhar yoğunlaştırılarak** distilasyon kolonunun farklı seviyelerinden farklı ürünler (yakıtlar) alınır.

Yeni yöntemler: Dönüştürme olarak bilinen kimyasal işlemlerdir. Bu yöntemlerle petrol ürünü başka bir ürün haline dönüştürülebilir. Örneğin; uzun bir hidrokarbon zinciri, zincirleri parçalanarak başka hidrokarbon ürün/ürünler elde edilebilir.

PETROL RAFİNASYONU

Petrol rafinerileri ham petroldeki **kirleticileri uzaklaştırmak** için ayrıştırma işlemi yapar.

Rafineri işlemi sayesinde zincir uzunlukları farklı olan hidrokarbonlar karıştırılarak **benzinin oktan sayısı** istenen değere ayarlanabilir. Rafineri işlemleri;

- **Ayırma**
- **Dönüştürme**
- **Sonlandırma (tamamlama)** olmak üzere 3 bölüme ayrılabilir.

Ayırma ve sonlandırma işlemleri basit kimyasal işlemler olup ham petrolün damıtılması ve kirleticilerden uzaklaştırılması proseslerinden oluşur.

Dönüştürme işlemi ise ham petrolden ticari değeri olan satılabilir ürünlerin elde edildiği prosestir.

Dönüştürme işlemi;

Hidro-kraking

Katalitik kraking

Vis-kraking

Koklaştırma

Sonlandırma işlemi;

Alkilasyon

Hidro-işlem

Petrol bileşimini belirlemek için en çok tercih edilen yöntemler:

- PONA (parafinler, olefinler, naftenler ve aromatikler)
- PNA (parafinler, naftanlar ve aromatikler)
- PIONA (parafinler, izo-parafinler, olefinler, naftanlar ve aromatikler)
- SARA (saturate (doymuşlar), aromatikler, reçineler, asfaltanlar)
- Elementel (temel) analiz (C, H, N, S, O)

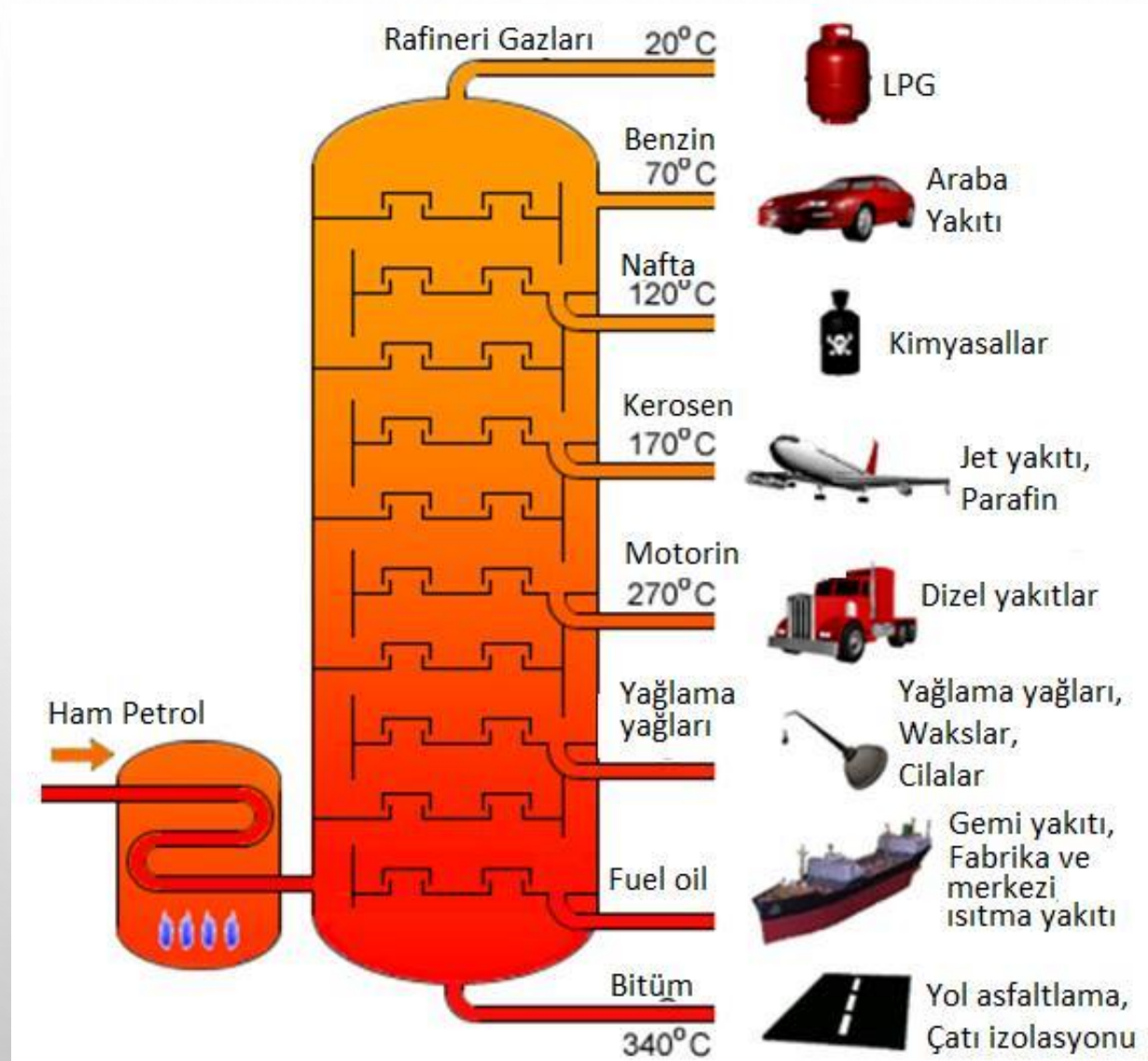
AYRIMSAL DAMITMA

Ham petrol içerisindeki bileşenlerin **kaynama sıcaklıkları farkından** faydalanılarak çeşitli ürünlere dönüştürüldüğü prosestir.

Ham petrol damıtma kulesine gelmeden önce ısıtılır. Kulede ortam basıncı maksimum 2 atm. olduğundan bu kulelere atmosferik ayırıştırma kulesi de denilir.

Petrolün kuleye **giriş sıcaklığı 350-380 oC** arasındadır. Buhar ham petrolün buharlaşmasını hızlandırmak için kuleye alttan püskürtme suretiyle gönderilir.

- ❑ Hafif hidrokarbonlar (**molekül ağırlığı düşük bileşikler**) daha erken buharlaşarak kulede yukarıya doğru yükselir ve yükselirken soğumaya başlar.
- ❑ Gaz halindeki petrol bileşenleri yukarı doğru ilerlerken kolon sıcaklığı gaz halindeki bileşenin **kaynama sıcaklığına eşit** olduğunda gaz yoğunlaşmaya başlar ve sıvı hale dönüşür.
- ❑ **En düşük kaynama noktasına** sahip madde **en üstte** yoğunlaşır.



Petrolün damıtılması

DİSTİLASYON=DAMITMA

Damıtma kolonundan **benzin, motorin, jet yakıtı** gibi ürünler elde edilmesine rağmen bu ürünlerin motorlarda kullanılabilmesi için **kimyasal ve fiziksel işlemlerden** geçmesi gerekmektedir.

Distilasyon işleminde 380 oC'ye kadar buharlaşmayan hidrokarbonlar kulenin aşağısında toplanır ve bunlara da **«birinci atık»** denir.

- ❖ Damıtma sonucunda petrolün cinsine göre ancak **%15-20 oranında benzin üretimi** sağlanabilir.
- ❖ Kulenin **en yüksek bölgesinden** alınan ürün, **en hafif bileşenleri** ihtiva eder ve **«ilk ürün»** adını alır. İlk ürün **metan, etan, propan** gibi gazları da bünyesinde barındırır.

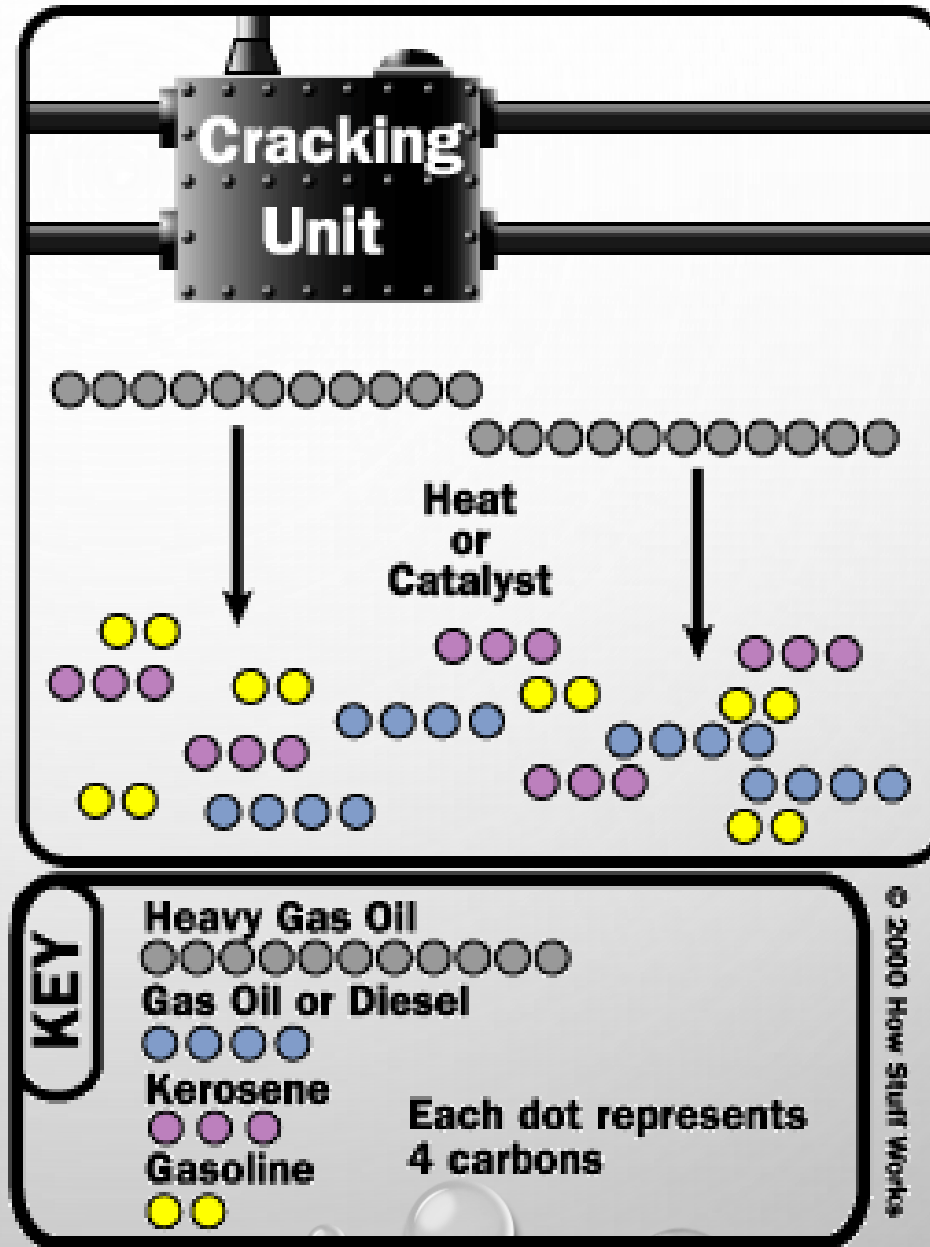
KRAKING

Petrol ürünlerinden daha fazla miktarda hafif ürün elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Ham petrol 380 oC'nin üzerine ısıtılarak büyük hidrokarbon moleküllerinin küçük hidrokarbon moleküllerine dönüştürülmesi (parçalanması) işlemine «kraking (parçalama)» denir.

Yüksek K.N'lı hidrokarbonlar kraking işleminden geçirilerek düşük K.N'lı hidrokarbonlara dönüştürülür.

«Birinci atık»'dan kraking işlemiyle benzin elde edilebilir ki bu yolla elde edilen benzin oranı %40-60' çıkmaktadır.

Kraking İşlemi



Termal Kraking

Büyük hidrokarbonlar **yüksek sıcaklıklarda** (bazen de yüksek basınçlarda) parçalanıncaya kadar ısıtılırlar. Bu işlemle petrol atıkları damıtılabilir **sıvı ürünlere dönüştürülür**.

Bu işlemle oktan sayısı yüksek fakat depozit oluşturma eğilimi fazla olan olefin ürün fazla miktarda elde edilir.

Termal kraking'in iki farklı metodu vardır;

- **Viskozite-kırma (vis-breaking)**
- **Koklaştırma**

Viskozite-Kırma

- Bu işlemle ağır petrol atığı istenilen büyüklükteki moleküllere parçalanabilir. İşlem sırasında atık **kömürleştirilmeyecek (karbonlaştırılmayacak)** sıcaklığa kadar ısıtılır (**482oC-900oC**), soğutulur ve distilasyon kulesinde hızlı bir şekilde yakılır. Bu işlem, **ağır yağların viskozitesini düşürür ve katran üretimini sağlar.**
- Ürünün **standardı** sağlanması için **viskozite-kırma** işleminden önce atık madde içindeki **sediment** uzaklaştırılır.

Koklaştırma

Damıtılmayan petrol ürünlerinin (atıkların) düşük K.N'lı ürünlere ve **kok** ürününe dönüştürülmesi işlemidir. Distilasyon kulesindeki atıklar benzin ve naftaya dönüşene kadar ısıtılır ve işlem sonunda geride **saf karbon (kok)** kalır.

- ✓ Gecikmeli koklaştırma (yarı-sürekli sistem)
- ✓ Akışkan koklaştırma (sürekli sistem)
- ✓ Esnek koklaştırma (Akışkan koklaştırma modifiye edilmiş)

Viskozite-kırma ve koklaştırma işlemleri sonucunda **yüksek miktarda kükürt ve azot** içeriğine sahip benzin elde edilir.

Katalitik Kraking

Katalizör varlığında gerçekleştirilen termal kraking işlemine denir ve elde edilen ürün termal kraking'e göre daha kalitelidir. Kullanılan katalizör genellikle **zeolit, alüminyum hidrosilikat, boksit ve silis-alüminadan** oluşur. Eğer atık içerisinde safsızlıkların (kirleticilerin) miktarı fazla ise koklaştırma işlemi tercih edilir.

Çeşitleri;

- **Akışkan katalitik kraking;** Akışkan ifadesi katı haldeki katalizörün sıvı hale dönüştürülmesinden dolayı kullanılmaktadır.

Sıcak akışkan katalizör (>538 oC) ağır gaz yağını dizel ve benzine dönüştürür. Elde edilen ürün tekrar damıtıldıktan sonra kraking işlemine tabi tutulur. Bu şekilde elde edilen benzinin oktan sayısı termal krakingle elde edilenden daha yüksektir.

Hidrokraking

Bu işlem katalizör varlığında düşük sıcaklık, yüksek basınç ve hidrojen gaz ortamında gerçekleşir ve ağır yağ, benzin ve kerosene (gaz yağı, jet yakıtı) dönüştürülür.

Hidrokraking, katalitik krakinge dayanıklı hidrokarbonları parçalayabilir.

Diğer bir ifadeyle hidrokraking; N, O ve S elementlerini içeren petrol bileşenlerinden hidrojenli bileşiklerin ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$) çıkarılması için hidrojenli ortamda yapılan ısı ayrıştırma işlemidir.

Koklaştırma, hidrokraking ve katalitik kraking işlemlerinin ortak özelliği küçük moleküllü hidrokarbonlar oluşturmak ve böylece taşıtlar tarafından kullanılacak yakıt haline getirmektir.

Diğer işlem basamağı olan hidro-işlem (hidrotreating) ürün içindeki heteroatomları azaltmak için yapılır.

Hidro-işlem ve hidrokraking aynı anda meydana gelir ve bu iki işlem hidroproses (hidro-metot) işleminin alt işlemleridir.

Vakum Damıtması

Birinci atığa kraking uygulanmak istenmiyorsa, bu atık başka bir kulede damıtılır. Moleküllerin parçalanmaması için sıcaklığın 380 oC'nin altında kalması gerektiğinden kulede vakum meydana getirilerek hidrokarbonların kaynama noktaları düşürülür. Damıtma sonucunda fuel-oil elde edilir. Buharlaşmayan ağır hidrokarbonlar kule dibinde toplanır. Buna «ikinci atık» denir ve bitüm üretiminde kullanılır.

Birleştirme (Polimerizasyon)

Küçük hidrokarbonların polimerizasyon tepkimesiyle büyük hidrokarbonlara dönüşmesi işlemidir.

En önemli birleştirme işlemi «**katalitik reforming**» denilen **düşük mol kütleli bileşiklerin** (nafta, parafin), kimyasal madde yapımında ve benzin katkı maddesi olarak da kullanılan aromatik bileşiklere dönüştürüldüğü işlemdir. Bu proses için **plantin, platin-renyum** karışımı özel katalizörler kullanılır.

En önemli **yan ürünü** bundan sonraki hidrokraking işlemlerinde kullanılan **hidrojen gazıdır**.

Alkilasyon (Modifikasyon)

Damıtılmış petrol ürününden başka bir ürün elde etmek istendiğinde molekül yapıları **alkilasyon işlemiyle** düzenlenir. Basit hidrokarbonlardan bir tane hidrojen çekilmesiyle oluşan gruba **alkil**, alkil köklerinin diğer organik bileşiklere eklenmesine de **alkilasyon** denir.

Bu işlemle düşük K.N'lı, gaz halindeki küçük hidrokarbonlar (propilen, bütlen vb.) birleştirilerek benzine katkı olabilecek sıvı hidrokarbonlar oluşturulur. Katalizör olarak HF ve H₂SO₄ kullanılır. Alkilasyon, oktan sayısı yüksek olan benzinlerin üretilmesi için temel bir prosesdir.

Moleküllerin yeniden düzenlendiği işlemin bir diğer ismi de izomerizasyondur. İzomerizasyon, rafinerideki yüksek oktan sayılı ürünlerin miktarını arttıran bir işlemdir. Bunu düz zincirli parafinleri, dallanmış izomerlerine dönüştürerek yapar ve dallanmış izomerin oktan sayısı düz zincirli izomere göre daha fazladır.

Hidro-İşlem (Hidrotrating)

Katalizör ve hidrojen kullanılarak rafineri sonucu elde edilen ürünlerdeki kirletici maddeleri uzaklaştırmak için yapılan işlemdir.

Desülfürizasyon

Kükürdün uzaklaştırıldığı bu işlem, hidrotreating işleminin değiştirilmiş şeklidir. Bu işlemde ortamdaki fazla kükürt katalizörü etkisiz hale getirir.

Motor Yakıtlarında Aranılan Özellikler

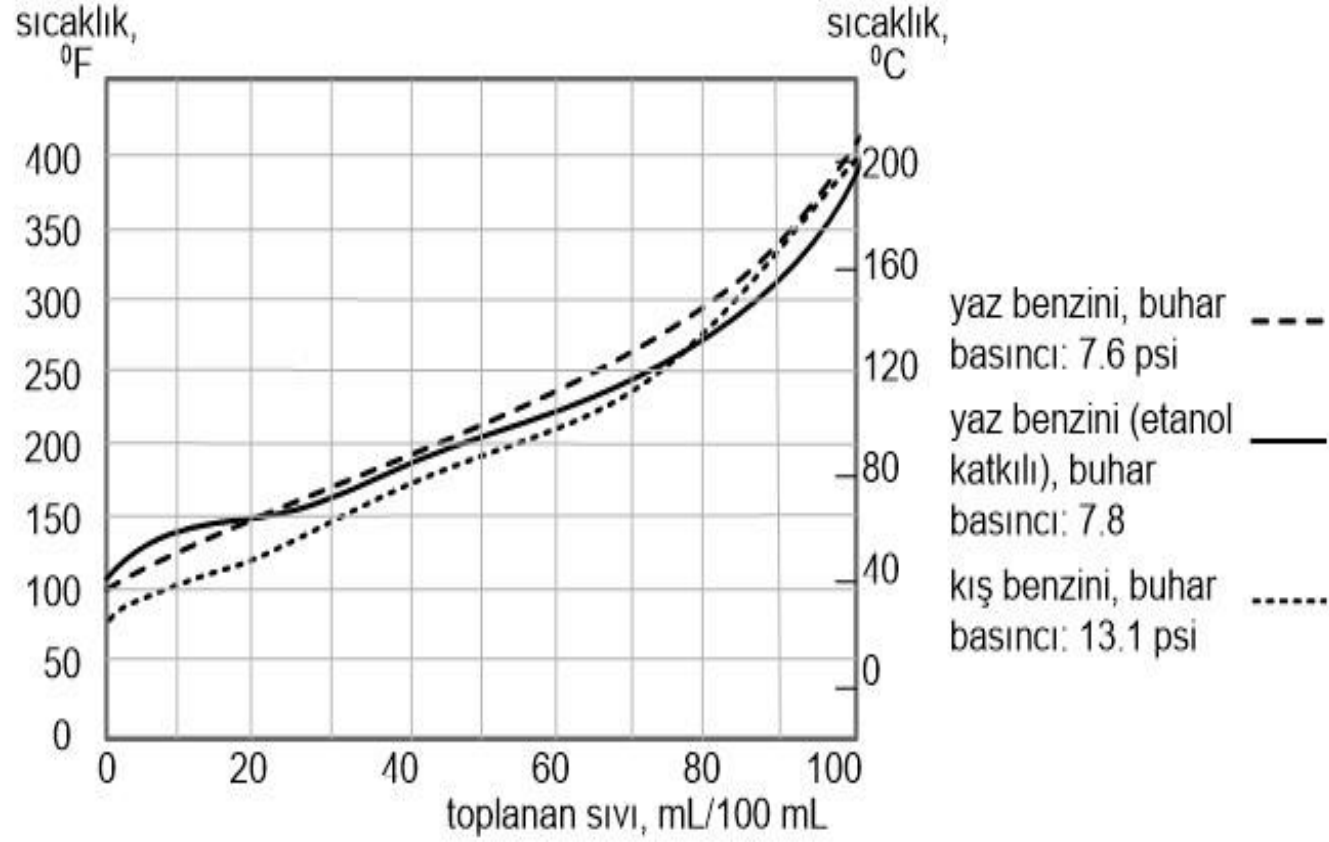
- Uçuculuk
- Vuruntu mukavemeti

Uçuculuk: Damıtma deneyi ile belirlenir. Her sıcaklıkta buharlaşan yakıt yüzdesi, sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir ve elde edilen eğriye damıtma eğrisi denir.

○ Benzin, farklı moleküllerin bir karışımı olduğundan her tür molekülün K.N'sı farklıdır ve bunun sonucu olarak benzinin damıtma eğrisi **yatay bir eğri değildir.**

○ **Yakıtın uçuculuğu;** motorun soğukta ilk çalışması, ısınma süresi, performansı ve ivmelenmesi gibi özelliklerinin yanında **karterdeki yağın incelmesine** de sebep olabilir.

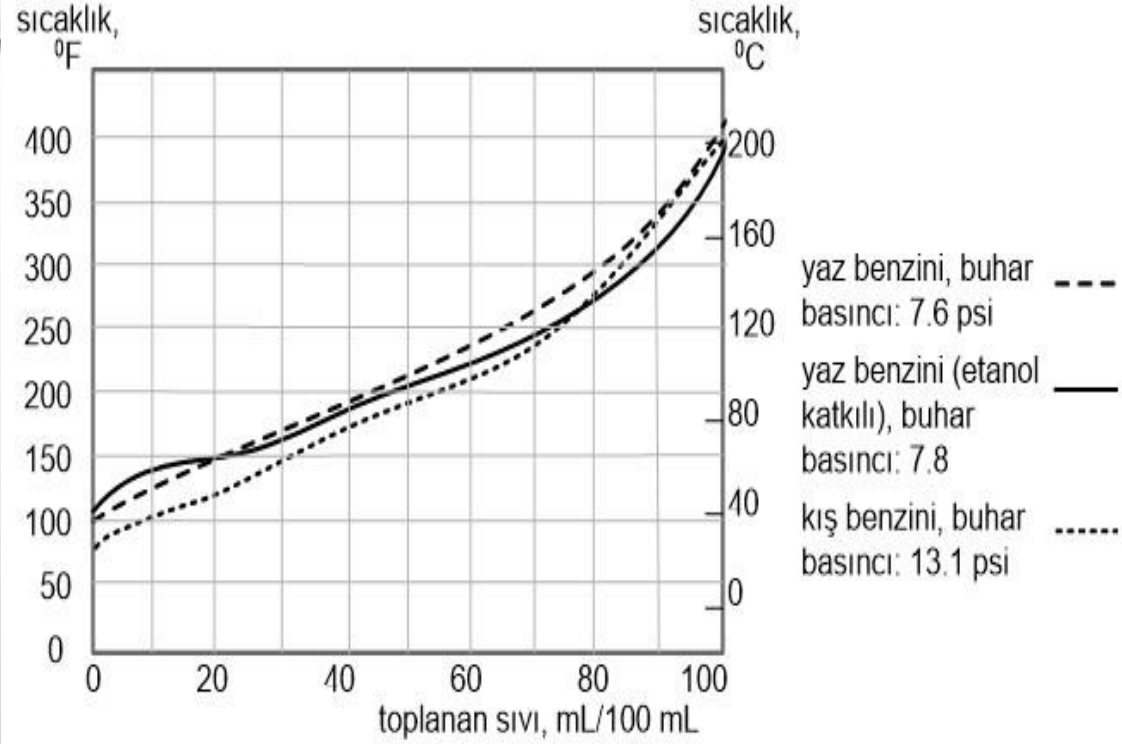
Benzin Damıtma Eğrisi



✓ Çünkü ısınma esnasında motor soğuktur ve silindire emilen yakıt tamamen buharlaşmamıştır.

✓ Yüksek uçuculuk, motorun soğukta yol alma kabiliyetini artırır ve karterdeki yağın incelmesini azaltır.

✓ Eğer benzin hava içerisinde homojen bir şekilde ve buharlaşmış olarak dağılmamışsa, motor düzgün çalışmaz.



❑ Sıvı olarak silindire giren yakıtın bir kısmı silindir cidarından kartere sızarak yağın incelmesine ve yağın viskozitesinin azalmasına neden olacaktır.

❑ Yakıtın, motorun ilk çalışma ve ısınma zamanı ile ilgili özellikleri damıtma eğrisinin %20-70 arasına düşen buharlaşma eğrileriyle değerlendirilir. Bu bölgeye ait sıcaklıklar ne kadar düşük olursa yakıt, ilk çalışma ve ısınma zamanı bakımından o kadar iyidir.

- Uçuculuğu yüksek yakıt, sıcak havalarda «buhar tıkaçı»na neden olur. Motorun yakıt sisteminde (yakıt pompası, karbüratör, enjektör) herhangi bir yerde fazla benzin buharının toplanmasıyla meydana gelir ve motora yeterli yakıt gelmesini engeller. Bu olaya «buhar tıkaçı» denir. Bunun sonucunda hava/yakıt oranı bozulur, yakıt miktarı azalacağından motorun gücü düşer.
- Yakıtın buhar tıkaçına yol açma özelliği, «Reid buhar basıncı» ile ölçülür. Buhar tıkaçı açısından iyi olarak nitelendirilen bir yakıtın Reid buhar basıncı 0.7-0.8 atm. aralığında olmalıdır.
- Uçuculuğu az olan yakıtlar ise silindirler arasında eşit olarak dağıtılamaz. Bu da verim düşmesine neden olur. Bu nedenle motorun düzenli çalışabilmesi için uçucu ve az uçucu özellikteki hidrokarbonlar tam kararında olmalıdır.

- Genel olarak **petrolün kalitesi**; spesifik gravitesi (özgül ağırlığı), kırılma indisi, oksidasyon kararlılığı, viskozitesi veya akma noktası gibi deneysel testlerle belirlenir.
- Ham petrolerin en önemli özellikleri **kaynama noktası dağılımı, yoğunluğu (API gravitesi) ve viskozitesidir**. Kaynama noktası dağılımı; kaynama profili ve damıtma verimi hakkında bilgi verir. Bu sayede ham petrolden elde edilecek yakıt ve atık miktarı tahmin edilebilir.
- Ayrıca petrolün **aromatik ve alifatik özelliğini** belirlemek için «**Anilin Noktası Testi**» yapılır.