

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PETROL RAFİNERİSİ KATALİTİK DÖNÜŞÜM ÜNİTESİNDE İŞLENEN
NAFTANIN KİNETİK MODELLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burcu KEÇECİLER
(506111028)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ

KASIM 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111028 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burcu KEÇECİLER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**PETROL RAFİNERİSİ KATALİTİK DÖNÜŞÜM ÜNİTESİNDE İŞLENEN NAFTANIN KİNETİK MODELLEMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Ekim 2014**
Savunma Tarihi : **21 Kasım 2014**

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Dursun Ali Şaşmaz'a, aileme ve İhsan Ömür Akdağ'a teşekkür ederim.

Ekim 2014

Burcu KEÇECİLER
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xxi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Literatür Araştırması	1
1.2.1. Reaksiyon kinetiği	1
1.2.1.1. Dehidrojenasyon reaksiyonları	2
1.2.1.2. Dehidrosiklasyon reaksiyonları	2
1.2.1.3. İzomerizasyon reaksiyonları	3
1.2.1.4. Hidrokraking reaksiyonları	3
1.2.2. Reaktör Modeli.....	4
1.2.3. Geliştirilmiş Oktan Modeli	5
2. REAKTÖR MODELİ	9
2.1. Kümeleme Yöntemi	9
2.2. Reaksiyon Kinetiği	10
2.3. Boru Tipi Reaktörde Kütle ve Enerji Denkliği	19
2.4. Oktan Tahmini Modeli	19
3. SİMÜLASYON.....	23
3.1. Değişken Operasyon Koşullarının Simülasyonu	23
3.2. Matlab ODE Çözücü	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Reaktör Model Parametreleri Tahmini	27
4.2. Reaktör Modeli Ürün Bileşimi ve Simülasyonu	27
4.2.1. Reaktör sıcaklıkları	27
4.2.2. Reaktörde gerçekleşen reaksiyonların dağılımları	29
4.2.3. Aromatik kümeleri	29
4.2.4. Naften kümeleri.....	29
4.2.5. Parafin kümeleri	35
4.2.6. Hafif hidrokarbon kümeleri.....	39
4.3. Oktan Modeli Tahmini	39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	44
EKLER.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

BR	: Boru Tipi Reaktör
BTX	: Benzen Toluen Ksilen
CCR	: Sürekli Katalizör Regenerasyon Ünitesi
EKK	: En Küçük Kareler Yöntemi
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
MTBE	: Metil Tersiyer Bütil Eter
ON	: Oktan Sayısı
PONA	: Parafin Olefin Naften Aromatik
RON	: Benzin Oktan Sayısı
ASTM	: Üretim Ekipman ve Testleri Amerikan Topluluğu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : CCR ünitesi reaktör bölümü giriş akımı bileşimi kümeleri... ..	11
Çizelge 2.2 : Dehidrojenasyon reaksiyonları.....	12
Çizelge 2.3 : İzomerizasyon reaksiyonları.....	12
Çizelge 2.4 : Dehidrosiklizasyon reaksiyonları	13
Çizelge 2.5 : Dehidrosiklizasyon reaksiyonları	13
Çizelge 2.6 : Kırılma reaksiyonları.....	14
Çizelge 2.7 : Denge sabiti hesaplaması sıcaklık değeri başkatsayıları.....	17
Çizelge 2.8 : β_i değerleri.....	20
Çizelge 2.9 : Bileşiklerin RON değerleri.....	21
Çizelge 3.1 : Bazı ODE fonksiyonların kullanımı.....	24
Çizelge 4.1 : Reaktör model parametreleri tahmini.....	26
Çizelge 4.2 : Birinci besleme akımı RON değerleri model-saha karşılaştırılması ...	40
Çizelge 4.3 : İkinci besleme akımı RON değerleri model-saha karşılaştırılması.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: Dehidrojenasyon reaksiyonları.....	2
Şekil 1.2	: Dehidrosiklasyon reaksiyonları.....	3
Şekil 1.3	: İzomerizasyon reaksiyonları.....	3
Şekil 1.4	: Hidrokraking reaksiyonları.....	4
Şekil 1.5	: Benzin oktan numarası ve saf bileşen oktan numarası ilişkisi	6
Şekil 1.6	: Farklı rafinerilerdeki naftenlerin oktan numaralarını gösteren grafik.....	7
Şekil 2.1	: CCR ünitesi	10
Şekil 4.1	: Birinci besleme akımı reaktör sıcaklıkları model-saha karşılaştırması..	28
Şekil 4.2	: İkinci besleme akımı reaktör sıcaklıkları model-saha karşılaştırması....	28
Şekil 4.3	: Birinci besleme akımı reaksiyon dağılımları	30
Şekil 4.4	: İkinci besleme akımı reaksiyon dağılımları	31
Şekil 4.5	: Birinci besleme akımı aromatik kümeleri model-saha karşılaştırılması..	32
Şekil 4.6	: İkinci besleme akımı aromatik kümeleri model-saha karşılaştırılması..	32
Şekil 4.7	: Birinci besleme akımı naften kümeleri model-saha karşılaştırılması	33
Şekil 4.8	: İkinci besleme akımı naften kümeleri model-saha karşılaştırılması	34
Şekil 4.9	: Birinci besleme akımı parafin kümeleri model-saha karşılaştırılması ...	35
Şekil 4.10	: İkinci besleme akımı parafin kümeleri model-saha karşılaştırılması.....	35
Şekil 4.11	: Birinci besleme akımı hafif hidrokarbon kümeleri model-saha karşılaştırılması	36
Şekil 4.12	: İkinci besleme akımı hafif hidrokarbon kümeleri model saha karşılaştırılması	37
Şekil 4.13	: Birinci besleme akımı hidrojen kümesi model-saha karşılaştırılması....	38
Şekil 4.14	: İkinci besleme akımı hidrojen kümesi model-saha karşılaştırılması.....	38

PETROL RAFİNERİSİ KATALİTİK DÖNÜŞÜM ÜNİTESİNDE İŞLENEN NAFTANIN KİNETİK MODELLEMESİ

ÖZET

Petrol rafinerilerinde atmosferik distilasyon sonucu elde edilen ve benzinin hammaddesini oluşturan naftanın yapısında parafin ve naften gibi düşük oktanlı hidrokarbonlar bulunmaktadır. Hidrojen ile muamele görmüş nafta şarjı, aralarında fırınların bulunduğu dört adet dönüştürücü reaktöründen oluşan sürekli katalizör rejenerasyon (CCR) ünitesinin reaktör kısmına gönderilmekte ve burada dönüştürücü katalizörü üzerinde yüksek sıcaklık ve çok düşük basınçta, yüksek oktanlı izoparafin ve ağırlıklı olarak aromatik moleküllere dönüştürülmektedir. CCR ünitesi reaktör kısmında katalitik dönüştürücü reaksiyonları hareketli katalizör yataklar içerisinde meydana gelmekte ve dehidrojenasyon, izomerizasyon, dehidrosiklizasyon, dehidroalkilasyon, hidrojenle kırılma reaksiyonları sonucu üretilen ve reformat adını alan yüksek oktanlı benzinin yanı sıra hidrojen zengin gaz ve az miktarda sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) elde edilmektedir.

Benzin oktan sayısının (RON) arttırıldığı CCR ünitesinin üretim kapasitesi, benzin talebine göre değişiklik göstermektedir. Günlük operasyon koşullarında bu parametrelerin devamlı değişmesi RON değerinin de değişmesine neden olmaktadır. Bu değişiklik, son ürün olan benzinin RON değerini etkilemekte, kontrol edilemeyen zararlar meydana gelmektedir. Bu çalışma ile CCR ünitesi reaktör kısmındaki kinetik modelleme ile dördüncü dönüştürücü reaktöründen çıkan ürün bileşiminin öngörülmesi ve pratik bir şekilde oktan sayısının belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca oktan arttırıcı katkı maddesi olan metil tersiyer bütıl eterin (MTBE) karışım içerisindeki oranlarının azaltılması, böylece hem üretim maliyetlerinin düşürülmesi, hem de kimyasal madde kullanımının azaltılması ile çevreye verilen zararın en aza indirgenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışması ile geliştirilen yöntem, CCR ünitesi reaktör kısmına giren nafta şarjı bileşiminin kümeleme yöntemi ile tanımlanması, reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması, reaksiyonların ısı kapasitelerinin hesaplanması, reaksiyon ısılarının hesaplanması, reaksiyon ısıları kullanılarak nafta dönüştürücü reaksiyonlarına ait denge sabitlerinin hesaplanması, hız sabitlerinin ve denge sabitlerinin kullanılması ile nafta dönüştürücü reaksiyonlarına ait reaksiyon hızlarının belirlenmesi, reaksiyon hızları kullanılarak boru tipi reaktör (BR) modeline göre kütle ve enerji eşitliklerinin Matlab ile çözülmesiyle CCR ünitesi reaktör kısmındaki dördüncü dönüştürücü reaktöründen çıkan ağırlıkça ürün kompozisyonunun belirlenmesi, saha verilerini modelde kullanırken ‘En Küçük Kareler Yöntemi’ (EKK) ile uygulanması, model parametreleri tahmini yapılması, dördüncü dönüştürücü reaktöründen çıkan ürün kompozisyonunun hacminin hesaplanması, hesaplanan ürün kompozisyonunun hacmi, tanımlanan parafin, izoparafin, naften ve aromatik (PONA) kümelerinin saf bileşen oktan sayıları ve bu kümelerin nafta şarjındaki oktan sayısına etki katsayıları kullanılarak CCR ünitesi reaktör kısmındaki dördüncü dönüştürücü reaktöründen çıkan benzin oktan sayısının belirlenmesi adımlarını içermektedir.

KINETIC MODEL FOR CATALYTIC REFORMING OF NAPHTHA IN THE OIL REFINERY

SUMMARY

The raw material gas in forming the structure of naphtha has low-octane hydrocarbons such as paraffin, naphthene and is obtained by atmospheric distillation in the oil refinery. Naphtha feed is flowing with in the excess hydrogen to transforming to high-octane hydrocarbons such as isoparaffins, aromatics in reactor section of continuous catalyst regeneration unit (CCR). A petroleum refinery includes many unit operations and unit processes. The latest and most modern type of catalytic reformers are called continuous catalyst regeneration (CCR) reformers. Such units are characterized by continuous in-situ regeneration of part of the catalyst in a special regenerator, and by continuous addition of the regenerated catalyst to the operating reactors..

Many of the earliest catalytic reforming units were non-regenerative in that they did not perform in situ catalyst regeneration. Instead, when needed, the aged catalyst was replaced by fresh catalyst and the aged catalyst was shipped to catalyst manufacturers to be either regenerated or to recover the platinum content of the aged catalyst. Very few, if any, catalytic reformers currently in operation are non-regenerative

The first unit operation in a refinery is the continuous distillation of the petroleum crude oil being refined. The overhead liquid distillate is called naphtha and will become a major component of the refinery's gasoline (petrol) product after it is further processed through a catalytic hydrodesulfurizer to remove sulfur-containing hydrocarbons and a catalytic reformer to reform its hydrocarbon molecules into more complex molecules with a higher octane rating value. The naphtha is a mixture of very many different hydrocarbon compounds. It has an initial boiling point of about 35 °C and a final boiling point of about 200 °C, and it contains paraffin, naphthene (cyclic paraffins) and aromatic hydrocarbons ranging from those containing 4 carbon atoms to those containing about 10 or 11 carbon atoms. The naphtha from the crude oil distillation is often further distilled to produce a "light" naphtha containing most but not all of the hydrocarbons with 6 or fewer carbon atoms and a "heavy" naphtha containing most, but not all, of the hydrocarbons with more than 6 carbon atoms. The heavy naphtha has an initial boiling point of about 140 to 150 °C and a final boiling point of about 190 to 205 °C. The naphthas derived from the distillation of crude oils are referred to as "straight-run" naphthas.

It is the straight-run heavy naphtha that is usually processed in a catalytic reformer because the light naphtha has molecules with 6 or fewer carbon atoms which, when reformed, tend to crack into butane and lower molecular weight hydrocarbons which are not useful as high-octane gasoline blending components. Also, the molecules with 6 carbon atoms tend to form aromatics which is

undesirable because governmental environmental regulations in a number of countries limit the amount of aromatics, most particularly benzene, that gasoline may contain.

Catalytic reforming reactions occur on moving-bed reactors with low pressure and high temperature in CCR unit. Catalytic reforming is a chemical process used to convert petroleum refinery naphthas distilled from crude oil (typically having low octane ratings) into high-octane liquid products called reformates, which are premium blending stocks for high-octane gasoline. The process converts low-octane linear hydrocarbons (paraffins) into branched alkanes (isoparaffins) and cyclic naphthenes, which are then partially dehydrogenated to produce high-octane aromatic hydrocarbons. These reforming reactions are dehydrogenation, isomerization, dehydroxylation, dehydroalkylation and hydrocracking. There are many chemical reactions that occur in the catalytic reforming process, all of which occur in the presence of a catalyst and a high partial pressure of hydrogen. Depending upon the type or version of catalytic reforming used as well as the desired reaction severity, the reaction conditions range from temperatures of about 495 to 525 °C and from pressures of about 5 to 45 atm. The dehydrogenation also produces significant amounts of by product hydrogen gas, which is fed into other refinery processes such as hydrocracking. The dehydrogenation of naphthenes to convert them into aromatics as exemplified in the conversion methylcyclohexane (a naphthene) to toluene (an aromatic). A side reaction is hydrogenolysis, which produces light hydrocarbons of lower value, such as methane, ethane, propane and butanes. In addition to a gasoline blending stock, reformate is the main source of aromatic bulk chemicals such as benzene, toluene, xylene and ethylbenzene which have diverse uses, most importantly as raw materials for conversion into plastics. The dehydrogenation and aromatization of paraffins to aromatics (commonly called dehydrocyclization) as exemplified in the conversion of normal heptane to toluene. However, the benzene content of reformate makes it carcinogenic, which has led to governmental regulations effectively requiring further processing to reduce its benzene content. The isomerization of normal paraffins to isoparaffins as exemplified in the conversion of normal octane to 2,5-Dimethylhexane (an isoparaffin). The hydrocracking of paraffins into smaller molecules as exemplified by the cracking of normal heptane into isopentane and ethane. The hydrocracking of paraffins is the only one of the above four major reforming reactions that consumes hydrogen. The isomerization of normal paraffins does not consume or produce hydrogen. However, both the dehydrogenation of naphthenes and the dehydrocyclization of paraffins produce hydrogen. The overall net production of hydrogen in the catalytic reforming of petroleum naphthas of hydrogen gas (at 0 °C and 1 atm) so excess meter of liquid naphtha feedstock. The hydrogen is also necessary in order to hydrogenolyze any polymers that form on the catalyst.

Furthermore, increased gasoline octane number (RON) has been produced in CCR so that CCR unit production capacity is affected by gasoline demand varies. Daily changeable operating conditions affect on RON, means occurring undesirable give-away. The success of this project is to obtain the composition of the 4th reactor exit and is able to predict the RON. Furthermore, it is possible to prevent RON give-away.

In this work, lump model is used to define naphtha reforming reactions and also, plug flow reactor (PFR) model is used for mass and energy balances. Moreover, at least square method is used for tuning. Finally, it is able to predict the model parameters and 4th reactor exit composition. Also, gasolin octane number (RON) can be determined. All conclusions are suitable for real process variable so the simulation is very successful.

1. GİRİŞ

Tez çalışması, Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. şirketinin Kırıkkale Rafinerisi'nde yer alan sürekli katalizör rejenerasyon ünitesinin (CCR) reaktörlerinde gerçekleşen kinetik reaksiyonların modellenmesi ve bu sayede benzin oktan sayısı (RON) tahmini yapılabilmesi için geliştirilen bir yöntem ile ilgilidir.

1.1 Tezin Amacı

Rafinerilerin başlıca ürünlerinden olan benzin; benzen giderme, izomerizasyon ve CCR ünitelerinde farklı oktanlarda üretilen naftanın ve metil tersiyer bütıl eter (MTBE) katkısının istenilen özelliklerini sağlayacak şekilde karıştırılması ile üretilir. Benzin oktanının arttırıldığı CCR ünitesi üretim kapasitesi, piyasada istenen benzin RON sayısına göre değişiklik göstermektedir. Benzin talebinin sık değişmesi nedeniyle, ünite operasyon şartları da değişkenlik göstermektedir. Bu çalışma ile, CCR katalitik reaksiyonları modellenerek; üretilen benzinin oktanını öngörebilecektir. Bu sayede ürün oktan sayısı tahmin edilebilecek, oktan sayısı tahminlerine göre benzin paçal oranları, arz-talep dengesine göre ayarlanabilecek ve kullanılan MTBE'nin oranı azaltılarak maliyet düşüşü sağlanacaktır.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Reaksiyon kinetiği

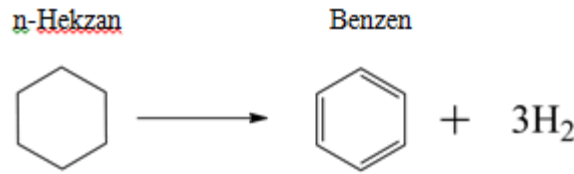
Nafta, ham petrolün 80-180°C'deki kaynama aralığında rafine edilen bir üründür. CCR ünitesi, petrokimya proseslerinin temel ürünlerinden olan benzin karışımları ve benzen, toluen, ksilen (BTX) için yüksek oktanlı reformat üretir [1,2].

CCR ünitesi, rafineri içerisinde üretilen ağır naftadaki organik molekülleri oktanı yüksek olan molekül yapılarına dönüştürerek benzin oktanının yükseltilmesini sağlamaktadır. Oktan yükseltme prosesinin amacı yüksek oktanlı reformat üretimidir. Reformat benzinin ana bileşenidir. Ünitenin en önemli bölümü olan reaktörlerde gerçekleşen katalizör bazlı bu reaksiyonlar ise dehidrojenasyon, dehidrosiklasyon,

izomerizasyon, hidrokraking, dehidroalkilasyondur. Dönüşüm reaksiyonları hareketli katalizör yataklar içerisinde meydana gelir.

1.2.1.1 Dehidrojenasyon reaksiyonları

Dehidrojenasyon reaksiyonları hızlı, ısıtılan, tersinir özelliktedir [3]. Naftenlerin aromatlara, parafinlerinde olefinlere dönüşümü dehidrojenasyon reaksiyonları ile gerçekleşir [4]. Naftenler ve parafinlerin dehidrojenasyon reaksiyonları çok hızlıdır. Denge derişimlerine çok hızlı ulaşırlar. Ayrıca, ürün dağılımı reaksiyon denge sabitine bağlıdır [5]. Naftenlerin molekül ağırlığı arttıkça sıcaklığın reaksiyon denge sabiti üzerindeki etkisi azalır [6]. Sıcaklığın parafinlerin dehidrojenasyon reaksiyonları üzerindeki etkisi, naftenlerin dehidrojenasyon reaksiyonlarındaki etkisinden daha düşüktür [7]. Hidrojen derişimi hem aromatiklerin hem de olefinlerin oluşumunda etkili olsa da, aromatiklerin oluşumundaki etkisinin daha fazla olduğu söylenebilir [6,7]. CCR hızı katalizörü üniteye dolaştıran gazın akış hızı ile kontrol edilir [8]. Dehidrojenasyon reaksiyonu oluşumu görülmektedir (Şek.1.1). Yapılan literatür araştırmalarına göre hidrojen derişimi ve sıcaklık değerleri dehidrojenasyon reaksiyonları için dikkat edilmesi gereken proses değişkenleridir.



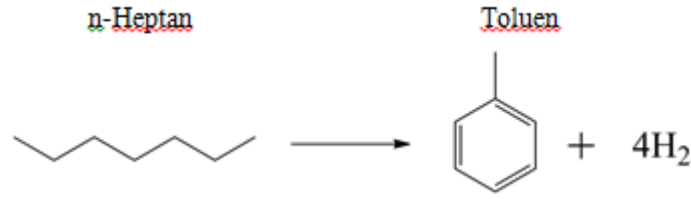
Şekil 1.1 : Dehidrojenasyon reaksiyonu.

1.2.1.2 Dehidrosiklasyon reaksiyonları

Dehidrosiklasyon reaksiyonları tersinir, yavaş ve ısıtılan reaksiyonlardır [3]. Ara kademedeki düşük derişimdeki olefinlerin, dengedeki dehidrosiklasyon reaksiyonlarındaki reaksiyon hızlarını azalttığı gözlemlenmiştir [4]. Sıcaklık ve hidrojen derişimi dehidrosiklasyon reaksiyonlarını etkileyen önemli proses değişkenleridir [5].

Araştırmalara göre CCR ünitesinde oktan sayısını en fazla yükselten dehidrosiklasyon reaksiyonlarıdır çünkü moleküllerin yapı olarak halkalaşmasını sağlar, aromatik yapı oluşturarak oktan sayısını artırır. Bu sebeple proseste gerçekleşmesi istenen bir reaksiyon çeşididir.

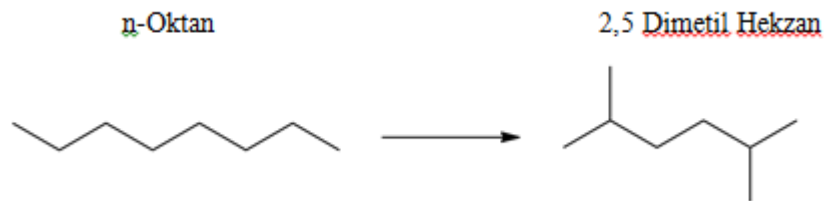
Dehidrosiklasyon reaksiyonu oluşumu Şekil 1.2’de görülmektedir.



Şekil 1.2 : Dehidrosiklasyon reaksiyonları.

1.2.1.3 İzomerizasyon reaksiyonları

İzomerizasyon reaksiyonları tersinir, hızlı ve ısıveren reaksiyonlardır. Naftenler ve parafinler de izomerizasyon reaksiyonlarına uğrarlar [3]. Bu reaksiyonlar hızlı olduğu gibi yüksek sıcaklık ve denge derişimine bağılı olarak daha hızlı gerçekleşebilen reaksiyonlardır [3,9]. İzoparafinlerin oktan sayısı daha yüksek olduğu için, normal parafinlere göre daha çok istenen ürünlerdir. Normal parafin ile izoparafin sistemlerinde sıcaklık yükselmesi gerçekleştiğinde denge derişimleri normal parafin oluşturma eğilimindedir ve bunun sonucunda da yüksek sıcaklıklarda daha az izoparafin oluşur [6]. Denge derişimindeki izomerizasyon ürün dağılımı hidrojen kısmi basıncından etkilenmez [3]. Sıcaklığın artmasıyla parafin oluşumunun arttığı yapılan araştırmalarda görülmektedir. Bu nedenle sıcaklık izomerizasyon reaksiyonlarının tek proses değişkenidir ve rafineri prosesi için sıcaklık, kritik parametrelerden biri olarak düşünülebilir.

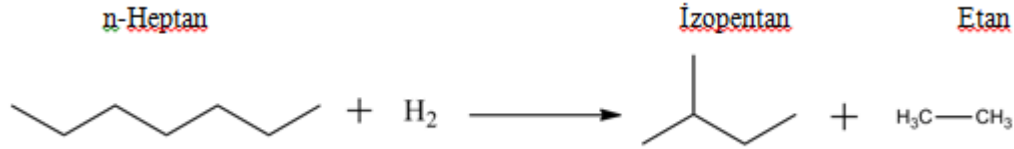


Şekil 1.3 : İzomerizasyon reaksiyonları.

1.2.1.4 Hidrokraking reaksiyonları

Hidrokraking reaksiyonları hidrojen ile kırılma reaksiyonlarıdır ve tersinmez, yavaş, ısıveren, oluşması istenmeyen reaksiyonlardır (Şek. 1.4). Bu istenmeyen reaksiyonlar hidrojen tüketim miktarı ve hafif moleküllerin verimi ile karakterize edilir. Karbon sayılarının artmasıyla beraber parafinlerin, düşük molekül ağırlıklı parafinlere dönüşmesi artar [3]. Hidrokraking, C₃ ve C₄ parafinlerin karbon iyon mekanizmasına

dönüşmesi ile karakterize edilir. Hidrokraking katalizörlerin asit kısmında gerçekleşir [10]. Hidrojenoliz ise metal kırılması reaksiyonlarıdır, C_1 ve C_2 parafinlerinin hidrokraking reaksiyonlarına benzemektedir [11]. Bu reaksiyonlar da tersinmezdir ve yüksek sıcaklıklarda hidrojen konsantrasyonu artar [3,7]. Rafinerilerde hidrokraking sonucu elde edilen fazla hidrojen miktarı başka proseslerde kullanılmak üzere toplanır, bu sebeple oluşması olumsuz karşılanmayan reaksiyonlardır.



Şekil 1.4 : Hidrokraking reaksiyonları.

1.2.2 Reaktör Modeli

Naftanın katalitik dönüşümü, yüksek oktanlı benzin üretimi ve aromatik hidrokarbonların üretimi için en önemli süreçlerden biridir. Reformat üretiminde matematiksel modelleme, optimizasyon ve işletme parametrelerinden oktan sayısı tahmini, reaktör çıkış sıcaklığı, verim hesabı için kullanılabilir [12]. Nafta bileşenleri, PONA (Parafin, Olefin, Nafta, Aromatik) ‘sözde (pseudo) bileşenleri’ olarak tanımlanır ve yapısında beş veya daha fazla sayıda karbona sahiptir [8].

CCR prosesinin simülasyonunun başarılı olarak yapılabilmesi için reaksiyon kinetiklerinin iyi tanımlanabilmesi gereklidir [13]. Kümeleme modeli genellikle katalizör kinetik reaksiyonları için kullanılır. Kümeleme modeli gerçek bileşenlerin kinetik ifadeleri yerine ‘sözde (pseudo) bileşenlerin’ kullanılmasıyla uygulanır. Kümeleme modelinde oluşturulan kümelerin, hammadde bileşenlerinin reaksiyon hız katsayılarını yönlendirmeleri büyük bir dezavantajdır. Bu dezavantajın yanı sıra kümeleme modeli, proses değişkenleri ve reaksiyon hızları arasındaki ilişkiyi tam olarak ifade edebilmemizi sağladığından dolayı ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kullanımı kolay ve geliştirilebilir bir modeldir [12].

Reaksiyonların karmaşıklığından ötürü CCR ünitesi reaktör modelinde moleküler modelleme yerine ‘kümeleme modeli’ yönteminin kullanılması gerekmektedir. Kümeleme modelinde oluşturulan kümeler, reaktör üzerinde gerçekleştirilecek kütle ve enerji denklilikleri ile birlikte gerçekleştirilecek olup ünite modeli bu sayede ürün

oktan sayısını tahmin etme yetisine sahip olacaktır. Ayrıca reaktör sıcaklıkları ve ürün kompozisyonu da elde edilmektedir.

Literatürde kümeleme modeli pek çok reaktör çeşidine uygulanabilmektedir. Bunlardan birkaçı akışkan yataklı katalitik dönüştürücü reaktörü, tank tipi reaktör veya sabit yataklı reaktördür.

Genel olarak reaktör operasyon koşullarına göre, reaktör çapının katalizör çapından fazlasıyla büyük olması nedeniyle yarıçap ve x yönünde dispersiyon kuvvetlerinin ihmal edildiği çalışmalar mevcuttur. Ayrıca hesaplamaların en doğru şekilde yapılabilmesi için gerekli proses verilerini sahadan elde etmek gereklidir.

Reaksiyon hızları kullanılarak boru tipi reaktör modeline göre kütle ve enerji denklemleri aşağıdadır [14].

$$\frac{dF}{dW} = r \quad (1.1)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\sum r \Delta H_{Rx}}{\sum FC_p} \quad (1.2)$$

Burada reaksiyon hızı r , nafta şarjının molar akış hızı F , katalizör kütlesi W , hesaplanan reaksiyon ısıları ΔH_{Rx} , hesaplanan ısı kapasiteleri C_p , reaksiyon sıcaklığı T ile gösterilmektedir.

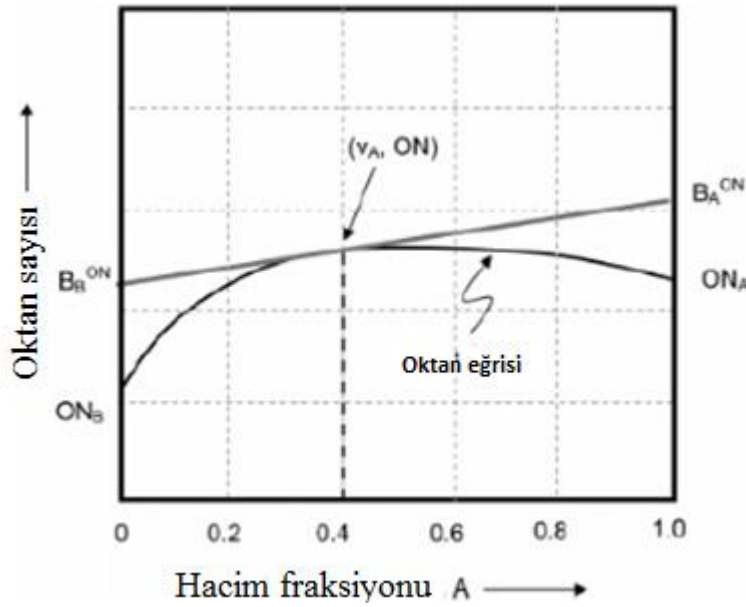
1.2.3 Geliştirilmiş Oktan Modeli

Oktan sayısı, benzinin yakıt olarak kullanılmasını sağlayan en önemli özelliklerinden biridir ve vuruntu sayısına göre ölçülür. İçten yanmalı motorlar için standart koşullarda uygulanan yakıt test metodu ASTM'de (Üretim Ekipman ve Testleri için oluşturulan Amerikan topluluğu), yedi karbon sayısına sahip naften ve izomerlerinden oluşan paçalda, izomerlerinin hacimce fraksiyonu bize oktan sayısını verir. ASTM'de iki çeşit oktan sayısı tanımlanır. Bunlar, Araştırma oktan sayısı ve Motor oktan sayısıdır. Her iki metotta aynı motor kullanılır ama uygulanan operasyon koşulları farklıdır. Araştırma oktan sayısında motor 600 rpm de çalışır ve yakıt/hava karışımı 60F'dır. Motor oktan sayısında ise motor 900 rpm de çalışır ve yakıt/hava karışımı 300F'dır. Her benzin çeşidi proses akımında ne olduğuna bakılmaksızın pek çok hidrokarbon molekülünün karışımından oluşur ve her bir

hidrokarbon molekülü oktan numarasının artmasına katkıda bulunur. Şekil 1.5'te oktan numarasını kısaca ON ve benzindeki her bir i molekülü için saf bileşen oktan numarası ise ON_i ile ifade edilir. Çünkü i molekülleri her zaman benzindeki saf bileşen oktan numarasına katkı sağlamaz. Her bir molekülün paçaldaki yakıt oktan numarasına katkısı B_i^{ON} ile ifade edilir. Molekülün paçaldaki değeri tüm yakıt bileşimlerine bağlıdır. B_i^{ON} ile ON_i arasındaki fark görülmektedir [16].

Yakıtta bulunan tüm farklı moleküllerin benzin paçalına katkı sağladığı gibi, ON'da doğrusal hacimsel katkı sağlayan bir karışımdır. Bu sebeple v_i , i moleküllerinin hacim fraksiyonudur [16].

$$ON = \sum_i v_i B_i^{ON} \quad (1.3)$$

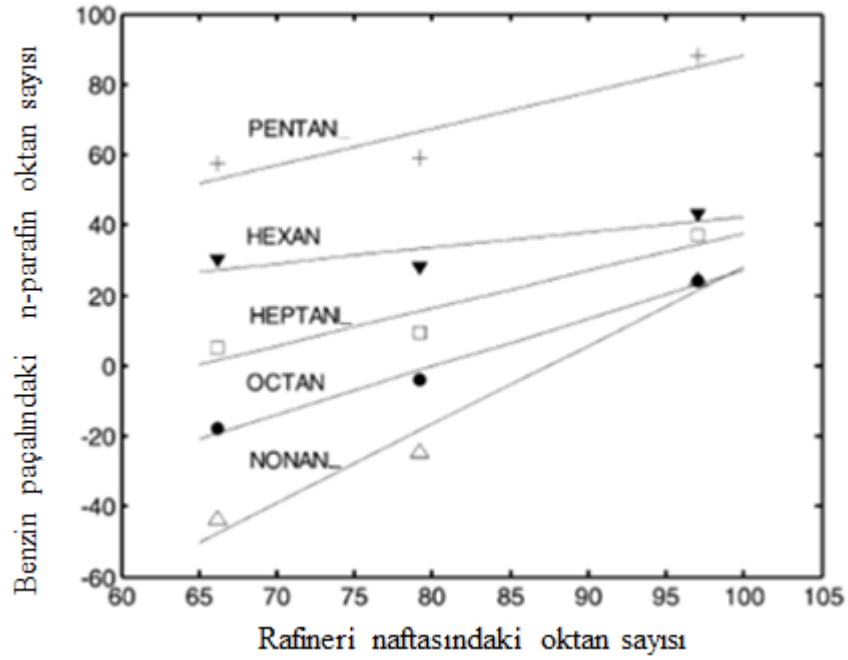


Şekil 1.5: Benzin oktan numarası ile saf bileşen oktan numarası ilişkisi [15].

Yakıttaki veya paçaldaki ON ile, i moleküllerinin paçaldaki değeri hemen hemen doğrusallık göstererek çeşitlilik oluşturur [17,18]. Farklı üç rafinerideki hacimsel olarak karışmış nafta karışımlarındaki ON'ların, çeşitli n-parafinlerin paçaldaki karışım değerlerine karşı grafiğini göstermektedir (Şek.1.5). Ayrıca, nafta karışımların ON değeri arttıkça paçaldaki n-parafin değerleri de buna bağlı olarak doğrusal şekilde artmaktadır [18]. Bu durumun benzeri şekil 1.6'da yer alan çalışmada görülmektedir. Paçaldaki i molekülünün değeri yaklaşık olarak benzindeki ON'nın doğrusal bir fonksiyonu olabilir.

$$B_i^{ON} = a_i^{(0)} + a_i^{(1)}(ON) \quad (1.4)$$

Denklem 1.4'te herhangi bir kısmi molar özellikteki denklemle benzerdir. B_i^{ON} , iki tane parametreye bağlıdır. Bunlar, eğim $a_i^{(1)}$ ve kesme noktası $a_i^{(0)}$ 'dır. Yakıttaki her bir molekülün ON'sinin paçaladaki değeri doğrusal olarak değişmesine rağmen, yakıt bileşimi ile ON arasında doğrusal bir ilişki olduğu anlamına gelmez [16].



Şekil 1.6 : Farklı rafinerilerdeki naftenlerin oktan numaralarını gösteren grafik [15].

Çok bileşenli etkileşimlerin yansıtıldığı ve her bir molekülün iki parametre içerdiği görülmektedir (Denk. 1.4). Benzin yakıtı saf bir bileşen olduğunda, özel durum diye düşünülerek bu parametrelerden bir tanesini ortadan kaldırmak mümkündür. Eğer benzin saf tolüen ise, benzinin ON numarası, tolüenin saf bileşen ON'si ile aynıdır. Bu durum karışımdaki değerinde de aynıdır.

Bu sınır koşulları uygulandığında aşağıdaki denklemler elde edilir [16];

$$ON_i = a_i^{(0)} + a_i^{(1)}(ON_i) \rightarrow (1 - a_i^{(1)})ON_i \quad (1.5)$$

Eğer ki $\beta_i = 1 - a_i^{(1)}$, yeniden yazılarak:

$$a_i^{(0)} = \beta_i ON_i \quad (1.6)$$

Tüm denklemler küme modeline uygun olarak düzenlendiğinde Denklem 1.7 elde edilir ve bu tez çalışmasında uygulanır.

Son durumda;

$$ON = \frac{\sum_i v_i \beta_i ON_i}{\sum_i v_i \beta_i} = \frac{\sum_{kümeler} v_i \beta_i ON_i}{\sum_{kümeler} v_i \beta_i} \quad (1.7)$$

oktan tahmin denklemi elde edilir ve denklemdeki toplam sembolü i, tüm yakıttaki molekülleri içerir. Tipik bir benzinde çok fazla sayıda farklı molekül çeşitleri vardır bu sebeple bazı molekül kümeleri için pratik modeller kurmamız gerekmektedir. Örneğin; tek molekül çeşidi n-heptan ya da C₁₀ aromatikleri gibi benzer molekül grupları olabilir.

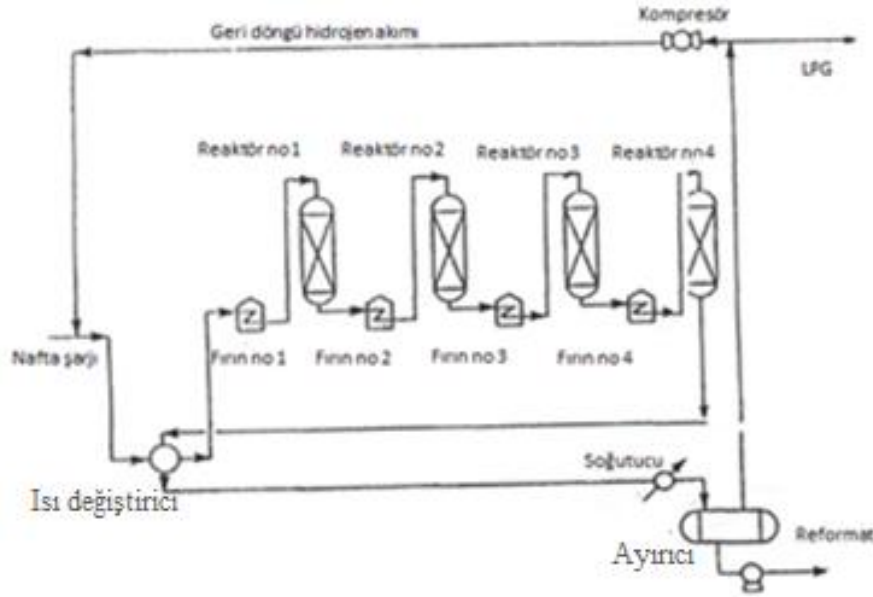
2. REAKTÖR MODELİ

Rafinerilerin başlıca ürünlerinden olan benzin; benzen giderme, izomerizasyon ve sürekli katalizör rejenerasyon (CCR) ünitelerinde farklı oktanlarda üretilen naftanın ve metil tersiyer bütül eter katkısının istenilen özelliklerini sağlayacak şekilde karıştırılması ile üretilir. CCR ünitesi rafineri içerisinde üretilen ağır naftadaki organik molekülleri, oktanı yüksek olan molekül yapılarına dönüştürerek benzin oktanının yükseltilmesini amaçlamaktadır. Benzin oktan sayısının artırıldığı katalitik dönüşüm prosesi, aralarında fırınların bulunduğu 4 adet dönüşüm reaktöründen oluşan CCR ünitesi reaktör kısmında yüksek sıcaklık ve çok düşük basınçta, katalizörler üzerinde gerçekleşmektedir. Ağır naftadaki oktan artışı sağlayacak katalitik dönüşüm reaksiyonları hareketli katalizör yataklar içerisinde meydana gelmekte ve son reaktörden çekilen katalizör rejenere edilerek tekrar birinci reaktöre verilmektedir (Şek. 2.1). Hidrojen ile muamele görmüş nafta şarjı, CCR ünitesine girmektedir. CCR ünitesi reaktör kısmında, dehidrojenasyon, yüksek oktanlı izomer oluşumu sağlayan izomerizasyon reaksiyonları, dehidrosiklasyon, aromatik oluşumu sağlayan dehidroalkilasyon reaksiyonları ve hidrojenle kırılma reaksiyonları sonucu üretilen ve reformat adını alan yüksek oktanlı benzinin yanı sıra hidrojen zengin gaz ve az miktarda LPG elde edilmektedir. Şekil 2.1’de CCR ünitesi gösterilmektedir. Bu çalışma ile dördüncü dönüşüm reaktöründen çıkan ürün bileşiminin öngörülmesi sağlanmıştır. Ayrıca benzin oktan sayısının belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmiştir.

2.1 Kümeleme Yöntemi

Çalışmanın ilk bölümünde yer alan ayrıntılı literatür araştırmasının ışığında ürün bileşimi ve ürün oktan sayısı öngörü modellerinin geliştirilmesi için, öncelikle CCR reaktörlerinde gerçekleşen reaksiyonların, operasyon koşullarına göre reaksiyon hızlarının belirlenmesi gerektiği öngörülmüştür. Reaksiyonların karmaşıklığından ötürü reaksiyon kinetiklerinin modellenmesinde ‘Küme Modeli’ kullanılmıştır. CCR ünitesi şarj bileşimi, Kümeleme Yöntemi ile tanımlanmaktadır. Kümeleme Yöntemi,

şarjın yapısındaki aromatik, naftenik, parafinik ve izoparafinik yapıları karakterize etmektedir. Kümeleme Modeli gerçek bileşenlerin kinetik ifadeleri yerine ‘sözde (pseudo) bileşenlerin’ kullanılmasıyla uygulanır [12].



Şekil 2.1 : CCR ünitesi [19].

Nafta bileşenleri olan PONA; parafin, olefin, nafta ve aromatik sözde bileşenleri olarak tanımlanır ve yapısında beş veya daha fazla sayıda karbona sahiptir [8]. Bu hidrokarbonlar kümeleme yöntemi ile karbon sayılarına göre gruplandırılmaktadır. Kümeleme modeli, proses değişkenleri ve reaksiyon hızları arasındaki ilişkiyi tam olarak ifade edebilmemizi sağladığından beri ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kullanımı kolay ve geliştirilebilir bir modeldir [12]. Bu tez çalışmasında oluşturulan modelde hidrojen kümesi de dahil edilerek kullanılacak toplam 35 adet kümenin, 34 tanesi Çizelge 2.1’de görülmektedir.

2.1 Reaksiyon Kinetiği

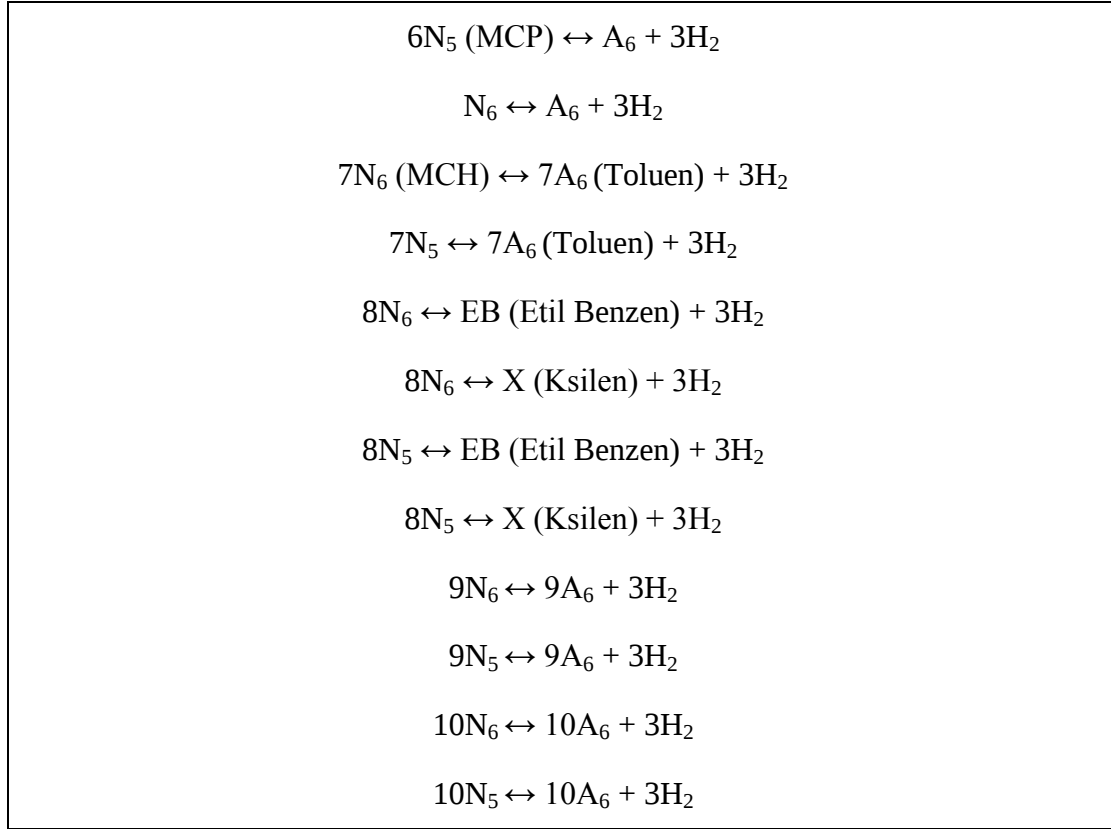
Çizelge 2.2 ile 2.6 arasında nafta şarjı bileşimini tanımlayan kümelere göre gerçekleşen nafta dönüşüm reaksiyonları verilmektedir. Naftenlerden aromatiklerin oluşumunu sağlayan dehidrojenasyon reaksiyonları Çizelge 2.2’de görülmektedir. Yüksek oktanlı izomer oluşumunu sağlayan izomerizasyon reaksiyonları Çizelge 2.3’de görülmektedir. Parafinlerin, naftenlere dönüştürüldüğü dehidrosiklasyon reaksiyonları Çizelge 2.4’de görülmektedir. Aromatik oluşumunu sağlayan

dehidroalkilasyon reaksiyonları Çizelge 2.5’de görülmektedir. Hidrojenle kırılma reaksiyonları ise Çizelge 2.6’da görülmektedir.

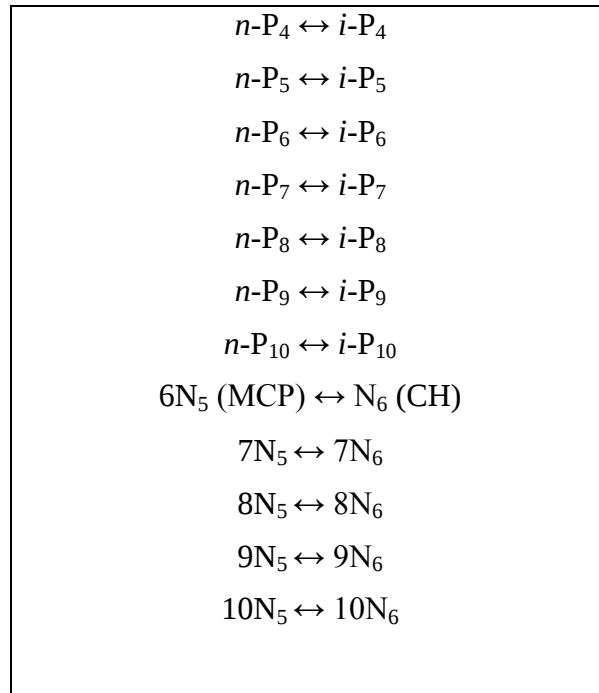
Çizelge 2.1 : CCR ünitesi reaktör bölümü giriş akımı bileşimi kümeleri.

Karbon Sayısı	Parafinler	Naftenler	Aromatikler
C₁	P ₁		
C₂	P ₂		
C₃	P ₃		
C₄	i-P ₄ n-P ₄		
C₅	i-P ₅ n-P ₅	N ₅	
C₆	i-P ₆ n-P ₆	N ₆ 6N ₅	A ₆
C₇	i-P ₇ n-P ₇	7N ₅ 7N ₆	7A ₆
C₈	i-P ₈₈ n-P ₈	8N ₅ 8N ₆	8A ₆ (Etil benzen) 8A ₆ (Ksilen)
C₉	i-P ₉ n-P ₉	9N ₅ 9N ₆	9A ₆
C₁₀	i-P ₁₀ n-P ₁₀	10N ₅ 10N ₆	10A ₆

Çizelge 2.2 : Dehidrojenasyon reaksiyonları [14].



Çizelge 2.3 : İzomerizasyon reaksiyonları [14].



Çizelge 2.4 : Dehidrosiklasyon reaksiyonları [14].

$n-P_5 \leftrightarrow N_5 + H_2$	$i-P_{10} \leftrightarrow 10N_5 + H_2$
$i-P_5 \leftrightarrow N_5 + H_2$	$n-P_6 \leftrightarrow N_6 + H_2$
$n-P_6 \leftrightarrow 6N_5 + H_2$	$i-P_6 \leftrightarrow N_6 + H_2$
$i-P_6 \leftrightarrow 6N_5 + H_2$	$n-P_7 \leftrightarrow 7N_6 + H_2$
$n-P_7 \leftrightarrow 7N_5 + H_2$	$i-P_7 \leftrightarrow 7N_6 + H_2$
$i-P_7 \leftrightarrow 7N_5 + H_2$	$n-P_8 \leftrightarrow 8N_6 + H_2$
$n-P_8 \leftrightarrow 8N_5 + H_2$	$i-P_8 \leftrightarrow 8N_6 + H_2$
$i-P_8 \leftrightarrow 8N_5 + H_2$	$n-P_9 \leftrightarrow 9N_6 + H_2$
$n-P_9 \leftrightarrow 9N_5 + H_2$	$i-P_9 \leftrightarrow 9N_6 + H_2$
$i-P_9 \leftrightarrow 9N_5 + H_2$	$n-P_{10} \leftrightarrow 10N_6 + H_2$
$n-P_{10} \leftrightarrow 10N_5 + H_2$	$i-P_{10} \leftrightarrow 10N_6 + H_2$

Çizelge 2.5 : Dehidroalkilasyon reaksiyonları [14].

$7A_6 + H_2 \leftrightarrow A_6 + P_1$
$EB \text{ (Etil Benzen)} + H_2 \leftrightarrow 7A_6 + P_1$
$X \text{ (Ksilen)} + H_2 \leftrightarrow 7A_6 + P_1$
$9A_6 + H_2 \leftrightarrow EB \text{ (Etil Benzen)} + P_1$
$9A_6 + H_2 \leftrightarrow X \text{ (Ksilen)} + P_1$
$9A_6 + H_2 \leftrightarrow 7A_6 + P_2$
$10A_6 + H_2 \leftrightarrow 9A_6 + P_1$
$10A_6 + H_2 \leftrightarrow EB \text{ (Etil Benzen)} + P_2$
$10A_6 + H_2 \leftrightarrow X \text{ (Ksilen)} + P_2$

Çizelge 2.6 : Kırılma reaksiyonları [14].

$n-P_6 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_5$	$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow 2i-P_4$
$i-P_6 + H_2 \leftrightarrow P_1 + i-P_5$	$n-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_8$
$i-P_6 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_5$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_1 + i-P_8$
$n-P_6 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_4$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_8$
$i-P_6 + H_2 \leftrightarrow P_2 + i-P_4$	$n-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_7$
$i-P_6 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_4$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_2 + i-P_7$
$n-P_6 + H_2 \leftrightarrow 2P_3$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_7$
$i-P_6 + H_2 \leftrightarrow 2P_3$	$n-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_6$
$n-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_6$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_3 + i-P_6$
$i-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_1 + i-P_6$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_6$
$i-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_6$	$n-P_9 + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + n-P_5$
$n-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_5$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + n-P_5$
$i-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_2 + i-P_5$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow i-P_4 + n-P_5$
$i-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_5$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + i-P_5$
$n-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_4$	$i-P_9 + H_2 \leftrightarrow i-P_4 + i-P_5$
$i-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_3 + i-P_4$	$n-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_9$
$i-P_7 + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_4$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_1 + i-P_9$
$n-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_7$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_9$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_1 + i-P_7$	$n-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_8$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_1 + n-P_7$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_2 + i-P_8$
$n-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_6$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_8$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_2 + i-P_6$	$n-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_7$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_2 + n-P_6$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_3 + i-P_7$
$n-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_5$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_7$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_3 + i-P_5$	$n-P_{10} + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + n-P_6$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow P_3 + n-P_5$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + n-P_6$
$n-P_8 + H_2 \leftrightarrow 2n-P_4$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow i-P_4 + n-P_6$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow 2n-P_4$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + i-P_6$
$i-P_8 + H_2 \leftrightarrow n-P_4 + i-P_4$	$i-P_{10} + H_2 \leftrightarrow i-P_4 + i-P_6$

Nafta dönüşüm reaksiyonlarına ait reaksiyon hızları Denklem 2.1 ile 2.9 arasında verilmiştir.

Dehidrojenasyon reaksiyonları denklemi [8,14];

$$r_{N \rightarrow A} = k_1 \left(P_N - \frac{P_A P_{H_2}^3}{K_{eq}} \right) \quad (2.1)$$

İzomerizasyon reaksiyonları denklemi [8,14];

$$r_{P \rightarrow i-P} = k_2 \left(P_P - \frac{P_{i-P}}{K_{eq}} \right) \quad (2.2)$$

$$r_{N \rightarrow N} = k_2 \left(P_N - \frac{P_{N+1}}{K_{eq}} \right) \quad (2.3)$$

Dehidrosiklasyon reaksiyonları denklemi [8,14];

$$r_{P \rightarrow N} = k_3 \left(P_P - \frac{P_N P_{H_2}}{K_{eq}} \right) \quad (2.4)$$

$$r_{i-P \rightarrow N} = k_3 \left(P_{i-P} - \frac{P_N P_{H_2}}{K_{eq}} \right) \quad (2.5)$$

Dehidroalkilasyon reaksiyonları denklemi [8,14];

$$r_{A_{n+1} \rightarrow A_n} = k_4 \left(P_A \cdot P_{H_2}^{0.5} \right) \quad (2.6)$$

Hidrokraking reaksiyonları denklemi [8,14];

$$r_{P \rightarrow P_c} = k_5 P_P P_{H_2} \quad (2.7)$$

$$r_{i-P \rightarrow P_c} = k_5 P_{i-P} P_{H_2} \quad (2.8)$$

Hidrojen kümesi reaksiyon denklemi [8,14];

$$r_{H_2} = 3k_1 \left(P_N - \frac{P_A P_{H_2}^3}{K_{eq}} \right) + k_3 \left(P_P - \frac{P_N P_{H_2}}{K_{eq}} \right) + k_3 \left(P_{i-P} - \frac{P_N P_{H_2}}{K_{eq}} \right) - k_4 \left(P_A \cdot P_{H_2}^{0.5} \right) - \left(\left(\frac{n}{3} \right) k_5 (P_P) \right) - \left(\left(\frac{n}{3} \right) k_5 (P_{i-P}) \right) \quad (2.9)$$

Burada $r_{N \rightarrow A}$ dehidrojenasyon reaksiyonlarının hızını, $r_{P \rightarrow i-P}$ parafinlerin izoparafinlere dönüştürüldüğü izomerizasyon reaksiyonlarının hızını, $r_{N \rightarrow N}$ naftenlerin daha yüksek karbon sayılı naftenlere dönüştürüldüğü izomerizasyon

reaksiyonların hızını, $r_{P \rightarrow N}$ parafinlerin naftenlere dönüştürüldüğü dehidrosiklasyon reaksiyonlarının hızını, $r_{I-P \rightarrow N}$ izoparafinlerin naftenlere dönüştürüldüğü dehidrosiklasyon reaksiyonlarının hızını, $r_{A_{n+1} \rightarrow A_n}$ dehidroalkilasyon reaksiyonlarının hızını, $r_{P \rightarrow P_c}$ parafinlerin hidrokraking reaksiyonlarının hızını, $r_{I-P \rightarrow P_c}$ izoparafinlerin hidrokraking reaksiyonlarının hızını ve hidrojenin reaksiyon hızını r_{H_2} göstermektedir. Ayrıca hesaplanan reaksiyon hız sabitini k , hesaplanan denge sabitini K_{eq} ve naftenlerin kısmi basıncını P_N göstermektedir. Aromatiklerin kısmi basıncını P_A ve P_{H_2} hidrojenin kısmi basıncını göstermektedir. Parafinlerin kısmi basıncını P_P , izoparafinlerin kısmi basıncını P_{I-P} ve izomerizasyon sonucu oluşan naftenlerin kısmi basıncını ise P_{N+1} ifade etmektedir.

Kümeleme yöntemi ile oluşturulan 35 adet kümenin, nafta dönüşüm reaksiyon kinetik denklemlerini tanımlayan 117 adet denklem tez çalışmasının ekler bölümünde detaylı olarak gösterilmiştir.

Nafta dönüşüm reaksiyonlarına ait reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması adımı aşağıda verilen Arrhenius eşitliği kullanılmaktadır (Denk.2.10). Bu şekilde her reaksiyon için reaksiyon hız sabiti hesaplanmaktadır.

Reaktantların reaksiyon hız sabiti denklemi, denklem 2.10'da verilmektedir [14].

$$k = A \exp(-E / RT) \quad (2.10)$$

Reaksiyon hız sabiti r , Arrhenius sabiti A , aktivasyon enerjisi E , gaz sabiti R , ve reaksiyon sıcaklığını T göstermektedir. Arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi literatür değerleri tez çalışmasının ekler bölümünde gösterilmiştir.

Her bir kinetik reaksiyon denklemi reaktantları için ısı kapasiteleri hesaplanması Denklem 2.11'de gösterilmiştir [14].

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (2.11)$$

Burada geçen reaksiyonların ısı kapasitelerini C_p , reaksiyon sıcaklığını T , termodinamik katsayıları A , B , C ve D göstermektedir. Bu katsayılar literatürde mevcut bulunan değerlerdir ve Çizelge 2.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 : Denge sabiti hesaplaması sıcaklık değeri başkatsayıları [20].

Kümeler	Cp (J/mol-K)			
	A	B	C	D
P1	19.251	5.2126E-02	1.1974E-05	-1.1320E-08
P2	5.409	1.7800E-01	-6.9400E-05	8.7100E-09
P3	-4.424	3.0600E-01	-1.5900E-04	3.2100E-08
n-P4	9.487	3.3130E-01	-1.1080E-04	-2.8220E-09
i-P4	-1.390	3.8473E-01	-1.8460E-04	2.8952E-08
n-P5	-3.626	4.8734E-01	-2.5800E-04	5.3047E-08
i-P5	-13.059	5.3089E-01	-3.0175E-04	6.6780E-08
n-P6	-4.413	5.8197E-01	-3.1190E-04	6.4937E-08
i-P6	-11.049	6.0793E-01	-3.3250E-04	6.6968E-08
n-P7	-5.146	6.7617E-01	-3.6510E-04	7.6577E-08
i-P7	-18.458	7.4390E-01	-4.4675E-04	8.5512E-08
n-P8	-6.096	7.7121E-01	-4.1950E-04	8.8551E-08
i-P8	-13.849	8.1224E-01	-4.8263E-04	1.1812E-07
n-P9	3.144	6.7742E-01	-1.9280E-04	-2.9810E-08
i-P9	-57.351	1.1023E+00	-7.7466E-04	2.2188E-07
n-P10	-7.913	9.6087E-01	-5.2880E-04	1.1309E-07
i-P10	-63.849	1.2361E+00	-8.8120E-04	2.5527E-07
N5	-53.625	5.4261E-01	-3.0310E-04	6.4854E-08
6N5	-50.108	6.3807E-01	-3.6420E-04	8.0135E-08
7N5	-55.842	7.5970E-01	-4.4653E-04	1.0113E-07
8N5	-55.973	8.4490E-01	-4.9240E-04	1.1175E-07
9N5	-55.973	8.4490E-01	-4.9240E-04	1.1175E-07
10N5	-55.973	8.4490E-01	-4.9240E-04	1.1175E-07
N6	-54.541	6.1127E-01	-2.5230E-04	1.3214E-08

Çizelge 2.7 (devamı) : Denge sabiti hesaplaması sıcaklık değeri başkatsayıları [20].

Kümeler	Cp (J/mol-K)			
	A	B	C	D
7N6	-61.919	7.8419E-01	-4.4380E-04	9.3659E-08
8N6	-67.085	8.9509E-01	-5.1116E-04	1.0906E-07
9N6	-62.517	9.8892E-01	-5.7950E-04	1.2912E-07
10N6	-62.957	1.0627E+00	-6.3050E-04	1.4001E-07
A6	-33.917	4.7436E-01	-3.0170E-04	7.1301E-08
7A6	-24.355	5.1246E-01	-2.7650E-04	4.9111E-08
8A6 (EB)	-43.099	7.0715E-01	-4.8110E-04	1.3008E-07
8A6 (X)	-23.369	6.1002E-01	-3.5213E-04	7.6088E-08
9A6	-21.82575	7.0113E-01	-4.0845E-04	9.1596E-08
10A6	-40.8415	8.8503E-01	-5.8082E-04	1.5333E-07
H2	27.143	9.2738E-03	-1.3810E-05	7.6451E-09

Isı kapasiteleri kullanılarak nafta dönüşüm reaksiyonlarına ait reaksiyon ısıları hesaplanması Denklem 2.12’de görülmektedir. Reaksiyon ısı kapasiteleri hesaplanması aşağıda görülmektedir [14].

$$\Delta H_{Rx} = H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (2.12)$$

Reaksiyon ısısı ΔH_{Rx} ve H_0 reaksiyonun referans ısısı, ısı kapasitesi C_p , reaksiyon sıcaklığı T , 298°C’de ki reaksiyon başlangıç sıcaklığı T_0 , T ile T_0 arasındaki sıcaklık farkı dT olarak verilmektedir.

Reaksiyon ısıları kullanılarak nafta dönüşüm reaksiyonlarına ait denge sabitleri hesaplanmıştır [14]. Denge sabiti hesaplamaları her bir reaksiyon için yapılmaktadır ve Denklem 2.13’de görülmektedir.

$$K_{eq} = K_{eq}(773.15) \exp \left[\frac{\Delta H_{Rx}}{R} \left(\frac{1}{773.15} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.13)$$

Denge sabitini K_{eq} , literatürde bulunan 773,15 °K sıcaklıktaki denge sabiti değerini $K_{eq}(773.15)$ ve reaksiyon ısısı ΔH_{Rx} göstermektedir. Gaz sabitini R ve reaksiyon sıcaklığını T göstermektedir.

2.2 Boru Tipi Reaktörde Kütle ve Enerji Denkliği

Reaktör modeli oluşturulurken CCR ünitesi verileri kullanabileceğimiz en uygun modelin boru tipi reaktör (BR) reaktör model yaklaşımı olduğu tespit edildikten sonra, literatür araştırmasına dayanarak modele en uygun kütle ve enerji denklemleri kullanılmıştır.

Reaksiyon hızları kullanılarak BR reaktör modeline göre kütle ve enerji eşitliklerinin çözülmesi ile CCR ünitesi reaktör kısmındaki son reaktör olan dördüncü reaktörden çıkan ağırlıkça ürün kompozisyonunun belirlenmesi için kütle ve enerji denklemleri kullanılmıştır (Denk. 2.14-2.15).

Boru tipi reaktör için kütle ve enerji denklemleri literatürden belirlenmiştir [14]. BR modeli için kullanılan kütle ve enerji denklemleri Denklem 2.14 ve 2.15’de gösterilmiştir.

$$\frac{dF}{dW} = r \quad (2.14)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\sum r \Delta H_{Rx}}{\sum F C_p} \quad (2.15)$$

Burada reaksiyon hızı r, nafta şarjının molar akış hızı F, katalizör kütlesi W, reaksiyon ısıları ΔH_{Rx} , ısı kapasiteleri C_p , reaksiyon sıcaklığı T olarak verilmektedir. Reaksiyon kinetiği ve reaktör modelini gösteren tüm denklemler birlikte ve aynı anda matlab de çözümlenerek CCR ünitesi reaktör kısmındaki son reaktör olan dördüncü reaktörden çıkan ağırlıkça ürün kompozisyonu elde edilebilmektedir.

2.3 Oktan Tahmini Modeli

Bu tez çalışmasının amaçlarından bir tanesi de CCR ünitesinde üretilen benzinin oktan sayısının operasyon ve şarj koşullarına göre öngörülebilmesi amaçlanmaktadır. Böylelikle mevcut proseste bilinmeyen fakat bu model çalışması ile elde edilebilen dördüncü reaktör çıkışındaki ürün kompozisyonu tahmini ve buna bağlı olarak

benzin oktan sayısı tahmini yapılabilmektedir. Ayrıca benzin üretiminde ana rol oynayan CCR ünitesinin daha etkin ve verimli kullanımı sağlanmış olacaktır. Bu sayede, işlenecek olan şarj için elde edilecek ürün özellikleri önceden bilinecek ve benzin paçalında istenen benzin özelliklerini sağlayabilecek şekilde CCR çıkış oktanı ayarlanabilir hale gelecektir.

CCR ünitesi dördüncü reaktör çıkışından elde edilen ağırlıkça ürün kompozisyonu, hacimce ürün kompozisyonuna dönüştürülmesi Denklem 2.16'da görülmektedir.

$$\text{hacimce ürün bileşimi} = \frac{\text{ağırlıkça ürün bileşimi}}{\text{özkütle değeri}} \quad (2.16)$$

Hesaplanan ürün bileşiminin hacmi, tanımlanan parafin, izoparafin, naften ve aromatik kümelerinin saf bileşen oktan sayıları ve bu kümelerin nafta şarjındaki oktan sayısına etki katsayıları kullanılarak CCR ünitesi dördüncü reaktöründen çıkan ürün bileşiminden benzin oktan sayısı hesaplanması Denklem 2.17'de görülmektedir.

$$ON = \frac{\sum_{\text{kümeler}} v_i \cdot \beta_i \cdot ON_i}{\sum_{\text{kümeler}} v_i \cdot \beta_i} \quad (2.17)$$

Benzin oktan sayısını ON, reaktörden çıkan ürün kompozisyonunun hacmi v, PONA kümelerinin saf bileşen oktan sayıları ON_i, PONA kümelerinin nafta şarjındaki oktan sayısına etki katsayıları β olarak verilmektedir. ON_i ve β mevcut değerler olarak literatürde yer almaktadır ve Şekil 2.2-2.3'de gösterilmektedir. Çalışma kapsamında kümeleme yöntemi ile tanımlanan tüm kümelerin oktan sayıları belirlenerek CCR ünitesi reaktör kısmındaki sonucu reaktörden çıkan benzin oktan sayısı bulunmaktadır.

Çizelge 2.8 : β_i değerleri [15].

Molekül sınıfı	Molekül kümeleri	β _i değerleri
n-Parafin	nC4-nC12	2.0559
i-Parafin	C4-C12-mono,-di,trimetil	2. 0204
Naften	C5-C9	1.687
Aromatik	Benzen-C12	3.3984
Oksijenat	MTBE, EtOH, TAME	3.9743

Çizelge 2.9 : Bileşiklerin RON değerleri [15].

Kümeler	ON_i ASTMD 2699	Kümeler	ON_i ASTMD 2699
P₁	0	N₅	100
P₂	0	6N₅	91.3
P₃	98.9	7N₅	82
<i>n</i>-P₄	94	8N₅	55
<i>i</i>-P₄	102	9N₅	35
<i>n</i>-P₅	62	10N₅	35
<i>i</i>-P₅	92	N₆	82.5
<i>n</i>-P₆	24.8	7N₆	82
<i>i</i>-P₆	91.8	8N₆	55
<i>n</i>-P₇	0	9N₆	35
<i>i</i>-P₇	52	10N₆	0
<i>n</i>-P₈	-15	A₆	102.7
<i>i</i>-P₈	25	7A₆	118
<i>n</i>-P₉	-20	8A₆ (EB)	112
<i>i</i>-P₉	50	8A₆ (X)	112
<i>n</i>-P₁₀	-30	9A₆	110
<i>i</i>-P₁₀	95	10A₆	109

3. SİMÜLASYON

3.1 Değişken Operasyon Koşullarının Simülasyonu

Mevcut çalışmada petrol rafinerilerinde atmosferik distilasyon sonucu elde edilen naftadan yüksek oktanlı benzinin üretildiği sürekli katalizör rejenerasyon ünitelerinin reaktör kısmında gerçekleşen kinetik reaksiyonların modellenmesi ve benzin oktan sayısının belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada operasyon koşullarının simülasyonu yapılarak bulunan optimum değerler bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

CCR ünitesinin reaktör kısmında üretilen benzinin oktan sayısının operasyon koşullarına göre belirlenmesi için simülasyon çalışmalarının yapıldığı pek çok literatür araştırmasında görülmüştür. CCR ünitesinin ürünü olan yüksek oktanlı reformatın oktan sayısının tahmini reaktör sıcaklıkları, katalizör üzerindeki kok miktarı, üniteye beslenen şarj miktarı ve özellikleri, katalizör sirkülasyon hızı, hidrojen kısmi basıncı gibi parametreler belirlemektedir. Günlük operasyon koşullarında bu parametrelerin devamlı değişmesi RON değerinin de değişmesine neden olmaktadır. Bu değişiklik, son ürün olan benzinin RON değerini etkilemektedir.

Reaksiyon hızlarına etkisi nedeni ile hidrojen kısmi basıncı simülasyon yapılırken dikkat edilmesi gereken temel operasyon parametresidir. Düşük operasyon basıncı, hidrojen açığa çıkaran dehidrojenasyon ile halka oluşumu reaksiyonlarını arttırdığı için tercih edilir. Bu hem oktanın hem de reformat veriminin yüksek olmasını sağlar. Bu nedenle CCR operasyonunda düşük basınç tercih edilir. Bunun dezavantajı ise kok oluşumun arttırmasıdır.

Diğer önemli operasyon parametresi ise reaktör sıcaklıklarıdır. Katalizör aktivitesi doğrudan reaktör sıcaklığı ile ilişkilidir. Bu nedenle, operasyon için ürün verimi ve kalitesini doğrudan kontrol edebilecek değişiklik reaktör giriş sıcaklığıdır.

Operasyon parametrelerinden bir tanesi de H_2/HC oranıdır. Geri döngülü hidrojen akımı hem reaksiyon ürünlerini ve kondense olabilecek bileşikleri katalizör üzerinde

süpürür hem de dönüşüm reaksiyonları için gerekli hidrojeni sağlar. H_2/HC oranının artması naftanın reaktör çıkışına daha hızlı ulaşmasını ve endotermik reaksiyon ısısının daha yüksek oranda ortamdan alınmasını sağlayarak katalizör stabilitesini artırır.

3.2 Matlab ODE Çözücü

MATLAB ortamında diferansiyel denklemler hem sayısal hem de analitik çözülebilir. Diferansiyel denklemlerin sayısal çözümleri için bu denklemleri ikiye ayırmak mümkündür. Doğrusal diferansiyel denklemlerin çözümü analitik olarak kolay yapılabilirken, doğrusal olmayanları yapmak zordur. Bunun için çeşitli Euler ve Runge-Kutta yaklaşımları gibi çeşitli sayısal yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemleri kullanmak için Matlab’de tanımlı olan hazır fonksiyonlar kullanılır. Diferansiyel denklemlerin Matlab de sayısal çözümlerinde ode23, ode45, ode113, ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb, ode15i olarak adlandırılan komutlar kullanılır. Örneğin ode23 ikinci ve üçüncü mertebeden Runge-Kutta yaklaşımını kullanırken, ode45 ise dördüncü ve beşinci mertebeden Runge-Kutta yaklaşımını kullanır.

Çizelge 3.1: Bazı ODE fonksiyonların kullanımı.

ODE FONKSİYONLARI	KULLANIMI
ode113	1. mertebeden 13. mertebeye kadar değişken değerli açık ifadeli Adams kestirimci-düzeltici yöntemlerin yeni yorumu olan bir algoritmayı işletir.
ode15s	1. mertebeden 5. mertebeye kadar değişken değerli kapalı ifadeli çok basamaklı yöntemlerin yeni bir türüdür.
ode15i	implisit türden diferansiyel denklemleri çözer.
ode23	Gecikmeli diferansiyel denklemleri sabit gecikmelerle çözmek için kullanılır.
ode23s	2. ve 3. mertebeden doğrusal olarak kapalı ifadeli R-K yaklaşımının stiff halidir.
ode23tb	2. ve 3. mertebeden R-K yaklaşımı ile sıkı denklemleri çözmek için kullanılır.
ode23t	Sıkı diferansiyel denklemleri trapez kuralına göre çözer.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması ile petrol rafinerilerinde atmosferik distilasyon sonucu elde edilen naftadan yüksek oktanlı benzinin üretildiği sürekli katalizör rejenerasyon (CCR) ünitelerinin reaktör kısmında gerçekleşen kinetik reaksiyonların modellenmesi ve benzin oktan sayısının belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmektedir.

Çalışmanın bu aşamasına kadar CCR ünitesi reaktör kısmına giren nafta şarjı bileşiminin kümeleme yöntemi ile tanımlanması, nafta dönüşüm reaksiyonlarına ait reaksiyon hız sabitlerinin, ısı kapasitelerinin, reaksiyon ısılarının ve denge sabitlerinin hesaplanması ve reaksiyon hızlarının belirlenmesi, reaksiyon hızları kullanılarak boru tipi reaktör modeline göre kütle ve enerji eşitliklerinin Matlab programıyla çözülmesi ile CCR ünitesi reaktör kısmındaki son reaktörden çıkan ağırlıkça ürün bileşiminin belirlenmesi, dördüncü reaktörden çıkan ürün kompozisyonunun hacminin hesaplanması, hesaplanan ürün kompozisyonunun hacmi, tanımlanan parafin, izoparafin, naften ve aromatik kümelerinin saf bileşen oktan sayıları ve bu kümelerin nafta şarjındaki oktan sayısına etki katsayıları kullanılarak CCR ünitesi reaktör kısmındaki dördüncü reaktörden çıkan benzin oktan sayısının belirlenmesi adımlarını içermektedir.

4.1 Reaktör Model Parametreleri Tahmini

CCR ünitesi reaktör bölümünde meydana gelen reaksiyonları tanımlayan ve oluşturulan reaktör modeli detaylı olarak anlatan 117 adet reaksiyon kinetik denklemi vardır. Bu denklemlerin her birinde k_0 ve E_a parametreleri olmak üzere reaktörde kullanılan katalizörün özelliğini yansıtan toplamda 234 adet model parametre tahmini yapılmıştır. Model parametre tahmininde 117 adet reaksiyon denklemleri ve boru tipi reaktör modeli kütle-enerji denklemleri ile birlikte Matlab programında çözdürülmüştür. Oluşturulan diferansiyel denklemlerin Runge-Kutta Metodu ile çözümünde Matlab ODE15s fonksiyonu kullanılmıştır. Ayrıca, saha verilerini modelde kullanırken En Küçük Kareler Yöntemi (EKK) uygulanmıştır.

Yapılan model çalışması sonucu reaktörlerde kullanılan katalizörün özelliğini yansıtan model parametre tahmin değerleri Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 : Reaktör model parametreleri tahmini.

Reak.	k0 (Kmol.Kg ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea (Kj/mol)	Reak.	k0 (Kmol.Kg ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea (Kj/mol)
	Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	(Kj/mol)		Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	(Kj/mol)
1	858.756	36.436	36	40.720	48.103
2	253.973	10.551	37	23.144	1.113
3	17.969	31.090	38	23.003	5.107
4	25.247	2810.479	39	7.332	1.147
5	15.335	12025.776	40	36.467	157.916
6	36.664	2418.165	41	10.078	180.116
7	8.438	119471.133	42	68.109	24.256
8	53.133	2180.324	43	41.871	1.713
9	19.930	8134.310	44	37.359	125.109
10	60.428	2021.388	45	60.720	0.749
11	61.285	868.487	46	29.957	23.716
12	46.500	1436.794	47	62.673	1.063
13	44.769	1759.328	48	37.467	38.722
14	65.394	1214.586	49	2.016	1.024
15	8.054	665.807	50	64.392	3.39E-05
16	56.724	0.000	51	47.845	5.79E-05
17	11.310	7.98E-05	52	53.943	0.0001
18	3.413	0.0001	53	45.600	5.84E-05
19	69.868	0.053	54	59.036	5.34E-05
20	58.709	0.102	55	51.004	6.29E-05
21	29.400	0.646	56	4.097	6.42E-05
22	13.906	0.088	57	18.810	0.0001
23	14.263	0.0003	58	68.098	6.76E-05
24	44.492	0.0003	59	2.561	0.0002
25	35.114	0.0002	60	68.916	1.02E-06
26	46.944	0.0002	61	27.574	4.51E-07
27	60.913	0.0001	62	22.016	1.06E-06
28	32.185	5.413	63	51.500	5.04E-06
29	31.394	5.608	64	56.366	2.82E-06
30	32.905	5.652	65	61.650	0.004
31	10.757	6.713	66	60.592	1.35E-06
32	42.343	58.176	67	26.771	2.09E-06
33	30.467	2.991	68	61.817	0.039
34	7.521	227.908	69	22.800	0.043
35	21.348	0.968	70	35.745	2.85E-05

Çizelge 4.1 (devamı) : Reaktör model parametreleri tahmini.

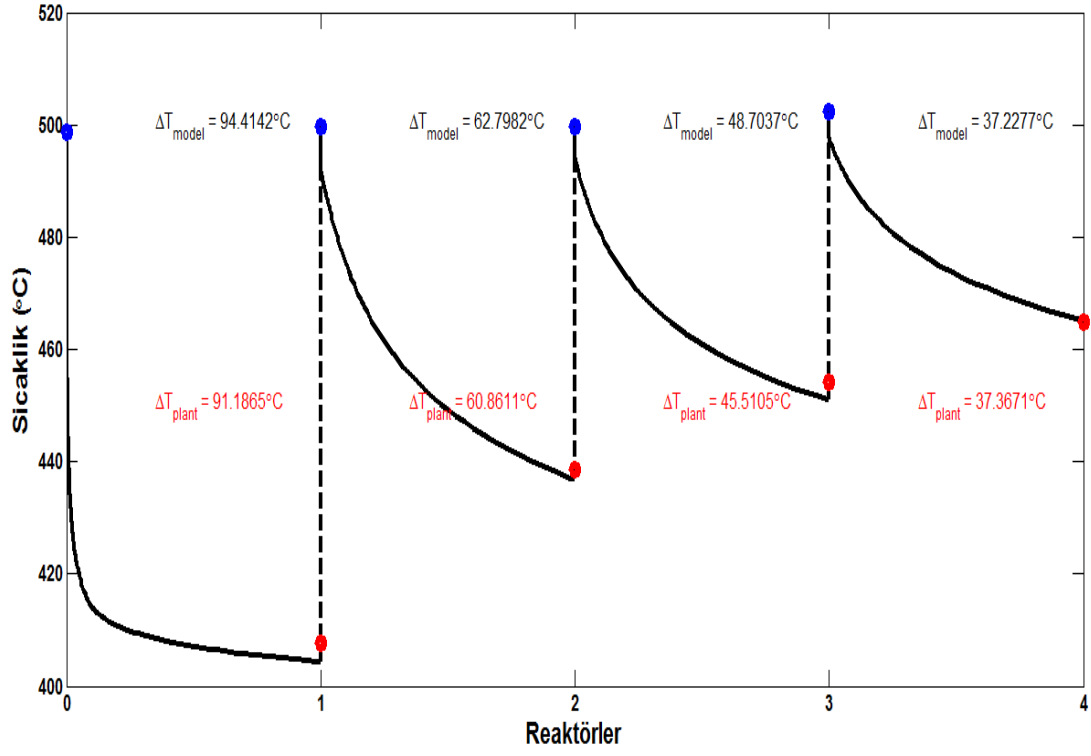
Reak.	k0 (Kmol.Kg ⁻¹ . Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea (Kj/mol)	Reak.	k0 (Kmol.Kg ⁻¹ . Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea (Kj/mol)
71	9.595	0.0004	96	50.739	0.038
72	21.914	0.001	97	4.323	0.093
73	3.249	1.89E-06	98	4.304	0.196
74	27.848	7.31E-07	99	41.514	0.121
75	59.162	9.56E-07	100	9.031	0.139
76	43.030	9.78E-07	101	3.919	0.077
77	20.828	0.0001	102	13.127	0.191
78	2.949	0.0001	103	10.041	0.0009
79	55.677	1.61E-06	104	27.727	0.098
80	37.429	0.002	105	54.969	0.109
81	32.679	0.002	106	45.356	0.001
82	37.146	7.30E-06	107	9.507	0.125
83	65.732	0.023	108	20.995	0.098
84	31.848	0.029	109	43.918	0.002
85	55.612	1.61E-05	110	28.764	0.114
86	42.401	0.019	111	60.413	0.146
87	69.741	0.019	112	58.116	0.0006
88	17.387	0.016	113	44.832	0.178
89	33.191	0.045	114	1.535	0.084
90	39.060	0.0002	115	60.360	0.098
91	38.775	0.0003	116	26.948	0.117
92	64.393	9.48E-06	117	44.405	0.0005
93	40.094	0.131			
94	3.117	0.138			
95	57.448	0.001			

4.2 Reaktör Modeli Ürün Kompozisyonu ve Simülasyonu

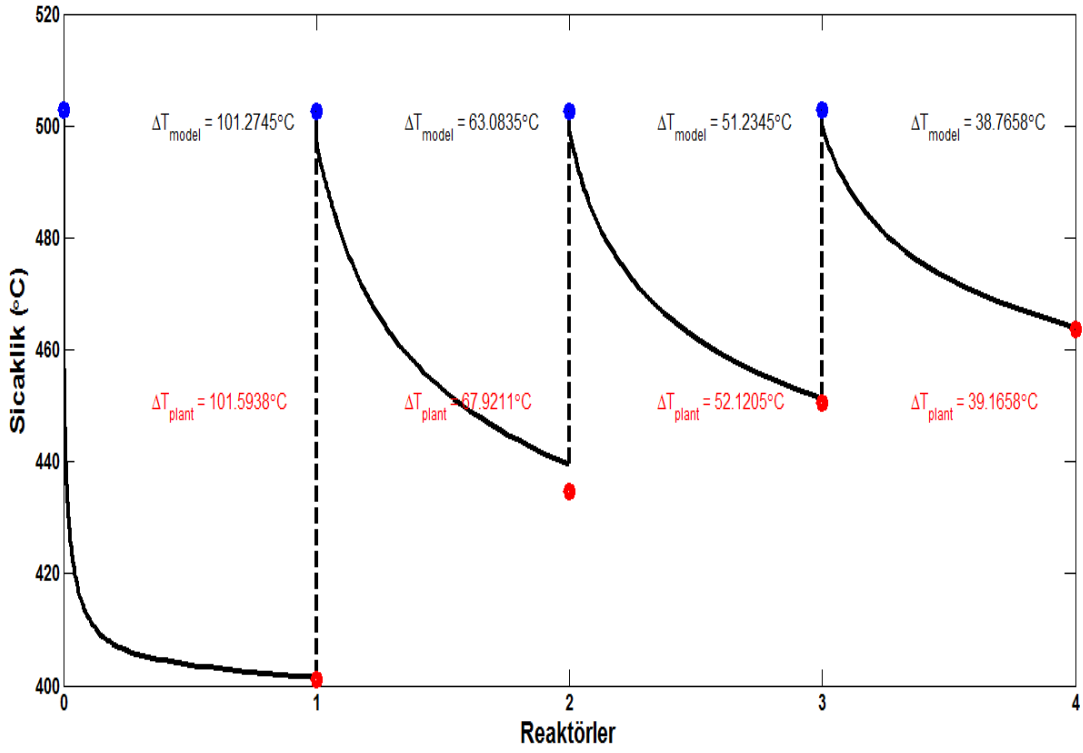
Simülasyon sonuçlarını gösteren tüm şekillerde kırmızı renkte yazılan değerler saha verilerini, siyah renkte yazılan değerler ise model verilerini göstermektedir.

4.2.1 Reaktör sıcaklıkları

Farklı iki adet besleme akımı için reaktör sıcaklıklarının model-saha verileri ile karşılaştırılması Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Birinci besleme akımı reaktör sıcaklıkları model-saha karşılaştırması.



Şekil 4.2 : İkinci besleme akımı reaktör sıcaklıkları model-saha karşılaştırması.

4.2.2 Reaktörde gerçekleşen reaksiyonların dağılımları

Kinetik reaksiyonların reaktörlerde gerçekleşme dağılımının profili gösterilmiştir (Şek. 4.3-4.4). Birinci reaktörde dehidrojenasyon reaksiyonları hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir böylelikle istenen aromatik molekülleri oluşmaktadır. Aromatik yapıda görülen izomerizasyon reaksiyonları ise, aromatik yapı henüz oluşmaya başladığı için birinci reaktörde görülmez iken, diğer üç reaktör boyunca beklenildiği gibi görülmektedir.

Ayrıca istenildiği gibi aromatikleşmeyi artırarak oktan sayısının artmasını sağlayan dehidrosiklasyon reaksiyonları da dört reaktör boyunca gerçekleşmektedir. Kırılmanın gerçekleştiği hidrokraking reaksiyonları da ikinci, üçüncü ve dördüncü reaktör boyunca görülmekte ama beklenildiği gibi aromatikleşmenin olduğu birinci reaktörde görülmemektedir.

4.2.3 Aromatik kümeleri

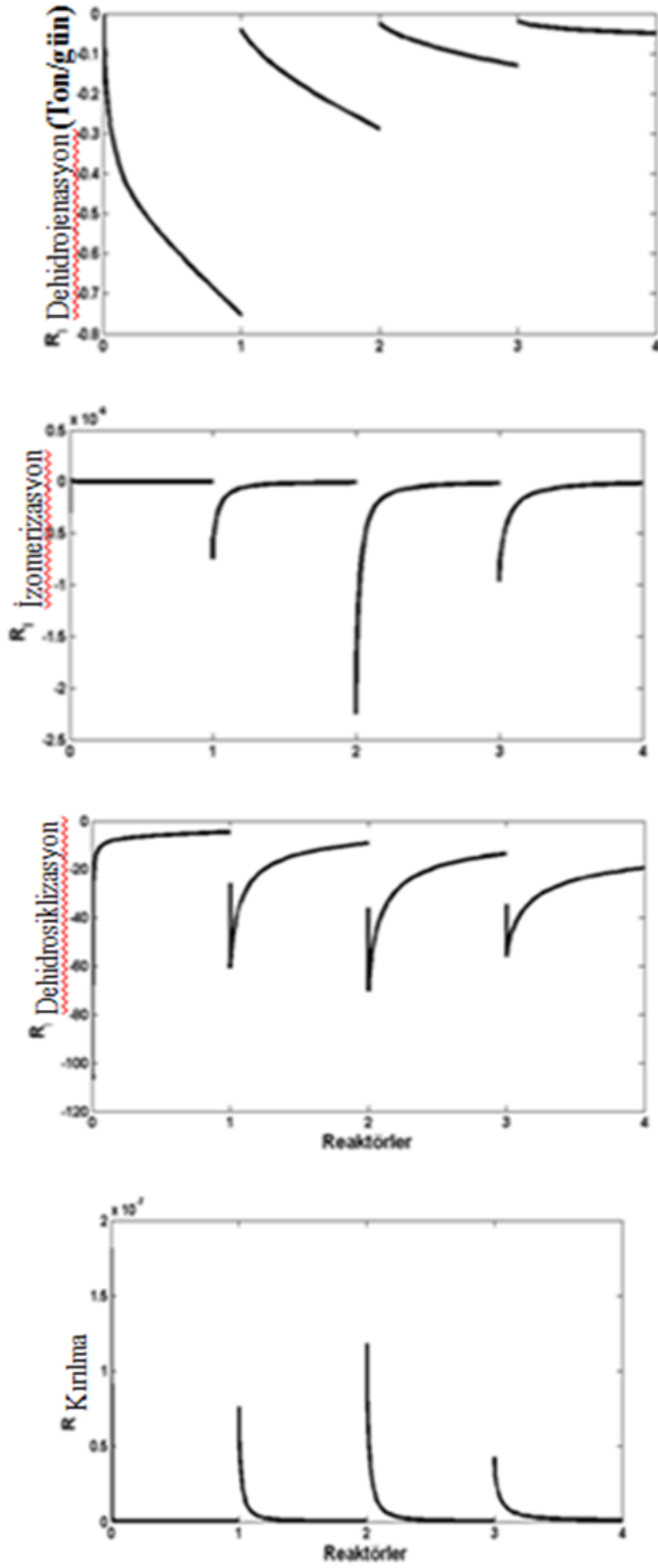
Benzin oktan sayısına katkı sağlayan aromatik moleküllerinin reaktörler boyunca davranışı görülmektedir (Şek.4.5-4.6). Reaktör boyunca aromatikleşme reaksiyonları istenildiği gibi artmaktadır. Aromatik kümelerinin artması ile proses sonucu istenilen oktan sayısı yüksek ürün bileşimi elde edilecektir.

Model ve saha verileri ise dördüncü reaktör çıkışında istenildiği gibi örtüşmüştür. Birinci besleme akımı için model sonucu 1259 ton/gün, saha değeri ise 1258.5 ton/gün'dür. İkinci besleme akımı için model sonucu 1228 ton/gün, saha değeri ise 1235.5 ton/gün'dür.

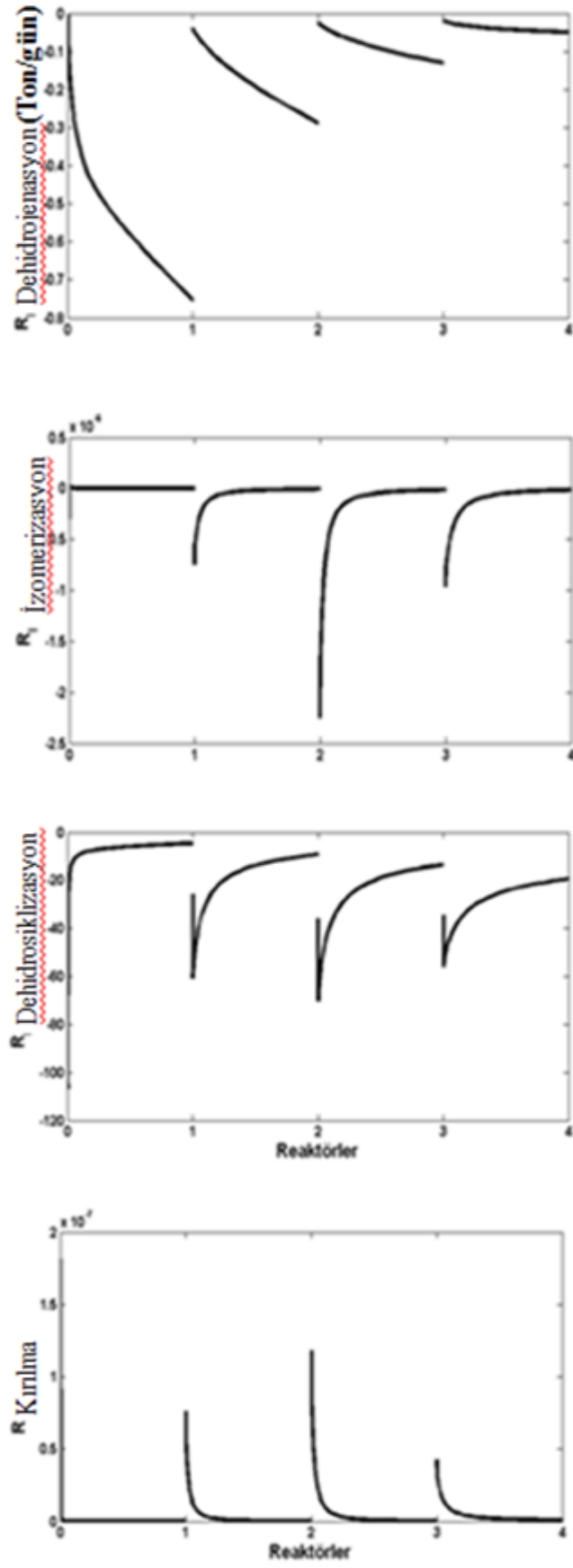
4.2.4 Naften kümeleri

Naften kümelerinin, aromatik kümelerine dönüşmesi ile benzin oktan sayısı artmaktadır. Aromatik kümelerinin reaktör boyunca arttığını, dolayısıyla naften kümelerinin beklenildiği gibi azaldığı da görülmektedir. (Şek. 4.7- 4.8). Naften kümeleri, aromatik kümelere dönüşerek istenilen oktan sayısı yüksek ürün bileşimi elde edilir.

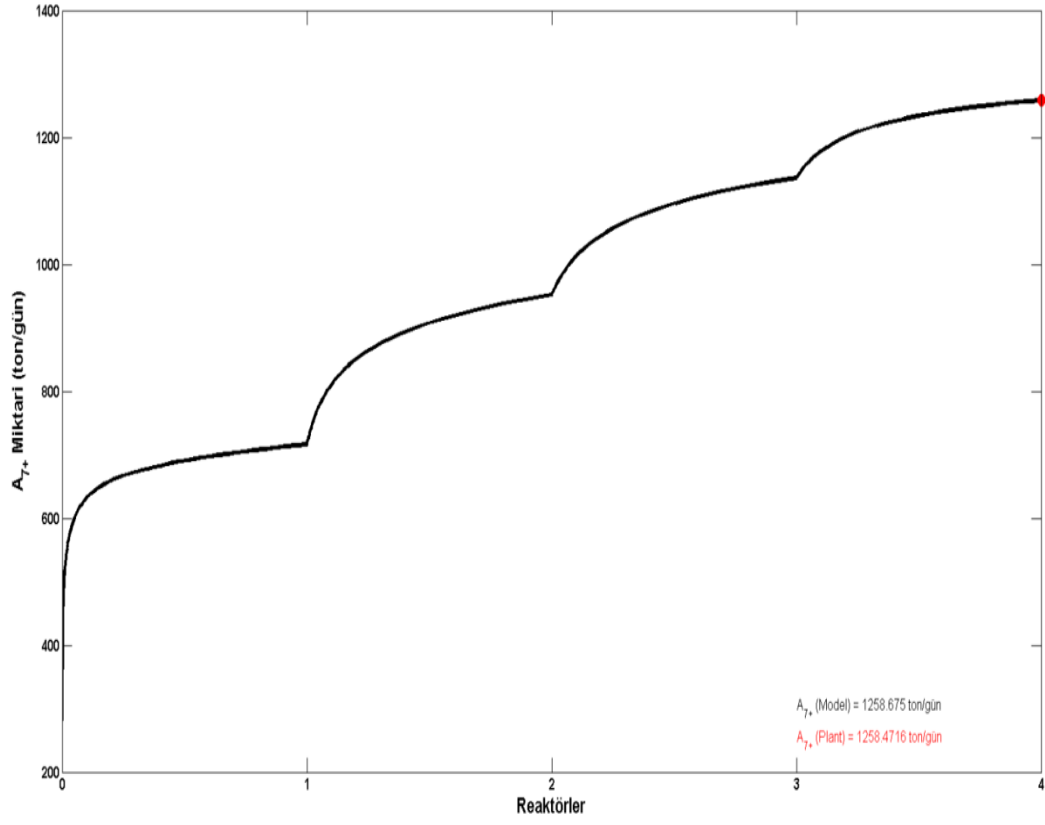
Birinci besleme akımı için model sonucu 48 ton/gün, saha değeri ise 37.5 ton/gün'dür. İkinci besleme akımı için model sonucu 54 ton/gün, saha değeri ise 71 ton/gün'dür.



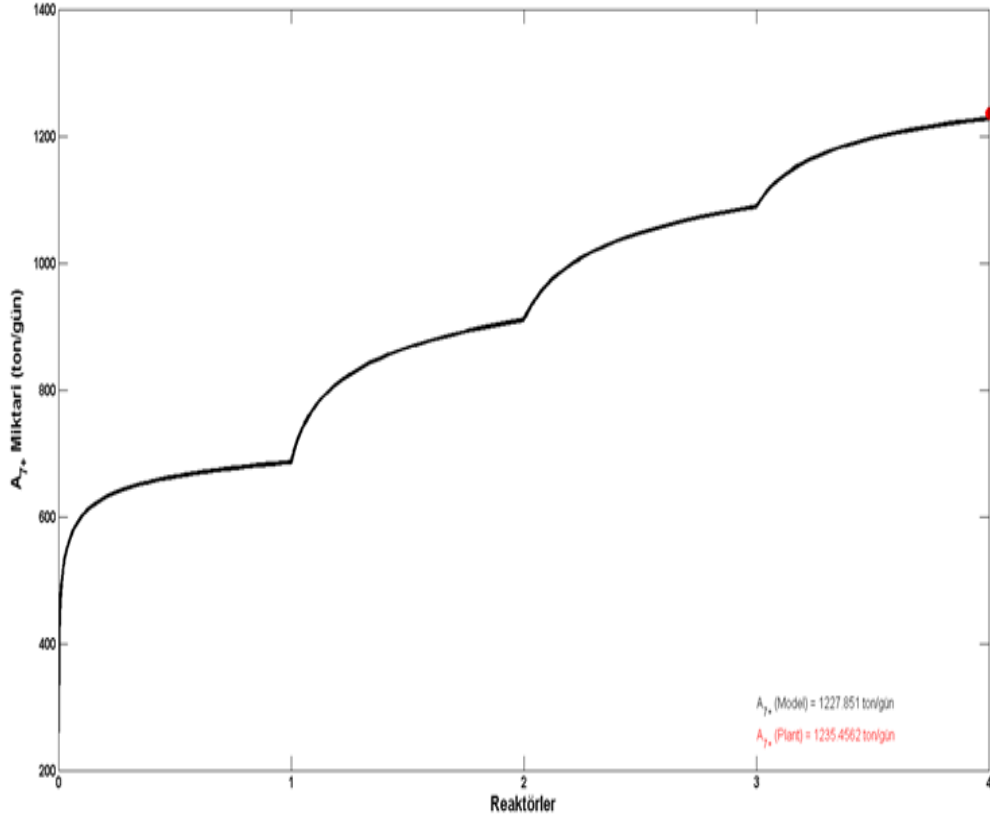
Şekil 4.3 : Birinci besleme akımı reaksiyon dağılımları.



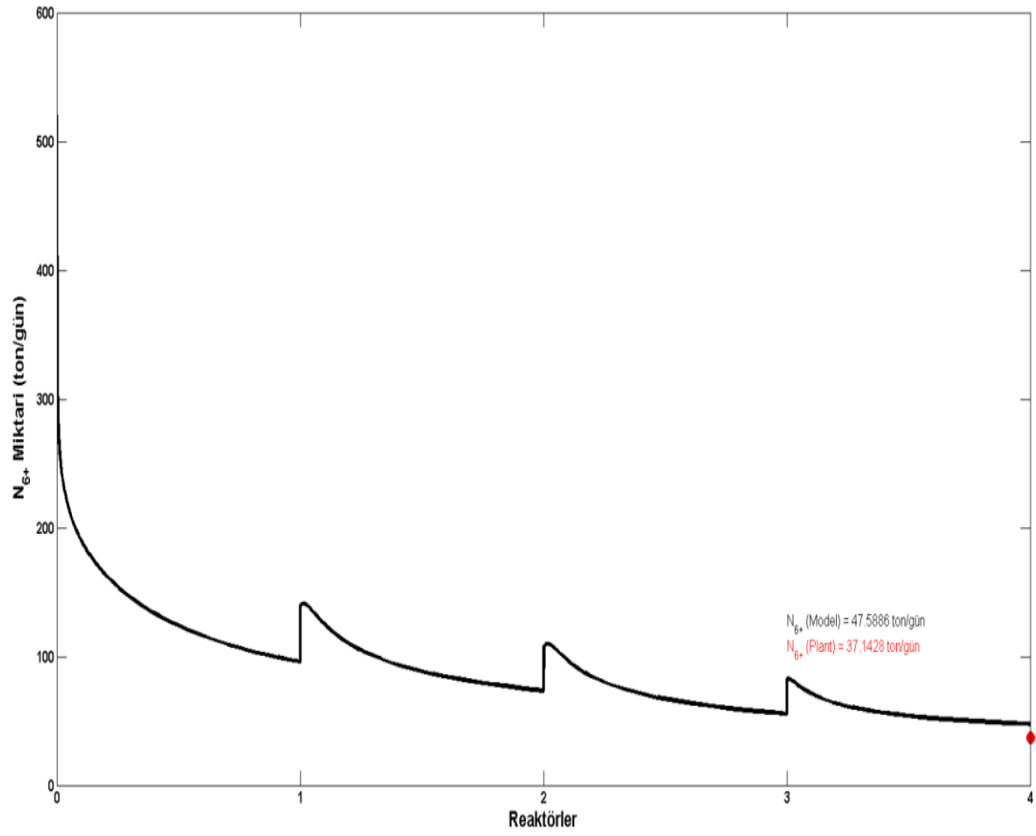
Şekil 4.4 : İkinci besleme akımı reaksiyon dağılımları.



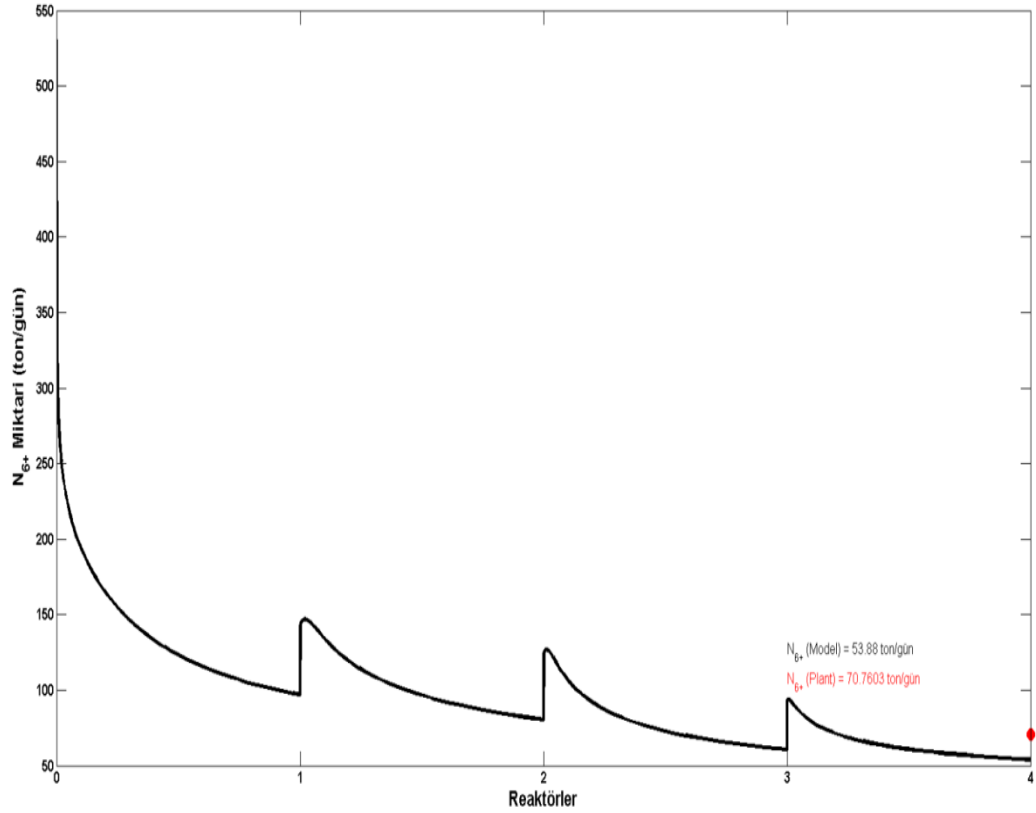
Şekil 4.5 : Birinci besleme akımı aromatik kümeleri model-saha karşılaştırılması.



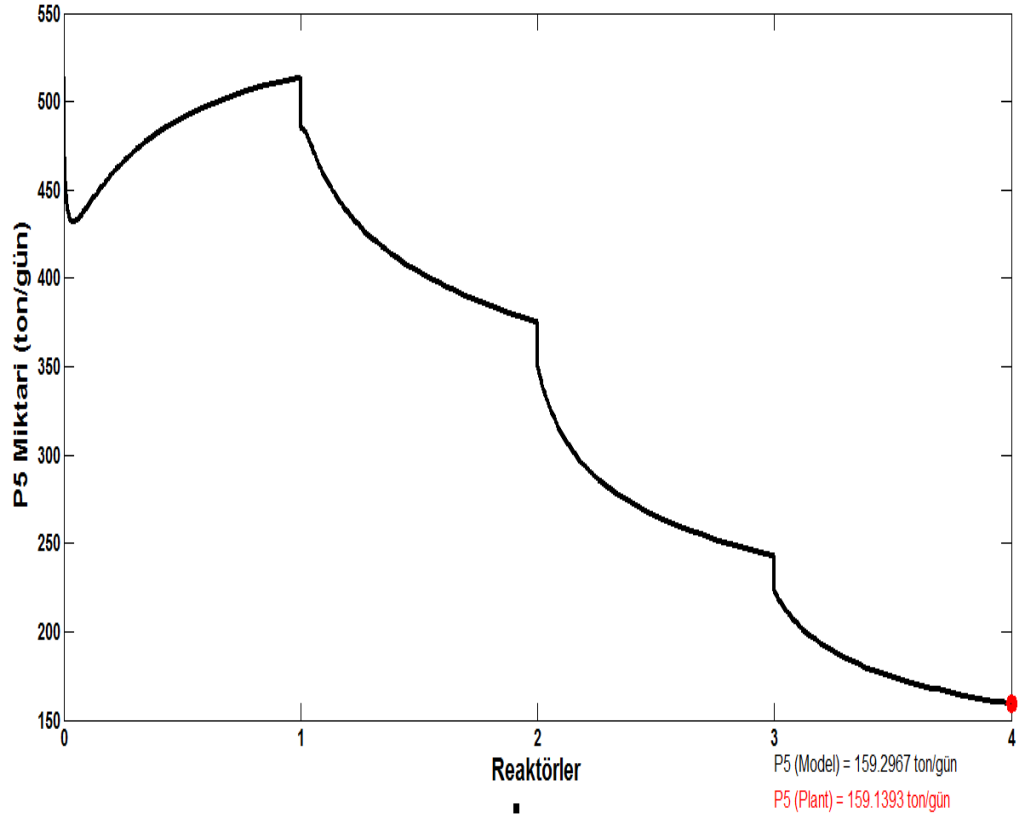
Şekil 4.6 : İkinci besleme akımı aromatik kümeleri model-saha karşılaştırılması.



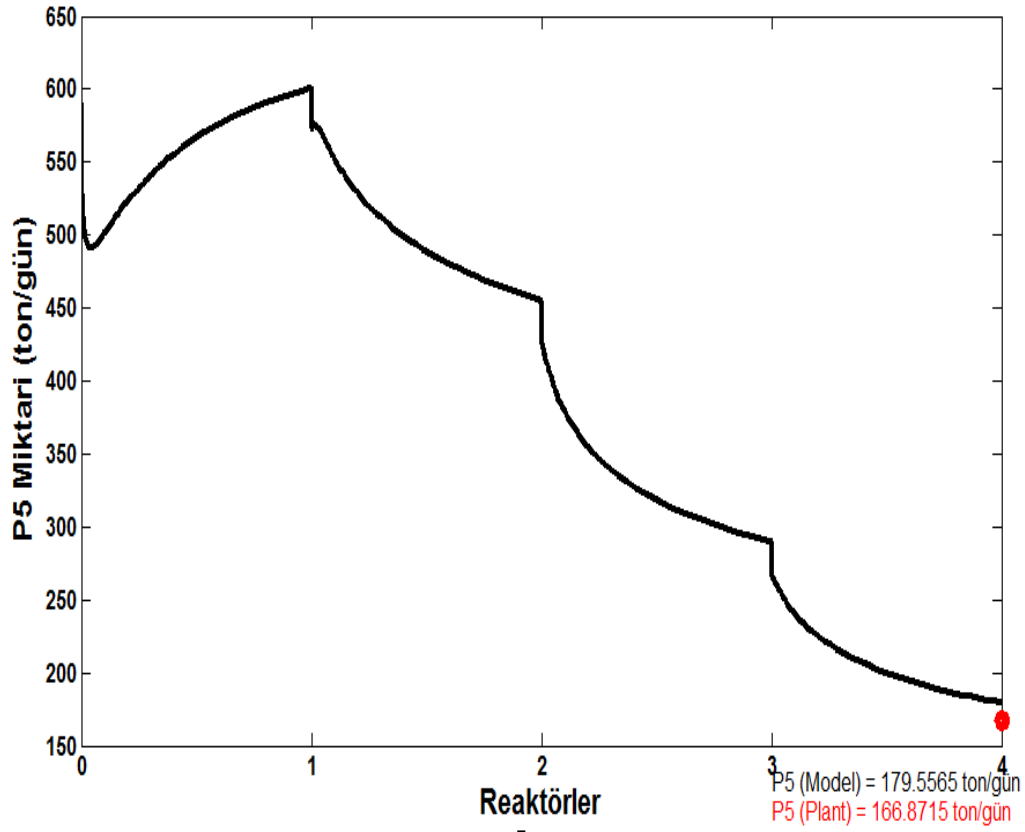
Şekil 4.7 : Birinci besleme akımı naften kümeleri model-saha karşılaştırılması.



Şekil 4.8 : İkinci besleme akımı naften kümeleri model-saha karşılaştırılması.



Şekil 4.9 : Birinci besleme akımı parafin kümeleri model-saha karşılaştırılması.



Şekil 4.10 : İkinci besleme akımı parafin kümeleri model-saha karşılaştırılması.

4.2.5 Parafin kümeleri

Farklı iki besleme akımı kompozisyonunu tanımlayan parafin kümelerinin davranışı Şekil 4.9 ve 4.10'da görülmektedir. Birinci reaktörde naften kümeleri aromatik yapılara dönüşmeden önce ara kademedede beklenildiği gibi parafinik yapılara dönüşmektedir ve bu sebeple birinci reaktörde parafin kümeleri miktarı artmaktadır.

Birinci reaktörden sonra ise, istenildiği gibi aromatik kümeler artmakta , dolayısıyla parafin kümeleri miktarı azalmaktadır. Birinci besleme akımı için model sonucu 159.5 ton/gün, saha değeri ise 159.5 ton/gün'dür. İkinci besleme akımı için model sonucu 180 ton/gün, saha değeri ise 167 ton/gün'dür.

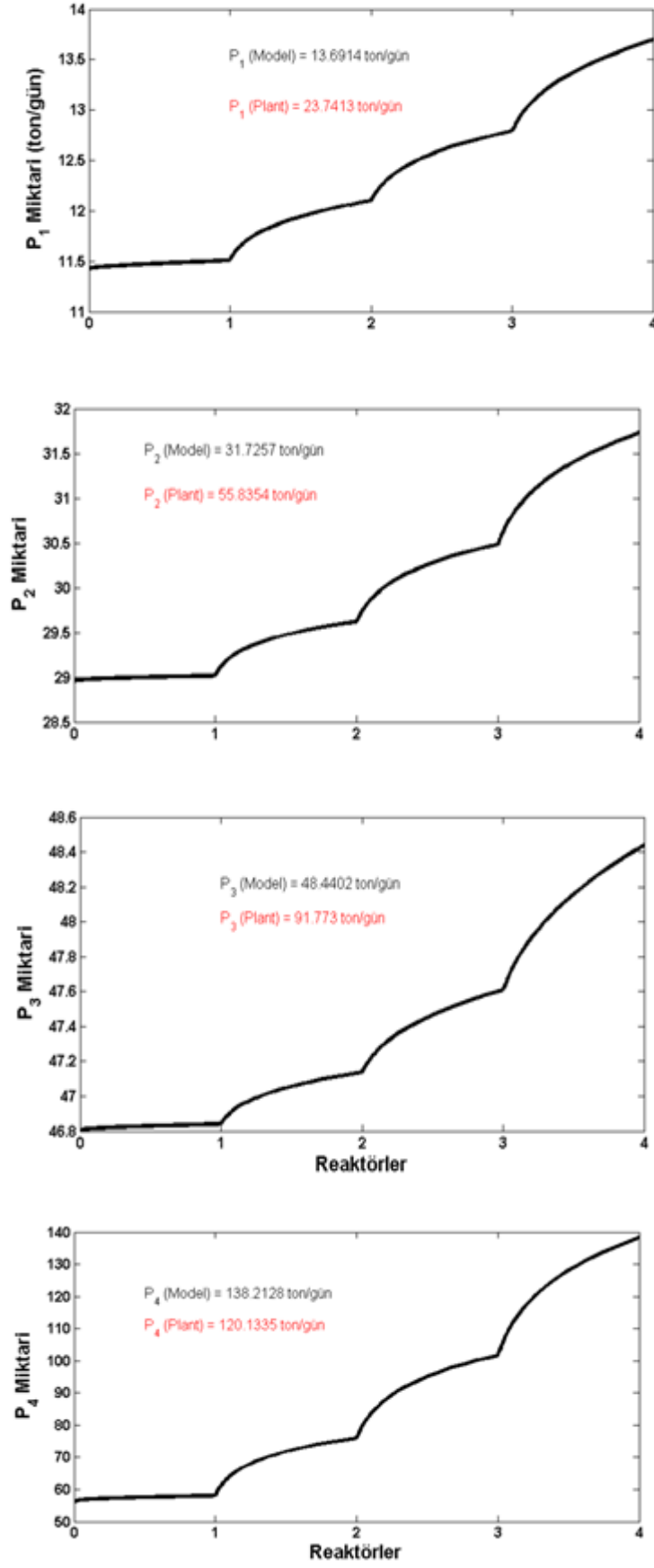
4.2.6 Hafif hidrokarbon kümeleri

Ürün kompozisyonunda ince uçlar diye adlandırılan metan, etan, propan vb. kümelerin davranışı Şekil 4.11 ve 4.12'de görülmektedir.. Birinci reaktörde hidrokraking reaksiyonları görülmemektedir. Hidrokraking reaksiyonları sonucu ortaya çıkan ince uçlar ise bu sebeple görülmemektedir. Şarj içerisinde yer alan ince uç miktarı birinci reaktörde görülmektedir. İkinci, üçüncü ve dördüncü reaktörde ise hidrokraking reaksiyonları görüldüğü için ince uçlar miktarı artmaktadır. Model ve saha verilerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

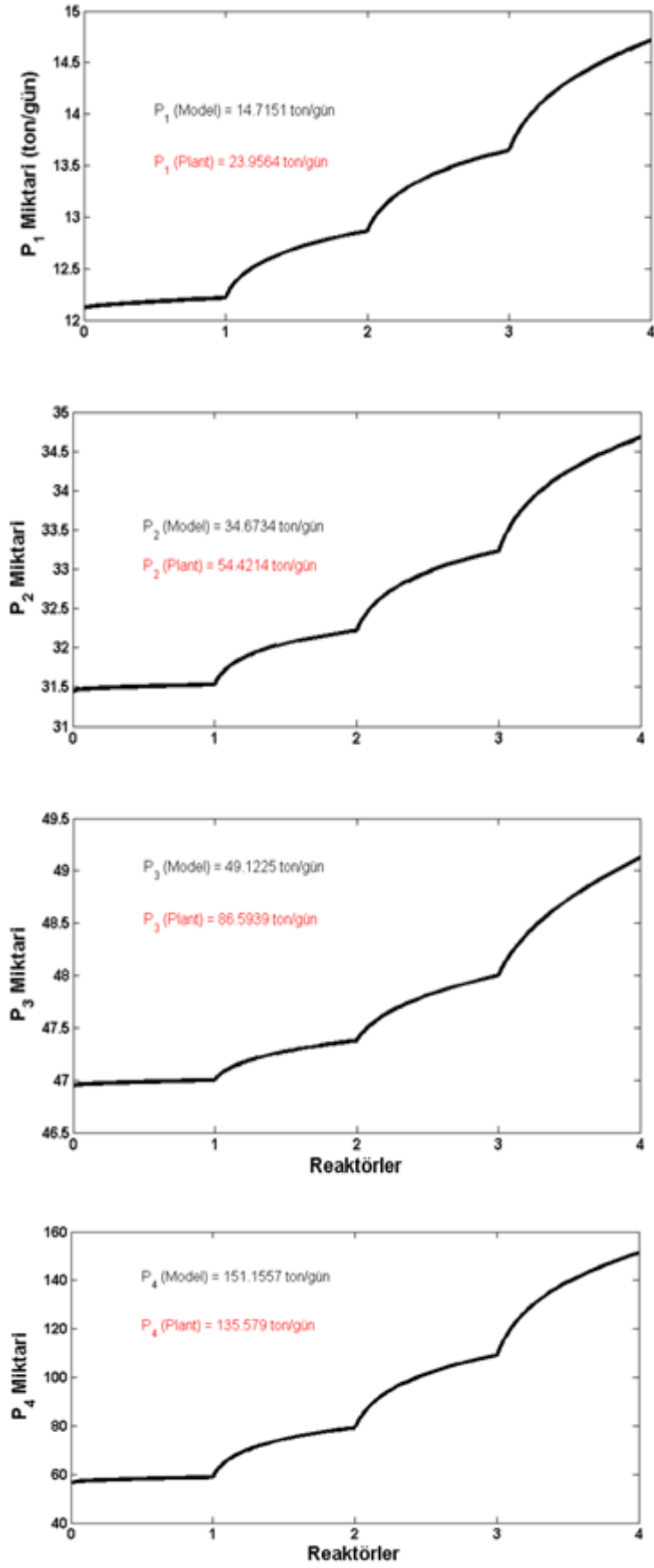
4.2.7 Hidrojen kümesi

Kinetik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için fazla miktarda hidrojen kullanımı gerekmektedir. Fakat gereğinden fazla miktarda kullanılan hidrojen ise rafinerilerde enerji kaybına neden olmaktadır. Bu çalışmada ise model sonucuna göre kullanılması gereken optimum hidrojen miktarı belirlenmiştir. Birinci besleme akımı için model sonucu 129 ton/gün, saha değeri ise 130.5 ton/gün'dür. İkinci besleme akımı için model sonucu 153 ton/gün, saha değeri ise 164.5 ton/gün'dür. Besleme akımları hidrojen kümesi model-saha karşılaştırılması Şekil 4.13 ve 4.14'te gösterilmiştir.

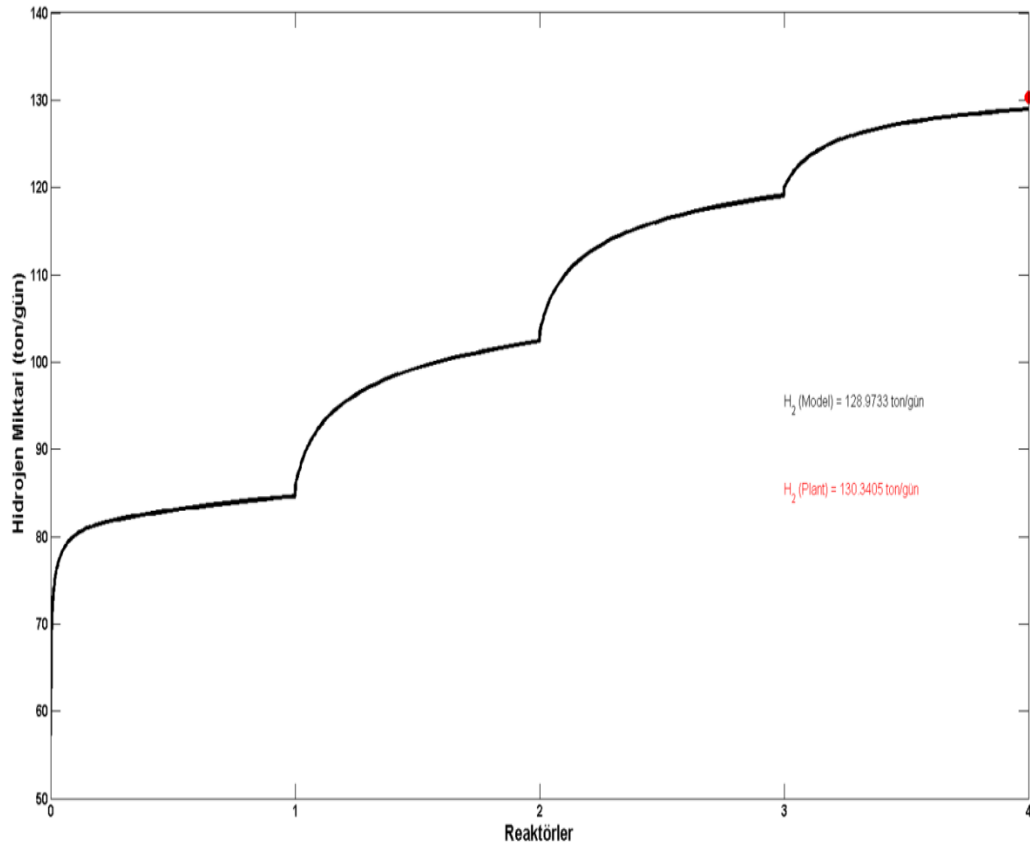
Tez çalışmasının 'Bulgular ve Tartışma' bölümünde, model ve saha değerlerinin karşılaştırılmasına dair tüm sonuçlar Şekil 4.1 ve 4.14 arasında gösterilmiştir. Böylelikle model ve saha değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Nafta dönüştürücü reaktörlerdeki kinetik reaksiyonların modellenmesi çalışmasında ki sonuçların verimliliğini artırmak için öneriler, tezin beşinci bölümü 'Sonuçlar ve Öneriler' kısmında anlatılmıştır.



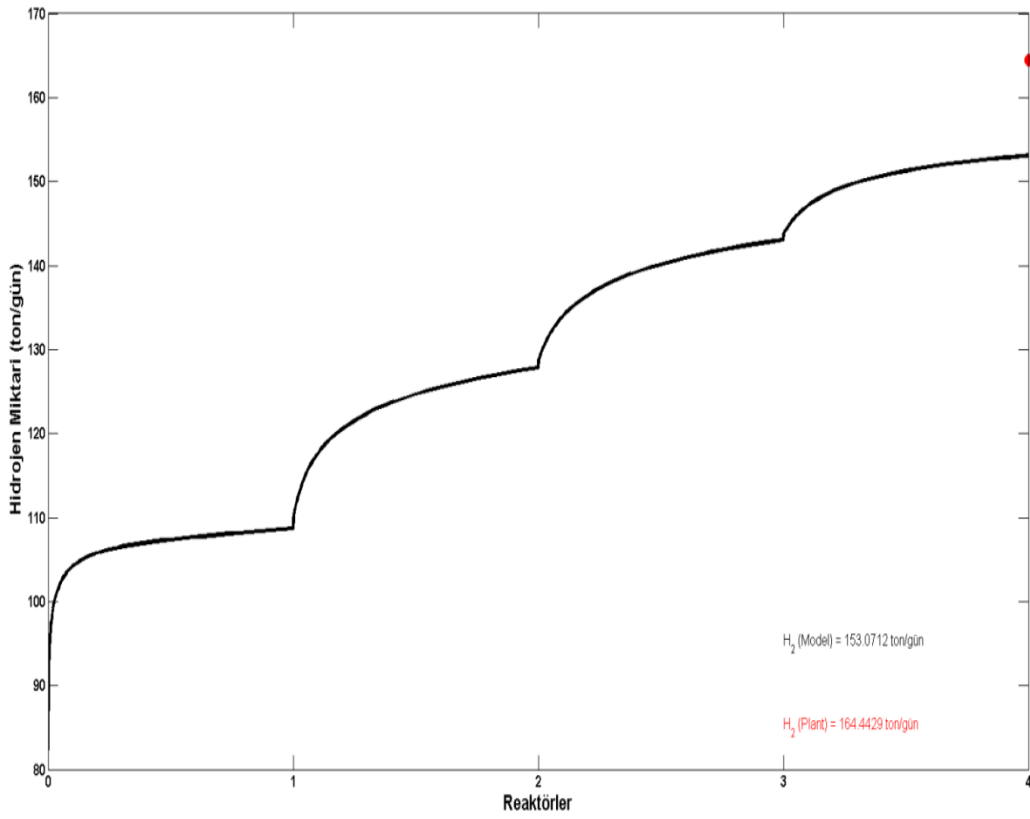
Şekil 4.11 : Birinci besleme akımı hafif hidrokarbon kümeleri model-saha karşılaştırılması.



Şekil 4.12: İkinci besleme akımı hafif hidrokarbon kümeleri model-saha karşılaştırılması.



Şekil 4.13 : Birinci besleme akımı hidrojen kümesi model-saha karşılaştırılması.



Şekil 4.14 : İkinci besleme akımı hidrojen kümesi model-saha karşılaştırılması.

4.3 Oktan Modeli Tahmini

Bu çalışmanın amaçlarından biri de CCR ünitesinde üretilen benzinin oktan sayısının öngörülebilmesidir. Reaktör modelleme çalışması sonucu kütlece elde ettiğimiz dördüncü reaktör çıkış kompozisyonları ağırlıkça elde edilmektedir ve bu kompozisyonları kullanarak RON tahmini yapılabilmektedir. İki farklı besleme akımına göre hesaplanan RON değerleri, saha RON değerleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 ve 4.3’de RON tahmini hesabında kullanılan sabitlerden B_i ve ON_i değerleri literatürden alınmıştır [16].

Üretilen benzinin gerçek RON değeri modelleme çalışması ile bulunmuştur ve yer alan model ile saha RON karşılaştırmalarına bakıldığında beklenildiği gibi model değerlerinin, saha değerlerinden yüksek olduğu Çizelge 4.2 ve 4.3’de görülmektedir. Model sonucu bulunan RON değeri ile saha RON değer arasındaki fark bize proses sonucu istenmeyerek benzine fazladan eklenen RON sayısı anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.2 : Birinci besleme akımı RON değerleri model-saha karşılaştırılması.

Kümeler	Reaktör çıkışı (ton/gün)	Kısmi hacim	Bi	ONi ASTM-D2699	Toplam oktan sayısı (model)	Toplam oktan sayısı (plant)
P1	29.653	0.000	2.056		101.449	98.900
P2	56.954	4.535	2.056			
P3	84.138	21.132	2.056	98.900		
n-P4	42.838	0.607	2.056	94.000		
i-P4	54.016	0.686	2.020	102.000		
n-P5	22.830	0.408	2.056	62.000		
i-P5	46.561	0.000	2.020	92.000		
n-P6	75.766	1.578	2.056	24.800		
i-P6	115.471	2.408	2.020	91.800		
n-P7	45.625	1.058	2.056	0.000		
i-P7	152.102	3.530	2.020	52.000		
n-P8	13.950	0.351	2.056	-15.000		
i-P8	51.945	0.000	2.020	25.000		
n-P9	2.695	0.072	2.056	-20.000		
i-P9	10.815	0.290	2.020	50.000		
n-P10	6.005	0.169	2.056	-30.000		
i-P10	6.510	0.180	2.020	95.000		
N5	1.732	0.052	1.687	100.000		
6N5	12.114	0.369	1.687	91.300		
7N5	7.175	0.227	1.687	82.000		
8N5	11.683	0.369	1.687	55.000		
9N5	0.000	0.000	1.687	35.000		
10N5	0.000	0.000	1.687			
N6	1.096	0.038	1.687	82.500		
7N6	0.884	0.029	1.687	82.000		
8N6	2.086	0.069	1.687	55.000		
9N6	0.000	0.000	1.687	35.000		
10N6	0.000	0.000	1.687			
A6	64.993	3.200	3.398	102.700		
7A6	289.043	13.625	3.398	118.000		
8A6 (EB)	64.399	3.034	3.398	112.000		
8A6 (X)	361.057	17.083	3.398	112.000		
9A6	356.471	16.866	3.398	110.000		
10A6	169.823	8.035	3.398	109.000		
H2	167.809	0.000	3.398			

Çizelge 4.3 : İkinci besleme akımı RON değerleri model-saha karşılaştırılması

Kümeler	Reaktör çıkışı (ton/gün)	Kısmi hacim	Bi	ONi ASTM-D2699	Toplam oktan sayısı (model)	Toplam oktan sayısı (plant)
P1	1.900	0.204	2.056		101.832	100.700
P2	5.100	0.292	2.056			
P3	8.900	0.347	2.056	98.900		
n-P4	15.900	1.618	2.056	94.000		
i-P4	22.000	2.323	2.020	102.000		
n-P5	25.000	2.355	2.056	62.000		
i-P5	43.000	0.004	2.020	92.000		
n-P6	40.000	3.581	2.056	24.800		
i-P6	85.000	7.607	2.020	91.800		
n-P7	30.000	2.592	2.056	0.000		
i-P7	93.000	8.032	2.020	52.000		
n-P8	1.000	0.084	2.056	-15.000		
i-P8	2.000	0.000	2.020	25.000		
n-P9	2.000	0.165	2.056	-20.000		
i-P9	3.000	0.247	2.020	50.000		
n-P10	2.500	0.202	2.056	-30.000		
i-P10	3.000	0.244	2.020	95.000		
N5	0.900	0.071	1.687	100.000		
6N5	5.000	0.394	1.687	91.300		
7N5	3.000	0.234	1.687	82.000		
8N5	1.500	0.117	1.687	55.000		
9N5	0.000	0.000	1.687	35.000		
10N5	0.000	0.000	1.687			
N6	0.500	0.038	1.687	82.500		
7N6	1.000	0.077	1.687	82.000		
8N6	0.000	0.000	1.687	55.000		
9N6	0.000	0.000	1.687	35.000		
10N6	0.000	0.000	1.687			
A6	70.000	4.705	3.398	102.700		
7A6	359.000	24.482	3.398	118.000		
8A6(EB)	55.000	3.751	3.398	112.000		
8A6 (X)	212.970	14.505	3.398	112.000		
9A6	221.000	15.052	3.398	110.000		
10A6	98.000	6.675	3.398	109.000		
H2	104.860	0.000	3.398			

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Petrol rafinerilerinde atmosferik distilasyon sonucu elde edilen naftadan yüksek oktanlı benzinin üretildiği sürekli katalizör rejenerasyon ünitelerinin reaktör kısmında gerçekleşen kinetik reaksiyonların modellenmesi ile mevcut durumda bilinmeyen fakat bu çalışma ile reaktör bölümü sonuncu reaktöründen ürün bileşimi elde edilmekte, ayrıca belirlenen ürün kompozisyonu ile benzin oktan sayısı tahmin edilebilmektedir.

Bu çalışmada oluşturulan kinetik denklemlerin çözümünde MatlabODE15s kullanılmıştır. Elde edilen model sonuçlarının gerçek veriler ile karşılaştırılması ile reaktör modeli başarısı görülmektedir.

Çalışmaya ek olarak, oluşturulan model ile reaktörlerde gerçekleşen katalitik kırınım süreçlerinin kok oluşumuna etkisi tahmin edilerek, ünitenin işletme parametreleri (sıcaklık, H_2/HC oranı, akımların borulardaki dolaşım hızları vb.) optimize edilebilir ve bu sayede ünite operasyon maliyetleri ve CO_2 emisyonu azaltılabilir. Optimizasyon çalışmasında kok modeli zamana bağımlı ve zamandan bağımsız olarak simüle edilerek, katalizör üzerinde yer alan kokun temizlenmesini sağlayan rejenerasyon prosesinin enerji maliyeti optimize edilebilir.

Ayrıca, CCR reaktörlerinde gerçekleşen reaksiyonların ortamdaki ısıtılan reaksiyonlar olması nedeniyle reaktör girişlerinde şarja verilecek ısı da optimize edilerek enerji maliyetleri düşürülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Smith, R.B.**, (1959). Kinetic Analysis of Naphtha Ref. with Platinum. *Chem. Eng. Prog.* 55, 76.
- [2] **Bommannan, D., Srivastava, R.D. ve Saraf, D.N.**, (1989). Modeling of Catalytic Naphth Reformers *Canadian J. of Chem. Eng.* 67, 405.
- [3] **Jenkins J.H., Stephens T.W.** (1980). Kinetics of Catalytic Reforming. *HydProc* 1980;59:163e7.
- [4] **Mills GA, Heinemann H, Milliken TH, Oblad AG.** (1953). Catalytic Mechanism. *Ind Eng Chem* 1953;45 (1):134e7.
- [5] **Vladimir, S., Patrick L., Sabla, A. Mirjana, K., Aleksandar, G., Mirko, S.** (2012). Towards in a Catalytic Naphtha Reforming Process, *int. journal of hydrogenenergy* 37 (2012)11772e11784.
- [6] **Kugelman A.M.** (1976). What Affects Cat Reformer Yield Hydrocarbon Process; 1976, Jan:95e102.
- [7] **Martino G.** (2001). Catalytic Reforming. In: Leprince L, editör Petroleum Refining 3: conversion processes. Paris: Institut Francaisdu Petrol; 2001. p. 101e68.
- [8] **J. W. Lee, Y. C. Ko, Y. K. Jung and K. S. Lee**, (1997). A Modeling and Simulation Study on a Naphtha Reforming Unit with a Catalyst Circulation and Regeneration System, *Computerschem. Eng.*, Vol.21, Suppl., pp. S1105-S1110, 1997.
- [9] **Ancheyta J, Villafuerte E.** (2000). Kinetic Modeling of Naphtha Catalytic Reforming Process. *Energy Fuels* 2000;14:1032e7.
- [10] **Marin, G.B., Froment, G.F.** (1982). Reforming of C6 Hydrocarbons on a Platinum-Alumina Catalyst. *ChemEngSci* 1982;37 (5):759e73.
- [11] **Sinfelt, J.H.** (1973). Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals *Adv. Catal.* 1973;23:451e7.
- [12] **Ancheyta J.** (2011). Modeling and Simulation of Catalytic Reactors For Petroleum Refining. 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2011.
- [13] **Stijepovic, M.j., P. Linke, M. K.** (2010). Optimization Approach For Continuous Catalytic Regenerative Reformer Process, *Energy Fuels* 24 (2010) 1908–1916.
- [14] **Stijepovic, M., J., Aleksandra, V. O. , Milenkovic, I., ve Patrick, L.** (2009). Development of a Kinetic Model for Catalytic Reforming of Naphtha and Parameter Estimation Using Industrial Plant Data, *Energy & Fuels* (2009), 23, 979–983

- [15] **Tore, L., Sigurdi, S.**, (2008). Data Reconciliation and Optimal Operation of a Catalytic Naphtha Reformer, *Journal of Process Control* **18** (2008) 320–331.
- [16] **Prasenjeet, G., Karlton J. Hickey, S. B. Jaffe**, (2006). Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 337-345.
- [17] **Jaffe, S. B.** (1981). Control of Gasoline Manufacture. U.S. Patent 4,251,-870, 1981.
- [18] **Heck, R. H.** (1989). Contribution of Normal Paraffins to the Octane Pool. *Energy Fuels* 1989, **3**, 109.
- [19] **Taskar U., Riggs J.**, (1997). Modelling and Optimization of a Semiregenerative Catalytic Naphtha Reformer, *AIChE Journal*, March 1997 Vol.**43** No:3
- [20] **Lemmon, E.W.** (2006). Jacobsen, *Phys. Chem. Data*

EKLER

Ek A : Reaktör modeli için matlab kodu

Ek B : Nafta dönüşüm reaksiyonları kinetik denklemleri

Ek A Reaktör modeli için matlab kodu .

Çizelge A.1 : CCR modeli.

```
function CCR(mode, plot_mode)

clc;

close all;

load plant_data

global no_of_days
global heat_of_form
global gibbs
global spec_heat
global stoich_coeff
global Tc
global Pc
global omega
global Nlumps
global Nrns

Nlumps = 35;
Nrns = 117;

load thermochem_data;

load coeff;

heat_of_form = thermochem_data(:, 1); %J/kmol
gibbs = thermochem_data(:, 2); %J/kmol
spec_heat(:, :) = thermochem_data(:, 3 : 6); %J/mol-K
Tc = thermochem_data(:, 7); %K
Pc = thermochem_data(:, 8); %bar
omega = thermochem_data(:, 9);

stoich_coeff(:, :) = coeff;
```

Çizelge A.2 : Plant verisi.

```
no_of_days = length(plant_data(1, :));

plant.AAAAA = plant_data(1, 1 : no_of_days);
plant.BBBBB = plant_data(2, 1 : no_of_days);
plant.CCCCC = plant_data(3, 1 : no_of_days);
plant.DDDDD = plant_data(4, 1 : no_of_days);
plant.EEEEE = plant_data(5, 1 : no_of_days);
plant.FFFFF = plant_data(6, 1 : no_of_days);
plant.GGGGG = plant_data(7, 1 : no_of_days);
plant.HHHHH = plant_data(8, 1 : no_of_days);
plant.XI001 = plant_data(9 : (9 + Nlumps - 1), 1 : no_of_days);
plant.XI001 = plant.XI001 / 1000;
```

Çizelge A.3 : Besleme değerleri.

```
load input_data

input.JJJJJ = input_data(1, 1 : no_of_days);
input.KKKKK = input_data(2, 1 : no_of_days);
input.LLLLL = input_data(3, 1 : no_of_days);
input.MMMMM = input_data(4, 1 : no_of_days);
input.NNNNN = input_data(5, 1 : no_of_days);
input.OOOOO = input_data(6, 1 : no_of_days);
input.PPPPP = input_data(7, 1 : no_of_days);
input.RRRRR = input_data(8, 1 : no_of_days);
input.MF001 = input_data(9 : (9 + Nlumps - 1), 1 : no_of_days);
input.MF001 = input.MF001 / 1000;

if mode == 1
    [par, FVAL] = par_est(plant, input);

    save param.mat par;

    save fvalue.mat FVAL;
elseif mode == 2

    load('param.mat')

    simulation(plant, input, plot_mode, par);
end
```

Çizelge A.4 : Denge sabiti.

```
function Keq = eq_const(T) %Pa or Pa^3

R = 8.3145; % kJ/kmol-K
T0 = 298.15; % K

global heat_of_form
global gibbs
global stoich_coeff

heat_of_form_std = stoich_coeff' * heat_of_form; % J/kmol
dGrxn_std = stoich_coeff' * gibbs; % J/kmol

lnKeq_std = -(dGrxn_std * 1E-3) / (R * T0);

for i = 1 : length(lnKeq_std)
    Keq(i) = exp(lnKeq_std(i) + (heat_of_form_std(i) * 1E-3 / R) * (1 / T0 - 1 / T));
end

for i = 1 : 12
    Keq(i) = Keq(i) * 101325 ^ 3; %Pa
end

for i = 25 : 46
    Keq(i) = Keq(i) * 101325;
end
```

Çizelge A.5 : Isı kapasitesi.

```
function Cp = heat_capac(T) % J/mol-K

global spec_heat
global Nlumps

for i = 1 : Nlumps
Cp(i) = spec_heat(i, 1) + spec_heat(i, 2)*T + spec_heat(i, 3)*T ^ 2 +...
spec_heat(i, 4)*T ^ 3;
end
```

Çizelge A.6 : Kısmi basınç.

```
function p = partial_pressure(p_total, molar_flowrate)
p = p_total * molar_flowrate / sum(molar_flowrate);
```

Çizelge A.7 : Reaksiyon ısısı.

```
function dH = heat_of_rxn(T) %J/kmol

global heat_of_form
global spec_heat
global stoich_coeff;
global Nrnxns

Cp = spec_heat; % J/mol-K

heat_of_rxn_ref = stoich_coeff' * heat_of_form; % J/kmol

delta_spec_heat = 1000 * stoich_coeff' * spec_heat; % J/kmol-K
Tref = 298; %K

for i = 1 : Nrnxns
dH(i) = heat_of_rxn_ref(i)+(delta_spec_heat(i,1))*(T-
Tref)+(delta_spec_heat(i,2/2)*(T^2-... Tref^2)+(delta_spec_heat(i,3)/3)*...
(T ^ 3 - Tref ^ 3)+(delta_spec_heat(i,4)/ 4)*(T^4 -Tref ^4);
end
```

Çizelge A.8 : Parametrelerin tahmini.

```
function [param, FVAL] = par_est(plant, input)

global Nrnxns

tstart = tic;

% load par_init_guess;
%
% par0 = par_init_guess;

load('param.mat');

par0 = par;

% options = optimset('Display', 'iter', 'MaxIter', 4000, 'MaxFunEvals',
20000, 'TolFun',1E-5);

options = optimset('Display', 'iter', 'MaxIter', 2000, 'MaxFunEvals', 20000,
'TolFun', 1E-5);

% [param_k0, FVAL] = fminsearch(@objfun, k0, options, plant, input, Ea);

LB = zeros(2 * Nrnxns, 1);

[param, FVAL] = fminsearchbnd(@objfun, par0, LB, [], options, plant, input);
```

Çizelge A.9 : Obj fonksiyonu.

```
function F = objfun(par, plant, input)

global no_of_days
global Nlumps

cmode = 1;

model_output = plant_model(par, input, cmode);

model.AAAAA = model_output(1, :);
model.BBBBBB = model_output(2, :);
model.CCCCC = model_output(3, :);
model.DDDDD = model_output(4, :);
model.EEEEE = model_output(5, :);
model.FFFFF = model_output(6, :);
model.GGGGG = model_output(7, :);
model.HHHHH = model_output(8, :);
model.XI001 = model_output(9 : (9 + Nlumps - 1), :);

% Dördüncü reactor çıkış kompozisyonu (tonmol/gün) - Model verisi

for i = 1 : no_of_days
    F = F + 0.25 * (model.AAAAA(i) - plant.AAAAA(i)) ^ 2 + ...
          0.25 * (model.BBBBB(i) - plant.BBBBB(i)) ^ 2 + ...
          0.25 * (model.CCCCC(i) - plant.CCCCC(i)) ^ 2 + ...
          0.25 * (model.DDDDD(i) - plant.DDDDD(i)) ^ 2;

    for j = 1 : Nlumps
        F = F + (1 / Nlumps) * (model.XI001(j, i) - plant.XI001(j, i)) ^ 2;
    end

    % F = F + 0.0 * (model.XI001(Nlumps, i) - plant.XI001(Nlumps, i)) ^ 2;
end

F = sqrt(F);
```

Çizelge A.10 : Plant modeli.

```
function output = plant_model(par, input, cmode)

global no_of_days
global Nlumps
global Nrxns

k0 = par(1 : Nrxns);
Ea = par((Nrxns + 1) : (2 * Nrxns));

output = zeros(no_of_days, 500, 25);

for i = 1 : no_of_days
    % Birinci reaktör için

    w(1) = 00000; % toncat
```

Çizelge A.10 (devam) : Plant modeli.

```
IC1 = [input.MF001(:, i); input.JJJJJ(i); input.NNNNN(i)];

[W1 Z1] = ode15s(@reactor_model, [0 w(1)], IC1, [], k0, Ea);

W1_norm = W1 / w(1);

% İkinci reaktör için

w(2) = 00000; % toncat

IC2 = [Z1(end, 1 : Nlumps)'; input.KKKKK(i); input.OOOOO(i)];

[W2 Z2] = ode15s(@reactor_model, [0 w(2)], IC2, [], k0, Ea);

W2_norm = W2 / w(2);

% Üçüncü reaktör için

w(3) = 00000; % toncat

IC3 = [Z2(end, 1 : Nlumps)'; input.LLLLL(i); input.PPPPP(i)];

[W3 Z3] = ode15s(@reactor_model, [0 w(3)], IC3, [], k0, Ea);

W3_norm = W3 / w(3);

% Dördüncü reaktör için

w(4) = 00000; % toncat

IC4 = [Z3(end, 1 : Nlumps)'; input.MMMMM(i); input.RRRRR(i)];

[W4 Z4] = ode15s(@reactor_model, [0 w(4)], IC4, [], k0, Ea);

W4_norm = W4 / w(4);
```

Çizelge A.11: Simülasyon.

```
function simulation(plant, input, plot_mode, par)

global no_of_days;
global Nlumps
global Nrxns

cmode = 2;

k0 = par(1 : Nrxns);
Ea = par((Nrxns + 1) : (2 * Nrxns));

output = plant_model(par, input, cmode);

for i = 1 : no_of_days

    l_W1 = output(i, 1, 1);
    l_W2 = output(i, 2, 1);
    l_W3 = output(i, 3, 1);
    l_W4 = output(i, 4, 1);

    Z1_range = [ 5 : 5 + l_W1 - 1];
    Z2_range = [Z1_range(end) + 1 : Z1_range(end) + l_W2];
    Z3_range = [Z2_range(end) + 1 : Z2_range(end) + l_W3];
    Z4_range = [Z3_range(end) + 1 : Z3_range(end) + l_W4];
```

Çizelge A.12 : Reaksiyon hızları.

```
function r = rxn_rates(p, T, k0, Ea) %kmol/kgcat-s

p = p * 101325; % Conversion from atm to Pa

p_P1 = p(1); %Pa
p_P2 = p(2);
p_P3 = p(3);
p_nP4 = p(4);
p_iP4 = p(5);
p_nP5 = p(6);
p_iP5 = p(7);
p_nP6 = p(8);
p_iP6 = p(9);
p_nP7 = p(10);
p_iP7 = p(11);
p_nP8 = p(12);
p_iP8 = p(13);
p_nP9 = p(14);
p_iP9 = p(15);
p_nP10 = p(16);
p_iP10 = p(17);
p_N5 = p(18);
p_6N5 = p(19);
p_7N5 = p(20);
p_8N5 = p(21);
p_9N5 = p(22);
p_10N5 = p(23);
p_N6 = p(24);
p_7N6 = p(25);
p_8N6 = p(26);
p_9N6 = p(27);
p_10N6 = p(28);
p_A6 = p(29);
p_7A6 = p(30);
p_EB = p(31);
p_X = p(32);
p_9A6 = p(33);
p_10A6 = p(34);
p_H2 = p(35);

R = 8.3145 / 1000; %kJ/mol-K

Keq = eq_const(T); %Pa or Pa^3
```

Çizelge A.13 : Dehidrojenasyon reaksiyon hızları.

```
%Dehydrogenation

Keq1 = Keq(1 : 12);
k01 = k0(1 : 12);
Ea1 = Ea(1 : 12);

r1(1) = k01(1)*exp(-Ea1(1) / (R * T))*(p_6N5-p_A6 * p_H2 ^ 3 / Keq1(1));
r1(2) = k01(2)*exp(-Ea1(2) / (R * T))*(p_N6 - p_A6 * p_H2 ^ 3 / Keq1(2));
r1(3) = k01(3)*exp(-Ea1(3) / (R * T))*(p_7N6- p_7A6 * p_H2 ^ 3 / Keq1(3));
r1(4) = k01(4)*exp(-Ea1(4) / (R * T))*(p_7N5- p_7A6 * p_H2 ^ 3 / Keq1(4));
r1(5) = k01(5)*exp(-Ea1(5) / (R * T))*(p_8N6- p_EB * p_H2 ^ 3 / Keq1(5));
r1(6) = k01(6)*exp(-Ea1(6) / (R * T))*(p_8N6- p_X * p_H2 ^ 3 / Keq1(6));
r1(7) = k01(7)*exp(-Ea1(7) / (R * T))*(p_8N5- p_EB * p_H2 ^ 3 / Keq1(7));
r1(8) = k01(8)*exp(-Ea1(8) / (R * T))*(p_8N5- p_X * p_H2 ^ 3 / Keq1(8));
r1(9) = k01(9)*exp(-Ea1(9) / (R * T))*(p_9N6- p_9A6 * p_H2 ^ 3 / Keq1(9));
r1(10) = k01(10)*exp(-Ea1(10)/ (R * T))*(p_9N5- p_9A6 * p_H2 ^ 3 / Keq1(10));
r1(11) = k01(11)*exp(-Ea1(11)/ (R * T))*(p_10N6-p_10A6 * p_H2^ 3 / Keq1(11));
r1(12) = k01(12)*exp(-Ea1(12)/ (R * T))*(p_10N5-p_10A6 * p_H2^ 3 / Keq1(12));
```

Çizelge A.14 : İzomerizasyon reaksiyon hızları.

```
Keq2 = Keq(13 : 24);
k02 = k0(13 : 24);
Ea2 = Ea(13 : 24);

r2(1) = k02(1) * exp(-Ea2(1) / (R * T)) * (p_nP4 - p_iP4 / Keq2(1));
r2(2) = k02(2) * exp(-Ea2(2) / (R * T)) * (p_nP5 - p_iP5 / Keq2(2));
r2(3) = k02(3) * exp(-Ea2(3) / (R * T)) * (p_nP6 - p_iP6 / Keq2(3));
r2(4) = k02(4) * exp(-Ea2(4) / (R * T)) * (p_nP7 - p_iP7 / Keq2(4));
r2(5) = k02(5) * exp(-Ea2(5) / (R * T)) * (p_nP8 - p_iP8 / Keq2(5));
r2(6) = k02(6) * exp(-Ea2(6) / (R * T)) * (p_nP9 - p_iP9 / Keq2(6));
r2(7) = k02(7) * exp(-Ea2(7) / (R * T)) * (p_nP10 - p_iP10 / Keq2(7));
r2(8) = k02(8) * exp(-Ea2(8) / (R * T)) * (p_6N5 - p_N6 / Keq2(8));
r2(9) = k02(9) * exp(-Ea2(9) / (R * T)) * (p_7N5 - p_7N6 / Keq2(9));
r2(10) = k02(10) * exp(-Ea2(10) / (R * T)) * (p_8N5 - p_8N6 / Keq2(10));
r2(11) = k02(11) * exp(-Ea2(11) / (R * T)) * (p_9N5 - p_9N6 / Keq2(11));
r2(12) = k02(12) * exp(-Ea2(12) / (R * T)) * (p_10N5 - p_10N6 / Keq2(12));
```

Çizelge A.15 : Dehidrosiklizasyon reaksiyon hızları.

```
Keq3 = Keq(25 : 46);
k03 = k0(25 : 46);
Ea3 = Ea(25 : 46);

r3(1) = k03(1) * exp(-Ea3(1) / (R * T)) * (p_nP5 - p_N5 * p_H2 / Keq3(1));
r3(2) = k03(2) * exp(-Ea3(2) / (R * T)) * (p_iP5 - p_N5 * p_H2 / Keq3(2));
r3(3) = k03(3) * exp(-Ea3(3) / (R * T)) * (p_nP6 - p_6N5 * p_H2 / Keq3(3));
r3(4) = k03(4) * exp(-Ea3(4) / (R * T)) * (p_iP6 - p_6N5 * p_H2 / Keq3(4));
r3(5) = k03(5) * exp(-Ea3(5) / (R * T)) * (p_nP7 - p_7N5 * p_H2 / Keq3(5));
r3(6) = k03(6) * exp(-Ea3(6) / (R * T)) * (p_iP7 - p_7N5 * p_H2 / Keq3(6));
r3(7) = k03(7) * exp(-Ea3(7) / (R * T)) * (p_nP8 - p_8N5 * p_H2 / Keq3(7));
r3(8) = k03(8) * exp(-Ea3(8) / (R * T)) * (p_iP8 - p_8N5 * p_H2 / Keq3(8));
r3(9) = k03(9) * exp(-Ea3(9) / (R * T)) * (p_nP9 - p_9N5 * p_H2 / Keq3(9));
r3(10) = k03(10) * exp(-Ea3(10) / (R * T)) * (p_iP9 - p_9N5 * p_H2 / Keq3(10));
r3(11) = k03(11) * exp(-Ea3(11) / (R * T)) * (p_nP10 - p_10N5 * p_H2 / Keq3(11));
r3(12) = k03(12) * exp(-Ea3(12) / (R * T)) * (p_iP10 - p_10N5 * p_H2 / Keq3(12));
r3(13) = k03(13) * exp(-Ea3(13) / (R * T)) * (p_nP6 - p_N6 * p_H2 / Keq3(13));
r3(14) = k03(14) * exp(-Ea3(14) / (R * T)) * (p_iP6 - p_N6 * p_H2 / Keq3(14));
r3(15) = k03(15) * exp(-Ea3(15) / (R * T)) * (p_nP7 - p_7N6 * p_H2 / Keq3(15));
r3(16) = k03(16) * exp(-Ea3(16) / (R * T)) * (p_iP7 - p_7N6 * p_H2 / Keq3(16));
r3(17) = k03(17) * exp(-Ea3(17) / (R * T)) * (p_nP8 - p_8N6 * p_H2 / Keq3(17));
r3(18) = k03(18) * exp(-Ea3(18) / (R * T)) * (p_iP8 - p_8N6 * p_H2 / Keq3(18));
r3(19) = k03(19) * exp(-Ea3(19) / (R * T)) * (p_nP9 - p_9N6 * p_H2 / Keq3(19));
r3(20) = k03(20) * exp(-Ea3(20) / (R * T)) * (p_iP9 - p_9N6 * p_H2 / Keq3(20));
r3(21) = k03(21) * exp(-Ea3(21) / (R * T)) * (p_nP10 - p_10N6 * p_H2 / Keq3(21));
r3(22) = k03(22) * exp(-Ea3(22) / (R * T)) * (p_iP10 - p_10N6 * p_H2 / Keq3(22));
```

Çizelge A.16 : Hidrodealkilasyon reaksiyon hızları.

```
k04 = k0(47 : 55);
Ea4 = Ea(47 : 55);

r4(1) = k04(1) * exp(-Ea4(1) / (R * T)) * p_7A6 * p_H2;
r4(2) = k04(2) * exp(-Ea4(2) / (R * T)) * p_EB * p_H2;
r4(3) = k04(3) * exp(-Ea4(3) / (R * T)) * p_X * p_H2;
r4(4) = k04(4) * exp(-Ea4(4) / (R * T)) * p_9A6 * p_H2;
r4(5) = k04(5) * exp(-Ea4(5) / (R * T)) * p_9A6 * p_H2;
r4(6) = k04(6) * exp(-Ea4(6) / (R * T)) * p_9A6 * p_H2;
r4(7) = k04(7) * exp(-Ea4(7) / (R * T)) * p_10A6 * p_H2;
r4(8) = k04(8) * exp(-Ea4(8) / (R * T)) * p_10A6 * p_H2;
r4(9) = k04(9) * exp(-Ea4(9) / (R * T)) * p_10A6 * p_H2;
```

Çizelge A.17: Hidrokraking reaksiyon hızları.

```

k05 = k0(56 : 117); Ea5 = Ea(56 : 117);
r5(1) = k05(1) * exp(-Ea5(1) / (R * T)) * p_nP6 * p_H2;
r5(2) = k05(2) * exp(-Ea5(2) / (R * T)) * p_iP6 * p_H2;
r5(3) = k05(3) * exp(-Ea5(3) / (R * T)) * p_iP6 * p_H2;
r5(4) = k05(4) * exp(-Ea5(4) / (R * T)) * p_nP6 * p_H2;
r5(5) = k05(5) * exp(-Ea5(5) / (R * T)) * p_iP6 * p_H2;
r5(6) = k05(6) * exp(-Ea5(6) / (R * T)) * p_iP6 * p_H2;
r5(7) = k05(7) * exp(-Ea5(7) / (R * T)) * p_nP6 * p_H2;
r5(8) = k05(8) * exp(-Ea5(8) / (R * T)) * p_iP6 * p_H2;
r5(9) = k05(9) * exp(-Ea5(9) / (R * T)) * p_nP7 * p_H2;
r5(10) = k05(10) * exp(-Ea5(10) / (R * T)) * p_iP7 * p_H2;
r5(11) = k05(11) * exp(-Ea5(11) / (R * T)) * p_iP7 * p_H2;
r5(12) = k05(12) * exp(-Ea5(12) / (R * T)) * p_nP7 * p_H2;
r5(13) = k05(13) * exp(-Ea5(13) / (R * T)) * p_iP7 * p_H2;
r5(14) = k05(14) * exp(-Ea5(14) / (R * T)) * p_iP7 * p_H2;
r5(15) = k05(15) * exp(-Ea5(15) / (R * T)) * p_nP7 * p_H2;
r5(16) = k05(16) * exp(-Ea5(16) / (R * T)) * p_iP7 * p_H2;
r5(17) = k05(17) * exp(-Ea5(17) / (R * T)) * p_iP7 * p_H2;
r5(18) = k05(18) * exp(-Ea5(18) / (R * T)) * p_nP8 * p_H2;
r5(19) = k05(19) * exp(-Ea5(19) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(20) = k05(20) * exp(-Ea5(20) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(21) = k05(21) * exp(-Ea5(21) / (R * T)) * p_nP8 * p_H2;
r5(22) = k05(22) * exp(-Ea5(22) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(23) = k05(23) * exp(-Ea5(23) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(24) = k05(24) * exp(-Ea5(24) / (R * T)) * p_nP8 * p_H2;
r5(25) = k05(25) * exp(-Ea5(25) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(26) = k05(26) * exp(-Ea5(26) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(27) = k05(27) * exp(-Ea5(27) / (R * T)) * p_nP8 * p_H2;
r5(28) = k05(28) * exp(-Ea5(28) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(29) = k05(29) * exp(-Ea5(29) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(30) = k05(30) * exp(-Ea5(30) / (R * T)) * p_iP8 * p_H2;
r5(31) = k05(31) * exp(-Ea5(31) / (R * T)) * p_nP9 * p_H2;
r5(32) = k05(32) * exp(-Ea5(32) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(33) = k05(33) * exp(-Ea5(33) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(34) = k05(34) * exp(-Ea5(34) / (R * T)) * p_nP9 * p_H2;
r5(35) = k05(35) * exp(-Ea5(35) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(36) = k05(36) * exp(-Ea5(36) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(37) = k05(37) * exp(-Ea5(37) / (R * T)) * p_nP9 * p_H2;
r5(38) = k05(38) * exp(-Ea5(38) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(39) = k05(39) * exp(-Ea5(39) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(40) = k05(40) * exp(-Ea5(40) / (R * T)) * p_nP9 * p_H2;
r5(41) = k05(41) * exp(-Ea5(41) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(42) = k05(42) * exp(-Ea5(42) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(43) = k05(43) * exp(-Ea5(43) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(44) = k05(44) * exp(-Ea5(44) / (R * T)) * p_iP9 * p_H2;
r5(45) = k05(45) * exp(-Ea5(45) / (R * T)) * p_nP10 * p_H2;
r5(46) = k05(46) * exp(-Ea5(46) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(47) = k05(47) * exp(-Ea5(47) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(48) = k05(48) * exp(-Ea5(48) / (R * T)) * p_nP10 * p_H2;
r5(49) = k05(49) * exp(-Ea5(49) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(50) = k05(50) * exp(-Ea5(50) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(51) = k05(51) * exp(-Ea5(51) / (R * T)) * p_nP10 * p_H2;
r5(52) = k05(52) * exp(-Ea5(52) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(53) = k05(53) * exp(-Ea5(53) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(54) = k05(54) * exp(-Ea5(54) / (R * T)) * p_nP10 * p_H2;
r5(55) = k05(55) * exp(-Ea5(55) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(56) = k05(56) * exp(-Ea5(56) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(57) = k05(57) * exp(-Ea5(57) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(58) = k05(58) * exp(-Ea5(58) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(59) = k05(59) * exp(-Ea5(59) / (R * T)) * p_nP10 * p_H2;
r5(60) = k05(60) * exp(-Ea5(60) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(61) = k05(61) * exp(-Ea5(61) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r5(62) = k05(62) * exp(-Ea5(62) / (R * T)) * p_iP10 * p_H2;
r = [r1'; r2'; r3'; r4'; r5'];

```

Ek B Nafta dönüşüm reaksiyonları kinetik denklemleri

Çizelge B.1 : Dehidrojenasyon reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	Dehidrojenasyon Reaksiyonları	Dehidrojenasyon Reaksiyonları Hız Denklemi	Aktiv. Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmol.kg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
1	$6N_5 \text{ (MCP)} \longleftrightarrow A_6 + 3H_2$	$-r_{1,1} = k_{1,1} \left[p_{6N_5} - \frac{p_{A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,1}} \right]$	222.768	3.083E6
2	$N_6 \longleftrightarrow A_6 + 3H_2$	$-r_{1,2} = k_{1,2} \left[p_{N_6} - \frac{p_{A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,2}} \right]$	202.768	3082.823
3	$7N_6 \text{ (MCH)} \longleftrightarrow 7A_6 \text{ (Toluene)} + 3H_2$	$-r_{1,3} = k_{1,3} \left[p_{7N_6} - \frac{p_{7A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,3}} \right]$	180.454	2783.376
4	$7N_5 \longleftrightarrow 7A_6 \text{ (Toluene)} + 3H_2$	$-r_{1,4} = k_{1,4} \left[p_{7N_5} - \frac{p_{7A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,4}} \right]$	180.454	2783.376
5	$8N_6 \longleftrightarrow EB \text{ (Ethylbenzene)} + 3H_2$	$-r_{1,5} = k_{1,5} \left[p_{8N_6} - \frac{p_{EB} p_{H_2}^3}{K_{eq1,5}} \right]$	148.755	1888.985
6	$8N_6 \longleftrightarrow X \text{ (Xylenes)} + 3H_2$	$-r_{1,6} = k_{1,6} \left[p_{8N_6} - \frac{p_X p_{H_2}^3}{K_{eq1,6}} \right]$	148.755	1888.985
7	$8N_5 \longleftrightarrow EB \text{ (Ethylbenzene)} + 3H_2$	$-r_{1,7} = k_{1,7} \left[p_{8N_5} - \frac{p_{EB} p_{H_2}^3}{K_{eq1,7}} \right]$	148.755	1888.985
8	$8N_5 \longleftrightarrow X \text{ (Xylenes)} + 3H_2$	$-r_{1,8} = k_{1,8} \left[p_{8N_5} - \frac{p_X p_{H_2}^3}{K_{eq1,8}} \right]$	148.755	1888.985
9	$9N_6 \longleftrightarrow 9A_6 + 3H_2$	$-r_{1,9} = k_{1,9} \left[p_{9N_6} - \frac{p_{9A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,9}} \right]$	139.285	986.083
10	$9N_5 \longleftrightarrow 9A_6 + 3H_2$	$-r_{1,10} = k_{1,10} \left[p_{9N_5} - \frac{p_{9A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,10}} \right]$	139.285	986.083
11	$10N_6 \longleftrightarrow 10A_6 + 3H_2$	$-r_{1,11} = k_{1,11} \left[p_{10N_6} - \frac{p_{10A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,11}} \right]$	139.285	986.083
12	$10N_5 \longleftrightarrow 10A_6 + 3H_2$	$-r_{1,12} = k_{1,12} \left[p_{10N_5} - \frac{p_{10A_6} p_{H_2}^3}{K_{eq1,12}} \right]$	139.285	986.0

Çizelge B.2 : İzomerizasyon reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	İzomerizasyon Reaksiyonları	İzomerizasyon Reaksiyonları Hız Denklemi	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmolkg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
13	$n\text{-P}_4 \longleftrightarrow i\text{-P}_4$	$-r_{2,1} = k_{2,1} \left[p_{n\text{-P}_4} - \frac{p_{i\text{-P}_4}}{K_{\text{eq2},1}} \right]$	177.184	1.306E-04
14	$n\text{-P}_5 \longleftrightarrow i\text{-P}_5$	$-r_{2,2} = k_{2,2} \left[p_{n\text{-P}_5} - \frac{p_{i\text{-P}_5}}{K_{\text{eq2},2}} \right]$	177.184	1.306E-04
15	$n\text{-P}_6 \longleftrightarrow i\text{-P}_6$	$-r_{2,3} = k_{2,3} \left[p_{n\text{-P}_6} - \frac{p_{i\text{-P}_6}}{K_{\text{eq2},3}} \right]$	177.184	1.306E-04
16	$n\text{-P}_7 \longleftrightarrow i\text{-P}_7$	$-r_{2,4} = k_{2,4} \left[p_{n\text{-P}_7} - \frac{p_{i\text{-P}_7}}{K_{\text{eq2},4}} \right]$	376.816	4.708E-02
17	$n\text{-P}_8 \longleftrightarrow i\text{-P}_8$	$-r_{2,5} = k_{2,5} \left[p_{n\text{-P}_8} - \frac{p_{i\text{-P}_8}}{K_{\text{eq2},5}} \right]$	184.281	8.779E-02
18	$n\text{-P}_9 \longleftrightarrow i\text{-P}_9$	$-r_{2,6} = k_{2,6} \left[p_{n\text{-P}_9} - \frac{p_{i\text{-P}_9}}{K_{\text{eq2},6}} \right]$	135.811	4.187E-01
19	$n\text{-P}_{10} \longleftrightarrow i\text{-P}_{10}$	$-r_{2,7} = k_{2,7} \left[p_{n\text{-P}_{10}} - \frac{p_{i\text{-P}_{10}}}{K_{\text{eq2},7}} \right]$	135.811	4.187E-01
20	$6\text{N}_5 \text{ (MCP)} \longleftrightarrow \text{N}_6 \text{ (CH)}$	$-r_{2,8} = k_{2,8} \left[p_{6\text{N}_5} - \frac{p_{\text{N}_6}}{K_{\text{eq2},8}} \right]$	177.184	1.306E-04
21	$7\text{N}_5 \longleftrightarrow 7\text{N}_6$	$-r_{2,9} = k_{2,9} \left[p_{7\text{N}_5} - \frac{p_{7\text{N}_6}}{K_{\text{eq2},9}} \right]$	177.184	1.306E-04
22	$8\text{N}_5 \longleftrightarrow 8\text{N}_6$	$-r_{2,10} = k_{2,10} \left[p_{8\text{N}_5} - \frac{p_{8\text{N}_6}}{K_{\text{eq2},10}} \right]$	177.184	1.306E-04
23	$9\text{N}_5 \longleftrightarrow 9\text{N}_6$	$-r_{2,11} = k_{2,11} \left[p_{9\text{N}_5} - \frac{p_{9\text{N}_6}}{K_{\text{eq2},11}} \right]$	177.184	1.306E-04
24	$10\text{N}_5 \longleftrightarrow 10\text{N}_6$	$-r_{2,12} = k_{2,12} \left[p_{10\text{N}_5} - \frac{p_{10\text{N}_6}}{K_{\text{eq2},12}} \right]$	177.184	1.306E-04

Çizelge B.3 : Dehidrosiklasyon reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	Dehidrosiklizasyon Reaksiyonları	Dehidrosiklizasyon Reaksiyonları Hız Denklemleri	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmol kg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
25	$n\text{-P}_5 \longleftrightarrow \text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,1} = k_{3,1} \left[p_{n\text{-P}_5} - \frac{p_{\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,1}} \right]$	96.428	6.098
26	$i\text{-P}_5 \longleftrightarrow \text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,2} = k_{3,2} \left[p_{i\text{-P}_5} - \frac{p_{\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,2}} \right]$	96.428	6.098
27	$n\text{-P}_6 \longleftrightarrow 6\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,3} = k_{3,3} \left[p_{n\text{-P}_6} - \frac{p_{6\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,3}} \right]$	96.428	6.098
28	$i\text{-P}_6 \longleftrightarrow 6\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,4} = k_{3,4} \left[p_{i\text{-P}_6} - \frac{p_{6\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,4}} \right]$	96.428	6.098
29	$n\text{-P}_7 \longleftrightarrow 7\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,5} = k_{3,5} \left[p_{n\text{-P}_7} - \frac{p_{7\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,5}} \right]$	160.877	127.114
30	$i\text{-P}_7 \longleftrightarrow 7\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,6} = k_{3,6} \left[p_{i\text{-P}_7} - \frac{p_{7\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,6}} \right]$	160.877	127.114
31	$n\text{-P}_8 \longleftrightarrow 8\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,7} = k_{3,7} \left[p_{n\text{-P}_8} - \frac{p_{8\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,7}} \right]$	125.226	185.970
32	$i\text{-P}_8 \longleftrightarrow 8\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,8} = k_{3,8} \left[p_{i\text{-P}_8} - \frac{p_{8\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,8}} \right]$	223.868	1.072
33	$n\text{-P}_9 \longleftrightarrow 9\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,9} = k_{3,9} \left[p_{n\text{-P}_9} - \frac{p_{9\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,9}} \right]$	159.847	131.891
34	$i\text{-P}_9 \longleftrightarrow 9\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,10} = k_{3,10} \left[p_{i\text{-P}_9} - \frac{p_{9\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,10}} \right]$	178.486	0.943
35	$n\text{-P}_{10} \longleftrightarrow 10\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,11} = k_{3,11} \left[p_{n\text{-P}_{10}} - \frac{p_{10\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,11}} \right]$	159.847	131.891
36	$i\text{-P}_{10} \longleftrightarrow 10\text{N}_5 + \text{H}_2$	$-r_{3,12} = k_{3,12} \left[p_{i\text{-P}_{10}} - \frac{p_{10\text{N}_5} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,12}} \right]$	178.486	0.943
37	$n\text{-P}_6 \longleftrightarrow \text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,13} = k_{3,13} \left[p_{n\text{-P}_6} - \frac{p_{\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,13}} \right]$	96.428	6.098
38	$i\text{-P}_6 \longleftrightarrow \text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,14} = k_{3,14} \left[p_{i\text{-P}_6} - \frac{p_{\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,14}} \right]$	96.428	6.098

Çizelge B.3 (devamı) : Dehidrosiklasyon reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

39	$n\text{-P}_7 \longleftrightarrow 7\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,15} = k_{3,15} \left[p_{n\text{-P}_7} - \frac{p_{7\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,15}} \right]$	160.877	127.114
40	$i\text{-P}_7 \longleftrightarrow 7\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,16} = k_{3,16} \left[p_{i\text{-P}_7} - \frac{p_{7\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,16}} \right]$	160.877	127.114
41	$n\text{-P}_8 \longleftrightarrow 8\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,17} = k_{3,17} \left[p_{n\text{-P}_8} - \frac{p_{8\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,17}} \right]$	125.226	185.970
42	$i\text{-P}_8 \longleftrightarrow 8\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,18} = k_{3,18} \left[p_{i\text{-P}_8} - \frac{p_{8\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,18}} \right]$	223.868	1.072
43	$n\text{-P}_9 \longleftrightarrow 9\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,19} = k_{3,19} \left[p_{n\text{-P}_9} - \frac{p_{9\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,19}} \right]$	159.847	131.891
44	$i\text{-P}_9 \longleftrightarrow 9\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,20} = k_{3,20} \left[p_{i\text{-P}_9} - \frac{p_{9\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,20}} \right]$	178.486	0.943
45	$n\text{-P}_{10} \longleftrightarrow 10\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,21} = k_{3,21} \left[p_{n\text{-P}_{10}} - \frac{p_{10\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,21}} \right]$	159.847	131.891
46	$i\text{-P}_{10} \longleftrightarrow 10\text{N}_6 + \text{H}_2$	$-r_{3,22} = k_{3,22} \left[p_{i\text{-P}_{10}} - \frac{p_{10\text{N}_6} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}3,22}} \right]$	178.486	0.943

Çizelge B.4 : Dehidroalkilasyon reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	Dehidroalkilasyon Reaksiyonları	Dehidroalkilasyon Reaksiyonları Hız Denklemi	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmol kg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
47	$7\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{A}_6 + \text{P}_1$	$-r_{4,1} = k_{4,1} p_{7\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	183.704	3.132E-05
48	$\text{EB} + \text{H}_2 \longleftrightarrow 7\text{A}_6 + \text{P}_1$	$-r_{4,2} = k_{4,2} p_{\text{EB}} p_{\text{H}_2}$	216.455	6.077E-05
49	$\text{X} + \text{H}_2 \longleftrightarrow 7\text{A}_6 + \text{P}_1$	$-r_{4,3} = k_{4,3} p_{\text{X}} p_{\text{H}_2}$	216.455	6.077E-05
50	$9\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{EB} + \text{P}_1$	$-r_{4,4} = k_{4,4} p_{9\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	197.626	6.019E-05
51	$9\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{X} + \text{P}_1$	$-r_{4,5} = k_{4,5} p_{9\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	197.626	6.019E-05
52	$9\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 7\text{A}_6 + \text{P}_2$	$-r_{4,6} = k_{4,6} p_{9\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	197.626	6.019E-05
53	$10\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 9\text{A}_6 + \text{P}_1$	$-r_{4,7} = k_{4,7} p_{10\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	197.626	6.019E-05
54	$10\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{EB} + \text{P}_2$	$-r_{4,8} = k_{4,8} p_{10\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	197.626	6.019E-05
55	$10\text{A}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{X} + \text{P}_2$	$-r_{4,9} = k_{4,9} p_{10\text{A}_6} p_{\text{H}_2}$	197.626	6.019E-05

Çizelge B.5 : Kırılma reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	Kırılma Reaksiyonları	Kırılma Reaksiyonları Hız Denklemleri	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmol kg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
56	$n\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,1} = k_{5,1} p_{n\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	234.119	3.007E-04
57	$i\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + i\text{-P}_5$	$-r_{5,2} = k_{5,2} p_{i\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	227.885	9.788E-07
58	$i\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,3} = k_{5,3} p_{i\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	227.885	9.788E-07
59	$n\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_4$	$-r_{5,4} = k_{5,4} p_{n\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	165.943	8.101E-07
60	$i\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + i\text{-P}_4$	$-r_{5,5} = k_{5,5} p_{i\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	282.935	3.076E-06
61	$i\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_4$	$-r_{5,6} = k_{5,6} p_{i\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	282.935	3.076E-06
62	$n\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{P}_3$	$-r_{5,7} = k_{5,7} p_{n\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	248.514	4.110E-03
63	$i\text{-P}_6 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{P}_3$	$-r_{5,8} = k_{5,8} p_{i\text{-P}_6} p_{\text{H}_2}$	159.230	1.086E-06
64	$n\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,9} = k_{5,9} p_{n\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	151.862	9.958E-07
65	$i\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + i\text{-P}_6$	$-r_{5,10} = k_{5,10} p_{i\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	229.019	3.617E-02
66	$i\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,11} = k_{5,11} p_{i\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	229.019	3.617E-02
67	$n\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,12} = k_{5,12} p_{n\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	247.856	2.381E-05
68	$i\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + i\text{-P}_5$	$-r_{5,13} = k_{5,13} p_{i\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	231.010	5.150E-04
69	$i\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,14} = k_{5,14} p_{i\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	231.010	5.150E-04
70	$n\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_4$	$-r_{5,15} = k_{5,15} p_{n\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	381.255	2.064E-06
71	$i\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + i\text{-P}_4$	$-r_{5,16} = k_{5,16} p_{i\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	258.118	1.011E-06
72	$i\text{-P}_7 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_4$	$-r_{5,17} = k_{5,17} p_{i\text{-P}_7} p_{\text{H}_2}$	258.118	1.011E-06
73	$n\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_7$	$-r_{5,18} = k_{5,18} p_{n\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	288.156	8.723E-07
74	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + i\text{-P}_7$	$-r_{5,19} = k_{5,19} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	212.388	9.804E-05
75	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_7$	$-r_{5,20} = k_{5,20} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	212.388	9.804E-05
76	$n\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,21} = k_{5,21} p_{n\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	253.053	1.019E-06
77	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + i\text{-P}_6$	$-r_{5,22} = k_{5,22} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	199.433	1.939E-03
78	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,23} = k_{5,23} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	199.433	1.939E-03

Çizelge B.5 (devamı) : Kırılma reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	Kırılma Reaksiyonları	Kırılma Reaksiyonları Hız Denklemi	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmol kg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
79	$n\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,24} = k_{5,24} p_{n\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	200.569	9.481E-06
80	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + i\text{-P}_5$	$-r_{5,25} = k_{5,25} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	231.815	2.185E-02
81	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,26} = k_{5,26} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	231.815	2.185E-02
82	$n\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2n\text{-P}_4$	$-r_{5,27} = k_{5,27} p_{n\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	314.525	1.149E-05
83	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2n\text{-P}_4$	$-r_{5,28} = k_{5,28} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	200.355	1.850E-02
84	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + i\text{-P}_4$	$-r_{5,29} = k_{5,29} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	200.355	1.850E-02
85	$i\text{-P}_8 + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2i\text{-P}_4$	$-r_{5,30} = k_{5,30} p_{i\text{-P}_8} p_{\text{H}_2}$	200.355	1.850E-02
86	$n\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_8$	$-r_{5,31} = k_{5,31} p_{n\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	226.157	3.792E-02
87	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + i\text{-P}_8$	$-r_{5,32} = k_{5,32} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	231.724	3.097E-04
88	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_8$	$-r_{5,33} = k_{5,33} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	231.724	3.097E-04
89	$n\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_7$	$-r_{5,34} = k_{5,34} p_{n\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	266.116	1.105E-05
90	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + i\text{-P}_7$	$-r_{5,35} = k_{5,35} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	264.446	9.842E-02
91	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_7$	$-r_{5,36} = k_{5,36} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	264.446	9.842E-02
92	$n\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,37} = k_{5,37} p_{n\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	277.998	6.322E-04
93	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + i\text{-P}_6$	$-r_{5,38} = k_{5,38} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	244.811	4.980E-02
94	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,39} = k_{5,39} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	244.811	4.980E-02
95	$n\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,40} = k_{5,40} p_{n\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	273.540	1.852E-01
96	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,41} = k_{5,41} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
97	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow i\text{-P}_4 + n\text{-P}_5$	$-r_{5,42} = k_{5,42} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
98	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + i\text{-P}_5$	$-r_{5,43} = k_{5,43} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
99	$i\text{-P}_9 + \text{H}_2 \longleftrightarrow i\text{-P}_4 + i\text{-P}_5$	$-r_{5,44} = k_{5,44} p_{i\text{-P}_9} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
100	$n\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_9$	$-r_{5,45} = k_{5,45} p_{n\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	277.998	6.322E-04
101	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + i\text{-P}_9$	$-r_{5,46} = k_{5,46} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
102	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_1 + n\text{-P}_9$	$-r_{5,47} = k_{5,47} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01

Çizelge B.5 (devamı) : Kırılma reaksiyonları kinetik denklemleri [8,14].

No	Kırılma Reaksiyonları	Kırılma Reaksiyonları Hız Denklemi	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hız Sabiti (kmol kg _{cat} ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)
103	$n\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_8$	$-r_{5,48} = k_{5,48} p_{n\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	277.998	6.322E-04
104	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + i\text{-P}_8$	$-r_{5,49} = k_{5,49} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
105	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_2 + n\text{-P}_8$	$-r_{5,50} = k_{5,50} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
106	$n\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_7$	$-r_{5,51} = k_{5,51} p_{n\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	277.998	6.322E-04
107	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + i\text{-P}_7$	$-r_{5,52} = k_{5,52} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
108	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{P}_3 + n\text{-P}_7$	$-r_{5,53} = k_{5,53} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
109	$n\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,54} = k_{5,54} p_{n\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	277.998	6.322E-04
110	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,55} = k_{5,55} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
111	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow i\text{-P}_4 + n\text{-P}_6$	$-r_{5,56} = k_{5,56} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
112	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_4 + i\text{-P}_6$	$-r_{5,57} = k_{5,57} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
113	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow i\text{-P}_4 + i\text{-P}_6$	$-r_{5,58} = k_{5,58} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
114	$n\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2n\text{-P}_5$	$-r_{5,59} = k_{5,59} p_{n\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	277.998	6.322E-04
115	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2n\text{-P}_5$	$-r_{5,60} = k_{5,60} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
116	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow n\text{-P}_5 + i\text{-P}_5$	$-r_{5,61} = k_{5,61} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01
117	$i\text{-P}_{10} + \text{H}_2 \longleftrightarrow 2i\text{-P}_5$	$-r_{5,62} = k_{5,62} p_{i\text{-P}_{10}} p_{\text{H}_2}$	273.378	1.048E-01

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Burcu KEÇECİLER
Doğum Tarihi ve Yeri: 12.04.1987, İstanbul
E-posta : Burcu.Kececiler@tupras.com.tr,
burcukececiler@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, YTÜ, Kimya Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2014, İTÜ, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. (TÜPRAŞ), ArGe Departmanı Mühendisi (2012-..)

