

PETROLÜN KATALİTİK KRAKİNGİ

Yazan: Mustafa SOLİM

Gerek katalizör muvacehesinde ve gerekse katalizörsüz olarak, ağır petrol moleküllerinin yüksek hararete küçük molekülere ayrılması ve aynı zamanda, teşekkül eden küçük molekül-lerden fazlaca reaktif olanlarının birbirile birleşerek orijinal kraking yükünün ihtiva ettiği molekül-lerden bile büyük olan hidrokarbon moleküllerine çevrilmeleri hâdisesine «KRAKİNG» denir. Reaktiflik dereceleri düşük olan moleküller, en kıymetli petrol mahsulü olan «KRAKİNG BENZİN» ini teşkil ederler. Kraking prosesi, katalizörsüz olarak yapılmış ise, buna «HARURİ (Thermal) KRAKİNG»; eğer katalizör kullanılmış ise «KATALİTİK KRAKİNG» denir. Termal kraking en eski bir kraking prosesi olup, son senelerde yerini nisbeten katalitik krakinge terketmiş ise de Termal kraking, TOPPING ameliyesi ile birlikte asıl rafineri operasyonunu teşkil etmekte devam etmektedir. Şekil 1. katalitik kraking prosenin diğer rafineri ameliyeleriyle olan münasebetini göstermektedir (Şekil 1 e bakınız).

Katalitik kraking proseslerinin doğması ve termal kraking proseslerine tercih edilmesinin başlıca sebepleri şunlardır : (1) Katalitik benzinin oktan sayısının yüksek oluşu, (2) İkinci Cihan Harbinin süratle inkişaf ettirdiği hava kuvvetlerinin bol miktarda yüksek oktanlı uçak benzinine muhtaç olması, (8) Katalitik krakinge tâbi tu-

tulan petrol yükünden termal krakinge nazaran çok daha az miktarda kalıntı yakıt yağının (Residual fuel oil) elde edilmesi, (4) orijinal kükürt miktarının büyük bir kısmının bertaraf edilmesi, v. s. Diğer taraftan katalitik krakingin termal krakinge nazaran mahzurları şunlardır: (1) Katalitik kraking tesislerinin daha pahalıya mal olması, (2) Varil başına düşen operasyon masrafının daha fazla olması, (3) Geniş hacimde gaz teşekkülü (her ne kadar katalitik kraking ameliyesinde hasıl olan geniş hacimdeki olefinik gazların kurtarılması, ayrılması ve alkilat benzini, sentetik lâstik, sıvılaştırılmış petrol gazları vs. haline getirilmesi için birçok tesislere ve ameliyelere ihtiyaç varsa da, ürünlerinin kıymetleri bakımından bu hal büyük bir mahzur sayılmıyabilir).

KATALİTİK KRAKİNG TEORİSİ

Katalizör muvacehesinde ağır petrol moleküllerinin dekompozisyon hâdisesi olarak tarif edilen katalitik kraking mekanizmasının tam bir izahı henüz yapılamamaktadır. Fakat genel olarak kraking esnasında müteakiben dört çeşit reaksiyonun cereyan ettiği anlaşılmaktadır: (1) Yüksek hararete büyük moleküllerin daha küçük molekül-lere bölünmesi (haruri dekompozisyon), (2) Katalizör sathı üzerinde cereyan eden primer katalitik reaksiyonlar, (3) Haruri dekompozisyon neticesinde (1) ve primer katalitik reak-

siyonlar ile (2) meydana gelen moleküllerin Sekonder reaksiyonları, (4) Polimerize olma elverişli dekompozisyon mahsulü olan, çok aktif moleküllerin reaksiyonlar neticesinde kok haline gelerek katalizör sathı üzerinde adsorpsiyonu.

Yukarıdaki reaksiyonlar neticesi hasıl olan moleküllerden dört karbonlu kadar olanları gaz halinde, bundan sonra gelen moleküllerden reaktiflik dereceleri düşük olanlar (stable molecules) kriting benzinini ve fazlaca reaktif olan moleküller de polimerizasyon neticesi diğer kriting mahsullerini ve kok maddesini teşkil ederek sistemden çıkarlar. Kriting mahsullerinden benzin ile kazan yakıtı (fuel oil) ortasında bulunan ARA MAHSUL'e «DEVRIDAIM STOK» u denir. Devridaim stoku tekrar ve devamlı olarak geri gönderilip kritinge tâbi tutularak sistemin benzin verimi arttırılır. Bu ameliyeye DEVRİDAİM (Recycling) denir. Polimerize olma kabiliyetleri çok yüksek olan bileşiklerin katalizör tarafından adsorpsiyonu, dekompozisyon reaksiyonlarının tam olarak cereyan etmesini sağladığından ve böylece daha az miktarda devridaim stoku teşekkül ettiğinden, KATALİTİK. KRAKİNG termal kritinge nazaran daha az ara mahsulünü devridaim ameliyesine tâbi tutar.

Amerikan mühendislerinden Greensfelder ve asistanları, parafinik, naftanik ve aromatik hidrokarbonların kritingleri üzerinde çalışmışlar ve şu neticeleri bulmuşlardır (Ind. Eng. Chem. (37) sayfa 514, 983, 1038 ve 1168. 1945 Baskısı):

«1. Parafinler, daha ziyade, üç veya dört karbonlu hidrokarbonlar hasıl edecek şekilde parçalanırlar. Normal parafinler gamma karbon bandından veya moleküllerin orta kısımlarından kopmaya mütemayil

olduklarından metan ve iki karbon atomlu gazların hasıl olma nisbetleri azdır. Zincirleri uzun olan parafinler müteaddit yerlerinden parçalanırlar.

2. Naftanik gruba dahil olan hidrokarbonlar da, parafinler gibi, üç veya dört karbonlu hidrokarbonlara parçalanırlar. Hem halkalarından ve hem de zincirlerinden parçalanırlar.
3. Aromatiklerde ise halkaya bağlı olan kısımlar koparlar ve nihayet aromatik halkalar çıplak hale gelirler. Aromatik halkaya bağlı olan gruplar üç karbon atomundan daha fazla karbon atomunu ihtiva ediyorlarsa, aromatik halkanın tek başına kalma temayülü artmaktadır.
4. Olefinik hidrokarbonlar reaksiyonları bakımından parafinlere benzerlerse de reaksiyon hızı daha fazladır.»

KATALİTİK KRAKİNG YÜKÜ

Teorik olarak katalitik kriting üniteleri her türlü petrol maddelerini işliyebilirse de, bazı mahzurlarından dolayı tortusal mahsullerin kullanılmaları pratik değildir.

Yukarıda zikredildiği gibi, kok maddesi katalizör sathı üzerinde birikmektedir ve katalizörün tekrar kullanılabilmesi için bu kok tabakasının yakılarak bertaraf edilmesi gerekmektedir. Çok ağır tortusal kriting yükünden hasıl oları ve katalizör sathı üzerinde biriken aşırı miktardaki kok maddesinin yanması müşküldür. Sadece termofor katalitik kriting ünitesi çok ağır olan tortusal stokları işliyebilir, fakat bu yükün yüzde karbon tortu nisbeti 4ü geçmemelidir. Aksi halde katalizör üzerinde fazla tortu bırakacağından katalizör rejenerasyonu müşkülleşecektir. Katalitik kriting için hazırlanacak

yükte en çok dikkat edilecek husus sonal kaynama noktasıdır. Topping vasıtasile kraking yükü hazırlanırken yükün sonal kaynama noktası 650 ile 750° F. arasında olmalıdır. Bundan daha ağır yük, katalitik krakinge tâbi tutulmamalıdır. Topping distilasyonu ile yük hazırlamada, yukarıdaki şeraite uymak için, çok fazla düşürülmüş ham petrol hâsıl olacağından vakum distilasyonu, deasfaling, gecikmeli koking ve viskosite düşürme ameliyeleri kullanılır.

Şekil 1 de de görüldüğü gibi, rafineriye giren ham petrol, topping ameliyesi ile tepe ve yan mahsullerine ayrılarak, tortusal kısım kulenin altından çıkar. Bu kısım asfalt ayırma ünitesine (deasfaling) sokularak asfalt veya katran bertaraf edilir ve üst kısımdan çıkan mahsul, topping ünitesinden gelen ağır motorinle karışarak kraking yükünü teşkil eder. Diğer taraftan «A» ile işaretlenen kraking ünitesi, yük olarak, topping vasıtasile elde edilen yan mahsullerden gazyağı ve hafif motorinin karışmasıyla hasıl olan mahsulü kullanmaktadır.

Bazı ahvalde, yüksek kaliteli benzin elde etmek için, gazyağı, nafta ve hattâ adî benzin bile kraking ameliyesine tâbi tutulur ve bu tip ameliyeye «REFORMING» denir. Houdry ve bilhassa Cycloversion ve Hydroforming prosesleri bu meyandadır. Bu yazıda mevzuun genişlememesi için, reformingden bahsedilmeyecektir.

Katalitik kraking sahasında edinilen tecrübelerle göre A. P. I. gravitesi yüksek olan yük stoklarından daha fazla mahsul alınmaktadır. Katalizör üzerine biriken aşırı miktardaki karbonun veya kokun yanmasının müşkül ve gayri ekonomik olması yanında, ağır kraking yükünden daha az miktarda verim alma mahzuru da mevcuttur. Bu bakımdan kaynama noktası aşağı olan, açık renkli ve az karbon tortusu veren

distilenmiş stokların üstünlükleri aşıkârdır.

KATALİTİK KRAKİNG MAHSULLERİ

Yük stokundan katalitik kraking sonu elde edilen mahsuller şunlardır.

- 1 — Bütanı ihtiva etmeyen kuru gaz
- 2 — B-B mahsulü denen dört karbon atomlu hidrokarbonlar
- 3 — Son kaynama noktası (S. K. N.) 400° F. olan benzin
- 4 — Katalizör üzerinde toplanan kok maddesi
- 5 — Devridaim stoku

Yukarıdaki tasnife göre benzinden ağır olan kısmın hepsine birden DEVRIDAIM STOK'u denmişse de bunun içerisinde ihtiyaca göre, ağır ve hafif motorin de alınır ve geri kalan tekrar krakinge tâbi tutulur (devridaim eden stok, O (sıfır) ile % 70 arasında değişir).

Gerek ticarî operasyonlar ve gerekse laboratuvar çalışmalarile bulunan değerlere göre, katalitik kraking ameliyesine tâbi tutulan herhangi bir yük stokundan elde edilen mahsuller hemen tamamen «yüzdeler tahvil»e (percentage conversion) tâbidir. Kraking mahsullerinden distilat veya devridaim stoku çıktıktan sonra geri kalan mahsulün yüzde olarak değerine «yüzdeler tahvil» denir. Devridaim stokunun gravitesi takriben kraking yükünün gravitesine eşit olduğundan, yüzdeler tahvil hem hacimce hem de ağırlıkça aynıdır. Her ne kadar yüksek A. P. T. graviteli yük stoklarından alınan verim daha fazla ise de, kullanılan stoklar arasında gravitece fazla bir fark yoksa verim üzerine olan tesir pek azdır. Meselâ yük stokun gravitesinin 22°-35° A.P.I. arasında değişmesi verim üzerinde cüz'i bir değişiklik yapmaktadır. Buna göre, kraking mahsulleri sadece yüzdeler tahvil nisbetinin bir fonksiyonu olarak

matematik bir formülle ifade edilebilmiştir. W.L. Nelson tarafından verilen ve bir defa krakinge tâbi tutulan bir yük stokundan beklenen takribî mahsulleri bulmaya yarayan aşağıdaki imperik formüller oldukça ehemmiyeti haizdir :

- Kuru gaz (bütsansız), % = $0.18 C - 1.5$ (1)
 B-B mahsulü (4 karbonlu hidrokarbonlar),
 % = $0.18 C - 1.5$ (2)
 400° F. S. N. benzin (debutanized),
 % = $0.46 C + 9.0$ (3)
 Kok deposizyonu, % = $0.18 C - 6.0$ (4)
 Devridaim stoku, % = $100 - C$

Burada C = yüzdellik tahvil.

Yine W.L. Nelson, «C» faktörü 40 ile 65 arasında değişen bir operasyon sonunda elde edilebilen tahminî kraking mahsullerini hesaplamak için şu formülleri vermektedir :

- B-B mahsulü, % = $0.25 C - 4.4$ (5)
 Dibütanize edilmiş 400 S. N. benzin,
 % = $8 + 0.5 C$ (6)
 Bilümüm kraking gazları = $0.4 C - 7.0$.. (7)

Aynı «C», yüzdellik tahville çalışan katalitik kraking proseslerinin verimleri (gerek Fluid, gerek T.C.C. ve gerekse Houdry için) takriben değişmektedir. Böylece yukarıdaki formüllerle her türlü katalitik kraking proseslerinin mahsullerini tahmin etmek mümkündür. Bu formüllerin kullanılış şeklini göstermek için W.L. Nelson'un ticarî ameliyelere göre olan aşağıdaki misalini tekrarlıyalım :

Misal : 1

Katalitik krakinge tâbi tutulan yük stokunun evsafı :

API gravitesi = 29 (spesifik gravitesi = 0.8816), «Gas oil»

U. O. P. K. faktörü = 11.8
 yüzde tahvil nisbeti, C = % 45

Yukarıdaki formüllere göre takribî mahsuller şunlardır :

- Kuru gaz $0.18 \times 45 - 1.5 = \% 6.6$
 B-B mahsulü .. $0.18 \times 45 - 1.5 = \% 6.6$
 Benzin $0.46 \times 45 + 9.0 = \% 29.7$
 Kok $0.18 \times 45 - 6.0 = \% 2.1$
 Devridaim stoku 100 — 45 = %55.0
 (yüzdeler ağırlıkçadır.)

Aynı «C» faktörünü yerine koyarak (5), (6) ve (7) numaralı formülleri kullanırsak :

- B-B mahsulü = $0.25 \times 45 - 4.4 = \% 6.8$
 Benzin = $8 + 0.5 \times 45 = \% 30.5$
 Gazlar = $0.4 \times 45 - 7.0 = \% 11.0$

Düşük graviteli yük stoklar hacmen biraz daha fazla mahsul vermektedir ve elde edilen benzinin oktan derecesi daha yüksektir. Tablo 1 de muhtelif tahvil nisbetleriyle elde edilen sıvı fazındaki kraking mahsulünün en fazla elde edildiği katalitik kraking prosesleri görülmektedir :

Tablo 1 — B - B mahsulü, benzin ve devridaim stokundan ibaret olan sıvı katalitik kraking mahsulünü, muhtelif tahvil nisbetlerinde, maksimum olarak veren prosesler

% tahvil	% ağırlıkça sıvı verimi	En çok sıvı mahsulü veren proses
40	92 — 96	Termofor katalitik kraking
50	88 — 90	Fluid » »
60	85 — 87	Houdry » »
70	81 — 83	Cycloversion » »

KATALİTİK KRAKİNG İÇİN KULLANILAN KATALİZÖRLER

Bu yazıda ancak en mühim katalitik kraking proseslerini teşkil eden Houdry, T. C. C. (Thermofor Catalytic Cracking) ve Fluid katalitik krakingden bahsedileceğinden, katalizörlerin kullanılış şekilleri ve maksatları bu tipteki proseslere göre izah edilecektir.

1 — Katalizör Çeşitleri :

Başlıca iki çeşit katalizör mevcuttur: (1) Tabii katalizörler, (2) sentetik katalizörler.

Başlıca tabii katalizörler şunlardır:

- a) Silika-alumina terkinde olanlar
- b) Muameleye tâbi tutulmuş bentonit kil
- c) «Fuller's earths» denen bir nevi kil
- d) Alüminyum hidrosilikatlar
- e) Boksit
- f) Super Filtrol

Sentez yolu ile elde edilen katalizörler :

- a) Sentezik silika - alumina (en çok kullanılan sentetik katalizör)
- b) Sentezik silika - magnesia } (çok
- c) Sentezik alumina - boris } az .
- d) Sentezik silika - zirkonia } kullanılan sentetik katalizörler)

2 - Katalizör Kullanma Şekilleri:

Katalizörler başlıca üç şekilde kullanılarak vazife görürler :

- a) Statik yataklara konularak (Fixed-bed)
- b) Doluşturılarak kullanılma (circulating)
- c) Bir defaya mahsus olmak üzere kullanılma.

a) Katalizörün statik yataklara konularak kullanılma şeklini tatbik eden prosesler Houdry, Cycloversion ve Hydroforming prosesleri olup, burada sadece Houdry'den bahsedilecektir. Bu tarzda kullanılacak katalizör seri halindeki reaktörlere konulur ve katalizör hareket etmez. Reaktörler şekil 2 de olduğu gibi yanyana ve üç adet olarak görülmektedir. Reaktör odalarının adedi ihtiyaca göre olup, bir kısmı çalışmakta iken diğerleri temizleme, rejenerasyon, tamir v.s. ameliyelerine tâbi tutulurlar. Reaktör odalarındaki sabit katalizör üzerinden petrol buharları geçerken katalitik reaksiyon cereyan eder. Houd-

ry prosesinin akım diyagramı izah edilirken bu reaktör odalarının nasıl çalıştığı ve katalizörün nasıl temizlendiği (rejenerasyon) geniş olarak izah edilecektir.

b) Fluid ve Termofor katalitik kriting proseslerinde katalizör muayyen bir yol takibederek sistem içerisinde dolaşır (Şekil 2, 3, 4 ve 5 e bakınız). Üzerindeki kok tabakası yanarak tekrar kullanılabilir hale gelen (regerated) katalizör reaktöre gelerek petrol buharlarıyla temas eder, katalitik reaksiyonların vukuunu sağlar ve katalitik reaksiyonlar sonu kirlenmiş olan katalizör tekrar rejeneratöre giderek temizlenir. Böylece aktifliği düşünceye kadar katalizörün devridaim hareketi devam eder. Fluid ve Termofor katalitik kriting prosesleri izah edilirken, katalizör dolaşımı ve rejenerasyon ameliyeleri teferruatlı olarak anlatılacaktır.

c) Katalizörün devridaimsiz ve bir defaya mahsus olmak üzere kullanılış şeklini tatbik eden proses «suspensoid» prosesidir. Bu prosesde katalizör (kil) kriting yükü ile birlikte kriting fırınına girer ve yakıt yağı ile birlikte sistemden çıkar. Bilâhare katalizör, dönen süzgeçlerle süzülerek yakıt yağından ayrılır.

3 - Katalizörün Gördüğü Vazifeler

Katalitik kriting proseslerinde katalizör şu vazifeleri görür:

a) Her tip katalitik kriting prosesi için katalitik reaksiyonların meydana gelmesini sağlar (katalizörlük vazifesi).

b) Rejenerasyonu esnasında üzerindeki kok tabakasının yanması ile hasıl olan yüksek hararet vasıtası ile, kritinge tâbi tutulacak yükün ısınmasını, buharlaşmasını ve reaksiyon ısını temin eder.

c) Katalizör sathı üzerinde husule gelen koku reaktörden rejeneratöre nakleder.

d) Sathı üzerinde teşekkül etmiş olan kokun yanması ile jeneratör içerisinde bir hararet kaynağı hasil etme metodu sağlar.

4 - Bir Katalizörde Aranan Vasıflar :

Katalitik kraking proseslerinde kullanılan katalizörlerde aranan vasıflar kraking prosesinin tipine bağlı ise de, genel olarak bir katalizörün şu vasıfları haiz olması lâzımdır :

a) Operasyon esnasında aktifliğini kaybetmemelidir.

b) Kayıp olma nisbeti az olmalıdır.

c) Mümkün mertebe sert olmalı ve mekaniki tesirlerle parçalanmamalıdır.

d) Sistem içerisinde tıkanmamalı ve elden geçirilmesi kolay olmalıdır.

e) Sentetik olarak elde edilmiş olmalıdır.

Ayrıca, yukarıdaki vasıflara ilâve olarak, her bir katalitik kraking prosesinin istediği vasıflar şunlardır:

a) Fluid katalitik kraking prosesinde kullanılacak olan bir katalizörün tane ölçüsü fluidize (seyyaliyet) kabiliyetini düşürecek bir şekilde olmamalıdır. Tabii katalizörler için, ölçüleri sıfır ile 80 mikron arasında olan taneler yüzde 50 den fazla ve tercihan yüzde 75 olmalıdır ve katalizörün % 15 den fazlasını (tercihan % 25 ini) ölçüleri sıfır ile 40 mikron arasında olan taneler teşkil etmelidir.

b) Termofor katalitik kraking prosesi çok sert ve kürevi sentetik katalizör kullanmaktadır.

Tablo 2 de sentetik «Fluid» katalizörlerinin başlıca fizikî vasıfları görülmektedir.

Tablo 2 — Sentetik Fluid Katalizörlerin Fizikî Vasıfları

	Katalizör Tipleri				
	1	2	3	4	5
Kaba yoğunluğu (mesamatlı olarak)	0.48	0.69	0.45	0.59	0.35
Spesifik yüzey ölçüsü, m ² /gram	462	336	697	616	266
Vasatf mesamat çapı, angstrom	53	53	39	53	141
Vasatf tane ölçüsü, mikron	183	78	139	91	232

Katalizörlerin ekserisi yüksek hararete aktifliklerini kısmen kaybederler. Aşağıda, kraking katalizörlerinden bazılarının aktivitelerini kaybettikleri hararet dereceleri görülmektedir.

Super Fitrol (tabif)	1400° F.
Silika - magnesia	1400° F.
Silika - alumina sentetik	2000° F.
Silika - boria	1400° F.
Boksit	1300° F.

Yukarıda bahsedilen tabii katalizörlerle sentetik katalizörler birbirile mukayese edilirse aşağıdaki hususlar göze çarpar :

a) Tabii katalizörler sentetik katalizörlerden daha ucuzdur.

b) Tabii katalizörler yumuşaktır ve sentetik katalizörlerin birçoklarından daha çabuk parçalanırlar.

c) Tabii katalizörler daha fazla karbon depozisyonuna sebep olurlar ve benzinlerinin oktan değerleri sentetik katalizörle elde edilen benzinlerden küçüktür (0.5 ilâ 2 birim).

d) Diğer taraftan tabii katalizör kullanılarak elde edilen mahsul daha fazladır.

5 — Katalizör Kullanma Birimleri :

Katalitik krakingde kullanılan katalizör miktarını ifade etmek için başlıca şu birimler kullanılmaktadır:

- I. Taze yük stokun beher libre için kullanılan katalizörün libre olarak ağırlığı (Lbs/Lbs taze yük).
- II. Taze yük stokun beher varili için kullanılan katalizörün libre olarak ağırlığı (Lbs/bbl. taze yük).
- III. Genel yükün beher varili için kullanılan katalizörün libre olarak ağırlığı (Lbs./bbl. Toplam yük).
- IV. Tahvile uğrayan yükün beher varili için kullanılan katalizörün libre olarak ağırlığı (Lbs./bbl. çevrilmiş yük).
- V. Yanan kokun birim ağırlığına düşen katalizörün ağırlığı (Lbs/yanan kokun birim ağırlığı).
- VI. Hasıl olan katalitik benzinin beher varili için kullanılan katalizör (Lbs/bbl. Kat. benzin).

REJENERATÖR OPERASYONU

Devridaim halinde bulunan katalizörün katalizörlük vazifesini görebilmesi için devresinin sonunda, üzerinde teşekkül etmiş olan kok tabakasının yakılarak temizlenmesi icabettiğine yukarıda kısaca temas edilmişti. Katalizörün temizlenerek tekrar normal haline avdet etmesinin temin edildiği sisteme REJENERATÖR denir. Katalizör üzerindeki kok tabakasının ancak yüzde 75 i tamamen yanar. Geri kalan % 25 katalizör üzerinde kalarak katalizörle birlikte devreder. Hava sevk edilerek meydana gelen yanma hâdisesinde kok maddesi tamamen CO₂ ve H₂O haline çevrilmez. Natamam yanma sonu CO₂ yanında CO de hasıl olur. Katalizör üzerindeki karbon (kok) tabakası saf olmayıp bir miktar (Fluid kat. kriting için % 7.13 ve T. O. C. için % 2,5-8) hidrojeni de ihtiva eder. Bu durum katalizör üzerindeki kok tabakasının yanması ile hasıl olan hararet miktarı üzerine müessirdir. Genel olarak yanan kok tabaka-

sının beher libresinden elde edilen hararet miktarı 16 000 ile 18 000 B. t. u. (British thermal units) arasında değişir, W. L. Nelson, Ray ve Potas tarafından imperik olarak çıkarılan, kok maddesinin Net Isıtma Kıymetini hesaplama-ya yarayan şu formülü vermektedir: (1)

$$\text{Net Isıtma Kıymeti} = 4 \cdot 100 + 10 \cdot 100$$

Bu formüldeki [(CO₂) / (CO₂+CO)] oranını CO ve CO₂'in baca gazları içerisindeki nişbi hacimlerine göredir. Termofor katalitik kriting ameliyesi için bu oranın kıymeti, ortalama katalizör hararetine ve katalizörün nev'ine tâbi olmak üzere, 0.5 ile 0.65 arasında değişmektedir. Herhangi bir T. C. C. katalizörünün kok tabakasını yakmak için en az 900°F'a ihtiyaç vardır. Umuymiyetle katalizör rejenerasyonu için kullanılan hararet derecesi 1000 ile 1150°F. arasında değişir.

Katalizör arasındaki kok maddesinin yanmasını teinin eden hava miktarı CO₂ / (CO₂+ CO) ve H/C oranları ile ilgili olup aşağıdaki tablo 3. de görüldüğü gibidir.

Tablo 3 — Katalizör Rejenerasyonu İçin Lazım Gelen Hava Miktarı

CO ₂ /(CO ₂ + CO) Oranı %	Kok tabakasının hidrojen muhteviyatı		Yakıcı hava (Lb/Lb. kok tabakası)
	Ağırlıkça %	H/C Atom oranı	
50	4	0.50	10.92 libre
50	8	1.04	12.05
50	12	1.63	13.18
65	4	0.50	11.82
65	8	1.04	12.92
65	12	1.63	14.02

Rejeneratör içerisindeki basınç (2) ilâ (15) Lb/in.² *gage* arasındadır. Hattâ geniş kapasiteli olan Fluid ka-

talitik kraking rejeneratörlerinde kullanılan basınçlar daha düşük olup (2) ilâ (4) Lb/in,² «gage» arasında değişmektedir.

Rejeneratör Isı Muvazenesi :

Rejeneratör içerisindeki ısı muvazenesini tesbit etmek için 8 No. lu formülden kokun her libresinin yanmasile elde edilen hararet miktarı hesap edilir. Muayyen bir rejenerasyon ve reaktör hararet derecesi kabul edilerek asgarî dolaşıma tâbi tutulacak katalizör (Lb/Lb yük stok) tâyin edilir. Aşağıdaki mesele ile bu hususu aydınlatalım :

Misal s 2

1. nci meseledeki yük stokunu Fluid katalitik krakinge tâbi tutalım. (Nelson, «Pet. Eng.» sayfa 684, Misal 90).

Verilenler :

Katalizör üzerindeki kok tabakası =
2.1 Lb/100 Lb. yük stok $CO_2/(CO_2 + CO) = 0.65$

H/C = 1.33 (atom adedi oranı)

Verilen bu değerleri 8 No. lu formülde yerlerine koyarsak :

$$\begin{aligned} \text{Net Isıtma değeri} &= 4\ 100 + (10\ 100)(0.65) \\ &+ (3\ 370)(1.33) = \\ &15.150 \text{ B. t. u.} \\ &1 \text{ lb. kok.} \end{aligned}$$

Yük stokun beher (100) libresi için 2.1 libre kok teşekkül edeceğinden 100 libre yük stokun verdiği kok miktarının yanması ile :

(15 150) (2.1) = 31 800 B. t. u. hararet hasıl olacaktır.

Verilen şartlara göre 1 libre kokun yanması için 13.47 libre havaya ihtiyaç vardır, o halde 100 libre yük-stok için gereken hava miktarı :

Gereken hava miktarı = (2.1) 13.47
= 28.25 Lb/100 Lb. yük stok.

Havanın önceden ısıtılmış olduğunu farzederek ve katalizörün ısınma ısısını (0.25 B. t. u. / Lb.⁰F.) olarak alırsak, sistem içerisinde dolaşabilen maksimum katalizör miktarı :

$$\text{Maksimum katalizör dolaşımı} = \frac{31\ 800}{0.25 (1\ 025\ 925)}$$

= 1270 Lb./100 Lb. yük stok veya yük stokun beher libresine tekabül eden katalizör dolaşımı :

$$1270/100 = 12.7 \text{ Lb./Lb. yük stok}$$

Yanmayı temin eden hava önceden ısıtılmış olmasaydı, kok tabakasının yanması ile hasıl olan hararetin bir kısmı bu havanın ısınması için harcanacaktı. Eğer «stripping» su buharı kullanılmış olsaydı ayrıca suyun T. C. C. katalizörü üzerindeki adsorpsiyon (veya desorpsiyon) ısısı da hesaba katılacaktı. Adsorpsiyon ısısı takriben 1580 B. t. u./Lb. dir. 2000 libre (1 ton) katalizör, üzerinde 78.3 Lb. adsorpsiyon suyu tutmakta olup bu suyun bertaraf edilmesi lâzımdır.

REAKTÖR OPERASYONU

Katalitik reaksiyonların ve dolayısıyla kraking hâdisesinin vukubulduğu sisteme *Reaktör* denir. Yalnız Houdry prosesinde reaktör ve rejeneratör tek bir sistemden ibarettir. Bu sistem hem reaktör hem de rejeneratör vazifesi görür. T. C. C. ve Fluid katalitik proseslerinde ise reaktör ve rejeneratör ayrı haldedir. Fluid prosesi müstesna, katalizörle yük-stoku ancak reaktörde temasa geçerler. Fluid prosesinde ise reaktörün giriş yoluna gelen yük-stoku rejeneratörden düşen temizlenmiş ve sıcak katalizörle karışarak reaktöre birlikte girerler. İlerideki paragraflarda gerek katalizörün ve gerekse petrolün, her tip katalitik kraking prosesi için, tesis içerisinde nasıl bir yol takibettikleri şemalarla izah edilecektir.

Reaktör Isı Derecesi :

Her tip katalitik kraking prosesi için, iktisadî olma bakımından, reaktör ısıları başka başkadır. Houdry, T.C.C. ve Fluid proseslerinin kullandıkları reaktör ısı dereceleri şu hudutlar arasındadır :

Houdry : 830 - 880° F.
T. C. C. : 800 - 950° F.
Fluid : 880 - 950° F.

Termofor katalitik kraking (T.C.C.) prosesi için en iktisadî reaktör ısı 875° F. dir. Rejeneratörde olduğu gibi, reaktörün de her noktasında ısı derecesi aynı olmalıdır.

Yüzdelik tahvil nisbeti sabit tutulan bir katalitik kraking ameliyesinde, reaktör ısı derecesinin elde edilen katalitik benzinin oktan derecesine müessir olduğu görülmüştür. Reaktörün ısı derecesi arttıkça benzinin oktan numarası büyümektedir. Tablo 4 de reaktörün ısı derecesi ile oktan numarasının nasıl değiştiği görülmektedir (1)

talizör kullanılırsa oktan derecesinin tabii katalizöre nazaran daha fazla arttığı görülmektedir.

Reaksiyon Isısı :

Krakinge tâbi tutulan yük-stokun yanma ısı (heat of combustion) ile kraking mahsüllerinin yanma ısıları arasındaki farka REAKSIYON ISISI denir. Bu tarifin matematik bir formülle ifadesi şöyledir :

$$Q_R = Q_Y - Q_M \dots\dots\dots (9)$$

burada $Q_R =$ Reaksiyon ısısı, B.t.u.

$Q_Y =$ Yük stokun ısıtma kıymeti (dahilî enerji), B.t.u.

$Q_M =$ Mahsullerin ısıtma kıymetleri toplamı (dahilî enerji), B.t.u.

veya
$$Q_M = Q_{B-B} + Q_B + Q_D + Q_G + Q_K \dots\dots\dots (10)$$

Eşitlik 10'daki Q_{B-B} , Q_B , Q_D , Q_G ve Q_K sırası ile 4 karbonlu hidrokarbonların, benzinin, devridaim stokunun, kuru gazların ve kokun ısıtma kıymetleridir. Eşitlik (10) u formül (9) da yerine koyarsak :

$$Q_R = Q_Y - (Q_{B-B} + Q_B + Q_D + Q_G + Q_K) \dots\dots\dots (11)$$

Tablo 4 — Reaktör Isı Derecesinin Oktan Numarası Üzerine Tesiri

Reaktör ısı derecesi °F	Motor oktan numaraları				« Research » oktan numaraları			
	Saf		3 Cm ³ K. T. E.		Saf		3 Cm ³ K. T. E.	
	Sentetik Katalizör	Tabii Katalizör	Sentetik Katalizör	Tabii Katalizör	Sentetik Katalizör	Tabii Katalizör	Sentetik Katalizör	Tabii Katalizör
800	75	77	86	87	81	84	92	95
850	77	79	86	87	87	89	95	97
900	80	82	87	87	92	93	98	99
950	82	83	87	88	94	96	99	100

Tablo 4. incelenirse benzin saf iken (yâni içerisine kurşun tetra etil ilâve edilmemiş) reaktör derecesinin oktan numarası üzerindeki tesiri daha büyüktür. Benzinin beher galonu için 3 santimetre küp kurşun tetra etil (K. T. E.) ilâve edilince oktan derecelerinde görülen değişme nisbeten azdır. Kraking ameliyesinde sentetik ka-

elde edilir. Yanma ısıları 60° F. de ve B.t.u./Lb. olarak ifade edilir. Farzedelimki 100 libre yük stokun krakinginden «a» libre B-B mahsulü, «b» libre benzin, «c» libre devridaim stoku, «d» libre kuru gaz ve «e» libre kok elde edilmiş olsun. B-B mahsulünün, benzinin, devridaim stokunun, kuru gazların, kokun ve yük stokun 60° F. daki

yanma ısıları, sırasıyla, H_{B-B} , H_B , H_D , H_G , H_K ve H_Y B. t. u./Lb. ile gösterilirse :

$$Q_Y = 100 H_Y$$

$Q_M = aH_{B-B} + bH_B + cH_D + dH_G + eH_K$ dir. Q_Y ve Q_M in değerlerini formül (10) da yerine koyarsak :

$$Q_R = Q_Y - Q_M \dots \dots \dots (10)$$

$$Q_R = (100 H_Y) - (aH_{B-B} + bH_B + cH_D + dH_G + eH_K) \dots \dots \dots (12)$$

Formül (12), 60° F. daki reaksiyon ısını hesaplamak için kullanılır. Bir misalle formül (12) nin kullanılışını görelim :

Misal 3. :

1. nci misalde elde edilen değerleri kullanarak reaksiyon ısını hesaplayalım :

Cetveldeki A. P. I. gravitesi ve U. O. P. faktörünün (Universal Oil Products) kıymetlerinden faydalanarak H. yanma ısıları elde edilebilir. Verilen kıymetleri formül (12) de yerine koyarsak :

$$Q_R = (100) (19\ 440) - [(6.6) (20\ 800) + (29.7) (20\ 040) + (55.0) (19\ 070) + (6.6) (20\ 900) + (2.1) (17\ 900)]$$

$$Q_R = 1\ 944\ 000 - (137\ 000 + 595\ 000 + 1\ 049\ 000 + 138\ 000 + 37\ 600)$$

$$Q_R = 1\ 944\ 000 - 1\ 956\ 600$$

$$Q_R = -12\ 600 \text{ B. t. u. / 100 Lb. yük stok}$$

$$\text{veya } Q_R = -\frac{12\ 600}{100} = -126 \text{ B.t.u./Lb.}$$

Eğer asıl kraking mahsulü olarak B-B mahsulü, benzin ve kuru gazları kabul edersek, bu mahsullerin beher libresi için gereken reaksiyon ısısı :

$$Q_R = -\frac{12\ 600}{42.9} = 294 \text{ B.t.u./Lb.}$$

Kraking yükünün dahili enerjisi ile mahsullerin dahili enerjileri arasındaki fark negatif olduğuna göre, reaksiyonun endotermik olduğu görülmektedir. Neticenin daha sıhhatli olması için kraking mahsullerinin dikkatle hesaplanmış olmaları lâzımdır.

Reaktör Isı Muvazenesi :

Kraking ünitesi içerisinde dolaşan katalizör miktarı fazla değilse, yük stokun reaktöre girmeden önce ısıtılması lâzımdır. Katalizörün ihtiva ettiği ısı miktarını hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılır :

$$Q = WC_p (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (13)$$

Burada

$Q =$ Katalizörün ısı muhteviyatı, B.t.u./100 Lb. yük stok

$W =$ 100 Lb. yük stokuna tekabül eden katalizör dolaşımı, Lb.

$C_p =$ Katalizörün ısınma ısısı, B.t.u./Lb. °F.

Mahsuller	Ağırlıkça %	A.P.I.	U.O.P. Faktörü	Yanma Isısı B. t. u / Lb.	Isıtma Değerleri, B. t. u / 100 Lb. yük
B-B mahsulü	6.6 = a	—	—	$H_{B-B} = 20\ 800$	$Q_{B-B} = 137\ 000$
400 S. N. benzin	29.7 = b	59.0	11.7	$H_B = 20\ 040$	$Q_B = 595\ 000$
Devridaim stoku	55.0 = c	28.5	11.2	$H_D = 19\ 070$	$Q_D = 1\ 049\ 000$
Kuru gaz	6.6 = d	—	—	$H_G = 20\ 900$	$Q_G = 138\ 000$
Kok	+ 2.1 = e	—	—	$H_K = 17\ 900$	$Q_K = 37\ 600$
Yük stok	100.0	29.0	11.9	$H_Y = 19\ 440$	$Q_Y = 1\ 956\ 600$

$T_2 =$ Rejeneratör ısı derecesi, °F.

$T_1 =$ Reaktör ısı derecesi, °F.

Katalizörün ihtiva ettiği ısı, yük stokun ısınmasını ve reaksiyon ısısını karşılayacaktır. Isı muvazene hesabı yapılarak yük stokun reaktöre girmenden evvel kaç dereceye kadar ısıtılması lâzım geldiği tâyin edilir.

Misal : 4

Misal 1 deki yük stokunu Fluid prosesine tâbi tutalım ve reaktörün ısı muvazenesini tâyin edelim :

$W = 1270 \text{ Lb./100 Lb. yük stok}$

$C_p = 0.25 \text{ B.t.u./Lb. } ^\circ\text{F.}$

Reaksiyon ısı = 294 B. t. u. / Lb. Benzin, B-B ve Gaz.

Rejenerasyon ısı derecesi, $T_2 = 1025 \text{ } ^\circ\text{F.}$

Reaktör ısı derecesi, $T_1 = 925 \text{ } ^\circ\text{F.}$

Katalizörün ihtiva ettiği ısı miktarı, $Q :$

$Q = (1270) (0.25) (1025 - 925)$

$Q = 31\ 800 \text{ B.t.u./100 Lb. yük stok}$

Benzin, B-B ve gaz için sarfedilen reaksiyon ısı :

$Q_R = (42.9)(294) = 12\ 600 \text{ B.t.u. dur.}$

Bazı ısı kayıplarını ihmal edersek, yük stokunun ısıtılması için sarfedilebilecek olan ısı miktarı :

$31\ 800 - 12\ 600 = 19\ 200 \text{ B.t.u. dur.}$

O halde, reaktöre girmekte olan yük stokunun ısı derecesi :

$925 - \frac{19\ 200}{(100) (0.87)} = 705^\circ \text{ F.}$ olacaktır.

lıdır.

TİCARİ KATALİTİK KRAKİNG PROSESLERİ

En mühim katalitik kriting prosesleri «Fluid», «Houdry» ve T. C. C. prosesleridir. İlk ticari katalitik kriting

prosesi olan Houdry proses 1936 senesinde «Socony - Vacuum», «Sun - Oil» ve «Houdry» Petrol Kumpanyaları tarafından kurulmuş ve «Houdry Process» korporasyonu tarafından ruhsat verilmiştir. Termofor proses (T.C.C.), yine «Socony - Vacuum» Kumpanyası tarafından kurulmuş ve «Houdry Process» korporasyonu tarafından ruhsat verilmiştir. Fluid prosesinin kurucusu «New Jersey Standard Oil» kumpanyası olup işletme ruhsatını veren müesseseler : «Texas Oil» kumpanyası, «Indiana Standard Oil» kumpanyası, «Shell Oil» kumpanyası, «M.W. Kellogg» ve «Universal Oil Products» kumpanyalarıdır. (5)

HOUDRY KATALİTİK KRAKİNG PROSESİ

Houdry prosesinde katalizör seri halindeki konvertörler içerisinde bulunup, dolaşım yapmadığı için, «Statik-yataklı katalitik kriting» ismile tanınmıştır (Şekil 2). Rafinerinin muhtelif kısımlarından gelen distilâtları, koking ameliyesi ile hazırlanan motorinleri «Gas Oil» ve «straight - run» distilâtları denen ham petrolün «topping» ameliyesi ile elde edilmiş olan stokları işler. Bu proses için en iyi yük stok «straight-run» distilâtlarıdır.

Çalışması :

Şekil 2 de görüldüğü gibi, düşürülmüş ham petrol (reduced crude) ısı mübadele sisteminden geçtikten sonra ısıtıcıya gelmekte ve sonra da Tar separatörüne (ayırıcısına) girerek içindeki Tar veya asfaltik maddeler ayrılmaktadır. Tar ayırıcıyı buhar halinde terkederek yük stok, takriben 840° F. de, su buharı ile birlikte, konvertörlere girerek katalizörle temas geçer. Konvertörleri terkederek kriting mahsulleri karışımı «buhar fazı ısı mübadele sistemi»nden geçtikten sonra sentetik distilasyon kulesine girerek gaz, benzin, No. 2 yakıt ve motorin mahsullerine ayrılır.

maktadır. Dört safhadan birincisini teşkil eden bu yük stokun konvertörlerden geçme müddeti 10 dakikadır. Bu safhada katalizör sathı üzerinde ince bir karbon tabakası teşekkül eder. İkinci safhada konvertörler içerisinde kalan petrol ve buharlar «su buharı boşaltma sistemi» ile temizlenir ve ayrılan petrol, kuleye girmekte olan ana kısma karışır. İkinci safhanın süresi 5 dakikadır. Üçüncü safha, ısıtılmış hava vererek katalizör üzerindeki karbon tabakasının yakılması safhası olup süresi 10 dakikadır (REJENERASYON SAFHASI). Dördüncü safha, yanma mahsullerinin ve konvertöre sevk edilen havanın «su buharı jet ejektörleri» vasıtasile temizlenmesi safhasıdır. Türbo-kompresörlerinden geçen gazlar (CO₂, CO, H₂O, H₂S, SO₂, v.s.) bacadan dışarı çıkar. Dördüncü safhanın süresi 5 dakikadır.

Katalizör rejenerasyonu için gereken hava ikmali, gaz türbinine bağlanmış olan «multistage» santrifügal kompresörleri vasıtasile yapılır. 50 psig. tazyikinde olan sıkıştırılmış hava, HAVA İSİTİCİSİNDAN geçerek 700-800° F. de konvertörlere girer. Katalizör rejenerasyonu sonunda hasil olan baca gazları (flue gas) 850-950° F. de konvertörden çıkarak, havanın sıkıştırılmasında kullanılan gaz türbininin çalışması için lâzım gelen enerjiyi temin eder. Vanaların açılıp kapanmaları ve bütün operasyonlar otomatiktir. Konvertörler 7-15 psig. basınç altında çalışmaktadır.

Houdry prosesinin rejenerasyon ısısı 950° F. ve reaksiyon ısısı 850° F. dir. Katalizör rejenerasyonu safhasında hasil olan sıcaklığın 950° F. i geçmesi ve reaksiyon ısısının 850° F. olarak tutulması için konvertörler bir soğutma tertibatı ile teşiz edilmişlerdir. Seri halinde olan konvertörlerin bir kısmından yük stok geçerken (1. nci safha) diğerleri temizlenme ve rejenerasyon v.s. safhasındadırlar. Devridaim maddesi olarak kullanılan erimiş tuz (molten salt) konvertörler içerisindeki tüplerden geçerek rejenerasyon safhası esnasında soğutucu vasat olarak ve endotermik kriting reaksiyonu esnasında da ısıtıcı vasat olarak vazife görür.

Konvertörlerden her biri 34 000 litre hacminde olan 21 ton katalizör ihtiva eder. Aktifliğini kaybeden katalizörün 12 aylık bir çalışma periyodundan sonra değiştirilmesi lâzımdır. Houdry kil pelletlerinin 18 ay dayanıldığı müşahede edilmiştir. T. C. C. de kullanılan «beat» katalizörü mekaniki tesirlere karşı mukavim olduğundan tercih edilmektedir.

Tablo - 5 de Amerika'nın muhtelif petrol bölgelerinde istihsal edilen ham petrolerden elde edilen Houdry katalitik kriting mahsulleri görülmektedir (Dalton ve Cauley, «Production of Distillate Fuel Oils»..., OIL GAS J., Şubat 10, 1945, sahife: 80) Tablo - 6 Houdry prosesinin ısı muvazenesini göstermektedir.

Tablo 6 — Houdry Prosesi Isı Muvazenesi

Isının Sarfiyat Yeri	Sarfedilen Isı %
Radiasyon ile kaybolan ısı	4.9
Rejeneratör buharlarile kaybolan ısı	3.0
Petrol buharlarile kaybolan ısı	2.3
Reaksiyon için sarfedilen ısı	6.7
Rejeneratör havası için sarfedilen ısı	14.4
Su buharı için sarfedilen ısı	68.7
Isı sarfiyatı (kokun yanmasile elde edilen ısı)	100.0

Table 5 -- Houdry Prosesi Mahsulleri ve Özellikleri

	1	2	3	4
YÜK STOK :				
Ham petrol kaynağı	Mid-Continent	Mid-Continent	Mirando	Coastal
A. P. I. gravitesi	30.8	32.8	22.4	28.0
A. S. T. M., % 10	490	478	465	490
" % 50	660	566	583	550
" % 90	910	750	700	640
OPERASYON ŞERAHİ :				
Ortalama ısı derecesi, °F.	874	857	865	850
Basınç, psig.	9	12	30	28
« Space » hızı, V / V (*)	1.0	1.5	1.88	1.25
Devir (cycle) süresi, dakika	36	36	42	60
Devridaim oranı =				
= $\frac{\text{tbl. Taze yük}}{\text{tbl. Devridaim stoku}}$	0	0	0	0
Katalizör	Kil	Sentetik	Kil	Sentetik
MAHSULLER, Taze yük				
Üzerinden, %				
(hacmen)				
Benzin	39.5	37.0	35.0	40.0
Hafif distilât yakıt yağı	39.5	38.2	47.4	47.1
Ağır motorin	14.2	16.0	11.7	2.2
B-B, kok, gaz ve kayıplar				
(hacmen)	6.8	8.8	5.9	10.7
ÖZELLİKLER :				
BENZİN :				
Buhar basıncı (R.V.P.), Psia.	10.0	10.0	11.0	6.5
Son noktası, °F.	400	400	410	425
Oktan No., C. F. R. R.	87.7	86.0	—	—
HAFİF YAKIT YAĞI :				
A. P. I. gravitesi	32.0	31.0	24.1	25.5
A.S.T.M. distilasyonu, ilk nokta	388	424	498	450
» » % 10	510	490	470	490
» » % 50	530	525	510	525
» » % 90	597	585	592	600
» » son nokta	635	630	648	660
Renk	2	2	2	2
AĞIR MOTORİN (Gas oil) :				
A. P. I. gravitesi	26.0	26.0	14.8	8.0
A. S. T. M. ilk nokta	600	600	488	600
» % 10	630	630	588	650
» % 50	—	—	689	700

(*) «Space» hızı (veya reaksiyon kapasitesi), konvertöre giren yükün hacminin reaksiyonun cereyan ettiği birim zamanda yerin hacmine olan oranına denir.

FLUID KATALİTİK KRAKİNG PROSESİ

İnce toz haline getirilmiş katalizör kullanan bu prosesde, katalizör üzerine tazyikli gaz, buhar, hava veya su buharı sevk edilerek katalizöre akıcı bir hareket verilir. Dolaşım sistemi içerisinde katalizörün aynen bir mayiın akış özelliklerini haiz olarak akmasından dolayı bu procese Fluid (mayi) prosesi ismi verilmiştir. Fluid prosesi ancak 1941 senesinden sonra pratik sahaya girmiştir.

Çalışması :

Şekil 5. Fluid katalitik kriting ünitesinin şematik görünüşüdür. Taze yük (hemen ekseriya önceden ısıtılmadan) ısı mübadele sisteminden geçtikten sonra, rejeneratörün dikey borusundan (stand pipe) düşen yüksek hararetli katalizör ile karışıp buhar haline gelerek katalizörle birlikte eğik «çift-hat» yolu ile reaktöre girer. Reaktörde katalitik kriting reaksiyonlarına mâruz kalan yük, reaktörün üst kısmından çıkarak distilasyon kulesine gider. Distilasyon kulesine giren yük yaş gaz, distilât (ham benzin), hafif motorin, ağır motorin ve devridaim stoku mahsullerine ayrılır (Şekil 5 e bakınız).

Başlangıçta, taze katalizör yan taraftan rejeneratöre girer. Katalizöre akıcılık verilmesi için şekil 5 de tazyikli hava kullanılmaktadır. İki kola ayrılan sıcak tazyikli hava, rejeneratörün orta borusunun yanlarında bulunan dikey boruların birçok yerlerinden içeriye girerek katalizörün havalandırılmasını (aeration veya fluidization) temin eder. Potansiyel enerjiyi haiz olan ve takriben 1025° F. de bulunan katalizör, dikey borudan saniyede 2 kademlik bir hızla aşağıya düşerek yük stoku buhar haline getirir. Reaktörde kirlenmiş olan katalizör reaktö-

rün konik kısmına gelerek reaktörü katalizör yoluna bağlayan dikey borudan aşağıya düşer. Yatay katalizör borusuna gelen katalizör, tazyikli sıcak hava vasıtası ile rejeneratöre sevk edilerek dolaşım devresi tamamlanmış olur. Reaktörde petrol buharlarıyla katalizör tamamen birbirinden ayrılmaz. Bir kısım katalizör (0.5 Lb./galon yük stok, nispetinde) reaktörü terkeden buhar fazındaki petrol ile birlikte distilasyon kulesine gelerek kulenin dibine çöker. Kulenin dibinden çıkıp reaktöre giden çift-hat'a karışan devridaim stoku ile birlikte, bu çöküntü katalizör (ki takriben devridaim stokunun % 3-10 unu teşkil eder) reaktöre geri gelerek konik kısma çöker ve ana kısma karışır.

Yenice temizlenmiş olan katalizörün ihtiva ettiği ısı miktarının fazlasından istifade etmek için, katalizör devridaimi kullanılır. Aşırı derecede sıcak olan katalizör, rejeneratörden çıkar ve buhar kazanındaki suya ısının fazlasını vererek rejeneratöre geri gelir. Böylece bu ısı vasıtasıyla su buharı istihsal edilmiş olur. Şekil 5 de görüldüğü gibi, buhar kazanının suyu DAMITİK TOPLAMA tankından gelmektedir.

Rejeneratörü terkeden sıcak baca gazları ile birlikte kaçan katalizör, siklon ve kottrell presipitatörü vasıtasıyla yakalanmakta ve rejeneratöre geri gelmektedir. Siklon separatörleri ve kottrell presipitatörü ancak ebadı (10) mikrondan büyük olan katalizör tane-ciklerini ayırabilmektedir. Pek tabii olarak bir kısım katalizör baca gazlarıyla atmosfere karışarak kaybolmaktadır.

Rejeneratörün yukarı kısmından iki kol halinde çıkan sıcak baca gazları (flue gas), münferiden, soğutma tertibatından geçirilerek ihtiva ettik-

leri ısı, su buharı istihsalinde kullanılır. Buradaki buhar kazanının su ikmalinde de damıtık toplama tankından yapılır.

Şekil 5 de görüldüğü gibi, katalizöre uçucu bir hal vermek için rejeneratör bölgesinde ısıtılmış tazyikli hava ve reaktör bölgesinde de reaktöre giren (yük stok) petrol buharları kullanılmaktadır. Petrol buharları ile meşbu hale gelen büyük miktarda pülverize katalizör, rejeneratöre dönmeden evvel su buharı ile ayrıştırılmalıdır (stripping steam). Katalizörün akım kesafetini değiştirmek için, havalandırma gazı, buharı veya havasının akış miktarı azaltılır veya çoğaltılır. Katalizörün her noktadaki yoğunluğu muntazam olmalıdır. Dikey borular (stand pipes) basınç farkı meydana getirerek katalizörün hareketini sağlarlar. Dikey borudan yatay çift.-hat'a geçiş hızı ve kesafeti dikey boruların tabanındaki sürgülü vanalar (slide valves) vasıtasıyla kontrol edilir. Bu vanalar aynı zamanda reaktörün ısı derecesini de kontrol

ederler. Meselâ reaktörün ısı derecesini arttırmak için vanaya daha fazla bir açılma verilir ve reaktöre akmakta olan katalizör miktarı çoğalacağı için, reaktör sıcaklığı yükselir. Katalizörün akış hızı, ekseriya, saniyede 30 kadem ve taneceklerin ortalama ebadı 50 mikron dur. Bazı ünitelerin kullandığı katalizörün % 40 ını (0) ile (20) mikron arasındaki taneler teşkil etmektedir. Reaktöre gelen katalizörün reaksiyon bölgesindeki kalma süresi (1.5) ilâ (10) dakikadır. Rejeneratörde ise katalizör 10-20 dakika kalmaktadır.

Tablo 7, reaktör ısı derecesi ile katalizör - yük stok oranı sabit tutulduğu zaman, rejeneratör ısı muvazenesini göstermektedir. Tablo 7 ye göre katalizör üzerindeki karbon tabakası kalınlaştıkça rejeneratörün ısı derecesi artmaktadır. Tablo 8 Fluid prosesinin genel ısı muvazenesini göstermektedir. Tablo 9 « pilot - plant » operasyonlarıyla elde edilen Fluid katalitik kraking benzininin özelliklerini göstermektedir (W. L.) (1).

Tablo 7 — Reaktör Isısı 950° F. İken Rejeneratör Isı Muvazenesi

Katalizör, Lb., Yük stok, Lb.,	Katalizör sathı üzerindeki yüzdelik karbon çökeltisine tekabül eden rejeneratör ısıları, °F.			
	% 3	% 4	% 5	% 6
5	1125° F.	1190° F.	—	—
10	1040	1080	1115° F.	1150° F.
20	995	1015	1035	1055
30	—	995	1005	1020
40	—	—	—	1000

Tablo 8 — Fluid Prosesi Genel Isı Muvazenesi

Yanan karbonun ağırlık yüzdesi	Yük stok ısı derecelerine tekabül eden kraking dereceleri, °F.		
	Yük stok 700° F.	Yük stok 400° F.	Yük stok 100° F.
3	800° F.	—	—
4	915	—	—
5	995	800° F.	—
6	—	905	—
7	—	980	825° F.
8	—	—	925

Tablo 9 — Motorlnden Elde Edilen Fluid Proses Mahsulleri

Yük Stokun Özellikleri :			
	Doğu Texas	Batı Texas	Coastal
Menşei			
A.P.I. gravitesi	31.7	22.3	22.1
Anilin noktası, °F.	180	171	180
Kükürt muhteiyatı, % (ağırlıkça)	0.48	2.49	0.63
Kraking Mahsulleri, % (hacmen) :			
Motor benzini, 400° F., 10 Lb. R. buhar basıncı	% 45	% 46	% 46.2
Bütan	4.3	2.0	4.0
Motorin	51.2	51.2	51.2
Benzin (yüzde yüz C ₄)	49.3	48.0	50.2
Kuru gaz, % (ağırlıkça)	4.3	5.6	5.4
Kok, % (ağırlıkça)	3.1	3.4	2.6
Motor Benzininin Özellikleri :			
A.P.I. gravitesi	60.5	58.2	57.0
Reid buhar basıncı	10.0	10.0	10.0
A.S.T.M. distilasyonu :			
158° F. de % distilasyon verimi	25.5	18.5	23.0
212° F. de % distilasyon	57.0	38.0	43.5
Son noktası, °F.	406	401	406
Verim, %	97.5	97.5	97.0
Anilin noktası, °F.	85	82	71
Kükürt muhteiyatı, % (ağırlıkça)	0.03	0.246	0.044
Asit ısıtı, °F.	159	186	180
Oktan numarası :			
C.F.R. — M. : (*)			
K.T.E. ilâve etmeden	80.5	77.9	80.5
1.5 / gal. K.T.E. ilâvesile	84.6	81.2	84.7
C.F.R. — R. (1939) : (**)			
K.T.E. ilâve etmeden	92	91.3	91.3
1.5 / gal. K.T.E. ilâvesile	97	95.3	98.1
Motorinin Özellikleri :			
A.P.I. gravitesi	30.0	22.7	22.0
50 % distilasyon derecesi, °F.	572	605	563
Anilin noktası	144	124	96

(*) C.F.R. — M. — « Cooperative Fuel Research — Motor » Metodu.

(**) C.F.R. — R. — « Cooperative Fuel Research — Research » Metodu.

**TERMOFOR KATALİTİK KRAKING
PROSESİ**

(T.C.C.)

Bu proseste de katalizör, muayyen bir yol takibederek, ünite içerisinde

devridaim eder. Rejeneratör, özel surette yapılmış kalın duvarlı ve önceleri renk gidermeye yarayan kil toprağının yakılmasında kullanılan bir fırından (kiln) ibarettir. Termofor prosesi kü-

çük kapasiteli operasyonlara tatbik edilir. Gerek kirlenmiş katalizörün rejeneratöre nakli ve gerekse temizlenmiş katalizörün reaktöre nakli asansör tertibatı ile yapılır. Son senelerde termofor prosesinin ıslah edilen tiplerinde, katalizör aşağıdan yukarıya, her bir devir için bir defaya mahsus olmak üzere, tazyikli hava vasıtasıyla çıkarılmaktadır. Bu yeni proses oldukça değişik olduğu için ayrıca izah edilecektir.

Asansörlü Termofor Katalitik Prosesi ;

T. C. C. ünitesi ilk olarak 1941 yılında (günlük 500 varil kapasiteli) Sokoni Vakum Kumpanyası tarafından kurulmuştur. Başlangıçta 8-meş ebatlı kil katalizörü kullanan bu proses bilâhare daha muntazam ve daha sert olan 1/6 inç çapında ve uzunluğunda kil silindirciklerinden ibaret katalizör kullanmaya başlamıştır. Son zamanlarda işe bu proses için en uygun olan elipsoid şeklindeki sentetik katalizörler kullanılmaktadır.

Çalışması :

Toppingden gelen düşürülmüş ham petrol, buharlaşma fırınından geçerek tar ayırıcıya girer ve içindeki katran (tar) ayrılır. Hafif kısım (motorin) buhar halinde reaktörün üst kısmından içeri girerek aşağı doğru akar ve katalitik reaksiyona uğrayan yük, reaktörün dip kısmına yakın olan yan taraftan çıkararak mahsullerine ayrılmak üzere distilasyon kulesine girer (Şekil 3). Distilasyon kulesinin üst kısmından çıkan gaz ve benzin karışımı, gaz separatörüne girerek birbirinden ayrılır. Distilasyon kulesinin dibinden çıkan ağır mahsul, ya olduğu gibi kullanılır veya devridaim stoku olarak fırına girmekte olan düşürülmüş ham petrole karıştırılır. Yan mahsuller, ihtiyaca göre, motorin, domestik fırın yakıtı ve yakıt yağı olarak tesbit edilir.

Katalizör devridaimine gelince : rejeneratör içerisinde kademeli olarak üzerindeki kok tabakasının yanması ile temizlenmiş olan katalizör, rejeneratörün tabanından aşağı akarak asansöre gelir. Asansörün sepetlerine dolan katalizör, reaktörün üst kısmındaki depoya aktarılır ve oradan da gravitenin tesiriyle reaktör bölgesine gelerek petrol buharlarıyla temasa geçer. Katalitik reaksiyonlar neticesi üzerinde kok tabakası teşekkül eden katalizör, reaktörün alt kısmından asansöre gelir. Reaktörün tabanına yakın olan yan kısımdan fışkırtılan su buharı, katalizörle birlikte kaçan hidrokarbon buharlarını katalizörden sıyırıp alır. Asansöre gelmiş olan kirli katalizör yukarı çıkarılarak rejeneratörün tepe kısmında bulunan depoya dolar. Rejeneratörün deposundan, katalizör aşağı doğru akarken aksi istikametten hava verilir ve kirli halde olan katalizör sathı üzerindeki kok tabakası tekrar yanarak temizlenir. Böylece katalizörün devri tamamlanmış olur ve bu devridaim hareketi, Fluid prosesinde olduğu gibi, katalizör kullanılmaz hale gelinceye kadar devam eder.

Rejeneratörün hava ikmali HAVA ÜFÜRÜCÜSÜ (air blower) vasıtasıyla yapılır. Hava ısıtıcısından (line burner) geçen hava 400 ilâ 900° F. ısınarak, yan taraftaki deliklerden, rejeneratöre girer. Rejeneratör takriben atmosferik basınç altında çalışır. Katalizör sathı üzerindeki kokun yanma şiddetini ve ısını kontrol etmek için rejeneratör içerisindeki soğutma serpantini (coil) boyunca baca gazı dolaştırılır ve bu ısı rejeneratör içerisine giren suya intikal ederek buhar istihsal edilmiş olur (Şekil 3 de su buharı kazanının - veya bidonunun - rejeneratörle olan irtibatı ve çalışması kesik çizgilerle gösterilmiştir). Hava ısıtıcısından çıkan ana hat ikiye ayrılmakta ve biri rejeneratöre ve di-

ğeri de ELÜTRIATÖR'e gitmektedir. Elüt-
riatöre giden bu hava cereyanı vasıtası-
le kirli katalizörün çok ince zerrecikleri
ihtiva eden kısmı temizlenir. Elütria-
törde temizlenmiş olan katalizör, reak-
töre sevk edilir. Baca gazlarına karışmış
olan katalizör zerreciklerini ayırmak için
siklon tertibatı kullanılır. Kejeneratör-

den ve siklondan çıkan baca gazlarının
şekil 3 de uzun bir bacaya açılarak
dışarı atıldıkları görülmektedir.

Tablo -10, T. C. C. prosesinin tipik
bir ısı muvazenesini ve Tablo -11, muh-
telif yük stoklarından elde edilen kra-
king mahsullerinin özelliklerini gös-
termektedir. (1)

Tablo 10 — Termofor Prosesinin Tipik Isı Muvazeneleri ve Operasyon Şartları

Yük stok kapasitesi	8.751 Varil/Gün
A. P. I. gravitesi	31°
Reaktöre giren yük ve su buharının ısı derecesi	935° F.
Reaktörden çıkan buhar halindeki yükün ısı derecesi	950° F.
Reaktöre gelen katalizörün ısı derecesi	995° F.
Reaktörü terkeden katalizörün ısı derecesi	875° F.
Saatte buharlaşma bölgesine giren su buharı miktarı	4 200 Lb.
Saatte stiripping » » » » »	3 200 Lb.
Saatte intişar eden gaz mahsulü, ağırlıkça % 6.7	7 500 Lb.
B-B mahsulü, hacimce % 9.4 ağırlıkça % 6.1	6 800 Lb.
Benzin mahsulü, hacimce %40.8, ağırlıkça %35.2	+ 39 400 Lb.
Kraking mahsulleri toplamı, (saatte)	53 700 Lb.
Saatte teşekkül eden kok, ağırlıkça % 3.7	4 150 Lb.
Saatteki motorin mahsulü, ağırlıkça %48.3	+ 54 400 Lb.
Reaktör yükü (saatte)	112 250 Lb.
Reaktörde H ₂ O adsorpsiyonu (saatte)	830 Lb.
Saatteki katalizör dolaşımı	106 L.ton
Rejeneratöre giren katalizörün ısı derecesi	865° F.
Rejeneratörden çıkan katalizörün ısı »	1005° F.
Saatte su buharı istihsali	21 100 Lb.
Dakikada hava ısıtıcısına giren hava, 18.100 ft. ³ 60° F. saatte	86 000 Lb.
Rejeneratöre giren havanın ısı derecesi	501° F.
Rejeneratörden çıkan havanın ısı derecesi	978° F.

Baca gazı analizi :

%	9.2	CO ₂
%	6.6	O ₂
%	4.0	CO
%	80.6	N ₂
%	11.7	H ₂ O (buhar olarak hacim yüzdesi)

Kokun H/C oranı = 0.089

Baca gazları içerisindeki CO₂/CO oranı = 2.3

Reaktör Muvazenesi — (Bir saatlik)

	Verilen ısı miktarı B. t. u.	Alınan ısı miktarı B. t. u.
Katalizör	6 350 000	
H ₂ O adsorpsiyonu	1 290 600	
Katalizör üzerindeki karbon	50 400	
Kraking ısısı		6 020 000
Kraking mahsulleri		1 140 000
Su buharı		31 000
Isı kaybı (takribî)		500 000
	<u>+</u> 7 691 000	<u>+</u> 7 691 000

Rejeneratör Muvazenesi

	Verilen ısı miktarı B. t. u.	Alınan ısı miktarı B. t. u.
Yanan karbon (kok)	64 800 000	
Katalizör		7 410 000
H ₂ O desorpsiyonu		1 290 600
H ₂ O desorpsiyonu ile ısı artması		47 000
Su buharı istihsalı		21 100 000
Takribî ısı kaybı		8 000 000
Rejeneratör havası		10 000 000
Rejeneratör havası içerisindeki H ₂ O		418 000
Yanma ile hasıl olan H ₂ O		<u>+</u> 187 000
Hesaplanan ısı miktarı		48 752 600
Hesaba girmeyen ısı miktarı	<u>+</u> 64 800 000	<u>+</u> 64 800 000

**Tablo 11 -- Muhtelif Menşeli Yük Stoklarından Elde Edilen
T. C. C. Benzini**

Yük stokun menşei	(Motorin) Doğu Texas		(Motorin) Mid - Continent		(Motorin) Coastal
	Kil	Bead			Bead (sferoid)
> > A.P.I. gravitesi	28 7		28.3		24.3
> > anilin No. su, °F.	188		188		166
> > kükürt muhteviyatı, %	0.25		0.41		0.21
> > kaynama sınırları	475-935		522-970		512-925
Kullanılan katalizörün çeşidi	Kil	Bead			Bead (sferoid)
10 R.V.P. Motor benzininin vasıfları :					
A.P.I. gravitesi	59.2	62.0	58.7	59.9	58.1
Asid ısıtı, °F.	76	34	137	88	85
O ₂ bombası indüksiyonu, saat: dakika	16:40	19:00	6:30	17:45	
A.S.T.M. Distilasyonu :					
% 10	129° F.	114	124	117	119
% 30	183	149	180	156	178
% 50	246	209	254	218	239
% 90	369	365	378	374	375
Oktan Numarası :					
C.F.R. — M, safi	78.4	79.8	80.2	80.6	81.0
+ 3 cm ³ . K.T.E.	86.0	87.9	85.4	87.4	89.0
C.F.R. — R, safi	87.0	87.6	89.6	91.3	90.6
+ 3 cm ³ . K.T.E.	95.3	95.4	96.7	97.5	97.6

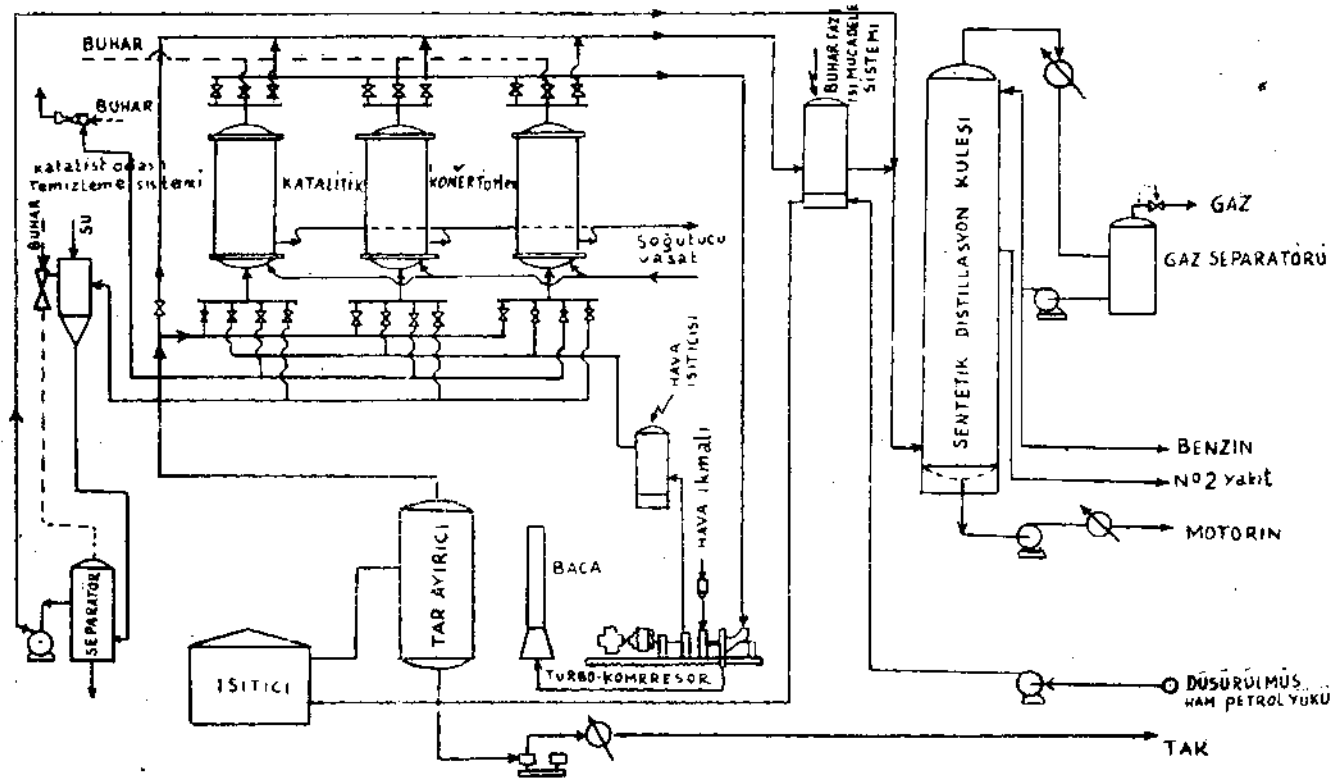
Katalizörü Tazyikli Hava ile Yukarı Çıkaran, "Air Lift,, T. C. C. Ünitesi :

İsminden de anlaşıldığı gibi, bu tip T. C. C. ünitesinde katalizör, her devir için, bir defa yukarı çıkar ve rejenerasyona tâbi tutulmuş katalizörün yukarı çıkarılması için asansör yerine alçak tazyikli (3.5 Psi.) hava kullanılır. Katalizörün yukarıdan aşağı akışı gravitenin tesirile olur. Reaktör, rejeneratör (Kiln ve coolers) ve katalizör separatörü paket halinde olup, petrol kuyusu kulesine benzeyen bir iskelet ile desteklenmiştir.

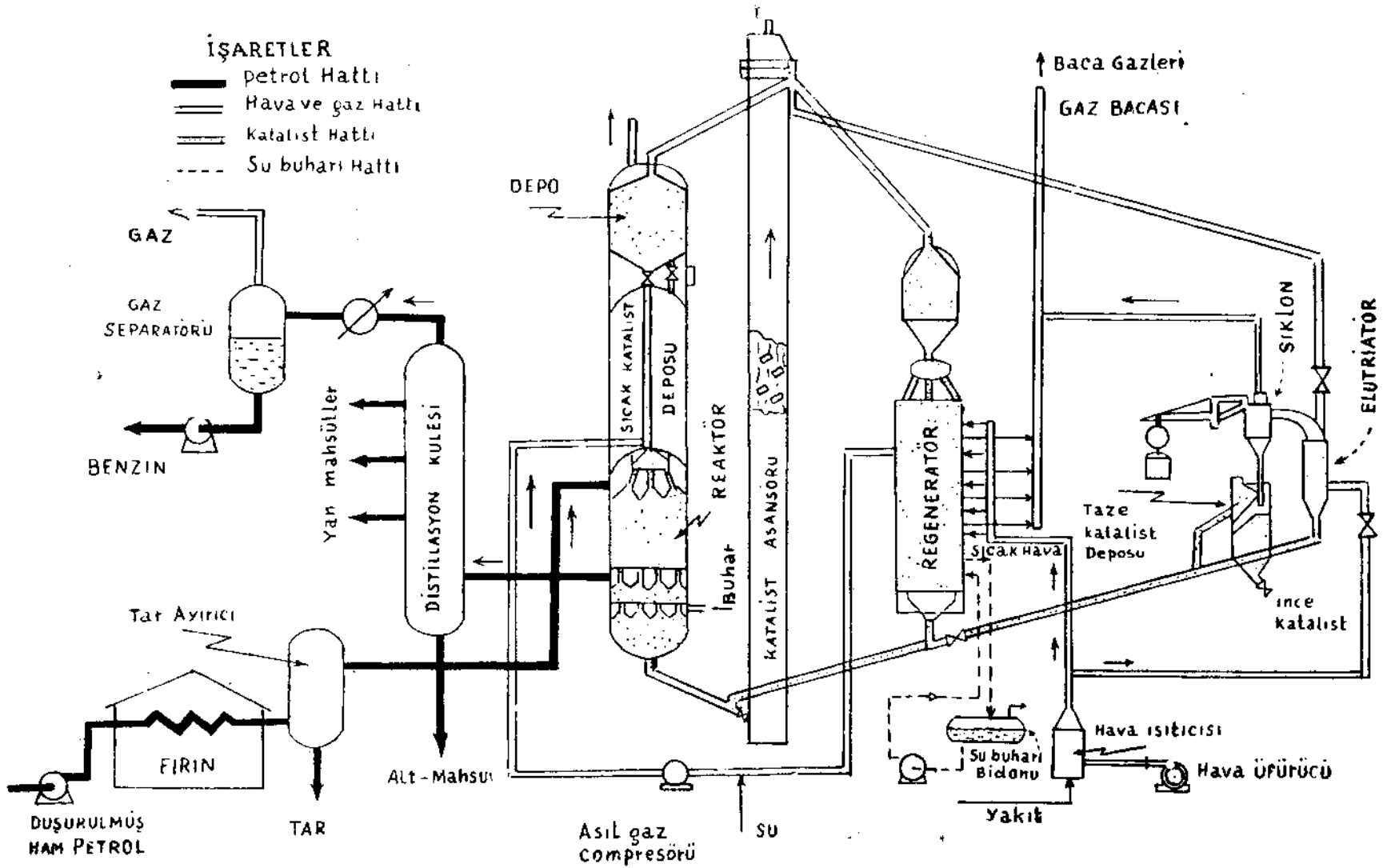
Çalışması :

Şekil 4 de görüldüğü gibi ünite, yük hazırlama ve kraking kısmından

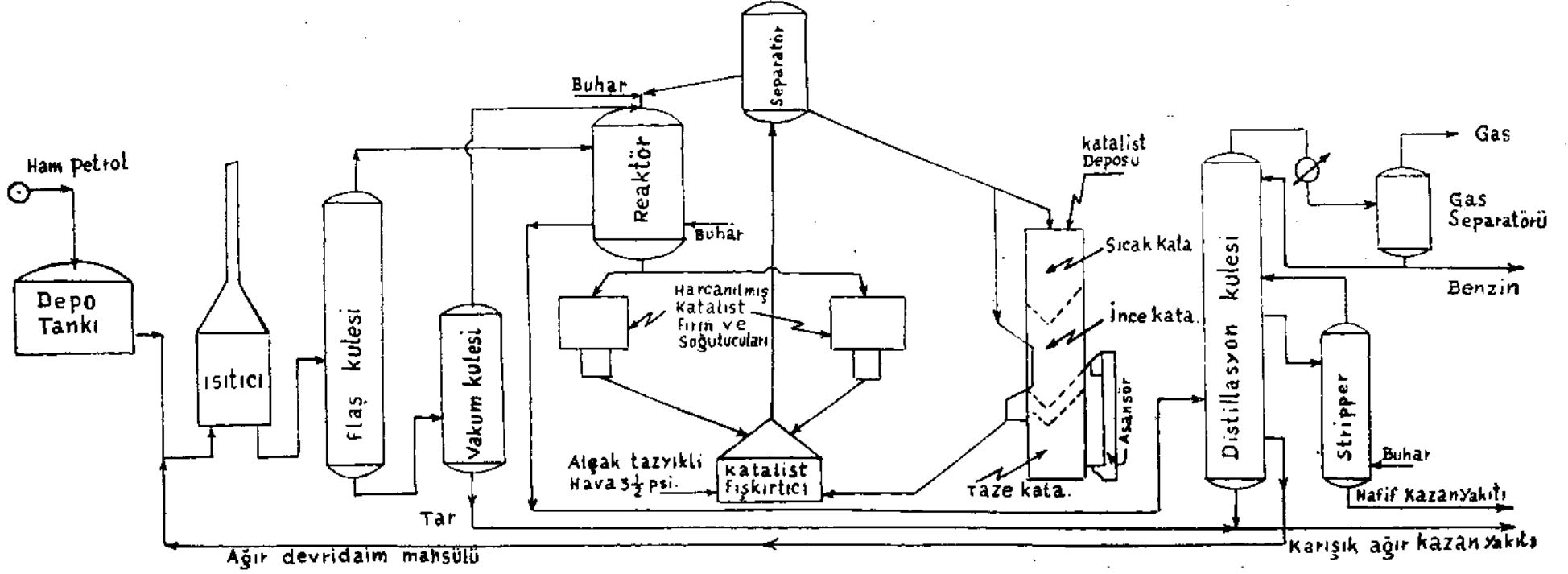
ibarettir. Ham-petrol-depo-tankı, ısıtıcı, flaş kulesi ve vakum kulesi reaktörün yük stokunu hazırlayan kısımlardır. Orijinal yük - stok olarak sıcak veya soğuk motorin (gas oil), düşürülmüş ham petrol ve ham petrolün kendisi kullanılabilir. Depo tankından gelecek ısıtıcıdan geçen yük, kısmen buhar halinde, flaş kulesine girerek hafif kısım kulenin üstünden çıkar ve reaktöre girer. Flaş kulesinin altından çıkan ağır kısım vakum kulesine gelecek tar veya katran maddesi ayrılır ve yükün geri kalan kısmı (ağır motorin) vakum kulesinin üstünden çıkarak reaktöre girer. Reaktörde katalitik reaksiyona uğrayan yük, distilasyon kulesine gelecek gaz, benzin, hafif kazan yakıtı, devridaim stoku ve ağır



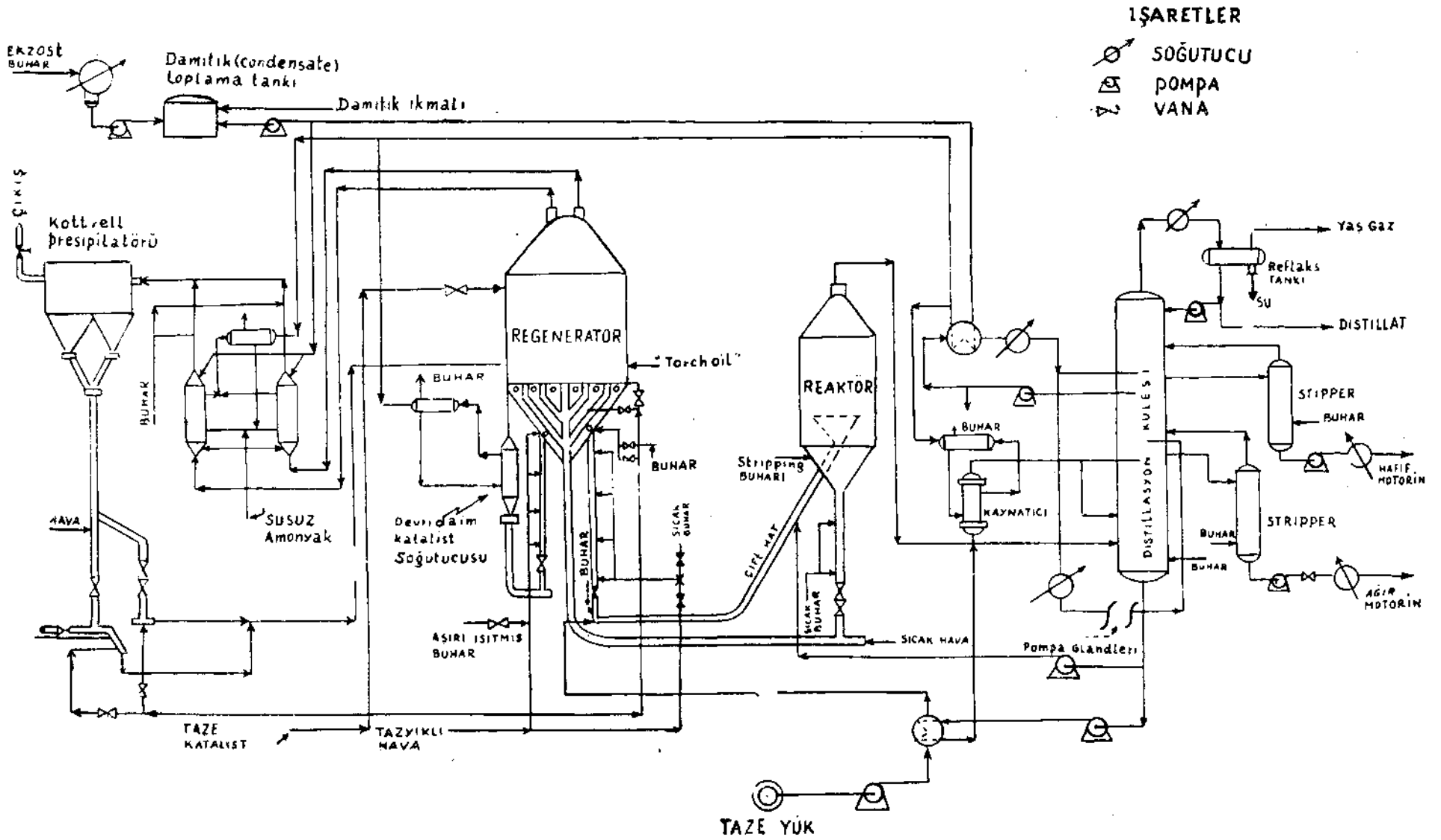
Şekil 2 - Houdry katalitik kraking ünitesi akım diagramı (H. S. Bell)



Şekil 3- Katalisti «Bucket-Elevator» sistemiyle yukarı çıkaran termofor katalitik kraking ünitesinin akım diagramı (W.L. Nelson)



Şekil 4 - Katalistin yukarı çıkarılması için « Bucket - Elavator lift » yerine en yeni olan « Air lift » sistemi kullanan termofor katalitik kraking ünitesinin akım diagramı



Şekil 5- Fluid katalitik kraking ünitesinin akım diagramı

kazan yakıtı mahsullerine ayrılır. Vakum kulesinden gelen katran ile «ağır kazan yakıtı» karıştırılarak «karışık ağır kazan yakıtı» olarak satışa arz edilir.

üst kısımlarından sıcak su buharı sevk edilir (Stipping steam).

Tablo 12 tipik bir «Air Lift» T.C.C. ünitesinin operasyon şartlarını göstermektedir. (6)

Tablo 12 – “Air Lift,, T. C. C. Ünitesi Operasyon Durumu (6)

Günlük ham petrol kapasitesi	12 000 varil
Reaktör yükü (günlük)	4 000 varil + 2 500 (devridaim stoku)
Harcanmış katalizör fırınlarının yakma kapasitesi	1 650 Lb./Saat
Katalizör rejenerasyonu ısı derecesi	1000° F.
Reaktöre gelen katalizörün ısı derecesi	950° F.
Reaksiyon ısı derecesi	950° F.
Reaktör operasyon basıncı	10 Lb./in ² .
Katalizör fişkirticisi hava basıncı	3.5 »
Yüzdellik tahvil nispeti (% conversion)	75
Rejenerasyon sonu «Kiln» i terkeden katalizörün ısı derecesi	1250° F.

Katalizör fişkirticisine (LIFT POT) taze katalizör ikmalî katalizör deposundan yapılır. Katalizör, alçak tazyikli hava vasıtasile, önce separatöre çıkarılır ve oradan da reaktöre gravite ile akar. Katalitik reaksiyon sonu sathı üzerinde kok toplanan katalizör, reaktörden «harcanmış katalizör fırınları» na (KILN) gelir. Birbirinin benzeri olan bu fırınlar iki adet olup rejeneratör vazifesi görürler. Rejenerasyon ısı, fırınlarla irtibatta olan su soğutucuları (shell and tube coolers) vasıtasile kontrol edilir. Isı derecesi 1000 Fahrenheit'a düşen katalizör, tekrar katalizör fişkirticisine (Lift Pot) gelerek devrini tamamlamış olur. Reaktörü terkeden petrol buharlarına karışan katalizörü sıyrıp almak için reaktörün yan ve

Ekseriya, katalitik kraking kısmı ile birlikte «gaz ayırma» ve «katalitik polimerizasyon» bölümleri de bulunur ve böylece katalitik kraking prosesi ile hasıl olan gazlardan yüksek kaliteli polimerizasyon benzini istihsal edilerek büyük bir fayda sağlanmış olur. Gerek katalitik kraking bölümü ve gerekse bu bölüme bağlı olan diğer ünite-ler otomatik olarak kontrol edilirler. Operasyonlar üzerinde çalışan personelin esaslı bir tecrübe ve meleke sahibi olması, otomatik kontrol ve instrumentasyon ilmini iyi bilmesi lâzımdır. Bu yazıda katalitik kraking proseslerinin genel bir izahı yapılmıştır. Daha geniş bilgi sahibi olmak isteyenlerin aşağıdaki referanslara baş vurmaları gerekmektedir.

B İ B L İ O G R A F Y A

- 1 — W. L. Nelson, *Petroleum Refinery Engineering*, sahife: 667-706, 3. ncü bas-kısı, 1949, New York.
- 2 — W. L. Nelson, *Yields in Catalytic Cracking* The Oil and Gas Journal, 30 toş 1947.

- 3 — W. L. Nelson, *Circulation Control in The Fluid Process*, Oil and Gas Journal, 14 Nisan 1949.
- 4 — W. L. Nelson, *What is a Good Fluid Catalyst*, Oil and Gas Journal, 28 Nisan 1949.
- 5 — H. S. Bell, *American Petroleum Refining*, sahife : 259-273. 3. ncü baskısı, 1945, New York.
- 6 — Vickers Pet. Co., *Vickers Completes Package T.C.C. Unit* Petroleum Refiner, Mart 1953. Sahife : 118.
- 7 — Humble Oil and Refining Co. *Cat. Cracking Capacity Increased by Unusual Methods*, Petroleum Refiner, Şubat 1953. Sahife : 135 -138.
- 8 — Donald J. Bergman, *How to Instrument a Fluid Catalytic Unit* Petroleum Refiner, sahife : 185-189.
- 9 — R. A. Harang, *Mechanical Design for Fluid Catalytic Cracking Units*, Petroleum Engineer, Aralık 1953.