
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

DESÜLFÜRİZASYON ÜNİTESİNDE KATALİZÖR DEAKTİVASYONUNUN İNCELENMESİ

Dilman ELİBOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Dilman ELİBOL

29/12/2025

DESÜLFÜRİZASYON ÜNİTESİNDE KATALİZÖR DEAKTİVASYONUNUN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Dilman ELİBOL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2025

ÖZET

Günümüzde çevresel düzenlemeler ve sürdürülebilir enerji politikaları doğrultusunda petrol rafinerilerinde kükürt giderimi büyük önem taşır duruma gelmiştir. Bu bağlamda, hidrodesülfürizasyon (HDS) prosesleri, özellikle orta distilat ürünlerinde yani dizel, nafta, kerosen gibi ürünlerdeki kükürt içeriğinin düşürülmesinde etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır. HDS proseslerinde yaygın olarak kullanılan iki tip katalizör mevcuttur, bunlar $CoMo/Al_2O_3$ (kobalt-molibden/alümina) ve $NiMo/ Al_2O_3$ (nikel-molibden/alümina) katalizörleridir. Proses tasarımlarına, operasyon koşullarına göre tercih edildikleri sistemler farklılık göstermektedir. HDS proseslerinde daha sık kullanılan $CoMo/Al_2O_3$ katalizörleri, yüksek aktivite ve seçicilik özellikleriyle öne çıkmaktadır. Ancak zamanla bu katalizörlerin aktivitesinde azalma meydana gelmekte ve bu durum ürün verimini ve proses verimini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada, rafineri gibi büyük ölçekte faaliyet gösteren bir HDS prosesinde kullanılan $CoMo/Al_2O_3$ katalizörünün deaktivasyon davranışı detaylı olarak incelenmiştir. Katalizör deaktivasyonunun ana nedenleri olan kok oluşumu, metal birikimi ve sinterleşme modelleri değerlendirilmiş; proses verilerinden yola çıkarak kinetik modellemeler yapılmıştır. Farklı sıcaklık, basınç ve besleme bileşimi koşullarında katalizör performansı analiz edilmiş ve deneysel sonuçlarla uyumlu matematiksel bir deaktivasyon modeli geliştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında, katalizör deaktivasyonunun deneysel veriler üzerinden matematiksel olarak modellenmesine ek olarak, proses güvenilirliğini bütünsel açıdan değerlendirebilmek amacıyla ilgili birim üzerinde ayrıntılı bir proses tehlike analizi (HAZOP) uygulanmıştır. HAZOP çalışması, proses akış şemasındaki kritik düğümlerin sistematik biçimde incelenmesi, olası sapmaların "kılavuz kelimeler" kullanılarak değerlendirilmesi ve bu sapmaların potansiyel neden–sonuç ilişkilerinin ortaya konulması prensibine dayanmaktadır. Böylece çalışma, yalnızca katalitik performans ve deaktivasyon kinetiğini değil, aynı zamanda proses emniyetini de bütüncül bir yaklaşımla analiz eden kapsamlı bir değerlendirme ortaya koymaktadır. Proses özelinde yapılan katalizör deaktivasyonunun değerlendirilmesi ve tehlike analizi ile elde edilen sonuçlar, hem mevcut katalizör ömrünün optimize edilmesi hem de reaktör tasarım ve işletme stratejilerinin iyileştirilmesi açısından önemli bulgular sunmaktadır.

Bilim Kodu	:	91230
Anahtar Kelimeler	:	Desülfürizasyon, CoMo/Al2O3, katalizör deaktivasyonu
Sayfa Adedi	:	87
Danışman	:	Doç. Dr. Emine EKİNCİ
İkinci Danışman	:	Prof. Dr. Nuray OKTAR

THE EXAMINATION OF CATALYST DEACTIVATION IN THE DESULFURIZATION UNIT

(M. Sc. Thesis)

Dilman ELİBOL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2025

ABSTRACT

Today, sulfur removal in petroleum refineries has become extremely important in line with environmental regulations and sustainable energy policies. In this context, hydrodesulfurization (HDS) processes are used as an effective method for reducing the sulfur content in middle distillate products, namely diesel, naphtha, kerosene, and similar products. There are two types of catalysts commonly used in HDS processes: $CoMo/Al_2O_3$ (cobalt-molybdenum/alumina) and $NiMo/Al_2O_3$ (nickel-molybdenum/alumina) catalysts. The systems in which they are preferred to differ depending on process designs and operating conditions. $CoMo/Al_2O_3$ catalysts, which are more commonly used in HDS processes, stand out with their high activity and selectivity properties. However, over time, the activity of these catalysts decreases, directly affecting product yield and process efficiency. This study details the deactivation behavior of $CoMo/Al_2O_3$ catalysts used in a large-scale HDS process, such as a refinery. The main causes of catalyst deactivation, namely coke formation, metal accumulation, and sintering models, were evaluated; kinetic models were developed based on process data. Catalyst performance was analyzed under different temperature, pressure, and feeding conditions, and a mathematical deactivation model consistent with experimental results was developed. Within the scope of this study, in addition to mathematically modeling catalyst deactivation based on experimental data, a detailed HAZOP was performed on the relevant unit to evaluate process reliability from a systemic perspective. The HAZOP study is based on the principle of systematically examining critical nodes in the process flow diagram, evaluating possible deviations using "guide words," and revealing the potential cause-effect relationships of these deviations. Thus, the study presents a comprehensive assessment that analyzes not only catalytic performance and deactivation kinetics but also process safety with a holistic approach. The results obtained from the evaluation of catalyst deactivation specific to the process and the hazard analysis provide important findings for both optimizing the current catalyst life and improving reactor design and operating strategies.

Science Code : 91230
Key Words : Desulfurization, CoMo/Al2O3, catalyst deactivation
Page Number : 87
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Emine EKİNCİ
Co-Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans yolculuğum boyunca bilgi birikimi, tecrübesi ve sabrıyla bana her zaman yol gösteren tez danışmanım Doç. Dr. Emine EKİNCİ'ye ve Prof. Dr. Nuray OKTAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bana yalnızca akademik anlamda değil, araştırma disiplinini ve bilimsel düşünme kültürünü de kazandırdığı için kendilerine minnettarım. Bu tezin her aşamasında desteğini hissettirmekten hiç vazgeçmedi. Çalışmam sırasında teknik bilgi, yönlendirme ve desteğini paylaşan değerli çalışma ekibim olmak üzere başta yöneticim Seren YERLİ'ye ve çalışma hayatımda ilk günden itibaren bana yol gösteren, deneyimi ve duruşuyla bana ışık tutan Faruk GÜLŞEN'e teşekkür ederim. Bulundukları her ortamı güzelleştiren, bana olan sevgilerini ve inançlarını her zaman yanımda hissettiğim değerli arkadaşlarım Özge CANDUR, Ilgın ASLAN ve Yasemin CİHANBEYOĞLU'na, beraber çalıştığımız yoğun dönemde bana olan inançlarını ve desteklerini her zaman hissettiğim Agah Utku ÇAM, Kayra YILDIRIM ve Hakkı YENER'e teşekkür ederim. Ayrıca her vazgeçtiğimde bana kim olduğumu hatırlatan Cem ŞEFİKOĞLU'na teşekkür ederim.

En anlamlı teşekkür ise sevgili aileme, bugüne kadar attığım her adımda arkamda durarak beni cesaretlendiren, sevgileri ve sabırlarıyla ayakta kalmamı sağlayan annem Melike ELİBOL, babam Kutlay ELİBOL ve kardeşim Yaren ELİBOL'a sonsuz teşekkür ederim. Onların inancı ve desteği olmasaydı bu yolculuk asla aynı güçle ilerlemezdi.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

SİMGELER VE KISALTMALAR xi

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ÖZETİ 5

2.1. Hidrodesülfürizasyon Prosesi 5

2.2. HDS Katalizörleri ve $CoMo/Al_2O_3$ 7

2.3. Katalizör Deaktivasyon Mekanizmaları 8

2.3.1. Kok oluşumu 9

2.3.2. Metal kontaminasyonu 10

2.3.3. Sinterleşme 10

2.3.4. Destek malzeme bozulması 10

2.3.5. Zehirlenme 11

2.3.6. İşletme koşullarının etkisi 12

2.4. Kinetik Modelleme ve Deaktivasyon Yaklaşımları 13

2.4.1. Ampirik zaman bağımlı deaktivasyon modelleri 14

2.4.2. Fiziksel mekanizmaya dayalı modeller 14

2.4.3. Ağırlıklı Çarpan İkili Modeli (Weighted Multiplicative Dual Model) 15

2.4.4. Nonlineer Üstel İkili Model (Nonlinear Exponential Dual Model) 16

2.4.5. Genel Güç Kanunu (GPLD) Modeli 16

Sayfa

2.4.6. Birleşik (Unified) Deaktivasyon Modeli 17

2.4.7. Logistik-Sigmoid Model (Logistic Sigmoid Model) LDM 18

2.4.8. Genelleştirilmiş Richard Deaktivasyon Modeli (Generalized Richards Model) GRM 18

2.5. Literatürdeki Benzer Çalışmalar 19

2.6. HAZOP ve Tehlike Analizi 21

2.6.1. HAZOP (Hazard and Operability Study)'un temel prensipleri ve metodolojisi 21

2.6.2. Literatürde HDS süreçlerine özgü HAZOP analiz örnekleri 22

2.6.3. HAZOP çıktılarının tasarım ve işletme güvenliğine katkıları 23

3. YÖNTEM 25

3.1. Veri Seti ve Ön İşleme 25

3.1.1. Veri kaynağı 25

3.1.2. Katalizör Deaktivasyon modelleri ve MATLAB uygulamaları 26

3.2. Hidrodesülfürizasyon (HDS) ünitesi ve HAZOP 27

3.2.1. HAZOP uygulama adımları 28

4. BULGULAR 33

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 65

KAYNAKLAR 67

EKLER 73

EK-1. MATLAB Kodları 74

EK-2. Örnek Hesaplamalar 84

ÖZGEÇMİŞ 87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 1.1. Yıllara göre değişen dizel spesifikasyonları 1

Çizelge 1.2. EN 590 dizel spesifikasyonu 1

Çizelge 4.1. Deaktivasyon modelleri ve R^2 değerleri 42

Çizelge 4.2. HAZOP tablosu (Düğüm-1: Reaktör Besleme Hattı) 45

Çizelge 4.3. HAZOP tablosu (Düğüm-2: Reaktör Girişi) 47

Çizelge 4.4. HAZOP tablosu (Düğüm-3: Reaktör Çıkışı) 50

Çizelge 4.5. HAZOP tablosu (Düğüm-4: H_2S Ayırma Bölümü) 53

Çizelge 4.6. HAZOP tablosu (Düğüm-5: Devridaim Hidrojen Kompresörü) 55

Çizelge 4.7. HAZOP tablosu (Düğüm-6: Fırın) 58

Çizelge 4.8. HAZOP tablosu (Düğüm-7: Reaktör) 62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Çeşitli kükürt bileşiklerinin göreceli reaksiyon hızı 6

Şekil 3.1. HDS ünitesi akış şeması 27

Şekil 4.1. Ampirik zaman bağımlı deaktivasyon modelleri 34

Şekil 4.2. Sinterleşme deaktivasyon modeli 35

Şekil 4.3. Kok birikimi deaktivasyon modeli 36

Şekil 4.4. Ağırlıklı çarpan deaktivasyon modeli 37

Şekil 4.5. Nonlineer üstel deaktivasyon modeli 38

Şekil 4.6. GPLD deaktivasyon modeli 39

Şekil 4.7. UDEM deaktivasyon modeli 40

Şekil 4.8. GRM deaktivasyon modeli 41

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
°C	Celsius
kg	Kilogram
m^3	Metreküp
mg	Miligram

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
$CoMo/Al_2O_3$	Kobalt-Molibden/Alümina
GPLD	Genel Güç Kanunu Modeli
H_2S	Hidrojen Sülfür
HAZOP	Tehlike ve İşletilebilme Çalışması
HDS	Hidrodesülfürizasyon
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
NEDM	Nonlineer Üstel İkili Model
$NiMo/Al_2O_3$	Nikel-Molibden/Alümina
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
SO_x	Kükürt Oksit
UDEM	Birleşik Deaktivasyon Modeli

1. GİRİŞ

Petrol ve petrol türevi ürünlerin işlenmesinde, çevresel sürdürülebilirlik ve yakıt kalitesi gibi faktörlerin önemi giderek artmaktadır. Özellikle motorin, nafta ve LPG gibi akaryakıt ürünlerinde bulunan kükürtlü bileşikler, yanma sonrası atmosfere salınan SOx (kükürt oksitler) emisyonlarının temel kaynağıdır. Bu emisyonlar, asit yağmurları, hava kalitesinde bozulma ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır [1]. Bu sebeple, Avrupa Birliği, Amerika Birleşik Devletleri ve Türkiye gibi pek çok ülkede yürürlüğe giren düşük sülfür limitleri, rafinerilerde gelişmiş kükürt giderme teknolojilerinin uygulanmasını zorunlu kılmıştır [2]. Çizelge 1.1'de yıllara göre değişen dizel limitleri bulunmaktadır. Kükürt limiti dışındaki limitasyonları içeren güncel EN 590 standardı Çizelge 1.2. yer almaktadır [5].

Çizelge 1.1. Yıllara göre değişen dizel spesifikasyonları [6]

Standart	Kükürt Limiti	Setan Sayısı	Dizel Türü
EN 590: 1993	0,2%	49	Euro 1
EN 590: 1996	500 ppm	49	Euro 2
EN 590: 2004	350 ppm	51	Euro 3
EN 590: 2004	50 ppm	51	Euro 4
	10 ppm	51	Euro 5
EN 590: 2009	10 ppm	51	-

Çizelge 1.2. EN 590 dizel spesifikasyonu [5]

Parametre	Birim	Limit	
		Minimum	Maksimum
Setan Sayısı		51,0	-
Yoğunluk (15 °C)	kg/cm3	-	845,0
Distilasyon %95 (vol)	°C	-	360
Polisiklik Aromatik Hidrokatbon	% m/m	-	8,0
Kükürt İçeriği	mg/kg	-	10,0
FAME İçeriği – EN 14078	% v/v	-	7,0

Hem yakıt kalitesi hem de çevresel sorumluluklar düşünüldüğünde hidrodesülfürizasyon (HDS) prosesi, rafineri sektöründe en yaygın şekilde kullanılan kritik bir kükürt giderme yöntemidir. Hidrojen gazı varlığında gerçekleşen bu reaksiyon, organik sülfür bileşiklerinin hidrojen sülfür (H_2S) formuna dönüştürülerek sıvı üründen uzaklaştırılmasına dayanır [3]. Tipik olarak sabit yataklı reaktörlerde gerçekleştirilen HDS prosesinde, kobalt-molibden/alümina ($CoMo/Al_2O_3$) veya nikel-molibden/alümina ($NiMo/Al_2O_3$) gibi geçiş metalli katalizörler tercih edilir. $CoMo/Al_2O_3$ katalizörleri, özellikle düşük maliyet, yüksek seçicilik ve aromatik bileşiklere karşı uygun aktivite göstermeleri nedeniyle orta distilat hidroişleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Ancak bu katalizörler zamanla performans kaybına uğramakta; bu olgu katalizör deaktivasyonu olarak adlandırılmaktadır. Katalizörün aktivite kaybı, yalnızca reaksiyon hızını değil, aynı zamanda ürün kalitesini, enerji tüketimini ve işletme maliyetlerini de olumsuz etkilemekle beraberinde bazı proses emniyeti olaylarına yol açabilmektedir. Deaktivasyon mekanizmaları arasında karbon birikimi (kok oluşumu), metal kontaminasyonu (örneğin nikel ve vanadyum), aktif fazın sinterleşmesi ve taşıyıcının yapısal bozulmaları yer almaktadır. Bu süreçler sonucunda katalizörün yüzey alanı azalmakta, aktif merkezler bloke olmakta ve reaksiyon hızları düşmektedir. Bu da ürün kalitesini düşürmekte, enerji tüketimini artırmakta ve daha sık katalizör yenileme ihtiyacına yol açmaktadır [5]. Dolayısıyla, endüstriyel ölçekte HDS reaktörlerinin daha verimli işletilebilmesi için katalizör deaktivasyonunun detaylı olarak incelenmesi ve modellenmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, rafineri koşullarında çalışan bir HDS ünitesinde kullanılan $CoMo/Al_2O_3$ katalizörünün zamanla değişen aktivite davranışı detaylı olarak analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında; kok oluşumu, metal kontaminasyonu ve taşıyıcı bozulmaları gibi başlıca deaktivasyon mekanizmaları değerlendirilmiş, bu veriler ışığında bir kinetik deaktivasyon modeli geliştirilmiştir. Saha verileri doğrultusunda deaktivasyon ifade edilerek, operasyonel koşulların iyileştirilmesine yönelik öneriler sunulmuştur.

Bu çalışmanın bir diğer boyutu ise, hidrodesülfürizasyon ünitelerinin yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrojen ve hidrojen sülfür gibi tehlikeli akışkanlarla işletilmesi nedeniyle ortaya çıkabilecek potansiyel risklerin değerlendirilmesidir. Katalizör deaktivasyonunun yalnızca proses verimliliğini değil, aynı zamanda emniyetli işletimi de etkileyebileceği göz önüne alındığında, bu tür ünitelerde kapsamlı bir tehlike analizi yapılması kritik önem

taşımaktadır. Bu doğrultuda tez kapsamında, saha verileri dikkate alınarak Tehlike ve İşletilebilme Çalışması (HAZOP) metodolojisi kullanılmış; olası sapmalar, bunların muhtemel nedenleri ve sonuçları sistematik biçimde incelenmiştir. Böylelikle, çalışmanın yalnızca katalizör deaktivasyonunun modellenmesiyle sınırlı kalmayıp, aynı zamanda proses güvenliğinin artırılmasına yönelik bütüncül bir katkı sunması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Hidrodesülfürizasyon Prosesi

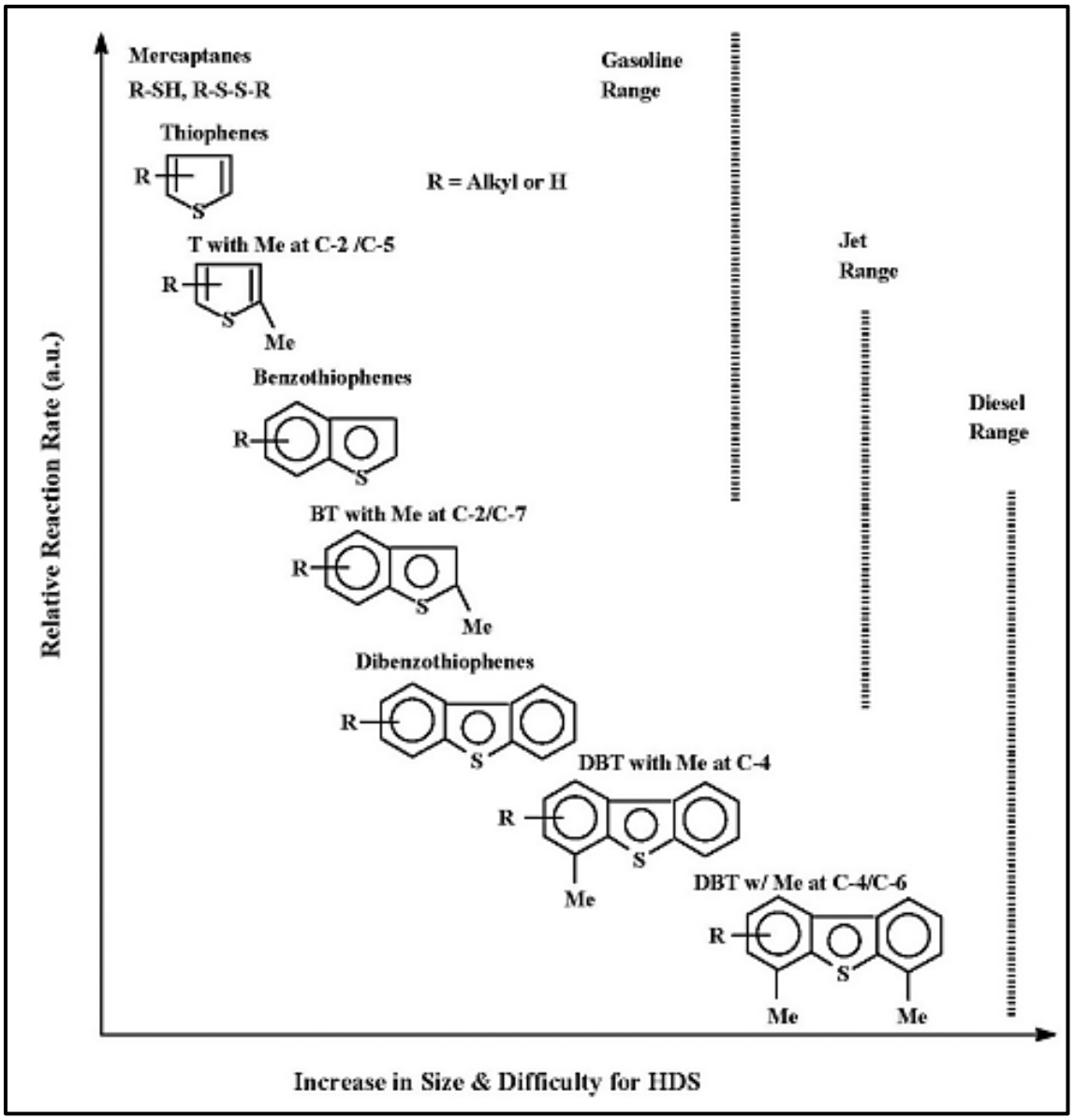
Petrol türevlerinde bulunan kükürtlü bileşiklerin giderilmesi hem çevresel düzenlemelere uyum sağlamak hem de nihai ürün kalitesini artırmak açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda hidrodesülfürizasyon (HDS) prosesi, rafinerilerde kükürt giderimi amacıyla en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. HDS, hidrojen gazı eşliğinde, katalizör yüzeyinde gerçekleşen bir heterojen katalitik reaksiyon sürecidir. Süreçteki temel hedef, özellikle tiyofen, benzotiyofen, dibenzotiyofen ve türevleri gibi organik kükürtlü bileşiklerin, hidrojen ile reaksiyona sokularak hidrojen sülfüre (H_2S) dönüştürülmesidir [6].

HDS reaksiyonları genellikle sabit yataklı reaktörlerde, 300–400 °C sıcaklık ve 30–130 atm basınç aralığında gerçekleştirilir [1]. Reaktör girişine beslenen hidrokarbon akımı, katalizör yatağından geçerken kükürtlü bileşiklerin hidrojenle tepkimesi sonucu H_2S'e dönüşür. Reaksiyonun genel denklemi eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$R - S + H_2 \rightarrow R - H + H_2S \qquad (2.1)$$

- $R - S$: Kükürtlü Organik Bileşik

Reaksiyonun istenen verimle ilerleyebilmesi için ortamda yeterli hidrojenin bulunması, uygun derecede yüksek sıcaklığın sağlanması ve katalizörün etkinliğini süreç boyunca koruması büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.1. Çeşitli kükürt bileşiklerinin göreceli reaksiyon hızı [10]

HDS prosesi, özellikle motorin, nafta, jet yakıtı ve fuel oil gibi akaryakıt ürünlerinde yaygın olarak kullanılır. Şekil 2.1'de kükürt içerikleri baz alınarak göreceli reaksiyon hızları ifade edilmiştir. Motorin gibi ağır kesimlerde yer alan aromatik yapılı kükürtlü bileşikler (örneğin 4,6-dimetildibenzotiyofen), düz zincirli tiyofen bileşiklerine kıyasla daha dirençlidir. Bu nedenle, aromatik yapıların kırılmasını kolaylaştıracak şekilde özel katalizör formülasyonları ve reaktör koşulları gereklidir [7].

Ayrıca, HDS prosesi sadece çevresel gerekçelerle değil, aynı zamanda doğrudan besleme yapılan proseslerinin (örneğin katalitik reforming veya FCC) katalizörlerini zehirleyen

kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması için de kritik önemdedir. Kükürt içeriği yüksek olan beslemeler, bu tür proseslerde ciddi katalizör deaktivasyonuna neden olabilir [8].

Günümüzde uygulanan düşük kükürt limitasyonu (örneğin EN 590 standardına göre motorinde ≤10 ppm) nedeniyle, HDS ünitelerinde daha yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin kullanımı ve daha etkili proses kontrolü zorunlu hale gelmiştir. Bu durum da hem proses tasarımını hem de katalizör mühendisliğini sürekli gelişmeye zorlamaktadır [9].

2.2. HDS Katalizörleri ve $CoMo/Al_2O_3$

Hidrodesülfürizasyon (HDS) proseslerinde kullanılan katalizörler, reaksiyonun etkinliği ve seçiciliği açısından temel belirleyici unsurlardır. Endüstride en yaygın kullanılan HDS katalizörleri geçiş metallerine (özellikle molibden – Mo ve tungsten – W) dayalı sülfidik fazların, destek materyalleri (genellikle γ-alümina) üzerine dağıtılmış formudur. Bu metalik fazlara çoğunlukla kobalt (Co) veya nikel (Ni) gibi promotör elementler eklenerek aktivite artırılır. Elde edilen katalizörler genellikle $CoMo/Al_2O_3$ veya $NiMo/Al_2O_3$ yapısındadır ve her biri farklı türde kükürtlü bileşiklere karşı seçici etki gösterir [11].

$CoMo/Al_2O_3$ katalizörleri, molibdenin sülfürlenmiş hali olan MoS_2 fazlarının, yüksek yüzey alanlı γ-alümina üzerine dispersiyonu ile elde edilir. Kobalt, bu MoS_2 fazı ile etkileşerek Co–Mo–S tipi aktif bölgelerin oluşmasını sağlar. Bu bölgeler, kükürtlü bileşiklerin hidrojenle reaksiyona girerek H_2S'e dönüşmesini katalize eden temel yapılardır [9]. Co promotörü, özellikle aromatik yapıdaki kükürtlü bileşiklere karşı hidrojenoliz yoluyla yüksek reaktivite gösterir; bu da $CoMo/Al_2O_3$ katalizörünü özellikle motorin gibi ağır fraksiyonlar için ideal hale getirir [12].

MoS_2 fazları, tabakalı bir yapıya sahiptir ve aktif fazlar bu tabakaların kenarlarında ve köşelerinde bulunur. Katalizörün aktivitesi, bu aktif bölgelerin yoğunluğu ve yapısal düzenliliği ile doğrudan ilişkilidir. Co–Mo–S yapısının oluşabilmesi için uygun sülfürleme koşulları gereklidir; bu da genellikle H_2S içeren bir atmosferde 300–400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir [13].

Destek malzemesi olarak kullanılan γ-alümina, yüksek yüzey alanı (~200 m^2/g) ve iyi termal kararlılığı ile Mo ve Co bileşenlerinin iyi dağılmasını sağlar. Aynı zamanda taşıyıcının asidik karakteri, hidrojenasyon ve hidrojenoliz reaksiyonları için gerekli ortamı sağlar. Ancak aşırı asidik yüzeyler, kok oluşumunu hızlandırarak katalizör deaktivasyonuna neden olabilir; bu nedenle taşıyıcının yüzey özelliklerinin kontrolü önemlidir [8].

$CoMo/Al_2O_3$ katalizörleri, özellikle az aromatik içeren ve orta derecede sülfürlü dizel fraksiyonlarında yüksek performans göstermektedir. Ticari katalizörlerde tipik olarak %10–15 MoO_3 ve %2–5 CoO yüklemeleri bulunur. Bu oranlar ve aktif fazların dağılımı, katalizörün hem aktivitesini hem de ömrünü doğrudan etkiler [1].

2.3. Katalizör Deaktivasyon Mekanizmaları

Hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörlerinin aktivitesi çeşitli mekanizmalara bağlı olarak zamanla azalmaktadır. Bu mekanizmalar arasında aşağıdaki maddeler yer almaktadır.

a. Aktif merkezlerin, özellikle sülfürlü türlerin azalmasına bağlı olarak aktivitede meydana gelen düşüş,
b. Aktif bölgelerin sinterleşmesiyle daha büyük aglomeraların oluşumu,
c. Yan ürünlerin (kok vb.) katalizör yüzeyine adsorplanması,
d. Polinükleer olefinik bileşiklerin yüzeye adsorpsiyonu,
e. Nikel sülfür, vanadyum gibi inert metal sülfürlerinin aktif bölgelere tutunarak bloke etmesi,
f. Silika ve çeşitli tuzlar gibi safsızlıkların yüzeye yapışması,
g. İşletme koşullarındaki dalgalanmaların katalizör deaktivasyonunu hızlandırması (sıcaklık, basınç, gaz akışındaki değişiklikler vb.)

HDS katalizörlerinin deaktivasyon süreci genellikle üç temel evre boyunca gerçekleşmektedir: başlangıçtaki hızlı deaktivasyon, bunu izleyen orta düzeyde yavaş fakat sürekli deaktivasyon ve proses çevriminin sonunda gözlenen nihai hızlı deaktivasyon. Ticari HDS prosesleri hem ürün verimi hem de emniyet sebebiyle sabit dönüşüm seviyesinin korunması esasına göre yürütülmektedir.

Hızlı başlangıç deaktivasyonu, temelde aktif merkezlerde kok birikimiyle ilişkilendirilebilir. Orta derecede, sürekli deaktivasyon evresi ise proses döngüsü boyunca süregelen koklaşma, sinterleşme veya metal birikimi ile ortaya çıkabileceği gibi birden fazla deaktivasyon evresiyle de ortaya çıkabilmektedir. Bu aşamadaki aktivite kaybı, reaktör sıcaklığının kademeli biçimde artırılmasıyla kısmen telafi edildiği düşünülse de proses çevriminin son aşamasında gerekli olan yüksek reaksiyon sıcaklıkları ise yoğun termal gerilme nedeniyle katalizörün hızlı bir şekilde deaktivasyonuna yol açabilmektedir [10].

2.3.1. Kok oluşumu

Katalizör yüzeyinde hidrokarbonların pirolizi sonucu karbon birikimi oluşabilir. Bu karbon artıklar, aktif fazların üzerini örterek hidrojen ve reaktanların adsorpsiyonunu engeller. Özellikle aromatik bileşik oranı yüksek olan beslemeler, koklaşma eğilimi bakımından daha risklidir. Kok oluşumu genellikle rejenere edilerek giderilebilir ancak tekrar eden rejenere işlemleri katalizörün yapısal bütünlüğünü zayıflatabilir [14].

HDS prosesinde kok oluşumu başlıca üç temel başlığa dayanır.

(a) Polisiklik aromatiklerin (PAH) hidrojen eksikliği altında polimerizasyonu: Ağır aromatik yapılar yeteri kadar hidrojen varlığında bulunamazsa yüzeyde polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonları ile karbon bileşikleri oluşur ve aktif yüzeyleri tıkayarak deaktivasyona sebep olur.
(b) Destek asidik merkezlerde karbonizasyon: Al_2O_3 ve özellikle destek içinde bulunan asidik yüzeyler, aromatik bileşiklerin karbokatyon mekanizması ile polimerizasyonunu hızlandırır ve gözenekler içerisinde birikerek deaktivasyona sebep olur.
(c) Metal sülfür fazında yetersiz hidrojen sebepli karbon birikimi: MoS_2 kenar bölgeleri hidrojenasyon-dehidrojenasyon reaksiyonlarında aktif merkezlerdir. Hidrojen debisinin ve besleme içindeki kükürt miktarının birbiriyle oranının düşük olduğu durumlarda ağır ara ürünlerin katalizör üzerine karbon yapısı olarak çökmesine neden olur [15-17].

Kok oluşumunu azaltmanın en etkili yolları aşağıdaki adımlarla azaltılabilir.

(a) Yüksek H_2 kısmi basıncı; HDS katalizör yüzeyinde aromatik kondenzasyon reaksiyonları kinetik olarak yavşlatır, ara ürünlerin polimerleşmesini engeller ve kok oluşumunu baskılar [15].

(b) Destek modifikasyonu; geleneksel HDS katalizörlerinde destek olarak Al_2O_3 kullanılır. Al_2O_3 destekleri yüksek asidik merkeze sahiptir ve bu asidik bölgeler aromatiklerin yüzeyde polimerizasyonunu hızlandırarak kok oluşumunu artırabilir. SiO_2–Al_2O_3 hibrit destekler kullanılarak destek asiditesi azaltılabilir; böylece aromatik bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonları yavaşlar ve gözenek içi kok birikimi düşer. Ce (serium) dopingi, katalizörün yapısına bir tür "oksijen taşıyıcı" özellik kazandırır. Serium oksit (CeO_2), yüzeyinde oksijeni tutup gerektiğinde tekrar serbest bırakabilen bir yapıya sahiptir. Bununla beraber destek yüzeyinde oksijen mobilitesini artırır ve yüzeyde oluşan karbon artıklarının oksidasyonunu kolaylaştırır; bu sayede katalizör yüzeyinde kok birikimi sınırlanır [15, 18, 19].

2.3.2. Metal kontaminasyonu

Ham petrol ve türevlerinde doğal olarak bulunan geçiş metaller (özellikle vanadyum, nikel, demir) katalizör yüzeyine taşınarak aktif fazları kaplar veya yüzey reaksiyonlarını inhibe eder. Bu metaller, CoMoS yapılarının elektron yapısını bozarak HDS aktivitesini düşürür. Metal kontaminasyonu genellikle geri dönüşümsüz deaktivasyona neden olur [20]. Katalizördeki metal kontaminasyonunun etikilerini azaltmak için ön filtre yatakları (guard bed) kullanılabilir. Bu ön filtre yatakları sayesinde metal içeren bileşikler katalizörle buluşmadan tutularak katalizör üzerindeki kontaminasyonu azaltılabilir [21].

2.3.3. Sinterleşme

Sinterleşme katalizörde sıcaklık etkisiyle aktif metal fazının yapısal olarak büyümesi ve dağılımını kaybetmesi sonucu meydana gelen geri dönüşü olmayan bir deaktivasyon mekanizmasıdır. Sinterleşme sonucunda metal sülfür fazının etkin yüzey alanı azalır, aktif bölgeler kaybolur ve katalitik aktivite düşer [22].

2.3.4. Destek malzeme bozulması

Hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörlerinde karşılaşılan temel deaktivasyon mekanizmalarından biri destek malzemesinin yapısal ve kimyasal bozulmasıdır. En yaygın

kullanılan destek olan γ-Al_2O_3, yüksek sıcaklık, yüksek hidrojen basıncı, reaksiyon sonucu oluşan su, ağır metal kontaminantları (Ni, V) ve asfalten içeriği yüksek ağır beslemeler altında stabilitesini kaybedebilir. Destekte meydana gelen bu bozulma; hidrotermal bozunma, faz dönüşümü, gözenek çökmesi ve yüzey asiditesi kaybı gibi süreçleri içerir.

Reaksiyon ortamında oluşan su, özellikle 300–400 °C sıcaklıklarda Al_2O_3 yüzeyindeki hidroksil gruplarının yeniden düzenlenmesine neden olarak yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltır. Bu süreç aynı zamanda γ-Al_2O_3'nin daha düşük yüzey alanlı δ, θ ve nihayet α-Al_2O_3 fazlarına dönüşümünü hızlandırır. Destek fazının bu dönüşümü, aktif metal sülfür fazının (MoS_2, WS_2) bağlanmasını zayıflatır ve aktif fazın sinterleşmesini kolaylaştırarak HDS aktivitesinde geri dönüşümsüz kayıplara neden olur.

Ağır fraksiyonların işlenmesinde destek gözeneklerinde asfalten, reçine, heteroatomlu aromatikler ve metal tortularının birikmesi, gözenek içi basıncı artırarak gözenek çökmesi veya gözeneklerin tamamen kapanmasıyla sonuçlanır. Bu durum kütle transferini sınırlar ve aktif bölgelere erişimi azaltır. Ayrıca destek yüzeyinin kimyasal özelliklerinin bozulması, Lewis asiditesinin azalmasına ve metal-destek etkileşiminin zayıflamasına yol açarak MoS_2 fazının dispersiyonunu düşürür.

Sonuç olarak destek malzeme bozulması, hem aktif fazın dağılımını ve stabilitesini azaltarak hem de difüzyon sınırlamalarını artırarak HDS katalizörünün performansını önemli ölçüde düşürür. Sinterleşme, metal kontaminasyonu ve kok oluşumu gibi diğer deaktivasyon mekanizmalarını da tetiklediği için, destek stabilitesi HDS katalizör tasarımında kritik bir parametre olarak değerlendirilir [23-27].

2.3.5. Zehirlenme

Hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörlerinde görülen en kritik deaktivasyon mekanizmalarından biri katalizör zehirlenmesidir. Zehirlenme, besleme akımında bulunan belirli bileşiklerin aktif faz üzerindeki aktif bölgelere kimyasal olarak bağlanması veya bu bölgelerin yapısını bozması sonucu ortaya çıkar. Bu bileşikler genellikle azotlu bileşikler, organik oksijenli türler, metaller (Ni, V, Na, Fe), siloksanlar, klor bileşikleri ve ağır poliaromatikler gibi heteroatom içeren kontaminantlardır.

Zehirlenme genellikle geri dönüşümsüz karakterdedir; çünkü bu türler aktif fazla güçlü bağlar oluşturur veya aktif fazın kristal yapısını kalıcı olarak değiştirir. Bu nedenle zehirlenme, HDS katalizör performansında hızlı ve belirgin düşüşlere yol açan en kritik mekanizmalardan biridir.

Metal zehirlenmesi, ham petrol ve ağır fraksiyonlarda bulunan nikel (Ni) ve vanadyum (V), en önemli zehirleyici türlerdendir. Reaktöre giren metal bileşikleri önce organometalik veya porfirin türevleri halindedir; hidrojen atmosferinde parçalanarak NiS, Ni_3S_2, VS, V_2O_5, $VOSO_4$, karma oksisülfür fazları şeklinde aktif yüzey üzerine çöker. Ayrıca metal zehirlenmesi kok arttırıcı bir etki gösterir bunun sebebi metal birikintilerin asidik bölgelerde aromatik polimerizasyonu hızlandırmasıdır [27-34].

2.3.6. İşletme koşullarının etkisi

Hidrodesülfürizasyon (HDS) prosesinde katalizör performansı, sadece katalizörün fizikokimyasal özelliklerine değil, aynı zamanda işletme koşullarına güçlü şekilde bağlıdır. Sıcaklık, hidrojen kısmi basıncı, H_2/S oranı, temas süresi (LHSV), besleme bileşimi ve kükürt/su oluşumu gibi parametreler; kok oluşumu, sinterleşme, metal zehirlenmesi ve destek bozulması mekanizmalarının hızını doğrudan etkiler. Bu nedenle işletme koşullarındaki değişimler, katalizör deaktivasyonunun türünü, şiddetini ve hızını belirleyen kritik faktörlerdir.

(a) Sıcaklık, deaktivasyon mekanizmaları üzerinde en güçlü etkiye sahip işletme parametresidir. Yüksek sıcaklık, MoS_2 fazının yeniden düzenlenmesini tetikleyerek sinterleşme eğilimini artırır. Sıcaklık arttıkça aromatik türlerin kondenzasyonu hızlanır ve kok oluşumu şiddetlenir. Destek malzemesinde gözenek çökmesi ve hidrotermal bozunma ihtimali artar. Bu nedenle sıcaklık artışı aktif faz dispersiyonunu düşürerek katalitik aktivitenin azalmasına yol açar.

(b) Hidrojen kısmi basıncı, HDS reaksiyonları için gerekli olmakla birlikte deaktivasyona karşı koruyucu bir rol de üstlenir. Yüksek H_2 basıncı, aromatiklerin yüzeyde kondenzasyonunu baskılayarak kok oluşumunu azaltır. Metal sülfür fazını (MoS_2/WS_2) stabil tutarak sinterleşme riskini düşürür. Ancak çok yüksek H_2 basıncı, Al_2O_3 üzerinde hidroksil gruplarının uzaklaşmasına yol açarak destek stabilitesini olumsuz etkileyebilir.

(c) H_2/S oranı, hem katalitik aktivite hem de stabilite açısından kritik bir parametredir. Düşük H_2/S oranı, H_2S birikimini artırarak aktif fazın sülfürlenme dengesini bozmakta ve aktif sitelerin zehirlenmesine yol açmaktadır. Yetersiz hidrojen varlığı, aromatik kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesini kolaylaştırarak kok oluşumunu artırmaktadır. Uygun H_2/S oranı ise aktif fazın optimum sülfürlenme derecesini koruyarak Ni(Co)-MoS_2 kenar bölgelerinin stabilitesini sağlamaktadır.

(d) LHSV (Liquid Hourly Space Velocity)/ Temas süresi, yüksek LHSV, ağır aromatik türlerin yeterince hidrojenlenememesine ve kok birikimine yol açar. Düşük LHSV, yüksek dönüşüm sağlarken uzun temas süresi nedeniyle ağır bileşiklerin yapışması ve gözenek tıkanmasını hızlandırabilir. Dolayısıyla optimum LHSV hem aktivite hem stabilite açısından önemlidir.

(e) Besleme bileşimi (Ağır fraksiyonlar, Ni-V metaller, asfaltenler), asfalten, reçineler ve yüksek aromatik bileşikler gözenekleri tıkayarak difüzyon sınırlamalarına ve kok birikimine yol açar. Ni ve V gibi metaller aktif bölgeleri zehirleyerek HDS aktivitesini düşürür; ayrıca destekte yapısal bozulmayı tetikler. Yüksek heteroatom içeriği (N, S, O) hidrojen tüketimini artırarak H_2/S oranını olumsuz etkiler.

(f) Reaksiyon sonucu oluşan su ve H_2S; su, Al_2O_3 destek üzerinde hidrotermal bozunmaya ve faz dönüşümüne yol açarak gözenek yapısını zayıflatır. Aşırı H_2S birikimi, aktif metali yeniden sülfürleme-desülfurüzasyon döngüsüne sokarak aktif fazı dengesizleştirir ve zehirlenme benzeri aktivite kayıplarına neden olur [35-38].

2.4. Kinetik Modelleme ve Deaktivasyon Yaklaşımları

Katalitik reaksiyonların mühendislik düzeyinde anlaşılabilmesi ve optimize edilebilmesi için reaksiyon hızlarının ve katalizör davranışlarının matematiksel modellerle ifade edilmesi gerekir. Hidrodesülfürizasyon (HDS) gibi çok adımlı ve çok bileşenli reaksiyon sistemlerinde, kinetik modelleme, proses tasarımı ve katalizör ömrü tahmini açısından kritik bir araçtır. Çalışma kapsamında kullanılan modeller, hem ampirik (zaman-bağımlı) hem de mekanistik (sinterleşme, kok birikimi) yaklaşımları içerir. Her modelin avantajları, dezavantajları ve literatürdeki yeri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

2.4.1. Ampirik zaman bağımlı deaktivasyon modelleri

Katalizör aktivitesinin yalnızca zaman bağımlı azaldığını varsayan klasik ampirik yaklaşımlardır.

(a) *Sıfırıncı Dereceden Deaktivasyon Modeli:* Fiziksel olarak genellikle geçerli değildir, çünkü katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin tamamen sabit bir lineer kayıpla kapanması gerçek sistemlerde nadir görülür [39].

$$a(t) = a_0 - kt \tag{2.2}$$

(b) *Birinci Dereceden Deaktivasyon Modeli:* Bu model, birçok deaktivasyon çalışmasında referans verilen basit ve yaygın bir yaklaşımdır. Kolay yorumlanabilir olduğundan sıklıkla tercih edilir. Fakat katalizör aktivitesindeki azalış hızı sabit varsayılır, daha karmaşık örneğin sinterleşme, kok birikimi gibi dinamikleri yakalamada yetersiz kalabilir [39].

$$a(t) = a_0 e^{-kt} \tag{2.3}$$

(c) *İkinci Dereceden Deaktivasyon Modeli:* Bu model, bazı literatürlerde daha yavaş, uzun dönem deaktivasyon eğilimlerini yakalamak için kullanılır. Üstel modele göre daha esnektir, yavaş deaktivasyon eğilimlerini daha iyi yakalayabilir. Fakat fiziksel mekanizmayı açıklamaz; sadece veri uyumuna dayanır [39].

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + kt \tag{2.4}$$

2.4.2. Fiziksel mekanizmaya dayalı modeller

(a) *Sinterleşme Modeli- Termal Deaktivasyon:* Sinterleşme (termal deaktivasyon), katalizör parçacıklarının yüzey alanının zamanla azalmasına yol açar. Bu durum, özellikle yüksek sıcaklıklarda aktif metal taneciklerinin büyüyerek veya birbirleriyle birleşerek daha iri yapılar oluşturması sonucu etkin yüzey alanının azalmasıyla gerçekleşir. Katalitik reaksiyon literatüründe sinterleşmenin sık rastlanan bir

deaktivasyon mekanizması olduğu ve etkin yüzey alanı ile katalitik aktivite arasındaki korelasyonun sabit kabul edilemeyeceği vurgulanmaktadır [40].

$$d(t)^n = d_0^n + k_s t \tag{2.5}$$

$$a(t) = \left[1 + \frac{k_s}{d_0^n} t\right]^{-1/n} \tag{2.6}$$

- d: ortalama metal parçacık çapı
- n: sinterleşme mekanizmasına bağlı üstel katsayı
- ks: sinterleşme hız sabiti

(b) *Kok Birikimi:* Aktif bölgelerin kapatılarak katalizör performansının düşmesine sebep olur. Kok birikiminin fiziki etkisiyle daha gerçekçi bir deaktivasyon modelini yansıtır fakat diğer dinamiklerin etkisini görmek zordur [41].

$$a(t) = a_0 e^{-k_c t} \tag{2.7}$$

2.4.3. Ağırlıklı Çarpan İkili Modeli (Weighted Multiplicative Dual Model)

Ağırlıklı Çarpan İkili Model, heterojen katalitik sistemlerde birden fazla deaktivasyon mekanizmasının eşzamanlı etkilerini matematiksel olarak birleştiren bir yaklaşımdır. Bu model, özellikle kok birikimi, sinterleşme, metal zehirlenmesi gibi birbirinden bağımsız fakat aynı anda katalizör aktivitesini etkileyen süreçlerin etkilerini tek bir çerçevede temsil etmek için geliştirilmiştir [42].

$$\mathrm{a}(t) = a_1(t)^{w1} \cdot a_2(t)^{w2} \tag{2.8}$$

- $a_1(t)$: Birinci mekanizma nedeniyle aktive değişimi
- $a_2(t)$: İkinci mekanizma nedeniyle aktive değişimi
- w_1, w_2: İlgili mekanizmaların göreceli etkilerini belirleyen ağırlık katsayıları

Bu yaklaşım, deaktivasyon süreçlerinin birbirine bağımlı olmadığı varsayımına dayanır, yani bir mekanizmanın etkisi diğerini çarpan olarak modüle eder [43].

2.4.4. Nonlineer Üstel İkili Model (Nonlinear Exponential Dual Model)

Nonlineer Üstel İkili Model, heterojen katalitik sistemlerde iki farklı deaktivasyon mekanizmasının eşzamanlı ve bağımsız etkilerini üssel bir çerçeveyle birleştiren bir yaklaşım olarak geliştirilmiştir. Bu model, katalizör aktivitesinin zamanla düşüşünü nonlineer üstel fonksiyonlar kullanarak hem kısa dönem hem de uzun dönem performans kayıplarını doğru şekilde temsil etmeyi amaçlar [42, 44].

$$\mathrm{a}(t) = a_1(t) \cdot a_2(t) \tag{2.9}$$

$$a(t) = \exp\left(-k_1 f_1(t)\right) exp\left(-k_2 f_2(t)\right) \tag{2.10}$$

- $a_1(t) = \exp\left(-k_1 f_1(t)\right)$ *Birinci mekanizmanın aktivite üzerindeki etkisi*
- $a_2(t) = exp\left(-k_2 f_2(t)\right)$ *İkinci mekanizmanın aktivite üzerindeki etkisi*
- k_1, k_2: *Mekanizmalara ait üstel hız katsayıları*
- $f_1(t), f_2(t)$: *Zaman veya başka sistem değişkenlerine bağlı lineer olmayan fonksiyonlar.*

2.4.5. Genel Güç Kanunu (GPLD) Modeli

GPLD modeli, heterojen katalitik sistemlerde zamanla azalan aktif merkez konsantrasyonunun matematiksel olarak tanımlanmasına yönelik bir yaklaşımdır. Model, deaktivasyon hızının katalizör aktivitesine bağlı bir güç fonksiyonu ile ilişkilendirilmesi prensibine dayanır. Bu çerçevede katalizör aktivitesinin zamana bağlı değişimi, mekanizmanın ayrıntılarını varsaymaya gerek kalmadan görece sade fakat oldukça kapsayıcı bir diferansiyel denklem üzerinden ifade edilir [43, 45, 46].

$$a(t) = a_0 \cdot (1 + (n-1)kt)^{\frac{1}{1-n}} \tag{2.11}$$

- a: Katalizör aktivitesi
- k_d: Deaktivasyon hız sabiti
- n: Deaktivasyon mertebesi
- t: Zaman

- $n = 0$: Aktiviteden bağımsız, zamanla sabit hızda deaktivasyon.

- $n = 1$: Birinci dereceden deaktivasyon; aktif merkez kaybı mevcut aktiviteyle doğrusal orantılıdır.
- $n > 1$: Aktivite azaldıkça deaktivasyon hızının daha belirgin değiştiği durumlar; genellikle sinterleşme veya hızla ilerleyen kok oluşumu gibi mekanizmalarda görülür.
- $0 < n < 1$: Aktiviteye zayıf bağımlılık; difüzyon sınırlı veya düşük hızda zehirlenme davranışlarıyla ilişkilendirilebilir.

2.4.6. Birleşik (Unified) Deaktivasyon Modeli

Birleşik Deaktivasyon Modeli (Unified Deactivation Model), heterojen katalitik sistemlerde zamanla ortaya çıkan aktivite kaybını tek bir matematiksel çerçeve altında ifade etmeyi amaçlayan genelleştirilmiş bir yaklaşımdır. Bu model, farklı fiziksel deaktivasyon mekanizmalarının örneğin kok birikimi, metalik zehirlenme, sinterleşme, aktif fazın yapısal dönüşümü gibi bağımsız veya eşzamanlı etkilerini kapsayabilecek esnek bir form sunar. UDEM' in temel varsayımı, katalizör aktivitesinin zamanla değişiminin, mekanizma türünden bağımsız olarak ortak bir fonksiyonel yapıyla tanımlanabileceğidir [42, 43, 45].

$$-\frac{da}{dt} = kf(a) \tag{2.12}$$

$$a(t) = \exp\left(-(k_1 t)^{n_1} - (k_2(t^m))^{n_2}\right) \tag{2.13}$$

- a: Katalizör aktivitesi
- k:Deaktivasyon hız sabiti
- $f(a)$: Aktiviteye bağlı dektivasyon fonksiyonu

UDEM çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Bunlar;

- Farklı fiziksel mekanizmaları ayrı ayrı modellemek yerine, deneysel veriye en uygun fonksiyon seçilerek birleşik bir model elde edilebilir.
- k ve n gibi parametreler işletme koşullarının (sıcaklık, basınç, H_2 kısmi basıncı, LHSV) etkisini doğru şekilde yansıtabilir.

- Rafineri uygulamalarında katalizörler genellikle aynı anda birden fazla deaktivasyon mekanizmasına maruz kaldığı için UDEM, gerçek sistemlere daha yakın tahminler sağlar.

2.4.7. Logistik-Sigmoid Model (Logistic Sigmoid Model) LDM

Logistic Sigmoid Model (LDM), katalizör aktivitesinin zamanla azalmasını S-şeklinde (sigmoid) bir eğri ile tanımlayan ve özellikle başlangıçta yavaş, orta dönemde hızlanan, ilerleyen zamanlarda ise tekrar yavaşlayan deaktivasyon davranışlarını açıklamak için kullanılan bir modeldir. Bu model, reaktör işletme koşullarındaki değişken etkilerin, yüzeyde birikim yapan türlerin (ör. kok, ağır aromatikler) zamanla hızlanan birikim davranışlarının ve difüzyon sınırlı süreçlerin etkilerini yakalamada oldukça etkilidir [47-50].

$$a(t) = \frac{1}{1+\exp(-k(t-t_0))} \tag{2.14}$$

- k: Eğim katsayısı
- t_0: Eğim dönüm noktası

Bu form, aktivitenin başlangıçta yüksek bir seviyede kararlı kaldığını, belirli bir noktadan sonra hızlı bir düşüşe geçtiğini ve sonunda yavaşlayarak stabilize olduğunu temsil eder.

- Başlangıç dönemi ($t << t_0$): Deaktivasyon minimumdur; aktif yüzey henüz doyuma ulaşmamıştır.
- Hızlanma dönemi ($t \approx t_0$): En hızlı aktivite kaybı; kok birikiminin hızlanması veya aktif fazın bozulması.
- Son dönem ($t >> t_0$): Yüzeyin büyük kısmının pasifleşmesi nedeniyle deaktivasyon hızı yavaşlar.

2.4.8. Genelleştirilmiş Richard Deaktivasyon Modeli (Generalized Richards Model) GRM

Generalized Richards Model (GRM), lojistik fonksiyonun daha esnek halidir ve fonksiyonun eğriliğini, asimetrisini ve hız profilini kontrol eden ek parametreler içerir. Bu

nedenle GRM, tipik sigmoid modellerin açıklamakta yetersiz kaldığı karmaşık deaktivasyon davranışlarını modellemek için güçlü bir araçtır [48].

$$a(t) = \left[1 + v\exp\left(-k(t - t_0)\right)\right]^{-1/v} \quad (2.15)$$

- k: Eğim
- t_0: Dönüm noktası
- v: Richard katsayısı

Bu modelde v parametresi eğrinin asimetrisinin kontrolünü sağlar; böylece aktivite kaybının hızlı veya yavaş dönemleri sistemdeki fiziksel mekanizmalara göre şekillendirilebilir. Küçük ν değerleri ani aktivite kaybı olarak yorumlanabilirken, büyük ν değerleri çok aşamalı deaktivasyon olarak yorumlanabilir.

2.5. Literatürdeki Benzer Çalışmalar

Heterojen katalitik sistemlerde katalizörlerin zamanla kaybettiği aktivite, endüstriyel proseslerin verimliliği ve sürdürülebilirliği üzerinde doğrudan etkili olan kritik bir parametredir. Bu nedenle literatürde, farklı fizikokimyasal mekanizmaların katalizör performansına etkilerini açıklamaya yönelik çok sayıda araştırma yürütülmüş ve bu çalışmalar genellikle hem deneysel veriler hem de matematiksel modelleme yaklaşımlarıyla desteklenmiştir. Söz konusu çalışmalar, katalizör deaktivasyon süreçlerini nicel olarak anlamayı ve işletme koşullarına bağlı olarak performans kaybını öngörmeyi amaçlamaktadır. Mevcut literatürle karşılaştırıldığında, bu tez çalışması yalnızca katalizör deaktivasyon mekanizmalarının modellenmesine odaklanmakla kalmayıp, aynı zamanda proses güvenliği perspektifini de entegre etmektedir. Özellikle, tehlike ve işletilebilirlik analizi (HAZOP) ile katalizör deaktivasyonuna bağlı potansiyel riskler sistematik olarak değerlendirilmiş ve bu sayede, literatürde genellikle ihmal edilen proses tehlikeleri ile katalizör performans kaybının ilişkisi ortaya konmuştur. Bu bütüncül yaklaşım hem katalizör ömrünün tahmin edilmesine hem de proses güvenliğinin artırılmasına katkı sağlamaktadır.

Literatürde yer alan güncel araştırmalar, katalizör deaktivasyonunun çok boyutlu ve süreç koşullarına son derece duyarlı bir olgu olduğunu göstermektedir. Örneğin Muhammad,

Ishaka ve arkadaşları (2023), ferrierite temelli bir zeolit katalizörü kullanarak sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR) ortamında 1-penten izomerizasyonu üzerine kurdukları mekanistik modelle kok birikiminin reaktör dinamikleri üzerindeki etkisini incelemiş hem tekil hem de ikili deaktivasyon modellerini uygulayarak zamanla aktivitenin düşüşünü nicel olarak değerlendirmiştir. Çalışma, deneysel literatür eğilimleriyle uyumlu bir şekilde kok birikiminin baskın deaktivasyon mekanizması olduğunu göstermektedir [51]. Argyle ve Bartholomew'un (2015) kapsamlı derlemesi ise daha geniş bir perspektifle, heterojen katalizörlerde sinterleşme, zehirlenme, fouling ve karbon/kok oluşumu gibi mekanizmaları hem deneysel hem de teorik çerçevede ele almakta; özellikle sinterleşmenin yüksek sıcaklıklarda hızlandığını ve buhar varlığının bu süreci katalize ettiğini vurgulamaktadır. Ayrıca, aktif yüzey alanındaki kayıpların, gözenek içi difüzyon sınırlamalarının ve etkinlik faktöründeki değişimlerin matematiksel modeller aracılığıyla nasıl ifade edilebileceği sistematik biçimde ortaya konmaktadır [52]. Daha mikro-yapısal bir yaklaşım sunan Moghaddama, Abbassi ve Ghazanfarian (2022) ise hiyerarşik gözenek yapısına sahip katalizörlerde performans kaybını "pore network model" üzerinden analiz etmiş; yüzey örtülmesi, gözenek daralması ve tıkanması gibi üç farklı deaktivasyon yolunu aynı anda dikkate alarak kütle taşınımı ile kinetik sınırlamaların birleşik etkisini değerlendirmiştir. Bu çalışma, özellikle Damköhler sayısı gibi boyutsuz parametreler aracılığıyla, katalizör mikro-yapısının deaktivasyon direnci üzerindeki kritik rolünü göstermesi bakımından dikkat çekicidir [53]. Bir diğer önemli çalışma olan Götz, Lefebvre ve Mörs (2021) tarafından yürütülen "rapid aging" araştırması ise Ni/γ-Al_2O_3 katalizörlerini hızlandırılmış yaşlandırma protokolleriyle test ederek kısa ve uzun vadeli deaktivasyon davranışlarını ayırmayı hedeflemiştir. 700 °C'de buhar ve H_2 ortamında gerçekleştirilen 10 saatlik yaşlandırma sonrasında metanasyon testleri yapılmış; kısa vadeli deaktivasyonun yüzey yeniden yapılanması ve karbonat/formiat oluşumu gibi yüzey süreçlerinden, uzun vadeli deaktivasyonun ise belirgin biçimde Ni parçacıklarının sinterleşmesinden kaynaklandığı gösterilmiştir. Ayrıca, destek gözenek boyutunun sinterleşme eğilimini sınırlandırmadaki belirleyici rolü vurgulanarak, katalizör stabilitesinin tasarım aşamasında gözenek mimarisinin önemine işaret edilmiştir. Bu çalışmalar bir arada değerlendirildiğinde, katalizör deaktivasyonuna ilişkin mekanizmaların yalnızca reaksiyon ortamı ve işletme koşullarından değil, aynı zamanda katalizörün mikro-yapısal özelliklerinden ve zamana bağlı kimyasal-fiziksel dönüşümlerden beslendiği açıkça görülmektedir [54].

2.6. HAZOP ve Tehlike Analizi

2.6.1. HAZOP (Hazard and Operability Study)'un temel prensipleri ve metodolojisi

HAZOP (Hazard and Operability, Tehlike ve İşletilebilirlik Analizi), proses tasarım ve işletme aşamalarında potansiyel tehlikeleri ve operasyonel sorunlarını sistematik olarak belirlemeye yönelik grup çalışmasına dayalı bir yöntemdir. Bu yöntem, proses ekipmanının tasarım niyetinden saparak çalışabileceği olası senaryoları ortaya çıkarmak için standart kılavuz kelimeler (ör. "Yok", "Daha Fazla", "Daha Az", "Ters" vb.) kullanır [55-56]. HAZOP metodolojisinin kökeni 1960'larda İngiltere'deki Imperial Chemical Industries (ICI) şirketine dayanmaktadır. Trevor Kletz ve ekip arkadaşları, kontrol sistemleri ve proses tasarımlarında sapmaları sorgulamak için rehber kelimeler ("guide-words") temelli bir yaklaşım geliştirmiştir. Kletz'in "Hazop & Hazan: Identifying and Assessing Process Industry Hazards" adlı eseri, HAZOP ve benzeri risk değerlendirme tekniklerinin anlaşılması açısından temel kaynak olarak kabul edilir. HAZOP çalışmaları, uluslararası standart IEC 61882 ve İngiltere'deki BS EN 61882:2016 standardına uygun olarak yürütülür. Bu standartlar, HAZOP'un aşamalarını, çalışma ekibinin görevlerini ve belgelendirme süreçlerini detaylı şekilde tanımlar (IEC 61882, 2016). HAZOP süreci temel olarak dört aşamadan oluşur: hazırlık, düğüm belirleme, rehber kelime analizi ve sonuçların belgelendirilmesi. Hazırlık aşamasında tasarım belgeleri toplanır ve analiz ekibi oluşturulur. Düğüm belirleme aşamasında sistem, işlevsel olarak anlamlı alt bölümlere ayrılır ve her düğümün tasarım niyeti net şekilde tanımlanır. Rehber kelime analizi aşamasında, proses parametreleri ile rehber kelimeler kombinlenerek olası sapmalar sistematik olarak incelenir. Bu sapmaların nedenleri ve olası sonuçları değerlendirilir ve mevcut güvenlik sistemleri ile iyileştirme önerileri oluşturulur. Son aşamada tüm bulgular kaydedilir ve takip edilmesi gereken aksiyonlar belirlenir. HAZOP'un temel avantajlarından biri, sistematik ve kapsamlı bir analiz sunmasıdır. Hem güvenlik hem de işletilebilirlik açısından sapmaları yakalayarak önleyici bir yaklaşım sağlar. Çok disiplinli ekip katılımı ile görüş çeşitliliği sağlanır [55-57].

HAZOP, kimya ve petrokimya endüstrisinde en yaygın kullanılan proses tehlike analizi tekniklerinden biri haline gelmiştir [47]. Uygun şekilde uygulandığında HAZOP çalışmalarının büyük endüstriyel kazaların azaltılmasında ve sonuçlarının hafifletilmesinde önemli başarı sağladığı literatürde vurgulanmaktadır [58].

2.6.2. Literatürde HDS süreçlerine özgü HAZOP analiz örnekleri

Literatürde HDS ünitelerine yönelik HAZOP çalışmalarına dair hem akademik hem endüstriyel örnekler bulunmaktadır. Petrokimya sektöründe yapılmış birçok HAZOP çalışması bulunmaktadır. Çalışma kapsamında hidrodesülfürizasyon sistemine ilişkin kritik senaryolar saptanmıştır.

Sarafraz ve ark. (2023) çalışmasında, besleme tankları operasyonları, yanıcı madde pompajı, flare hattının tıkanması ve H_2S gazının ortama salınması gibi yüksek riskli durumları ortaya koymuştur. Özellikle HDS kısmında, devridaim kompresöründe arıza nedeniyle toksik gaz sızıntısı ve reaktöre verilen devridaim hidrojen akışının kesilmesi sonucu H_2S birikmesi gibi durumlar potansiyel tehlike olarak tanımlanmıştır. Benzer şekilde, reaktör çıkış gazının absorpsiyonunda aksama durumunun ciddi bir operabilite problemi yaratabileceği belirtilmiştir. Bu HAZOP çalışmasında belirlenen toplam 50 adet güvenlik/sağlık riskinin bir kısmı, LOPA ve bulanık-LOPA yöntemleri ile daha ileri değerlendirmeye alınmış ve bunların bir bölümünün mevcut haliyle kabul edilemez düzeyde risk taşıdığı gösterilmiştir. Bu bulgular, HDS süreçlerinde H_2S sızıntıları, hidrojen kesintileri veya ekipman arızası (kompresör, vana vb.) nedeniyle ortaya çıkabilecek tehlikelerin HAZOP ile sistematik biçimde ortaya çıkarılabildiğini göstermektedir [59].

Başka bir örnek çalışma olan De Lima, Pereira & Filho (2017), bir rafinerideki nafta temizleme ünitesinin fırın (ısıtıcı) ve reboiler ekipmanları üzerine odaklanan bir HAZOP analizidir. Bu çalışmada HAZOP sonuçları, incelenen düğüm noktalarındaki bazı sapmaların önemli ölçüde “yüksek risk” kategorisinde olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin, fırın çıkışındaki aşırı ısınma veya reboiler devresindeki akış kesilmesi senaryoları yüksek risk puanı almıştır. Analiz raporunda, söz konusu ünitede %27,7 oranında senaryonun yüksek risk seviyesinde olduğu, benzer şekilde reboiler kısmında da senaryoların %45’inin yüksek risk içerdiği belirtilmiştir. Bu HAZOP çalışması kapsamında, mevcut güvenlik enstrümanlı sistemlerin (SIS) güvenilirliği de değerlendirilmiş ve halihazırda bazı kritik düğümlerde SIS korumasının yetersiz (SIL 0) olduğu tespit edilmiştir. HAZOP ekibinin önerileri doğrultusunda tasarlanan iyileştirilmiş SIS fonksiyonları sayesinde, söz konusu yüksek riskli sapmaların büyük ölçüde orta veya düşük risk seviyelerine indirgenebileceği hesaplanmıştır [60].

Özetle, literatürde sunulan bu vakalar HDS ünitelerinde HAZOP analizinin tipik olarak yüksek basınç altında akışın durması, aşırı besleme veya ısıtma, hidrojen geri dönüşünün kaybı, flare hattının tıkanması ya da toksik/yanıcı gaz kaçakları gibi senaryolara yoğunlaştığını ve bu sayede kritik tehlikelerin sistematik olarak ortaya çıkarılabildiğini göstermektedir.

Bu tez çalışması, literatürde sıkça ayrı ayrı incelenen iki kritik alan olan katalizör deaktivasyonunun matematiksel modellenmesi ve proses tehlike analizinin sistematik olarak yürütülmesi aynı endüstriyel proses üzerinde bütünleşik bir yaklaşımla ele alması bakımından özgün bir değer sunmaktadır. Ayrıca gerçek saha verilerinin hem matematiksel modellenmesi hem de aynı proses akışının HAZOP yöntemiyle risk temelli incelenmesi oldukça sınırlı sayıda çalışmada birlikte değerlendirilmiştir. Bu tez kapsamında ise, rafineri işletme şartlarında kaydedilmiş gerçek zamanlı sülfür içeriği, sıcaklık, basınç ve besleme kompozisyonu verileri kullanılarak çeşitli deaktivasyon modelleri MATLAB ortamında uygulanmış, buna paralel olarak aynı prosesin kritik noktaları düğüm bazında tanımlanmış, kılavuz kelime yaklaşımı ile potansiyel sapmalar sistematik şekilde analiz edilmiş ve hem güvenlik hem operasyonel süreklilik açısından risk kaynakları ortaya konmuştur. Bu bütüncül yaklaşım sayesinde çalışma, katalitik performans kaybının yalnızca kinetik yönlerini açıklamakla kalmamakta, aynı zamanda proses tasarımı ve işletme güvenliği arasında doğrudan bağ kurarak literatürde ihmal edilen disiplinler arası bir boşluğu doldurmaktadır. Bu yönüyle tez hem mühendislik modellemesi hem de proses güvenliği açısından pratik uygulamalara aktarılabilir bir çerçeve sunarak özgün bir katkı sağlamaktadır.

2.6.3. HAZOP çıktılarının tasarım ve işletme güvenliğine katkıları

HAZOP çalışmalarından elde edilen çıktılar, proses tasarımı iyileştirmeleri ve işletme güvenliği kararları için değerli bir kütüphane sağlar. HAZOP süreci sonunda hazırlanan raporlar, her bir tespit edilen tehlike için spesifik öneri ve aksiyonları içerir; böylece tasarım aşamasında değişiklik yapma veya ek koruma katmanları uygulama imkânı doğar [55-56]. Örneğin yukarıda bahsedilen nafta temizleme ünitesine dair HAZOP çalışmasında, kritik sapmalar için ilave sıcaklık ve basınç sensörleri, acil durumda otomatik kapanabilen vanalar ve gelişmiş alarm sistemleri gibi iyileştirmeler önerilmiştir. Özellikle SIS

konusunda yapılan güncellemelerin, daha önce “yüksek risk” olarak değerlendirilen durumların büyük kısmını “kabul edilebilir risk” seviyesine düşürdüğü raporlanmıştır [60].

Genel olarak literatürde HAZOP uygulamalarının, büyük endüstriyel kazaları önlemede proaktif bir yaklaşım aracı olduğu vurgulanmaktadır. Örneğin, Penelas ve ark. (2021) çalışmasında HAZOP yaklaşımının toksik, reaktif, yanıcı ve patlayıcı maddelerle çalışılan endüstrilerde ciddi kazaların gerçekleşme sıklığını azaltmada kayda değer başarı elde ettiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada uygun bir proses tehlike analizi ile potansiyel güvenlik sorunlarının önceden tespit edilip uygulanabilir önlemler geliştirilmesinin mümkün olduğu vurgulanmıştır [58]. Sonuç olarak, HAZOP çıktıları sayesinde tasarımcılar ve işletmeciler, HDS gibi riskli yüksek sıcaklık ve basınçlı proseslerde proses güvenliği artıracak önlemleri daha tesis inşa aşamasında alabilmekte ve işletme sırasında da periyodik gözden geçirmelerle sürekli iyileştirme yapabilmektedir. Bu da hem yasal uyumluluk açısından hem de işçi sağlığı, çevre koruması ve ekonomik süreklilik açısından hayati kazanımlar sağlamaktadır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde genellikle katalizör deaktivasyonu ve proses güvenliği konularının ayrı ayrı ele alındığı görülmektedir. Bu tez çalışmasının özgün yönü ise, endüstriyel bir rafineri HDS ünitesinden elde edilen saha verilerinin kullanılmasıyla, katalizör deaktivasyonunun yalnızca kinetik açıdan değil aynı zamanda proses güvenliği boyutuyla da birlikte değerlendirilmesidir. Çalışmada geliştirilen parametrik etkilerle ilişkilendirilmiş deaktivasyon modeli, gerçek işletme verileriyle kalibre edilmiş ve elde edilen bulgular HAZOP metodolojisi çerçevesinde yürütülen tehlike analizi ile desteklenmiştir. Böylece çalışma, literatürde genellikle ayrı ayrı ele alınan bu iki boyutu entegre ederek hem proses verimliliği hem de proses emniyeti açısından bütüncül bir katkı sunmaktadır.

3. YÖNTEM

Bu çalışmada, hidrodesülfürizasyon (HDS) ünitesinde kullanılan Co-Mo/Al_2O_3 tabanlı katalizörünün zamanla aktivite kaybı kükürt giderim oranı üzerinden hem deneysel verilerin analizi hem de matematiksel modelleme yaklaşımıyla kapsamlı olarak incelenmiştir. Çalışmanın amacı, katalizör deaktivasyon mekanizmalarını belirlemek ve bu mekanizmaların proseste yarattığı performans değişimlerini tahmin edebilmektir. Bu amaç doğrultusunda, çalışma üç ana aşamada yürütülmüştür: birincisi, ilgili proseslerden elde edilen gerçek işletme verilerinin toplanması ve analizi; ikincisi, katalizör aktivite kaybını tanımlayan matematiksel modellerin MATLAB ortamında uyarlanması ve doğrulanması; üçüncüsü ise proseste güvenlik ve kararlılığı değerlendirmek amacıyla HAZOP (Hazard and Operability Study) çalışmasının gerçekleştirilmesidir.

3.1. Veri Seti ve Ön İşleme

3.1.1. Veri kaynağı

Bu çalışmada kullanılan veriler, rafineri HDS ünitesinde günlük olarak kaydedilen proses parametrelerinden elde edilmiştir. Çalışma kapsamında 298 günlük kaydedilmiş parametreler aşağıdaki gibidir:

- Besleme debisi (m^3/gün): İşletme kapasitesine ve ekipman tasarımlarına bağlı olarak üretim ünitesinin günlük üretebileceği ürün için gereken besleme miktarıdır.
- Reaktör basıncı (kg/cm^2): Reaktörde gerçekleşmesi beklenen çeşitli reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken kritik operasyonel koşullardan biridir.
- Reaktör sıcaklığı (°C): Reaktörde gerçekleşmesi beklenen çeşitli reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken kritik operasyonel koşullardan biridir.
- Besleme kükürt içeriği (ppm): Üretim ünitesine beslenen akış içerisindeki toplam kükürt miktarını ifade etmektedir.
- Ürün kükürt içeriği (ppm): Üretim ünitesinde doğrudan satışa sunulabilecek ürünün içerisindeki toplam kükürt miktarıdır.
- Reaktördeki katalizör hacmi (m^3): Sabit yataklı reaktör içerisinde bulunan katalizör hacmidir.

3.1.2. Katalizör Deaktivasyon modelleri ve MATLAB uygulamaları

Katalizör aktivitesinin zamanla azalması farklı mekanizmaların etkisi altında incelenmiştir. Koku birikimi, sinterleşme ve klasik kinetik mekanizmalar. Başlangıç olarak, sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller uygulanmış ve parametreler MATLAB'ıfn polyfit fonksiyonu ile tahmin edilmiştir. Bu temel modeller, katalizör aktivitesinin genel eğilimini belirlemek için referans oluşturmuştur.

Sinterleşme mekanizması, metal partiküllerinin büyümesi ve yüzey alanının azalması ile açıklanmış ve güç yasası ile modellenmiştir. Kok birikimi mekanizması ise üstel azalma ile ifade edilmiştir. Parametreler deneysel veriler kullanılarak optimize edilmiş ve tahmini aktivite değerleri R^2 kriteri ile doğrulanmıştır.

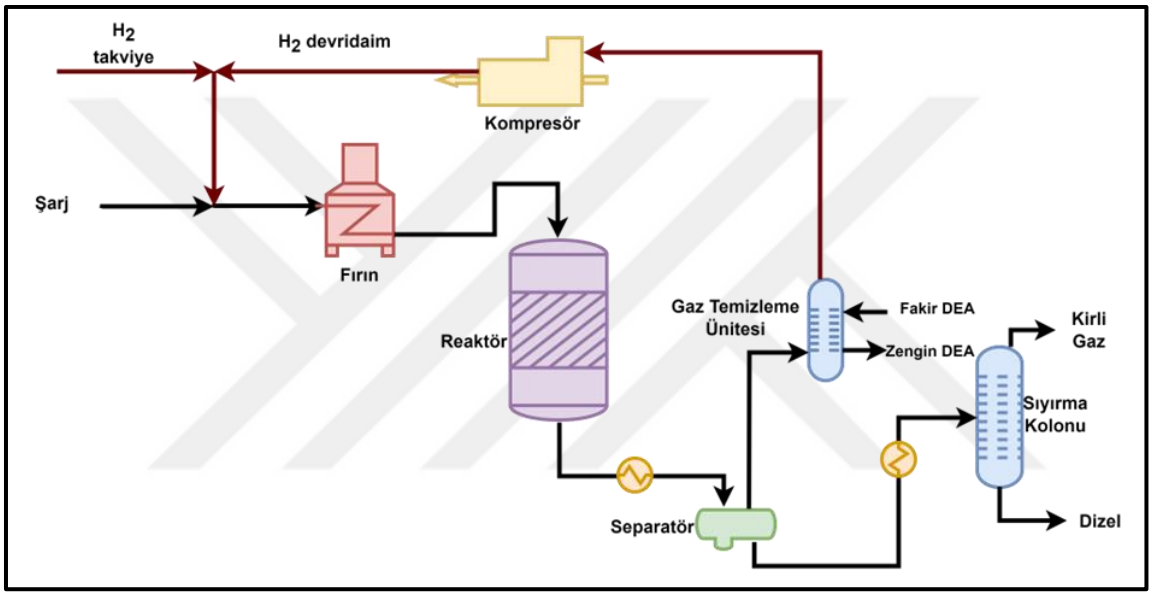
Katalizörün birden fazla mekanizma ile aynı anda deaktivasyona uğradığı durumlar için ağırlıklı çarpan ikili model ve lineer olmayan üstel ikili model uygulanmıştır. Ağırlıklı çarpan modelde sinterleşme ve kok birikimi etkileri ağırlık katsayılarıyla birleştirilmiş ve fminsearch ile optimize edilmiştir. Nonlinear modelde ise üstel azalmalar farklı kuvvetlerle ifade edilmiş ve parametreler iteratif optimizasyon ile belirlenmiştir. Bu modeller, mekanizmaların eş zamanlı etkilerini nicel olarak belirleyebilmek için kullanılmıştır.

Daha ileri seviyede, GPLD (Generalized Power-Law Decay), UDEM (Unified Deactivation Model), Logistic Sigmoid (LDM) ve Generalized Richards Model (GRM) gibi parametrik modeller uygulanmıştır. Bu modeller, katalizör aktivitesinin karmaşık zaman-bağımlı davranışlarını açıklamak ve farklı mekanizmaların etkilerini eş zamanlı olarak değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Parametre tahminleri MATLAB optimizasyon fonksiyonları (lsqcurvefit, fminsearch) ile gerçekleştirilmiş ve her modelin performansı R^2 değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Bu kapsamlı modelleme yaklaşımı, katalizör aktivitesinin zamanla değişimini farklı mekanizmalar çerçevesinde tahmin etmeye ve proseste hangi mekanizmanın baskın olduğunu değerlendirmeye olanak sağlamıştır. Model çıktıları, proseste karar destek mekanizmaları için görsel ve sayısal olarak sunulmuştur. İlgili kodlar EK-1'de verilmiştir.

3.2. Hidrodesülfürizasyon (HDS) ünitesi ve HAZOP

Hidrodesülfürizasyon (HDS) ünitleri, görece yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışan sistemlerdir. Yüksek basınç ve sıcaklıkta, hidrojen varlığında gerçekleşen reaksiyonlar proses güvenliği açısından çeşitli riskler doğurmaktadır. [55] [56]. Şekil 3.1'de klasik bir HDS ünitesi akış şeması yer almaktadır. Yüksek basınçlı reaktörde (300–400 °C, 30–130 bar) hidrojen ile kükürt bileşikleri H_2S gazına dönüştürülür; ardından ayırıcı ve stripper kolonlarında H_2S, NH_3 gibi yan ürünler ve hedef ürün fraksiyonları ayrıştırılır [61].



Şekil 3.1. HDS ünitesi akış şeması [61]

HDS reaksiyonlarında hidrojen, besleme içindeki kükürt bileşikleri ile reaksiyona girerek hidrojen sülfür (H_2S) gazı oluşturur. H_2S son derece toksik ve aynı zamanda yanıcı bir gaz olduğundan, ünitede H_2S'in güvenli bir şekilde ayrıştırılması ve arıtılması kritik önemdedir. Proses tipik olarak yüksek sıcaklıklı bir sabit yatak reaktör, ardından gaz-sıvı ayırma ve reaksiyonlar sonucu oluşmuş H_2S giderimi için bir sıyırma kolonu içerir; bu entegre yapıda gazın soğutulamaması, basınç kontrolü arızası veya ekipman sızdırmazlık problemleri gibi sapmalar ciddi sonuçlar doğurabilir. HDS reaksiyonları genelde ekzotermik olduğundan, örneğin soğutma işleminin yeterli düzeyde yapılamaması veya beklenmedik bir besleme içeriği değişikliği reaktör sıcaklığında ve basıncında tehlikeli artışlara yol açabilir [9]. HDS ünitelerine özgü bir diğer operasyonel zorluk, katalizörlerin deaktivasyonu ve buna bağlı ortaya çıkan sapmalardır. Zaman içinde katalizör üzerinde kok ve tortu birikmesi basınç düşüşünü artırarak reaktör ve besleme hatlarında akış

kısıtlamalarına sebep olabilir [3]. Basınç düşüşündeki artış, hidrojen geri dönüş kompresörünün veya besleme pompalarının daha yüksek yükte çalışmasına yol açarak ekipman limitlerini zorlar [6]. Ayrıca katalizör etkinliğinin azalması, ürün kalitesinde (ör. çıkışta kükürt düzeyi) sapmalara neden olup üretim sahasında çalışan operatörlerin daha yüksek sıcaklık veya daha fazla hidrojen oranı gibi operasyonel değişikliklere zorlayabilir [8]. Bu tür değişiklikler yanlış yönetildiğinde emniyet sınırlarını zorlayarak proses güvenliğini tehdit eden durumları tetikleyebilir. Dolayısıyla HDS ünitelerinde HAZOP analizleri, yüksek basınç, yüksek sıcaklık, hidrojen ve H_2S varlığı, katalizör zehirlenmesi veya kok oluşumu gibi ünitenin doğasından kaynaklanan tehlikelere odaklanır ve "Daha Fazla Basınç", "Yüksek Sıcaklık", "Akış Yok" veya "Diğer (ör. katalizör deaktivasyonu)" gibi kılavuz kelimelerle bu senaryolar sistematik olarak değerlendirilir [55].

3.2.1. HAZOP uygulama adımları

Bu çalışma kapsamında, proses güvenliğini sistematik olarak değerlendirebilmek ve katalizör performansındaki değişimlerin işletme güvenliği üzerindeki olası etkilerini analiz edebilmek amacıyla ünite üzerinde HAZOP (Hazard and Operability Study) çalışması gerçekleştirilmiştir. HAZOP metodolojisi, prosesin mantıksal alt bölümlere ayrılması ve her bir bölümde işlem parametrelerinin olası sapmalarının analiz edilmesi üzerine kuruludur. Bu doğrultuda ilk olarak HDS ünitesine ait detaylı proses akış diyagramı (PFD) incelenerek sistem düğümlere ayrılmıştır. Düğümler, proses boyunca akışın ve ekipman etkileşimlerinin nispeten homojen olduğu, analiz açısından anlamlı sınırlarla ayrılabilen kritik alanlar olarak belirlenmiştir.

Düğümler tanımlandıktan sonra, her bir düğümdeki kritik proses değişkenlerinin potansiyel sapmalarını incelemek için kılavuz kelimeler uygulanmıştır. HAZOP literatüründe yaygın şekilde kullanılan "Yok (No)", "Daha fazla (More)", "Daha az (Less)", "Ters akış (Reverse)", "Kısmen (Part of)" gibi kılavuz kelimeler; akış hızı, sıcaklık, basınç, kompozisyon, seviye ve H_2/S oranı gibi proses değişkenleri üzerine sistematik olarak uygulanmıştır. Bu yaklaşım, her bir parametrenin normal işletim koşullarından nasıl sapabileceğini ve bu sapmaların proses güvenliği üzerindeki potansiyel etkilerini belirlemek için kullanılmıştır. Her sapma için olası nedenler (örneğin ekipman arızaları, hat tıkanıklıkları, kontrol sistemine bağlı hatalar), olası sonuçlar (yüksek sıcaklık kaynaklı katalizör sinterleşmesi, reaktör diferansiyel basınç artışı, ürün spesifikasyonunun dışına

çıkma), mevcut savunmalar (emniyet enstrümantasyon sistemi, basınç emniyet vanaları, debi kontrolörleri) ve önerilen iyileştirici veya önleyici tedbirler sistematik olarak değerlendirilmiştir.

Düğümlerin belirlenmesi

HDS ünitesi için aşağıdaki düğümler detaylı proses akış şeması kullanılarak belirlenmiştir. Prosesin operasyonel bütünlüğünü belirleyen unsurlar ayrı birer düğüm olarak ele alınmış ve tercih edilme sebepleri açıklanmıştır.

(a) Besleme Hattı: Prosesin giriş noktası olması nedeniyle besleme hattındaki bir sapma tüm reaktör performansını ve katalizör davranışını doğrudan etkileyeceği gibi basınç, sıcaklık gibi sapmalarda çeşitli emniyetsiz durumlara yok açacaktır.
(b) Reaktör Girişi: Reaktör içindeki ilk temas noktası; reaktör girişindeki koşullar (anlık sıcaklık, akış hızının dağılımı, gaz/sıvı faz oranı) reaksiyon kinetiğini ve lokal sıcaklık artışlarını (hot-spots) belirler. Bu nokta katalizör yüzeyindeki ilk yüklenmeleri doğrudan etkiler.
(c) Reaktör Çıkışı: Reaktör çıkışı, reaksiyon verimi ve oluşan yan ürünlerin izlenebildiği noktadır; ayrıca reaktör içindeki olası tıkanma ve basınç artışı gibi problemlerin sonuçlarını ilk burada görülmektedir. Katalizörün anlık performans düşüşleri (düşük dönüşüm, artan istenmeyen ürün) burada açıkça ortaya çıkar.
(d) Hidrojensülfür (H_2S) Ayırma Bölümü: H_2S konsantrasyonu katalizör zehirlenmesi açısından kritik bir parametredir. Eğer reaktör beslemesinde veya ürün hattında H_2S dalgalanması varsa katalizörün kısa süreli veya kalıcı zehirlenmesine yol açabilir. Ayrıca H_2S canlılar içinde oldukça zehirli bir gaz olduğundan yaşanabilecek herhangi bir emniyetsiz durumda etkileri büyük olacaktır.
(e) Devridaim Hidrojen Kompresörü: Hidrojen sağlama ve devridaim basıncını sürdüren ekipmandır. H_2 akışı ve basıncı katalizör seçicilik ve aktivitesini önemli ölçüde etkiler. Kompresör arızaları veya kontrol hataları reaksiyon stokiometrisini bozabilir. Ayrıca kompresör sisteminde yaşanabilecek herhangi bir mekanik problemde atmosfere kontrolsüz bir şekilde yayılan hidrojen gazı kısa sürede patlayabilir bir karışım oluşturmaktadır.
(f) Fırın: Reaktör beslemesinin ısıtılmasını sağlayan fırın, giriş sıcaklığının kararlı olmasında kilit bir ekipmandır. Isıtma problemleri sıcaklık sapmalarına, sıcak

noktalarına (hot-spots) veya düşük sıcaklığa (konversiyon düşüşü) neden olabilir. Termal aşırı yüklenme katalizör sinterleşmesini hızlandırır. Ayrıca yüksek çalışma sıcaklıklarında sistemde emniyetsiz durumlara yol açabilir.

(g) Reaktör: Bu çalışma kapsamında reaktör, proses akış şemasında yalnızca bir ekipman olarak değil, katalizör deaktivasyonunun doğrudan gerçekleştiği ve proses performansını belirleyen temel birim olması nedeniyle ayrı bir HAZOP düğümü olarak ele alınmıştır. Hidrodesülfürizasyon reaktörleri, egzotermik reaksiyonların gerçekleştiği, sıcaklık, basınç, akış ve bileşim gibi birçok kritik proses değişkeninin aynı anda etkileşim içinde olduğu kompleks sistemlerdir. Bu nedenle reaktörde meydana gelen küçük ölçekli sapmalar dahi, katalizör aktivitesinde geri dönüşü zor olan kayıplara, ürün kalitesinde bozulmalara ve proses güvenliği açısından kritik durumlara yol açabilmektedir. Reaktörün ayrı bir düğüm olarak değerlendirilmesi, bu etkileşimlerin sistematik şekilde analiz edilmesine ve katalizör deaktivasyon mekanizmalarının yalnızca giriş ve çıkış koşulları üzerinden değil, reaktör içi davranışlar bağlamında da ele alınmasına olanak sağlamıştır.

Kılavuz kelimelerin kullanımı

HAZOP çalışmasının sistematik yapısını oluşturan en temel unsur, düğüm (node) seçimi sonrasında sürecin belirli parametrelerinde oluşabilecek sapmaların “kılavuz kelimeler” (guide-words) yardımıyla sistematik olarak incelenmesidir. Bu çalışmada kullanılan kılavuz kelimeler, reaktör besleme hattı, reaktör girişi, reaktör çıkışı, H_2S ayırma sistemi, devridaim hidrojen kompresörü ve fırın gibi prosesin kritik noktalarında meydana gelebilecek olası sapmaları tanımlamak amacıyla seçilmiştir. Her bir kılavuz kelime, belirli bir proses değişkenine uygulanarak ekipmanda, akışta, sıcaklıkta, bileşimde veya basınçta oluşabilecek anormal çalışma koşullarının sistematik şekilde analiz edilmesine imkân tanır.

Bu kapsamda çalışmada kullanılan temel kılavuz kelimeler şunlardır:

(a) Yok / Gerçekleşmeme (No): Akış, reaksiyon, ısı transferi veya ayırma işleminin hiç gerçekleşmemesi. Örneğin “Akış Yok (No Flow)” sapması, reaktör besleme hattında pompa arızası veya hat tıkanmasını analiz etmek için kullanılmıştır.

(b) Az / Yetersiz (Less): Bir değişkenin beklenen değerinin altında gerçekleşmesi. “Az Hidrojen Akışı (Less Hydrogen Flow)” senaryosu devridaim hidrojen kompresörü için kritik bir sapma olarak değerlendirilmiştir.

(c) Fazla / Aşırı (More): Bir değişkenin normalin üzerinde olması. Özellikle fırın çıkışındaki “Yüksek Sıcaklık (More Temperature)” durumu katalizör sinterleşmesi açısından risk oluşturduğu için önem taşır.

(d) Geri Akış (Reverse): Akış yönünün tersine dönmesi. Reaktör giriş hattında olası geri basınç durumları için değerlendirilmiştir.

(e) Yüksek / Düşük (High / Low): Sıcaklık, basınç veya seviyenin normal çalışma aralığından sapması. Bu kelimeler reaktör içi termal profil, H_2S ayırma kolon basıncı ve kompresör çıkış basıncı gibi parametrelerin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

(f) Beklenmeyen Bileşim / Şart (Other Than): Besleme bileşiminin veya ürün akımının öngörülen kompozisyondan sapması. Özellikle reaktör beslemesinde “Beklenmeyen Kompozisyon (Other Than Expected Composition)” (örneğin anlık yüksek H_2S veya ağır bileşen girişi) katalizör zehirlenmesine yol açabileceği için kritik bir değerlendirme alanıdır.

(g) İlave / Ek gerçekleşme (As Well As): Normalde proses akışında bulunmaması gereken bir bileşenin ya da fazın, akışla birlikte istenmeyen şekilde başka bir ekipmana taşınması veya sistem içerisinde oluşmasıdır. Ürün hattında yoğuşma sonucu sıvı faz oluşması ya da absorpsiyon sistemine gaz fazının sürüklenerek girmesi bu kategori kapsamında değerlendirilmiştir.

Kılavuz kelimeler, her bir düğüm için önceden belirlenen proses parametreleri ile eşleştirilerek HAZOP tablolarının oluşturulmasını sağlamıştır. Bu çalışmada özellikle akış (flow), sıcaklık (temperature), basınç (pressure), bileşim (composition) ve ekipman fonksiyonu (equipment performance) gibi temel proses değişkenleri üzerinde durulmuştur. Her kombinasyon için olası sapmalar tanımlanmış; bu sapmaların potansiyel nedenleri, sonuçları, mevcut güvenlik önlemleri ve önerilen iyileştirmeler detaylı şekilde analiz edilmiştir. Bu yaklaşım sayesinde HAZOP analizinin hem sistematik hem de kapsamlı bir biçimde yürütülmesi sağlanmış; seçilen düğümler üzerinde reaktör performansı, katalizör stabilitesi ve işletme güvenliğini etkileyen tüm kritik sapmaların belirlenmesi mümkün olmuştur.

4. BULGULAR

Gerçek üretim ünitesinde gerçekleştirilen bu çalışmada, heterojen katalizörlerin zamanla yaşadığı aktivite kayıplarının nicel olarak modellenmesi ve söz konusu süreçlerin proses performansına olan etkilerinin sistematik bir şekilde incelenmiştir. Çalışma kapsamında birden fazla deaktivasyon modeli uygulanmıştır ve modellere ait örnek hesapmalamalar Ek-II'de verilmiştir. İlk olarak klasik deaktivasyon modellerinden olan ampirik zaman bağımlı deaktivasyon modelleri uygulanmıştır. Şekil 4.1.'de gerçek verilere uygulanan bu modellerin uyumu görülebilmektedir. Bu ampirik modeller çok yakın değerlerde uyum göstermiştir.

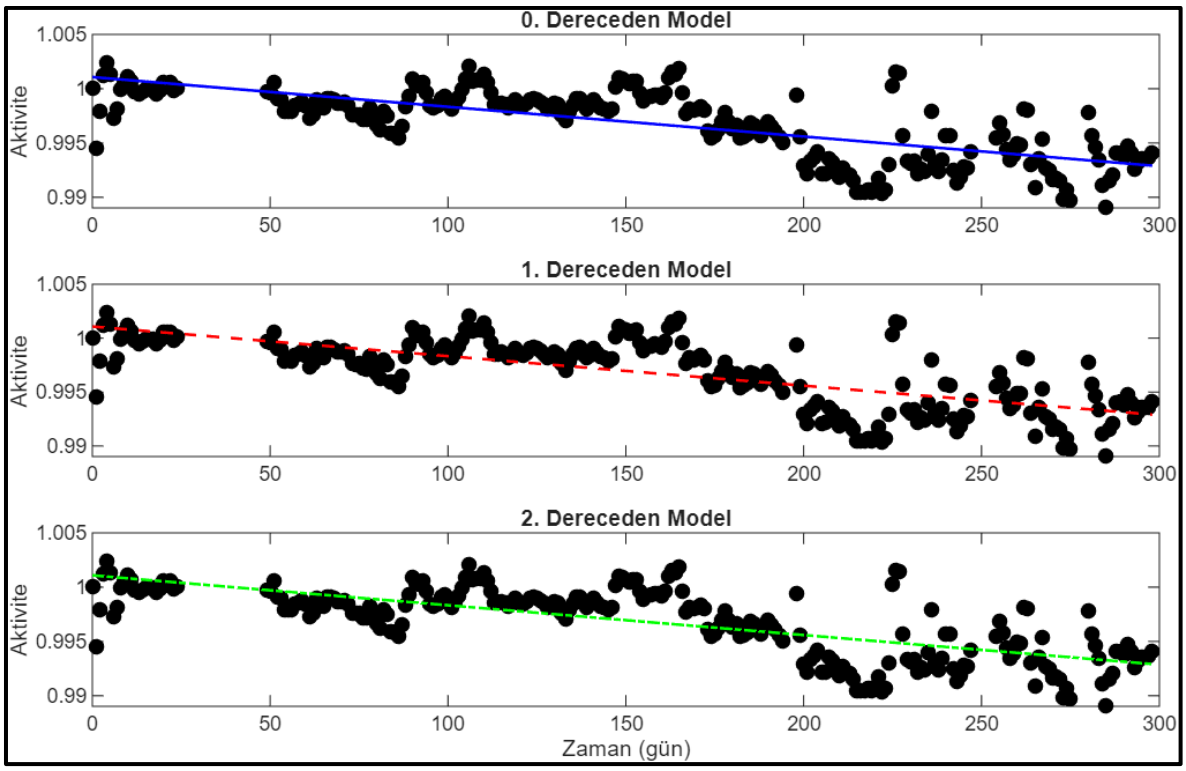
Gerçek proses verileri kullanılarak uygulanan sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden deaktivasyon modellerinin sonuçları, katalizör aktivitesinin zaman içerisindeki genel azalma eğilimini yakalamakla birlikte, her üç modelin de sınırlı açıklayıcılık sunduğunu göstermektedir. Grafiklerde görüldüğü üzere aktivite değerleri günler ilerledikçe düşme eğilimi sergilemekte, ancak veri noktalarının yüksek saçılımı özellikle kısa dönemli dalgalanmaları lineer modellere uyumlu olmaktan uzaklaştırmaktadır.

Sıfırıncı dereceden model, aktivitedeki değişimi sabit bir hızla ilerleyen doğrusal bir süreç olarak ele aldığı için zaman ekseni boyunca tekdüze bir azalma öngörmektedir. Model, genel eğilimi belirli ölçüde temsil etse de özellikle 50–150. günler arasında gözlenen kısa süreli yükselme ve düşüşleri açıklayamamaktadır.

Birinci dereceden model, aktiviteyi üstel bir azalma fonksiyonu olarak tanımlamakta olup fiziksel olarak katalitik sistemler için daha anlamlı bir yaklaşım sunar. Bununla birlikte, elde edilen eğrinin deneysel veri üzerindeki dalgalanmalar karşısında daha sınırlı bir iyileşme sağladığı ve saçılmanın büyük kısmını açıklayamadığı görülmektedir.

İkinci dereceden model, matematiksel yapısı gereği uzun vadede aktivitedeki azalımı biraz daha belirgin şekilde yakalamaktadır. Ancak model, veri setinde sık görülen kısa süreli dalgalanmaları ve günlük proses koşullarından kaynaklanan değişkenliği tam olarak yansıtmakta yine zorlanmaktadır.

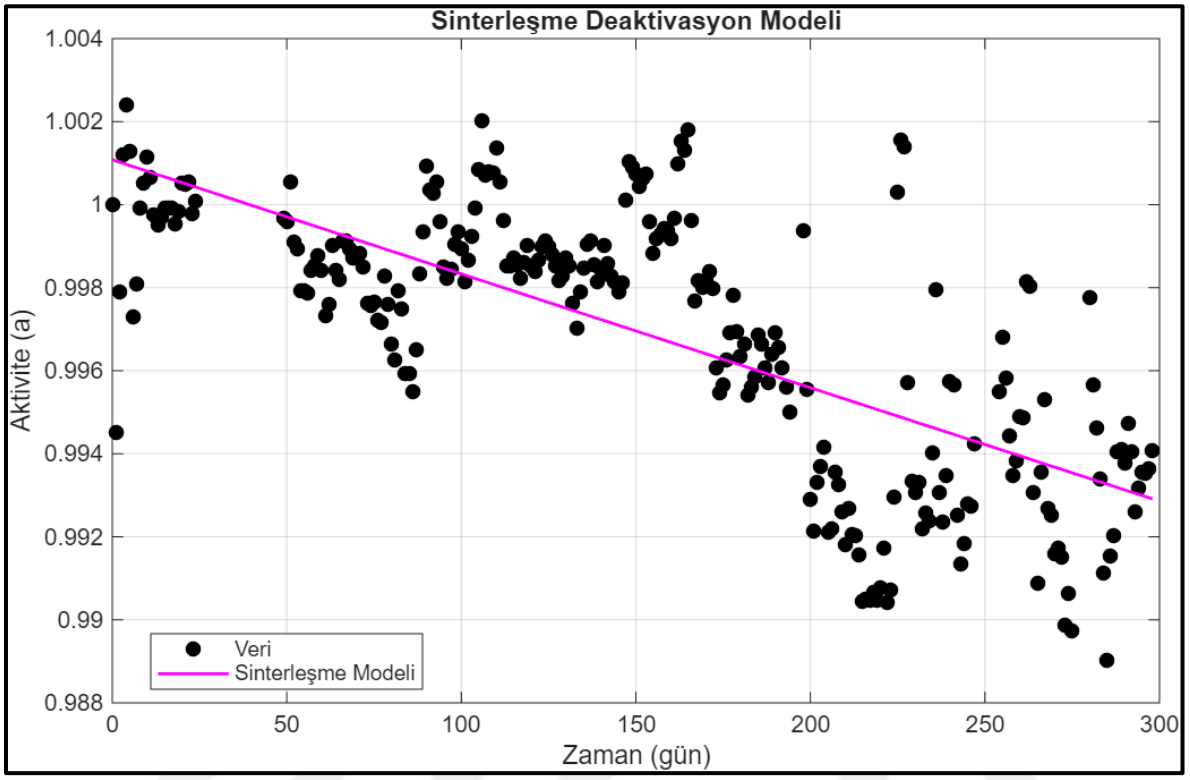
Genel olarak, üç model de aktivitenin zamanla azaldığı yönündeki ana eğilimi yakalamakta başarılı görünmekle birlikte, yüksek gürültü seviyesine sahip gerçek proses verilerini açıklamada yetersiz kalmış, lineer olmayan veya çok mekanizmalı deaktivasyon modellerine ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Bu bulgu, daha karmaşık modellerin kullanılmasının gerekliliğini desteklemektedir.



Şekil 4.1. Ampirik zaman bağımlı deaktivasyon modelleri

Şekil 4.2. yaklaşık 300 günlük işletme verisi boyunca katalizör aktivitesindeki değişimi ve bu değişimin sinterleşme modeline uyumunu karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Gerçek proses verilerinde aktivitenin zamanla hafif fakat sürekli bir azalma eğilimi gösterdiği, kısa vadeli dalgalanmaların ise besleme bileşimi, işletme sıcaklığı ve H_2 kısmi basıncı gibi operasyonel değişkenlerden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Model eğrisi, sinterleşme mekanizmasına dayalı olarak aktivitenin zamanla monoton bir şekilde düşeceğini öngörmekte ve genel eğilim itibarıyla gerçek veriyi yakından takip etmektedir. Buna karşın, verinin çevresinde yer alan noktaların zaman zaman modelden pozitif veya negatif yönde sapması, sinterleşmenin tek başına deaktivasyonu açıklamakta tam olarak yeterli olmadığını, sistemde ek kısa vadeli etkilerin rol oynayabileceğini işaret etmektedir. Bununla birlikte, uzun dönemli trend incelendiğinde sinterleşme modelinin aktivite kaybını

makul düzeyde temsil ettiği ve özellikle 0–300 gün aralığında gözlenen global düşüş eğilimiyle uyumlu olduğu görülmektedir.

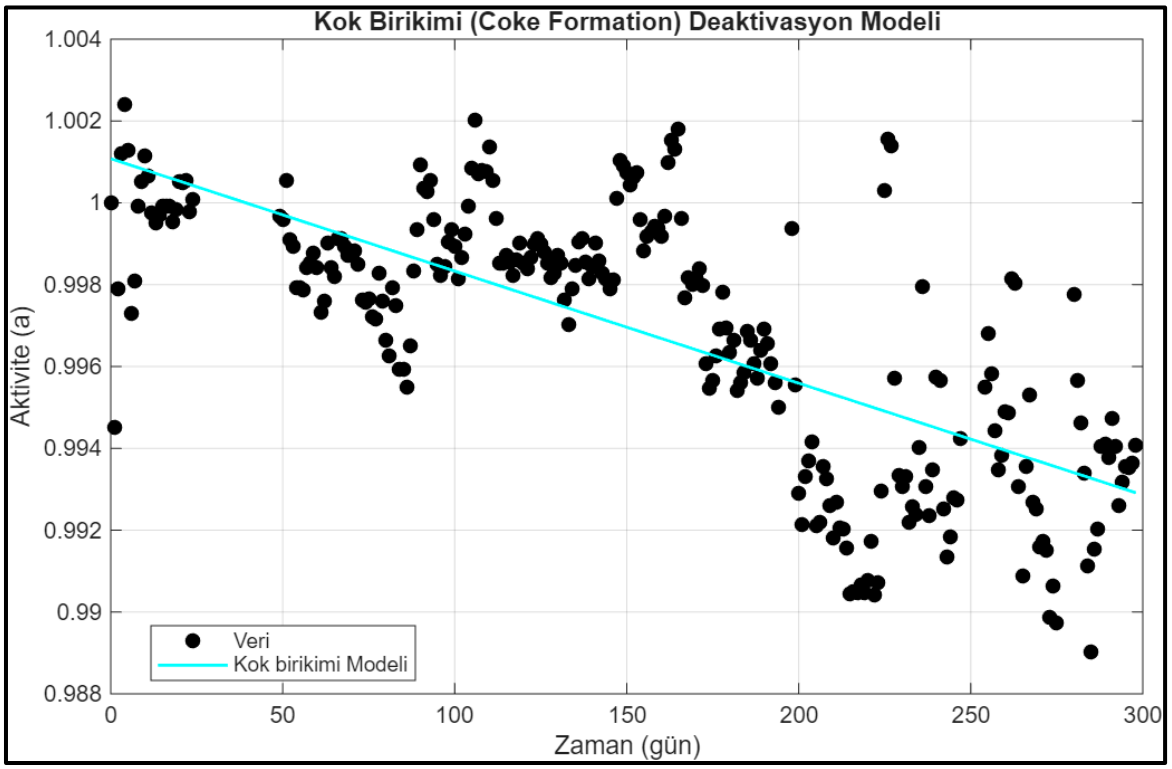


Şekil 4.2. Sinterleşme deaktivasyon modeli

Kok birikimi deaktivasyon modeline, ait grafik Şekil 4.3'te verilmiştir. Reaktörün yaklaşık 300 günlük işletme sürecinde katalitik aktivitenin hafif fakat sürekli bir azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Ham veri noktaları zaman boyunca belirgin bir saçılım sergilese de eğilim çizgisi olarak elde edilen kok birikimi modelinin aktivite düşüşünü makul bir doğrulukla temsil ettiği anlaşılmaktadır. Model eğimi, aktivitedeki azalmanın nispeten düşük hızla ve lineer bir davranış gösterdiğini, yani deaktivasyon hızının çalışma süresi boyunca önemli bir hızlanma veya yavaşlama eğilimi sergilemediğini ortaya koymaktadır.

Bu durum, HDS gibi hidrodesülfürizasyon proseslerinde sıkça rapor edilen düşük hızda karbon çökelmesi mekanizmasıyla uyumludur; çünkü kok, metal aktif merkezlerde ve gözenek girişlerinde birikerek etkin aktif yüzey alanını azaltmakta, ancak bu süreç çoğunlukla yüksek sıcaklık aralığına rağmen kademeli şekilde ilerlemektedir. Veri noktalarındaki yayılım, proses koşullarındaki periyodik dalgalanmaların kısa vadeli aktivite oynamalarına neden olduğunu düşündürmektedir. Buna karşın, modelin çizgisel yapısı uzun vadeli genel eğilimin baskın deaktivasyon mekanizmasını başarılı bir şekilde

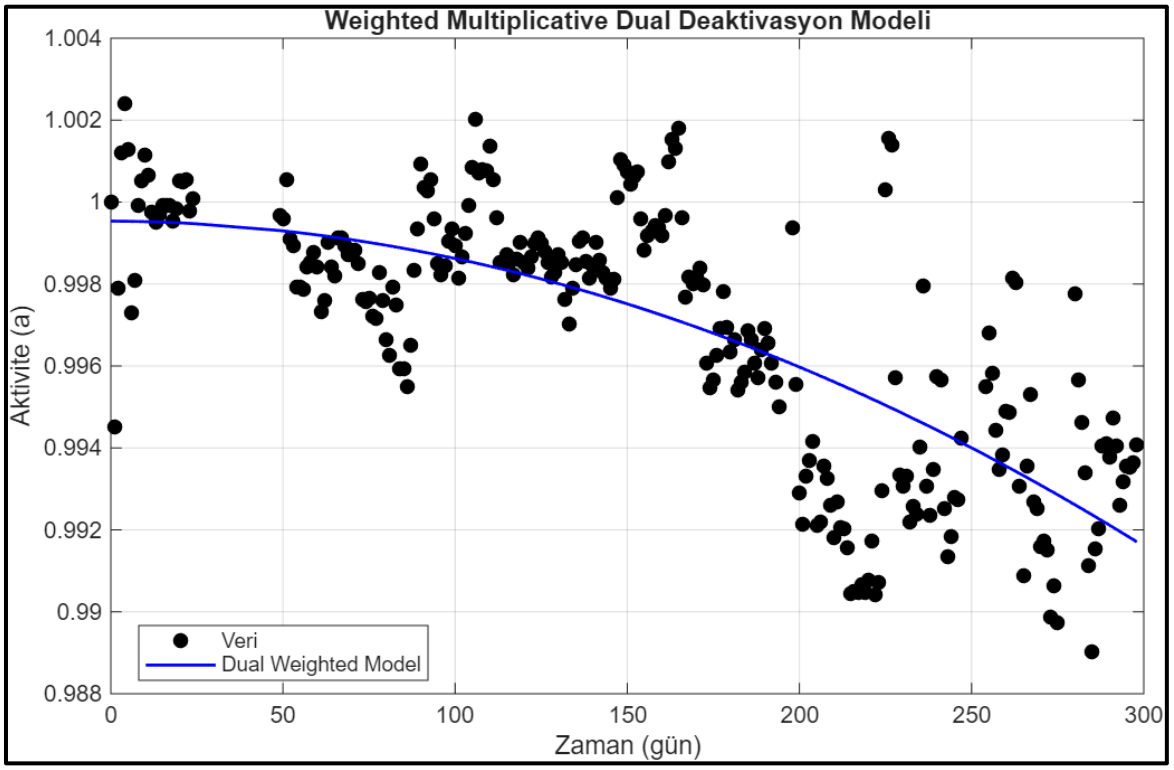
yakaladığını göstermektedir. Bu bağlamda, kok birikimine dayalı deaktivasyon modelinin gerçek işletme verileri ile uyumlu bir trend sunduğu ve proseste gözlenen aktivite kaybının önemli bir bölümünün kok oluşumuna bağlanabileceği ifade edilebilir.



Şekil 4.3. Kok birikimi deaktivasyon modeli

Ağırlıklı çarpan modeli katalizör, aktivitesinin zamanla azalmasını hem sinterleşme hem de kok birikimi etkilerinin birlikte değerlendirildiği birleşik bir mekanizma üzerinden tanımlamaktadır. Şekil 4.4 incelendiğinde, modelin özellikle uzun dönemli aktivite kayıplarını simüle etmede daha başarılı olduğu görülmektedir. Doğrusal olmayan karakterdeki model eğrisi, deneysel veride gözlenen hafif konkav azalım eğilimini yakalamakta ve tek mekanizmaya dayalı modellere kıyasla daha yüksek uyum göstermektedir. Zaman ilerledikçe aktivite eğrisinin giderek hızlanan bir düşüşe dönmesi, yalnızca yüzey alanı kaybı (sinterleşme) veya yalnızca aktif yüzey blokajı (kok birikimi) ile açıklanamayacak karma bir deaktivasyon sürecine işaret etmektedir. Bu durum, proses boyunca sinterleşmenin baskın olduğu erken dönem ile kok birikiminin etkisinin arttığı geç dönem davranışlarını aynı model yapısı içinde ifade eden dual mekanizmanın uygunluğunu desteklemektedir. Modelin özellikle 150. günden sonraki veri dağılımını daha iyi takip etmesi, proses koşullarında zamanla artan yapısal ve kimyasal bozulmaların birlikte ilerlediğini göstermekte; dolayısıyla sistemdeki deaktivasyonun tek bir mekanizmayla

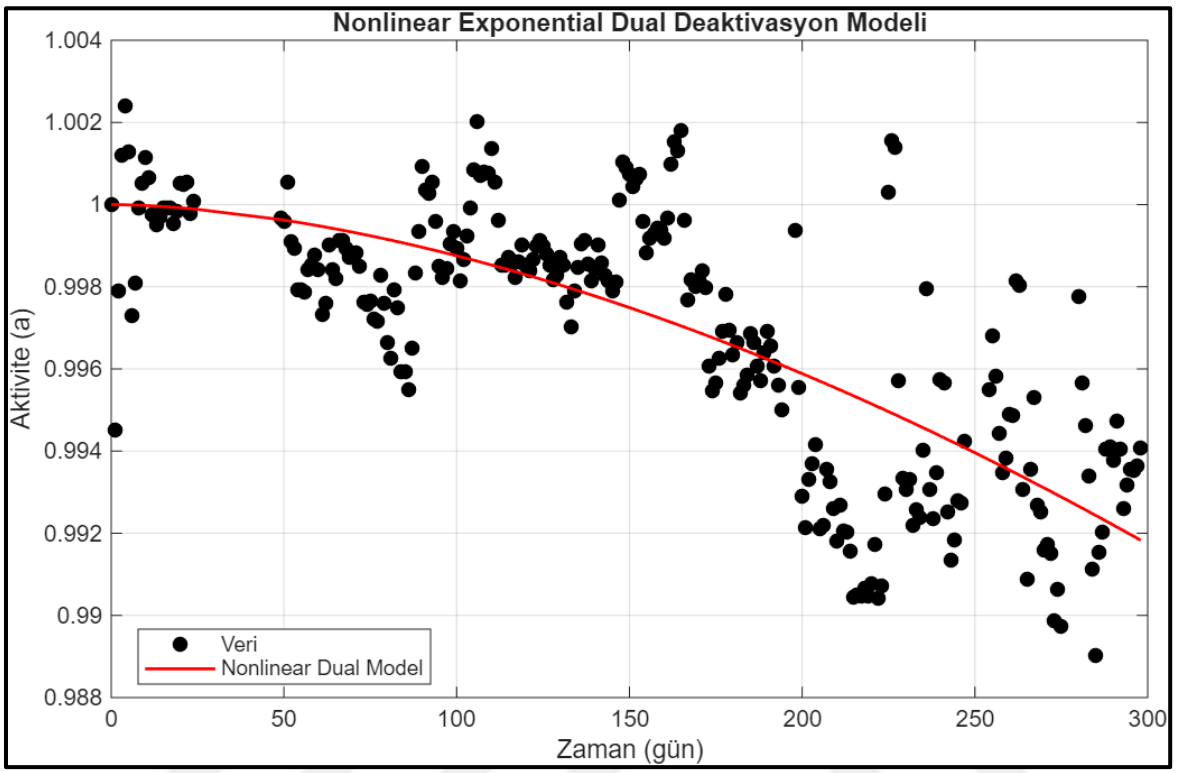
açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Genel olarak grafik, gerçek işletme verisinin çok mekanizmalı ve zamanla değişen bir deaktivasyon dinamiğine sahip olduğunu ve weighted dual model yaklaşımının bu karmaşık yapıyı temsil etmede daha yetkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Ağırlıklı çarpan deaktivasyon modeli

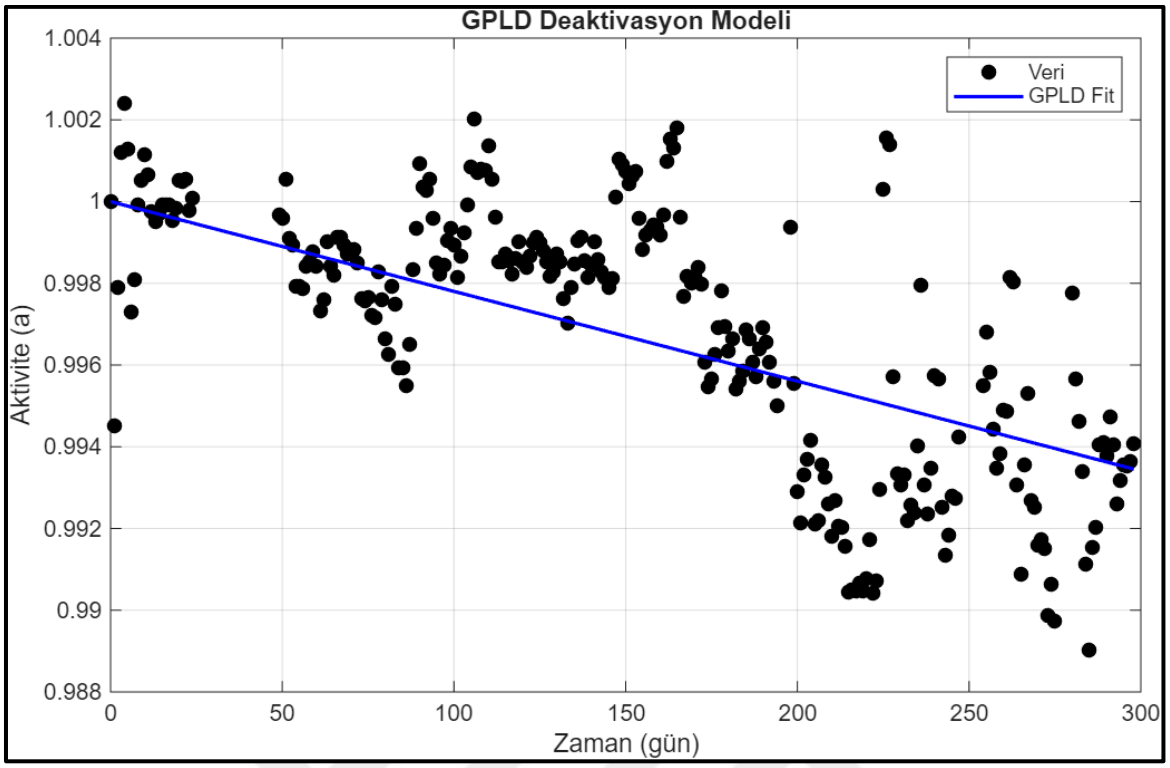
Bu çalışmada uygulanan nonlineer üstel ikili deaktivasyon modeli hem sinterleşme hem de kok birikiminin zamana bağlı aktivite kaybına farklı kuvvet dereceleriyle katkıda bulunduğu varsayımına dayanmaktadır. Şekil 4.5 gerçek proses verilerinin zaman içerisinde giderek azalan bir aktivite eğilimi gösterdiği, ancak bu azalmanın doğrusal bir yapıda olmadığı açıkça görülmektedir. Model tarafından elde edilen kırmızı eğri, aktivite düşüşünün başlangıçta oldukça yavaş olduğunu, ancak zaman ilerledikçe hızlandığını ortaya koymaktadır. Model eğrisinin verilere özellikle orta ve ileri zaman bölgelerinde oldukça iyi uyduğu gözlenmektedir; bu da deaktivasyon sürecinin tek bir mekanizmayla açıklanamayacak kadar karmaşık olduğunu ve süreç boyunca mekanizmaların göreceli etkilerinin değiştiğini göstermektedir. Erken dönemde aktivite nispeten sabit kalırken, yaklaşık 100. günden sonra model eğrisinin belirgin şekilde aşağı yönlü bir ivme kazandığı görülmektedir. Bu hızlanan düşüş, sinterleşme hız sabitinin ve kuvvet parametresinin

zamanla daha güçlü hâle geldiğini, kok birikimi ile etkileşimli bir biçimde aktiviteyi gerilettiğini işaret etmektedir.



Şekil 4.5. Nonlineer üstel deaktivasyon modeli

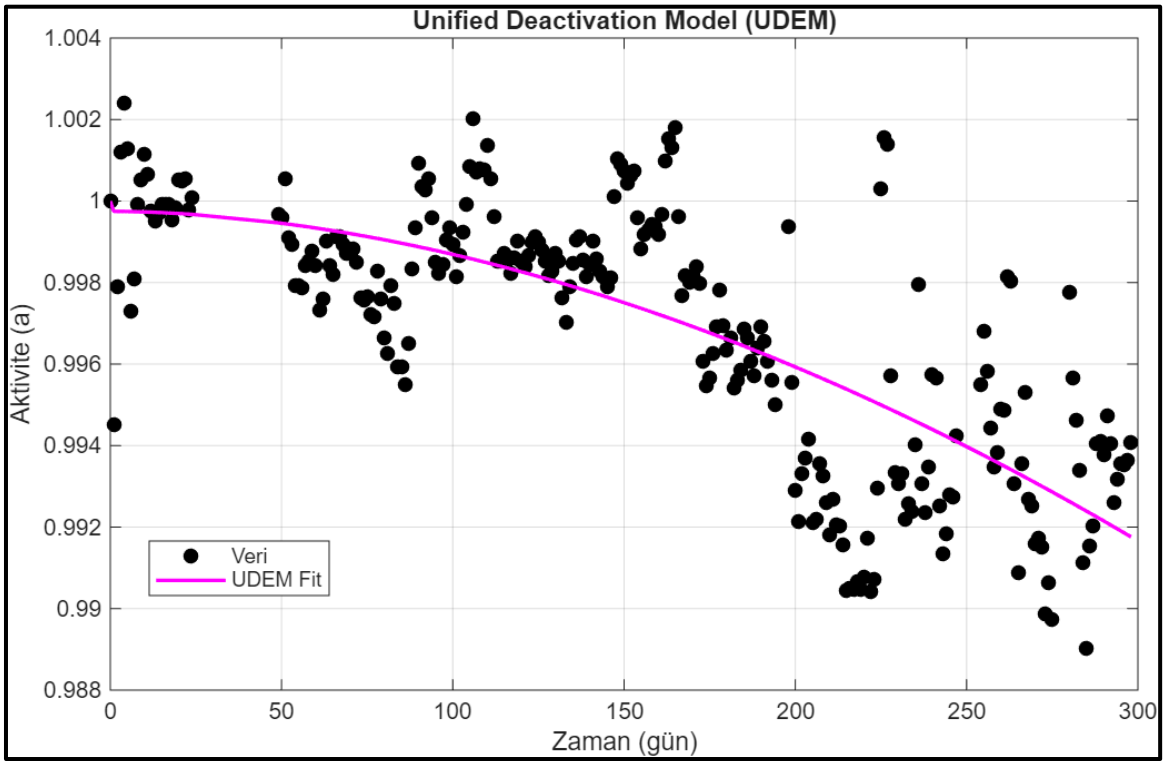
Şekil 4.6'da verilen GPLD (Generalized Power-Law Decay) deaktivasyon modeli, gerçek proses verileri üzerinde uygulandığında katalizör aktivitesinin zaman içindeki azalım trendini başarılı bir şekilde temsil etmektedir. Modelden elde edilen eğri, aktivitenin ilk günlerde sınırlı bir değişim sergilediğini, ancak zaman ilerledikçe daha belirgin bir düşüş eğilimine girdiğini göstermektedir. GPLD modelinin doğrusal olmayan fakat genel bir güç yasası formuna dayanan yapısı hem sinterleşme hem de kok oluşumu gibi birden fazla deaktivasyon mekanizmasının birlikte etkili olduğu karmaşık sistemlerde aktivitenin zamana bağlı değişimini temsil etmede avantaj sağlamaktadır. Model eğrisinin gerçek veriler doğrultusunda genel eğilimi yakalaması, GPLD'nin bu sistemde geçerli bir öngörü aracı olabileceğini, ancak veri saçılması göz önünde bulundurulduğunda belirli zaman aralıklarında doğruluk düzeyinin sınırlanabileceğini göstermektedir. Buna rağmen model, uzun dönemli deaktivasyon davranışını açıklayabilmesi bakımından güçlü bir yaklaşım sunmaktadır.



Şekil 4.6. GPLD deaktivasyon modeli

UDEM, sinterleşme ve kok birikimi gibi birden fazla deaktivasyon mekanizmasını aynı matematiksel yapı altında birleştirmesi nedeniyle, özellikle uzun dönemli katalizör performansını açıklamada güçlü bir yaklaşım sunmaktadır. İncelenen grafikte, Şekil 4.7, deneysel aktivite verilerinin zaman içerisindeki değişimi ile UDEM modelinin tahmini eğrisi karşılaştırılmıştır. Model eğrisinin, başlangıç döneminde aktiviteyi neredeyse sabit tutarak çok hafif bir düşüş göstermesi, gerçek işletme koşullarında katalizörün ilk etapta kısa süreli mekanizmaların etkisi altında olduğunu işaret etmektedir. Zaman ilerledikçe tahmin eğrisinin giderek daha belirgin şekilde aşağı yönlü ivmelenmesi ise, uzun vadeli deaktivasyon dinamiklerinin birden fazla mekanizmanın eş zamanlı katkısıyla hız kazandığını göstermektedir. Özellikle 150. günden sonra artan eğim, sinterleşme ve kok birikimi gibi yapısal ve kimyasal süreçlerin katalizör aktivitesi üzerinde daha baskın hale geldiğine işaret eder. Model eğrisinin gerçek verilerle genel eğilim olarak başarılı bir şekilde izlemesi, UDEM'in karmaşık deaktivasyon süreçlerini temsil etmede klasik tek mekanizmalı modellere kıyasla daha tatmin edici bir performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte veri noktalarının model eğrisi etrafında belirli bir saçılım göstermesi, endüstriyel ölçekteki işletme koşullarının değişkenliğine, prosesin dinamik yapısına ve katalizörün farklı bölümlerinde lokal aktivite farklılıklarının olabileceğine

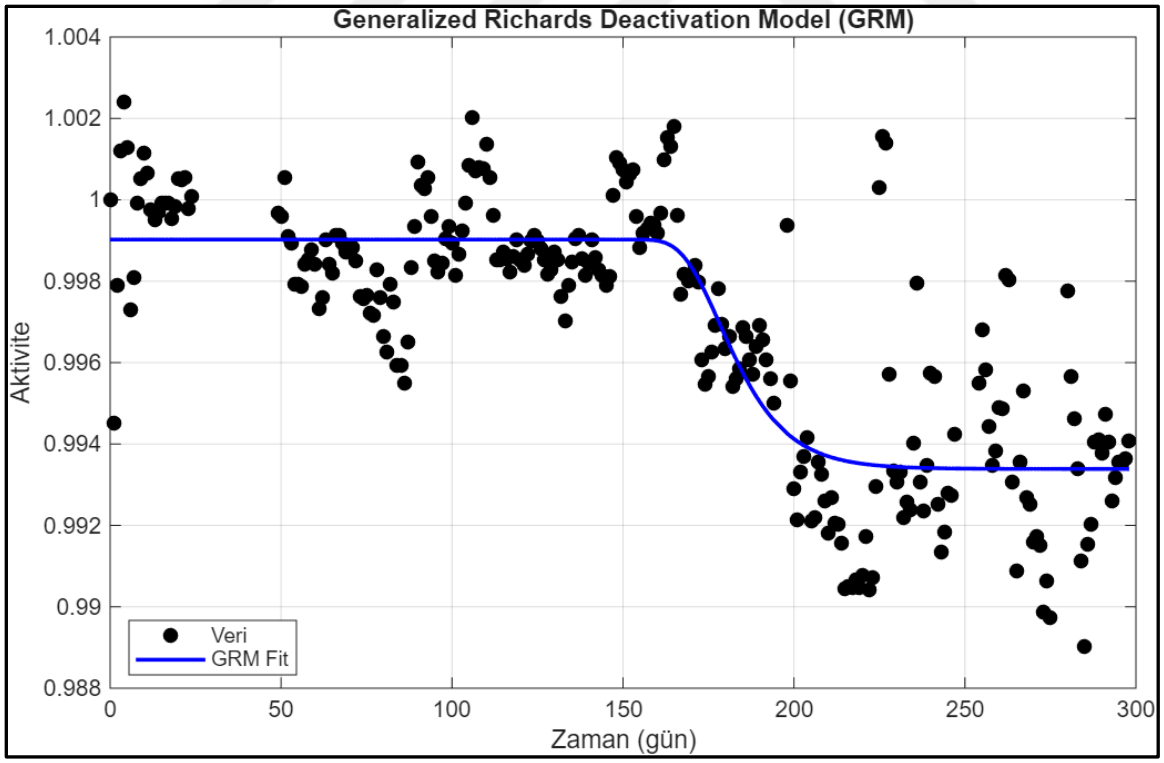
işaret eder. Genel olarak UDEM'in elde edilen deneysel verileri yüksek doğrulukla yansıtması, katalizörün zamanla aktivite kaybının hem kinetik hem de yapısal katkılarla şekillendiğini doğrulamakta ve bu modelin uzun dönemli performans tahminleri için uygun bir araç olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. UDEM deaktivasyon modeli

Genelleştirilmiş Richards Modeli (GRM), gerçek proses verilerinden elde edilen aktivite düşüşünü diğer modellere kıyasla daha karmaşık bir fonksiyonel yapı ile temsil edebilen esnek bir deaktivasyon modelidir. Şekil 4.8 incelendiğinde, modelin özellikle yaklaşık 150–200. gün aralığında gözlenen ani aktivite kırılımını başarılı şekilde yakalayabildiği görülmektedir. Bu bölge, gerçek proses verilerinde de belirgin olan hızlı aktivite kaybı trendiyle uyumludur. GRM eğrisi, bu geçiş davranışını sigmoid karakterli bir eğri ile temsil ederek hem başlangıçta nispeten stabil aktivite bölgesini, hem de orta dönemden itibaren hızlanan deaktivasyon sürecini tek bir fonksiyon altında modelleyebilmektedir. Modelin erken dönem verilerinde (0–150 gün) aktivitenin sabit kaldığı bölgeyi neredeyse yatay bir eğri ile temsil etmesi, reaktörde ilk etapta baskın bir deaktivasyon mekanizmasının bulunmadığını göstermektedir. Buna karşılık yaklaşık 180. günden sonra hem veri hem de model aktivitenin hızla azaldığı bir döneme geçmektedir. Bu hızlı düşüş, literatürde de tanımlandığı üzere birikimli kok oluşumu, lokal sıcaklık artışı veya destek-gözenek

yapısında ani bir bozulmaya bağlı sinterleşme hızlanması gibi süreçlerle ilişkilendirilebilir. GRM'nin esnek yapısı sayesinde bu keskin geçiş modeli yüksek doğrulukla yakalamıştır. Son dönemde (230–300 gün aralığında) model eğrisinin giderek daha yatay bir karakter kazandığı ve aktivitenin belirli bir alt düzeye doğru yaklaştığı görülmektedir. Bu davranış, katalizör deaktivasyonunun uzun çalışma sürelerinde tamamen sıfıra doğru gitmediğini, bunun yerine sistemin belirli bir kalıcı aktivite seviyesine yakınsama eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ham veriler bu bölgede daha fazla saçılma içersede model aktivitenin zaman içindeki genel düşüş eğilimini başarılı biçimde yakalamakta ve uzun vadede katalizörün koruduğu minimum performans seviyesini temsil etmektedir. Genel olarak GRM, proses boyunca aktivite değişiminin hem başlangıçta yavaş hem orta dönemde hızlanan hem de geç dönemde plato oluşturan üç aşamalı davranışını aynı eğri üzerinde başarılı bir şekilde yakalayarak, daha basit modellerin açıklamakta güçlük çektiği gerçek prosese özgü dinamikleri temsil edebilmiştir. Bu yönüyle GRM, özellikle ani aktivite düşüşlerinin görüldüğü, multiparametrik deaktivasyon mekanizmalarının etkili olabileceği endüstriyel sistemlerin modellenmesinde güçlü bir alternatif sunmaktadır.



Şekil 4.8. GRM deaktivasyon modeli

Çizelge 4.1. Deaktivasyon modelleri ve R^2 değerleri

Deaktivasyon Modeli	R^2
Sıfırıncı Dereceden Deaktivasyon Modeli	0,51736
Birinci Dereceden Deaktivasyon Modeli	0,51706
İkinci Dereceden Deaktivasyon Modeli	0,51675
Sinterleşme Deaktivasyon Modeli	0,51695
Kok Birikimi Deaktivasyon Modeli	0,51706
Ağırlıklı Çarpan İkili Deaktivasyon Modeli	0,55238
Nonlineer Üstel İkili Deaktivasyon Modeli	0,55231
GPLD Deaktivasyon Modeli	0,49143
UDEM Deaktivasyon Modeli	0,55342
GRM Deaktivasyon Modeli	0,67714

Gerçek proses verilerine uygulanan tüm deaktivasyon modelleri birlikte değerlendirildiğinde, katalizör aktivitesinin zaman içinde sınırlı fakat tutarlı bir düşüş eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Temel kinetik modeller (sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden) genel eğilimi yakalamakla birlikte, kısa süreli dalgalanmaları açıklamada yetersiz kalmış ve Çizelge 4.1'de verildiği gibi benzer R^2 değerleriyle veri setindeki karmaşık davranışı sınırlı ölçüde temsil edebilmiştir. Sinterleşme ve kok birikimi modelleri de aktivitedeki lineer benzeri azalmayı açıklama kabiliyeti açısından klasik modellerle benzer doğrulukta sonuçlar üretmiş, ancak veri içindeki günlük varyasyonları yakalamada belirgin bir üstünlük göstermemiştir. Buna karşılık, iki mekanizmanın birlikte değerlendirildiği ağırlıklı çarpan ve nonlineer ikili modeller R^2 değerini yaklaşık 0,552 seviyesine yükselterek, aktivite kaybının tek bir mekanizma ile değil, eş zamanlı etkilerin birleşimiyle daha gerçekçi biçimde açıklandığını göstermiştir. GPLD modeli, parametrik esnekliğine rağmen veri setini diğer modellere göre daha sınırlı bir doğrulukla temsil etmiş ve özellikle kısa dönemli varyasyonlar karşısında uyum gücü düşük kalmıştır. UDEM modeli, ikili etkileri nonlineer şekilde birleştirmesi nedeniyle dual modellere benzer bir performans sergileyerek özellikle orta ve uzun vadeli eğilimi daha başarılı şekilde takip etmiştir. Tüm modeller arasında en yüksek uyum ise GRM modeli ile elde edilmiş, bu modelin özellikle 150–250. gün aralığındaki aktivite değişimini daha gerçekçi, yumuşak geçişli ve veri eğrisine yakın bir şekilde temsil ettiği görülmüştür. GRM'nin eğrisel yapısı, aktivite düşüşünün belirli bir zaman aralığından sonra daha belirgin hâle geldiğini ve

sistemin uzun vadede daha düşük fakat kararlı bir aktivite seviyesine yaklaştığını başarılı biçimde yansıtmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde, gerçek proses verilerinin kısa dönemli dalgalanmalar ve operasyonel değişkenlik içermesi nedeniyle, klasik kinetik modeller sınırlı açıklayıcılık sunarken, özellikle GRM ve ikili modellerin karmaşık deaktivasyon davranışını daha iyi temsil ettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bunun yanı sıra, kapsamlı HAZOP çalışmasıyla reaktör besleme hattından ürün hattına kadar tüm kritik düğümlerde olası sapmalar, nedenleri ve sonuçları sistematik bir şekilde analiz edilmiş, mevcut koruma mekanizmalarının yeterliliği değerlendirilmiş ve operasyonel iyileştirme önerileri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada yürütülen HAZOP analizi kapsamında, HDS ünitesinin kritik düğümleri olan Reaktör Besleme Hattı, Reaktör Girişi, Reaktör Çıkışı, H_2S Ayırma Bölümü, Devridaim Hidrojen Kompresörü ve Fırın ayrıntılı biçimde değerlendirilmiş ve her bir düğüm için olası proses sapmaları sistematik olarak incelenmiştir. Çizelge 4.2'de sunulan değerlendirmeler, özellikle hidrojen akışındaki ani azalmanın, fırın çıkış sıcaklığında kontrol dışına çıkan değişimlerin ve H_2S ayırma verimindeki düşüşün en yüksek risk seviyesine sahip sapmalar olduğunu göstermiştir. Bu sapmaların ortak yönü, hem reaktörün termal-kararlılık dinamiklerini bozarak katalizör deaktivasyonunu hızlandırmaları, hem de ürün kalitesi, ekipman bütünlüğü ve işletme güvenliği üzerinde doğrudan olumsuz etkiler yaratmalarıdır.

HAZOP bulguları, çalışmada uygulanan deaktivasyon modellerinin sonuçlarıyla karşılaştırıldığında önemli bir bütünlük göstermektedir. Değerlendirilen modeller arasında GRM'nin (R^2=0,67714) diğer modellere kıyasla daha iyi uyum sağlaması, proses boyunca gözlenen aktivite düşüşünün tek bir mekanizmayla açıklanamayacak kadar çok boyutlu olduğunu göstermektedir. Bunun yanında hem Ağırlıklı Çarpan İkili Modelinin (R^2=0,55238) hem de UDEM'in (R^2=0,55342) diğer basit modellerden daha yüksek performans sergilemesi, deaktivasyonun sinterleşme ve kok oluşumu gibi birden fazla mekanizmanın eşzamanlı etkisi altında gerçekleştiğini desteklemektedir. HAZOP analizinde öne çıkan kritik proses sapmalarının da bu mekanizmaları tetikleyen koşullarla doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.1'de belirtilen mevcut korumalar, temel kontrol döngüleri, alarm sistemleri ve sınırlı enstrümantasyon, belirli bir seviyeye kadar güvenlik sağlasada, HAZOP çalışması özellikle hidrojen kompresörü, fırın sıcaklık kontrolü ve H_2S ayırma ünitesi için ilave güvenlik katmanlarına ihtiyaç olduğunu ortaya koymuştur. Bu doğrultuda; kritik ekipmanlara ek sıcaklık/basınç interlock'larının eklenmesi, besleme bileşimi değişimlerini anlık izleyen analizörlerin devreye alınması, hidrojen devridaim sisteminde yedekli kompresör kullanımının değerlendirilmesi ve H_2S giderim ünitesine ilişkin alarm set noktalarının yeniden düzenlenmesi önerilmektedir.

Söz konusu önlemler, yalnızca saha çalışanlarının güvenliği değil ve çevresel riskleri minimize etmekle kalmayıp aynı zamanda proses stabilitesi ve katalizör ömrü üzerinde doğrudan olumlu etki sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Çalışma bulguları, besleme bileşimi kontrolü, akış ve sıcaklık stabilizasyonu, katalizör rejenerasyonu planlaması ve kritik interlock sistemlerinin iyileştirilmesini kapsayan operasyonel stratejilerin uygulanmasının, üretim verimliliğini artırmak ve katalizör performansını optimize etmek için gerekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ileri seviye H_2S ayırma sistemleri ve kapsamlı online gaz analiz altyapısının kurulması, mevcut prosesin güvenilirliğini ve uzun vadeli sürdürülebilirliğini artırabilecek önemli revizyonlar olarak öne çıkmaktadır. Bu çerçevede, elde edilen modelleme ve HAZOP sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, önerilen stratejilerin uygulanmasının hem üretim verimliliğini artıracağı hem de proses güvenliğini güçlendireceği açık bir şekilde ortaya konulmuştur.

Çizelge 4.2. HAZOP tablosu (Düğüm-1: Reaktör Besleme Hattı)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Yok	Akış (Reaktöre hammadde akışı)	Akış yok (Akışın kesilmesi)	1. Pompa arızası 2.Hat tıkanması	1. Reaktörün hammadde olmadan çalışması nedeniyle ısınma 2. Reaktör yataklarında sıcaklık dağılımının bozulması 3. Ürün spesifikasyonunun bozulması	1. PLC: akış ölçer, akış belirli bir seviyenin altına düştüğünde besleme pompasını durdurmaktadır. 2. Düşük akış alarmı, operatöre erken uyarı yapmaktadır.	1. Mevcut akış ölçerden sinyal alarak çalışan yedek pompa ve buna bağlı bypass hattının devreye girmesi 2. Hat tıkanmasına karşı diferansiyel basınç ölçer eklenmesi 3. Pompa arızalarını azaltmak amacıyla önleyici bakım çalışmalarına yer verilmesi	Operatör
2	Az	Akış (Reaktöre hammadde akışı)	Akış az (Akışın normalden düşük olması)	1. Pompada mekanik problem 2. Kısmi tıkanma, filtre kirliliği 3. Akış kontrol vana açıklığının hatalı olması, vana arızası	1. Reaktörde minimum sıvı besleme ile çalışılması sonucu sıcaklık profilinin bozulması 2. Ürün spesifikasyonunun bozulması 3. Katalizör yatağında belirli bölgelerde deaktivasyonun oluşması	1. Düşük akış alarmı, operatöre erken uyarı yapmaktadır. 2. Akış kontrol vana açıklığı alt-üst alarmları, erken uyarı yapmaktadır.	1. Filtre temizlik sıklıklarının arttırılması 2. Akış kontrol vanasına pozisyon sensörünün eklenmesi	Operatör Bakım Sorumluları

Çizelge 4.2. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-1: Reaktör Besleme Hattı)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
3	Fazla	Bileşim (H_2S, ağır metal, kontaminantlar)	Hammadde içerisinde beklenenden fazla kontaminant veya H_2S içeriği	1. Ham petrol varyasyonuna bağlı olarak yüksek kükürt içerikli ham madde beslemesi 2. Analizör kalibrasyon hatası	1. Katalizörde zehirlenme 2. Deaktivasyonun artması ve dönüşümün azalması 3. Katalizör ömrünün kısalması, daha hızlı rejenerasyon ihtiyacı	1. Online kükürt analizörü 2. Besleme içerik kontrol sistemi 3. Laboratuvar analizleri	1. Kritik H_2S için alarm limitlerinin belirlenmesi 2. Online analizör sonuçlarının doğrudan PLC'ye entegre edilmesi ile otomatik besleme kesme veya reaktör bypass fonksiyonunun eklenmesi 3. Analizör kalibrasyon periyotlarının sıklaştırılması	Operatör Analiz Laboratuvarı
4	Ters	Akış yönü	Akışın ters yönde ilerlemesi	1. Yanlış hat konfigürasyonu 2. Check vana bulunmaması	1. Reaktöre kontaminant giriş riski 2. Reaktör basınç profilinin bozulması		1. Check vana montajı 2. Akış yönü sensörü	Operatör Bakım Sorumlusu
5	Yüksek	Sıcaklık	Beklenenden yüksek sıcaklıkta hammadde beslemesi yapılması	1. Fırında aşırı ısıtma 2. Sıcaklık kontrol vana arızası 3. Sıcaklık ölçüm elementinin arızası	1. Katalizörde deaktivasyon 2. Reaktör içerisinde sıcaklık profilinin bozulması	1. Yüksek sıcaklık alarmı 2. Fırın çıkış kontrolü	1. Reaktör girişinde fırından bağımsız ikinci sıcaklık sensörü 2. Belli bir sıcaklık limitinde otomatik reaktör bypass sistemi	Operatör

Çizelge 4.3. HAZOP tablosu (Düğüm-2: Reaktör Girişi)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Yüksek	Sıcaklık (Reaktör giriş sıcaklığı)	Yüksek Sıcaklık (Reaktör giriş sıcaklığının beklenenden yüksek olması)	1. Fırın kontrol döngüsünde (PID) arıza, aşırı ısıtma 2.Sıcaklık kontrol vanasının pozisyon arızası 3. Sıcaklık ölçüm elementinin arızalanması sebepli yanlış sıcaklık değeri okuma	1. Reaktör girişinde tasarım limitinin üzerinde besleme yapılması sonucu katalizör yatağında hot-spot oluşumu ve katalizörde deaktivasyon 2. Reaktör yataklarında sıcaklık dağılımının bozulması, reaksiyon hızlarının kontrol dışı artması ve istenmeyen yan reaksiyonların oluşması (kok oluşumu) 3. Yüksek sıcaklığa bağlı olarak ekipman hasarları	1. Reaktör girişinde sıcaklık ölçüm elementi bulunması ve yüksek sıcaklık alarmının eklenmesi 2. Fırın çıkış sıcaklığı için kontrol sistemi	1. Reaktör giriş sıcaklığı için, mevcut kontrol sisteminden bağımsız çalışan emniyet amaçlı yüksek sıcaklık interlock'u (SIS tabanlı) tasarlanması ve belirli bir sıcaklık değerinde fırın yakıtının otomatik kesilmesi 2. İkinci bir sıcaklık ölçüm elementi ile sıcaklığın sürekli doğrulanması	Operatör Bakım/Enstümantasyon Sorumlusu
2	Düşük	Sıcaklık (Reaktör giriş sıcaklığı)	Düşük Sıcaklık (Reaktör giriş sıcaklığının beklenenden yüksek olması)	1. Fırın sönmesi, yakıt kesintisi 2.Fırın yakıt besleme hatlarında tıkanma 3. Sıcaklık kontrol vanasının gereğinden fazla ya da az açılması sonucu istenilen sıcaklığın tutulamaması	1. Reaktörde düşük sıcaklıkta besleme yapılması ile dönüşümün azalması 2. Ürün spesifikasyonunun bozulması	1. Reaktör girişinde sıcaklık ölçüm elementi bulunması ve düşük sıcaklık alarmının eklenmesi 2. Fırına alev dedektörleri eklenmesi, alev kaybında yakıt kesilmesi ve fırının sönmesi	1. Reaktör giriş sıcaklığı için, mevcut kontrol sisteminden bağımsız çalışan emniyet amaçlı yüksek sıcaklık interlock'u (SIS tabanlı) tasarlanması ve belirli bir sıcaklık değerinin altına düştüğünde besleme akımının otomatik kesilmesi 2. Fırın yakıt besleme hatlarının temizleme periyotlarının sıklaştırılması	Operatör Bakım

Çizelge 4.3. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-2: Reaktör Girişi)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
3	Dalgalanma	Akış dağılımı	Reaktör girişinde akışın dalgalanması	1.Devridaim hidrojen kompresöründe veya besleme pompasında mekanik dalgalanma (surge)	1. Reaktör giriş akışının dalgalanması, yatak içerisinde zamana bağlı değişen temas süresi (residence time) oluşturarak reaksiyonun kararlılığını bozar; bu durum hem dönüşüm hem selektivite üzerinde olumsuz etki yaratır. 2. Akışın periyodik artış/azalış göstermesi, lokal sıcaklık dalgalanmalarına yol açarak hot-spot ve cold-spot oluşum riskini artırır; bu da uzun vadede katalizör deaktivasyon profilinin üniform olmamasına neden olabilir.	1. Akış ölçer ve akış kontrol vanası ile temel bir akış kontrolü sağlanması 2. Kompresör ve pompa performans eğrilerinin yakından izlenmesi	1. Akış kontrol döngüsü 2. Kompresör veya pompalarda surge mantığının tanımlanması ve otomasyon sistemine entegre edilmesi 3. Kompresör ya da pompa çıkışına darbe sönümleyici (pulsation dampener) koyulması	Operatör Bakım
4	Düzensiz	Akış dağılımı (Reaktör yatak girişindeki akış dağılım profili)	Reaktör girişinde akışın yatak yüzeyi boyunca eşit dağılmaması	1.Reaktör girişinde bulunan distribütör sisteminde tasarım veya meaknik hasar kaynaklı dengesiz dağılım 2. Yatak girişinde kısmı tıkanıklar 3. Yanlış katalizör dolumu	1. Yatak içinde bazı bölgelerin yüksek akış, bazı bölgelerin ise düşük akış ile beslenmesi; bu durum dönüşümün yatak boyunca homojenolmamasına neden olur. 2. Düşük akış alanlarında ağır bileşen ve koku birikimi artarak, katalizörün lokal deaktivasyonu hızlanır; buna karşılık yüksek akış alanlarında katalizör kapasitesi yeterince kullanılmaz. 3. Basınç ve sıcaklık profilinde sapmalar meydana gelir.	1. Reaktör giriş ve çıkış ΔP ve sıcaklık profillerinin trend olarak izlenmesi. 2. Reaktör yükleme şemalarının oluşturulması, yükleme prosedürlerinin belirlenmesi ve kontrol edilmesi	1. Reaktör distribütör sisteminin periyodik olarak gözden geçirilmesi ve gerekiyorsa revizyon yapılması 2. Katalizör yükleme prosedürünün standartlaştırılması, operatörler için spesifik eğitimlerin verilmesi.	Operatör Bakım

Çizelge 4.3. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-2: Reaktör Girişi)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
5	Ani Artış	Bileşim (Reaktör girişindeki ağır fraksiyon / S içeriği)	Reaktör girişinde kısa süreli fakat yüksek genlikli bileşim dalgalanması	1. Besleme tankı değişimleri 2. Karıştırma operasyonlarında ani oran değişimleri 3. Geciken analizler sebepli hammadde içeriğindeki değişimler	1. Reaktör girişinde ani ağır bileşen / sülfür yükü artışı, katalizör yatak üst bölgesinde yoğun yüklenmeye ve lokal deaktivasyon artışına yol açar. 2. Ürün sülfür spesifikasyonunun kısa süreli de olsa aşılması söz konusu olabilir; bu durum hem ürün kalitesi hem çevresel yükümlülükler açısından kritik bir risk doğurur.	1. Online kükürt/bileşim analizörü 2. Laboratuvar analizleri ile periyodik takip	1. Besleme tank değişimlerinin daha yavaş yapılması, bileşimde ani değişikliklerin sınırlandırılması 2. Online analizör sonuçlarının doğrudan alarm ve interlock mantığı ile bağlanması (örneğin kükürt değeri kritik bir seviyenin üzerine çıktığında besleme miktarının azaltılması veya alternatif bir besleme kaynağına geçilmesi	Operatör Laboratuvar Sorumlusu Tedarik

Çizelge 4.4. HAZOP tablosu (Düğüm-3: Reaktör Çıkışı)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Fazla	Basınç farkı (Reaktör giriş ve çıkışı arasındakş basınç farkı, ΔP)	ΔP'nin beklenenden fazla olması	1. Katalizör yatağında kok birikimi veya ağır metal çökmesi sonucu gözeneklerin tıkanması 2. Katalizgr taneciklerinin kırılması 3. Dağıtım veya toplama elemanlarında (distribütör/kollektör) kısmi tıkanma	1. Reaktör üzerindeki toplam basınç kaybı arttığı için, aynı debiyi sağlamak için daha yüksek pompa/kompresör çalışma basıncı gerektirir, bu durum ekipman enerji tüketimi arttırır. 2. Yatak içi akış dağılımı bozulur; bazı bölgelerde by-pass, bazı bölgelerde aşırı yüklenme oluşabilir; bu durum lokal sıcaklık farkları ve düzensiz deaktivasyon ile sonuçlanır. 3. Basınç artışı belirli bir sınırı aşarsa, emniyet sistemlerinin (PSV vb.) devreye girme riski doğar ve prosesin güvenli çalışması tehlikeye girebilir.	1. Reaktör giriş ve çıkışında basınç transmitteri ve ΔP hesaplaması; yüksek ΔP alarmı	1. Kritik bir ΔP eşiği tanımlanarak, bu değerin aşılması halinde otomatik rejenerasyon, geri yıkama senaryosunun devreye alınması. 2. Reaktör yükleme prosedürlerinin, katalizör taneciklerinin kırılması ve kanal oluşmunu en aza indirecek şekilde yeniden gözden geçirilmesi.	Operatör Bakım
2	Az	Basınç farkı (ΔP)	ΔP'nin beklenenden düşük olması	1. Katalizör yatağı içinde kanallanma (channeling) oluşması 2. Reaktör yatağında kısmi boşluklar veya çökme düzgün olmayan yatak yüzeyi	1. Aktif katalizör yüzeyinin tamamı etkin kullanılamaz; bazı bölgeler yüksek debiyle, bazı bölgeler düşük veya hiç akışla beslenir; bu da dönüşüm profilini olumsuz etkiler 2. Ürün spesifikayonunun bozulması 3. Uzun vadede reaktör yatağında bazı bölgelerinde hızlı deaktivasyon	1. ΔP trend takibi ve düşük ΔP alarmı 2. Ürün kalitesinin laboratuvar ve/veya online analizörlerle takibi	1. ΔP'nin beklenen aralığın altına düşmesi durumunda, kanallanma şüphesi için detaylı reaktör incelenmesi için prosedür 2. Katalizör yükleme sırasında seviye ölçüm ve görsel kontrol prosedürlerinin standartlaştırılması, operatör eğitimlerinin artırılması	

Çizelge 4.4. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-3: Reaktör Çıkışı)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
3	Fazla	Bileşim (Ürün spesifikasyonu)	Yetersiz dönüşüm	1. Katalizör aktivitesinin zamanla azalması 2. Besleme bileşiminde ağırlaşma: Daha yüksek kükürt içerikli veya ağır fraksiyonlu beslemenin üniteye verilmesi 3. Reaktör çalışma koşullarında hedef değerlerden sapma; sıcaklık veya temas süresinin yetersiz kalması.	1. Ürün hattında kükürt spesifikasyonunun aşılması, çevresel ve yasal gerekliliklerin karşılanamaması 2. Yakıt/enerji tüketimi artar	1. Online GC veya kükürt analizörü ile ürün bileşim takibi 2. Periyodik laboratuvar analizleri	1. Ürün spesifikasyon dışına çıkılması veya belirlenen trendin dışında bozulma gözlendiğinde, otomatik sıcaklık/LHSV ayarlaması ile dönüşümün tekrar hedef aralığa çekilmesi 2. Besleme kalitesindeki değişimlerin daha iyi yönetilebilmesi için, doğrudan besleme yapan ünitelerde belirli bir besleme standardının oluşturulması	Operatör Bakım
4	Yok	Akış	Ürün akışının çok düşük olması veya tamamen kaybolması	1. Ürün hattında tıkanma 2. Çıkış tarafında vana kapanması, yanlış hat operasyonu	1. Reaktör çıkışında akışın kısıtlanması veya durması, sıcaklık kontrolünün zorlaşmasına ve reaktörün istenmeyen şekilde ısınmasına neden olabilir 2. Basınç artışına bağlı olarak ekipman ve hatlarda basınç artar; emniyet vanalarının açılması ve flare yükünün artması söz konusu olabilir. 3. Duruşa sebep olabilir, üretim kaybı ve operasyonel maliyet artışı	1. Kritik ürün hatlarında diferansiyel basınç izleme ile tıkanmanın erken tespit edilmesi 2. Ürün hattındaki izolasyon vanalarının pozisyon geri bildirimli ve DCS üzerinden izlenebilir olması	Operasyon Bakım	

Çizelge 4.4. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-3: Reaktör Çıkışı)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
5	Yüksek	Sıcaklık	Ürün sıcaklığının beklenenden yüksek olması	1. Reaktör içinde egzotermik reaksiyonların beklenenden daha yoğun gerçekleşmesi 2. Giriş sıcaklığının yüksek olması ya da H_2/besleme oranının değişmesi 3. Reaktör içi akış dağılımının bozulması, lokal olarak sıcaklık artışlarının gözlemlenmesi	1. Ürün hattındaki ekipmanların tasarım sıcaklık sınırlarına yaklaşılması veya aşılması; malzeme dayanımı açısından risk artışı 2. Katalizör yatağının özellikle alt kısımlarında ekstra sıcaklık, bu durum erken deaktivasyona sebep olur 3. Ürün özelliklerinde (viskozite, buhar basıncı vb.) beklenmeyen sapmalar 4. Ürün tankına yüksek sıcaklıkta ürün gönderilmesi sebepli tankta mekanik hasar oluşması (seal sistemi vb.)	1. Reaktör çıkış sıcaklık transmitteri ve yüksek sıcaklık alarmı	1. Reaktör çıkış sıcaklığı belirli bir değerin üzerine çıktığında, giriş sıcaklığının kademeli düşürülmesi için kontrol stratejilerinin oluşturulması. 2. Ürünün doğrudan gönderildiği üniteler ya da tanklar için, yüksek sıcaklık senaryolarını da içerecek şekilde malzeme dayanımının ve izolasyon tasarımının gözden geçirilmesi.	Operasyon Bakım Tasarım

Çizelge 4.5. HAZOP tablosu (Düğüm-4: H_2S Ayırma Bölümü)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Az	H_2S giderim verimi	H_2S'in beklenenden daha az giderilmesi (Reaktöre daha yüksek H_2S içerikli ürünün gitmesi)	1. Absorberde kullanılan kimyasalın (amin, solvent vb.) konsantrasyonunun düşmesi veya kimyasalın ömrünü doldurması 2. Absorber iç dolgusunda (packing, tray) tıkanma, kanallanma veya mekanik hasar 3. Absorber giriş-çıkış sıcaklık veya basınç koşullarının tasarım dışına çıkması (örneğin, düşük temas süresi, yetersiz basınç farkı). 4. Devridaim pompalarının yetersiz akışı veya kısmi arıza durumu.	1. Reaktöre beklenenden daha yüksek H_2S içeriği ile besleme yapılması, katalizör yüzeyinde hızlı sülfür zehirlenmesine yol açar 2. Ürün spesifikasyonunun bozulması	1. Absorber giriş ve çıkış noktalarında H_2S analizörleri 2. Absorber işletme parametreleri için trend takibi ve operatör gözlemi	1. Reaktöre giden H_2S seviyesi için kritik eşik değer (setpoint) belirlenmesi ve bu değerin aşılması durumunda otomatik olarak yük düşürme, bypass veya güvenli duruş senaryosunun devreye girmesi 2. Absorber kimyasalı için konsantrasyon ve kalite takibinin sıklaştırılması; kimyasal değişim veya tazeleme kriterlerinin netleştirilmesi 3. H_2S analizör sonuçlarının sadece izleme amaçlı değil, otomasyon ve interlock mantığına da entegre edilmesi (örneğin H_2S içeriği bellir bir eşik değerinin üzerine çıktığında reaktör bypass edilmesi vb.)	Operatör Bakım
2	Fazla	H_2S yükü	Absorbere tasarımın üzerinde H_2S yükü gelmesi	1. Gelen besleme akımında ani H_2S artışı 2. Ham petrol kaynaklı daha yüksek kükürt içeriği	1. Absorber tasarım yükünün üzerine çıkan H_2S miktarı, H_2S tutma kapasitesini zorlar daha yüksek H_2S reaktöre taşınır 2. Katalizörün kükürt ile aşırı yüklenmesi, kısa sürede aktivite kaybı 3. H_2S içeriği yüksek reaktör çıkış ürünleri hem çevresel hem de yasal uyum açısından riskler oluşturur	1. Besleme kalitesinin preiyodik analizi 2. H_2S analizörleri ve alarmlar	1. Besleme kalite standartlarının netleştirilmesi, H_2S yükü için net limitler ve aksiyon planlarının yapılması 2. Belirli bir H_2S yükünün aşılması durumunda kapasite azaltımı (debi düşürme) veya alternatif besleme senaryosu oluşturulabilir 3. Gerekirse absorpsiyon kapasitesini artıracak ek kolon / paralel hat veya solvent/sirkülasyon debisi artırımı gibi proses revizyonlarının yatırım bazında değerlendirilmesi	Operatör Bakım Tedarik

Çizelge 4.5. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-4: H_2S Ayırma Bölümü)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
3	Farklı	Akışkanın bulunduğu yer	H_2S sızıntısı/kaçağı	1. Flanş, conta, fitting veya nozul bağlantılarında sızdırmazlık kaybı 2. Vibrasyon kaynaklı bağlantı gevşemeleri 3. Bakım sonrası hatalı montaj	1. Zehirlenme, maruziyet riski 2. Çevreye H_2S yayılımı 3. Belirli alanlarda acil durum yaşanması, üretim durması	1. Alan H_2S dedektörleri 2. Personel kişisel koruyucu donanımların temin edilmesi	1. Periyodik kaçak testi, özellikle yüksek H_2S bölgelerinde yüksek sızdırmazlık sağlayacak malzeme kullanımı ya da çift conta kullanımı 2. Kritik bağlantı noktalarında tork kontrol prosedürü 3. H_2S alarm seviyeleri için otomatik alan tahliye prosedürü	Operatör Bakım İSG
4	Yok	Absorber devresi akışı (solvent / amin dolaşımı)	Absorber dolaşım akışının çok düşük olması veya tamamen kaybı	1. Sirkülasyon pompası arızası (mekanik, elektriksel) 2. Hat/filtre tıkanması 3. Seviye kontrol döngülerinde hata, tankta yetersiz solvent/amin bulundurulması	1. H_2S'nin efektif olarak tutulamaması; reaktöre yüksek H_2S içeren besleme gitmesi 2. Absorber içindeki kütle transfer alanının kullanılamaması, kolonun devre dışı kalması; bu da katalizör deaktivasyon hızında artışa yol açar 3. Kısa süre içinde ürün kalitesinin bozulması ve prosesin güvenli çalışmasının zorlaşması	1. Dolaşım hattında debi ölçümü ve düşük debi alarmı 2. Pompa durumunun (çalışıyor/durmuş) operatör ekranlarından izlenmesi	1. Dolaşım pompası için standby pompa uygulamasının hayata geçirilmesi ve otomatik devreye alma senaryosunun oluşturulması 2. Düşük dolaşım debisi durumunda reaktöre giden akışın azaltılmasını veya durdurulmasını sağlayacak interlock oluşturulması 3. Solvent/amin seviyesi ve kalitesini izleyen seviye ve yoğunluk ölçerlerin eklenmesi	Operatör Bakım
5	Düzensiz	H_2S çıkış konsantrasyonu	Çıkış H_2S değerinde kararsızlık / dalgalanma	1. Dolaşım debisi, sıcaklık veya basınçta kısa süreli dalgalanmalar 2. Analizör ölçüm hataları	1. Reaktöre giden H_2S yükü öngörülemez hale gelir 2. Katalizör yatağı, zaman zaman aşırı H_2S yüküne maruz kalır, bu durum lokal deaktivasyon profilleriyle sonuçlanabilir 3. Ürün spesifikasyonunun bozulması	1. H_2S analizörleri ve trend takibi	1. H_2S analizörlerinde örnekleme süresi, filtreleme ve gecikme ayarlarının gözden geçirilmesi, gerekiyorsa daha hızlı cevap veren analiz teknolojilerine geçilmesi 2. Çıkış H_2S dalgalanmasına sebep olan besleme kaynaklı veya proses içi faktörlerin (debide ani değişim, sıcaklık salınımı vb.) belirlenmesi ve kontrol stratejilerinin revize edilmesi	Operatör Enstrümantasyon

Çizelge 4.6. HAZOP tablosu (Düğüm-5: Devridaim Hidrojen Kompresörü)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Somuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Yok	H_2 Akışı (Devridaim hidrojen debisi)	Reaktöre hiç hidrojen gitmemesi (H_2 akışının tamamen kaybı)	1. Kompresörün elektriksel veya mekanik arıza nedeniyle tamamen devre dışı kalması (motor yanması, yatak arızası, mil kırılması vb.) 2. Kompresör giriş veya çıkışındaki ana vanaların kapalı olması, yanlış hat operasyonu 3. Kompresör koruma sistemlerinin (yüksek titreşim, yüksek sıcaklık vb.) devreye girmesi sonucu durması	1. Reaktöre hidrojen gitmemesi, H_2/besleme oranının aniden sıfıra yaklaşması, hidrodesülfürizasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarının durması, dönüşüm dramatik şekilde düşer 2. H_2 eksikliği nedeniyle istenmeyen yan reaksiyonlar, özellikle kok oluşumu hızlanır ve katalizör yüzeyi kısa sürede karbonla örtülerek geri dönüşsüz deaktivasyon eğilimine girer	1. Kompresör durum sinyali (çalışıyor/durdu) ve basınç göstergeleri DCS üzerinden izlenebilmektedir 2. Reaktör girişindeki H_2 basıncı ve/veya H_2/Besleme oranı için temel kontrol döngüleri ve alarmlar bulunur	1. Devridaim kompresörünün trip olması durumunda, otomatik yük düşürme veya güvenli duruş (safe shutdown) senaryosunun tanımlanması (örneğin, feed'in kontrollü azaltılması veya kesilmesi) 2. H_2 akışının belirli bir alt limitin altına düşmesi hâlinde reaktör beslemesinin otomatik olarak kademeli azaltılmasını ya da H_2 kesilmesi durumunda tamamen besleme akışının kesilmesini sağlayan bir interlock kurgulanması 3. Kompresör için kritik yedek parça, yağlama ve soğutma sistemlerinin güvenilirliğini artıracak önleyici bakım planlarının gözden geçirilmesi	Operatör Bakım
2	Az	H_2 Akışı (Devridaim hidrojen debisi)	Reaktöre giden hidrojen debisinin normalden düşük olması	1. Kompresör veriminde düşüş (iç kaçak, aşınma, kanat hasarı) 2. Giriş veya çıkış haftında kısmi tıkanma, filtre kirlenmesi 3. H_2 debi kontrol valfi yanlış pozisyon, PID ayar hatası	1. H_2/Besleme oranının düşmesi; bu durum hidrojen kısmi basıncını düşürerek HDS reaksiyon hızını azaltır, dönüşüm düşer 2. H_2 eksikliğine bağlı olarak besleme içerisinde bulunan ağır bileşenler ve S türleri daha zor giderilir; katalizör yüzeyinde kok ve ağır kalıntı oluşumu artarak deaktivasyon hızlanır 3. Ürün spesifikasyonu bozulur	1. H_2 debi ölçümü ve düşük akış alarmı	1. H_2 debisi için kritik minimum değer belirlenmesi ve bu değerin altına düşüldüğünde otomatik olarak besleme akımının düşmesi aksiyonunu alacak interlock tasarlanması 2. Kompresör performansının periyodik olarak izlenmesi	Operatör Bakım

Çizelge 4.6. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-5: Devridaim Hidrojen Kompresörü)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
3	Fazla	H_2 Akışı / Basınç	Reaktöre normalden daha yüksek H_2 debisi veya basınçla besleme	1. Debi veya basınç kontrol döngüsünde PID kontrolünde hatalar, aşırı açılan kontrol vanası 2. Yanlış operatör müdahalesi	1. Aşırı H_2 debisi, enerji tüketimini gereksiz yere artırır 2. Basınç limitlerinin üzerine çıkılması durumunda reaktör ve hat malzemelerinde mekanik gerilme artar; PSV açma riski oluşur	1. H_2 basıncı için yüksek basınç alarmı 2. Kompresör basınç ve debi kontrol döngüleri	1. H_2 debisi ve basıncı için optimum işletme aralığının tanımlanması ve bu aralık dışına çıkıldığında operatöre hem alarm hem de yönlendirici mesaj verilmesi 2. Kompresör hız kontrolü ve debi kontrol döngüsünün birlikte ele alınarak "anti-surge" yaklaşımıyla yeniden bir kontrol sistemi tasarlanması 3. Gereksiz H_2 tüketimini minimize etmeye yönelik proses optimizasyon çalışmaları	Operatör Proses Optimizasyon
4	Farklı	Gaz Bileşimi / Saflıyet (H_2 saflığı)	Recycle hattında H_2 dışında istenmeyen bileşenlerin bulunması	1. Kompresör yağlama sisteminden taşınan kirleticiler 2. Beslemeden gelen inert veya kirletici gazların bulunması	1. Katalizör yüzeyinde yağ veya ağır bileşen birikimi, aktif merkezlerin bloke olması; bu durum geri dönüşsüz zehirlenme mekanizmasını kuvvetlendirir 2. H_2 kısmi basıncının düşmesi 3. Kompresör ve hatlarda ilave kirlilik, ısı transfer yüzeylerinde kirlenme (fouling) ve bakım maliyetlerinde artış	1. Kompresör çıkışına konmuş separasyon ekipmanları (knock-out drum, filter vb.) 2. Döner ekipman periyodik yağ kontrolü ve bakım prosedürleri	1. H_2 saflığını izlemek üzere online gaz analizörü (örneğin H_2, inert ve hidrokarbon içeriği) kurulması ve kritik saflık altına düşüldüğünde alarm üretilmesi 2. Yağ ayırma sistemlerinin tasarımının ve bakım periyodunun gözden geçirilmesi, gerekli ise kapasite veya teknolojik yenileme yapılması	Bakım Entrümantasyon Operatör

Çizelge 4.6. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-5: Devridaim Hidrojen Kompresörü)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
5	Yüksek	Titreşim / Kompresör Mekanik Durumu	Kompresörde yüksek titreşim düzeyi	1. Mil hizasızlığı, balans problemi veya yatak hasarı 2. Kaide veya ankraj gevşekliği 3. Gaz kompozisyonu veya basınç/akış koşullarında kompresör karakteristiğine uygun olmayan değişimler (surge'a yakın çalışma)	1. Yüksek titreşim, kompresörde ani veya kademeli mekanik arızalara yol açarak planlanmamış duruş riski 2. Titreşim kaynaklı boru hattı ve bağlantı noktalarında çatlak, gevşeme veya kaçak oluşma riski 3. Kompresörün sık sık trip etmesi, H_2 akışının kararsız hale gelmesine ve reaktör işletme koşullarının dalgalanmasına neden olur; bu da hem katalizör deaktivasyon modellemesi hem ürün kalitesi üzerinde olumsuz etki	1. Titreşim sensörleri ve yüksek titreşim alarm/trip fonksiyonları 2. Periyodik bakım ve temel/kaide kontrolleri	1. Titreşim izleme sisteminin (vibration monitoring) trend bazlı analizlerle desteklenmesi ve erken uyarı limitlerinin belirlenmesi 2. Kompresör için öngörücü bakım yaklaşımının benimsenmesi 3. Titreşim kaynaklı boru hattı sorunlarını önlemek için suport/askı sistemlerinin tasarımının yeniden gözden geçirilmesi	Bakım Operatör

Çizelge 4.7. HAZOP tablosu (Düğüm-6: Fırın)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Yok	Yanma	Alev yok (Fırında yanma gerçekleşmemesi)	1. Fırın yakıt besleme hatlarında yakıtın kesilmesi (yakıt hattı vanasının kapatması, yakıt basıncı düşmesi) 2. Ateşleme sisteminde arıza (ateşleme kablosu kopması, kontrol röle/lojik hatası) 3. Yanma havası fanında arıza veya hava beslemesinde ciddi azalma; yanma için gerekli hava-yakıt oranının sağlanamaması 4. Alev dedektörünün yanlış alev algısı nedeniyle güvenlik sistemi tarafından yakıtın kesilmesi	1. Fırından ısı girdisi kesildiği için, reaktör giriş sıcaklığı hızla hedef değerin altına düşer; HDS reaksiyon hızı azalır, dönüşüm ve ürün kalitesi düşer 2. Reaktörde düşük sıcaklıkla çalışma, ağır bileşenlerin yeterince dönüştürülememesi ve potansiyel kok oluşumu artışı ile sonuçlanabilir 3. Fırının sık sık devreye girip çıkması, ekipman ve refrakter yapı üzerinde termal yorulma etkisi yaratır; uzun vadede mekanik ve yapısal hasar riski artar	1. Alev dedektörü ve alev algılanamaması durumunda yakıtı otomatik kesen güvenlik fonksiyonu 2. Düşük fırın çıkış sıcaklığı alarmı 3. Fırın yakıt hattında basınç ve debi ölçümü, temel kontrol döngüleri	1. Alev kaybı durumunda reaktör beslemesini kademeli olarak azaltan ve reaktör sıcaklığını kontrollü bir şekilde güvenli seviyeye çeken otomatik güvenli duruş senaryosu tanımlanmalıdır 2. Alev dedektörlerinde yanlış pozitif/negatif algılamaları azaltmak için, sensör seçimleri ve yerleşimleri gözden geçirilmeli; gerekiyorsa redundant (çift) dedektör kullanımına gidilmelidir 3. Yanma havası ve yakıt sistemleri için periyodik bakım planı ve test prosedürleri yazılı hale getirilerek, her duruşta doğrulama yapılmalıdır	Operatör Bakım Enstrümantasyon

Çizelge 4.7. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-6: Fırın)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
2	Düşük	Fırın çıkış sıcaklığı (Reaktör giriş sıcaklığı)	Fırın çıkış sıcaklığının tasarım/hedef değerin altında olması	1. Yanma verimliliğini azaltan yakıt/hava oranı bozukluğu (çok fazla hava, yetersiz yakıt vb.) 2. Burner nozullarında tıkanma, kirlenme veya dengesiz alev dağılımı 3. Fırın yükünün (duty) artırılmasına rağmen yakıt kapasitesinin veya yanma odası tasarımının yetersiz kalması 3. Sıcaklık kontrol döngüsünde yetersiz PID tuning, kontrol vanasının geç veya eksik tepki vermesi	1. Reaktör giriş sıcaklığının düşmesi ile reaksiyon hızları azalır, HDS dönüşümü düşer ve ürün sülfür spesifikasyonunun karşılanması zorlaşır. 2. Düşük sıcaklıkta çalışma, özellikle ağır fraksiyonlu beslemelerde yetersiz dönüşüme ve potansiyel kok oluşumuna zemin hazırlayarak katalizör deaktivasyonunu dolaylı olarak etkileyebilir 3. Üretim kapasitesinde düşüş	1. Fırın çıkış sıcaklık transmitteri ve düşük sıcaklık alarmı 2. Yakıt kontrol vanası ve temel PID kontrolü	1. Fırın yükü ve reaktör giriş sıcaklığı arasında ileri beslemeli (feedforward) veya cascad kontrol stratejileri uygulanarak sıcaklık sapmaları minimize edilmelidir 2. Burnerlar için düzenli bakım ve temizlik prosedürleri tanımlanmalı, yanma verimliliği (O_2, CO ölçümleriyle) periyodik olarak doğrulanmalıdır. 3. Fırın kapasitesinin proses gereksinimlerini karşılamakta yetersiz kaldığı durumlarda, proses revizyonu (ek burner, fırın modifikasyonu veya yeni yatırım) değerlendirilmelidir.	Operatör Bakım

Çizelge 4.7. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-6: Fırın)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
3	Yüksek	Fırın çıkış sıcaklığı (Reaktör giriş sıcaklığı)	Çıkış sıcaklığının tasarım/hedef değerin üzerinde olması	1. Sıcaklık kontrol döngüsünde aşırı agresif PID ayarları 2. Yakıt kontrol vanasının mekanik arızası veya yanlış kalibrasyon nedeniyle gereğinden fazla yakıt girişi. 3. Yanma havası artışı ile birlikte aşırı ısı üretimi, alev boyunun uzaması ve ısı transfer yüzeylerinde yüksek yük. 3. Sıcaklık ölçüm ekipmanında (termokupl, transmitter) hatalı okuma	1. Reaktöre gereğinden yüksek sıcaklıkta besleme yapılması, katalizör üzerinde termal sinterleşme riskini artırır 2. Aşırı sıcaklık, reaktör ve fırın ekipmanında termal gerilme ve malzeme dayanım sınırlarının zorlanmasına yol açar, uzun vadede çatlak, deformasyon ve sızdırmazlık problemleri görülebilir 3. Reaksiyon hızlarının kontrolsüz artışı, yan reaksiyonları (örneğin kok oluşumu) teşvik ederek katalizör deaktivasyonunu hızlandırabilir	1. Yüksek sıcaklık alarmı ve fırın kontrol döngüsü 2. Yakıt kesmeye dönük temel güvenlik interlock'ları	1. Fırın çıkış sıcaklığı için, mevcut PID kontrolüne ek olarak bağımsız çalışan bir yüksek sıcaklık emniyet interlock'u (SIS) tanımlanmalı, kritik bir değer aşıldığında yakıt otomatik ve hızlı şekilde kesilmelidir. 2. Sıcaklık sensörlerinin kalibrasyon periyotları sıklaştırılmalı, kritik sensörler için redundant ölçüm yapılmalıdır	Operatör Bakım

Çizelge 4.7. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-6: Fırın)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
4	Az	Yakıt debisi	Fırına giden yakıt debisinin normalden düşük olması	1. Yakıt hattında basınç düşümü (tank seviyesi, upstream pompa problemi) 2. Yakıt kontrol vanasının tam açılmaması, valf tıkanması veya valf stroğunun limitlenmesi 3. Yanma havası/yakıt oranı kontrolünde dengesizlik, koruma amaçlı otomatik yakıt kısma	1. Fırın yükü düşer, dolayısıyla reaktör giriş sıcaklığı tasarım değerinin altına iner, reaksiyon hızı ve dönüşüm azalır	1. Yakıt debi ve basınç göstergeleri, düşük basınç veya debi alarmları 2. Fırın çıkış sıcaklık kontrolü	1. Yakıt hattı için minimum besleme basıncı ve debisi tanımlanmalı, bu değerlerin altına düşüldüğünde operatöre sadece alarm değil, yönlendirici aksiyon önerisi de verilmelidir 2. Yakıt pompası ve hattı için önleyici bakım ve filtrasyon sistemi optimize edilmelidir 3. Yakıt debisi ve fırın yükü arasında enerji verimliliğini maksimize edecek işletme eğrileri oluşturulmalı ve operatör ekranlarında gösterilmelidir	Operatör Bakım
5	Farklı	Yakıt tipi / Yakıt kalitesi	Tasarlanan yakıt yerine farklı özellikte yakıt kullanılması (farklı alt ısıl değer, farklı kompozisyon)	1. Tesiste yakıt geçişlerinin yapılması (örneğin fuel oil, gaz yakıt veya farklı özellikte fuel oil) 2. Yakıt tedarik kaynağının değiştirilmesi, alt ısıl değer veya viskozite gibi yakıt özelliklerinin değişmesi 3. Yakıt kalite spesifikasyonunun yeterince izlenmemesi	1. Yanma karakteristiği değişir, alev boyu, ısı dağılımı ve ısı transfer profili farklılaşır, fırın içinde hot-spot / cold-spot oluşabilir 2. Bazı durumlarda yanma verimliliği düşer, baca gazı kompozisyonu değişir, çevresel emisyon limitleri açısından risk doğar 3. Reaktör giriş sıcaklığı kontrolü zorlaşır	1. Yakıt analizleri 2. Fırın işletme parametrelerinin operatör deneyimi ile ayarlanması	1. Yakıt tipi değişimlerinde, fırın için yeniden karakterizasyon yapılmalı, yeni yakıtla optimal hava/yakıt oranı, burner ayarları ve maksimum/minimum yük sınırları belirlenmelidir 2. Yakıt kalitesi için minimum gereksinimler (alt ısıl değer, viskozite, kükürt içeriği vb.) prosedür haline getirilmelidir 3. Yakıt değişimi senaryolarında, geçiş sürecinde fırın ve reaktör işletmesini güvenli şekilde yönetecek geçiş prosedürleri yazılmalıdır	Operatör Bakım Tedarik

Çizelge 4.8. HAZOP tablosu (Düğüm-7: Reaktör)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
1	Yok	Akış (Reaktöre toplam giriş)	Reaktöre akış yok (reaktörün boş çalışması)	1. Besleme kesilmesi 2. Blokaj/vananın kapanması 3.Ünite acil duruşu	1. Sıcaklık kontrolü zorlaşır, yatakta lokal sıcaklık sapmaları 2. Dönüşüm kaybı, ürün spesifikasyonunun bozulması 3. Termal gerilme riski	1. Düşük akış alarmı 2. ESD/Interlock mantıkları 3. Operatör prosedürleri	1. Akış yok senaryosunda kontrollü soğutma/ yük düşümü otomasyonu 2. Kritik vana pozisyon geri bildirimi 3. Standby ekipman senaryoları	Operatör Proses Entrümanfasyon
2	Az	H_2/Besleme (veya H_2 debisi)	Hidrojen oranı düşük	1. Recycle kompresör kapasite düşüşü 2. Purge ayarı 3. H_2 kaynağında dalgalanma	1. HDS dönüşümü düşer 2. Kok oluşumu eğilimi artar ve aktivite düşüşü hızlanır 3. Ürün spesifikasyonu bozulur	1. H_2 basınç/debi alarmları 2. Operasyon setpointleri	1. Minimum H_2/Feed limiti + otomatik feed kısıtlama 2. H_2 saflığı izleme ve alarm eşikleri 3. Kompresör performans takibi (trend)	Operasyon Proses Bakım
3	Fazla	Sıcaklık (Yatak girişi)	Reaktör sıcaklığı yüksek	1. Fırın aşırı ısıtma 2. Kontrol loop sapması 3. Dağılım bozulması (hot-spot)	1. Sinterleşme hızlanır ve deaktivasyon artar 2. Hot-spot riski 3. Ekipman dayanım sınırları zorlanır	1. Yüksek T alarmı 2. PID limitleri 3. Çok noktalı sıcaklık izleme	1. Bağımsız yüksek T interlock (SIS) 2. Hot-spot erken uyarı mantığı (ΔT eşikleri) 3. Sıcaklık ramp limitleri	Operasyon Proses Enstrüman
4	Düşük	Sıcaklık (Yatak girişi)	Reaktör sıcaklığı düşük	1. Fırın duty yetersiz 2. Isı kaybı 3. Yanlış setpoint	1. Dönüşüm düşer 2. Ürün spesifikasyonunun bozulması 3. Ağır bileşen birikimiyle uzun vadeli performans kaybı	1. Düşük T alarmı 2. Operatör izleme	1. Düşük T'de otomatik "safe operating window" aksiyonu (LHSV azaltma vb.) 2. Fırın–reaktör kontrol sistmi	Operasyon Proses

Çizelge 4.8. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-7: Reaktör)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
5	Fazla	ΔP (Yatak basınç kaybı)	ΔP yüksek (tıkanma eğilimi)	1. Kok/fouling 2. Yatak kanal tıkanması	1. Akış dağılımı bozulur 2. Basınç artışı 3. Lokal sıcaklık sapmaları	1. ΔP göstergesi/alarmı 2. Bypass hattı	1. Kritik ΔP eşiği ve otomatik yük düşürme/planlı müdahale tetiklemesi 2. ΔP–aktivite korelasyonunun izlenmesi 3. Yatak içi inceleme/temizlik planı	Operasyon Proses Bakım
6	Az	ΔP	ΔP düşük (kanallanma/by-pass şüphesi)	1. Yatak oturması/boşluk 2. Dağıtıcı arızası 3. İç bypass yolu	1. Etkin katalizör hacmi azalır 2. Dönüşüm dalgalanır 3. Model uyumu bozulur (veri sapmaları)	1. ΔP trend izleme 2. Ürün kalite izleme	1. Düşük ΔP için "channeling" inceleme prosedürü 2. Duruşlarda internals kontrolü 3. Yatak yükleme standardizasyonu	Proses Bakım
7	Farklı	Bileşim (S/metal/zehir)	Beslemede beklenenden farklı/zararlı bileşen	1. Tank değişimi 2. Karıştırma hatası	1. Zehirlenme; geri dönüşsüz deaktivasyon bileşeni artar 2. Aktivite hızlı düşer 3. Ürün kalitesi kaybı	1. Online analiz 2. Laboratuvar kontrol	1. Kritik kontaminant eşikleri + otomatik alarm/aksiyon 2. Tank geçiş prosedürü (yumuşak geçiş) 3. Online analizör kalibrasyon planı	Proses Laboratuvar Operasyon
8	Kısmi	Akış dağılımı	Yatakta kısmi kötü dağılım	1.Distributor/collector problemi 2. Kısmi tıkanma	1. Hot-spot / cold-spot 2. Lokal deaktivasyon 3. Ürün dalgalanması	1. Çok noktalı sıcaklık ölçümü 2. ΔP trend	1. Ekipman iç revizyon değerlendirmesi 2. Giriş borulama/dağıtım iyileştirmesi (CFD ile desteklenebilir) 3. Yatak yükleme denetimi	Proses Bakım

Çizelge 4.8. (devam) HAZOP tablosu (Düğüm-7: Reaktör)

No	Kılavuz kelime	Parametre	Sapma	Sebep	Sonuç	Mevcut Önlemler	Önerilen Önlemler	Sorumlu kişi
9	Yüksek	Basınç (Reaktör gövdesi)	Reaktör basıncı yüksek	1. ΔP artışı 2. Kontrol vana sorunu	1. PSV/relief devreye girme riski 2. Güvenlilik ve çevresel yük 3. Ünite duruşu	1. Basınç alarmı 2. PSV sistemleri	1. Basınç kontrol loop doğrulama 2. Yüksek-P senaryosu için otomatik yük azaltma	Operasyon Bakım Enstrüman
10	Ters	Akış yönü	Reaktörde ters akış	1. Yanlış hat operasyonu 2. Check-vana arızası/eksikliği 3. Basınç dengesizliği	1. Kontaminasyon/geri karışma 2. Termal ve hidrodinamik dengesizlik 3. Ekipman hasarı riski	1. Prosedürler 2. Temel izolasyon vanaları	1. Akış yönü doğrulama 2. Check vana 3. Operatör hat manevra kontrol listesi	Operasyon Bakım

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, gerçek bir endüstriyel hidrodesülfürizasyon ünitesinden elde edilen uzun dönemli işletme verileri kullanılarak katalizör deaktivasyonunun zamana bağlı davranışı hem matematiksel modelleme hem de proses güvenliği perspektifinden bütüncül bir yaklaşımla ele alınmıştır. MATLAB ortamında gerçekleştirilen modelleme çalışmalarında, literatürde yaygın olarak kullanılan birinci ve ikinci dereceden deaktivasyon modelleri ile geri dönüşü olmayan zehirlenme ve yapısal bozulma mekanizmalarını temsil edebilen çok parametreli yaklaşımlar değerlendirilmiş; her bir model, gerçek üretim verileri ile karşılaştırılarak uyumları açısından analiz edilmiştir. Çalışma sonuçları, idealize edilmiş deneysel sistemlerden farklı olarak, gerçek üretim ünitelerinde besleme bileşimi değişkenliği, operasyonel dalgalanmalar, ölçüm belirsizlikleri ve kontrol stratejilerinin sınırlamaları nedeniyle yüksek determinasyon katsayılarına (R^2) ulaşmanın her zaman mümkün olmadığını ortaya koymuştur. Bu durum, modelleme sonuçlarının güvenilirliğini azaltan bir eksiklikten ziyade, endüstriyel proseslerin karmaşıklığını ve değişken doğasını yansıtan önemli bir bulgu olarak değerlendirilmiştir. İncelenen modeller arasında, farklı deaktivasyon mekanizmalarını ayrıştırabilen ikili (dual) yapılı modellerin, katalizör aktivitesindeki kademeli ve geri dönüşsüz düşüşü daha gerçekçi biçimde temsil ettiği ve proses davranışını diğer modellere kıyasla daha tutarlı şekilde açıkladığı belirlenmiştir.

Modelleme çalışmalarını tamamlayıcı nitelikte yürütülen HAZOP analizi ile, reaktör besleme hattından fırına kadar uzanan tüm kritik düğümler sistematik olarak incelenmiş; yalnızca emniyet ve çevresel riskler değil, aynı zamanda katalizör performansını ve uzun dönemli işletme kararlılığını etkileyen proses sapmaları da değerlendirilmiştir. HAZOP bulguları, katalizör deaktivasyonuna yol açan birçok mekanizmanın, aynı zamanda proses güvenliği ve işletilebilirlik açısından da kritik riskler barındırdığını göstermiştir. Bu bağlamda, besleme bileşiminin daha sıkı kontrol edilmesi, sıcaklık ve akış kararlılığının artırılması, hidrojen saflığı ve devridaim oranlarının güvenli sınırlar içinde tutulması ve H_2S yükünün kritik eşik değerler üzerinden yönetilmesi gibi öneriler geliştirilmiştir. Ayrıca, gelişmiş online analiz sistemlerinin kurulması, erken uyarı ve interlock yapılarının güçlendirilmesi ve model tabanlı karar destek yaklaşımlarının devreye alınması hem katalizör ömrünün uzatılması hem de proses güvenliğinin artırılması açısından uygulanabilir ve rasyonel iyileştirme alanları olarak öne çıkmaktadır.

Sonuç olarak bu tez, katalizör deaktivasyonunun yalnızca matematiksel bir problem olarak değil, gerçek bir endüstriyel prosesin dinamik, güvenlik ve işletilebilirlik boyutlarıyla birlikte ele alınması gerektiğini ortaya koymaktadır. MATLAB tabanlı deaktivasyon modellemesi ile HAZOP analizinin aynı çerçevede değerlendirilmesi, literatürde sınırlı sayıda çalışmada ele alınan disiplinler arası bir yaklaşım sunmakta ve endüstriyel uygulamalar için doğrudan kullanılabilir bir metodoloji önermektedir. Bu yönüyle çalışma hem akademik literatüre katkı sağlamakta hem de rafineri ölçeğinde proses optimizasyonu ve güvenli işletme stratejilerinin geliştirilmesine yönelik somut bir referans niteliği taşımaktadır.

KAYNAKLAR

1. Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (1st Edition). Florida: CRC Press, 6-29.

2. Ancheyta, J. (2017). *Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining* (1st Edition). New York: John Wiley & Sons, 12-68.

3. Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17–60.

4. Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1-4), 211–263.

5. İnternet: DieselNet. *Fuels: EU: Automotive diesel fuel.* URL: https://dieselnet.com/standards/eu/fuel_automotive.php, Son Erişim Tarihi: 20.11.2025.

6. Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1–4), 211–263.

7. Ma, X. ve Song, C. (1999). Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over solid adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10), 4146–4152.

8. Rana, M.S., Sámano, V., Ancheyta, J. ve Diaz, J.A.I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216–1231.

9. Topsøe, H., Clausen, B.S. ve Massoth, F.E. (1996). *Hydrotreating catalysis: Science and technology* (1st Edition). New York: Springer, 19-78.

10. Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Yang, W. ve Hussain, M. (2020). Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 64(1), 1–86.

11. Gates, B.C., Katzer, J.R. ve Schuit, G.C.A. (1979). *Chemistry of catalytic processes* (1st Edition). Ohio: McGraw-Hill, 7-48.

12. Maity, S. K. (2001). Evolution of structure and reactivity of Co–Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst: A review. *Catalysis Today*, 68(1–3), 165–175.

13. Chianelli, R. R., Siadati, M. H., De la Rosa, M. P., Berhault, G., Wilcoxon, J. P. ve Bearden, R. (2006). Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalysts. *Catalysis Reviews*, 48(1), 1–41.

14. Butt, J. B. ve Petersen, E. E. (1988). *Activation, deactivation, and poisoning of catalysts* (1st Edition). Massachusetts: Academic Press, 19-39.

15. Mouli, K. C., Rana, M. S., Ancheyta, J. ve Ibarra, I. A. (2012). Effect of coke deposition on NiMo/Al_2O_3 hydrotreating catalysts. *Fuel,* 102(2), 239–247.

16. Stanislaus, A. ve Cooper, B. H. (1994). Coke formation and catalyst deactivation during hydrotreating. *Catalysis Today,* 20(1), 283–295.

17. Weckhuysen, B. M., Schoonheydt, R. A., Prins, R. ve Pierloot, K. (1998). Characterization of coke on hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis,* 173(4), 13–26.

18. Dabros, T. M. H., Stummann, M., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J.-D. ve Jensen, A. D. (2019). Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP,* 62(1), 91–99.

19. Song, C. ve Ma, X. (2003). Hydrotreating catalyst deactivation: mechanisms and modeling. *Catalysis Today,* 86(2), 211–263.

20. Massoth, F. E. (1994). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today,* 18(3), 333–349.

21. Kohli, K., Prajapati, R., Maity, S. K., Sau, M. ve Sharma, B. K. (2019). Deactivation of a hydrotreating catalyst during hydroprocessing of synthetic crude by metal bearing compounds. *Fuel,* 243(2), 579–589.

22. Grange, P. (1997). Deactivation of hydrotreating catalysts: a review of the various causes. *Catalysis Today,* 37(3), 223–232.

23. Eijsbouts, S., Mayo, S. W. ve Fujita, K. (2007). Catalyst deactivation in hydrotreating of resid. *Applied Catalysis A,* 322(4), 58–66.

24. Stanislaus, A. ve Cooper, B. H. (1994). Aromatic hydrogenation catalysis: A review. *Catalysis Today,* 20(1), 129–295.

25. Girgis, M. J. ve Gates, B. C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(9), 2021-2058.

26. Massoth, F. E. ve Ueda, W. (1992). Support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today,* 13(2), 325–337.

27. Furimsky, E. (2003). *Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates* (1st Edition). Amsterdam: Elsevier, 25-78.

28. Eijsbouts, S., Mayo, S. W. ve Fujita, K. (2007). Catalyst deactivation in hydrotreating of resid. *Applied Catalysis A: General,* 322(2), 58–66.

29. Ancheyta, J., Rana, M. S. ve Furimsky, E. (2009). *Handbook of hydroprocessing of heavy oils* (1st Edition). Amsterdam: Elsevier, 7-56.

30. Girgis, M. J. ve Gates, B. C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(9), 2021–2058.

31. Gates, B. C. (1992). *Catalytic chemistry*, (1st Edition). New York: Wiley, 6-47.

32. Shafiq, I., Hussain, M., Rashid, R. ve Ahmad, N. (2020). Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 83(1), 1–25.

33. Stanislaus, A. ve Cooper, B. H. (1994). Aromatic hydrogenation catalysis: A review. *Catalysis Today*, 20(1), 129–157.

34. Schmitt, J. (2001). Metals deposition and deactivation of hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A*, 215(2), 103–114.

35. Chen, K., Cao, Y., Zhu, H., Ge, H., Yang, T., Zhou, Z. ve Cheng, Z. (2022). Experimental determination on the deactivation kinetics of residue hydroprocessing in a two-stage fixed bed loaded with HDM and HDS catalysts. *Processes*, 10(9), 1822

36. Bartholomew, C. H. (2020). Catalyst deactivation in hydrotreating of Residua: a review. *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*, 4(1), 2-32.

37. İnternet: Honeywell UOP (Singh, Simerjeet). (2020). *What is sintering in relation to catalyst deactivation and how can it be avoided?* URL: https://www.digitalrefining.com/article/1002524/what-is-sintering-in-relation-to-catalyst-deactivation-and-how-can-it-be-avoided-ptq-q-and-#:~:text=Catalyst%20sintering%20can %20be%20avoided,a%20loss%20of%20surface%20area. Son Erişim Tarihi: 22.11.2025.

38. Méndez-Mateos, D., Barrio, V. L., Requies, J. M. ve Cambra, J. F. (2020).A study of deactivation by H_2S and regeneration of a Ni catalyst supported on Al_2O_3, during methanation of CO_2. *RSC Advances*, 10(1), 16551–16564.

39. Choudhary, V. R. vee Banerjee, S. (1990). Catalyst deactivation in hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 4(2), 19-30.

40. Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. (1984). *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, (1st Edition). New Jersey: Princeton University Press, 12-62.

41. Daage, M. ve Chianelli, R. R. (1994). Structure–reactivity correlations in hydrodesulfurization catalysis: The role of coke formation. *Journal of Catalysis*, 149(2), 414–427.

42. Bartholomew, C. H. ve Farrauto, R. J. (2011). *Fundamentals of ındustrial catalytic processes* (2nd Edition). New Jersey: Wiley, 6-24.

43. Froment, G. F., Bischoff, K. B. ve De Wilde, J. (2011). *Chemical reactor analysis and design* (3rd ed.). New Jersey: Wiley, 78-96.

44. Trimm, D. L. (1997). The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General,* 212(1–2), 153–160.

45. Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering* (3rd ed.). New Jersey: Wiley, 4-29.

46. Butt, J. B. (2000). *Reaction kinetics and reactor design* (1st Edition). Florida: CRC Press, 12-57.

47. Seber, G. A. F. ve Wild, C. J. (2003). *Nonlinear regression* (1st Edition). New Jersey: Wiley, 17-39.

48. Tsoularis, A. Wallace, J. (2002). Analysis of logistic growth models. *Mathematical Biosciences, 179*(1), 21–55.

49. Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M. ve Van't Riet, K. (1990). Modeling of sigmoidal curves. *Applied and Environmental Microbiology,* 56(6), 1875–1881.

50. Motulsky, H. ve Christopoulos, A. (2003). *Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression,* (1st Edition). Oxford: Oxford University Press, 7-36.

51. Muhammad, I., Makwashi, N., Ahmed, T. G., Manos, G. ve Zhao, D. (2023). A Mechanistic model on catalyst deactivation by coke formation in a CSTR reactor. *Processes,* 11(3), 944-951.

52. Argyle, M. D. ve Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts,* 5(1), 145-269.

53. Moghaddama, M., Abbassi, A. ve Ghazanfarian, J. (2022). Microstructure effects on performance and deactivation of hierarchically structured porous catalyst: A pore network model. *Arxiv Preprint,* 4(3), 27-61.

54. Beierlein, D., Häussermann, D., Traa, Y. ve Klemm, E. (2022). Rapid aging as a key to understand deactivation of Ni/Al_2O_3 catalysts applied for the co_2 methanation. *Catalysis Letters,* 152(10), 2908–2919.

55. Center for Chemical Process Safety (2008). *Guidelines for hazard evaluation procedures,* (3rd ed.). New York: American Institute of Chemical Engineers, 4-25

56. Kletz, T. A. (1999*). HAZOP and HAZAN: Identifying and assessing process ındustry hazards* (4th ed.). New York: American Institute of Chemical Engineers, 12-58.

57. Baybutt, P. (2015). A critique of the Hazard and Operability (HAZOP) study. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries,* 33(2), 52-58.

58. Penelas, A. D. J. ve Pires, J. C. M. (2021). HAZOP analysis in terms of safety operations processes for oil production units: A case study. *Applied Sciences,* 11(21), 10210.

59. Sarafraz, P., Varshosaz, K., Orak, N., Jaafarzadeh, N. ve Aghajari, E. (2023). *Safety, health, and environmental risk assessment of the aromatic outlet of Imam Khomeini petrochemical company using HAZOP→LOPA (fuzzy-LOPA) and Bow-tie*, (1st Edition). Lausanne: Frontiers in Public Health, 6-57.

60. De Lima, C. R., Pereira, R. C. ve Filho, E. V. (2017, July 26-28). *HAZOP analysis and safety instrumented systems design in hydroprocessing units.* 14th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO), Madrid, 379–386.

61. Ancheyta, J. (2013). *Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum*, (1st Edition). Florida: CRC Press, 4-36.

EKLER

EK-1. MATLAB Kodları

```
>> %% veri dosyasını okuma
filename = 'C:\Users\ASUS\Desktop\veriler.xlsx';

if ~isfile(filename)
    error('HATA: Dosya bulunamadı -> %s', filename);
end

data = readtable(filename, 'VariableNamingRule','preserve');

%% değişkenleri tanımla
t               = data.("Day");
feed            = data.("Feed");
pressure        = data.("Pressure");
temperature     = data.("Temperature");
S_in            = data.("Sulfur in feed");
S_out           = data.("Sulfur in product in wt");   % wt
S_out0          = S_out(1);
catalyst_volume = data.("Catalys volume");

%% aktivite hesaplama
a = (S_in - S_out) ./ (S_in - S_out0);

if any(a <= 0)
    warning('Bazı aktivite değerleri <= 0 çıktı, log alınan modelde hata
olabilir.');
end

%% 0. Dereceden deaktivasyon/ 1.dereceden deaktivasyon/ 2.dereceden
deaktivasyon
% --- 0. derece ---
p0 = polyfit(t, a, 1);
slope0 = p0(1); intercept0 = p0(2);
k0 = -slope0; a0_0 = intercept0;
a_hat0 = a0_0 - k0*t;

% --- 1. derece ---
p1 = polyfit(t, log(a), 1);
slope1 = p1(1); intercept1 = p1(2);
k1 = -slope1; a0_1 = exp(intercept1);
a_hat1 = a0_1 * exp(-k1*t);

% --- 2. derece ---
p2 = polyfit(t, 1./a, 1);
slope2 = p2(1); intercept2 = p2(2);
k2 = slope2; a0_2 = 1/intercept2;
a_hat2 = 1 ./ (1/a0_2 + k2*t);

%% modellerin değerlendirilmesi
R2 = @(y,yhat) 1 - sum((y - yhat).^2) / sum((y - mean(y)).^2);
R2_0 = R2(a,a_hat0);
R2_1 = R2(a,a_hat1);
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
R2_2 = R2(a,a_hat2);

%% sonuçlar
fprintf('\n=== Deaktivasyon Model Sonuçları ===\n');
fprintf('0. derece: a0 = %.6f, k = %.8e, R² = %.4f\n', a0_0, k0, R2_0);
fprintf('1. derece: a0 = %.6f, k = %.8e, R² = %.4f\n', a0_1, k1, R2_1);
fprintf('2. derece: a0 = %.6f, k = %.8e, R² = %.4f\n', a0_2, k2, R2_2);

%% grafik
figure;

subplot(3,1,1)
plot(t,a,'ko','MarkerFaceColor','k'); hold on;
plot(t,a_hat0,'b-','LineWidth',1.2);
title('0. Dereceden Model');
ylabel('Aktivite');

subplot(3,1,2)
plot(t,a,'ko','MarkerFaceColor','k'); hold on;
plot(t,a_hat1,'r--','LineWidth',1.2);
title('1. Dereceden Model');
ylabel('Aktivite');

subplot(3,1,3)
plot(t,a,'ko','MarkerFaceColor','k'); hold on;
plot(t,a_hat2,'g-.','LineWidth',1.2);
title('2. Dereceden Model');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite');

%% özet
sonuc = table( ...
   ["0. derece";"1. derece";"2. derece"], ...
   [a0_0; a0_1; a0_2], ...
   [k0; k1; k2], ...
   [R2_0; R2_1; R2_2], ...
   'VariableNames', {'Model','a0','k_1_gun','R2'});

disp('--- Model Özeti ---');
disp(sonuc);
>> %% --- Sinterleşme deaktivasyon modeli ---
% Model: 1/a^(1/3) - 1 = k_s * t

y_sint = 1 ./ (a.^(1/3)) - 1;
p_sint = polyfit(t, y_sint, 1);

slope_sint = p_sint(1);
intercept_sint = p_sint(2);
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
k_s = slope_sint;  % sinterleşme hız sabiti
a0_sint = (1 / (1 + intercept_sint))^3;  % t=0'da aktivite

% Tahmin edilen a(t)
a_hat_sint = (1 ./ (1 + k_s * t + intercept_sint)).^3;

% R² hesapla
R2_sint = 1 - sum((a - a_hat_sint).^2) / sum((a - mean(a)).^2);

%% Sonuç yazdır
fprintf('Sinterleşme modeli: a0 = %.6f, k_s = %.8e, R² = %.4f\n', a0_sint, k_s,
R2_sint);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko', 'MarkerFaceColor','k', 'DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_sint, 'm-', 'LineWidth',1.3, 'DisplayName','Sinterleşme Modeli');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('Sinterleşme Deaktivasyon Modeli');
legend('Location','best');
grid on;

%% Özete ekle
sonuc = [sonuc;
    {"Sinterleşme", a0_sint, k_s, R2_sint}];

disp('--- Güncellenmiş Model Özeti ---');
disp(sonuc);


%% --- Kok birikimi (Coke formation) deaktivasyon modeli ---
% Model: da/dt = -k_c * a^n  (burada n = 1 alınmıştır)
% => ln(a) = -k_c * t + ln(a0)

p_coke = polyfit(t, log(a), 1);
slope_coke = p_coke(1);
intercept_coke = p_coke(2);

k_c = -slope_coke;             % kok birikimi hız sabiti
a0_coke = exp(intercept_coke); % başlangıç aktivitesi
a_hat_coke = a0_coke * exp(-k_c * t);  % tahmini aktivite

% R² hesapla
R2_coke = 1 - sum((a - a_hat_coke).^2) / sum((a - mean(a)).^2);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko', 'MarkerFaceColor','k', 'DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_coke, 'c-', 'LineWidth',1.3, 'DisplayName','Kok birikimi
Modeli');
```

Ek-1. (devam) MATLAB Kodları

```
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('Kok Birikimi (Coke Formation) Deaktivasyon Modeli');
legend('Location','best');
grid on;

>> %% --- Kok birikimi (Coke formation) deaktivasyon modeli ---
% Model: da/dt = -k_c * a^n  (burada n = 1 alınmıştır)
% => ln(a) = -k_c * t + ln(a0)

p_coke = polyfit(t, log(a), 1);
slope_coke = p_coke(1);
intercept_coke = p_coke(2);

k_c = -slope_coke;             % kok birikimi hız sabiti
a0_coke = exp(intercept_coke); % başlangıç aktivitesi
a_hat_coke = a0_coke * exp(-k_c * t);  % tahmini aktivite

% R² hesapla
R2_coke = 1 - sum((a - a_hat_coke).^2) / sum((a - mean(a)).^2);

%% Sonuçları yazdır
fprintf('Kok birikimi modeli: a0 = %.6f, k_c = %.8e, R² = %.4f\n', a0_coke,
k_c, R2_coke);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko', 'MarkerFaceColor','k', 'DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_coke, 'c-', 'LineWidth',1.3, 'DisplayName','Kok birikimi
Modeli');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('Kok Birikimi (Coke Formation) Deaktivasyon Modeli');
legend('Location','best');
grid on;


%% Özete ekle
sonuc = [sonuc;
    {"Kok birikimi", a0_coke, k_c, R2_coke}];

disp('--- Güncellenmiş Model Özeti ---');
disp(sonuc);


>> %% --- Weighted multiplicative dual model (Sinter + Coke) ---
a0_dual_w = 1; % Başlangıç aktivitesi

% Başlangıç tahmini ağırlıklar
x0 = [0.5, 0.5];  % [alpha, beta]
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
% Hedef fonksiyon (hata kareleri)
error_fun_w = @(x) sum( (a - a0_dual_w * (a_hat_sint.^x(1)) .*
(a_hat_coke.^x(2))).^2 );

% Optimizasyon
options = optimset('Display','iter');
[x_opt_w, resnorm_w] = fminsearch(error_fun_w, x0, options);

alpha_opt = x_opt_w(1);
beta_opt  = x_opt_w(2);

% Tahmini aktivite
a_hat_dual_w = a0_dual_w * (a_hat_sint.^alpha_opt) .* (a_hat_coke.^beta_opt);

% R² hesapla
R2_dual_w = 1 - sum((a - a_hat_dual_w).^2) / sum((a - mean(a)).^2);

%% Sonuçları yazdır
fprintf('\nWeighted Multiplicative Dual Model Sonuçları:\n');
fprintf('alpha = %.4f, beta = %.4f, R² = %.4f\n', alpha_opt, beta_opt,
R2_dual_w);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko','MarkerFaceColor','k','DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_dual_w, 'b-', 'LineWidth',1.3, 'DisplayName','Dual Weighted
Model');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('Weighted Multiplicative Dual Deaktivasyon Modeli');
legend('Location','best');
grid on;

%% Özete ekle
sonuc = [sonuc;
    {"Dual Weighted", a0_dual_w, NaN, R2_dual_w}];

disp('--- Güncellenmiş Model Özeti ---');
disp(sonuc);


>> %% --- Nonlinear Exponential Dual Model (Sinter + Coke) ---
% Başlangıç aktivitesi
a0_nonlin = 1;  % veya a(1) kullanabilirsin

% Hedef fonksiyon (parametreler: [k_s, k_c, n_s, n_c])
error_fun_nl = @(x) sum( (a - a0_nonlin * exp(-(x(1)*t).^x(3) -
(x(2)*t).^x(4))).^2 );

% Başlangıç tahmini
x0_nl = [k_s, k_c, 1, 1];  % [k_s, k_c, n_s, n_c]
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
% Optimizasyon
options = optimset('Display','iter');
[x_opt_nl, resnorm_nl] = fminsearch(error_fun_nl, x0_nl, options);

% Optimize edilmiş parametreler
k_s_opt = x_opt_nl(1);
k_c_opt = x_opt_nl(2);
n_s_opt = x_opt_nl(3);
n_c_opt = x_opt_nl(4);

% Tahmini aktivite
a_hat_nonlin = a0_nonlin * exp(-(k_s_opt*t).^n_s_opt - (k_c_opt*t).^n_c_opt);

% R² hesapla
R2_nonlin = 1 - sum((a - a_hat_nonlin).^2) / sum((a - mean(a)).^2);

%% Sonuçları yazdır
fprintf('\nNonlinear Exponential Dual Model Sonuçları:\n');
fprintf('k_s = %.4e, k_c = %.4e, n_s = %.4f, n_c = %.4f, R² = %.4f\n', ...
        k_s_opt, k_c_opt, n_s_opt, n_c_opt, R2_nonlin);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko','MarkerFaceColor','k','DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_nonlin, 'r-', 'LineWidth',1.3, 'DisplayName','Nonlinear Dual
Model');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('Nonlinear Exponential Dual Deaktivasyon Modeli');
legend('Location','best');
grid on;

%% Özete ekle
sonuc = [sonuc;
    {"Nonlinear Dual", a0_nonlin, NaN, R2_nonlin}];

disp('--- Güncellenmiş Model Özeti ---');
disp(sonuc);


>> %% --- GPLD (Generalized Power-Law Decay) Deaktivasyon Modeli ---
% Model: a(t) = (1 + (n - 1)*k*t)^(1/(1-n))

fprintf('\n=== GPLD Modeli Hesaplanıyor ===\n');

a0_gpld = 1;  % Başlangıç aktivitesi (normalize)

% GPLD model fonksiyonu
gpld_fun = @(params, t) ...
    a0_gpld * (1 + (params(2) - 1) * params(1) .* t) .^ (1 / (1 - params(2)));
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
% Başlangıç değerleri [k, n]
p0_gpld = [0.001, 1.2];

% Alt/üst sınırlar
lb = [0  0.1];
ub = [10 5];

% lsqcurvefit ile parametre çözümü
opts = optimoptions('lsqcurvefit','Display','iter');

[p_gpld, ~] = lsqcurvefit(gpld_fun, p0_gpld, t, a, lb, ub, opts);

k_gpld = p_gpld(1);
n_gpld = p_gpld(2);

% Tahmini aktivite
a_hat_gpld = gpld_fun(p_gpld, t);

% R² hesaplama
SS_res = sum((a - a_hat_gpld).^2);
SS_tot = sum((a - mean(a)).^2);
R2_gpld = 1 - SS_res / SS_tot;

%% Sonuçları yazdır
fprintf('GPLD Model Sonuçları:\n');
fprintf('k = %.4e\n', k_gpld);
fprintf('n = %.4f\n', n_gpld);
fprintf('R2 = %.4f\n', R2_gpld);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko','MarkerFaceColor','k'); hold on;
plot(t, a_hat_gpld, 'b-', 'LineWidth', 1.5);
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('GPLD Deaktivasyon Modeli');
legend('Veri','GPLD Fit');
grid on;

%% Özete ekle
sonuc = [sonuc;
    {"GPLD", a0_gpld, k_gpld, R2_gpld}];

disp('--- Güncellenmiş Model Özeti (GPLD eklenmiş) ---');
disp(sonuc);
>> %% --- Unified Deactivation Model (UDEM) ---
% a(t) = exp( -(k1*t)^{n1} - (k2*t^m)^{n2} )

fprintf('\n=== Unified Deactivation Model (UDEM) Hesaplanıyor ===\n');
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
a0_udem = 1;  % normalizasyon

% Model fonksiyonu
udem_fun = @(params, t) ...
    a0_udem * exp( - (params(1)*t).^params(2) ...
                   - (params(3)*(t.^params(5))).^params(4) );

% Parametreler: [k1, n1, k2, n2, m]
x0 = [0.001, 1, 0.001, 1, 1];

% Optimize et
options = optimset('Display','iter','MaxFunEvals',5000,'MaxIter',5000);

x_opt = fminsearch(@(x) sum((a - udem_fun(x,t)).^2), x0, options);

k1_opt = x_opt(1);
n1_opt = x_opt(2);
k2_opt = x_opt(3);
n2_opt = x_opt(4);
m_opt  = x_opt(5);

% Tahmin edilen a(t)
a_hat_udem = udem_fun(x_opt, t);

% R2 hesapla
SS_res = sum((a - a_hat_udem).^2);
SS_tot = sum((a - mean(a)).^2);
R2_udem = 1 - SS_res / SS_tot;

%% Sonuçları yazdır
fprintf('UDEM Sonuçları:\n');
fprintf('k1 = %.4e, n1 = %.4f\n', k1_opt, n1_opt);
fprintf('k2 = %.4e, n2 = %.4f, m = %.4f\n', k2_opt, n2_opt, m_opt);
fprintf('R2 = %.4f\n', R2_udem);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko','MarkerFaceColor','k','DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_udem, 'm-', 'LineWidth',1.6,'DisplayName','UDEM Fit');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite (a)');
title('Unified Deactivation Model (UDEM)');
legend('Location','best');
grid on;

%% Özete ekle
sonuc = [sonuc;
    {"UDEM", a0_udem, NaN, R2_udem}];
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
disp('--- Güncellenmiş Model Özeti (UDEM eklenmiş) ---');
disp(sonuc);
>> %% --- Logistic Sigmoid Deactivation Model (LDM) ---
fprintf('\n=== Logistic Sigmoid Model (LDM) Hesaplanıyor ===\n');

% Logistic model: a = a_inf + (a0 - a_inf) ./ (1 + exp(b*(t - c)))

logistic_fun = @(p,t) p(3) + (p(1) - p(3)) ./ (1 + exp(p(2) * (t - p(4))));

% Başlangıç tahminleri
p0 = [1, -0.1, min(a), mean(t)];

% Optimizasyon
options = optimset('Display','iter','MaxIter',5000,'MaxFunEvals',5000);
p_opt = fminsearch(@(p) sum((a - logistic_fun(p,t)).^2), p0, options);

a0_log = p_opt(1);
b_log  = p_opt(2);
a_inf  = p_opt(3);
c_log  = p_opt(4);

% Tahmin edilen aktivite
a_hat_log = logistic_fun(p_opt, t);

% R2 hesapla
SS_res = sum((a - a_hat_log).^2);
SS_tot = sum((a - mean(a)).^2);
R2_log = 1 - SS_res / SS_tot;

%% Sonuçları yazdır
fprintf('Logistic Model Sonuçları:\n');
fprintf('a0 = %.4f, b = %.4f, a_inf = %.4f, c = %.4f\n', ...
        a0_log, b_log, a_inf, c_log);
fprintf('R2 = %.4f\n', R2_log);

>> %% --- Generalized Richards Model (GRM) ---
fprintf('\n=== Generalized Richards Model (GRM) Hesaplanıyor ===\n');

% Model: a = a_inf + (a0 - a_inf) ./ (1 + exp(b*(t - c))).^d
grm_fun = @(p,t) p(3) + (p(1) - p(3)) ./ (1 + exp(p(2)*(t - p(4)))).^p(5);

% Başlangıç tahminleri
% [a0, b, a_inf, c, d]
p0 = [1, -0.1, min(a), median(t), 1.5];

% Optimizasyon
options = optimset('Display','iter','MaxIter',8000,'MaxFunEvals',8000);
p_opt = fminsearch(@(p) sum((a - grm_fun(p,t)).^2), p0, options);
```

EK-1. (devam) MATLAB Kodları

```
a0_grm = p_opt(1);
b_grm  = p_opt(2);
a_inf  = p_opt(3);
c_grm  = p_opt(4);
d_grm  = p_opt(5);

% Tahmin edilen aktivite
a_hat_grm = grm_fun(p_opt, t);

% R2 hesaplaması
SS_res = sum((a - a_hat_grm).^2);
SS_tot = sum((a - mean(a)).^2);
R2_grm = 1 - SS_res/SS_tot;

%% Sonuç yazdırma
fprintf('GRM Parametreleri:\n');
fprintf('a0 = %.4f\nb = %.4f\na_inf = %.4f\nc = %.4f\nd = %.4f\n', ...
        a0_grm, b_grm, a_inf, c_grm, d_grm);
fprintf('R2 = %.4f\n', R2_grm);

%% Grafik
figure;
plot(t, a, 'ko','MarkerFaceColor','k','DisplayName','Veri'); hold on;
plot(t, a_hat_grm, 'b-','LineWidth',1.7,'DisplayName','GRM Fit');
xlabel('Zaman (gün)');
ylabel('Aktivite');
title('Generalized Richards Deactivation Model (GRM)');
legend('Location','best');
grid on;

%% Sonuç tablosuna ekle
sonuc = [sonuc;
    {"Generalized Richards", NaN, NaN, R2_grm}];

disp('--- Güncellenmiş Model Özeti (GRM eklenmiş) ---');
disp(sonuc);
```

EK-2. Örnek Hesaplamalar

S_{in}: Besleme kükürt içeriği (%wt)

$S_{out(t)}$: Zamana bağlı ürün kükürt içeriği (%wt)

$S_{out,0}$: İlk gün ürün kükürt içeriği (%wt)

$$Kükürt\ giderim\ oran = \frac{S_{in} - S_{out(t)}}{S_{in} - S_{out,0}}$$

$S_{giriş}$	$0{,}22542$
$S_{çıkış\ (0)}$	$1{,}47948 \times 10^{-5}$
$S_{çıkış\ (100)}$	$1{,}73393 \times 10^{-5}$

$$Kükürt\ giderim\ oranı\ (t = 0) = \frac{S_{giriş} - S_{çıkış,t}}{S_{giriş} - S_{çıkış,0}} = \frac{0{,}22542 - 1{,}73393 \times 10^{-5}}{0{,}22542 - 1{,}73393 \times 10^{-5}} = 1$$

$$Kükürtgiderimoranı(t = 100) = \frac{S_{giriş} - S_{çıkış,t}}{S_{giriş} - S_{çıkış,0}} = \frac{0{,}22542 - 173393 \times 10^{-5}}{0{,}22542 - 1{,}47948 \times 10^{-5}}$$
$$= 0{,}999988$$

$$Deaktivasyon\ miktarı = 1 - 0{,}999988 \approx 0{,}00113\%$$

EK-2 (devam) Örnek Hesaplamalar

a) Ampirik Modeller

- **0.Dereceden Deaktivasyon Modeli**

$a(t) = a_0 - k_0 t$

$a(100) = 0{,}999988$

$k_0 = \frac{a_0 - a(100)}{100} = \frac{0{,}0000112884}{100} = 1{,}12884 \times 10^{-7} g\ddot{u}n^{-1}$

$a(100) = (1 - 1{,}12884 \times 10^{-7}) \times 100 = 0{,}999988$

- **1.Dereceden Deaktivasyon Modeli**

$\frac{da}{dt} = k_1 a = a(t) = a_0 e^{-k_1 t}$

$k_1 = -\frac{\ln(0{,}999988)}{100} = 1{,}128843 \times 10^{-7} g\ddot{u}n^{-1}$

$a(100) = (1 - 1{,}128843 \times 10^{-7}) \times 100 = 0{,}999988$

- **2.Dereceden Deaktivasyon Modeli**

$\frac{da}{dt} = k_2 a^2 = \frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} = +k_2 t$

$k_2 = \frac{1{,}0000112885 - 1}{100} = 1{,}128843 \times 10^{-7} g\ddot{u}n^{-1}$

$a(100) = (1 - 1{,}128843 \times 10^{-7}) \times 100 = 0{,}999988$

b) Fiziksel Modeller

- Sinterleşme Deaktivasyon Modeli

$y = \frac{1}{a^{1/3}} - 1 = k_s t + b$

$y(100) = \frac{1}{(0{,}999988)^{\frac{1}{3}}} - 1 = 3{,}762817 \times 10^{-6}$

$k_s = \frac{3{,}762817 \times 10^{-6}}{100} = 3{,}762817 \times 10^{-6}\ g\ddot{u}n^{-1}$

- Kok Birikimi Deaktivasyon Modeli

$\frac{da}{dt} = k_c a$

$k_c = 1{,}128843 \times 10^{-7} g\ddot{u}n^{-1}$

EK-2 (devam) Örnek Hesaplamalar

c) İkili Modeller

- Ağırlıklı Çarpan Modeli

$a(t) = a_0[a_{sin}(t)]^{\propto} a_0[a_{kok}(t)]^{\beta}$

$a_0 = 1$

$$a_{sin}(100) = \left[\frac{1}{1 + k_s \times 100}\right]^3$$

$a_{kok}(100) = e^{k_c \times 100}$

$a(100) = [0{,}9999887116]^{\propto}[0{,}9999887116]^{\beta}$

- Nonlineer Üstel İkili Model

$a(t) = a_0 \exp\left(-(k_s t)^{n_s} - (-k_c t)^{n_c}\right)$

$a_0 = 1$

$n_s = n_c = 1$

$$a(100) = \exp\left(-(k_s + k_c) \cdot 100\right) \Rightarrow k_s + k_c = -\frac{\ln\big(a(100)\big)}{100} = 1{,}128843 \times 10^{-7}$$

$k_s = k_c = 5{,}644215 \times 10^{-8}$

- Birleşik İkili Deaktivasyon Modeli

$a(t) = \exp\left(-(k_1 t)^{n_1} - (-k_2 t^m)^{n_2}\right)$

$n_1, n_2, m = 1$

$a(100) = \exp\left(-(k_1 + k_2) \cdot 100\right)$

$k_1 + k_2 = 1{,}128843 \times 10^{-7}$

$k_1 = k_2 = 5{,}644215 \times 10^{-8} g\ddot{u}n^{-1}$

- Genelleştirilmiş Richards Deaktivasyon Modeli

$$a(t) = a_\infty + \frac{a_0 - a_\infty}{\left(1 + \exp\big(b(t - c)\big)\right)^d}$$

$a_0 = 1,\ a_\infty = 0{,}98,\ b = 0{,}05,\ c = 80,\ d = 1{,}2$

$$a(100) = 0{,}98 + \frac{1 - 0{,}98}{\left(1 + \exp\left(0{,}05(100 - 80)\right)\right)^{1{,}2}}$$

$$a(100) = 0.98 + \frac{0{,}02}{(1 + \exp(1))^{1{,}2}}$$



Gazili olmak ayrıcalıktır