



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İRAN AĞIR PETROL ASFALTENİNİN HİDROKRAKİNG  
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**SAVAŞ GÜRDAL**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman**

**Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

**Aralık, 2012**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İRAN AĞIR PETROL ASFALTENİNİN HİDROKRAKİNG  
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**SAVAŞ GÜRDAL**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman**

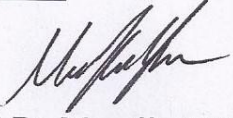
**Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

**Aralık, 2012**

**İSTANBUL**

2601090355 öğrenci numaralı Savaş GÜRDAL tarafından hazırlanan bu çalışma 31/12/ 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

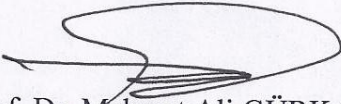
Tez Jürisi



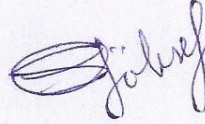
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



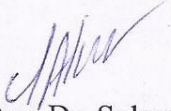
Prof. Dr. İsmail KIRBAŞLAR  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Serpil GÖKSEL  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Solmaz AKMAZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 22746 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri her türlü destekten dolayı değerli hocalarım Prof.Dr. Muzaffer Yaşar'a ve Yrd.Doç.Dr. Solmaz Akmaz'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım ve çalışmalarımı destekleyen İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca bana her türlü desteği esirgemediği sağlayan başta annem ve babam olmak üzere bütün ailem mensuplarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

**Savaş GÜRDAL**

**Aralık,2012**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ .....	viii
ÖZET .....	ix
SUMMARY .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	2
2.1. PETROL.....	2
2.1.1. Petrolün Özellikleri .....	4
2.1.1.1. API Gravitesi .....	4
2.1.1.2. CorrelationIndex(CI).....	5
2.1.1.3. Kükürt İçeriği .....	5
2.1.2. Ham Petrollerin Hidrokarbon Bileşenleri .....	5
2.1.2.1. Ham Petrollerin Diğer Bileşenleri .....	5
2.1.3.Hafif Petroller.....	6
2.1.4. Ağır Petroller .....	6
2.1.4.1. Resid .....	7
2.1.4.2. Asfalten .....	7
2.1.4.3. Malten .....	8
2.1.4.4. Kok .....	8
2.2. ASFALTEN .....	8
2.2.1. Asfaltenin Tanımı.....	8
2.2.2. Asfaltenin Moleküler Yapısı .....	10

2.2.2.1. Asfaltenin Aromatik Yapısı .....	12
2.2.3. Asfaltenin Eldesi.....	13
2.2.4. Asfaltenin Yapı Analizlerinde Kullanılan Yöntemler .....	14
2.2.4.1. Nükleer Magnetik Rezonans(NMR) Spektrometresi.....	14
2.2.4.2. X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD).....	15
2.2.4.3. Elementel Analiz. ....	15
2.2.4.4. Infrared (IR) Spektrometresi.....	15
2.2.4.5. Molekül Ağırlığı Tayini .....	15
2.2.4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC) .....	16
2.2.5. Petrol Kalıntısı İyileştirme Teknolojileri.....	16
2.2.5.1. Hidrokraking.....	16
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>20</b>
3.1. MALZEME.....	20
3.2. YÖNTEM .....	20
3.2.1. Asfaltenin Elde Edilmesi .....	20
3.2.2. Asfaltenin Saflaştırılması .....	21
3.2.3. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları.....	23
3.2.3.1. Reaksiyon Öncesi Hazırlık Aşamaları .....	24
3.2.3.2. Asfaltenin Hidrokrakingi .....	31
3.2.3.3. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Ürünleri Ayrıştırma İşlemleri.....	34
3.2.4. Yapı Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler .....	35
3.2.4.1. Elementel Analiz .....	35
3.2.4.2. Nükleer Magnetik Rezonans(NMR) Spektrometresi.....	36
3.2.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC) .....	37
3.2.4.4. Molekül Ağırlığı Analizi .....	37
3.2.4.5. Gaz Ürünlerin Analizi .....	39
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>40</b>
4.1. ASFALTENİN ELDESİNDE KULLANILAN İRAN AĞIR PETROL KALINTISININ ÖZELLİKLERİ .....	40
4.1.1. . İran Ağır Petrol Kalıntısının Asfaltin İçeriği .....	40

4.1.2. İran Ağır Petrol Kalıntısının Dara Analizi Sonuçları .....	41
4.1.3. İran Ağır Petrol Kalıntısının Elementel Analiz Sonuçları .....	41
4.1.4. İran Ağır Petrol Kalıntısının Nükleer Manyetik Rezonans ( $^1\text{H}$ NMR) Sonuçları .....	42
4.1.5. İran Ağır Petrol Kalıntısının Molekül Ağırlığı Sonuçları.....	43
4.2. İRAN AĞIR PETROLÜNDEN ELDE EDİLEN ASFALTENLERİN YAPISAL ANALİZ SONUÇLAR.....	44
4.2.1. Asfaltenin Elementel Analiz Sonuçları .....	44
4.2.2. Asfaltenin Nükleer Manyetik Rezonans ( $^1\text{H}$ NMR) Sonuçları.....	44
4.2.3. Asfaltenin Molekül Ağırlığı Sonuçları .....	45
4.3. ASFALTENİN HİDROKRAKİNG REAKSİYONLARINDA KULLANILAN KATALİZÖRLERİN ISIL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ.....	46
4.4. ASFALTENİN HİDROKRAKİNG REAKSİYOLARI ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ.....	49
4.4.1. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin İncelenmesi .....	54
4.4.1.1. Asfaltenin, $\text{FeSO}_4$ Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin Bileşiminin İncelenmesi .....	55
4.4.1.2. Asfaltenin, $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin Bileşiminin İncelenmesi .....	56
4.4.1.3 Asfaltenin, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Malten} + \text{Kükürt}$ Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerinin İncelenmesi .....	56
4.4.1.4. Asfaltenin, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Kükürt}$ Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerin İncelenmesi .....	57
4.4.2. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Toluende Çözünebilen Ürünlerin İncelenmesi .....	58
4.4.3. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Kokun İncelenmesi .....	58

4.4.4. Asfaltinin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Asfaltin Dönüşüm Oranının İncelenmesi.....	59
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	60
6.KAYNAKLAR .....	63
7.EKLER .....	66
ÖZGEÇMİŞ .....	68

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Atmosferik ve Vakum Destilasyonuna Ait Akış Diyagramı .....	3
Şekil 2.2	: Ağır Petrolün Çözücüler Yardımıyla DARA Kesimlerine Ayrılması..	7
Şekil 2.3	: Peptize Olmuş Asfaltın Misellerinin Şematik Gösterimi .....	11
Şekil 2.4	: Bir Araya Gelmiş Asfaltın Misellerinin Şematik Gösterimi .....	11
Şekil 2.5	: Altamirano ve Ark. Tarafından Önerilen Maya Ham Petrolünden Elde Edilmiş Meksika Kaynaklı Asfaltın Molekülünün Yapısı .....	12
Şekil 2.6	: Carbognani Tarafından Önerilmiş Venezuela Ham Petrolünden Elde Edilmiş 510 °C İçin Asfaltın Molekül Yapısı .....	12
Şekil 2.7	: H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri.....	15
Şekil 2.8	: Büyük Asfaltın Molekülleri İle Bir Araya Gelmiş ve Dağılmış Olan Katalizör Partikülleri .....	18
Şekil 3.1	: Petrol Kalıntısının Asfaltın ve Maltene Ayrılması .....	21
Şekil 3.2	: Sokslet Özütleme Düzeneği .....	22
Şekil 3.3	: Döner Buharlaştırıcı .....	22
Şekil 3.4	: Asfaltın.....	23
Şekil 3.5	: Reaktör Alt, Gövde ve İğne Vanası .....	23
Şekil 3.6	: Katalizör Bileşimini Hazırladığı Bilyalı Değirmen .....	24
Şekil 3.7	: Elek Sarsma Cihazı ve Elek Sistemi .....	25
Şekil 3.8	: Katalizörün Reaktöre Yüklenişi .....	25
Şekil 3.9	: 13 mm Çapındaki Bilyanın Reaktöre Sıkışması.....	26
Şekil 3.10	: 9,5 mm Çapındaki Paslanmaz Çelik Bilya.....	26
Şekil 3.11	: Conta Basma Aparatı ve Pres Makinası .....	27
Şekil 3.12	: Bakır Contanın Ortasına Elektrikli Maktap İle 1 mm Çapında Delik Açılması.....	27
Şekil 3.13	: 19 mm Çapında ve Ortasında 1 mm Çapında Delik Bulunan Bakır Conta .....	28
Şekil 3.14	: Reaktörün Alt ve Üst Kısımlarının Birleştirilmesi.....	28
Şekil 3.15	: Reaktörün Azot Gazı ile Tart Edilmesi .....	29
Şekil 3.16	: Hidrojenasyon Düzeneği .....	29
Şekil 3.17	: Reaktör Bağlantı Parçalarına Köpük Testinin Uygulanışı.....	30
Şekil 3.18	: Akışkan Kum Banyosu .....	30
Şekil 3.19	: Dikey Karıştırma Düzeneği ve Hız Kontrol Ünitesi .....	31
Şekil 3.20	: Hidrokraking Düzeneği .....	31
Şekil 3.21	: Su Banyosunda Reaksiyonun Durdurulması ve Reaktörün Soğutulması. ....	32
Şekil 3.22	: Reaktörün Toluen İle Yıkınması ve Süzgeç Kağıdından Geçirilmesi İşlemi.....	33
Şekil 3.23	: Elemental Analiz Cihazı .....	35
Şekil 3.24	: Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Cihazı .....	35
Şekil 3.25	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Cihazı .....	36
Şekil 3.26	: GPC (Gel Permeation Chromatography) Cihazı .....	37
Şekil 3.27	: GC (Gas Chromatography) Cihazı.....	37

<b>Şekil 4.1</b>	: İran Ağır Petrol Kalıntısının % Asfaltin İçeriği .....	<b>40</b>
<b>Şekil 4.2</b>	: İran Ağır Petrol Kalıntısının Dara Analiz Sonuçları.....	<b>40</b>
<b>Şekil 4.3</b>	: İran ağır petrol kalıntısı NMR Analizi .....	<b>42</b>
<b>Şekil 4.4</b>	: İran Ağır Petrol Kalıntısının GPC Analiz Spektrumu.....	<b>43</b>
<b>Şekil 4.5</b>	: Asfaltinin NMR Analizi.....	<b>44</b>
<b>Şekil 4.6</b>	: Asfaltinin GPC Analiz Spektromu .....	<b>45</b>
<b>Şekil 4.7</b>	: FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O Katalizörünün DSC' de Isıl Analizi .....	<b>46</b>
<b>Şekil 4.8</b>	: FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörünün DSC Analizi.....	<b>47</b>
<b>Şekil 4.9</b>	: FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörünün DSC Analizi .....	<b>47</b>
<b>Şekil 4.10</b>	: FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O + CaO Katalizörünün DSC Analizi.....	<b>48</b>
<b>Şekil 4.11</b>	: FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O + SiO <sub>2</sub> Katalizörünün DSC Analizi.....	<b>48</b>
<b>Şekil 4.12</b>	: Katalizörsüz Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>50</b>
<b>Şekil 4.13</b>	: FeSO <sub>4</sub> Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı.....	<b>50</b>
<b>Şekil 4.14</b>	: FeSO <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>51</b>
<b>Şekil 4.15</b>	: FeSO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>51</b>
<b>Şekil 4.16</b>	: FeSO <sub>4</sub> + CaO Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>52</b>
<b>Şekil 4.17</b>	: FeSO <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>52</b>
<b>Şekil 4.18</b>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Kükürt Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>53</b>
<b>Şekil 4.19</b>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + Kükürt Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı .....	<b>53</b>
<b>Şekil 4.20</b>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Malten + Kükürt Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı.....	<b>54</b>
<b>Şekil 4.21</b>	: Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin % Oranları .....	<b>55</b>
<b>Şekil 4.22</b>	: Asfaltinin, FeSO <sub>4</sub> Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerin Bileşimi.....	<b>55</b>
<b>Şekil 4.23</b>	: Asfaltinin, FeSO <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerin Bileşimi.....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.24</b>	: Asfaltinin Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Malten + Kükürt Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerin Bileşimi .....	<b>57</b>
<b>Şekil 4.25</b>	: Asfaltinin Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + Kükürt Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerin Bileşimi .....	<b>57</b>
<b>Şekil 4.26</b>	: Toluende Çözünebilen Ürünlerin % Oranları .....	<b>58</b>
<b>Şekil 4.27</b>	: % Kok Dağılımı .....	<b>59</b>
<b>Şekil 4.28</b>	: Asfaltinin % Dönüşüm Oranları.....	<b>59</b>
<b>Şekil 7.1</b>	: Asfaltinin, FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O Katalizörü İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı .....	<b>66</b>
<b>Şekil 7.2</b>	: Asfaltinin, FeSO <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizör Bileşimi İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı .....	<b>66</b>
<b>Şekil 7.3</b>	: Asfaltinin, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Malten + Kükürt Katalizör Bileşimi İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı .....	<b>67</b>
<b>Şekil 7.4</b>	: Asfaltinin, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + Kükürt Katalizör Bileşimi İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı .....	<b>67</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	: Petrolün Elementel Bileşimi .....	<b>2</b>
<b>Tablo 2.2</b>	: Petrol Fraksiyonları .....	<b>3</b>
<b>Tablo 2.3</b>	: Ağır ve Hafif Ticari Petrolün Özellikleri Bakımından Karşılaştırılması ...	<b>8</b>
<b>Tablo 3.1</b>	: GC Kolon ve Fırın Özellikleri .....	<b>38</b>
<b>Tablo 3.2</b>	: Alıkonma Zamanına Karşılık Gelen Gaz Örnekleri .....	<b>39</b>
<b>Tablo 4.1</b>	: İran Ağır Petrol Kalıntısının Elementel Analiz Sonuçları .....	<b>41</b>
<b>Tablo 4.2</b>	: İran Ağır Petrol Kalıntısında Bulunan Diğer Metaller .....	<b>42</b>
<b>Tablo 4.3</b>	: İran Ağır Petrol Kalıntısında Bulunan Diğer Metaller .....	<b>43</b>
<b>Tablo 4.4</b>	: Asfaltinin Elementel Analiz Sonuçları .....	<b>44</b>
<b>Tablo 4.5</b>	: Asfaltinin Molekül Ağırlığı Sonuçları .....	<b>45</b>
<b>Tablo 4.6</b>	: Reaksiyonlar Sonucu Oluşan Ürünlerin Dağılımı .....	<b>49</b>

## ÖZET

### İRAN AĞIR PETROL ASFALTENİNİN HİDROKRAKİNG REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Petrolün en karmaşık yapılı fraksiyonu olan asfalten, ağır petrolerde fazla miktarda bulunmaktadır. Ağır fraksiyon olan asfaltenin, daha hafif ve ekonomik değeri yüksek olan ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Slurry hidrokraking rafinasyon işlemleri içinde en umut verici prosesdir. Bu çalışmada, asfaltene uygulanan katalitik hidrokraking yöntemiyle, yüksek verim alınmasına katkı sağlayabilecek, ucuz ve kolay temin edilebilir katalizörlerin saptanması amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada İran ağır petrolünün vakum kalıntısından elde edilen asfaltenin slurry hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, demir bazlı metaloksit katalizör bileşimleri hazırlanmıştır. Daha sonra, bu katalizör bileşimleri, 425 °C, 100 bar H<sub>2</sub> basıncı ve 90 dakika boyunca, 10 ml hacimli paslanmaz çelik bomba tipi reaktörde, 200 rpm dikey karıştırma düzeneğinde, bir akışkan yatak kum banyosunda asfalten ile reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Reaksiyon süresi, sıcaklık, başlangıç H<sub>2</sub> basıncı, ve katalizör kombinasyonunun, sıvı ürünler, kok ve gaz ürünlerin verimlerine olan etkileri incelenmiştir. Asfaltenin maksimum dönüşerek ve minimum kok fazını oluşturup sıvı ürünlere dönüştüğü katalizör bileşimi belirlenmiştir. İran ağır petrol kalıntısının ve asfaltenin yapısının incelenmesi için <sup>1</sup>H NMR ve Elementel Analiz, molekül ağırlığının tayini için ise GPC analizi yapılmıştır. Reaksiyonlar sonucu oluşan gaz ürünlerin bileşimlerinin tespiti için Gaz Kromatografisi, katalizörün ısıl değişimlerini incelemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC) analizi yapılmıştır.

## **SUMMARY**

### **THE INVESTIGATION OF HYDROCRACKING REACTIONS OF IRANIAN HEAVY OIL ASPHALTENE**

Asphaltene is the most complicated fraction of petroleum. There is so much asphaltene in heavy petroleum. Asphaltene needs to be converted to the lighter and more valuable products. Slurry hydrocracking is the most promising operation in the refining processes. The aim of this study is determination of easily accessible and cheaper catalyst which contributes to achieve higher yields by catalytic hydrocracking.

This study presents, slurry hydrocracking of the asphaltene obtained by Iranian petroleum vacuum residue. Firstly, iron based catalysts and metal oxide mixtures were prepared. Then, these catalysts mixtures and asphaltene reactions were carried out in a 10 ml stainless steel bomb-type reactor with vertically mixing apparatus at 200 rpm mixing speed on a fluidized sandbath, under the conditions of 425 °C, 100 bar H<sub>2</sub> pressure and 90 minutes. The effects of reaction time, temperature, the initial H<sub>2</sub> pressure and the catalysts combination on the yields of the liquid products, coke and gases were discussed. The catalyst combination was determined for maximum asphaltene conversion and minimum coke formation to liquid products. Iranian heavy oil and asphaltene's structure and molecular weight were determined with <sup>1</sup>H NMR, Elemental Analysis and GPC. Gas Chromatography (GC) was used to determine gas combination of formed reactions. Differential Scanning Calorimeter (DSC) was used to research thermal changes of catalysts.

## 1. GİRİŞ

Petrolün en karmaşık yapılı fraksiyonu olan asfalten, ağır petrolerde fazla miktarda bulunmaktadır. Asfalten, petrolün rafinasyon işlemlerini güçleştirmekte, ekonomik ve çevresel yönden olumsuz etki oluşturmaktadır. Ağır fraksiyon olan asfaltenin, daha hafif ve ekonomik değeri yüksek olan ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu işlemi gerçekleştirmek amacıyla çeşitli petrol işleme yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler içerisinde hidrokraking en iyi verimi elde edebileceğimiz rafinasyon işlemidir.[1]

Bu çalışmada; Ülkemizin komşu ülkelerinden olan İran'ın yeraltı kaynaklarından elde edilen, İran ağır petrolü kullanılmıştır. İran ağır petrolünün, vakum da 350 °C'ye kadar destilasyonu sonucu kalan petrol kalıntısından asfalten elde edilmiş ve bu asfaltenin hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Asfaltene uygulanan hidrokraking yöntemiyle, yüksek verim alınmasına katkı sağlayabilecek, ucuz ve kolay temin edilebilir katalizörlerin saptanması amaçlanmaktadır. Böylece daha kaliteli ve düşük maliyetli ürünler elde edilerek endüstriye katkı sağlanılabileceği düşünülmektedir.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. PETROL

Petrol, dünyanın varoluşundan itibaren yeraltındaki tortul kayalar içinde gaz,sıvı ve katı hidrokarbonlar tipindeki kimyasalların karışımından meydana gelmiş olan bir maddedir.[2]

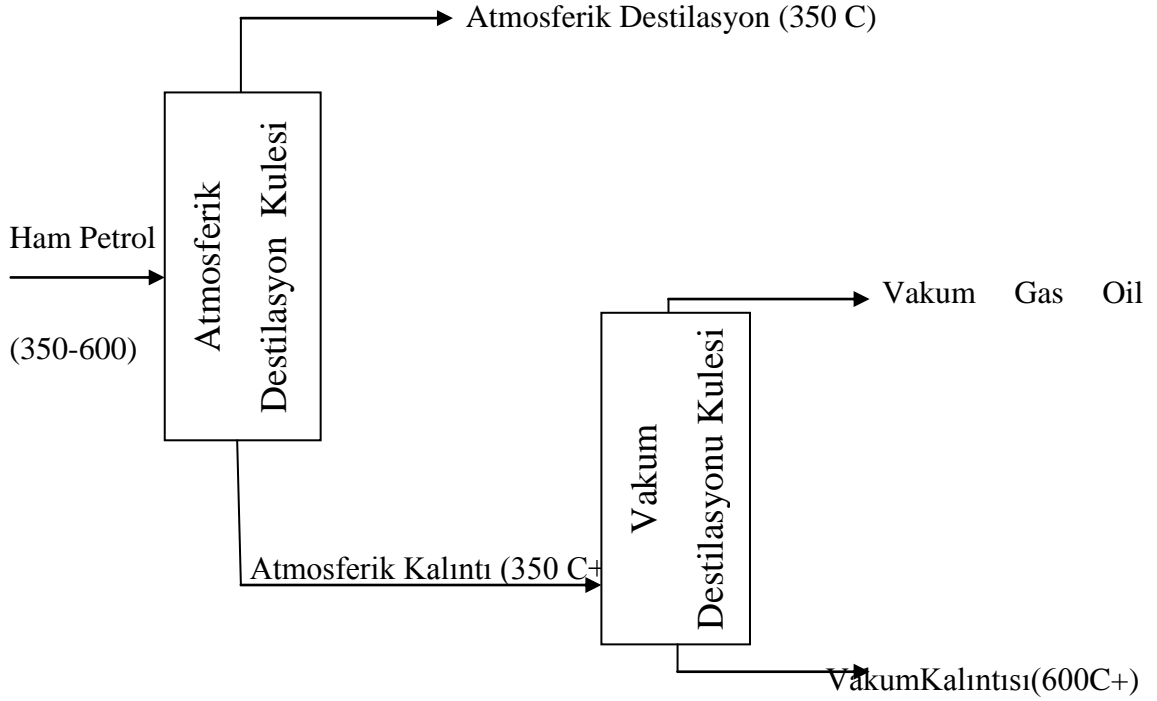
Petrolün tam olarak nasıl oluştuğu belirlenemese de yüksek basınç ve sıcaklık altında deniz hayvanlarının fosillerinden ve bitki atıklarından meydana geldiği kabul edilmektedir. Petrol, başlıca hidrojen ve karbondan oluşan ve içerisinde az miktarda azot, oksijen ve kükürt bulunan çok karmaşık bir bileşimdir ve yalın bir formülü yoktur. Petrolün yapısında çok az miktarda da organometalik bileşikler de bulunmaktadır. Petrolü oluşturan bileşenlerin oranları çıkarıldığı kaynağa göre farklılık göstermektedir.[3]

**Tablo 2.1: Petrolün Elementel Bileşimi [1]**

Element	% (Ağırlıkça)
C	84-87
H	11-14
O	0.1-0.5
N	0.1-2
S	0.5-6
Metaller	0-0.1

Petrolün tek tek bileşiklerine ayrılması teknik olarak mümkün değildir. Petrolün yavaşça ısıtılarak belirli kaynama noktaları aralıklarında fraksiyonlarına ayrılması sağlanır. Her bir fraksiyon, kaynamanın başladığı ve bittiği sıcaklık değerleri ile karakterize edilir. Petrol fraksiyonları, endüstriyel yöntemle göre rektifikasyonla elde edilir. Bu yöntemle atmosferik basınç altında kaynama noktası 350 °C ye kadar olan

hafif fraksiyonlar ayrılır. Atmosferik destilasyondan sonra geri kalan kısım ise atmosferik kalıntıdır. Kaynama noktası 350 °C den fazla olan bu kısım düşük basınç yada vakum altında ileri bir destilasyona uğratılır. Atmosferik kalıntının fraksiyonları da ağır fraksiyonlar olarak adlandırılır.[3]



Şekil 2.1: Atmosferik ve Vakum Destilasyonuna Ait Akış Diyagramı[1]

Tablo 2.2: Petrol Fraksiyonları

Fraksiyon	Kaynama Aralığı, °C
Hafif Benzin	32-104
Nafta	82-104
Gaz Yağı	165-282
Hafif Gaz Yağı	215-337
Ağır Gaz Yağı	320-426
Vakum Gaz Yağı	398-565
Kalıntı	>565

Petrolden elde edilen yakıt dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %33-50' lik kısmını karşılamaktadır. Petrol, enerjinin yanında plastik, boya, ilaç, gübre sanayilerinde,

rafineri yan ürünü olarak elde edilen asfaltenin, karayollarında ve çatı yalıtımında ve katı hale yakın olarak da makine yağlarında kullanıldığı geniş bir kullanım alanına sahiptir.[4]

### 2.1.1. Petrolün Özellikleri

Petroller çıkarıldıkları kaynaklara ve içerdikleri farklı bileşiklerin karışımlarına bağlı olarak farklı özellikler gösterirler. Rafinasyon işlemleri sırasında en uygun proses şartlarının belirlenmesi için petrolerin başlıca spesifik özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlardan en önemlileri yoğunluk, spesifik gravite ve API ( American Petroleum Institute) gravitesidir.

#### 2.1.1.1. API Gravitesi

Ham petrolerin sınıflandırılmasında en çok kullanılan birim API gravite birimidir. API gravite değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanır:

$$API = \frac{141,5}{\text{Spesifik Gravite}} - 131,5 \quad \text{Denklem 2.1: API Gravitesi}$$

Düşük API gravite değeri bir petrolün ağır petrol ya da petrol ürünü olduğunu, yüksek API gravite değeri ise daha hafif petrol ya da petrol ürünü olduğunu gösterir. [5]

Ham petrolerin spesifik gravite (Sp.gr) değerleri yaklaşık olarak hafif petrol değeri olan 0.82 (41 API) ile ağır petrol değeri olan 1.0 (10 API) arasında değişiklik gösterir [6]

#### 2.1.1.2. Correlation Index (CI)

Amerikan Maden Ofisi (U.S. Bureau Of Mines) tarafından geliştirilmiştir. 48.64 °C' deki spesifik gravite ile kaynama noktasının Kelvin cinsinden tersi ile çizilen grafiğe dayanır. CI hesaplaması için formül aşağıda verilmiştir.

$$CI = 473.7d - 456.8 + 48.640/T$$

Denklem 2.2: Correlation İndeksi

Burada, T : Petrolün ortalama kaynama noktası, d : Spesifik gravitedir.

Normal parafınler için CI = 0' dır ve paralel bir doğrudur. Benzen için CI = 100 iken ; 0-15 arası parafınik hidrokarbon ağırlıklı, 15-50 arası naften veya parafın-naften-aromatik ağırlıklı, 50'den sonrası ise aromatik karakterlidir. [2]

### 2.1.1.3. Kükürt İçeriği

Petrollerin kükürt içeriğinin bilinmesi petrolün destilatlarının eldesi sırasında hangi tür işlemlerden geçirileceğinin belirlenmesi açısından önem taşır. Kükürt bileşikleri gibi safsızlıkları daha fazla miktarda içeren petrol türlerinin rafınasyonu, yüksek maliyet gerektirdiği için düşük kükürtlü petrollere göre daha az talep görür. [2-7]

## 2.1.2. Ham Petrollerin Hidrokarbon Bileşenleri

Ham petrol içerisindeki hidrokarbonlar, normal, dallanmış, siklo doymuş aromatik hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden ibarettir. Olefin gibi hidrokarbonlar ham petrolde esas olarak bulunmamaktadır. Hidrokarbonların bileşiminin, alkanlar (parafınler) sikloalkanlar (naftenler) ve aromatik hidrokarbonlardan ibaret olduğu düşünölmektedir.

### 2.1.2.1. Ham Petrollerin Diğer Bileşenleri

- Kükürtlü Bileşikler
- Azotlu Bileşikler
- Oksijenli Bileşikler
- Metalik Bileşikler

## 2.1.3. Hafif Petroller

Ham petroller, komponentlerinin değişebilir oranlarının bir sonucu olarak farklı özellikler gösterirler. Bazı ham petroller fazla miktarda düşük kaynama noktalı bileşenlere sahip hafif petroller sınıfına girerler. API gravitesi 20 'nin üzerinde olan

hafif petrolerin kükürt içeriği ağırlıkça %2' nin altındadır. Renkleri ise koyu kahve-yeşilimsidir. [7]

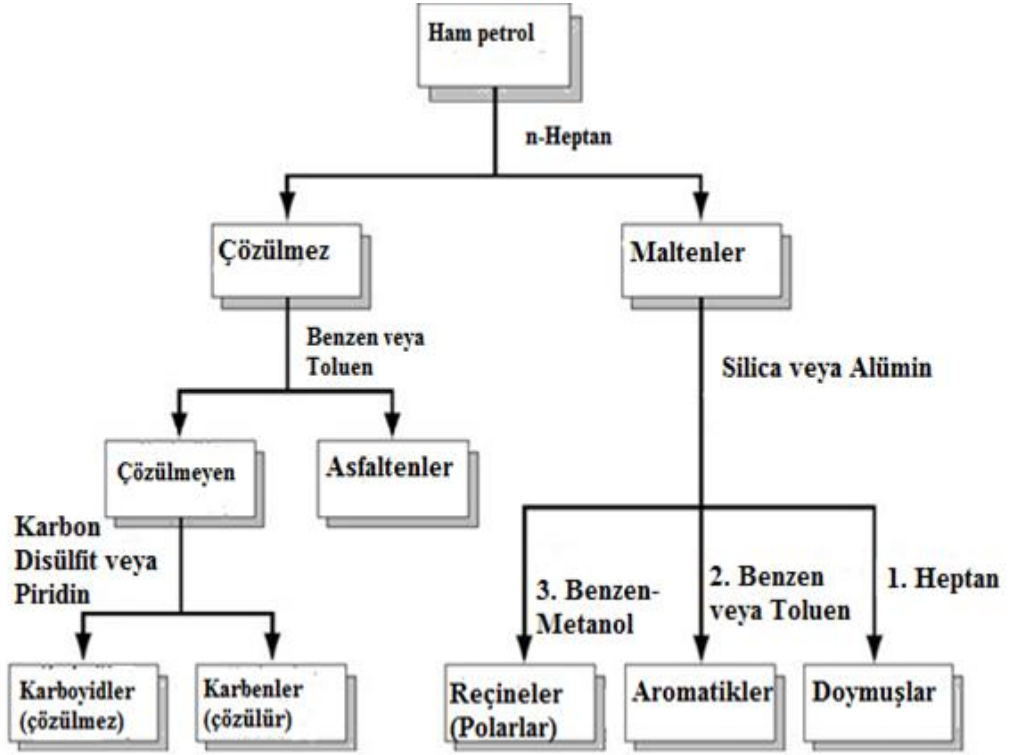
Hafif petroler, ağır fraksiyonlara göre daha değerli olan hafif ve orta destilat ürünleri verirler ve daha yüksek fiyata satılırlar.

#### **2.1.4. Ağır Petroller**

Bulunduğu rezervlerden çıkarılması için ısıtılmaya tabi tutulması gereken petrol, ağır petrol olarak adlandırılır. Bu petrolerin tanımı, sahip oldukları API gravitesine ve viskoziteye göre yapılır. Ağır petroler terimi, API gravitesi 20'den düşük ve genel ağırlıkça kükürt içeriği % 2 den daha fazla petroler için kullanılır. Bilinen petrolün aksine, ağır petroler daha koyu siyah renk gösterirler. [7]

Günümüzde ağır petrolere olan talepte büyük bir artış görülmektedir. Hafif petrolerin (API > 20) arzındaki gün geçtikçe ortaya çıkan azalma, mevcut ağır petrolerle telafi edilmeye çalışılmaktadır. Dünyanın ağır petrol rezervleri trilyonlarca varil ile ölçülmektedir. Ağır petrolerin ucuz olması, bu piyasadaki talebi arttırmaktadır. Gerçekten de, dünya petrol arzının önemli, bir kısmını ağır petroler meydana getirmektedir. [8]

Şekil 2.2' de ağır petrolün çözücüler yardımıyla DARA kesimlerine ayrılması gösterilmiştir.



Şekil 0.2 : Ağır Petrolün Çözücüler Yardımıyla DARA Kesimlerine Ayrılması

#### 2.1.4.1. Resid

Petrol destilasyonu genellikle, pirolizin başlama noktası olan 350 °C altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu sıcaklıkta uçucu maddeler ayrıştırıldıktan sonra geriye kalan bakiye resid olarak adlandırılır. Bakiye siyah renkli yüksek viskoziteli bir maddedir. Atmosferik baskıda elde edilen atmosferik resid daha sonra vakum altında tekrar destilasyona tabi tutulur. Bu şartlar altında uçucu maddeler uzaklaştıktan sonra elde edilen bakiye, vakum resid olarak adlandırılır.

#### 2.1.4.2. Asfalten

Petrolü değişik fraksiyonlarına ayırmak mümkündür. Bitüm veya residin düşük kaynama noktalı hidrokarbonlarla muamelesi sonucu elde edilen kahverengi siyah toz halindeki madde asfalten olarak adlandırılır. Petrolden elde edilen asfalten, benzen ve toluende olduğu gibi aromatik bileşiklerde de kolaylıkla çözünebilmektedir.

### 2.1.4.3. Malten

Petrolün pentan gibi hafif hidrokarbonlarda çözünen kısmı malten olarak adlandırılır. Bu kısım, silikajel kullanılarak, DARA yöntemiyle ayrıştırılabilir. Petroller, orjinlerine bağlı olarak, farklı miktarlarda malten ve asfaltin ihtiva edebilirler. Asfaltin miktarının artmasıyla rafinasyonda elde edilen kok miktarı da artar.

### 2.1.4.4. Kok

Petrokok adı verilen bu ürün, residin destilasyonundan sonra geriye kalan maddedir. Kok genellikle katalitik kraking işlemleri neticesinde elde edilir. Daha hafif ürünlere dönüştürülemeyen bu kok, proses sırasında yakıt olarak kullanılır. Kokun sahip olduğu bileşim, ham petrolün orjinine bağlı olarak farklılıklar gösterir. Karakteristik özellikleri, yüksek molekül ağırlığı ve düşük H/C oranıdır. [9]

Tablo 2.3 : Ağır ve Hafif Ticari Petrolün Özellikleri Bakımından Karşılaştırılması

Özellik	Ağır Petrol	Hafif Ticari Petrol
API Değeri	<20	38
H/C Oranı	1.4-1.6	1.8
Kükürt İçeriği (% Ağırlıkça)	2-7	0.5
Azot İçeriği (% Ağırlıkça)	0.2-0.7	0.1
Metal İçeriği (ppm)	100-1000	22
Viskozite (m <sup>2</sup> /s x 10 <sup>6</sup> , 40 °C de)	~>5000	5
Kalıntı (> 525 °C , % Ağırlıkça)	>45	11

## 2.2. ASFALTEN

### 2.2.1 Asfaltinin Tanımı

Asfaltin de reçineler gibi çözünenler grubunda yer almaktadır. Asfaltin, ham petrolün pentan, heksan yada heptan gibi hafif alkanlardaki çökeltisi olarak adlandırılır. Bu çökelti toluen ve benzen gibi aromatik çözücülerde çözünebilmektedir. Asfaltin fraksiyonu, ham petrolün en fazla oranda heteroatomları (O,N,S) ve organometrik bileşenleri içeren fraksiyondur. Asfaltinin yapısı birçok araştırmalara konu olmuş ve

anlaşımıştır ki asfaltenin yapısında polisiklik aromatik halkalar yerine değişik yapılardaki alkil grubu zincirleri mevcuttur. [10]

Asfaltenin kümeleşmesinden dolayı, asfaltenin molekül ağırlığını tayin etmek güçtür, fakat 500- 2000 g/mol aralığında molekül ağırlığına sahip olduğu düşünülmektedir. Asfaltenin monomer molekül boyutu ise 12- 24 Å aralığındadır. [11]

Az polar yapıya sahip olan asfaltin fraksiyonları amorf yapıya benzerken, daha fazla polar fraksiyonları içeren asfaltinler kristalin bir yapıya sahiptirler. [12]

Asfaltenin ağır petrol ve petrol kalıntısında bulunması petrolün işlenmesi sırasında katalizör üzerinde metal ve karbon tortusu oluşturur ve katalizörün ömrünü kısaltır. Asfaltenin bu etkilerinin azaltılması için asfaltin moleküler yapısının incelenmesi çalışmaları yapılmaya başlanmıştır. [3-7]

1837 yılında Boussingault, asfaltini asfaltın eterde çözünmeyen kısmı olarak tanımlamıştır. Asfaltin ilk karakterizasyon çalışmaları ise Marcusson tarafından yapılmıştır. Asfaltin üzerindeki daha ileri araştırmalar enstrumental gelişimle yakından ilişkili olarak ilerlemiştir.

Ul-Hasan ve arkadaşlarının bildirdiğine göre, Sill ve Yen, asfaltinlerin tüm ham petrolerin önemli bileşenleri olduğunu ve amorf (şekilsiz) yapıda olduklarını, kahverengiden siyaha kadar renk alabildiklerini, kesin bir yapıya veya erime noktasına sahip olmadıklarını ve heteroatomlar (O, N, S) ile birlikte uzun alifatik ve alisiklik ilaveleri taşıyan oldukça yoğun poliaromatik birimlerden ibaret olduklarını belirtmişlerdir. [13]

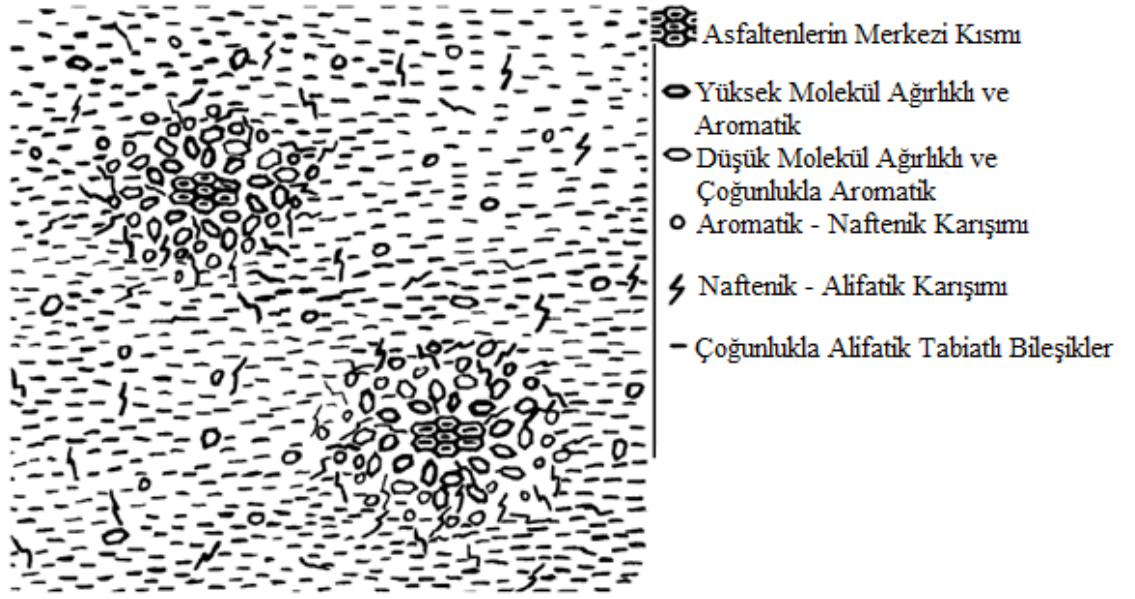
Toulhoat ve arkadaşları, asfaltin kullanım açısından düz zincir bir alkanda (örn. n-heptan) çözünmeyen, hafif bir aromatikte çözünebilen (örn. toluen) hidrokarbon yakıtların bir kesri olarak tanımlandığını ve fosil organik maddenin olgunlaşmasından kaynaklanan en heteroatomik ve poliaromatik bileşikler topladıklarını, böylece

kimyasal görüő açısından doğal yakıtların bileşenleri arasında en çok fonksiyonel olduklarını belirtmişlerdir. [14]

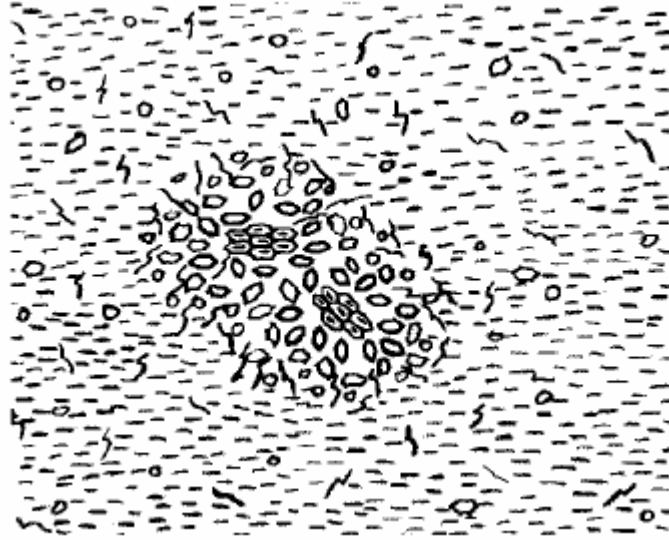
### **2.2.2. Asfaltenin Moleküler Yapısı**

Asfalten, kondanse aromatiklerden meydana gelmiş, yan zincirler taşıyan, petek görünümünde bir yapıya sahiptir. Yapısında, C ve H 'den başka dağınık bir durumda S, O, N gibi heteroatomlar, diğer petrol fraksiyonlarına nazaran yüksek oranlarda bulunur. Asfaltenin molekül ağırlığının yükselmesiyle, aromatik özellikler ve heteroatom miktarlarında da bir artma gözlenir. Ham petrolde bulunan asfalten miktarı, petrol kuyusunun derinliği ve yeri, petrolün API'sıyla değişim gösterir.[3-7]

Pfeiffer ve Saal, doğal ham petrolde bulunan asfaltelerin, çöktürme işleminin birinci basamak ürünü olarak meydana geldiklerini, yağlarda çözünmediklerini, yüzeylerinde adsorblanan asfaltik reçinelerin peptizasyon etkisinden dolayı asfalt içerisinde bir misel dağılımı teşkil edecek şekilde bulduklarını ve misellerin merkezi kısmını oluşturduklarını belirtmişlerdir. Böylece bir miselin yapısı şöyledir: En büyük molekül ağırlıklı ve çoğunlukla aromatik karakterde olan maddeler çekirdeğe en yakın dizilmişlerdir. Bunlar tekrar daha az aromatik tabiatlı ve daha hafif maddeler tarafından sarılmışlardır ve bu şekilde kademe kademe miseller arası sıvı fazına geçinceye kadar devam eder. Ancak, miselin dışında veya merkezi civarında bu tabakaları birbirinden ayıran kesin sınır yoktur. Tüm sistemde miseller arası bölge uygun şekilde oluşmuşsa, asfaltener tamamen peptize olurlar ve miseller arası fazın viskozitesinin izin verdiği ölçüde asfalt içinde serbestçe hareket etme yeteneği kazanırlar (Şekil 2.3). Bununla beraber eğer asfaltik reçineler herhangi bir yolla uzaklaştırılırlarsa, misel oluşumuna sebep olan kuvvetlerin bir kısmı, artık reçinelerin adsorbsiyonu sayesinde dengelenemeyecek ve miseller, karşılıklı çekime maruz kalacaklardır. Böylece miseller, karşılıklı itme ve çekme kuvvetlerinin dengelenmesi ile aralarında minimum bir potansiyel enerji oluşacak şekilde birbirlerine yaklaşrlar ve bir çeşit bağ oluştururlar. [15]

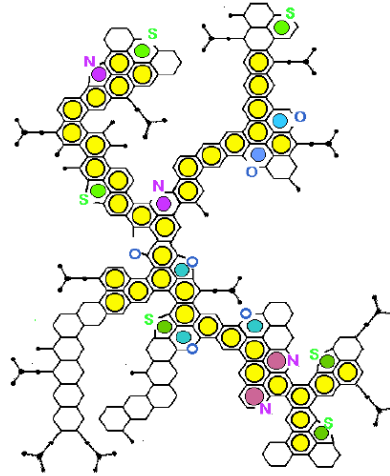


Şekil 2.3 : Peptize Olmuş Asfaltın Misellerinin Şematik Gösterimi. [15]



Şekil 2.4 : Bir Araya Gelmiş Asfaltın Misellerinin Şematik Gösterimi [15]

Altamirano ve ark. tarafından önerilen Maya ham petrolünden elde edilmiş Meksika kaynaklı asfaltın molekülünün yapısı Şekil 2.5'te, Carbognani tarafından önerilmiş Venezuela ham petrolünden elde edilmiş 510 °C için asfaltın molekül yapısı Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.5: Altamirano Ve Ark. Tarafından Önerilen Maya Ham Petrolünden Elde Edilmiş Meksika Kaynaklı Asfaltin Molekülünün Yapısı [16]



Şekil 2.6 : Carbognani Tarafından Önerilmiş Venezuela Ham Petrolünden Elde Edilmiş 510 °C İçin Asfaltin Molekül Yapısı [17]

### 2.2.2.1. Asfaltin Aromatik Yapısı

Asfaltin kondense olmuş aromatik yapısı NMR ile tespit edilen kondense hidrojen varlığı ile belirlenmiştir.  $C_p/C_A$  oranının minimum değere sahip olması da aromatik halkaların merkezde yoğunlaştığını göstermektedir. Nitekim X-ışını verilerinden hesaplanmış olan aromatikler, bu sonucu doğrulamaktadır. Kondense olmuş yapının büyüklüğündeki artış  $C_p/C_A$  oranında bir azalışa tekabül eder. Bu değer 0.27-0.31 değerleri arasındaki bütün asfaltin değerleri için sabit gibidir. Mevcut veriler, asfaltin moleküllerinin kimyasal bağlarla bağlanmış homolog serilerden meydana geldiklerini

gösterir. Asfaltın reçinesi, 6-16 arasında değişen kondense olmuş halkalardan ibarettir. [18]

### 2.2.3. Asfaltın Eldesi

Asfaltın, ham petrolden ya da uçucuları uzaklaştırılmış petrol kalıntısından düşük molekül ağırlıklı alkanlarla çöktürme yoluyla elde edilir. Genellikle alkanlardan pentan ya da heptan tercih edilir. Çöktürme halindeki asfaltın süzülerek ayrılır. Kalıntıdan elde edilen asfaltın miktarı, heptan ya da pentan/kalıntı oranının artmasıyla artmaktadır. Bu oran 40/1'i geçtiği durumlarda elde edilen asfaltın miktarı sabit kalmaktadır. 40/1 oranında örnek içindeki bütün asfaltın çökmesi sağlanabilmektedir. [19]

Çöktürme işleminde kullanılan çözücünün cinsi elde edilen ürünün özelliklerini etkilemektedir. Aromatiklik derecesi bakımından karşılaştığımızda heptanla elde edilen asfaltın aromatiklik derecesi daha yüksektir. Ayrıca pentanla elde edilen asfaltın H/C daha yüksektir.[20]

Acevedo ve arkadaşları p-nitrofenol ile asfaltın fraksiyonlarına ayırarak elementel analiz, molekül ağırlığı sonuçlarını NMR analiz sonuçlarıyla birleştirerek fraksiyonlar arasındaki farklılıkları ortaya koymuşlardır. [21]

Andersen ve arkadaşları ise toluen-heptan çözücü karışımıyla elde ettikleri asfaltın fraksiyonlarının X-ışını kırınımıyla (X-Ray Diffraction, XRD) yapılarını incelemişler ve çözücü karışımındaki toluen miktarının artmasıyla asfaltın kristalit parametrelerinin değişmediği sonucuna varmışlardır.[22]

Miller ve arkadaşları da asfaltın daha ileri bir heptan özütleme işlemiyle iki kısma ayırmış ve çözelti içerisindeki davranışlarını incelemişlerdir. Özütlenen kısım aromatik çözeltide birleşme özelliği göstermediği için bunu koloidal olmayan asfaltın, diğer kısmı ise çözelti içerisinde çoklu birleşme özelliği gösterdiği için koloidal asfaltın olarak adlandırmışlardır. [23]

Bitümlü kömür, asfalt, kömür ve asfaltitten de yine pentan ya da heptanla asfaltten elde edilerek yapılar arasındaki farklılıklar ortaya konmuştur . Badre ve arkadaşları da kömür, ham petrol ve bitümeden elde ettikleri asfaltların molekül ağırlıklarını karşılaştırmışlardır. [24]

#### **2.2.4. Asfaltin Yapı Analizlerinde Kullanılan Yöntemler**

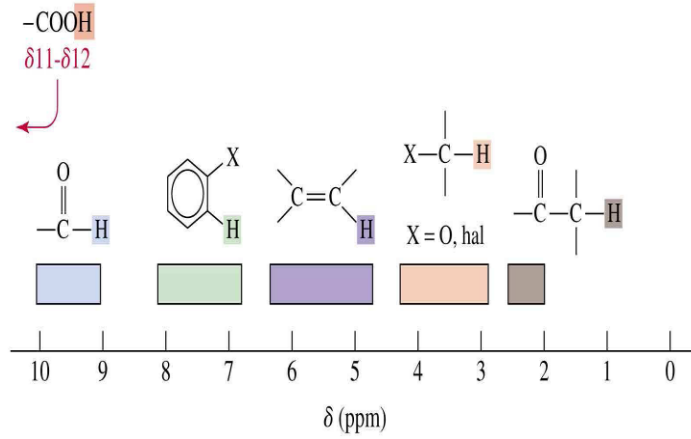
##### *2.2.4.1. Nükleer Magnetik Rezonans(NMR) Spektrometresi*

Proton ( $^1\text{H}$ ) NMR çalışmalarında hidrojen atomunun sayısı ve yeri belirlenmektedir. H-NMR Spektroskopisi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı diğer çekirdeklerin bir manyetik momenti vardır. En yaygın kullanılan çekirdekler hidrojen 1 ve karbon 13' tür.

NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışardan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi etkisiyle bozulur.

Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntüleme kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında ayrıntılı bilgi veren tek yöntemdir. Ayrıca, nükleer manyetik rezonans, basit kuantum bilgisayarlar oluşturmak için kullanılan tekniklerden biridir. Aşağıda 2.7' de H-NMR kimyasal kayma değerleri göstermektedir [25-26].



Şekil 0.7: H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri

#### 2.2.4.2. X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD)

X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) ise asfaltinin makromoleküler yapısının tanımlanmasını sağlayan bir yöntemdir.

#### 2. 2.4.3. Elementel Analiz

C,H,N,S elementel analiz, organik maddelerin yapısında bulunan karbon(C), hidrojen(H), azot (N), kükürt (S) ve oksijenin ağırlıkça dağılımını tayin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Yüksek sıcaklıkta organik bileşiği yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmektedir.

#### 2.2.4.4. Infrared (IR) Spektrometrisi

Infrared (IR) Spektrometresi petrol karakterizasyonu için kullanılan spektral analitik metodların en önemlilerinden biridir. Petrol bileşenlerinin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların tespiti için sıkça kullanılan bir yöntemdir.

#### 2.2.4.5. Molekül Ağırlığı Tayini

Asfaltinlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla pek çok yöntem denenmiştir. Bunlardan bazıları; Ebülyoskopi yöntemi, Kriyoskopi yöntemi, viskozite ile tayin yöntemi, buhar basıncı osmometresi yöntemi, büyüklükçe ayırma kromatografisi yöntemi ve çeşitli kütle spektroskopisi yöntemleri sayılabilir. [27]

Son yıllarda gelişim gösteren iki kromatografik yöntemden söz edilebilir. İlk teknik, jel filtrasyon kromatografisi (GFC) biyokimyacılar tarafından sulu sistemler için geliştirilmiştir. Bu teknik, yumuşak, çapraz bağlı dekstran boncuklar kullanılarak geliştirilmiştir. İkinci teknik, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), yarı-sert, çapraz bağlı polistiren boncuklar kullanmaktadır. Her iki teknikte, ambalaj gözenekli bir jel yapısını oluşturan parçacıklar ve kromatografik çözücü vardır. Yöntemler arasındaki ayırım ambalaj şişme derecesine dayanır; dekstran, polistirenden çok daha büyük bir dereceye kadar şişer. Jel geçirgenlik kromatografisi, boyut dışlama kromatografisi (SEC) olarak da adlandırılır ve temelde, bir sıvı kromatograf içinde gözenek boyutları değişen jellerle dolu bir sütun veya sütunlardan oluşur. Sabit akış hızı altında, çözünen maddeler kolonun tepesinden enjekte edilir ve dedektörde azalan molekül ağırlıklarına göre sıralanırlar. Ayırma işlemi, daha büyük moleküllerin jelin porları içinden geçememesi ve daha önce ayrılması tekniğine dayanır. Öte yandan, küçük çözünen molekülleri, göreceli büyüklüğüne bağlı olarak, jel boncukları içinde hacminin artması ile kolondaki ayrışması daha fazla zaman gerektirir [20-3].

#### *2.2.4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)*

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (Differential Scanning Calorimeter, DSC), bitüm ve fraksiyonlarının camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde ve entalpi değişimlerinin incelenmesinde kullanılır.

#### **2.2.5. Petrol Kalıntısı İyileştirme Teknolojileri**

Günümüzde petrolün hafif fraksiyonlarına olan talep giderek artmaktadır ve bu durum petrolün hafif fraksiyonlarını daha değerli hale getirmektedir. Bu nedenle, petrolün işlenmesi sırasında açığa çıkan, petrolün ağır fraksiyonu olan vakum kalıntısından, hafif fraksiyonlar elde edilmesi, rafineri işletmecileri için daha da önem kazanmaktadır. Petrol kalıntısını iyileştirme işlemi H/C oranını arttırma prensibine dayanır. Bu işlem petrol kalıntısından karbon giderme yada petrol kalıntısına hidrojen ilave işlemleriyle mümkün olabilmektedir. Petrol iyileştirme teknolojilerinden bazıları;

- Geciktirilmiş Koklaştırma (Delayed Coking)
- Çözücüyle Asfalt Ayırma (Solvent de-asphalting)
- Kalıntı Akışkanlaştırılmış Katalitik Kraking (Residue Fluidized Catalytic Cracking)
- Viskozite Azaltma (Visbreaking)
- Gazlaştırma (Gasification)
- Hidrotritling (Hydrotreating)
- Hidrojenle İyileştirme (Hydrocracking)

#### 2.2.5.1. Hidrokraking

Ağır petrol fraksiyonlarının yüksek sıcaklık ve hidrojen basıncı altında daha hafif petrol fraksiyonlarına dönüştürülmesi için uygulanan bir yöntemdir. Diğer iyileştirme yöntemlerine göre daha yüksek verimler elde edilebilmektedir. Dezavantajı ise koklaşma ve metal zehirlenmesi nedeniyle katalizörün deaktivasyona uğramasıdır. Bundan dolayı hidrokraking ünitesi taze katalizör beslemesine ihtiyaç duymaktadır. Bu sorunu çözebilmek için, çeşitli çalışmalarla çözümler getirilmeye çalışılmaktadır.

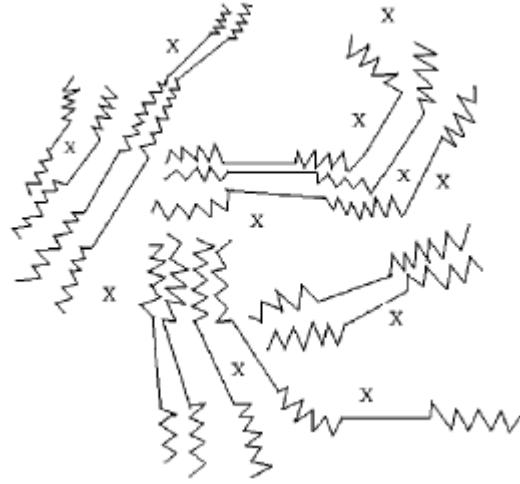
Bu yöntemlerin biri olan sabit yataklı reaktör üniteleri, başlangıçlarda vakum destilasyonu kalıntısını işlemek amacıyla geliştirilmiştir. Fakat günümüzde katalizör ömrünün kısa oluşundan dolayı hafif fraksiyonları ve atmosferik destilasyonu da işleyebilmektedir. [28]

1960 yılında geliştirilen genişletilmiş yataklı reaktör üniteleri sabit yataklı reaktörlerde meydana gelen reaktör yaşlanması problemini çözmek için geliştirilmiştir. Reaktörün alt kısmından sisteme besleme akımı ve hidrojen gazı verilerek katalizör yatağının genişletilmesi sağlanmaktadır.

#### Slurry Hidrokraking

Çamur (Slurry) fazı hidrokraking üniteleri, hidrojen gazı basıncı altında, yüksek sıcaklıkta, petrol kalıntısını daha hafif fraksiyonlara dönüştürürler. Daha etkin bir dönüşüm sağlamak ve kok oluşumunu önlemek amacıyla besleme akımına genellikle demir veya molibden bazlı katalizör ilave edilir. Katalizörün çok küçük parça boyutuna

sahip olmasından dolayı, reaktör içerisinde besleme akımı ve katalizör tek bir faz gibi davranır. Petrol kalıntısının dönüşümü %90 'ı aşabilir ve ürün kalitesi oldukça iyidir. Dönüşmeyen kısmın kalitesi oldukça düşüktür ve kükürt ve metal içeriği sorun yaratabilir. [29]



Şekil 2.8: Büyük Asfaltin Molekülleri İle Bir Araya Gelmiş ve Dağılmış Olan Katalizör Partikülleri ( X)

Günümüzde, bir çok slurry hidrokraking ünitesi endüstride kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

**VEBA Combi-Cracking (VCC)** : Almanya'da geliştirilen bu proste katalizör olarak Bovey kömüründen elde edilen ince taneli kok ve demir içerikli bir katı kullanılmaktadır. Katalizör miktarı ürünlerin ağırlıkça % 5'i kadardır ve proses yüksek basınçta (15-30 MPa) gerçekleşmektedir. Petrol kalıntısının dönüşümü % 95'in üzerine çıkabilmektedir. [30-31]

**CANMET Prosesi** : Kanada da geliştirilen bu proste katalizör olarak yüksek miktarda  $FeSO_4$  (Ağırlıkça % 1-5) kullanılmaktadır ve istenilen ürün dönüşümüne ulaşılmıştır. Fakat desülfürizasyon ve denitrogenasyon hızı yüksek değildir ve dönüşmeyen dip ürünü ile katalizörün ayrıştırılması konusunda sıkıntı yaşanmaktadır.

HDH Teknolojisi : Venezuela şirketi olan İntevop tarafından geliştirilmiştir ve katalizör olarak Venezuela'dan çıkarılan doğal bir maden kullanılmıştır. Ucuz bir katalizördür fakat çok fazla miktarda kullanılması gerekmekte ve de sadece Venezuela'da bulunmaktadır. Ayrıca işlem sonucu ele geçen dip ürün ile katalizörün ayrıştırılması için çok karmaşık bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır. [32]

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. MALZEME

Çalışmalarda kullanılan İran ağır petrol kalıntısı, Tüpraş'tan temin edilmiş ve hiçbir ön işleme tabi tutulmadan işleme konulmuştur. Asfalten eldesi için Merck marka % 99 saflıkta n-heptan ve Sigma–Aldrich marka % 99,7 saflıkta toluen kullanılmıştır. Soxhlet ekstraksiyonu için 28 x 80 mm Macherey-Nagel marka selüloz kartuşlar kullanılmıştır. Hidrokraking katalizörleri olarak Merck marka en az % 99,5 saflıkta FeSO<sub>4</sub>, Sigma–Aldrich marka en az % 99 saflıkta Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma–Aldrich marka en az % 98 saflıkta CaO, Sigma–Aldrich marka en az % 99 saflıkta SiO<sub>2</sub>, Merck marka en az %99 saflıkta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmıştır. Molekül ağırlığı tayininde, Merck marka en az % 99 saflıkta Tetra Hidro Furan (THF) kullanılmıştır.

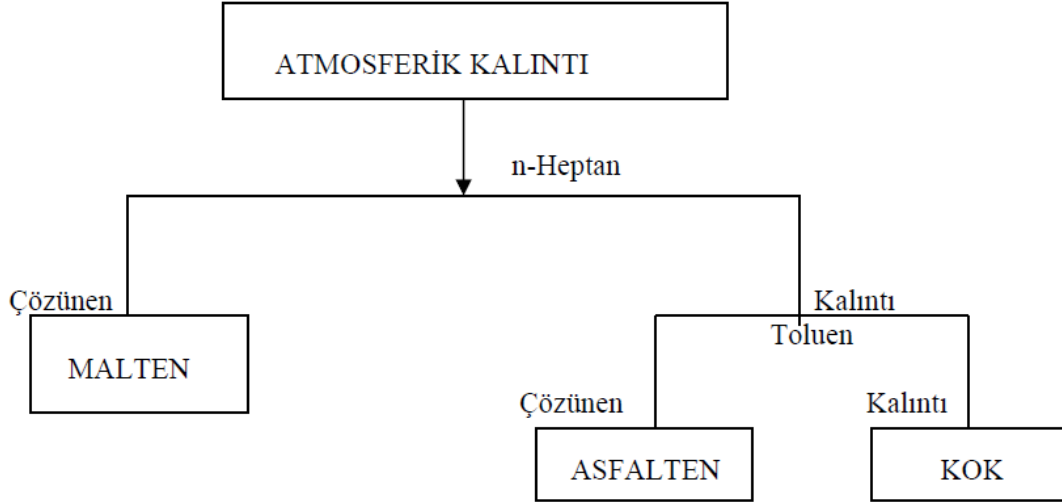
#### 3.2. YÖNTEM

##### 3.2.1. Asfaltenin Elde Edilmesi

Ham petrolün, vakum destilasyonu sonucu uçucu fraksiyonlarının ayrışmasından sonra kalan kısmı vakum dip kalıntısıdır. Asfalten bu vakum dip kalıntıdan elde edilmiştir. Atmosferik ve vakum destilasyonuna ait akış diyagramı Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

Oda sıcaklığında yeteri kadar akışkanlığa sahip olmayan İran ağır petrol kalıntısı önce etüvde 120 °C ve 30 dakika boyunca tutularak akışkan hale getirilip bir cam balona belirlenen miktarda tartılarak alınmıştır. Asfalten, uçucu kesimleri uzaklaştırılmış petrol kalıntısından çöktürme yoluyla elde edilmiştir. 1/40 oranında kalıntı/n-heptan karışımı 60 °C sıcaklıkta bir saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırmaya oda sıcaklığında dört saat daha devam edildikten sonra asfaltenin çökmesi için karışım gece boyunca bekletilmiştir. Çökelti halindeki asfalten, vakum altında süzülerek ayrılmıştır. [7-33]

Bu çalışmalarda kalıntıdan elde edilen asfaltın miktarının heptan/kalıntı oranı yükseldikçe elde edilen asfaltın verimi de yükselmektedir. 40/1 oranında örnek içindeki bütün asfaltın çökmesi sağlanabilmektedir.



Şekil 3.1: Petrol Kalıntısının Asfaltın ve Maltene Ayrılması

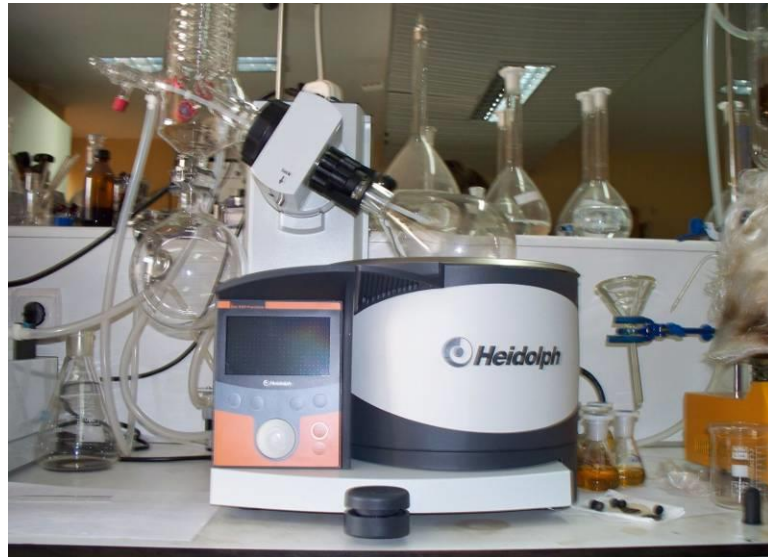
### 3.2.2. Asfaltın Saflaştırılması

Elde edilen asfaltta petrolün diğer fraksiyonlarından binlerce farklı türdeki moleküllerin, asfaltın yapısına çok az da olsa adsorblanabilecek olması nedeniyle asfaltın çözücü özütlemesi ile saflaştırılması gerekmektedir. Bu moleküllerin asfaltından uzaklaştırılması için elde edilen asfaltın, Sokslet kartuşu içine doldurularak n-heptan ile sokslet özütlemesine uğratılmıştır. Başlangıçta petrolde bulunmamasına rağmen atmosferik destilasyon sırasında yüksek sıcaklıkta az da olsa kok meydana gelebileceğinden, oluşabilecek koku asfaltından uzaklaştırmak için toluenle sokslet özütlemesi yapılmıştır. (Şekil 3.2)

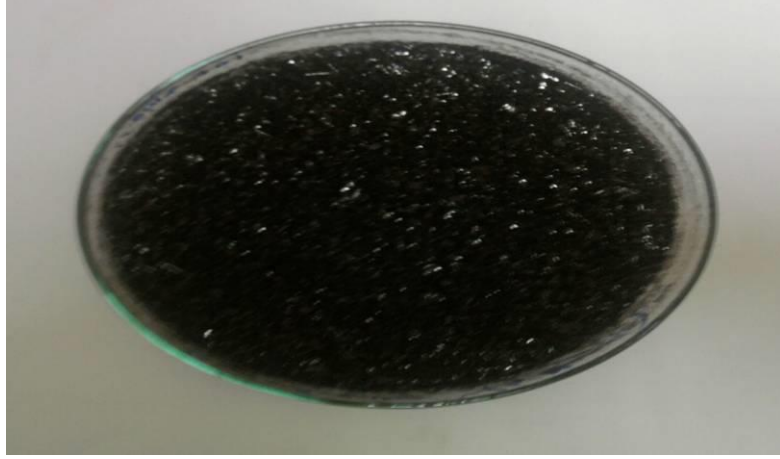


Şekil 3.2: Sokset Özütleme Düzeneği

Toluen fazına alınan asfaltın, toluenin Şekil 3.3 de görülen döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmasının ardından vakum etüvünde kurutulmuştur ve asfaltın elde edilmiştir.(Şekil 3.4) Elde edilen asfaltın % ağırlıkça miktarları elde edildikleri ham petrolere bağlı olarak, Tablo 4.1 de görülmektedir.



Şekil 3.3: Döner Buharlaştırıcı



Şekil 3.4: Asfaltın

### 3.2.3. Asfaltın Hidrokraking Reaksiyonları

Asfaltın hidrokraking reaksiyonları 10 ml hacimli mikroreaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 3 ana parçadan meydana gelmektedir. Bu parçalar; Reaktörün alt kısmı, gövdesi ve iğne vanasıdır. Reaktörün alt kısmı ve gövdesi paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün gövdesinin üzerinde bulunan iğne vana ise reaktöre gaz giriş çıkışını sağlar ve 344 Bar basınca dayanıklı D-Pro marka iğne vanadır. (Şekil 3.5)



Şekil 3.5: Reaktör Alt, Gövde ve İğne Vanası

### 3.2.3.1 Reaksiyon Öncesi Hazırlık Aşamaları

Asfaltin Reaktöre Yüklenmesi : 0,5 gram asfaltin hassas terazide tartılarak reaktörün alt kısmına yüklenir.

Katalizör Bileşiminin Hazırlanması : Başlangıçta belirlenen 5 farklı katalizör çeşidi bilyalı değirmende,  $\text{FeSO}_4$  ile ayrı ayrı 1/1 (g/g) olacak şekilde karıştırılarak homojen bir katalizör bileşiminin oluşması sağlanmıştır. (Şekil 3.6)



Şekil 3.6: Katalizör Bileşimini Hazırladığı Bilyalı Değirmen

Bilyalı değirmende öğütülüp karıştırılan katalizör bileşimi, şekil 3.7' de görülen elek sisteminden geçirilmiş ve 50 – 325 mesh aralığında kalan kısmı reaksiyonlarda kullanılmak üzere elek sisteminden alınmıştır.



Şekil 3.7 : Elek Sarsma Cihazı ve Elek Sistemi

Elde edilen katalizör bileşimi hassas terazide asfaltenin belirlenen oranında olacak şekilde tartılmış ve reaktöre yüklenmiştir.(Şekil 3.8)



Şekil 3.8: Katalizörün Reaktöre Yüklenişi

Bilyanın Belirlenmesi : Karıştırma işlemini gerçekleştirmek amacıyla reaktöre bilya ilave edilmektedir. Ön denemelerde uygun olan bilya çapını denemek amacıyla bir çok

çalışma yapılmıştır. Şekil 3.9 de 13 mm çapında olan bir bilyanın reaktöre sıkışması ve bilyanın, reaktörün kesilmesi süretiyle reaktörden çıkarılması gösterilmektedir.



Şekil 3.9: 13 mm Çapındaki Bilyanın Reaktöre Sıkışması

Nihayetinde, 9,5 mm çapında olan bilyanın reaktör ve asfalten reaksiyonları için uygun olduğu görülmüştür. (Şekil 3.10)

9,5 mm çapındaki bilya hassas terazide tartılarak reaktöre yüklenmiştir.



Şekil 3.10 : 9,5 mm Çapındaki Paslanmaz Çelik Bilya

Sızdırmazlık Contasının Belirlenmesi ve Hazırlanması : Reaktörün alt ve gövde kısımları arasında sızdırmazlığı sağlamak için conta konulması gerekmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalarda, 425-450 °C gibi yüksek sıcaklıklara dayanabilen bakır contanın uygun olduğu görülmüştür. Farklı et kalınlığındaki bakır conta örnekleri reaksiyonlarda denenmiş ve sızdırmazlık testleri yapılmıştır. Bu sızdırmazlık testleri sonucunda 1 mm çapında olan bakır contanın reaktör alt ve gövde kısımları ile uyum içinde olduğu ve sızdırmazlığı sağladığı görülmüştür. Daha sonra, reaktör ağzının çapına uygun olacak şekilde conta basabilen bir conta basma aparatının tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan conta basma aparatı laboratuarda bulunan pres

makinasına entegre edilerek reaktör için uygun olan 19 mm çapındaki bakır contaların basımı gerçekleştirilmiştir.(Şekil 3.11)



Şekil 3.11: Conta Basma Aparatı ve Pres Makinası

Basımı gerçekleşen bakır conta levha halindedir ve reaksiyon sonucu oluşan gaz ürünlerin reaktörün üst tarafında bulunan iğne vanadan alınabilmesini imkansız kılmaktadır. Bundan dolayı Şekil 3.12 de görüldüğü gibi elektrikli matkap vasıtasıyla bakır contanın orta noktasına 1 mm çapında bir delik açılmıştır. (Şekil 3.13)



Şekil 3.12 Bakır Contanın Ortasına Elektrikli Maktap İle 1 mm Çapında Delik Açılması



Şekil 3.13: 19 mm Çapında ve Ortasında 1 mm Çapında Delik Bulunan Bakır Conta

Reaktörün Alt ve Üst Kısımlarının Birleştirilmesi : Reaktörün alt kısmı ve üst kısmı arasına hazırlanan bakır conta yerleştirilmiştir. Reaktörün alt kısmı sabit kalacak şekilde mengene yardımıyla sıkıştırılmıştır. Reaktörün üst kısmı, uygun ölçüdeki anahtar vasıtası ile çevirilerek sıkıştırılıp, reaktörün alt ve üst kısımlarının sıkıca birbirine kilitlemesi sağlanmıştır.. (Şekil 3.14)



Şekil 3.14: Reaktörün Alt ve Üst Kısımlarının Birleştirilmesi

Reaktörün Tard Edilmesi : Reaktör içinde bulunan oksijen gazının uzaklaştırılması amacıyla reaktöre azot gazı ile 5 defa tard işlemi uygulanmıştır. (Şekil 3.15)



Şekil 3.15: Reaktörün Azot Gazı ile Tart Edilmesi

Reaktöre Hidrojen Gazı Beslemesinin Yapılması Reaktöre hidrojen basıncı besleme işlemi, Swagelok marka, 206 bar çıkış basıncı verebilen regülatör ve yüksek basınca dayanıklı metal hortum ve iğne vana düzeneği vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.16)



Şekil 3.16: Hidrojenasyon Düzeneği

Hidrojenasyon düzeneği reaktöre bağlanmış ve reaktöre hidrojen beslemesi yapılmadan önce reaktör hidrojen gazı ile 5 defa tart edilmiştir. Daha sonra kademeli olarak hidrojen gazı basıncı arttırılmış ve reaktöre yüksek basınçta hidrojen gazı beslenmiştir.

Sızdırmazlık Testinin Yapılması : Reaktörün bütün bağlantı parçalarına köpük testi uygulanarak sızdırmazlık testi tamamlanır. (Şekil 3.17)



Şekil 3.17: Reaktör Bağlantı Parçalarına Köpük Testinin Uygulanışı

Ön hazırlık işlemlerinin her aşamasında reaktörün tartımı yapıp, veriler kaydedilmiştir.

#### 3.2.3.2. Asfaltinin Hidrokrakingi

Asfaltinin hidrokrakingi, bir kabin içerisinde yerleştirilmiş sıcaklık kontrolüne sahip akışkan kum banyosunda gerçekleşmektedir. (Şekil 3.18)



Şekil 3.18: Akışkan Kum Banyosu

Kum banyosunun akışkanlığı, kum banyosunun alt kısmından verilen ve Yiğitsan marka kompresör tarafından sağlanan hava ile oluşturulmaktadır. Ön hazırlıkları tamamlanan reaktör, kabine monte edilmiş dikey doğrultuda hareket edebilen ve hız kontrol ünitesi bulunan karıştırma düzeneğine karşılıklı vida ve somunla tutturulmak suretiyle monte edilmiştir. (Şekil 3.19)



Şekil 3.19: Dikey Karıştırma Düzeneği ve Hız Kontrol Ünitesi

Daha sonra reaktör, reaksiyon sıcaklığına getirilmiş kum banyosuna daldırılmış, karıştırma hızı ayarlanıp ve kronometreye basılarak belirlenen süredeki hidrokraking reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.20)



Şekil 3.20: Hidrokraking Düzeneği

Reaksiyon süresi sonunda vida ve somun düzeneği sökülerek, reaktör kum banyosundan çıkarılmış ve reaksiyonun durması için su banyosuna daldırılmıştır. (Şekil 3.21)

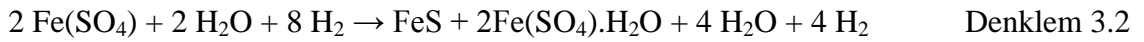
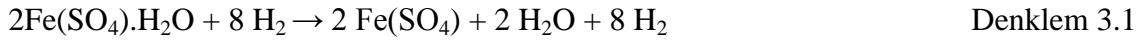


Şekil 3.21: Su Banyosunda Reaksiyonun Durdurulması ve Reaktörün Soğutulması

Reaksiyon ürünlerinin dengeye gelmesi için 30 dakika beklenip ve reaksiyon sonucu oluşan ürünleri ayırma işlemlerine geçilmiştir.

Ayrıca, belirlenen bazı katalizör bileşimleri, asfaltinin ham petrolden ayrılması sonucu açığa çıkan malten ve kükürt ile bir bileşim hazırlanmıştır. Bu bileşim yukarıda belirtilen düzende  $160^{\circ}\text{C}$ ' de 2 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucu oluşan üründen belirli miktarda alınmış ve asfaltin ile reaksiyona sokulmuştur.

Hidrokraking reaksiyonlarının gerçekleşmesi sırasında, hidrokraking reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin oluşturduğu reaksiyonların aşağıda belirtildiği gibi gerçekleşmesi beklenmektedir.



### 3.2.3.3. Asfaltinin Hidrokrakingi Reaksiyonları Sonucu Oluşan Ürünleri Ayrıştırma İşlemleri

Gaz ve Hafif Uçucu Ürünlerin Ayrıştırılması : Önce, reaksiyon sonunda reaktör toplam ağırlığı hassas terazide tartılmış, daha sonra reaktörün üst kısmında bulunan iğne vana açılarak reaksiyon sonucu oluşan gaz ve hafif uçucu ürünlerin tahliyesi sağlanmıştır. Gaz ve hafif uçucu ürünler tahliye edildikten sonra reaktörün toplam ağırlığı tekrar hassas terazide tartılarak başlangıçtaki reaktör toplam ağırlığının farkından gaz ve hafif uçucu ürünlerin miktarı hesaplanmıştır. Her bir katalizör için oluşan gaz ve hafif uçucu ürünlerin miktarları Şekil 4.18 'de belirtilmiştir.

Kokun Ayırıştırılması İşlemi : Gaz ürünler ayrılması tamamlandıktan sonra reaktör mengeneyle sıkıştırılarak uygun olan anahtar vasıtasıyla açılır. Reaktörün alt ve üst kısmı ayrı ayrı toluen ile yıkanarak süzgeç kağıdından geçirilmiştir.



Şekil 3.22: Reaktörün Toluene İle Yıkınması ve Süzgeç Kağıdından Geçirilmesi İşlemi

Süzgeç kağıdında kalan kısım (Toluene çözünmeyen kısım) kok + katalizör, toluene çözünen kısım (sıvı ürünler + asfalten) olarak ayrılmıştır. İçeri boşken etüvde 2 saat bekletilmiş ve tartımı alınmış olan süzgeç kağıdı, süzme işleminden sonrada etüvde 2 saat bekletilmiş ve tartımı alınmıştır. Süzgeç kağıdının süzme işlemi yapıldıktan sonraki tartımından, boş durumdaki tartımı çıkarılarak kok + katalizör miktarı hesaplanmıştır. Her bir katalizör için oluşan kok miktarı Şekil 4.20’de belirtilmiştir.

Toluene Çözünabilen Fraksiyonların Hesaplanması : Gaz, kok ve katalizör miktarları tespit edildikten sonra, başlangıçta reaktöre beslenen toplam madde ağırlığından gaz + kok + katalizör ağırlığı çıkılarak toluene çözünebilir fraksiyonların miktarları hesaplanmıştır. Her bir katalizör için oluşan toluene çözünebilir fraksiyonlar Şekil 4.21’de belirtilmiştir.

Asfaltenin Ayırıştırılması ve Dönüşüm Oranının Hesaplanması : Elde edilen toluene çözünebilir ürünlerin çözücülerini uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, toluene darası alınmış olan selüloz kartuşlara yüklenmiş ve heptan ile sokslet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi sırasında asfalten heptanda çözünmezken, diğer ürünler heptanda

çözünerek ekstraksiyon sisteminin cam balon haznesine geçer. Asfaltin ise selüloz kartuşta kalmıştır. Selüloz kartuş etüvde 2 saat bekletilmişlererek heptanın tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Çözücüsü uzaklaştırılan selüloz kartuş tartılmış ve darasından çıkarılarak kalan asfaltin miktarı hesaplanmıştır. Kalan asfaltin miktarı da başlangıçta reaksiyona giren asfaltin miktarına oranlanarak, reaksiyon sonucu dönüşen asfaltin oranı hesaplanmıştır.

### 3.2.4. Yapı Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler

#### 3.2.4.1. Elementel Analiz

İran ağır petrol kalıntısı ve İran ağır petrol kalıntısından elde edilen asfaltin yapısında bulunan C,H,S,N,O elementlerinin % bileşimleri, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında bulunan Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series Elemental Analiz Cihazı vasıtasıyla tespit edilmiştir. 1000°C’de yaklaşık 2 mg örnek alınır ve bu örneğin yakılması suretiyle sonuçlar belirlenir.



Şekil 3.23: Elemental Analiz Cihazı

#### 3.2.4.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi

İran ağır petrol kalıntısı ve İran ağır petrol kalıntısından elde edilen asfaltin, <sup>1</sup>H-NMR analizleri İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında yer alan Varian UNITY INOVA 500MHz NMR spektrometresi (Şekil 3.24) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler de 5 – 10 mg civarında örnek alınmaktadır. Çözücü için ise 0,5 ml civarında kloroform (CDCl<sub>3</sub>) alınarak analiz gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.24: Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Cihazı

#### 3.2.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter, DSC) Analizi

İran ağır petrol kalıntısı , İran ağır petrol kalıntısından elde edilen asfaltenin ve katalizör karışımlarının ısı şartları altındaki davranışlarını incelemek amacıyla Mettler Toledo 822e DSC cihazı kullanılmıştır (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**). DSC eğrileri, petrol kalıntısı ve asfalten için 2-3 mg civarındaki örneklerle alüminyum krozelerde, ortamdan 80 ml/dak hızla geçirilen N<sub>2</sub> atmosferinde -50 - 300 °C aralığında 10°C/dak'lık ısıtma hızlarıyla çekilmiştir. Katalizör çekimleri ise porselen krozelerde, ortamdan 80 ml/dak hızla geçirilen N<sub>2</sub> atmosferinde -100-670 °C aralığında 10°C/dak'lık ısıtma hızlarıyla gerçekleştirilmiştir.(Şekil 3.25)



Şekil 0.25: Mettler Toledo 822e DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Cihazı

#### 3.2.4.4. Molekül Ağırlığı Analizi

İran ağır petrol kalıntısı ve İran ağır petrol kalıntısından elde edilen asfaltinin molekül ağırlıkları, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı A.B.D. Araştırma Laboratuvarında yer alan Agilent 1200 series GPC (Gel Permeation Chromatography) cihazında tespit edilmiştir. (Şekil 3.26)

Cihaz Polistiren standartlarla kalibre edilen cihaz, 1 adet 300 x 7.5 mm boyutlarında mixed gel Zorbax kolon, 1 adet 50 x 7.5 mm boyutlarında guard column ve Refractive Index detektörle çalışmaktadır. Örnekleri çözmek ve hareketli faz olarak HPLC saflığında THF kullanılmıştır. 1 g/l konsantrasyonunda hazırlanan örneklerden 20 µl enjekte edilerek 1 ml/dak akış hızıyla çalışılmıştır.



Şekil 3.26: GPC (Gel Permeation Chromatography) Cihazı

### 3.2.4.5. Gaz Ürünlerin Analizi

Reaksiyonlar sonucu oluşun gaz ve uçucu hafif maddelerin ürün dağılımı, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı A.B.D. Araştırma Laboratuvarında yer alan Agilent 7820 A modelidir. Cihazda termal iletkenlik dedektörü (TCD) ile çalışılmıştır. GC fırın ve kolon özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

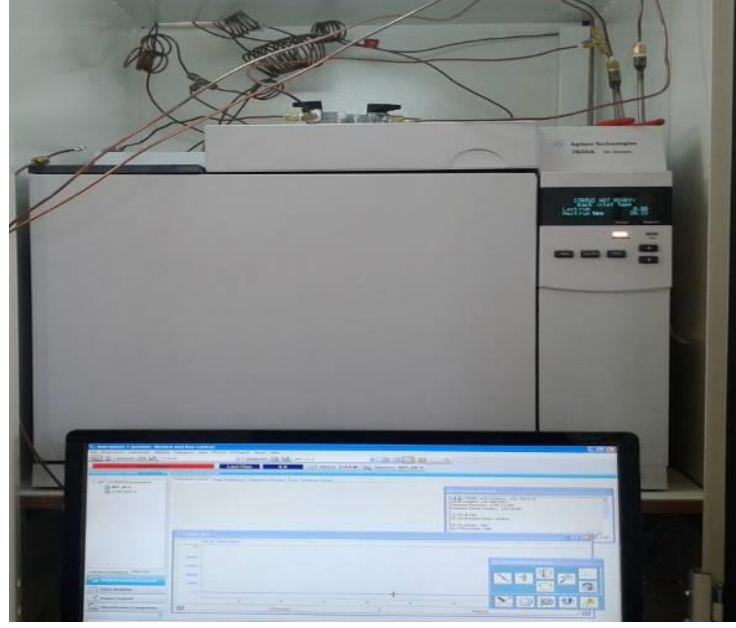
Tablo 3.1: GC Kolon ve Fırın Özellikleri

Fırın sıcaklığı	35 °C
Back detector	250 °C
Utility flow	10 m/min
Make up flow	5m/min
Kolon	Agilent 190 95PQ04 30mx530µmx40µm
Flow	4m/min

İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı A.B.D. Araştırma Laboratuvarında yer alan Agilent 7820 A model GC için standart oluşturma çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar doğrultusunda Tablo 3.2' de belirtilen alıkonma zamanı aralıklarına karşılık gelen gaz örnekleri tespit edilmiştir.

Tablo 3.2: Alıkonma Zamanına Karşılık Gelen Gaz Örnekleri

Alıkonma Zamanı ( dak.)	Gaz
1.550 - 1.6	Hidrojen
1.7 – 1.8	Metan
3.2 – 4.1	Etan
9.2 – 9.6	Propan
12.1 - 13	Bütan
16.4 - 17	Pentan



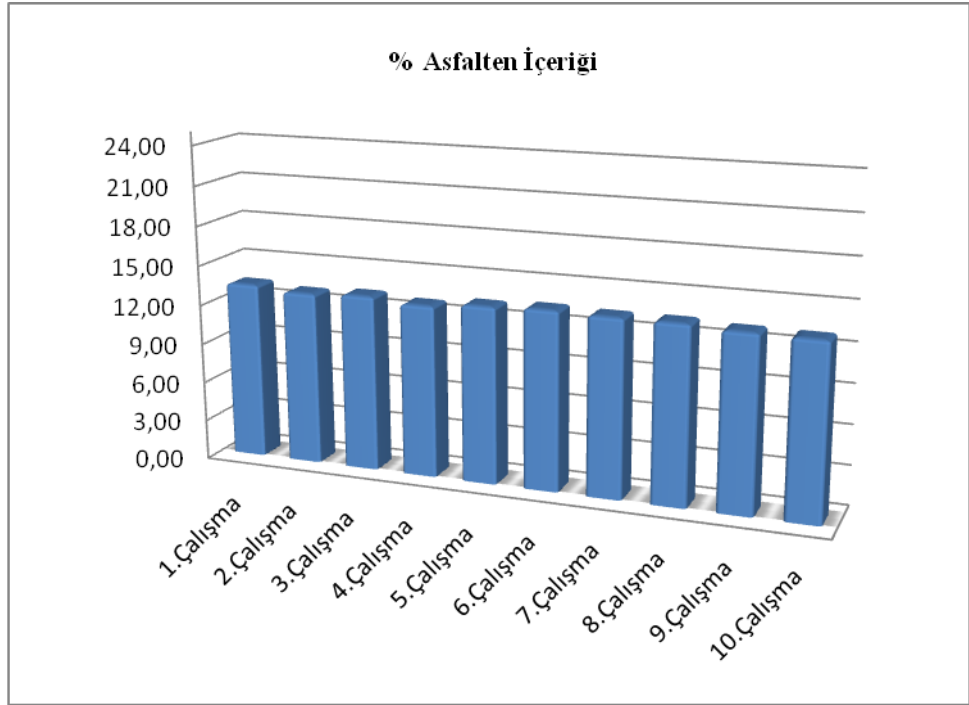
Şekil 3.27: GC (Gas Chromatography) Cihazı

## 4. BULGULAR

### 4.1. ASFALTENİN ELDESİNDE KULLANILAN İRAN AĞIR PETROL KALINTISININ ÖZELLİKLERİ

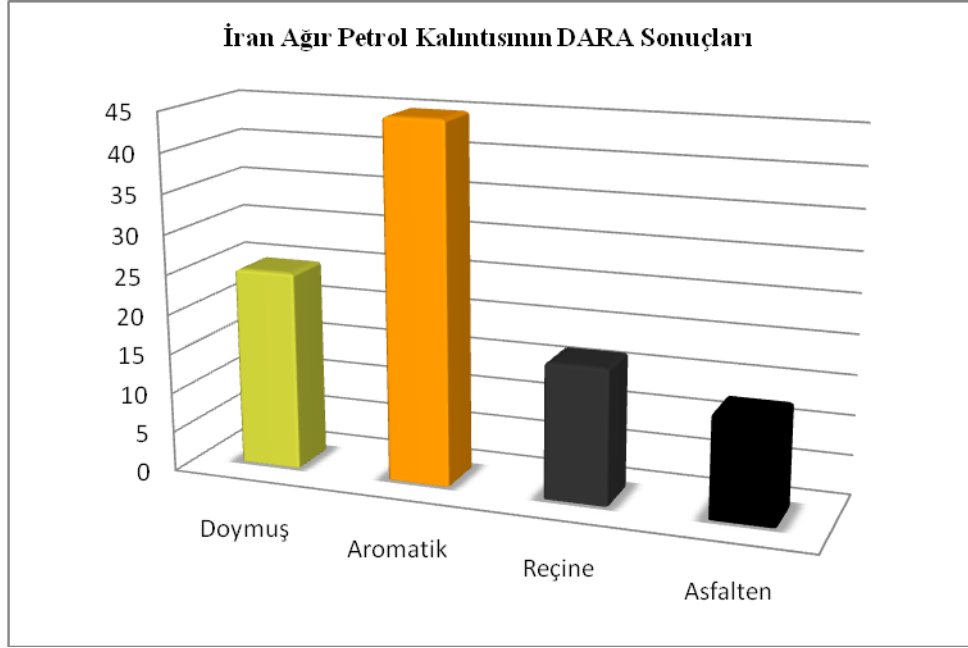
#### 4.1.1. İran Ağır Petrol Kalıntısının Asfaltten İçeriği

İran ağır petrol kalıntısından asfaltten eldesi için 10 farklı çalışma yapılmıştır. Yapılan asfaltten eldesi çalışmaları neticesinde İran ağır petrol kalıntısından, % 13 ile % 13,5 arasında değişen oranlarda asfaltten elde edilmiştir. Şekil 4.1 de her bir asfaltten eldesi çalışmasının sonucu % olarak verilmiştir. Bu doğrultuda İran ağır petrol kalıntısının ortalama asfaltten oranı % 13.28 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: İran Ağır Petrol Kalıntısının % Asfaltten İçeriği

#### 4.1.2. İran Ağır Petrol Kalıntısının Dara Analiz Sonuçları



Şekil 4.2: İran Ağır Petrol Kalıntısının Dara Analiz Sonuçları

İran ağır petrol kalıntısına yapılan fraksiyon ayırma işlemleri sonrasında yaklaşık %25 doymuş, %45 aromatik, %17 reçine ve %13 asfalten yapılarını içerdiği görülmüştür.

#### 4.1.3. İran Ağır Petrol Kalıntısının Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 4.1: İran Ağır Petrol Kalıntısının Elementel Analiz Sonuçları

Petrol Türü	%C (ağ.)	%H (ağ.)	%S (ağ.)	%N (ağ.)	H/C
İran Ağır Petrol Kalıntısı	84,48	9,81	4,43	0,81	1,38

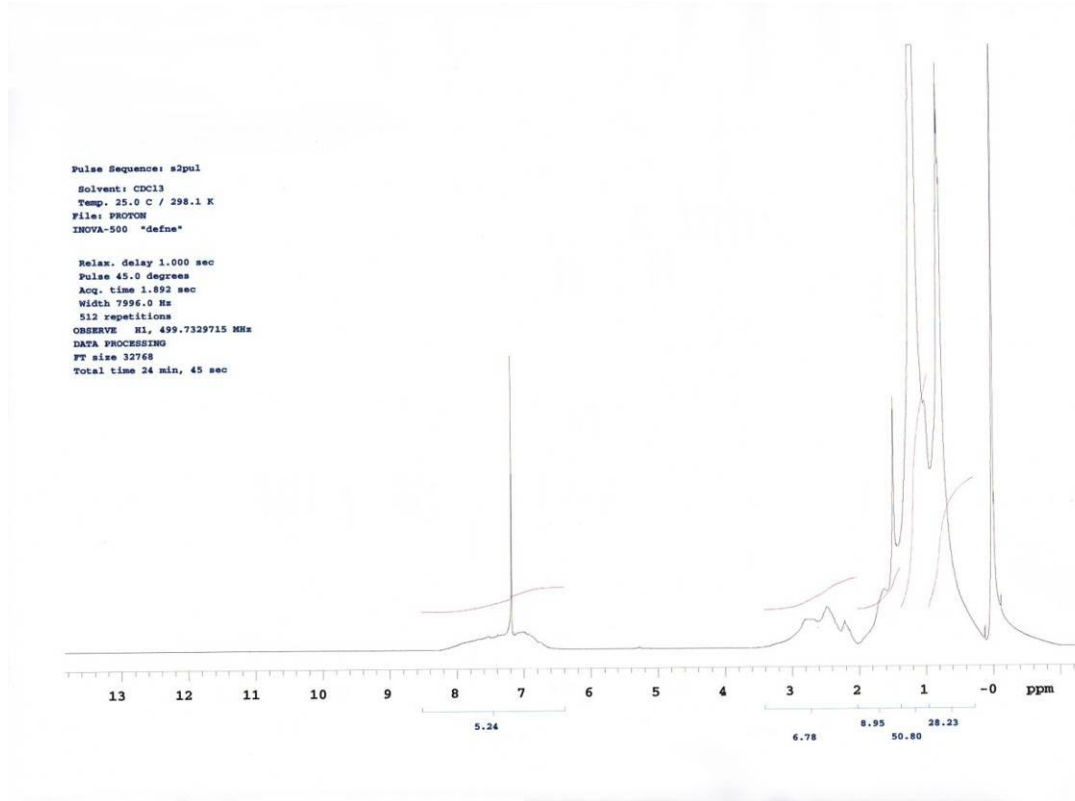
Tablo 4.1 de belirtilen H/C oranının düşük olması, DARA analizinde ortaya çıkan aromatik yapıların yüzdesinin yüksek olması sonucunu doğrular niteliktedir.

Tablo 4.2 'de ise İran ağır petrol kalıntısında bulunan diğer metallerin ppm cinsinden değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2 : İnan Ağır Petrol Kalıntısında Bulunan Diğer Metaller

Petrol Türü	Na (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	P (ppm)	Ca (ppm)	V (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)
İnan Ağır Petrol Kalıntısı	3.72	0.06	-	-	2.42	291.5	14.13	85.51	-

#### 4.1.4. İnan Ağır Petrol Kalıntısının Nükleer Manyetik Rezonans ( $^1\text{H}$ NMR) Sonuçları



Şekil 0.3: İnan Ağır Petrol Kalıntısı NMR Analizi

1 ppm'e kadar görülen alan, %28,23 oranında metil gruplarının varlığını göstermektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %50,80 oranında metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. Bu oranda metilenin varlığı asfaltinin petek yapısına bağlı uzun yan zincir dallanmasının varlığını göstermektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %8,95 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 2,4 ppm arası %6,78 oranında  $\alpha$ -metil dallanmasına işaret etmektedir. 2,4 ile 3,5 ppm

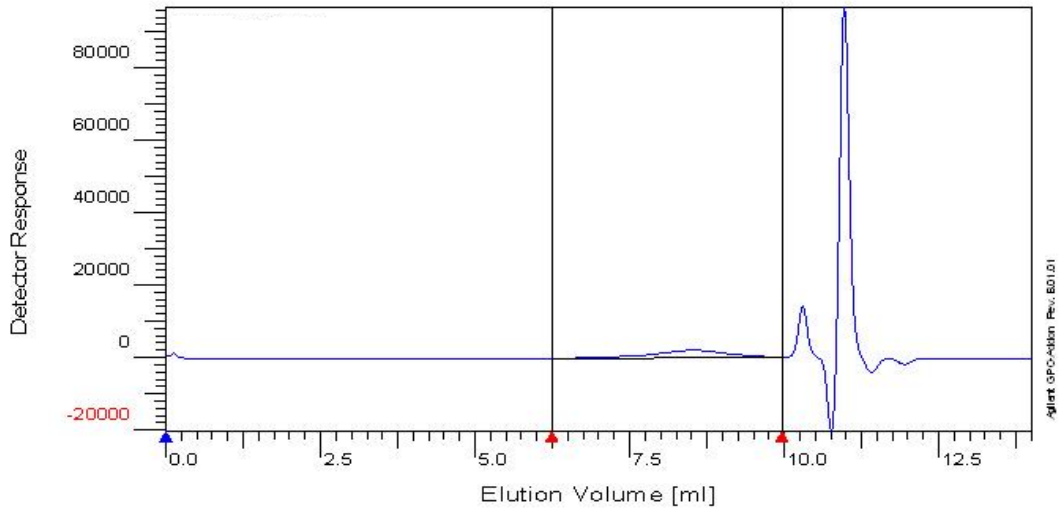
arasında görülen alanda aromatik halkanın etrafında CH, CH<sub>2</sub>, metilen yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6 ile 7 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapı görülmektedir. 7 ile 8 ppm arasında ise 2 ve 3 halkalı yapılara rastlanmaktadır. (Şekil 4.3)

#### 4.1.5. İran Ağır Petrol Kalıntısının Molekül Ağırlığı Sonuçları

Tablo 4.3: İran Ağır Petrol Kalıntısının Molekül Ağırlığı Sonuçları

Petrol Türü	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
İran Ağır Petrol Kalıntısı	797	1601

Tablo 4.3’de asfaltın GPC ile tespit edilen molekül ağırlığı sonuçları görülmektedir. Mn sayıca ortalama molekül ağırlığını, Mw ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını temsil etmektedir. Tablo 4.7 incelendiğinde İran ağır petrol kalıntısının sayıca ortalama molekül ağırlığının 797 g/mol, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının ise 1601 g/mol olduğu görülmektedir. Şekil 4.4 de İran ağır petrol kalıntısının GPC analiz spektromu verilmiştir.



Şekil 4.4: İran Ağır Petrol Kalıntısının GPC Analiz Spektromu Verilmiştir.

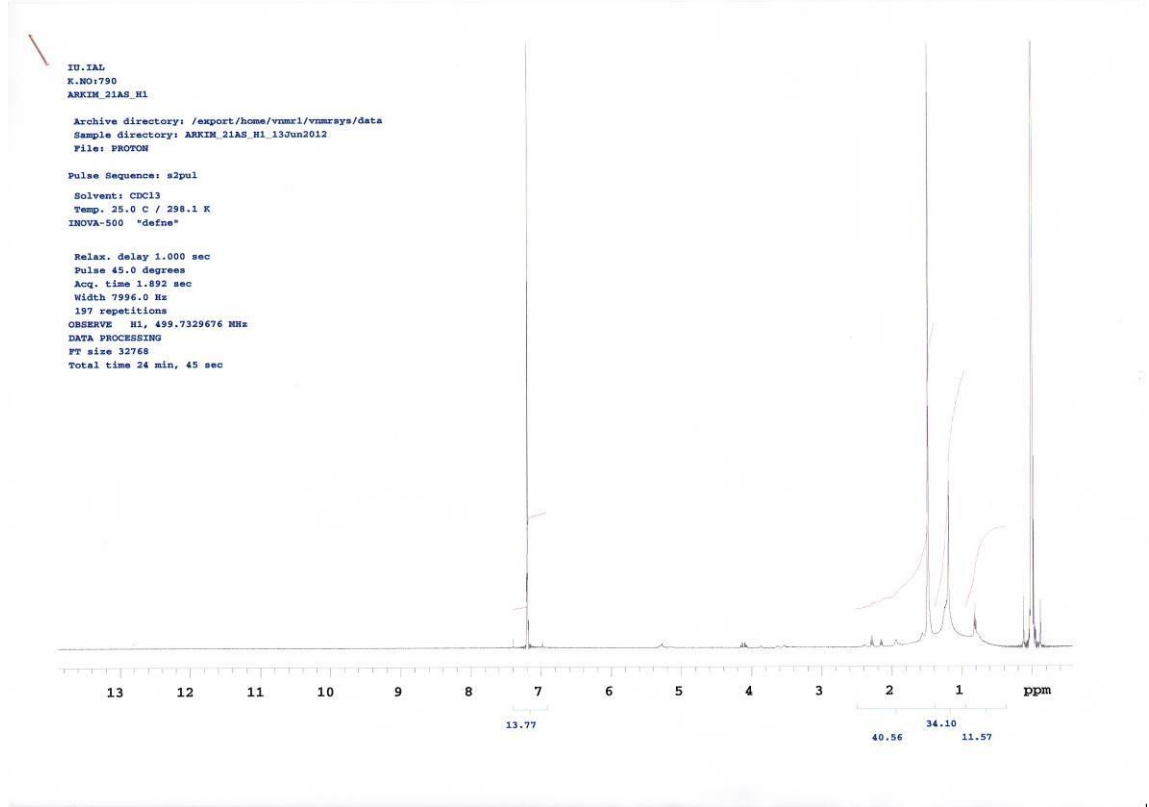
## 4.2.İRAN AĞIR PETROLÜNDEN ELDE EDİLEN ASFALTENLERİN YAPISAL ANALİZ SONUÇLARI

### 4.2.1.Asfaltenin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 4.4: Asfaltenin Elementel Analiz Sonuçları

	%C (ağ.)	%H (ağ.)	%S (ağ.)	%N (ağ.)	H/C
Asfaltin	75,52	7.39	-	1,18	1,17

### 4.2.2. Asfaltenin Nükleer Manyetik Rezonans ( <sup>1</sup>H NMR) Sonuçları



Şekil 0.5: Asfaltin Örneğinin NMR Analizi

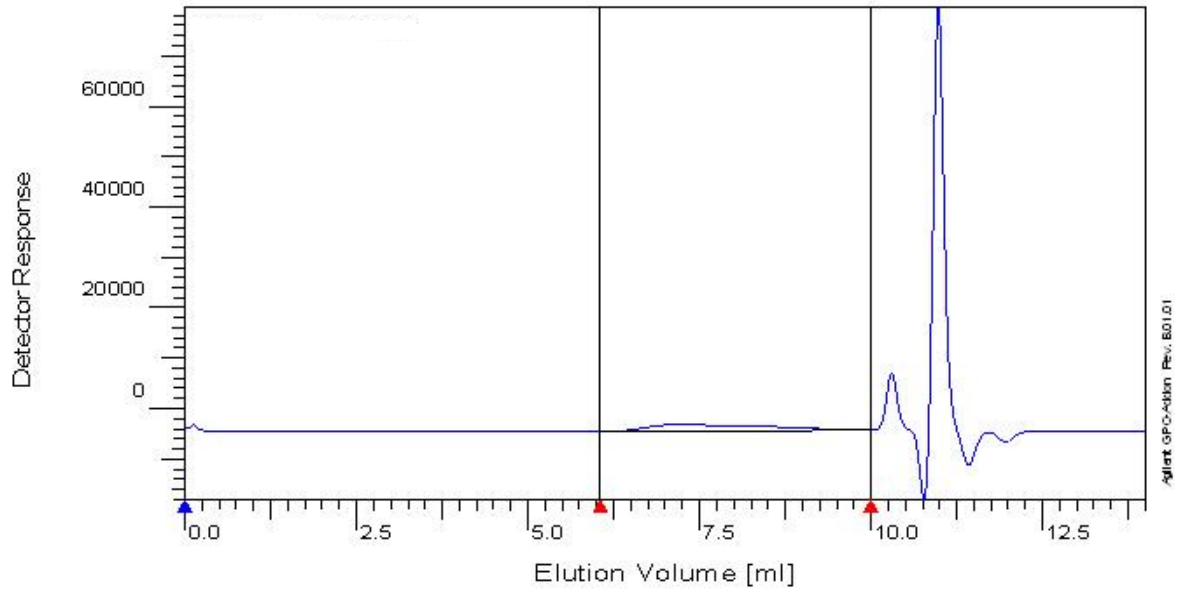
İran Ağır Petrolünden elde edilen asfaltinlerin H-NMR sonuçları Şekil 4.5’de görülmektedir. Asfaltinler, bal peteği yapısında, doymamış aromatik halkalardan oluşmaktadır. C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> yapısında parafinik yan zincirler mevcuttur. Naftanik ve hidroaromatik yapılar ise görece daha az bulunmaktadır.

### 4.2.3. Asfaltenin Molekül Ağırlığı Sonuçları

Tablo 4.5: Asfaltenin Molekül Ağırlığı Sonuçları

Petrol Türü	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
İran Ağır Petrol Kalıntısı	1422	3826

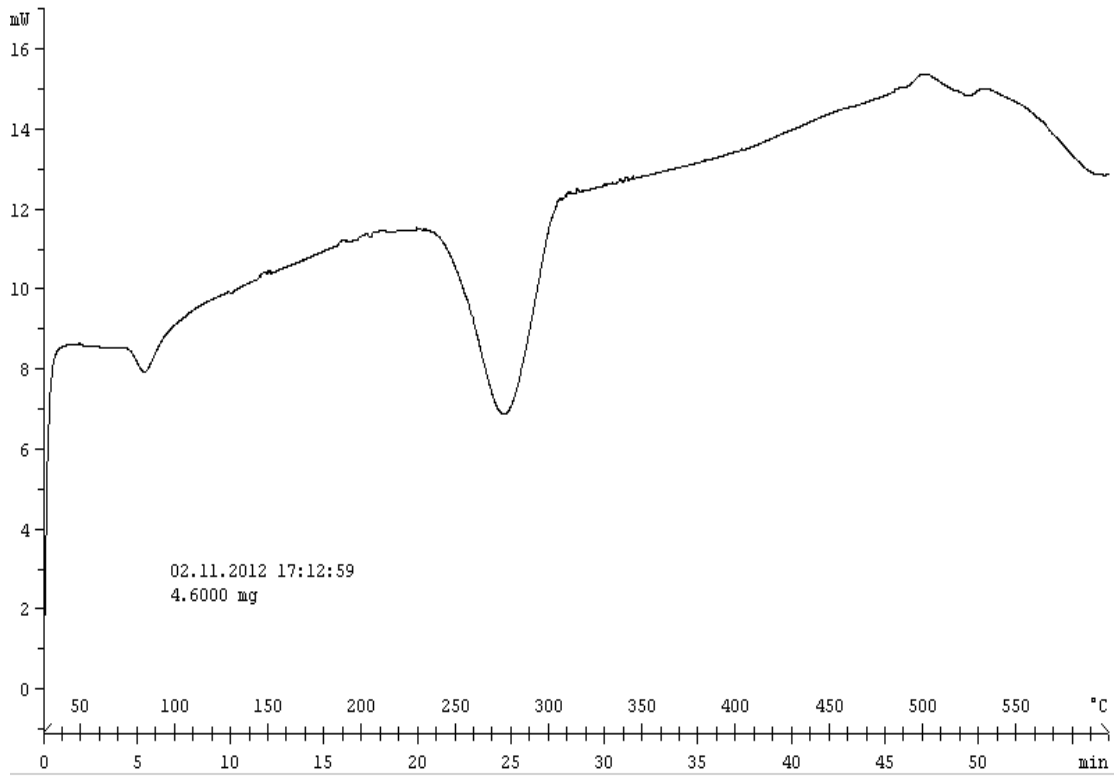
Tablo 4.4’de asfaltelerin GPC ile tespit edilen molekül ağırlığı sonuçları görülmektedir. Mn sayıca ortalama molekül ağırlığını, Mw ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını temsil etmektedir. Tablo 4.7 incelendiğinde İran ağır petrol kalıntısının sayıca ortalama molekül ağırlığının 797 g/mol, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının ise 1601 g/mol olduğu görülmektedir. Şekil 4.6’da Asfaltenin GPC analiz spectromu verilmiştir.



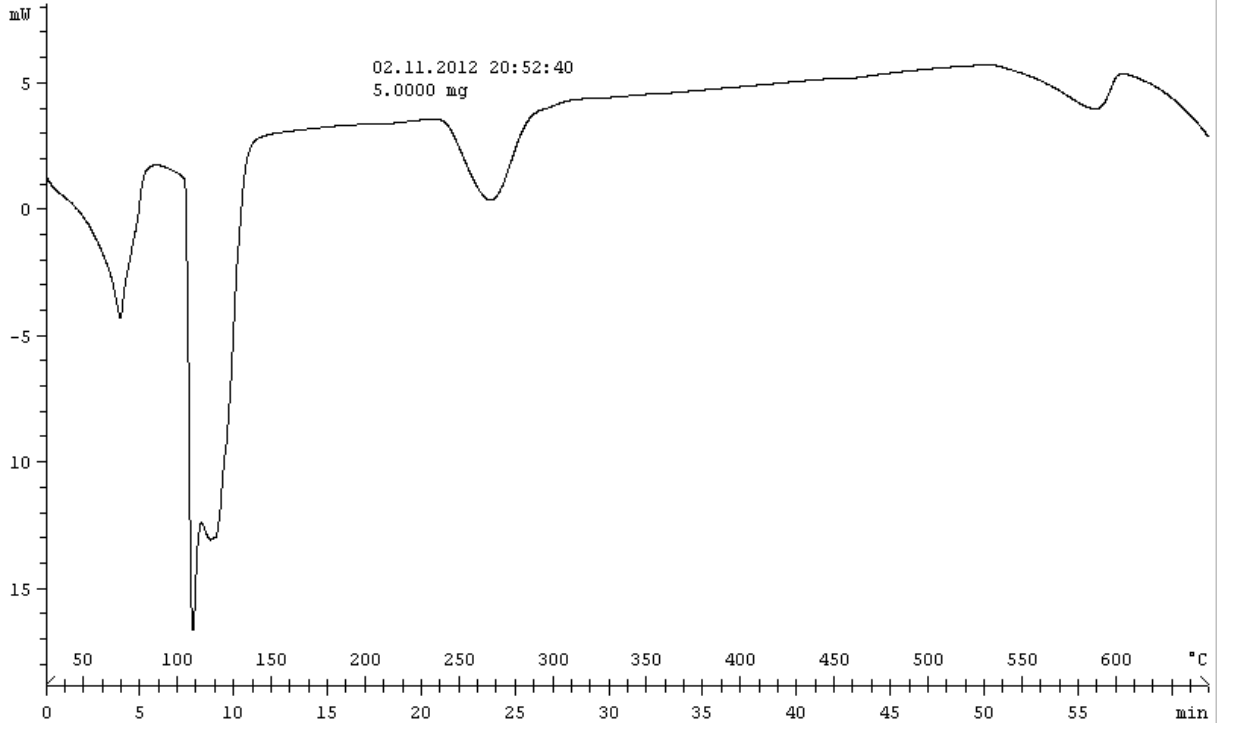
Şekil 4.6 Asfaltenin GPC Analiz Spektromu

### 4.3.ASFALTENİN HİDRORKRAKİNG REAKSİYONLARINDA KULLANILAN KATALİZÖRLERİN ISIL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

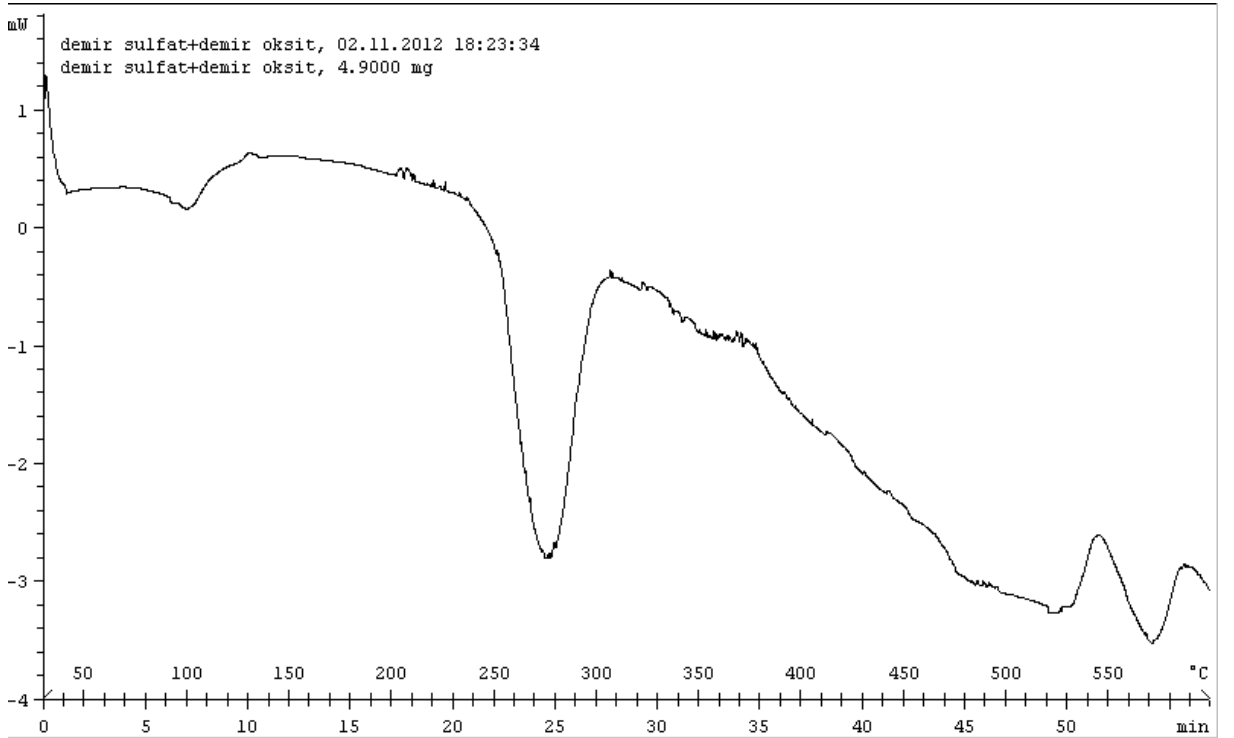
Asfaltenin hidrokraking çalışmalarında  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  katalizör bileşimleri kullanılmış ve bu katalizör bileşimlerinin ısıl davranışlarını incelemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazın da (Differential Scanning Calorimeter, DSC), analizler gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, 4.11)



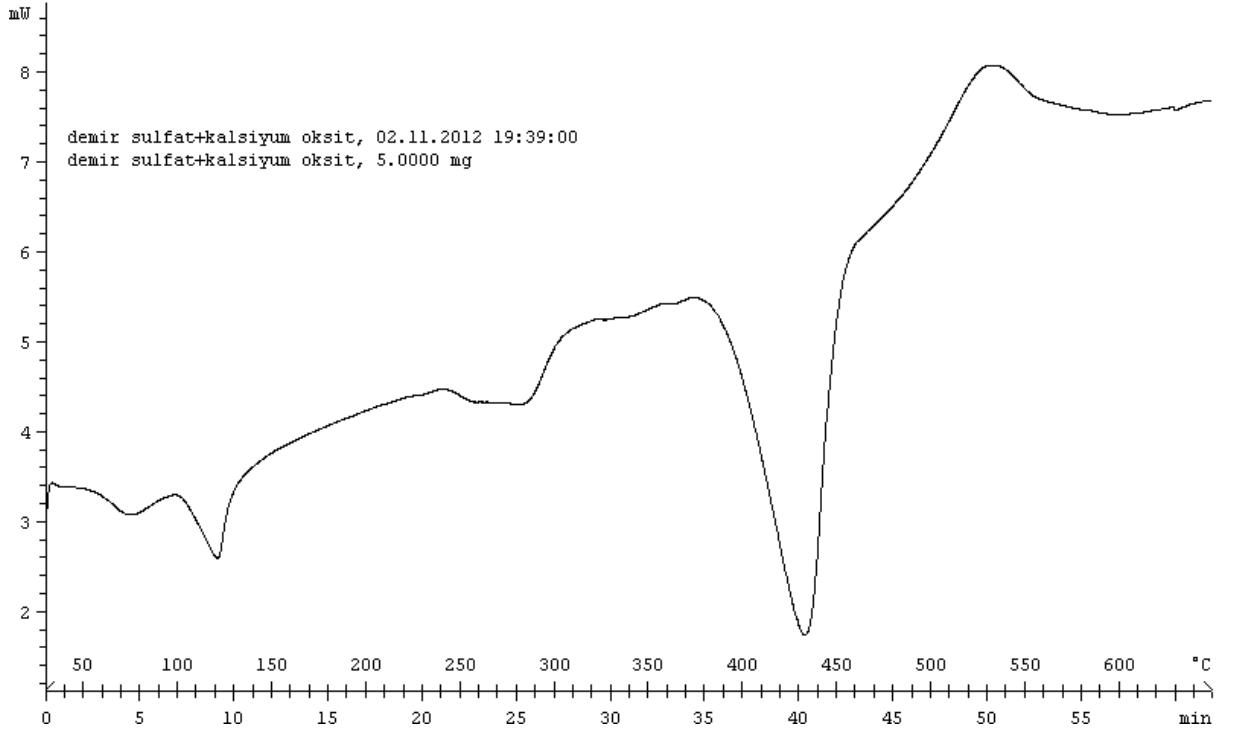
Şekil 4.7 :  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Katalizörünün DSC' de Isıl Analizi



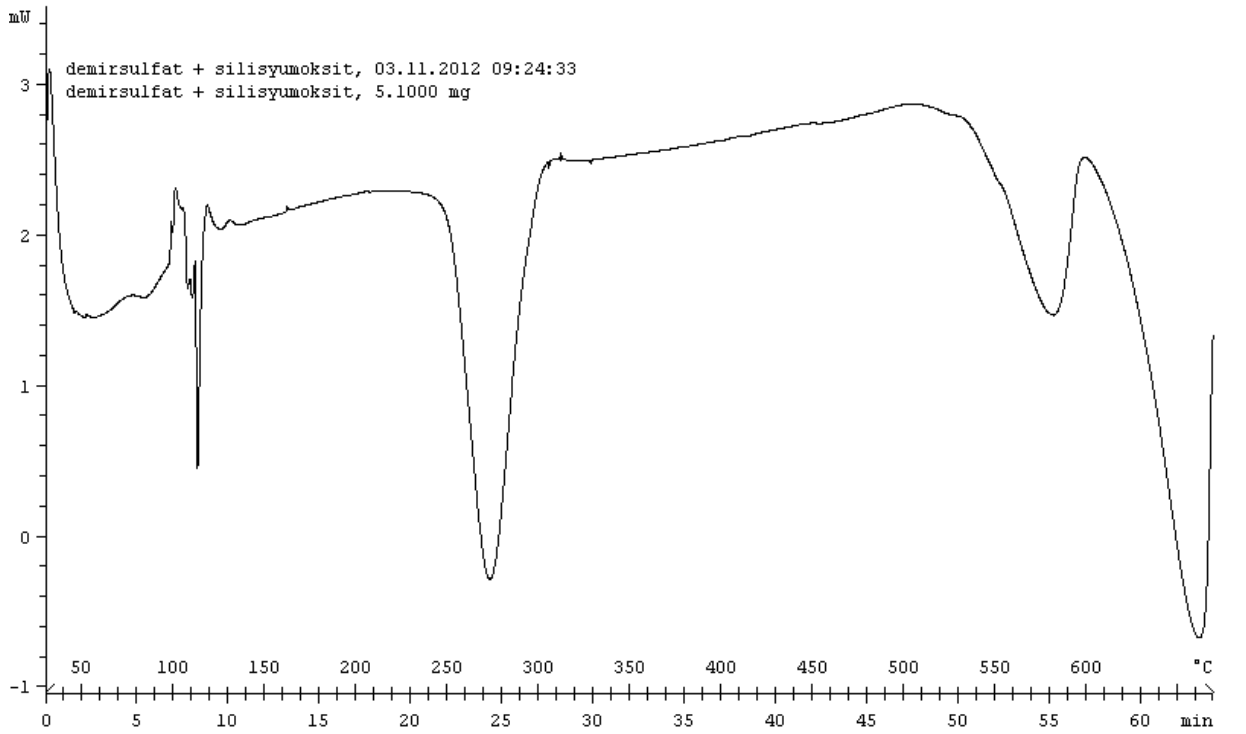
Şekil 4.8 :  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  Katalizörünün DSC Analizi



Şekil 4.9 :  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  Katalizörünün DSC Analizi



Şekil 4.10 :  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + CaO Katalizörünün DSC Analizi



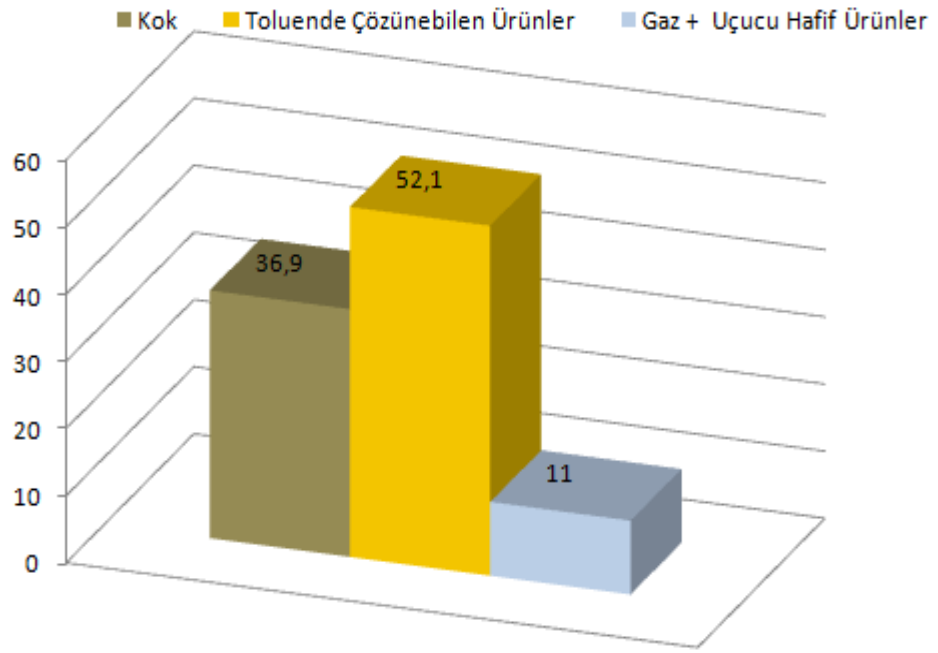
Şekil 4.11:  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  +  $\text{SiO}_2$  Katalizörünün DSC Analizi

#### 4.4. ASFALTENİN HİDROKRAKİNG REAKSİYOLARI ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ

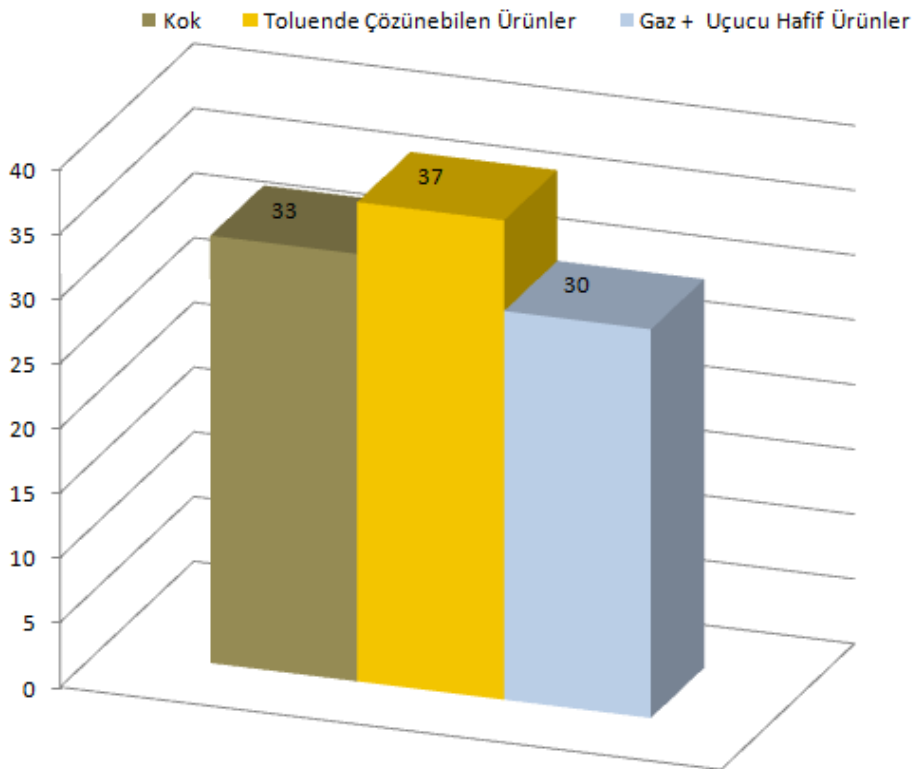
Asfaltenin 425 °C ve 90 dakika boyunca farklı katalizör bileşimleri ile hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda oluşan reaksiyon ürünlerin dağılımı tablo 4.6’da belirtilmiş ve her bir katalizör için oluşan ürün dağılımı Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

Tablo 4.6: Reaksiyonlar Sonucu Oluşan Ürünlerin Dağılımı

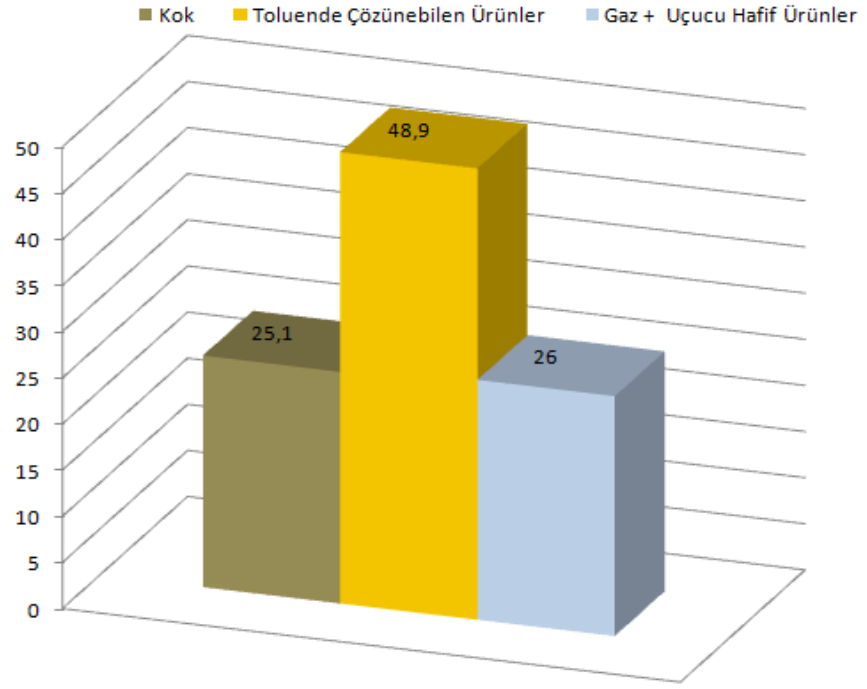
Katalizör Bileşimi	Asfalten Miktarı (gr)	% Katalizör Miktarı	H <sub>2</sub> Gazı Miktarı (100 Bar, (gr)	Reksiyona Giren Toplam Madde Miktarı (gr)	Reaksiyon Sonrası Oluşan % Kok Miktarı	Reaksiyon Sonrası Oluşan % Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin Miktarı	Reaksiyon Sonrası Oluşan % Toluende Çözünen Madde Miktarı	Reaksiyonda Dönüşen % Asfalten Miktarı
Katalizörsüz	0,5		0,14	0,64	36,9	11	52,1	77,6
FeSO <sub>4</sub>	0,5	5	0,14	0,64	33	30	37	91,9
FeSO <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	5	0,12	0,62	25,1	26	48,9	91,8
FeSO <sub>4</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	5	0,13	0,63	36,5	44,3	19,2	96
FeSO <sub>4</sub> +CaO	0,5	5	0,14	0,64	25,4	53	21,6	96
FeSO <sub>4</sub> +SiO <sub>2</sub>	0,5	5	0,10	0,60	23	62,5	14,5	90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Kükürt	1	10	0,13	1,13	27	41	32	92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + Kükürt	1	10	0,14	1,14	19	55	26	95
Malten + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Kükürt	1	10	0,14	1,14	37,3	54,1	8,6	92,8



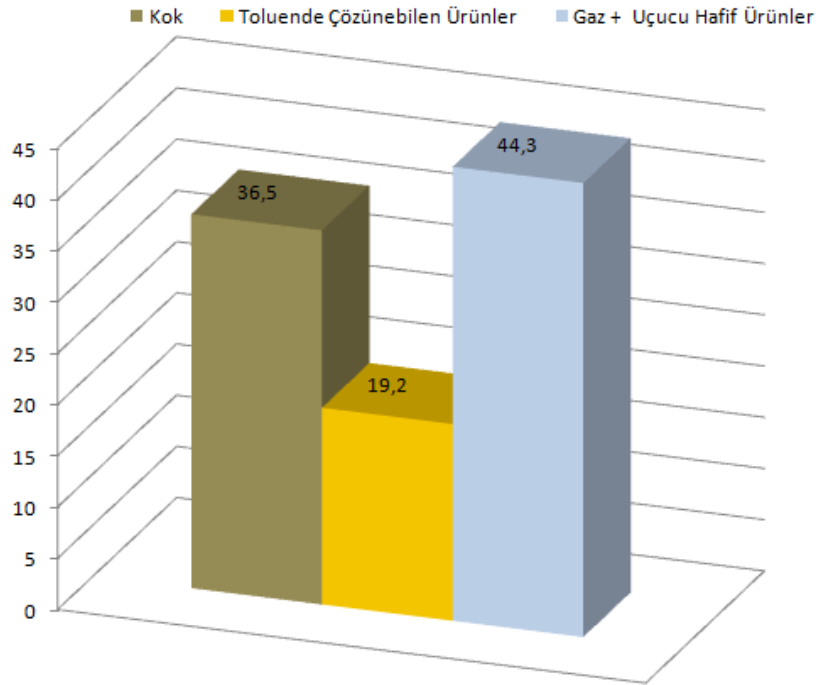
Şekil 4.12: Katalizörsüz Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



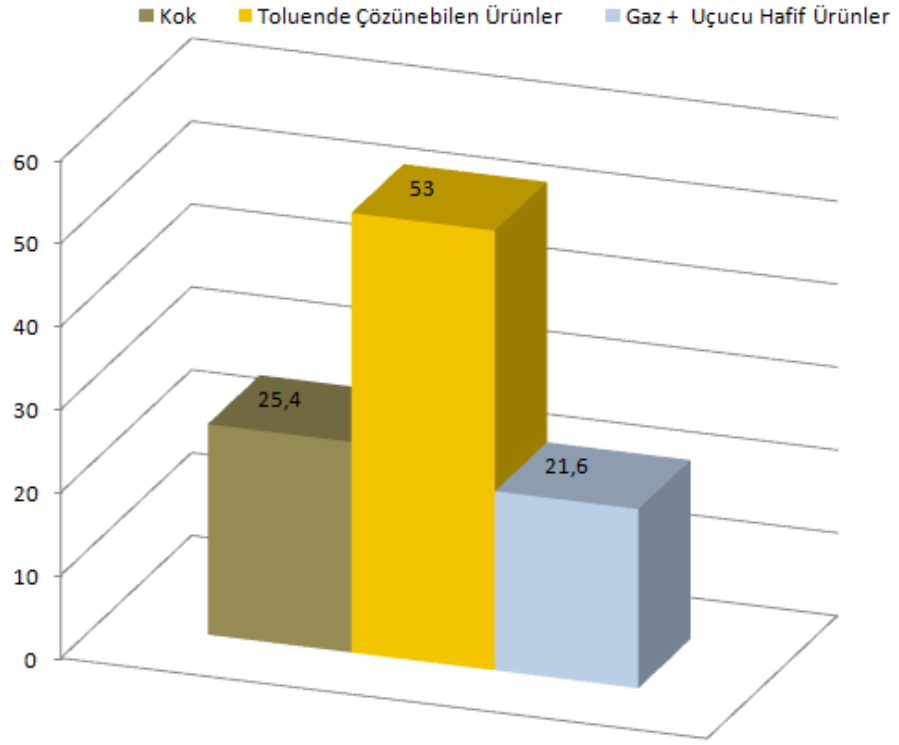
Şekil 4.13: FeSO<sub>4</sub> Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



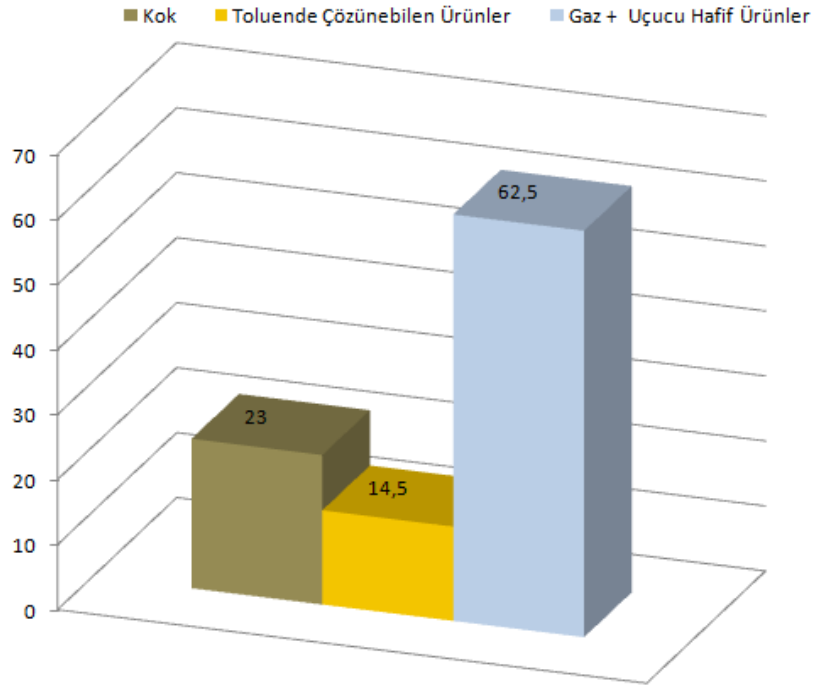
Şekil 4.14:  $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



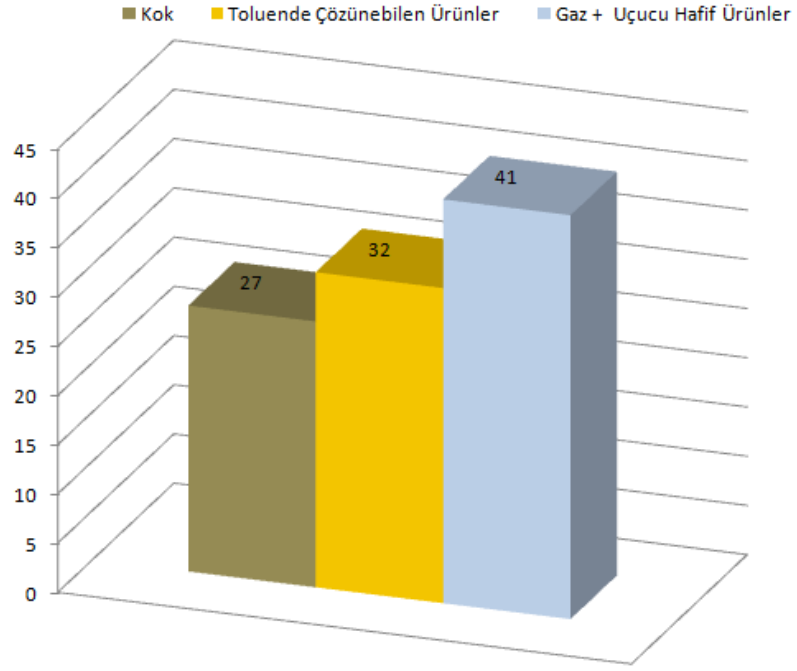
Şekil 4.15:  $\text{FeSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



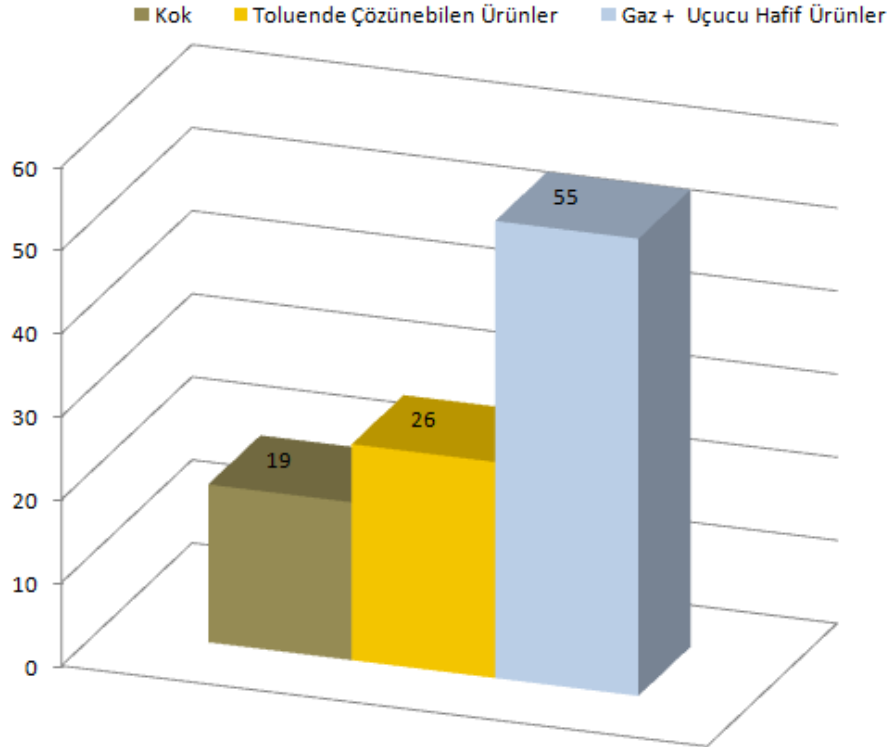
Şekil 4.16: FeSO<sub>4</sub> + CaO Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



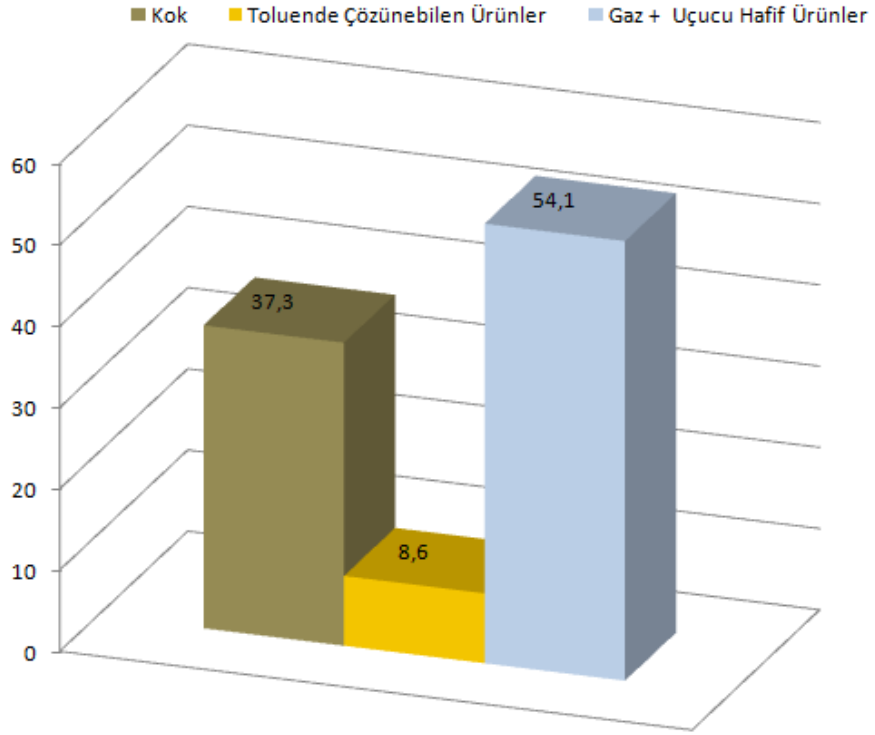
Şekil 4.17: FeSO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



Şekil 4.18:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Kükürt}$  Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



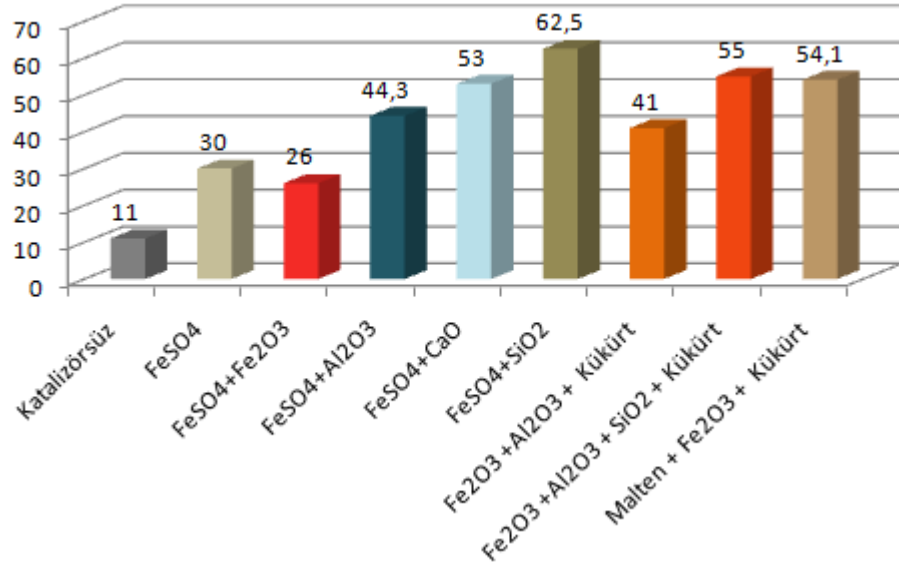
Şekil 4.19:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Kükürt}$  Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı



Şekil 4.20:  $Fe_2O_3$  + Malten + Kükürt Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonlarının % Ürün Dağılımı

#### 4.4.1. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin İncelenmesi

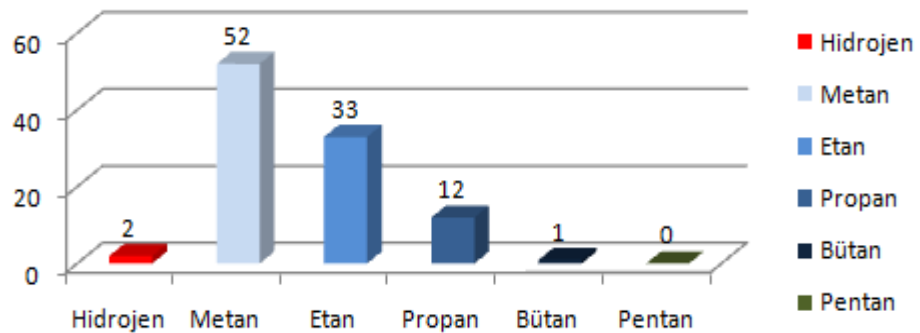
Asfaltenin 425 °C ve 90 dakika boyunca farklı katalizör bileşimleri ile hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda oluşan gaz ve uçucu hafif ürünlerin katalizörlere göre verimleri Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21: Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin % Oranları

#### 4.4.1.1. Asfaltenin, FeSO<sub>4</sub> Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin Bileşiminin İncelenmesi

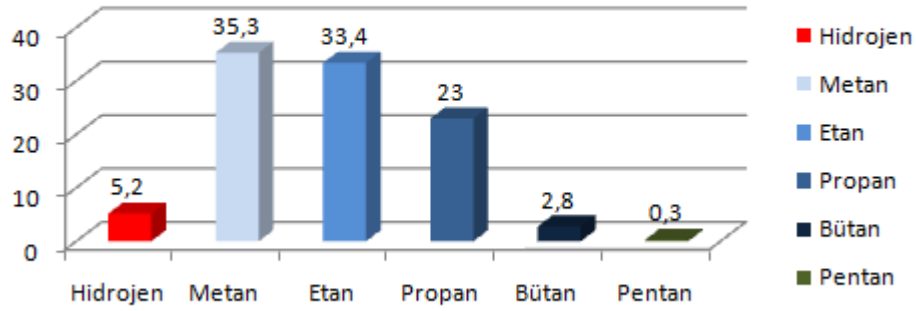
Asfaltenin, FeSO<sub>4</sub> katalizörü ile 425 °C de hidrokraking reaksiyonları sonucu oluşan gaz ve uçucu hafif ürünlerin bileşimi GC' de analiz edilmiş ve ürünlerin bileşimi belirlenmiştir. GC analiz kromatogramı Şekil 7.1 'de, oluşan ürünlerin dağılımı ise Şekil 4.22' de belirtilmiştir.



Şekil 4.22: Asfaltenin, FeSO<sub>4</sub> Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin % Bileşimi

#### 4.4.1.2. Asfaltenin, $FeSO_4 + Fe_2O_3$ Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin Bileşiminin İncelenmesi

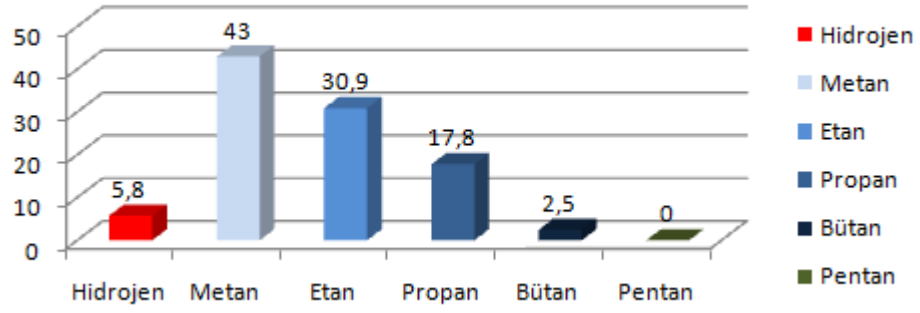
Asfaltenin  $FeSO_4 + Fe_2O_3$  katalizörü ile 425 °C de hidrokraking reaksiyonları sonucu oluşan gaz ve uçucu hafif ürünlerin bileşimi GC' de analiz edilmiş ve ürünlerin bileşimi belirlenmiştir. GC analiz kromatogramı Şelik 7.2' de, oluşan ürünlerin dağılımı ise Şekil 4.23' de belirtilmiştir.



Şekil 4.23: Asfaltenin,  $FeSO_4 + Fe_2O_3$  Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin % Bileşimi

#### 4.4.1.3. Asfaltenin, $Fe_2O_3 + Malten + Kükürt$ Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Ürünlerin Bileşiminin İncelenmesi

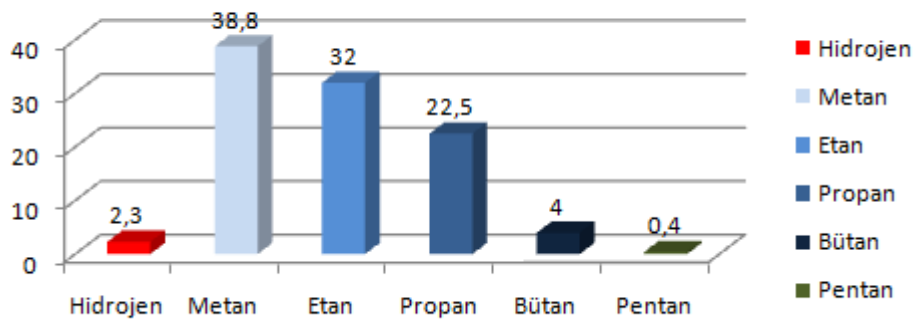
Asfaltenin  $Fe_2O_3 + Malten + Kükürt$  katalizörü ile 425 °C de hidrokraking reaksiyonları sonucu oluşan gaz ve uçucu hafif ürünlerin bileşimi GC 'de analiz edilmiş ve ürünlerin bileşimi belirlenmiştir. GC analiz kromatogramı Şekil 7.3 'de, oluşan ürünlerin dağılımı ise Şekil 4.24' te belirtilmiştir.



Şekil 4.24: Asfaltenin  $Fe_2O_3 + \text{Malten} + \text{Kükürt}$  Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin % Bileşimi

#### 4.4.1.4. Asfaltenin, $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2 + \text{Kükürt}$ Katalizörü İle Gerçekleştirilen Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Ürünlerin Bileşiminin İncelenmesi

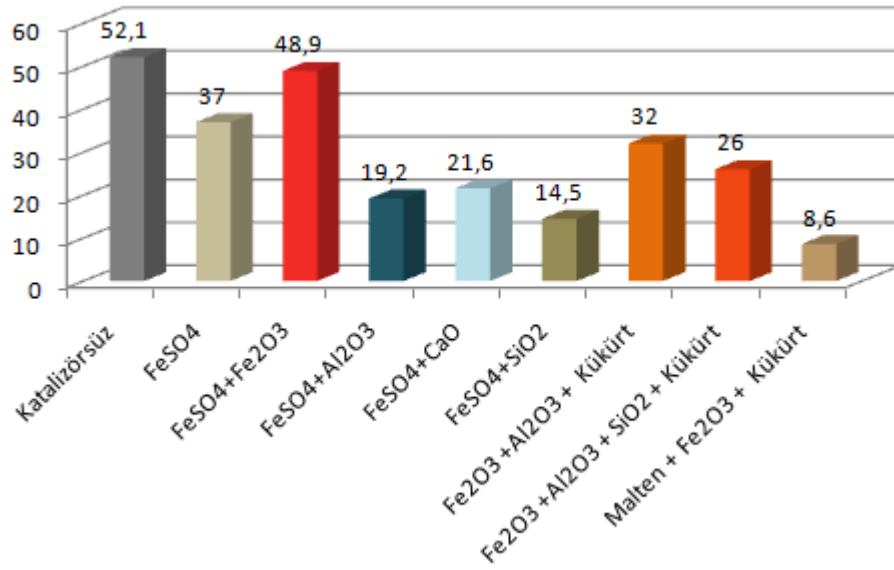
Asfaltenin  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2 + \text{Kükürt}$  katalizörü ile  $425^\circ C$  de hidrokraking reaksiyonları sonucu oluşan gaz ve uçucu hafif ürünlerin bileşimi GC 'de analiz edilmiş ve ürünlerin bileşimi belirlenmiştir. GC analiz kromatogramı Şekil 7.4 'de, oluşan ürünlerin dağılımı ise Şekil 4.25' te belirtilmiştir.



Şekil 4.25 : Asfaltenin  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2 + \text{Kükürt}$  Katalizörü İle Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Gaz ve Uçucu Hafif Ürünlerin % Bileşimi

#### 4.4.2. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Toluende Çözünebilen Ürünlerin İncelenmesi

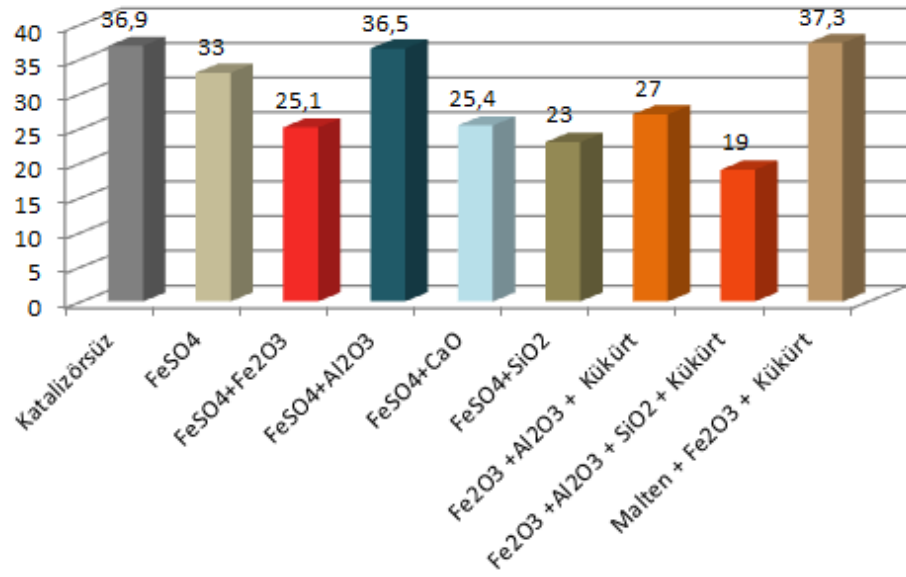
Asfaltenin 425 °C ve 90 dakika boyunca farklı katalizör bileşimleri ile hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda oluşan sıvı ürünlerin katalizörlere göre verimleri Şekil 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.26 : Toluende Çözünebilen Ürünlerin % Oranları

#### 4.4.3. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Oluşan Kokun İncelenmesi

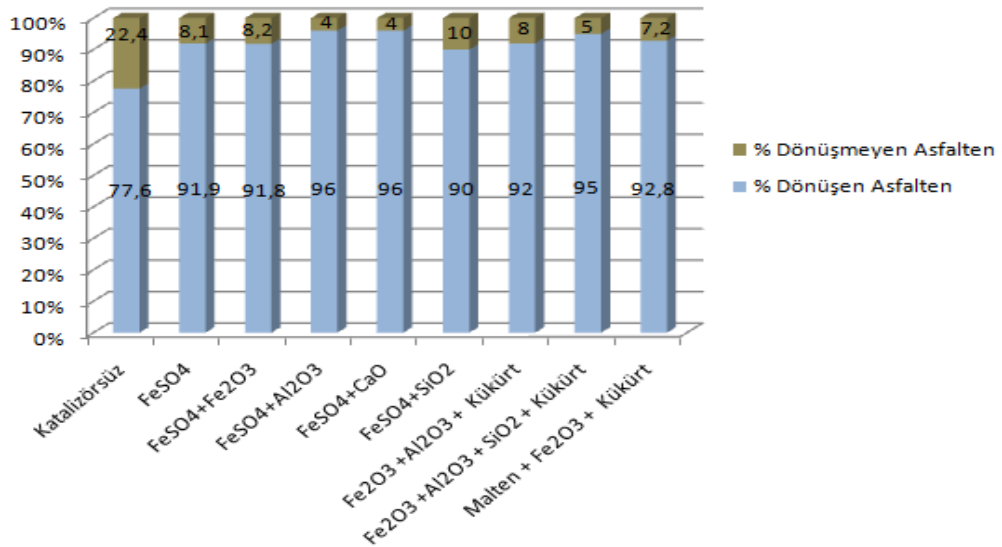
Asfaltenin 425 °C ve 90 dakika boyunca farklı katalizör bileşimleri ile hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda oluşan kokun katalizörlere göre verimleri Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27 : % Kok Dağılımı

#### 4.4.4. Asfaltenin Hidrokraking Reaksiyonları Sonucu Asfaltin Dönüşüm Oranının İncelenmesi

Asfaltenin 425 °C ve 90 dakika boyunca farklı katalizör bileşimleri ile hidrokraking çalışmaları sonucunda dönüşmeyen asfaltin miktarı (reaktörde kalan) ve dönüşen asfaltin miktarları belirlenmiştir. Dönüşüm oranlarının belirtildiği grafik Şekil 4.28' de gösterilmiştir.



Şekil 4.28: Asfaltenin % Dönüşüm Oranı

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada İran ağır petrolünden elde edilen asfaltenin hidrokraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, İran ağır petrol kalıntısının yapısal analizi yapılmıştır. Bu doğrultuda petrol kalıntısının dara analizi yapılmış ve yaklaşık %25 doymuş, %45 aromatik, %17 reçine ve %13 asfaltin yapılarını içerdiği görülmüştür.

İran ağır petrolünden asfaltin eldesi için 10 farklı çalışma gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar sonucunda en fazla % 13,5 en az % 13 olacak şekilde asfaltinler elde edilmiştir. Yapılan 10 çalışma da ortalama asfaltin miktarı ise 13,28 olarak hesaplanmıştır.

İran ağır petrolüne uygulanan elementel analiz sonucunda H/C oranının düşük olması, DARA analizinde ortaya çıkan aromatik yapıların yüzdesinin yüksek olması sonucunu doğrular niteliktedir.

İran ağır petrolünün <sup>1</sup>H-NMR analiz sonucunda ise 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %50,80 gibi yüksek oranda metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. Bu oranda metilenin varlığı asfaltin petek yapısına bağlı uzun yan zincir dallanmasının varlığını göstermektedir.

İran ağır petrol kalıntısının sayıca ortalama molekül ağırlığının 797 g/mol, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının ise 1601 g/ mol olduğu görülmektedir.

İran ağır petrolünden elde edilen asfaltinler incelendiğinde, İran ağır petrol asfaltininin sayıca ortalama molekül ağırlığının 1422 g/mol, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının ise 3826 g/ mol olduğu görülmektedir.

<sup>1</sup>H-NMR analizi neticesinden de asfaltlenlerin, bal peteği yapısında, doymamış aromatik halkalardan oluştuğu, C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> yapısında parafinik yan zincirlerin mevcut olduğu ve naftanik ve hidroaromatik yapıların ise görece daha az bulunduğu görölmüştür.

Asfaltlenlerin hidrokrakinginde kullanılan katalizör bileşimlerinin ısıl analizleri incelendiğinde reaksiyon ısıl değişimin en fazla olan katalizör bileşimi FeSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O + CaO olduğu görölmektedir. Hidrokraking reaksiyonlarının sonuçlarında bu verileri doğrular nitelikte sonuçlanmıştır.

Asfaltlenin hidrokraking reaksiyonları incelendiğinde ise en fazla kok ürün oluşturan katalizör bileşiminin % 37,3 kok oranıyla : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Malten + Kükürt bileşimi olduğu görölmüştür. Bununla beraber katalizör kullanılmayan hidrokraking reaksiyonu (% 36,9) ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiminin hidrokraking reaksiyonları da (% 36,5) yüksek oranda kok açığa çıkarmışlardır. Bu istenmeyen bir durumdur. Bu doğrultuda bu katalizör bileşimlerinin, hidrokraking reaksiyonları için uygun olamayacağı kanısına varabiliriz. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + Kükürt bileşiminin kok oranı incelendiğinde % 19 gibi görece düşük bir değeri görebilmekteyiz.

Reaksiyonlar sonucunda oluşan, toluende çözünebilen fraksiyonlar incelendiğinde, en fazla ürünleri, % 52,1 oranla katalizörsüz reaksiyonların ve % 48,9 oranla FeSO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör bileşiminin verdiğini görmekteyiz. En az oranda toluende çözünebilen ürünleri ise, % 8,6 oranla malten + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + kükürt katalizör bileşimi vermektedir.

Reaksiyonlar sonucunda oluşan gaz + uçucu hafif ürünler incelendiğinde en fazla ürünleri % 62,5 oranla FeSO<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub> katlizör bileşimi vermektedir. En az miktarda gaz + uçucu hafif ürünler ise katalizörsüz yapılan hidrokraking reaksiyonlarından elde edilmiştir.

Gaz + uçucu sıvı ürünlerin GC' de kromatogramlarını incelediğimizde ise reaksiyonlar sonucunda çok az miktarda hidrojenin kaldığını (en fazla % 5,8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + malten + kükürt katalizör bileşiminde ) hidrojenin tamamına yakınının tükendiğini görmekteyiz. Tespit edilen

bu hidrojen oranlarıyla reaksiyon için gerekli olan hidrojen miktarını tam olarak hesaplamak güç olmaktadır. Bu nedenle reaksiyona sokulan hidrojen miktarının reaksiyon şartları için yeterli olup olmadığı hakkında yorum yapılamamaktadır. Diğer gaz ürünlerin dağılımı incelendiğinde ise reaksiyonlar sonucunda yüksek oranda hafif gazların (metan, etan, propan) açığa çıktığını görmekteyiz.

Başlangıçta reaksiyona sokulan asfaltinin dönüşüm oranları incelendiğinde, en yüksek dönüşüm oranı % 96 ile  $\text{FeSO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{FeSO}_4+\text{CaO}$  katalizör bileşimlerinde görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada reaksiyona tabi olan diğer katalizör bileşimleri de % 90 'ın üzerinde yüksek asfaltin dönüşümü sağlamışlardır. Bu bakımdan incelendiğinde bu çalışmanın asfaltinin dönüşümü bakımından başarılı bir çalışma olduğu kanısına varabilmekteyiz. Katalizörsüz yapılan hidrokraking çalışmalarında ise % 77,6 oranında asfaltin dönüşümü sağlanmıştır.

## 6.KAYNAKLAR

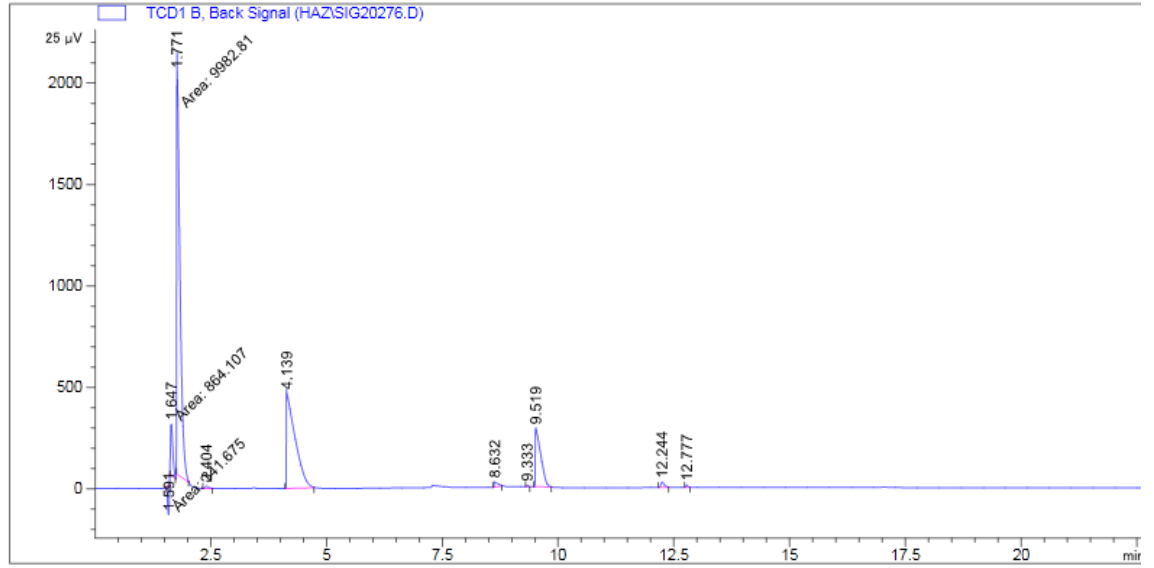
- [1] JAMES G, SPEIGHT, L, WYOMİNG; 2006, The Chemistry and Technology of Petroleum, fourth addition.
- [2] ATKİNSON,G, ZUCKEMAN,J.J (1981), Origin and Chemistry Petroleum,Pergamon Press, New York
- [3] SIMANZHENKOV,V.,IDEM,R.,2003, Crude Oil Chemistry,Marcel Dekker Inc.,New York,0-8247-4098
- [4] HOBSON,G.D., POHL W. (1984) : *Modern Petroleum Technology*
- [5] SCHOBERT, H., H., The Chemistry Of Hydrocarbon Fuels,Butterworth-Heinemann Ltd Linacre House, Jordan Hill, Oxford
- [6] HATCH, L., 2000, Chemistry of Petrochemical Processes 2nd Edition, Gulf Publishing Company Book Division Houston, Texas 77252-2608
- [7] SPEIGHT J., G., 1991, The Chemistry And Technology Of Petroleum, Marcel Dekker Inc., New York,
- [8] BERNEA,J.,ANDBOWMAN,C.W. 1979 : The Future ofHeavy Crude and Tar Sands,UNITAR Alberta,Canada
- [9] YAŞAR MUZAFFER,1993 Asfaltın ve Ağır Yağların Reaksiyonlarının Temel Reaksiyon Mühendisliği Analizi ,Doktora Tezi
- [10] SHEU, E., Y., 2002, Petroleum Asphaltene-Properties, Characterization and Issues, Energy & Fuels, 16, 74-82
- [11] JAMES G. SPEIGHT, CD& W, INC., LARAMİE, WYOMİNG; 1999, The Desulfurization of Heavy oil and Residua, Second Edition
- [12] NALWAYA, V., TANGTAYAKOM, V., PIUMSONBOON, P., FOGLER, S., 1999, Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 964-972
- [13] UL-HASAN, M., M. N. SIDDIQUI ve M. ARAB. 1988. Separation and Characterization of Asphaltenes from Saudi Arabian Crudes. *Fuel*, 67 (8): 1131-1134

- [14] THOULHOAT, H., C. PRAYER ve G. ROUQUET. 1994. Characterization by Atomic Microscopy of Adsorbed Asphaltenes. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91: 267-283.
- [15] GÜLSÜN, Z. 1981. Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions of Asphalts MC-0 and MC-4. *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara*, 30(3): 20-35.
- [16] ALTAMIRANO, ET AL. 1986. *IMP Bulletin*.
- [17] CARBOGNANI. 1992. INTEVEP S. A. Tech. Rept.
- [18] FERRIS, S., W. BLACK, E. P., CLELLAND, J. B. I & EC Product Research and Development Vol.6 No.2 June 1967
- [19] AKMAZ SOLMAZ, 2006, Asfaltın Moleküler Yapısının ve Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi
- [20] TREJO, F., CENTENO, G., ANCHEYTA, J., 2004, Precipitation, Fractionation and Characterization of Asphaltenes from Heavy and Light Crude oils, *Fuel*, 83, 2169-2175
- [21] ACEVEDO, S., ESCOBAR, O., ECHEVARRIA, L., GUTIERREZ, L., B., MENDEZ, B., 2004, Structural Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Asphaltenes Isolated Using the PNP Method. Relation between Asphaltene Structure and Solubility, *Energy & Fuel*, 18 (2), 305-311
- [22] ANDERSEN, S., I., JENSEN, J., O., SPEIGHT J., G., 2005, X-Ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes, *Energy & Fuel*, 19, 2371-2377
- [23] MILLER, J. T., FISHER, R., B., THIYAGARAJAN, P., WINANS, R., E., HUNT, J., E., 1998, Subfraction and Characterization of Mayan Asphaltene, *Energy & Fuels*, 12, 290-298
- [24] BADRE, S., GONCALVES, C., C., NORINAGA, K., GUSTAVSON, G., MULLINS, O., C., 2006, Molecular Size and Weight of asphaltene and Asphaltene Solubility Fractions from Coals, Crude oils and Bitumen, *Fuel*, 85 (1), 1-11
- [25] YASAR, OZOREN, H., 2003, Tiofen ve Desilmerkaptan Bileşiklerinin, Bütilbenzen ve Tetradekan Bileşiklerinin Piroliz Kinetikleri Üzerine Etkisi Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [26] GRAY, M., R., 1994, Upgrading Petroleum Residues And Heavy Oils, *Marcel Dekker Inc.*, New York,

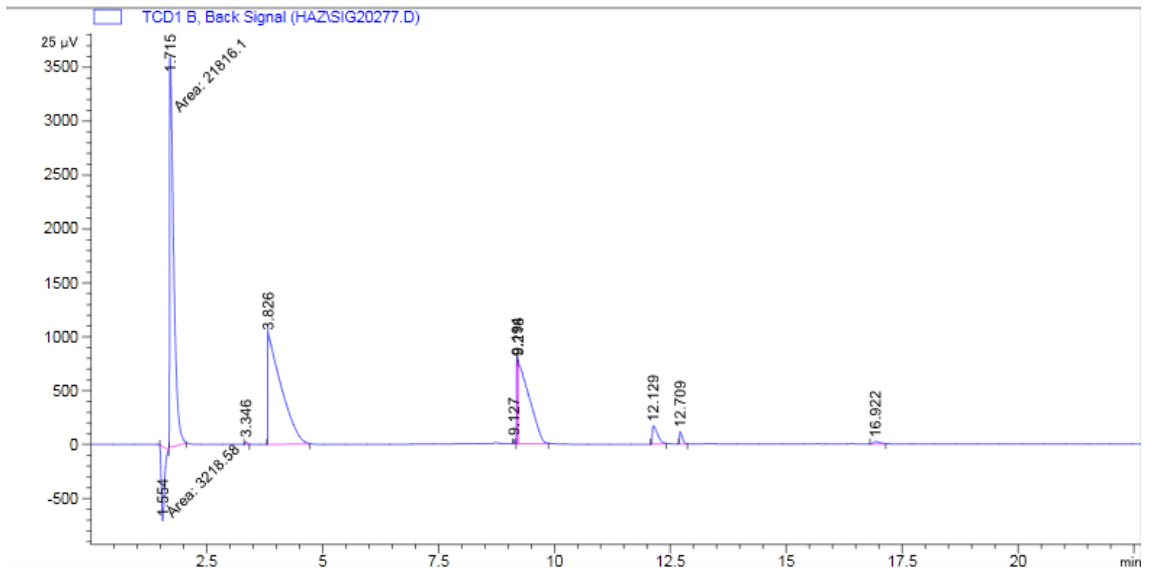
- [27] PERAMANU, S., B., PRUDEN, B., RAHIMI, P., 1999, Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3121- 3130
- [28] HAIZMANN ,R., PLESSIS,D., 2009 , Upgrading Residues to Maximize Diesel, Alberta Energy Research Institute
- [29] BHATTACHARYYA A, BECKAY M., MAUREEN B, LORENZ B.,2008  
Advanced Slurry Hydrocracking of Heavy Oil: New, Commercializable Catalysts  
Des Plaines, IL 60017
- [30] Graeser U, Eschet G, Holighnaus R. Veba-Combi-Cracking, 1986, A proven technology for high conversion of heavy bottoms in 1986 Proceedings of the refining department, San Diego, USA 1986.
- [31] Dohler W, Kretschmar DK, Merz L, Niemann K. Veba-Combi-Cracking. A technology for upgrading of heavy oils and bitumen, *Prepr.Pap. Am Chem Soc Div Petrol Chem* 1987; 32 (2): 484-489.
- [32] Shuyi Zhang, Dong Liu, Wenan Deng, and Guohe Que, 2007 A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology, *Energy & Fuel* 21( 6)
- [33] YASAR, M., TRAUTH, D., M., KLEIN M., T.,2001, Asphaltene and Resid Pyrolysis: 2. Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities, *Energy & Fuels*, 15, 504-509

## 7.EKLER

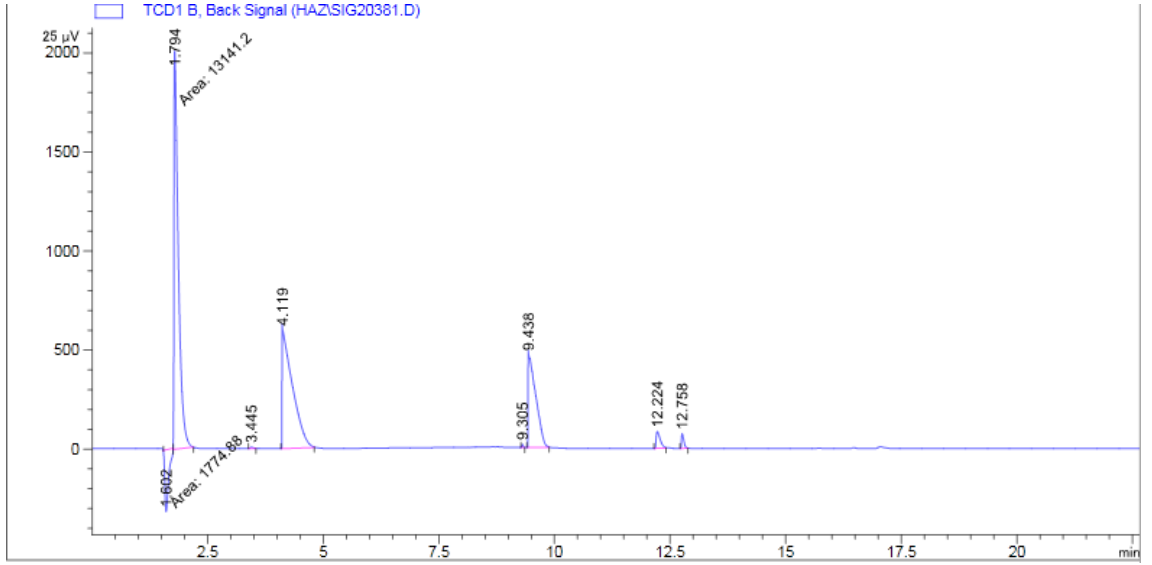
### 7.1. GC KROMATOGRAMLARI



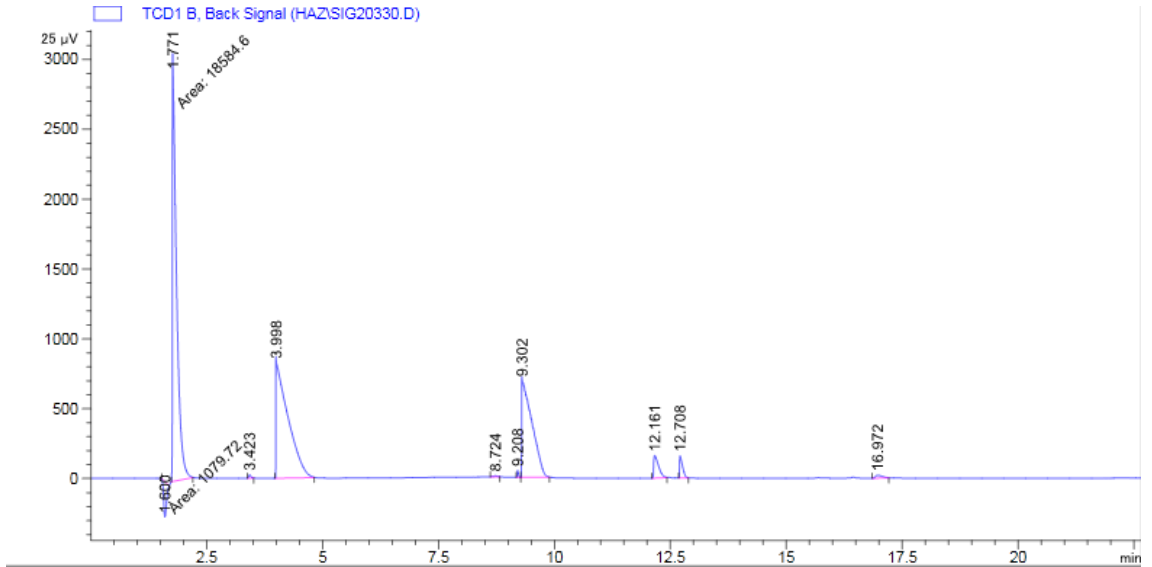
Şekil 7.1 : Asfaltenin, Demirsülfat Katalizörü İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı



Şekil 7.2 : Asfaltenin, Demirsülfat + Demiroksit Katalizör Bileşimi İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı



Şekil 7.3 : Asfaltenin, Demiroksit + Malten + Kükürt Katalizör Bileşimi İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı



Şekil 7.3 : Asfaltenin, Demiroksit + Alüminyum + Silisyum + Kükürt Katalizör Bileşimi İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Gaz + Uçucu Hafif Ürünlerin GC Kromatogramı

## **ÖZGEÇMİŞ**

1984 yılında İstanbul'da doğdu. 2003 – 2008 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitim gördü. 2010 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programı'nda açılan sınavda başarılı olarak Yüksek lisans programına girdi. 2011 yılında yüksek lisans derslerini vererek tez çalışmalarına başladı.