



T.C.  
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞIR HAM PETROLÜN KRAKİNG VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

DİLEK ŞENEL GÖKSU

PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY  
MAYIS-2017

**T.C.  
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞIR HAM PETROLÜN KRAKİNG VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

**DİLEK ŞENEL GÖKSU**

**PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY  
MAYIS-2017**

T.C.  
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

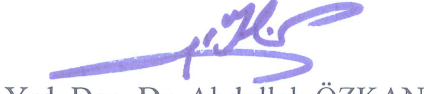
AĞIR HAM PETROLÜN KRAKİNG VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

DİLEK ŞENEL GÖKSU  
PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Yakup KAR danışmanlığında hazırlanan bu tez 23/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Yakup KAR  
Başkan



Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN  
Üye



Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN  
Üye

Kod No: 50

Doç. Dr. Mustafa DEMİRCİ  
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

23.05.2017

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Dilek ŞENEL GÖKSU

## ÖZET

### AĞIR HAM PETROLÜN KRAKİNG VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Bu çalışmada; Batı Raman kökenli ağır ham petrol numunesinin işlenebilirlik özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla ön işleme iyileştirilmiş petrol numunesi ile CaO ve SiO<sub>2</sub> gibi metal oksit türleri bakımından zengin içerikli kalsine pekmez toprağı ortam şartlarında bir dizi kraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, farklı şartlarda yapılan kraking çalışmaları neticesinde oluşan her bir sıvı ürünün nafta, gaz yağı (kerosen), distilat (hafif dizel) ve gaz-oil (benzin yağı) gibi önemli fraksiyon içerik değerleri belirlenmiştir. Son olarak da her bir farklı şartta elde edilen sıvı ürün fraksiyonları üzerinde, bu fraksiyonların petrol türevi çeşitli sıvı yakıtların üretiminde veya petrokimyasal üretiminde hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik yönlerinin aydınlatılması amacıyla kapsamlı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

İyileştirilmiş ağır ham petrol numunesi ile belirli oranlarda PTC kullanılarak yapılan kraking deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin dönüşüm ve toplam kraklanmış sıvı destilat miktarları bakımından maksimum verim değerlerine % 2,5 katalizör oran değeri şartlarında ulaşılmıştır. Optimal katalitik kraking şartlarında elde edilen sıvı ürün ve fraksiyonları üzerinde önemli bazı özelliklerin belirlenmesi (yoğunluk, spesifik ve API gravite derecesi, kinematik viskozite, parlama noktası, FT-IR, GC-MS vb. gibi) çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan bu çalışmalar neticesinde de; katalitik kraking işleminde PTC kullanımının, elde edilen kraklanmış sıvı destilat ürün veriminden daha ziyade ürün kalitesi ve bileşimi üzerinde daha baskın etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

2017, 122 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Ağır ham petrol, pekmez toprağı, katalitik kraking, sıvı yakıt.

## ABSTRACT

### IMPROVEMENT OF CRACKING EFFICIENCY OF HEAVY CRUDE OIL

In this study; in order to improve the processability of the Bati Raman origin heavy crude oil sample, a series of cracking studies were carried out in pre-treated petroleum sample and calcined molasses soil conditions rich in metal oxide species such as CaO and SiO<sub>2</sub>. Furthermore, the important fraction content values of naphtha, gas oil (kerosen), distillate (light diesel) and gas oil (gasoline oil) were determined for each liquid product formed in the cracking studies made under different conditions. Finally, the detailed characterization studies were performed on each of the liquid product fractions obtained in each different condition in order to elucidate the usability aspects of these fractions as raw material loading in the production of petroleum-derived various liquid fuels or petrochemical production.

The recovery of the products resulting from the cracking experiments using PTC at certain ratios with the heavier crude petroleum sample improved and reached the maximum yield values in terms of the total cracked liquid distillate quantities at 2.5% catalyst ratio. Studies were carried out to determine some important properties such as density, specific and API gravity, kinematic viscosity, flash point, FT-IR, GC-MS etc. on liquid products and fractions obtained under optimal catalytic cracking conditions. As a result of these studies; it was determined that the use of PTC in catalytic cracking has a more dominant effect on the product quality and composition than on the yield of the obtained cracked liquid distillate product.

2017, 122 page

**Keywords:** Heavy crude oil, molasses soil, catalytic cracking, liquid fuel.

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmada danıőman hocam Sayın Do. Dr. Yakup KAR'a ; benden yardımlarını esirgemediği, yol gösterdiği, deneyimlerini ve hoőgörüsünü her zaman benimle paylaőtıėı için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

İskenderun Teknil Üniversitesi Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölüm hocalarına ve laboratuvar çalışmalarında benden yardımını esirgemeyen Yusuf YALMAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Tüm ğrenim hayatım boyunca maddi, manevi büyük fedakarlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan babam İ. Halil ŞENEL ve annem Arife ŞENEL'e, bu çalıőmalarım sırasında desteğini benden esirgemeyen sevgili eőim Uğur GÖKSU'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ham Petrolün Oluşumu, Hidrokarbon İçerik Dağılımı ve Sınıflandırılması....	3
1.1.1. Ham Petrolün Oluşumu.....	3
1.1.2. Ham Petrolün Hidrokarbon İçerik Dağılımı.....	3
1.1.3. Ham Petrolün Sınıflandırılması.....	9
1.2. Ham Petrolün Rafinasyonu ve Rafinasyon Ürünleri.....	15
1.2.1. Ham Petrolün Rafinasyonu.....	15
1.2.2. Ham petrol rafinasyon ürünleri.....	18
1.3. Ağır Ham Petrolün Parçalama (Hidrokarbon Kırma veya Kıraking) Süreçleri.....	21
1.3.1. Termal Kıraking.....	22
1.3.2. Katalitik Kıraking.....	27
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
3.1. Materyal.....	53
3.2. Yöntem.....	54
3.2.1. Ön İyileştirme İşlemi.....	54
3.2.2. Atmosferik Distilasyon.....	57
3.2.3. Susuzlaştırma işlemi.....	58
3.2.4. Kıraking işlemi.....	58
3.2.5. Ağır Ham Petrolün Fiziksel Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler.....	61
3.2.5.1. Yoğunluk Analizi.....	61
3.2.5.2. Viskozite Tayini.....	62
3.2.5.3. Flash Point (Parlama Noktası) Tayini.....	63
3.2.6. Yapı Analizi Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler.....	64
3.2.6.1. GC-MS Analizi.....	64
3.2.6.2. FT-IR Analizi.....	64
3.2.6.3. Kıraklanmış Petrol Numunelerinin <sup>1</sup> H-NMR Analizi.....	64
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	66
4.1. Pekmez Toprağının Karakterizasyonu.....	66
4.2. Ağır Ham Petrolün Karakterizasyonu.....	68



4.3. Ağır Ham Petrolün Ön İyileştirilmesi.....	69
4.3.1. Ağır ve İyileştirilmiş Ham Petrol Numunelerinin Özellikleri.....	70
4.3.2. Ağır ve İyileştirilmiş Ham Petrolün Atmosferik Distilasyonu.....	71
4.4. İyileştirilmiş Ham Petrolün Kramingi.....	74
4.5. Sıvı Ürün ve Fraksiyonlarının Karakterizasyonu.....	85
4.5.1. Yoğunluk.....	85
4.5.2. Spesifik ve API gravite.....	88
4.5.3. Kinematik Viskozite.....	92
4.5.4. Parlama Noktası.....	96
4.5.5. FT-IR.....	97
4.5.6. GC-MS.....	101
4.5.7. <sup>1</sup> H-NMR ve SARA Bileşimi.....	110
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	116
ÖZGEÇMİŞ.....	122

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Kullanışlarına göre enerji kaynakları.....	1
Şekil 1.2.	2014 yılında dünyada tüketilen birincil enerji kaynakları dağılımı ....	2
Şekil 1.3.	2014 yılı Türkiye birincil enerji kaynakları tüketim oranları .....	2
Şekil 1.4.	Ham petrolde bulunan hidrokarbon sınıfları.....	4
Şekil 1.5.	Ağır ham petrol kaynaklarının dünya üzerindeki dağılımı.....	13
Şekil 1.6.	Rafineri prosesleri ve operasyonları .....	16
Şekil 1.7.	Ham petrol atmosferik distilasyon ünitesi ürün dağılımı.....	17
Şekil 1.8.	Ham petrol rafinasyonu ürün dağılımı.....	19
Şekil 1.9.	Zeolit katalizörün aktif merkezleri .....	31
Şekil 3.1.	Batı Raman ağır ham petrol numunesi .....	53
Şekil 3.2.	Pekmez toprağı numunesi.....	54
Şekil 3.3.	Ağır ham petrolün ön iyileştirme işlemi.....	55
Şekil 3.4.	Ön iyileştirme sonrası ağır ham petrol numunesi .....	56
Şekil 3.5.	Ön iyileştirme işlemi neticesinde geriye kalan katı kalıntı (kok) .....	56
Şekil 3.6.	Ağır ham petrol ve iyileştirilmiş ham petrol distilat ürünleri .....	57
Şekil 3.7.	İyileştirilmiş ağır ham petrolün susuzlaştırma işlemi.....	58
Şekil 3.8.	İyileştirilmiş ağır ham petrolün kraking işlemi.....	59
Şekil 3.9.	İyileştirilmiş ham petrol numunesinin statik kraking işlemi sonrası elde edilen fraksiyonlar .....	60
Şekil 3.10.	İyileştirilmiş ham petrolün pekmez toprağı ile katalitik kraking fraksiyonları .....	61
Şekil 3.11.	Yoğunluk tayini .....	62
Şekil 3.12.	Viskozite tayini .....	63
Şekil 3.13.	Flash Point ölçüm cihazı.....	63
Şekil 4.1.	Pekmez toprağı XRD spektrumu .....	67
Şekil 4.2.	Pekmez toprağı ile kuvarsın ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ) çakıştırmalı XRD spektrumu .....	67
Şekil 4.3.	Pekmez toprağı ile kalsitin çakıştırmalı XRD spektrumu.....	68
Şekil 4.4.	İyileştirilmiş ham petrol numunesinin verim değerlerinin karşılaştırılması.....	70
Şekil 4.5.	Atmosferik distilasyon sonucunda iyileştirilmiş ham petrol ve ağır ham petrolün sıcaklığa bağlı destilat hacim değerlerinin karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.6.	Kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece dönüşüm ve sıvı verim değerlerinin karşılaştırılması .....	75
Şekil 4.7.	Kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece kok ve gaz verim değerlerinin karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.8.	Fraksiyon konsantrasyonlarının kütlece verim değerlerinin katalizör oranı ile karşılaştırılması.....	78
Şekil 4.9.	Fraksiyon konsantrasyonlarının hacimce verim değerlerinin katalizör oranı ile karşılaştırılması.....	79
Şekil 4.10.	Kraking türüne göre kütlece dönüşüm ve sıvı veriminin karşılaştırılması .....	81
Şekil 4.11.	Kraking türüne göre kütlece kok ve gaz veriminin karşılaştırılması .....	81
Şekil 4.12.	Kraking işlemli fraksiyonların kütlece verimleri.....	82
Şekil 4.13.	Farklı katalitik kraking işlemli fraksiyonların hacimsel verimleri .....	84

Şekil 4.14.	Fraksiyonların yoğunluk değerlerinin kıyaslanması.....	86
Şekil 4.15.	Farklı katalizör kullanım şartları için yoğunluk kıyaslanması.....	87
Şekil 4.16.	Fraksiyonların API gravite değerlerinin kıyaslanması .....	90
Şekil 4.17.	Termal ve katalitik kraking fraksiyonlarının API graviteleri .....	91
Şekil 4.18.	Fraksiyonların kinematik viskozite değerlerinin kıyaslanması .....	93
Şekil 4.19.	Farklı katalizörlü katalitik kraking ürün viskozite değerleri. ....	94
Şekil 4.20.	Kıyaslamalı olarak fraksiyonların parlama noktası .....	97
Şekil 4.21.	Statik kraking petrol numunesinin (SC-Pet.) FT-IR spektrumu. ....	98
Şekil 4.22.	Katalitik kraking petrol numunesinin (PTSC-2,5 Pet.) FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 4.23.	Statik (SC-Pet.) ve katalitik kraking (PTSC-2,5 Pet.) petrol numunelerinin FT-IR spektrum kıyaslaması .....	101
Şekil 4.24.	Kraking ürünlerinin hidrokarbon grup türü içerik dağılımı.....	106
Şekil 4.25.	Kraking ürünlerinin karbon sayı içerik dağılımı.....	107
Şekil 4.26.	Kraking ürünlerinin karbon sayı aralık dağılımı.....	108
Şekil 4.27.	Termal (SC) kraking ürünü <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	111
Şekil 4.28.	Katalitik (PTC-2,5) kraking ürünü <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	111

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Değişik tabanlı ham petrolerin kıyaslanması .....	10
Çizelge 1.2.	API gravite skalasına göre farklı ham petrol türleri .....	11
Çizelge 1.3.	Kükürt içerik ve °API gravite değerlerine göre ham petrol sınıfları.....	12
Çizelge 1.4.	Bazı önemli ham petrolerin Kükürt içerik ve °API gravite değerleri ve çıkarıldığı ülkeler.....	12
Çizelge 1.5.	Meksika orijinli orta, ağır ve ekstra ağır ham petrolün özellikleri ve bileşimi .....	14
Çizelge 1.6.	Kanada orijinli ağır ve hafif ham petrolerin özellikleri ve bileşimi .....	14
Çizelge 1.7.	Çamurlu ve Batı Raman ağır ham petrollerinin bazı fiziksel özellikleri ve hidrokarbon bileşim dağılımı .....	15
Çizelge 1.8.	Katalitik kraking katalizörlerinin bileşimi.....	29
Çizelge 3.1.	Kraking işlemi sonucunda elde edilen belirli kaynama noktası aralığındaki fraksiyonlar.....	59
Çizelge 4.1.	API gravite skalasına göre farklı ham petrol türleri .....	66
Çizelge 4.2.	Batı Raman ağır ham petrol numunesinin özellikleri.....	68
Çizelge 4.3.	Ağır ham petrolün ön iyileştirme işleminden sonra elde edilen iyileştirilmiş ham petrolün kütlece verim değerleri.....	69
Çizelge 4.4.	Ağır ham petrol ve iyileştirilmiş ham petrol numunesinin özellikleri.....	70
Çizelge 4.5.	Atmosferik distilasyon sonuçları.....	72
Çizelge 4.6.	Kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece verim değerleri.....	74
Çizelge 4.7.	Kraking işlemi neticesinde belirli sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon verim değerlerinin kütlece verim değerleri .....	77
Çizelge 4.8.	Kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin belirli sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon verim değerlerinin hacimce değerleri.....	78
Çizelge 4.9.	Termal kraking ve katalitik kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece verim değerleri.....	80
Çizelge 4.10.	Katalitik kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin belirli sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon veriminin kütlece değerleri .....	82
Çizelge 4.11.	Katalitik kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin farklı sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon veriminin hacimce değerleri.....	83
Çizelge 4.12.	Katalitik kraking sonucunda elde edilen fraksiyonların yoğunluk değerleri.....	85
Çizelge 4.13.	Kıyaslamalı olarak yoğunluk değerleri .....	87
Çizelge 4.14.	Fraksiyonların spesifik gravite değerleri .....	88
Çizelge 4.15.	Fraksiyonların API gravite değerleri .....	89
Çizelge 4.16.	Farklı katalizör kullanımı şartlarındaki ürünlerin API gravite değerleri .....	91
Çizelge 4.17.	Fraksiyonların kinematik viskozite değerleri .....	93

Çizelge 4.18. Kıyaslamalı olarak kinematik viskozite değerleri .....	94
Çizelge 4.19. Kıyaslamalı olarak parlama noktası sonuçları .....	96
Çizelge 4.20. Statik kraking (SC) işlemleri ham petrol GC-MS analiz sonuçları .	101
Çizelge 4.21. Katalitik kraking (PTC) işlemleri ham petrol GC-MS analiz sonuçları .....	104
Çizelge 4.22. Kraking ürünlerinin SARA bileşimi .....	110



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

°C: Santigrat derece

°F: Fahrenayt derece

°API: API gravite derecesi

cP: Centipoise

Psi: Pounds per inch square

cSt: Santistokes

µm: Mikrometre

nm: Nanometre

MPa: Megapascal

kPa: Kilopascal

m<sub>P</sub>: Petrol numunesinin kütlesi (g)

m<sub>K</sub>: Kok ürün kütlesi (g)

m<sub>S</sub>: Sıvı ürün kütlesi (g)

m<sub>Fi</sub>: Sıvı ürün i fraksiyonunun kütlesi (g)

V<sub>Fi</sub>: Sıvı ürün i fraksiyon hacmi (mL)

V<sub>S</sub>: Sıvı ürün hacmi (mL)

V<sub>P</sub>: Petrol numune hacmi (mL)

SG<sub>I</sub>: Numune spesifik gravitesi

### KISALTMALAR

API: American Petroleum Institute

AHP: Ağır ham petrol

IHP: İyileştirilmiş ham petrol

LPG: Sıvılaştırılmış petrol gazı

BFC: Bifonksiyonel katalizör

FFC: Akışkan yatak katalizörü

DOE: İstatiksel deney tasarımı

IBP: İlk kaynama noktası

FBP: Son kaynama noktası

FT-TR: Fourier dönüşümü kızılötesi

EL: Elemental analiz

GPC: Jel permeasyon kromatografisi

<sup>1</sup>H-NMR: Proton nükleer manyetik rezonans

GC-MS: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi

VRO: Vakum dip ürün

PTSC: Pekmez toprağı

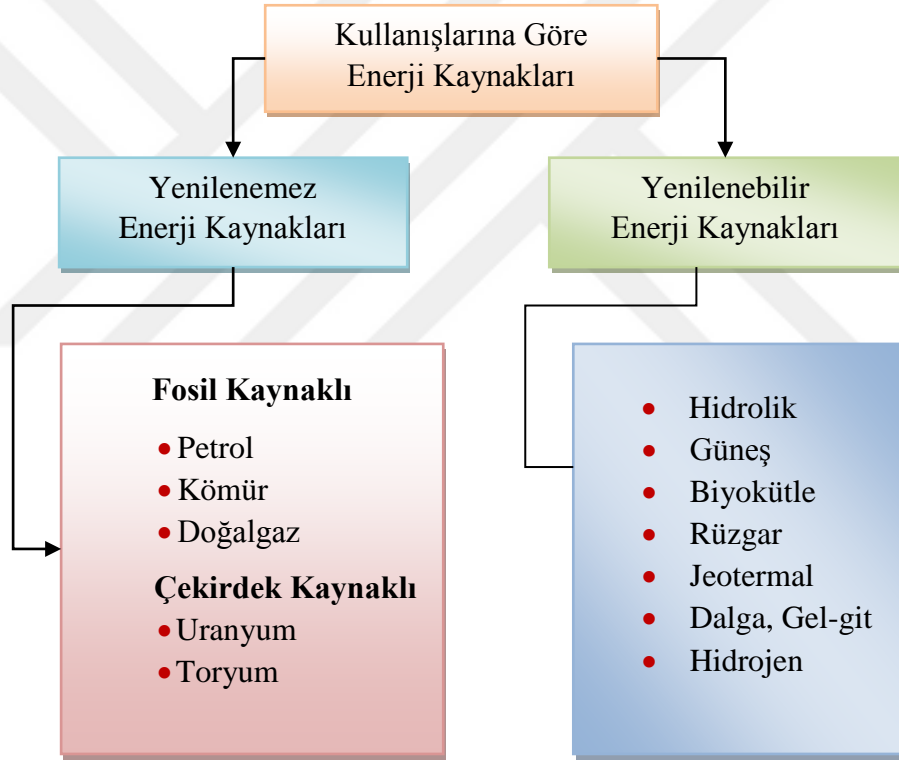
PTC: Pekmez toprağı katalizörü



## 1. GİRİŞ

Enerji; çeşitli endüstriyel üretim faaliyetlerinin en önemli girdisi ve çıktısı olabilmenin yanı sıra, insan oğlunun da günlük yaşantısında da önemli yeri olan unsurların başında gelmektedir. Günümüzde artan dünya nüfusu, endüstriyel ve kentsel gelişmişlik düzeylerinde görülen sürekli artış vb. gibi daha bir çok önemli faktör, enerjiye olan gereksinimi sürekli olarak artırmaktadır.

Tüm dünyada geçmişte olduğu gibi günümüzde de artan bu enerji gereksinimi, Şekil 1.1' de verilen çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları ile petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarını kapsayan birincil enerji kaynaklarından doğrudan yada dolaylı olarak karşılanmaktadır.

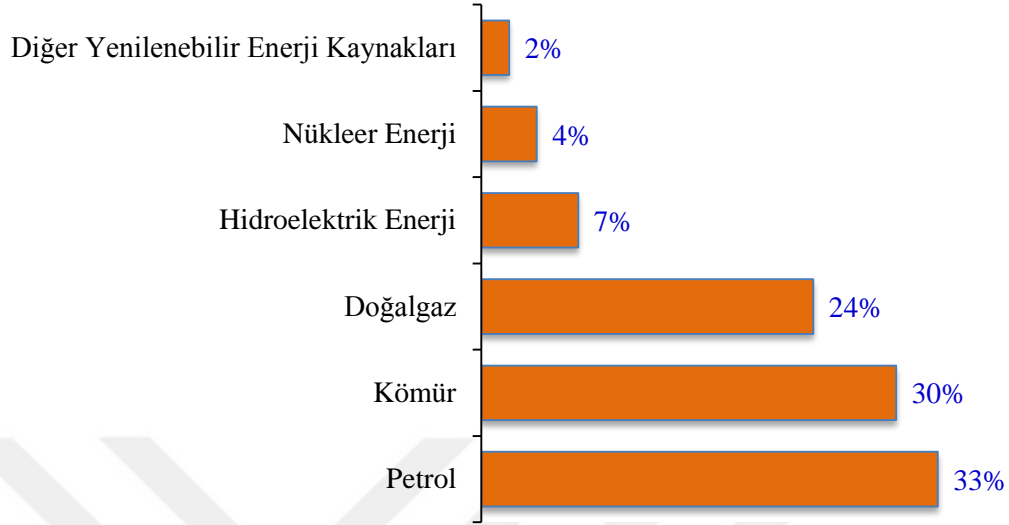


Şekil 1.1. Kullanışlarına göre enerji kaynakları (Koç ve Şenel, 2013).

Günümüzde sürekli olarak artan enerji bu enerji talebinin karşılanmasında önemli bir paya sahip olan petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kökenli birincil enerji kaynakları; dünya birincil enerji kaynaklarının %81' ini temsil etmektedir (ETKB, 2016). Örneğin, Şekil 1.2' de 2014 yılında dünyada tüketilen birincil enerji kaynaklarının dağılımına ilişkin veriler incelendiğinde, fosil kökenli birincil enerji

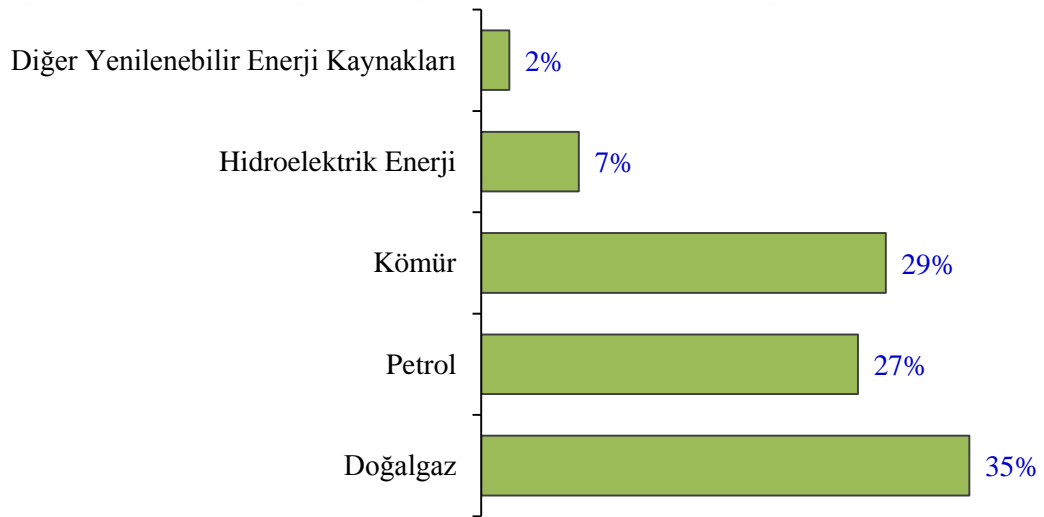


kaynaklarına ilişkin toplam tüketim oran değerinin; % 33' ü petrol, % 30' u kömür ve % 24' ü doğalgaz olmak üzere % 87 olarak gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 1.2. 2014 yılında dünyada tüketilen birincil enerji kaynakları dağılımı (BP, 2015).

Ülkemizde ise; 2014 yılına ilişkin birincil enerji tüketim miktarlarının birincil enerji kaynaklarına göre dağılım oranları Şekil 1.3 de verilmiştir.



Şekil 1.3. 2014 yılı Türkiye birincil enerji kaynakları tüketim oranları (BP, 2015).

Şekil 1.3' de verilen rakamlara göre ülkemizde söz konusu yıl için enerji ihtiyacının karşılanmasında, fosil kökenli birincil enerji kaynaklarının pay oranlarının

sırasıyla % 34,9 doğalgaz, % 28,6 kömür ve % 27 petrol olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Koç ve Kaya, 2015).

Bu değerler, dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de birincil enerji ihtiyacının büyük oranda karşılanmasında, hala fosil kökenli birincil enerji kaynağı olarak petrolün ön plana çıktığını göstermektedir. Dünyada kanıtlanmış toplam petrol rezerv miktarının yaklaşık olarak 1,7 trilyon varil olduğu, sürekli talep artışının bir sonucu olarak bu rezerv miktarının hızla azaldığı ve öngörülen mevcut senaryolar çerçevesinde 52 yıllık tüketime yetecek kadar olduğu belirtilmektedir (ETKB, 2016).

Her yıl için dünyada petrol, doğalgaz ve kömür için tüketim değerleri sırasıyla  $2,70 \times 10^{10}$  varil,  $1,84 \times 10^9$  ton ve  $2,6 \times 10^9$  ton olarak gerçekleşmektedir (Park ve ark., 2010). Çok sayıda uluslararası rapor, gelecek 20 yılda dünya enerji talebinin petrol ürünlerine dayalı olacağını ön görmektedir (IEA, 2010). Ayrıca dünyadaki üretilebilir mevcut petrol rezervinin, mevcut şartların devamı durumunda yakın gelecekte tükenmesi endişeye yol açmaktadır.

## **1.1. Ham Petrolün Oluşumu, Hidrokarbon İçerik Dağılımı ve Sınıflandırılması:**

### **1.1.1. Ham Petrolün Oluşumu:**

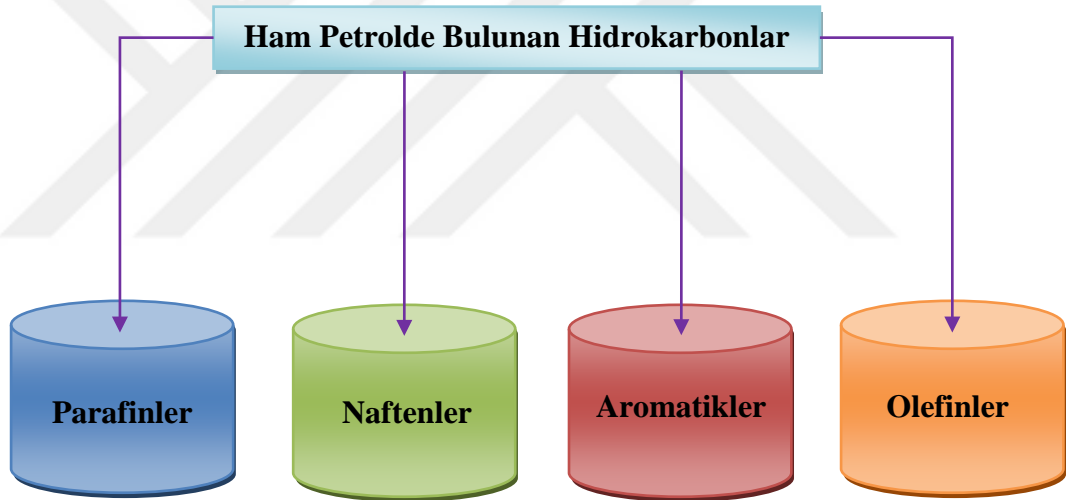
Ham petrolün, denizlerdeki organik maddelerden çeşitli organik süreçler sonucunda oluştuğu öne sürülmektedir. Yaşam faaliyetleri sonlanmış balık, yosun, plankton vb. gibi denizel çeşitli ölü organik materyallerin; sedimente olma sürecinin akabinde kum ve tortu ile kaplanması, zamanla örtü tabakasının kalınlaşması ile artan gömülme derinliği neticesinde oluşan yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında bakterilerin ve doğal katalizörlerin etkisi ile bir dizi biyokimyasal ve fiziko-kimyasal olarak parçalanma süreçlerine maruz kalmaları sonucunda petrol oluşur (Kuleli, 1981; Yorulmaz, 1983; Acar ve ark., 2007).

### **1.1.2. Ham Petrolün Hidrokarbon İçerik Dağılımı:**

Ham petrol,  $C_1$ - $C_{60}$  arası karbon sayılı hidrokarbon bileşiklerinin bir karışımıdır. Bu karışımda yer alan hidrokarbon bileşiklerin zincir uzunluğu, molekül yapısı ve düzenlenmeleri; söz konusu hidrokarbon bileşiklerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin

farklılaşmasına ve dolayısıyla da buldukları ürünlerin farklı özelliklerde olmasına yol açarlar. Ham petrolün bir çok özelliği (bileşim, akıcılık, renk vb. gibi); oluşumun gerçekleştiği ortamın farklı şartlarından (farklı mineralojik yapısı, sıcaklık, basınç vb. gibi) dolayı çıkarıldığı bölgeye ve rezervuara göre farklılaşır. Çünkü, şartlara bağlı olarak farklı tür ve yapıda hidrokarbon molekülleri meydana gelir. Tipik olarak ham petrolde %15-60 parafinik, %30-60 naftenik, % 3-30 aromatik ve geri kalanı da asfaltik olan hidrokarbon sınıflar yer alır (Petroleum.co.uk, 2017).

Hidrokarbon bileşikleri, sadece karbon (C) ve hidrojen (H) elementlerinden oluşurlar. Ham petrolde hidrokarbon olmayan yani yapısında kükürt ve azot gibi heteroatom bulunduran bileşiklerde yer alır. Ham petrolde bulunan hidrokarbon bileşikleri Şekil 1.4 de görüldüğü gibi parafinler, naftenler, aromatikler ve olefinler olmak üzere dört farklı gurup adı altında sınıflandırılırlar.

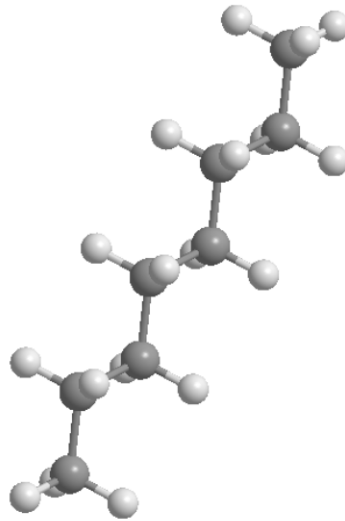


Şekil 1.4. Ham petrolde bulunan hidrokarbon sınıfları

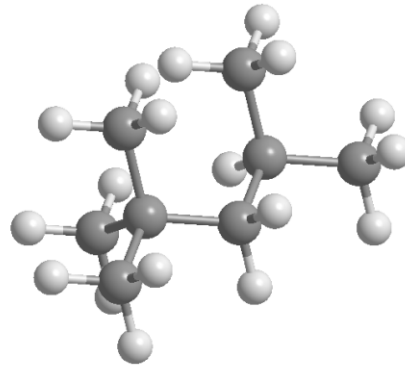
a). *Parafinik Hidrokarbonlar:*

Benzin gibi önemli taşıt yakıtında baskın olarak bulunan parafinik hidrokarbonlar; aynı zamanda doymuş alifatik hidrokarbonlar veya alkanlar olarak da isimlendirilirler. Ancak bu grup hidrokarbonlar petrol sektöründe yaygın olarak "parafinik hidrokarbonlar" şeklinde adlandırılırlar. Parafinik hidrokarbonlar, termodinamiksel açıdan oldukça kararlı yapıdaki hidrokarbonlar grubunda yer alırlar.

Bu grupta yer alan hidrokarbonların genel kapalı formülü  $C_nH_{2n+2}$  şeklindedir. Parafinik hidrokarbonlar benzinde yoğun olarak bulunurlar. Bu grupta yer alan hidrokarbonlar; molekül zincir yapı düzenlenmesine göre kendi arasında *n*-parafinler (*n*-alkanlar yada düz zincirli doymuş hidrokarbonlar) ve *i*-parafinler olarak iki alt gruba ayrılırlar. İzo (*i*-) parafinler; ana hidrokarbon zincirine değişik şekillerde farklı yerlerden yan gruplar bağlanmasıyla meydana gelen dallı yapıdaki doymuş hidrokarbonlardır. Ancak bir parafinik yapıdaki hidrokarbon bileşiğinin izomerinin olabilmesi için en az dört karbonlu olması gerekmektedir. Bir *n*-parafin bileşiğinin izomeri; söz konusu *n*-parafin bileşiği ile aynı sayıda karbon ve hidrojen atomu içermesine rağmen farklı molekül zincir yapı düzenlenmelerinden dolayı *n*-parafin bileşiğine göre tamamen farklı fiziko-kimyasal özellikler sergilerler. Aşağıda verilen molekül yapılarından da görüldüğü üzere; izoparafinler, aynı karbon sayılı normal parafinlerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler (Beşergil, 2009b).



*n*-Oktan  
 $C_8H_{18}$   
KN : 125 °C

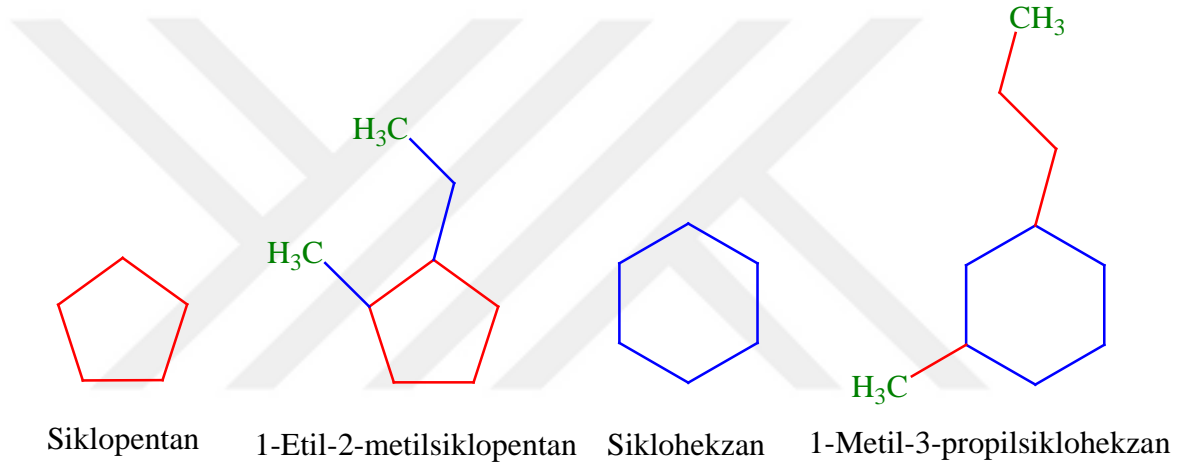


2,2,4-Trimetilpentan (*i*-Oktan)  
 $C_8H_{18}$   
KN : 99 °C

*b). Naftenik Hidrokarbonlar:*

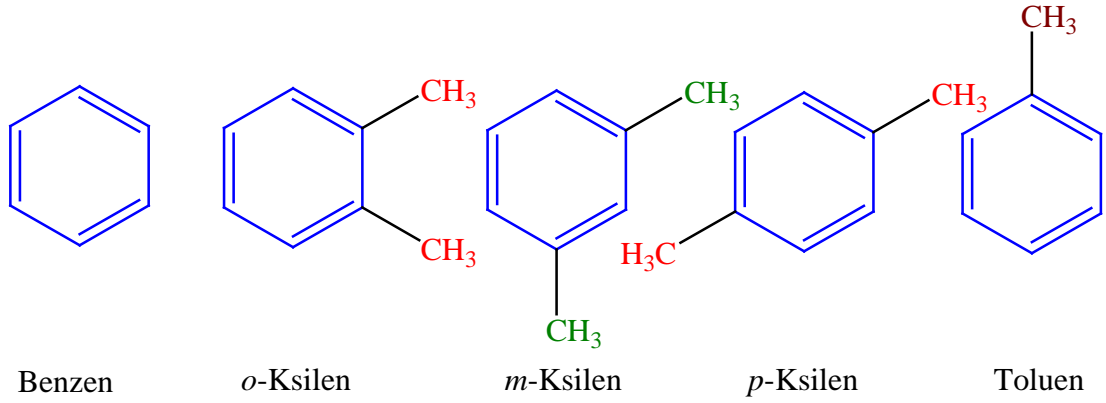
Bir diğer doymuş hidrokarbon türlerinden olan naftenik hidrokarbonlar halkalı (siklik) yapıya sahiptirler. Bu hidrokarbon türü, aynı zamanda doymuş halkalı yapıya sahip siklik hidrokarbonlar veya sikloparafinler olarak da adlandırılırlar. Bu tür

hidrokarbonlarda doymuş yapıda olduklarından, çift bağ ihtiva eden hidrokarbonlara (olefinler ve aromatikler) nazaran daha az etkindirler. Tek halkalı sikloparafinlerin genel kapalı formülü  $C_nH_{2n}$  iken, iki halkalı naftenlerin (disikloparafinler) ise;  $C_nH_{2n-2}$  şeklindedir. Sikloparafinlerin yapısında birden fazla halka yer alabilir. Sikloparafinlerin kaynama noktaları ve yoğunlukları, aynı karbon sayılı alkanlardan daha yüksektir. Ham petrolün, çok hafif fraksiyonları dışında hemen her fraksiyonunda, ağırlıklı olarak beş yada altı karbonlu monosikloparafinler olarak yer alırlar. Aşağıda açık formülleri verilen bileşik örneklerinde de görüldüğü gibi sadece siklik yapı (siklopentan ve sikloheksan vb.) hidrokarbon moleküllerindeki her bir hidrojen atomu, bir düz yada dallanmış bir parafinik alkil zinciriyle süstitüe (yer değiştirme) olabilir.

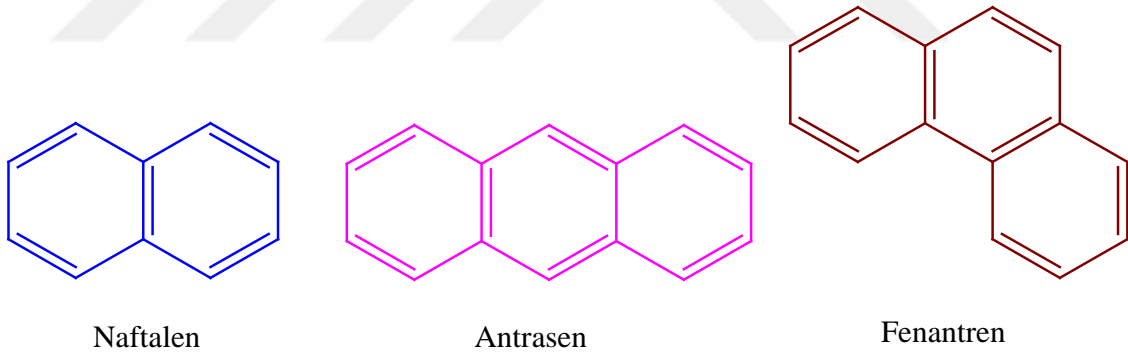


*c). Aromatik Hidrokarbonlar:*

Yüksek doymamışlık özelliğinden dolayı bu grup bileşikler, kimyasal olarak oldukça etkindirler. Tek halkalı aromatik bileşikler (benzen, toluen vb. gibi) petrol bünyesinde pek bulunmamakla birlikte, iki yada daha çok halkalı aromatik bileşikler petrolün yüksek sıcaklıkta kaynayan kesimlerinde hemen her zaman bulunurlar.

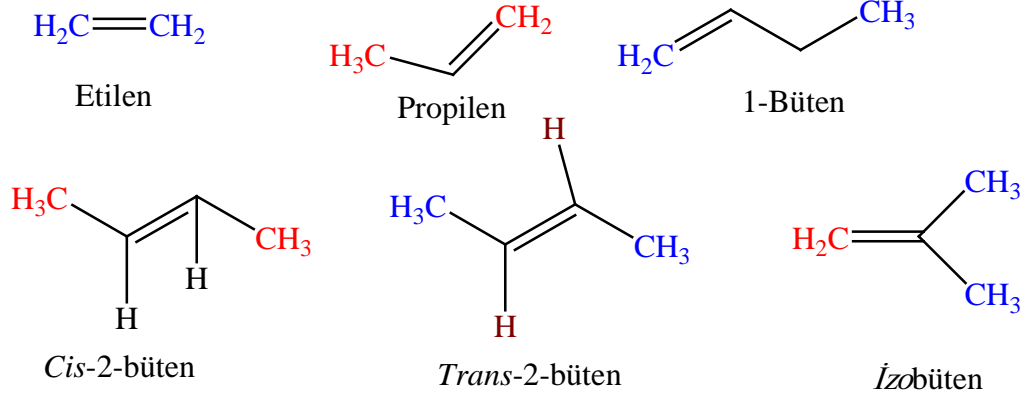


Benzen gibi aromatik yapıların genel formülü  $C_nH_{2n-6}$  dır. Açık molekül yapıları yukarıda verilen ve yapısında tek aromatik halka ihtiva eden benzen, toluen ve ksilenler gibi aromatik hidrokarbon bileşikleri; petrokimya endüstrisinin temel hammaddelerini oluşturmakla birlikte aynı zamanda benzinin oktan değerine önemli oranda katkı sağlarlar. Aşağıda verilen molekül yapılarında olduğu gibi, iki yada daha fazla benzen halkası ihtiva eden çoklu halkalı aromatik hidrokarbonlar, polinükleer ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar olarak adlandırılırlar (Kuleli, 1981; Beşergil, 2009a).



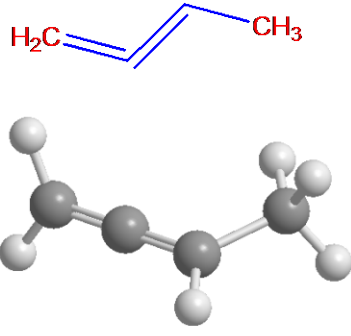
*d). Olefinik Hidrokarbonlar:*

Alkenik yada olefinik hidrokarbon türü bileşikleri, yapısında karbon-karbon arası çift bağ ihtiva eden ve tek çift bağ ihtiva edenler için genel kapalı formülün  $C_nH_{2n}$  olduğu hidrokarbon grubunda yer alırlar. Alkenlerin de tıpkı parafinik yapıdaki hidrokarbonlar gibi, dört yada daha fazla karbon atomlu olanlarının yapısal izomerleri mümkün olmaktadır. Ham petrolde veya ham petrolün distilasyonundan doğrudan elde edilen (straight run) ürünlerde olefin miktarı çok az veya hiç yoktur.

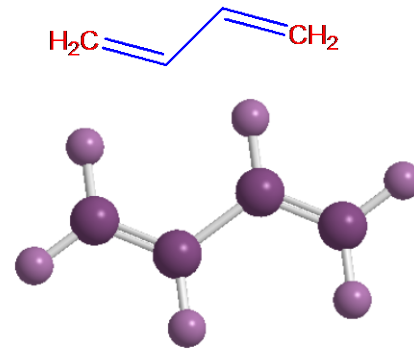


Ancak bu tür hidrokarbon bileşikleri, rafinasyon ürünlerinde özellikle de ağır fraksiyonların ister katalitik ister termal kraking prosesleriyle işlenmesinden elde edilen fraksiyonlarda bulunurlar (Wauquier, 1995; Beşergil, 2009a). Ayrıca petrolde düşük sıcaklıkta kaynayan olefinlerin bulunmadığı ancak yüksek sıcaklıkta kaynayanlardan bazılarının varlığı saptanmıştır (Kuleli, 1981). Bu grupta yer alan ve örnekleri aşağıda verilen bazı bileşikler, petrokimya endüstrisi için çok önemli ham materyalleri temsil etmektedirler.

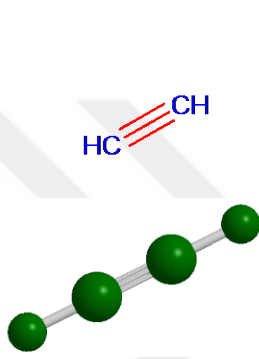
Zincir yapısında iki adet doymamış karbon-karbon arası çift bağ ihtiva eden hidrokarbon bileşikleri dienler (alkadienler) veya diolefinik hidrokarbonlar olarak adlandırılırken, yapısında karbon-karbon arası üçlü bağ ihtiva edenler ise alkinler (biolefinler) veya asetilenler olarak adlandırılırlar. Hem dienlerin hem de asetilenlerin genel kapalı formülleri  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  dir.



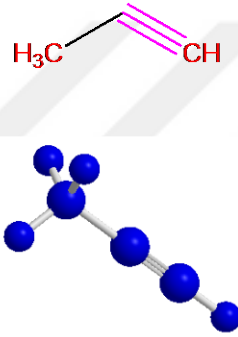
1,2-Bütadien



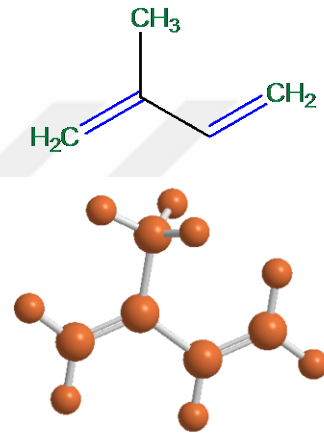
1,3-Bütadien



Asetilen



Metilasetilen



2-Metil-1,3-bütadien (izopren)

Yukarıda örnekleri verilen diolefinler ve alkinler, kriting işlemlili hafif fraksiyonlarda yer alırlar. Ayrıca 1,3-Bütadien ve izopren gibi dien hidrokarbon bileşikleri, çok sayıda polimer için temel monomerlerdirler (Wauquier, 1995).

### 1.1.3. Ham Petrolün Sınıflandırılması:

Ham petrolün bileşimi, rengi ve daha bir çok önemli diğer önemli fiziko-kimyasal özellikleri, ham petrolün çıkarıldığı bölgeye ve rezervuara göre farklılaşmaktadır.

Ham petrolün sınıflandırılmasında API (American Petroleum Institute) gravite derecesi, hidrokarbon içerik türü zenginliği vb. gibi önemli diğer parametrelere başvurulmaktadır. Ham petroller, genelde içermiş oldukları benzer hidrokarbon bileşiklerin bulunma konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı grup adı altında aşağıda verildiği gibi gruplandırılırlar (Yorulmaz, 1983).



a). *Parafinik Tabanlı Ham petrol:*

Büyük oranda *n-* ve *i-*parafinik yapıdaki doymuş hidrokarbonlar içerikli ham petrol türüdür. Bu tür ham petroler, özellikle yağlama yağları ve vaks üretimi için uygunluk özelliğine sahiptirler.

b). *Naftenik Tabanlı Ham petrol:*

Bu ham petrol türü yüksek yüzde de doymuş halkalı (siklik) yapıda hidrokarbon içeriğindedir. Oldukça yüksek oktan sayılı normal benzin üretimi için ideal ham petrol türü olup, parafinik tabanlı ham petrole göre daha yoğundur. Bu petrol türü daha çok akaryakıt ve asfalt üretimi için tercih edilir.

c). *Asfaltik Tabanlı Ham petrol:*

Çok halkalı aromatik bileşiklerce zengin petrol türüdür. Bu tür petrol; doğalgaz, bütan veya doğal benzin kullanımı vasıtasıyla inceltilerek işlenilmesi mümkün olur.

d). *Karışık (Ara kademe) Tabanlı Ham petrol:*

Bu tür ham petrol, fazla miktarlarda hem parafinik hem de naftenik yapıli hidrokarbon bileşikleri içerirler. Orta kalitede normal benzin ve yağlama yağları (lubrikant) üretimi için uygun özellikte olan ham petrol türü olup (Çataltaş, 1985), yağlama yağları ve akaryakıt üreten komple rafineriler için en ideal yüklemeyi oluşturur.

Parafinik ve naftenik tabanlı ham petrolerin çeşitli fiziko-kimyasal özellikler açısından kıyaslanması Çizelge 1.1 de yer almaktadır.




Çizelge 1.1. Değişik tabanlı ham petrolerin kıyaslanması (Yorulmaz, 1983)

<b>Fiziko-kimyasal özellik</b>	<b>Parafinik</b>	<b>Naftenik</b>
<i>Kükürt ve yabancı madde içeriği</i>	Düşük	Yüksek
<i>Yoğunluk ve API değerleri</i>	Düşük ve yüksek	Yüksek ve düşük
<i>Üretilen benzin kalitesi ve miktarı</i>	Düşük ve az	Yüksek ve fazla
<i>Hafif nafta ve ince ürün miktarı</i>	Fazla	Az
<i>Üretilen yağlama yağları ve vaks kalitesi ve miktarı</i>	Yüksek ve fazla	Düşük ve az
<i>Renk ve koku şiddeti</i>	Açık ve az	Koyu ve keskin

Ayrıca ham petrol, kükürt içeriğine göre tatlı ham petrol ve acı ham petrol olarak sınıflandırılmaktadır. Kükürt içerik değerine göre ham petrolün sınıflandırılmasında sabit bir sınır değer olmamasına rağmen, bu hususta bir kriter olarak sıklıkla kullanılan değer % 0,5 tir (Gary ve ark., 2007). Rafinasyon endüstrisinde ham petrol, kükürt içerik değeri eşik değer olan % 0,5 den daha az ise tatlı ham petrol, eğer daha yüksek bir değerde ise de acı ham petrol olarak isimlendirilir. Çoğu ham petrol %1-2 arasında kükürt içeriğine sahip iken bazıları % 4'ün üzerinde kükürt içeriğine sahip olabilmektedir (Mathpro, 2011).

Ham petrolün sınıflandırılmasında en yaygın olarak başvuru olan diğer bir kriter ise °API (American Petroleum Institute) gravite derecesidir. Çizelge 1.2'de görüldüğü gibi ham petrol, °API gravite derecesine göre hafif, orta ve ağır ham petrol olmak üzere üç grupta sınıflandırılır. Ham petrolün °API gravite değeri, ham petrolün ticari olarak fiyatının belirlenmesinde başvuru olan önemli bir kriterdir. Ham petrolün °API gravite değeri arttıkça ham petrolün kalitesi ve dolayısıyla da fiyatı yükselmektedir.

Çizelge 1.2. API gravite skalasına göre farklı ham petrol türleri (Huc, 2011)

Ham Petrol Türü	°API gravite	Spesifik gravite (SG) (60 °F/60 °F)	Ham Rengi	Petrol
Hafif	API > 31,1°	SG < 0,87		Açık sarı
Orta	31,1° > API > 22,3°	0,87 < SG < 0,92		Kahve
Ağır	API < 22,3°	SG > 0,92		Koyu

Dünyadaki petrolerinin çoğunun API gravite derecesi 27-35° gravite derece aralığında yer almakla birlikte, çok nadirde olsa düşük API gravite değerli ham petroler de bulunmaktadır. Örneğin Kaliforniya'da (5-7 °API) ve 10-12 °API değerli ham

petrollerin varlığı Venezuela'da ve Meksika'da tespit edilmiştir. Türkiye'de 30-40 °API graviteli petrol sahaları mevcut olup, keşfedilen petrollerin büyük çoğunluğunun API değeri 20-35° gravite derecesi aralığındadır. Ülkemizdeki en büyük rezerve sahip olan Batı Raman Sahası'ndan üretilen petrolün API gravitesi 13° dir (Acar ve ark., 2007). Hem kükürt hem de °API gravite değerleri göz önünde bulundurularak yapılan sınıflandırma Çizelge 1.3 de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Kükürt içerik ve °API gravite değerlerine göre ham petrol sınıfları (Mathpro, 2011)

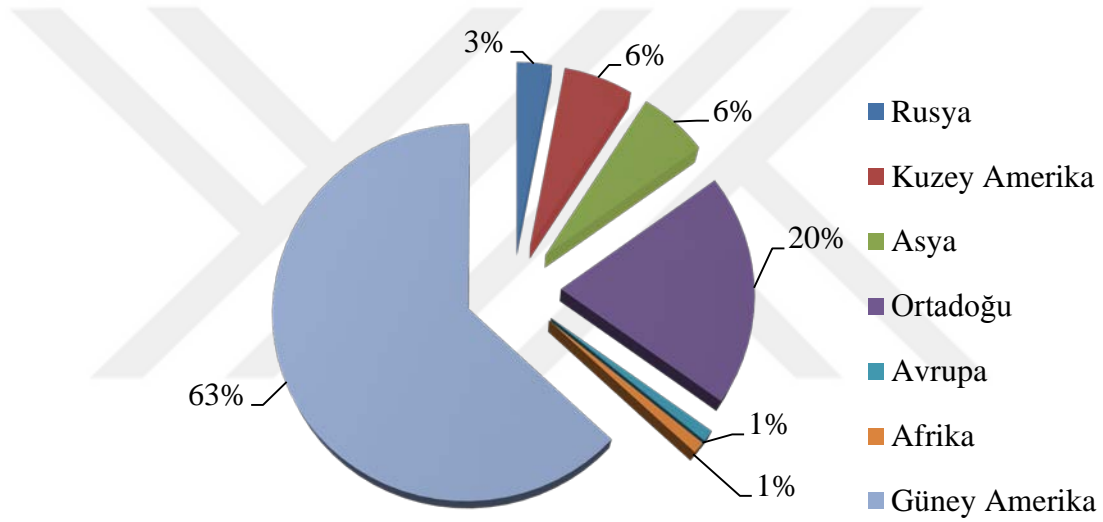
Ham petrol sınıfı	Gravite (°API)	Kükürt (% , kütlece)
Hafif Tatlı	35-60	0-0,5
Hafif Acı	35-60	> 0,5
Orta Tatlı	26-35	0-1,1
Orta Acı	26-35	> 1,1
Ağır Tatlı	10-26	0-1,1
Ağır Acı	10-26	> 1,1

Bazı önemli ham petrollerin kükürt ve °API gravite seviye değerleri ve çıkarıldığı ülkeler Çizelge 1.4 de yer almaktadır.

Çizelge 1.4. Bazı önemli ham petrollerin Kükürt içerik ve °API gravite değerleri ve çıkarıldığı ülkeler (Mathpro, 2011)

Ham petrol	Ülke orijini	Sınıfı	(°API)	S (%)
Brent	İngiltere	Hafif Tatlı	40,0	0,5
West Texas intermediate	ABD	Hafif Tatlı	39,8	0,3
Arabian Extra Lt. Export	Suudi Arabistan	Hafif Acı	38,1	1,1
Arabian Light Export	Suudi Arabistan	Orta Acı	34,0	1,9
Kuwait Export Blend	Kuveyt	Orta Acı	30,9	2,5
Marlim Export	Brezilya	Ağır Tatlı	20,1	0,7
Cano Limon	Kolombiya	Ağır Tatlı	25,2	0,9
Oriente Export	Ekvador	Ağır Acı	25,0	1,4
Maya Heavy Export	Meksika	Ağır Acı	21,3	3,4

Yüksek viskoziteli ve düşük API gravite değerli olan ağır ham petrol, dünya üretilebilir petrol rezervlerinde hayati bir role sahiptir. Ağır ham petrolün satış fiyatı, hafif petrolün satış fiyatının yalnızca yarısı kadardır. Ayrıca bu tür petrol, potansiyel olarak üretilebilir dünya petrol rezervinin geniş bir bölümünün temsil etmektedir (Hasan ve ark., 2010). Bazı IEA istatistiklerine göre, dünyanın üretilebilir petrol kaynaklarının yaklaşık olarak %50 sini temsil etmektedir (Ghannam ve ark., 2012). Ağır ham petrolün toplam rezervi 9-13 trilyon varil aralığında iken geleneksel hafif ham petrol rezervi ise 1,02 trilyon varil civarındadır (Hein, 2006). Dünya genelinde ağır ham petrol kaynaklarının dağılımı Şekil 1.5 de verilmiştir.



Şekil 1.5. Ağır ham petrol kaynaklarının dünya üzerindeki dağılımı (Riazi, 2013)

Ağır ve ekstra ağır ham petroler; yüksek miktarda asfalten ve az oranda düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon içerikli olmasından dolayı düşük API graviteli (ağır < 20 API ve ekstra ağır < 10 API dan daha düşük gravite değerli) ve yüksek viskozite değerli ( $10^3$  den  $10^6$  cP 'e kadar olan) ham petrolerdir. Ayrıca bu petrol türleri, Meksika orijinli ağır ham petrol türlerinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin yer aldığı Çizelge 1.5 den de görüldüğü gibi yüksek oranda kükürt, tuz ve metal (nikel ve vanadyum gibi) içerikli olabilir (Martinez-Palou ve ark., 2011).

Çizelge 1.5. Meksika orijinli orta, ağır ve ekstra ağır ham petrolün özellikleri ve bileşimi (Murillo-Hernandez ve ark., 2009; Castro ve Vazquez, 2009).

<b>Parametre</b>	<b>Orta</b>	<b>Ağır</b>	<b>Ekstra ağır</b>
API gravitesi	21,27	11,90	9,17
Moleküler kütlesi (g/mol)	314,8	486	507,8
Kükürt içerik değeri (%)	3,40	5,02	4,80
Su içerik değeri (%)	1,80	0,05	<0,05
SARA analiz değerleri			
Doymuş Hidrokarbonlar	26,53	7,94	15,00
Aromatikler	14,74	5,28	19,11
Reçineler	47,60	70,93	46,78
Asfaltenler	11,13	15,85	19,11

25°C’da yoğunlukları sırasıyla 995 kg/m<sup>3</sup> ve 887 kg/m<sup>3</sup> olan Kanada orijinli ağır ve hafif petrol numunelerinin bazı özellikleri ve bileşimleri Çizelge’1.6 da yer almaktadır. Çizelge 1.6’daki ilgili değerler incelendiğinde ağır petrolün, başlıca kok öncüsü olan asfalten ve reçine toplam içerik değerinin (%34,8) hafif petrolünkünden (%24,6) daha yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü bu bileşenler, ham petrolün viskozitesi ve yoğunluk (dolaylı olarak API gravitesi) değerleri üzerinde oldukça etkilidirler. Ham petroldeki bu bileşenlerin bulunma oranlarının azaltılmasıyla iyileştirilmiş ağır ham petrol, değerli sıvı ürünlere dönüştürülebilir. Bu iyileştirme işlemi, yapıdan karbon çıkarma ve/veya yapıya hidrojen eklenmesi vasıtasıyla başarılabilir (Hart ve ark., 2015).

Çizelge 1.6. Kanada orijinli ağır ve hafif ham petrolerin özellikleri ve bileşimi (Ghannam ve ark., 2012).

<b>Parametre</b>	<b>Ağır</b>	<b>Hafif</b>
API gravitesi	10,71	26,6
SARA analiz değerleri (% w/w)		
Doymuş Hidrokarbonlar	23,3	51,2
Aromatikler	41,9	24,2
Reçineler	19,6	23,1
Asfaltenler	15,2	1,5

Türkiye'de bir kaç bölgede ağır petrol rezervi söz konusudur. Bu bölgeler ulusal petrol üretiminin % 80'ini oluşturmaktadır. Bu hidrokarbon rezervleri Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yer almaktadır. Türkiye'nin en iyi bilinen ağır petrol üretim sahaları Çamurlu, Batı Raman ve İkiztepe sahalarıdır (Hascakir, 2008). Batı Raman ve Çamurlu rezervuarlarına ait ağır ham petrol numunelerinin bazı fiziksel özellikleri ile hidrokarbon bileşim dağılımı Çizelge 1.7'de yer almaktadır.

Çizelge 1.7. Çamurlu ve Batı Raman ağır ham petrolerinin bazı fiziksel özellikleri ve hidrokarbon bileşim dağılımı (Osgouei, 2013)

Fiziksel Özellikler	Ağır ham petrol	
	Çamurlu	Batı Raman
Viskozite (cP, 60°C)	1134,4	800,9
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> , 15°C)	1,00615	0,98635
API gravite (15°C)	9,5°	12,6°
Hidrokarbon Bileşimi (% , kütlece)	Çamurlu	Batı Raman
Doymuşlar	9,89	11,75
Aromatikler	53,62	51,72
Asfaltenler	26,06	24,56
Polarlar (Reçineler)	10,44	11,97

## 1.2. Ham Petrolün Rafinasyonu ve Rafinasyon Ürünleri

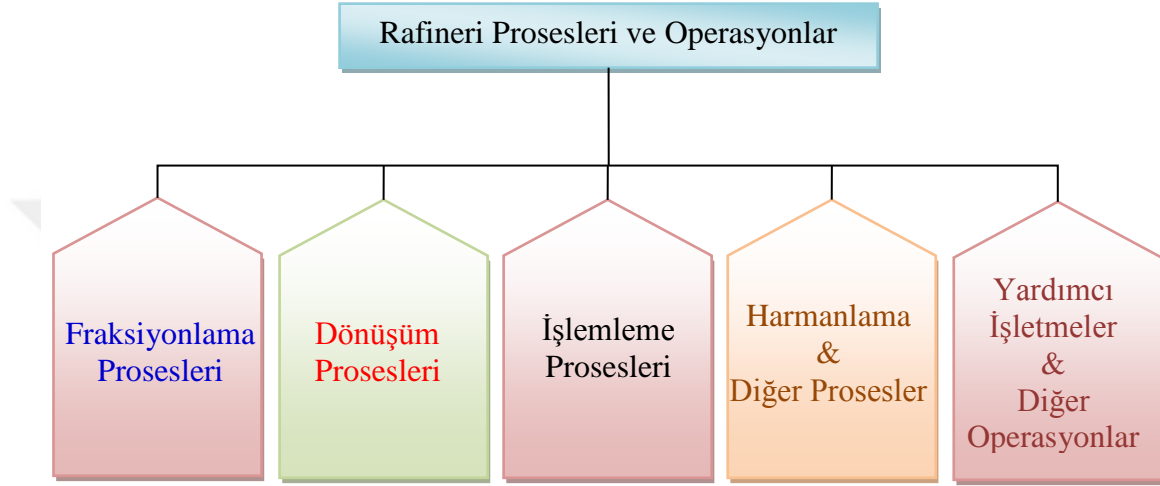
### 1.2.1. Ham Petrolün Rafinasyonu:

Ham petrol rafinerilerde çeşitli ekonomik proseslerle işlenerek, bir çok endüstriyel alan için gerekli olan hammadde, ara hammadde ve nihai ürün özelliği taşıyan çeşitli maddelere ve ayrıca ticari bakımdan oldukça değerli olan, mekanik güç ve ısı enerjisi eldesi amaçlı olarak kullanılabilen ve ülke ekonomisi üzerinde önemli etkiye sahip olan çeşitli katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilmektedir.

Ham petrolün rafineride atmosferik distilasyon işlemine tabi tutulması ile distilasyon yan fraksiyonları olarak reformer naftası, gazyağı, distilat ve gas-oil (benzin yağı) gibi yarı mamul ürünler oluşmaktadır. Bu yarı mamul ürünler üzerinde ileri rafinasyon kapsamında yer alan fiziksel, kimyasal, ayırma ve dönüşüm tabanlı çeşitli

iyileştirme süreçleri çalıştırılarak istenilen özellikli çeşitli tüketici ürünleri elde edilebilmektedir.

Bir rafinerideki prosesler ve operasyonlar; işlenecek petrolün kalitesine, elde edilecek olan nihai ürünlerin çeşitli fiziko-kimyasal özelliklerine ve rafineri teknolojisine bağlı olarak farklılaşmakla birlikte Şekil 1.6 de görüldüğü gibi beş genel grup altında toplanabilir (Beşergil, 2007).



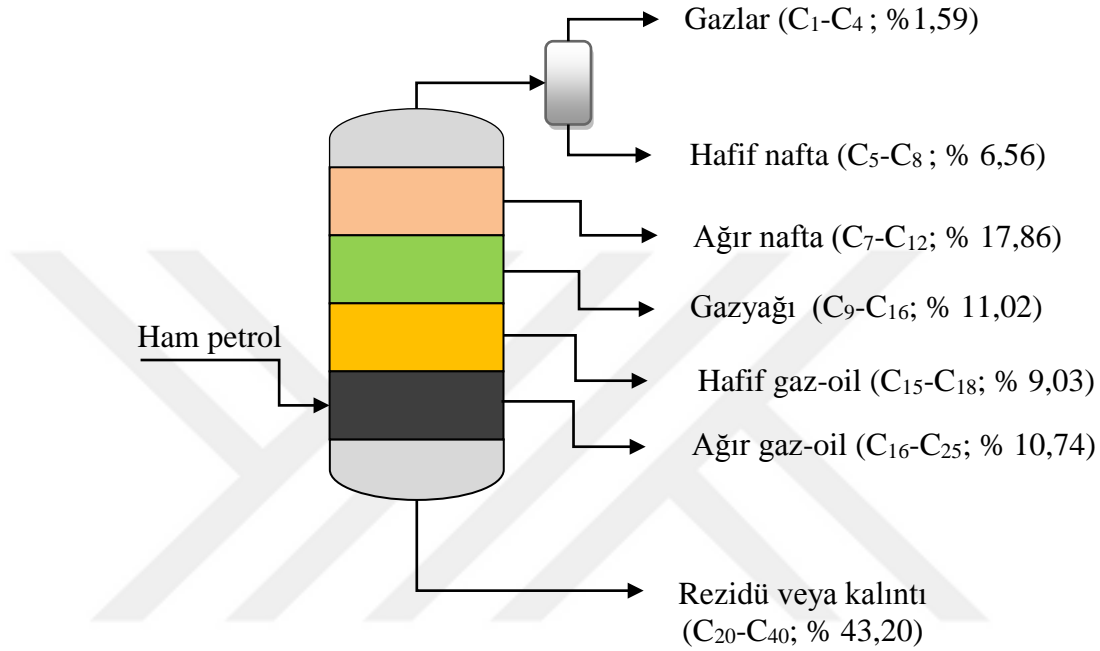
Şekil 1.6. Rafineri prosesleri ve operasyonları

Bir rafineride en çok kullanılan fiziksel ayırma süreçleri içerisinde en öne çıkanı destilasyondur. Her rafineride ham petrolün uğradığı ilk temel fiziksel değişiklik, damıtma (distilasyon veya destilasyon) olduğu için rafinerideki atmosferik distilasyon ünitesi rafineleme işleminin ilk basamağını oluşturmaktadır. Ham petrol distilasyon kolonlarında belirli şartlarda, ortak kaynama noktalı bileşikler topluluğundan oluşan ve farklı fiziko-kimyasal özelliklere sahip olan fraksiyonlara ayrıştırılırlar. Rafineride yer alan diğer önemli fiziksel ayırma prosesleri absorpsiyon, ekstraksiyon ve sıyırma işlemleridir.

Atmosferik distilasyon kulesinin hangi tepsilerinden fraksiyon (kesim) alınacağı, rafinerinin üretmek istediği ürünlere bağlı olup, kesimlerin kaynama bölgeleri ve adlandırılmaları hususunda kesin kurallar yoktur (Kuleli, 1981).

Şekil 1.7 de verilen Aliğa Rafinerisi ham petrol distilasyon ünitesi ürün dağılımı verilerine (Yorulmaz, 1983) baktığımızda ham petrolün; LPG (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) ve rafineri yakıt gazı (C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>) karışımı olan tepe ürün gaz karışımı (%1,59), C<sub>5</sub>-85 °C arası kaynama

noktalı hidrokarbonların karışımından oluşan hafif nafta (% 6,56), 85-180 °C kaynama noktası aralıklı ağır nafta (%17,86), gaz yağı (180-240 °C, %11,02), 240-290 °C kaynama noktası aralıklı hidrokarbon karışımı hafif dizel (%9,03), 290-350 °C kaynama aralıklı ağır dizel (%10,74) ve 350°C üzeri kaynama noktalı dip ürün kalıntı veya rezidü (%43,20) içerikli olduğu görülmektedir.



Şekil 1.7. Ham petrol atmosferik distilasyon ünitesi ürün dağılımı

Dönüşüm prosesleri, reaktörlerde hidrokarbon bileşiklerinde meydana gelen kimyasal değişimleri kapsar. Bu kimyasal değişimlerin gerçekleştirilmesindeki asıl amaç, yüklemde yer alan hidrokarbon moleküllerini yapısal olarak bir türden arzu edilen başka bir türe dönüştürmektir. Modern rafinerilerde dönüşüm süreçleri arasında en önemlisi olan *kraking* (parçalama) işlemiyle, ağır hidrokarbonlar daha hafif ve daha değerli hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir (Riazi, 2005). Bu amaç için yaygın olarak termal (yalnız ısı enerjisi eşliğinde) ve katalitik (ısı enerjisi + katalizör) kraking kullanılır. Diğer dönüşüm süreçleri reforming ve diğer değer yükseltici proseslerden (polimerleştirme, alkilleme ve izomerleştirme) oluşmaktadır. Bu proseslerin ortak özelliği, kimyasal tepkimeler eşliğinde ürünlerin miktar ve kalitesini artırıcı nitelikte süreçler olmalarıdır. Örneğin izomerleştirme veya alkilleme gibi süreçlerle, daha düşük oktan sayılı benzinden (atmosferik damıtmadan elde edilen vb. gibi) daha yüksek oktan



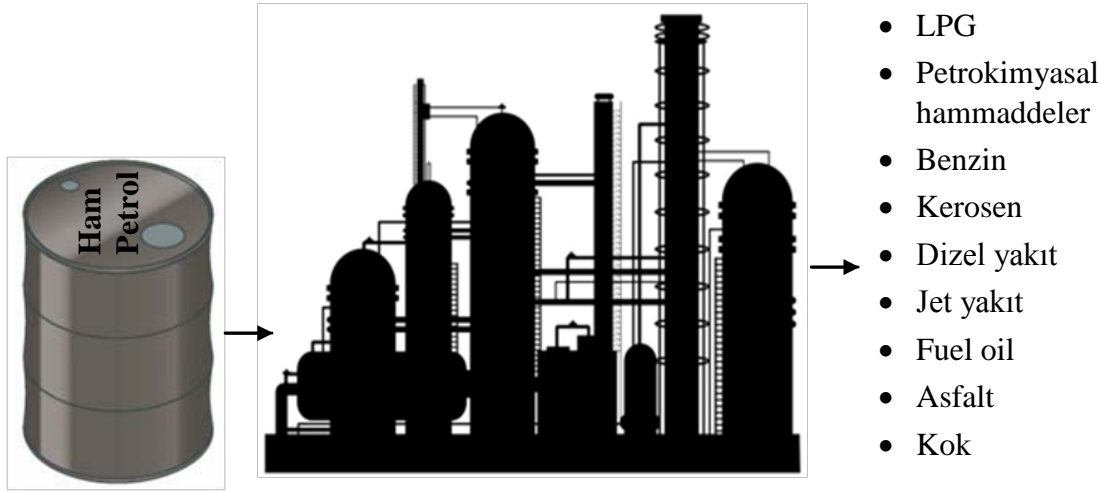
sayılı benzin elde edilmektedir. Ayrışma ve dönüşme işlemleri sonunda oluşan ürün yada ürün akımlarının (kesimleri), nihai ürün özelliklerini taşıyabilmeleri için bir takım nihai işleme özellikli süreçlerden geçmesi gerekmektedir.

Bir rafineride bitirme ve yardımcı işlemler, üründen safsızlıkları gidermek yada onu stabilize etmek çeşitli ürün akımlarının petrol fraksiyonlarının asitle işleme veya desülfirizasyonu gibi süreçlerle arındırılması işlemidir. Ürünlerde istenmeyen unsur ve safsızlıkların (reçine, asfalt, kükürt vb. gibi) bulunması hem ürünün kullanımı hem de depolanması aşamalarında önemli sorunların oluşumuna neden olur. Ürün niteliğinin geliştirilmesi, gerekli teknik özellik ve spesifikasyonların kazandırılması amaçlı bu süreçlerin en önemlileri arasında hidrojenleme, asitle arıtım ve kil üzerinde arıttırma (Kuleli, 1981). Petrol ürünleri piyasaya sürülmeden önce piyasanın arzu ettiği koşullara haiz olacak şekilde parçalanır ve çeşitli katkı maddeleriyle katkılandırılırlar.

### **1.2.2. Ham petrol rafinasyon ürünleri :**

Ham petrolün işlendiği ilk yer olan rafineriden elde edilen genel rafineri ürünleri fiziksel özelliklerine göre gaz ürünler, sıvı ürünler (beyaz ürünler) ve katı ağır ürünler (siyah ürünler) olarak sınıflandırılır (Yorulmaz, 1983). Ancak, rafinerilerde ham petrolün çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçlere maruz kalması neticesinde meydana gelen ürünlerin büyük çoğunluğu (%90 dan fazlası) akaryakıt olarak kullanıldığı (Kuleli, 1981) için daha genel olarak ürünler, iki genel grup adı altında toplanırlar. Bunlar sırasıyla yakıt ürünler ve yakıt olmayan ürünlerdir.

Bir varil (yaklaşık 159 litre) ham petrolün rafinasyonu neticesinde ortalama olarak; 7 litre (L) still gaz (rafineri yakıt gazı olup, çoğunlukla metan ve etan içerikli gaz), 7 L sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG, çoğunlukla propan ve bütan içerikli), 4 L petrokimyasal hammadde girdileri (nafta veya hafif benzin), 74 L benzin, 15 L kerosen, dizel ve 35 L hafif fuel-oil, 2 L yağlama yağları, 9 L ağır fuel-oil, 5 L asfalt ve 7 L kok olmak üzere ham petrol rafinasyon ürünleri oluşur. Bu dağılımındaki bazı ürünler (benzin, kerosen, dizel ve hafif fuel-oil, yağlama yağları, ağır fuel-oil ve asfalt), beklentiler doğrultusundaki bazı önemli teknik özelliklerin kazandırılması amacıyla katkılandırılmışlardır (Planete-energies, 2016).



Şekil 1.8. Ham petrol rafinasyonu ürün dağılımı (Hirshfeld, 2015)

Ham petrolün rafinasyonundan elde edilen önemli bazı yakıtsal ürünlerin bileşimi, özellikleri ve yaygın kullanım alanları müteakipte yer almaktadır.

*Rafineri yakıt gazı* : Ham petrolün distilasyonu ve diğer rafineri süreç aşamalarında oluşan ve ağırlıklı olarak  $C_2$ ,  $C_1$  parafinik ve düşük karbon sayılı olefinik yapıdaki yoğunlaşmayan hidrokarbon bileşiklerince zengin bir gaz karışımıdır.

*Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)* : Ağırlıklı olarak propan ve bütan doymuş hidrokarbon içerikli olan LPG; günümüzde büyük oranda ısınma ve yemek pişirme işlemlerinde (%50), endüstriyel yakıt olarak (%15), otomobil yakıtı olarak (%10) (Riazi, 2005) ve ayrıca kimya sanayinin çeşitli alanlarda ham madde girdisi olarak kullanılmaktadır.

*Benzin* : Bileşiminde  $C_5$ - $C_{12}$  karbon sayısı ve 38-204 °C arası kaynama noktalı hidrokarbon bileşikleri yer alan en önemli rafineri beyaz ürünlerinden biridir. Otomobil yakıtı olarak kullanılır. Benzinlerin kimyasal yapıları tüketildiği ülkeye göre değişmekte olup, genellikle otomobil benzini için iki tür adlandırma söz konusudur. Bunlar; normal benzin (86-91 arası oktan sayılı) ve süper benzin (95-100 arası oktan sayılı) olarak adlandırılırlar. Ayrıca bir diğer benzin türü de uçak benzini. Uçak benzini; otomobil benzini göre daha dar kaynama noktası aralıklı hidrokarbonlar içerikli olup, daha düşük buhar basıncı ve daha yüksek oktan sayısı değerlerine sahiptir. Havacılıkta kullanılan benzinlerin oktan sayı aralıkları ve renkleri ise; 80-87 (kırmızı), 91-98

(mavi), 100-130 (yeşil), 108-135 (kahverengi) ve 115-145 (eflatun) şeklindedir (Kuleli, 1981).

*Kerosen (kerosin veya gazyağı)* : Rafine edilen ham petrolün hacimsel olarak %10-25'i oranında üretilen renksiz, yağlı, hızla alevlenebilen ve keskin kokulu sıvı üründür (Alsglobal, 2016). Benzine göre daha az uçucu özellikte olup genel kaynama noktası aralığı 175-250 °C dır. Gazyağı alevinin dumansız ve parlak olarak yanması, içermiş olduğu hidrokarbonlara bağlıdır. Hidrojence zengin ve doymuş hidrokarbonlar parlak alev oluştururken, aromatik ve doymamış hidrokarbonlar duman ve ise neden olurlar. Ayrıca rafinerilerde bir kısım gazyağı, nafta veya başka ürünler ile paçallanıp jet yakıtı veya motorin eldesinde kullanılır (Yorulmaz, 1983).

*Jet yakıtı* : Naftanın ağır ve gaz yağının hafif fraksiyonlarının karışımından oluşan ve berraktan açık sarıya kadar değişen renk skalasında bir renge sahip havacılık yakıtıdır. Jet yakıtlarının donma noktası, buhar basıncı ve kükürt içeriği gibi özelliklerinin uygunluk taşıması son derece önemlidir. Jet yakıtlarının donma noktası (-60 °C altında), buhar basıncı (2-3 psi arasında) ve kükürt içeriği (%0,4'ün altında) değerli olmalıdır (Yorulmaz, 1983; Kuleli, 1981). Genellikle kerosen tipi jet yakıtları C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> ve nafta tipi jet yakıtları ise C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> hidrokarbon içeriklidirler (Alsglobal, 2016).

*Dizel yakıtı (motorin)* : Motorin adıyla da bilinen dizel yakıtı; başlıca gaz yağı, distilat ve benzin yağı (gas-oil) sıvı ürünlerinin parçalanması neticesinde elde edilen dizel tipi motorlar için uygunluk özelliği taşıyan bir yakıt türüdür. Dizel yakıtı genellikle iki farklı türde hazırlanmaktadır. Bunlar sırasıyla gazyağı ve distilat karışımı hafif dizel ve distilat ile benzin yağı (gas-oil) karışımı olan ağır dizel yakıtıdır (Yorulmaz, 1983). Dizel yakıtı No.1 C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> ve No.2 ise C<sub>9</sub>-C<sub>24</sub> karbon sayılı parafinik, naftenik ve aromatik yapıları binlerce hidrokarbon bileşik türünün bir karışımıdır (Beşergil, 2007). Dizel Yakıtı No.1 hacimce %50,5 parafinik, %30,9 naftenik, %18,6 aromatik yapıları hidrokarbon içerikli olup ve ayrıca bazı önemli yakıtsal özellikleri ise sırasıyla API gravite (maks. 43), viskozite (40 °C; 1,3-2,4) setan sayısı (min. 40) ve yoğunluğu 0,81 g/cm<sup>3</sup> tür (Beşergil, 2009b).

*Fuel oil (Yağyakıt)* : Yağyakıtları; rafineri distilatlarından ve rafinerinin değişik birimlerinde oluşan ve rafine edilebilir özelliği olmayan kalıntılardan hazırlanmaktadır (Beşergil, 2007). Yağyakıt uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmakta olup, özellikle alkanları, sikloalkanları ve aromatikleri içermektedir. Kaynama noktası, bileşim ve

amaç gibi faktörlere bağlı olarak fuel oil; No.1-6 numara aralığında altı farklı sınıfa ayrılmaktadır (Alsglobal, 2016). Bu fuel oil sınıfında yer alan ve aynı zamanda bunker C yakıtı, bunker fuel oil, ağır fuel oil ve marine yakıtı gibi isimlerle de anılan fuel oil No.6; yüksek viskoziteli (50 °C, 92 cSt dan büyük) ticari ve endüstriyel kazan yakıtı olarak kullanılmakta olup, C<sub>9</sub>-C<sub>36</sub> arasında hacimsel olarak yaklaşık % 14 parafinik, % 7 naftenik ve % 34 aromatik yapıli hidrokarbon içerik dağılımına sahiptir (Beşergil, 2007).

### **1.3. Ağır Ham Petrolün Parçalama (Hidrokarbon Kıırma veya Kıraking) Süreçleri**

Bir rafineride yüksek kaynama noktalı ağır fraksiyonların daha değerli ürünlere dönüştürülmesi işlemleri parçalama prosesi ile gerçekleştirilir. Genel olarak çeşitli ağır fraksiyonlarda yer alan uzun zincirli ve düşük değerli hidrokarbon molekülleri, parçalama (kraking yada hidrokarbon kırma) prosesi aracılığıyla bağ kırılımı yardımıyla parçalanarak daha kısa ve daha değerli hidrokarbon moleküllerine dönüştürülürler (Yorulmaz, 1983). Böylece bir rafineride bu işlem sayesinde daha fazla değerli hafif ürün yada ürünler elde etme olanağına sahip olmuş oluruz. Bu dönüşüm işlemi, yalnızca sıcaklık etkisi ile gerçekleşiyor ise termal (ısıli) kraking veya hem sıcaklık hem de katalizör etkisi altında gerçekleşmesi durumunda da katalitik kraking adını alır (Kuleli, 1981; Matar ve Hatch, 2001).

Katalitik kraking prosesinden önce, düşük değerli hammadde yüklemelerinin hafif ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan temel proses termal kraking prosesiydi. Ancak, günümüz rafinericiliğinde katalitik kraking prosesi; termal kraking prosesine kıyasla daha fazla oranlarda yüksek oktan değerli benzin ve daha az oranlarda da ağır yakıt yağları (heavy fuel oils) ve hafif gazların üretimine olanak sağladığı için büyük oranda tamamıyla termal kraking prosesinin yerini almış bulunmaktadır. Katalitik kraking prosesiyle üretilen hafif gazlar, termal kraking ile üretilenlerden daha fazla miktarda olefinik yapıda hidrokarbon bileşikleri içermektedirler (Gary ve ark., 2007). Her iki kraking prosesine ilişkin reaksiyon mekanizmaları farklı olduğundan meydana gelen ürünlerin hidrokarbon içerik dağılımı da farklı olmaktadır (Sadeghbeigi, 2012; Beşergil, 2009a ve 2007).

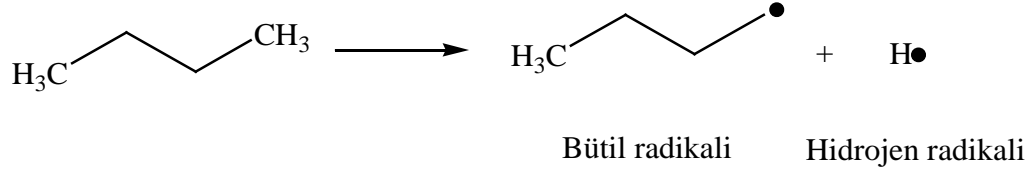
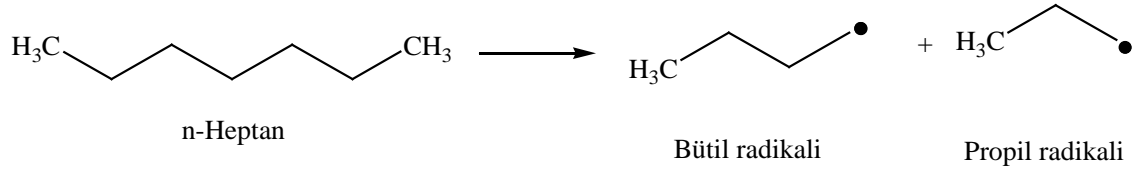
### 1.3.1. Termal Kraking

Uzun zincirli ve düşük değerli hidrokarbon moleküllerinin, katalizörsüz ortamda yüksek sıcaklık şartlarında bağ kırılımına mazur kalması sonucunda daha kısa zincirli ve daha değerli hidrokarbon moleküllerine dönüştürülmesi işlemidir. Termal kraking sürecinde yeterince yüksek sıcaklık şartlarındaki organik karışımlarda oluşan termal kraking reaksiyonları, kendiliğinden meydana gelen ve katalitik olmayan reaksiyonlardır (Gray, 2015). Termal kraking prosesi zaman ve sıcaklığa bağlı olup ilgili reaksiyonlar, katalizörsüz ortamda hidrokarbonların 425-650 °C sıcaklık aralığındaki yüksek sıcaklık şartlarına maruz kalması durumunda meydana gelirler (Sadeghbeigi, 2012; Beşergil, 2009a ve 2007).

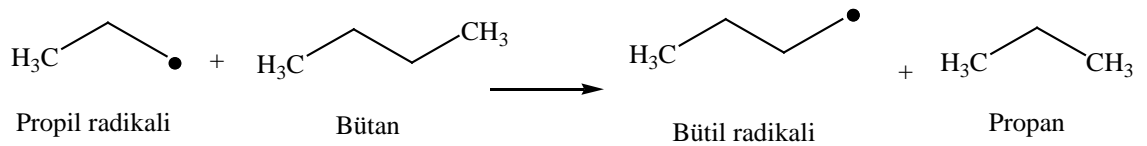
Rafinericilikte başlangıçta benzin üretimini artırmak için kullanılan ilk proses olan termal kraking prosesi, ürünlerin verim ve kalite değerlerini yükselten katalitik kraking proseslerinin gelişiminden sonra rafinerinin diğer proseslerinde uygulama alanı buldu. Üç önemli termal kraking tekniği vardır. Bunlar sırasıyla koklaştırma (coking), viskozite azaltma (viscosity breaking) ve buhar krakingi (steam cracking) süreçleridir (Matar ve Hatch, 2001).

Parçalama sürecinde; tek bir tepkime meydana gelmeyip, birbiriyle sürekli olarak etkileşim içinde olan çok sayıda tepkime meydana gelir. Parçalama süreci boyunca hepsinin bir arada gerçekleştiği kanıtlanan tepkime türleri ise; büyük moleküllerin küçük parçalara bölünmesi, hidrojen zengin küçük moleküller oluşurken geriye kalanların ise hidrojen bakımından fakirleşmesi, karbon iskeleti değişmeksizin molekül yapısından hidrojen atomlarının ayrılması, karbon iskeletinin biçiminin değişebilmesi ve son olarak da oluşan küçük fakat reaktif kararsız ara ürünler olan serbest radikallerin birleşerek daha büyük molekül yapıli bileşikleri oluşturması şeklinde sıralanabilir (Kuleli, 1981).

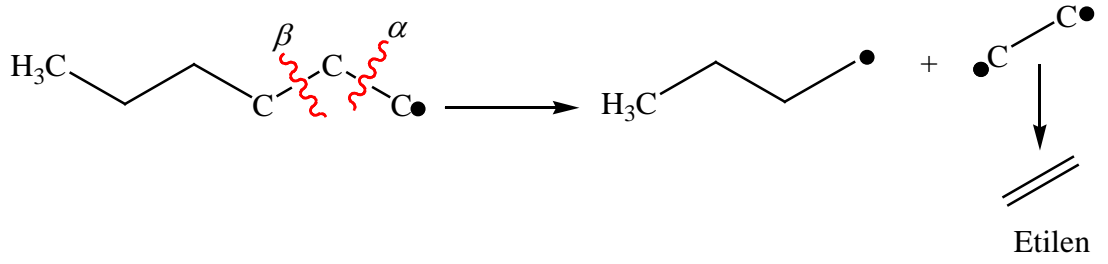
Serbest radikallerle oluşan termal kraking tepkimelerinde ilk adım serbest radikallerin oluşumudur. Bu adım; hidrokarbon zinciri boyunca herhangi bir pozisyondaki C-C sigma bağının homolitik bölünmesiyle oluşabilir. Meydana gelen her bir serbest radikal ortaklanmamış bir elektrona sahiptir. Aşağıda n-heptan parafinik yapıli hidrokarbon molekülünün termal krakingi sürecinde serbest radikallere dönüşümü görülmektedir.



Ayrıca oluşan serbest radikal; beslemedeki daha büyük bir hidrokarbon molekülüyle, ondan bir hidrojen atomu almak şeklinde etkileşerek büyük bir serbest radikal ve küçük bir molekül oluşturarak sonlanır (Kuleli, 1981; Matar ve Hatch, 2001). Hidrojen atomunun çıkartılması işlemi zincir boyunca herhangi bir pozisyonda olabilmekte birlikte, hidrojen atomunun çıkartılma hızı; birincil pozisyondan daha hızlı olan ikincil pozisyondan da daha hızlı olacak şekilde gerçekleşir (Matar ve Hatch, 2001). Çünkü, radikal oluşum reaksiyonunun hızı; moleküldeki çıkartılacak olan hidrojen atomunun konumuna bağlı olarak değişir. Doymuş hidrokarbon molekülünden hidrojen radikali çıkartılması kolaylığındaki öncelik sıralaması; doğrudan doğruya C-H bağının gücüyle ilgili olup tersiyer (üçüncül;  $(\text{CH}_3)_3\text{-C-H}$ ; 385 kJ/mol), sekonder (ikincil;  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-H}$ ; 397 kJ/mol) ve primer (birincil;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-H}$ ; 410 kJ/kmol) pozisyonu şeklindedir (Anaç ve Talınlı, 2008).

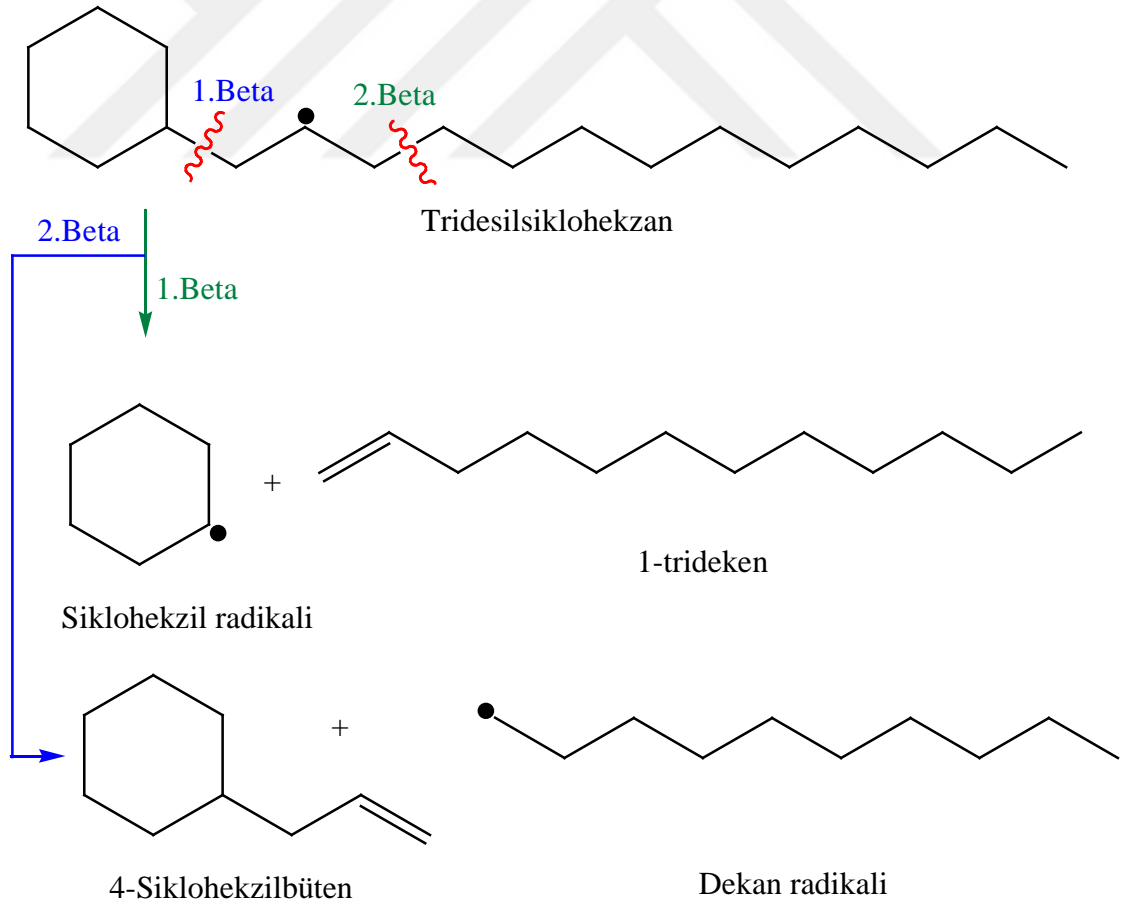


Büyük bir serbest radikalın  $\beta$ -kesilmesinin (serbest radikal elektronunun olduğu karbondan iki önceki karbondan) meydana gelmesi ile bir birincil serbest radikalın ve bir olefinin (etilen) meydana gelmesi olayı gerçekleşir (Kuleli, 1981). Oluşan yeni radikalın daha ileri  $\beta$ -kesilmesi, radikal sonlanana kadar etilen üretmek için devam edebilir (Matar ve Hatch, 2001; Beşergil, 2009a).

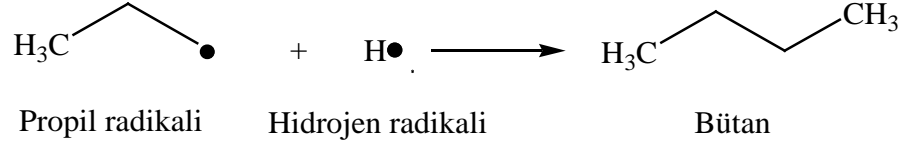


Kraking genellikle ortaklanmamış elektron taşıyan karbona beta pozisyonunda olan bağda meydana gelir (Matar ve Hatch, 2001). Diğer taraftan alfa kesilmesi; termodinamiksel olarak zor olmakla birlikte ancak kısmen de olsa oluşur (Sadeghbeigi, 2012; Beşergil, 2009a ve 2007).

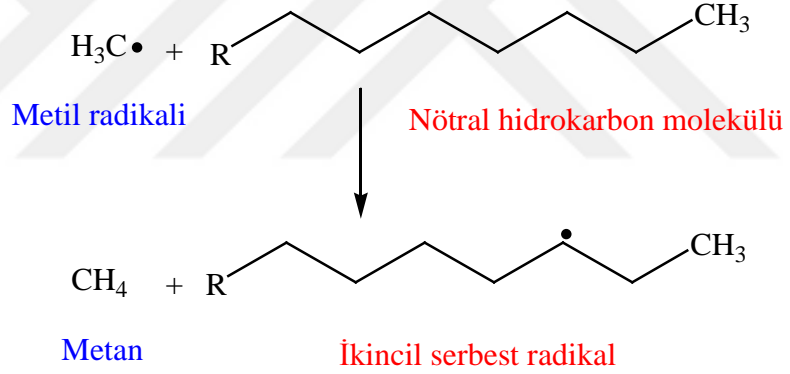
İkincil serbest bir radikal; ortaklaşmamış elektron taşıyan karbonun her iki tarafından beta kesilmesi kuralına göre kraklanır ve bir nihai olefin üretilir (Matar ve Hatch, 2001). Örneğin aşağıda verilen *n*-tridesilsikloheksan ( $C_{19}H_{38}$ ) ikincil serbest radikali üzerinde  $\beta$ -kesilmesi kuralının uygulanması neticesinde;



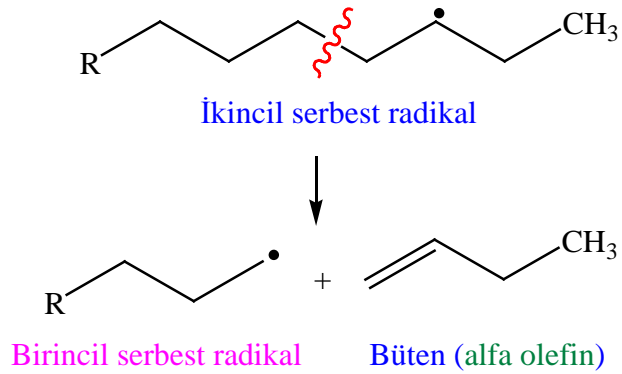
Oluşan birincil radikal ( $R-CH_2\bullet$ ) ya bir hidrojen radikali ( $H\bullet$ ) ile tepkimeye girerek bir parafinik hidrokarbon molekülüne dönüşür yada tekrar ikinci basamak aşamasında olduğu gibi tepkimeye girer.



Alfa kesilmesi, bir nötral hidrokarbon molekülünden hidrojen atomu çıkartan bir metil radikali oluşturur. Aşağıda görüldüğü gibi oluşan bu metil radikali de hidrojen çıkartma süreci sonunda metan ve ikincil yada üçüncül serbest radikal oluşumuna yol açar (Sadeghbeigi, 2012; Beşergil, 2009a ve 2007).

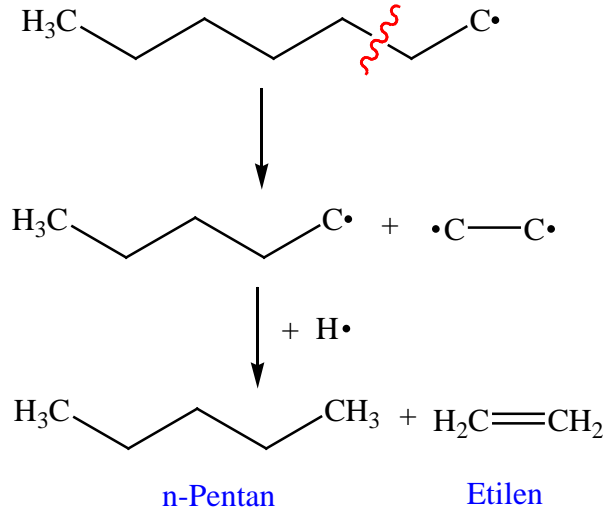


Bu oluşan ikincil radikal de, beta kesilmesi neticesinde alfa olefin ve birincil serbest radikal ürünlerine dönüşür.









Yukarıda verilen örnek uygulamadan da görüldüğü gibi bir parafinik hidrokarbon molekülünün termal kraking sürecine maruz kalması neticesinde parafin, olefin ve hidrojen karışımı bir ürün meydana gelmektedir.

### 1.3.2. Katalitik Kraking

Katalitik kraking; karmaşık yapılı, uzun zincirli ve düşük değerli çeşitli hidrokarbon moleküllerini, uygun özellikli katalizör ve yeterli düzeydeki ısı enerjisi (ısı kraking işlemine göre daha düşük) şartlarında yüksek verimli ve istenilen özellikteki değerli hidrokarbon bileşiklerine veya bileşiklerince zengin ürünlere dönüştürme süreci olarak tanımlanabilir. Dikkate değer ölçüde çok yönlü ve esnek bir proses olma özelliğindeki (Matar ve Hatch, 2001) katalitik kraking prosesi, ağır petrol ve fraksiyonlarının daha değerli ve daha hafif ürünlere dönüştürülmesi hususunda dünyada yaygın olarak uygulanmakta olan en önemli rafineri sürecidir (Gary ve ark., 2007). Bu süreç sayesinde ağır fraksiyonlar, yapıdaki hidrokarbon moleküllerinin yapılarının yeniden düzenlenmesi neticesinde daha değerli çeşitli hafif fraksiyonlara (benzin, LPG, ısıtma yağı ve petrokimyasal hammaddeler) dönüştürülürler (Beşergil, 2009a).

Katalitik kraking prosesinin temel amacı, daha düşük değerli stokları kraklayarak onları daha yüksek değerli hafif ve orta distillatlara dönüştürmektir. Bu katalitik ısı parçalama süreciyle, petrokimyasallar için önemli hammadde yüklemelerini oluşturan hafif hidrokarbon gazların üretimi de gerçekleştirilebilmektedir (Matar ve Hatch, 2001). Ancak, katalitik kraking ünitesinden elde edilen hafif gazlar termal kraking ünitesinden elde edilenlerden daha fazla olefinik yapıda hidrokarbon içeriğine sahip olurken (Gary

ve ark., 2007), katalitik kraking ünitesinden elde edilen sıvı ürünler daha düşük olefinik hidrokarbon içeriğine sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı daha stabil (kararlı) ürün olma özelliğine sahip olmaktadır. Bunun yanında, katalitik kraking sürecinden termal kraking sürecine göre; katalizörün izomerizasyon ve dehidrosiklizasyon gibi reaksiyonları destekleyici özelliğinden dolayı daha yüksek oktan değeri benzinden daha fazla miktarlarda elde edilmektedir (Matar ve Hatch, 2001).

Katalitik kraking prosesinin ısıl parçalama prosesine olan en önemli üstünlüğü; parçalama tepkimelerinin seçimli yapılabilmesi ve istenilen teknik özelliklere daha yakın özellikli ürünler elde edilebilmesi olup, önemli diğer üstünlükleri (Kuleli, 1981);

- Daha düşük miktarda  $C_1$  ve  $C_2$  içerikli gaz üretimi
- Fazla miktarlarda  $C_3$  ve  $C_4$  üretimi
- Daha az alfa ve diolefinik hidrokarbonlar içerikli sıvı ürün eldesi
- Miktar ve kalite bakımından daha üstün özellikli benzin üretimi
- Zengin kükürt içerikli yükleme ürünlerinin özellikleri üzerinde, yüksek kükürt içeriğinin olumsuz etkisinin daha az olması
- Yüksek parçalanma hızından dolayı proste daha yüksek besleme hızı değerlerinin uygulanabilmesi

olarak özetlenebilir.

Katalitik kraking işlemi termal kraking işleminden farklı olarak bir katalizör eşliğinde yapıldığından dolayı elde edilen ürünlerin verim değerleri ve bir çok fiziko-kimyasal özellik değerleri; süreçte kullanılan katalizörlerin etkinlik derecesi, yüzey alanı, gözenek tür ve dağılımı, kimyasal bileşim vb. diğer daha bir çok özelliğine bağlı olarak değişmektedir.

Katalizörler sadece ilgili reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun hızını artırmakla kalmayıp, aynı zamanda reaksiyon yada reaksiyonları arzu edilen ürün yada ürünlerin oluşumuna doğru yönlendirir (Matar ve Hatch, 2001). Daha açık bir şekilde ifade etmek gerekirse; katalizörler kimi tepkimeleri diğerlerine göre daha çok hızlandırıp, ürün bileşiminin arzu edilen yönde farklılaşmasını sağlarlar (Kuleli,1981).

Parçalama işleminde kullanılan katalizörler asidik özellikli katı maddelerdir. ilk ticari katalitik kraking katalizörleri, asitle işlem görmüş kaolin, bentonit, montmorillonit

gibi doğal kil türleriydi. Fakat daha sonraları bu doğal killerin yerine alüminosilikatlar ve son yıllarda da yapay zeolitler katalitik kraking amaçlı olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yüksek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli katalizörlerin katalitik işleminden, diğer katalizörlere oranla daha fazla benzin üretildiği belirtilmektedir (Kuleli, 1981).

Doğal killerin yerine %10-15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli silika-alumina türü sentetik katalizörlerin kullanılması ile daha üstün özellikli ürünler elde edilmiştir. 1950'li yılların ortasında, %25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli ve yüksek kararlılık özelliğinde olan amorf yapılu silika-alümina türü sentetik katalizörle kullanılmıştır. 1960'lı yılların başında X ve Y zeolitlerin kullanımı katalitik kraking katalizör alanında bir dönüm noktası oldu. Zeolit katkısı katalizörün seçicilik ve aktivite gibi özelliklerini önemli derecede iyileştirdi. Zeolitler, yapılarındaki daha güçlü ve iyi organize olmuş aktif merkezlerden dolayı amorf alümina-silika katalizörlerden 1000 kat daha aktiftirler (Sadeghbeigi, 2012). Tipik katalitik kraking katalizörlerinin bileşimi (Kuleli, 1981) Çizelge 1.8'de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Katalitik kraking katalizörlerinin bileşimi

Katalizör türü	Katalizör adı	Bileşen miktarı (% , kütlece)		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Diğerleri
Doğal	Bentonit	18	74	8
	Kaolin	45	53	2
	Düşük alümina	13	87	-
Sentetik	Yüksek alümina	25	75	-
	Zeolit (HFZ-20)	55	43	-
	Zeolit (HFZ-23)	52	46	-

**Diğerleri : MgO + CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O**

Meydana gelen tepkimeler açısından katalitik kraking ve termal kraking arasındaki en büyük fark; katalitik kraking reaksiyonları karbokasyon ara ürünleri aracılığıyla oluşurken termal kraking reaksiyonlarının serbest radikal ara ürünleri vasıtasıyla oluşmasıdır. Karbokasyonlar serbest radikallerden daha seçici ve daha uzun

ömürlüdürler. Amorf silika-alümina ve kristalin zeolitler gibi asidik özellikli katalizörler karbokasyon oluşumunu artırıcı yönde desteklerler (Matar ve Hatch, 2001).

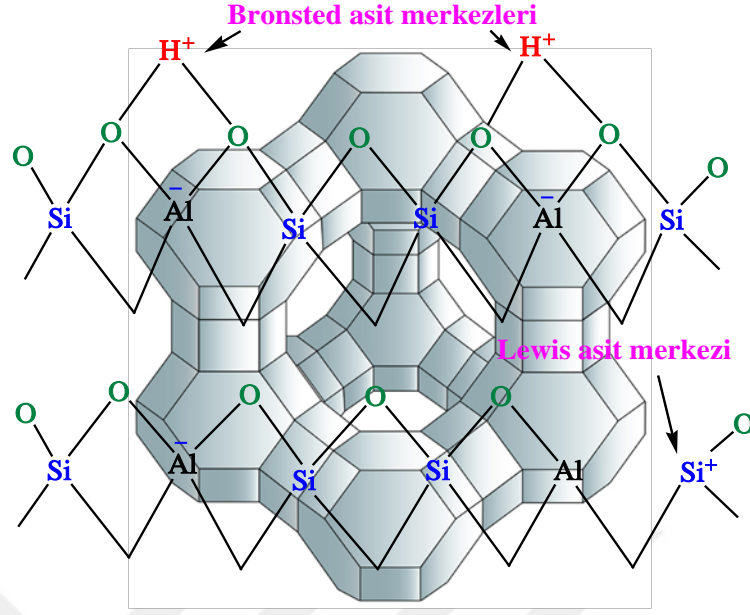
Besleme aktive edilmiş katalizör ile temas ettiğinde besleme buharlaşır ve hemen sonrasında karbokasyonlar olarak adlandırılan ara ürünler meydana gelir. Karbokasyon iyonu aynı zamanda karbonyum veya karbenyum iyonu olarak da adlandırılır (Sadeghbeigi, 2012). Kısacası karbenyum iyonları asidik özellikli (proton verebilen) bir katalizörün yüzeyi üzerinde meydana gelirler ve katalitik kraking reaksiyonlarını başlatırlar (Kuleli, 1981). Genel olarak reaksiyonlar;

- Isısal bozunma
- Katalizör yüzeyindeki birincil (primer) katalitik reaksiyonlar
- Birincil reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler arasında meydana gelen ikincil (sekonder) katalitik reaksiyonlar
- Katalizör yüzeyinden ürünlerin giderilmesi şeklinde oluşmaktadır (Yorulmaz, 1983).

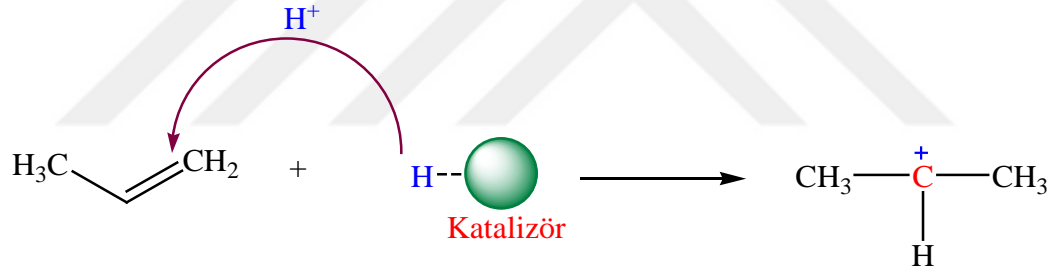
Karbonyum iyonları olefinik yapıdaki hidrokarbon moleküllerine proton ( $H^+$ ) verilerek yada parafinik yapıdaki hidrokarbon moleküllerinden hidrür ( $H^-$ ) iyonu alınmasıyla olur.

Katalitik kraking reaksiyonlarının meydana gelme adımları aşağıda açıklanmıştır (Kuleli, 1981).

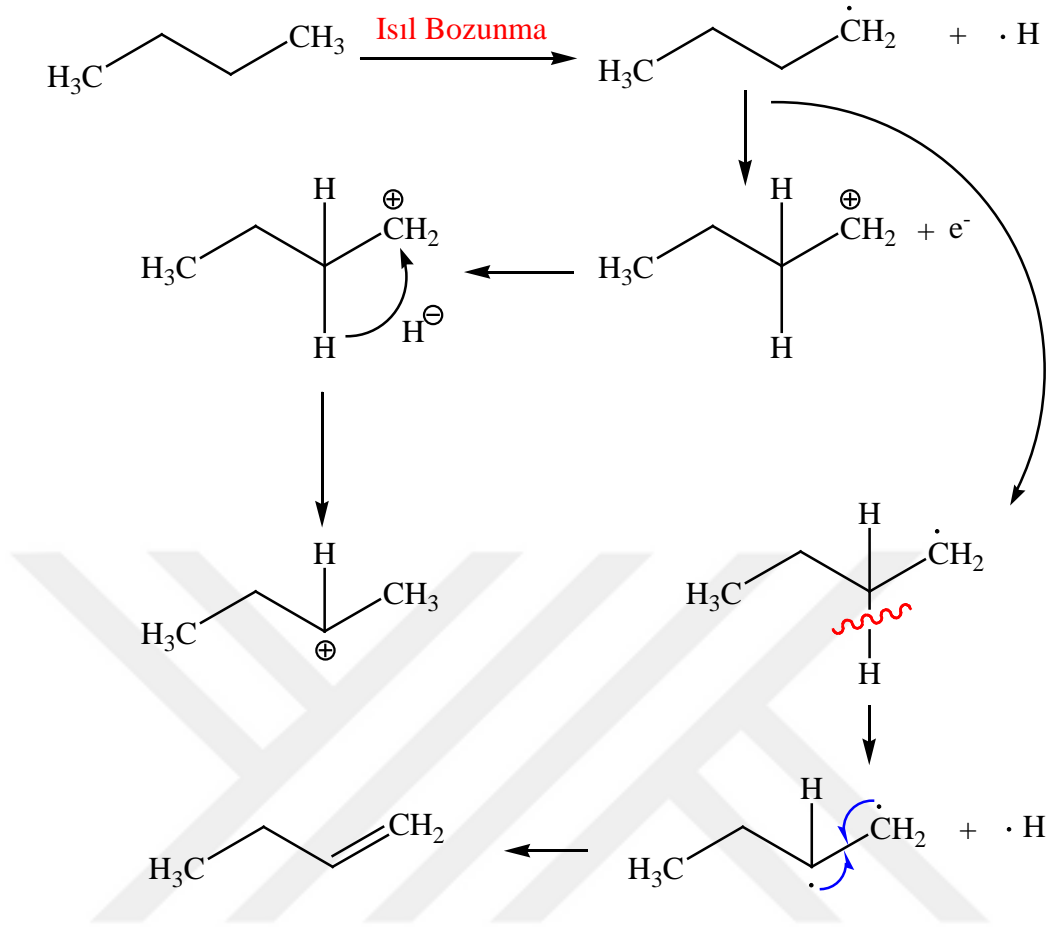
Aşağıda zeolit katalizörün Brønsted ( $H^+$ ) asit merkezinden bir olefinik yapıli hidrokarbon molekülüne bir proton eklenmesi ile karbokasyon veya karbenyum oluşumu gerçekleşir.



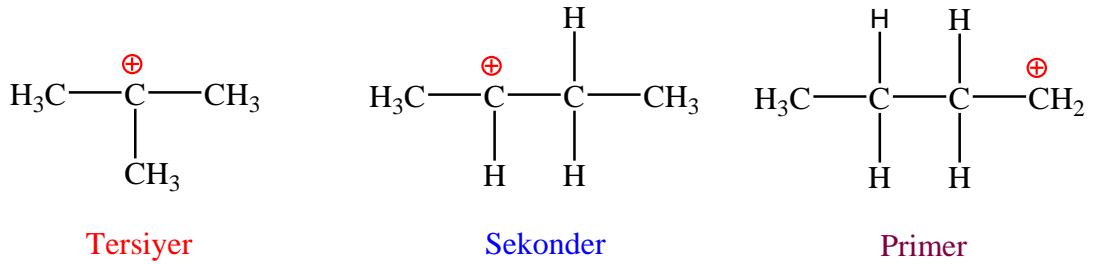
Şekil 1.9. Zeolit katalizörün aktif merkezleri (Woodford, 2016)



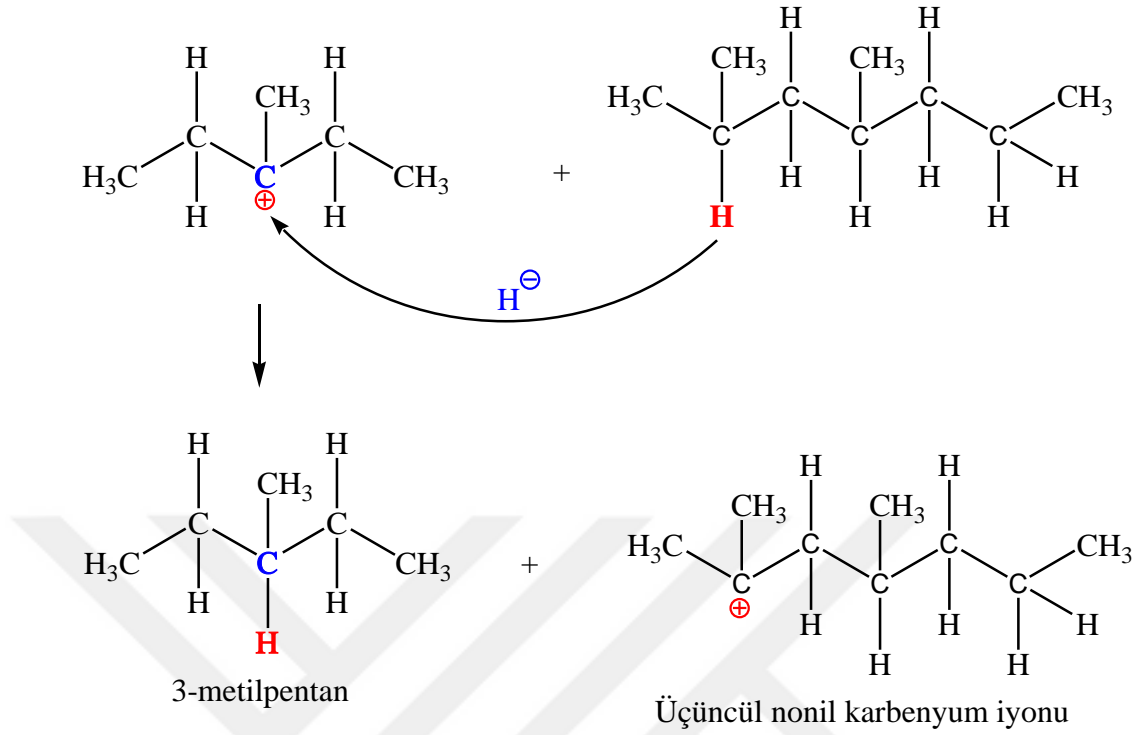
Besleme içinde olefin bulunmaması durumunda ise doymuş parafinik hidrokarbon molekülü termal parçalama neticesinde alkil serbest radikale dönüşmesi ardından oluşan serbest radikalın iyonlaşması yada alkil radikalın katalizöre bir hidrojen atomu vererek olefine dönüşmesi gerçekleşir.



Karbenyum iyonlarının kararlılık sıralamasında, serbest radikallerdekinin tersi söz konusudur. Yani yeniden düzenlenme kararlı yapıya doğrudur. Karbenyum iyonlarının kararlılık sıralaması tersiyer > sekonder > primer şeklindedir.



Küçük bir karbokasyon ile büyük bir hidrokarbon molekülünün çarpışması sonucunda küçük bir doymuş hidrokarbon bileşiği oluşurken aynı zamanda büyük bir karbokasyon ara ürünü oluşur. Genel olarak C-C bağı; aşağıda örneklerde de görüldüğü gibi pozitif yüklü atomlara hidrür iyonu vererek (H<sup>-</sup>) karbokasyon iyonunu daha kararlı yapıya dönüştürürler (Yorulmaz, 1983).

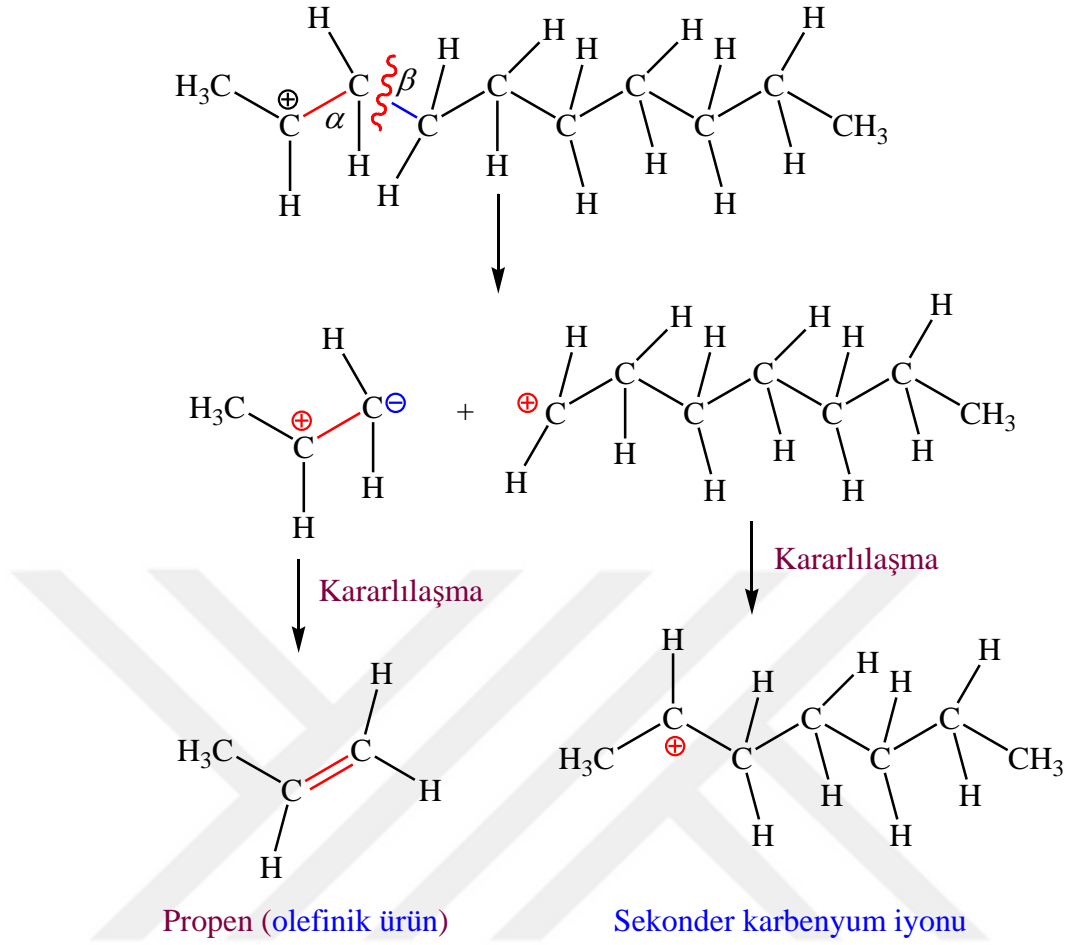


$\beta$ -kesmesi ( $\beta$ -scission), iki karbon atomu arasındaki C-C bağının bölünmesi neticesinde geriye pozitif yüklü karbon atomu kalması işlemidir. Bu bağın kırılması, bu bağa bitişik C-C bağını (alfa bağ) kırmak için gereken enerjiden daha düşüktür. Ayrıca, kısa zincirli hidrokarbonlar uzun zincirli olanlardan daha az reaktiftirler. Zincir uzunluğu kısaltıldıkça kraming reaksiyonlarının hızı azalır (Sadeghbeigi, 2012).

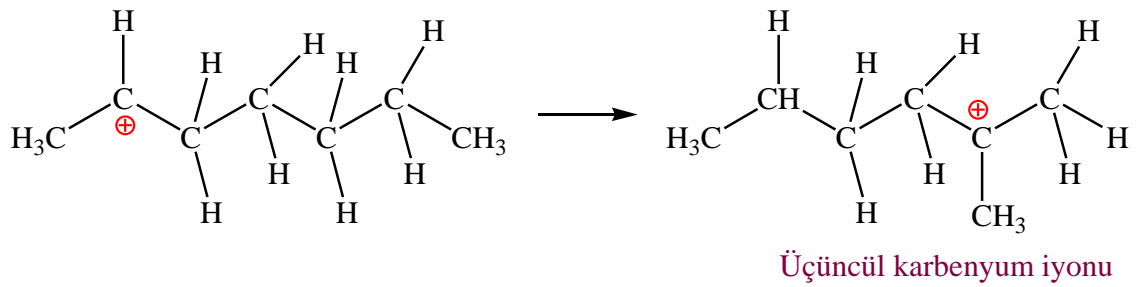
Üçüncül karbenyum iyonunun  $\beta$ -kesmesine uğraması neticesinde akabinde gerçekleşen kararlılaşma süreci ile bir olefinik yapılı hidrokarbon molekülü yanında bir de sekonder (ikincil) karbenyum iyonu meydana gelir. Meydana bu ikincil karbenyum iyonu ya daha kararlı üçüncül iyon ya da daha büyük zincirli doymuş diğer bir hidrokarbon molekülünden bir hidrür iyonu alarak uzun zincirli bir karbenyum iyonuna ve kısa zincirli doymuş parafinik yapı bir hidrokarbona dönüşür.

Oluşan ikincil karbenyum iyonunun tekrar beta bölünmesine uğramadan yeniden düzenlenmesi, katalitik kraming ürünlerinin düşük etilen içeriğine yol açar. Bütil karbenyum iyonu beta bölünmesi ile propilen ve metil karbenyum iyonu oluşur (Beşergil, 2009a).

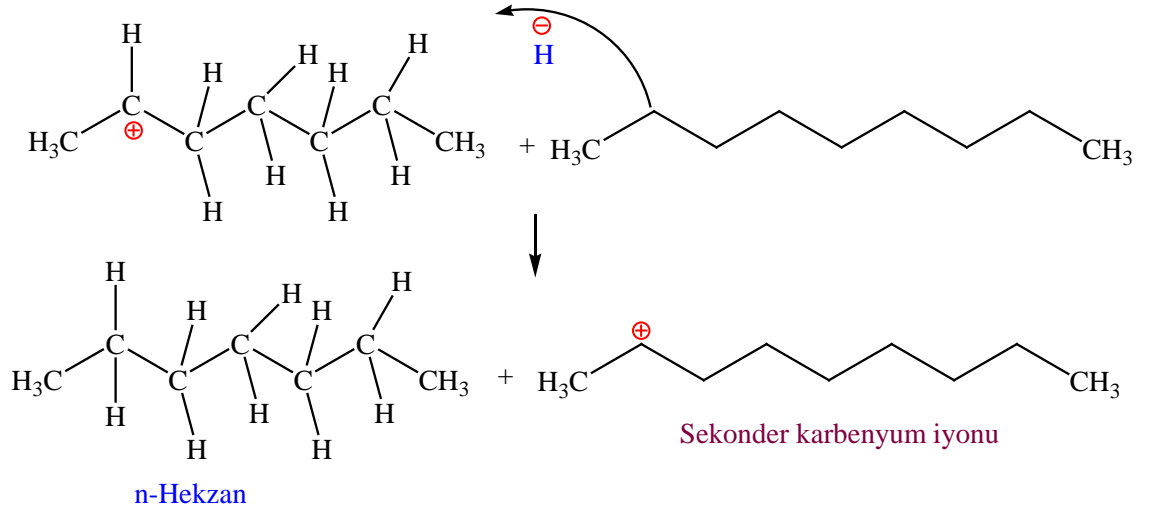




Oluşan sekonder karbenyum iyonu ya daha kararlı üçüncül bir karbenyum iyonuna

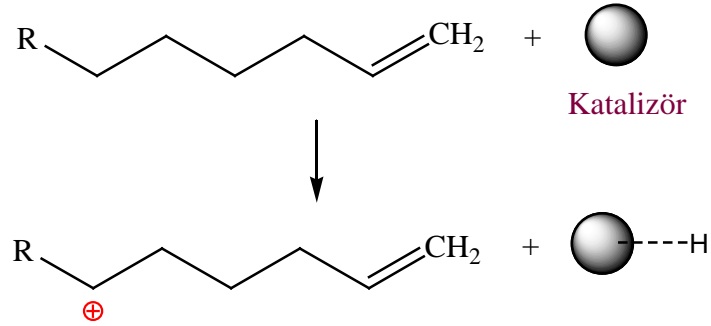


yada aşağıda verildiği gibi daha büyük molekülü doymuş bir hidrokarbon molekülünden bir hidrür iyonu olarak küçük molekülü doymuş bir hidrokarbon molekülünün ve daha büyük zincirli başka bir karbenyum iyonunun oluşumuna neden olur.

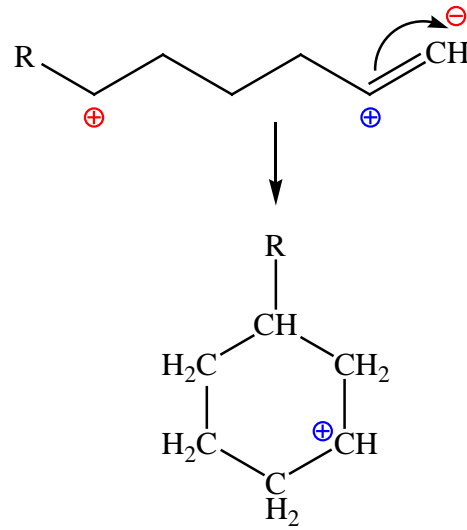


Katalitik karaking süreci aşamasında önemli derecede oluşan izomerleşme (molekülün dallı yapıya büründürülmesi) reaksiyonları daha yüksek oktan değerli ürün oluşuma yol açar.

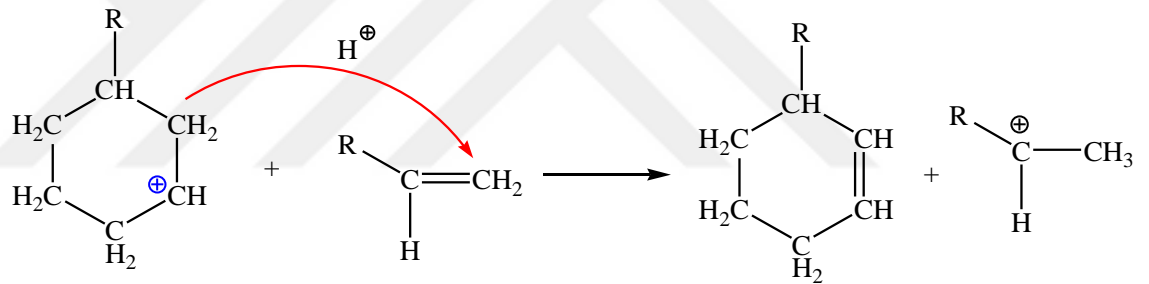
Parafinlerin aromatikleştirilmesi işlemi dehidrosiklizasyon reaksiyonu ile gerçekleşir. Beta bölünmesi oluşan olefinik bileşikler, halkalaşmaya (siklizasyon) uygun yapıda karbokasyon ara ürünleri oluştururlar.



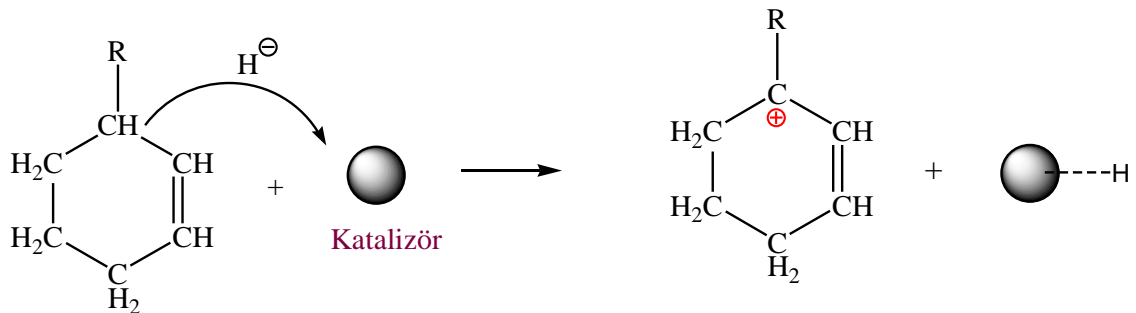
Aynı molekülde çift bağa karbenyum iyonu katılarak halkalaşma gerçekleşir.



Oluşan bu karbokasyon bir vinilik olefin ( $R-CH=CH_2$ ) varlığında aşağıda görüldüğü gibi bir proton kaybederek bir siklohekzen türevine dönüşür.



Oluşan siklohekzenden katalizörün aktif merkezlerine hidrür iyonu transferiyle siklohekzadien oluşur.



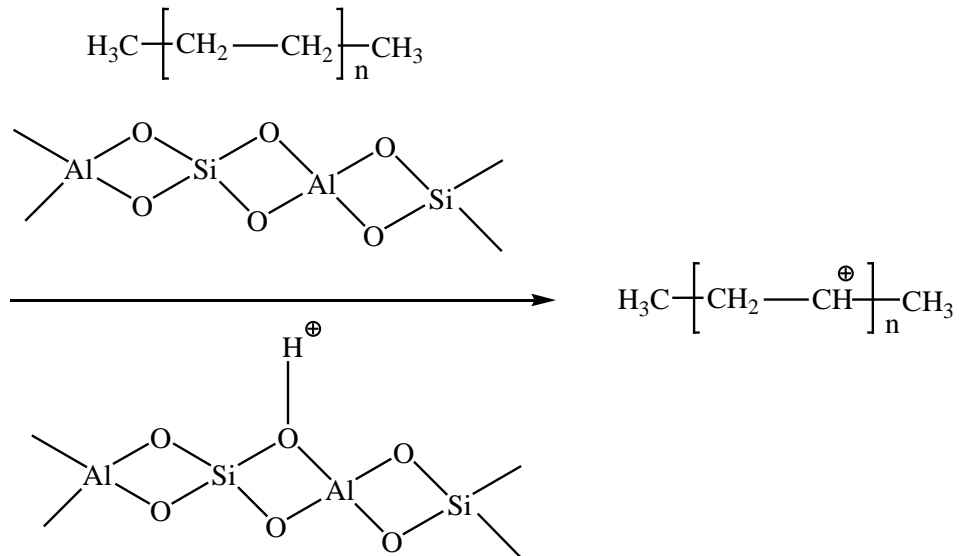


Katalitik kraming prosesinde karbenyum iyonlarının baskın olarak yer aldığı üç önemli reaksiyonlar sırasıyla karbon-karbon bağ kırılımı, izomerizasyon ve hidrojen transfer reaksiyonudur. Olefinlerin hidrojen transfer reaksiyonları neticesinde, yukarıdaki reaksiyon basamaklarında da görüldüğü gibi aromatik ve parafinik yapılı hidrokarbonlar ürün olarak oluşur. Ayrıca hidrojen transfer reaksiyonları genel olarak benzinin verimini ve kararlılığını artırır (Sadeghbeigi, 2012).

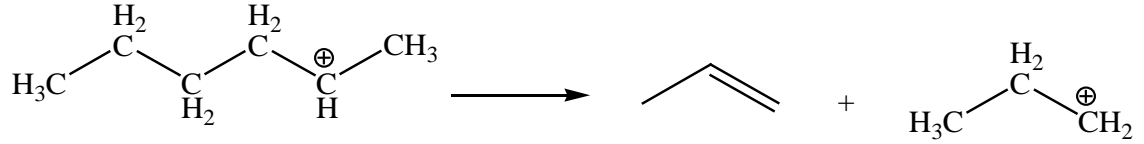
Katalitik kraming prosesi süresince, polikondense halkalı bileşiklerin parçalanması meydana gelebilir. Bu durum izomerizasyon ve hidrojen transfer reaksiyonları vasıtasıyla C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> ve C<sub>8</sub> aromatiklerin kaynağı olabilen temel sikloparafinik bileşiklerin oluşumuna yol açar (Matar ve Hatch, 2001).

Muhtemel reaksiyon mekanizmaları ile ilgili durumu genel olarak değerlendirecek olursak ilgili literatürde, petrol türevi karbon içerikli materyallerin inert ortam katalitik kraming (katalitik piroliz) sürecinde meydana gelen muhtemel reaksiyon mekanizmaları ile ilgili olarak önerilmiş çok az sayıda da olsa bazı genelleştirilmiş reaksiyon mekanizmaları (Ahmad ve ark., 2016a ve 2016b) yer aldığı görülmektedir. Örneğin; Ahmad ve ark. (2016a) tarafından kullanılmış motor yağının kömür külü üzerinde yakıt türü ürünlere katalitik piroliz yöntemiyle dönüşümü üzerine yapılmış olan çalışma sonucunda; katalitik proses süresince hidrokarbon moleküllerinin pirolizi için genel mekanizma basamakları aşağıda verildiği gibi önerilmiştir.

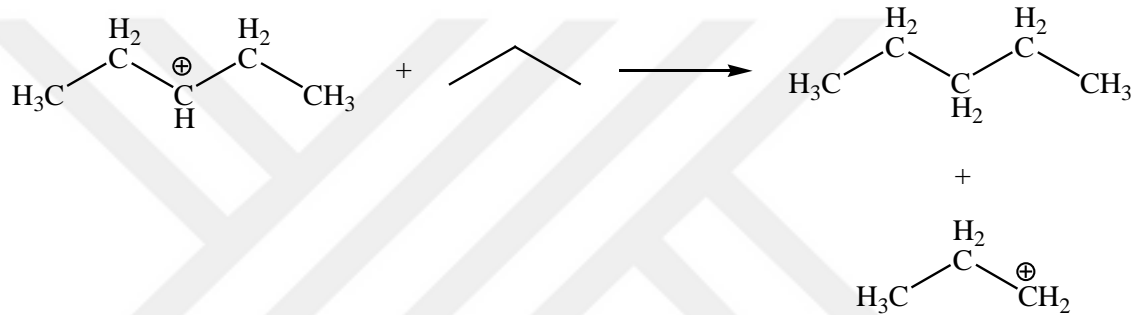
1. Katalizör üzerinde hidrokarbon molekülünden proton transfer edilmesiyle karbokatyon oluşur.



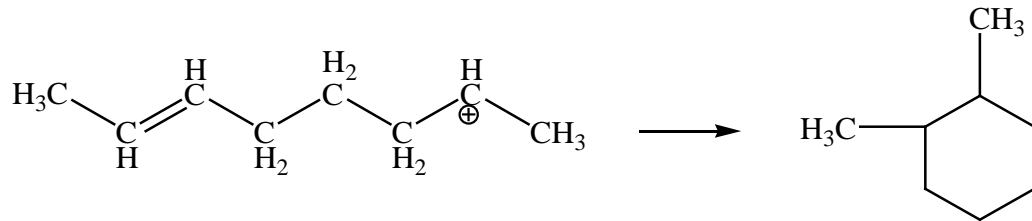
2. Oluşan karbokatyonun, bir olefin ve daha kısa zincirli başka bir karbokatyon oluşturmak için beta kırınımına ( $\beta$ -Scission) uğraması.



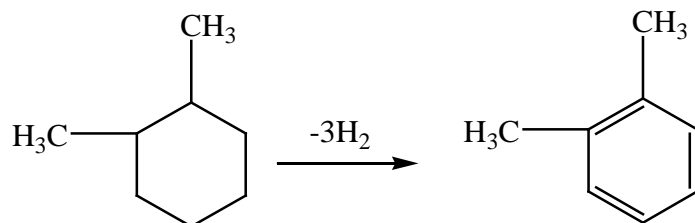
3. Kararlı bir molekül ve başka bir karbokatyon oluşturmak için nötral bir molekülden karbokatyona H-transferi.



4. Halkalı hidrokarbonlar oluşturmak için karbokatyonun siklizasyona (halkalaşmaya) uğraması.



5. Halkalı hidrokarbonların dehidrojenasyon ile aromatik yapıya bürünmesi.



Oluşan kraking ürünlerin yapısının farklılaşmasında, söz konusu reaksiyonların önemli rol oynadığı açık bir biçimde görülmektedir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gelişen teknoloji ile birlikte petrol kökenli ürünler bazında artan çeşitlilik ve tüketim oranı, günümüzde hafif petrol türevi çeşitli ara ve nihai ürünlere olan ihtiyacı da sürekli olarak artırmaktadır. Ancak tüm dünyada mevcut üretilebilir konvansiyonel petrol rezervlerinin giderek azalıyor olması ve ayrıca bu kaynakların mevcut tüketim oranları üzerine öngörülen senaryolar eşliğinde yakın gelecekte tükenecek olması gibi negatif durumlar nedeniyle günümüzde ağır petrol ve türevleri, gerek bu alanda faaliyet gösteren şirketlerin gerekse de ülke yöneticilerinin ve ilgili kuruluşların ilgi odağı haline gelmiştir. Bu önemli hammadde kaynaklarının, söz konusu alanda ihtiyaca cevap verebilecek şekilde değerlendirilmesi zorunluluğunun ön plana çıkması üzerine söz konusu kaynaklar üzerinde gerçekleştirilen AR-GE faaliyet yoğunluk düzeyinde sürekli olarak artış yaşanmaktadır.

Ağır petrol ve türevi çeşitli materyaller üzerine gerçekleştirilmiş bazı önemli kraking çalışmaları neticesinde elde edilen önemli bazı sonuçlar aşağıda verildiği gibi özetlenmiştir.

Ahmad ve ark. (2016a) tarafından, kullanılmış motor yağının çeşitli yakıt ürünlere kömür külü ve pişirilmiş kil eşliğinde iki aşamalı katalitik inert ortam kraking prosesi (katalitik piroliz) ile dönüştürülmesi amaçlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada katalizör oranının sıvı ürünlerin verimi ve ayrıca karbon sayısı aralığı ve tür bakımından hidrokarbon içerik dağılımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bir dizi yapılan termal (statik piroliz) ve katalitik piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen sıvı ürünlerin önemli yakıtsal özellikleri (yoğunluk, spesifik gravite, API gravite, kül içerik, kinematik viskozite, akma noktası, anilin noktası, dizel indeksi, setan sayısı ve kalorifik değer) açısından hem birbiriyle hem de ASTM standart değerleriyle kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi neticesinde, düşük konsantrasyonlarda kömür külü eşliğinde yapılan katalitik piroliz çalışmasından elde edilen sıvı ürünün, dizel yakıtıyla mukayese edilebilir yakıtsal özellikte olduğu ve neticede de ticari uygulamalarda dizel yakıtının yerine kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Ayrıca, katalitik sıvı ürünün termal sıvı ürüne göre olefinik, naftenik, aromatik ve oksijenat bileşikler bakımından zengin



içerikli olduğu fakat parafinik bileşikler bakımından ise fakir içeriğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Ahmad ve ark. (2016b) tarafından kullanılmış yağlama yağının dizel türü yakıtlara dönüştürülmesi kapsamında elde edilen sıvı ürünlerin çeşitli fiziko-kimyasal özellikleri üzerine Baryum stronsiyum ferrit (BSFO) etkisinin detaylı bir şekilde araştırılmasını kapsayan bir çalışma yapılmıştır. % 5 BSFO kullanımı şartlarında yapılan katalitik çalışma neticesinde önemli oranda yüksek verimli (% 86,05) sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürünün gerçekleştirilen çeşitli spektroskopik ve kromatografik teknikler neticesinde sırasıyla kütlece % 78,34 alifatik, % 11,69 olefinik, % 5,21 naftenik, % 3,51 aromatik hidrokarbon ve ayrıca % 0,68 oksijenat (aldehit, keton, eter ve alkol gibi) ile % 0,56 oranında halojenli hidrokarbon içerikli olduğu tespit edilmiş ve sonuç olarak da katalitik sıvı ürünün, yakıt yada petrokimyasallar için kimyasal hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Kullanılmış motor yağının ön işleme pişirilmiş kil ve doğal magnetit eşliğinde iki aşamalı termal ve katalitik piroliz yöntemiyle dizel benzeri yakıtlara dönüştürülebilirliği Khan ve ark. (2016) tarafından araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, optimal değer olan kütlece % 3 doğal magnetit kullanımıyla elde edilen % 72,31 verimli sıvı ürünün zengin parafinik içerikli olduğu ve ayrıca bu sıvı ürünün, hidrokarbon içerik dağılımı ( $C_6-C_{12}$  ve  $C_{13}-C_{16}$ ) bakımından büyük oranda dizel yakıtına benzer olması nedeniyle de söz konusu sıvı ürünün dizel yakıtı olarak kullanılabilirlik özelliğinde olduğu tespit edilmiştir.

Kurnaz ve ark. (2016) tarafından, Tokat'ın Zile yöresine ait beş farklı pekmez toprağı numuneleri üzerinde elemental ve metal oksit içerik değerleri analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda önemli bazı metal oksit içerik değerleri (% aralık ve ortalama) sırasıyla MgO (% 0,571-2,777; % 1,58),  $Al_2O_3$  (% 1,688-13,03; % 7,96),  $SiO_2$  (% 4,991-25,35; % 17,01), CaO (% 19,77-48,50; % 30,52) ve  $Fe_2O_3$  (% 0,839-13,24; % 8,72) olarak belirlenirken, bazı önemli elemental içerik değerlerinin (mg/kg, aralık ve ortalama) ise Fe (5864-92610; 60985 mg/kg), Ca (141300-346600; 218100 mg/kg), Mg (3440-16750; 9539 mg/kg); Al (8932-68950; 42120 mg/kg), Na (5660-10230; 7120 mg/kg) ve K (5890-19470; 10879 mg/kg) olarak belirlendiği rapor edilmiştir.

Stratiev ve ark., (2016) tarafından % 10,5 ile % 12,8 arasında hidrojen ve % 26,5 ile % 62,9 arasında doymuş içerik değerlerine sahip vakum dip ürünü (VRO) üzerinde, laboratuvar şartlarında yapılan SARA analizinin tekrarlanabilirliğini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda tekrarlanabilirlik düzeyleri sırasıyla doymuşlar için % 1,8; aromatikler için % 2,4; reçineler için % 1,2 ve asfaltenler için ise % 0,7 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, hidrojen içerik değerinin doymuş içerik değeriyle korele edilebildiği ve ayrıca bu korelasyonun, uygulanan SARA analizinin doğruluğunun değerlendirilmesi içinde kullanılabilirlik özelliğinde olduğu saptanmıştır.

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve propilenin (PP) pirolizi üzerine metal oksit impregne edilmiş (yapıya emdirilmiş) farklı fizikokimyasal özellikli bentonit numunelerinin etkisinin araştırıldığı bir çalışma Ahmad ve ark. (2015) tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada % 57,8 SiO<sub>2</sub>, % 16,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 8,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 1,26 CaO, % 1,98 MgO, % 2,29 Na<sub>2</sub>O ve % 0,77 K<sub>2</sub>O içerikli hidroklorik asit ile yıkanmış bentonit kil (AWBC) ile numunelerin termal ve katalitik piroliz çalışmaları yapılmıştır. % 2,5 oranında katalizörün kullanıldığı şartlarda yapılan katalitik çalışma neticesinde sıvı ürün verimleri sırasıyla % 65,76 (PP ve 300 °C şartlarında ) ve % 70,19 (HDPE ve 350 °C) olarak elde edilmiştir. Her iki numunenin katalitik çalışmasından elde edilen sıvı ürün verim değerlerinin, termal şartlarda elde edilen sıvı ürün verim değerlerine göre düşük olduğu fakat termal şartlarına göre katalitik PP sıvı ürünü daha zengin olefinik ve naftenik içerikli olurken katalitik HDPE sıvı ürününün ise daha zengin parafinik ve olefinik içerikli olduğu belirtilmiştir.

Akmaz ve Yaşar (2015) tarafından yapılan çalışmada, ağır petrolün inert ortam termal kraling (piroliz) reaksiyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında kullanılmak üzere Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi Raman Sahasından sağlanan ağır ham petrol numuneleri, kum banyosu kullanılarak 10 ila 120 dakika arasındaki farklı alıkonma zamanlarında 350, 400 ve 450 °C çalışma sıcaklık değerlerinde piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Ürün fraksiyonları gaz, malten, hafif malten, asfalten ve kok olarak ayrılmıştır. Ürün dağılımlarının, zaman ve sıcaklığa bağımlılığı belirlenmiştir. Asfaltenlerin moleküler yapısı; element analiz, proton nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) ve jel permeasyon kromatografisi (GPC) analiz tekniklerinin uygulanmasıyla karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar, asfaltenin yapısında halkalaşma (siklizasyon), dehidrojenasyon ve yoğunlaşma

oluşturduğunu ve ayrıca ağır ham petrol ortamında piroliz reaksiyonuna giren asfaltinin H/C oranları, piroliz reaksiyonuna giren izole edilmiş asfaltininkinden daha yüksek çıktığını ortaya koymuştur. Ayrıca, 400 ve 450°C da asfaltinlerin muhtemel varsayımsal molekül yapılarının, izole edilmiş asfaltinin ki ile karşılaştırıldığında yapılar arasında dikkate değer bir değişimin olmadığı ön görülmüştür.

Ağır ham petrol kraking işleminde katalizör ve gözenekler üzerinde kok ve metal katman birikimi; katalizör aktivitesi, ömrü ve işlevi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğundan, bu olumsuz etkinin minimize edilmesi amacıyla petrol ve nanopartikül tanecikli katalizör arasında alternatif temas modeli Al-Marshed ve ark. (2015) tarafından araştırılmıştır. Reaksiyon faktörlerinin etkisini optimize etmek ve kok verimini bastırıp ağır petrolün iyileştirme düzeyini maksimuma çıkaracak optimum değerleri seçmek için Taguchi yöntemi uygulanmıştır. Reaksiyon faktörleri olarak reaksiyon sıcaklığı, H<sub>2</sub> başlangıç basıncı, reaksiyon zamanı, demir metal yüklemesi ve karıştırma hızı değerlendirilmiştir. Ağır ham petrolün yerinde katalitik kraking işlemi için demir oksitli nanopartiküller (<50 nm) ile reaksiyon koşullarının ayrıntılı optimizasyonu sonucunda belirlenen optimal koşullarda iyileştirilmiş petrolün 21 °API ve 105,75 cP viskoziteli, % 37,54 kükürt içerikli, % 21 nafta (IBP-177 °C) ve % 47 distilat (177-343 °C) fraksiyon verim değerli olduğu belirlenmiştir.

Hart ve ark., (2015), ağır ham petrolün katalitik kraking prosesi ile iyileştirilmesinde sabit yatak (fixed-bed) ve dispers (dağıtılmış katalizör) katalizör ortam etkisini incelemişlerdir. Yapılan iyileştirme işleminde API derecesi, viskozite azaltma, safsızlık giderme ve gerçek kaynama noktası dağılımı gibi parametreler değerlendirilmiştir. Katalitik kraking çalışması; 425 °C çalışma sıcaklığı, 20 bar basınç ve 10 dakikalık alıkonma zamanı gibi belirli proses parametre değerlerinde ve Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör ortam şartları altında gerçekleştirilmiştir. Dağıtılmış (dispers) katalizör yatak performansı kesikli şartlarda test edilmiştir. Aynı proses uygulama şartları (alıkonma zamanı, katalizör / petrol oranı, alıkonma zamanı vb. gibi) altında ultra ince Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D<sub>p</sub> = 2,6 µm) dispers katalizör kullanımı ile üretilen petrolün, Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,2 mm çap × 2-5 mm genişlik) pelet tipli katalizör taneciklerinden oluşturulmuş sabit yatak katalitik kraking uygulamasından üretilenden petrolden daha hafif ve daha kaliteli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, her iki katalitik kraking uygulamasından elde edilen iyileştirilmiş petrol numunelerinin de API gravite derecesi değerlerinde, yüklemeyi

oluşturan ağır ham petrolün API gravite derecesine (13,8°) göre sabit ve dispers katalitik kraking uygulamaları için sırasıyla 5,6° ve 8,7° lik bir artış gerçekleşmiştir.

Kritkausky ve Connor (2015) tarafından kırmızı çamurun katalizör olarak kullanılmasıyla vakum dip kalıntısının hidrokraking yöntemiyle değerlendirilmesi çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde non-katalitik ve katalitik şartlar için verilen sıvı ve kok ürün verim değerleri karşılaştırıldığında; kırmızı çamur kullanımı ile elde edilen sıvı ürün verimi non-katalitik sıvı ürün veriminden yüksek olurken, kok verim değeri (% 1,15) ise non-katalitik olanından (% 14,07) oldukça düşük olmuştur.

İnert sulu ortam termal kraking (aquathermolysis) prosesi, ağır ham petrol viskozitesini düşürmek için uygulanan teknolojiler arasında yer almakla birlikte, bu konu üzerine günümüzde çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Muraza (2015), ağır petrolün viskozitesini azaltmak amacıyla güçlü asidik özellikli minerallerle ağır petrolün inert sulu ortam termal krakingi çalışmasını gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada güçlü asidik minerallerin özellikle ağır ham petroldeki C-C, C-O ve C-S bağların kırılımını destekleyici yönde etki gösterdikleri belirtilmiştir.

Stratiev ve ark. (2015) tarafından farklı bölge orijinli 22 farklı türdeki ham petrol numunesi üzerinde bir takım fizikokimyasal özellik belirleme karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Numuneler üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde spesifik gravite veya bağıl yoğunluk (20°C) değerlerinin 0,8052-0,9926 aralık değerli ve kükürt içeriklerinin (% kütlece) ise 0,20 ila 5,40 arasında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca önemli bazı destilasyon fraksiyon içerik değerinin (% kütlece) ise sırasıyla IBP-110°C kaynama noktası aralıklı hafif nafta için (0-16,50), ağır nafta (110°C-180°C; 2,2-16,80), kerosen (180°C-240°C; 3,6-13,10) ve dizel (240°C-360°C; 11,9-26,70) şeklinde hesaplanmıştır. Ayrıca bu çalışmada farklı özellikli azeri hafif petrol, arap orta petrol ve kazak ağır petrol numunelerinin fraksiyonlandırılması neticesinde elde edilen önemli bazı fraksiyonlardan hafif nafta (IBP-110°C), ağır nafta (110-180°C), kerosen (180-240°C) ve dizel (240-360°C) fraksiyonları için verim (% kütlece), bağıl yoğunluk (20 °C) ve % kükürt içerik değerleri *Azeri hafif* için hafif nafta (6,21; 0,7101 ve 0,01); ağır nafta (10,57; 0,7666 ve 0,02); kerosen (10,57; 0,8043 ve 0,03) ve dizel (26,71; 0,8430 ve 0,09), *Arap orta için* hafif nafta (7,80; 0,6863 ve 0,09); ağır nafta (10,32; 0,7566 ve 0,13); kerosen (10,35;

0,7964 ve 0,26) ve dizel (19,96; 0,8511 ve 1,47) ve *Kazak ağır* için hafif nafta (5,82; 0,7034 ve 0,03); ağır nafta (5,96; 0,7620 ve 0,02); kerosen (5,82; 0,8038 ve 0,06) ve dizel (19,00; 0,8466 ve 0,21) olarak rapor edilmiştir.

Sviridenko ve ark. (2014) tarafından bitüm (200 °C'ye kadar kaynayan kısımların içeriği % 6,7) kraking ürünlerinin karakterizasyonu üzerine bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Santral kömür külü mikrokürelerinin muhtemel katalitik etkisi, bitüm bileşenlerinin katalitik kraking yöntemi ile iyileştirilmesi sürecinde araştırılmıştır. Bu amaçla 450 °C çalışma sıcaklığı ve %10 katalizör varlığı şartlarında gerçekleştirilen başlangıç bitüm inert ortam termal krakinginin, gaz ve kok verim değerlerinde önemli oranlarda azalmaya yol açarken, final kaynama sıcaklığı 360 °C'a kadar olan destilat ürün verim değerinde ise %10 oranında artışa yol açtığı belirtilmiştir. Başlangıç bitüm yüklemesi ve çeşitli şartlarda elde edilen bitüm kraking ürünlerinin bileşimi ve kükürtlü bileşik içeriklerinin miktarı üzerine yapılan analiz sonuçları, termal kraking işleminin; bitümdeki reçinemsiz bileşenlerin kısmi bozunumu nedeniyle homolog benzotiofen bileşen içerik değerinde artışa ve homolog dibenzotiofen içerik değerlerinde ise azalmaya neden olduğunu ortaya koymuştur.

Lababidi ve ark. (2014) tarafından asfalten moleküllerinin yapısının uygulanan ısı işlemin şiddetine bağlı olarak nasıl değiştiğini anlamak amacıyla yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar, termal kraking şartlarının asfaltenin yapısı ve özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Neticede kraking derecesindeki artışın, asfaltenin moleküler hacminde dikkate değer bir oranda azalmaya yol açarken, aromatiklik derecesinde ise önemli bir artışa yol açtığı belirlenmiştir.

Huadian petrol şeyli kerojen numunesi üzerinde statik ve farklı minerallerin (kalsit, kaolinit, alçıtaşı, montmorillonit) kullanımıyla da katalitik olmak üzere bir dizi inert ortam kraking (piroliz) çalışmaları Hu ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, kullanılan mineral matriksinin ve sıvı ürün oluşumu üzerine etkisi araştırılmış ve aynı zamanda söz konusu minerallerin katalitik aktiviteleri de yapılan piroliz çalışmaları aracılığıyla test edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, güçlü katalitik aktivite nedeniyle alçıtaşı ve montmorillonitin sıvı ürünlerin oluşumunu destekleyici ve katı kalıntı ürün oluşumunu ise minimize edici yönde eğilim sergiledikleri belirtilmiştir. Ayrıca montmorillonit veya kaolin ortamında kerojenin katalitik kraking

çalışmalarından, konusu katalizörlerin Lewis asidik aktif merkezleri sayesinde edilen sıvı ürünler C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> arası karbon sayılı hidrokarbon içerikli oldukları tespit edilmiştir. Diğer taraftan kalsitin (CaCO<sub>3</sub>), sıvı ürün oluşumunu inhibe edici etki gösterdiği belirtilmiştir. Netice olarak da kullanılan kil mineralleri arasında diğerlerine göre daha yüksek katyon değişim kapasiteli ve yüzey alanlı olması nedeniyle en yüksek katalitik aktiviteyi montmorillonit mineralinin gösterdiği raporlanmıştır.

Zhang ve ark. (2014) yaptıkları bu çalışmada sentezledikleri bir bifonksiyonel katalizörün (BFC) katalitik etkisini, akışkan yatak katalitik kriting katalizörü ile karşılaştırmalı olarak (FFC) vakum kalıntısının katalitik kritingi prosesinde araştırmışlardır. Yapılan çalışmada vakum kalıntısının kritinginde kullanılan taze katalizörlerin güçlü asitliğe ve aktiviteye sahip olmaları nedeniyle düşük verimli sıvı ürün elde edilmiştir. Bu nedenle bu iki katalizörün asitliğini zayıflatmak amacıyla hidrotermal işleme yöntemi uygulanmış ve ardından asitliği zayıflatılmış katalizörlerle 500 °C sıcaklıkta aynı vakum dip kalıntısının katalitik kriting işlemi gerçekleştirilmiş ve işlem sonunda da yaklaşık %80 verimli sıvı ürünlerin elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmada Taze BFC ve FFC katalizörleri ortamında vakum dip ürünü ile 480-537 °C aralık sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen kriting sıvı ürünleri verim değerlerinin % 47,50-31,60 aralığında olurken, asitliği zayıflatılmış durumdaki katalizörlerle 497-503 °C sıcaklık şartlarında gerçekleştirilen katalitik kriting sıvı ürün verim değer aralığının ise % 84,0 -71,0 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca her iki katalitik kriting şartlarında da elde edilen ürünlerin zengin benzin ve dizel içerikli (kaynama sıcaklığı 343°C altında olan) olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu şartlar altında taze katalizör uygulamalarından elde edilen sıvı ürünlerin benzin ve dizel içerik aralık değerleri (% , kütlece) sırasıyla (% 53,3-59,5) ve (% 45,8-39,9) olarak gerçekleşirken, asitliği zayıflatılmış katalitik kriting sıvı ürünler için ise sırasıyla (% 58,4-29,8) ve (% 42,3-33,3) olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Ham petrol distilasyon kalıntısının termal kritingi üzerine üç boyutlu faktöriyel tasarımı Alsobaai (2013) tarafından incelenmiştir. Petrol kalıntısının termal kriting işlemi; 400-480°C çalışma sıcaklığı, 40-100 dakika alıkonma zamanı ve 120-180 kPa hidrojen atmosferi şartlarının çalıştırılmasıyla çeşitli çalışma koşulları altında yüksek basınçlı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kalıntının termal kriting işleminde önemli değişkenlerin etkisini değerlendirmek ve optimum çalışma koşullarını elde etmek için

istatistiksel deney tasarımı (DOE) kullanılmıştır. Üç kademeli faktöriyel tasarıma dayanılarak toplam distilat ürünleri, benzin, kerosen ve dizel verimleri için termal kraking değişkenlerini toplam dönüşüm ve doğrusal modellerle ilişkilendirmek için kuadratik model geliştirilmiştir. Varyans analizi (ANOVA) 'dan, her bir deneysel tasarım yanıtı üzerindeki en etkili faktör tanımlanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar kapsamında benzin, kerosen, dizel ve toplam distilat yakıtlar için öngörülen verim ve dönüşüm sonuçlarının, deneysel değerlerle tatmin edici düzeyde uygunluk içinde olduğu ve optimal termal kraking şartları olarak 480°C, 100 dak. ve 178 kPa basınç değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan Yemen ham petrolünden (0,870 kg/L, 15°C) elde edilen rezidü ürününün (>320°C kaynama noktalı fraksiyon) bazı önemli özellikleri, sırasıyla spesifik gravite (0,9465; 15/15°C), 18 °API ve hacimsel % 47,24 ve kütleli % 54,29 verim değerli olarak belirlenmiştir. API gravitesi çalışmada yer alan yoğunluk değerinin (15 °C) ilgili eşitlikte kullanılmasıyla yaklaşık 31 °API olarak hesaplanan Yemen ham petrolünün distilasyon fraksiyon değerleri; çalışmayı yapan araştırmacılar tarafından benzin (IBP = 45°C ve FBP = 180°C; hacimce % 17,25 ve kütlece % 13,66), kerosen (IBP = 180 °C ve FBP = 240 °C; hacimce % 10,58 ve kütlece % 9,17) ve dizel (IBP = 240 °C ve FBP = 320 °C; hacimce % 24,93 ve kütlece % 22,88) olarak raporlanmıştır.

Meksika ağır ham petrolünün (12,1 °API) hidrojen veya metan eşliğinde termal kraking işleminde hidrojen verici (H donörleri) olarak tetralin, dekalin ve naftalinin etkisi Aleman-Vazquez ve ark. (2012) tarafından incelenmiştir. Söz konusu çalışmada deneyler, bir dizi reaktörde nispeten hafif koşullar altında 1,1 MPa başlangıç basıncı ve 693 K sıcaklık şartlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların değerlendirilmesi neticesinde, hem indirgeyici hem de hidrojen verici unsurlar eşliğinde gerçekleştirilen kraking işleminden elde edilen kok veriminin sadece indirgeyici ortamında gerçekleştirilen kraking işlemi kok veriminden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak distilat verimi, viskozite ve API gravite değerlerindeki değişim düzeyinin; hidrojen verici reaktif olsun veya olmasın aşağı yukarı aynı olarak gerçekleşmesinin birincil kraking reaksiyonlarının esas olarak reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu yani indirgeyici faktörlerden ya da hidrojen vericilerinin varlığından etkilenmediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, kraking işlemlerinden elde edilen kok verimlerindeki azalma derecesi tetralin, dekalin ve naftalin için benzer olmuştur.

Hem katalitik etki gösterebilme hem de hidrojen verebilme gibi iki önemli işlevsel özelliğe sahip bir katalizör ilk olarak Chao ve ark. (2012) tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör ile ekstra ağır ham petrolün hem laboratuvar ortamında hem de uygulamada katalitik kraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar çalışmalarından elde edilen datalar öncülüğünde; 70 °C' de yaklaşık  $1,81 \times 10^5$  mPa.s viskozite değerli ağır petrolün, kütlece % 0,3 katalizör kullanımıyla 240 °C ve 24 saat alıkonma zamanı şartlarında katalitik kraking işlemi sonunda % 90,72 oranında daha düşük viskozite değerli hale dönüştürülebildiği ve ayrıca bu işlem neticesinde % 10,12' lik ağır içeriğinin de hafif içeriğe dönüştürülebildiği ortaya konulmuştur. Diğer yandan, katalizörün yüksek performansını değerlendirebilmek amacıyla petrolün yapısı ve grup bileşimleri hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak için numune üzerinde Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR), elemental analiz (EL), jel permeasyon kromatografisi (GPC), Proton nükleer manyetik rezonans ( $^1\text{H-NMR}$ ) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) gibi bir dizi yapı analiz teknikleri aracılığıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan detaylı çalışmalar neticesinde katalizörün, ağır petrolün viskozitesini düşürdüğü, yapıdaki heteroatomlu moleküllerden bir miktar heteroatomun uzaklaşmasını sağladığı ve neticede de söz konusu petrol numunesinin daha kaliteli ve daha iyi akış özelliklerine sahip olmasını sağladığı tespit edilmiştir.

Arpa ve ark. (2010) tarafından, atık motor yağlarından pirolitik distilasyon yöntemiyle dizel motorlarında kullanılabilen dizel benzeri yakıt elde etmek amaçlı bir çalışma yapılmıştır. Amaç doğrultusunda atık motor yağı ve kütlece % 2-10 arasındaki katkı oranlarında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zeolit ve CaO katkı malzemeleri ile bir dizi pirolitik distilasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Üretilen yakıtların yoğunluk, parlama noktası, viskozite, kükürt içerik, ısı değeri ve distilasyon sıcaklık değerleri gibi yakıtsal açıdan önemli özellikleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi neticesinde en düşük parlama noktalı, yoğunluklu ve kükürt içerikli yakıtın CaO kullanımı şartlarında elde edildiği ve ayrıca atık motor yağının kükürdünün düşürülmesi üzerine en iyi etkinin % 2 CaO kullanımı ile sağlandığı belirtilmiştir. Diğer yandan, atık motor yağının % 60 olarak elde edilen dizel benzeri yakıtın (DLF) distilasyon sıcaklık değerlerinin ticari dizel yakıtının değerlerine çok yakın olduğu belirtilmiştir.

API gravite derecesi değerleri 30 ila 9 arasında değişen dört tipik Meksika ham petrol (MCO) numunesi üzerinde, çeşitli tekniklerin (fiziksel, spektroskopik, termal vb.



gibi) kullanılmasıyla bir dizi karakterizasyon çalışması Castro ve Vazquez (2009) tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde; hafif ham petrolün (29,59 °API; 0,878 spesifik gravite ve % 8,44 asfaltin (*n*-C<sub>5</sub> den) içerikli olduğu ve ayrıca diğer orta, ağır ve ekstra ağır ham petrol numuneleri için ise; bu parametre değerlerinin sırasıyla orta (21,27 °API; 0,926 spesifik gravite ve % 15,7 asfaltin), ağır için 15,82 °API; 0,960 spesifik gravite ve % 19,92 asfaltin ve son olarak da ekstra ağır ham petrol için 9,17 °API; 1,006 spesifik gravite ve % 36,3 asfaltin olarak belirlenmiştir. Ayrıca söz konusu petrol numuneleri için kinematik viskozite değerleri (25°C, cSt veya mm<sup>2</sup>×s<sup>-1</sup>) sırasıyla 15,46 cSt, 198,56 cSt, 2984,97 cSt ve 15854,8 cSt (50°C) olarak tespit edilmiştir. Petrol numunelerinin malten fraksiyonlarının SARA analizi neticesinde doymuş, aromatik, reçine ve asfaltin fraksiyon değerleri sırasıyla hafif için (% kütlece olarak 38,44; 14,59; 41,44; 5,53), orta için (26,53; 14,74; 47,60; 11,13), ağır için (10,49; 9,00; 64,12; 16,39) ve ekstra ağır için ise 15,00; 19,11; 46,78 ve 19,11 olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan SARA fraksiyonları üzerine kimyasal yapı karakterizasyonu için uygulanan FT-IR analiz spektrumlarının incelenmesi neticesinde, dört ham petrol numunesinin fraksiyonlarının her bir türünün spektrumunun çok benzer kimyasal yapılar sergilediği ve ayrıca her ham petrol genellikle baskın olarak bulunan alifatik C-H bandlarının yanı sıra aromatikler, oksijen, kükürt ve azot içerikli grupların adsorpsiyon bandlarının varlığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, petrol numuneleri üzerinde sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimini incelemek amacıyla yapılan termogravimetrik analizde edilen termogramların incelenmesi neticesinde, ortam sıcaklığı ile 400°C arasındaki ilk bölgenin distilasyon ve 400°C ila 600°C arasındaki ikinci bölgenin ise kırılma ve termal kraking işlem özellikli bölgeler olduğu görülmüştür. Ayrıca daha detaylı değerlendirmeler sonucunda sırasıyla 100, 300, 450 ve 600°C sıcaklık değerlerinde dört önemli kütle kayıp aralığının varlığı tespit edilmiştir. Örneğin, söz konusu sıcaklık değerlerinde ağır ham petrolün (15,82 °API) kütle kayıp değerleri (% kütlece) sırasıyla 17,71 (100 °C), 49,41 (300 °C), 81,06 (450 °C) ve 87,63 (600 °C) ve kok benzeri kalıntı kütle (0,1972) olarak raporlanmıştır.

Xiaoqiang ve ark. (2009) tarafından ham petrolün kraking prosesinde *n*-alkanların jeokimyasal önemi ve bileşimsel karakteristikleri konulu yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar, çok sayıda gaz hidrokarbonların ham petrolün krakingi ile oluşumundan önce ham petroldeki *n*-alkanların piroliz olduğu ve ağırlıklı olarak C<sub>15+</sub> ve daha yukarı karbon

sayılı hidrokarbon moleküllerinin C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aralığında karbon sayılı hidrokarbonlara kraklandığını ve krakingin ilerlemesiyle de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> karbon sayılı hidrokarbonların, daha ileri aşama olarak benzen oluşumuyla sonuçlanan C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> arası hidrokarbonlara dönüştüğü göstermiştir. Ayrıca çalışmada, *n*-alkan moleküllerinin pirolizi prosesinde benzen ve türevlerinin bol miktarda oluşmasının, ham petrolün kraking derecesine dair önemli bir belirteç olarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

Kuznicki ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada; 400 °C sıcaklıkta kapalı reaktörde bir dizi katalizörün işlenmemiş petrol kumu ile etkileşimi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, modifiye mineral zeolitin katalitik ve adsorplayıcı özelliklerinin viskoziteyi belirgin bir şekilde düşürdüğü ve ayrıca 400 °C reaksiyon sıcaklık koşullarında metallerin, azotun ve kükürtün çoğunu uzaklaştırdığı saptanmıştır. Bu çalışma modifiye mineral zeolit gibi basit doğal materyallerin, makul reaksiyon koşulları altında bitüm vb. gibi çeşitli petrol türevi ağır ürünlerin hem krakingi hem iyileştirilmesi işlemlerinde kullanılan yüksek maliyetli zeolit Y FCC katalizöründen daha etkili olabileceğini göstermiştir.

Zhichang ve ark. (2005), akışkan yataklı bir reaktörde CEP-1 katalizörü üzerinde atmosferik kalıntının katalitik pirolizinden elde edilen benzinin ve dizelin sekonder kırılmasını araştırmışlardır. Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar, benzinin ve dizelin sekonder kırılma reaktivitesinin zayıf olduğunu ve toplam hafif olefinlerin veriminin yalnızca % 10 olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, söz konusu çalışma sonuçlarından; reaksiyon sıcaklığı arttıkça etilen veriminde artış, bütülen veriminde azalma ve propilen veriminin de maksimum değerde gerçekleştiği görülmüştür. Neticede çalışmada hafif olefinlerin üretimi için optimal reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 670 °C olarak belirlenmiş olup, Katalizör / petrol oranının ve buhar / petrol oranının arttırılmasıyla da hafif olefinlerin verim değerlerinde bir dereceye kadar artışın olduğu ortaya konulmuştur.

Cakici ve ark. (2004) tarafından atık geri kazanımı amaçlı olarak alümina üretiminin bir yan ürünü olan kırmızı çamurun katalizör olarak kullanılabilirlik durumunu değerlendirme amaçlı bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada atık mineral yağının ve atık mineral yağı / belediye plastik atık karışımlarının; kırmızı çamur (RM), ticari hidrokraking katalizör (silika-Alumina) ve ticari hidrojenasyon katalizör (Ni-Mo/Alumina) türleri ortamlarında yakıt dönüşümü amaçlı bir dizi deneysel çalışma

gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada katalizörün ve sıcaklığın, ürün dağılımı (gaz, sıvı ve wax) ve sıvı ürünlerin özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlardan, kırmızı çamur ortamında hem 400 °C ve hem de 425 °C çalışma sıcaklık şartlarında elde edilen sıvı ürünlerin diğerlerine (termal veya katalitik) göre daha faz miktarlarda düşük kaynama noktalı hidrokarbon içerikli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada 400 °C sıcaklıkta atık mineral yağının kırmızı çamur ortamında kraking işlemine tabi tutulması sonucunda %73,64 verimle elde edilen sıvı ürünün %52 nafta fraksiyon içerikli olduğu tespit edilmiştir.

Karaman'ın Başyayla yöresine ait pekmez toprağı üzerinde Özdemir ve ark. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonucunda bazı önemli metal oksit içerik değerleri sırasıyla % 46,25 CaO, % 0,6 MgO, % 2,31 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 12,17 SiO<sub>2</sub>, % 0,26 K<sub>2</sub>O ve % 1,30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmaların toplu sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, değişik özellikteki zengin metal oksit içerikli doğal mineral maddelerin; ağır petrol ve çeşitli petrol türevi düşük değerli maddelerin iyileştirilmesi ya da daha değerli ürünlere (sıvı yakıt veya petrokimyasal hammadde yüklemesi gibi) kraking yöntemiyle dönüştürülmesi noktasında düşük maliyetli katalitik katkı oluşturucu özellikli maddeler olarak ön plana çıktıklarını görmekteyiz.

Şuana kadar yapılan geniş çaplı literatür taramaları neticesinde, zengin metal oksit içerikli pekmez toprağı ile katalitik etki oluşturma amaçlı yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu durum göz önünde bulundurularak hem bu alandaki eksikliği gidermek hem de ilgili literatüre katkı yapmak amacıyla ön işlemlenmiş ağır ham petrol numunesinin kalsine pekmez toprağı eşliğinde kraking yöntemiyle değerli ürünlere fraksiyonlandırılması amaçlı çalışma yapılması planlanmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan ağır ham petrol numunesi olarak, Türkiye Petrolleri Batman Bölge Müdürlüğü'ne bağlı Batı Raman sahasından temin edilen ve Şekil 3.1 de resmi görülen ağır ham petrol kullanıldı.



Şekil 3.1. Batı Raman ağır ham petrol numunesi

Çalışmada ana materyal olarak kullanılan Batı Raman ağır ham petrol numunesinin yakıtsal ve petrokimyasal hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik özelliği taşıyabilmesi açısından önemli olan bazı özellikleri, standart analiz tekniklerinin kullanılmasıyla test edildi.

Beyaz ve beyaza yakın farklı renk tonlarında olabilen ve ayrıca beyaz toprak, marın ve havara gibi farklı yöresel isimlerle anılan killi-kireçli bir toprak türü olan pekmez toprağı numunesi, bu çalışmada düşük maliyetli muhtemel katalitik etki oluşturma amaçlı olarak değerlendirildi. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi kirli beyaz rengindeki pekmez toprağı numunesi, Akdeniz Bölgesinde yer alan Kahramanmaraş iline bağlı 37° 34' 19" kuzey enlemi ve 36° 41' 10" doğu boylamında yer alan Kızılsiki beldesi yöresinden temin edilmiş olup, Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Geliştirme (AR-GE) Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında

yapılan analizler neticesinde belirlenen bazı kimyasal elemental içerik analiz değerleri Çizelge 4.1 de yer almaktadır. Krasing deneyleri öncesi pekmez toprağının büyük boyutlu partikülleri fiziksel olarak küçük boyutlara indirildi. Daha sonra genel olarak homojen tanecik boyut dağılımına sahip pekmez toprağı numunesi güneşli açık havada bir hafta bekletilmek suretiyle iyice kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında 900 °C sıcaklık ve 6 saat alıkonma zamanı şartları altında porselen kapsül içinde kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Pekmez toprağı numunesinin kalsinasyon öncesi ve sonrası görünümleri Şekil 3.2 de verildiği gibidir.



Şekil 3.2. Pekmez toprağı numunesi

Diğer yandan mineral içerik faz yapısının aydınlatılması amacıyla toprak numunesinin X-Işını Difraksiyon (XRD) analizi de yine aynı merkezde yaptırılmış olup numuneye ilişkin spektrumlar, standart spektrumları ile kıyaslamalı olarak elde edilmiştir.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Ön İyileştirme İşlemi

Öncelikli olarak krasing çalışmalarına başlamadan önce ağır ham petrol numunesi; krasing işlemi sırasında sistemin tıkanması, ısı ve kütle transfer sınırlaması oluşumu, katalizör taneciklerinin deaktive olması vb. gibi daha bir çok istenmeyen

durum oluşumunun önlenmesi amacıyla ön iyileştirme işlemine tabi tutuldu. Ön iyileştirme işlemi, içerisinde kaynama taşı ve belirli miktarda ağır ham petrol numunesi bulunan 250 mL lik cam balon muhtevasının Şekil 3.3 de görülen deney düzeneği yardımıyla balonun içerisinde geriye koyu katı kalıntı (kok) ürün kalıncaya kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirildi. İyileştirme işlemi sonrasında oluşan iyileştirilmiş ham petrol ve katı kalıntı ürünlerin görünüşleri Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 gösterildiği gibidir.



Şekil 3.3. Ağır ham petrolün ön iyileştirme işlemi



Şekil 3.4. Ön iyileştirme sonrası ağır ham petrol numunesi



Şekil 3.5. Ön iyileştirme işlemi neticesinde geriye kalan katı kalıntı (kok)

Ön iyileştirme çalışmalarından elde edilen verilerin aşağıda verilen eşitliklerde (Eşitlik 3.1-4) kullanılmasıyla yapılan hesaplamalar neticesinde, iyileştirme işlemine ilişkin dönüşüm oranı (% , kütlece) ve ayrıca sıvı, kok ve gaz ürünü verim değerleri (% , kütlece) hesaplandı.

$$\text{Dönüşüm (\%, kütlece)} = \frac{m_P - m_K}{m_P} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Sıvı verimi (\%, kütlece)} = \frac{m_S}{m_P} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Kok verimi (\%, kütlece)} = \frac{m_K}{m_P} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Gaz verimi (\%, kütlece)} = [100 - ((\text{Sıvı verimi (\%)} + \% \text{ Kok verimi (\%)})] \quad (3.4)$$

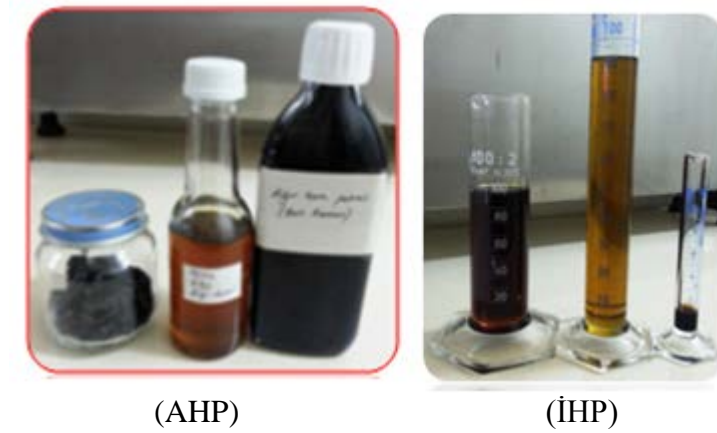
$m_P$  = Petrol numunesinin kütlesi (g)

$m_K$  = Kok ürün kütlesi (g)

$m_S$  = Sıvı ürün kütlesi (g)

### 3.2.2. Atmosferik Distilasyon

Ağır ham petrol (AHP) ve iyileştirilmiş ham petrol (İHP) numunelerinin atmosferik distilasyon işlemi, ASTM D 86 standart yöntemine göre gerçekleştirildi. Söz konusu sıcaklık değerlerine karşı elde edilen fraksiyonların değerleri ve ayrıca toplam destilat ile kalıntı ürün yüzde verim değerleri ilgili çizelgede verildi. Ağır ham petrol ve iyileştirilmiş ham petrol distilat ürünleri Şekil 3.6 da görülmektedir. İyileştirme öncesi ve ağır ham petrol benzetimli distilasyon eğrileri ticari dizel ve ticari benzinle kıyaslamalı olarak değerlendirildi.



Şekil 3.6. Ağır ham petrol ve iyileştirilmiş ham petrol distilat ürünleri



### 3.2.3. Susuzlaştırma işlemi

İyileştirilmiş ağır ham petrol numunesinin susuzlaştırma işlemi Şekil 3.7 de gösterilen düzenek yardımıyla gerçekleştirildi. Burada süzme cam hunisinin içerisine yerleştirilen cam pamuğu üzerine katı, beyaz ve kristal halde bulunan susuz sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eklenip, üzerinden iyileştirilmiş ekstraksiyon ayırma hunisi yardımıyla ham petrol geçirilmek suretiyle numunenin susuzlaştırılma işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. İyileştirilmiş ağır ham petrolün susuzlaştırma işlemi

### 3.2.4. Kraming işlemi

İyileştirilmiş ve susuzlaştırılmış ağır ham petrol numunesi, 250 mL lik cam reaktöre belirli miktarda konularak maksimum sıcaklık değerine ulaşmaya kadar Şekil 3.8 de verilen deneysel düzende kraming işlemine tabi tutuldu. Kraming işlemi süresince Çizelge 3.1 de verilen belirli kaynama noktası sıcaklık aralık değerli kraming fraksiyon ürünlerin her biri, darası alınmış ayrı cam beher kaplarda toplandı ve tartıldı.



Şekil 3.8. İyileştirilmiş ağır ham petrolün kraking işlemi

Çizelge 3.1. Kraking işlemi sonucunda elde edilen belirli kaynama noktası aralığındaki fraksiyonlar

Kaynama Noktası Aralığı	Fraksiyonlar
IBP - 180 °C	Ağır nafta
180 °C – 240 °C	Gaz Yağı
240 °C – 290 °C	Hafif Distilat
290 °C – FBP	Gaz Oil

Kraking sonucunda elde edilen bu fraksiyonların miktarları, hem kütleli hem de hacimsel olarak ölçüldü. Elde edilen bu dataların aşağıda verilen eşitliklerde kullanılmasıyla yapılan hesaplamalar neticesinde, her bir fraksiyona ilişkin verim değerleri (% , kütlece ve hacimce) hesaplandı.

$$\text{Fraksiyon konsantrasyonu (\%, kütlece)} = \frac{m_{Fi}}{m_s} \times 100 \quad (3.5)$$

$m_{Fi}$  = Sıvı ürün  $i$  fraksiyonunun kütlesi (g)

$$\text{Fraksiyon konsantrasyonu (\%, hacimce)} = \frac{V_{Fi}}{V_S} \times 100$$

$$V_{Fi} = \text{Sıvı ürün } i \text{ fraksiyon hacmi (mL)} \quad (3.6)$$

$$V_S = \text{Sıvı ürün hacmi (mL)}$$

$$\text{Fraksiyon verimi (\%, kütlece)} = \frac{m_{Fi}}{m_P} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{FV (\%, kütlece)} = \frac{m_{Fi}}{m_P} \times 100 = \text{FK (\%, kütlece)} \times \text{Sıvı (\%, kütlece)} \times 0,01$$

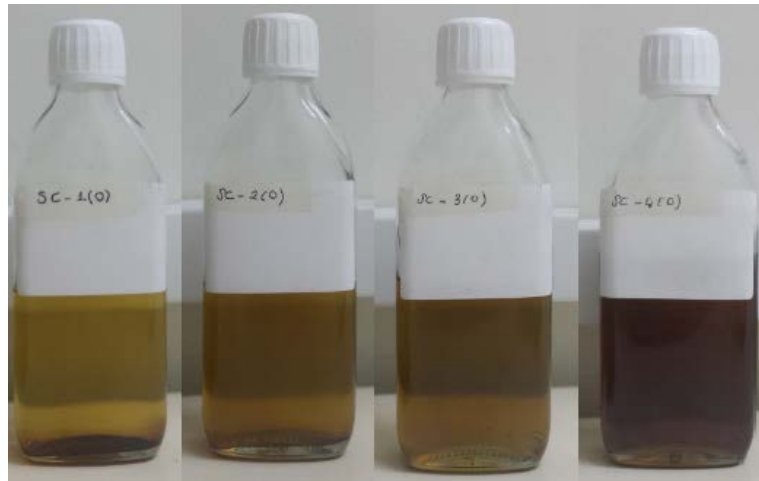
$$\text{Fraksiyon verimi (\%, hacimce)} = \frac{V_{Fi}}{V_P} \times 100 = \left( \frac{m_{Fi}}{m_P} \right) \times \left( \frac{\rho_P}{\rho_{Fi}} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

$$V_P = \text{Petrol numune hacmi (mL)}$$

$$\rho_P = \text{Petrol numune yoğunluğu } \left( \frac{g}{mL} \right)$$

$$\rho_{Fi} = \text{Sıvı ürün } i \text{ fraksiyon yoğunluğu } \left( \frac{g}{mL} \right)$$

İyileştirilmiş ham petrol öncelikle statik kraking işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrasında elde edilen belirli kaynama noktası aralıklı önemli fraksiyonlar Şekil 3.9’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.9. İyileştirilmiş ham petrol numunesinin statik kraking işlemi sonrası elde edilen fraksiyonlar

Daha sonra aynı deneysel düzenekte iyileştirilmiş ağır ham petrol numunesi ile kütüce %1-10 arası farklı katalizör katkı oran değerlerinde pekmez toprağı (PTSC) ve kalsiyum oksit (CaO) ile ayrı olarak bir dizi dispers katalizör ortam şartlarında kriting çalışması gerçekleştirildi. Çalışma sonrası elde edilen dataların termal kriting bölümünde açıklandığı gibi değerlendirilmesi neticesinde her bir katalizör kullanım şartı için ayrı olarak ilgili fraksiyonların verim değerleri hesaplandı. Pekmez toprağı kullanımı şartlarında elde edilen ürün fraksiyonlar, Şekil 3.10'de görüldüğü gibi farklı renk tonlarında elde edildi.



Şekil 3.10. İyileştirilmiş ham petrolün pekmez toprağı ile katalitik kriting fraksiyonları

### 3.2.5. Ağır Ham Petrolün Fiziksel Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

#### 3.2.5.1. Yoğunluk Analizi

İyileştirilmiş ham petrolün kriting işlemi sonrası elde edilen fraksiyonların yoğunluk analizi için piknometre, hassas terazi ve su banyosu kullanıldı (Şekil 3.11). Piknometre yöntemiyle fraksiyonların yoğunluk değerleri belirleme çalışmaları, 15.6 °C sabit sıcaklık şartlarında gerçekleştirildi.



Şekil 3.11. Yoğunluk tayini

Yoğunlukları hesaplanan numunelerin API graviteleri aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{API gravite derecesi } (^{\circ} \text{API}) = \frac{141,5}{SG_{(60^{\circ} \text{F}/60^{\circ} \text{F})}} - 131,5 \quad (3.9)$$

$SG_i = i$  numune spesifik gravitesi ( $15,6^{\circ} \text{C}$  ya da  $60^{\circ} \text{F}$ )

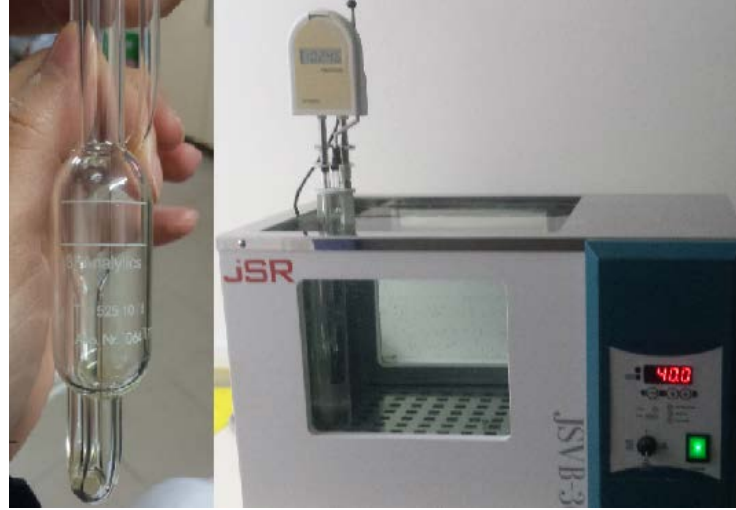
$$SG_i = \frac{\rho_i(60^{\circ} \text{F})}{\rho_{su}(60^{\circ} \text{F})} \quad (3.10)$$

$\rho_i = i$  numune yoğunluğu ( $\frac{g}{mL}$ )

$\rho_{su} = \text{Suyun yoğunluğu}$  ( $\frac{g}{mL}$ )

### 3.2.5.2. Viskozite Tayini

Frakسیونların viskozite ölçümleri için ViscoClock cihazı, kapiler viskozimetresi, su banyosu, kılcal borudaki akış zamanını ölçmek için kronometre, pompa ve şırınga kullanıldı (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Viskozite tayini

### 3.2.5.3. Flash Point (Parlama Noktası) Tayini

Deneyde kullanılan numunelerin Flash Point değerlerinin tayini, Şekil 3.13’de verilen Teknosem marka Tan 400 model Flash Point cihazında gerçekleştirildi.



Şekil 3.13. Flash Point ölçüm cihazı

### **3.2.6. Yapı Analizi Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler**

#### **3.2.6.1. GC-MS Analizi**

İyileştirilmiş ham petrol ile kraklanmış ham petrol numunelerinin ve ayrıca termal ve % 2,5 oranında pekmez toprağı kullanım şartlarındaki kraking çalışmalarından elde edilen benzin ve hafif dizel distilatlarının hidrokarbon dağılımlarının incelenmesi amacıyla Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Geliştirme (AR-GE) Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında ilgili numunelerde GC-MS analizi yaptırıldı.

#### **3.2.6.2. FT-IR Analizi**

İyileştirilmiş ve ayrıca optimal şartlarda kraklanmış ham petrol numunelerinin her birinin yapısal karakterizasyonu kapsamında yapıdaki fonksiyonel grupları, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve ayrıca yapının aromatik yada alifatik olup olmadığını belirlemek için Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Geliştirme (AR-GE) Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında FT-IR analizi yaptırıldı.

#### **3.2.6.3. Kraklanmış Petrol Numunelerinin <sup>1</sup>H-NMR Analizi**

Ağır ve iyileştirilmiş ham petrol numuneleri ile optimal şartlarda kraklanmış ham petrol numunelerinin her birinin yapısal karakterizasyonu kapsamında hidrojen tür dağılımlarının ve konumlarının belirlenmesi amacıyla Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi NMR Araştırma Laboratuvarında ilgili numuneler üzerinde <sup>1</sup>H-NMR Spektrometresi (Bruker 400 MHz) ile NMR analizi gerçekleştirildi. Elde edilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumların 6-9 ppm aralıklı bölge integralinden toplam aromatik hidrojen konsantrasyonu ( $H_{ar}$ ) hesaplanırken, 0,5-5 ppm aralıklı bölge integralinden de toplam alifatik hidrojen konsantrasyon değeri ( $H_{al}$ ) hesaplandı. Her bir numune için hidrojenin aromatiklik faktörü ( $F_{HA}$ ), daha önce hesaplanmış konsantrasyon değerlerinin aşağıda verilen eşitlikte (Seki ve Kumata, 2000; Calema ve ark., 1995) kullanılmasıyla hesaplandı.

$$F_{HA} = \frac{H_{ar}}{H_{ar} + H_{al}} \quad (3.11)$$

Hesaplanan aromatiklik faktör değerlerinin, 10-33° API graviteli ham petrolerin SARA bileşenlerinin tespitinde Sanchez-Minero ve ark. (2013) tarafından önerilen aşağıdaki eşitliklerde kullanılması sonucunda da numunelerin SARA bileşen miktarları (% , kütlece) hesaplandı.

$$\text{Aromatik (\%)} = -4090,3 \times (F_{HA})^2 + 31,0 \times F_{HA} + 32,9 \quad (3.12)$$

$$\text{Reçine (\%)} = 414,6 \times F_{HA} + 4,9 \quad (3.13)$$

$$\text{Asfalten (\%)} = 561,6 \times F_{HA} - 10,5 \quad (3.14)$$

$$\text{Doymuş (\%)} = [100 - (\% \text{ Aromatik} + \% \text{ Reçine} + \% \text{ Asfalten})] \quad (3.15)$$



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Pekmez Toprağının Karakterizasyonu

Kalsine edilmiş pekmez toprağının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir.

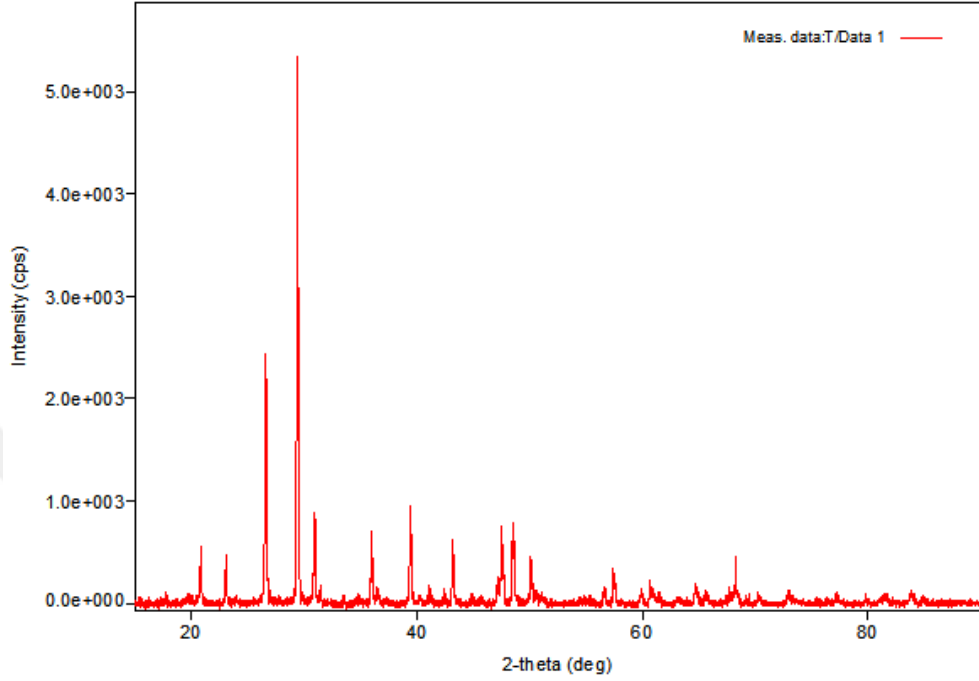
Çizelge 4.1. Pekmez toprağının elemental içerik analiz sonuçları

Element Sembolü ve Adı	İçerik Değeri (mg/kg)
Fe (Demir)	4250
Ca (Kalsiyum)	140400
Mg (Magnezyum)	13600
Al (Alüminyum)	4400
Na (Sodyum)	350
K (Potasyum)	1650

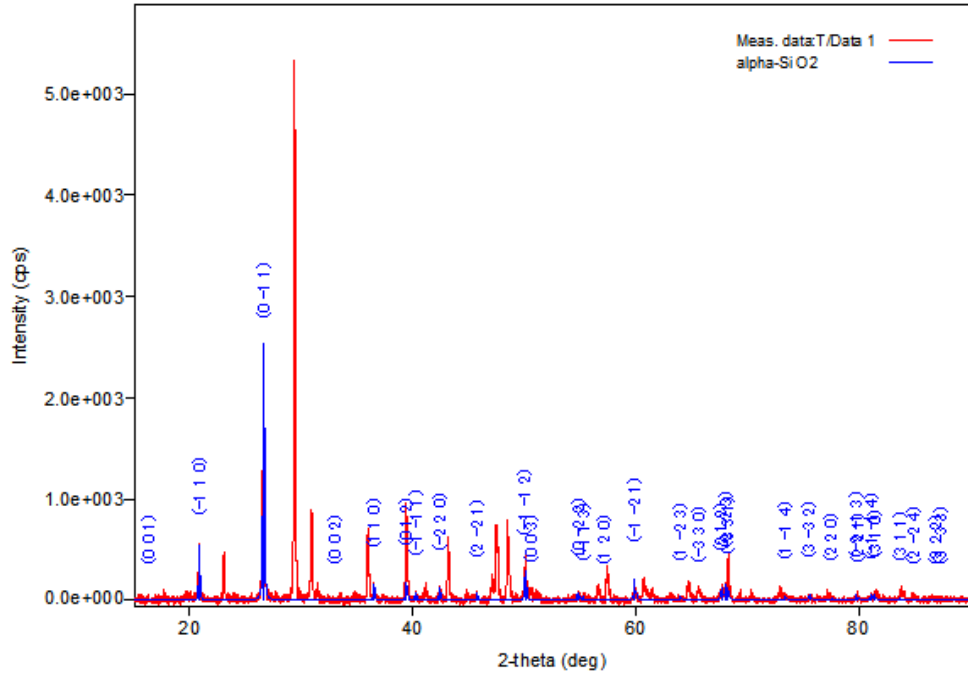
Çizelge 4.1'de verilen değerlere baktığımızda pekmez toprağının kalsiyum bakımından zengin içerikli olduğunu görmekteyiz. Özellikle literatürde atık yada daha düşük değerli çeşitli materyallerin katalitik termokimyasal süreçlerle daha değerli ürünlere dönüştürülmesi işlemlerinde doğal minerallerin katalitik etkinliğinin (dolomit, doğal zeolit vb. gibi) araştırıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Söz konusu çalışmalarda katalitik etkinlik gösterdiği belirlenen minerallerin önemli bazı metal oksit içerik bileşenlerince ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$ ) zengin olduğunu görmekteyiz. Bu sonuçların, ülkemizin farklı yörelerine ilişkin pekmez toprağı kimyasal içerik analiz sonuçlarıyla (Kurnaz ve ark., 2016; Özdemir ve ark., 2004) uyum içinde olduğu görülmüştür.

Diğer yandan mineral içerik faz yapısının aydınlatılması amacıyla toprak numunesinin X-Işını Difraksiyon (XRD) analizinden edilen spektrumlar, standart spektrumları ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.1-3'de verilmiştir. Pekmez toprağı ile standartların spektrumlarına baktığımızda numunenin  $\text{CaO}$  ve  $\text{SiO}_2$  metal oksit

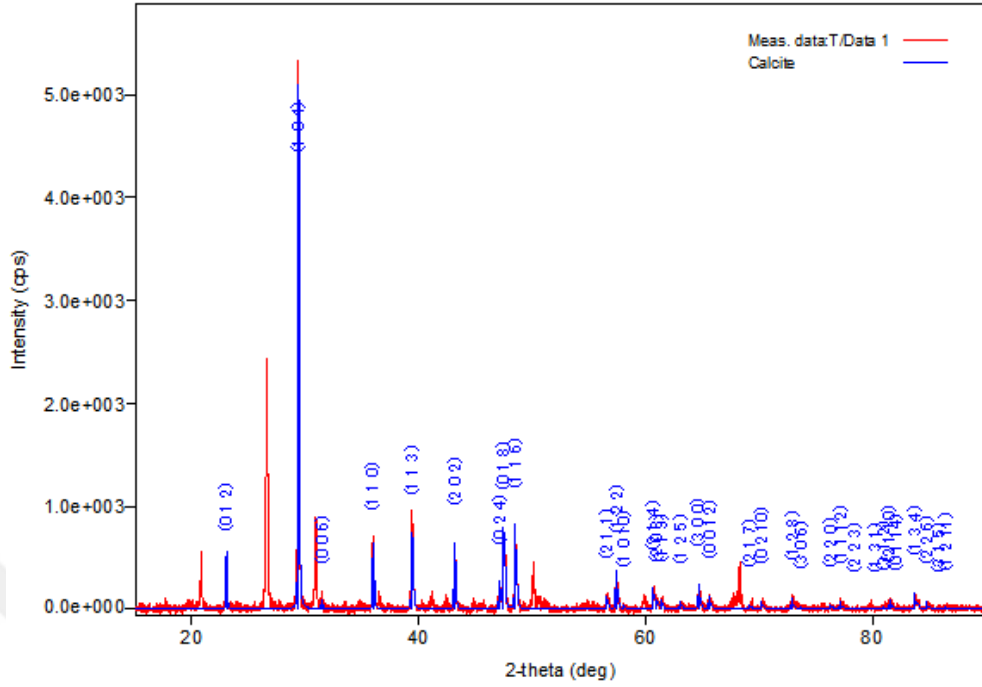
içeriklerine sahip olduğu ve CaO bakımından daha zengin içeriği sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.1. Pekmez toprağı XRD spektrumu



Şekil 4.2. Pekmez toprağı ile kuvarşın ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) çakıştırmalı XRD spektrumu



Şekil 4.3. Pekmez toprağı ile kalsitin çakıştırılmalı XRD spektrumu

## 4.2. Ağır Ham Petrolün Karakterizasyonu

Batı Raman ağır ham petrolünün önemli bazı fiziko-kimyasal özellik değerleri Çizelge 4.2. halinde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.2. Batı Raman ağır ham petrol numunesinin özellikleri

Özellikler	Değerler
Su içeriği (% , kütlece)	3,0
°API gravitesi (15 °C)	12,2
Kükürt içeriği (% , kütlece)	4,650
Kinematik viskozite (40 °C, cSt veya mm <sup>2</sup> /s)	2544

Ham petrol numunesinin Çizelge 4.2'de verilen API gravite ve viskozite değerlerine baktığımızda hem boru hattı ile taşıma hem de doğrudan rafine edilmesi bakımından olumsuz özelliklere sahip olduğunu görmekteyiz. Dolayısıyla söz konusu

ham petrolün taşınması ve değerlendirilmesi noktasında bu istenmeyen özelliklerinin iyileştirilmesi son derece önem arz etmektedir.

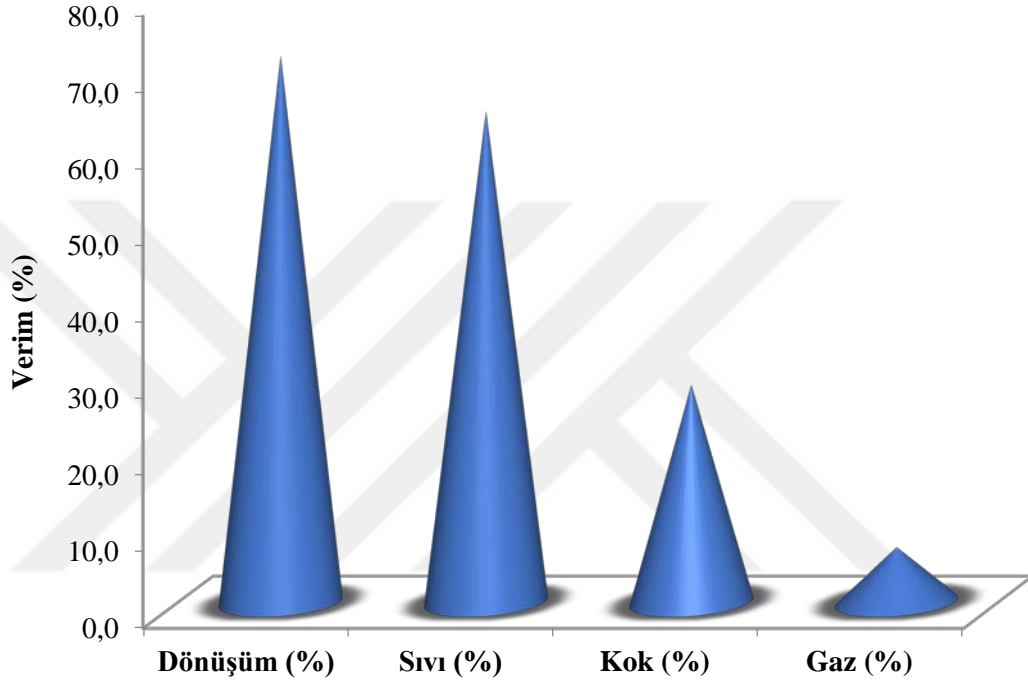
### 4.3. Ağır Ham Petrolün Ön İyileştirilmesi

Ağır ham petrol numunesi, kraking işlemine tabi tutulmadan önce katalizör gözeneklerinin tıkanması, ileri derece koklaşma, ek ısı direnç oluşumu vb. gibi istenmeyen durumların oluşmasını engellemek amacıyla ön iyileştirme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmaların neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ağır ham petrolün ön iyileştirme işleminden sonra elde edilen iyileştirilmiş ham petrolün kütlece verim değerleri

Ağır Ham Petrol (Batı Raman)		Ürün verimi (% , w/w)		
Deney No	Dönüşüm (%)	Sıvı (%)	Kok (%)	Gaz (%)
1	68,65	61,14	31,35	7,51
2	67,11	60,42	32,89	6,69
3	69,75	62,84	30,25	6,91
4	72,50	65,25	27,50	7,25
6	70,30	61,73	29,70	8,57
7	73,46	65,83	26,54	7,63
9	68,42	62,61	31,58	5,81
10	72,87	65,69	27,13	7,18
11	71,88	62,96	28,12	8,92
14	72,69	65,12	27,31	7,57
15	71,52	64,69	28,48	6,83
17	74,34	68,69	28,48	6,83
18	72,45	65,82	27,55	6,63
20	75,01	66,00	24,99	9,01
Toplam	1000,95	899,04	399,05	101,91
Ortalama	71,50	64,22	28,50	7,28
Standart Sapma	±2,3361	±2,6127	±2,1994	±0,9236

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi yapılan iyileştirme çalışmaları neticesinde ortalama olarak yaklaşık % 71,50 dönüşüm oranı yanında % 64,22 verimli destilat (sıvı) ve işlem sonunda balon içinde dipte kalan % 28,50 verimli parlak siyah renkli katı kalıntı (kok) ve ayrıca toplam kütle denkliğinden de % 7,28 verimli gaz ürün elde edilmiştir.



Şekil 4.4. İyileştirilmiş ham petrol numunesinin verim değerlerinin karşılaştırılması

#### 4.3.1. Ağır ve İyileştirilmiş Ham Petrol Numunelerinin Özellikleri

Ağır ham petrol (AHP) ve iyileştirilmiş ham petrol (İHP) numunelerinin önemli bazı özellikleri Çizelge 4.4'de görülmektedir.

Çizelge 4.4. Ağır ham petrol ve iyileştirilmiş ham petrol numunesinin özellikleri

Fiziksel Özellikler			
Numune Türü	Yoğunluk (15,6 °C)	°API gravitesi	Viskozite (40 °C)
AHP	0,9837 g/mL	12,2	2544 mm <sup>2</sup> /s
İHP	0,8656 g/mL	31,8	2,8654 mm <sup>2</sup> /s

Çizelge 4.4'de yer alan datalardan, iyileştirilmiş ham petrol numunesinin ağır ham petrol numunesine kıyasla daha düşük yoğunluklu ve viskoziteli olduğu görülmektedir. Ayrıca API gravite derecesi bakımından ise iyileştirilmiş ham petrol, bünyeden yüksek kaynama noktalı ağır bileşenlerin büyük oranda giderilmesi neticesinde daha yüksek gravite değerli olmuştur. Bu sonuçlar iyileştirme işleminin ağır ham petrolün yakıtsal ve akış rejimi bakımından önemli olan bazı özelliklerine pozitif yönde katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca iyileştirme işlemi neticesinde oluşan iyileştirilmiş ham petrolün (31,8°), API gravite değeri bakımından 30,7-36,5° gravite aralık değerli uluslararası kalitede hafif ham petrol (Yasin ve ark., 2013) sınıfında yer aldığı belirlenmiştir. Daha yüksek API graviteli ham petrolün distilasyonundan daha yüksek verimli hafif fraksiyonlar elde edilir. Diğer taraftan iyileştirilmiş ham petrolün kinematik viskozite yaklaşık değerinin (2,87 cSt, 40 °C), API gravite aralık değerli (22,30-42,54°) ham petroler için verilen 2,86 cSt ortalama kinematik viskozite değeri (Yasin ve ark., 2013) ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

#### **4.3.2. Ağır ve İyileştirilmiş Ham Petrolün Atmosferik Distilasyonu**

Distilasyon temel işlem süreci aracılığıyla petrol türevi bir karışım, kaynama noktası farkından yararlanılarak daha dar farklı kaynama noktası aralıklı birden fazla değerli fraksiyonlara başarılı bir şekilde ayrıştırılabilir. Ağır ham petrol (AHP) ve iyileştirilmiş ham petrol (İHP) numunelerinin atmosferik distilasyon işlemi, belirli kaynama noktası aralık değer özelliklerine göre petrol numunelerinin önemli fraksiyonel içerik dağılımlarının nicel olarak değerlendirilmesi amacıyla ASTM D 86 standart yöntemine göre gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de yer almaktadır. Ayrıca sıcaklığa karşı elde edilen destilat ürün hacim değerleri kıyaslamalı olarak Şekil 4.5. halinde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.5'de yer alan distilasyon verileri benzin (45-180 °C), kerosen (180-240 °C), dizel (240-320 °C) ve ağır kalıntı (bp>320 °C) ham petrol distilasyon fraksiyonları kaynama noktası aralık verilerine (Alsobaai, 2013) göre değerlendirildiğinde; ağır ham petrole göre iyileştirilmiş ham petrolün hafif ve orta distilat fraksiyonları bakımından daha zengin içerikli olduğu görülmüştür. Ayrıca, iyileştirilmiş ham petrolden elde edilen benzin distilat fraksiyon verim değeri (% 20), yaklaşık aynı API graviteli (31°) Yemen kökenli ham petrolün hacimsel olarak % 17,25 benzin distilat fraksiyon verim

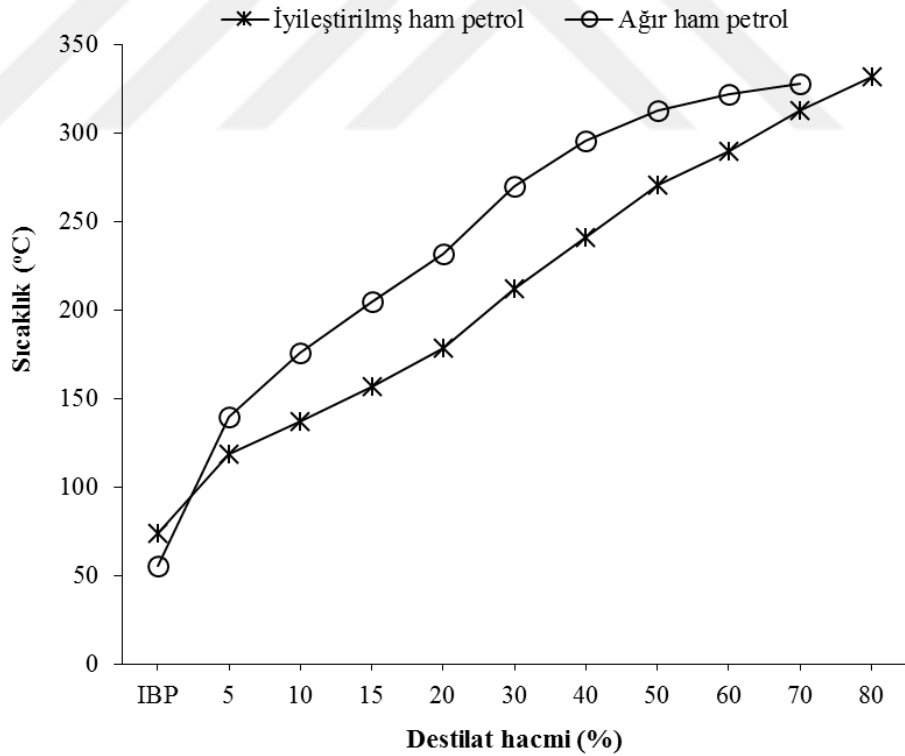
değerinden (Alsobaai, 2013) daha yüksek olmuştur. İyileştirilmiş ham petrolün distilasyon kalıntı verim değeri (%3,17), ağır ham petrolün kalıntı verim değerinden (% 22,32) çok düşük olarak gerçekleşmiştir. Bu durum; düşük reaktör yükleme kapasitesi, ısıl enerji kaybı ve düşük katalitik etkinlik gibi olumsuzlukların giderilmesi veya derecelerinin azaltılması noktasında büyük önem arz etmektedir.

Çizelge 4.5. Atmosferik distilasyon sonuçları

Atmosferik distilasyon (ASTM D 86)		
Destilat hacmi (% , mL)	İHP	AHP
	Sıcaklık (°C)	
IBP	74	56
5	119	140
10	137	176
15	157	205
20	179	232
30	212	270
40	241	296
50	271	313
60	290	322
70	313	328
80	332	
FBP	332	328
Destilat hacmi (% , mL)	67,57	76
Destilat kütlesi (g)	78,92	64,53
100 mL petrol kütlesi (g)	84,83	95,60
Sıcaklık (°C)	29	29
Kalıntı (2,8 mL) kütlesi (g)	2,69	
Kalıntı kütlesi (g)		21,34
Verim (% , kütlece)	93,03	67,50
Kalıntı (% , kütlece)	3,17	22,32
Kayıp (% . kütlece)	3,80	10,18

Diğer taraftan distilasyon işlemi neticesinde elde edilen aynı hacimsel miktardaki distilat ürün değerlerine, ağır ham petrole kıyasla iyileştirilmiş ham petrol numunesinde daha düşük kaynama noktası değerlerinde ulaşılmıştır. Ayrıca ağır ham petrolün distilasyon işlemi kütleli kayıp değeri, iyileştirilmiş ham petrolün kayıp değerinin yaklaşık olarak 2,68 katı büyüklüğünde olmuştur.

Distilasyon eğrisi; her bir hidrokarbon, distilasyon eğrisinin meyli ve belirli sıcaklıklarda ani nokta değişimleri üzerine kuvvetli etkiye sahip olduğu için yakıtın kalite bileşimi ve kimyasal karakteristikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bir yakıtın, hafif yada ağır olup olmadığı distilasyon test sonuçlarından anlaşılabilir (Ayanoglu ve Yumrutaş, 2016a). Distilat hacmine karşı distilasyon sıcaklık değerlerinin grafikleştirilmesiyle oluşan distilasyon eğrisi, yakıtın kimyasal grup içeriği ve ayrıca yanma ve motor performans durumlarının değerlendirilmesi hususunda oldukça aydınlatıcıdır (Ayanoglu ve Yumrutaş, 2016a ve 2016b).



Şekil 4.5. Atmosferik distilasyon sonucunda iyileştirilmiş ham petrol ve ağır ham petrolün sıcaklığa bağlı destilat hacim değerlerinin karşılaştırılması



Daha genel ifade etmek gerekirse distilasyon eğrisi, uçuculuğun belirlenmesinin yanı sıra ortalama kaynama noktası, moleküler kütle, bileşim ve daha diğer bir çok fiziksel özelliğin (buhar basıncı vb. gibi) tahmin edilmesinde kullanılan önemli bir göstergedir (Acaroğlu ve ark., 2010). Neticede, distilasyon eğrisine bakarak söz konusu materyalin yakıt olarak kullanılıp kullanılmayacağına karar verilebilir (Ayanoglu ve Yumrutaş, 2016a). İyileştirilmiş ham petrol ve ağır ham petrol için Şekil 4.5'de verilen distilasyon eğrilerini kıyasladığımızda, iyileştirilmiş ham petrolün ilk kaynama noktası hariç diğer bütün ilgili destilat değerleri için kaydedilen sıcaklık değerlerinin, ağır ham petrol için kaydedilen değerlerden daha düşük olduğunu görmekteyiz. Ayrıca distilasyon eğrisinin oluşum eğiliminin, literatürde kaydedilen çeşitli petrol türevi yakıtlar (dizel ve benzin gibi) için elde edilen distilasyon eğrilerine (Ayanoglu ve Yumrutaş, 2016a ve 2016b) büyük oranda benzer olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.4. İyileştirilmiş Ham Petrolün Krakingi

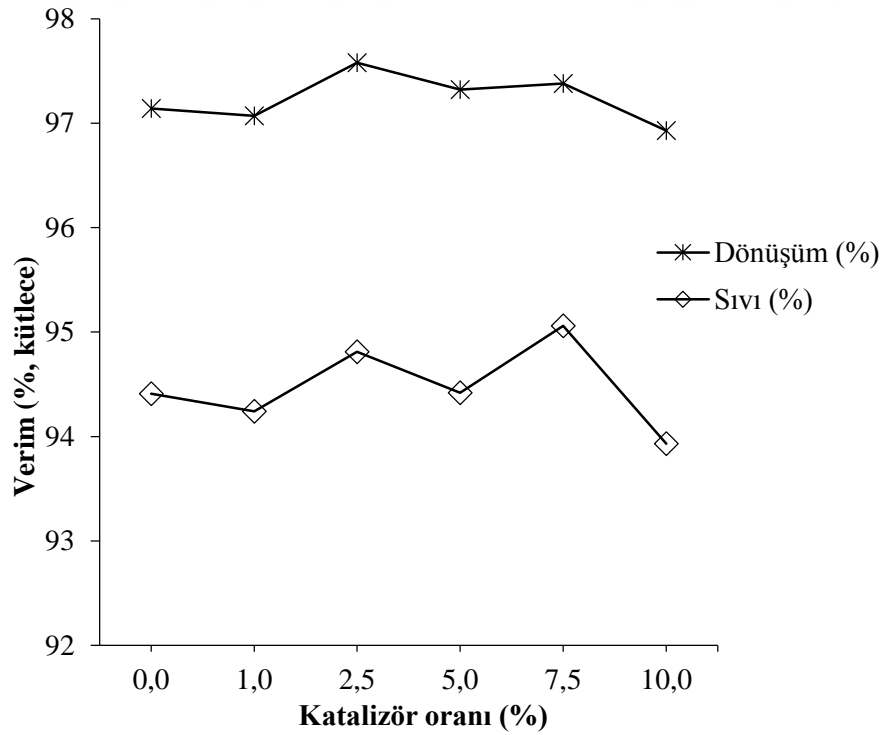
İyileştirilmiş ham petrol numunesi üzerinde hem statik hem de katalizör ortam şartlarında bir dizi kraking işlemi gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kraking ürünleri dağılımı üzerine etkisini incelemek amacıyla iyileştirilmiş ham petrol ile kütlece % 1-10 katalizör oran değeri şartlarında her bir nokta için üç tekrarlı olarak katalitik kraking deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'daki şekilde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.6. Kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece verim değerleri

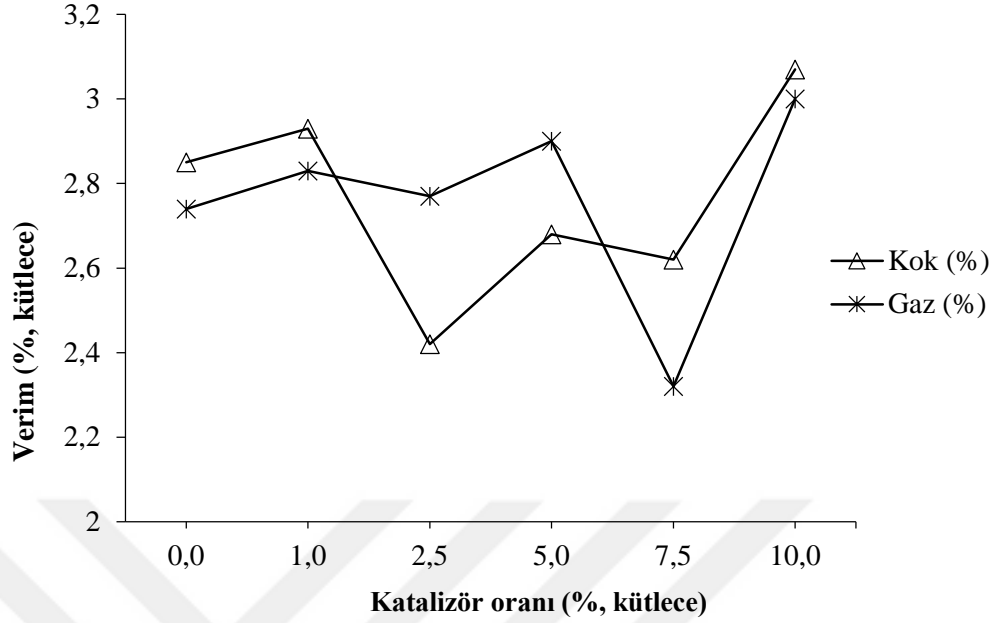
Katalizör : PTC		Verim (% , kütlece)		
Katalizör oranı (%, kütlece)	Dönüşüm (%)	Sıvı (%)	Kok (%)	Gaz (%)
0,0	97,14 ± 1,26	94,41 ± 1,33	2,85 ± 0,92	2,74 ± 1,26
1,0	97,07 ± 0,51	94,24 ± 0,48	2,93 ± 0,55	2,83 ± 0,63
2,5	97,58 ± 0,23	94,81 ± 0,26	2,42 ± 0,39	2,77 ± 0,23
5,0	97,32 ± 0,64	94,42 ± 0,64	2,68 ± 0,04	2,90 ± 0,64
7,5	97,38 ± 0,02	95,06 ± 0,23	2,62 ± 0,60	2,32 ± 0,41
10	96,93 ± 0,37	93,93 ± 0,56	3,07 ± 0,29	3,00 ± 0,36

Çizelge 4.6'deki veriler ile Şekil 4.6'da verilen grafik birlikte değerlendirildiğinde; katalitik kraking için hem maksimum dönüşüm değerinin hem de elde edilen maksimum toplam kraklanmış sıvı destilat (sıvı) değerinin % 2,5 katalizör kullanımı şartlarında gerçekleştiği görülmektedir. Neticede de, hem sıvı ürün hem de dönüşüm verim değerinde çok az da olsa bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Bu söz konusu artış miktarının, zengin kalsiyum oksit içerikli kalsine pekmez toprağının bazik özelliğinden, yüzey katalitik aktif merkezlerin varlığından ve yüzey alanın özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Reaksiyon ortamında CaO'nun ağır ve uzun zincirli alkanların daha hafif ve kısa zincirli alkanlara krakingini ve ayrıca polisiklik aromatik bileşiklerin dealkilasyonunu katalizlemesi neticesinde alkanların veriminde artışa yol açtığı (Tingyu ve ark., 2000; Tingyu ve Yang, 2001) bilinmektedir. Örneğin, kömürün % 12 CaO katkı oranı ve 550 °C sıcaklık şartlarında inert ısı parçalanmaya (piroliz) maruz bırakılması neticesinde, statik (kalsiyum oksitsiz) ve katalitik şartlar için sırasıyla kütlece % 4,07 ve % 5,17 tar verim değerleri (Tingyu ve ark., 2000) elde edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalar için optimal katalizör değerinin dönüşüm ve toplam kraklanmış sıvı destilat miktarları bakımından % 2,5 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece dönüşüm ve sıvı verim değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.7. Krating işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece kok ve gaz verim değerlerinin karşılaştırılması

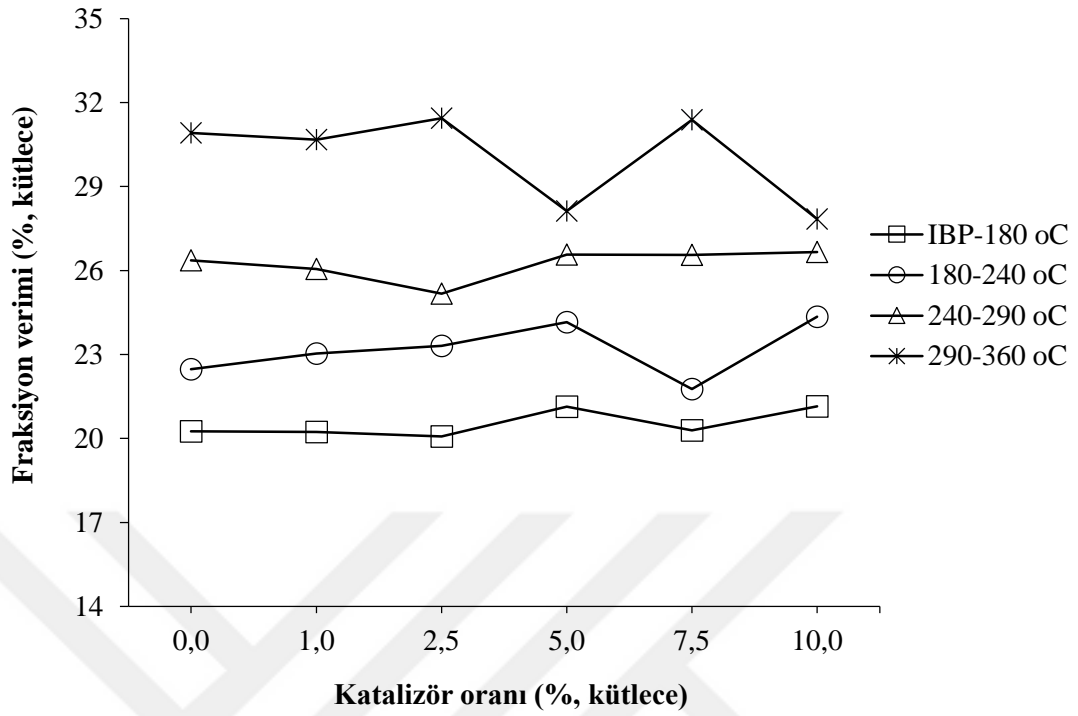
Şekil 4.7'deki grafik incelendiğinde ise optimal olarak belirlenen % 2,5 katalizör oran değerinden sonraki daha yüksek katalizör oranlarında genel olarak koklaşmanın ve gazlaşmanın derecesinin baskın olduğunun ve sonuç olarak da kok ve gaz ürün miktarının artmış olduğunu görmekteyiz. Sıvı ürün (tar) veriminde azalmaya neden olan bu durumun; birincil uçucuların ikincil reaksiyonlarının, hem iç hem de dış yüzeyde krating aktif merkezlere sahip kalsiyum oksit tarafından etkili bir biçimde katalizlenmesinden (Tingyu ve ark., 2000; Tingyu ve Yang, 2001) kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, literatürde ilgili çalışmalarda (Ayanoğlu ve Yumrutaş, 2016b; Tingyu ve ark., 2000); CaO'ın varlığı durumunda elde edilen gaz ürünün; statik şartlarda elde edilen gaz ürüne kıyasla C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> arası hidrokarbon gazlar, metan ve hidrojen bakımından daha zengin içerikli olduğunun rapor edilmiş olması da bu öngörüğü desteklemektedir. Diğer taraftan, Tingyu ve ark. (2000) tarafından kalsiyum oksit ortamında yüksek metan içeriğine birincil aromatik ürünlerdeki metil süstitüe grupların demetilasyonu ve yüksek hidrojen içeriğine ise krating aşamasında oluşan serbest hidrojen radikallerinin kombinasyonu (birleşmesi) neden olarak belirtilmektedir.

İyileştirilmiş ham petrol numunesi üzerinde statik kraking ve farklı katalizör oranlarında yapılan kraking çalışmalarından farklı kaynama noktası aralıklarındaki kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarına ilişkin verim değerleri (% kütlece) ve (% hacimce) olarak sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verildiği gibi elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Kraking işlemi neticesinde belirli sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon verim değerlerinin kütlece verim değerleri

Katalizör : PTC	Fraksiyon konsantrasyonu (% , kütlece)				
	Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
0,0		20,26 ± 1,13	22,47 ± 2,21	26,36 ± 3,62	30,91 ± 6,27
1,0		20,23 ± 0,73	23,04 ± 0,88	26,05 ± 1,06	30,68 ± 0,68
2,5		20,07 ± 0,35	23,31 ± 1,42	25,18 ± 1,55	31,44 ± 1,78
5,0		21,14 ± 1,19	24,16 ± 0,87	26,57 ± 5,31	28,13 ± 7,62
7,5		20,29 ± 0,99	21,77 ± 1,77	26,56 ± 5,22	31,38 ± 8,18
10		21,15 ± 0,96	24,35 ± 3,22	26,66 ± 7,08	27,84 ± 6,53

Şekil 4.8'de verilen grafik ile Çizelge 4.7'deki veriler birlikte değerlendirildiğinde statik şartlar için kütlece % 20,26 olan nafta fraksiyonu verim değerinin, % 1-10 katalizör oran değer şartlarında % 2,5 için % 20,07 ve diğer oran değerleri için ise % 20,23-21,15 arasında gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. İkinci fraksiyon gaz yağı katalitik verim değerlerinde statik şartlara göre (% 22,47) katalizör oran değeri artışıyla genel olarak bir artış olduğunu söyleyebiliriz. Üçüncü fraksiyon olarak distilat yada hafif dizel fraksiyon için % 26,36 olan statik verim değerinin; % 2,5 katalizör oran değerine kadar azaldığını fakat daha sonraki katalizör oran değerleri ise genel olarak arttığı görülmektedir. Daha ağır ve son fraksiyon statik verim değerinin (% 30,91); optimal katalizör oran değerinde (% 2,5) maksimum olduğu (% 31,44) ve daha sonraki katalizör oran değerlerinde ise genel olarak azaldığı görülmektedir. Netice olarak, statik ilgili fraksiyon verim değerleri ile optimal katalizör oran değeri % 2,5 pekmez toprağı kullanım şartlarındaki verim değerleri birbiriyle kıyaslandığında, katalitik şartlarda daha düşük verim değerli nafta ve distilat fraksiyonu elde edilirken daha yüksek verimli değerli gaz yağı ve gaz oil distilat fraksiyonları elde edilmiştir.



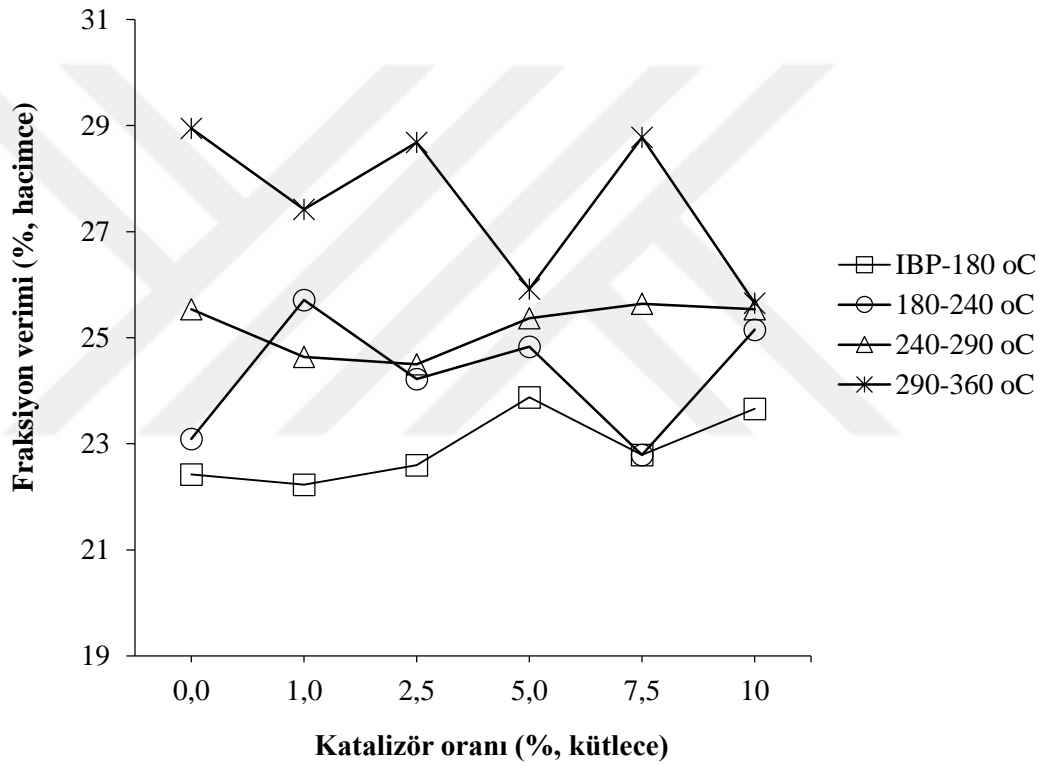
Şekil 4.8. Fraksiyon konsantrasyonlarının kütlece verim değerlerinin katalizör oranı ile karşılaştırılması

Çizelge 4.8. K cracking işlemi neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin belirli sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon verim değerlerinin hacimce değerleri

Katalizör oranı (% , kütlece)	Fraksiyon konsantrasyonu (% , hacimce)			
	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
0,0	22,42	23,09	25,54	28,95
1,0	22,23	25,71	24,64	27,42
2,5	22,60	24,22	24,50	28,68
5,0	23,88	24,83	25,37	25,92
7,5	22,79	22,79	25,64	28,78
10	23,66	25,15	25,54	25,65

Hacimsel bazda % verim değerlerinin kullanılmasıyla oluşturulan Çizelge 4.8 de verilen değerler ile Şekil 4.9'da verilen grafik incelendiğinde; statik şartlardaki % 22,42

nafta verim değerinin genel olarak katalizör oran değeriyle artmasıyla arttığını ve maksimum verime (% 23,88) % 5 katalizör oranında ulaşıldığını görmekteyiz. İkinci fraksiyonun statik verim değerine göre genel olarak katalitik şartlarda elde edilen verim değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Üçüncü fraksiyona ilişkin statik verim değeri (% 25,54); % 7,5 katalizör oran değerine kadar azalmış ve % 7,5 katalizör oran şartlarında bir miktar tekrar artarak % 25,64 seviyesine ulaşmıştır. İlk üç fraksiyona göre ağır fraksiyon olan dördüncü fraksiyon gaz oil statik verim değeri (% 28,95), katalitik şartlarda daha düşük olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.9. Fraksiyon konsantrasyonlarının hacimce verim değerlerinin katalizör oranı ile karşılaştırılması

Hacimsel bazda ilgili fraksiyonlara ilişkin statik verim değerleri ile optimal katalizör verim değerlerini birbiriyle kıyaslandığımızda, katalitik şartlarda daha yüksek verimde hafif fraksiyonlar (nafta ve gaz yağı) ve daha düşük verimli ağır fraksiyonların (distilat ve gaz oil) elde edildiği görülmüştür. Literatürde yer alan 13,8 API graviteli ham petrolün termal ve dispers katalitik ortam şartlarında kraling çalışmasında; katalitik şartlarda katalizör oranı arttıkça daha yüksek benzin içerikli sıvı ürün (IBP-

200°C) elde edildiği rapor edilmiştir (Hart ve ark., 2015). Bu katalitik şartlarda yüksek kaynama noktası aralıklı fraksiyonların veriminde görülen düşüşün ve ayrıca düşük kaynama noktası aralıklı fraksiyonların verimindeki artışın; katalitik şartlarda daha uzun zincirli ve yüksek kaynama noktalı hidrokarbon bileşiklerin, daha kısa zincirli ve düşük kaynama noktalı hidrokarbon bileşiklerine dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

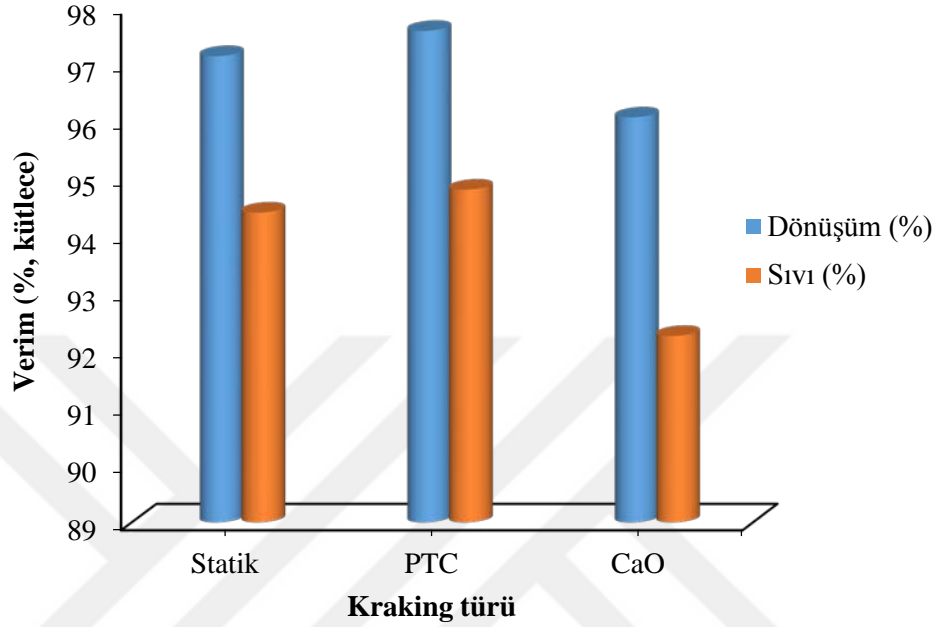
Pekmez toprağının zengin kalsit içerikli olması (Özdemir ve ark., 2004) ve ayrıca literatürde kömür (Tingyu ve ark., 2000) ve atık lastik (Ayanoglu ve Yumrutaş, 2016a) gibi değişik karbon içerikli materyallerden CaO eşliğinde katalitik ısıl parçalama yöntemiyle elde edilen sıvı ürünün, kalite ve yakıtsal açıdan önemli çeşitli fizikokimyasal özellikler bakımından statik şartlarda elde edilen sıvı ürüne göre daha üstün olduğu görülmüştür. Bu nedenle ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla CaO ortamında optimal şartlarda katalitik kraking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin kütlece verim değerleri Çizelge 4.9 şeklinde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.9. Termal kraking ve katalitik kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kütlece verim değerleri

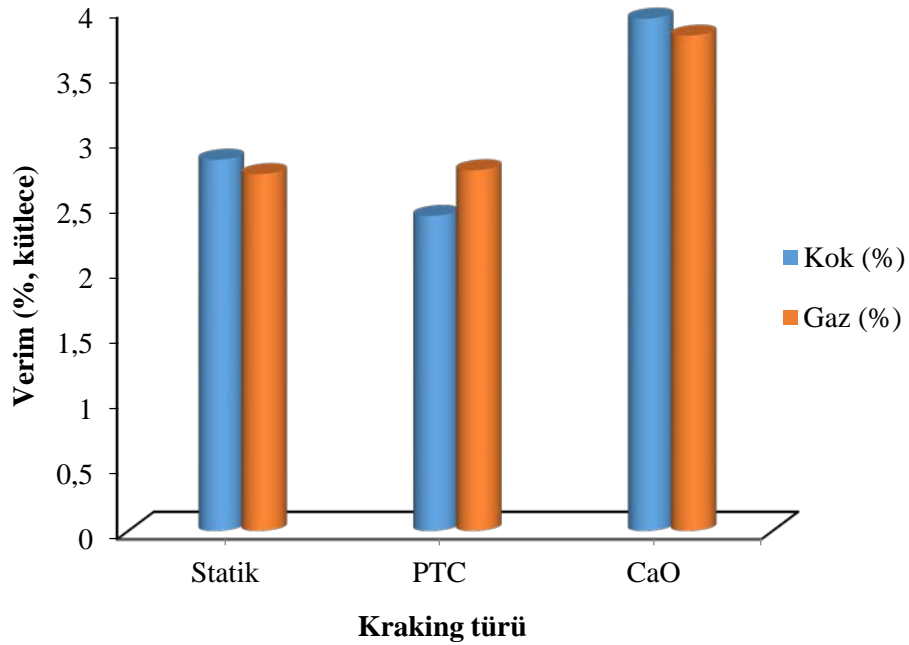
Katalizör : PTC ve CaO		Verim (% , kütlece)		
Katalizör oranı (% , kütlece)	Dönüşüm (%)	Sıvı (%)	Kok (%)	Gaz (%)
Statik	97,14 ±1,26	94,41 ±1,33	2,85 ±0,92	2,74 ± 1,26
PTC	97,58 ± 0,23	94,81 ± 0,26	2,42 ± 0,39	2,77 ± 0,23
CaO	96,07 ± 0,75	92,27 ± 0,84	3,93 ± 0,57	3,80 ± 0,28

Çizelge 4.9'da yer alan verilere ve Şekil 4.10 ve 11'de verilen grafiklere baktığımızda statik şartlarda % 97,14 olan dönüşüm verim değerinin, pekmez toprağı şartlarında arttığı fakat CaO şartlarında ise; katalizörün ikincil reaksiyonlar üzerindeki muhtemel katalitik etkisi (yüksek verimli gaz ve kok oluşumu) nedeniyle azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan statik şartlarda % 94,41 olan sıvı ürün veriminin, pekmez toprağı şartlarında arttığı ve kalsiyum oksit katalizör kullanımı şartlarında ise azaldığı görülmüştür. Pekmez toprağı kullanımı şartlarında sıvı ürün veriminde görülen artışın; toprağın yapısındaki diğer katalitik etki yapıcı özellikli çeşitli metal oksit bileşenlerin (SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi) varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, CaO şartlarında sıvı ürün veriminin statik şartlara göre düşük olmasına neden olarak;

kalsiyum oksidin, düşük sıvı ürün verimi ve yüksek gaz ürün verimi ile sonuçlanan birincil ürünlerin ikincil reaksiyonlarını katalizlemesi (Tingyu ve ark., 2000; ) gösterilebilir.



Şekil 4.10. Kraking türüne göre kütlece dönüşüm ve sıvı veriminin karşılaştırılması



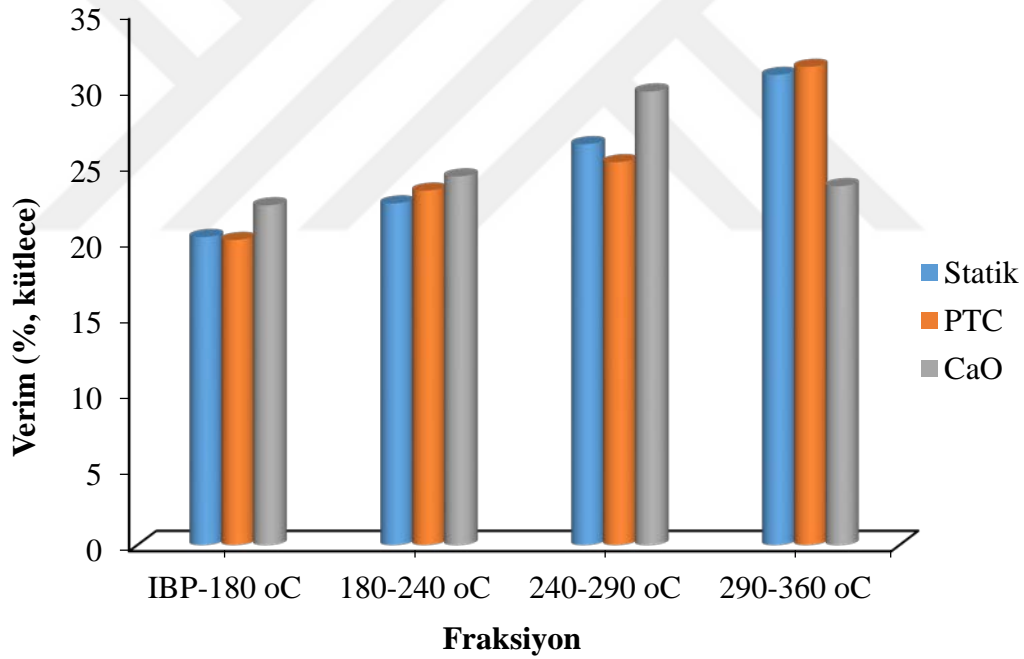
Şekil 4.11. Kraking türüne göre kütlece kok ve gaz veriminin karşılaştırılması



Statik kraking ve optimal oranda farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen kraking çalışmalarında farklı kaynama noktası aralıklarındaki kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarına ilişkin veriler Çizelge 4.10'da verildiği gibi elde edilmiştir.

Çizelge 4.10. Katalitik kraking işlemi neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin belirli sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon veriminin kütlece değerleri

Katalizör : PTC ve CaO		Fraksiyon konsantrasyonu (% , kütlece)			
Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C	
Statik	20,26 ± 1,13	22,47 ± 2,2	26,36 ± 3,62	30,91± 6,27	
PTC	20,07 ± 0,35	23,31± 1,42	25,18 ± 1,54	31,44 ±1,78	
CaO	22,34 ± 0,82	24,24 ±1,69	29,82 ±2,85	30,91 ±4,64	



Şekil 4.12. Kraking işlemli fraksiyonların kütlece verimleri

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.12'ye baktığımızda statik kraking için kütlece % 20,26 olan nafta verim değeri sırasıyla PTC için % 20,07 ve CaO için ise % 22,34 olarak gerçekleşmiştir. Diğer taraftan her iki katalizör için gaz yağı verim değeri, statik verim değerinden daha yüksek olmuş ve en yüksek kerosen verim değeri (% 24,24) CaO şartlarında elde edilmiştir. Bir diğer yakıtsal açıdan önemli olan distilat veya hafif dizel

fraksiyon verim değeri PTC için statik verime kıyasla düşük olarak gerçekleşirken CaO için yüksek (% 29,82) olmuştur. Daha viskoz ve yoğun olan gaz oil fraksiyon verim değerinin (% 30,91), CaO ve statik şartlar için aynı olduğu ve PTC için yüksek (% 31,44) olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Statik kriting ve optimal katalizör oranda katalizörler kullanılarak yapılan kriting çalışmalarında farklı kaynama noktası aralıklarındaki kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarına ait hacimce verim değerleri Çizelge 4.11'de, bu değerlere ilişkin grafik ise Şekil 4.13'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.11. Katalitik kriting işlemi neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin farklı sıcaklık aralıklarındaki sıvı ürün fraksiyon veriminin hacimce değerleri

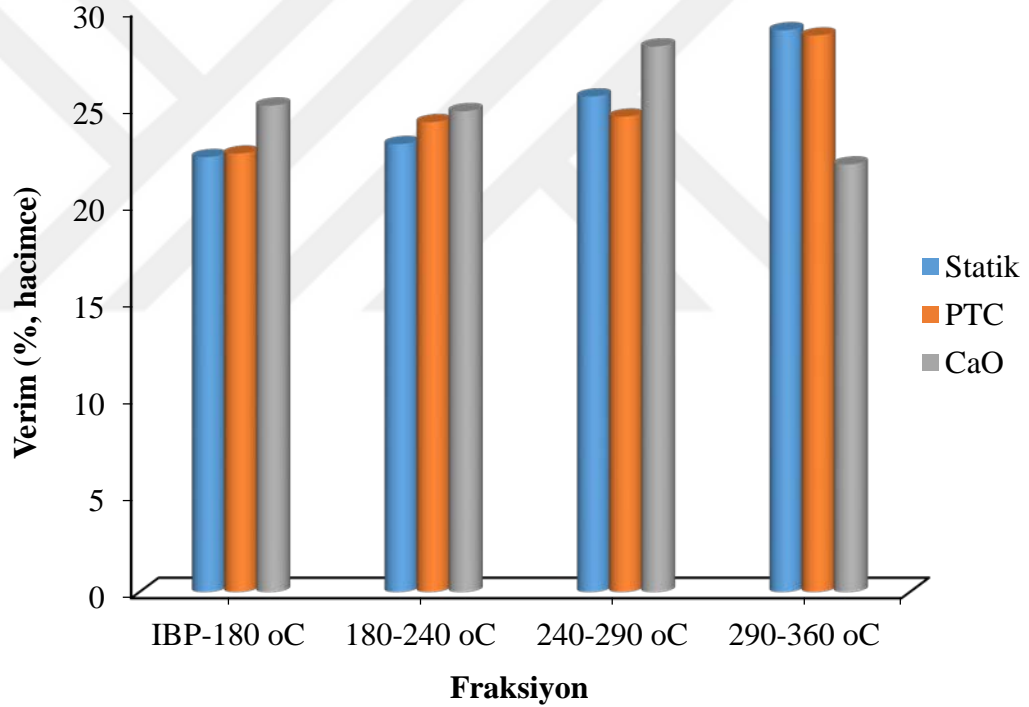
Katalizör : PTC ve CaO	Fraksiyon konsantrasyonu (% , hacimce)				
	Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
Statik		22,42	23,09	25,54	28,95
PTC		22,60	24,22	24,50	28,68
CaO		25,07	24,78	28,11	22,04

Hacimsel bazda verilen veriler (Çizelge 4.11) ve ilgili grafik (Şekil 4.13) birlikte değerlendirildiğinde, statik şartlarda nafta (% 22,42) ve gaz yağı (% 23,09) verim değerlerinde hem PTC ve CaO şartlarında artış meydana gelirken, son fraksiyon gaz oilin değerlerinde ise azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, PTC şartlarında statik şartlara göre hafif fraksiyonlar (nafta ve gaz yağı) bakımından daha yüksek verimli sıvı ürün elde edilebilirliğinin mümkün olabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, PTC şartlarında daha düşük verimli ağır fraksiyon (distilat ve gaz oil) oluşumunun, yapıdaki daha uzun zincirli yüksek kaynama noktalı hidrokarbonların katalizörün katalitik kriting etkisiyle daha kısa zincirli ve düşük kaynama noktalı hidrokarbonlara dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde 31,8 API ve 0,8665 spesifik gravite değerli ham petrol için aynı kaynama aralıklı fraksiyonlara ilişkin olarak kütlece % 13,22 nafta, % 8,88 gazyağı (kerosin), % 5,33 distilat ve % 8,05 gaz-oil (Yorulmaz, 1983) ve yine bir başka çalışmada yaklaşık 31 API ve 0,8708 spesifik graviteli ham petrol için benzin (% 13,66), kerosen (% 9,7) ve dizel (% 22,88) fraksiyon verimlerinden (Alsobaai, 2013)

daha yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen kerosen kütlece verim değerlerinin (% 25,18-29,82); ham petrol-1 (% 13,08), ham petrol-2 (% 12,76), Azeri hafif (% 10,57), Arabistan orta (% 10,35) ve daha bir çok kaliteli ham petrol için verilen kerosen verim değerlerinden (Stratiev ve ark., 2015) daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu bölümde elde edilen sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde, PTC kullanımı ile elde edilen sıvı ürünün, veriminde çok az miktarda artış olmasına rağmen yakıtsal açıdan daha değerli olan hafif fraksiyonlar bakımından zengin içerikli olduğunu görmekteyiz. Bu durum; PTC kullanımının sıvı ürünün veriminden ziyade kalitesi üzerinde daha baskın etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.13. Farklı katalitik kraking işlemleriyle elde edilen fraksiyonların hacimsel verimleri

Optimal PTC kullanımı şartlarında elde edilen sıvı ürün ve fraksiyonlarının yakıtsal açıdan önemli olan bazı fizikokimyasal özelliklerinin (yoğunluk, parlama noktası, spesifik gravite, API, kinematik viskozite vb. gibi) yanı sıra ayrıca hidrokarbon içerik tür dağılımlarının belirlenmesi, söz konusu sıvı ürün ve fraksiyonların kalitesinin değerlendirilmesi noktasında büyük önem arz etmektedir.

## 4.5. Sıvı Ürün ve Fraksiyonlarının Karakterizasyonu

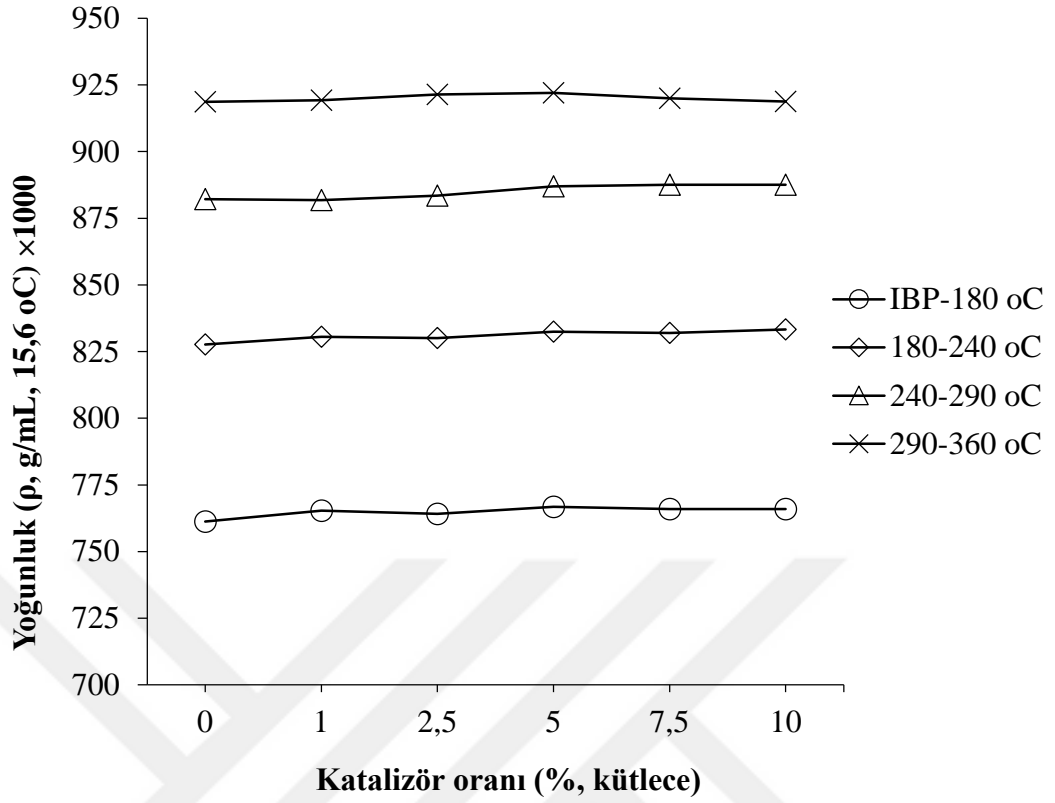
### 4.5.1. Yoğunluk

Farklı katalizör oranlarında yapılan kraking çalışmalarında farklı kaynama noktası aralıklarındaki kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarının yoğunluk değerleri Çizelge 4.12'de görülmektedir.

Çizelge 4.12. Katalitik kraking sonucunda elde edilen fraksiyonların yoğunluk değerleri

Katalizör : PTC	Fraksiyon yoğunluğu ( $\rho$ , g/mL ve 15,6 °C)×1000				
	Katalizör oranı (%, kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
0		761,30	827,70	882,20	918,60
1		765,40	830,50	881,80	919,30
2,5		764,20	830,00	883,50	921,40
5		766,80	832,40	887,00	922,00
7,5		766,00	832,00	887,50	920,00
10		766,00	833,30	887,50	918,80

Çizelge 4.12'de verilen verilere baktığımızda 15,6 °C (60 °F) sıcaklıkta gerçekleştirilen işlem neticesinde nafta fraksiyonunun yaklaşık olarak yoğunluk değeri 0,761-0,767 g/mL arasında değiştiği, gaz yağı fraksiyonunun yoğunluk değerinin yaklaşık olarak 0,828-0,833 g/mL arasında, distilat (hafif dizel) fraksiyon yoğunluğunun yaklaşık olarak 0,882-0,888 g/mL arasında ve gaz oil yoğunluk değerinin yaklaşık değer aralığının 0,919-0,922 g/mL arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca çizelgede verilen değerler ve Şekil 4.14'de verilen grafik değerlendirildiğinde katalizör oranı arttıkça elde edilen fraksiyonların yoğunluk değerlerinde genel olarak çok azda olsa artış olarak bir değişimin olduğu gözlemlenmiştir. Benzer durum, atık motor yağının CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve zeolit ile pirolitik distilasyon yöntemiyle dizel benzeri sıvı yakıtlara dönüşümü çalışmasında gözlemlendiği ve ayrıca aynı katkı oranı için en düşük yoğunluk değerinin CaO şartlarında elde edildiği rapor edilmiştir (Arpa ve ark., 2010).



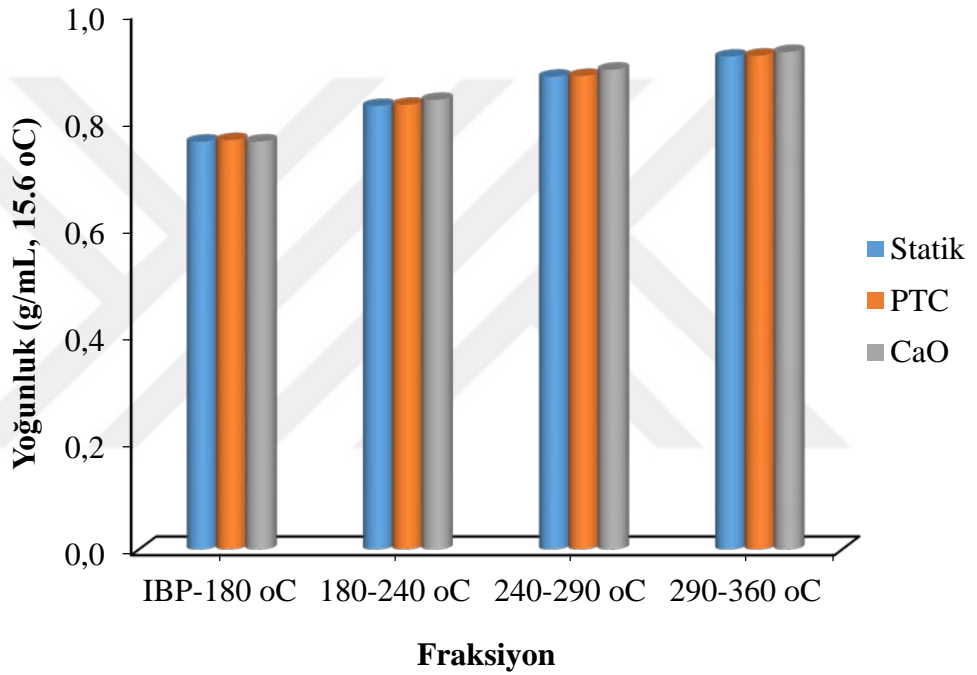
Şekil 4.14. Fraksiyonların yoğunluk değerlerinin kıyaslanması

Hem statik hem de katalitik şartlarda elde edilen nafta fraksiyonu;  $680-760 \text{ kg/m}^3$  arası yoğunluklu benzin (Acaroğlu ve ark., 2010) ile yoğunluk bakımından uyum içinde olmuştur. Diğer taraftan, kerosen fraksiyonun yoğunluk değerlerinin  $820-845 \text{ kg/m}^3$  dizel yakıtı yoğunluk değer (Arpa ve ark., 2010) aralığında yer aldığı ve son iki fraksiyonun ise dizele göre biraz daha yüksek yoğunluk değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. İlgili çizelge ve grafik genel olarak değerlendirildiğinde ise hafif fraksiyonlar için katalitik şartlarda en düşük yoğunluk değerlerinin % 2,5 katkı oran değeri şartlarında elde edildiği görülmüştür.

Ayrıca kıyaslamak yapmak amacıyla hem statik hem de % 2,5 optimal katalizör (PTC ve CaO) şartlarında kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarının belirlenen yoğunluk değerleri Çizelge 4.13 ve Şekil 4.15 halinde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.13. Kıyaslamalı olarak yoğunluk değerleri

Katalizör : PTC ve CaO	Fraksiyon yoğunluğu ( $\rho$ , g/mL, 15.6 °C)				
	Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
Statik		0,7613	0,8277	0,8822	0,9196
PTC		0,7642	0,8300	0,8835	0,9214
CaO		0,7614	0,8390	0,8953	0,9282



Şekil 4.15. Farklı katalizör kullanım şartları için yoğunluk kıyaslanması

Çizelgede 4.13'de verilen veriler ile Şekil 4.15'deki grafik değerlendirildiğinde, bütün fraksiyonların katalitik şartlardaki yoğunluk değerlerinin, statik şartlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca her iki katalizör açısından ilgili fraksiyonların yoğunluk değerlerini birbiriyle kıyasladığımızda, PTC için nafta fraksiyonu yoğunluk değerinin diğerine göre yüksek fakat diğer fraksiyonların yoğunluk değerlerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, PTC'nin ve CaO'in farklı mineralojik yapıya ve yüzey özelliklerine sahip olmasından kaynaklı olabilir. Çünkü farklı özellikli katkı maddeleri (CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve zeolit) ile aynı katkı oran değerlerinde yapılan çalışmada

(Arpa ve ark., 2010), elde edilen sıvı ürünlerin yoğunluk değerlerinin farklı büyüklükte olduğu ve ayrıca CaO kullanımı şartlarında 818 kg/m<sup>3</sup> yoğunluklu dizel benzeri sıvı yakıt elde edildiği belirtilmiştir.

#### 4.5.2. Spesifik ve API gravite

Yakıtsal özellikler arasında yer alan bir diğer önemli parametre, yakıtın spesifik gravite (bağıl yoğunluk) değerine bağlı olarak hesaplanan API gravite derecesidir. Yakıtların spesifik gravitesi 0,8-1,0 arasında değişmektedir (Acaroğlu ve ark., 2010). Petrol ve türevi bir ürüne ilişkin spesifik gravite değeri, o ürünün kalitesi ve bir çok fizikokimyasal özelliği hakkında değerlendirme yapma açısından oldukça önemlidir.

Statik ve kraking fraksiyon ürünlerine ilişkin olarak hesaplanan spesifik gravite (veya bağıl yoğunluk) değerleri Çizelge 4.14 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 4.14. Fraksiyonların spesifik gravite değerleri

Katalizör : PTC		SG (15.6°C/15,6 °C) ×1000			
Katalizör oranı (%, kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C	
0	762,06	828,52	883,08	919,51	
1	766,16	831,33	882,68	920,21	
2,5	764,96	830,83	884,38	922,32	
5	767,56	833,23	887,88	922,92	
7,5	766,76	832,83	888,38	920,91	
10	766,76	834,13	888,38	919,71	

Çizelge 4.14'deki veriler değerlendirildiğinde 15,6 °C sıcaklığında nafta fraksiyonunun spesifik gravite değeri yaklaşık olarak 0,762-0,768 arasında, gaz yağı fraksiyonunun spesifik gravite değerinin yaklaşık olarak 0,829-0,834 arasında, distilat (hafif dizel) fraksiyon spesifik gravitesinin yaklaşık olarak 0,883-0,888 arasında ve gaz oil spesifik gravite değerinin yaklaşık değer aralığının 0,920-0,923 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca genel olarak da katalizör oranı arttıkça elde edilen fraksiyon ürünlerin spesifik gravite değerlerinde çok az da olsa bir artışın gerçekleşmiş olduğu gözlemlenmiştir. Bütün fraksiyon ürünlerin, yakıtlar için verilen spesifik gravite değer

(0,8-1,0) aralığında gravite değerine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca, ilk iki fraksiyonun bütün spesifik gravite değerlerinin, dizel benzeri yakıtlar için standart değer olan 0,85 (Khan ve ark., 2016) değerinden düşük olduğu fakat son iki fraksiyon değerlerinin ise yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, ağır nafta fraksiyonunun spesifik gravite değerlerinin, benzinin standart spesifik gravite değerinden (0,735) (Beşergil, 2007) biraz yüksek olmuştur. Diğer taraftan, bu çalışmada bütün katalitik şartlar için hafif dizel yada distilat olarak adlandırılan fraksiyonun; atık motor yağından % 3 doğal magnetit (Khan ve ark., 2016), % 5 baryum-stronsiyum ferrit (Ahmad ve ark., 2016b) ve kömür külü eşliğinde katalitik piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen 0,89 (Khan ve ark., 2016; Ahmad ve ark., 2016b) ve 0,84 (Ahmad ve ark., 2016a) spesifik graviteli dizel benzeri sıvı ürünler ile spesifik gravite değeri bakımından büyük oranda eşdeğer olduğu görülmüştür. Fakat, ham petrolün distilasyon ürünleri kerosen ve dizel fraksiyonları için sırasıyla 0,7902 ve 0,8360 (Shakirullah ve ark., 2012) olarak rapor edilmiş değerlerden yüksek olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan spesifik gravite değerlerinin ilgili eşitlikte kullanılmasıyla yine her bir ürün fraksiyon için elde edilen API gravite derecesi değerleri Çizelge 4.15'de ve ilgili grafik ise Şekil 4.16'da görüldüğü gibi elde edilmiştir.

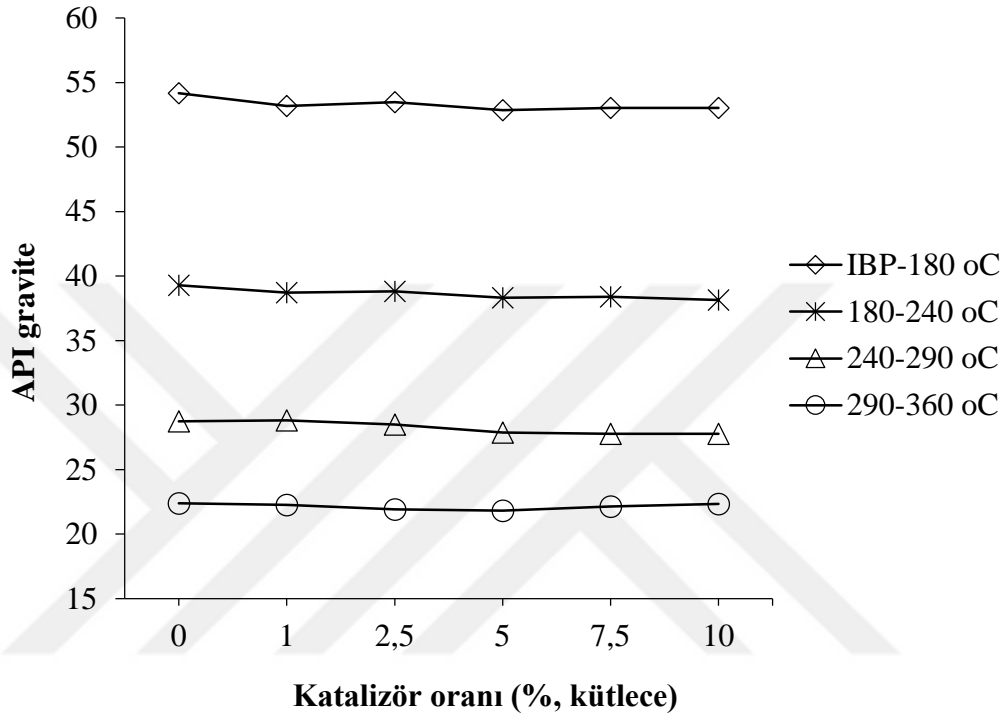
Çizelge 4.15. Fraksiyonların API gravite değerleri

Katalizör : PTC	API gravite derecesi			
	Katalizör oranı (%, kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C
0	54,18	39,29	28,74	22,39
1	53,19	38,71	28,81	22,27
2,5	53,48	38,81	28,50	21,92
5	52,85	38,32	27,87	21,82
7,5	53,04	38,40	27,78	22,15
10	53,04	38,14	27,78	22,35

Çizelge 4.15'deki veriler değerlendirildiğinde nafta fraksiyonunun yaklaşık olarak API gravite değeri 53-54° arasında, gaz yağı fraksiyonunun API gravite değerinin yaklaşık olarak 38-39° arasında, distilat (hafif dizel) fraksiyon API gravitesinin yaklaşık olarak 28-29° arasında değiştiği ve gaz oil API gravite değerinin yaklaşık olarak 22°'ye



yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.16'de verilen grafiğe baktığımızda, genel olarak bütün katalitik fraksiyonların API gravite değerlerinin, statik şartlardaki değerlere göre çok azda olsa düşük olarak gerçekleştiği görülmüştür. Daha büyük spesifik gravite değeri daha küçük API gravite değerinin oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 4.16. Fraksiyonların API gravite değerlerinin kıyaslanması

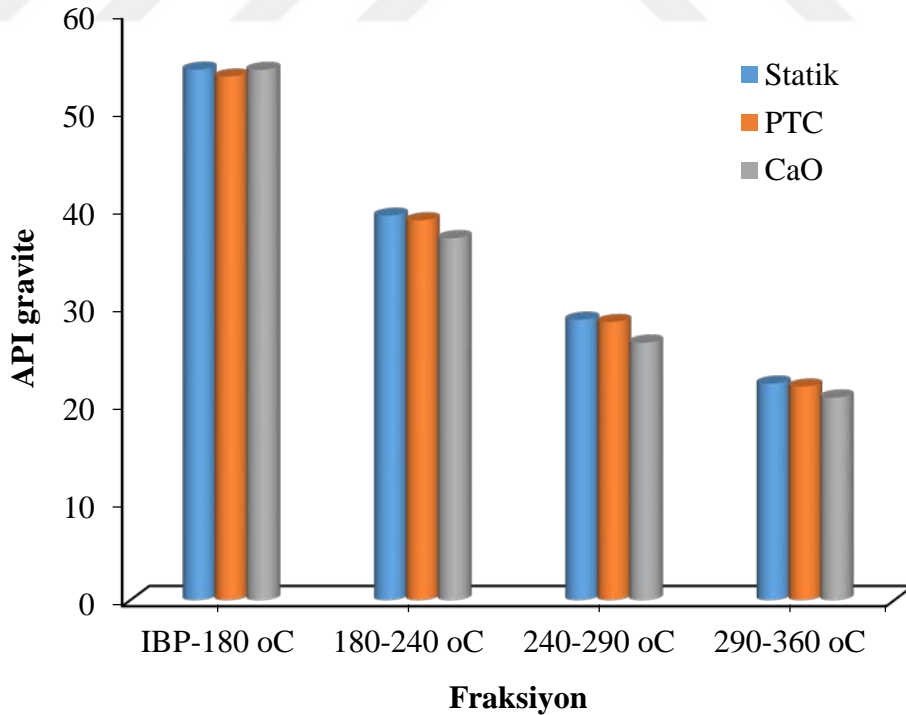
Artan katalizör oranı ile daha düşük API gravite derecesinin oluşumuna; kriting işlemi süresince karıştırma işlemi olmadığı için reaksiyon ortamında zayıf yada yetersiz katı-sıvı teması ve ayrıca katalizör oranının artmasıyla da muhtemel tanecik topaklanması (ağlomesasyon) nedeniyle oluşan kötü dispersiyon durumu neticesinde katı, sıvı ve gaz fazları arasında daha şiddetli kütle sınırlamasının meydana gelmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Çünkü, karıştırma şiddetindeki artış, iyi derecede dispersiyon ve katı-sıvı temasının oluşumuna (Jafari ve ark., 2012) neticede de fazlar arasındaki kütle transfer sınırlamalarının azalmasına ve iyileştirme işleminin derecesinin artmasına yol açmaktadır (Angeles ve ark., 2014). Ayrıca, literatürde söz konusu olumsuz şartlar ile yeteri derecede uzun alıkonma zamanı şartlarına sahip olan kriting ara ürünlerin ikincil kritinge maruz kalması ve oluşan serbest radikaller arasında daha büyük moleküler

ağırlıklı ürünlerin oluşumu (Düşük API graviteli ve biraz yüksek viskoziteli ürün oluşumu) ile sonuçlanan kondensasyon ve polimerleşme gibi ikincil reaksiyonların daha baskın olarak meydana geldiği (Al-Marshed ve ark., 2015) belirtilmektedir.

Statik kraking ve katalitik kraking (optimal katalizör oranında farklı katalizör kullanılarak) işlemi sonucunda farklı kaynama noktası aralıklarındaki kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarına ait API gravite değerleri Çizelge 4.16'da, bu değerlere ilişkin grafik ise Şekil 4.17'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.16. Farklı katalizör kullanımı şartlarındaki ürünlerin API gravite değerleri

Katalizör : PTC ve CaO	API gravite				
	Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
Statik		54,18	39,29	28,74	22,22
PTC		53,48	38,81	28,50	21,92
CaO		54,16	36,99	26,39	20,79



Şekil 4.17. Termal ve katalitik kraking fraksiyonlarının API graviteleri

Çizelge 4.16 ve Şekil 4.17'ye göre; her iki katalitik şartlarda elde edilen fraksiyonların API gravite dereceleri, statik şartlara göre daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Diğer taraftan katalitik şartlardaki ilgili fraksiyonları API değerleri bakımından birbiriyle kıyaslandığında, PTC için ağır nafta fraksiyonunun API değerinin (53,48°), CaO şartlı naftaninkinden (54,16°) biraz düşük olduğu ancak diğer fraksiyonların API değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Petrol ve petrol türevi akışkanların API gravite ve viskozite değerleri; reçineler ve asfaltlar gibi makromoleküler ağırlıklı bileşenlerin yanı sıra aynı zamanda akışkanın kimyasal bileşiminden de önemli derecede etkilenirler (Al-Marshed ve ark., 2015). Diğer yandan katalitik kriting süreçlerinde elde edilen ürünlerin hem kalitesi hem de kimyasal bileşimi, kullanılan katalizörün türüne bağlı olarak farklılaşmaktadır. Ağır nafta fraksiyonlarının API gravite derecesi değerleri, benzin için yaklaşık 61° değerinden düşük olarak gerçekleşmiştir. Ancak, PTC için kerosen fraksiyonunun yaklaşık 39° API değerinin, dizel benzeri yakıtlar için standart değer (39-44°) aralığında ve tipiksel olarak da 40° olduğu (Ahmad ve ark., 2016a ve 2016b; Khan ve ark., 2016) ancak distilat fraksiyonu API değerinin dizel standart API değerinden oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Fakat yine de distilat (hafif dizel) fraksiyonunun yaklaşık 29° olan API gravite değerinin, literatürde atık motor yağının farklı katalizörle katalitik pirolizinden elde edilmiş dizel benzeri sıvı yakıtlar için rapor edilmiş API gravite değerlerinden (Khan ve ark., 2016; Ahmad ve ark., 2016b) yüksek olduğu görülmektedir.

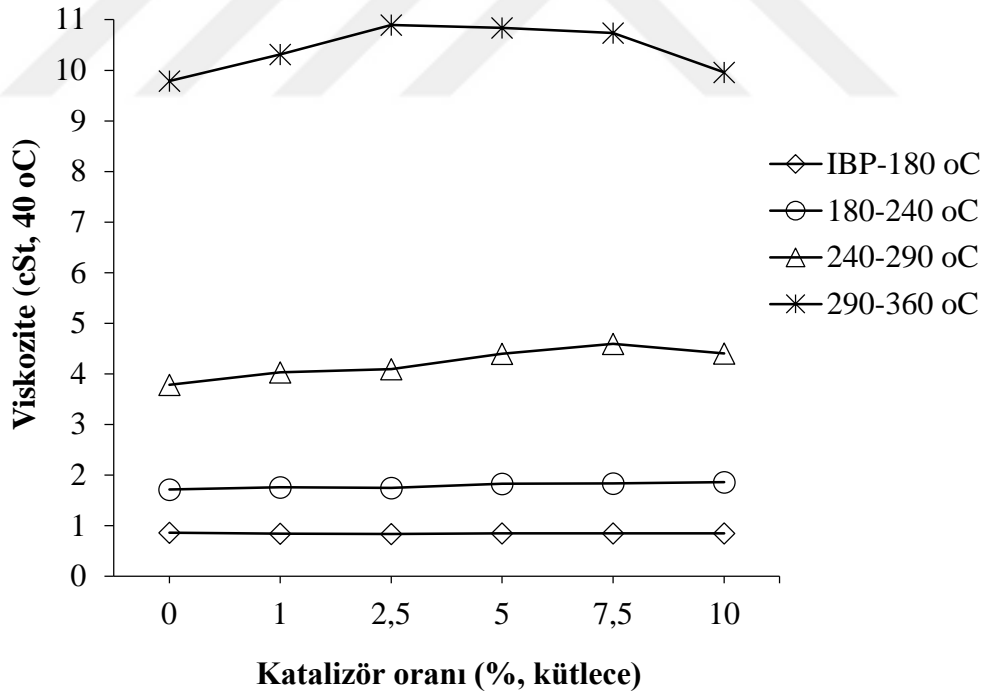
#### **4.5.3. Kinematik Viskozite**

Genel olarak bir akışkanının viskozite değeri, akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin büyüklüğünün ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Viskozite; petrol gibi akışkanların üretimi, taşınımı ve rafine edilmesi işlemlerinde ve dizel, fuel-oil vb. gibi çeşitli petrol türevi yakıtların kullanıldığı sistemlerin amaç doğrultusunda verimliliği açısından oldukça önemlidir. Örneğin dizel yakıtının viskozitesi; enjeksiyon pompasının düzenli çalışması ve yakıtın iyi atomize olması koşullarını sağlayacak büyüklükte olmalıdır (Acaroğlu ve ark., 2010). Sonuçta akışkanlar açısından önem arz eden parametre olan viskozite değeri, basınç ve sıcaklık şartlarına bağlı olmakla birlikte aynı zamanda önemli oranda söz konusu akışkanın kimyasal bileşimine bağlı olarak farklılaşır.

Katalizör oranının farklı fraksiyon ürünlerinin viskozitesi üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla her bir fraksiyon ürününün 40 °C sıcaklık şartlarında kinematik viskoziteleri analiz edilmiş ve elde edilen viskozite değerleri, Çizelge 4.17 olarak ve ayrıca da Şekil 4.18 halinde grafikleştirilmiştir.

Çizelge 4.17. Fraksiyonların kinematik viskozite değerleri

Katalizör : PTC	Kinematik viskozite değeri (cSt = mm <sup>2</sup> /s, 40 °C)			
	Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C
0	0,8635	1,7138	3,7838	9,7859
1	0,8445	1,7620	4,0328	10,3144
2,5	0,8348	1,7468	4,0956	10,8937
5	0,8465	1,8280	4,3980	10,8380
7,5	0,8453	1,8360	4,5926	10,7354
10	0,8455	1,8578	4,4043	9,9582



Şekil 4.18. Fraksiyonların kinematik viskozite değerlerinin kıyaslanması

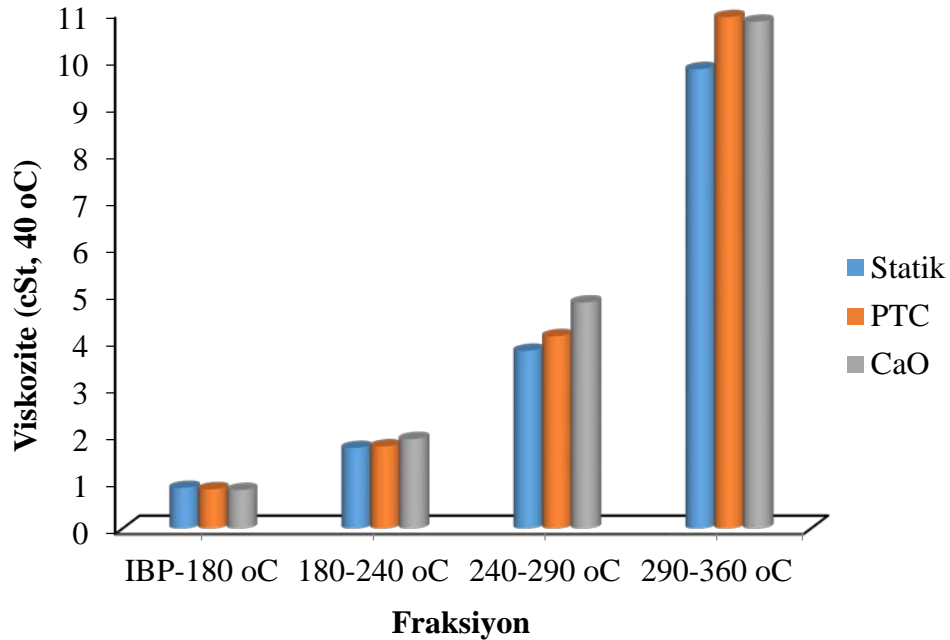
Çizelge 4.17'deki veriler değerlendirildiğinde 40 °C sıcaklığındaki nafta fraksiyonunun yaklaşık olarak viskozite değeri 0,83-0,86 cSt arasında değiştiği, gaz

yağı fraksiyonunun viskozite değerinin yaklaşık olarak 1,71-1,86 cSt arasında, distilat (hafif dizel) fraksiyon viskozite değerinin yaklaşık olarak 3,78-4,59 cSt arasında ve gaz oilin viskozite değerinin yaklaşık olarak 9,79-10,89 cSt arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Genel olarak değerlendirdiğimizde ise; katalizör oranı arttıkça fraksiyonların viskozite değerlerinde az da olsa bir artışın olduğu gözlemlenmiştir.

Statik kraking ve katalitik kraking (optimal katalizör oranında farklı katalizör kullanılarak) çalışmalarında farklı kaynama noktası aralıklarındaki kraklanmış sıvı ürün fraksiyonlarına ait viskozite değerleri Çizelge 4.18'de, bu değerlere ilişkin grafik ise Şekil 4.19'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.18. Kıyaslamalı olarak kinematik viskozite değerleri

Katalizör : PTC ve CaO	Kinematik viskozite değeri (cSt = mm <sup>2</sup> /s, 40 °C)			
Katalizör oranı (% , kütlece)	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
Statik	0,8635	1,7138	3,7838	9,7859
PTC	0,8348	1,7468	4,0956	10,8937
CaO	0,8163	1,9030	4,8145	10,7943



Şekil 4.19. Farklı katalizörlü katalitik kraking ürün viskozite değerleri

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, katalitik şartlarda ağır nafta fraksiyonları, statik naftaya göre daha düşük viskoziteli olurken, diğer fraksiyonlar (gazyağı, distilat ve gaz-oil) daha yüksek viskoziteli olmuştur. Diğer yandan, katalitik şartlardaki ilgili fraksiyonların viskozite değerleri açısından bir biriyle kıyaslanması sonucunda PTC katalizör kullanımı şartlarındaki gazyağı ve distilat fraksiyonlarının, CaO katalizör kullanım şartlarındakilere göre dikkate değer oranda daha düşük viskoziteli oldukları ancak diğer fraksiyonların ise aşağı yukarı eşdeğer viskoziteli oldukları tespit edilmiştir. Söz konusu kaynama noktası aralıklı kraklanmış ürün fraksiyonların viskoziteleri, kullanılan katalizörlerin (CaO ve PTC) farklı fiziko-kimyasal özellikli olmasından farklı büyüklükte olmuştur. Farklı katalizör şartlarında elde edilen ürünler farklı fiziko-kimyasal özellikte olurlar ve neticede de ürünün kimyasal bileşimindeki bu farklılığa bağlı olarak ürünlerin viskoziteleri önemli oranda farklılaşır (Al-Marshed ve ark., 2015). Diğer taraftan literatürde yer alan bir çok çalışmada; petrol türevi farklı atık materyallerden farklı katalizör kullanım şartlarında farklı viskoziteli dizel benzeri yakıtların elde edildiği rapor edilmiştir. Örneğin, atık lastik pirolitik yağından % 10 CaO ile 3,21 cSt (Ayanoglu ve Yumrutaş, 2016a), atık motor yağından doğal zeolit, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve CaO varlığında pirolitik distilasyon ile % 2 CaO için 3,49 cSt (Arpa ve ark., 2010), Atık motor yağından % 3 doğal magnetit kullanım şartları altında 3,00 cSt (Khan ve ark., 2016), atık motor yağının fırınlanmış kil ve kömür külü varlığında iki aşamalı katalitik pirolizinden 1,25 cSt (Ahmad ve ark., 2016a) ve yine bir başka çalışmada atık motor yağının % 5 Baryum-stronsiyum ferrit (BaO<sub>0,5</sub> SRO<sub>0,5</sub> Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) ile katalitik pirolizinden 2,00 cSt (Ahmad ve ark., 2016b) kinematik viskozite değerli dizel benzeri yakıtların elde edilmiş olduğu ilgili çalışmalarda rapor edilmiştir.

İlgili literatürlerde ticari dizel yakıtlar (1D ve 2D) için 40 °C'de standart kinematik viskozite değer aralığı 1,3-4,1 cSt olarak belirtilmektedir (Acaroglu ve ark., 2010; Ahmad ve ark., 2016 a ve 2016b; Khan ve ark., 2016; Beşergil, 2007). Çalışmanın bu bölümüne ilişkin dataları genel olarak değerlendirdiğimizde; gazyağı (kerosen) ve distilat (hafif dizel) fraksiyonlarının kinematik viskozite değerleri bakımından dizel yakıtı eşdeğer olduğu görülmektedir.

#### 4.5.4. Parlama Noktası

Parlama noktası, yakıtın üzerindeki hava ile tutuşabilecek düzeyde buharlaşması neticesinde oluşan karışımın alevlenebildiği minimum sıcaklık değeri olarak tanımlanabilir.

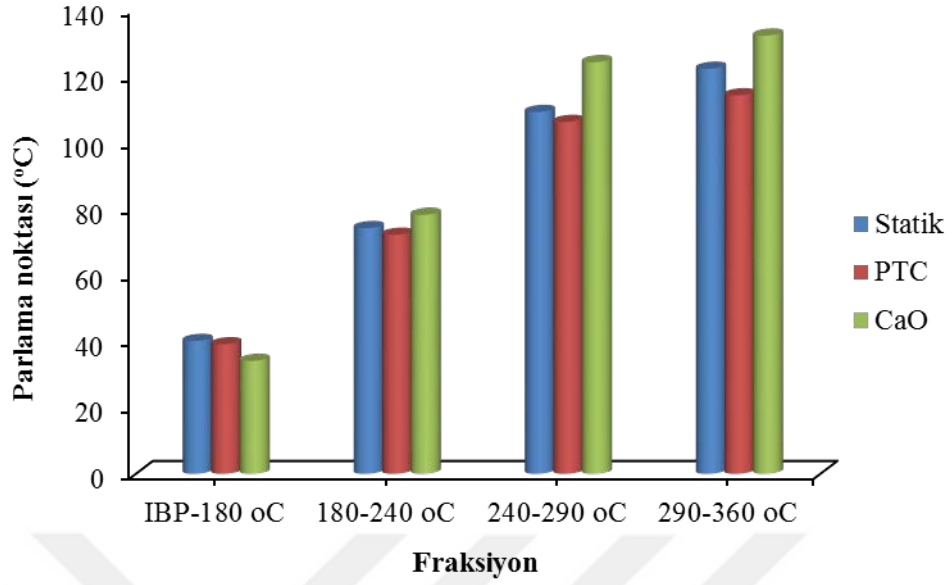
Bir yakıtın parlama noktasının büyüklüğü yakıtın bileşimine göre farklılaşır ve bir yakıt ne kadar kolay buharlanabiliyorsa, hava ile yanıcı bir karışım oluşturması da o derece kolay olur. Bu nedenle bir yakıtın parlama noktası değerinin belirlenmesi; söz konusu yakıtın emniyetli bir biçimde taşınması, depolanması ve ayrıca motorda kullanılabilmesi gibi durumlar açısından büyük önem arz etmektedir (Acaroğlu ve ark., 2010).

Bu bölümde statik ve katalitik şartlardaki ürünlerin parlama noktaları açık-kap yöntemiyle analiz edilmiş ve söz konusu ürün fraksiyonlara ilişkin olarak belirlenen parlama noktası (flash point) analiz sonuçları Çizelge 4.19 ve Şekil 4.20 şeklinde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.19. Kıyaslamalı olarak parlama noktası sonuçları

Katalizör : PTC ve CaO	Flash point (Açık kap)-Parlama noktası (°C)			
	IBP-180 °C	180-240 °C	240-290 °C	290-360 °C
Katalizör oranı (% , kütlece)				
Statik	40	74	109	122
PTC	39	72	106	114
CaO	34	78	124	132

Çizelge 4.19'de yer alan veriler baktığımızda, elde edilen fraksiyonların parlama noktası değerlerinin, uygulanan kraking prosesine ve kullanılan katalizörün türüne göre farklılaştığı görülmektedir. Termal kraking şartlarında elde edilen nafta, katalitik şartlarda elde edilen nafta fraksiyonlarına göre daha yüksek parlama noktalı olmuştur. Diğer taraftan PTC şartları için diğer üç fraksiyon (gazyağı, distilat ve gaz-oil), hem termal kraking hem de CaO şartlarındakilere göre daha düşük parlama noktalı olmuştur. Ancak Şekil 4.20'de görüldüğü gibi PTC için nafta fraksiyonu, CaO şartlarındaki naftadan daha yüksek parlama noktalı olmuştur.



Şekil 4.20. Kıyaslamalı olarak fraksiyonların parlama noktası

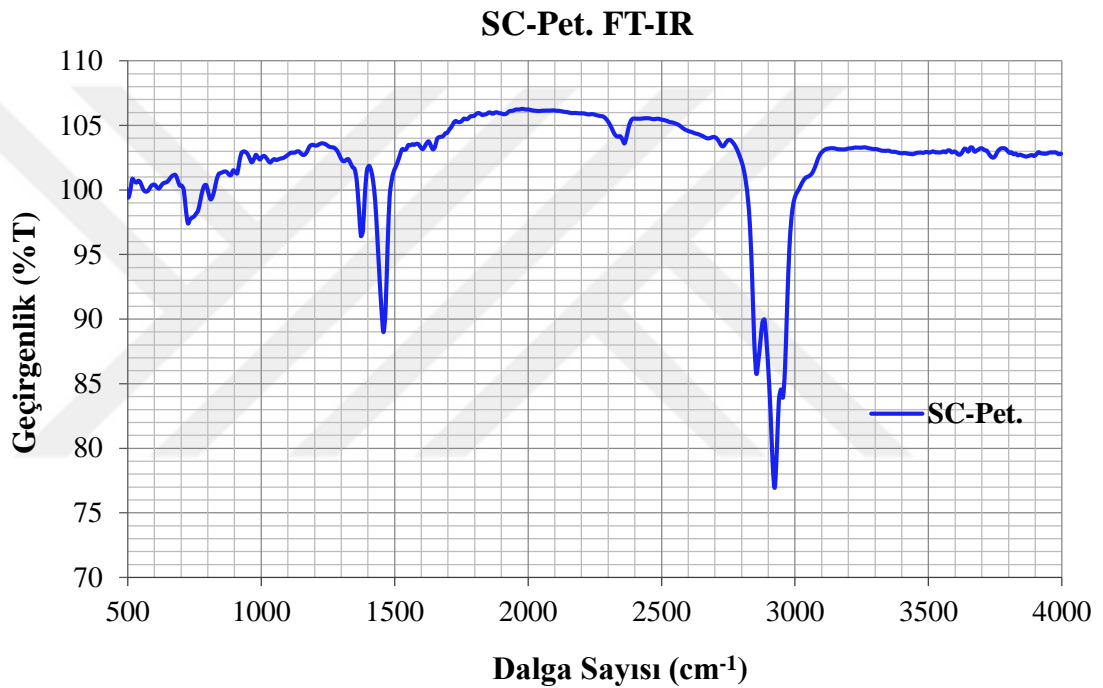
Kullanılan katalizörlerin farklı fizikokimyasal özellikli olmaları elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimlerinin farklılaşmasına ve neticede de farklı parlama noktalı ürünlerin oluşumuna yol açmıştır. Ayrıca, bu sonuçların ilgili literatür ile uyumlu olduğunu görmekteyiz. Örneğin, Arpa ve ark. (2010) atık motor yağından pirolitik distilasyon yöntemiyle doğal zeolit,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve CaO katkılarının kullanılmasıyla elde edilen dizel benzeri yakıtların, katkısız şartlardakine göre daha yüksek parlama noktalı olduklarını belirlemişlerdir. Diğer taraftan, PTC şartlarında elde edilen fraksiyon ürünlerinin parlama noktası değerlerini, dizel yakıtı için verilen standart parlama noktası en az 55 °C değeri (Acaroğlu ve ark., 2010) ile kıyasladığımızda ise; ilk fraksiyon hariç diğerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. İlk fraksiyon daha düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon bileşiklerince daha zengin olduğu için uçuculuğu diğerlerine göre daha yüksek olması hasebiyle daha düşük parlama noktalı olmuştur.

#### 4.5.5. FT-IR

FT-IR analizi, çeşitli fonksiyonel gruplar için verilen frekans aralık değer çizelgeleri yardımıyla bize bir molekülde hangi fonksiyonel grup yada grupların bulunup bulunmadığı konusunda tahmin yapma olanağı sağlar. Tipik bir karbon içerikli materyalin FT-IR spektrumu üç absorpsiyon bölgesi ile karakterize edilir. Bunlar



sırasıyla, farklı konfigürasyonlardaki C-H gerilme titreşimleri nedeniyle yüksek frekanslı bandları ihtiva eden 3100 ve 2900  $\text{cm}^{-1}$  arası birinci bölge ve ardından karbon iskeletinin 1600-1000  $\text{cm}^{-1}$  arasında orta frekanslı absorpsiyon bandları yani C-C gerilme ve alifatik C-H eğilme modları nedeniyle geniş bir pik kombinasyonu ile karakterize edilen ikinci bölge ve son olarak düzlem dışı aromatik C-H eğilme band modlarının 1000 ve 600  $\text{cm}^{-1}$  arası karakteristik absorpsiyon bandları ile nitelendirilen üçüncü bölgedir (Merola ve ark., 2016).



Şekil 4.21. Statik kraking petrol numunesinin (SC-Pet.) FT-IR spektrumu

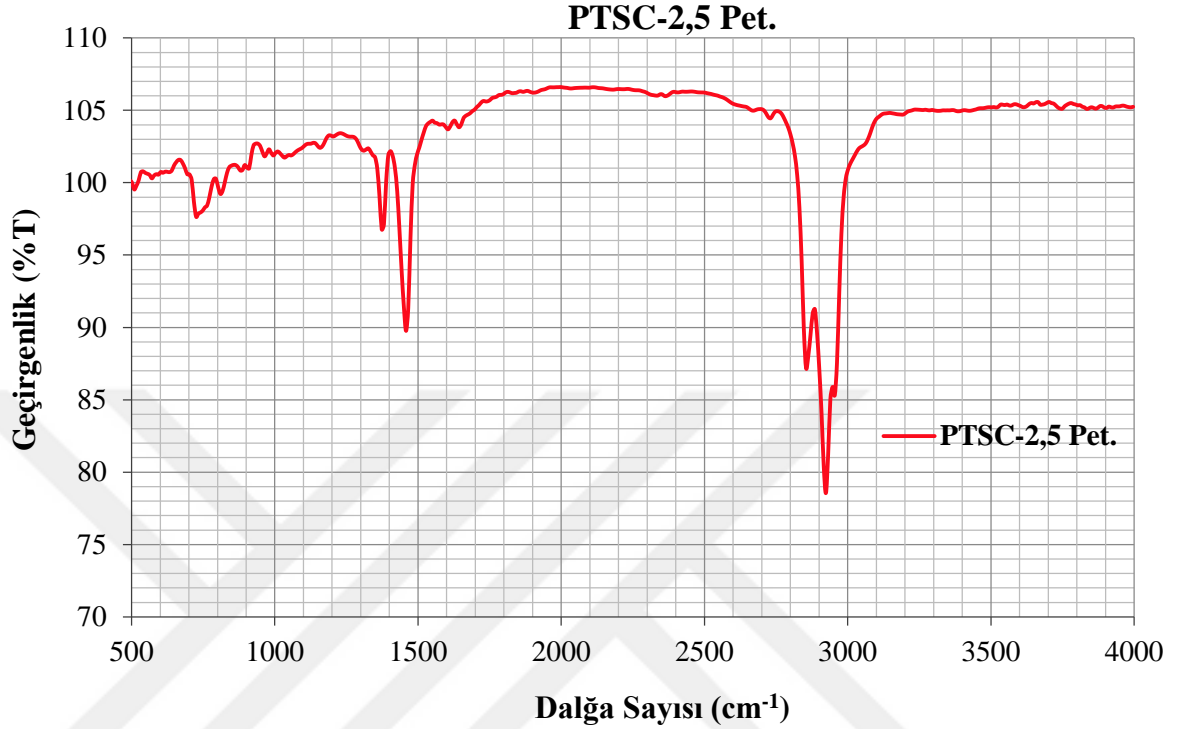
Alkanlardaki C-H gerilimi kaynaklı absorpsiyon bandları, 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerli genel aralıklı bölgede oluşur (Silverstein ve ark., 2005). Şekil 4.21'de verilen spektrum incelendiğinde yaklaşık 2924  $\text{cm}^{-1}$  ve 2855  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerleri sırasıyla  $\text{CH}_2$  grubu C-H simetrik titreşim ( $\nu_s\text{CH}_2$ ) ve C-H asimetrik titreşim ( $\nu_{as}\text{CH}_2$ ) absorpsiyon bandlarına tekabül ederken,  $\text{CH}_3$  grubuna ait 1381  $\text{cm}^{-1}$  ve 1458  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerleri ise sırasıyla C-H düzlem içi simetrik eğilme ( $\delta_s\text{CH}_3$ ) ve C-H düzlem dışı asimetrik eğilme ( $\delta_{as}\text{CH}_3$ ) titreşim absorpsiyon bandlarına karşılık gelmektedir (Silverstein ve ark., 2005; Li ve ark., 2013; Merola ve ark., 2016; Akmaz ve ark., 2011).

Ayrıca yaklaşık  $733\text{ cm}^{-1}$  noktasındaki C-H düzlem içi eğilme titreşim absorpsiyon bandı; yedi yada daha fazla karbon sayılı ( $C_{7+}$ ) düz zincirli alkanlardaki bütün metilen gruplarında görülür (Silverstein ve ark., 2005). Genel olarak söylemek gerekirse; söz konusu frekans değerlerinde görülen bu şiddetli absorpsiyon pikleri, karışımda (ham petrolde) uzun parafin moleküllerinin ve nafta hidrokarbonlarının varlığını göstermektedir (Ilyin ve ark., 2016).

Aromatik bileşiklerin FT-IR spektrumunda en belirgin ve en bilgilendirici adsorpsiyon bandları,  $900$  ile  $675\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  yakınında oluşur (Silverstein ve ark., 2005; Ilyin ve ark., 2016).  $580-470\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında *p*-disüstitüe benzen görülmekle birlikte ayrıca C-H düzlem dışı bükülme titreşim bandlarından  $770-730\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığı monosüstitüe benzen,  $830-800\text{ cm}^{-1}$  1,4-disüstitüe benzen,  $900-860\text{ cm}^{-1}$  1,2,4-trisüstitüe benzen ve  $835-805\text{ cm}^{-1}$  beta naftalen halkalarının varlığını gösterirler (Mohan, 2004). Her iki petrol numunesinin FT-IR spektrumlarına (Şekil 4.5.10-11) baktığımızda yaklaşık olarak  $571\text{ cm}^{-1}$ ,  $733\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ ,  $887\text{ cm}^{-1}$  ve  $880\text{ cm}^{-1}$  frekans değerlerinde yer alan bandlarının, numunelerde süstitüe aromatik bileşiklerin varlığına atfedilebilir. Ayrıca her iki spektrumda da, kükürtlü ve oksijenli yapıların yer aldığı varsayılan  $1000$  ila  $1200\text{ cm}^{-1}$  frekans (Castro ve Vazquez, 2009) aralığında, yaklaşık olarak  $1034\text{ cm}^{-1}$  ve  $1165\text{ cm}^{-1}$  frekans değerli bandların yer aldığı görülmektedir. Bunlara ilaveten, ön işlemsiz ham petrolde genel olarak olefinik yapıli hidrokarbon bileşikleri bulunmaz iken, gerçekleştirilen katalitik ve termal kraking işlemleri neticesinde ilgili numunelerin FT-IR spektrumlarında  $1680-1640\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında (Speight, 2007) yaklaşık olarak  $1643\text{ cm}^{-1}$  ve  $1651\text{ cm}^{-1}$  C=C gerilim titreşim ile  $980-960\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında (Mohan, 2004) yaklaşık  $964\text{ cm}^{-1}$  de C-H düzlem dışı bükülme bandlarının varlığı, alkenik (olefinik) yapıli bileşiklerinin bulunmasına bağlanabilir. Diğer taraftan, her iki spektrum da  $2300-2400\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında yaklaşık  $2353\text{ cm}^{-1}$  de yer alan absorpsiyon band;  $2350\text{ cm}^{-1}$  (Mohan, 2004),  $2349\text{ cm}^{-1}$  (Melendez ve ark., 2012) ve  $2320\text{ cm}^{-1}$  (Ahmad ve ark., 2016b) literatür verilerine dayanarak  $\text{CO}_2$  varlığının göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Bir çok araştırmacı tarafından ham petrol ve fraksiyonları üzerinde gerçekleştirilmiş olan FT-IR analiz spektrumlarının (Peralta-Martinez ve ark., 2008;

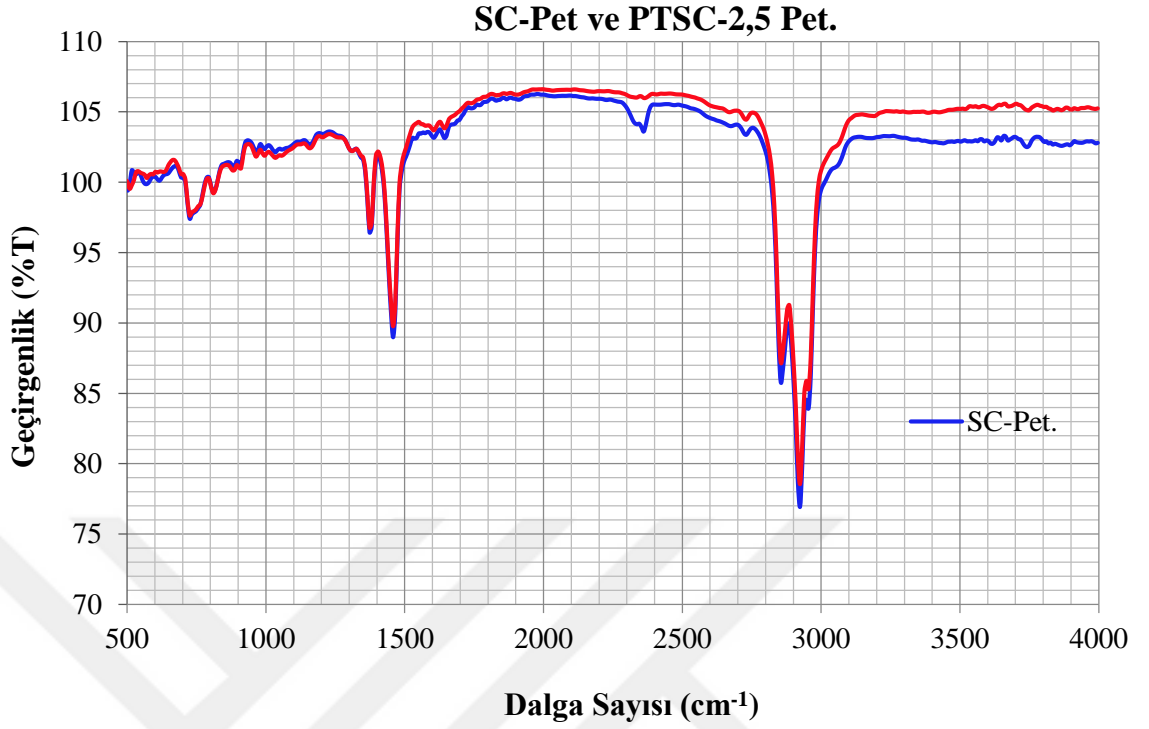
Castro ve Vazquez, 2009; Melendez ve ark., 2012; Akmaz ve ark., 2011) bu çalışmada elde edilen spektrumlara büyük oranda benzer özellikli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.22. Katalitik kriting petrol numunesinin (PTSC-2,5 Pet.) FT-IR spektrumu

Ayrıca Şekil 4.23'de verilen spektrum kıyaslamasından da görüldüğü gibi termal şartlar için elde edilen FT-IR spektrum piklerinin, büyük oranda pozisyonu değişmeksizin katalitik kriting FT-IR spektrumunda da yer aldığını ancak bazı piklerini şiddetinin azaldığını görmekteyiz. Benzer durum Ahmad ve ark. (2016b) tarafından yapılan çalışmada da gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak statik ve katalitik kriting petrol numunelerinin; alifatik, naftenik, olefinik ve aromatik hidrokarbon türü içerikli olmanın yanı sıra ayrıca bazı kükürtlü ve oksijenatlı bileşikleri de içerdiği ve neticede de genel olarak alifatik bileşikler bakımından zengin içerikli olduğu görülmekle birlikte aynı zamanda da yapıdaki muhtemel fonksiyonel grupların temsil ettiği bileşiklerin de ilgili numunelere ilişkin GC-MS analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görüldü.



Şekil 4.23. Statik (SC-Pet.) ve katalitik kraking (PTSC-2,5 Pet.) petrol numunelerinin FT-IR spektrum kıyaslaması

#### 4.5.6. GC-MS

GC-MS analizi, ürünlerin kimyasal bileşimini genel olarak parafinik, olefinik, naftenik, aromatik ve ayrıca oksijenli ve kükürtlü hidrokarbon grup içerik dağılımı bakımından aydınlatmak amacıyla sıklıkla başvurulan oldukça faydalı bir tekniğidir. Bu çalışmada, PTC katkısının kraking ürünü kimyasal bileşik içerik dağılımı üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla, hem statik kraking (SC) hem de katalitik kraking (PTSC) ürünleri üzerinde GC-MS analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20-21 şeklinde düzenlenmiştir.

Çizelge 4.20. Statik kraking (SC) işlemleri ham petrol GC-MS analiz sonuçları

Bileşik ismi	Kapalı formülü	RT (dak.)	PA (%)
1-Hexene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3,26	0,13
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3,42	0,62
1-Heptene	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	3,59	0,27
Cyclohexane, ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	4,84	0,33

Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	5,17	0,95
1-Dodecanol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	5,37	0,28
1-Nonene	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	5,96	0,32
Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	7,93	1,02
Cyclotetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	8,09	0,20
Cyclopropane, 1-heptyl-2-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	9,61	0,22
Decane, 2-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	10,79	0,11
1-Ethyl-2,2,6-trimethylcyclohexane	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	11,62	0,15
Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13,46	0,26
p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13,99	0,90
Benzene, 1,3-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14,25	0,37
Cyclopropane, nonyl-	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	14,81	0,32
Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	17,75	1,22
Undecane, 2,6-dimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	17,84	0,42
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	17,93	0,45
Cyclododecane	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	19,11	0,29
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	19,54	0,29
Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	19,91	0,63
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	20,17	1,04
Benzene, 1,2-diethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	20,76	0,25
Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	20,87	0,17
Tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	21,42	1,07
Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	21,59	0,35
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	22,57	0,86
Tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	24,51	1,45
Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	25,14	0,84
3-Eicosene, (E)-	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	25,58	0,14
Pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	27,26	1,31
1-Pentadecene	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	28,37	0,11
Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	29,69	0,24
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	30,28	0,15
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	31,59	0,44
Heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	32,19	0,60
Tritetracontane	C <sub>43</sub> H <sub>88</sub>	32,23	0,40
1-Heptadecene	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	33,11	0,40
Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	34,40	1,26
Naphthalene, 1-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	35,52	0,95
Naphthalene, 2-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	36,27	0,44
Nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	36,49	1,37

Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	37,29	0,22
Naphthalene, 2,7-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	37,88	1,38
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	38,57	0,50
Benzo[b]thiophene, 2,5-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	38,62	0,91
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	39,57	1,01
Oxalic acid, monoamide, monohydrazide	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	39,81	0,90
Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	40,16	0,75
Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	40,42	0,63
Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	41,51	0,26
Benzo[b]thiophene, 2,7-diethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S	41,71	0,27
Benzo[b]thiophene, 2,3-diethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S	41,79	0,75
Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	42,04	0,45
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	42,86	0,46
2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	43,72	0,64
Isolongifolen-9-one	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	44,68	0,50
Docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	53,85	0,67
Dibenzothiophene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	56,94	0,11
Dibenzothiophene, 3-methyl-	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	61,96	0,73
Dibenzothiophene, 4-methyl-	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	63,85	0,10
4-Hydrazono-5-hydroxyimino-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuroxane	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	64,89	0,66
2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	66,65	0,43
Anthracene, 1-methyl-	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	66,79	0,26
Naphtho[2,3-b]thiophene, 4,9-dimethyl-	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	67,77	1,49
4,4'-Methylenebis(2-methylbenzenamine)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	71,63	0,37

RT : Alıkonma zamanı

PA : Pik alanı

Çizelge 4.20'deki GC-MS sonuçları statik kraking (SC) ürünün, özellikle bağıl içerik konsantrasyon değerleri % 1 ve üzeri olan bileşikler bakımından değerlendirilmesi durumunda alkan (parafinik) türü hidrokarbonlarca zengin içerikli olduğunu göstermektedir. Toplam bağıl konsantrasyon değeri % 8,7 olan yüksek konsantrasyonlu bileşikler dodekan (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, % 1,22), oktadekan (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, % 1,26), pentadekan (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, % 1,31), nonadekan (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>, % 1,37) ve tetradekan (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, % 1,45) şeklinde gerçekleşmiştir. Ayrıca bu konsantrasyon değerlerinin birbiriyle kıyaslanması sonucunda SC kraking ürünüde en yüksek konsantrasyonlu parafinik

hidrokarbon molekülünün tetradekan olduğu görülmüştür. Aynı zamanda SC ürünü, parafinik yapılı hidrokarbon türü bileşiklerden farklı olarak 1,2,3-trimetil benzen (% 1,04) ile 2,7-dimetil naftalin (% 1,38) ve 1,4,6-trimetil naftalin (% 1,01) gibi yüksek konsantrasyonlu aromatik yapılı hidrokarbon bileşiklerini de içermiştir.

Çizelge 4.21. Katalitik kraking (PTC) işlemleri ham petrol GC-MS analiz sonuçları

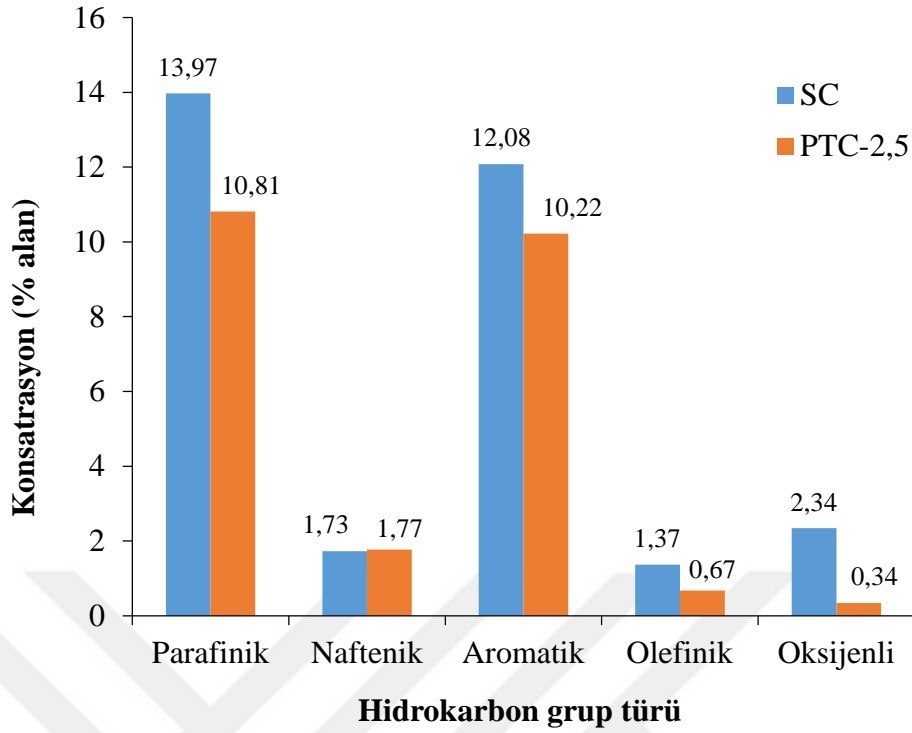
Bileşik ismi	Kapalı Formülü	RT (dak.)	%PA (%)
1-Hexene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3,36	0,25
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3,52	1,00
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	4,06	1,11
Cyclohexane, ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	4,97	0,44
Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	5,30	1,17
Cyclohexane, 1,1,2,3-tetramethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	7,88	0,17
Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	8,17	1,42
Undecane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	13,23	1,28
Benzene, ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13,66	0,26
p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14,16	0,17
m-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14,40	1,15
1-Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	14,88	0,34
Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	17,64	1,39
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	19,99	1,71
Benzene, n-butyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	20,97	0,09
Pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	21,20	1,59
Benzene, (1-methylpropyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	21,76	0,38
p-Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	22,55	1,27
1-Methyl-2-phenylcyclopropane	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	23,56	0,40
Cyclotetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	26,55	0,12
Benzene, (1-methyl-1-propenyl)-, (E)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	26,61	0,29
1-Ethyl-2-methylcyclododecane	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	28,08	0,44
Cyclopentane, 1-pentyl-2-propyl-	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	29,25	0,20
Tetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	29,53	1,28
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	29,96	0,33
1-Nonadecene	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	32,86	0,42
2-Ethyl-naphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	37,04	0,48
Benzo[b]thiophene, 2,7-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	37,46	1,01
Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	37,56	0,60
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	38,24	0,61

Benzo[b]thiophene, 2,5-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	38,29	1,17
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	39,25	0,96
Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	39,83	0,87
Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	40,28	1,02
Benzo[b]thiophene, 2,7-diethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S	41,40	0,26
Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	41,55	0,31
Azulene, 2,4,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	42,53	0,51
Benzene, 1-ethyl-3,5-diisopropyl-	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	44,89	0,17
Dibenzothiophene, 3-methyl-	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	61,53	0,89
Nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	64,34	0,57
2,8-Dimethyldibenzothiophene	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	66,34	0,99
Naphtho[2,3-b]thiophene, 4,9-dimethyl-	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	67,58	1,06

RT : Alıkonma zamanı  
PA : Pik alanı

PTC şartlarında kraking ürün hidrokarbon dağılımını Çizelge 4.21'de yer alan GC-MS verilerini dikkate alarak değerlendirdiğimizde, PTC kullanımının hidrokarbon ürün dağılımı üzerinde oldukça etkili olduğu ve özellikle SC ürününe kıyasla toplamda % 10,24 bağıl konsantrasyonlu parafinik ve % 4,13 toplam bağıl konsantrasyonlu mono aromatik hidrokarbon türleri bakımından daha zengin içerikli olduğu görülmektedir. Ayrıca PTC kraking ürününün bazı yüksek konsantrasyonlu pentadekan (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, % 1,59), dekan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, % 1,42) ve dodekan (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, % 1,39) gibi parafinik ve aynı zamanda 1,2,3, trimetil benzen (% 1,71), 4-izopropiltoluen (% 1,27) ve *m*-Ksilen (% 1,15) gibi mono aromatik bileşik içerikli olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan SC ve PTC kraking ürünlerinin birbiriyle hidrokarbon grup içerik türü bakımından kıyaslanması Şekil 4.24'de verilmiştir. Kraking ürünlerine ilişkin olarak verilen GC-MS sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde; SC kraking ürününde hem *n*-alkan hem de *i*-alkan türü hidrokarbon bileşikleri bulunurken, PTC kraking ürününde *i*-alkan türü hidrokarbon bileşiklerinin varlığı tespit edilememiştir.



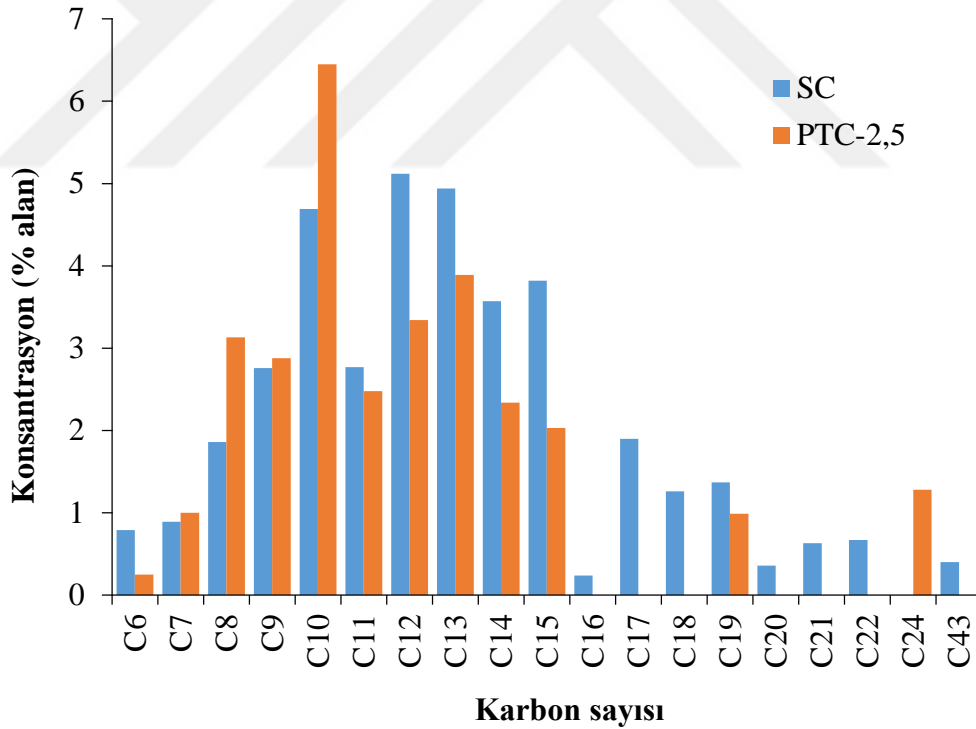


Şekil 4.24. Kraming ürünlerinin hidrokarbon grup türü içerik dağılımı

Yukarıdaki şekilden görüldüğü üzere SC ürününe ilişkin % 13,97 parafinik içerik değerinin % 12,18'lik kısmının *n*-alkan (C<sub>7</sub>-C<sub>43</sub>) ve % 1,79'luk kısmının da *i*-alkan (C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>) türü hidrokarbon bileşiklerden ve diğer taraftan % 10,81 PTC parafinik içerik değerinin ise yalnızca C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> arası karbon sayılı *n*-alkan türü hidrokarbon bileşiklerden oluştuğu tespit görülmüştür. Neticede PTC katkı ortamındaki kraming ürünü, uzun zincirli alkanların PTC'nin muhtemel katalitik kraming etkisi sonucunda kısa zincirli *n*-alkanlara dönüşmesiyle daha düşük karbon sayılı *n*-alkan içeriğine sahip olmuştur. Çünkü ilgili literatürde, kalsiyum oksitin uzun zincirli alkanları daha kısa zincirli alkanlara katalitik kraming etkisiyle dönüştürdüğü belirtilmiştir (Tingyu ve ark., 2000). Ayrıca katalitik şartlarda aromatiklerin verimi, PTC'nin yapısındaki CaO'in önemli derecedeki katalitik etkinliği nedeniyle daha az oranda polisüstitü benzen ve naftalin türü aromatik bileşiklerin meydana gelmesi (Tingyu ve ark., 2000; Tingyu ve Yang, 2001) nedeniyle daha düşük olmuştur. Ancak PTC kraming ürünü, SC'ye göre çok az da olsa daha yüksek naftenik hidrokarbon içerikli olmuştur. Ayrıca katalitik şartlarda elde edilen ürünün daha az olefinik ve oksijen içerikli olması, elde edilen ürünün kararlılığı ve kalitesi noktasında oldukça önemlidir. Ayrıca, olefinik içeriğin az olması PTC katkısının katalik kraming yanında hidrojenasyon aktiviteye de sahip olduğunun

göstergesi (Cakici ve ark., 2004) olarak değerlendirilebilir. Neticede bu bulgular; PTC katkısının, azalan türleri (oksijenatlar, parafinler, alkenler ve aromatikler) naftenik türü bileşiklere dönüştürebilme kabiliyetine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca bu kısım sonuçları, Khan ve ark. (2016) tarafından bazik özellikli katkı (doğal magnetit) kullanımı ile yapılan piroliz çalışması kapsamındaki ilgili sonuçlar ile uyum içinde olmuştur.

Diğer taraftan kraking ürünlerini, belirli karbon sayısı ve karbon sayısı aralık konsantrasyon değerleri bakımından birbiriyle kıyaslamak amacıyla hazırlanmış olan belirli karbon sayılı bileşiklerin konsantrasyon dağılımları Şekil 4.25'de verilmiştir. Ayrıca söz konusu ürünlerin belirli karbon sayısı aralık konsantrasyon dağılımları ise; ilgili bilimsel çalışmalarda (Ahmad ve ark., 2016a ve 2016b; Khan ve ark., 2016) C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>-C<sub>30</sub> ve > C<sub>30</sub> şeklinde belirtilen belirli aralıklara göre hesaplanarak Şekil 4.26 şeklinde düzenlenmiştir.

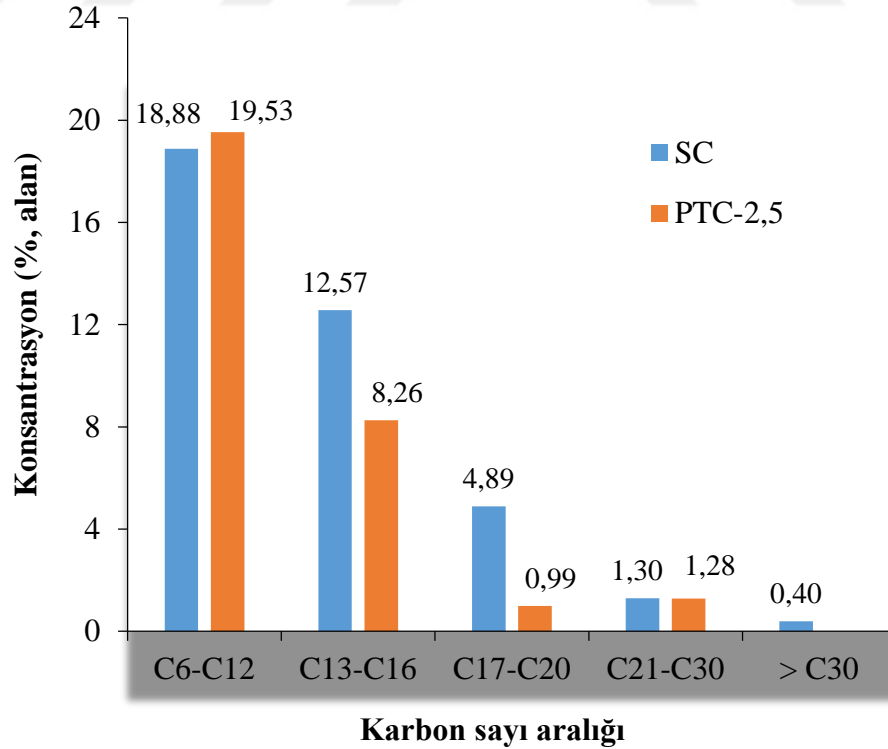


Şekil 4.25. Kraking ürünlerinin karbon sayı içerik dağılımı

Kraking ürünlerinin bileşimlerinin belirli karbon sayılı bileşik dağılımları yönünden değerlendirilmesi sonucunda, her iki ürün için en düşük karbon sayılı bileşik C<sub>6</sub> olurken, C<sub>24</sub> ve C<sub>43</sub> karbon sayılı bileşiklerin sırasıyla SC ve PTC-2,5 için en yüksek

karbon sayılı bileşikler olduğu görülmüştür. Diğer taraftan C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> arası karbon sayılı bileşiklerin her iki üründe de yer aldığı ancak C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> ve C<sub>43</sub> karbon sayılı bileşiklerin yalnızca SC kraking üründe, C<sub>24</sub> karbon sayılı bileşiğin ise sadece PTC-2,5 kraking üründe bulunduğu görülmüştür. Ayrıca kraking ürünlerini C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> karbon sayı aralıklı bileşiklerin konsantrasyonları bakımından kıyasladığımızda, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> arası karbon sayılı bileşiklerin konsantrasyonu PTC-2,5 için daha yüksek olurken, diğer karbon sayılı bileşikler bakımından ise SC ürünü daha yüksek konsantrasyonlu olmuştur. PTC-2,5 şartlarında C<sub>6</sub> karbon sayılı hidrokarbon; PTC yapısındaki yüksek orandaki kalsiyumun, kısa zincirli birincil kraking ürünlerini yüksek oranda C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gibi gaz ürünlere dönüşümünü artırmasından (Tingyu ve ark., 2000) daha düşük konsantrasyon değerli olmuştur.

Diğer taraftan Şekil 4.26'da verilen belirli karbon sayı aralıklı bileşiklerin dağılım değerleri; statik şartlara kıyasla katalitik şartlarda, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> arası karbon sayılı bileşiklerin toplam konsantrasyon değerinin arttığını fakat daha yüksek karbon sayılı bileşiklerin yer aldığı sonraki karbon sayısı aralıkları için toplam konsantrasyon değerlerinin sürekli olarak azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.26. Kraking ürünlerinin karbon sayı aralık dağılımı

Metal oksitlerin, termal kraking süreci boyunca oluşan ara ürünlerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonun destekleyerek sıvı ürünlerin kalitesini artırabildiği bilgisi literatürde yaygın olarak yer almaktadır. PTC yapısındaki CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO vb. gibi çeşitli asidik ve bazik özellikli metal oksitlerin baskın bir biçimde özellikle de uzun zincirli doymuş hidrokarbon molekülleri üzerinde çeşitli kraking reaksiyonlarının gerçekleşmesini desteklemesi sonucunda yüksek oranda daha kısa zincir uzunluklu hidrokarbon moleküllerinin yer aldığı daha hafif sıvı ürün fraksiyonlar oluşur. Neticede, katalitik kraking şartlarında elde edilen ürünün C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ve C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub> arası karbon sayılı bileşikler bakımından zengin içerikli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu zengin karbon içerik sonuçlar, ilgili literatür (Ahmad ve ark., 2016b) ile uyum içinde olmuştur.

Dizel yakıtı, büyük oranda C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> arası karbon sayılı alkan (parafin), sikloalkan (sikloparafin, naften) ve aromatik hidrokarbon gruplarını ihtiva eder (Bolf ve ark., 2010). Petrol türevi önemli bir sıvı yakıt olan dizel, ham petrolün distilasyonundan elde edilen ve bileşiminin büyük bir bölümünü doymuş hidrokarbonların (parafinler ve naftenler) ve daha az oranda da aromatik hidrokarbonların (naftalinler ve alkil benzenler) oluşturduğu ve ayrıca baskın olarak da C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> arası karbon sayılı hidrokarbonları içerdiği düşünülen petrodizelden üretilir (Outcalt ve ark., 2010). Bu literatür bilgileri ve GC-MS toplu sonuçları dikkate alındığında; katalitik şartlarda elde edilen ürün, hem hidrokarbon tür dağılımı hem de dizel türü yakıtların yapısında yer alan hidrokarbon türlerine ilişkin yüksek konsantrasyon içerikli olması nedeniyle petrodizele büyük oranda benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlardan anlaşılmaktadır ki PTC kullanımı, sıvı ürünlerdeki dizel aralıklı hidrokarbonların miktarını artırmıştır. Bu sonuçlardan anlaşılmaktadır ki PTC kullanımı, hem kraking ürün dağılımını hem de hidrokarbon grup türleri ve belirli karbon aralıklı fraksiyonların dağılımı bakımından sıvı ürünün kimyasal bileşiminde bir miktar değişime neden olmuştur. Ayrıca ürün bileşim farklılaşmasının, katalizörün parafinik ve alkil aromatik hidrokarbonların krakingini ve oksidatif-dehidrojenasyonunu desteklenmesi (Khan ve ark., 2016) yönünde yapmış olduğu muhtemel etki kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Fraklılaşmayı daha genel değerlendirdiğimizde katalitik ve termal kraking çalışmalarında ürün dağılımlarında görülen farklılaşma; ilgili literatürde (Ahmad ve ark., 2016b) bahsedildiği gibi, bağ kırınımalarında aktif rol alan farklı reaksiyon

mekanizmalarının kraking prosesi süresince gerçekleşmesi ile ilişkilendirilebilir. Bu reaksiyonlar sırasıyla  $\beta$  C-C bağının kırınımıyla oluşan  $\beta$ -kırınım reaksiyonu (birincil reaksiyon) ve alkilasyon, hidrojenasyon, izomerizasyon ve kondensasyon vb. gibi çeşitli reaksiyonları kapsayan ikincil reaksiyonlardır (Naik ve ark., 2014). Bu çalışmada elde edilen sıvı ürünün kimyasal bileşim analiz sonuçlarının, katalitik kraking süresince hidrokarbon moleküllerinin pirolizi için önerilmiş genelleştirilmiş reaksiyon mekanizmaları (Ahmad ve ark., 2016a ve 2016b) ile büyük oranda uygunluk içinde olduğu görülmüştür.

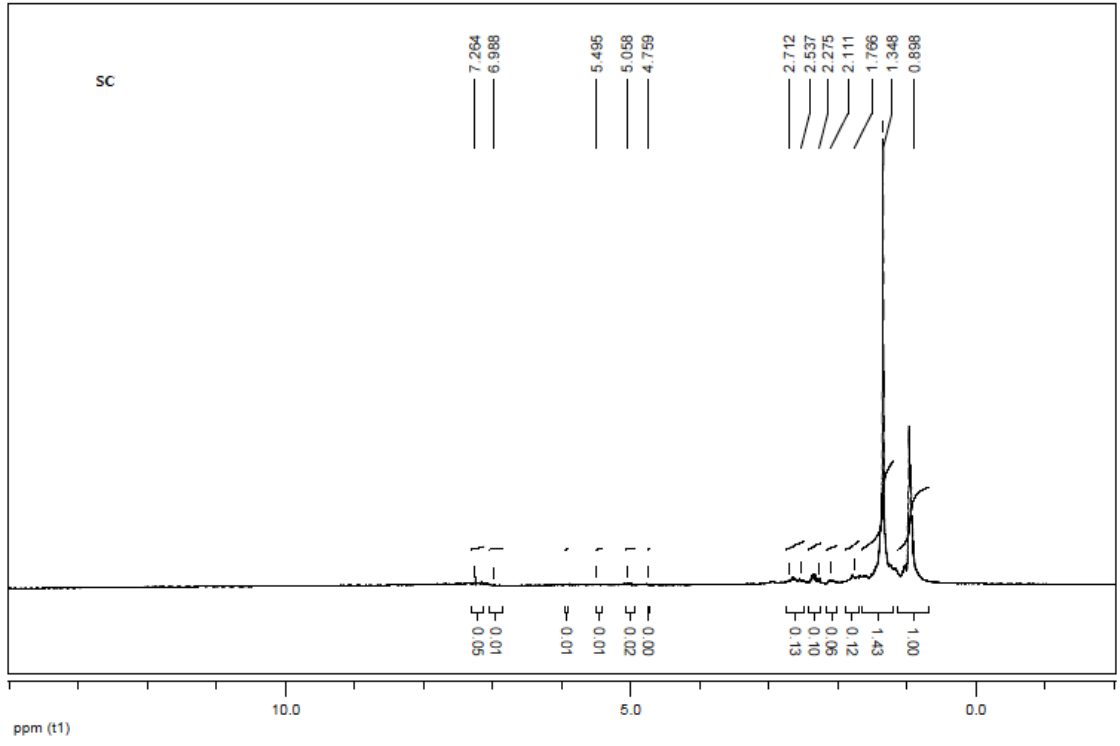
#### 4.5.7. $^1\text{H-NMR}$ ve SARA Bileşimi

Termal (SC) ve katalitik kraking (PTC-2,5) ürünlerinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumları Şekil 4.27-28'de verilmiştir. Bu spektrumlardaki belirli kimyasal kayma aralıklarındaki toplam proton değerinin, NMR sonuçlarının kullanılmasıyla ham petrolün SARA bileşimini belirleme üzerine Sanchez-Minero ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada önerilen eşitliklerde kullanılmasıyla SC ve PTC-2,5 ürünlerinin SARA bileşimi Çizelge 4.22'de verildiği gibi belirlenmiştir.

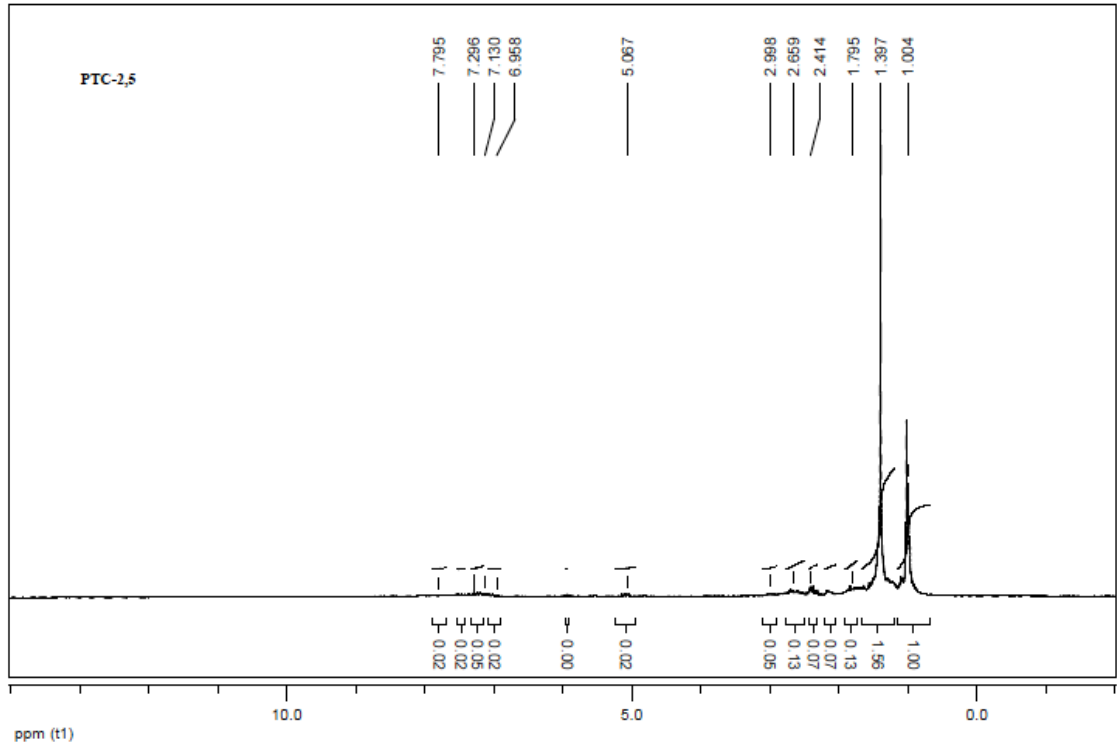
Çizelge 4.22. Kraking ürünlerinin SARA bileşimi

Ürün Türü	SC	PTC-2,5
Bileşim	(%, Kütüce)	(%, Kütüce)
Aromatikler	30,72	28,98
Reçineler	16,18	19,42
Asfaltanlar	4,78	9,17
Doymuşlar	48,32	42,34

GC-MS sonuçlarından, PTC-2,5 kraking ürününün termal kraking (SC) ürününe göre daha düşük parafinik ve aromatik hidrokarbon fraksiyon içerikli olduğu görülmüştü. Ayrıca bu bölümde yer alan SARA bileşim sonuçlarının, PTC-2,5 ürünün SC ürününe göre daha düşük parafinik (doymuşlar) ve aromatik hidrokarbonlar içerikli olması nedeniyle önceki kısımda verilmiş olan GC-MS sonuçlarını desteklediği görülmektedir.



Şekil 4.27. Termal (SC) kraking ürünü <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.28. Katalitik (PTC-2,5) kraking ürünü <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Diğer taraftan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına baktığımızda 0,5-5 ppm kimyasal kayma aralıklı toplam alifatik-hidrojenlerin ve 6-9 ppm kimyasal kayma aralıklı toplam aromatik-hidrojenlerin (Sanchez-Minero ve ark., 2013) önemli konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir.

$^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının daha dar kimyasal kayma aralık değerleri bazında değerlendirme için aromatik halkalarda  $\beta$ - pozisyonunda olan karbon atomları üzerindeki  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  grup hidrojenleri ( $\text{H}_\beta$ , 1-2 ppm) ve aromatik halkalara  $\gamma$ ,  $\delta$  veya daha yüksek pozisyonlardaki karbonlar üzerindeki metil hidrojen ve aynı zamanda alkanların, sikloalkanların ve naftenik halkaların metil hidrojeni ( $\text{H}_\gamma$ ; 0,5-1 ppm) ve ayrıca aromatik halkalar üzerindeki hidrojen ( $\text{H}_\alpha$ ; 6,5-9 ppm) olarak belirtilmektedir (Manoj ve ark., 2012). SC sıvı üründe 0,898 ppm de ve PTC-2,5 üründe ise 1,004 ppm noktalarındaki şiddetli piklerin temsil ettiği  $\gamma$  pozisyonundaki önemli orandaki hidrojen, aromatik halkalara bağlı geniş alifatik zincirlerin yada doymuş halkaların varlığının bir göstergesidir. Yine her iki üründe şiddetli piklerin sırasıyla 1,348 ppm ve 1,397 ppm noktalarında görülmesi ürünlerin önemli oranda alifatik ve ayrıca aromatik kimyasal kayma aralık bölgesinde çok şiddetli olmasa da bazı piklerin olması aromatik hidrokarbon içerikli olduğu görülmüştür.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde hafif petrol ve petrol türevi çeşitli ürünlerin tüketim düzeyinde görülen sürekli artış, söz konusu petrol türünün üretilebilir mevcut rezervlerin giderek azalmasına yol açmaktadır. Bu durum; tüm dünyada önemli rezerv miktarına sahip olan ağır ham petrol ve türevlerinin, uygun teknoloji ile ekonomik bir biçimde işlenerek bu alandaki ihtiyaca cevap verebilecek şekilde değerlendirilmesini zorunlu hale getirmiştir.

Bu çalışma kapsamında, ağır petrol numunesine (Batı Raman) işlenebilirlik özellik kazandırılması amacıyla petrol numunesi üzerinde kalsine edilmiş pekmez toprağı eşliğinde kriting çalışmaları gerçekleştirilmiş ve akabinde elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünler üzerinde, çeşitli fiziko-kimyasal teknikler aracılığıyla değişik amaçlar (çeşitli petrol türevi sıvı yakıt ve petrokimyasal hammadde yüklemesi vb.) doğrultusunda bir dizi karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Yapılan çalışmaları neticesinde elde edilen önemli bazı sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Kalsine edilmiş pekmez toprağının, kimyasal içerik ve mineral faz yapısının incelenmesi sonucunda literatürde belirtildiği gibi CaO ve SiO<sub>2</sub> bakımından zengin içerikli olduğu belirlenmiştir.
- Batı Raman ağır ham petrol numunesi, kriting aşamasında bazı olumsuz durumların oluşmaması (katalizör zehirlenmesi vb. gibi) için ön iyileştirme işlemine tabi tutulmuş ve yapılan iyileştirme işlemi neticesinde yaklaşık olarak ortalama % 71,50 dönüşüm oranı, % 64,22 verimli destilat (sıvı), % 28,50 kalıntı (kok) ve ayrıca toplam kütle denkliliğinden de % 7,28 gaz ürün elde edilmiştir.
- Ağır ham petrol ve iyileştirilmiş ham petrol numunelerinin karşılaştırmalı distilasyon sonuçlarından, iyileştirilmiş ham petrolün hafif ve orta distilat fraksiyonları bakımından daha zengin içerikli olduğu görülmüştür.
- İyileştirilmiş ham petrol numunesi üzerinde hem statik hem de katalizör ortam şartlarında bir dizi kriting işlemi gerçekleştirilmiştir. Veriler değerlendirildiğinde optimal katalizör oran değerinin, dönüşüm ve toplam kraklanmış sıvı destilat miktarları bakımından % 2,5 olduğu belirlenmiştir.
- Statik ve optimal katalizör oran değeri şartlarında elde edilen kraklanmış ürün destilat fraksiyon verimleri kıyaslandığında, katalitik şartlarda daha düşük verim



değerli nafta ve distilat fraksiyonu elde edilirken daha yüksek verimli değerli gaz yağı (kerosen) ve gaz-oil (benzin yağı) distilat (hafif dizel) fraksiyonları elde edilmiştir.

- Zengin CaO içerikli pekmez toprağının katalitik etkisini, katalitik etkiye sahip olan ticari CaO ile karşılaştırmak amacıyla optimal katalizör oran şartlarında yapılan kraking çalışmaları neticesinde pekmez toprağı kullanımını durumunda, hem statik hem de CaO şartlarına göre daha yüksek dönüşüm ve destilat verim değerlerine ulaşılmıştır.
- Kraking işleminde PTC kullanımının, elde edilen kraklanmış sıvı destilat ürün veriminden daha ziyade ürün kalitesi üzerinde daha baskın etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.
- Katalizör oranı arttıkça elde edilen fraksiyonların yoğunluk değerlerinde genel olarak çok azda olsa artış olarak bir değişimin olduğu gözlemlenmiştir.
- Katalitik fraksiyonların API gravite değerlerinin, statik şartlardaki değerlere göre çok azda olsa düşük olarak gerçekleştiği görülmüştür. Katalitik şartlardaki ilgili fraksiyonları API değerleri bakımından birbiriyle kıyasladığımızda, PTC için ağır nafta fraksiyonunun API değerinin (53,48°), CaO şartlı naftanınkinden (54,16°) biraz düşük olduğu ancak diğer fraksiyonların API değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Her bir fraksiyon ürünün 40 °C sıcaklık şartlarında kinematik viskoziteleri analiz edilmiştir ve elde edilen viskozite değerlerine baktığımızda katalizör oranı arttıkça fraksiyonların viskozite değerlerinde az da olsa bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca katalitik şartlarda ağır nafta fraksiyonları, statik naftaya göre daha düşük viskoziteli olurken, diğer fraksiyonlar (gazyağı, distilat ve gaz-oil) daha yüksek viskoziteli olmuştur.
- Elde edilen fraksiyonların parlama noktası değerlerinin, uygulanan kraking prosesine ve kullanılan katalizörün türüne göre farklılaştığı görülmüştür. Termal kraking şartlarında elde edilen nafta, katalitik şartlarda elde edilen nafta fraksiyonlarına göre daha yüksek parlama noktalı olmuştur. Diğer taraftan PTC şartları için diğer üç fraksiyon (gazyağı, distilat ve gaz-oil), hem termal kraking hem de CaO şartlarındakilere göre daha düşük parlama noktalı olmuştur.

- FT-IR analizi sonucunda statik ve katalitik kraking petrol numunelerinin; alifatik, naftenik, olefinik ve aromatik hidrokarbon türü içerikli olmanın yanı sıra ayrıca bazı kükürtlü ve oksijenatlı bileşikleri de içerdiği ve neticede de genel olarak alifatik bileşikler bakımından zengin içerikli olduğu görülmekle birlikte aynı zamanda da yapıdaki muhtemel fonksiyonel grupların temsil ettiği bileşiklerin de ilgili numunelere ilişkin GC-MS analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.
- GC-MS verileri dikkate alındığında SC kraking ürününde hem *n*-alkan hem de *i*-alkan türü hidrokarbon bileşikleri bulunurken, PTC kraking ürününde *i*-alkan türü hidrokarbon bileşiklerinin varlığı tespit edilememiştir.
- Termal (SC) ve katalitik kraking (PTC-2,5) ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarındaki belirli kimyasal kayma aralıklarındaki toplam proton değerinin, NMR sonuçlarının kullanılmasıyla ham petrolün SARA bileşimini belirleme üzerine Sanchez-Minero ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada önerilen eşitliklerde kullanılmasıyla SC ve PTC-2,5 ürünlerinin SARA bileşimi belirlenmiştir. SARA bileşim sonuçlarının, PTC-2,5 ürünün SC ürününe göre daha düşük parafinik (doymuşlar) ve aromatik hidrokarbonlar içerikli olması nedeniyle önceki kısımda verilmiş olan GC-MS sonuçlarını desteklediği görülmüştür.

Bütün bu sonuçları genel olarak değerlendirdiğimizde ise; PTC kullanımı ile elde edilen sıvı ürünün veriminde çok az miktarda artış olmasına rağmen yakıtsal açıdan daha değerli olan hafif fraksiyonlar bakımından zengin içerikli olduğunu görmekteyiz.

Netice olarak özellikle uzun zincirli hidrokarbonların daha kısa zincirli ve düşük kaynama noktalı değerli hidrokarbonlara dönüştürülmesi hususunda katalitik etkinliği sahip pekmez toprağı, ileriki çalışmalarda değişik metal oksit içerikli minerallerle yada çeşitli ticari metal oksitler ile karıştırılarak veyahut çeşitli kimyasallarla aktive edilerek katalitik etkinliğinin artırılması sonucunda daha etkin olarak doğal veya sentetik bazlı çeşitli karbon içerikli özellikle de atık materyallerin daha değerli katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmesinde kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Acar, Ç., Bübül, S., Gümrah, F., Metin, Ç., Parlaktuna, M. 2007. Petrol ve doğal gaz. **ODTÜ Yayıncılık**, ODTÜ Bilim ve Toplum Kitapları Dizisi, 1. Baskı, Ankara.
- Acaroğlu, M., Ünaldı, M., Aydoğan, H. 2010. Yakıtlar ve Yanma. **Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti.**, 1. Baskı, ISBN: 978-605-395-292-3, Ankara.
- Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., Ahmad, W. 2015. Influence of metal-oxide-supported bentonites on the pyrolysis behavior of polypropylene and high-density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, 132(1): 41221 (1-19).
- Ahmad, I., Khan, R., Ishaq, M., Khan, H., Ismail, M., Gul, K., Ahmad, W. 2016a. Catalytic pyrolysis of used engine oil over coal ash into fuel-like products. **Energy & Fuels**, 30: 204-218.
- Ahmad, I., Khan, R., Ishaq, M., Khan, H., Ismail, M., Gul, K., Ahmad, W. 2016b. Valorization of spent lubricant engine oil via catalytic pyrolysis: Influence of barium-strontium ferrite on product distribution and composition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 122: 131-141.
- Akmaz, S., İşcan, O., Gürkaynak, M.A., Yaşar, M. 2011. The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of Batiraman crude oil. **Petroleum Science and Technology**, 29: 160-171.
- Akmaz, S. and Yasar, M., 2015. The temporal variation of asphaltene structure during Raman crude oil pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 113, 672-679.
- Aleman-Vazquez, L.O., Cano-Dominquez, J.L. and Garcia-Gutierrez, J.L., 2012. Effect of tetralin, decalin and naphthalene as hydrogen donors in the upgrading of heavy oils. **SciVerse ScienceDirect**, 42, 532-539.
- Al-Marshed, A., Hart, A., Leeke, G., Greaves, M., Wood, J. 2015. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst. **Energy & Fuels**, 29: 6306-6316.
- Alsobaai, A.M. 2013. Thermal cracking of petroleum residue oil using three level factorial design. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, 25: 21-28.
- Alsglobal, 2016. Petrol ürünleri kütüphanesi ve diğer organik bileşikler. **ALS Türkiye**. <http://alsglobal.com.tr/website/var/assets/media-tr/pdf./thp-library-tur-son-1.pdf>, erişim tarihi : 29.11.2016.
- Anaç, O., Talınlı, N. 2008. Organik reaksiyon mekanizmaları. **Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti.**, 1. Baskı, ISBN : 978-605-395-144-5, Ankara.
- Angeles, M.J., Leyva, C., Ancheyta, J., Ramirez, S. 2014. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. **Catalysis Today**, 220-222: 274-294.

- Arpa, O., Yumrutas, R., Demirbas, A. 2010. Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation. **Applied Energy**, 87: 122-127.
- Ayanoğlu, A., Yumrutaş, R. 2016a. Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis. **Energy**, 103: 456-468.
- Ayanoğlu, A., Yumrutaş, R. 2016b. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels. **Energy Conversion and Management**, 111: 261-270.
- Beşergil, B.2007. Ham petrolden petrokimyasallara el kitabı. **Tükelmat A.Ş.**, ISBN: 978-975-01762-0-3, İzmir.
- Beşergil, B. 2009a. Rafineri prosesleri. **Eğe Üniversitesi Basımevi**, ISBN : 978-975-483-794-0, İzmir.
- Beşergil, B. 2009b. Petrol, petrol kimyası. **Eğe Üniversitesi Basımevi**, ISBN : 978-975-483-795-7, İzmir.
- Bolf, N., Galinec, G., Baksa, T. 2010. Development of soft sensor for diesel fuel quality estimation. **Chemical Engineering Technology**, 33(3): 405-413.
- BP Statistical Review of World Energy.2015. **British Petroleum (BP)**, London, UK.
- Cakici, A.I., Yanik, J., Uçar, S., Karayıldırım, T., Anil, H. 2004. Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 6(1): 20-26.
- Castro, L.V., Vazquez, F., 2009. Fractionation and characterization of Mexican crude oils. **Energy Fuels**, 22:1603-1609.
- Chao, K., Chen, Y., Liu, H., Zhang, X. and Li, J., 2012. Laboratory experiments and field test of a difunctional catalyst for catalyst aquathermolysis of heavy oil. **Enegy and Fuels**, 26, 1152-1159.
- Çataltaş, A.İ. 1985. Kimyasal proses endüstrileri-2. **İnkilap Kitabevi Yayın San. ve Tic. A.Ş.**, 1. Baskı, İstanbul.
- ETKB, 2016. **Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı** "Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü", E-Kitap, Sayı 13, 08/08/2016; [www.enerji.gov.tr/tr-TR/Enerji-ve-Tabii-Kaynaklar-Gorunumleri](http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Enerji-ve-Tabii-Kaynaklar-Gorunumleri), erişim tarihi: 11/11/2016.
- Gary, J.H., Handwerk, G.E., Kaiser, M.J. 2007. Petroleum refining technology and economics. **CRC Press Taylor & Francis Group**, Fifth edition, New York.
- Ghannam, M.T., Hasan, S.W., Abu-Jdayil, B., Esmail, N., 2012. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 81, 122-128.
- Gray, M.R. 2015. Upgrading oilsands bitumen and heavy oil. **PICA Press**, The University of Alberta Press, Canada.
- Hart, A., Greaves, M., Wood, J., 2015. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading heavy crude oil using-CARPI. **Chemical Engineering Journal**, 282, 213-223.
- Hasan, S.W., Ghannam, M.T., Esmail, N., 2010. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. **Fuel**, 89:1095-1100.

- Hein, F.J., 2006. Heavy oil and oil (tar) sands in North America: an overview & summary of contributions. **Natural Resources Research**, 15: 67-84.
- Hirshfeld, D. 2015. Crack spread: a “quick-and-dirty” indicator of refining profitability. **MathPro, Inc., energy economics applied optimization**. [http://i0.wp.com/stillwaterassociates.com/wpcontent/uploads/2015/08/MathPro\\_Refinery.jpg](http://i0.wp.com/stillwaterassociates.com/wpcontent/uploads/2015/08/MathPro_Refinery.jpg), erişim tarihi : 03.12.2016.
- Huc, A.Y. 2011. Heavy crude oils from geology to upgrading an overview. **Edition Technip**, ISBN : 978-2-7108-0890-9, France.
- IEA, 2010. **International Energy Agency (IEA)**, oil market report. <http://omrpublic.iea.org/>.
- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bonderanko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., Malkin, A. 2016. Asphaltenes in heavy crude oil: designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 147: 211-217.
- Jafari, R., Chaouki, J., Tanguy, P.A. 2012. A Comprehensive review of just suspended speed in liquid-solid and gas-liquid-solid stirred tank reactors. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 10(1), DOI: 10.1515/1542-6580.2808.
- Khan, R., Ahmad, I., Ishaq, M., Khan, H., Ismail, M., Gul, K., Yasin, A., Ahmad, W. 2016. Production of diesel-like fuel from spent engine oil by catalytic pyrolysis over natural magnetite. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 120: 493-500.
- Koç, E., Kaya, K. 2015. Enerji kaynakları-Yenilenebilir enerji durumu. **Mühendis ve Makina Dergisi**, 56(668): 36-47.
- Koç, E., Şenel, M. 2013. Dünyada ve Türkiye'de enerji durumu-genel değerlendirme. **Mühendis ve Makina Dergisi**, 54(639): 32-44.
- Kritkausky, C. and Connor, A., 2015. Hydrocracking of vacuum residue and the use of red mud catalysts. **University of Pittsburgh Swanson of Engineering**, 5210.
- Kuleli, Ö. 1981. Petrol arıtım teknolojisi. **Çağlayan Basımevi**, 1. Baskı, İstanbul.
- Kurnaz, A., Turhan, Ş., Gezelge, M., Hançerlioğulları, A., Çetiner, M.A. 2016. Elemental composition of soils mixed with the grape molasses. **Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology**, 4(9), 748-751.
- Kuznicki, S.M., McCaffery, W.C., Bian J., Wangen, E., Koenig A. and Lin, C.C.H., 2007. Natural zeolite bitumen cracking and upgrading. **ScienceDirect**, 105, 268-272.
- Lababidi, H.M.S., Sabti, H.M. and AlHumaidan, F.S., 2014. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils. **Fuel**, 117, 59-67.
- Li, K., Akeredolu, A., Renehan, A.M., Yang, Y., Batzle, M., Evans, R.J., Dorgan, J.R., Liberatore, M.W., Herring, A.M. 2013. Correlation of chemical and physical properties of an Alaska heavy oil from the Ugnu formation. **Fuel**, 103: 843-849.

- Manoj, B., Sreelakshmi, S., Mohan, A.N., Kunjomana, A.G. 2012. Characterization of diesel soot from the combustion in engine by X-ray and spectroscopic techniques. **International Journal of Electrochemical Science**, 7: 3215-3221.
- Martinez-Palou, R., Mosquera, M.L., Zapata-Redon, B., Mar-Juarez, E., Bernal-Huicochea, C., Clavel-Lopez, J.C., Aburto, J., 2011. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 75:274-282.
- Matar, S., Hatch, L.F. 2001. Chemistry of petrochemical processes. **GPP (Gulf Professional Publishing)**, 2 nd Edition, ISBN : 0-88415-315-0, USA.
- Mathpro, 2011. **The international council on clean transportation (theicct)**. <http://www.theicct.org/introduction-petroleum-refining-and-production-ultra-low-sulfur-gasoline-and-diesel-fuel>, erişim tarihi: 22/11/2016.
- Melendez, L.V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J.A., Pachon, Z., Mejia-Ospino, E. 2012. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 90-91: 56-60.
- Merola, M.C., Carotenuto, C., Gargiulo, V., Stanzione, F., Ciajolo, A., Minale, M. 2016. Chemical-physical analysis of rheologically different samples of a heavy crude oil. **Fuel Processing Technology**, 148: 236-247.
- Mohan, J. 2004. Organic spectroscopy : principles and applications. Second edition, Alpha Science International Ltd., December 28, 2004, **CRC Press**, ISBN : 9780849339523, Harrow, U.K.
- Muraza, O., 2015. Hydrous pyrolysis of heavy oil using solid acid minerals for viscosity reduction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 114, 1-10.
- Murillo-Hernandez, J., Garcia-Cruz, I., Lopez-Ramirez, S., Duran-Valencia, C., Dominguez, J.M., Aburto, J., 2009. Aggregation behavior of heavy crude oil-ionic liquid solutions by fluorescence spectroscopy. **Energy Fuels**, 23:4584-4592.
- Naik, D.V., Kumar, V., Prasad, B., Behera, B., Atheya, N., Sing, K.K., Garg, M.O. 2014. Catalytic cracking of pyrolysis oil oxygenates (aliphatic and aromatic) with vacuum gas oil and their characterization. **Chemical Engineering Research and Design**, 92(8): 1579-1590.
- Osgouei, Y.T. 2013. An experimental study on steam distillation of heavy oils during thermal recovery. **The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University**, Master Thesis, Ankara, Turkey.
- Outcalt, S., Laesecke, A., Fortin, T.J. 2010. Density and speed of sound measurements of hexadecane. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 42: 700-706.
- Özdemir, C., Argun, M.E., Dursun, Ş., Karataş, M., Doğan, S., Albayrak, M. 2004. Deri endüstrisi atık sularının Başyayla (Karaman) yöresi pekmez toprağı kullanılarak arıtılabilirliklerinin incelenmesi. **DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 6(3), 57-64.

- Park, Y.K., Lee, C.W., Kang, N.Y., Choi, W.C., Choi, S., Oh, S.H., Park, D.S., 2010. Catalytic cracking of lower-valued hydrocarbons for producing light olefins. **Catalysis Surveys from Asia (Catal. Surv. Asia)** 14: 75-84.
- Peralta-Martinez, M.V., Vazquez-Ramirez, R., Blass-Amador, G., Palacios-Lozano, E.M. 2008. Determination of functional groups in Mexican Vacuum residua. **Petroleum Science and Technology**, 26: 91-100.
- Petroleum.co.uk, 2017. [www.petroleum.co.uk](http://www.petroleum.co.uk), erişim tarihi: 14.03.2017.
- Planete-energies, 2016. Crude oil refining, an essential process, Products obtained from a barrel of oil. <http://www.planete-energies.com/en/medias/infographics/crude-oil-refining-essential-process>, erişim tarihi: 30.11.2016.
- Riazi, M.R. 2005. Characterization and properties of petroleum fractions. **American Society for Testig and Materials (ASTM)**, ASTM Stock Number : MNL50, USA.
- Riazi, M.R. 2013. Characteristics of heavy fractions for desing and operation of upgrading related processes. Paper 653j in Session: Alternative Fuels and Enabling Techniques I: Fuels and Petrochemicals Division, **2013 AIChE Annual Meeting**, November 7, San Francisco, California.
- Sadeghbeigi, R. 2012. Fluid catalytic cracking handbook. An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. **Elsevier Inc.**, Thrid edition, New York.
- Sanchez-Minero, F., Ancheyta, J., Silva-Oliver, G., Flores-Valle, S. 2013. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. **Fuel**, 110: 318-321.
- Shakirullah, M., Ahmad, W., Ahmad, I., Ishaq, M., Khan, M.I. 2012. Desulphurization of liquid fuels by selective adsorption through mineral clays as adsorbents. **Journal of The Chilean Chemical Society**, 57(4): 1375-1380.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D. 2005. Spectrometric identification of organic compounds. 7th edition, **John Wiley & Sons, Inc.**, ISBN : 0-471-39362-2, USA.
- Speight, J.G. 2007. The chemistry and technology of petroleum. Fourth edition, Taylor & Francis Group, **CRC Press**, ISBN : 978-0-8493-9067-8, New York.
- Stratiev, D., Shiskova, I., Nedelchev, A., Kirilov, K., Nikolaychuk, E., Ivanov, A., Sharafutdinov, I., Veli, A., Mitkova, M., Tsaneva, T., Petkova, N., Sharpe, R., Yordanov, D., Belchev, Z., Nenov, S., Rudnev, N., Atanassova, V., Sotirova, E., Sotirov, S., Atanassov, K. 2015. Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility. **Energy & Fuels**, 29: 7836-7854.
- Stratiev, D., Shishkova, I., Nikolova, R., Tsaneva, T., Mitkova M. and Yordanov D., 2016. Investigation on precision of determination of SARA analysis of vacuum residual oils from different origin. **Petroleum and Coal**, 58(1), 109-119.
- Sviridenko, N.N., Krivtsov, E.B., Golovko, A.K., Dombrovskaya, A.S. and Krivtsova, N.I., 2014. Composition of initiated cracking products of high-sulfur natural bitumen. **ScienceDirect**, 10, 326-331.

- Tingyu, Z., Shouyu, Z., Jiejie, H., Yang, W. 2000. Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, 64: 271-284.
- Tingyu, Z., Yang, W. 2001. Study on tar property from coal mild gasification with calcium oxide catalyst. **Energy & Environment**, 12(1): 47-54.
- Wauquier, J.P. 1995. Petroleum refining. Crude oil petroleum products- process flowsheets. **Editions Technip**, ISBN : 9782710806851, France.
- Woodford, C. 2016. Zeolites, <http://www.explainthatstuff.com/zeolites.html>, erişim tarihi: 04.01.2017.
- Yasin, G., Bhangar, M.I., Ansari, T.M., Naqvi, S.M.S.R., Ashraf, M., Ahmad, K., Talpur, F.N. 2013. Quality and chemistry and crude oils. **Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels**, 4(3): 53-63.
- Yorulmaz, Y. 1983. Petrol işleme teknolojisi ve rafineri ürünleri. **ODTÜ Mühendislik Fakültesi**, Yayın No: 71, Ankara.
- Zhang, Y., Yu, D., Li, W., Gao, S. and Xu, G., 2014. Bifunctional catalyst for petroleum residue cracking gasification. **Fuel**, 117, 1196-1203.
- Zhichang, L., Xianghai, M., Chunming, X. and Jinsen, G., 2007. Secondary cracking of gasoline and diesel from heavy oil catalytic pyrolysis. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 15(3), 309-314.
- Xiaoqiang, T., Guanghui, H., Min, Z. and Jinping H., 2009. Compositional characteristics and geochemical significance of n-alkanes in process of crude oil cracking. **Earth Science Frontiers**, 16(6), 372-378.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1991 yılında Adıyaman'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Biraralık İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Antalya Gazi Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Petrol ve Doğalgaz Bölümü'nü kazanıp, 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl İskenderun Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans programına kaydoldu.

