

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağır Vakum Gaz Yağından FCC Yöntemi İle
İnert Ortamda Hafif Ürün Eldesi**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Ağustos 2024

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağır Vakum Gaz Yağından FCC Yöntemi İle
İnert Ortamda Hafif Ürün Eldesi**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS
(36203615071)

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin KARACA
Eş Danışman: Prof. Dr. Hakan Serhad SOYHAN

Ağustos 2024

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

**Ağır Vakum Gaz Yağından FCC Yöntemi İle
İnert Ortamda Hafif Ürün Eldesi**

Tezi Hazırlayan: Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS
Yüksek Lisans Tezi

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tez danışmanım Prof. Dr. Hüseyin KARACA 'ya öncelikle en içten teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Onun derin bilgisi ve sebatkarlığı, beni her adımda ileriye taşıdı. Tez konusunun yenilikçi olması nedeniyle karşılaştığım engeller ve karamsarlık bulutları beni kuşatmıştı, ancak Prof. Dr. Hüseyin KARACA 'nın ışığıyla bu zor dönemi aştım. Benim için sadece bir akademisyen görevi taşımayan, aynı zamanda bir yol gösterici ve destekleyiciydi. Onun cesur duruşu ve bilgelik dolu rehberliği, beni motive etti ve tezimi başarıyla tamamlamama yardımcı oldu. Onun özverisine sonsuz bir saygıyla...

Dr. Öğr. Üyesi Cemil KOYUNOĞLU 'na bilgi ve deneyimlerini paylaşarak sağladığı değerli katkılar için içten teşekkürlerimi sunuyorum. Araştırma Görevlisi Emre Yiğit'e ise moral desteği için samimi bir şekilde teşekkür ediyorum. Ayrıca, eş tez danışmanım Prof. Dr. Hakan Serhad Soyhan'a da sağladığı katkılar için içtenlikle teşekkür ederim.

Prof. Dr. Serpil Demir Düşünceli ve Doç. Dr. Murat Kaloğlu'na, akademik destekleri için en içten teşekkürlerimi sunarım. Katalizör bilimi alanındaki derin bilgi birikimleri ve rehberlikleri, çalışmalarımın başarıyla ilerlemesine büyük katkı sağladı. Verdiği değerli bilgiler ve yönlendirmeler için minnettarım. Dr. Mikail OLAM'a ve doktora öğrencileri Hüseyin KARAKURT ile Figen GÜNDÜZ'e, laboratuvarımızdaki cihazların tanımlanması ve teknik desteğin yanı sıra bilgi ve deneyimlerini paylaştıkları için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım kapsamında maddi desteği sağlayan FYL-2022-2947' nolu "Ağır Vakum Gaz Yağından FCC Yöntemi İle İnert Ortamda Hafif Ürün Eldesi" adlı proje ile destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Değerli ve sevgili babam, annem, kardeşlerim ve Ali ile Ahmet amcalarıma içtenlikle teşekkür ederim. Onların sevgi dolu desteği, hayatımın her anında benim için bir liman olmuştur. Zorluklarla dolu anlarda bile, onların yanımda olduğunu bilmek, içimde bir güç ve cesaret uyandırmıştır. Ailemin sevgisi, benim için sadece bir motivasyon kaynağı olmakla kalmayıp, aynı zamanda her zorluğun üstesinden gelmemi sağlayan bir ışık olmuştur. Onlar, sadece aile değil, aynı zamanda hayatımın en değerli rehberleri ve ilham kaynaklarıdır. Her birinin katkısı, başarılarımın temelini oluşturmuştur ve onlara minnettarım.

Teşekkür ederim

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezimde sunduğum tüm bilgiler ve bulgular bilimsel ahlaklar ve geleneklere aykırı bir yardıma başvurmaksızın hazırlanmıştır.

Yararlandığım bütün kaynaklar hem metin içerisinde hem de kaynaklar bölümünde belirttim ve bunu onurumla doğrularım.

Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ham Petrolün Tanımı	3
2.2. Ham Petrolün Kimyasal Yapısı	3
2.3. Ham Petrolün Sınıflandırılması	7
2.4. Petrolle İlgili Dönemsel Gelişmeler	8
2.5. Türkiye'deki Petrol Endüstrisinin Kısaca Tarihsel Gelişimi	9
2.6. Petrol Rafinerileri	11
2.6.1. Ayırma	11
2.6.2. Rafinerilerin Dönüşüm Prosesleri	16
2.6.3. Rafinerilerin Bitirme Prosesleri	22
2.7. Literatürdeki Benzer Çalışmalar	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyal	27
3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar	28
3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenekler	28
3.2. Yöntem	30
3.2.1. İmpregnasyon yöntemi ile FeMo/Al ₂ O ₃ katalizörün sentezi	30
3.2.2. Katalitik kraking deneyleri	32
3.2.3. Hidrojen verici çözücü ortamında katalitik kraking deneyleri	35
3.2.4. Ham Madde ve Ürünlerin Analizleri	36
3.2.4.1. Elementel Analizler	36
3.2.4.2. GC-MS Analizleri	36
3.2.4.3. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	38
4.1. Ham Örneklerin Analizleri	38
4.2. Sentezlenen FeMo/ Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD analizi	45
4.3. HVGO'nun Katalitik Kraking Deney Sonuçları	46
4.3.1. Katalizör türünün ürünlerin bileşimi üzerine etkisi	46
4.3.2. Katalizör derişiminin ürünlerin bileşimi üzerine etkisi	58
4.3.3. Başlangıç azot gazı basıncının ürünlerin bileşimi üzerine etkisi	67
4.3.4. Katalitik kraking deneyleri esnasında sıcaklık ve basıncın süre ile değişimi ..	76

4.3.5. Reaksiyon sıcaklığının ürünlerin bileşimi üzerine etkisi	80
4.3.6. Reaksiyon süresinin ürünlerin bileşimi üzerine etkisi	90
4.4. HVGO/Çözücü oranının ürünlerin bileşimi üzerine etkisi	100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	107
5.1. Sonuçlar	107
5.2. Öneriler	109
KAYNAKLAR.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	115



TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1 : Ham petrolün elementel analizi	3
Tablo 2.2 : Ham petrolün API° derecesine göre sınıflandırılması	7
Tablo 2.3 : Bazı ülkelere ait petrol API° derecesi ve S.G değeri	7
Tablo 2.4 : Türkiye'nin önemli petrol sahaları	8
Tablo 2.5 : Petrol türevli yakıtlar ve yağların içerdiği karbon sayısı aralığı	15
Tablo 2.6 : FCC prosesinde kullanılan reaktörlerinin çalışma koşulları	18
Tablo 2.7 : LVGO ve HVGO'nun elementel analizleri	19
Tablo 2.8 : Hidrokraking prosesinde kullanılan reaktörlerin karşılaştırılması	19
Tablo 2.9 : Hidrotreating prosesiyle kükürt uzaklaştırma reaksiyonları	23
Tablo 2.10 : Katalitik kraking prosesi ile ilgili çalışmaların karşılaştırılması.....	26
Tablo 3.1 : Deneysel çalışmada kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri	28
Tablo 3.2 : GC-MS Cihazı teknik özellikleri	36
Tablo 4.1 : Ham HVGO 'nun GC-MS analiz sonuçları	39
Tablo 4.2 : Ticari benzin GC-MS analizi	41
Tablo 4.3 : Ticari dizel GC-MS analizi	42
Tablo 4.4 : HVGO, benzin ve dizel GC-MS analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	43
Tablo 4.5 : HVGO, ticari benzin ve dizelin elementel analizleri	45
Tablo 4.6 : Katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki kraking deney koşulları.....	47
Tablo 4.7 : GC-MS analiz sonuçları (D1)	48
Tablo 4.8 : GC-MS analiz sonuçları (D2)	50
Tablo 4.9 : GC-MS analiz sonuçları (D3)	51
Tablo 4.10 : GC-MS analiz sonuçları (D4)	53
Tablo 4.11 : GC-MS analiz sonuçları (D5)	54
Tablo 4.12 : Katalizör türünün belirlenmesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.....	55
Tablo 4.13 : Katalizör türünün belirlenmesi kapsamında yapılan kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.....	57
Tablo 4.14 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde katalizör değişiminin etkisinin belirlenmesine ait deney koşulları.	58
Tablo 4.15 : GC-MS analiz sonuçları (D6)	60
Tablo 4.16 : GC-MS analiz sonuçları (D7)	62
Tablo 4.17 : GC-MS analiz sonuçları (D8)	63
Tablo 4.18 : Katalizör değişiminin etkisini incelemek kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması	64
Tablo 4.19 : Katalizör değişiminin etkisi belirlenmesi kapsamında yapılan kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması	66
Tablo 4.20 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde en uygun başlangıç azot gazı basıncının belirlenmesine ait deney koşulları.....	67
Tablo 4.21 : GC-MS analiz sonuçları (D9)	68
Tablo 4.22 : GC-MS analiz sonuçları (D10)	70
Tablo 4.23 : GC-MS analiz sonuçları (D11)	71
Tablo 4.24 : GC-MS analiz sonuçları (D12)	73

Tablo 4.25 : En uygun başlangıç azot gazı basıncının belirlenmesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması	74
Tablo 4.26 : Ham HVGO, benzin, dizel ve kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin elementel analizlerin sonuçlarının karşılaştırılması	76
Tablo 4.27 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesine ait deney koşulları.....	80
Tablo 4.28 : GC-MS analiz sonuçları (D13)	82
Tablo 4.29 : GC-MS analiz sonuçları (D14)	83
Tablo 4.30 : GC-MS analiz sonuçları (D15)	85
Tablo 4.31 : GC-MS analiz sonuçları (D16)	87
Tablo 4.32 : Kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması	88
Tablo 4.33 : Kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.....	90
Tablo 4.34 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesine ait deney koşulları.....	91
Tablo 4.35 : GC-MS analiz sonuçları (D17)	92
Tablo 4.36 : GC-MS analiz sonuçları (D18)	94
Tablo 4.37 : GC-MS analiz sonuçları (D19)	96
Tablo 4.38 : GC-MS analiz sonuçları (D20)	97
Tablo 4.39 : Kraking deneylerinde en uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması	98
Tablo 4.40 : Reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesi kapsamında yapılan kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.....	100
Tablo 4.41 : HVGO'nun katalitik kraking işleminde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisine ait deney koşulları	101
Tablo 4.42 : GC-MS analiz sonuçları (D21)	102
Tablo 4.43 : GC-MS analiz sonuçları (D22)	103
Tablo 4.44 : Kraking deneylerinde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması	104
Tablo 4.45 : Kraking deneylerinde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.....	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Hekzan kimyasal yapısı.	4
Şekil 2.2 : (3-Hekzen) kimyasal yapısı.	4
Şekil 2.3 : (1,3-Bütadien) kimyasal yapısı	4
Şekil 2.4 : (3- Hekzin) kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.5 : Benzen kimyasal yapısı	5
Şekil 2.6 : Sikloheksan kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.7 : Naftalin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.8 : Metilbenzen kimyasal yapısı	6
Şekil 2.9 : Fenol kimyasal yapısı	6
Şekil 2.10 : Türkiye’deki petrol rafinerilerin haritası	11
Şekil 2.11 : Ham petrolü atmosferik distilasyon kolonuna beslemeden önce yapılan ön işlemler	12
Şekil 2.12 : Atmosferik distilasyon kolonu.....	13
Şekil 2.13 : Distilasyon kolonundaki rafların buhar geçiş sistemleri.....	13
Şekil 2.14 : Distilasyon kolonundaki buhar geçiş yerlerin çalışma prensibi	14
Şekil 2.15 : Hidrokarbonların karbon atom sayısına karşılık gelen kaynama noktaları	14
Şekil 2.16 : Sabit yatak reaktörü	19
Şekil 2.17 : Hareketli yatak reaktörü	20
Şekil 2.18 : Ebullated yatak reaktörü	20
Şekil 2.19 : Slurry reaktörü	21
Şekil 2.20 : Hidrotreating proses kimyası	22
Şekil 2.21 : İsobütan ve isobütülen ’den izooktan eldesi.....	24
Şekil 2.22 : Benzen ve etilen reaksiyonundan etilbenzen eldesi.....	25
Şekil 3.1 : Sınırlı miktar muafiyeti işareti.....	27
Şekil 3.2 : HVGO Numunesi	27
Şekil 3.3 : Kesikli reaktör göstergesi	29
Şekil 3.4 : Kül fırını	29
Şekil 3.5 : FeMo/Al ₂ O ₃ katalizörün sentezlenme metodu	31
Şekil 3.6 : Kesikli reaktör deney sistemi	33
Şekil 3.7 : Katalitik kraking deneylerinin proses akım şeması	34
Şekil 4.1 : Ham HVGO ‘nun GC-MS analiz kromatogramı	40
Şekil 4.2 : Ticari benzin GC-MS analiz kromatogramı	41
Şekil 4.3 : Ticari dizel GC-MS analiz kromatogramı	43
Şekil 4.4 : GC-MS analizi sonuçlarına göre HVGO, Ticari Benzin ve Dizelin Kimyasal Grup Sınıflandırmaları.....	44
Şekil 4.5 : GC-MS analizine göre HVGO, ticari benzin ve dizelin karbon atom sayısına göre karşılaştırması.....	44
Şekil 4.6 : Sentezlenen FeMo/ Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD analizi.....	45
Şekil 4.7 : Literatürde alınan FeMo/ Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD analizi	46
Şekil 4.8 : GC-MS analizinin kromatogramı (D1).....	49
Şekil 4.9 : GC-MS analizinin kromatogramı (D2).....	49
Şekil 4.10 : GC-MS analizinin kromatogramı (D3).....	52
Şekil 4.11 : GC-MS analizinin kromatogramı (D4).....	52
Şekil 4.12 : GC-MS analizinin kromatogramı (D5).....	55
Şekil 4.13 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D1-D5)	56

Şekil 4.14 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D1-D5)	56
Şekil 4.15 : GC-MS analizinin kromatogramı (D6).....	61
Şekil 4.16 : GC-MS analizinin kromatogramı (D7).....	61
Şekil 4.17 : GC-MS analizinin kromatogramı (D8).....	64
Şekil 4.18 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D5- D8)	65
Şekil 4.19 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D5- D8)	65
Şekil 4.20 : GC-MS analizinin kromatogramı (D9).....	69
Şekil 4.21 : GC-MS analizinin kromatogramı (D10).....	69
Şekil 4.22 : GC-MS analizinin kromatogramı (D11).....	72
Şekil 4.23 : GC-MS analizinin kromatogramı (D12).....	72
Şekil 4.24 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D6, D9-D12)	75
Şekil 4.25 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D6, D9-D12)	75
Şekil 4.26 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D6).....	77
Şekil 4.27 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi..	78
Şekil 4.28 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D10).....	78
Şekil 4.29 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D11).....	79
Şekil 4.30 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D12).....	79
Şekil 4.31 : GC-MS analizinin kromatogramı (D13).....	81
Şekil 4.32 : GC-MS analizinin kromatogramı (D14).....	84
Şekil 4.33 : GC-MS analizinin kromatogramı (D15).....	86
Şekil 4.34 : GC-MS analizinin kromatogramı (D16).....	86
Şekil 4.35 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D13-D16)	89
Şekil 4.36 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D13-D16)	89
Şekil 4.37 : GC-MS analizinin kromatogramı (D17).....	93
Şekil 4.38 : GC-MS analizinin kromatogramı (D18).....	95
Şekil 4.39 : GC-MS analizinin kromatogramı (D19).....	95
Şekil 4.40 : GC-MS analizinin kromatogramı (D20).....	98
Şekil 4.41 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D17-D20)	99
Şekil 4.42 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D17-D20)	99
Şekil 4.43 : GC-MS analizinin kromatogramı (D21).....	102
Şekil 4.44 : GC-MS analizinin kromatogramı (D22).....	103
Şekil 4.45 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D21-D22)	104
Şekil 4.46 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D21-D22)	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

ABD: Amerika Birleşik Devletleri

API⁰: Amerikan Petrol Enstitüsü

CSTR: Sürekli Tam Karıştırmalı Tank Reaktörü

FCC: Sıvı Katalitik Parçalanma

GC-MS: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

HVGO : Ağır Vakum Gaz Yağı

Kkt: Kuru-Külsüz Temel

LPG: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı

LVGO : Hafif Vakum Gaz Yağı

MMbbl: Milyon Varil

OPEC: Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü

S.G: Bağıl Yoğunluk

THF: Tetrahidrofuran

TÜPRAŞ: Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş.

VGO: Vakum Gaz Yağı

XRD: X-Işını Difraktometresi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ağır Vakum Gaz Yağından FCC Yöntemi İle
İnert Ortamda Hafif Ürün Eldesi

Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

115+ XIII sayfa

2024

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Petrol rafinerilerindeki en önemli kimyasal dönüşüm proseslerinden biri hidrokraking, diğeri ise katalitik kraking (FCC) prosesleridir. Bu prosesler kullanılarak, ağır petrol fraksiyonları daha hafif ve yakıt olarak kullanılabilir ürünlere dönüştürülebilmektedir. Her iki proses de katalizör varlığında gerçekleşir ve genellikle benzer katalizörler kullanılır. Bu çalışma kapsamında, petrolün ağır fraksiyonlarından biri olan HVGO'nun FCC yöntemi ile tam karıştırmalı kesikli bir reaktör kullanılarak daha hafif bileşenler ve yakıt olarak kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Katalitik ve katalitik olmayan kraking deneyleri sıcaklık 325, 350, 375, 400 °C, başlangıç azot basıncı 0, 10, 15, 20 ve 30 bar, reaksiyon süresi 30, 60, 90 ve 120 dk koşullarında gerçekleştirilmiştir. HVGO'nun katalitik kraking işlemlerinde katalizör türünün etkisini incelemek üzere hem ticari hem de sentezlenen katalizörler kullanılmıştır. Katalizör derişimi olarak % 0,1, %0,5, %1 ve %5 oranları kullanılmıştır. Kraking deneylerinde karıştırma hızı 200 rpm olarak sabit alınmıştır.

Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda gerçekleştirilen kraking işlemlerinde elde edilen sonuçlara göre, en hafif ürün bileşimi katalizör türü %25 MgO + %75 SiO₂, katalizör derişimi %1, reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 120 dk, başlangıç azot basıncı 0 bar koşullarında elde edilmiştir. Hafif ürünler (karbon sayısı 22 ve altında olan bileşenler) önemli ölçüde parafinik (%47.53) ve sikloalkanlardan (%21.60)'dan oluşmaktadır. Katalitik kraking işlemlerinde çözücü etkisinin belirlenmesi amacıyla çözücü olarak tetralin seçilmiş ve HVGO/ Çözücü oranı ağırlıkça 1/1 ve 1/3 alınarak kraking deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik kraking işlemlerinde HVGO ile birlikte çözücü olarak tetralin kullanılması hafif ürün bileşiminde aromatik bileşenlerin oranını artırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Petrol, HVGO, FCC, Katalizör türü, Kraking ürünleri, Karakterizasyon, GC-MS Analizi, Elementel Analiz.*



ABSTRACT

Master Thesis

The Production Of Light Product from Heavy Vacuum Gas Oil Using the FCC Method In
An Inert Atmosphere

Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

115+ XIII pages

2024

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

One of the most important chemical conversion processes in petroleum refineries is hydrocracking, while the other is the catalytic cracking (FCC) process. By using these processes, heavy petroleum fractions can be converted into lighter and more usable products as fuels. Both processes occur in the presence of a catalyst and typically use similar catalysts. In this study, the aim was to convert HVGO, one of the heavy fractions of petroleum, into lighter components and usable products as fuels using the FCC method in a Continuous stirred batch reactor. Catalytic and non-catalytic cracking experiments were carried out under conditions of 325, 350, 375, 400 °C temperatures, initial nitrogen pressures of 0, 10, 15, 20, and 30 bar, and reaction times of 30, 60, 90, and 120 minutes. To examine the effect of catalyst type in the catalytic cracking processes of HVGO, both commercial and synthesized catalysts were used. Catalyst concentrations of 0.1%, 0.5%, 1%, and 5% were applied. The stirring speed was kept constant at 200 rpm during the cracking experiments.

According to the results obtained from cracking processes conducted under catalytic and non-catalytic conditions, the light product composition was obtained under the conditions of 25% MgO + 75% SiO₂ catalyst type, 1% catalyst concentration, 400 °C reaction temperature, 120 minutes reaction time, and 0 bar initial nitrogen pressure. Light products (components with a carbon number of 22 and below) mainly consist of paraffinic (47.53%) and cycloalkanes (21.60%) components. In catalytic cracking processes, tetralin was selected as the solvent to determine the solvent effect, and cracking experiments were carried out with HVGO/solvent ratios of 1/1 and 1/3 by weight. Using tetralin as a solvent along with HVGO

in catalytic cracking processes increases the proportion of aromatic compounds in the light product composition.

Keywords: *Petroleum, HVGO, FCC, Catalyst type, Cracking products, Characterization, GC-MS Analysis, Elemental Analysis.*



1.GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızlı bir şekilde artması ve teknolojinin gelişmesiyle fosil yakıtlara olan talep artmıştır. Fosil yakıtların hem enerji kaynağı hem de temel kimyasal hammadde olarak yoğun bir şekilde kullanılmasından dolayı rezervleri çok hızlı bir şekilde azalmaktadır. Günümüzdeki kullanım miktarları dikkate alındığında, kömür rezervlerinin 160 yıl, petrol rezervleri ve doğal gaz rezervlerinin 60 yıl sonra tükeneceği tahmin edilmektedir [1]. Fosil yakıtlardan petrol hem enerji kaynağı hem de temel kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabildiğinden, kömür ve doğal gaza göre daha önemli bir yere sahiptir. Ham petrol, API derecesine göre Hafif, orta, ağır ve çok ağır olarak sınıflandırılmaktadır [2]. API 'sı 31 olan hafif ham petrol yaklaşık olarak %19 LPG, %31 atmosferik distilasyon sıvı ürünleri ve %50 atmosferik distilasyon kalıntısı içermektedir [3]. Türkiye’de Tüpraş rafinerileri, hafif ham petrolden elde ettikleri günlük olarak toplam ürün yüzdesi %3,5 LPG, %22 Benzin, %16,5 Jet yakıt, %33,9 Dizel, %19,9 Bitüm ve Fuel oil, %0,5 Lube oil ve %3,8 diğer ürünler [4]. Son zamanlarda petrol türevli yakıtlara olan talebin yükselmesi, enerji sektöründe daha fazla üretim ve verimlilik arayışına yol açmıştır. Bu bağlamda, ham petrol rafinasyonundan elde edilen ağır hidrokarbonlu ürünlerin, özellikle LVGO ve HVGO gibi, daha hafif ve kullanılabilir yakıtlara (Benzin ve dizel gibi) dönüştürülmesi amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu dönüşüm sürecinde, enerji sektöründe önemli bir rol oynayan Termal Kaking, Katalitik Kaking ve Hidrokraking yöntemleri kullanılmaktadır [5]. Enerji üretiminde fosil yakıtların kullanılması sonucunda hem iklim değişikliğine hem de hava kirliliğine neden olmaktadır. Ancak, yakın bir gelecekte fosil yakıt rezervlerinin önemli ölçüde azalması sonucunda global bir enerji ve ekonomik kriz yaşanabilir. Bundan dolayı, hem mevcut enerji kaynaklarının daha etkin ve çevreci bir şekilde değerlendirilebilmesi hem de yeni ve alternatif enerji kaynaklarının araştırılması önem taşımaktadır. Bu kapsamda, enerji üretiminde yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasının daha uygun bir seçenek olduğu değerlendirilebilir. Özellikle, enerji üretiminde güneş, rüzgâr, su enerjisi, jeotermal, biyoenerji gibi yenilebilir enerji kaynaklarının kullanılması hem çevre kirliliğinin azaltılması hem de alternatif yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır. Biyokütlenin çeşitli termal ve biyokimyasal yöntemlerle dönüşümü sonucunda hem yeni ve yenilenebilir bir yakıt hem de petrol ve doğal gaza alternatif olabilecek yeni bir yakıt elde edilebilmektedir. Elde edilen

biyoyakıtlardan biyoetanol, biyodizel ve biyogaz doğrudan ya da belli oranlarda fosil yakıtlarla (benzin ve dizel) karıştırılarak motor yakıtı olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, hem alternatif yeni bir yakıtın üretilmesi hem de daha az fosil yakıtların kullanılması sonucunda çevre kirliliği azaltılmış olacaktır [6]. Ancak, biyoyakıtların bir proses sonucunda elde edilebilmesinden dolayı hem üretim hızının düşük olması hem de elde edilen biyoyakıtların istenmeyen ürünlerden ayrıştırılabilmesi için çeşitli ayırma işlemlerinin uygulanması önemli darboğazlara neden olmaktadır [7].

Bu çalışmada, Türkiye'deki bir petrol rafinerisi vakum distilasyon kolonunda elde edilen ağır vakum gaz yağının sıvı katalitik kraking (FCC) yöntemi ile hafif ürünlere (dizel ve benzin gibi) dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Kraking işlemleri kesikli-tam karıştırmalı bir tank reaktörde gerçekleştirilmiştir. Proses değişkenleri olarak katalizör tipi, derişim, basınç, sıcaklık ve reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kraking proseslerinde katalizör türünün hem dönüşüm hem de ürün dağılımı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu nedenle, ticari katalizörler (doğal zeolit, (Zeolit+Al₂O₃+SiO₂+ MgO) ve (%25 MgO+ %75 SiO₂)) ile laboratuvar koşullarında sentezlenen FeMo/ Al₂O₃ katalizörü kullanarak elde edilen ürünlerin katalitik olmayan koşullarda elde edilen ürünler ile instrumental yöntemlerle karşılaştırması yapılmıştır. Hafif ürün bileşimi üzerinde en fazla etki gösteren katalizör türü ile diğer proses parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için elementel analiz ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Ham Petrolün Tanımı

Gaz, sıvı ve katı hidrokarbonlu bileşiklerinden doğal olarak oluşan tortul kaya yataklarında yer alan karışıma Petrol adı verilmektedir. Az miktarda nitrojen, oksijen ve kükürt içeren bileşiklerin yanı sıra az miktarda metalik bileşenler de içerir. Genellikle sıvı halde bulunmaktadır [3]. Latince "petroleum", "petra" (Taş) ve "oleum" (yağ) kelimelerinden gelip petrol olarak adlandırıldı veya Türkçe olarak "Taşyağı" olarak isimlendirebiliriz [8]. Dünya genelinde birincil enerji kaynaklarının kullanımının dağılımına baktığımızda, enerji talebinin %33'ünü petrol, %30'unu kömür, %24'ünü doğal gaz, %7'sini hidroelektrik enerji, %4'ünü nükleer enerji ve %2'sini diğer yenilenebilir enerji kaynakları karşılamaktadır. Bu bağlamda, en büyük paya sahip olan tüketilen enerji kaynağı %33'lük oranıyla petrol olmuştur [9].

2.2. Ham Petrolün Kimyasal Yapısı

Petrol, genellikle karbon ve hidrojen elementlerinden oluşan bir kimyasal bileşiktir ve kısaca "hidrokarbon" olarak bilinir. Ham petrol, içinde sınırlı miktarda kükürt içerebilir. Kükürt miktarının düşük olmasına rağmen, ürün kalitesi üzerinde önemli bir etkisi vardır ve rafineriler kükürdü uzaklaştırmak için çeşitli prosesler uygularlar.

Ham petrolün elementel yapısı, petrole özgü ve kalitesine bağlı olarak değişiklik gösterir. Tablo 1'de, ham petrolün içerdiği elementel kütlenin yüzdesel aralıkları şeklinde sunulmuştur.

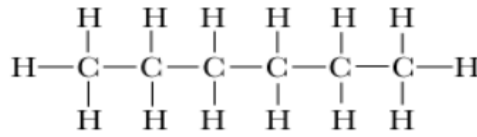
Tablo 2.1 : Ham petrolün elementel analizi [10]

Element	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% Miktarı (Ağırlıkça)
Karbon (C)	12.011	83,00 – 87,00
Hidrojen (H)	1.0078	10,00 – 14,00
Azot (N)	14.0067	0,10 – 2,00
Oksijen (O)	15.999	0,05 – 1,50
Kükürt (S)	32.065	0,05 – 6,00
Diğer elementler	-	<1000 ppm

Hidrokarbonların ham petrol yapısında, bağ şekillerine göre iki temel grupta toplandığı görülür: Alifatikler, zincir yapısında olanlar ve karboksiklikler, halka yapısında olanlar [11].

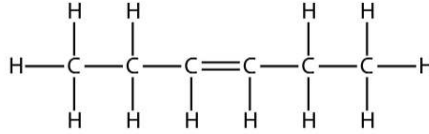
1) Alifatikler

➤ Parafinler (Alkanlar): karbon atomlarının tek bir bağ ile bağlandığı ve diğer bağların hidrojen atomları ile doyurulmaktadır. Parafinler için kapalı genel formülü C_nH_{2n+2} 'dir. Şekil 2.1' de hekzan açık formülünde karbon atomları birbiriyle tek bağla bağlandığı ve hidrojenle doyurulduğu gösterilmektedir.



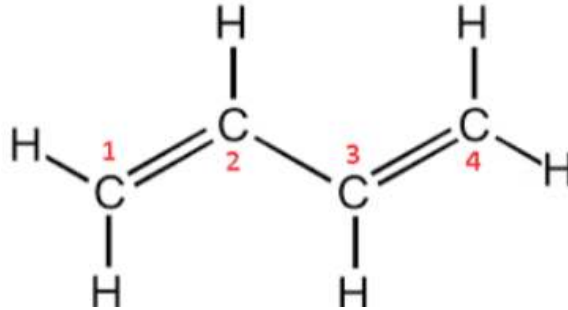
Şekil 2.1 : Hekzan kimyasal yapısı.

➤ Olefinler (Alkenler): Hidrokarbon zincirinde tek karbon-karbon çiftli bağ içerirler. Olefinler için kapalı genel formül C_nH_{2n} 'dir. Şekli 2.2'de 3-hekzen açık formülü karbon atomları birbirleri ile nasıl bağlandığı görülmektedir.



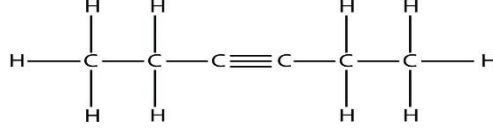
Şekil 2.2 : (3-Hekzen) kimyasal yapısı.

➤ Diolefinler: Hidrokarbon zincirinde iki karbon-karbon çiftli bağ içerirler. Diolefinler için kapalı genel formül C_nH_{2n-2} 'dir. Şekil 2.3.' te 1,3-bütadien açık formülünde iki çift bağ içerdiği görülmektedir.



Şekil 2.3 : (1,3-Bütadien) kimyasal yapısı.

➤ Alkinler: kapalı genel formül C_nH_{2n-2} Diolefinler ile aynı olduğu halde farklı molekül yapısına sahiptir.ve moleküler içinde üçlü bağ içerirler. Bu kapsamda şekil 2.4'te 3-hekzin açık formülünde iki karbon atomu birbirleri ile üçlü bağ oluşturduğu görülmektedir

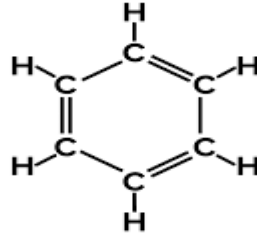


Şekil 2.4 : (3- Hekzin) kimyasal yapısı.

Parafinler doymuş hidrokarbonlar grubunda sınıflandırılırken Olefinler, Diolefinler ve Alkinler ise doymamış HC grubunda sınıflandırılırlar.

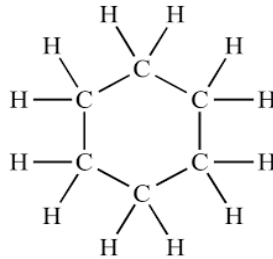
2) Karbosiklik:

➤Aromatikler: molekül yapısı halka şeklinde doymamış hidrokarbonlar grubundadır ve kapalı genel formülü C_nH_{2n-6} . Ve halkayı oluşturan karbon atomları birbirleri ile sırayla bir tek bir çift bağ şeklinde bağlılar. Şekil 2.5'te benzen (C_6H_6) halkasındaki karbon atomları birbirleri ile bağlama dizisi görülmektedir.

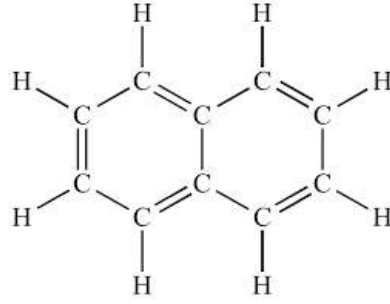


Şekil 2.5 : Benzen kimyasal yapısı.

➤Naftenler: molekül yapısı halka şeklinde ve kapalı genel formülü C_nH_{2n} . Karbon atomları birbirleri ile tek bağ ile bağlılar. Örneğin sikloheksan (C_6H_{12}) açık formülü Şekil 2.6.'da görülmektedir. Doymuş hidrokarbonlar grubunda sınıflandırılırlar.

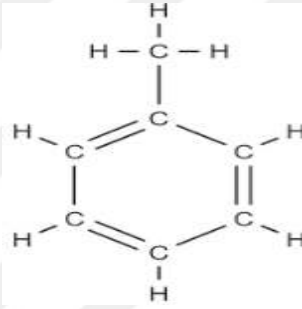


Şekil 2.6 : Sikloheksan kimyasal yapısı.



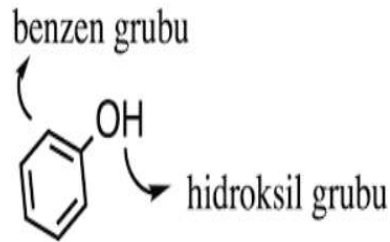
Şekil 2.7 : Naftalin kimyasal yapısı.

Şekil 2.7 ve Şekil 2.8. de görüldüğü gibi halkalı bileşikler hem alifatik hem de diğer halkalı bileşenlerle bağ oluşturabilirler.



Şekil 2.8 : Metilbenzen kimyasal yapısı.

Hidrokarbonlar olmayan bileşikler ise inorganik elementler (O_2 , N_2 ve S gibi), hidrokarbonlar bileşenleri ile bağ oluşturur. Şekil 2.9. 'de Oksijen, hidrokarbonlar ile bağ oluşturması görülmektedir [12, 13].



Şekil 2.9 : Fenol kimyasal yapısı.

2.3. Ham Petrolün Sınıflandırılması

Ham petrolün kalitesini ve sınıfını belirlemek için renk tayini, viskozite değeri, parlama noktası, ısııl değeri, elementel analiz, kırılma indeksi, flüoresans özelliği ve API derecesi gibi çeşitli fiziksel testler yapılır. Ancak API derecesi petrolün sınıfı ve kimyasal yapısı hakkında önemli bilgiler sağladığı için petrolün kalitesi bununla tanımlanmaktadır. Tablo 2.2.'de Ham petrol API derecesine göre sınıflandırılmıştır ve yüksek miktarda petrol üreten bazı ülkelerin kendi petrol API ortalaması Tablo 2.3'te verilmiştir. Türkiye'deki petrol sahalarına ait API ortalaması Tablo 4' te verilmiştir.

API° derecesi aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmaktadır.

$$API^{\circ} = (141.5 / S.G) - 131.5$$

Bağıl yoğunluk (S.G) = $\frac{\text{Ham petrol yoğunluğu}}{\text{Su yoğunluğu}}$, yoğunluk değerleri 15,6 C° de alınmaktadır.

Tablo 2.2 : Ham petrolün API° derecesine göre sınıflandırılması [14].

Ham petrol sınıfı	API° derecesi	Yoğunluk (gr/cm ³)	Temel özellikler		
			Azot ve Sülfür Miktarı	Viskozite	Asfalt Miktarı
Hafif	> 31.1	< 0.87	Çok düşük	Çok düşük	Çok düşük
Orta	22.3-31.1	0.92-0.87	Düşük	Düşük	Düşük
Ağır	10-22.3	1.0-0.92	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Çok Ağır	<10	> 1.0	Çok Yüksek	Çok Yüksek	Çok Yüksek

Tablo 2.3 : Bazı ülkelere ait petrol API° derecesi ve S.G değeri [15].

Ham petrol	S.G	API° derecesi
Pensilvanya (ABD)	0.800	45.4
Oklahoma (ABD)	0.816	41.9
İran	0.836	37.8
Suudi Arabistan	0.840	37.0
Irak	0.844	36.2
Kaliforniya (ABD)	0.858	33.4
Kuveyt	0.860	33.0
Bahreyn	0.861	32.8
Venezüella	0.950	17.4

Tablo 2.3'te görüleceği üzere, S.G değerinin artması ile petrol API° derecesi ve petrol kalitesi azalmaktadır.

Petrol, enerji sektöründe kritik bir rol oynadığından, birçok ülke petrol arama faaliyetlerine önem vermektedir. Türkiye, 2023 yılında batı Raman sahalarında yaklaşık 2 milyar varil petrol keşfetmiştir. Ancak, bu petrol yüksek viskoziteye sahiptir ve geleneksel üretim yöntemleriyle sadece %1,5'i kullanabilir durumdadır [16]. 2023 öncesine ait petrol sahalarının rezerv miktarı ve ortalama API° dereceleri Tablo 2.4'te detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Tablo 2.4 : Türkiye'nin önemli petrol sahaları [17].

Petrol Sahası	Rezerv (MMbbl)	API° derecesi
Kayaköy	25-50	38
Bayı Kayaköy	50-100	34
Şelmo	50-100	34
Beykan	50-100	33
Kurkan	50-100	31
Karakuş	50-100	30
Kuzey Karakuş	25-50	29
Gazran	25-50	24
Raman	100-500	18
Batı Raman	100-500	13

2.4. Petrolle İlgili Dönemsel Gelişmeler

Tarihsel bulgulara göre petrolün, Mısır ve İran'da aydınlatma, ısıtma ve yol yapım malzemesi olarak yüzyıllardır kullanıldığı idea edilmektedir. Amerikalı Albay Drake, 1859 yılında Kind Petrol Kuyusu'nu açması ile petrol endüstrisinin başlangıcına ilk adım atmış oldu [18]. Petrol endüstrisinin gelişimi dönemlere göre aşağıda kısaca sıralanmıştır.

- **Gazyağı (Kerosen) dönemi (1860-1885):** bu dönem boyunca petrolden sadece gazyağı elde edilmektedir. Diğer damıtma ürünleri kullanımı daha başlamamıştır ve bu dönemde dünya petrol üretimi 66000 ton civarındadır.
- **Yağlama dönemi (1886-1900):** petrolden elde edilen yağlar, sanayide ve evlerde kullanılan bitkisel yağların yerini almaya başlamıştır. Dünya petrol üretimi 1900'lerde 20 milyon tona ulaşmıştır. Bu dönem içerisinde benzin daha kullanılmasına başlanmamıştır.

- **Benzin dönemi (1900-1914):** Makine sanayinin büyümesi ve otomobillerin yaygınlaşması ile benzin kullanılmasına başlanmıştır. Ve yeni petrol yataklarının bulunması ve işletilmeye ile ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde arttı.
- **1. Dünya savaşından sonraki dönem:** Otomobillerin ve diğer motorlu araçların kullanımının artması, dünya çapında petrolün önemini ve ihtiyacını artırdı [19].
(1. Dünya savaşı 1914-1918 tarihleri arasında gerçekleşti)
- **OPEC Dönemi:** bağımsız petrol üreten ülkeler arasında iş birliği geliştirmek üzere, petrol fiyatları ve üretim miktarı gibi konuları belirlemek amaçlı 10-14 Eylül 1960 yılında düzenlenen Bağdat konferansının sonucunda İran, Irak, Kuveyt, Suudi Arabistan ve Venezuela beş hükümetlerin anlaşma imzasıyla kuruldu. Sonraki yıllarda petrolü üreten diğer ülkelerin çoğu OPEC te üye oldu ve bugüne kadar faaliyettedir [20].

2.5. Türkiye'deki Petrol Endüstrisinin Kısaca Tarihsel Gelişimi

Osmanlı'nın son dönemlerinde ulaşım ve sanayinin sınırlı olması nedeniyle ülke genelinde petrol kullanımı ve petrol ticareti ile ilgili faaliyet gösteren şirketler azdı. Ancak Kafkaslar ve Romanya'dan gelen petrol, mevcut talepleri karşıladı.

Osmanlı enerji piyasası, petrol şirketlerinin İstanbul'daki ilk şubeleriyle başlamıştır. İstanbul Galata'da faaliyet gösteren Vacuum Oil Company (bugün Mobil Türkiye olarak biliniyor) ve Anglo-Persian Oil Company (bugün BP şirketi olarak biliniyor) petrol ticaretini başlatan ilk işletmelerdi.

1912 yılında kurulan Türkiye Petrol Şirketi, Deutsche Bank, Hollanda Kraliyet Şirketi ve Türk Milli Bankası tarafından kuruldu.

Cumhuriyet döneminin sanayi politikalarında önemli bir rol oynayan petrol, ülke dahilinde yüksek üretim potansiyelinin özelliğini taşıysan petrol kaynaklarının bulunamaması nedeniyle istenen sonuçları veremese de petrol ürünlerinin işlenmesindeki maliyetleri düşürmek için belirli bölgelerde rafineri işletmeleri kurulmuştur. 1930-34 yılları arasında faaliyet gösteren ilk petrol tesisi, Romanya'dan ithal edilen petrolün İstanbul'da işlenmesini sağlayan Beykoz'daki Boğaziçi Tasfiyehanesi idi. Bu rafineri kısa bir süre sonra kapandı. 2. Dünya Savaşından sonra Raman'daki sondaj kuyularından elde edilen petrol işlenmesi için Batman Rafinerisi kuruldu ve Cumhuriyetin ilk rafinerisiydi [21].

Batman Rafinerisi kurulduktan sonra Türkiye'nin farklı bölgelerinde rafineriler sayısı gittikçe artmaya başlanmıştır. Cumhuriyet döneminde kapanan veya henüz aktif faaliyet gösteren rafinelere aşağıda sırayla bahsedilmiştir. Türkiye'deki mevcut olan rafinerilerin coğrafi konumu Türkiye haritası üzerinde Şekil 2.10' da gösterilmektedir [22].

1) Batman Rafinerisi:

Batman Rafinerisi, 1955 yılında Batman ilinde kuruldu. İlk kuruluş yıllarında toplam ham petrol işleme kapasitesi 330 bin tondur. Ancak 1972 yılında yeni ham petrol işleme ünitelerin eklenmesiyle yıllık toplam ham petrol işleme kapasitesi, 1 milyon 400 bin tona ulaşmıştır.

2) İzmit Rafinerisi:

İzmit Rafinerisi, 1961 yılında İzmit ilinde kuruldu. Başlangıç yıllarında toplam ham petrol işleme kapasitesi 1 milyon tondur. Daha sonra yapılan geliştirmeler sonucunda yıllık toplam ham petrol işleme kapasitesi, 11 milyon 300 bin tona ulaşmıştır [23].

3) ATAŞ Rafinerisi:

ATAŞ Rafinerisi, 1962 yılında Mersin ilinde petrol rafinerisi olarak faaliyete başlamıştır. 2004 yılında petrol rafinerisi olarak faaliyetine son verildi. Günümüzde petrol ürünleri (benzin, motorin ve fuel-oil) depolama tesisi olarak kullanılmaktadır [24]. Yıllık 4 milyon 400 bin ton ham petrol işletme kapasitesine ulaşmıştır [25].

4) İzmir Rafinerisi:

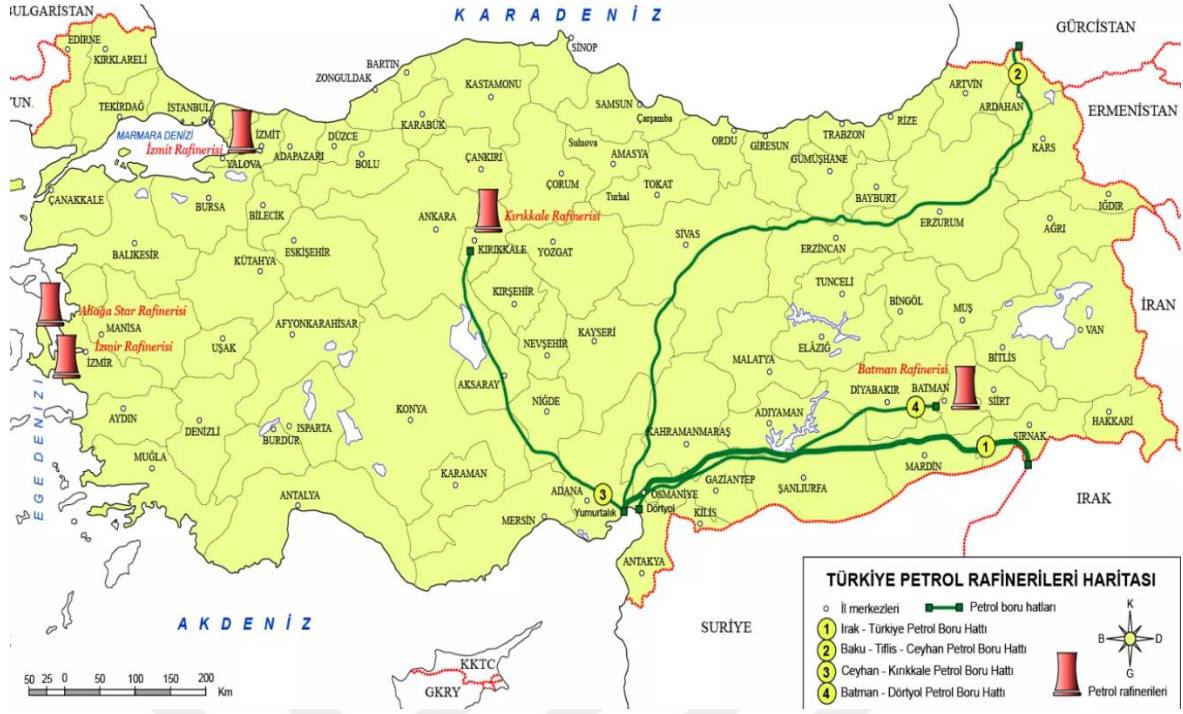
İzmir Rafinerisi, 1972 yılında İzmir'de yıllık 3 milyon ton ham petrol işletme kapasitesiyle açılmıştır. Bugün ham petrol işletme kapasitesi ise 11 milyon 900 bin tona ulaşmıştır.

5) Kırıkkale Rafinerisi:

Kırıkkale Rafinerisi, 1986 yılında başta Ankara olmak üzere İç Anadolu, Doğu Akdeniz ve Doğu Karadeniz bölgelerindeki birçok ilin petrol talebini karşılamak üzere kuruldu. Günümüzde yıllık ham petrol işleme kapasitesi 5 milyon 400 bin tondur.

6) STAR Rafinerisi:

STAR Rafinerisi, İzmir ilinin Aliaga ilçesinde 2018 yılında faaliyete başlamıştır. Ham petrol işleme kapasitesi ise yıllık 11 milyon tondur [26].



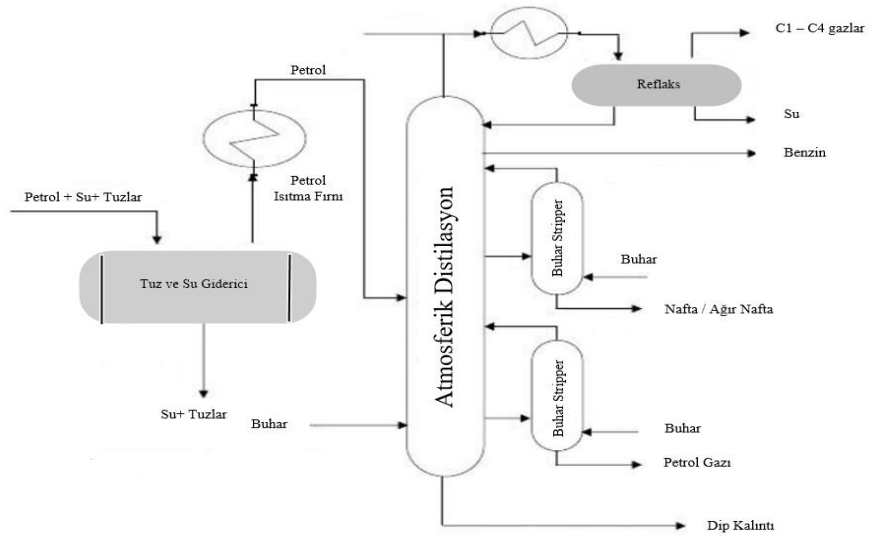
Şekil 2.10 : Türkiye’deki petrol rafinerilerinin haritası [22].

2.6. Petrol Rafinerileri

Rafineriler, ham petrolü değerli fraksiyonlara (LPG, benzin, jet yakıtı ve dizel gibi) dönüştürmek amacıyla kurulan endüstriyel tesislerdir. Genellikle rafineriler, ayırma, dönüşüm ve bitirme olmak üzere üç temel bölümden oluşur [27].

2.6.1. Ayırma

Ham petrol, atmosferik distilasyon kolonuna gönderilmeden önce Şekil 2.11’de görüldüğü gibi ön ayırma bölümünden geçerek ham petrolün içinde bulunan ve akış ünitelerinde paslanmayı ve tıkanmaya neden olan su, inorganik tuzlar (Na, Mg ve Ca vb.) ve katı maddeler arındırılır. Bundan sonra ısıtma fırınında yaklaşık olarak 288-399 °C’ye ısıtılmaktadır. Bu işlem yapıldıktan sonra ham petrol atmosferik distilasyon kolonu alt kulesine beslenir [28].



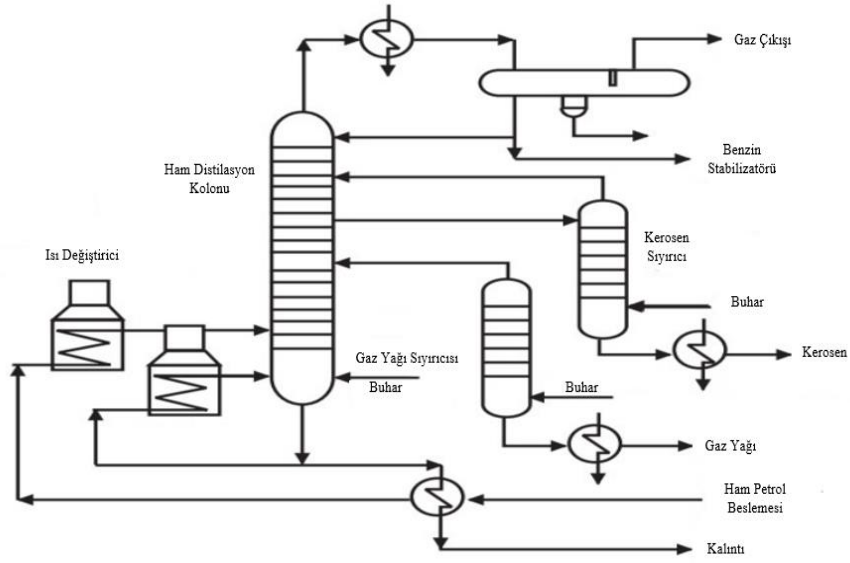
Şekil 2.11 : Ham petrolü atmosferik distilasyon kolonuna beslemeden önce yapılan ön işlemler [28].

2.6.1.1. Atmosferik Distilasyon

Ham petrol rafinerilerinde genellikle fraksiyonlu distilasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu distilasyon işlemi, yaklaşık 30 farklı raftan oluşan bir distilasyon kolonunda gerçekleşir ve tamamen fiziksel bir ayırıştırma sürecidir. Kolondaki sıcaklık, aşağıdan yukarıya doğru kademeli olarak düşürülmektedir.

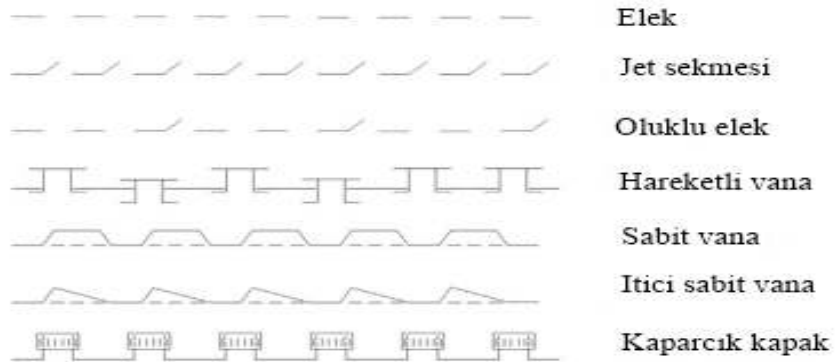
Kolonda, ham petrolü oluşturan maddelerin uçuculuk veya kaynama noktası farklılıklarından faydalanılarak ürünler birbirinden ayrılır. Üst kademelere geçen bir fraksiyon, eğer kademedeki bulunan sıcaklık bileşenlerin kaynama noktasının altındaysa, yoğunlaşarak sıvı haline dönüşür ve kendisine ayrılan tepside birikir. Şekil 2.12'de ham petrol distilasyon kolonunun şematik gösterimi verilmiştir [29].

Distilasyon kolonundaki raflardan kaynayan ürünlerin buharının geçebilmesi için özel geçiş yerleri bulunmaktadır. Bu geçiş yerleri, buharların serbestçe ilerlemesine olanak tanırken, yoğunlaşan sıvı ürünlerin kolonun dibine geçişini engeller. Rafların tasarımında buhar geçişi sağlanması için kullanılan sistem türleri Şekil 2.13'te gösterilmiştir [30] ve çalışma prensibi Şekil 2.14'te görülmektedir [31]. Ham petrolün çeşitli fraksiyonlara ayrıldıktan sonra kaynamayan ağır hidrokarbonlar sıvı halde distilasyon kolonunun dibinde birikir.

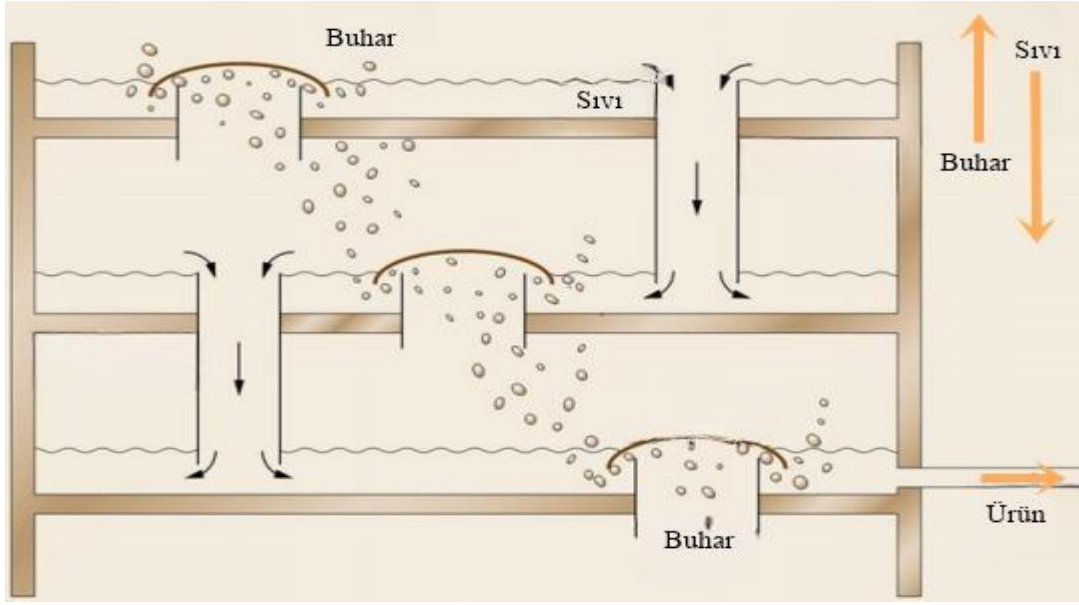


Şekil 2.12 : Atmosferik distilasyon kolonu [29].

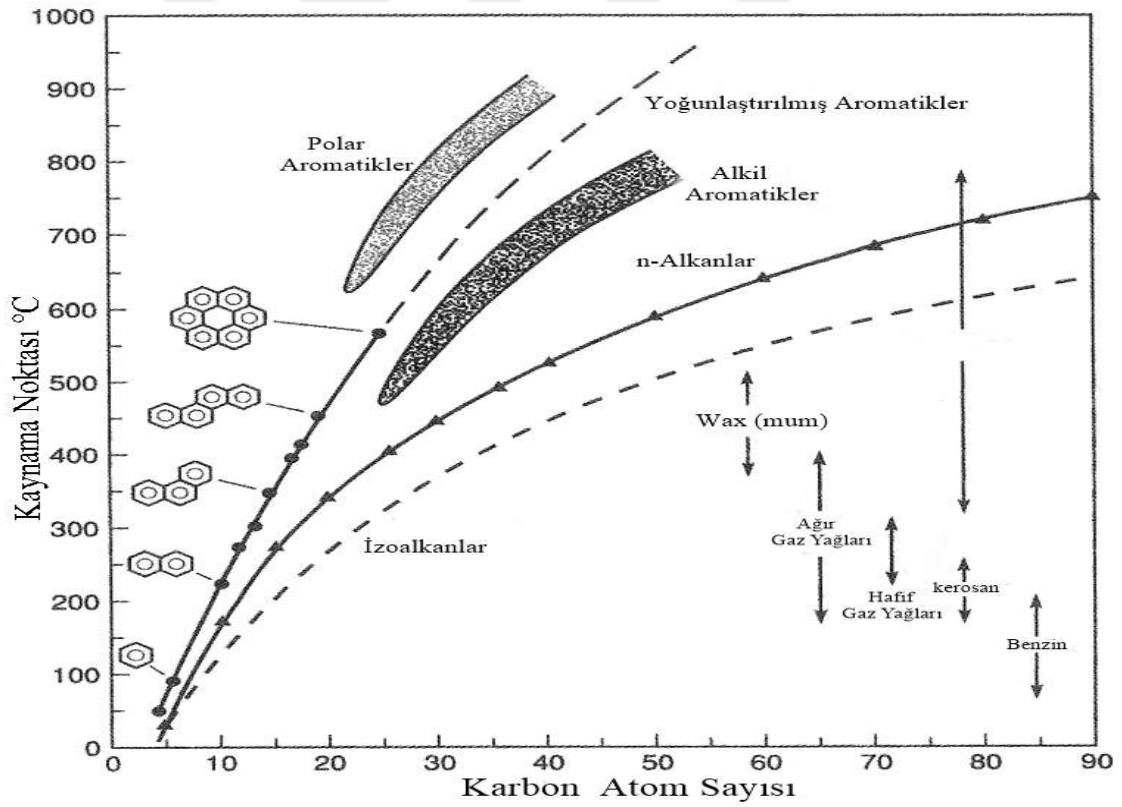
Böylece, petrolü oluşturan bileşenler kaynama noktası farklarından yararlanılarak birbirlerinden ayrılır. Örneğin, dizelin bileşenleri genellikle ortalama kaynama noktaları 200 °C ile 350 °C arasında değişir. Dizel bileşenleri bu sıcaklık aralığında buharlaşabilir, ancak bu kaynama aralığının altında ise sıvı halde bulunurlar. Dizel, ham petrolün kaynadığı sıcaklık aralığında buharlaşarak diğer bileşenlerden ayrılır ve üst kademelere doğru ilerler. Kademelerdeki sıcaklık 200 °C derecenin altına düştüğünde, buhar halindeki dizel sıvı hale geçer ve distilasyon kolonundan ayrılır [32]. Hidrokarbonların içerdiği karbon sayısına karşılık gelen kaynama noktaları Şekil 2.15'te gösterilmektedir [3].



Şekil 2.13 : Distilasyon kolonundaki rafların buhar geçiş sistemleri [30].



Şekil 2.14 : Distilasyon kolonundaki buhar geçiş yerlerin çalışma prensibi [31].



Şekil 2.15 : Hidrokarbonların karbon atom sayısına karşılık gelen kaynama noktaları [3].

Sıvı fosil yakıtlar, içerdikleri karbon sayısına bağlı olarak, benzin, jet yakıtı, dizel, fuel-oil gibi farklı isimlendirilirler. Bu isimlendirme şekilleri, fosil yakıtların ve petrol yağlarının içerdikleri karbon sayısı aralığına dayanmaktadır ve detayları Tablo 2.5'te verilmiştir [33].

Tablo 2.5 : Petrol türevli yakıtlar ve yağların içerdiği karbon sayısı aralığı

Yakıtlar / Petrol Yağları	Karbon Sayısı Aralığı
Benzin	C ₄ –C ₁₂
Jet yakıtı	C ₅ –C ₁₄
Dizel	C ₈ –C ₂₁
Motor yağı	C ₁₈ –C ₃₄

2.6.1.2. Vakum Distilasyonu

Ham petrol, ilk olarak atmosferik distilasyon kolonuna gönderilir ve bu aşamada beslenen akışın sıcaklığı 400 °C'nin altındadır. Bu işlem sonucunda, kaynamayan ve buharlaşmayan ağır hidrokarbonlar, atmosferik distilasyon kolonunun dibinde sıvı halde kalıntı olarak birikirler. Daha sonra, bu kalıntı vakum distilasyon kolonuna yönlendirilir.

Vakum distilasyonu, atmosferik distilasyonla benzer bir işleyiş prensibine sahiptir; ancak, bu süreç vakum altında gerçekleşir. Bu yöntemin tercih edilme sebebi, basınç düşüşü ile bileşenlerin kaynama noktalarının azalması sayesinde kalıntının uygun sıcaklıkta buharlaşmasını sağlamaktır. Vakum distilasyon kolonu, atmosferik distilasyon kolonundakine kıyasla daha az raf içerir ve genellikle ortalama olarak 14 raftan oluşur. Vakum distilasyon basıncı genellikle 40-85 mmHg aralığında bulunurken, besleme sıcaklığı ise 382-415°C arasında değişir [34].

Vakum distilasyonundan elde edilen ürünler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- **Hafif vakum gaz yağı (LVGO):** Bu yağın kimyasal yapısı genellikle %40-49 ağırlıkça doymuş hidrokarbonlar, tipik olarak %50 ağırlıkça aromatik bileşenler ve %1-10 ağırlıkça polar bileşenler içerir. Bu yağın bileşenleri genellikle C₁₅-C₃₀ arasında bulunan karbon aralığına sahiptir. Kaynama aralığı ise 345-400 °C arasında değişir.
- **Ağır vakum gaz yağı (HVGO):** LVGO'ya kıyasla daha yüksek moleküler ağırlığa ve daha fazla heteroatom içeriğine sahiptir. Bu yağlar genellikle C₂₀ ila C₅₀ arasında karbon sayısına sahiptir, bu da daha yüksek karbon sayısı ve daha uzun alkil zincirler anlamına gelir. HVGO, genellikle %32 ağırlıkça doymuş hidrokarbonlar, %58 ağırlıkça aromatik,

%10 ağırlıkça polar bileşenler ve diğer küçük yüzdeleri içeren bir karışıma sahiptir. Kaynama aralığı ise 430-540 °C'dir [35].

➤ **Vakum dip ürünü:** Vakum distilasyonun dibinden elde edilen kalıntı, genellikle asfalt olarak sınıflandırılır veya gerekli işlemlerden geçtikten sonra asfalt olarak kullanıma uygun hale getirilir. Bu kalıntının depolanması yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Ayrıca, pompalar ve hatlarda tıkanma sorunları olasılığı göz önüne alındığında, sürekli hatlarda sıcaklık kontrolü yapılması ile ve özel tasarlanmış pompaların kullanılmasıyla bu sorunlar etkili bir şekilde azaltılabilir [3].

2.6.2. Rafinerilerin Dönüşüm Prosesleri

Ham petrol ayırma işlemlerinden geçtikten sonra, petrol kalitesine bağlı olarak belli bir oranda endüstriyel ve yakıt olarak kullanılabilecek petrokimyasal bileşenlere dönüşür. Ancak, endüstriyel veya yakıt olarak uygun olmayan ağır hidrokarbonlu bileşenleri, kimyasal yapılarını değiştirerek kullanılabilir ürün haline dönüştürülür. Bu dönüşüm süreci, katalitik ve katalitik olmayan yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

A) Termal kraking:

Birinci Dünya Savaşı sonrasında, enerji ihtiyacının artmasıyla birlikte rafineriler, petrolden elde edilen ağır hidrokarbon bileşenlerini daha hafif ve kullanılabilir yakıtlara (benzin ve dizel gibi) dönüştürmek amacıyla termal kraking gibi üniteleri entegre etmiştir. Termal kraking ünitesinin çalışma prosesi, reaktör içinde ağır hidrokarbonlar yaklaşık 24 saat boyunca 425 °C sıcaklıkta ve 5-6.5 bar basınç altında işleme tabii tutularak ve katalitik olmayan koşullarda %35-50 aralığında bir verim ile hafif hidrokarbonlar elde edilmektedir. Ağır hidrokarbonların genellikle yüksek viskoziteli olmaları, bu viskoziteyi azaltmak amacıyla termal kraking esaslı visbreaking ünitesinin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu ünitenin çalışma koşulları genellikle 40-110 bar basınç ve 460 °C sıcaklıkta gerçekleşir [36]. Termal kraking'e dayalı bir diğer uygulama olan coking ünitesi, kömür kovalasına benzer petrol kalıntıları, daha hafif hidrokarbonlara dönüştürülmek üzere geliştirilmiştir. Çalışma koşulları ise genellikle 10-50 bar basınç altında ve 500 °C sıcaklıkta olmaktadır [31,36].

B) Akışkan katalitik kraking (FCC):

1920 yılında Eugene Houdry tarafından keşfedilen FCC prosesi, vakum distilasyonundan elde edilen ağır fraksiyonları daha hafif fraksiyonlara ve askeri uçaklarında ikinci dünya savaşı esnasında yüksek oktanlı yakıt olarak kullanılabilir hale getirmek amacıyla geliştirilmiştir [37]. FCC prosesi, rafinerilerde yaklaşık olarak yüz yıldır uygulanmaktadır. Daha önceki bölümlerde anlatıldığı üzere, vakum distilasyonu sonucunda üç temel ürün elde edilmektedir. Bunlar sırayla LVGO, HVGO ve vakum distilasyonu kalıntısı.

LVGO, kimyasal yapısı bakımından HVGO'ya göre daha hafif hidrokarbonlu bileşenleri içerir ve ağırlıkça daha fazla doymuş hidrokarbonlu bileşenlere sahiptir [35]. Bu nedenle, FCC prosesi, LVGO'nun parçalanması için tercih edilen etkili bir yöntem olarak kabul edilir. Genellikle LVGO'nun içerdiği azot, kükürt ve oksijen gibi kirleticiler uzaklaştırmak üzere veya miktarlarını kalite standartlarına uygun olacak şekilde azaltmak için LVGO'yu FCC ünitesine beslemeden önce Hydrotreater ünitesine gönderilir [38, 39]. Hidrotreating ünitesinden sonra LVGO, FCC reaktörüne gönderilir. Ve bazen FCC reaktöründen çıkan ürünlerde kirleticiler kalırsa bir daha hidrotreating ünitesinden geçerler.

FCC prosesi, termal kraking prosesine benzer bir şekilde yüksek sıcaklık altında gerçekleşir. Ancak FCC prosesi katalizör varlığında gerçekleşir. FCC prosesinde, önemli ölçüde sabit yatak, hareketli yatak ve akışkan yatak reaktörler kullanılmaktadır [40]. Tablo 6'da bu reaktörlerin çalışma koşulları verilmektedir.

Genellikle, katalitik kraking proseslerinde kullanılan katalizörlerde aranan özellikler geniş yüzey alanı, yüksek aktivite, seçicilik, termal ve kimyasal dayanıklılıktır. FCC prosesi ilk uygulandığında katalizör olarak doğal killer kullanılmıştır ancak düşük aktivite, seçicilik ve termal ile yapısal stabilite açısından zayıf performans gösterdiğinden dolayı 1942 yılında sentetik silika ve alümina gibi metal oksit katalizörler kullanılmaya başlandı ve FCC prosesinde çok büyük bir ilerleme kaydedildi fakat bu katalizörler, özellikle yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde deaktive olmaktadır. Proses sonrasında yüksek miktarda kok oluşmaktadır. Yüksek aktivite, seçicilik ve termal ile yapısal stabilite açısından iyi performans gösteren zeolitler 1962 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Yaklaşık olarak, 2000 yılından sonra yeni nesil zeolitli katalizörler kullanmaya başlanmıştır [41]. Bugün yeni nesil

zeolitler kullanılması ile beraber alümina veya silika üzerine emdirilmiş (empegne edilmiş) metaller ile yeni nesil katalizörler (NiMo/Al₂O₃ gibi) kullanılmaktadır [42].

Tablo 2.6 : FCC prosesinde kullanılan reaktörlerinin çalışma koşulları [36]

Parametre	Sabit yatak reaktörü	Hareketli yatak reaktörü	Akışkan yatak reaktörü
Reaktör sıcaklığı (°C)	450- 510	450- 510	475- 510
Reaktör basıncı (bar)	0.60-0.80	0.55-0.80	0.88-2

C) Hidokraking:

Hidokraking, petrol rafineri endüstrisinde kritik rol oynayan önemli bir prostestir. Bu prosesin temel amacı, vakum distilasyonundan elde edilen ağır petrol fraksiyonları daha hafif ve daha kullanışlı ürünlere (benzin, dizel ve jet yakıtı gibi) dönüştürülmesidir [43]. Daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere, HVGO'yu, LVGO' ile kıyasladığımızda içerdiği doymamış hidrokarbonlu bileşenlerin miktarı daha fazladır. Aynı zamanda yüksek miktarda azot ve kükürt gibi yakıt kirleticiler içermektedir. LVGO ve HVGO'nun elementel analizlerinin karşılaştırılması Tablo 2.7'de verilmektedir. Bundan dolayı, HVGO bileşenlerinin parçalanması ve kirleticilerden temizlenmesi için hidokraking prosesi en uygun prostestir.

Hidokraking prosesi, katalitik kraking prosesine benzer şekilde katalizör varlığında gerçekleşir, ancak ek olarak hidrojen gazı da kullanılır. Hidokraking prosesinde kullanılan katalizörler, FCC prosesinde kullanılan katalizörlerle benzerdir (zeolit, alümina veya silika destekleyici olarak üzerine impegre edilmiş metaller (Mo, Ni, Co, gibi) örneğin Ni-Mo/Al₂O₃ [41-46].

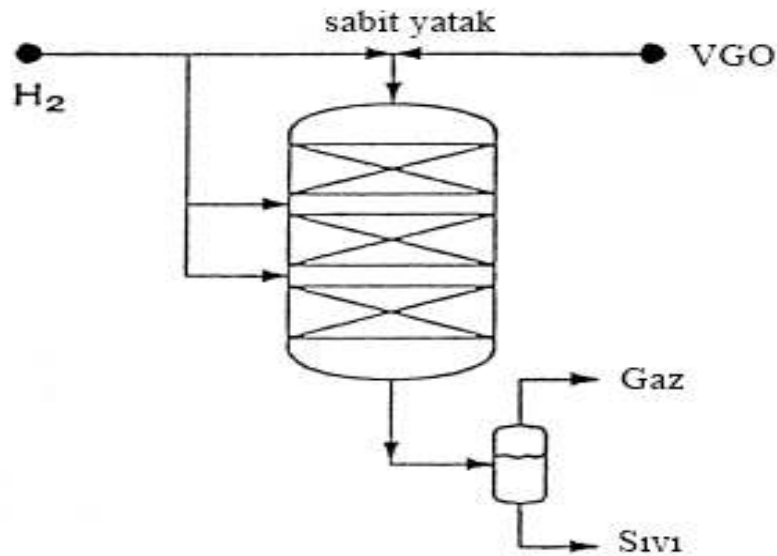
Hidokraking prosesinde kullanılan reaktör türleri sırayla sabit yatak, hareketli yatak, genişletilmiş (ebullated) yatak ve slurry reaktörlerdir [47]. Bu reaktörlerin karşılaştırılması Tablo 2. 8'de verilmektedir. Sabit yatak reaktörü, hareketli yatak reaktörü, ebullated yatak reaktörü ve slurry reaktörü Şekil 2.16 –19'da gösterilmektedir.

Tablo 2.7 : LVGO ve HVGO'nun elementel analizleri [48].

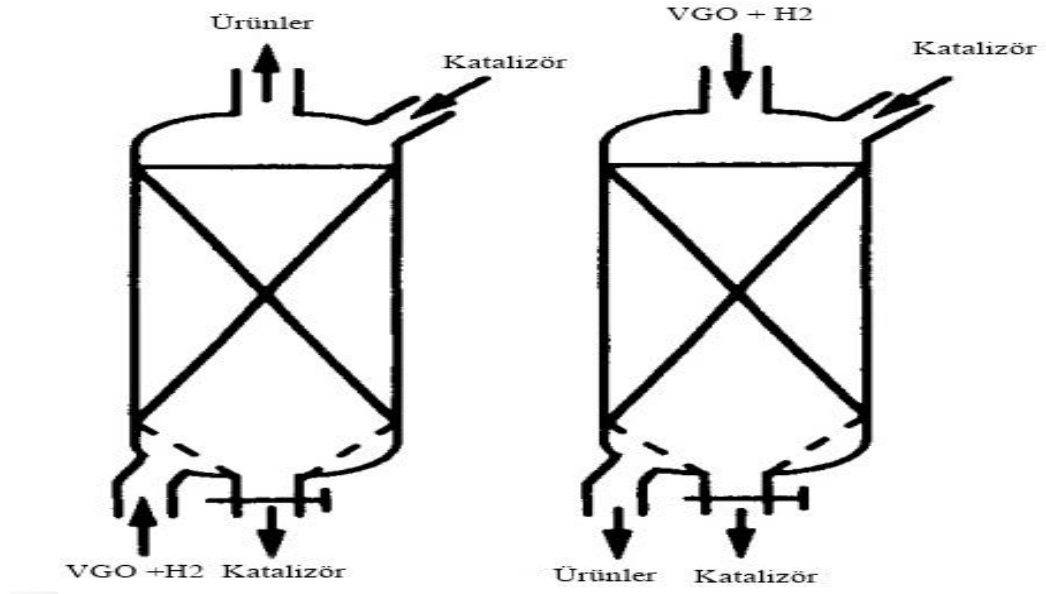
Bileşim (kkt, %)	LVGO	HVGO
Karbon (C)	84.71	84.46
Hidrojen (H)	12.39	10.91
Azot (N)	0.14	0.29
Oksijen (O)	0.42	0.58
Kükürt (S)	2.34	3.76

Tablo 2.8 : Hidrokraking prosesinde kullanılan reaktörlerin karşılaştırılması [31,36,49, 50].

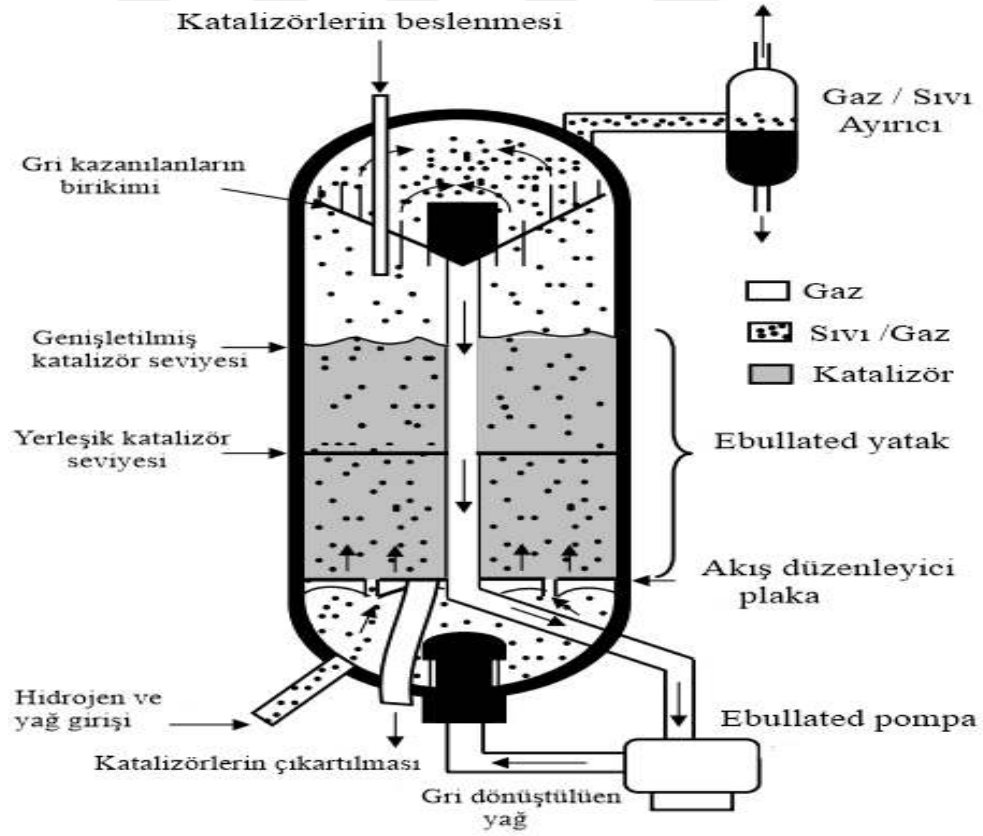
	Sabit yatak reaktörü	Hareketli yatak reaktörü	Ebullated yatak reaktörü	Slurry reaktörü
550 °C de ağırlıkça % maksimum dönüşüm	50	50	80	95
Çalışma sıcaklığı (°C)	380-420	380-420	400-440	420-480
Reaktör basıncı (bar)	68-200	100-200	136-200	170-200
Beslemedeki maksimum (Ni +V), ppm.	50-250	50-400	100-600	>300
Ünite çalıştırma kolaylığı	Kolay	Zor	Zor	Zor
Katalizörlerin tanecik yüzey alanı (mm)	1.2- 3	1.2- 3	0.8- 3	0.002
Hacimce reaktördeki katalizör yüzdesi	60	60	40	1



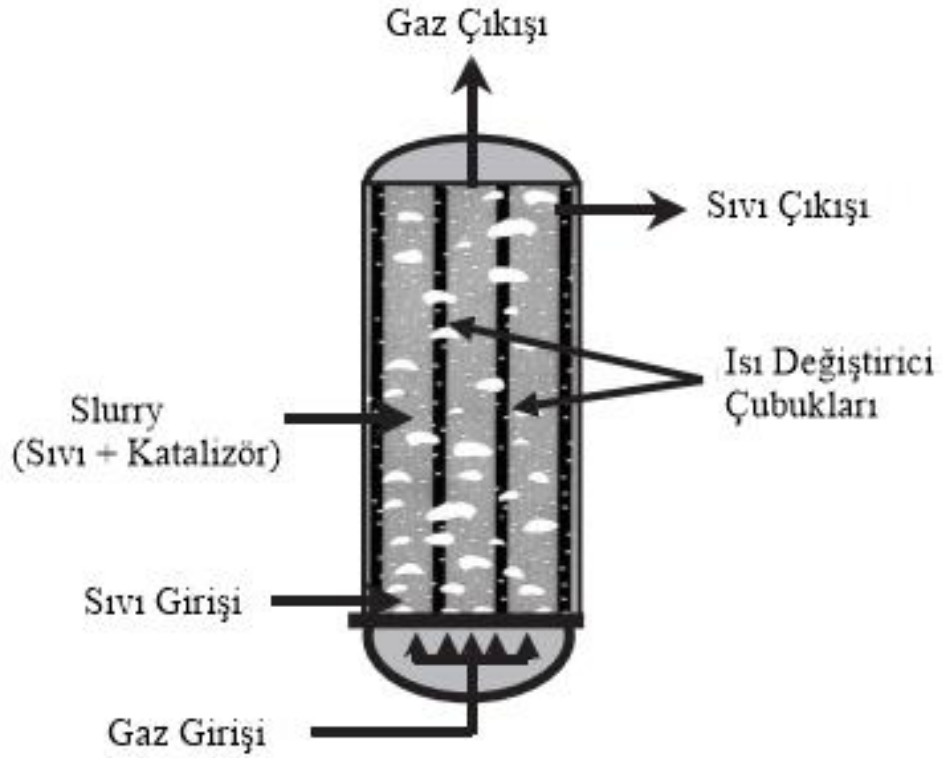
Şekil 2.16 : Sabit yatak reaktörü [51].



Şekil 2.17 : Hareketli yatak reaktörü [50].



Şekil 2.18 : Ebullated yatak reaktörü [52].



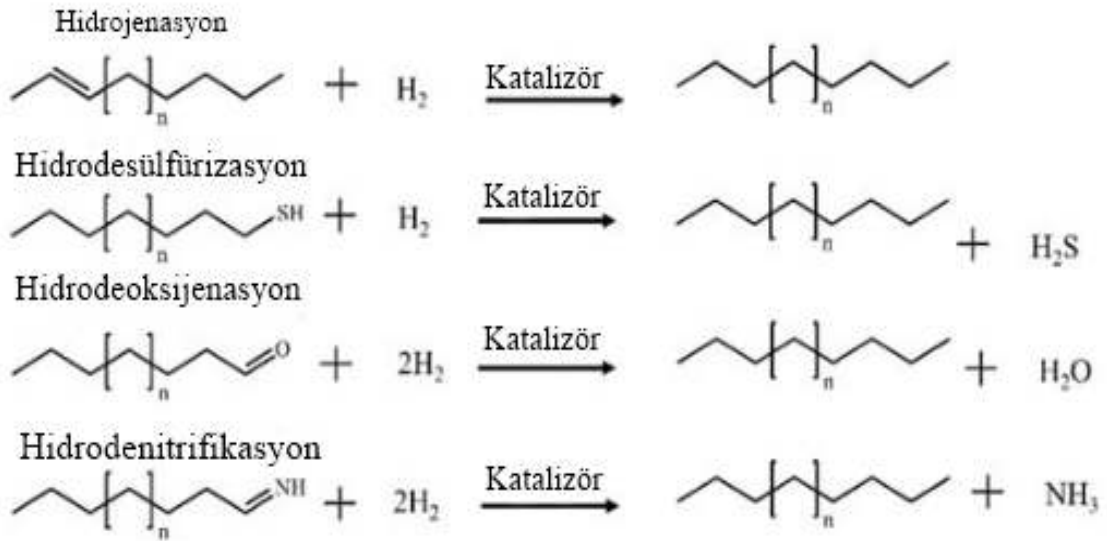
Şekil 2.19 : Slurry reaktörü [53].

Petrol rezervlerinin sınırlı olması ve tükenme riski, enerji politikalarını ve ekonomik dengeleri ciddi şekilde etkileyebilir. Petrol fiyatlarının artması, özellikle petrol ithal eden ülkeler için büyük bir mali yük olabilir ve ekonomik krizlere neden olabilir. Bu nedenle, petrolün daha verimli bir şekilde kullanılması ve değerlendirilmesi önemlidir. Hidrokraking gibi teknolojiler, ağır kalıntıları daha kullanışlı ürünlere dönüştürerek petrolü daha verimli bir şekilde işlemeyi mümkün kılar. Petrol üreten ve rafineri işleten ülkeler için büyük önem taşır. 1975 yılından beri rafinerilerde yer almaya başlayan hidrokraking ünitelerinin inşası, büyük yatırımları gerektirse de uzun vadede petrol rezervlerini daha etkili bir şekilde kullanmayı ve ömrünü uzatmayı amaçlar [54]. Örneğin, 2022'de Assyod şehrinde inşa edilen hidrokraking ünitesi, yıllık 2.8 milyon ton dizel, 400 bin ton nafta ve 100 bin ton LPG ek üretim sağlayarak petrolün daha verimli bir şekilde işlenmesine katkıda bulunmaktadır. Bu tür yatırımlar, enerji güvenliği ve ekonomik istikrar açısından önemlidir ve petrol rezervlerinin etkin bir şekilde değerlendirilmesine yardımcı olmaktadır [55].

2.6.3. Rafinerilerin Bitirme Prosesleri

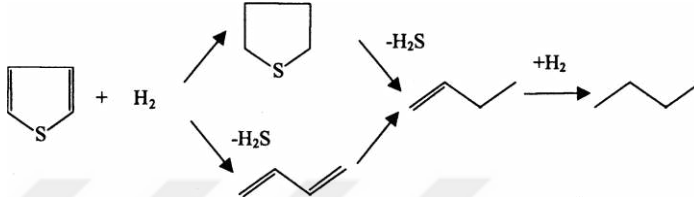
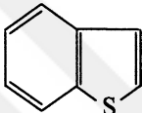
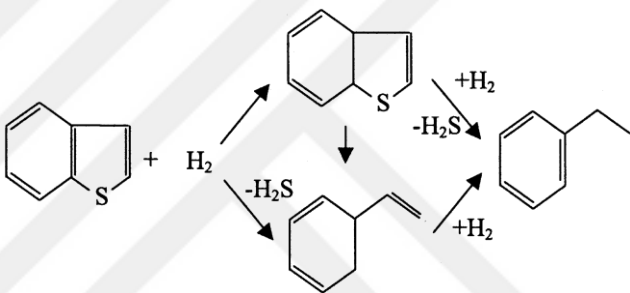
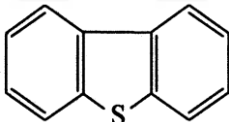
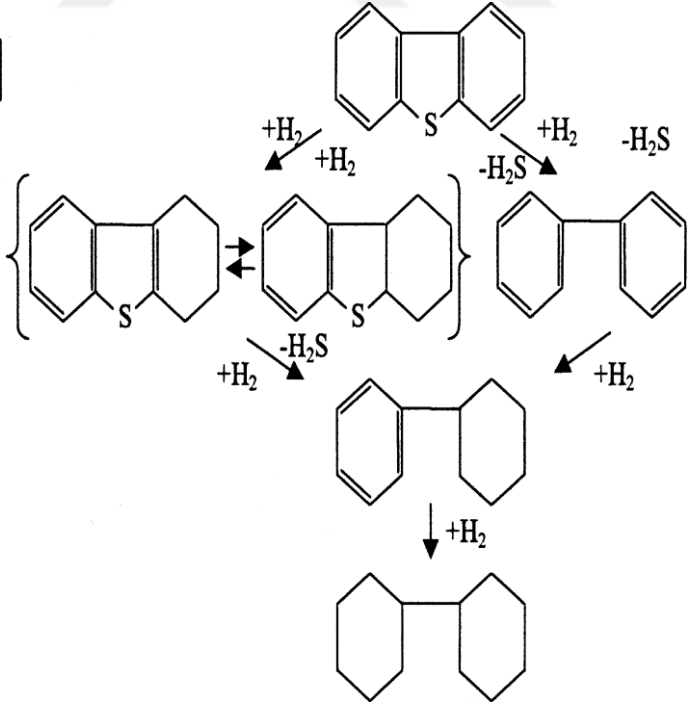
Rafinerilerde, kalite standartları ve çevresel düzenlemelere uygun olmayan yakıtları uygun duruma getirmek üzere bitirme proseslerinden geçilerek iyileştirilmektedir. Bu prosesler arasında en önemlileri hidrotreating ve alkilasyon prosesleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

A) Hidrotreating: Petrol fraksiyonlarını, kirleticilerden (kükürt, azot, oksijen ve klor gibi) arındırma prosesidir. Bu kritik proses, hidrojen ve özel katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir. Katalizörler, uzaklaştırılması gereken kirletici türüne uyacak şekilde özenle seçilir. Bu bağlamda, sıkça tercih edilen katalizörler, kobalt ve molibden oksitlerinin alümina üzerine desteklenmiş olanlardır [56]. Örneğin, FCC ünitesinden elde edilen benzin ve dizel karışımı, ağırlıkça %2,5'ten fazla kükürt içerir. Bu durumda, kükürtün uzaklaştırılması için hidrotreating prosesi kullanılır. Kükürtlü organik bileşiklerin Hidrotreating prosesiyle kükürtün uzaklaştırılma reaksiyonların mekanizmaları Tablo 2.9'da verilmiştir [57]. Hidrotreating prosesi ile yakıtın safsızlıklarını uzaklaştırılması reaksiyonlar Şekil 2.20 'de görülmektedir.

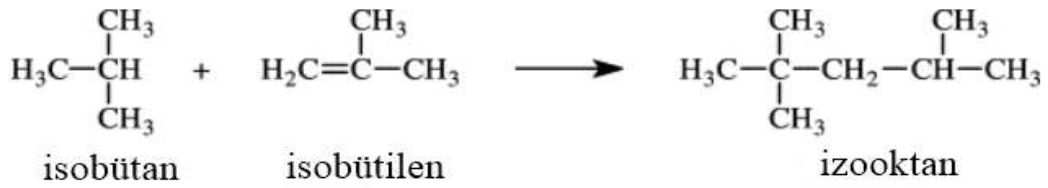


Şekil 2.20 : Hidrotreating proses kimyası [58]

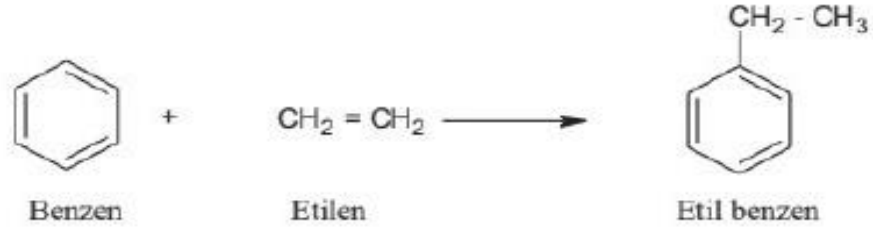
Tablo 2.9 : Hidrotreating prosesiyle kükürt uzaklaştırma reaksiyonları

Kükürtlü Organik Bileşen Türü	Kimyasal Yapısı	Hidrotreating Reaksiyon Mekanizması
Merkaptanlar	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sülfürler	R^1-S-R^2	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Disülfidler	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Diyojen		
Benzotiyofen		
Dibenzotiyofen		

B) Alkilasyon: Alkilasyon, hafif hidrokarbonlu moleküllerinin birleştirilmesi ile daha yüksek karbon sayılı ve daha değerli ürünlerin üretilmesini hedefleyen bir prosesdir. Özellikle, benzinin oktan sayısını arttırmak için alkilasyon prosesi kullanılmaktadır. Ayrıca, alkilasyon prosesi, benzin içindeki kirleticilerin miktarını azaltarak çevresel düzenlemelere uyum sağlamada önemli bir rol oynar. Krating proseslerinde uzun zincirli hidrokarbonlu bileşenlerin daha hafif ve kullanışlı bileşenlere dönüştürülmesi amaçlanırken, alkilasyon prosesi ise daha küçük moleküllerin moleküler ağırlığını artırmayı hedefler ve bu şekilde benzin aralığında ürün miktarı artırılmış olur. Alkanlar birbirleriyle kolayca birleşemezler, çünkü gerekli reaktiviteye sahip değildirler. Alkilasyonun gerçekleşebilmesi için, reaktanlardan birinin daha reaktif olan olefin tipinde olması gerekir. Olefinlerde bulunan karbon-karbon çift bağı (C=C), alkanlarda C-C tek bağlarından çok daha reaktiftir, böylece olefinler, alkanlar ile birleşebilir. Olefinlerin son derece reaktif olması nedeniyle, bu reaksiyon aslında bir katalizörün yardımı olmadan da gerçekleşebilir. Ancak, reaksiyonun yüksek sıcaklıklar ve basınç gerektirdiğinden, ekonomik olarak daha pratik bir çözüm olarak bir katalizör kullanmak daha uygundur [59]. Genellikle, alkilasyon prosesinde sülfürik asit veya hidroflorik asit katalizör olarak kullanılmaktadır [56]. Şekil 2.21’ de görüleceği üzere, isobütanın, isobütilen ile reaksiyona girerek izooktan oluşması alkilasyon prosesi ile gerçekleşir. Alkilasyon prosesinin bir diğer uygulaması Şekil 2.22’ de görüldüğü gibi etilen (olefin), benzen (Aromatik) ile reaksiyona girerek etilbenzen oluşturmasıdır.



Şekil 2.21 : İsobütan ve isobütilen ’den izooktan eldesi [59].



Şekil 2.22 : Benzen ve etilen reaksiyonundan etilbenzen eldesi [60].

2.7. Literatürdeki Benzer Çalışmalar

Ağır fraksiyonlu petrolün katalitik olarak parçalanması ile hafif ürünlerin üretilmesi ile ilgili olarak daha önce yapılan araştırmaların özeti ve bazı rafinerilerin izlediği üretim proseslerinin karşılaştırmaları Tablo 2.10'da verilmiştir. Tablo 2.10'da görüleceği üzere, petrolün ağır kalıntılarının kraking işlemleri yüksek basınç altında gerçekleştirilmiş ve bu yüksek basınçlar H_2 gazı ile sağlanmıştır. Bazı petrol rafinerileri, petrolün vakum kalıntılarının hidrokraking işlemlerinde TÜPRAŞ rafinerilerinde olduğu gibi 3 seri bağlı akışkan yatak reaktör kullanırken bazı rafineriler ise Rusya'nın Volga bölgesindeki rafineriler gibi tek akışkan yatak reaktör kullanılmaktadır. Ancak, tek akışkan yatak reaktörü sisteminde kraking reaksiyon süresi 24 saatten fazla sürdüğü için yüksek işletme maliyetlerine neden olmaktadır.

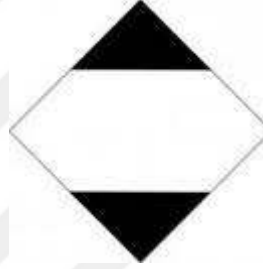
Tablo 2.10 : Katalitik kraking prosesi ile ilgili çalışmaların karşılaştırılması.

Besleme	Kullanılan Gaz	Basınç (Bar)	Sıcaklık °C	Süre (h)	Katalizör	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Reaktör türü	Uygulama yeri	Referans
VGO	H ₂	95	332	24	NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Belirtilmemiş	98 ± 2 (Sıvı ürün)	Akışkan yatak	Laboratuvar çalışması	61
Vakum kalıntısı	H ₂	100	425	1.5	FeSO ₄ .H ₂ O+SiO ₂	90	Belirtilmemiş	Slurry	Yüksek lisans tezi (Laboratuvar çalışması)	62
VGO	H ₂	100	410	36	NiMo/ASA-Al ₂ O ₃	Belirtilmemiş	85	Akışkan yatak	Laboratuvar çalışması ve Rusya, Volga bölgesindeki rafinerilerde kullanılmaktadır.	63
HVGO	H ₂	140-160	390-440	Sürekli	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	Seri bağlı üç akışkan yatak	Tüpraş rafinerileri/ Türkiye	64

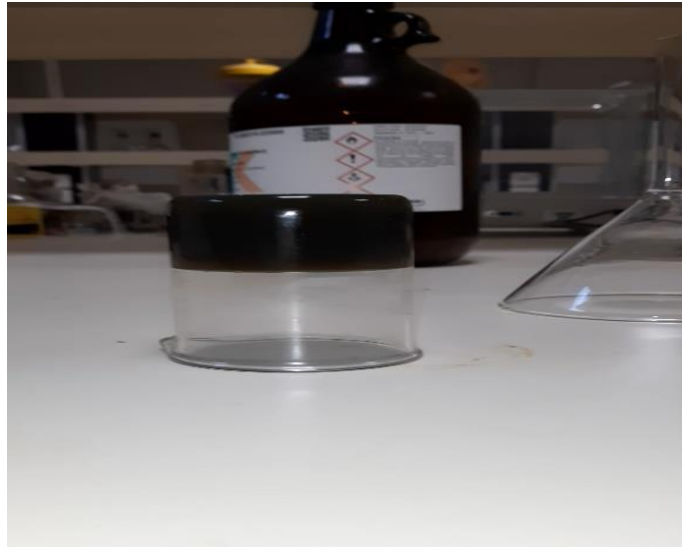
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışma kapsamında HVGO numunesi Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. (TÜPRAŞ) Kırıkkale Rafinerisi'nden temin edilmiştir. Kırıkkale Rafinerisi'nden alınan numune tehlikeli madde sınıfında yer aldığı için yasal mevzuat gereği istenilen taşıma koşullarını sağlaması gerekirdi. Numune miktarları baz alındığında “sınırlı miktar muafiyeti” kapsamında taşıma işini ADR’li araç olmaksızın gerçekleştirildi. Ancak numune kapları üzerinde sınırlı miktar muafiyeti işareti olması zorunludur. Şekil 3.1’ de sınırlı miktar muafiyeti işareti görülmektedir. Şekil 3.2’ de ise oda şartlarındaki HVGO örneği gösterilmektedir.



Şekil 23 : Sınırlı miktar muafiyeti işareti



Şekil 24 : HVGO Numunesi

3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar

Katalitik kraking deneylerinde, doğrudan temin edilen doğal zeolit, Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ve $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri ve bu çalışmada sentezlenen $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılmıştır. $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün sentezlemesinde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ve Al_2O_3 kullanılmıştır. THF (Tetrahidrofuran), reaktörü temizlemek ve HVGO kalıntılarını çözmek için kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasalların fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 11 : Deneysel çalışmada kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri

Kimyasalın Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	25°C’ deki Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama Noktası (°C)
Tetrahidrofuran (THF)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72	-65	0,888	65
Alüminyum Oksit	Al_2O_3	101,96	2.072	3,99	2.977
Silisyum dioksit veya silika	SiO_2	60,08	1.710	2,65	2.230
Magnezyum Oksit	MgO	40,30	2.852	3,58	3.600
Demir (II) Sülfat Heptahidrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,01	64	1,898	-
Amonyum molibdat tetrahidrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.235,86	400	2,498	-
Sitrik asit	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,12	153	1,66	310
Tetralin	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	132,2	-35,8	970	207.6

3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenekler

Katalitik kraking deneyleri, 500 ml hacmindeki kesikli tam karıştırmalı otoklavda (PARR 4575/4842) gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ortamında sentezlenen $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için, sentez aşamasında gerekli ısıtma ve karışırmaları sağlamak için magnetik karıştırıcı ısıtıcılar (Heidolph MR 3001) kullanıldı. Kurutma işlemleri ise 1200 °C’ye kadar

ıkabilen bir kül fırınında (Gemo DT 742) gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında bulunan katı fazdaki HVGO numunesini reaktöre aktarabilmek için, önce numunenin sıvı faza dönüştürülmesi gerekiyordu. Bu amaçla, numune öncelikle ısıtılarak sıvı faza dönüştürüldü ve ardından reaktöre beslendi. Bu işlem için bir ısıtma etv kullanıldı. Doğal zeoliti istenen tanecik boyutuna öğütmek için porselen ve tokmaklı havan yanı sıra 150, 220 ve 300 μm 'lik elekler kullanıldı. Deneylerde kullanılan kesikli reaktör (otoklav) ve kül fırını şekil 3.3 ve şekil 3.4'te gösterilmiştir.



şekil 25 : Kesikli reaktör göstergesi



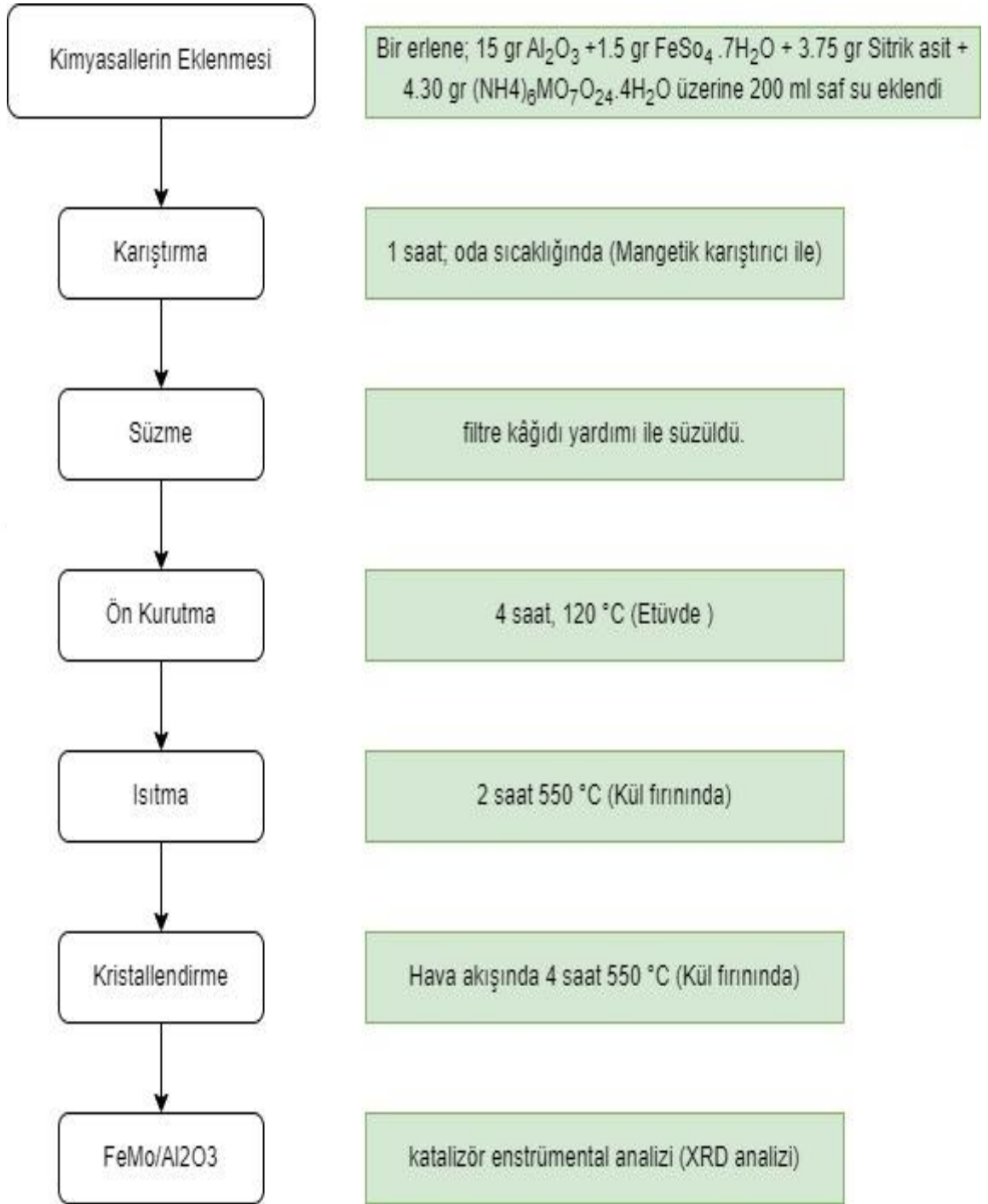
şekil 26 : Kül fırını

3.2. Yöntem

3.2.1. İmpregnasyon yöntemi ile FeMo/Al₂O₃ katalizörün sentezi

FeMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ gibi taşıyıcılı metal katalizörlerin sentezinde genellikle çöktürme ve impregnasyon yöntemleri kullanılır. Çöktürme işlemi, başlangıçta çözelti karışımlarının veya materyal süspansiyonlarının karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu proses, filtrasyon, yıkama, kurutma, kalsinasyon ve şekillendirme adımları izler. İmpregnasyon yöntemi ise kuru ve yaş olmak üzere ikiye ayrılır. Kuru impregnasyonda poröz taşıyıcılar uygun metalik bileşiklerle karıştırılıp öğütülerek homojen dağılım sağlanırken, yaş impregnasyonda taşıyıcılar uygun metalik bileşiklerin sulu çözeltileriyle temas ettirilir, kurutulur ve aktive edilir. Bu yöntem, metalin destek üzerine homojen dağılımını sağladığından ekonomiktir ve destekli metal katalizörlerin hazırlanmasında tercih edilir. İstenilen metal içeriğini sağlayacak metal tuzu çözeltisiyle destek yüzeyi kaplanır ve çözücü daha sonra uzaklaştırılır. Bu süreç, impregnasyon adımı için istenilen şekilde destek yüzeyinde kararlı bir çökelti oluşturmak için kritik öneme sahiptir. Katalizör parçacıklarının şekli ve büyüklüğü, taşıyıcının şeklini ve boyutunu almaktadır. Süzme ve şekillendirme adımları ortadan kalktığı için, İmpregnasyon tekniği daha az ekipmana ihtiyaç duyar. Bu süreç, metalin destek üzerinde homojen bir şekilde dağılımını sağladığından dolayı ekonomiktir ve destekli metal katalizörlerin hazırlanmasında en tercih edilen yöntemdir. İstenilen metal içeriğini sağlayacak derişimdeki metal tuzu çözeltisi, destek yüzeyinin kaplanmasını sağlamak amacıyla kullanılır. Çözücü daha sonra ortamdan uzaklaştırılır [65].

Bu tez kapsamında, FeMo/Al₂O₃ katalizörü yaş impregnasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Öncelikle, bir erlen içerisinde 15 gr Al₂O₃, 1.5 gr FeSO₄.7H₂O, 3.75 gr sitrik asit, 4.30 gr (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O ve üzerine 200 ml saf su eklendi. Oda sıcaklığında 1 saat boyunca magnetik karıştırıcı ısıtıcı kullanarak karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra filtre kâğıdı yardımı ile süzüldü. Süzülen karışım tuzu 120 °C de 4 saat süre ile etüvde kurutuldu ve ondan sonra kül fırınında 2 saat 550 °C ısıtıldı ve aynı sıcaklıkta kül fırının içerisinde hava akışında 4 saat içerisinde kristallendirilmesi yapıldı. FeMo/Al₂O₃ katalizörün sentezleme metodu Şekil 3.5' te gösterilmektedir.



Şekil 27 : FeMo/Al₂O₃ katalizörün sentezlenme metodu

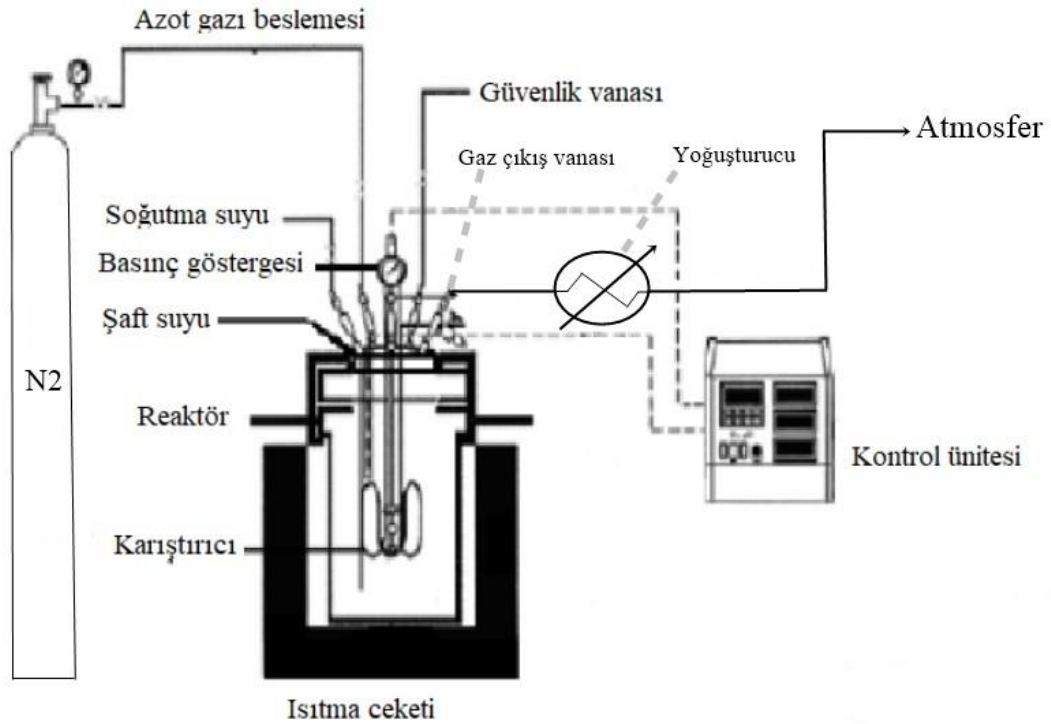
3.2.2. Katalitik kraking deneyleri

Endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan kesikli reaktörler, özellikle özel kimyasalların üretiminde, ilaçlar, boyalar, polimerler, kozmetikler ve gıda endüstrisinde yaygın olarak tercih edilirler. Bu reaktörler genellikle düşük maliyetli sistemlerdir ve uzun süreli reaksiyonların içerisinde gerçekleşebilmesi. Ayrıca, farklı üretim kapasitelerinde bulunabilmeleri gibi avantajları nedeniyle tercih edilirler [66,67].

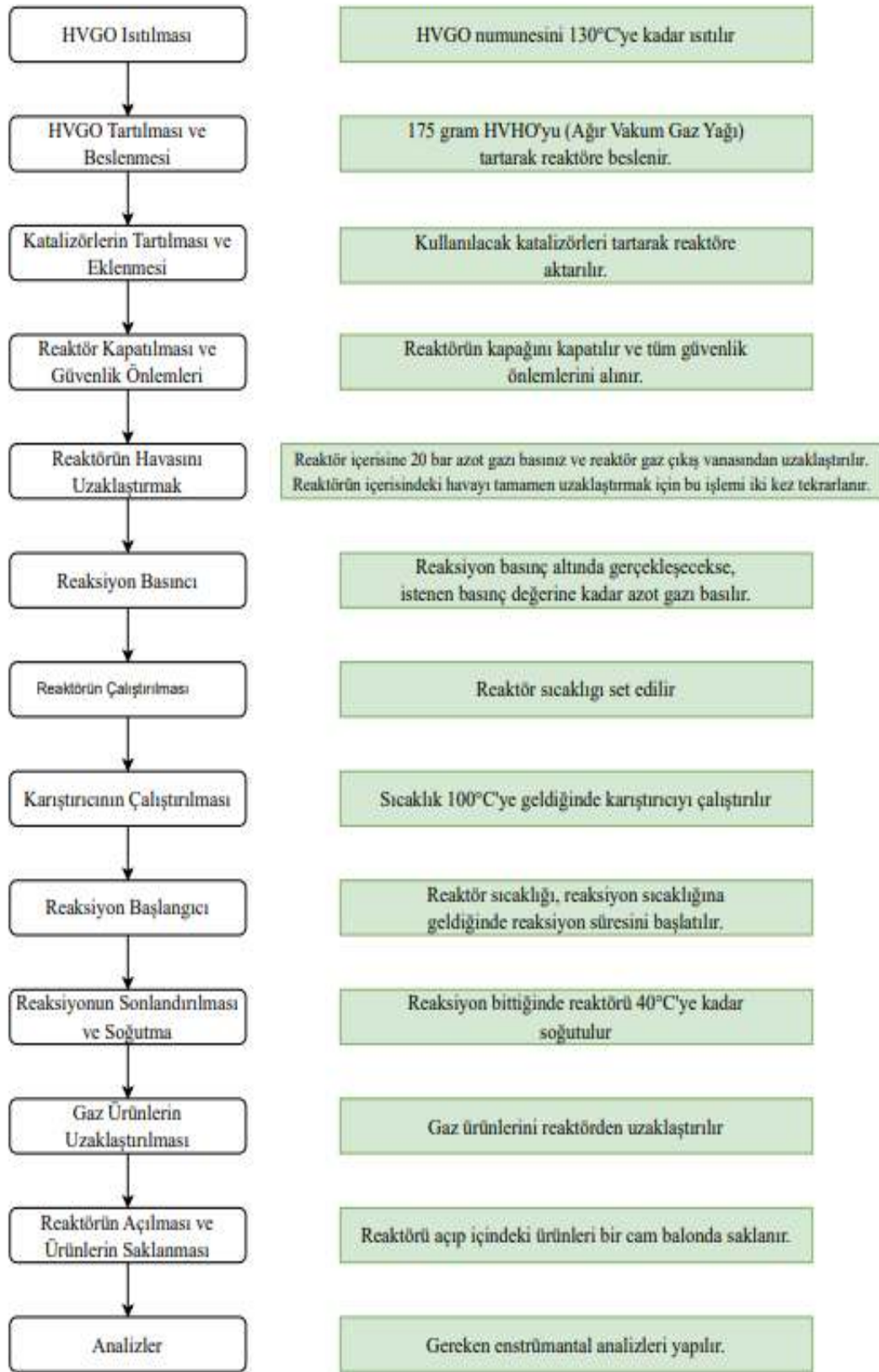
Bu çalışmada, katalitik kraking deneyleri, 500 ml hacmindeki yüksek basınçlı kesikli bir reaktörde (PARR) gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, HVGO numunesi oda sıcaklığında katı halde olduğundan, reaktöre beslenmesi oldukça zordu. Bu nedenle, HVGO numunesinin sıvı faza dönüştürülmesi gerekiyordu. Bu amaçla, HVGO numunesi etüvde 130°C'ye kadar ısıtılarak sıvı hale getirildi. Daha sonra, hızlı bir şekilde 175 gr HVGO numunesi tartıldı. HVGO numunesinin soğuması durumunda tekrar katı hale geçebilmektedir. HVGO numunesi reaktöre beslendikten sonra kullanılacak katalizör miktarı tartıldı ve reaktöre eklendikten sonra reaktör kapatıldı. Reaktörü kapattıktan sonra, içerisindeki havayı uzaklaştırmak için reaktörün gaz giriş vanasından içerisine 20 bar N₂ gazı basıldı, ardından gaz çıkış vanası açılarak içerideki hava uzaklaştırıldı. Daha sonra gaz çıkış vanaları kapatıldı. (Bu işlem 2 kez tekrarlandı). Eğer katalitik kraking deneyi basınç altında gerçekleşiyorsa, reaktöre istenen basınca kadar azot gazı basılır. Ardından, reaktörden herhangi bir gaz sızıntısı olup olmadığını kontrol etmek için vanalar sabun köpüğü ile test edilir. 15 dakika bekleme süresiyle basınç saati izlenir, eğer düşüş yoksa deney güvenli bir şekilde başlatılır.

Tüm katalitik kraking deneylerinde, reaktör 1. Kademeli ısıtma ile (5°C/dk) çalıştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı 100°C'ye ulaştığında, ısıtma hızı 2. Kademeye (10°C/dk) çıkarıldı ve karıştırıcı 200 devir/dk hızla çalıştırıldı. Belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında, süre başlar ve belirlenen reaksiyon süresi sona erdiğinde reaktör soğutulmaya başlar. Soğutma sırasında, reaktör sıcaklığı 160°C'ye geldiğinde karıştırıcı kapatıldı ve sıcaklık 35°C'ye düştüğünde, reaktörün gaz çıkış vanası açılarak gaz atmosfere verildi. Gaz tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, reaktör açılıp ürünler bir cam balona alındı. Katı ürünler THF çözücüsü kullanılarak alınırken, sıvı ürünler doğrudan alındı. Elde edilen ürünlerin Elementel ve GC-MS analizleri yapıldı. Reaktör temizliği, THF çözücüsü kullanılarak gerçekleştirildi. Katalitik kraking prosesinde kullanılan deney düzeneği grafiksel olarak Şekil 3.6'da ve katalitik kraking deneyleri proses şeması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

En uygun katalizör türünün belirlenebilmesi için, katalitik kraking deneyleri doğal zeolit, (doğal zeolit + Al_2O_3 + SiO_2 + MgO) karışımı, $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve (SiO_2 + MgO) karışımı olmak üzere dört farklı katalizörle, ağırlıkça %5 katalizör derişimiyle ayrı ayrı deneyler gerçekleştirildi. Bunun yanı sıra, katalitik olmayan koşullarda da deneyler gerçekleştirildi. Deneylerde sıcaklık 400 °C, basınç 15 bar ve reaksiyon süresi 1 saat olarak sabit alınmıştır. Deneylerden elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçları dikkate alınarak, HVGO numunesinin ticari benzin ve dizel numunelerinin GC-MS analiz sonuçlarıyla karşılaştırılması yapıldı ve en uygun katalizör türü belirlendi. En uygun katalizör türünün tespit edilmesinin ardından, katalitik kraking reaksiyonunun diğer önemli parametreleri olan katalizör derişimi, reaksiyon basıncı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi optimizasyonu yapılmıştır.



Şekil 28 : Kesikli reaktör deney sistemi [68].



Şekil 29 : Katalitik kraking deneylerinin proses akım şeması

3.2.3. Hidrojen verici çözücü ortamında katalitik kraking deneyleri

Kömürün hidrojenasyon prosesinde reaksiyona yüksek miktarda hidrojen beslenmesi gerekmektedir. Bu hidrojenin sağlanabilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden biri, hidrojen verici, çözücüler veya antrasen yağı kullanmaktır. Örneğin, tetralin gibi çözücüler, hidrojen atomu verebilme özelliği sayesinde kömür hidrojenasyon prosesinde kullanılabilir [69,70]. HVGO'nun hidrokraking yöntemi ile daha hafif ürün ve yakıt olarak kullanılacak ürünlere dönüştürülebilmesi için, uygun katalizör varlığında reaksiyona hidrojen gazı beslenir. Bu çalışmada, katalitik kraking deneyleri hidrojen verici çözücü ortamında ve inert koşullarda gerçekleştirilmiştir. Hidrojen verici çözücü olarak tetralin kullanılmıştır. Katalitik kraking deneyleri 1/1 ve 1/3 HVGO/tetralin oranlarında yapılmıştır. Deneylerden elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizleri yapılmıştır.

3.2.4. Ham Madde ve Ürünlerin Analizleri

3.2.4.1. Elementel Analizler

Ham HVGO numunesi, ticari benzin ve dizel ile katalitik kraking deneylerinden elde edilen gaz fazında olmayan tüm ürünlerin elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz işlemi sırasında, ilk olarak boş numune cihaza yerleştirilerek standart kalibrasyon yapılır. Ardından cihaz çalıştırılır ve numune fırına aktarılır. Fırın sıcaklığı 1100 °C olarak ayarlanır ve numunenin okunma süresi yaklaşık 3 dk sürer. Elementel analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LECO marka CHNS-932 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2. GC-MS Analizleri

Ham HVGO numunesi, ticari benzin ve dizel ile katalitik kraking deneylerinden elde edilen gaz fazında olmayan tüm ürünlerin GC-MS analizleri yapılmıştır. GC-MS numunelerinin hazırlanması şu şekilde gerçekleştirilmiştir: İlk olarak, 1 ml örnek alınır ve üzerine 3 ml THF ilave edilir. Numune THF'da tamamen çözünene kadar iyice çalkalanır. Eğer, numune tam olarak THF içerisinde çözünmezse, 45°C'ye kadar ısıtılan bir etüv içine yerleştirilir ve böylece tamamen çözünmesi sağlanır. GC-MS analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Cihazın özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 12 : GC-MS Cihazı teknik özellikleri

Cihaz Bilgileri	Agilent Technologies 6890N Ağırlı GC Sistemi
	Agilent Technologies 5973 İnert Kütle Seçici Dedektörü
Kolon Bilgileri	19091N-136 HP-INNOWAX
	Uzunluk (metre) = 60
	İç Çap (mm) = 0.250
	Film Kalınlığı (mikrometre) = 0.25
	Sıcaklık Sınırları: 40 °C'den 260 °C'ye kadar

3.2.4.3. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi

HVGO'nun katalitik kraking deneylerinde kullanılmak üzere laboratuvar ortamında sentezlenen FeMO/Al₂O₃ katalizörünün kristal yapısını doğrulamak için XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde

gerçekleşmiştir. X-ışını toz kırınım desenleri, Rigaku Miniflex 600 bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi kullanılarak $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kaynağıyla elde edilmiştir. Taramalar, 5° ile 80° arasında olan 2θ açılarında 0.05 derece adımlarla yapılmış ve dakikada 2 derecelik bir hızla kaydedilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ham Örneklerin Analizleri

Kırıkkale Rafinerisi'nden temin edilen HVGO'nun (Ağır Vakum Gaz Yağı), yakıt istasyonundan sağlanan benzin ve dizel numunelerinin karakterizasyonu için GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) ve elementel analizleri yapılmıştır.

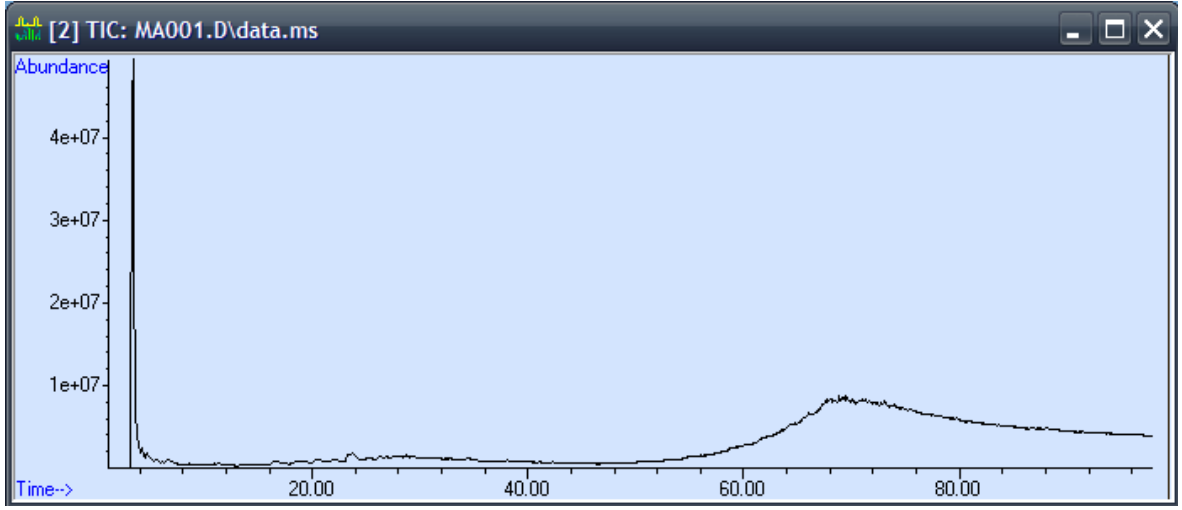
4.1.1. Ham Örneklerin GC-MS Analizleri

HVGO, ticari benzin ve ticari dizelin GC-MS analiz sonuçları Tablo 4.1-3'te ve kromatogramları Şekil 4.1-3'te sunulmuştur. Bu numunelerin GC-MS analizlerine göre elde edilen sonuçların kimyasal yapıları ve bileşenlerinin karbon atom sayısına göre karşılaştırılması ise Tablo 4.4'te yer almaktadır. Ayrıca, bu kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.4'te, bileşenlerin karbon atom sayısına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

Tablo 4.4 ve Şekil 4.4- 4.5'te görüldüğü üzere, HVGO, benzin ve dizelin bileşenlerinin karbon atom sayıları bakımından önemli farklılıklar göstermektedir. Benzin, en hafif bileşenleri içerir ve bileşenlerinin karbon atom sayısı C11'i geçmez. Dizel ise bileşenlerinin çoğunluğu C11-C22 arasında olan orta ağırlıktaki bileşenlerden oluşur. HVGO ise çok ağır bileşenler içerir ve bileşenlerinin karbon atom sayısı genellikle C29'un üzerindedir. Kimyasal yapı açısından, HVGO çoğunlukla parafin, olefin ve sikloalkanlardan oluşurken, benzin çoğunlukla aromatik bileşenler içerir. Dizel ise genellikle parafinik ve steroid bileşenlerden oluşmaktadır.

Tablo 13 : Ham HVGO ‘nun GC-MS analiz sonuçları

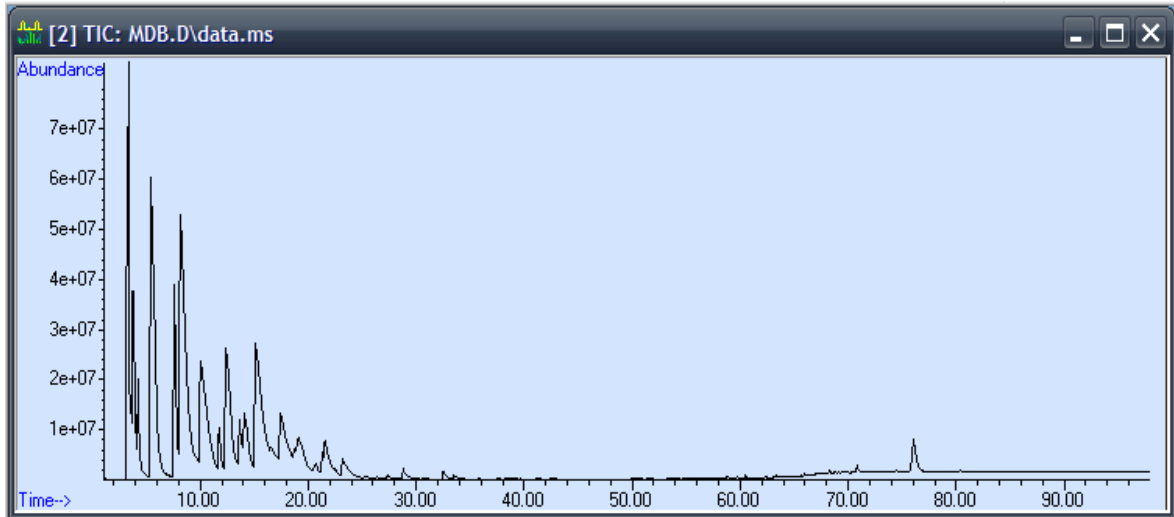
Pik No	Tutulma Süresi(dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	3.370	13.97	Cyclopentane, Methyl-	72	C ₆ H ₁₂ / Sikloalkan
6	6.551	1.00	1-Eicosanol	86	C ₂₀ H ₄₂ O / Alkol
24	29.290	1.23	14-Beta-H-Pregna	87	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
25	31.327	1.23	2-Piperidinone,N-[4-bromo-n-butyl]-	87	C ₉ H ₁₆ BrNO/ Heterosiklik
27	34.417	1.28	14-Beta-H-Pregna	52	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
37	60.178	2.60	Cyclotriacontane	94	C ₃₀ H ₆₀ / Sikloalkan
38	66.066	14.33	Dotriacontane	92	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
39	67.759	6.89	Tritriacontane	90	C ₃₃ H ₆₈ / Parafin
40	68.051	1.63	Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
41	68.251	3.00	Tritriacontane	91	C ₃₃ H ₆₈ / Parafin
42	68.841	1.36	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
43	69.195	2.18	1,2-Benzisothiazole,3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ S / Heterosiklik
44	69.504	3.02	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
45	70.105	1.82	9,10-Anthracenedione,1,4,4a,9a-tetrahydro-	91	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ / Diketon
46	70.649	2.25	Pentatriacontane	91	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
47	70.929	1.86	Pentatriacontane	90	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
48	71.255	1.72	Pentatriacontane	91	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
49	71.610	2.30	17-Pentatriacontene	91	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
50	72.091	2.65	17-Pentatriacontene	92	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
51	72.772	1.44	Pentacosane	93	C ₂₅ H ₅₂ / Parafin
52	73.075	2.34	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	94	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
53	73.556	1.51	13-Methyl-Z-14-nonacosene	94	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
54	73.933	3.31	1-Hexacosene	90	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
55	75.381	4.71	17-Pentatriacontene	92	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
56	79.735	1.88	17-Pentatriacontene	90	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
57	80.800	2.59	17-Pentatriacontene	93	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
58	82.768	1.24	13-Methyl-Z-14-nonacosene	91	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin



Şekil 30 : Ham HVGO ‘nun GC-MS analiz kromatogramı

Tablo 14 : Ticari benzin GC-MS analizi

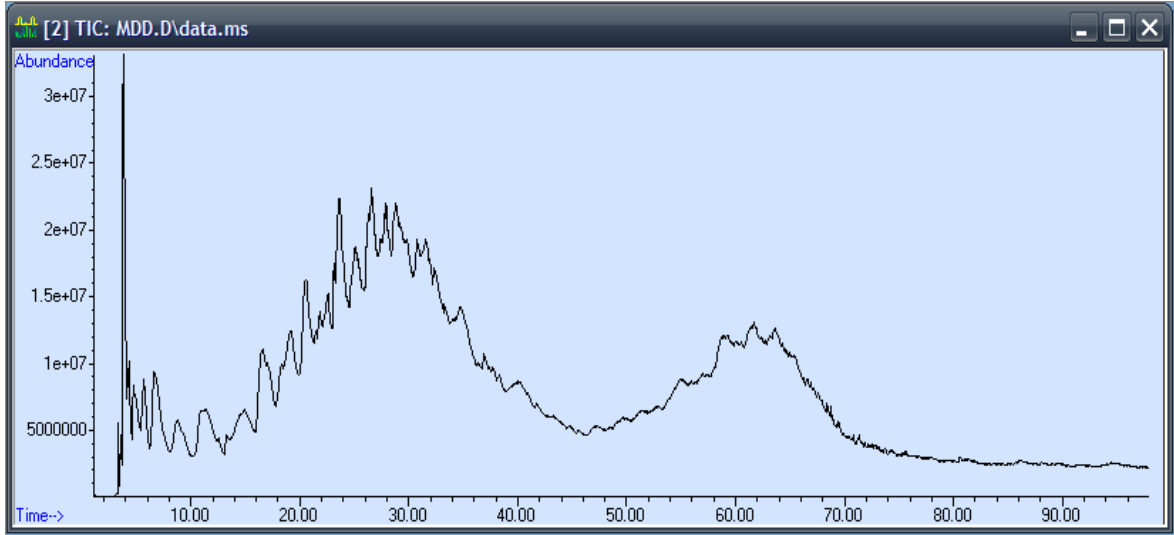
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	3.353	8.21	1-Pentene, 2-methyl-	60	C ₆ H ₁₂ / Olefin
2	3.536	1.65	1-ethyl-2-methylcyclopentane	52	C ₇ H ₁₄ / Sikloalkan
4	4.228	2.00	Benzene	90	C ₆ H ₆ / Aromatik
5	5.418	12.36	Toluene	90	C ₇ H ₈ / Aromatik
6	7.633	3.47	Ethylbenzene	90	C ₈ H ₁₀ / Aromatik
7	8.016	1.46	p-Xylene	97	C ₈ H ₁₀ / Aromatik
8	8.182	15.30	Benzene, 1,3-dimethyl	93	C ₈ H ₁₀ / Aromatik
9	10.036	8.81	p-Xylene	97	C ₈ H ₁₀ / Aromatik
10	11.747	1.54	Benzene, propyl-	90	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
11	12.388	7.22	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	94	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
12	13.612	1.61	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	95	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
13	14.093	3.47	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	94	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
14	15.117	9.79	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	97	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
15	16.548	1.84	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	93	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
16	17.480	4.94	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	93	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
18	19.123	3.25	p-Cymene	95	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
21	21.543	2.09	p-Cymene	87	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
22	23.214	1.36	Benzene, 1,2,4,5-Tetramethyl-	64	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
62	76.010	1.15	Ethisterone	92	C ₂₁ H ₂₈ O ₂ / Aromatik



Şekil 31 : Ticari benzin GC-MS analiz kromatogramı

Tablo 15 : Ticari dizel GC-MS analizi

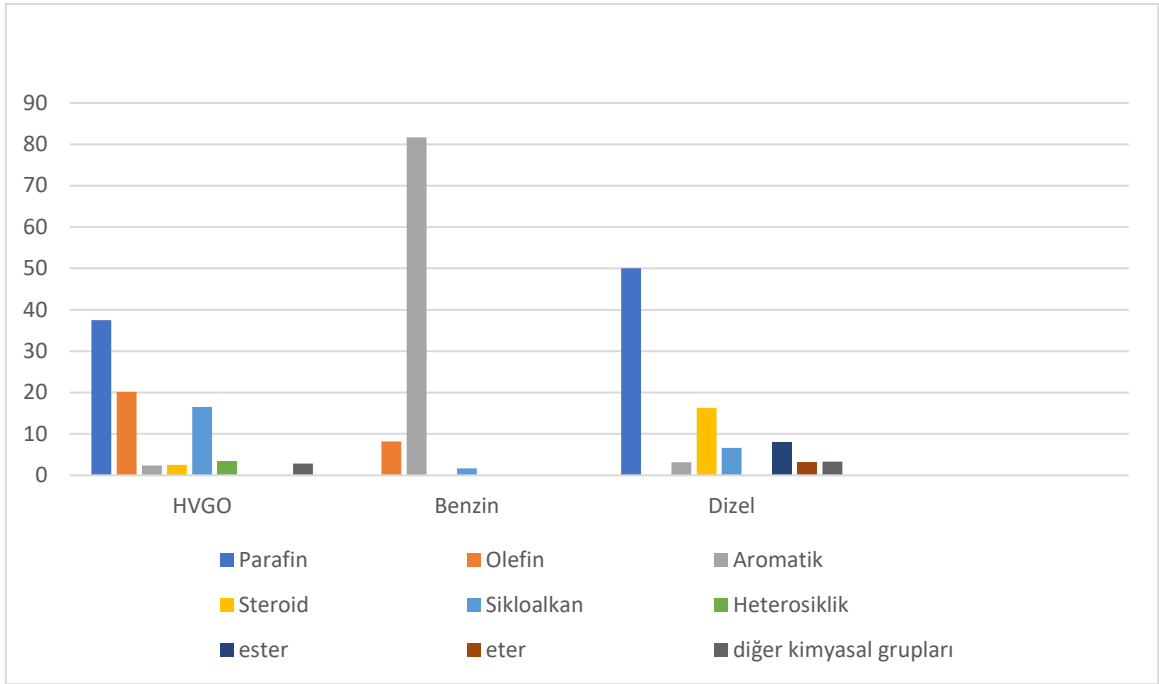
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
3	3.810	3.30	Tetrahydrofuran, 2-propy	89	C ₇ H ₁₄ O / Eter
7	5.693	1.64	Pentafluoropropionic acid, octadecyl ester	74	C ₁₅ H ₂₉ FO ₂ / Ester
8	6.625	3.27	2-Hexyl-1-octanol	78	C ₁₄ H ₃₀ O / Alkol
9	8.743	2.29	Heptadecyl trifluoroacetate	72	C ₁₉ H ₃₇ FO ₂ / Ester
10	11.420	2.86	Undecane	78	C ₁₁ H ₂₄ / Parafin
13	14.945	2.75	3-Chloropropionic acid, heptadecyl ester	50	C ₂₁ H ₄₁ ClO ₂ / Ester
14	16.565	2.28	Tridecane	83	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
15	17.017	1.69	Tridecane	70	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
16	18.315	1.49	Benzene, 1,2-diethyl-	55	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
17	19.220	3.79	Cyclotridecane	90	C ₁₃ H ₂₆ / Sikloalkan
18	20.541	4.63	Tridecane	93	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
20	21.869	1.64	Benzene, 1-methyl-2-(1methylethyl)-	78	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
21	22.590	2.84	Cyclotetradecane	62	C ₁₄ H ₂₈ / Sikloalkan
22	23.139	1.41	Heneicosyl heptafluorobutyrate	55	C ₂₅ H ₄₁ F ₇ O ₂ / Ester
23	23.608	5.95	Tetradecane	86	C ₁₄ H ₃₀ / Parafin
24	25.085	5.96	1-Octadecanesulphonyl chloride	50	C ₁₈ H ₃₇ ClO ₂ S / Parafin
25	26.355	2.71	Pentadecane	89	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
26	26.555	4.03	Pentadecane	83	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
27	27.476	1.89	14-Beta-H-Pregna	89	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
28	27.751	1.29	14-Beta-H-Pregna	62	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
29	27.917	2.68	14-Beta-H-Pregna	72	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
30	28.758	3.79	Nonacosane	83	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
31	29.096	3.28	Hexadecane	87	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
32	29.771	3.29	14-Beta-H-Pregna	86	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
33	30.726	2.74	14-Beta-H-Pregna	84	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
34	31.550	5.28	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
35	32.311	3.28	14-Beta-H-Pregna	84	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
36	34.692	4.64	Octadecane	95	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
37	36.889	1.12	14-Beta-H-Pregna	83	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
38	40.145	1.37	Nonadecane	91	C ₁₉ H ₄₀ / Parafin
49	61.722	1.57	Tricosane	95	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin



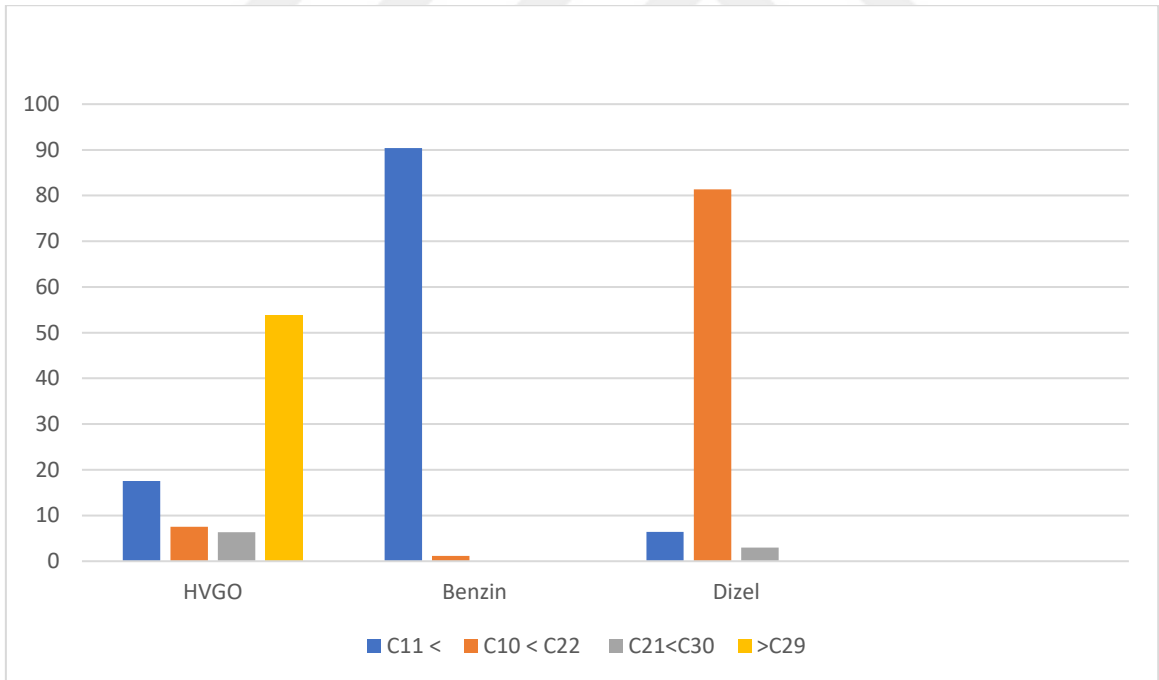
Şekil 32 : Ticari dizel GC-MS analiz kromatogramı

Tablo 16 : HVGO, benzin ve dizel GC-MS analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel
Parafin	37,50	-	50,04
Olefin	20,19	8,21	-
Aromatik	2,34	81,66	3,13
Steroid	2,51	-	16,29
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63
Heterosiklik	3,41	-	-
Ester	-	-	8,09
Eter	-	-	3,30
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27
$C_{11} <$	17,54	90,37	6,43
$C_{11} \leq C_{22}$	7,51	1,15	81,34
$C_{22} < C_{29}$	6,38	0	2,98
$\geq C_{29}$	53,91	0	0
Toplam	85,34	91,52	90,75
Alanı %1'in altında olan diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25



Şekil 33 : GC-MS analizi sonuçlarına göre HVGO, Ticari Benzin ve Dizelin Kimyasal Grup Sınıflandırmaları



Şekil 34 : GC-MS analizine göre HVGO, ticari benzin ve dizelin karbon atom sayısına göre karşılaştırması

4.1.2. Ham Örneklerin Elementel Analizleri

Ham HVGO, ticari benzin ve ticari dizelin elementel analiz sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir. Tablo 4.5'te görüleceği üzere, HVGO, ticari benzin ve dizelin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, ticari benzin ve dizel azot ve kükürt gibi heteroatomları içermezken, HVGO'da ise yüksek oranda kükürt ve az miktarda azot bulunmaktadır. Bunun nedeni benzin ve dizel yakıtları rafinerilerde içerdiği yakıt kirleticiler kalite standartlar uygun değil ise kükürt uzaklaştırma (desülfürizasyon) ve hidrojenle işleme (hidrotreating) üniteleri aracılığıyla yakıt kirleticileri uzaklaştırılmaktadır.

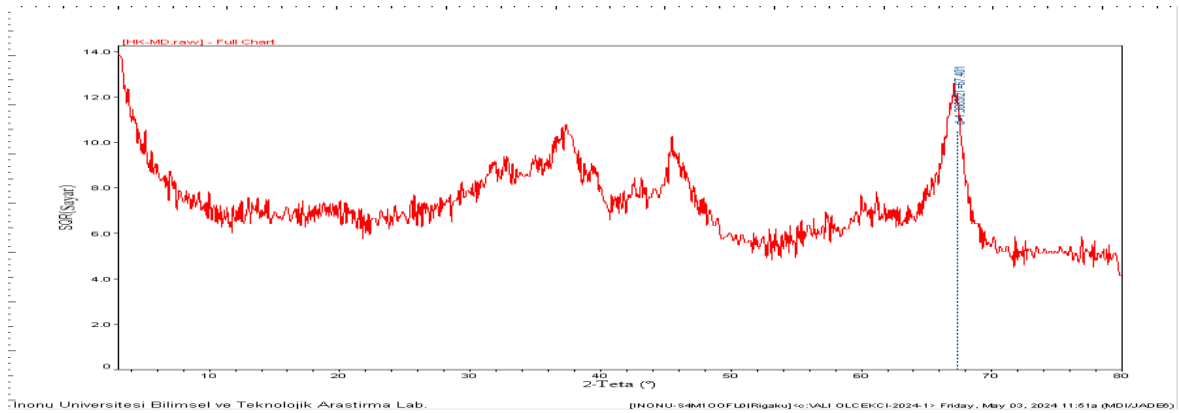
Tablo 17 : HVGO, ticari benzin ve dizelin elementel analizleri

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	%Diğer elementler* (Cl, O ₂ vb.)
HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	3.21

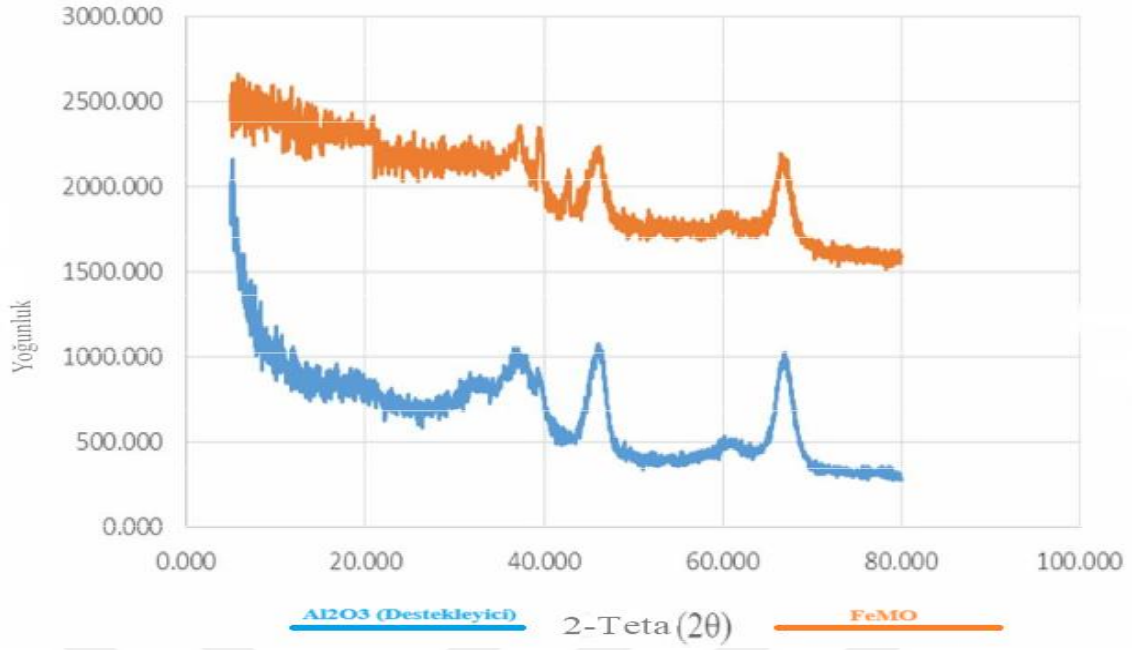
*: Farktan hesaplanmıştır.

4.2. Sentezlenen FeMo/ Al₂O₃ katalizörünün XRD analizi

Laboratuvar ortamında sentezlenen FeMo/Al₂O₃ katalizörünün sentezleme yöntemi, "Materyal ve Yöntem" bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu katalizörün karakterizasyonu için XRD analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.6'da sunulmuştur. Ayrıca, literatürden alınmış FeMo/Al₂O₃ katalizörünün XRD analizi de Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7 karşılaştırıldığında, sentezlenen FeMo/Al₂O₃ ile literatürdeki FeMo/Al₂O₃ katalizörünün önemli ölçüde benzer olduğu görülmüştür.



Şekil 35 : Sentezlenen FeMo/ Al₂O₃ katalizörünün XRD analizi



Şekil 36 : Literatürde alınan FeMo/ Al₂O₃ katalizörünün XRD analizi [71]

4.3. HVGO'nun Katalitik Kraming Deney Sonuçları

HVGO'nun katalitik kraming deneyleri kapsamında elde edilen ürünlerin bileşimi üzerine proses parametrelerinin etkisinin belirlenebilmesi için beş temel proses parametresi incelenmiştir. Bunlar sırayla;

1. Katalizör türü
2. Katalizör derişimi
3. Başlangıç azot gazı basıncı
4. Reaksiyon sıcaklığı
5. Reaksiyon süresi

Katalitik kraming deneylerinde elde edilen ürünlerin GC-MS ve elementel analizleri yapılarak katalitik kraming prosesi için optimum koşullar belirlenmiştir.

4.3.1. Katalizör türünün ürünlerin bileşimi üzerine etkisi

Katalizör türünün belirlenmesi kapsamında hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda kraming deneyleri yapılmıştır. Katalitik deneyler hem ticari katalizörler hem de laboratuvar ortamında sentezlenen FeMo/Al₂O₃ katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve deneylerde tanecik boyutu 150-212 µm aralığında olan doğal zeolitler kullanılmıştır.

Katalitik kraking reaksiyon koşulları Tablo 4.6’ da özetlenmiştir. Deneylerden elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizleri yapılmıştır.

Tablo 18 : Katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki kraking deney koşulları.

Deney No	Deney Kodu	Katalizör türü	Katalizör derişimi (Ağırlıkça, %)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Başlangıç Basıncı (bar)	Reaksiyon Süresi (dk)
1	D1	Katalizörsüz	0	400	15	60
2	D2	Doğal Zeolit	5	400	15	60
3	D3	%40 Zeolit + %10 Al ₂ O ₃ + %40 SiO ₂ + %10 MgO	5	400	15	60
4	D4	Bu çalışmada sentezlenen FeMo/ Al₂O₃	5	400	15	60
5	D5	%25 MgO+ %75 SiO ₂	5	400	15	60

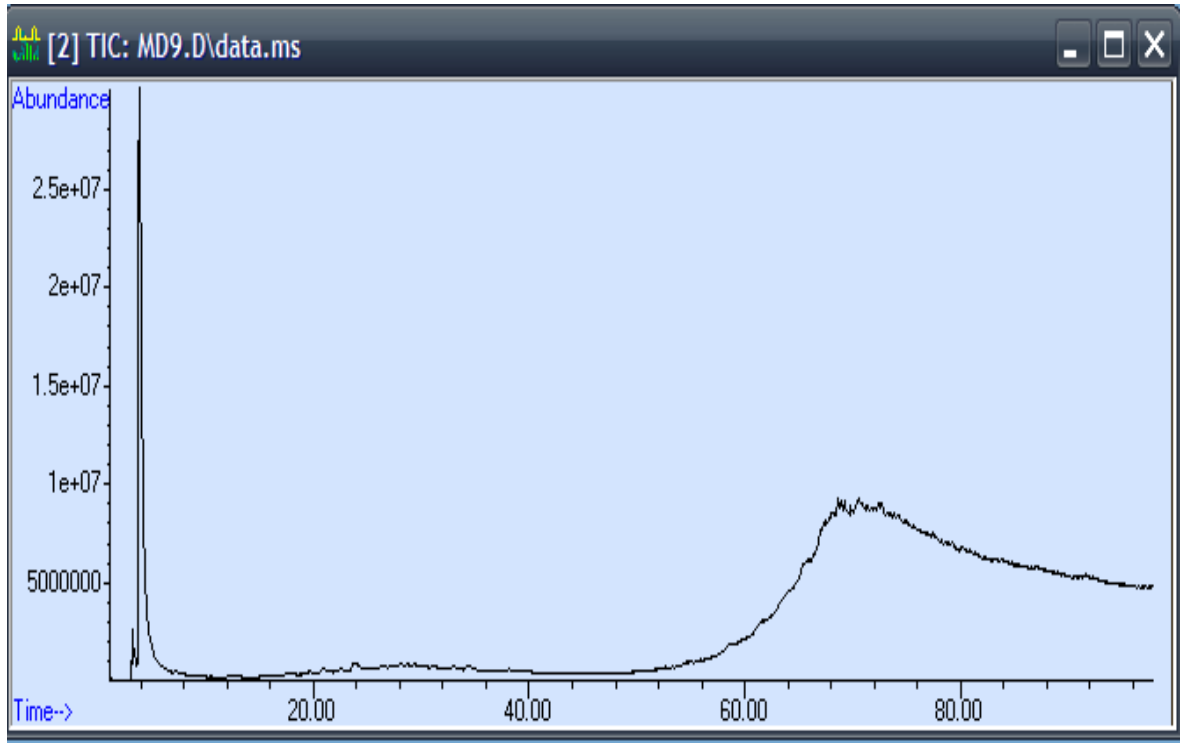
➤ GC-MS Analizleri

Katalizör türünün etkisinin belirlenmesi kapsamında yapılan deneylerin GC-MS analizleri Tablo 4.7- 4.11’de sunulmuştur. Bu analizlerin kromatogramları ise Şekil 4.8-12’de gösterilmektedir. HVGO’nun, ticari benzin ve ticari dizelin yanı sıra bu parametreye ait deneylerin GC-MS analiz sonuçlarının kimyasal yapıları ve bileşenlerinin karbon atom sayılarına göre karşılaştırılması Tablo 4.12’de verilmiştir. Ayrıca, kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.13’te, bileşenlerin karbon atom sayılarına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.14’te gösterilmektedir.

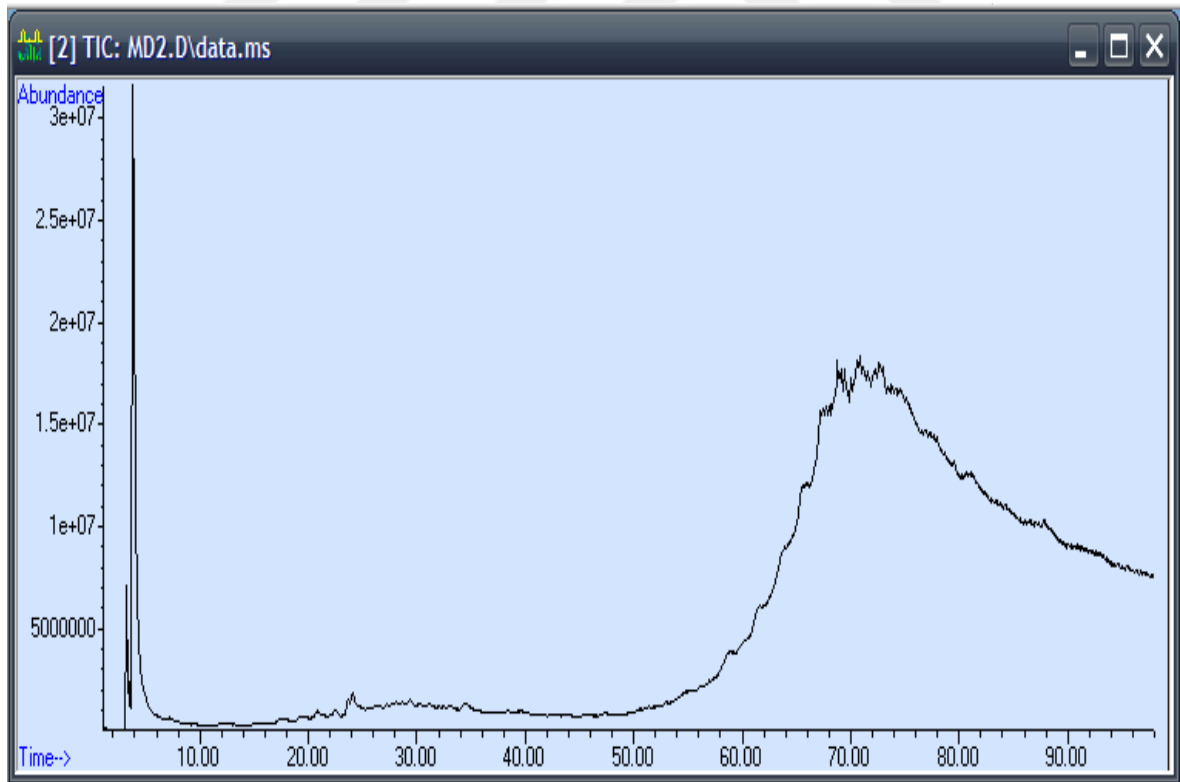
Tablo 4.12 ve Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde, olefinik bileşenlerin en fazla D1’de, en az ise D5’de elde edildiği görülmektedir. Olefinik bileşenlerin yakıtta bulunması genellikle tercih edilmemektedir. Benzin, ağırlıklı olarak aromatik bileşenlerden oluşurken, dizel çoğunlukla parafinik bileşenleri ve az miktarda steroid bileşenleri içermektedir. Parafinik, aromatik ve steroid bileşenlerin en iyi dağılımı D5’de tespit edilmiştir. Deneylerde elde edilen ürünlerin bileşenleri karbon atom sayısı açısından değerlendirildiğinde, en hafif bileşenler D5’de, en ağır bileşenler ise D1’de elde edilmiştir.

Tablo 19 : GC-MS analiz sonuçları (D1)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.845	12.34	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO / Heterosiklik
28	65.928	11.72	17-Pentatriacontene	92	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
29	67.553	7.31	Dotriacontane	92	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
30	68.194	3.12	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
31	68.600	1.83	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
32	68.932	2.14	Hexatriacontane	94	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
33	69.224	3.04	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
34	69.836	1.77	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
35	70.563	6.04	Hexatriacontane	93	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
36	71.295	2.28	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
37	71.725	1.28	13-Methyl-Z-14-nonacosene	92	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
38	71.993	1.69	Heptadecane	91	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
39	72.371	1.70	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
40	72.651	2.59	Pentatriacontane	90	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
41	73.149	1.42	13-Methyl-Z-14-nonacosene	94	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
42	73.510	3.33	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
43	74.271	3.08	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
44	74.883	8.05	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
45	77.435	2.83	1,2-Digermacyclopentane, 1,1,2,2-tetramethyl-	90	C ₈ H ₂₀ Ge ₂ / Organogermanyum
46	79.209	2.56	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
47	80.210	2.42	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
48	83.311	1.30	Dicyclohexano-24-crown-8	83	C ₂₀ H ₃₆ O ₈ / Eter
49	83.809	3.55	1,2-Digermacyclopentane, 1,1,2,2-tetramethyl-	86	C ₈ H ₂₀ Ge ₂ / Organogermanyum
50	85.823	1.55	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	90	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
51	86.991	3.62	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	64	C ₂₂ H ₄₂ O ₆ / Eter
52	91.677	1.37	Dicyclohexano-24-crown-8	86	C ₂₀ H ₃₆ O ₈ / Eter



Şekil 37 : GC-MS analizinin kromatogramı (D1)



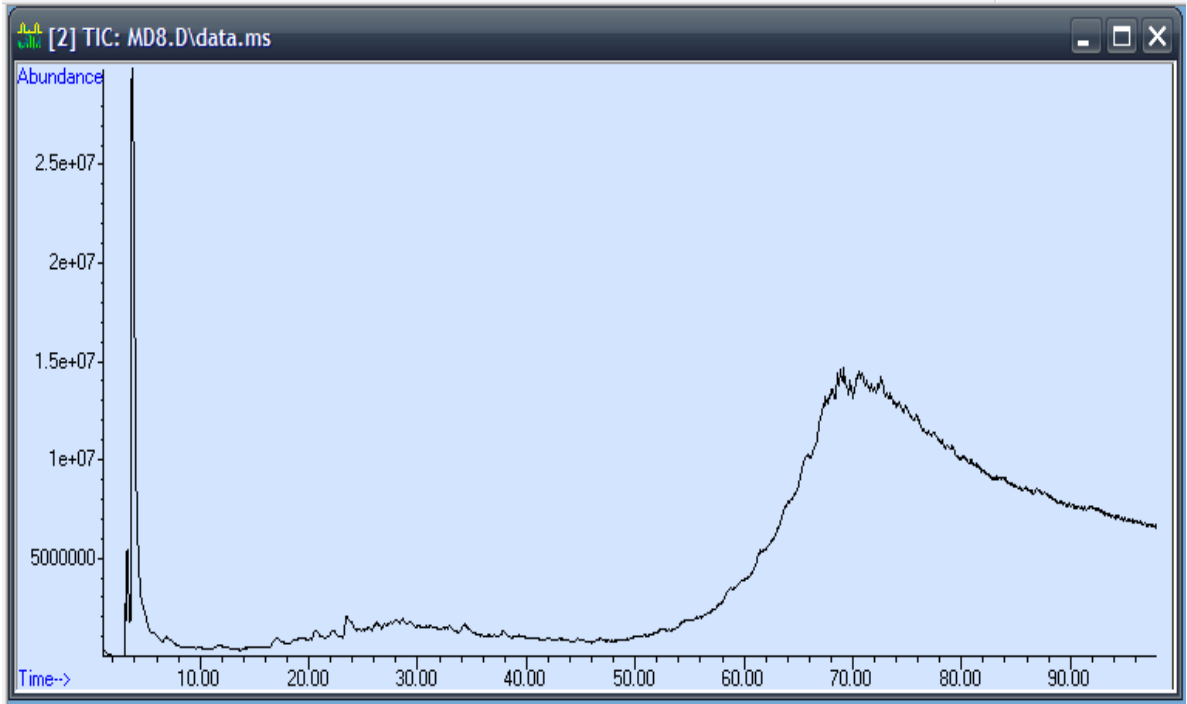
Şekil 38 : GC-MS analizinin kromatogramı (D2)

Tablo 20 : GC-MS analiz sonuçları (D2)

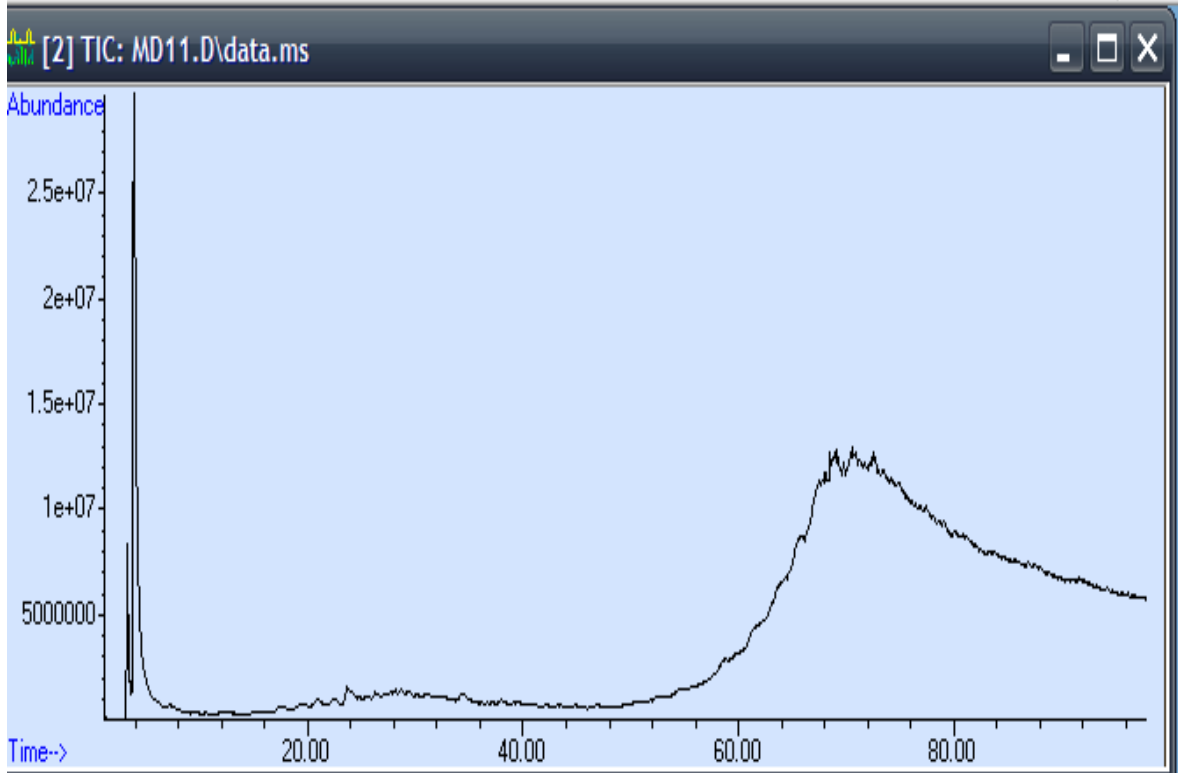
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
3	3.828	5.47	Furan, Tetrahydro-	94	C ₄ H ₈ O/Heterosiklik
30	59.108	1.24	Docosane	96	C ₂₂ H ₄₆ / Parafin
31	65.962	12.35	Tetracosane	94	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
32	67.256	4.67	Hexacosane	95	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
33	67.485	1.07	Hexacosane	95	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
34	67.719	1.60	Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
35	68.801	5.47	Hexacosane	91	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
36	69.121	1.57	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
37	69.436	2.65	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
38	70.037	1.64	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
39	70.586	2.59	Pentadecane	91	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
40	70.832	2.04	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
41	71.187	1.55	14-Beta-H-Pregna	97	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
42	71.519	2.54	Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
43	72.257	2.73	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
44	72.634	2.16	Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
45	72.938	2.26	Hexacosane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
46	73.441	1.74	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	93	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
47	73.796	1.81	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	96	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
48	74.162	1.74	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	92	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
49	74.597	3.11	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	92	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
50	75.112	5.68	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	92	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
51	76.897	1.49	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
52	79.501	2.50	13-Methyl-Z-14-nonacosene	93	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
53	80.651	2.11	Z-14-Nonacosane	86	C ₂₉ H ₆₀ / Olefin
54	81.086	7.39	13-Methyl-Z-14-nonacosene	92	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
55	84.221	3.77	Triaccontane	90	C ₃₀ H ₆₂ / Parafin
56	86.401	1.04	Z-12-Pentacosene	81	C ₂₅ H ₅₀ / Olefin
57	87.277	1.26	13-Methyl-Z-14-nonacosene	93	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
58	87.786	3.52	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
59	90.847	1.68	1,2-Digermacyclopentane,1,1,2,2-tetramethyl-	90	C ₈ H ₂₀ Ge ₂ / Organogermanyum
60	92.839	1.34	13-Methyl-Z-14-nonacosene	78	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin

Tablo 21 : GC-MS analiz sonuçları (D3)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
5	3.828	8.32	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO /Heterosiklik
37	65.905	13.47	Tetracosane	92	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
38	67.496	7.08	14-Beta-H-Pregna	99	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
39	68.148	3.57	Dotriacontane	90	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
40	68.555	1.56	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
41	68.904	2.28	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
42	69.184	3.10	Dotriacontane	90	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
43	69.791	2.07	1-Hexacosene	91	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
44	70.552	3.63	Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
45	70.826	2.42	Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
46	71.255	2.22	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
47	71.690	1.74	13-Methyl-Z-14-nonacosene	94	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
48	71.988	1.34	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
49	72.354	1.45	Hexadecane	94	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
50	72.634	2.71	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	94	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
51	73.098	1.64	Nonacosane	94	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
52	73.481	3.39	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	96	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
53	74.259	2.63	Heptadecane	91	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
54	74.900	3.85	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
55	75.867	3.97	17-Pentatriacontene	95	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
56	77.447	2.67	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	96	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
57	78.173	1.21	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
58	79.152	2.30	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
59	80.153	5.57	13-Methyl-Z-14-nonacosene	93	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
60	83.191	2.56	1-Hexacosene	91	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin



Şekil 39 : GC-MS analizinin kromatogramı (D3)



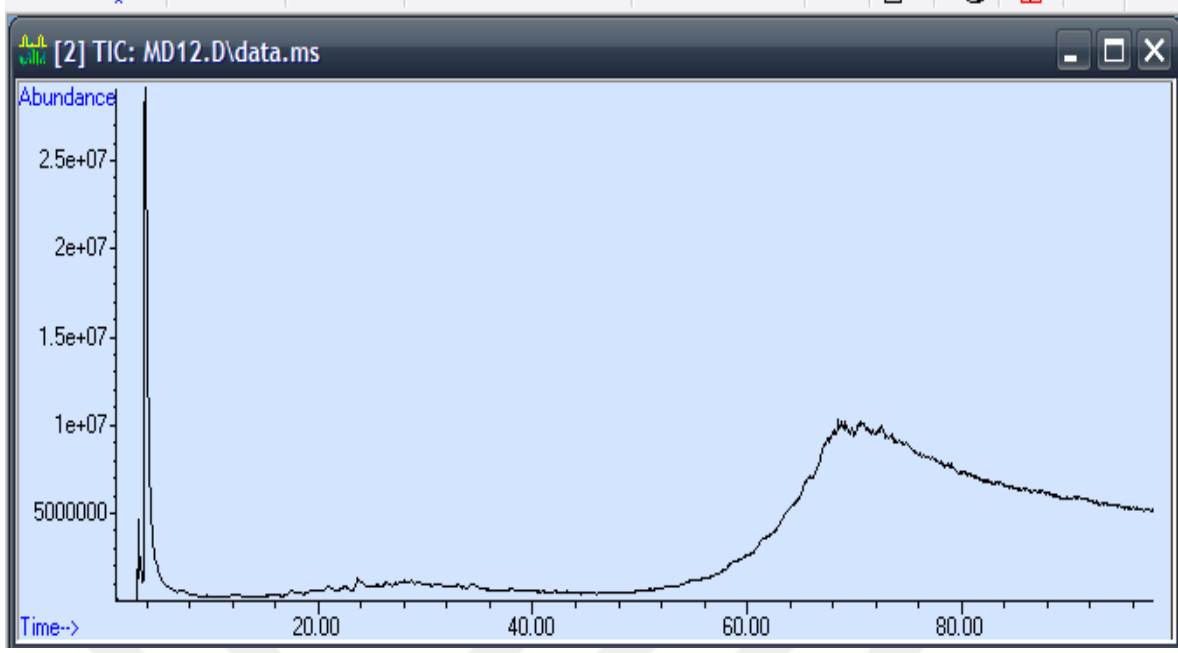
Şekil 40 : GC-MS analizinin kromatogramı (D4)

Tablo 22 : GC-MS analiz sonuçları (D4)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
3	3.839	9.01	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO /Heterosiklik
33	65.882	12.76	1-Hexacosene	94	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
34	67.502	6.38	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
35	68.142	3.62	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
36	68.549	1.53	9,10-Anthracenedione,1,4,4a,9a-tetrahydro-	91	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ / Diketon
37	68.898	2.24	Dotriacontane	95	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
38	69.172	3.05	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
39	69.779	1.86	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
40	70.540	3.68	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
41	70.878	2.22	Hexadecane	95	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
42	71.232	2.34	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	94	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
43	71.673	1.27	Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
44	71.982	1.73	Heptadecane	94	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
45	72.337	1.46	Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
46	72.611	2.64	Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
47	73.052	1.73	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
48	73.447	3.40	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	96	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
49	74.219	2.46	Heptadecane	93	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
50	74.900	8.13	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
51	77.395	2.68	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
52	78.150	2.79	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	92	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
53	79.123	2.20	1-Hexacosene	68	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
54	80.136	2.19	13-Methyl-Z-14-nonacosene	93	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
55	80.817	4.45	(22z)Dehydrocholesterol-1-ether	89	C ₂₇ H ₄₄ O / Eter
57	85.652	1.16	1-Hexacosene	92	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
58	86.842	2.07	1-Hexacosene	90	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin

Tablo 23 : GC-MS analiz sonuçları (D5)

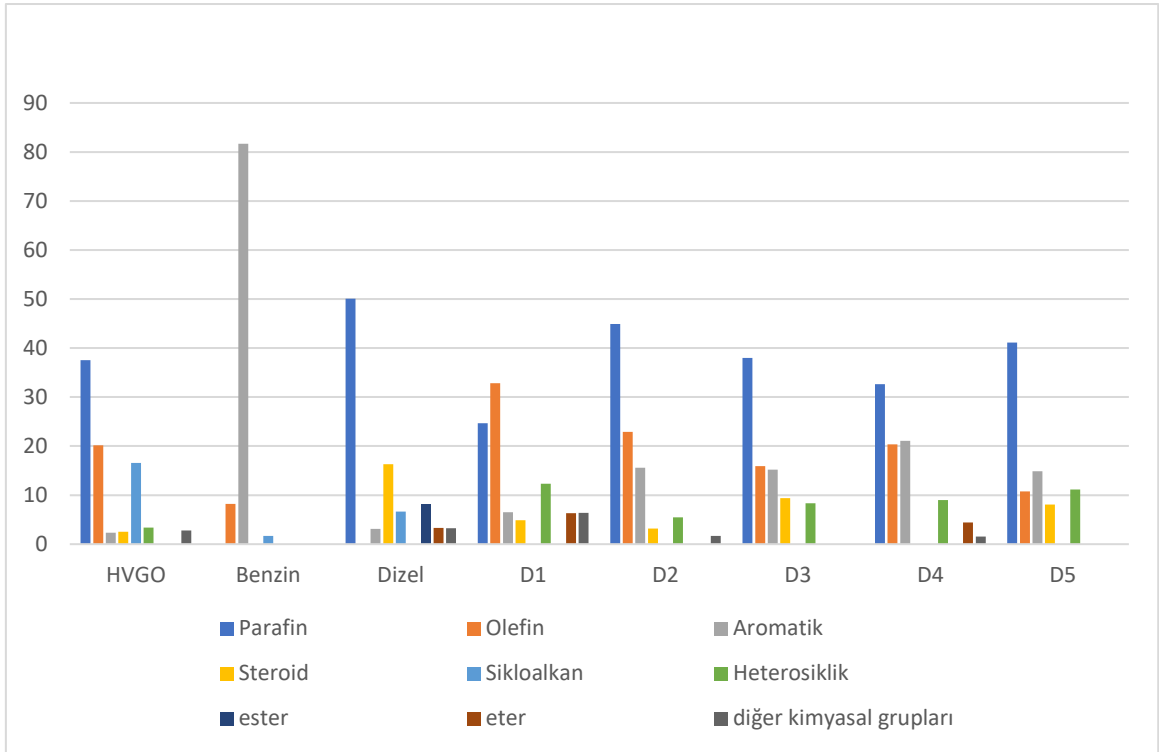
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.845	11.18	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO /Heterosiklik
33	65.900	12.42	Benzene, 1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	93	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
34	67.525	6.97	Dotriacontane	94	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
35	68.137	3.86	13-Methyl-Z-14-nonacosene	94	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
36	68.549	1.60	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
37	68.881	2.02	Dotriacontane	94	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
38	69.173	3.12	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
39	69.779	1.89	13-Methyl-Z-14-nonacosene	92	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
40	70.517	3.49	Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
41	70.872	2.48	Benzene, 1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	95	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
42	71.227	2.13	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
43	71.667	1.42	13-Methyl-Z-14-nonacosene	92	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
44	71.965	1.51	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
45	72.594	4.03	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
46	73.058	1.48	Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
47	73.436	3.59	13-Methyl-Z-14-nonacosene	91	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
48	74.208	2.80	Heptadecane	91	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
49	74.872	7.94	Nonacosane	90	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
50	77.344	4.01	Octadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	90	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
53	80.124	8.05	14-Beta-H-Pregna	97	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid



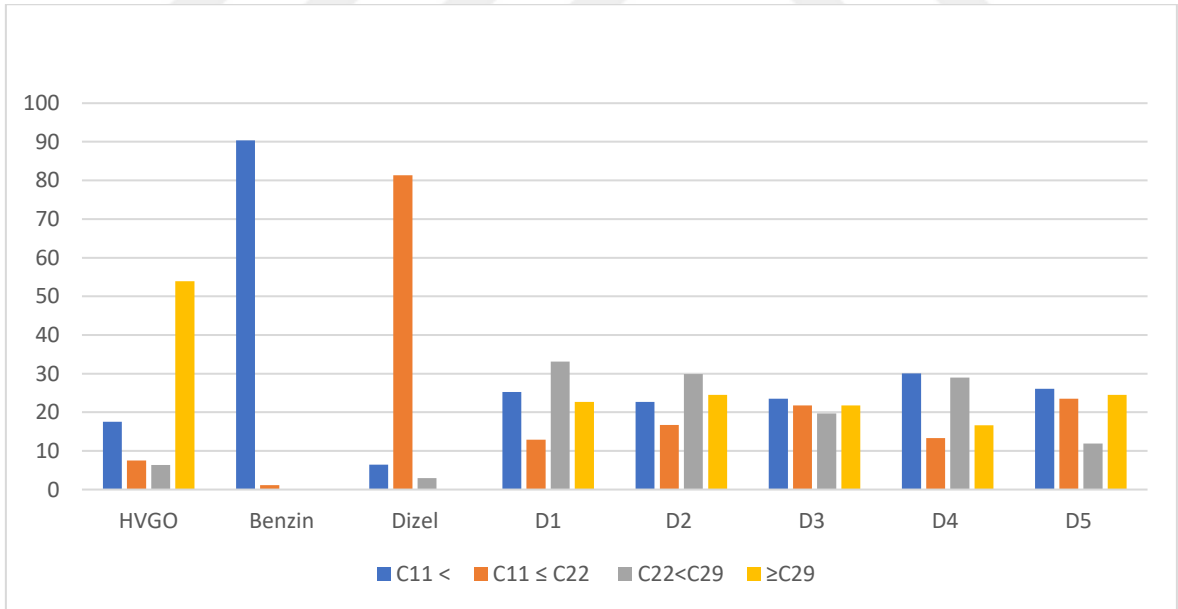
Şekil 41 : GC-MS analizinin kromatogramı (D5)

Tablo 24 : Katalizör türünün belirlenmesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel	D1	D2	D3	D4	D5
Parafin	37,50	-	50,04	24,64	44,94	37,97	32,61	41,1
Olefin	20,19	8,21	-	32,86	22,93	15,91	20,38	10,76
Aromatik	2,34	81,66	3,13	6,53	15,57	15,17	21,07	14,9
Steroid	2,51	-	16,29	4,89	3,19	9,38	-	8,05
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63	-	-	-	-	
Heterosiklik	3,41	-	-	12,34	5,47	8,32	9,01	11,18
Ester	-	-	8,09	-	-	-		-
Eter	-	-	3,30	6,29	-	-	4,45	-
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27	6,38	1,68	-	1,53	-
$C_{11} <$	17,54	90,37	6,43	25,25	22,72	23,49	30,08	26,08
$C_{11} \leq C_{22}$	7,51	1,15	81,34	12,87	16,71	21,73	13,31	23,49
$C_{22} < C_{29}$	6,38	0	2,98	33,16	29,88	19,74	29,02	11,95
$\geq C_{29}$	53,91	0	0	22,65	24,47	21,79	16,64	24,47
Toplam	85,34	91,52	90,75	93,93	93,78	86,75	89,05	85,99
Alanı %1'in altında olan diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25	6,07	6,22	13,25	10,95	14,01



Şekil 42 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D1-D5**)



Şekil 43 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D1-D5**)

➤ Elementel Analizleri

Ham HVGO, ticari benzin, ticari dizel ve katalizör türünün belirlenmesi parametresine ait kraking deneylerinin elementel analiz sonuçları Tablo 4.13'te verilmiştir. Tablo 4.13'e göre, HVGO'nun katalitik kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin içerdiği azot ve kükürt oranlarının azaldığı tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre, ticari benzin ve dizel kükürt ve azot içermemektedir. Ham HVGO'nun katalitik kraking işlemleri sonucunda elde edilen kraking ürünlerinin ise ham HVGO'ya göre kükürt ve azot içerikleri azalmıştır.

Tablo 25 : Katalizör türünün belirlenmesi kapsamında yapılan kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	%Diğer Elementler (Cl, O ₂ vb.)
Ham HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	3.21
D1	76.52	10.49		2.38	10.61
D2	77.24	10.87	-	2.58	9.31
D3	76.57	10.27	-	2.31	10.85
D4	76.79	10.45	-	2.14	10.62
D5	82.80	11.49	0.09	2.80	2.82

*: Farktan hesaplanmıştır.

Bu parametre kapsamında yapılan deneylerin GC-MS ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında, en uygun verilerin D5 'te elde edildiği görülmüştür. Bundan dolayı, bundan sonraki kraking deneylerinde %25 MgO + %75 SiO₂ katalizörü kullanılmıştır.

HVGO, genellikle yüksek hidrojen gazı basıncı altında hidrokraking prosesi ile veya akışkan ya da sabit yatak reaktörleri kullanılarak FCC prosesi ile daha hafif ürünlere dönüştürülmektedir. Türkiye'deki Tüpraş rafinerileri, HVGO'nun kraking işlemleri için üç seri bağlı hareketli yatak reaktörü kullanırken [64], Rusya'daki Volga bölgesindeki rafineriler ise tek bir sabit yatak reaktör sistemini tercih etmektedir [63]. Landau ve arkadaşları, HVGO'nun laboratuvar ortamında gerçekleştirdikleri hidrokraking deneylerinde sabit yatak reaktörü kullanarak zeolit yapılı katalizörlerle çalışmıştır. Bu deneyler, 54 bar

yüksek hidrojen gazı basıncı ve 350°C yüksek reaksiyon sıcaklığı altında gerçekleştirilmiş olup, elde edilen verim %21-33 arasında değişmektedir (kaynama noktası 330°C'nin altında olan bileşenlerin verimi) [72]. Pereyma ve arkadaşları ise VGO'nun daha hafif ürünlere dönüştürülmesinde hidrokraking prosesi uygulamış ve 100 bar hidrojen gazı basıncı, 380-420°C arasında değişen yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve 54 saatten kısa olmayan reaksiyon süreleri ile sabit yatak reaktörü kullanarak NiMo/Al₂O₃ ve NiW/Al₂O₃ katalizörleriyle %47-92 arasında bir dönüşüm elde etmişlerdir [73].

4.3.2. Katalizör derişiminin ürünlerin bileşimi üzerine etkisi

Katalitik kraking deneylerinde kullanılacak katalizör derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin reaksiyon koşulları Tablo 4.14'te özetlenmiştir. Katalitik kraking işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizler yapılmıştır.

Tablo 26 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde katalizör derişiminin etkisinin belirlenmesine ait deney koşulları.

Deney No	Deney Kodu	Katalizör türü	Katalizör derişimi (Ağırlıkça, %)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Başlangıç Basıncı (bar)	Reaksiyon Süresi (dk)
5	D5	%25 MgO + %75 SiO ₂	5	400	15	60
6	D6	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	15	60
7	D7	%25 MgO + %75 SiO ₂	0,5	400	15	60
8	D8	%25 MgO + %75 SiO ₂	0,1	400	15	60

➤ GC-MS Analizleri

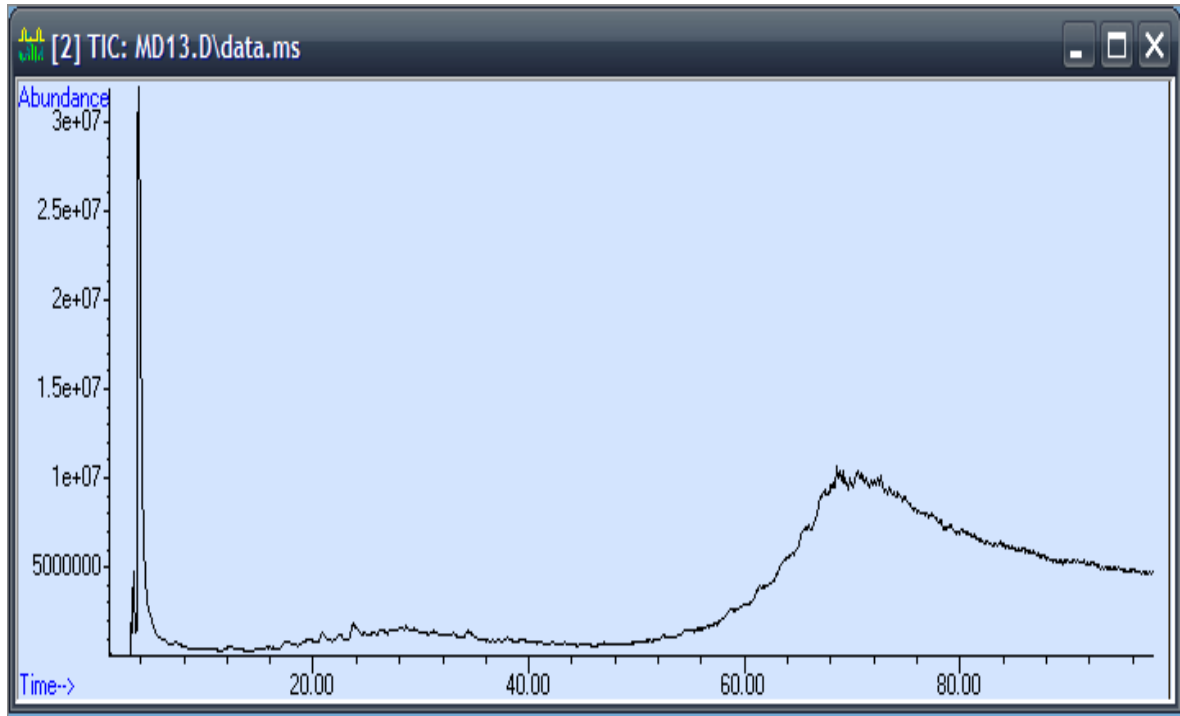
Katalizör derişiminin etkisinin belirlenmesi kapsamında yapılan deneylerin GC-MS analiz sonuçları Tablo 4.15- 17'de sunulmuştur. Bu analizlerin kromatogramları ise Şekil 4.15 –17'de gösterilmektedir. HVGO'nun, ticari benzin ve ticari dizelin yanı sıra bu parametreye ait deneylerin GC-MS analiz sonuçlarının kimyasal yapıları ve bileşenlerinin karbon atom sayılarına göre karşılaştırılması Tablo 4.18'de verilmiştir. Ayrıca, kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.18'de, bileşenlerin karbon atom sayılarına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.19'da gösterilmektedir.

Tablo 4.18, Şekil 4.18 ve 4.19'de görüldüğü gibi, dizel çoğunlukla parafinik bileşenlerden oluşmaktadır. Parafinik bileşenlerin en yüksek oranlarda D5 ve D6'da elde edilmiştir. Heterosiklik bileşenlerin katalizör derişiminin azalması ile, oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Karbon atom sayısı açısından, en hafif bileşenler D8'de, en ağır bileşenler ise D5'de elde edilmiştir. Katalizör derişimi arttıkça, yakıt olarak kullanılabilir hafif bileşenlerin oranı da artmıştır. D6, diğer deneylerle kıyaslandığında, hafif ürün ve yakıt olarak kullanılabilir bileşenlerin en yüksek oranına sahiptir.

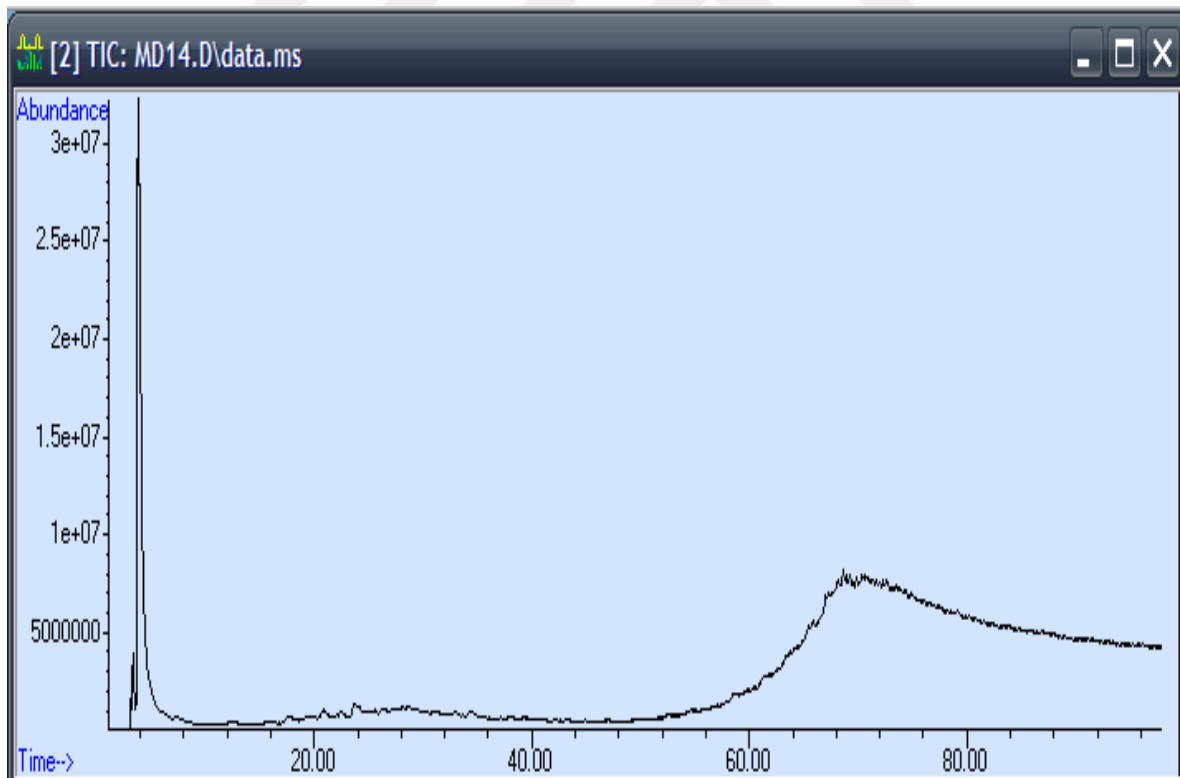


Tablo 27 : GC-MS analiz sonuçları (D6)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.839	18.23	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO / Heterosiklik
31	60.492	1.01	1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S / İzotiyazol
32	61.454	1.02	Heptacosane	95	C ₂₇ H ₅₆ / Parafin
34	65.894	12.22	Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
35	67.302	6.50	Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
36	67.502	1.98	Benzene,1-chlorodifluoromethoxy-4-nitro-	90	C ₇ H ₄ ClF ₂ NO ₄ / Aromatik
37	67.857	1.14	Hexatriacontane	93	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
38	68.005	1.03	1-Hexacosene	93	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
39	68.166	1.16	1-Hexacosene	91	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
40	68.543	3.01	14-Beta-H-Pregna	94	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
41	68.898	2.68	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
42	69.184	3.63	9,10-Anthracenedione, 1,4,4a,9a-tetrahydro-	91	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ / Diketon
43	69.796	2.29	1-Hexacosene	90	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
44	70.529	4.40	Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
45	70.769	1.21	Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
46	70.906	1.60	Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
47	71.244	2.74	17-Pentatriacontene	90	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
48	71.679	1.41	17-Pentatriacontene	91	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
49	71.994	1.97	Heptadecane	91	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
50	72.325	1.73	Hexatriacontane	95	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
51	72.600	2.93	14-Beta-H-Pregna	96	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
52	73.092	1.67	13-Methyl-Z-14-nonacosene	91	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
53	73.441	3.72	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
54	74.202	2.93	Heptadecane	90	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
55	74.895	5.13	Octadecane	91	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
56	77.355	2.06	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
57	79.066	1.83	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
58	80.222	1.30	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	91	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik



Şekil 44 : GC-MS analizinin kromatogramı (D6)



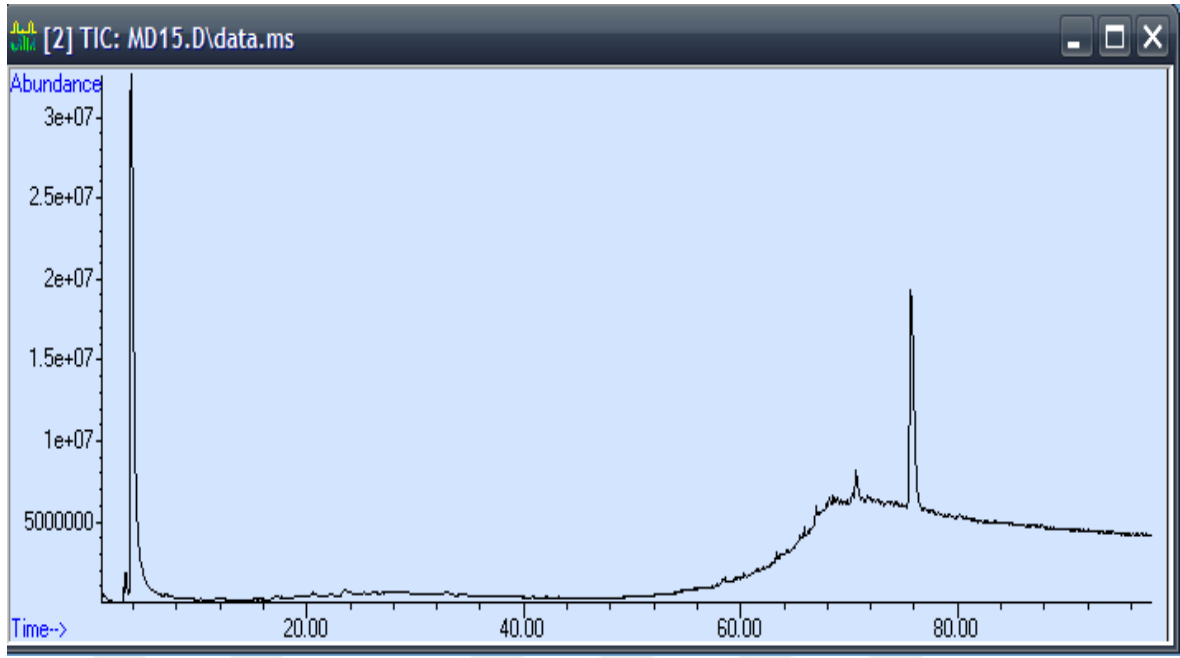
Şekil 45 : GC-MS analizinin kromatogramı (D7)

Tablo 28 : GC-MS analiz sonuçları (D7)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.845	28.88	Furan, Tetrahydro-	94	C ₄ H ₈ O/Heterosiklik
33	65.888	11.15	17-Pentatriacontene	96	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
34	67.330	6.87	1-Chloroeicosane	95	C ₂₀ H ₄₁ Cl / Parafin
35	67.542	2.05	Dotriacontane	91	C ₃₂ H ₆₆ / Parafin
36	67.891	1.48	1-Hexacosene	94	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
37	68.034	1.14	13-Methyl-Z-14-nonacosene	91	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
38	68.183	1.26	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
39	68.348	1.15	1-Hexacosene	86	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
40	68.566	1.95	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
41	68.915	2.70	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
42	69.212	3.96	9,10-Anthracenedione,1,4,4a,9a-tetrahydro-	90	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ / Diketon
43	69.813	2.38	1-Hexacosene	91	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
44	70.363	2.60	Hexatriacontane	90	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
45	70.540	1.71	Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
46	70.757	1.20	Hexatriacontane	92	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
47	70.912	1.53	14-Beta-H-Pregna	97	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
48	71.249	3.06	14-Beta-H-Pregna	91	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
49	71.684	1.36	14-Beta-H-Pregna	96	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
50	71.999	2.09	14-Beta-H-Pregna	96	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
51	72.314	1.62	E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate	90	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ / Ester
52	72.623	2.78	14-Beta-H-Pregna	93	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
53	73.086	1.59	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	94	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
54	73.521	4.08	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	78	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik

Tablo 29 : GC-MS analiz sonuçları (D8)

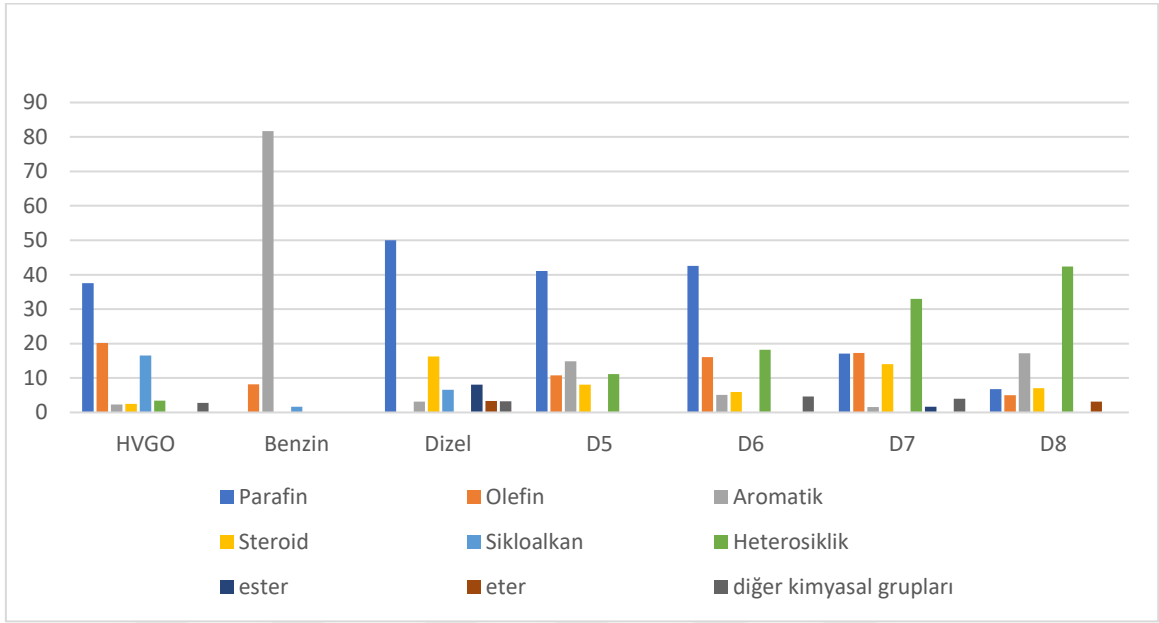
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
5	3.839	32.85	Furan, tetrahydro-	94	C ₄ H ₈ O / Heterosiklik
24	66.952	4.45	Hexatriacontane	93	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
26	68.577	1.69	14-Beta-H-Pregna	98	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
27	68.915	2.30	Pentatriacontane	90	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
28	69.218	3.15	14-Beta-H-Pregna	94	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
29	69.825	1.98	Silanthrene, 5,10-Dihydro-	87	C ₁₂ H ₈ Si ₂ / Heterosiklik
30	70.323	2.22	14-Beta-H-Pregna	92	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
31	70.620	4.97	17-Pentatriacontene	94	C ₃₅ H ₇₀ / Olefin
32	71.250	1.41	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	86	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik
33	71.719	3.35	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	70	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
34	72.314	1.47	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	70	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik
35	72.629	1.87	Furoxan,4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
36	73.733	3.16	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	62	C ₁₈ H ₃₆ O ₆ / Eter
37	74.339	1.31	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	86	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik
38	75.724	15.30	(2,3-Diphenylcyclopropyl) methyl phenyl sulfoxide, trans-	70	C ₂₁ H ₁₈ OS / Aromatik



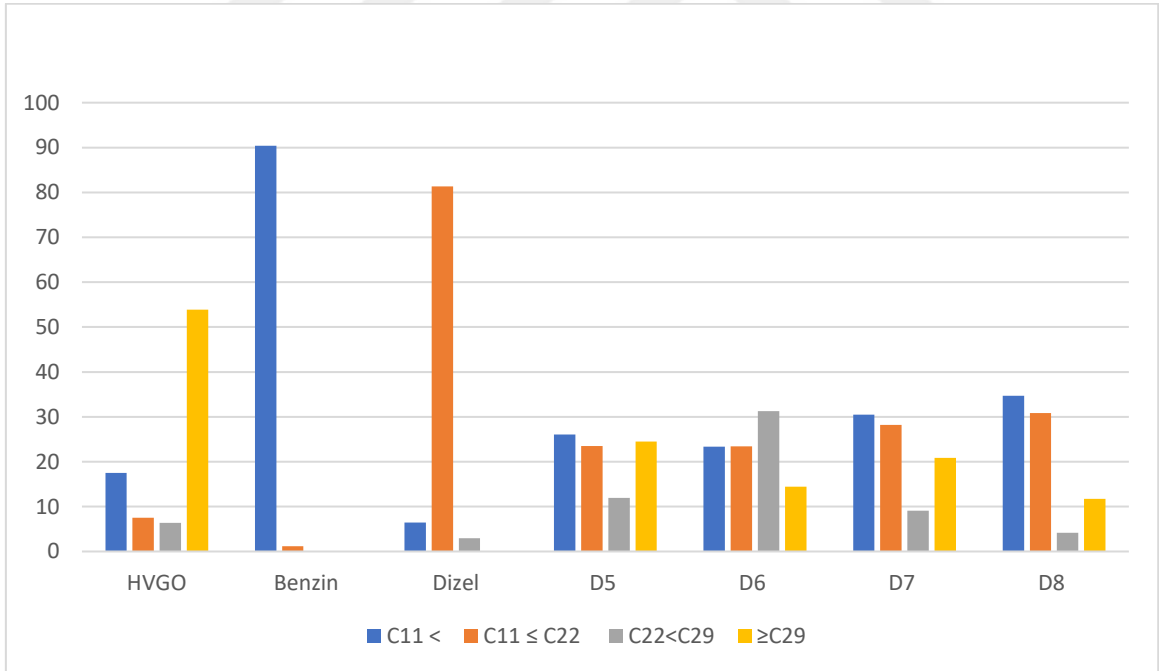
Şekil 46 : GC-MS analizinin kromatogramı (D8)

Tablo 30 : Katalizör derişiminin etkisini incelemek kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel	D5	D6	D7	D8
Parafin	37,50	-	50,04	41,1	42,53	17,13	6,75
Olefin	20,19	8,21	-	10,76	16,08	17,3	4,97
Aromatik	2,34	81,66	3,13	14,9	5,11	1,59	17,17
Steroid	2,51	-	16,29	8,05	5,94	14,03	7,06
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63	-	-	-	-
Heterosiklik	3,41	-	-	11,18	18,23	32,96	42,37
Ester	-	-	8,09	-	-	1,62	-
Eter	-	-	3,30	-	-	-	3,16
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27	-	4,64	3,96	-
C ₁₁ <	17,54	90,37	6,43	26,08	23,34	30,47	34,72
C ₁₁ ≤ C ₂₂	7,51	1,15	81,34	23,49	23,42	28,18	30,85
C ₂₂ < C ₂₉	6,38	0	2,98	11,95	31,3	9,09	4,19
≥ C ₂₉	53,91	0	0	24,47	14,47	20,84	11,72
Toplam	85,34	91,52	90,75	85,99	92,53	88,59	81,48
Alanı %1'in altında olan diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25	14,01	7,47	11,41	18,52



Şekil 47 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D5- D8**)



Şekil 48 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D5- D8**)

➤ Elementel Analizleri

Katalizör derişiminin etkisi belirlenmesi kapsamında yapılan katalitik kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları Tablo 4.19'da verilmiştir. Tablo 4.19'a göre, kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerinin karbon (C) ve hidrojen (H) içerikleri birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Yakıtlarda azot ve kükürt gibi yakıt kirleticilerin bulunması durumunda yakıt yandığında NO_x ve SO_x'lerin atmosfere salınması sonucu çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Yapılan kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin içerdiği kükürt ve azot oranı HVGO'nun içerdiği kükürt ve azot oranı ile katalitik kraking deneylerinden elde edilen azot ve kükürt oranı daha düşüktür. Ticari benzin ve dizelin elementel analiz sonuçlarına göre, azot ve kükürt oranı rastlanmamıştır. Kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin hidrotreating ünitesine gönderilmesi ile içerdiği azot ve kükürt uzaklaştırması sağlanabilmektedir [74]. Kraking ürünlerinin en düşük kükürt oranı D6 'da tespit edilmiştir.

Tablo 31 : Katalizör derişiminin etkisi belirlenmesi kapsamında yapılan kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	%Diğer Elementler (Cl, O ₂ vb.)
HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	3.21
D5	82.80	11.49	0.09	2.80	2.82
D6	82.53	10.30	-	2.71	4.46
D7	82.60	10.25	0.03	2.80	4,32
D8	82.14	10.59	-	2.80	4.47

*: Farktan hesaplanmıştır.

Katalizör derişiminin etkisinin belirlenmesi kapsamında yapılan kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin GC-MS ve elementel analiz sonuçları temel alındığında, en uygun katalizör derişiminin %1 olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı, bundan sonraki katalitik kraking deneylerinde katalizör derişimi %1 alınacaktır.

4.3.3. Başlangıç azot gazı basıncının ürünlerin bileşimi üzerine etkisi

Endüstriyel uygulamalarda katalitik kraking işlemleri yüksek basınçlar altında gerçekleşmektedir. Başlangıç azot gazı basıncının kraking ürünleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi kapsamında, başlangıç azot gazı basıncı 0, 10, 15, 20 ve 30 bar alınarak kraking deneyleri yapılmıştır. Deney sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizler yapılmıştır. Bu deneylerin reaksiyon koşulları Tablo 4.20'de özetlenmiştir.

Tablo 32 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde en uygun başlangıç azot gazı basıncının belirlenmesine ait deney koşulları.

Deney No	Deney Kodu	Katalizör türü	Katalizör derişimi (Ağırlıkça, %)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Başlangıç Basıncı (bar)	Reaksiyon Süresi (dk)
6	D6	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	15	60
9	D9	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	30	60
10	D10	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	20	60
11	D11	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	10	60
12	D12	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	0	60

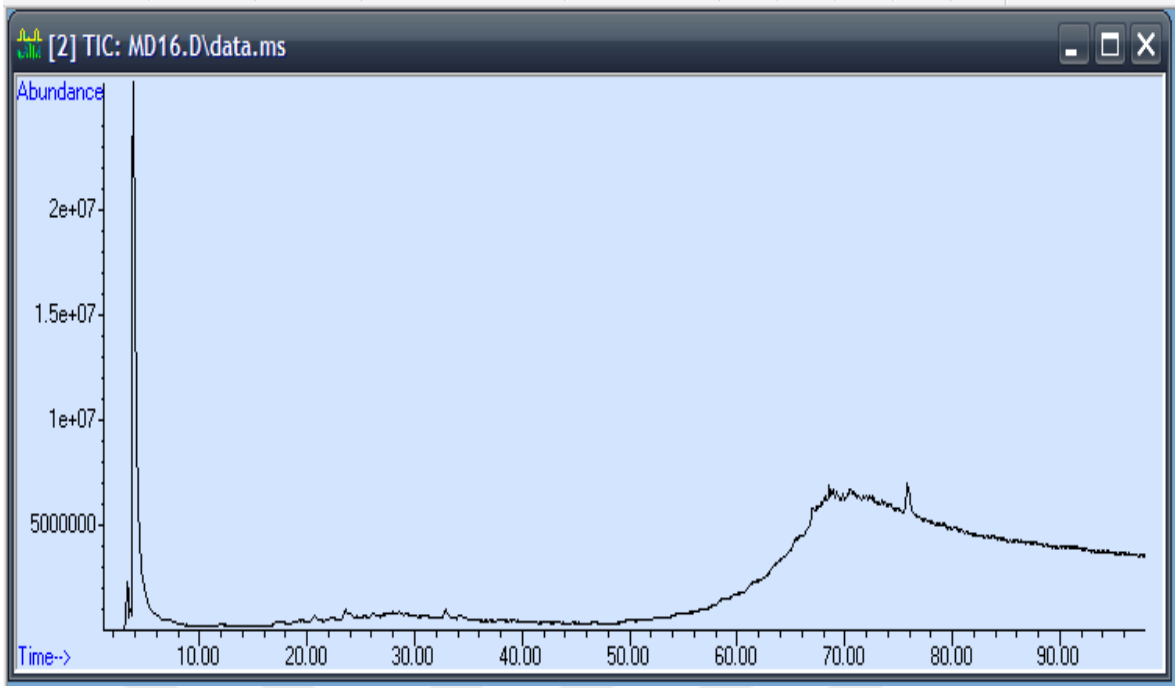
➤ GC-MS Analizleri

Katalitik kraking reaksiyonları üzerindeki basınç etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin GC-MS analizleri, Tablo 4.21-24'te sunulmuştur. Bu analizlerin kromatogramları ise Şekil 4.20- 23'te gösterilmektedir. HVGO'nun, ticari benzin ve ticari dizelin yanı sıra bu parametreye ait deneylerin GC-MS analiz sonuçlarına göre ürünlerin kimyasal yapıları ve karbon atom sayılarına göre karşılaştırılması Tablo 4.25'te verilmiştir. Ayrıca, kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.24'te, bileşenlerin karbon atom sayılarına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.25'te gösterilmektedir.

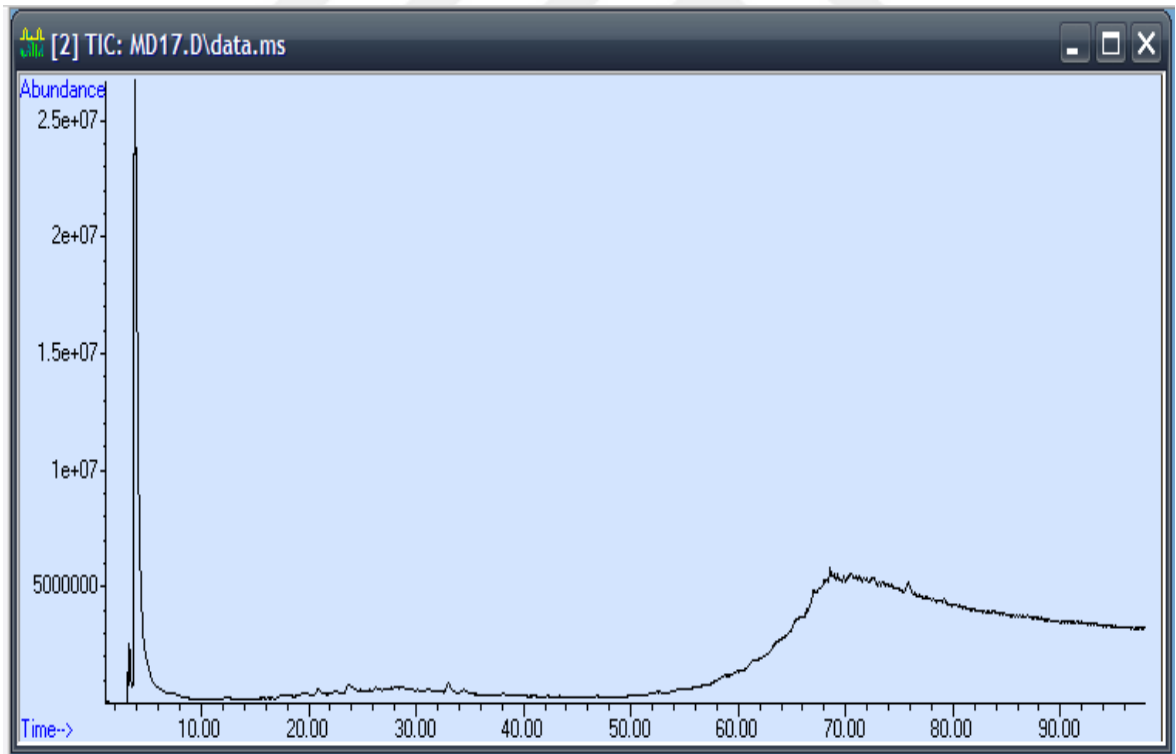
Tablo 4.25, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, başlangıç basınç düşmesi ile heterosiklik ve aromatik bileşenlerin azaldığı ve ester bileşenlerin arttığı gözlemlenmiştir. Yakıtta istenmeyen doymamış hidrokarbon (olefin) bileşenleri sadece D6' da elde edilmiştir. Başlangıç basıncının azalması ile elde edilen hafif bileşenlerin oranının arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 33 : GC-MS analiz sonuçları (D9)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.822	33.91	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO / Heterosiklik
23	65.859	9.80	Hexatriacontane	91	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
24	66.964	5.80	Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
25	67.330	1.84	Hexatriacontane	91	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
26	67.553	1.76	Isobutyric acid, pentadecyl ester	91	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ / Ester
27	68.022	2.60	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	86	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
28	68.154	1.20	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	93	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
29	68.343	1.32	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	93	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
30	68.555	2.22	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
31	68.892	2.92	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	89	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
32	69.195	3.87	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane,18-(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)	70	C ₂₇ H ₄₈ O ₁₅ / Eter
33	69.802	2.18	Isobutyric acid, hexadecyl ester	87	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ / Ester
34	70.323	2.93	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
35	70.557	4.56	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
36	71.232	2.75	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	92	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
37	71.702	1.30	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
38	71.948	2.09	Isobutyric acid, pentadecyl ester	91	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ / Ester
39	72.320	1.78	Isobutyric acid, pentadecyl ester	64	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ / Ester
40	72.606	2.33	Isobutyric acid, hexadecyl ester	95	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ / Ester
41	73.470	3.19	Isobutyric acid, hexadecyl ester	95	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ / Ester



Şekil 49 : GC-MS analizinin kromatogramı (D9)



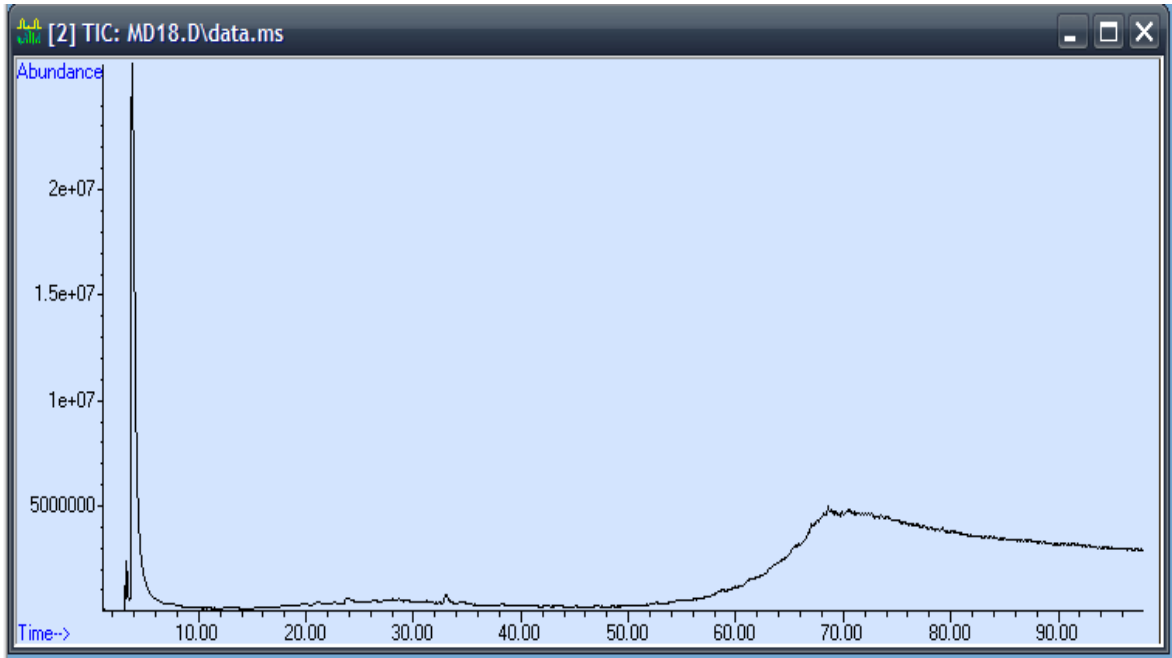
Şekil 50 : GC-MS analizinin kromatogramı (D10)

Tablo 34 : GC-MS analiz sonuçları (D10)

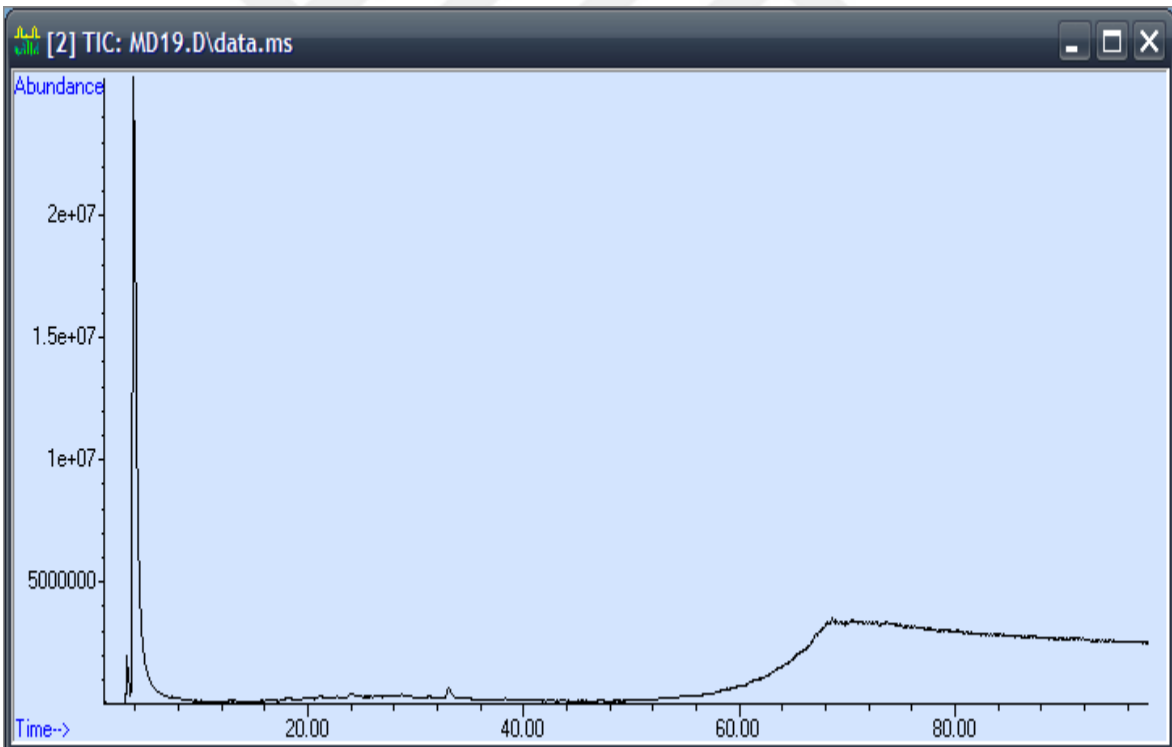
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.839	28.16	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO / Heterosiklik
10	23.706	1.12	Tetradecane	56	C ₁₄ H ₃₀ / Parafin
25	66.998	14.33	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
26	68.177	6.16	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
27	68.577	3.01	14-Beta-H-Pregna	93	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
28	68.909	2.38	14-Beta-H-Pregna	97	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
29	69.224	3.18	14-Beta-H-Pregna	95	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
30	69.819	2.08	Silanthrene, 5,10-Dihydro	90	C ₁₂ H ₈ Si ₂ / Heterosiklik
31	70.340	2.42	14-Beta-H-Pregna	93	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
32	70.552	4.08	14-Beta-H-Pregna	95	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
33	71.250	2.39	1,2-Digermacyclopentane,1,1,2,2-tetramethyl-	83	C ₈ H ₂₀ Ge ₂ / Organogermanyum
34	71.713	1.45	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	64	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik
35	71.971	1.79	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	86	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik
36	72.343	1.36	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	86	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
37	72.634	2.46	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	91	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
38	73.138	1.55	Isobutyric acid, octadecyl ester	87	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
39	73.481	3.62	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undecan-10-one, 4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-5-methyl-	70	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ / Keton
40	75.816	7.32	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	90	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
41	80.193	1.47	Isobutyric acid, octadecyl ester	96	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester

Tablo 35 : GC-MS analiz sonuçları (D11)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	3.833	18.10	Oxazolidine	75	C ₃ H ₇ NO / Heterosiklik
33	68.600	19.06	14-Beta-H-Pregna	96	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
34	68.932	1.68	14-Beta-H-Pregna	97	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
35	69.247	2.36	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	83	C ₂₂ H ₄₂ O ₆ / Eter
36	69.842	1.37	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane,18-(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)	70	C ₂₇ H ₄₈ O ₁₅ / Eter
37	70.380	4.89	14-BETA-H-PREGNA	96	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
38	71.267	1.73	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane,18-(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)-	70	C ₂₇ H ₄₈ O ₁₅ / Eter
39	71.719	1.09	3,3'-Hexamethylenbis(1,5,8,11-tetraoxacyclotridecane)	86	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ / Heterosiklik
40	72.016	1.31	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane,18-(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)	81	C ₂₇ H ₄₈ O ₁₅ / Eter
41	72.365	1.39	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	93	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
42	72.634	1.81	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	91	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
43	73.149	1.30	Isobutyric acid, octadecyl ester	90	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
44	73.498	3.27	Dicyclohexano-24-crown-8	78	C ₂₀ H ₃₆ O ₈ / Eter
45	74.231	1.81	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	95	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ / Aromatik
46	74.872	6.75	12,12'-Bi-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane	93	C ₁₈ H ₃₄ O ₈ / Heterosiklik
47	76.937	3.57	Isobutyric acid, octadecyl ester	96	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
48	78.173	1.33	Isobutyric acid, octadecyl ester	93	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
49	78.826	1.25	Isobutyric acid, octadecyl ester	93	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
50	79.169	2.18	Isobutyric acid, octadecyl ester	92	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
51	80.182	5.37	Isobutyric acid, octadecyl ester	93	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
53	83.678	3.45	Isobutyric acid, octadecyl ester	95	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
54	85.818	1.65	Isobutyric acid, octadecyl ester	93	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
55	86.939	3.36	Isobutyric acid, octadecyl ester	95	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester



Şekil 51 : GC-MS analizinin kromatogramı (D11)



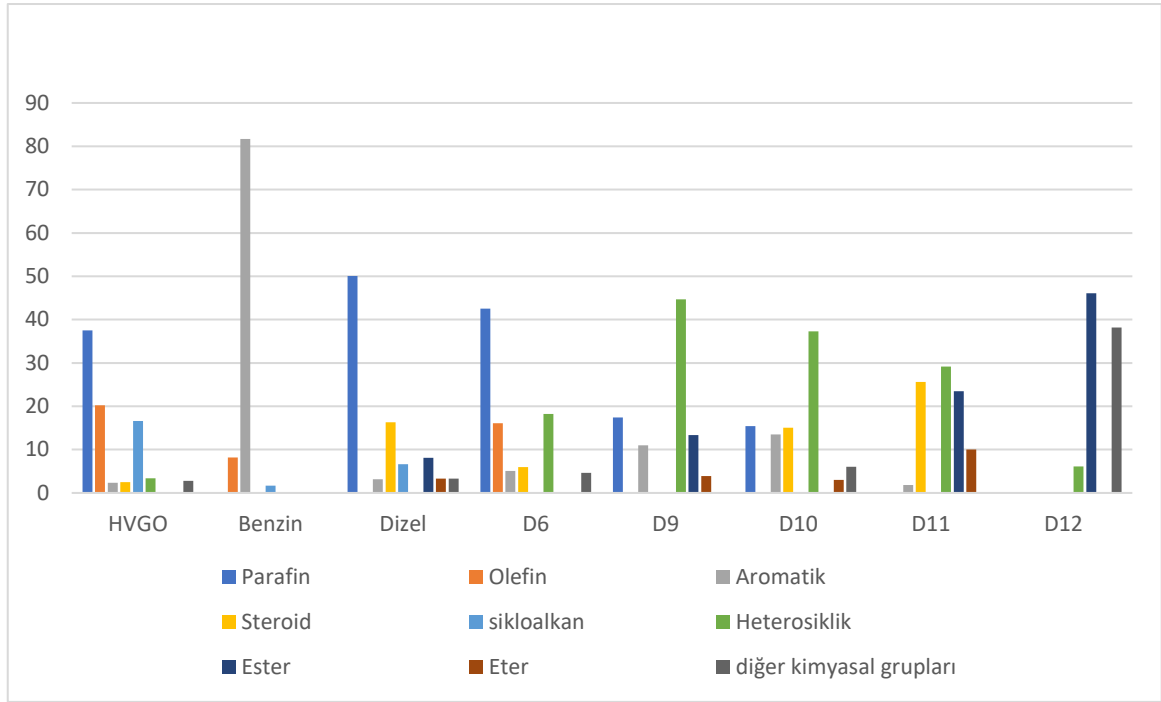
Şekil 52 : GC-MS analizinin kromatogramı (D12)

Tablo 36 : GC-MS analiz sonuçları (D12)

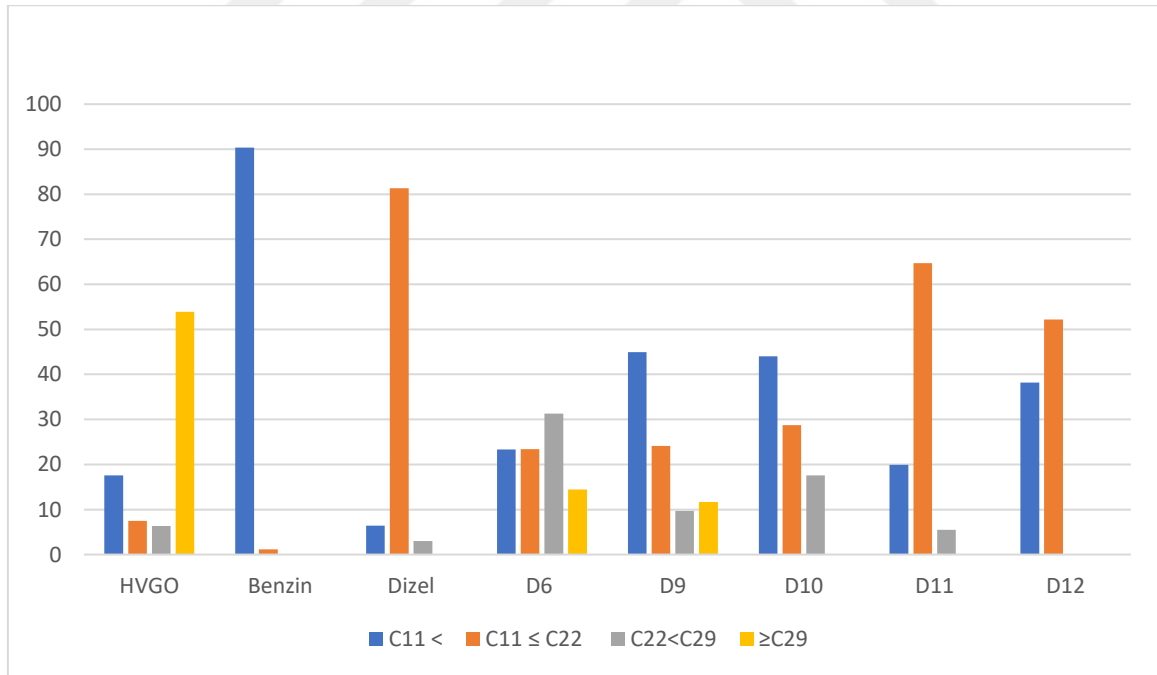
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
2	3.839	38.16	2-Propenoic acid	75	C ₃ H ₄ O ₂ / Asit
23	68.629	15.50	Isobutyric acid, octadecyl ester	90	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
24	68.972	1.50	Isobutyric acid, octadecyl ester	92	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
25	69.339	2.65	Isobutyric acid, octadecyl ester	92	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
26	69.876	1.60	Isobutyric acid, octadecyl ester	96	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
27	70.374	4.99	Isobutyric acid, octadecyl ester	91	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
28	71.307	2.10	Isobutyric acid, octadecyl ester	96	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
29	72.005	2.42	Isobutyric acid, octadecyl ester	93	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
30	72.383	1.51	Isobutyric acid, octadecyl ester	86	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
31	72.680	1.99	Isobutyric acid, octadecyl ester	96	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
32	73.161	1.22	Isobutyric acid, octadecyl ester	94	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
33	73.567	2.89	Isobutyric acid, octadecyl ester	83	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
34	74.300	2.08	Isobutyric acid, octadecyl ester	96	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
35	74.883	2.68	Isobutyric acid, octadecyl ester	93	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester
36	75.753	3.45	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undecan-10-one, 4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-5,9-dimethyl-	90	C ₁₇ H ₂₈ O ₄ / Heterosiklik
37	79.198	2.67	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undecan-10-one, 4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-5,9-dimethyl-	90	C ₁₇ H ₂₈ O ₄ / Heterosiklik
38	80.216	2.93	Isobutyric acid, octadecyl ester	97	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ / Ester

Tablo 37 : En uygun başlangıç azot gazı basıncının belirlenmesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel	D6	D9	D10	D11	D12
Parafin	37,50	-	50,04	42,53	17,44	15,45	-	-
Olefin	20,19	8,21	-	16,08	-	-	-	-
Aromatik	2,34	81,66	3,13	5,11	11,01	13,48	1,81	-
Steroid	2,51	-	16,29	5,94	-	15,07	25,63	-
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63	-	-	-	-	-
Heterosiklik	3,41	-	-	18,23	44,7	37,30	29,14	6,12
Ester	-	-	8,09	-	13,33	-	23,46	46,06
Eter	-	-	3,30	-	3,87	3,02	10,04	-
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27	4,64	-	6,01	-	38,16
C ₁₁ <	17,54	90,37	6,43	23,34	44,92	44,03	19,91	38,16
C ₁₁ ≤ C ₂₂	7,51	1,15	81,34	23,42	24,12	28,73	64,67	52,18
C ₂₂ <C ₂₉	6,38	0	2,98	31,3	9,67	17,57	5,50	0
≥C ₂₉	53,91	0	0	14,47	11,64	0	0	0
Toplam	85,34	91,52	90,75	92,53	90,35	90,33	90,08	90,34
Yüzey alanı %1 altında diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25	7,47	9,65	9,67	9,92	9,66



Şekil 53 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D6, D9-D12)



Şekil 54 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (Deney kodu: D6, D9-D12)

➤ Elementel Analizleri

Ham HVGO, ticari benzin, ticari dizel ve kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları Tablo 4.26'da verilmiştir. Tablo 4.26'ya göre, sadece D9'da düşük az miktarda azot tespit edilirken, diğer deneylerde ise azot tespit edilmemiştir. En düşük kükürt içeriği D12 deney koşullarında elde edilmiştir.

Tablo 38 : Ham HVGO, benzin, dizel ve kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin elementel analizlerin sonuçlarının karşılaştırılması.

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	* %Diğer Elementler (Cl, O ₂ vb.)
HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	3.21
D6	82.53	10.30	-	2.71	4.46
D9	82.02	9.96	0.09	2.72	5.21
D10	79.44	9.86	-	2.54	8.16
D11	82.51	10.56	-	2.83	4.10
D12	84.26	9.15	-	2.99	3.60

*: Farktan hesaplanmıştır.

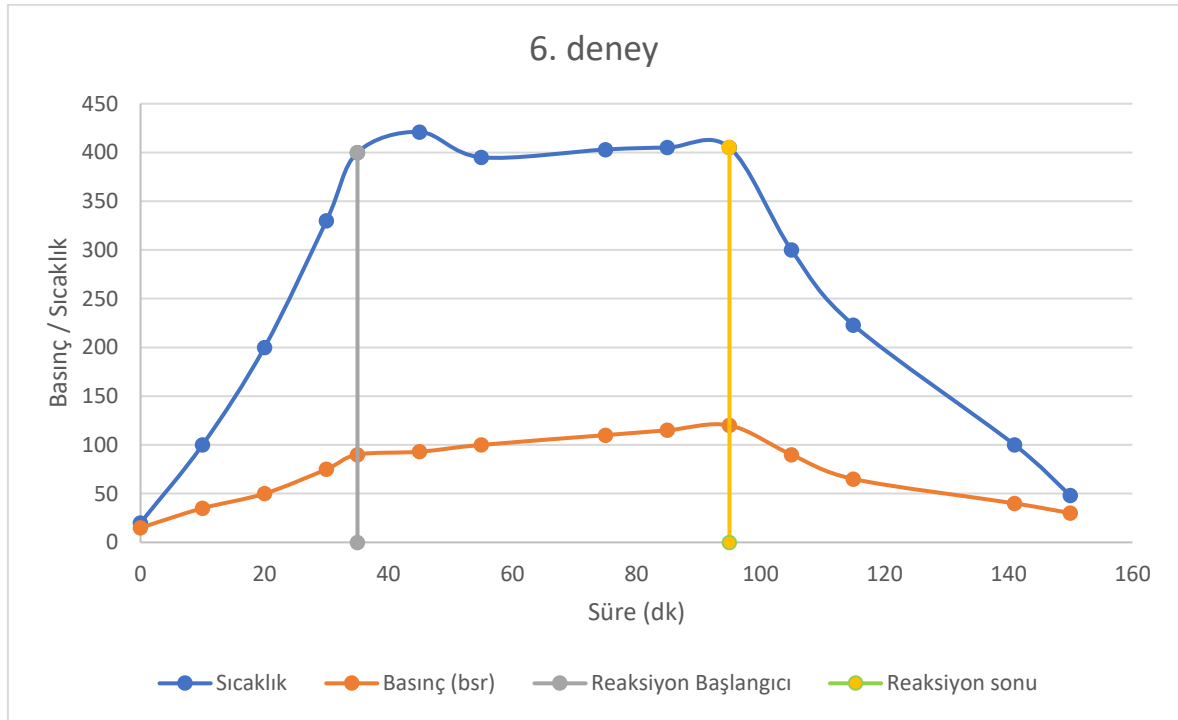
4.3.4. Katalitik kraking deneyleri esnasında sıcaklık ve basıncın süre ile değişimi

Başlangıç azot gazı basıncı etkisinin belirlenmesi kapsamında gerçekleştirilen katalitik kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığı ve basıncın süre ile değişimi Şekil 4.26-30'da gösterilmiştir. Şekil 4.26-30'da görüleceği üzere, sürenin artması ile hem basınç hem de sıcaklık ilk 40 dk'da hızlı bir şekilde artmış, 40-100 dk arasında istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığından sıcaklık önemli ölçüde sabit kalmış ancak basınçta kısmi artışlar meydana gelmiştir. 100 dk'dan sonra, reaksiyon süresi tamamlandığından ısıtma durdurulmuş ve soğutma işleminin başlatılması ile hem basınç hem de sıcaklıkta çok hızlı bir azalma meydana gelmiştir.

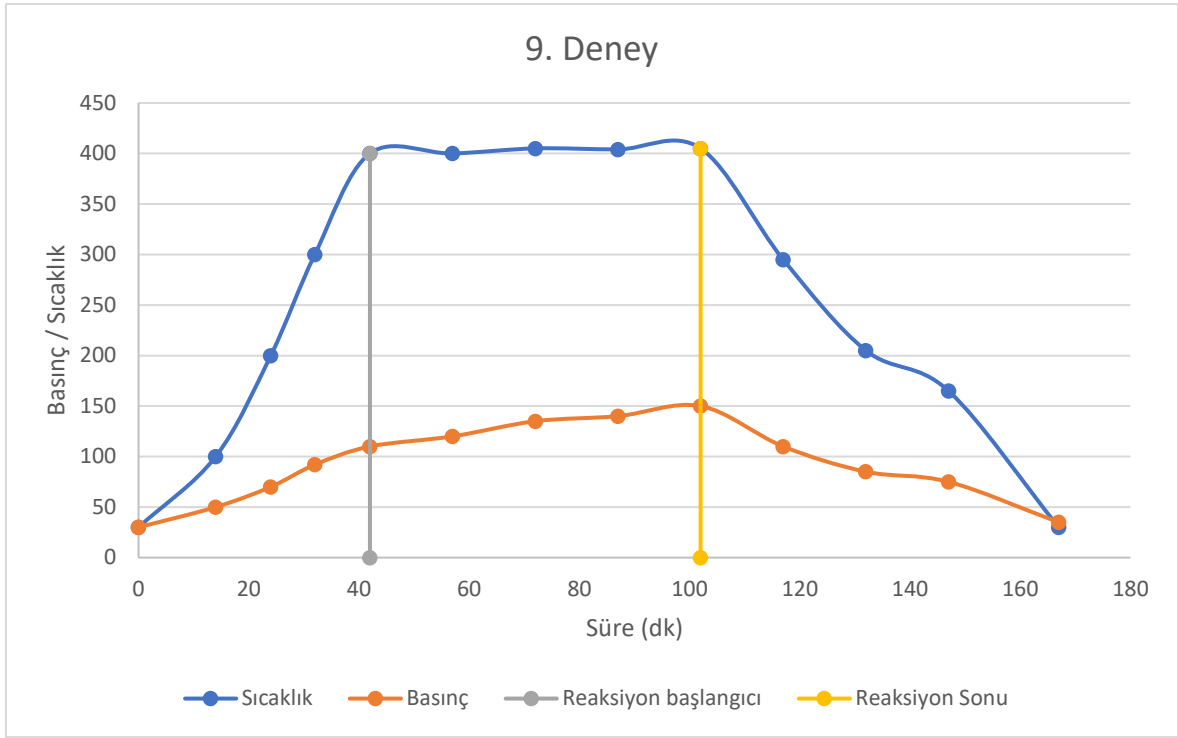
Başlangıçta reaktöre azot gazı beslenmediğinde (0 bar) gerçekleştirilen kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığı ve basıncın süre ile değişimi Şekil 4.30' da gösterilmiştir. Şekil 4.30' da görüleceği üzere, başlangıçta azot gazı beslenmediğinde kraking işlemlerinde reaksiyon

boyunca reaksiyon basıncı yaklaşık olarak 0 bar gözlemlenmiştir. Şekil 4.24' te görüleceği üzere, reaksiyon basıncının azalması ile heterosiklik bileşenlerin miktarı azalmış ve ester bileşenlerin arttığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon basıncının azalması ile daha hafif kraking ürünleri elde edilmiştir.

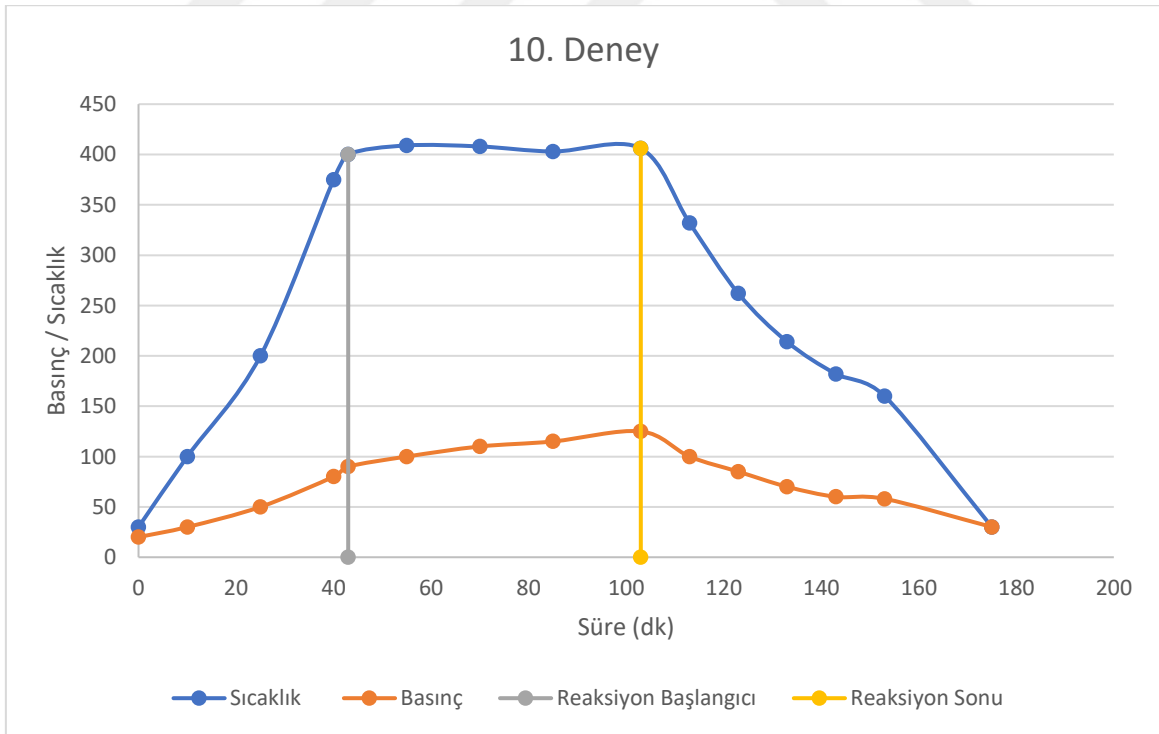
Kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için yapılan GC-MS ve elementel analiz sonuçları dikkate alınarak daha sonraki kraking deneyleri basınçsız ortamda gerçekleştirilmiştir.



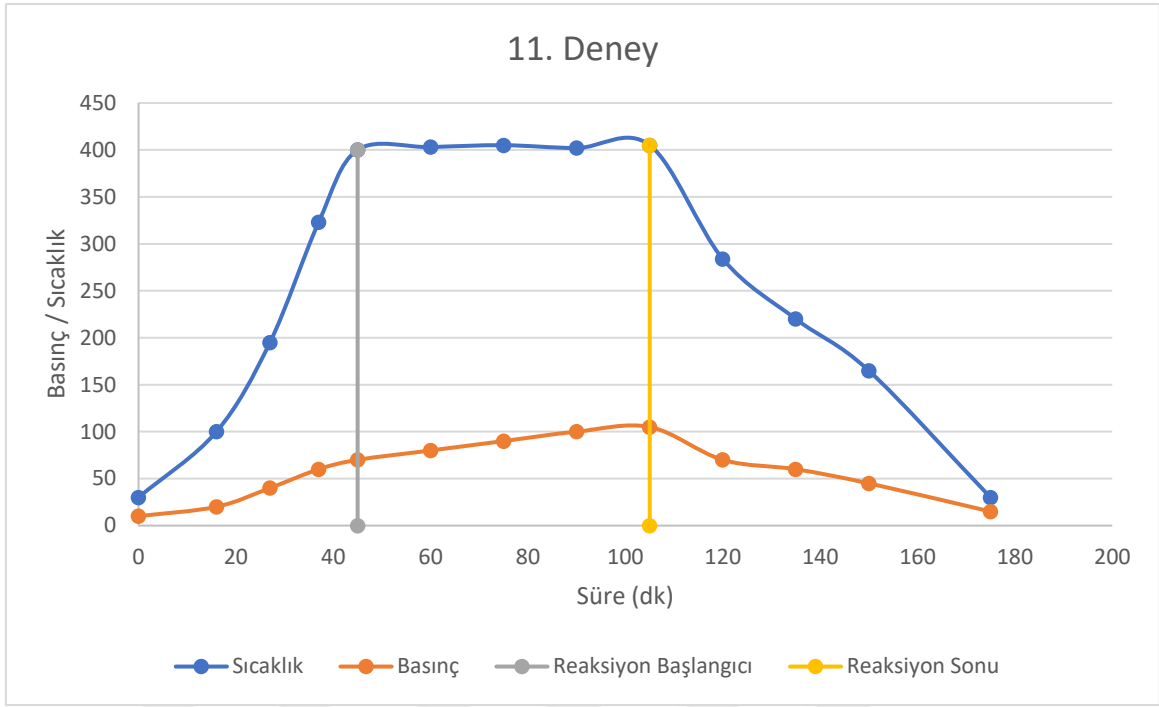
Şekil 55 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D6)



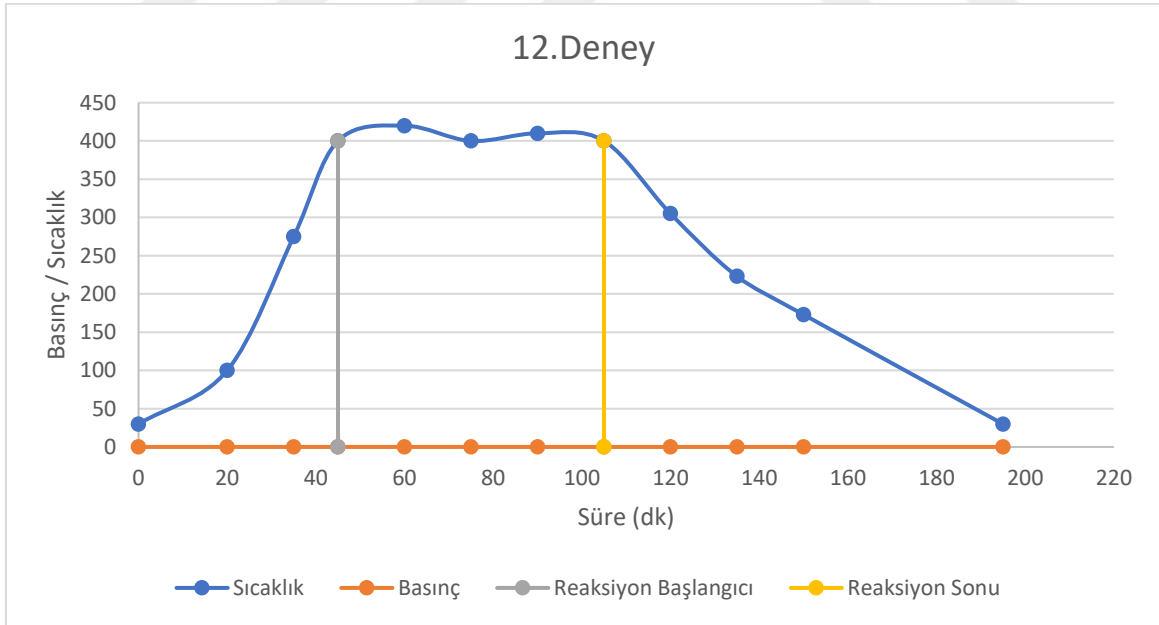
Şekil 56 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D9)



Şekil 57 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D10)



Şekil 58 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D11)



Şekil 59 : Katalitik kraking deneyleri esnasında basınç ve sıcaklığın süre ile değişimi (D12)

4.3.5. Reaksiyon sıcaklığının ürünlerin bileşimi üzerine etkisi

Petrol rafinerilerinde katalitik kraking reaksiyonları genellikle yüksek sıcaklıklar altında gerçekleşmektedir. Bu kapsamda, reaksiyon sıcaklığının katalitik kraking prosesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 325, 350, 375 ve 400 °C reaksiyon sıcaklıklarında kraking deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kraking deneylerinin gerçekleştiği reaksiyon koşulları Tablo 4.27'de verilmiştir. Kraking deneylerinden elde edilen ürünlerinin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizler yapılmıştır. GC-MS analiz sonuçları Tablo 4.28-31 ve Şekil 4.31- 34, elementel analiz sonuçları ise Tablo 4.33.'te verilmiştir.

Tablo 39 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesine ait deney koşulları.

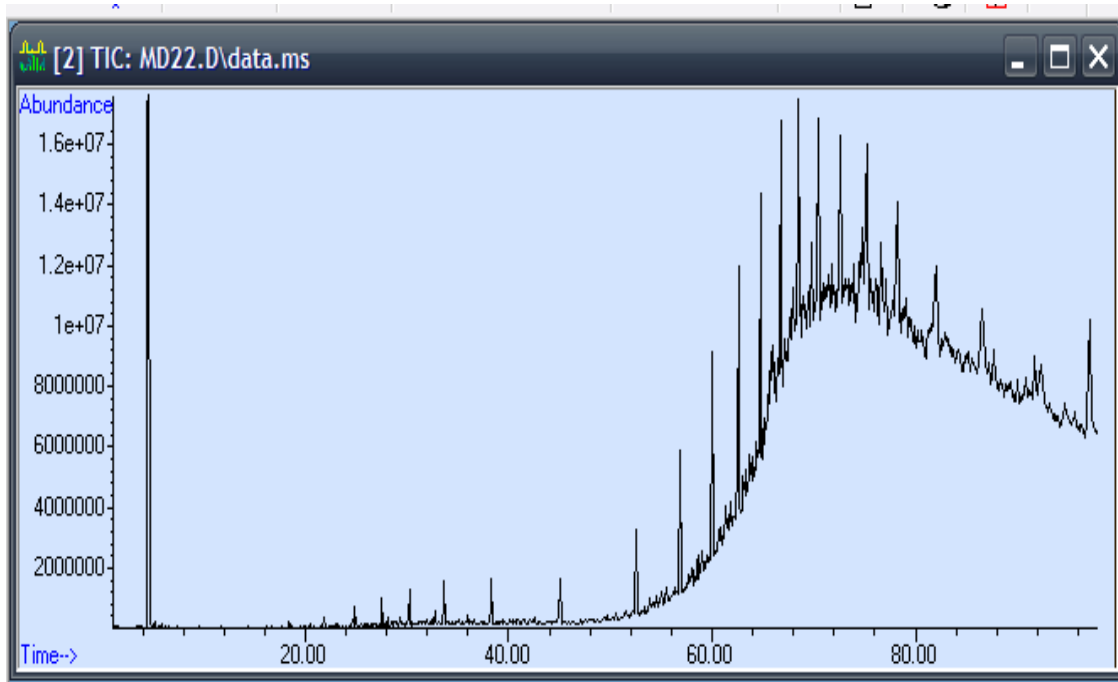
Deney No	Deney Kodu	Katalizör türü	Katalizör derişimi (Ağırlıkça, %)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Başlangıç Basıncı (bar)	Reaksiyon Süresi (dk)
13	D13	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	325	0	60
14	D14	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	350	0	60
15	D15	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	375	0	60
16	D16	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	0	60

➤ GC-MS Analizleri

Reaksiyon sıcaklığının katalitik kraking ürün bileşimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin GC-MS analizleri yapılmış ve analiz sonuçları Tablo 4.28-31'de sunulmuştur. GC-MS analizlerine ait kromatogramlar ise Şekil 4.31- 34'te gösterilmektedir. HVGO'nun, ticari benzin ve ticari dizelin yanı sıra bu parametreye ait deneylerin GC-MS analiz sonuçlarına göre ürünlerin kimyasal yapıları ve karbon atom sayılarına göre karşılaştırılması Tablo 4.32'de verilmiştir. Ayrıca, kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.35'te, bileşenlerin karbon atom sayılarına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.36'de gösterilmektedir.

Tablo 4.32, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 'da görüldüğü üzere, ticari dizel önemli ölçüde parafinik bileşenlerden oluşmaktadır. Gerçekleştirilen kraking deneylerinde elde edilen kraking ürünlerinin de önemli ölçüde parafinik bileşenlerden oluştuğu (%50 ve üzeri)

gözlemlenmiştir. Yakıtlarda bulunması istenmeyen olefinik bileşenlerin en yüksek oranda elde edildiği deney koşulu D15 ve en düşük oran ise D16'da tespit edilmiştir. Ticari benzinin kimyasal yapısı incelendiğinde, çoğunlukla aromatik bileşenlerden oluşmaktadır. Ancak D16'da aromatik bileşenler hiç gözlemlenmemiştir. Sıcaklık artışı ile heterosiklik bileşenlerin oranının artışı ve D16'da en yüksek heterosiklik bileşenlerin oranı tespit edilmiştir. K cracking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayısı açısından sıcaklık artışı ile hafif ürünlerin oranlarının arttığı ve en hafif ürünler D16'da, en ağır ürünler ise D14'te gözlemlenmiştir.



Şekil 60 : GC-MS analizinin kromatogramı (D13)

Tablo 40 : GC-MS analiz sonuçları (D13)

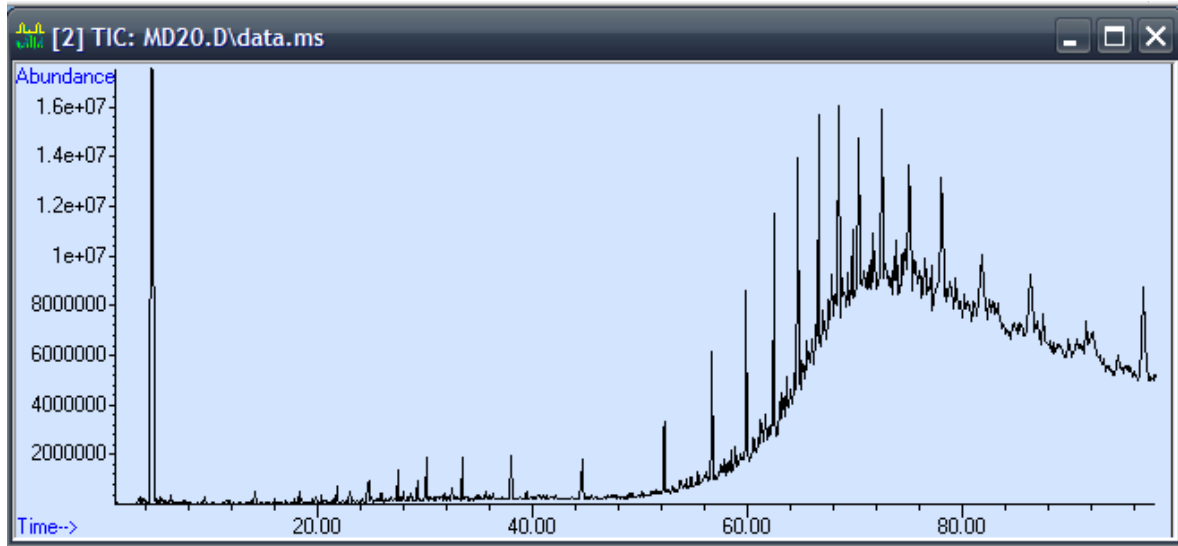
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	4.577	5.15	Propanal, 2-methyl-	50	C ₄ H ₈ O / Olefin
15	62.581	1.55	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
23	64.772	2.02	n-Tetracosane	87	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
26	65.562	1.18	1-Hexacosene	93	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
27	65.900	2.23	28-Nor-17.beta.(H)-hopane	92	C ₂₉ H ₅₀ / Heterosiklik
30	66.518	1.66	Tetratriacontane	97	C ₃₄ H ₇₀ / Parafin
31	66.735	3.23	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
32	67.090	2.76	Tricosane	94	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
33	67.633	2.32	Tetracosane	96	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
34	67.914	2.61	1-Hexacosene	98	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
36	68.537	5.63	n-Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
37	68.886	2.60	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
38	69.173	1.72	Tritriacontane	91	C ₃₃ H ₆₈ / Parafin
39	69.453	2.18	Heptacosane	95	C ₂₇ H ₅₆ / Parafin
40	69.773	2.70	Z-14-Nonacosane	68	C ₂₉ H ₅₈ / Parafin
41	70.454	6.41	n-Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
42	70.883	2.30	Heptacosane	95	C ₂₇ H ₅₆ / Parafin
43	71.072	1.05	Heptacosane	91	C ₂₇ H ₅₆ / Parafin
44	71.513	3.40	Hexacosane	93	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
45	71.753	1.34	Benzoic acid, 3,4,5-trimethoxy-	95	C ₁₀ H ₁₂ O ₅ / Aromatik
46	72.634	4.59	n-Eicosane	93	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
47	73.058	2.59	Pentatriacontane	97	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
49	74.511	2.64	Pentatriacontane	95	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
50	74.711	2.22	Hexadecane	74	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
51	75.192	3.91	n-Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
52	75.621	1.53	Hexadecane	95	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
55	77.132	1.23	4'-Methoxy-2-hydroxystilbene	89	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ / Aromatik
56	77.796	1.26	Pentatriacontane	91	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
57	78.259	2.61	n-Eicosane	93	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
59	82.024	2.71	n-Eicosane	86	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
60	86.556	1.54	Tritriacontane	97	C ₃₃ H ₆₈ / Parafin

Tablo 41 : GC-MS analiz sonuçları (D14)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	4.457	4.97	Oxolane	97	C ₄ H ₈ O/ Heterosiklik
11	59.846	1.06	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
15	62.432	1.89	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
21	64.641	2.44	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
24	65.453	1.15	1-Hexacosene	95	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
28	66.323	1.63	Tricosane	95	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
29	66.609	3.59	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
30	66.981	1.39	Tricosane	95	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
31	67.216	1.33	Heptacosane	90	C ₂₇ H ₅₆ / Parafin
32	67.525	1.91	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
33	67.793	2.33	1-Hexacosene	96	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
34	68.091	1.49	Z-14-Nonacosane	95	C ₂₉ H ₆₀ / Olefin
35	68.406	4.13	n-Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
36	68.743	3.91	Tricosane	94	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
37	69.333	1.99	Tricosane	95	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
38	69.733	2.63	1-Hexacosene	91	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
40	70.317	5.74	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
41	70.792	2.35	Tricosane	96	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
42	71.181	1.16	Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	87	C ₂₀ H ₄₀ / Aromatik
43	71.490	1.86	Tetracosane	93	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
44	71.724	3.32	2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene	86	C ₁₄ H ₁₂ S / Aromatik
45	72.474	5.61	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
46	72.817	1.66	Tricosane	91	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin

Tablo 4.29 devamı

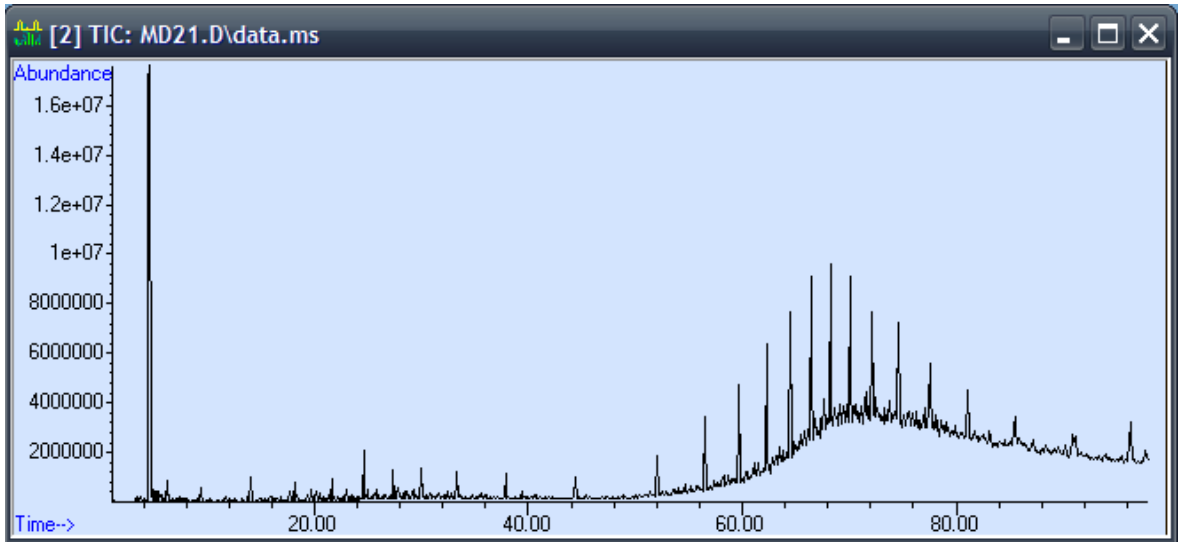
47	73.658	1.70	Hexacosane	93	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
48	73.876	1.23	URS-20-EN-16-OL	81	C ₃₀ H ₅₀ O / Heterosiklik
49	74.351	1.15	Hexadecane	95	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
51	74.666	1.27	4'-Methoxy-2-hydroxystilbene	89	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ / Heterosiklik
52	75.032	4.08	Triacontane	99	C ₃₀ H ₆₂ / Parafin
53	75.432	1.20	Hexacosane	90	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
54	75.575	1.46	Behenyl chloride	91	C ₂₂ H ₄₅ Cl / Parafin
55	76.479	1.96	Triacontane	91	C ₃₀ H ₆₂ / Parafin
56	77.086	1.60	5(10H)-Pyrido[3,4-b]quinolone,7-methoxy-	86	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ / Heterosiklik
57	77.629	1.32	Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	91	C ₂₀ H ₄₀ / Aromatik
58	78.076	3.60	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
61	81.789	1.70	n-Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
62	86.321	1.73	Heptacosane, 1-chloro-	97	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin



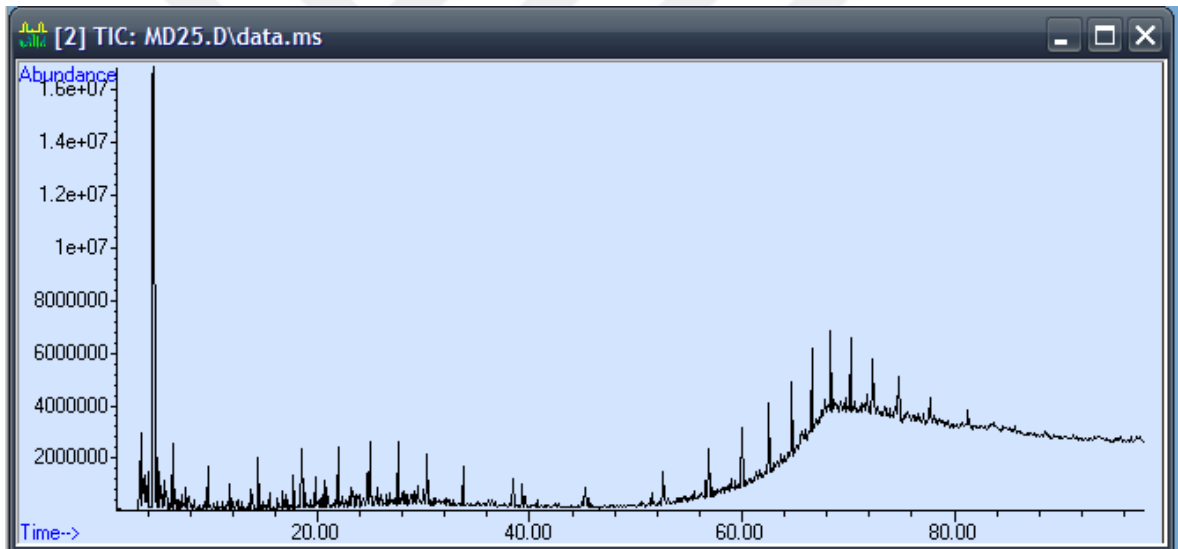
Şekil 61 : GC-MS analizinin kromatogramı (D14)

Tablo 42 : GC-MS analiz sonuçları (D15)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	4.588	20.30	Propanal, 2-Methyl-	50	C ₄ H ₈ O / Olefin
14	56.49	1.45	n-Tetracosane	87	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
15	59.697	1.77	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
18	62.277	3.12	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
24	64.480	2.53	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
30	66.443	3.39	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
31	66.803	1.31	Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
34	67.650	1.69	1-Hexacosene	95	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
35	68.022	1.79	1-Hexacosene	90	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
36	68.222	4.67	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
37	68.554	2.41	Docosane	93	C ₂₂ H ₄₆ / Parafin
38	69.144	2.03	1-Hexacosene	95	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
39	69.464	2.26	Tricosane	95	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
40	69.722	1.52	Dibenzothiophene,4-methyl-	90	C ₁₃ H ₁₀ S / Heterosiklik
41	70.065	5.03	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
42	70.534	2.44	Tricosane	91	C ₂₃ H ₄₈ / Parafin
43	71.072	1.45	Hexacosane	95	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
44	71.467	2.00	Octacosane	90	C ₂₈ H ₅₈ / Parafin
45	71.696	2.06	Cyclotriacontane	93	C ₃₀ H ₆₀ / Sikloalkan
46	72.159	4.19	n-Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
47	72.451	1.96	Benzoic acid,3,4,5-trimethoxy-	95	C ₁₀ H ₁₂ O ₅ / Aromatik
49	74.614	4.51	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
52	77.538	2.53	Heptacosane, 1-chloro-	98	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
53	81.103	2.20	n-Octadecane	89	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
54	85.486	1.23	n-Octadecane	93	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
55	90.944	1.29	n-Octadecane	93	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
57	96.294	1.79	28-Nor-17.beta.(H)-hopane	91	C ₂₉ H ₅₀ / Heterosiklik



Şekil 62 : GC-MS analizinin kromatogramı (D15)



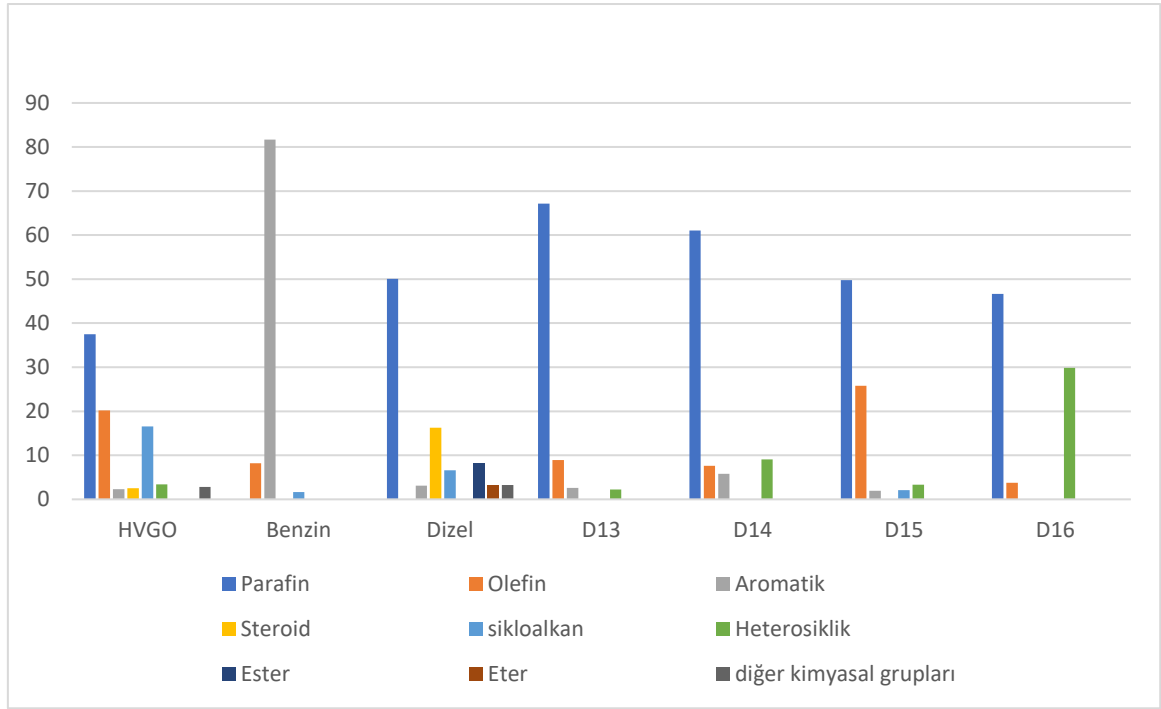
Şekil 63 : GC-MS analizinin kromatogramı (D16)

Tablo 43 : GC-MS analiz sonuçları (D16)

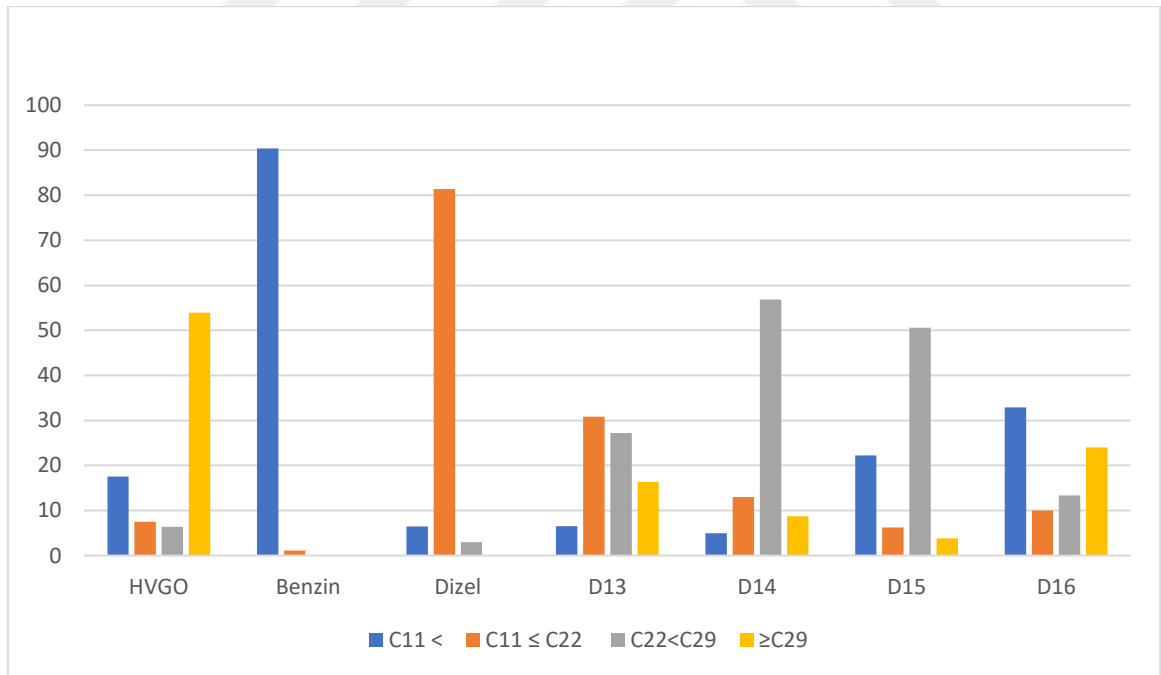
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	3.347	1.77	Hexane	72	C ₆ H ₁₄ / Parafin
5	4.606	28.74	Cyclopropanemethanol, 2-ethenyl-.alpha,2-dimethyl-	70	C ₈ H ₁₄ O / Heterosiklik
6	4.760	1.04	Nonane	90	C ₉ H ₂₀ / Parafin
7	5.012	1.31	Octane, 2,6-dimethyl-	95	C ₈ H ₁₈ / Parafin
20	18.522	1.12	Tridecane	96	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
24	21.972	1.07	Tetradecane	98	C ₁₄ H ₃₀ / Parafin
27	24.959	1.44	Pentadecane	97	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
29	27.625	1.19	n-Octadecane	90	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
31	30.326	1.14	n-Octadecane	90	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
36	52.590	1.28	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl-	98	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
37	56.865	1.01	n-Tetracosane	87	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
38	59.995	1.12	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
39	62.524	1.35	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
40	64.692	1.53	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
41	65.711	2.20	Hexatriacontane	91	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
42	66.014	1.49	Pentatriacontane	90	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
43	66.437	1.99	13-Methyl-Z-14-nonacosene	94	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
44	66.615	2.61	n-Tetracosane	98	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
45	66.981	2.22	Nonacosane	96	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
46	67.267	1.78	13-Methyl-Z-14-nonacosene	90	C ₃₀ H ₆₀ / Olefin
47	67.530	2.68	Hexatriacontane	93	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
48	67.816	2.45	Pentatriacontane	90	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
49	68.194	3.13	Pentatriacontane	93	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
50	68.377	3.30	n-Tetracosane	94	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
51	68.715	4.62	Pentatriacontane	95	C ₃₅ H ₇₂ / Parafin
52	69.768	1.09	Dibenzothiophene,4-methyl-	93	C ₁₃ H ₁₀ S / Heterosiklik
53	70.225	2.42	Hexacosane	99	C ₂₆ H ₅₄ / Parafin
55	72.314	1.44	Nonacosane	99	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
56	74.757	1.68	n-Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin

Tablo 44 : Kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel	D13	D14	D15	D16
Parafin	37,50	-	50,04	67,13	61,07	49,78	46,61
Olefin	20,19	8,21	-	8,94	7,60	25,81	3,77
Aromatik	2,34	81,66	3,13	2,57	5,8	1,96	-
Steroid	2,51	-	16,29	-	-	-	-
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63	-	-	2,06	
Heterosiklik	3,41	-	-	2,23	9,07	3,31	29,83
Ester	-	-	8,09	-	-	-	-
Eter	-	-	3,30	-	-	-	-
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27	-	-	-	-
C ₁₁ <	17,54	90,37	6,43	6,49	4,97	22,26	32,86
C ₁₁ ≤ C ₂₂	7,51	1,15	81,34	30,84	12,98	6,24	10,01
C ₂₂ < C ₂₉	6,38	0	2,98	27,2	56,83	50,57	13,34
≥ C ₂₉	53,91	0	0	16,34	8,76	3,85	24,00
Toplam	85,34	91,52	90,75	80,87	83,54	82,92	80,21
Alanı %1'in altında olan diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25	19,13	16,46	17,10	19,79



Şekil 64 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D13-D16**)



Şekil 65 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D13-D16**)

➤ Elementel Analizleri

Reaksiyon sıcaklığının ham HVGO'nun katalitik kraking ürün bileşimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin ve ham HVGO, ticari benzin ve ticari dizelin elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması Tablo 4.33'te verilmiştir. Tablo 4.33'te görüleceği üzere, D13 ve D14'te azot oranının çok düşük olduğu bulunmuştur. Elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları ham HVGO ile kıyaslandığında, kraking ürünlerinin daha az kükürt içerdikleri tespit edilmiştir. Rafinerilerde yakıtın içerdiği azot ve kükürt, hidrotreating işlemi ile uzaklaştırılmaktadır.

Kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin karbon ve hidrojen oranları, benzin ve dizel yakıtlarının içerdikleri oranlar arasında olduğundan, ürünlerin ısı değerlerinin benzin ve dizelin ısı değerlerine yakın oranlarda olması tahmin edilmektedir.

Tablo 45 : Kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	* %Diğer Elementler (Cl, O ₂ vb.)
HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	3.21
D13	79.89	10.05	0.05	2.60	7.41
D14	81.97	11.44	-	2.74	3.85
D15	76.99	10.21	-	2.30	10.50
D16	81.59	10.18	0.14	2.56	5.53

*: Farktan hesaplanmıştır.

Kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen ürünlerin GC-MS ve Elementel analiz sonuçlarına göre, uygun reaksiyon sıcaklığı 400 °C olarak seçilmiştir.

4.3.6. Reaksiyon süresinin ürünlerin bileşimi üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin katalitik kraking prosesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 30, 60, 90 ve 120 dk reaksiyon sürelerinde kraking deneyleri yapılmış ve elde edilen sıvı

ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizleri yapılmıştır. Deney reaksiyon koşulları Tablo 4.34'te özetlenmiştir.

Tablo 46 : HVGO'nun katalitik kraking prosesinde reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesine ait deney koşulları

Deney No	Deney Kodu	Katalizör türü	Katalizör derişimi (Ağırlıkça, %)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Başlangıç Basıncı (bar)	Reaksiyon Süresi (dk)
17	D17	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	0	120
18	D18	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	0	90
19	D19	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	0	60
20	D20	%25 MgO + %75 SiO ₂	1	400	0	30

➤ GC-MS Analizleri

HVGO'nun katalitik kraking prosesinde reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan kraking deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS analizleri yapılmış ve Tablo 4.35-38'de sunulmuştur. GC-MS kromatogramları ise Şekil 4.37- 40'ta gösterilmektedir. HVGO, ticari benzin, ticari dizel ve elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre ürünlerin kimyasal yapıları ve karbon atom sayılarına göre karşılaştırılması Tablo 4.39'da verilmiştir. Ayrıca, kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.41'de, bileşenlerin karbon atom sayılarına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.42'de gösterilmektedir.

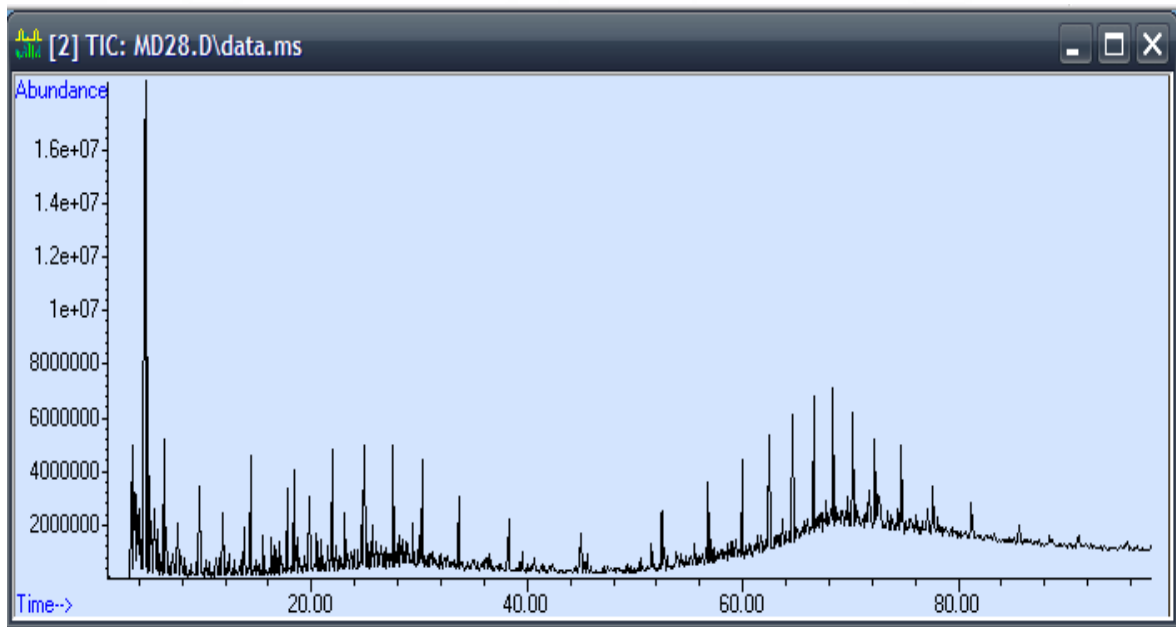
Tablo 4.39, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de görüldüğü üzere, kraking deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin parafinik bileşenlerin oranları dizele yakındır. Yakıtlarda istenmeyen olefinik bileşenlerinin oranı ise genellikle çok düşüktür. Ayrıca, elde edilen ürünlerin aromatik bileşenlerinin oranı da oldukça düşüktür. Benzinde ise aromatik bileşenlerinin oranı yüksektir. Elde edilen sikloalkan bileşenlerinin oranları birbirine oldukça yakındır. Kimyasal yapıları açısından ise ürünler arasındaki benzerlik oranı oldukça yüksektir. Ürünlerin karbon atom sayılarına göre, en hafif bileşenler D17'de, en ağır bileşenler ise D20 deney koşullarında elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla hafif bileşenlerin oranında artış gözlemlenmiştir.

Tablo 47 : GC-MS analiz sonuçları (D17)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	3.341	2.60	Hexane	64	C ₆ H ₁₄ / Parafin
4	4.062	1.13	Octane	80	C ₈ H ₁₈ / Parafin
5	4.594	21.60	1,1,2,2-tetradeuteriospiropentane	70	C ₅ H ₄ D ₄ / Sikloalkan
6	4.749	1.67	Nonane	87	C ₉ H ₂₀ / Parafin
7	4.995	1.32	Octane, 2,6-dimethyl-	94	C ₈ H ₁₈ / Parafin
8	5.167	1.26	6-hepten-3-ol, 5-methylene-	78	C ₈ H ₁₄ O / Olefin
9	5.487	1.32	Octane, 2,5-dimethyl-	74	C ₁₀ H ₂₂ / Parafin
11	6.317	1.54	Decane	91	C ₁₀ H ₂₂ / Parafin
12	6.551	1.08	Decane, 4-methyl-	87	C ₁₁ H ₂₄ / Parafin
14	9.607	1.22	Undecane	93	C ₁₁ H ₂₄ / Parafin
17	14.333	1.89	Dodecane	95	C ₁₂ H ₂₆ / Parafin
24	18.424	1.33	Tridecane	97	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
26	19.815	1.19	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	95	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
27	20.479	1.07	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	91	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
31	21.886	1.76	Tetradecane	98	C ₁₄ H ₃₀ / Parafin
33	23.105	1.22	Benzene,1,2,4,5 tetramethyl-	84	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
34	24.684	1.33	p-Cymene	93	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
35	24.885	1.81	Pentadecane	96	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
40	27.557	1.44	n-Octadecane	90	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
46	30.252	1.37	Heptadecane	98	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
47	33.662	1.54	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
48	38.331	1.56	Nonadecane	98	C ₁₉ H ₄₀ / Parafin
49	45.054	1.59	n-Eicosane	95	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
51	52.487	1.25	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
52	56.790	1.54	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
54	59.926	1.60	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
55	62.461	1.74	n-Eicosane	86	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
57	64.635	1.78	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
58	66.569	2.26	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
59	68.331	1.94	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin

Tablo 4.35 devamı

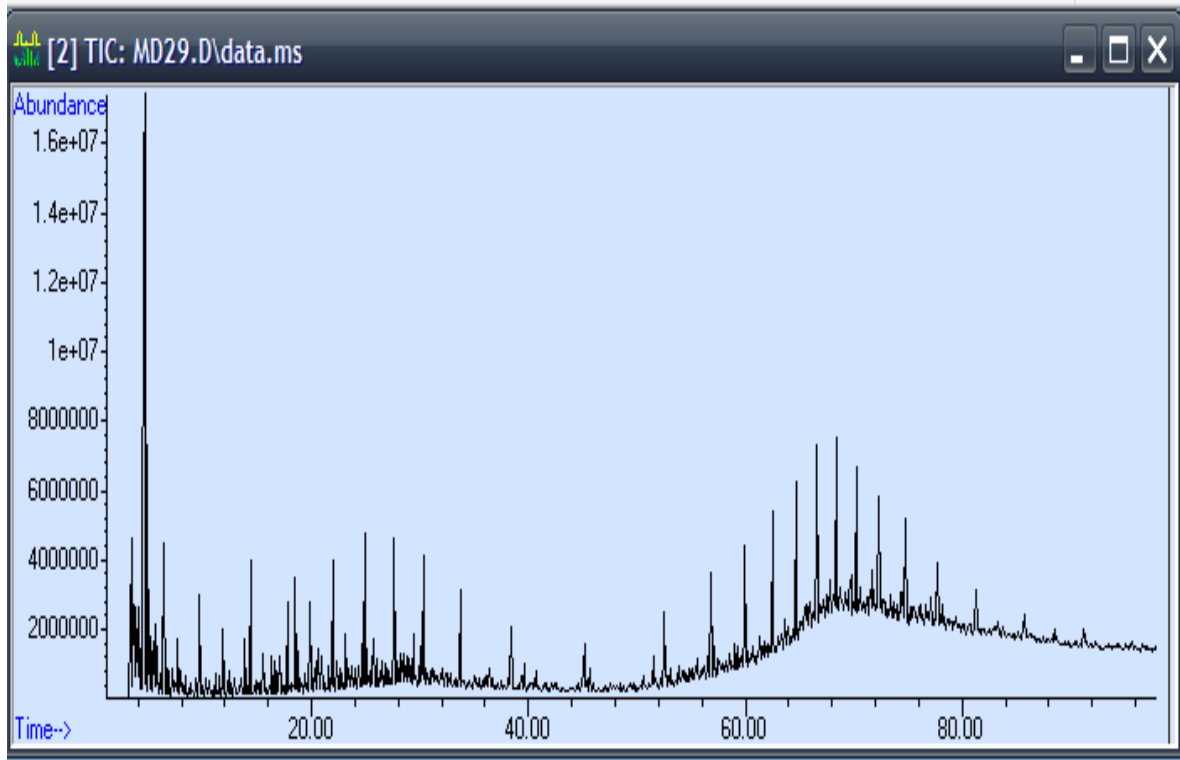
61	70.174	1.90	n-Tetracosane	98	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
63	71.748	1.13	2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene	96	C ₁₄ H ₁₂ S / Aromatik
64	72.262	1.68	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
66	72.629	1.54	Benzene, 1,1',1''-(1-ethanyl-2-ylidene) tris-	87	C ₂₀ H ₁₈ / Aromatik
67	74.706	2.08	Pentadecane	92	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
68	77.647	1.29	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
69	81.229	1.23	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin



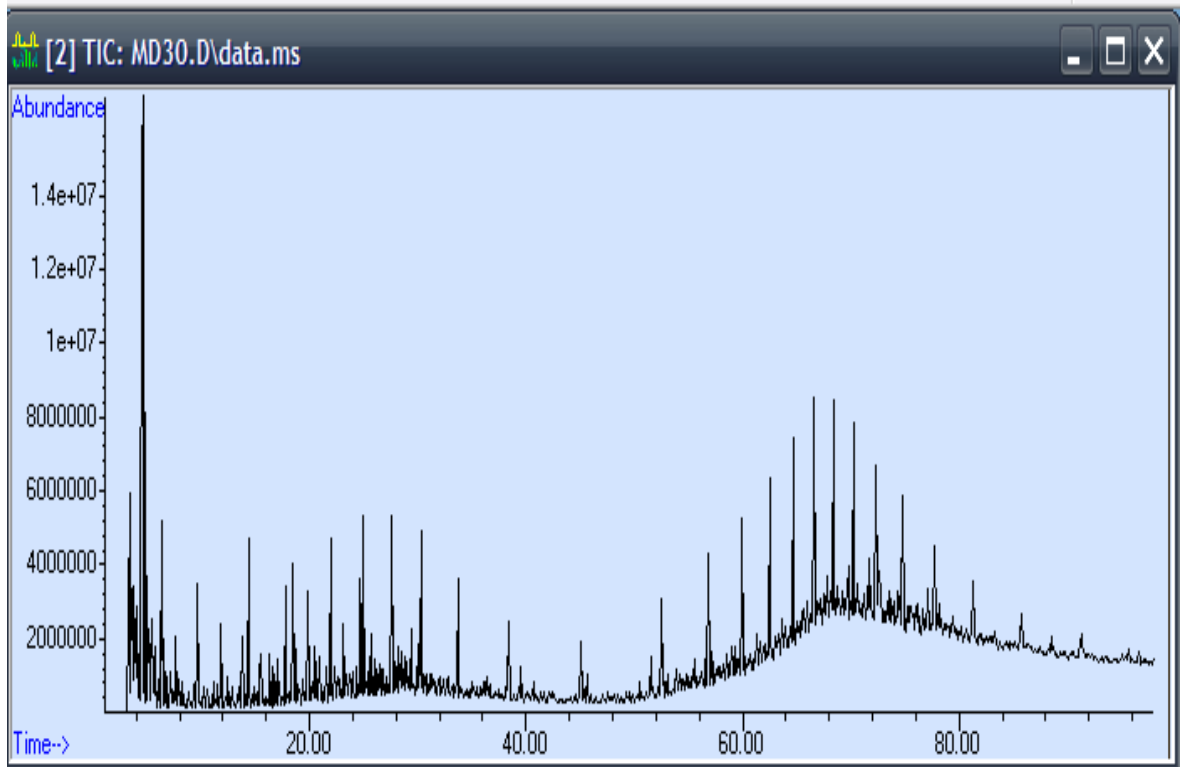
Şekil 66 : GC-MS analizinin kromatogramı (D17)

Tablo 48 : GC-MS analiz sonuçları (D18)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	3.341	2.68	Hexane	80	C ₆ H ₁₄ / Parafin
4	4.074	1.03	n-Octane	86	C ₈ H ₁₈ / Parafin
5	4.606	23.54	1,1,2,2-tetradeuteriospiropentane	70	C ₅ H ₄ D ₄ / Sikloalkan
6	4.760	1.55	Nonane	87	C ₉ H ₂₀ / Parafin
7	5.006	1.10	Octane, 2,6-dimethyl-	95	C ₈ H ₁₈ / Parafin
12	6.340	1.48	Decane	91	C ₁₀ H ₂₂ / Parafin
15	9.653	1.21	Undecane	93	C ₁₁ H ₂₄ / Parafin
18	14.379	1.68	Dodecane	97	C ₁₂ H ₂₆ / Parafin
24	18.470	1.44	Tridecane	97	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
26	19.832	1.22	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	94	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
29	21.926	1.87	Tetradecane	98	C ₁₄ H ₃₀ / Parafin
30	23.111	1.20	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	95	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
31	24.701	1.09	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	97	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
32	24.925	1.86	Pentadecane	96	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
36	27.591	1.40	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
41	30.292	1.80	Heptadecane	86	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
42	33.714	1.61	Octadecane	94	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
43	38.400	1.27	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
44	45.152	1.49	Eicosane	99	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
46	52.550	1.24	Heneicosane	98	C ₂₁ H ₄₄ / Parafin
47	56.836	1.68	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
49	59.966	1.75	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
50	62.501	2.43	n-Tetracosane	90	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
52	64.669	1.94	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
53	65.505	1.84	14-Beta-H-Pregna	55	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
55	66.598	2.21	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
57	68.366	2.14	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
59	70.214	2.12	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
61	72.308	2.00	Nonacosane	99	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
62	74.763	2.44	Triacontane	99	C ₃₀ H ₆₂ / Parafin
63	77.710	1.53	n-Tetracosane	95	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
64	81.297	1.62	n-Hexadecane	93	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin



Şekil 67 : GC-MS analizinin kromatogramı (D18)



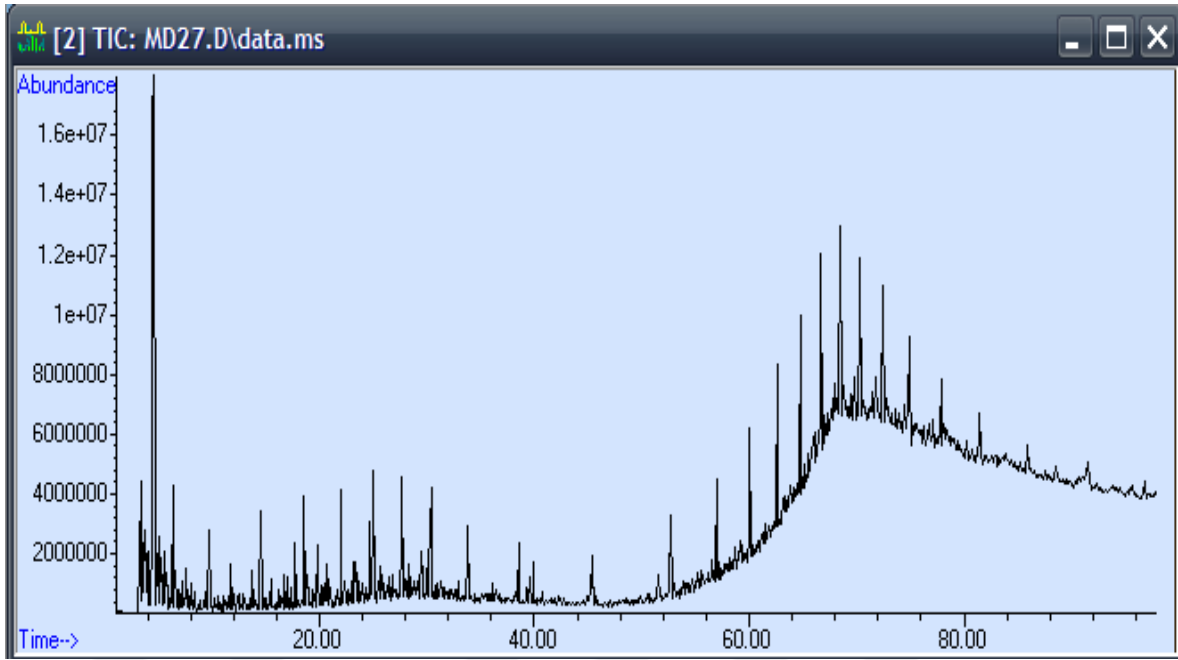
Şekil 68 : GC-MS analizinin kromatogramı (D19)

Tablo 49 : GC-MS analiz sonuçları (D19)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
1	3.341	2.58	Hexane	80	C ₆ H ₁₄ / Parafin
5	4.600	17.37	1,1,2,2-Tetradeuteriospiropentane	70	C ₅ H ₄ D ₄ / Sikloalkan
6	4.755	1.45	Nonane	87	C ₉ H ₂₀ / Parafin
11	6.334	1.44	Decane	90	C ₁₂ H ₂₆ / Parafin
15	9.641	1.07	Undecane	93	C ₁₁ H ₂₄ / Parafin
18	14.368	1.73	Dodecane	95	C ₁₂ H ₂₆ / Parafin
25	18.453	1.58	Tridecane	97	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
27	19.832	1.06	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	95	C ₉ H ₁₂ / Aromatik
32	21.909	1.66	Tetradecane	98	C ₁₄ H ₃₀ / Parafin
34	23.116	1.10	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	89	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
35	24.696	1.26	p-Cymene	93	C ₁₀ H ₁₄ / Aromatik
36	24.907	1.62	Pentadecane	96	C ₁₅ H ₃₂ / Parafin
41	27.580	1.29	n-Hexadecane	90	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
48	30.275	1.74	Heptadecane	98	C ₁₇ H ₃₆ / Parafin
49	33.696	1.48	Octadecane	96	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
50	38.377	1.20	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
52	45.123	1.45	n-Octadecane	90	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
54	52.539	1.21	n-Eicosane	86	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
55	56.830	1.61	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
57	59.960	1.73	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
58	61.328	1.06	1-Hexacosene	94	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
59	62.495	2.07	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
61	64.669	2.10	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
62	65.985	1.04	Tetracosane	50	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
63	66.603	2.43	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
64	67.794	1.06	1-Hexacosene	95	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
65	68.366	2.57	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
67	70.220	2.13	n-Tetracosane	98	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
70	72.314	2.15	Nonacosane	99	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
72	72.680	1.54	Benzhydryl isothiocyanate	93	C ₁₄ H ₁₁ NS / Aromatik
74	74.774	2.43	Hexadecane	98	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
76	77.727	1.54	n-Tetracosane	86	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
77	81.320	1.67	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin

Tablo 50 : GC-MS analiz sonuçları (D20)

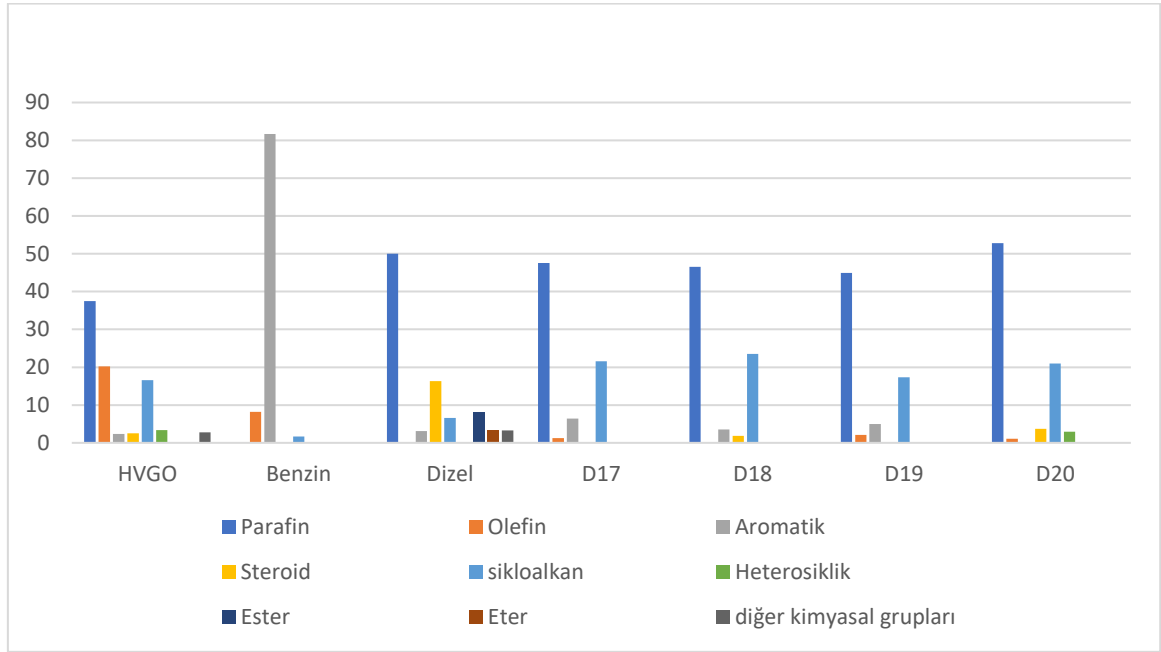
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
5	4.594	18.48	1,1,2,2-Tetradeuteriospiropentane	70	C ₅ H ₄ D ₄ / Sikloalkan
6	4.760	1.24	Nonane	87	C ₉ H ₂₀ / Parafin
11	9.716	1.12	Undecane	94	C ₁₁ H ₂₄ / Parafin
14	14.465	1.27	Dodecane	97	C ₁₂ H ₂₆ / Parafin
16	18.562	1.13	Tridecane	97	C ₁₃ H ₂₈ / Parafin
22	24.999	1.63	n-Hexadecane	95	C ₁₆ H ₃₄ / Parafin
23	27.665	1.04	n-Octadecane	90	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
26	30.378	1.40	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
27	33.811	1.03	n-Eicosane	86	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
28	38.543	1.02	n-Eicosane	86	C ₂₀ H ₄₂ / Parafin
29	45.358	1.17	n-Octadecane	93	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
30	52.693	1.80	Heneicosane	98	C ₂₁ H ₄₄ / Parafin
31	56.950	1.49	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
32	60.069	1.68	n-Tetracosane	87	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
33	62.598	2.43	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
36	64.767	2.01	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
37	65.551	1.06	1-Hexacosene	97	C ₂₆ H ₅₂ / Olefin
38	66.077	2.70	14-.Beta.-H-Pregna	90	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
39	66.695	5.17	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
41	67.055	1.79	Hexatriacontane	95	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
42	67.273	1.00	14-.Beta.-H-Pregna	99	C ₂₁ H ₃₀ O ₂ / Steroid
43	67.628	3.06	Hexatriacontane	91	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
44	67.879	2.48	Cyclotriacontane	91	C ₃₀ H ₆₀ / Sikloalkan
45	68.246	3.26	Hexatriacontane	91	C ₃₆ H ₇₄ / Parafin
46	68.457	3.60	Heptacosane, 1-chloro	98	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
47	68.783	3.28	Tritriacontane	93	C ₃₃ H ₆₈ / Parafin
48	69.785	1.88	1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S / Heterosiklik
49	70.317	3.15	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
50	71.765	1.10	2,7-Dimethyldibenzothiophene	95	C ₁₄ H ₁₂ S / Heterosiklik
51	72.428	2.18	Heptacosane, 1-chloro-	99	C ₂₇ H ₅₅ Cl / Parafin
52	74.900	2.81	n-Tetracosane	87	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
53	77.864	1.38	n-Octadecane	93	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
54	81.481	1.63	n-Octadecane	86	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin



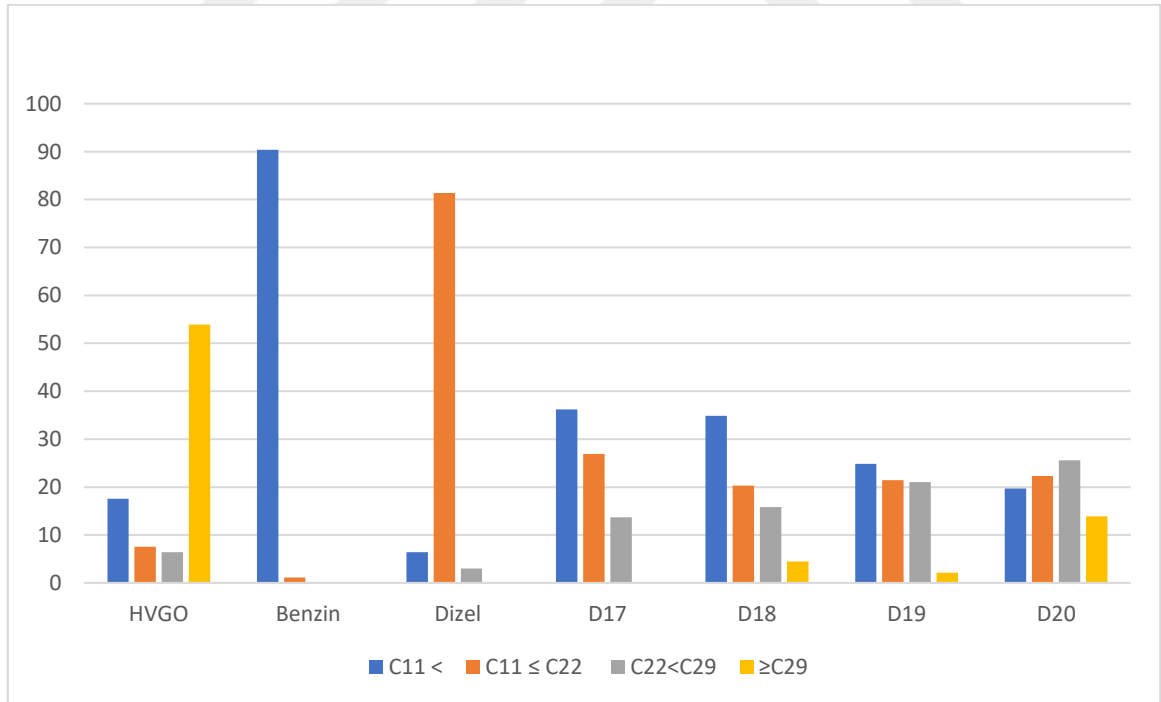
Şekil 69 : GC-MS analizinin kromatogramı (D20)

Tablo 51 : Kraking deneylerinde en uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel	D17	D18	D19	D20
Parafin	37,50	-	50,04	47,53	46,57	44,94	52,77
Olefin	20,19	8,21	-	1,26	-	2,12	1,06
Aromatik	2,34	81,66	3,13	6,41	3,51	4,96	-
Steroid	2,51	-	16,29	-	1,84	-	3,70
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63	21,60	23,54	17,37	20,96
Heterosiklik	3,41	-	-	-	-	-	2,98
Ester	-	-	8,09	-	-	-	-
Eter	-	-	3,30	-	-	-	-
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27	-	-	-	-
$C_{11} <$	17,54	90,37	6,43	36,18	34,89	24,82	19,72
$C_{11} \leq C_{22}$	7,51	1,15	81,34	26,94	20,33	21,44	22,3
$C_{22} < C_{29}$	6,38	0	2,98	13,68	15,8	21,01	25,58
$\geq C_{29}$	53,91	0	0	0	4,44	2,15	13,87
Toplam	85,34	91,52	90,75	76,80	75,46	69,42	81,47
Alanı %1'in altında olan diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25	23,20	24,54	30,58	18,53



Şekil 70 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D17-D20**)



Şekil 71 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D17-D20**)

➤ Elementel Analizleri

HVGO'nun katalitik kraking prosesinde reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan kraking deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri Tablo 4.40'ta verilmiştir. Tablo 4.40'a göre, kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin kükürt oranları yüksek, azot oranları ise oldukça düşüktür. Yakıtta azot bulunması, yanma sırasında NO_x emisyonlarının çevreye yayılmasına neden olurken, kükürt varlığı SO_x emisyonlarının atmosfere yayılarak çevreye zarar vermesine neden olmaktadır. (H/C) atomik oranı açısından ise en yüksek dizelde, en düşük ise D17'deney koşullarında elde edilmiştir. (H/C) atomik oranı arttıkça yakıtın ısı değeri de artmaktadır. Ancak, elde edilen ürünlerin içerdiği kükürt ve azotun hidrojenle reaksiyona girmesi (hidrotreating) sonucunda uzaklaştırılmakta ve yerlerine hidrojen atomlarının geçmesi ile bileşenlerin (H/C) atomik oranı artmaktadır.

Tablo 52 : Reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisinin belirlenmesi kapsamında yapılan kraking işlemlerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	(H/C) _{atomik}	* %Diğer Elementler (Cl, O ₂ vb.)
HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	1.68	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	1.63	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	1.86	3.21
D17	81.72	8.71	0.06	2.60	1.27	6.91
D18	82.16	10.23	-	2.74	1.49	4.87
D19	81.52	10.41	0.08	2.54	1.53	5.45
D20	82.61	9.91	0.02	2.68	1.44	4.78

*: Farktan hesaplanmıştır.

4.4. HVGO/Çözücü oranının ürünlerin bileşimi üzerine etkisi

HVGO'nun katalitik kraking işlemlerinde çözücünün ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek üzere çözücü olarak Tetralin kullanılmıştır. Deney koşulları Tablo 4.41'de

özetlenmiştir. Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analizleri yapılmıştır.

Tablo 53 : HVGO'nun katalitik kraking işleminde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisine ait deney koşulları.

Deney No	21	22
Deney Kodu	D21	D22
Kullanılan Katalizör	%25 MgO + %75 SiO ₂	%25 MgO + %75 SiO ₂
Katalizör Ağırlıkça Derişimi (%)	1	1
HVGO / Tetralin (Ağırlıkça)	(1:1)	(1:3)
Beslemedeki HVGO/ Tetralin (gr.)	87.5 / 87.5	43.75 / 131.25
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	400	400
Başlangıç Basınç (bar)	0	0
Reaksiyon Süresi (dk)	120	120

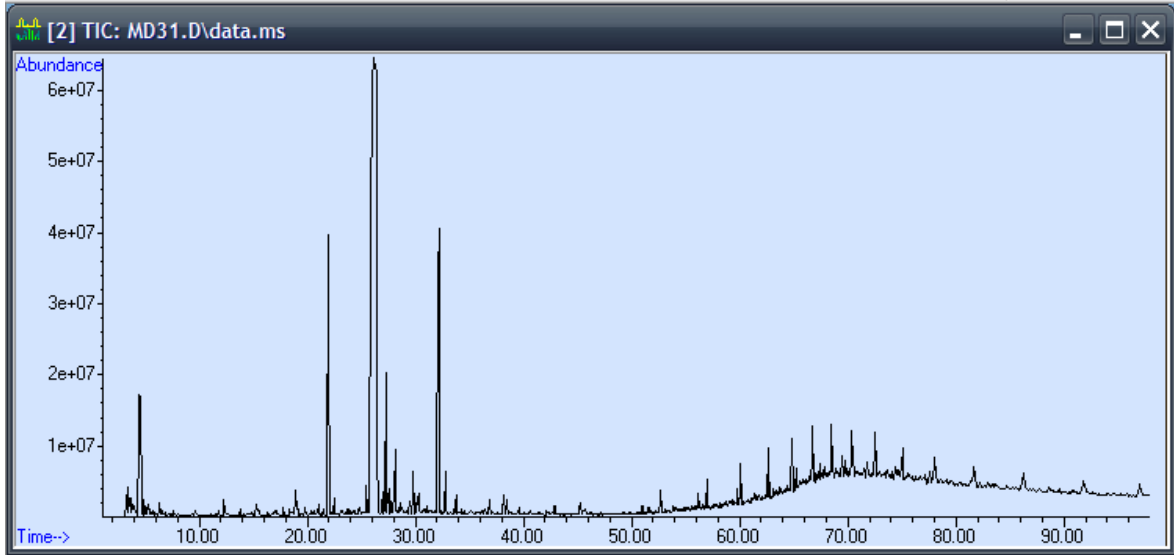
➤ GC-MS Analizleri

HVGO'nun katalitik kraking işlemlerinde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri Tablo 4.42 ve 4.43'te sunulmuştur. Bu analizlerin kromatogramları ise Şekil 4.43 ve 4.44'te gösterilmektedir. Ham HVGO, ticari benzin, ticari dizel ve elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının kimyasal yapıları ve bileşenlerinin karbon atom sayılarına göre karşılaştırılması Tablo 4.44'te verilmiştir. Ayrıca, kimyasal yapıların grafiksel karşılaştırması Şekil 4.45 'te, bileşenlerin karbon atom sayılarına göre grafiksel karşılaştırması ise Şekil 4.46 'da gösterilmektedir.

Tablo 4.44 ve Şekil 4.45-46 incelendiğinde, ticari benzin önemli ölçüde aromatik bileşenlerden oluşmaktadır ve düşük oranda olefinik bileşenleri içermektedir. D21 ve D22'de elde edilen ürünlerin yüksek oranda aromatik bileşenlerden ve düşük oranda olefinik bileşenlerden oluştukları gözlemlenmiştir. Ham HVGO ise yüksek oranda olefinik bileşenleri içermektedir. D21 ve D22 deney koşullarında elde edilen sıvı ürünler karbon atom sayısı açısından incelendiğinde, çözücü oranının artması ile elde edilen hafif ürünlerin miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 54 : GC-MS analiz sonuçları (D21)

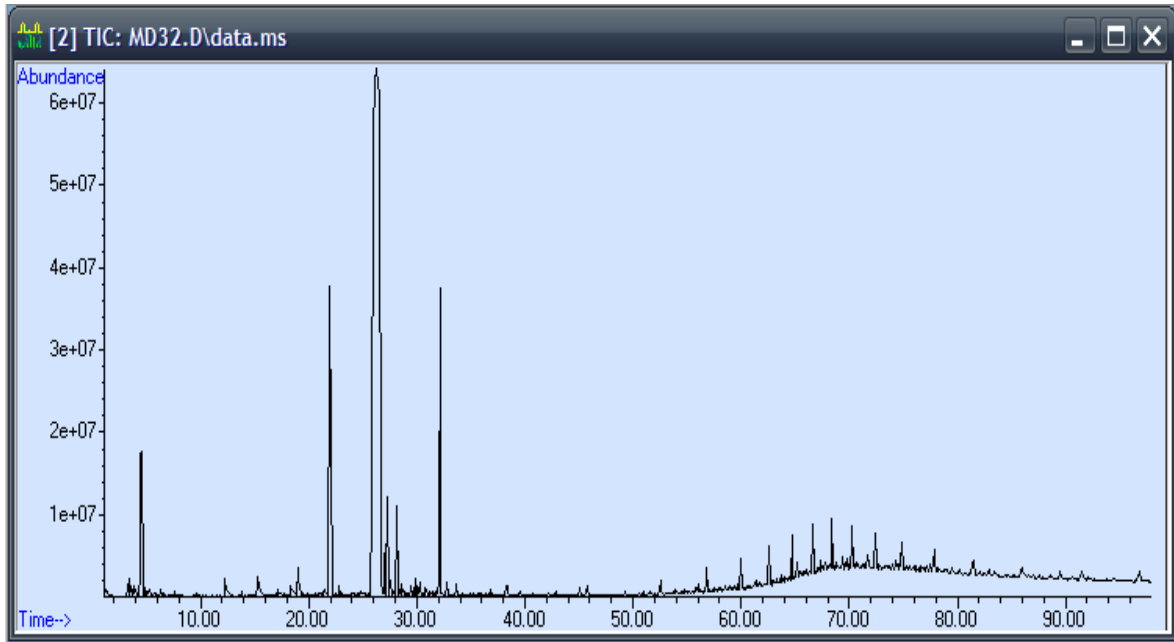
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	4.566	4.07	Propanal, 2-methyl-	50	C ₄ H ₈ O / Olefin
12	21.955	5.95	Benzene, 1-butenyl-, (E)-	91	C ₁₀ H ₁₂ / Aromatik
15	26.178	52.26	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	91	C ₁₀ H ₁₂ / Aromatik
17	27.282	1.24	Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	94	C ₁₁ H ₁₄ / Aromatik
27	32.168	6.45	Naphthalene	94	C ₁₀ H ₈ / Aromatik
47	66.718	1.45	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
52	68.497	1.38	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
56	70.386	1.37	n-Tetracosane	91	C ₂₄ H ₅₀ / Parafin
58	72.531	1.34	Nonacosane	98	C ₂₉ H ₆₀ / Parafin
62	78.036	1.06	n-Octadecane	90	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin
63	81.692	1.06	n-Octadecane	91	C ₁₈ H ₃₈ / Parafin



Şekil 72 : GC-MS analizinin kromatogramı (D21)

Tablo 55 : GC-MS analiz sonuçları (D22)

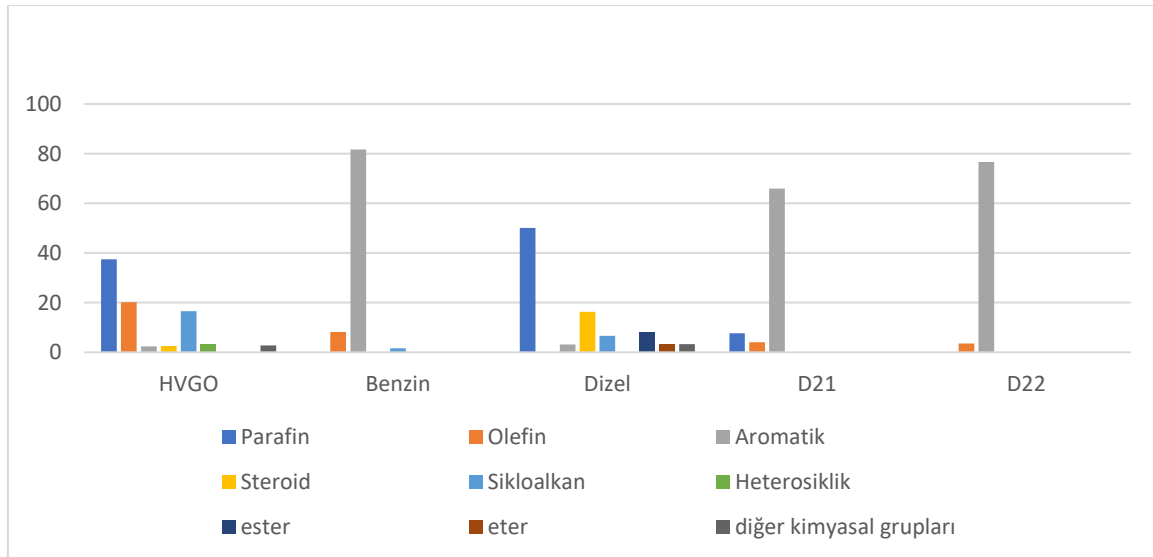
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Kimyasal Formül / Grup
4	4.554	3.56	Propanal, 2-methyl-	50	C ₄ H ₈ O / Olefin
10	21.943	8.05	Benzene, 1-butenyl-, (E)-	91	C ₁₀ H ₁₂ / Aromatik
12	26.252	63.99	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	91	C ₁₀ H ₁₂ / Aromatik
24	32.151	4.56	Naphthalene	87	C ₁₀ H ₈ / Aromatik



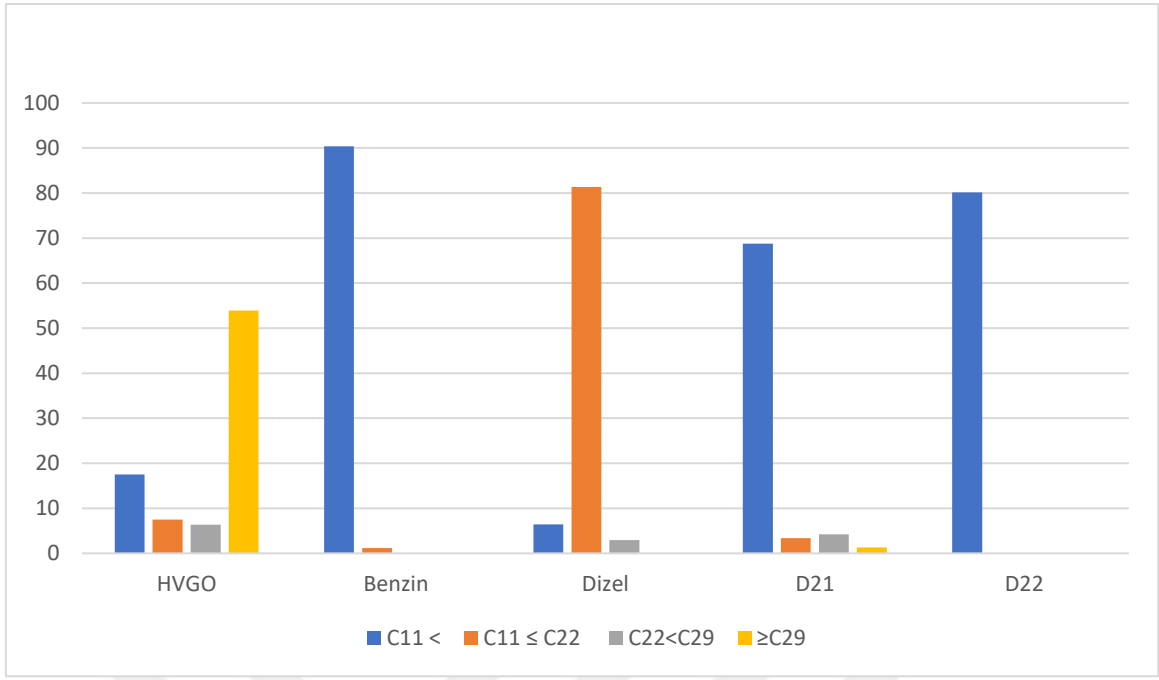
Şekil 73 : GC-MS analizinin kromatogramı (D22)

Tablo 56 : Kraking deneylerinde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

	HVGO	Benzin	Dizel	D21	D22
Parafin	37,50	-	50,04	7,66	-
Olefin	20,19	8,21	-	4,07	3,56
Aromatik	2,34	81,66	3,13	65,9	76,6
Steroid	2,51	-	16,29	-	-
Sikloalkan	16,57	1,65	6,63	-	-
Heterosiklik	3,41	-	-	-	-
Ester	-	-	8,09	-	-
Eter	-	-	3,30	-	-
Diğer Kimyasal Grupları	2,82	-	3,27	-	-
$C_{11} <$	17,54	90,37	6,43	68,73	80,16
$C_{11} \leq C_{22}$	7,51	1,15	81,34	3,36	-
$C_{22} < C_{29}$	6,38	0	2,98	4,2	-
$\geq C_{29}$	53,91	0	0	1,34	-
Toplam	85,34	91,52	90,75	77,63	80,16
Alanı %1'in altında olan diğer bileşenler	14,66	8,48	9,25	22,37	19,84



Şekil 74 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin kimyasal grup türlerinin ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D21-D22**)



Şekil 75 : Katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin karbon atom sayılarının ham HVGO, Benzin ve Dizel ile karşılaştırılması (**Deney kodu: D21-D22**)

➤ Elementel Analizleri

HVGO/çözücü oranının HVGO'nun katalitik kraking ürün bileşimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin ve ham HVGO, ticari benzin ve ticari dizelin elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması Tablo 4.45'te verilmiştir. Tablo 4.45'ten görüleceği üzere, çözücü eklenmesi ile gerçekleştirilen kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin kükürt içeriğinin çözücüsüz gerçekleştirilen kraking deneylerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. D21 ve D22 deney koşullarında elde edilen ürünlerin (H/C) atomik oranı, ham HVGO, ticari benzin ve ticari dizele göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı, D21 ve D22'den elde edilen sıvı ürünlerin ısı değeri benzin ve dizele göre daha düşük olacağı tahmin edilmektedir.

Tablo 57 : Kraming deneylerinde HVGO/özücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisinin incelemesi kapsamında elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarının ham HVGO, benzin ve dizel ile karşılaştırılması.

Numune Adı	%C	%H	%N	%S	(H/C) _{atomik}	* %Diğer Elementler (Cl, O ₂ vb.)
HVGO	82.29	11.56	0.15	3.12	1.68	2.88
Ticari Benzin	76.59	10.43	-	-	1.63	12.98
Ticari Dizel	83.79	13.00	-	-	1.86	3.21
D21	84.52	9.01	0.03	1.44	1.28	5.00
D22	84.24	9.14	0.05	0.80	1.30	5.77

*: Farktan hesaplanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

HVGO'nun katalitik kraking yöntemi ile daha hafif ürünlere dönüştürülmesi kapsamında proses parametresi olarak katalizör türü, katalizör derişimi, başlangıç azot gazı basıncı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin ürünlerin bileşimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

Katalitik kraking deneyleri hem ticari katalizörler hem de laboratuvar ortamında sentezlenen FeMo/ Al₂O₃ katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kraking ürünlerinin GC-MS analiz sonuçlarına göre, hafif ürün ve yakıt olarak kullanılabilecek ürünler, en fazla %25MgO +%75 SiO₂ katalizör türü ile elde edilmiştir. Daha sonraki kraking deneyleri %25MgO +%75 SiO₂ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Katalitik kraking deneylerinde katalizör derişiminin ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek üzere ağırlıkça % 0.1, %0.5, %1 ve %5 katalizör derişimleri kullanılmıştır. Kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçları ile ham HVGO, ticari benzin ve dizelin GC-MS analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Katalizör derişiminin artması ile elde edilen ürünlerin parafinik bileşenlerin arttığı ve heterosiklik bileşenlerin ise azaldığı gözlemlenmiştir. En hafif ürün ve yakıt olarak kullanılabilecek ürünler %1 katalizör derişiminde elde edilmiştir.

Katalitik kraking deneylerinde başlangıç azot basıncının ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek üzere 0, 10 ,15, 20 ve 30 bar koşullarında yapılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre, başlangıç azot basıncının azalması ile heterosiklik ve aromatik bileşenlerin oranının azaldığı, ester bileşenlerinin oranının arttığı gözlemlenmiştir. Kraking deneylerinden elde edilen ürünlerin karbon atom sayısına göre başlangıç azot basıncının azalması ile elde edilen hafif ürün bileşenlerin oranı artmıştır. En uygun başlangıç azot gazı basıncının 0 bar olduğu tespit edilmiştir.

Katalitik kraking deneylerinde reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek üzere 325, 350, 375 ve 400 °C'de kraking deneyleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre, ürünlerin heterosiklik bileşenlerin oranının sıcaklık artışı ile arttığı ve karbon atom sayısı açısından ise sıcaklığın artması ile elde edilen hafif ürünlerin oranının attığı gözlemlenmiştir.

Katalitik kraking deneylerinde reaksiyon süresinin ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek üzere 30, 60, 90 ve 120 dk reaksiyon koşullarında kraking deneyleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin GC-MS analizlerine göre, kraking ürünlerinin parafinik bileşenlerinin oranları dizele oldukça yakındır. Elde edilen kraking ürünlerinde yakıtlarda istenmeyen olefinik bileşenlerinin oranının çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ürünlerin aromatik bileşenlerinin oranı da oldukça düşüktür. Benzinde ise aromatik bileşenlerinin oranı yüksektir. Elde edilen sıvı ürünlerin sikloalkan bileşenlerinin oranları birbirine oldukça yakındır. Kimyasal yapıları açısından, elde edilen ürünlerin birbirine çok benzer olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen ürünlerin karbon atom sayısı C_{11} altında olan bileşenlerin 30 dk reaksiyon süresi ile oranı %19' iken reaksiyon süresinin artması ile bu oran artmıştır ve 120 dk'da %42' ye yükselmiştir. Karbon atom sayısı $C_{11} \leq C_{22}$ olan bileşenler ise 30 dk reaksiyon süresi ile oranı %22' iken reaksiyon süresinin artması ile bu oran kısmen artmıştır ve 120 dk'da %26' ya yükselmiştir. $C_{22} < C_{29}$ arasında olan bileşenlerin 30 dk reaksiyon süresi ile oranı % 25' iken 120 dk'da %13' e azalmıştır. $\geq C_{29}$ üzerindeki olan bileşenlerin 30 dk reaksiyon süresi ile oranı % 13' iken 120 dk'da önemli ölçüde gözlemlenmemiştir. Bundan dolayı, reaksiyon süresinin artması ile hafif ürün bileşenlerin oranı artarken, ağır bileşenlerin oranları azalmıştır.

Katalitik kraking deneylerinde HVGO/çözücü oranının ürün bileşimi üzerine etkisini incelemek üzere, 1/1 ve 1/ 3 HVGO/tetralin kullanılmıştır. Kraking işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre, ürünlerin yüksek oranda aromatik bileşenlerden ve düşük oranda olefinik bileşenlerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ham HVGO ise yüksek oranda olefinik bileşenlerden oluşmaktadır. Ürünlerinin karbon atom sayısı açısından incelendiğinde ise, çözücü oranının artması ile hafif ürünlerin bileşimi artmıştır. Elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarına göre, kraking ürünlerinin ham HVGO ile kıyaslandığında, daha düşük oranda kükürt ve azot içerdikleri gözlemlenmiştir. Ticari benzin ve dizelin elementel analiz sonuçlarına göre, kükürt ve azot içermediği tespit edilmiştir. Kraking ürünlerinin yaklaşık olarak % 2-2.8 oranında kükürt ve çok az miktarda azot içerdiği belirlenmiştir. Çözücü kullanılarak gerçekleştirilen katalitik kraking deneylerinde elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarına göre, çözücü kullanılması durumunda ürünlerin kükürt içeriği azalmaktadır. Ürünlerin azot içeriklerinde ise önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Ancak, bu çalışmada HVGO'nun, hem basınçlı (azot gazı kullanarak) hem de basınçsız ortamda kesikli tam karıştırılmalı tank reaktörü kullanılarak daha hafif ürünlere dönüştürülmesi sağlanmıştır. Bu nedenle, rafinerilerin hidrojen üretim ünitesinde yaşanabilecek arızalar nedeniyle hidrokraking reaktörlerin günlerce durdurulmasının önüne geçilmiş olacaktır [75]. Ayrıca, HVGO'nun FCC prosesi ile sabit veya akışkan yataklı reaktörlerde yaşanabilecek tıkanmalar ve katalizör değişim süresinde reaktörlerin durdurulmasından kaynaklanan maliyet kayıplarının, sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerin kullanılması ile önemli ölçüde azalacağı düşünülmektedir [31].

5.2. Öneriler

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen HVGO'nun katalitik kraking deneylerinden elde edilen bilgi ve deneyimler doğrultusunda, HVGO'nun daha hafif ürünlere katalitik olarak dönüştürülmesiyle ilgili gelecekte yapılacak bilimsel araştırmalar için aşağıda belirtilen hususlara dikkat edilmesinin önemli olduğunu düşünüyorum:

- Katalizör destek maddesi olarak SiO_2 kullanılarak Ni ve Mo gibi metallerin emdirilmesiyle (impregnation) sentezlenen katalizörlerin, HVGO'nun katalitik kraking deneyleri üzerindeki etkisinin incelenmesi.
- MgO ve SiO_2 katalizör karışımının (1:1, 1:2, 1:3 vb. gibi) farklı oranlarının HVGO'nun katalitik kraking üzerindeki etkisinin incelenmesi.
- HVGO'nun katalitik kraking deneylerinin, 400°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinin incelenmesi.
- HVGO'nun katalitik kraking deneylerinin vakum altında gerçekleştirilmesinin etkisinin incelenmesi.
- HVGO'nun katalitik kraking deneylerinde karıştırma hızının etkisinin incelenmesi.

KAYNAKLAR

- 1) **Karaca H. ve Koyunoğlu, C.** (2023). Microbial desulphurisation of coal, *International Journal of Sustainable Energy*, 42:1, 2-4.
- 2) **Correa Pabón, R.E. ve Souza Filho, C.R.D.** (2019). Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity, *Fuel*, 237: 1119-1131, 2.
- 3) **Özüm, B. G. ve Speight, J.** (2001). *Petroleum Refining Processes*. Marcel Dekker. Inc, New York.
- 4) <https://www.tupras.com.tr/tr/yatirimci-iliskileri-sunumlar> , 30/01/2024.
- 5) <https://cevresehiriklimkutuphanesi.csb.gov.tr/SourcePDF/b8a49646-db80-468e-a1c5-3246d7564b47> , 01/02/2024.
- 6) **Akgül, G. ve Üçgül, İ.** (2010). Biomass Technology, *Journal of Yekarum*, 3:11, 1-9.
- 7) **Akınoğlu, G., Horuz, A. ve Korkmaz, A.** (2015). Biyoyakıt Bitkileri ve Teknolojisi, *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme*, 3:2, 5-11.
- 8) <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-petrol> , 26/10/2023.
- 9) **Kaya, K. ve Koç, E.** (2015). Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makine*, 56 (668), 38-39.
- 10) **KUTLU, E.** (2007). Petrol Türevi Sıvı Yakıtlara İlişkin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları. (Yüksek lisans tezi) Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 11) **KARACA, H.** (2023). Yakıt ve Yanma Teknolojisi. (Ders Notları) İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malatya.
- 12) <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/petrol-kimyasi.html> , 03/02/2024.
- 13) https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_11_26214_432.pdf , 03/02/2024.
- 14) **Correa Pabón, R.E. ve Souza Filho, C.R.d.** (2019). Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity, *Fuel*, 237 (1119-1131), 2.
- 15) **Speight, J. G.** (2001). *Handbook of Petroleum Products Analysis*, John Wiley and Sons, New Jersey.
- 16) <https://www.bbc.com/turkce/articles/cn0edzxlp4do> , 05/02/2024.
- 17) **Özgür, E.** (2016). Upstream Petroleum Law and activities in Turkey, *Energy Policy*, 88 (131-137), 6.
- 18) **Ünlü, S.** (1999). Deniz Suyu ve Sedimentinde Petrol Kirliliği Araştırmaları. (Doktora tezi). İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.

- 19) **Kara, V.** (1997). Petrole Dayalı Stratejiler Ve Uluslararası İlişkilerde Petrolün Önemi. (Yüksek lisans tezi) İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- 20) https://www.opec.org/opec_web/en/about_us/24.htm ,28/10/2023.
- 21) **Bozkurt, T. Ve Naycı, N.** Türkiye’de Petrol Sanayinin Tarihsel Gelişimi ve Endüstri Mirası Bağlamında Batman ve Ataş Rafineri Tesisleri. TÜBA-KED 26,2022.
- 22) <https://s.milimaj.com/others/image/harita/turkiye-petrol-rafinerileri-haritasi.png> ,29/10/2023.
- 23) **Rafineriler - Tüpraş** (tupras.com.tr), 29/10/2023.
- 24) <https://www.atasterminal.com/history.htm> ,29/10/2023.
- 25) <https://www.rekabet.gov.tr/Karar?kararId=f5154301-1d26-4fa9-a0fc-e7c14e89ab0c> ,29/10/2023.
- 26) <https://starrafineri.com.tr/tarihce> ,29/10/2023.
- 27) **Speight, J. G.** (1998). The chemistry and technology of petroleum. Marcel Dekker Inc, New York.
- 28) https://www.aec.edu.in/aec/Instruction_Material/unit-3%20new.pdf , 15/02/2024.
- 29) **Bhatia, T., Choudhary, P. ve Patil, K.** (2009). Distillation Operations: Methods, Operational and Design Issues. National Conference on Advances in Heat & Mass Transfer, FAMT, Ratnagiri. India.
- 30) **Resetarits, M.** (2014). Chapter 2 - Distillation Trays. Elsevier Inc. USA.
- 31) **Robinson, P.R. ve Samuel Hsu, C.** (2019). Petroleum Science and Technology. Springer, Switzerland.
- 32) <https://www.uwa.edu.au/study/-/media/Faculties/Science/Docs/Hydrocarbon-glossary.pdf> , 15/02/2024.
- 33) **Collins, C.D.** (2007). Implementing Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons, ResearchGate, 99-108.
- 34) **SXH'ng, LYNg, DKSNg ve V Andiappan.** (2021). Optimising of vacuum distillation units using surrogate models, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, (1195)012050.
- 35) <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/13126/1/Tese.pdf> , 18/02/2024.
- 36) **Handwerk, G.E., Gary, J.H., Kaiser, M.J ve Klerk, A.D.** (2019). Petroleum Refining Technology, Economics, and Markets. CRC Press, New York.
- 37) **Stan Jones, D. S. J. ve Pujadó, P. R.** (2006). Handbook of Petroleum Processing. Springer, Netherlands.

- 38) **Adepoju, A.O., Akarakiri, J.B., Akinwale, Y.O ve Ogundari, I. O.** (2016). The Modular Petroleum Refinery Alternative as an Energy Security and Environmental Sustainability Strategy in Nigeria: A Technology Policy Assessment, ResearchGate, 4-6.
- 39) **Das, P., Manna, S. ve Pandey, J. K.** (2022). Advances In Oil-Water Separation A Complete Guide for Physical, Chemical, and Biochemical Processes, Elsevier Inc. India.
- 40) **Raseev, S.** (2003) Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Marcel Dekker, Inc. New York.
- 41) **Tanimu, A., Tanimu, G., Alasiri, H., & Aitani, A.** (2022). Catalytic cracking of crude oil: mini review of catalyst formulations for enhanced selectivity to light olefins. Energy & Fuels, 36(10), 5152-5166.
- 42) **Widiyadi, A., Guspiyani, G. A., Riady, J., Andreanto, R., Chaiunnisa, S. D., & Widayat, W.** (2018). Preparation and Characterization of NiMo/Al₂O₃Catalyst for Hydrocracking Processing. In E3S Web of Conferences (Vol. 31, p. 03011). EDP Sciences.
- 43) **Peng, C., Cao, Z., Du, Y., Zeng, R., Guo, R., Duan, X., & Fang, X.** (2018). Optimization of a pilot hydrocracking unit to improve the yield and quality of jet fuel together with heavy naphtha and tail oil. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(6), 2068-2074.
- 44) **Stratiev, D., Shishkova, I., Ivanov, M., Dinkov, R., Georgiev, B., Argirov, G., ... & Sotirova, E.** (2021). Role of catalyst in optimizing fluid catalytic cracking performance during cracking of H-oil-derived gas oils. Acs Omega, 6(11), 7626-7637.
- 45) **Corma, A., & Orchillés, A. V.** (2000). Current views on the mechanism of catalytic cracking. Microporous and mesoporous materials, 35, 21-30.
- 46) **Sakashita, K., Kimura, T., Yoshino, M., & Asaoka, S.** (2011). NiMo/Al₂O₃ promoted hybrid catalysts of nanosized alumina and beta zeolite for hydrocracking with isomerization. Journal of the Japan Petroleum Institute, 54(5), 320-330.
- 47) **Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I.** (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel, 86(9), 1216-1231.
- 48) **Halmenschlager, C. M., Brar, M., Apan, I. T., & de Klerk, A.** (2020). Hydrocracking vacuum gas oil with wax. Catalysis Today, 353, 187-196.

- 49) **Sahu, R., Song, B. J., Im, J. S., Jeon, Y. P., & Lee, C. W.** (2015). A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 12-24.
- 50) **Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., & Kasztelan, S.** (1997). Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 106, pp. 1-16). Elsevier.
- 51) **Furimsky, E.** (1998). Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 171(2), 177-206.
- 52) **Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I.** (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216-1231.
- 53) **Schweitzer, J. M., & Viguié, J. C.** (2009). Reactor modeling of a slurry bubble column for Fischer-Tropsch synthesis. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 64(1), 63-77.
- 54) **Larraz, R.** (2021). A brief history of oil refining. *Substantia*, 5(2), 129-152.
- 55) <https://www.elwatannews.com/news/details/5003449>. 13/04/2024.
- 56) **Al-Sahhaf, T.A., Elkilani, A. ve Fahim, M.A.** (2009). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, Netherlands.
- 57) **Babich, I. V., & Moulijn, J. A.** (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82(6), 607-631.
- 58) **Das, P., Manna, S., & Pandey, J. K. (Eds.).** (2022). *Advances in Oil-Water Separation: A Complete Guide for Physical, Chemical, and Biochemical Processes*. Elsevier.
- 59) **Stauffer, E., Dolan, J. A., & Newman, R.** (2007). *Fire debris analysis*. Academic Press.
- 60) **Olah, G. A., & Prakash, G. S. (Eds.).** (2003). *Across Conventional Lines: Selected Papers Of George A Olah (In 2 Volumes)* (Vol. 11). World scientific.
- 61) **Halmenschlager, C. M., Brar, M., Apan, I. T., & de Klerk, A.** (2020). Hydrocracking vacuum gas oil with wax. *Catalysis Today*, 353, 187-196.
- 62) **Yılmaz, K.** (2012). İran Ağır Petrol Kalıntısının Hidrokraking Reaksiyonlarının İncelenmesi. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 63) **Dik, P. P., Klimov, O. V., Koryakina, G. I., Leonova, K. A., Pereyma, V. Y., Budukva, S. V., ... & Noskov, A. S.** (2014). Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield. *Catalysis Today*, 220, 124-132.

- 64) **Gökçe, D.** (2011). Model predictive controller design of hydrocracker reactors. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 19(5), 817-825.
- 65) **Yüceer, A.M.** (1999). Yüksek Moleküllü Alkollerin Sentez Gazından Üretimi İçin Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- 66) **Donati, G., & Paludetto, R.** (1999). Batch and semibatch catalytic reactors (from theory to practice). *Catalysis today*, 52(2-3), 183-195.
- 67) **Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. A.** (2014). Integrated design and simulation of chemical processes. Elsevier.
- 68) **Olam, M.** (2019). Atık Plastiklerin Mikrodalga Ve Termal Yöntemlerle Pirolizi. (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- 69) **KARACA, H., & Koyunoglu, C.** (2017). Co-liquefaction of Elbistan Lignite with Manure Biomass; Part 2-Effect of Biomass Type, Waste to Lignite Ratio and Solid to Liquid.
- 70) **Koyunoglu, C., & Karaca, H.** (2018). Hydrogen transfer during co-liquefaction of Elbistan lignite and biomass: liquid product characterization approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(2), 244-250.
- 71) **Beshkoofeh, S.** (2023). The Preparation of FeMo/ γ -Al₂O₃ Extruded Catalyst and Optimization of the Operating Conditions of the ODS of Light Oil Naphtha. *Physical Chemistry Research*, 11(2), 191-202.
- 72) **Landau, M. V., Vradman, L., Valtchev, V., Lezervant, J., Liubich, E., & Talianker, M.** (2003). Hydrocracking of heavy vacuum gas oil with a Pt/H-beta- Al₂O₃ catalyst: effect of zeolite crystal size in the nanoscale range. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(12), 2773-2782.
- 73) **Pereyma, V. Y., Dik, P. P., Klimov, O. V., Budukva, S. V., Leonova, K. A., & Noskov, A. S.** (2015). Hydrocracking of vacuum gas oil in the presence of catalysts NiMo/Al₂O₃-amorphous aluminosilicates and NiW/Al₂O₃-amorphous aluminosilicates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88, 1969-1975.
- 74) **Tutunea, D., Dumitru, I., Racila, L., Otat, O., Matei, L., & Geonea, I.** (2019). Characterization of sunflower oil biodiesel as alternative for diesel fuel. In *Proceedings of the 4th International Congress of Automotive and Transport Engineering (AMMA 2018) IV* (pp. 172-180). Springer International Publishing.
- 75) <https://sanayigazetesi.com.tr/socarda-kritik-ariza-uretim-durduruldu/> , 19/07/2024.

ÖZGEÇMİŞ

➤ Kişisel Bilgiler:

Ad Soyad: Mohamad FRIH ALHASAN ALWEIS

➤ Eğitim ve Öğretim:

2021- 2024

Yüksek Lisans

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bilim Ana Dalı

2016-2020

Lisans

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Kimya Mühendisliği Bölümü

➤ Kişisel Beceriler

❖ Yabancı Diller

Türkçe: C1

İngilizce: B1

❖ Dijital Beceriler

Microsoft Office programları (Word, Excel, PowerPoint)

AUTOCAD Programı