



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ZEOLİT ZSM-5 ve TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Vildan AYBEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/Hatay

Ağustos-2013

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT ZSM-5 ve TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Vildan AYBEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN danışmanlığında hazırlanan bu tez 19/08/2013 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN
Başkan

Prof. Dr. Ergül YAŞAR
Üye

Yrd. Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	V
ABSTRACT	VI
SİMGELER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Petrol ve Özellikleri	3
1.1.1. Petrol'ün Tanımı, Oluşumu ve Tarihçesi	3
1.1.2. Petrolün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	5
1.1.2.1. Petrolün Fiziksel Özellikleri	5
1.1.2.1.1. Petrolün Yoğunluğu	5
1.1.2.1.2. Petrolün Hacmi	5
1.1.2.1.3. Petrolün Viskozitesi	5
1.1.2.1.4. Petrolün Kırılma İndisi.....	6
1.1.2.1.5. Petrolün Renk Ve Kokusu.....	6
1.1.2.1.6. Petrolün Kalori Değeri	6
1.1.2.1.7. Petrolün Parlama Noktası.....	6
1.1.2.2. Petrolün Kimyasal Özellikleri.....	7
1.1.2.2.1. Hidrokarbonlar	8
1.1.2.2.1.1. Parafinik Hidrokarbonlar	8
1.1.2.2.1.2. Naftenik (Olefinik) Hidrokarbonlar	10
1.1.2.2.1.3. Aromatik Hidrokarbonlar.....	10
1.1.2.2.1.4. Asetilen	12
1.1.2.2.2. Hidrokarbon Olmayanlar	12
1.1.3. Ham Petrolden Elde Edilen Ürünler	13
1.1.3.1. Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)	13
1.1.3.2. Nafta.....	14
1.1.3.3. Benzin	15

1.1.3.4. Kerosen	16
1.1.3.5. Motorin.....	17
1.1.3.6. Fueloil	18
1.1.3.7. Asfalt	20
1.1.4. Ham Petrolün Üretimi ve İşlenmesi	20
1.1.4.1. Ham Petrolün Üretimi	20
1.1.4.2. Ham Petrolün İşlenmesi	24
1.1.4.2.1 Damıtma	25
1.1.4.2.1.1 Damıtma Öncesi	26
1.1.4.2.1.1.1 Tuz Ayırma	26
1.1.4.2.1.1.2 Diğer Hazırlama İşlemleri	26
1.1.4.2.1.1.3 Ön Isıtma	27
1.1.4.2.1.2 Damıtma İşlemi	27
1.1.4.2.2 Parçalama	28
1.1.4.2.2.1 Isıl Parçalama	29
1.1.4.2.2.2 Katalitik Parçalanma	29
1.1.4.2.2.3 Hidrokraking	31
1.1.5. Katalizörler	31
1.1.5.1. Katalizör Çeşitleri	32
1.1.5.1.1 Homojen Katalizörler	32
1.1.5.1.2. Heterojen Katalizörler	32
1.1.5.1.3. Enzim Katalizörler	33
1.1.5.2. Katalizörlerin Yapısı	34
1.1.5.2.1. Aktif Bileşen	35
1.1.5.2.2. Destek Maddeleri	35
1.1.5.2.3. Güçlendiriciler	36
1.1.5.3. Katalizör Seçiciliği	36
1.1.5.4. Katalitik Aktivite	36
1.1.5.5. Deaktivasyon	36
1.1.5.6. Katalizör Hazırlama Metodları	37
1.1.5.6.1. Emdirme Yöntemi	37
1.1.5.6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi	37

1.1.5.6.3. Sol Jel Yöntemi	37
1.1.5.6.4. Nemli Kuru Karıştırma	38
1.1.5.6.5. Termal Parçalama.....	38
1.1.5.6.6. Kimyasal Aktivasyon	38
1.1.5.6.7. Buharlaştırma	38
1.2. Zeolit	38
1.2.1. Zeolitlerin Tarihçesi	39
1.2.2. Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı.....	40
1.2.3. Zeolitlerin Özellikleri.....	46
1.2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	47
1.2.5. Zeolitlerin Sınıflandırılması	48
1.2.5.1 Doğal Zeolitler	48
1.2.5.2 Sentetik Zeolitler	49
1.2.5.2.1 Zeolit ZSM ve Türevleri	51
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	53
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	61
3.1. Materyal	61
3.1.1. Reaktör Tasarımı	61
3.1.2. Ultrasonik Laboratuvar Cihazı	62
3.1.3. Distilasyon Düzeneği	63
3.1.4. Kullanılan Kimyasallar	64
3.2. Yöntem.....	64
3.2.1. ZSM Türevi Zeolitlerin Sentezi	64
3.2.2. Karakterizasyon Yöntemleri	68
3.2.3. Katalitik Parçalama Deneyleri	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	69
4.1. ZSM Türevi Zeolit Sentezi	69
4.1.1. X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları.....	69
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	78
4.2. Katalitik Parçalanma Sonucunda Elde Edilen Veriler	83

5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR	92
TEŞEKKÜR.....	97
ÖZGEÇMİŞ	98

ÖZET

ZEOLİT ZSM-5 ve TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, ZSM türevi katalizörler sentezlenmiş ve sentezlenen zeolitlerin katalitik parçalamadaki etkileri araştırılmıştır. ZSM türevleri; sentez süresi, sentez yöntemi ve kalsinasyon sıcaklıkları değiştirilerek sentezlenmiştir. Sentez bileşimi sabit tutularak gerçekleştirilen denemelerde ultrasonik yöntem ve hidrotermal yöntem karşılaştırılmıştır.

Sentez yönteminin değiştirilmesiyle iki farklı ZSM türevi sentezlenmiştir. Kullanılan ultrasonik yöntemde; 20 dakikalık düşük sıcaklık ile gerçekleştirilen sentez sonucunda, beta zeolit elde edilmiştir. Diğer bir yöntem olan hidrotermal yöntemde ise 72 saatlik yüksek sıcaklık ile gerçekleştirilen sentez sonucunda ZSM-5 türü zeolit elde edilmiştir.

X-Ray Kırınım (XRD) desenleri ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, ZSM-5 zeolitlerde; faz saflığının ve kristal yapının uzun sentez süresi sonucunda oluştuğunu ve kalsinasyon sıcaklık değişimlerinden etkilenmediklerini tespit edilmiştir. Beta zeolitler de ise; kristal yapının ve faz saflığının kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığına maruz bırakılan ürünlerde kristal yapının oluştuğu belirlenmiştir.

Elde edilen ürünlerin katalitik performanslarının tespiti için katalitik parçalama deneyleri yapılmıştır. Denemelerin karşılaştırılabilmeleri için katalizörsüz olarak termal parçalama gerçekleştirilmiştir. Bunun haricinde; CaO, Al₂O₃, SiO₂, doğal zeolit, sentezlenen beta zeolit ve sentezlenen ZSM-5 katalizörleri eşliğinde de parçalama deneyleri yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları karşılaştırıldığında; sentezlenen ürünlerin katalitik verimleri diğerlerine göre oldukça yüksek çıkmıştır. Sentezlenen ZSM-5 ve beta zeolit katalizörlüğünde % 70 üzerinde verim elde edilmiştir.

2013, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Zeolit sentezi, ZSM-5, Beta zeolit, katalitik parçalama, katalizör

ABSTRACT**SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of ZEOLITE ZSM-5 and ITS DERIVATIVES**

In this study, ZSM catalysts were synthesized and the effects of synthesized zeolite in catalytic cracking were investigated. ZSM types were synthesized by varying synthesis time, synthesis method and calcination temperatures. The composition of the synthesis was kept constant and then compared with ultrasonic method and hydrothermal method.

Two different ZSM derivatives were synthesized with changing the synthesis method. Beta zeolite was obtained as a result of the synthesis with low temperature in 20 minutes with using of ultrasonic method. On the other hand, ZSM-5 zeolite was achieved at the end of the synthesis with high temperature in 72 hours with using of hydrothermal method.

The X-Ray Powder Diffraction (XRD) patterns and Scanning Electron Microscopy (SEM) images of ZSM-5 zeolites showed the crystal structure and phase purity of ZSM-5 increased with increase in synthesis time and not affected by the calcination temperature. Otherwise, the crystal structure and phase purity of beta zeolite was increased with increase in calcination temperature.

To determine the catalytic performances of the products, the catalytic cracking processes were performed. First of all, thermal cracking was realized without catalyst for comparison with the others. Then, catalytic cracking was carried out with CaO, Al₂O₃, SiO₂, natural zeolite, ZSM-5 and beta zeolite.

The comparing of experimental results, the catalytic efficiency of the synthesized products were higher than the others. Yield of over 70 % was obtained with synthesized ZSM-5 and zeolite beta.

2013, 98 pages

Key Words: Synthesis of zeolite, ZSM-5, zeolite Beta, catalytic cracking, the catalyst

SİMGELER DİZİNİ

A.P.I° : Amerikan Petrol Endüstrisi Standardı

kal : Kalori

g : Gram

°F : Fahrenheit

°C : Santigrad Derece

bar : Buhar Basıncı

m³ : Metre Küp

kJ : Kilojoule

kg : Kilogram

L : Litre

ml : Mililitre

mm² : Milimetrekare

s : Saniye

H_u : Alt Isıl Değer

cst : Centistokes

Å : Angstrom

SBU : İkincil Yapı Ünitesi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Hidrokarbonlar ve Özellikleri	11
Çizelge 1.2. LPG’ nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	14
Çizelge 1.3. Kerosenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	16
Çizelge 1.4. Motorinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	17
Çizelge 1.5. ASTM Standartlarına Göre Fuloiller ve Özellikleri.....	18
Çizelge 1.6. Fuloil’in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	19
Çizelge 1.7. Yıllara Göre Ham Petrol ve Doğalgaz Üretimi.....	23
Çizelge 1.8. Başlıca Ayırma İşlemleri ve Faydalanılan Fiziksel Özellikler	25
Çizelge 1.9. Endüstriyel Heterojen Katalizörler	33
Çizelge 1.10. Zeolitlerin Sınıflandırılması	44
Çizelge 3.1. Sentezlenen Numunelerin Kodları ve Değiştirilen Parametreleri.....	67
Çizelge 4.1. 1., 2. ve 3. Saatler İçinde Elde Edilen Ürün Miktarları ve 3. Saatin Sonunda Elde Edilen Toplam Ürün Miktarları.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2002-2012 Arama ve Üretim Sondajları	22
Şekil 1.2. Ham Petrolün Damıtılması	28
Şekil 1.3. Katalizör Bileşenlerinin Şematik Gösterimi	35
Şekil 1.4. Zeolitlerin, Birincil Yapı Üniteleri Olan Tetrahedrallerden Polihedronlara Kadar Olan Oluşum Süreci.....	41
Şekil 1.5. Zeolitlerdeki İkincil Yapı Üniteleri (SBU)	43
Şekil 1.6. 12 Halkalı Zeolit Beta ve 10 Halkalı ZSM-5 Modelleri	51
Şekil 1.7. Zeolit Betanın Kanal Sistemi	52
Şekil 3.1. Reaktör	62
Şekil 3.2. Ultrasonik Laboratuvar Cihazı.....	63
Şekil 3.3. Distilasyon Düzeneği	64
Şekil 3.4. Sentez Akış Şeması.....	65
Şekil 3.5. İyon Değişim Basamakları.....	66
Şekil 4.1. SNT-1 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	69
Şekil 4.2. SNT-2 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	70
Şekil 4.3. SNT-3 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	70
Şekil 4.4. SNT-4 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	71
Şekil 4.5. SNT-5 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	72
Şekil 4.6. SNT-6 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	72
Şekil 4.7. SNT-7 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	73
Şekil 4.8. SNT-8 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	73
Şekil 4.9. Beta zeolitin XRD Deseni	74
Şekil 4.10. SNT-9 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	75
Şekil 4.11. SNT-10 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	76
Şekil 4.12. SNT-11 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	76
Şekil 4.13. SNT-12 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni	77
Şekil 4.14. 72 Saatlik Hidrotermal Yöntem ile Elde Edilen ZSM-5 Zeolitinin XRD Deseni	78
Şekil 4.15. SNT-3 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	79
Şekil 4.16. SNT-8 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	79
Şekil 4.17. SNT-8 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	80
Şekil 4.18. SNT-9 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	80
Şekil 4.19. SNT-10 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	81
Şekil 4.20. SNT-11 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	81
Şekil 4.21. SNT-12 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	82
Şekil 4.22. SNT-12 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu	82
Şekil 4.23. %5 Oranında CaO Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	84
Şekil 4.24. % 5 Oranında Al ₂ O ₃ Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	84
Şekil 4.25. % 5 Oranında SiO ₂ Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	85
Şekil 4.26. Katalizörsüz Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	85
Şekil 4.27. % 5'lik Doğal Zeolit Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	86

Şekil 4.28. % 5'lik Sentezlenen ZSM-5 Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	86
Şekil 4.29. % 5'lik Sentezlenen Beta Zeolit Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı	87
Şekil 4.30. 90 ml Atık Yağın; Katalizörsüz Olarak ve % 5'lik SiO ₂ , % 5'lik CaO, % 5'lik Al ₂ O ₃ , % 5'lik doğal zeolit, % 5'lik ZSM-5 ve % 5'lik Beta Zeolit Katalizörleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Parçalama Deneyinde, Sıcaklığa Göre Ürün Verim Artışı	88

1. GİRİŞ

Günümüzde, toplam enerji kaynaklarının büyük bir kısmını birincil enerji kaynakları dediğimiz fosil kaynaklı yakıtlar oluşturmakta ve bu yakıtların da nerdeyse yarısı petrole dayanmaktadır. Birincil enerji kaynaklarının başında yer alan petrol, dünya ülkeleri arasında gerek siyasi gerekse ekonomik güç anlamında önemli bir yere sahiptir. Özellikle sanayileşme ve büyüme ile birlikte tüketimi artan petrol, Orta Doğu ülkelerinin elinde bulunmakta ve petrol fiyatları yine Orta Doğu ülkelerinin çoğunlukta bulunduğu bir kartel tarafından belirlenmektedir (Anonim, 2003). Yapılan araştırmalara göre 2010 yılı dünya enerji tüketim dağılımında 2009 yılına oranla; petrolde % 3.1, doğal gazda % 7.4, kömürde % 7.6, hidroelektrikte % 5.3, nükleer enerjide % 2 ve yenilenebilir enerjide % 15.4 artış gerçekleşmiştir. Dünya petrol rezerv miktarında 2010 yılına oranla % 9.3' lük bir artış gerçekleşmiş olmakla birlikte, artan petrol tüketimi nedeniyle 2010 yılında 46.2 yıl olan dünya petrol rezerv ömrü 2011 yılında 44.8 yıla düşmüştür. 2010 yılında 87.4 milyon varil / gün olan dünya petrol üretimi 2011 yılında artarak 88.7 milyon varil / gün olarak gerçekleşmiştir. Ancak petrol üretiminde yaşanan 1.3 milyon varil / gün' lük artış talebi karşılayamamıştır (Anonim, 2011a)

Türkiye'de ise 2011 yılı yurtiçi üretilebilir petrol rezervi 310.4 milyon varil (45.43 milyon ton) olup, yeni keşifler yapılmadığı takdirde, bugünkü üretim seviyesi ile yurtiçi toplam ham petrol rezervinin 19.2 yıllık bir ömrü olduğu raporlanmıştır (Anonim, 2012a).

Her geçen gün artan dünya nüfusu ve sanayileşme nedeni ile buna eş değer oranda artış gösteren enerji tüketimini, mevcut rezervlerin karşılamada yetersiz kalmasından dolayı araştırmacılar yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Enerji ihtiyacında dışa bağımlılık yaşayan ülkeler, yenilenebilir enerji kaynakları hakkında araştırmalar başlatmışlardır. Yenilenebilir enerji üretim proseslerinde, önemli bir yere sahip olan katalizörler; ayrıca ham petrolün rafinerizasyonu sonucu ağır hidrokarbonlardan oluşan naftanın, ikincil dönüşüm prosesleri denilen katalitik parçalanma proseslerinde de kullanılmaktadırlar. Ham petrol rafinerilerinde, kolonun alt kısmından alınan ağır hidrokarbon içerikli ürünler bir katalizör yardımı ile parçalanma

prosesi sonucunda sanayide yaygın olarak kullanılabilen hafif hidrokarbonlu ürünlere dönüştürülmektedirler.

Katalitik parçalanma prosesinde kullanılan katalizörler arasından ilk sırayı zeolitler almaktadır. Sadece petrokimya sanayisinde değil birçok alanda kullanım olanağı olan zeolitlerin 150’den fazla çeşidi sentezlenmektedir. Zeolitler genel olarak, alkali ve toprak alkali elementler içeren sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanmaktadır. Önemli hammaddelerimizden biri olan zeolitler; iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, düzenli kristal yapısı, silis içeriği, düşük yoğunlukta olmaları ve gözenek yapısı gibi birçok özelliklerinden dolayı; enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik ve metalurji, inşaat, deterjan, kâğıt sanayi, nükleer endüstrisi gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır.

Zeolitler; doğal ve yapay zeolitler olarak ikiye ayrılır. Doğal zeolitlerin, tabiatta bulunması ve işlenmesi, diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Buna rağmen çalışmalarda, doğal zeolitlerin istenilen saflık ve gözenek çaplarında olmamaları nedeni ile yapay zeolitler tercih edilmektedir. Kullanım alanlarına göre sentezlenen zeolitlerden ZSM ve türevleri, petrol endüstrisinde katalizör olarak hidrokarbon dönüşüm reaksiyonları için kullanılmaktadırlar. ZSM ve türevleri yüksek silika içerikli hidrofobik ve organofilik yapıya sahip malzemelerdir.

Bu çalışmada ise Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarları kullanılarak ultrasonik yöntem ve hidrotermal yöntem ile tetrapropil-amonyum-bromür (TPABr) katkılı ZSM sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. ZSM’lerin karakterizasyonlarının tespitinde; X-Işınları Toz Kırınım Cihazı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda; ultrasonik yöntem ile elde edilen ZSM’lerin, yapılan önceki çalışmalarda elde edilen ZSM’ler ile benzer XRD ve SEM sonuçları verdikleri tespit edilmiştir. Önceki çalışmalarda belirlenen optimum karıştırma süresi olan 72 saat, ultrasonik karıştırma ile 20 dakikaya indirilmiştir.

1.1. Petrol ve Özellikleri

1.1.1. Petrol'ün Tanımı, Oluşumu ve Tarihçesi

Yer küre içindeki gözenekli kayaların içerisinde depolanmış organik maddelerin başkalaşımı ile oluşmuş hidrokarbonlara “ham petrol” denir. Ham petrol çoğunlukla karbon ve hidrojen içerikli organik bileşiklerin bir karışımıdır. İngilizcede kullanılan petroleum köken olarak Yunancadan türemiş olup, taş anlamına gelen “petra” kelimesi ile yağ anlamındaki “oleo” kelimesinin birleşimidir ve taşıyağı anlamına gelmektedir (Alptekin, 1973).

Dünyanın en önemli enerji ve sanayi ham maddelerinden biri olan petrolün oluşumu ile ilgili şimdiye kadar değişik tarifler yapılmıştır. En kabul görmüş teoriye göre, petrolün kaynağı milyonlarca yıl önce yerkabuğunun büyük bir kısmını kaplayan ve tuzlu sularda yaşayan organizmalara dayanmaktadır. Bu teoride, çok eski çağlarda yaşayan canlıların daha sonraları “birinci zamandaki” yerkabuğu hareketleri sırasında yok olduğu, sürekli çökme hareketlerinin etkisiyle toprak altında kalarak (ezilme ve çürüme yoluyla) petrol yataklarını meydana getirdikleri ileri sürülmektedir (Akgün, 2006).

Rus kimyager Mendeliev tarafından ortaya atılan teori ise, yerkabuğunda bol miktarda mevcut metalik karbürlerin, filtrasyon suları etkisi ile önce gaz sonra sıvı hidrokarbonlara dönüşerek petrol yataklarını oluşturduğunu ileri sürmektedir. Diğer yandan Jean Rondot, petrolün kaynağını organik ve aynı anda mineral bir orijine dayandırmıştır. M. Bruderer adlı bilim adamı, petrolün oluşumunu tuzlu su ile yağlı maddelerin bir araya gelmesiyle oluşan basit bir fermantasyon olayı olarak açıklamaktadır (Alptekin, 1973).

Petrolün endüstriyel başlangıcı olarak 1854 yılı referans alınsa bile, petrol çok daha eski zamanlarda bilinmektedir. 3000 sene önce yaşamış olan Sümer hükümdarı Adap'ın İstanbul müzesinde bulunan heykelinin göz oyuklarında asfalt bulunmakta; Yunan tarihçisi Herodot M.Ö. 450'lerde Tunus, Babil ve Yunan adalarında petrol sızıntılarından bahsetmektedir. Babil Kralı Nebusadnezar, Fırat üzerinde yaptırdığı köprüde, yine Babil kraliçesi Semiramis de Fırat altında açtırdığı tünelde zifti sıva

malzemesi olarak kullanmıştır. Evliya Çelebi de Van Kalesinde petrol yağının kayalardan sızıp, bir havza içinde biriktiğini anlatmaktadır. Petrolün çok eskilerde sıva veya yalıtım malzemesi, savaşlarda ateş topu ve aydınlatma aracı olarak kullanıldığı, Kızıldere ileri tarafından savaş yaralarını iyileştirmek için ilaç olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Nazlı, 2007).

Petrolün bir endüstri olarak doğması resmi kayıtlara 1854 yılında Kanadalı Dr. Abraham Genser'in New York'ta kurduğu rafineride, petrolden "Kerosen" üretilmesi ile geçmiştir. O yıllarda yüze kendiliğinden sızan petrol, bez ve kovalarla ilkel bir şekilde toplanıp rafine edilmiştir. Fakat Çin'de tuz sondajında kullanılan bir yöntem "Pennsylvania Kaya Yağı Şirketi" tarafından Amerika'ya getirilmiş ve Albay Edwin Drake tarafından petrol aramasında kullanılmıştır. 1859 yılında Tittusville, Pennsylvania'da sondaj yapmış olan Albay Drake bu yöntem sayesinde 21.2 metrede petrol bulmuş ve petrol tarihine adını yazdırmıştır.

Albay Drake'in bu başarısı sonrası ABD'de bir petrol çılgınlığı başlamış ve bu yeni sektöre çeşitli yatırımlar yapılmaya başlanmıştır. Pennsylvania'daki petrol üretimi 1860 yılında 450 bin varil ve 1862 yılında ise 3 milyon varil bulmuştur (Yergin, 1991).

Gerek Türkiye Cumhuriyeti toprakları, gerek Osmanlı İmparatorluğu sınırları içerisinde ise sondajla petrol aranması ilk olarak İskenderun İlçesinin Çengen mevkiinde olmuştur. 1887 yılında bu yörenin petrol imtiyazı Sadrazam Kamil Paşa'ya verilmiştir. Bu imtiyaz sonradan Ahmet Necati'ye sonrasında da 1889 Ocak ayında Hasan Tahsin'e geçmiştir. O dönem yapılan sondajlar ve sondajı yapan kimseler hakkında kesin olarak bilgiler olamamasıyla birlikte Alman-İngiliz firmasının 10 kadar küçük sondaj yaptığı ve birkaçında yüksek miktarda yer gazı bulunduğu bilinmektedir. Buraya ait imtiyaz 17 Mayıs 1913 tarihinde feshedilmiştir (Taşman, 1949).

Petrolün sondajında sonra tankerler yardımıyla denizlerde ilk taşınması 1877 yılında Hazar denizinde olmuş, petrol nakli için kullanılan ilk demiryolu ise Batum-Bakü arasında inşa edilmiştir. Okyanusu geçebilecek ilk tanker 1886 yılında Almanlar tarafından yaptırılarak işletilmeye alınmıştır (Göksu, 1966).

Petrolün kaderi, yirminci yüzyıl başında ateşleme ile çalışan motorun icadı ile değişmiştir. Bu önemli kesif, otomobil endüstrisinin hızla gelişmesine neden olmuş, kısa sürede ABD, İngiltere, Fransa ve Almanya’da taşıt sayısı milyonlara ulaşmıştır. Petrolün kömürden daha pahalı olmasına karşın daha önemli avantajlara sahip olması, kolay depo edilişi ve en önemlisi fazla enerji vermesi petrolü daha ön plana çıkarmıştır (Akgün, 2006).

19. yüzyıl sonlarında ve 20. yüzyıl başlarında özellikle aydınlanma amacıyla gaz yağı ve parafinli mum şeklinde kullanılmıştır. Motor sanayiinin gelişmesi ve bütün dünyada gittikçe artan bir önem taşımaya başlamasıyla petrol; yüzyılımızın özellikle ikinci yarısından itibaren dünya enerji tüketimi içinde giderek artan bir öneme sahip olmuştur (Altuğ, 1983). Bu öneminden dolayı, bu döneme ‘Petrol Çağı’ adı verilmektedir (Gerald ve Charlotte, 1976)

1.1.2. Petrolün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

1.1.2.1. Petrolün Fiziksel Özellikleri

1.1.2.1.1. Petrolün Yoğunluğu

Petrolün yoğunluğu 60 °F (15.5 °C) sıcaklık ve 1 atmosfer basınç altındaki petrolün yoğunluğu ile ifade edilir. Petrolün yoğunluğu 0.6-1.00 g/cm³ arasında değişir. Yoğunluk Amerika’da A.P.I.°, Avrupa’da ise Baume derecesi ile ifade edilir. Dünya petroleri 27-35 A.P.I.° gravitesindedir.

1.1.2.1.2. Petrolün Hacmi

Sıvı petrolün hacmi 60 °F, 15.5 °C’de ve 1 atmosfer basınçta ölçülür ve varil cinsinden ifade edilir (1 varil=159 litre).

1.1.2.1.3. Petrolün Viskozitesi

Viskozite bir sıvı veya gazın akmaya karşı direncini ifade eder. Yani akışkanlığın tersidir. Petrolün viskozitesi petrolün bileşimine bağlıdır. Yoğunluk ve ağır

bileşen miktarı arttıkça viskozitede artar. Sıcaklık ve gaz miktarı arttıkça viskozite düşer.

1.1.2.1.4. Petrolün Kırılma İndisi

Kırılma indisi, maddenin erime noktası, kaynama noktası, yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerinden birisidir. Kırılma indisi petrolün kimyasal bileşimine bağlı bir özelliktir. Petrolün yoğunluğuna göre 1.39 ile 1.49 arasında değişir. Hafif petrolerin kırılma indisi daha küçüktür.

1.1.2.1.5. Petrolün Renk Ve Kokusu

Petrolün rengi yansıyan ışıktaki yeşilimsi, içinden geçen (kırılan) ışıktaki ise açık sarı, kırmızı ve bazen de siyahtır. Çoğunlukla hafif (yüksek graviteli) petroler açık kahverengi, sarı veya yeşil renkli, ağır (düşük graviteli) petroler ise koyu kahverengi veya siyah renklidirler. Özgül ağırlık arttıkça renk de koyulaşır.

1.1.2.1.6. Petrolün Kalori Değeri

Petrolün kalori değeri özgül ağırlığı ile ters orantılıdır. Özgül ağırlığı 0.9 olan 17 A.P.I.° petrolün kalori değeri 10500 kal/g iken özgül ağırlığı 0.7 olan 70 A.P.I.° petrolün kalori değeri 11700 kal/g'dır.

1.1.2.1.7. Petrolün Parlama Noktası

Petrol üzerine alev tutulduğunda petrol buharının ilk ateşlenme anı petrolün parlama noktasıdır. Bu nokta petrolün bileşimine göre değişir. Parlama noktası çeşitli ısı derecelerinde destile edilebilen ürün oranlarının belirlenmesinde kullanılır. Petrol suda erimez; benzin, alkol, eter, aseton içerisinde erir. Petrol ile su az miktarda karışabilirler. Özellikle petrol yataklarında petrol ile suyun etkileşim halinde bulunduğu yerlerde su ile petrol belirli oranda karışmış bir emülsiyon halinde bulunurlar (Tüysüz, 1998).

1.1.2.2. Petrolün Kimyasal Özellikleri

Ham petrol, 1'den 60'a kadar karbon atomu içeren hidrokarbon moleküllerin karışımıdır. Hidrokarbonların özellikleri, moleküllerindeki karbon ve hidrojen atomlarının sayısına ve düzenlenmesine bağlıdır.

Petrol genel itibari ile karbon ve hidrojen elementlerinden oluşan hidrokarbonlardan oluşur, fakat bu elementler çeşitli molekül yapılarını oluşturur. Fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olmalarına rağmen, temelde tüm sıvı petrol çeşitleri ağırlıkça % 82-87 arası karbon ve % 12-15 arası hidrojen içerir. Petrolde hidrokarbonların yanı sıra bunlara oranla düşük, ancak malzemenin yapısını etkileyebilecek kadarda yüksek oranlarda azot, kükürt ve oksijen de bulunur. Ağırlığı % 0,5-5 arasında değişen kükürt, yandığında çıkardığı zehirli gazlar nedeniyle petrolden uzaklaştırılır. Ağır hidrokarbonların yapısında olan oksijen, ağırlıkça % 2'yi geçmez. Azot petrol türlerinde 0,1'den daha azdır. Çoğu ham petrolün bileşiminde sodyum klorür de bulunur, ancak bu da kükürt gibi petrolden uzaklaştırılır.

Petrol sudan hafif olduğundan suyla karışmaz ve üzerine çıkar. Ham petroller özgül ağırlıklarına ve akışkanlıklarına göre bitümlü (katranlı) kumlar, ağır, orta ve hafif petroller olarak sınıflandırılır.

Parçalanma ve destilasyon yöntemleri ile çeşitli petrol ürünlerinin elde edilmesine yarayan ham petrolün % 55-98'ini hidrokarbonlar oluşturur. Karbon atomunun, diğer karbon atomları ya da başka element atomları ile bağlanabilecek 4 bağı mevcuttur. Hidrojen atomu ise tek bağı olup, ancak tek bir değişik element atomu ile bağlanabilir. Yapıdaki tüm karbon atom bağları hidrojen atomları ile doldurulmuş ise bu tip hidrokarbonlara "Doymuş Hidrokarbonlar" adı verilir ve bunlar parafinler, parafinik hidrokarbonlar, alkanlar ve siklo alkanlar olarak bilinirler.

Hidrokarbon yapısı olması gerekenden daha az sayıda hidrojen atomu mevcut ise bunlara "Doymamış Hidrokarbonlar" adı verilir. Söz konusu hidrokarbonların karakteristik özellikleri; bitişik iki karbon atomunun birbirine 2 ya da 3 bağla bağlanmış olmalarıdır. Bu bağlar çift ya da üçlü bağ olarak isimlendirilir. Bunlar tek bağların aksine daha zayıftırlar. Bu nedenle doymamış hidrokarbonlar doymuş olanlara nazaran kimyasal olarak daha reaktiftirler (Uysal, 2006).

Ham petrol oda sıcaklığında (70 °F dolay) kaynamaya başlar, ısıtmaya devam edildiği süre boyunca kaynama devam edeceğinden, sıvı üzerinde buharın sıcaklığı yükselir; nedeni, sıcaklık arttıkça ham petroldeki çeşitli hidrokarbon molekülleri buharlaşarak veya kaynayarak sıvıyı terk etmesidir. Kalan karışımın kaynayabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara gereksinim olur. Hidrokarbon molekülleri propanın kaynama noktası olan -44 °F'dan, asfalt için gereken 1500 °F'a kadar geniş bir aralığı kapsar (Beşergil, 2007).

1.1.2.2.1. Hidrokarbonlar

Petrol bir hidrokarbon bileşenidir. H ve C ana bileşenlerdir. Petrol açısından en önemli hidrokarbonlar; Parafin veya metan serisi (C_nH_{2n+2}), Olefin (Naften) serisi (C_nH_{2n}), Aromatik (C_nH_{2n-6}) serisi, Asetilen serisi (C_nH_{2n-2})'dir.

1.1.2.2.1.1. Parafinik Hidrokarbonlar

Bütün hidrokarbon atomları tek bağlarla birbirlerine bağlanmışlardır. Bu nedenle tüm hidrojen atomları doymuş olduğundan parafin serisine doymuş hidrokarbon grubu da denilir. Genel formülü C_nH_{2n+2} 'dir. 5 karbona kadar olanlar doğal gaz, 5-17 karbonlu olanlar sıvı (benzin, gazyağı, mazot), 17-22 karbonlu olanlar yarı katı (makina yağları, jölemsi petrol ürünleri), 23 ve daha fazla karbonlu olanlar ise katıdır (parafin, asfalt, zift). Parafinleri; küçük parafinler (C_1-C_5), orta parafinler (C_6-C_9) ve yüksek parafinler ($C_{10}-C_{40}$) şeklinde sıralanabilir.

Metanın dışında diğer küçük parafinler kolaylıkla soğutulurken basınç altında sıvılaşır. Bu açıdan adı geçen parafinler rektifikasyonla ayrılabilir. Küçük parafinler suda ve polar çözücülerde düşük oranda çözülür, diğer parafinlerde ve katı adsorbanlarda kolay tutulur. Tutulma özellikleri parafinlerin molekül ağırlığına bağlıdır. Bu nedenle de küçük parafinleri adsorbsiyon yöntemi ile de ayırmak mümkündür. Küçük parafinler hava ile patlayıcı karışım oluşturdıklarından tehlikelidirler. Küçük parafinler hava ile patlayıcı karışım oluşturdıklarından tehlikelidirler. Yüksek parafinlerin C_{16} ' ya kadar olanları sıvı, daha yüksek olanları katıdır. Petrolden ayrılan normal parafinlerin iki türü vardır:

- 1) Yumuşak parafinler,
- 2) Sert parafinler.

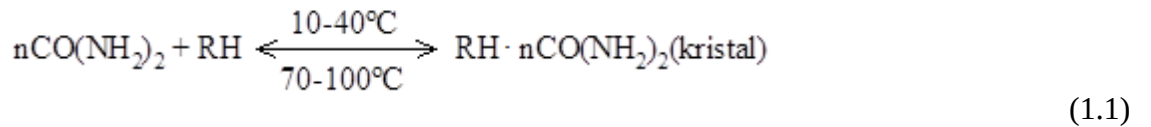
Yumuşak parafinlerin erime noktası 40 °C'nin altındadır. Bunlar C₁₁-C₂₀ parafinler olup 200-350 °C kaynama noktasına sahiptir. Sert parafinlerin (C₂₀-C₃₅) kaynama noktaları 350-500 °C arasındadır. Normal parafinlerin bir özelliğide karbamitle, (NH₂)₂CO, kristal bir bileşik oluşturmalarıdır. Bu özellikleri yardımıyla normal parafinler izo parafinlerden ayrılırlar.

Küçük parafinler doğal gaz ve takip gazlarının içinde bulunur. Bu gazların çok büyük bir kısmı yakıt olarak az bir kısmı ise diğer organik bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır.

Sıvı ve katı parafinlerin kaynağı petroldür. Bilindiği gibi petrol genellikle parafinler, naftenler ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Ham petrol çok düşük oranda oksijen ve kükürt içeren bileşikler içerir. İçeriğine bağlı olarak ham petrol içerisinde adı geçen hidrokarbonların oranı değişik olabilir.

Parafinlerin ayrılması işlemleri deparafinleşme olarak adlandırılır. Deparafinleşme petrol ürünlerinin çözücü ortamında veya çözücüsüz soğutularak kristalleşmesi yöntemi ile gerçekleştirilir. Yağlar ve gaz yağı 0 °C' ye kadar soğutularak kristalleşen parafinler süzgeçten ayrılır. Yüksek viskoziteli yağlar ise aseton, metil-etil keton, benzen gibi çözücülerde -5, -30 °C'ye soğutulur. Kristalleşen parafinler süzülerek ayrılır.

Son dönemlerde petrol ürünlerinin deparafinleşmesi, sıvı propanda çözülme ve süzme ile sağlanmaktadır. Parafinlerin petrol ürünlerinden ayrılması karbamit yöntemi ile de gerçekleştirilir. Petrol ürünlerinin içerisinde bulunan parafinler karbamit ile kristal bileşik oluşturur (1.1).



Oluşan kristaller süzülerek ayrılır. Karbamidin su veya alkol çözeltisi kullanılır. Bu yöntemle petrolün tüm fraksiyonları deparafinleşir. Çözücü olarak

klormetilen kullanılır. Parafin izomerleşmesi parçalanma, polimerleşme ve alkilleşme gibi reaksiyonlarla takip edilmektedir.

1.1.2.2.1.2. Naftenik (Olefinik) Hidrokarbonlar

Alçak olefinler (C_2-C_5) gaz halinde bulunan olefinler C_5H_{10} ise kolay kaynayan bileşiklerdir.

Etilen yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta sıvılaşır. Diğer alçak olefinler daha kolay sıvılaşır. Bütün olefinler hava ile patlayıcı karışım oluşturur. Olefinler uygun parafinlerden daha kolay çözünür ve adsorbe olurlar. C_6-C_{18} olefinleri sıvı olup kaynama sıcaklıkları molekül yapılarına bağlıdır. Dallanmış yapıda bulunan olefinler daha düşük kaynama noktasına sahiptirler.

Alkilleşme reaksiyonları yardımı ile olefinler, izoparafinlere ve aromatik bileşiklere dönüştürülür. Bu yöntemle yüksek oktanlı motor yakıtları ve fenol stiren gibi bileşiklerin ham maddeleri üretilmektedir.

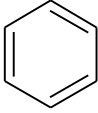
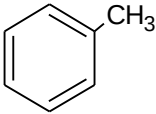
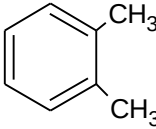
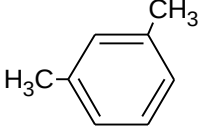
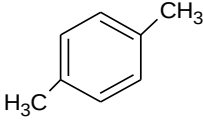
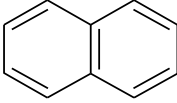
Olefinlerin kaynaklarından en önemlisi petroldür. Petrol ve petrol ürünlerinin yüksek sıcaklıkta ve katalizör ortamında parçalanması sonucu parafinler ve olefinlerin elde edilmesi kraking ve piroliz ile açıklanır.

1.1.2.2.1.3. Aromatik Hidrokarbonlar

Petrol ürünlerinden benzen, ksilenler, tetrametilbenzenler ve naftalin gibi aromatik hidrokarbonlar yaygın olarak üretilmektedir.

Petrol ürünlerinin pirolizi sonucu olefinlerin yanı sıra aromatik hidrokarbonlar da elde edilir. Hidrokarbon ve özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Pirolizin sıvı ürünleri içerisinde yüksek oranda aromatik bileşikler bulunur ki sonraki aşamalarda bunların ayrılarak temizlenmesi gerekir. Aromatik bileşiklerin elde edilmesi amacı ile sıvı petrol ürünlerinin pirolizi belirli teknolojik koşullarda gerçekleştirilmelidir. Piroliz yöntemiyle aromatik bileşiklerin elde edilmesi için gaz yağı-fueloil fraksiyonları daha uygundur. Bu işlemde elde edilen aromatik bileşiklerin oranı sıcaklığa da bağlıdır.

Çizelge 1.1. Hidrokarbonlar ve Özellikleri

HİDROKARBON	FORMÜL	KAYNAMA SICAKLIĞI °C	ERİME SICAKLIĞI °C	ALEVLENME SICAKLIĞI °C
Benzen		80,1	5,5	14
Toluen		110,6	-95,0	5
o-Ksilen		144,4	-25,2	29
m-Ksilen		139,1	-47,9	29
p-Ksilen		138,3	13,3	29
Naftalin		218,0	80,3	-

1.1.2.2.1.4. Asetilen

Asetilen, organik kimya ve petrokimyada sentez için önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır.

1.1.2.2.2. Hidrokarbon Olmayanlar

Ham petrol ve diğer petrol ürünleri içerisinde mevcut bulunan hidrokarbon olmayan maddeler az olmakla birlikte bazılarının ürün kalitesi üzerindeki etiketleri oldukça önemlidir. Çoğu zaman bunların etkisi zararlı olup üründen ayıştırmaları ya da etkisi daha az zararlı olan maddelere dönüştürülmeleri gerekir. Hidrokarbon olmayan maddeler grubu içerisinde yer alan önemli elementler; kükürt (S), azot (N), oksijen (O) ve bazı ham petrol cinslerinde eser miktarda, metal bileşikleri halinde vanadyum (V), nikel (Ni), kobalt (Co), sodyum (Na) ve potasyum (K) bulunabilir.

Petrol içinde yer alan heteroatomlardan en önemlisi kükürttür. Düz zincirli ve halkalı yapılarda merkaptan (R-S-H) ve sülfid (R-S-R') olarak bulunabilir. R alkil gruplarıdır. Bazı doğal gaz içinde hacimce % 30 oranında H₂S bulunmaktadır. Kükürt hem zehirleyici özelliği, hem de araba motorlarında korozi etkileri nedeniyle petrolde istenmeyen bir elementtir.

Piroforik demir sülfür (porfirinler, metal-organik bileşiklerdir), hidrojen sülfür gibi korozi etki göstermekte, demir ve çelikten yapılmış olan, ekipmanlar, borular ve tanklarda korozyona yol açmaktadır. Petrol ürünlerinin ısıtılması sonucunda, sülfür bileşikleri, süreçte istenmeyen sülfürik asit ve kükürt dioksit bileşikleri hâline dönüşmektedir. Ham petroldeki kükürt yüzdesinin en fazla 0.1-5 arası olması gerektiğinden, hidrodesülfürasyon işlemi ile kükürt bileşikleri sistemden uzaklaştırılmaktadır. Tuzlar daha da olumsuz etki göstermekte, özellikle sodyum klorür ve sodyum bikarbonat, kalsiyum ve sülfatlar ısı değiştirici ve fırınların borularında tortu oluşturmakta ve dolayısıyla boruların temizliğini zorunlu kılmakta ve ısı iletim katsayısını düşürmektedirler.

Karbon dioksit ise ham petrolde bulunan veya daha sonra eklenen bikarbonatların bozunmasıyla oluşur. Ham petrolde sıklıkla rastlanan karbonat ve

bikarbonatlardan bazıları, KHCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 , NaHCO_3 gibi inorganik bileşiklerdir (Anonim, 2009).

1.1.3.Ham Petrolden Elde Edilen Ürünler

1.1.3.1. Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)

Sıvılaştırılmış petrol gazı ve doğal gaz gibi, normal atmosferik koşullarda gaz halinde bulunan yakıtlara gaz yakıtlar denilmektedir. Gaz yakıtlar, doğal veya üretilen gaz yakıtlar olmak üzere de sınıflandırılmaktadır. Doğal gaz yakıtlardan en önemlisi doğal gaz, üretilen gaz yakıtlardan en önemlisi ise sıvılaştırılmış petrol gazıdır. Gaz yakıtlar, depolama hacmini küçültmek amacıyla, orta ve yüksek basınçlarda sıkıştırılarak sıvılaştırmaktadırlar. Sıvılaştırılmış petrol gazı, genellikle propan, bütan, izobütan ve az miktarlardaki propilen ve bütileden oluşan bir karışımdır. En yaygın ürünler, propan, bütan veya bunların belirli oranlardaki karışımıdır. LPG, genellikle doğal gazdan veya ham petrol, kuyulardan çıkarılması ve rafinerilerde tasfiye edilmesi sırasına ham petrolden ayrıştırılarak elde edilen ve kolayca sıvılaştırılabilen propan ve bütan gazlarının, basınç altında sıvılaştırılmış halidir. Bu gazlar sıvılaştıklarında, hacimce 230 ila 267 kat küçülmektedirler. Ticari şekliyle bütanın kimyasal formülü C_4H_{10} , propanın ise C_3H_8 ’ dir. Türkiye’ de % 30 Propan ve % 70 bütandan oluşan LPG kullanılmaktadır. Sıvılaştırılmış petrol gazı, dolum tesislerinde tüplere doldurularak doğrudan tüketiciye sunulmakta, doğal gaz şebekesine bağlı olmayan evlerde, endüstriyel tesislerde ve taşıtlarda kullanılmaktadır (Öğüt ve Kuş, 1999).

Gaz haldeki LPG, havadan daha ağır olduğu için, LPG kaçaıkları aşağı doğru çöker. Sıvı haldeki LPG ise, sudan daha hafiftir ve bu nedenle tankların dibinde su birikimlerine rastlanabilir. Sıvı haldeki LPG kaçağı, aynı hacimdeki gaza göre daha büyük bir madde akışına neden olduğundan, gaz halindeki bir kaçaktan çok daha tehlikelidir. Bir hacim sıvı LPG, yaklaşık olarak kendisinin 250 katı hacimde gaz LPG oluşturur. Sıvı haldeki LPG’nin bir başka karakteristiği de, sıcaklık değişimlerine bağlı olan hacimdeki değişimlerdir. LPG’nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. LPG' nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Batmaz ve İçingür, 1998)

YAKITIN ÖZELLİKLERİ	PROPAN	BÜTAN	BENZİN	DİZEL
15°C'de Yoğunluk	0.508	0.584	0.73–0.78	0.81–0.85
Buhar Basıncı (bar, 37.8 °C)	12.1	3.6	0.5–0.9	0.003
Kaynama Noktası	-43	-0,5	+30–225	+150–560
Alt Isıl Değer (kJ/m ³)	23420	26550	32320	35620
Üst Isıl Değer (kJ/m ³)	46500	45460	44030	42400
Stokiyometrik Oran	15.60	15.40	14.7	14.30
Karışım Alt Isıl Değeri (kJ/m ³)	3414	3446	3480	-

1.1.3.2. Nafta

Nafta ham petrolün atmosferik koşullarda damıtılması sırasında elde edilen (30-170 °C) renksiz, uçucu ve yanıcı sıvı hidrokarbon karışımlarına verilen bir addır. Nafta kelimesi tarihsel olarak Bakü ve İran da yeryüzüne kadar ulaşan bir tür hafif petrol sızıntısını adlandırmak için kullanılmıştır. Nafta kimyasal olarak parafinik, naftenik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Nafta yaygın olarak solvent (çözücü) ve diğer maddelerin üretildiği bir ara ürün olarak kullanılır. Teknik açıdan arabalarımızda

kullandığımız benzin ve kerosen nafta gurubu karışımlar arasında yer alır (Anonim, 2012b).

1.1.3.3. Benzin

Benzin petrolün rafine edilmesi ile elde edilir ve 200'den fazla HC bileşenden oluşan bir karışımdır. Otto motorlarında yakıt olarak kullanılan benzin distilasyon (buharlaştırma) aralığı 32 °C-220 °C arasında olan sıvı hidrokarbonlardan oluşur. Benzin hidrokarbonları % 4-8 alkan, % 2-5 alken, % 25-40 izoalkanlar, % 3-7 sikloalkanlar, % 1-4 sikloalkenler ve % 20-50 aromatiklerden oluşmaktadır (Anonymous, 1989). Petrolden elde edilen diğer sıvı yakıtlara göre çok daha çabuk buharlaşabildiğinden parlayıcı bir özelliğe sahiptir. Rafinerilerde elde edilen benzinin oktan sayısı 95 ile 97 (Türkiye için) arası değişiklik göstermektedir. Ancak oktan sayısı yabancı ülkelerde 140'a kadar yükselmektedir. Artan oktan sayısı ile artan vuruntu direnci, daha yüksek sıkıştırma oranlı motorların yapılmasına imkân vermektedir. Bu nedenle oktan sayısını yükseltmek rafinasyon sonrası en önemli işlem olmuştur. 1 L sıvı benzinin buharlaşması ile 300 L benzin buharı meydana gelir. Benzinin buharı havadan 3-4 defa daha ağırdır.

Değişik hidrokarbonlardan oluşan benzinin yapısının her zaman aynı değildir. Karmaşık kimyasal bileşimi rafineride; coğrafi bölge, iklim, mevsim ve yerel gereksinimler uyarınca değişik biçimlerde hazırlanır. Emisyon sınırlarındaki değişime paralel olarak benzinin değişmesi de onun tek bir kompozisyonda olmamasında etkilidir.

Benzini; doymuş HC'lerden oluşan ve doymamış HC'lerden oluşan benzin şeklinde iki gruba ayırmak mümkündür. Doymuş hidrokarbonlardan oluşan benzinin yanmaları temiz (dumansız) alevle gözlenir. Ancak doymamış hidrokarbonlardan oluşan benzinin yanmaları ise dumanlı alevle gözlenir. Bu sebeple benzin içindeki yüzdeleri azaltılmaya çalışılır.

Benzin genel olarak ham petrolün rafinasyonu yani sıvı yakıt üretim aşamasında oluşan yabancı maddelerin uzaklaştırılması ile elde edilir. Üç farklı şekilde benzin üretimi mevcuttur. Bunlar; kimyasal metotlar (döktör solüsyonu metodu ve H₂SO₄ metodu), fiziksel metotlar (Edeleanu methodu ve Furfurol methodu) ve destilasyon metotlarıdır (Anonim, 2013a).

1.1.3.4. Kerosen

Petrolü meydana getiren karışımlardan biri olup, toplam petrol hacminin yaklaşık % 10 ile % 25'ini teşkil eder. Birinci damıtma kulesinde yaklaşık olarak 120-300 °C sıcaklıkta elde edilir. 120 °C sıcaklıkta kaynamaya başlayıp 300 °C civarındaki sıcaklıkta tamamı buharlaşan kompleks bir HC karışımı yakıttır. C sayıları çoğunlukla C₈-C₁₆ arasındadır.

Kerosen doğada kolay çözünmez ve anaerobik (oksijensiz) koşullarda özelliklerini korur. Suda yaşayan canlılar üzerinde toksik etki yapabilir. Buharı havadan ağır olup zeminde yayılır ve oldukça uzun bir mesafe kat edebilir. Rengi, berrak veya su beyazdır fakat boyar madde katılması sonucu sarı veya saman rengi de olabilir. Kerosenin parlama derecesi olan 40 °C'nin altında herhangi bir ateş temasında yanmamasından ötürü "Uçak yakıtı" olarak da kullanılmaktadır. Böylece herhangi bir kaza/kırım anında yangın çıkartma riski asgari seviyeye indirgenmektedir. Kerosenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.3'de verilmiştir. Kerosen halk arasında gazyağı olarak bilinir ve aydınlatmada da kullanılır (Anonim, 2013b).

Çizelge 1.3. Kerosenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Anonim, 2012c)

FİZİKSEL ÖZELLİK	DEĞER
Renk	Berrak, su beyazı /sarı, saman rengi
Fiziksel Görünüm	Ortam sıcaklıklarında sıvı halde
Buhar Basıncı 40 °C'de	< 0.1 kPa
İlk Kaynama Noktası	150 °C civarında
Son Kaynama Noktası	275 °C civarında
Özgül Kütle 15 °C'de	775-840 kg/m ³
Alevlenme Noktası	Minimum 40 °C
Kendi Kendine Tutuşma Sıcaklığı	220 °C'in üstündedir
Donma Noktası	~ -48 °C
Kinematik Viskozite 40 °C'de	1-2 mm ² /s
Kükürt (% hacim)	0,3 (maksimum)
Aromatikler (% hacim)	25 (maksimum)

1.1.3.5. Motorin

Motorinler, çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunan alabildiğine yüksek sayıda (binin üstünde) hidrokarbonun karmaşık karışımıyla meydana gelir. Motorin üretiminde yasal oranlara uyulur.

Motorinin dizel motorun yanma odasında kendi kendine tutuşma yatkinliğini gösterir. Başka bir deyişle, çok düşük bir setan sayısı, yani çok uzun bir kendi kendine tutuşma süresi, geç, eksik ve şiddetli bir yanmaya yol açar, ki bu da şu sonuçları doğurur: Randımanın düşmesi, yakıt tüketiminin artması, havayı kirleten gazların emisyonu, gürültü (özellikle rölantide) ve çalıştırmada yaşanan güçlüklerin, özellikle soğukla artması.

Benzin ya da kerosen gibi petrol ürünü daha hafif yakıtların tersine motorin, düşük sıcaklıklarda parafin kristallerinin oluşumu nedeniyle saydamlığını ve akışkanlığını kaybeder. Bu olay, özellikle kış aylarında, çoğunlukla dizel araçların filtrelerindeki tıkanmalara bağlı kullanım sorunlarına yol açar. Damıtma kulesinde yaklaşık olarak 170–390 °C sıcaklıkta elde edilir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.4’de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Motorinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Anonim, 2012c)

FİZİKSEL ÖZELLİK	DEĞER
Karbon Kalıntısı (% ağırlık)	0,3 (maksimum)
Yağ Asidi Metil Ester İçeriği(% hacim)	7
Setan Sayısı	51
İlk Kaynama Noktası	170 °C civarında
Son Kaynama Noktası	360 °C civarında
Özgül Kütle 15° C’de	820-845 kg/m ³ -
Alevlenme Noktası	Minimum 55 °C
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	Yazın; 5 °C / kışın; -15 °C
Donma Noktası	-15/ 5 °C
Kinematik Viskozite 40 °C’de	2-4,5 mm ² /s
Kükürt (% hacim)	10 (maksimum)
Aromatikler (% hacim)	8 (maksimum)

1.1.3.6. Fueloil

Ham petrolün destilasyonundan bir takım artıklar kalır. Bu artıkların diğer destilasyon ürünleri ile (motorin) değişik esaslara göre karıştırılarak farklı viskozite değerlerinde fueloil adı verilen ağır HC yapısına sahip yeni ürünler elde edilir. ASTM standartlarına göre Çizelge 1.5’de görüldüğü gibi fueloiller 5 farklı tip olarak verilmektedir.

Çizelge 1.5. ASTM Standartlarına Göre Fueloiller ve Özellikleri

Fuel-Oil Tipi	Özellik
No.1	Destile bir yakıttır. Buharlaştırıcı brülörlerde yakılır. Kütlesel olarak maksimum % 5 S içerir.
No.2	Destile bir yakıttır. Orta dereceli buharlaşmalı bir sistem için uygundur. Genellikle ısıtma amaçlı kullanılır. Kütlesel olarak maksimum % 5 S içerir.
No.3	Düşük viskoziteli yakıt yakabilen sistemler için uygundur. Ön ısıtma tertibatı olmayan brülörlerde yakılabilir. Kütlesel olarak maksimum % 0.75 S içerir.
No.4	Tortul bir yakıttır. Orta viskoziteli yakıt yakabilen sistemler için uygundur. Yakmak için ön ısıtma tertibatı olan brülörler gerektirir. S sınırı yoktur
No.5	Yüksek viskoziteli yakıttır. Yakmak için ön ısıtma tertibatı olan brülörler gerektirir. S sınırı yoktur.

Genellikle ısıtma amaçlı ve endüstride buhar eldesinde kullanıldığı için alt ısıtma değerinin mümkün olduğunca yüksek olması gerekir (Formül 1.2).

$$H_u = 9600 - 10900 \text{ kJ / kg} \quad (1.2)$$

Bunun yanında brülörlerle yakılan fueloillerin yanması sonucu birikecek C artışı ergitme ocakları ve küçük yanma odalı fırınlar için önemlidir. Fueloilin yanması sonucu kalan C miktarı az olmalıdır.

Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Si, Na, V ve Zn gibi kül oluşturuıcı elementlerin fueloil içinde olmaması gerekmektedir. Yakıt içinde bu elementlerin bulunması neticesinde oluşacak kül; madeni elemanları korozyona uğratmasına, yakma sistemindeki dar kesitlerin tıkanmasına ve hava geçişinin önlenmesine neden olacaktır.

Özellikle Na-V'lu bileşiklerin ergime sıcaklıkları düşüktür (625-630 °C). Bu maddeler soğutulmamış veya yüksek kızdırma sıcaklıkları kullanılan meta kızdırıcı yüzeylerde yumuşayıp yapışırlar. Yüksek sıcaklıkta özellikle vanadyum penta oksit (V_2O_5) demir yüzeye yapışarak bunu eritebilir, sıcaklık ve demirin etkisi ile vanadyum tetra oksit (V_2O_4) ve çok aktif olan atomik oksijen açığa çıkarır. Bu aktif oksijen demiri oksitler ve aşındırır. Vanadyum tetra oksit (V_2O_4) çok kararlı olmadığından ortamdan yeniden oksijen alarak vanadyum penta oksit (V_2O_5) oluşturur. Bu olaya sıcak korozyon denir (Anonim, 2013). Fueloil'in fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Çizelge 1.6. Fueloil'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Anonim, 2012c)

FİZİKSEL ÖZELLİK	DEĞER
Renk	Siyah
Koku	Hidrokarbon Kokusu
İlk Kaynama Noktası	170 °C civarında
Son Kaynama Noktası	360 °C civarında
Özgöl Kütle 15 °C'de	998 kg/m ³
Alevlenme Noktası	Minimum 66 °C
Kinematik Viskozite 40 °C'de	40 cst
Kükürt (% ağırlık)	0,1-1,0

1.1.3.7. Asfalt

Asfalt veya işlenmiş haliyle asfalt çimentosu doğada bulunabileceği gibi büyük çoğunlukla petrol rafine işleminin bir yan ürünü olarak elde edilir. Asfaltın kimyasal yapısı hidrokarbonların kompleks bir karışımıdır. Asfaltın bileşimi; % 70-85 C, % 7-12 H, % 0-1 N, % 1-7 S, % 0-5 O'den oluşmaktadır. C/H oranı asfaltın davranış ve özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Bu oran düştükçe asfaltın moleküler ağırlığı ve viskozitesi de düşer.

Damıtmadan çıkan ham asfalt artıklarının üzerinden hava üfleme yöntemiyle ısıyı az geçiren, izolasyon işleri için tercih edilen okside (Air-blown) asfaltlar elde edilir. Ancak bu tür asfaltların hidrojenizasyon işlemi sonucu C/H oranı yükseldiğinden duktiliteleri azalır. Asfaltları ısıtarak, buhar ve vakum işlemleri uygulayarak asfalt çimentoları elde edilir. AC ile simgelenen asfalt çimentosu birinci kalite yolların yapımında sıcak karışım olarak kullanılır. Daha düşük kaliteli yolların yapımında ve özellikle üst kaplama işlerinde asfaltın diğer petrol ürünleri karışımından oluşan sıvı asfaltlar kullanılır.

1.1.4. Ham Petrolün Üretimi ve İşlenmesi

1.1.4.1. Ham Petrolün Üretimi

Yeraltında hazne kaya içerisinde bulunan hidrokarbonun rezervuardan kuyuya akışını sağlayan temel mekanizmalar; üretimle oluşacak basınç düşüşü ile kaya ve mayi genişlemesi, petrolün içinde erimiş halde bulunan gazın basınç düşüşü ile serbest hale gelerek genişlemesi, su itimi ve gravite etkisidir. Rezervuardaki hidrokarbonların bu mekanizmaların yardımı ile kuyu içine akmasıyla gerçekleştirilen üretim birincil üretimdir.

İkincil üretim yöntemleri ise rezervuara çeşitli mayilerin enjekte edilmesi ile nihai üretimin artırılmasına yöneliktir. Üretimi artırmayı hedefleyerek enjekte edilen maddeler arasında su, karbondioksit, çeşitli kimyevi maddeler, buhar ve hidrokarbonlar sayılabilir (Anonim, 2006).

Hidrokarbon yeraltında yüksek basınca sahip ise açılan kuyudan kendi enerjisi ile yüzeye gelir. Türkiye’de bulunan petrol sahalarının basınçları, ekonomik miktarlardaki mayi artezyen olarak üretebilecek düzeyde değildir. Bu nedenle üretim çeşitli pompaların kullanımı ile gerçekleşmektedir. Türkiye’de kullanılan pompalar dünyada da en fazla kullanıma sahip olan at başı şeklindeki pompalardır. Ayrıca kuyunun potansiyeli ve üretilen akışkan özellikleri dikkate alınarak, elektrikli dalgıç pompa, hidrolik pompalar, burgu pompalarda (genellikle günlük 200 varilin altında üretim yapan kuyularda) kullanılmaktadır.

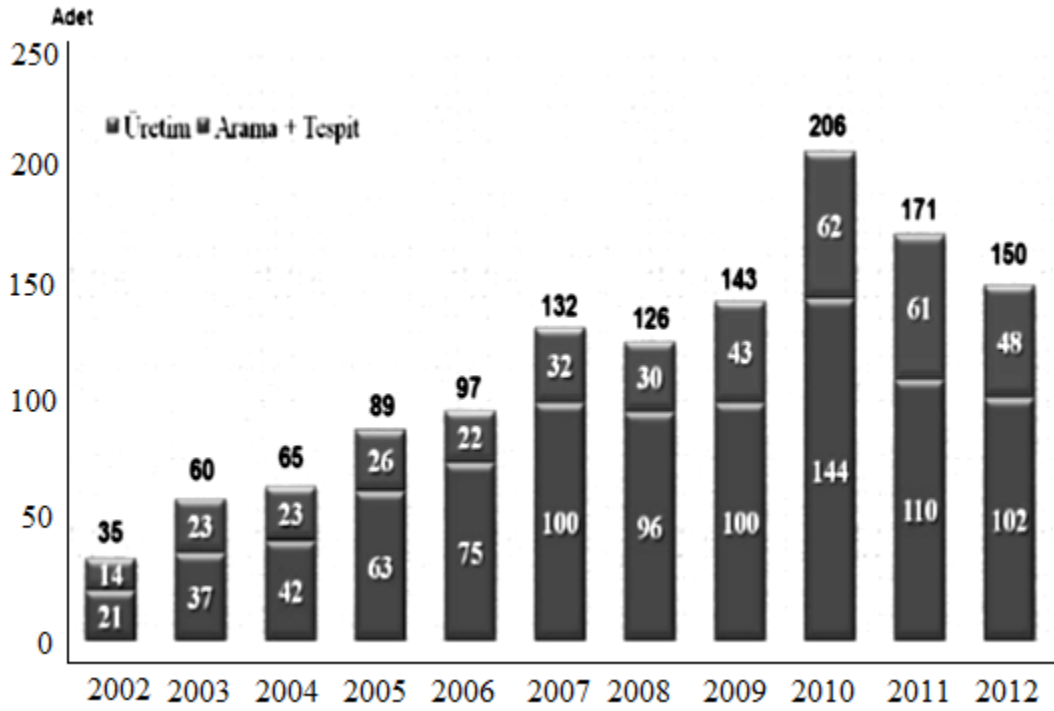
Güneydoğu Anadolu Bölgesinde petrol ve doğal gaz üretim derinlikleri genellikle 2500-3500 metre, Trakya Bölgesinde üretilen petrol ve doğal gaz üretimlerinin derinlikleri ise genellikle 250-1000 metre aralığındadır. Türkiye’deki petrol rezervlerinin büyük çoğunluğu aktif taban suyuna sahiptir. Aktif taban suyu nedeni ile Türkiye’deki sahaların büyük bir çoğunluğu su enjeksiyon uygulamasına gerek duyulmadan birincil üretim yöntemleri ile üretilmektedir (Anonim, 2007).

Üretimi arttırmak için kullanılan bir diğer yöntem ise yatay kuyu teknolojisidir. Tarihsel geçmişi çok daha eskiye uzanmasına karşın, yatay kuyu teknolojisi özellikle 1980’li yıllarda (ilki 1939 yılında ABD’nin Ohio eyaleti Morgan şehrinde) A.B.D. Texas’ta yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır. Yatay kuyuların tercih edilmesinin nedeni, üretim yapılacak seviye ile kuyunun temas yüzeyinin dikey kuyulara kıyasla daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle petrolün daha fazla bir alandan daha kısa sürede üretilmesinin mümkün hale gelmesidir. Yatay kuyular doğal çatlaklı, çok tabakalı, ağır petrollü, su ve gaz konileşme problemi olan rezervuarlarda başarılı olabileceği gibi, tabi doğal gaz depolama alanlarının sağlanmasında, su enjeksiyonu veya diğer ikincil yöntemlerin uygulanmasında da kullanılabilir. Ayrıca düşük geçirgenlikli ve yüksek akmazlıklı rezervuarlarda da bu yöntem uygulanabilmektedir. Karadaki duruma baktığımızda ise, ülkemizde yatay kuyu tekniğini ilk olarak Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) kullanmıştır. Bu teknikle TPAO 8’i Raman ve 7’si Batı Raman sahalarında olmak üzere toplam 15 yatay kuyu açmıştır. Raman sahasında yapılan yatay kuyu teknolojisi çalışmalarından sonra aynı teknoloji bu kez Batı Raman sahasında; ilki 1994 yılında, ikincisi 1997, üçüncü ve

dördüncü kuyular ise 1998 yılında sahanın doğusunda üretimi arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Yıllara göre ham petrol ve doğalgaz üretimi Çizelge 1.7’de verilmiştir.

Petrol aramasında yüksek çözünürlüklü 3 boyutlu sismik çalışmaları ve özellikle “Mini Sosie” yöntemiyle sık sismik çalışmaları yaparak daha önceden tespit edilemeyen karmaşık jeolojik yapıya sahip kalınlıkları az formasyonlarda petrol ve doğal gaz keşiflerini mümkün kılmıştır.

Bir diğer üretimi artırma teknolojisi de üretim sahalarında 4 boyutlu (4B) sismik kullanılmasıdır. Ülkemizde henüz uygulanılmayan 4B sismiğin öncelikli amacı; üretim sürecinin zamana karşı izlenmesi ve elde edilen veriler ışığında üretim strateji ve teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması ile hidrokarbon üretiminin artırılmasıdır. Yöntem kullanıldığında saha ve/veya kuyuların verimliliği ile rezervin tükeneceği zaman hakkında öngörü ve yaklaşımlar yapılabilmektedir.



Şekil 1.1. 2002-2012 Arama ve Üretim Sondajları (Anonim, 2012d)

Çizelge 1.7. Yıllara Göre Ham Petrol ve Doğalgaz Üretimi (Anonim, 2011b)

Yıllara Göre Ham Petrol ve Doğalgaz Üretimi		
Yıllar	Ham Petrol Üretimi (milyon ton)	Doğalgaz Üretimi (m³)
1999	2 939 896	731 098 727
2000	2 749 105	639 222 969
2001	2 551 467	311 562 545
2002	2 441 534	378 402 738
2003	2 375 044	660 633 511
2004	2 275 530	707 008 763
2005	2 281 131	896 424 950
2006	2 175 668	906 587 974
2007	2 134 175	893 055 000
2008	2 160 067	1014 530 570
2009	2 401 799	729 414 369
2010	2 496 113	725 993 340
2011	2 367 251	793 397 572
2012	2 337 551	664 353 885

1.1.4.2. Ham Petrolün İşlenmesi

Petrol rafinerileri çeşitli ünitelerden oluşan birer komplekstir; rafinasyon, karmaşık bir hidrokarbonlar karışımından diğer bazı karmaşık hidrokarbonlar karışımları elde etme işlemidir. Proseslerde alevlenebilen gazlar ve sıvı ürünler elde edilirken yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar uygulanır; gerekli tüm teçhizatın sıcaklığa, basınca, korozyona, gerilime dayanıklılıkları uzmanların denetiminde kontrol altında tutulur.

Petrol rafinerilerinde genel proses akışı; fraksiyonlama prosesleri, dönüşüm prosesleri (parçalanma, birleşme, değişme, yeniden düzenlenme prosesleri), işleme prosesleri (amin treating, tuz giderme, hidrotreating, solvent deasfaltering, solvent devaksing, solvent ekstraksiyon, sweetening prosesler), harmanlama ve diğer prosesler (yağlama yağları, vakslar ve gresler, asfalt üretimi, hidrojen üretimi... vb.), yardımcı işletmeler ve diğer operasyonlar (su ön arıtma, buhar üretim, türbinler, elektrik gücü, soğutma kuleleri, hava-azot, atık su işleme, ısı değiştiriciler, soğutucular, ısıtıcılar, basınç düşürme ve baca sistemleri, gaz ve hava kompresörleri, gemi ve tanker yükleme, boşaltma, pompalar, borular, valfler, tank depolama) şeklindedir (Beşergil, 2007).

Enerji üretiminde kullanılmak üzere rafinerilerde ham petrolden elde edilen sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG), normal, süper, kurşunsuz benzinler, gaz yağı, jet yakıtları, motorin ve çeşitli kalitelardaki fueloiller üretilmektedir (Kara, 2008).

Ham petrolden üretilen ürünlerin çeşidi ve miktarı, rafinerinin ve kullanılan ham petrolün türüne bağlıdır. Her ham petrol, kendine ait bir karakteristiğe sahiptir ve farklı oranlarda petrol ürününün üretimine olanak sağlar. Bir rafinerinin yapımında da üretimi istenen ürünlerin tür, miktar ve özellikleri ile işlenecek ham petrolün türü, en önemli iki ölçütü oluşturur. Bu ölçütlerden hangisine önem verileceğini yapım yerinin ve ülkenin özel koşulları belirler (Soysal, 2003).

İşlenen ham petrolün kalitesi, rafineri teknolojisi ve son ürün özellikleri gibi etkenlere bağlı olacak şekilde değişmekle birlikte üç ana işlemten (ayırıştırma, dönüştürme ve nihai işleme) oluşur. Ayırıştırma sürecinde ham petrol hidrokarbonları eşdeğer kaynama noktalarına göre ana hidrokarbon sınıflarına (LPG, nafta, orta distilatlar, vakum distilatlar ve diğer ağır ürünler) ayrıştırılır. Takip eden dönüştürme

sürecinde ise belirli kategorilere ayrıştırılan hidrokarbonlar çeşitli işlemlerden geçirilerek ana ürünlere dönüştürülür ve en son işleme ile ürün özellikleri ve teknik özellikleri geliştirilir.

Yirminci yüzyılın başından beri sürekli gelişen petrol rafinaj (arıtım) teknolojisi bugün en üst düzeye yaklaşmıştır. Pek çok sürecin ve işlemin standartlaştırıldığı bu sanayi dalında görülen en son yenilikler; beyaz ürün üretimini arttırıcı dönüşüm üniteleri ve yakıt kalitesini iyileştirici derin desülfürizasyon üniteleridir (Beşergil, 2007).

1.1.4.2.1 Damıtma

Ham petrol yeraltından çıkarıldığı şekilde kullanılamayan bir sıvıdır. Çok sayıda ve değişik yapıda hidrokarbonun bir karışımı olan petrol, ancak kendisinden ayrılabilen değişik türevleri sayesinde enerji ya da kimyasal madde kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Bu nedenle ayırma işlemleri petrol arıtımının temel işlemleridir. Ayırma işlemleri, ayrıca ısı ya da kataliz yardımı ile yapılan süreçlerin ürünlerini de ayırmada rafineride uygulanan temel işlemlerdir. Ham petrolün içindeki binlerce hidrokarbonun kaynama noktası, donma noktası, özel çözücülerdeki çözünürlükleri gibi fiziksel özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bu farklılıklardan faydalanarak ham petrolden çeşitli türevler ayrılabilen ve Çizelge 1.8’de başlıca ayırma işlemleri ve faydalandıkları fiziksel özellikler gösterilmiştir.

Çizelge 1.8. Başlıca Ayırma İşlemleri ve Faydalanılan Fiziksel Özellikler

İşlem	Yararlanılan Fiziksel Özellikler
Damıtma (destilasyon)	Kaynama noktası
Soğurma (absorpsiyon)	Kaynama noktası
Özütleme (ekstraksiyon)	Özel çözücülerdeki değişik çözünürlük
Yüze tutma (adsarpsiyon)	Özel katılara olan çekicilik
Kristalleştirme	Donma noktası

Ham petroldeki bileşenlerin pek çok fiziksel özellikleri birbirlerine benzediğinden bu işlemlerden birini uygulayarak saf madde ayrılması metan, etan gibi çok hafif hidrokarbonlar dışında olanaksızdır. Ancak genellikle petrolden saf maddeler ayrılması yerine fiziksel özellikleri birbirine yakın grupların ayrılması amaçlandığından rafineride bu işlemlerden biri, bazen ikisi artarda uygulanır. Rafineride en çok kullanılan ayırma işlemi damıtmadır. Ham petrolün her rafineride uğradığı ilk temel değişiklik, damıtma yolu ile yapılan bir fiziksel değişikliktir. Ancak petrol kuyularından tuzlu su ve çamurla beraber çıkan ham petrolüm damıtma kulesine gitmeden önce bazı hazırlama işlemlerinden geçmesi gerekir (Devold, 2006).

1.1.4.2.1.1 Damıtma Öncesi

1.1.4.2.1.1.1 Tuz Ayırma

Petrol kuyuları civarında büyük toplama tanklarında dinlendirilen ham petrolün içindeki su ve çamur çöker; üst taraftan alınan petrol boru yolları veya tankerlerle rafinerilere gönderilir. Rafineriye gelen ham petrolün içinde mineral tuzları, su ve eser miktarda çeşitli metaller vardır. Bu maddeler rafinerideki süreçleri fiziksel ya da kimyasal olarak engelleyebileceğinden (tortu yapma, korozyon, kataliz zehirlleme vb.) önce bunların petrolden ayrılması gerekir.

Tuz ayırma (desalting), mekanik, kimyasal ve elektriksel yöntemlerle yapılabilir. Süreç seçiminde temel ilke tuzun petroldeki dağılımı ve ham petrolün viskozitesidir. Isıtılan petrol kimyasal madde ve yıkama suyu ile karıştırıldıktan sonra bir tankta dinlendirilir. Tuzlu su dibe çöker, tuzu giderilmiş petrol üstten alınır (Devold, 2006).

1.1.4.2.1.1.2 Diğer Hazırlama İşlemleri

Damıtma öncesi yapılması gerekebilecek iki işlem daha vardır. Ancak bunların uygulanması petrolün türüne bağlıdır. Eğer ham petrolde fazla naftenik asitler varsa alkali (% 5-20) eklenerek pH=7 ye ayarlanır.

Bir başka yöntem ise damıtma kulesinin tepe tepsisine amonyak eklenmesidir. Eğer ham petrolde kil varsa suyu tutarak elektrostatik çökmesine engel olur; ayrıca

borularda tıkanıklıklara yol açar. Kili çöktürmek için naftenik asit tuzları ve sülfonatları kullanılır. Böyle durumlarda suyun santrifüj ile dahi ayrılması zorunluluğu doğabilir (Devold, 2006).

1.1.4.2.1.1.3 Ön Isıtma

Petrol, kökenine göre çok değişik bir yapıya sahip olmasına rağmen genellikle içindeki hidrokarbonların % 50'si 300 °C'in üzerinde kaynar. Bu nedenle ham petrol damıtma kulesine gitmeden önce 350 °C civarına kadar ısıtılır. Ancak pek çok ham petrol 350 °C'ye ulaşmadan önce ısının etkisi ile parçalanmaya başladığından bu ön ısıtma sıcaklığının çok iyi saptanması gerekir (Devold, 2006).

1.1.4.2.1.2 Damıtma İşlemi

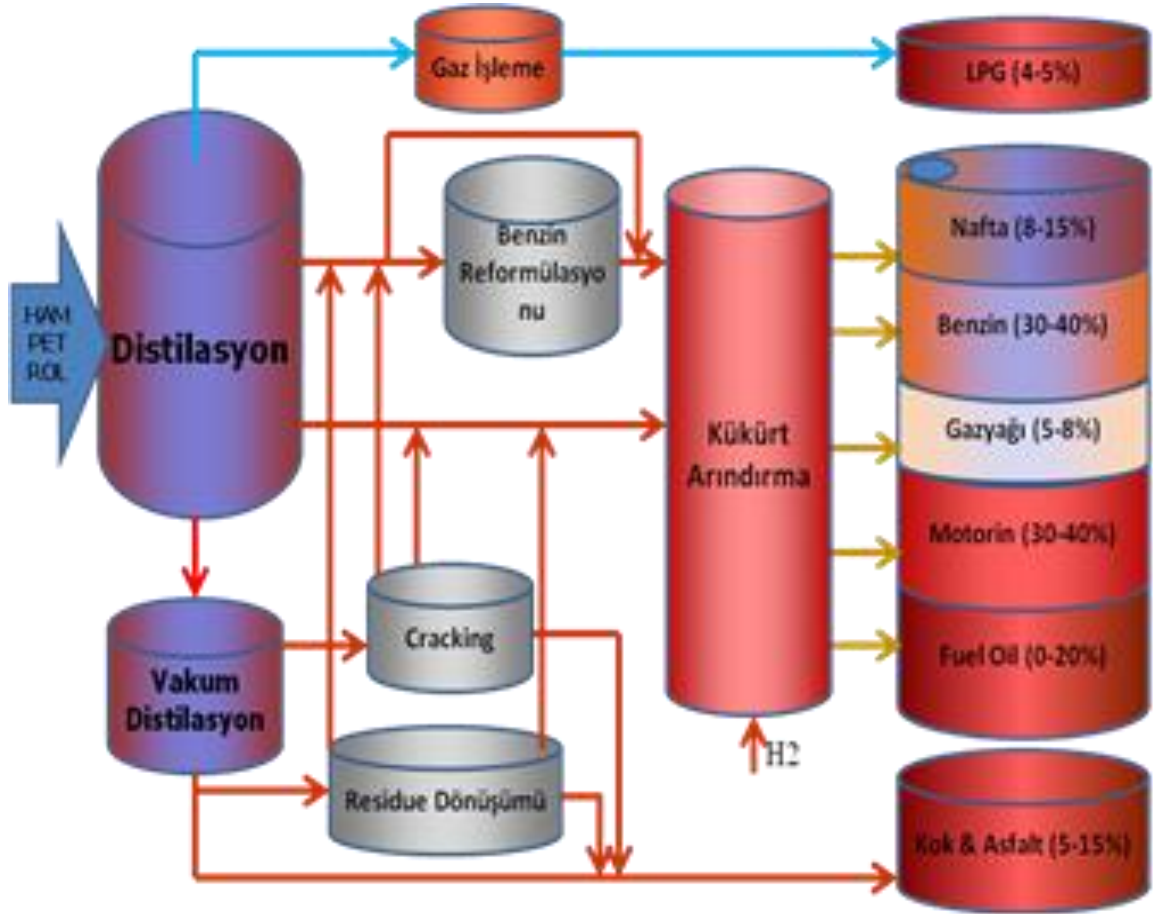
Damıtmada, maddelerin kaynama noktaları arasındaki farklılıktan faydalanılır. Ham petrolün damıtılmasının şematik gösterimi Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Isıtılan bir karışımdaki düşük sıcaklıkta kaynayan maddeler tepe ürünü, yüksek sıcaklıkta kaynayanlar ise dip ürünü olarak ayrılabilirler (Nelson, 1949).

Ham petrolün 350°C ye kadar kaynayan bölümü genellikle atmosferik basınçta damıtılır, daha yüksek sıcaklıkta kaynayan bölümü ise vakumda damıtılır. Ham petrolün damıtılmasında sıcaklık sınırlayıcı bir faktördür. Çünkü:

- 1) Yağlama yağı (madeni yağ) niteliğindeki yüksek hidrokarbonlar yüksek damıtma sıcaklığında bozunabilirler,
- 2) Yüksek damıtma sıcaklığı yüksek ön ısıtma sıcaklığı gerektirir ki bu da fırında koklaşma vb. arızaların oluşumunu hızlandırır. Çok yüksek sıcaklıkta kaynayan ya da ısı ile bozulabilen maddeleri ayırmak için vakum damıtması uygulanır. Basınç azaldıkça kaynama noktası düşer.

Vakum damıtması, madeni yağ, asfalt ve katalitik parçalama bölümüne beslenecek ağır gaz yağı yapmakta kullanılır. Kule basınca 30-50 mm Hg arasında tutulur. Buhar jetleri ile sağlanan vakum uygulaması masraflı bir süreç olduğundan kulenin tasarımında basınç düşmesinin en düşük düzeyde tutulmasına dikkat edilir bunun yanında kuledeki yüksek buhar hızı dolayısı ile önemli ölçüde tutuklanma olayı

meydana gelir. Basınç düşmesini önlemek için tepsi sayısı genellikle az tutulur (Nelson, 1949).



Şekil 1.2. Ham Petrolün Damıtılması

1.1.4.2.2 Parçalama

Yüksek sıcaklıkta kaynayan hidrokarbonların kimyasal yapılarının ısının etkisi ile değiştiği ve bunlardan düşük sıcaklıklarda kaynayan hafif hidrokarbonlar elde edildiği çok uzun zamandır bilinmektedir. 1865’ te bu tür bir kimyasal değişimin ABD’de patenti alınmışsa da ısı yöntemiyle ağır petrol kesimlerinden daha hafif kesimler elde edilmesinin ilk ticari uygulaması 1913’teki Burton sürecidir. Artan benzin gereksinimini karşılamak için büyük hidrokarbon moleküllerinin aşağıdaki şemaya benzer biçimde parçalanması uzun yıllar salt sıcaklık etkisi ile daha sonraları da hem sıcaklık, hem de katalizör etkisi ile yapılmaya başlanmıştır ve günümüzdeki en yaygın katalitik süreç olmuştur (Kuleli, 1981).

Parçalama (cracking) teknolojisi başlıca üç bölümde incelenebilir:

- Isıl parçalama (thermal cracking, pyrolysis)
- Katalitik parçalama (catalytic cracking)
- Hidrokraking (hydrocracking)

Bu türlerin tümünde de amaç ağır hidrokarbonlardan piyasa talebi daha yüksek olan hafif kesimlerin üretilmesidir. Petrol koku üretiminde olduğu gibi beslemeden daha ağır bir ürünün amaçlanması küçük bir ayrılıktır, genel kuralı bozmaz (Kuleli, 1981).

1.1.4.2.2.1 Isıl Parçalama

Hidrokarbonların molekül ağırlıklarını, yüksek sıcaklıklarda küçültmek ya da büyütme amacıyla yapılan işlemlere ısı parçalama denilmektedir. Genellikle amaçlanan büyük molekül zincirlerini parçalayarak hafif ürünlerin elde edilmesidir; böylece ham petrolden daha çok benzin ve orta ürün (gaz yağı, motorin) elde edilebilir.

Isıl parçalama tepkimelerinin mekanizmasını açıklayabilmek için pek çok kuramlar ileri sürülmüşse de geliştirilen serbest radikal kuramı en geçerlisidir. Serbest radikaller elektrikçe nötr, fakat etkin parçacıklardır. C-C ya da C-H bağının kopması sonucu bağ oluşturan elektron çiftinin bir elektronu bir parçacıkta, diğeri de öbür parçacıkta kalır. Çok kararsız, bu nedenle de çok tepkin olan serbest radikallerin yaşam süreleri kısadır bu da serbest radikallerin bulunduğu ortamdaki tepkimelerin hızla oluşmasını sağlar.

Isıl parçalama işlemleri önceleri salt daha çok benzin üretimini amaçlarken bu işi daha iyi yapan katalitik parçalamanın yaygınlaşması üzerine rafineri teknolojisindeki yerini büyük ölçüde yitirmiş, ancak tümden yok olmamıştır (Kuleli, 1981).

1.1.4.2.2.2 Katalitik Parçalanma

Hidrokarbonların katalizörler yardımı ile parçalanması dünyada en yaygın olarak uygulanan katalitik süreçtir, ilk olarak 1915'te McAfee'nin $AlCl_3$ katalizörü ile yaptığı parçalama deneyleri ısı olarak 450 °C' nin üstünde yapılan parçalamanın 250-300 °C arasında yapılabileceğini ortaya koymuştur. İlk ticari uygulama 1936'da Houdry

tarafından gerçekleştirilmiş ve bu tarihten sonra da büyük bir hızla rafinerilerde uygulanmaya başlanmıştır.

Katalitik parçalamanın ısı olana göre en önemli üstünlüğü parçalama tepkimelerinin seçimli yapılabilmesi ve ürünlerin niteliklerinin piyasa isteklerine daha uygun olmasıdır. Katalizörler yalnızca tepkimeleri hızlandırmazlar, kimi tepkimeleri diğerlerinden daha çok hızlandırıp ürün bileşiminin istenen yönde değiştirilebilmesini de sağlarlar (Kuleli, 1981).

Örneğin; atmosferik destilasyon sonucu elde edilen ve benzinin hammaddesi olan naftanın içinde bulunan parafin cinsi hidrokarbonların oktan sayısı düşük, izomerlerin ve aromatik hidrokarbonların ise yüksektir. Parafinlerin molekül yapılarını, karbon sayılarını değiştirmeksizin, yeniden düzenleyip izo parafinlere ve aromatlara dönüştürerek oktan sayısını yükseltmek mümkündür. Bu işlem için önce, naftanın yapısında bulunan kükürt, oksijen ve azot bileşikleri, Hydrotreating ünitesinde hidrojenli ortamda uygun bir katalizör yardımı ile uzaklaştırılır; daha sonra reforming ünitesinde basınç ve sıcaklıkta platin katalizörü yardımı ile düşük oktanlı parafin ve naften molekülleri, yüksek oktanlı isoparafin ve ağırlıklı olarak aromatik moleküllerine dönüştürülür (Anonim, 2000).

Parçalama katalizörleri asit özelliği içeren katı maddelerdir. Tepkimeler yüzeyde olduğundan çok gözenekli olmaları gerekir. Tipik katalizörlerde katalizör hacminin % 50-55 kadarı gözenek hacmidir. Katalizörler sürekli olarak tepkime ve yanma bölgeleri arasında dolaştığından hem yüksek sıcaklıklara, hem de mekanik aşınmalara karşı dayanıklı olmaları gerekir. İlk parçalama katalizörleri asitle yıkanmış kaolin, bentonit ve montmorillonit türü killerdir, bu doğal katalizörler uzun süre kullanılmış olsalar da artık yerlerini yapay alüminosilikatlara bırakmışlardır. Son yıllarda ise yapay zeolitler daha yüksek oktanlı benzin verdiklerinden giderek yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Doğal katalizörler silika ve alüminanın yanı sıra MgO , CaO , Fe_2O_3 , Na_2O ve K_2O gibi bileşenleri de içerirler ve bazen bunların varlığı istenmeyen sonuçlara yol açabilir. Yapay katalizörler ise saf kimyasal maddelerden yapıldığından bu tehlike giderilmiştir.

1.1.4.2.2.3 Hidrokraking

Hidrojenin varlığında yapılan katalitik parçalama sürecine hidrokraking denilmektedir. Katalitik parçalamanın hemen hemen tüm özelliklerine sahip olan bu süreçte hidrojenin varlığı olefinlerin doyurularak parafinlere dönüştürülmesinde ve kok oluşumunun diğer parçalama türlerine göre daha düşük olmasında sürece büyük üstünlük kazandırmaktadır.

Bu süreçte kullanılan katalizörler aynı zamanda izomerleşmeyi de arttırdıklarından elde edilen benzinin oktan sayısı da çok yüksektir. Önceleri Almanya'da kömürün hidrojenlenerek sıvılaştırılması için kullanılan bu süreç sonraları Amerikalılar tarafından petrol teknolojisine aktarılmıştır. İlk ticari uygulama 1959' da olmasına karşın özellikle ABD'de 1980 döneminde pek çok hidrokraking birimi kurulmuştur.

Hidrokraking çift işlevli katalizörlerle yapılır. Katalizörün yapı taşları A/B/C olarak gösterilirse;

A: Hidrojenleme / Hidrojen Sıyırma,

B: Parçalama

C: Taşıyıcı, görevlerini yerine getirir.

Tipik katalizörler ise: Pt (Pd)/Zeolit, Co-Mo/Al₂O₃-SiO₂'dir (Kuleli, 1981).

1.1.5. Katalizörler

Katalizörler, herhangi bir kimyasal tepkimede kendisi tepkimeye girmeden reaksiyona dâhil olan ve reaksiyon hızını arttıran maddelerdir. Bir katalizör kimyasal reaktantlar gibi reaksiyona dâhil olur, reaksiyon sonunda harcanmadan kalır. Katalizör reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek daha kısa sürede reaksiyonun tamamlanmasını sağlar. Katalizörlerle ilgili önemli bir nokta katalizörlerin reaksiyon boyunca kalıcı olmalarıdır. İdeal olarak katalizör reaksiyon tarafından değiştirilemez. Kimyasal bir bileşen olarak girerse tersinmez kimyasal ve fiziksel değişimlere uğrar ki

bu da katalizörün performansını düşürür. Katalizörlerle ilgili 3 temel fonksiyon vardır. Bunlar; aktivite, seçicilik ve deaktivasyondur (Yaşar, 2010).

“Katalizör” terimi 1835’te Berzelius tarafından ilk olarak türetilmiştir. Berzelius katalizörü kimyasal hareketlenmeyi varlığı ile harekete geçiren ve yokluğunda bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlamaktadır. Berzelius’dan 60 yıl sonra W. Ostwald’a göre katalizör, kimyasal reaksiyon sırasında kendi kendini değiştirmeyen, tükenmeyen ve varlığı ile termodinamik olarak mümkün reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlanmaktadır (Balıkçı, 2007).

Endüstriyel olarak kullanılan katalizörler, üç grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzim katalizörlerdir.

1.1.5.1. Katalizör Çeşitleri

1.1.5.1.1 Homojen Katalizörler

Katalizör reaktantları benzer fazlardadır. Örneğin; esterlerin asitler tarafından hidrolizi (sıvı-sıvı), NO_2 varlığında SO_2 -oksidasyonu (gaz-gaz), Potasyum kloratın mangan varlığında ayrışması (katı-katı) gibi. Homojen katalizörlerin endüstride kullanımı yaygındır, özellikle gıda ve ilaç sektöründe çok kullanılırlar.

1.1.5.1.2. Heterojen Katalizörler

Bu sistemde genel olarak katalizörler farklı fazlardadır. Çoğunlukla katı katalizörler sıvı ve gaz reaktantlarla kullanılır. Heterojen katalizörlerde reaktant ve katalizörler ayrı fazlardadır. Çoğunlukla katı katalizör ile sıvı ve gaz fazında reaktantlar yaygındır. Bu tür katalizörlerde difüzyon, absorpsiyon, adsorpsiyon önemli rol oynar. Heterojen katalizörlerin ticari kullanımı yaygındır. Heterojen katalizörlerin özellikleri Çizelge 1.9’da verilmiştir. Heterojen bir katalizörün basitçe hazırlanışı pelletler halinde olur, paketlenir tüp reaktöre yerleştirilir ve üzerinden gaz geçirilerek kullanılır (Solomons and Fryhle, 2007).

Çizelge 1.9. Endüstriyel Heterojen Katalizörler (Christofell, 1989).

Prosesler/Reaktantlar	Katalizör	Ürünler	Reaksiyon Koşulları
Katalitik reforming	Pt/Al ₂ O ₃ -Cl ya da Pt/Re/Al ₂ O ₃ -Cl	Oktan sayısı yükseltilmiş nafta	15-30 bar 470-510 °C
Hidrosülfürizasyon/ petrol fraksiyonları	Sülfitletmiş Co-Mo/Al ₂ O ₃ ya da Sülfidlenmiş Ni-W/Al ₂ O ₃	Kükürt olmayan petrol fraksiyonları	30-200 bar 300-430 °C
Büyük petrol moleküllerinin katalitik parçalanması	Zeolit/silika alumina	Küçük petrol molekülleri	3-5 bar 500-550 °C
Etilen, O ₂	Desteklenmiş Ag	Etilen oksit	10-20 bar 250-300 °C
H ₂ C=CH ₂ , HCl, O ₂	Desteklenmiş CuCl ₂	ClH ₂ -CH ₂ Cl	2-4 bar, 220-240 °C
Benzen, O ₂	V ₂ O ₅ -MoO ₃ -H ₃ PO ₃	Maleik anhidrit	2-5 bar, 350-450 °C
N ₂ , H ₂	Fe/Al ₂ O ₃ /K ₂ O/CaO	NH ₃	200 bar, 380-550 °C
SO ₂ , O ₂	V ₂ O ₅	SO ₃	500°C, 1 bar
NH ₃ , O ₂	Pt/Rh	NO	1-10 bar, 850-900 °C
CO, H ₂	ZnO-Cr ₂ O ₃	CH ₃ OH	100-350 bar, 240-380 °C

1.1.5.1.3. Enzim Katalizörler

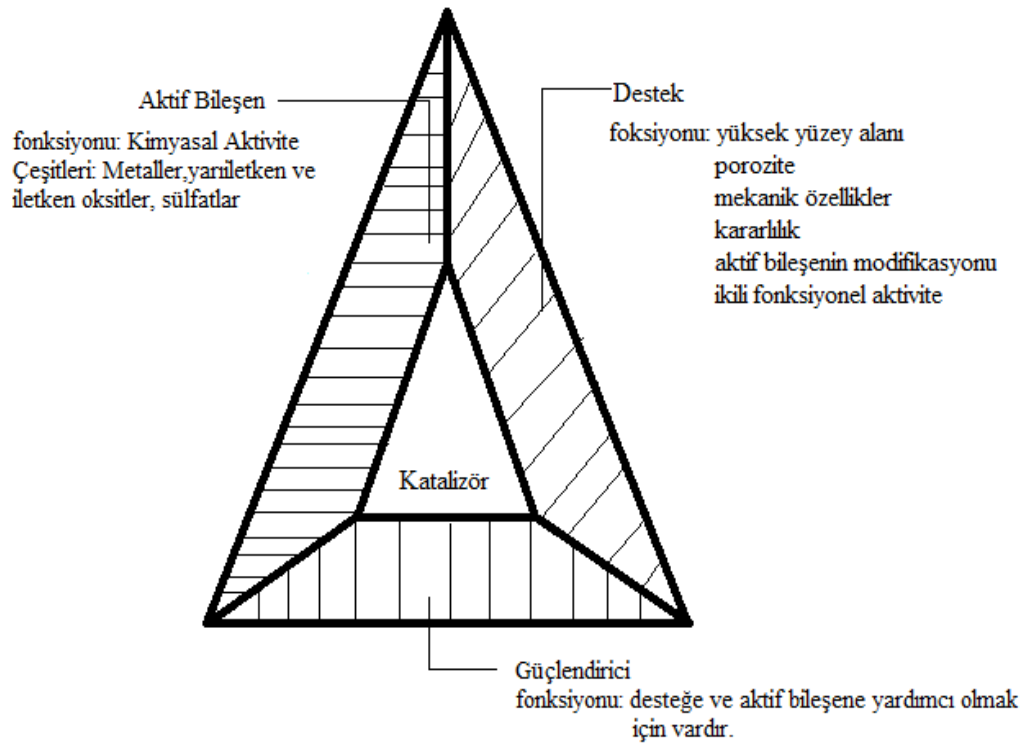
Enzim katalizörler proteinlerdir. Bunlar çoğunlukla biyokatalizörler olarak bilinmektedirler. Biyokatalizörler yaşam sistemindeki tüm kimyasal reaksiyonlardan sorumludurlar. Çok iyi seçicilikleri ve aktiviteleri vardır. Birçok enzimin katalitik fonksiyonu prostetik gruplar ile (co-enzimler ya da yardımcı enzimler) sağlanmaktadır. Bu yardımcı enzimler genel olarak metal iyonları ya da kompleks organik molekülleridir. Yardımcı enzimler zayıf bir şekilde ya da kovalent bağ ile protein

yapısına bağıdırlar. Katalizörlerden farklı olarak, enzim katalizörlerin moleküler şekli biyokimyasal reaksiyon ve seçicilik için önemlidir. Enzim katalizörler, enzimlerin kimyasal doğasına göre değil de katalitik etkisine göre sınıflandırılmaktadır. Enzim katalizörler, fermantasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Yiyecek problemini çözmek için protein üretiminde, insan ve endüstriyel atıkların işlenmesinde, heterojen ve homojen katalitik reaksiyon sistemlerindeki daha az seçici katalizörlerin daha yüksek seçicilikte olan enzimlerle dönüştürülmesinde, enerjinin depolanması ve taşınmasında mikroorganizmalar kullanılmaktadır (Balıkçı, 2007).

1.1.5.2. Katalizörlerin Yapısı

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel yolla bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel yolla belirlenmektedir. Moleküler düzeyde bakıldığında katalitik çevrim süresince katalizörler çeşitli ara formlarda bulunabilirler. Bu çevrim aşamalarını aktif bir katalizör defalarca geçebilmektedir. Bu durumda katalizör değişmeden kalabilmektedir.

Katalizörler yapı bakımından etkili, uzun ömürlü olmalı, sinterleşme, zehirlenme, bozulmalara karşı dayanıklı olmalıdır. Toz olarak üretilen katalizörler partiküllerin gözenek ve şekillerine göre sınıflandırılırlar. Pellet, küreler, granüller şekilde olabilirler. Genel olarak büyük çaplı katalizörler ucuzdur. Katalizör 3 ayrı bileşenden oluşur bunlar aktif bileşen, destek maddesi, güçlendirici bileşenlerden oluşur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Katalizör Bileşenlerinin Şematik Gösterimi

1.1.5.2.1. Aktif Bileşen

Aktif bileşenler kimyasal reaksiyonlardan sorumludur. Aktif bileşenleri elektriksel iletkenliklerine göre sıralamak mümkündür ve kolaylık sağlar. İletkenlikle katalizör arasında hiçbir ilişki yoktur ancak her ikisi de atomik elektronik konfigürasyona bağlıdır.

1.1.5.2.2. Destek Maddeleri

Destek maddesi katalizör tasarımında, katalizörün yüzey alanını arttırmak, yani aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlamak, reaksiyonun gerçekleşmesi için daha uygun bir ortam sağlamak gibi amaçlarla kullanılır. Yüksek yüzey alanı, gözeneklilik sağlayarak mekanik alanı artırır. Destek maddeleri; bazik, amfoterik, asidik, nötral, olmak üzere 4 grupta ele alınırlar. Bazik destek maddeleri için bazı örnekler şunlardır; MgO , CaO , Ca_2SiO_4 , BaO , Ca_3SiO_5 . Amfoterik destek maddelerine örnek vermek gerekirse; ThO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , TiO_3 . Nötral destek maddelerine örnek olarak; $MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $CaSiO_4$ bileşikleri sayılabilir. Asidik destek maddelerine

örnek olarak da; SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ verilebilir. Gözenek yapısının düzgün olması, gözeneklerinin düzgün dağılımı, dayanıklılık, yüksek sıcaklıklarda kullanıma ve kristal kafes oluşumlarına imkân vermesinden dolayı zeolit, destek olarak tercih edilir.

1.1.5.2.3. Güçlendiriciler

Güçlendiriciler; katalizörlerin 3. bileşenini oluştururlar. Genellikle düşük miktarlarda kullanılır, aktiviteyi, seçiciliği ve dayanıklılığı arttırırlar. Destek ve aktif bileşene yardımcı olurlar. Güçlendiricilerin en önemli fonksiyonu da dayanıklılığı arttırmalarıdır (Yaşar, 2010).

1.1.5.3. Katalizör Seçiciliği

Katalizör tarafından yalnızca istenen ürünün oluşturduğu reaksiyonun katalizlenmesi olayına katalizörün seçiciliği denilmektedir. Seçicilik birden fazla reaksiyon olduğu zaman reaksiyona giren maddenin ne kadarının istenen ürüne dönüştüğünü göstermektedir. Seçicilik genellikle basınç, sıcaklık, tepkimeye giren maddenin bileşimi ve dönüşüm değişkenleri kullanılmaktadır.

1.1.5.4. Katalitik Aktivite

Katalizör aktivitesi tepkimenin dengeye gitme hızının bir ölçüsüdür. Aktivite iki çeşittir, bunlar kinetik ve pratik aktivitedir. Kinetik aktivite hem katalizör hem de reaktör tasarımı açısından önemlidir. Hız eşitlikleri katalizörlerin mekanizmalarının daha iyi anlaşılması, katalizör tasarımlarının geliştirilmesi ve daha iyi prosesler hazırlanması açısından önemlidir. Pratik aktivitenin ise amaçları bellidir, bunlar katalizör bileşenlerinin incelenmesi, proses parametrelerinin belirlenmesi, deaktivasyon çalışmaları ve ürün kalitesin belirlenmesidir (Balıkçı, 2001).

1.1.5.5. Deaktivasyon

Katalizörün aktivitesinden gözlenen azalma çoğunlukla katalizör deaktivasyonu olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katalitik proseslerdeki katalizör deaktivasyonu katalizörlerin ne kadar süre aktivitelerini kaybetmeden çalışabildiklerini göstermektedir.

1.1.5.6. Katalizör Hazırlama Metodları

Katalizör hazırlamada kullanılacak metot seçenekleri son kompozisyonun fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine ve hangi fonksiyonun amaçlandığına bağlıdır. Katı katalizörler aktif alümina gibi tek bileşen içerebilirler veya hidrojenlenme çalışmalarında kullanılan metal filmleri gibi birçok bileşenden oluşabilirler. Kimyasal kompozisyon tek başına tasarlanan katalitik aktivite için bir kriter değildir. Destek çeşidi, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler üretilen katalizörün aktivitesine etki etmektedir. Aynı zamanda aktif katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve metodu geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları birlikte çöktürme, emdirme ve sol-jel olarak sıralanabilir (Folkins ve Miller, 1956).

1.1.5.6.1. Emdirme Yöntemi

Destek gözeneklerinin metal oksitlerle doldurulması tekniğidir. Destek ile metal oksit ve çözücü karıştırılır, daha sonra ortamdan çözücü uzaklaştırılır. Emdirme yönteminde yüzeyin anyonik ve katyonik olması önemlidir. Genel olarak zeolitler önemli iyon değiştiricilerdir. Emdirme yönteminde yıkama işlemi pek uygulanmaz bunun yerine kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanır.

1.1.5.6.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Metal tuz çözeltisi ile gözeneklerin doldurulması esasına dayanır. Yeterli konsantrasyonda metal içeren metal tuz çözeltisi destek üzerine çöktürülür, belli bir müddet karıştırılır, çökelekler süzülür, kurutulur ve kalsinasyon yapıldıktan sonra katalizör kullanıma hazırdır.

1.1.5.6.3. Sol Jel Yöntemi

Bu yöntemle tek aktif oksit bileşenler ve destekler yüksek yüzey alanı ve gözenekli olarak hazırlanabilmektedir.

1.1.5.6.4. Nemli Kuru Karıştırma

Katalizörü oluşturacak bileşenler karıştırılarak çamur haline getirilir. Daha sonra kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulur.

1.1.5.6.5. Termal Parçalama

Metal oksit yapısını elde etmek için direk ısı işleme tabi tutulur. Co_3O_4 'den CoO eldesi gibi.

1.1.5.6.6. Kimyasal Aktivasyon

Katalizörün yapısında bulunan bileşenin az ya da çok miktarda kimyasal reaksiyon ile katalizör içeriğinden uzaklaştırılmasıdır.

1.1.5.6.7. Buharlaştırma

Isıyla işlem yapılmasıdır. Bu yöntem metal filmler ya da tek kristalli katalizörler sentezlemek için kullanılır.

1.2. Zeolit

Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Bütün zeolitlerin bileşimi kabaca feldspata benzer ve yapılarında feldspatlar gibi SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral tabakalarının oluşturdukları zincirlerden meydana gelmektedirler. Bu zincirler birbirlerine aradaki sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluklar diğer yabancı iyon ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilmektedirler (Baran, 2012).

Zeolitler son 30 yıldır katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinin değişik dallarında kullanılmaktadır. Uygulama yelpazesinin genişliği, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi yapabilmesi, düzenli kristal yapısı, bünyesine su alabilmesi ve kurutulduğunda bu suyun örgü yüzey yapısındaki katyonları bırakarak uzaklaştırılabilmesi gibi özelliklerine bağlıdır.

Bugün yaklaşık 40 tür doğal zeolit bilinmektedir ve yaklaşık 150 zeolit sentezlenmiştir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolittir (Dyer, 1989).

1.2.1. Zeolitlerin Tarihçesi

İlk zeolit minerali 1756 yılında keşfedilmiştir. İsveçli mineralog Rredrick Cronstedt İsveç'in Lappmark bölgesinde Svappari bakır ocaklarında iyi oluşmuş, değişik türde kristal örnekleri toplamıştır. Bu kristaller, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyu çıkarırken köpürmesinden dolayı Cronstedt tarafından Yunanca "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" olarak adlandırılmıştır. Çok geçmeden yerbilimciler volkanik kayaların kovuklarında büyük, güzel görünümlü, değişik türde zeolit kristallerini bulmuşlardır. Yapılan çalışmalar sonucu; doğada 35 tür zeolit mineraline rastlanmıştır, fakat o dönem ne işe yaradıkları bilinmemiştir (Yücel ve Çulfaz, 1984).

1945 yılında doğal zeolitlerin iyon değişim özellikleri araştırılmaya başlanılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm alüminosilikatlar, zeolit olarak anılmaya başlanılmıştır (Dyer, 1989).

Wiegel ve Steinhof, 1925 yılında suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorbladıklarını ancak büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini bulmuşlardır. Zeolitlerin büyüklüklerine göre molekülleri bu ayırma özelliğinden dolayı, başka bir deyişle gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranan katı kristaller olmalarından dolayı McBain tarafından zeolitler molekül elekleri olarak 1932 yılında adlandırılmıştır. İlk molekül elek olarak da şabazit kullanılmıştır.

İlk olarak İngiltere'de Barrer ve daha sonra da A.B.D'de Union Carbide firmaları zeolitlerin sentezi üzerine deneylere başlamıştır. İlk sentez çalışmaları yüksek sıcaklıklarda ve çözünürlükleri fazla olmayan maddelerle yapılmıştır. Elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dardır. Daha sonra çözünür maddelerle ve düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalar başarılı olmuştur (Yücel ve Çulfaz, 1984).

Bugün Amerika Bileşik Devletleri, İtalya, Yeni Zelanda, Japonya başta olmak üzere Bulgaristan, Türkiye ve Kanada’da zengin ve saf doğal zeolit yataklarının varlığı bilinmektedir (Seyhan, 1992).

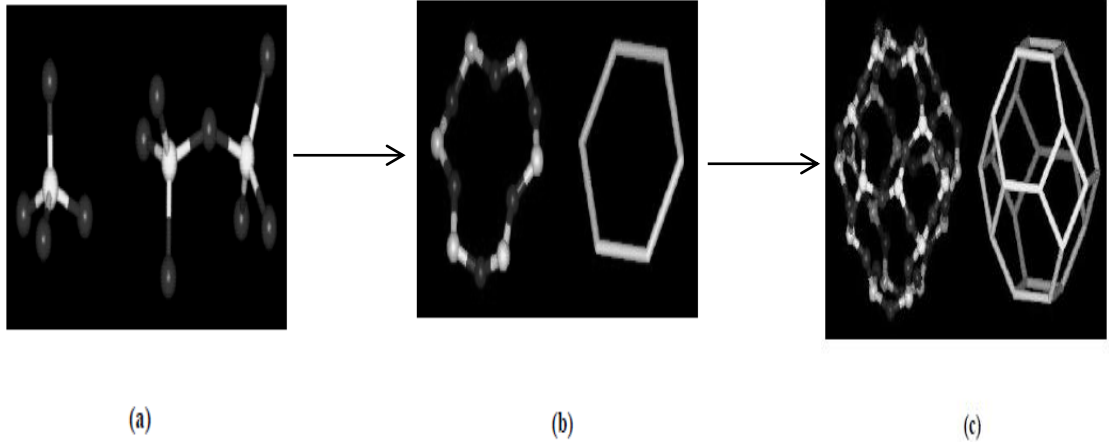
1.2.2. Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı

Zeolitlerin genel yapısal formülleri; $x[(M^{+}_1, M^{++}_{1/2}).(AlO_2)] \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ olarak verilebilir. Burada M^{+} , Na^{+} ya da K^{+} gibi tek değerlikli bir katyon, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/Al_2O_3 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi (PBU; birincil yapı ünitesi) SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum atomunun maksimum değeri (valansı) +4 olmasına rağmen her bir oksijen atomunun değeri -2’dir. Bu yüzden bir silisyum atomu kendisini çevreleyen dört oksijen atomunun ancak -4 değerliğini $[+4+4(-2)]$ karşılar. Böylece her oksijenin -1 değeri kalır ve bu da her oksijenin bağlı bulunduğu ikinci dörtyüzlü merkezindeki silisyum ile dengelenir. Böylece AlO_4 ve SiO_4 tetrahedreleri oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda AlO_4 veya SiO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU; ikincil yapı ünitesi) ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedreleri (çok yüzlüleri) oluştururlar. Bu polihedreler ve ikincil yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar. Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve boşluklarda bulunur. Kanallar ve gözeneklere ait ağ ile kafes yapısının çok belirgin olması minerale çok geniş bir yüzey alanı verir. Öyle ki yarım kilo zeolit tozu bir futbol sahasıyla aynı yüzeye sahiptir (Baran, 2012).

Şekil 1.4.’de beyaz ile gösterilen yerlerde Si ve/veya Al iyonları, siyah ile gösterilen yerlerde ise oksijen iyonları bulunmaktadır. Şekil 1.4.(a).’da SiO_4 ve/veya AlO_4 ’lerden oluşan birincil yapı ünitesi, b’de birincil yapı ünitelerinin birleşerek ikincil yapı ünitelerini oluşturması görülmektedir. Şekil 1.4.(b).’de oluşan bu çeşitli ikincil yapı üniteleri daha sonra kendi aralarında birleşerek büyük yapılar olan polihedronları

oluşturmaktadır (Sekil 1.4.c).). Kimyasal kompozisyonları çok benzer olmasına rağmen her bir zeolit türü kendi özel kristal yapısına sahiptir.



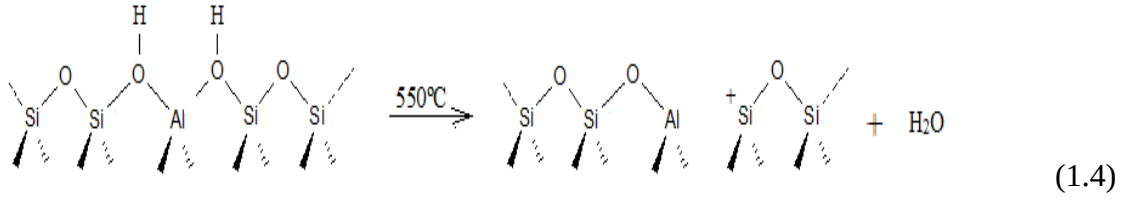
Şekil 1.4. Zeolitlerin, Birincil Yapı Üniteleri Olan Tetrahedrallerden Polihedronlara Kadar Olan Oluşum Süreci. (a: Birincil Yapı Üniteleri, b: İkincil Yapı Üniteleri, c: Polihedron)

Eğer tetrahedral alüminyumla ilişkili yük dengeleyici katyonu hidrojen ise, oluşan zeolitin yüzeyi proton verici özellik kazanarak Bronsted asidi gibi davranır: (Demirkan, 2002).



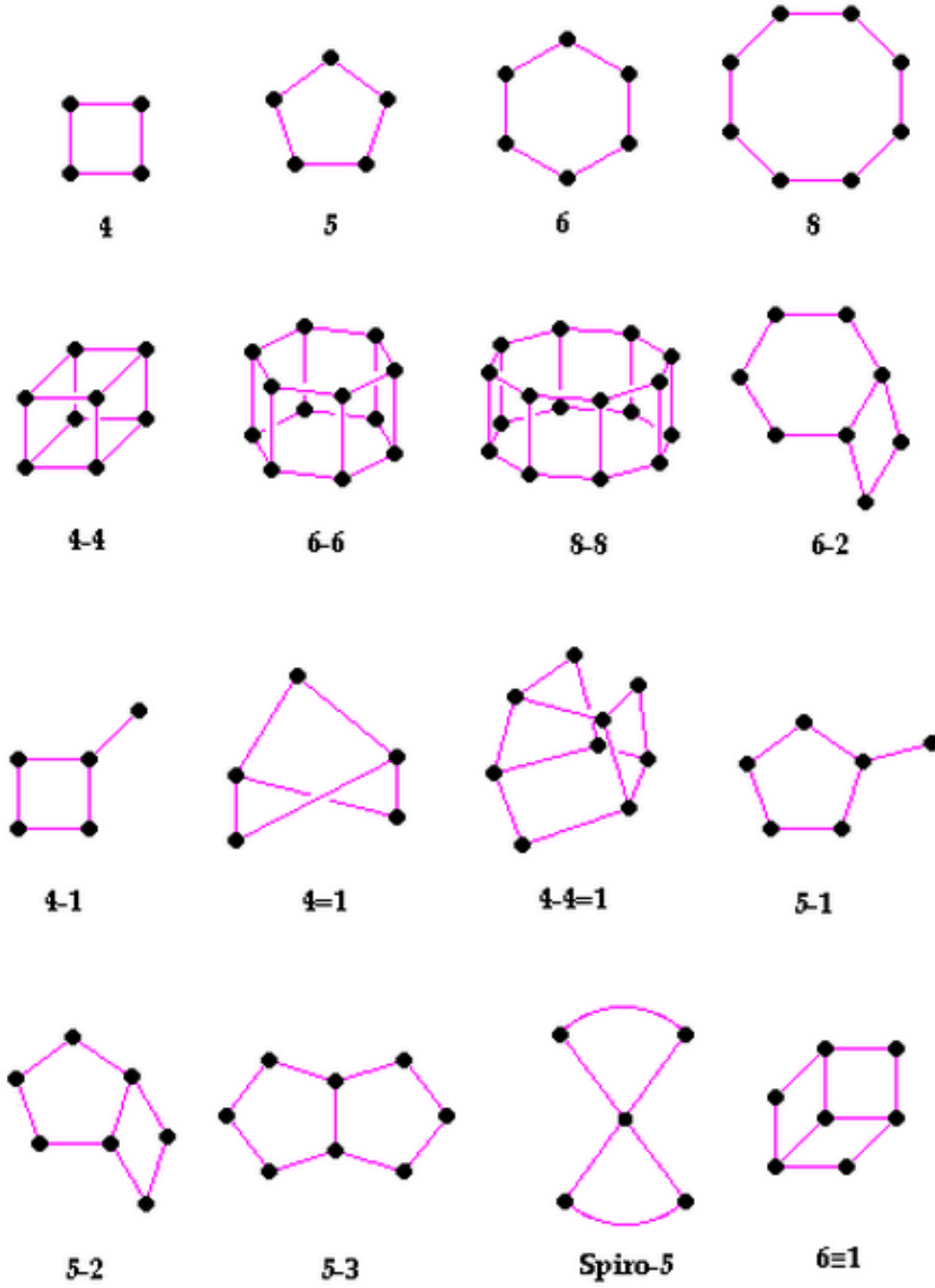
(1.3)

Bu şekilde meydana gelen bir oluşum sonucunda zeolitin son kalsinasyon ısıtma sıcaklığı 550 °C den daha yüksek bir sıcaklığı çıkarıldığında su meydana gelerek yapı bozulacaktır.



Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolit de kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin yaklaşık boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Angstrom dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2.5 Å kadardır ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencerelerden geçebilir.

Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta uzanabilir. Zeolitlerin kristal yapılarının, yapı üniteleri bakımından tanımlanması ve zeolitlerin sınıflandırılması, D.W.Breck (1974) tarafından yapılmıştır. Zeolitler 4'lü, 6'lı ve 8'li ikincil yapı ünitelerini içermektedir. Bunlar tek halkalı (4, 6, 8), çift halkalı (4-4, 6-6, 8-8) ve kompleks (4-1, 5-1, 4-4-1) yapılardır. Şekil 1. 5.'de zeolitlerdeki çeşitli ikincil yapı üniteleri görülmektedir. İkincil yapı üniteleri en fazla 16 Si ve/veya Al atomundan oluşabilir (Alp, 2005).



Şekil 1.5. Zeolitlerdeki İkincil Yapı Üniteleri (SBU)

Bu gözenek açıklıklarına dayanarak zeolitler içerdikleri oksijen sayısına göre beş ana kategoriye bölünmüştür. Bunlar Çizelge 1.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 1.10. Zeolitlerin Sınıflandırılması (Chen ve ark., 1996)

IUPAC Kodu	Gözenek Sistemi	Halka Sayısı	Gözenek Açıklığı (Å)	Gözenek/Kanal Yapısı
<u>8-üyelik oksijen halkası</u>				
CHA	ÇABAZİT	8	3.8*3.8	Kesişen
RHO	RHO	8	3.6	Kesişen
KFI	ZK-5	8	3.9	Kesişen
ERI	ERİONİT	8	3.6*5.1	Kesişen
LTA	ZSM-34	8	?	Kesişen
	LİNDE A (ZK-4)	8	4.1	Kesişen
<u>10-üyelik oksijen halkası</u>				
PAR	PARTHEİTE	10	3.5*6.9	Tek – boyutlu
LAU	LAUMONTİTE	10	4.0*5.3	Tek – boyutlu
AEL	SAPO-11	10	3.9*6.3	Tek – boyutlu
TON	THETA-1 (ZSM-22)	10	4.4*5.5	Tek – boyutlu
MTT	ZSM-23	10	4.5*5.2	Tek – boyutlu
	ZSM-48	10	5.3*5.6	Tek – boyutlu
EUO	ZSM-50 (EU-1)	10	4.1*5.7	Tek – boyutlu
NES	NU-87	10	4.7*6.0	İki boyutlu
MFI	ZSM-5	10	5.1*5.5	kesişen

			5.3*5.6	Kesışen
MEL	ZSM-11	10	5.3*5.4	
				Kesışen
<u>Çift Gözenek Sistemi</u>				
FER	FERRİERİT(ZSM-35,FU-9)	10	4.2*5.4	Tek – boyutlu
		8	3.5*4.8	10:8 kesisen
HEU	HEULANDİT	10,8	3.0*7.6	Tek – boyutlu
			3.3*4.6	
		8	2.6*4.7	10:8 kesışen
KLI	KLİNOPTİLOLİT	10	4.4*7.2	Tek-boyutlu
		8	4.1*4.7	10:8 kesışen
MFS	ZSM-57	10	5.1*5.4	Tek – boyutlu
		8	3.3*4.8	10:8 kesışen
STI	STİLBİT	10	4.9*6.1	Tek – boyutlu
		8	2.7*5.6	10:8 kesışen
OFF	OFFRETİT	12	6.7	Tek – boyutlu
		8	3.6*4.9	12:8 kesışen
MOR	MORDENİT	12	6.5*7.0	Tek – boyutlu
		8	2.6*5.7	10:8 kesışen
GME	GMELİNİT	12	7.0	Tek – boyutlu
		8	3.6*3.9	İki – boyutlu

MAZ	MAZZİT (ZSM-4)	12,8	7.4,3.4*5.6	Tek – boyutlu
	MCM-22	12	7.1	Altı halka ile
		10	oval	kapalı
BOG	BOGGSİT	12,10	7,5.2*5.8	İki – boyutlu
	SSZ-26	12,10		Kesişen
	SSZ-35	12,10		
<u>12-üveli oksijen halkası</u>				
MTW	ZSM-12	12	5.5*5.9	Tek – boyutlu
BEA	BETA	12	7.6*6.4	Kesişen
			5.5*5.5	
LTL	LİNDE L	12	7.1	Tek – boyutlu
EMT	EMC-2	12	7.1	Tek – boyutlu
		12	7.4*6.5	12:12 kesişen
FAU	FAUJASİT (X,Y)	12	7.4	Kesişen
		12	7.4*6.5	12:12 kesişen

1.2.3. Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitlerin en önemli üç özelliği iyon değiştirme, absorblayabilme ve dehidratasyondur.

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. İyon değiştirici

maddelerin yapısını üç boyutlu hidrokarbon ağı oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik gruplar oluşturur. Organik ağ sabittir ve genel olarak laboratuarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Yapıya bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir iyon değiştirici parçası, iyon içeren sulu çözelti ile temasa sokulursa, sonuncusu kolayca reçine ya da baştan bağlı olan iyonlarla yer değiştirilebilir. Bu özellik zeolit bileşiminde silisyumun yerine daha fazla alüminyumun geçmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. +3 değerinde doğan yük eksikliği bileşime alkali ve/veya toprak alkalilerin girmesiyle dengelenmektedir. Bunlar da kristal yapıya zayıf şekilde bağlandığından, zeolitin içinde bulunduğu çözeltilerdeki misafir iyonlarla kolayca yer değiştirmektedir.

Zeolitlerin absorblayabilme özelliği kurutma sonucu mikro boşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazların ve çözeltilerin buralarda tutulması şeklindedir. Genellikle 350-400 °C’de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları o oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu özellikleri nedeniyle zeolitlere moleküler elek de denilmektedir. Bu özelliğinden yararlanılacak zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının % 30’u miktarda gaz veya sıvıyı absorblayabilirler.

Isıtıldıktan sonra orijinal kristal yapının korunması zeolitler için önemlidir. Hölandit, lamontit, natrolit ve stilbit türü zeolitler 300 °C’ye kadar ısıtıldıklarında bünyeleri bozulur ve kristallerinin başlangıç yapıları değişir. Bünyeyi terk eden su bir daha dönemez. Bu tür zeolitler ancak bu derecenin altında dehidratasyon işlemlerinde kullanılabilirler. Dehidratasyon değerleri düşüktür. Yapay olanlar da dahil diğer zeolitler 700-800 °C’ye kadar ısıtıldıklarında bile içyapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar ve kullanılmaya devam ederler. Dehidratasyon değerleri yüksektir.

1.2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin çok çeşitli kullanım alanları vardır: doğal gazlardaki karbondioksitin uzaklaştırılması, petrol ve doğal gaz sahalarında rezerv koşullarının belirlenmesi, rafinerilerde katalizör olarak kullanılmaları, derinlerdeki çok kükürtlü

kömürlerin yeraltında yakılarak elektrik elde edilmesi sıkça kullanıldıkları alanlardan bir kaçıdır.

Zeolitlerin en genel olarak kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kirlilik kontrolü
- Tarım ve hayvancılık
- Madencilik ve metalürji
- Kağıt endüstrisi
- İnşaat sektörü
- Sağlık sektörü
- Deterjan sektörü

1.2.5. Zeolitlerin Sınıflandırılması

1.2.5.1 Doğal Zeolitler

Tabi olarak 40 tür doğal zeolit minerali bilinmekte olup ve bunların 7 türünün yaygın olarak bulunduğu, bunun yanında son otuz yılda 150 tür sentetik zeolitin de üretildiği belirtilmektedir. Sınıflandırma bakımından; analsim, sabazit, klinoptilolit, krionit hölandit, lömontit, mordenit, natrolit ve filipsit yaygın bulunan minerallerdir.

Doğal zeolitlerin kullanımında; mineral tipi, kimyasal yapısı, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak katyon değişimi ve absorpsiyon kapasiteleri ayırt edici özelliklerdir.

Doğal zeolitler çeşitli jeolojik süreçlere bağlı olarak oluşmaktadır. Göl ve denizlerde çökelmiş volkano sedimanter kayalara bağlı yatakları ekonomik öneme sahiptir. Japonya, İtalya, Yeni Zellanda, A.B.D ve Türkiye'deki yataklar bunlara örnek gösterilebilir. Yataklarda en yaygın bulunan zeolit mineralleri analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, hoylandit, mordenit ve filipsittir. En çok ise analsim ve klinoptilolite rastlanmaktadır. Zeolit mineralleri sedimanların gömülmesinden sonra aluminosilikatların gözenek suyu ile reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Çeşitli kil mineralleri ve feldispatlar da zeolit oluşumuna uygundur.

Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bünyesindeki boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlarından ileri gelen “moleküler elek” olmasıdır. Doğal zeolitlerin yüksek kapasitede nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su absorbe edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan absorbladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri sayesinde, aktive edilmiş doğal zeolitler, nem çekici olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır. Zeolitın bilinen özelliklerinden dolayı toprağa eklenmesi sonucunda su rejimini düzelttiği, bitki besin maddelerinin yıkanmasını engellediği belirtilmektedir. Toprakta azotlu gübrenin yıkanma ve NH_3 gazı şeklinde yitirildiği bilinmektedir. Buna karşın, zeolitın amonyağa olan yüksek seçiciliği ve amonyum değişim kapasitesinin yüksek olması nedeniyle azotlu gübrenin yıkanmasını azalttığı ifade edilmektedir. Zeolit; N ve K temin eden, yavaş - verici olarak değerlendirilir. Ayrıca, fazla miktarı toksik etki yapabilecek NH_4^+ ’u kanallarına alarak topraktan uzaklaştırır ve amonyum zehirlenmesini azaltır. Sodyumca zengin zeolitlerin toprağın düzenlenmesinde iyi sonuç vermediği, zira serbest kalan fazla miktardaki Na^+ iyonlarının toprakta alkaliliğe neden olmasının yanı sıra, ozmotik problemler oluşturduğu tespit edilmiştir.

Zeolitler asidik heterojen katalizör olarak petrokimya endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak yine de birçok kimya endüstrisinde katalizör olarak sıvı asit kullanılmaya devam etmektedir. Bunların zeolit gibi katı asit katalizörler ile değiştirilmesini etkileyen faktör, yeni kullanılacak olan malzemelerin öncekilere kıyasla düşük aktivite göstermesi ve hızlı bir şekilde deaktif olmasıdır. Zeolitlerin mikro gözeneklerinde difüzyon hızının düşük olması belirtilen bu problemlerin yaşanmasına da neden olmaktadır.

1.2.5.2 Sentetik Zeolitler

Sentetik olarak üretilen zeolitlerin sayısı ise 150’den fazladır. Ticari bakımdan en önemli olan zeolit A’dır. Her alüminyum silisyum arasında bir oksijen vardır.

Petrokimya ve kimya endüstrilerinde kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmını katı asit katalizörleri oluşturmaktadır. Sentetik zeolitlerin organik tepkimelerde

asit katalizör olarak kullanılması üzerine son 10 yılda yapılan çalışmalar oldukça çok artmıştır. n-Büten'nin izo-bütene izomerizasyonu bunlardan bir tanesidir. ZSM ve türevlerinde Brönsted ve Lewis asit merkezleri bulunur. Asitliğin dağılımı, yoğunluğu ve asit merkezlerin oldukları yerler katalizörün seçiciliğini etkilemektedir. Zeolit asitliği zeolit yapısında bulunan Si/Al oranının değiştirilmesi veya iyon değişimi ile yapılabilir. Farklı Si/Al oranına sahip zeolitler, sentez sırasında yapıya girecek olan alüminyum miktarını değiştirerek veya zeolitlerin asitle de-alumine edilmesi ile hazırlanabilirler (Demirkan, 2002).

ZSM Zeoliti, rafinerilerde gaz halindeki bileşiklerin ayrılmasında katalitik membran reaktörlerinde kullanılmaktadır. Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıda, alumina silikat maddeler olarak son derece küçük gözenek çapına sahiptirler. Bu düşük gözenek boyutlarından dolayı yüksek seçiciliğe sahiptirler ve gaz ayırma işlemlerinde sıkça kullanılırlar. ZSM, mikro gözenekli alüminasilikat kristalleridir ve zeolit olarak silikalitin Al içeren bir tipidir. ZSM kristallerinin ana maddesi silika ve tetrapropilmonyum iyonlarıdır (TPA^+). TPA^+ iyonları silikanın inorganik – organik yapısını düzenleyerek ZSM kristalleri haline çevirir. ZSM kristalleri yüksek seçiciliğe ve iyon değiştirme özelliğine sahiptir. ZSM zeoliti, molekülün nötralliğinin sağlanması için H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ vb. formlarında bulunur ve bu formları sebebiyle iyon değiştirebilme özelliğine sahiptirler (Şenol, 2001).

Her şirket kullandığı zeolitlere farklı isimler vermesi ve dolayısıyla da değişik kısaltmalar koyarak zeolit terminolojisinin oldukça karmaşık olmasına yol açmıştır. Bu sorunun üstesinden gelmek için 3 ayaklı bir sistem geliştirilmiştir. Bu sistemde zeolitlerin kimyasal düzenlerinden bağımsız olarak sadece özel yapıları göz önüne alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır.

Sınıflandırma şu şekildedir:

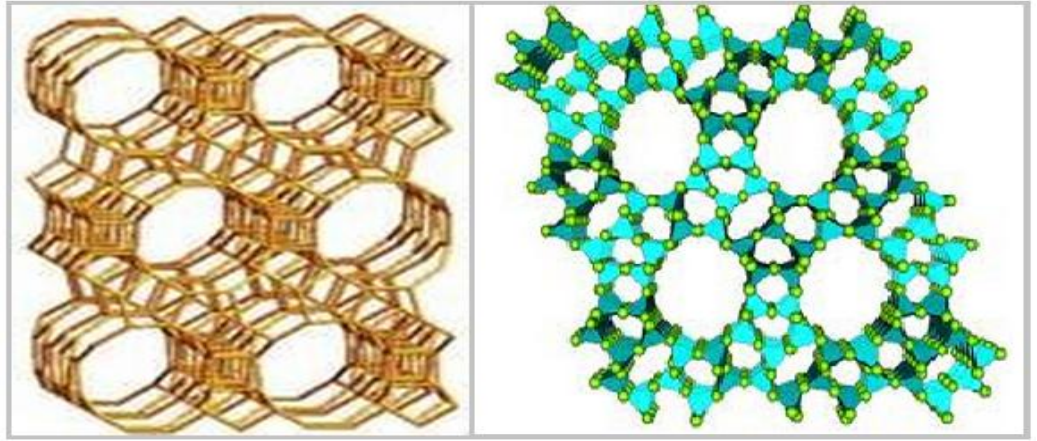
- LTA (Linde Type A): Zeolit A
- FAU (Fajosit): Zeolit Y ve Zeolit X
- MFI (Mobil Five): ZMS serisi zeolitler

1.2.5.2.1 Zeolit ZSM ve Türevleri

Si/Al oranı 10-100 olan yüksek silika içeren zeolitler, hidrofilik zeolitlerin termokimyasal modifikasyonu veya doğrudan sentez ile elde edilebilirler. Bu malzemeler hidrofobik ve organofilik yapıya sahip olup, gözenek büyüklükleri 0.4-0.8 nm civarındır. Doğrudan sentezleme ile elde edilen yüksek silikalı zeolitlere örnek olarak Beta, ZSM-5, -11, -12, -21, -34, NU-1 zeolitleri verilebilir. Moleküler elekler tipik örnekler olarak silikalit-1, silikalit-2 verilebilir. Silikalit ve ZSM'ler endüstriyel olarak sıkça kullanılmaktadırlar.

Düşük ve orta Si/Al oranına sahip zeolitler organik maddelerden suyu uzaklaştırmak amacıyla kullanılabilirken, hidrofobik yapıdaki yüksek Si/Al oranına sahip moleküler elekler sudan organik maddeleri uzaklaştırma amacıyla kullanılabilirler.

Zeolitlerle kataliz endüstriyel olarak özellikle hidrokarbonların dönüşüm reaksiyonları ve aromatik hidrokarbonların alkillenmesi reaksiyonlarında sıkça kullanılmaktadır.

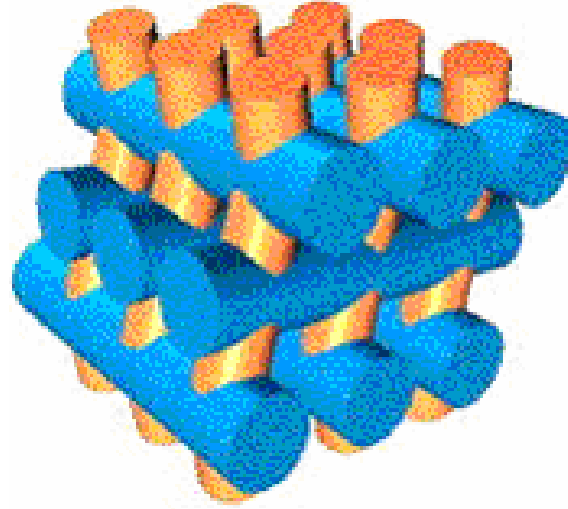


Şekil 1.6. 12 Halkalı Zeolit Beta ve 10 Halkalı ZSM-5 Modelleri

Sentetik zeolitlerden olan zeolit beta; yüksek silikalı, geniş gözenekli ve kristal alüminasilikatlardır. Zeolit beta ilk olarak Wadlinger ve arkadaşları tarafından 1967'de silisyum, alüminyum, sodyum oksit ve tetraetilamonyum hidroksidin 75 °C-200 °C sıcaklıkları arasında karıştırmalı bir reaktörde belirli bir süre karıştırılması sonucu sentezlenmiştir (Higgins ve ark., 1988).

Zeolit betanın kristal yapısının belirlenmesinde 1988 yılına kadar birçok sorun yaşanmıştır. Newsam ve arkadaşları (1988) yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu, bilgisayar destekli modelleme ve XRD cihazı kullanarak bu sorunlara çözüm getirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucu zeolit betanın yapısında; düzenli ve düzensiz yapıların bir arada bulunduğu ve kesişen üç kanaldan oluştuğunu belirtmişlerdir. Bunun haricinde 12 halkalı olduklarını da raporlarına eklemişlerdir (Newsam ve ark., 1988). Zeolit betanın ve ZSM-5 zeolitlerinin moleküler modelleri Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

Zeolit betanın kanal sisteminde (Şekil 1.7) gözenek boyutları; $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ ve $7.7 \times 6.6 \text{ \AA}$ dır (Bárcia ve ark., 2005).



Şekil 1.7. Zeolit Betanın Kanal Sistemi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Newsam ve arkadaşları (1988), Beta Zeolitlerle ilgili ilk detaylı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Beta Zeolitin; katalizör, iyon değiştirici ve absorbent olarak performanslarına bakan Newsam ve arkadaşları ayrıca yapısal özellikleri hakkında da birçok sorunun cevabını vermişlerdir. Kristalizasyonu; hidrotermal şartlarda, 78-180 °C arasındaki sıcaklıklarda 60 günde 6'şar günlük periyodlar halinde gerçekleştirmişlerdir. Sentez belirli miktarlarda sodyum alüminat, slika jel ve tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH) karışımından elde edilmiştir. Kullanılan formülasyon; (0.4 Na: 0.6 TEA) AlO_2 : 10 SiO_2 : w H_2O , w $\leq$ 4. Sentez sonucunda zeolitin yapısını, X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD), Yüksek Çözünürlüklü Eletron Mikroskobu ve Elektron Kırınımı ile tespit etmişlerdir. Bunun sonucunda zeolit betanın; üç tane 12 halkalı üç boyutlu kafes dizininde oluşmuş, iki adet kesişen dikey kanallardan meydana geldiklerinin raporlamışlardır.

Perez-Pariente ve arkadaşları (1988), karıştırma süreleri, jel seyreltme, sentez sıcaklığı ve SiO_2/Al_2O_3 oranlarının zeolit beta sentezi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 1.5 Na_2O : 0.54 K_2O : 7.5 $(TEA)_2O$: Al_2O_3 :30 SiO_2 : 360 H_2O bileşimini kullanarak sentezi gerçekleştirmişlerdir. İki farklı jel hazırlama yöntemi kullanmışlardır. Birinci yöntem de; ilk önce uygun miktarlardaki sodyum hidroksit, sodyum alüminat ve tetraetilamonyum hidroksiti bir miktar su içinde çözmüş daha sonra, tetraetil ortosilikatı bu çözeltiye ilave etmişlerdir. İkinci yöntem de ise; 0,44 oranında TEA / Si elde etmek için silika jelden belirli bir miktar almış ve hesapladıkları miktarda tetraetilamonyum hidroksit ekleyerek bir solüsyon hazırlanmışlardır. Daha sonra diğer reaktifler ve kalan tetraetilamonyum hidroksit ile oluşturulan ikinci solüsyonu, ilk baştaki solüsyona eklenmişlerdir. Kristalleşmeyi, tetraetil ortosilikat hidrolizi sonucunda oluşan etanolün varlığında veya yokluğunda gerçekleştirmişlerdir. Ürünlerin karakterize etmek için, XRD, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yapmışlardır. Jel hazırlama yöntemlerine bağlı olarak, etanol varlığında farklı şekillerde hazırlanan jellerin kristalizasyon kinetiğini etkilediğini belirtmişlerdir. Etanol varlığında, ikinci yöntem ile hazırlanan örnekler de, % 100 kristalleşme tespit ettiklerini söylemişlerdir. Ancak birinci yöntem ile hazırlanan örneklerde % 20 kristalleşme saptamışlardır. Öte yandan; etanol yokluğunda hazırlanan örneklerin kristalleşme

kinetiği üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Jel seyreltme denemeleri sonucunda ise kristalleşme hızı üzerinde önemli bir değişim olmadığını raporlanmışlardır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ve sentez sıcaklığının etkisini belirlemek için, 373, 393 ve 423 K sıcaklıklarda, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 30, 100, 300, 900 ve 1000 olan jeller kullanılarak kristalleştirme gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak; % 100 beta zeolit kristallerinin 373 K ve 393 K sıcaklıklarında, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1000'den küçük tüm örneklerde gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Bhat ve arkadaşları (1990), silika kaynağı reaktivitesi, kristalleşme ısısı, başlangıç jelindeki OH^- , Na^+ ve H_2O miktarlarını, örneğin konsantrasyonu gibi faktörlerin sentez üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Zeolit beta kristalize etmek için, silika jel ve tetraetilamonyum hidroksit kullanmışlardır. Sentezi; 130 °C, 150 °C ile 170 °C sıcaklıklarında, hidrotermal şartlar altında 4 - 8 gün boyunca yapmışlardır. Örneklerin karakterizasyonu için XRD, SEM, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve IR (Kızılötesi) Spektroskopisini kullanmışlardır. Ürünün yapısının silika kaynağının reaktivitesine bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Beta zeoliti; yüzey alanı $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ olan silika jel kullanılarak elde etmişlerdir. Fakat diğer zeolit türlerinin sentezinde, örneğin ZSM-12 ve ZSM-5, daha düşük yüzey alanlı silika jeller tercih etmişlerdir. Sodyum iyonu konsantrasyonu azaldıkça ürünlerin kristalleşme derecelerinin de arttığını belirtmişlerdir. Baz etkisini araştırdıklarında, OH^- iyonunun konsantrasyonunun, silika jel depolimerizesinde ve çekirdeklenmenin başlangıç aşamasında etkili olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca su miktarının sentezi çok fazla etkilemediğini tespit etmişlerdir. Fakat su miktarının az olmasının sentezde kristalleşme süresini hızlandırdığı belirtmişlerdir. Yaptıkları sentezler arasında optimum sıcaklığın 150 °C olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Cambor ve arkadaşlarının (1991) yaptıkları çalışmada ise; $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$ ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarını, jel konsantrasyonlarını, karıştırma sırasında oluşan kristalleşme oranlarını, ortalama kristal boyutlarını ve kristallerin dağılımını incelemişlerdir. Örneklerin sentezi için, sodyum ve potasyum katyonları içeren jel kullanmışlardır. Amorf silikayı, silisyum kaynağı olarak kullanmışlardır. Deneyleri, PTFE paslanmaz çelik kaplı reaktör içerisinde 135 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Katı ürünün kristallliğini ve kristal boyutunu XRD ve SEM de analiz etmişlerdir. Atomik Absorpsiyon

Spektroskopisi ve Alev Emisyon Spektroskopisi kullanarak katı fazdaki alüminyum ve alkali katyon konsantrasyonu hakkında bilgi vermişlerdir. Kristalleşmede, çalkalamanın; ortalama kristalleşme sürecini çok fazla etkilemese bile yine de kristalleşme süresinde çalkalama ile birlikte bir miktar kısalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte; çalkalama yaparak ve çalkalama yapmadan elde ettikleri ürünler için partikül boyutu dağılımlarının (PSD) farklı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bir önceki çalışmada da belirtildiği gibi, jeldeki su içeriği azaldıkça, kristalizasyonun da azaldığını saptamışlardır. Buna göre, daha konsantre bir jelden elde edilen zeolitin, daha düşük bir ortalama kristal boyutuna sahip olduğunu söylemişlerdir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının etkisini gözlemlediklerinde; oran arttırıldıkça kristal boyutu ve partikül boyut dağılımında da artış olduğunu belirtmişlerdir. Jeldeki TEAOH/ SiO_2 oranının azaldıkça, örnekteki partikül boyutu dağılımının genişlediğini raporlamışlardır.

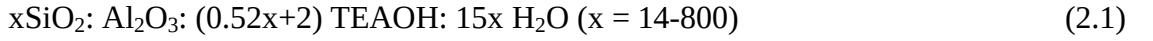
Birçok çalışmada; sentez karışımında ana kalıp olarak tetraetilamonyum hidroksit kullanılmıştır. Eapen ve arkadaşlarının (1994) yaptıkları zeolit beta sentezinde tetraetilamonyum hidroksit ile kombinasyon içinde tetraetilamonyum bromür kullanmışlardır. Sentezi 100-140 °C'ler arası gerçekleştirmişlerdir. Ürün karakterizasyonu XRD, SEM ve DTA cihazları ile yapmışlardır. Yapılan araştırmaya göre; zeolit beta kristallerinin belirtilen sıcaklık aralığında ve 6-13 gün arasında, TEABr ve NH_4OH kullanılarak $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-58$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 19$ ve $\text{TEABr}/\text{SiO}_2 = 0.25-0.50$ oranları ile elde edildiği belirtilmiştir. Kristalleşme hızının, sıcaklık arttıkça artış gösterdiğini belirtmişlerdir. İdeal sentez şartının 140 °C'de ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 58 olduğunu söylemişlerdir. Sodyum konsantrasyonuna baktıklarında ise $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ oranının 0.08-0.12 olması durumunda uygun bir sentez gerçekleşebildiğini tespit etmişlerdir.

Lohse ve arkadaşları (1996), TEA^+ ile diethanolamin ve triethanolamini karıştırarak zeolit beta sentezlemişlerdir. Silika kaynağı olarak; çökeltilmiş silika, silika jel ve amorf silika, alüminyum kaynağı olarak da sodyum alüminat kullanmışlardır. Bunların dışında karışıma ek olarak TEAOH, TEABr-dietanolamin veya TEAOH-TEABr-trietanolamin eklemişlerdir. Kristalleşmenin 95-170 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri örnekleri XRD ve IR Spektroskopisi ile

karakterize etmişlerdir. Zeolit beta örneklerinin, sentez sırasında reaktörde karıştırılarak sadece TEABr-dietanolaminden elde ettiklerini söylemişlerdir. Karıştırma olmaksızın sadece amorf madde elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Lohse ve arkadaşlarının devamında 1997 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada ise zeolit betanın katmanlarının yapısal oluşumunu incelemişlerdir. Zeolit betanın oluşumunda; 70-135 °C sıcaklıkta 19-50 gün arasında sentez süresine ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir. Bu şartlar altında alüminasilikat tabakalı küresel topakların oluştuğunu iddia etmişlerdir. Bu topaklaşmış parçacıkların içinde, zeolit beta formuna dönüşümün gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sentezde düşük sıcaklıklarda topakları muhafaza ettiklerini söylemişlerdir. Sonuç olarak; yüksek hacimli kristaller elde ettiklerini raporlamışlardır. SiO₂ katmanları arasında zeolit betanın dönüşümünün; düşük sıcaklıklarda ve uzun sentez sürelerinde elde edildiği belirtilmiştir. Buna ek olarak; 200 °C sıcaklığın üzerine çıkıldığında yapısal olarak çökmelerin meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Cambor ve arkadaşları (1998), 140 °C sıcaklıkta bazik ortamda nanokristal zeolit beta örnekleri sentezlemişlerdir. Jel bileşimini formül 2.1'deki gibi vermişlerdir.

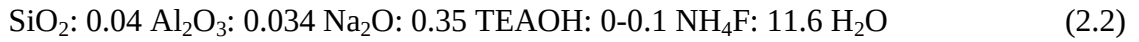


Nanokristal örnekleri karakterize etmek amacıyla, fizikokimyasal tekniklerle, N₂ adsorpsiyonu, XRD, multi nükleer MAS NMR, piridin adsorpsiyonu, FTIR ve termal analiz yöntemlerini uygulamışlardır. Çalışmada zeolit en önemli özelliğinin boşluk hacmi olduğunu belirtilmişlerdir. Jelde; 7-400 aralığında değişen Si / Al oranlarını incelediklerinde, Al oranı arttıkça gözenek hacminin de arttığını gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak; kristal boyutun yaklaşık olarak 100 nm'nin altına düştüğünde boşluk hacminin de azaldığını tespit etmişlerdir.

Xie ve arkadaşları (2001), kısa süreli kristalleştirme sonucu sentezlendikleri zeolit beta örneklerinin, parçacık boyutu dağılımı üzerinde alkalinite etkilerini ve kristal yapılarını incelemişlerdir. Zeolit beta örneklerinin kristalleştirmelerini; statik şartlar altında 150 °C sıcaklıkta 60 saatte gerçekleştirmişlerdir. Sentezlerinde silika jel, TEAOH, sodyum alüminat kullanmışlardır. Jelin bazikliğini sodyum hidroksit kullanılarak ayarlamışlardır. OH/SiO₂ oranının 0.29'den daha düşük olması durumunda,

kristalliğin fazla değişmediğini fakat alkalinitenin 0.29'a ulaştığında birden artış gösterdiğini belirtmişlerdir. En yüksek kristalliğin, OH/SiO₂ oranının 0.35 olduğunda elde edildiğini söylemişlerdir. Ürünlerin tane boyutu dağılımlarını incelediklerinde, baziklik arttıkça tane boyutlarının azaldığını söylemişlerdir.

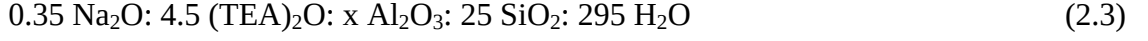
Kim ve arkadaşları (2004), mikrodalga ışınları altında florür ortamında zeolit beta sentez sürelerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada tohumlama yöntemini kullanmışlardır. Zeolit beta sentezini 150 °C sıcaklıkta 4 saatte gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Zeolit beta sentezinde; tohumlama yöntemiyle, tohumlama olmadan, flor katkılı, flor katkısı olmadan ve hidrotermal yöntemlerini kullanmışlardır. Jel bileşimini; formül 2.2'deki gibi vermişlerdir.



Elde ettikleri jeli, teflon reaktör ile donatılmış bir mikrodalga fırına aktararak, 300-1200 W ve 0-20 saat aralıklarında sabit 150 °C sıcaklıkta sentezi gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Mikrodalga fırın kullanılmadan sadece hidrotermal yöntem kullanılarak; 150 °C sıcaklıkta 60 saatte kristalleşme olduğunu söylemişlerdir. Jelde flor katkısı ve tohumlama olmadan mikrodalga fırında 14 saatte, tohumlama yöntemi ile mikrodalgada 14 saatte, flor katkısı ile mikrodalga fırında 8 saatte ve son olarak hem tohumlama hem de flor katkısı ile mikrodalga fırında 4 saatte kristalleşme olduğunu gözlemlemişlerdir. Ürünlerin karakterizasyonlarını XRD ve SEM cihazlarını kullanarak yapmışlardır.

Andaç ve arkadaşları (2005), ultrasonik yöntemi kullanarak farklı sentez sürelerinin ve farklı sentez sıcaklıklarının zeolit sentezi üzerindeki etkilerini inceleyerek, hidrotermal sentez yöntemi ile karşılaştırmışlardır. Jel bileşeni; 50 Na₂O: Al₂O₃: 5 SiO₂: 1000 H₂O olarak vermişlerdir. 50 ve 60 °C olarak iki farklı sıcaklığın 2 saatten 15 saate değişen saat aralıklarında sentez üzerindeki verimlerine bakmışlardır. Çekirdeklenme ve kristalizasyon oranlarının yanı sıra ultrasonik yöntemle zeolit veriminin de artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Ultrasonik yöntemle yüksek kristalize zeolit elde ettiklerini çalışmalarında göstermişlerdir. En iyi verimi 60 °C sıcaklıkta 6 saatin sonunda elde ettiklerini belirtmişlerdir. Karakterizasyon için XRD ve SEM cihazları kullanmışlardır.

Mintova ve arkadaşları (2006), yaptıkları çalışma sonucunda, değişik oranlarda Si/Al oranları ile zeolit beta kristalleri elde etmişlerdir. 100 °C sıcaklıkta hidrotermal yöntemi kullanarak nano kristal zeolit beta sentezlediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca ön-madde üzerinde Si/Al oranlarının etkisini, kristal boyutunu ve verimini de araştırmışlardır. Jel bileşimini; bağıntı 2.3'deki gibi vermişlerdir.



(x değeri 0-0.50 arasında değişmektedir)

Yaptıkları çalışma sonucunda; çekirdeklenme sürecinin, Al oranının fazla olduğu çözeltilerde daha hızlı gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ürünlerin karakterizasyonlarını XRD, DLS, IR, NMR cihazları ile tespit etmişlerdir.

Torres ve arkadaşları (2008), zeolit sentezinde iki farklı metot denemişlerdir. Birinci metotta alüminyum kullanmışlardır. Diğer metotta ise değişik başlangıç jel alkaliniteleri kullanmışlardır. Her iki yöntemde de silika (SiO_2), heksaflurotitanik asit (H_2TiF_6), TEAOH ve amonyum florür kullanmışlardır. Metot I'de daha bazik bir jel kullandıkları için kristalleşme süresinin nispeten daha az olduğunu ileri sürmüşlerdir. 0.42 den düşük $\text{OH} / \text{T}^{\text{IV}}\text{O}_2$ oranlarında zeolit beta kristallerinin oluşmadığını belirtmişlerdir. Kristallığı yüksek örneklerin 132 saatten daha fazla bir sürede metot II yöntemi ile sentezlendiği açıklamışlardır. Metot I sonucu elde edilen örneklerde küçük partikül boyutlu zeolitlerin elde edildiğini saptamışlardır. Ürünlerin karakteristik özelliklerini; XRD, Elemental Analiz, IR Spektroskopisi, UV Spektroskopisi, SEM kullanılarak tayin ettiklerini belirtmişlerdir.

Belviso ve arkadaşları (2011), kurdukları iki sentez düzeneği sayesinde geleneksel hidrotermal sentez yöntemi ile ultrasonik sentez yöntemini karşılaştırmışlardır. Ultrasonik sentez yöntemini hidrotermal yöntem ile birlikte uygulayan araştırmacılar, düşük sıcaklıklarda zeolit sentezi gerçekleştirdiklerini çalışmalarında belirtmişlerdir. 3 çeşit alümina silikat içerikli uçucu külden hazırladıkları çözeltilerini ultrasonik su banyosunda 1 saat beklettikten sonra hidrotermal sentez ile zeolit elde ettiklerini raporlamışlardır. Geleneksel hidrotermal yönteminde ise; uçucu kül örneklerini NaOH ile karıştırdıktan sonra 550 °C sıcaklıkta 1 saat beklettiklerini sonrasında hidrotermal sentez yöntemini uyguladıklarını belirtmişlerdir. İki sentez

düzeneginde de tüm numuneleri 25-60 °C sıcaklık aralığında çalıştıklarını raporlamışlardır. Elde ettikleri numunelerin karakteristik analizlerini, XRD ve SEM cihazlarını kullanarak yapmışlardır. İki sentez yöntemini karşılaştıran araştırmacılar; ultrasonik yöntemle elde edilen örneklerden 25 °C sıcaklıkta zeolit oluşumunun gerçekleştiğini, geleneksel yöntemde ise 60 °C ve üzeri sıcaklıklarda oluşum elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Xiao ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, ultrasonik yöntemle kübik yapılı yeni bir zeolit 4A sentezlediklerini belirtmişlerdir. Hazırladıkları jele uyguladıkları ultrasonik yöntem sonucu zeolit yapısında meydana gelen özellikleri çalışmalarında araştırmışlardır. Ultrasonik yöntemle sentez reaksiyonunda meydana gelen olumlu gelişmelerin, sentez sırasındaki ultrasonik ses dalgalarının ve oluşan kavitasyondan meydana gelebileceğini belirtmişlerdir. Sentezlenen zeolitın gözenek boyutu, morfolojisi ve kristal özellikleri incelemişlerdir. Kristal parçacıkların boyutlarının küçüldüğünü, çaplarının yaklaşık olarak 2 mikron olduğunu ve klasik kübik yapılarının da değişerek kenarları eğimli kübik yapılar oluştuğunu raporlamışlardır. Geleneksel olarak sentezlenen zeolitlerin kafes yapılarında 80-100 °C sıcaklıklarda bozulmalar olurken, ultrasonik yöntem sonucu kristal kafes yapısının çökme sıcaklığının 805.6 °C'ye yükseldiğini de belirtmişlerdir.

Askari ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları çalışmada; farklı yapay zeolit türlerinin sentezinde ultrasonik yöntemin etkilerini incelemişlerdir. Sentez sırasında, çekirdek oluşumu ve indüksiyon dönemleri üzerindeki önemli etkileri sebebi ile ultrasonik yöntemin kristalleşmede kullanıldığını belirtmişlerdir. Ayrıca ultrasonik uygulamaların zeolitler üzerindeki etkilerine baktıklarında; zeolitlerin kristal yapılarının, kristallerin büyüklüklerinin, kristalleşme sürelerinin önemli ölçüde etkilendiklerini raporlamışlardır. Çalışmaları sonucunda ultrasonik yöntemle kristalleşme sürelerinin kısaldığını gözlemlediklerini belirtmişlerdir (Askari ve ark., 2013).

Pal ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları çalışmada; NaP zeoliti kristallerini ultrasonik yöntemle oda sıcaklığında 3 saatte sentezlediklerini raporlamışlardır. Karşılaştırma yapmak için; geleneksel şartlarda hidrotermal yöntem ile ultrasonik yöntemi, aynı başlangıç jeli ile denemişlerdir. NaP zeolitlerini direk olarak, basınç veya

hidrotermal yöntem olmaksızın ultrasonik yöntem ile sentezlemişlerdir. Ultrasonik enerji ve ısı süresinin etkileri sonucunda; ultrasonik titreşimlerin artmasının tozların kristalleşme derecelerini düşürdüğünü fakat faz saflığının değişmeden kaldığını belirtmişlerdir. Ürünleri; XRD, IR, DTA, TGA, FESEM ve TEM analizleri ile karakterize etmişlerdir. FESEM analizi sonucunda oda sıcaklığında ultrasonik yöntemle 50 nm'lik zeolit formlarının oluştuğunu raporlamışlardır. Son olarak araştırmacılar diğer sentez yöntemleri ile ultrasonik yöntemi karşılaştırdıklarında; sentez işlemini gerçekleştirmek için ısıtmaya gerek duyulmadığı gibi sentez süresinin kısaldığını ayrıca bunlara ek olarak; ekipman ve elektrik maliyetinin de diğer işlemlere göre daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada; klasik hidrotermal yöntem ile ultrasonik yöntem karşılaştırılmıştır. Hidrotermal yöntem sonucundaki kalsinasyon sıcaklıkları ile ultrasonik yöntem sonunda uygulanan kalsinasyon sıcaklıkları değiştirilerek bir kalsinasyon sıcaklık taraması yapılmıştır. Hidrotermal yöntem için bir reaktör tasarlanarak imal ettirilmiştir. Sentezlenen ürünün katalizör verimliliği karşılaştırmak için CaO , SiO_2 ve Al_2O_3 bileşiklerinin tek tek katalizör verimlilikleri ölçülmüştür.

3.1.1. Reaktör Tasarımı

Reaktörde; yüksek basınca dayanıklı, krom-nikel paslanmaz çelikten imal edilmiş numune haznesi, aynı şekilde krom-nikel paslanmaz çelikten imal edilmiş karıştırma aparatı ve 1 devir/dakikalık hız bölgelerinin altında bile kararlı bir şekilde çalışabilen, hız ve moment kontrolü yapan AC Servo motor kullanılmıştır. Dönme hızı, sıcaklık ve basınç dijital ekranlarla kontrol edilmektedir. Numune haznesinin ağız kısmı sızdırmazlık sağlanacak şekilde tasarlanmıştır. Oluşabilecek bir güvenlik ihmali nedeni ile otomatik açma ve kapama düğmeleri iki farklı noktaya konularak aynı anda basılması ile devreye girmektedir. Hazne içindeki oluşan buharı sevk etmek amaçlı manuel açma kapamaya sahip aktarma borusu hazneye monte edilmiştir. Tasarlanan reaktörün resmi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Reaktör

3.1.2. Ultrasonik Laboratuvar Cihazı

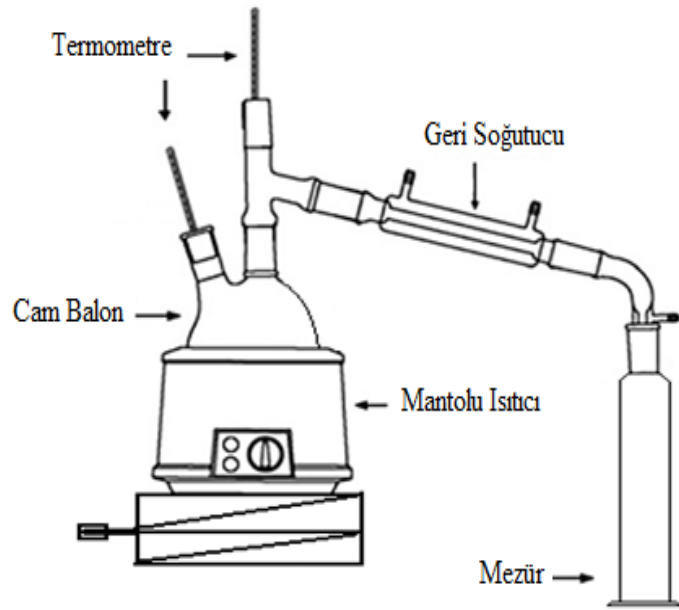
Ultrasonik homojenizatörün genel olarak uygulama yelpazesine bakıldığında; örnek hazırlama, hücre parçalama, homojenizasyon, dispersiyon ve ayrıştırma, partikül boyut küçültme ve kimyasal reaksiyonlar yer almaktadır. Yapılan deneysel çalışma da; ayarlanabilir ses dalgaları genliği (%) ve ayarlanabilir devire sahip, Hielscher marka masa tipi UP200S Ultrasonik Laboratuvar cihazı (Şekil 3.2) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Ultrasonik Laboratuvar Cihazı

3.1.3. Distilasyon Düzeneği

Katalitik parçalama sırasında ağır hidrokarbonların mevcut katalizörler ve ısı etkisi ile parçalanması sonucunda oluşan hafif hidrokarbon içerikli buharın geri soğutucu yardımıyla tekrar yoğunlaşması için Şekil 3.3.'deki distilasyon düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Distilasyon Düzenegi

3.1.4. Kullanılan Kimyasallar

ZSM türevi zeolit sentezi sırasında, silika kaynağı olarak toz silika (Sigma, 99.8 %), alüminyum kaynağı olarak alüminyum hidroksit (Merck, saf toz), sodyum hidroksit (Sigma, >98.4 %), organik yönlendirici olarak tetra-propil-amonyum-bromür (TPABr) (Fluka, >98 %), sodyum iyonlarından kurtarmak için amonyum klorür (Sigma, 99.998 %) ve deiyonize su kullanılmıştır.

Katalitik parçalamada katalizör olarak; kalsiyum oksit (Aldrich, 99.995 %) ve silisyum dioksit (Aldrich, 99.5 %) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

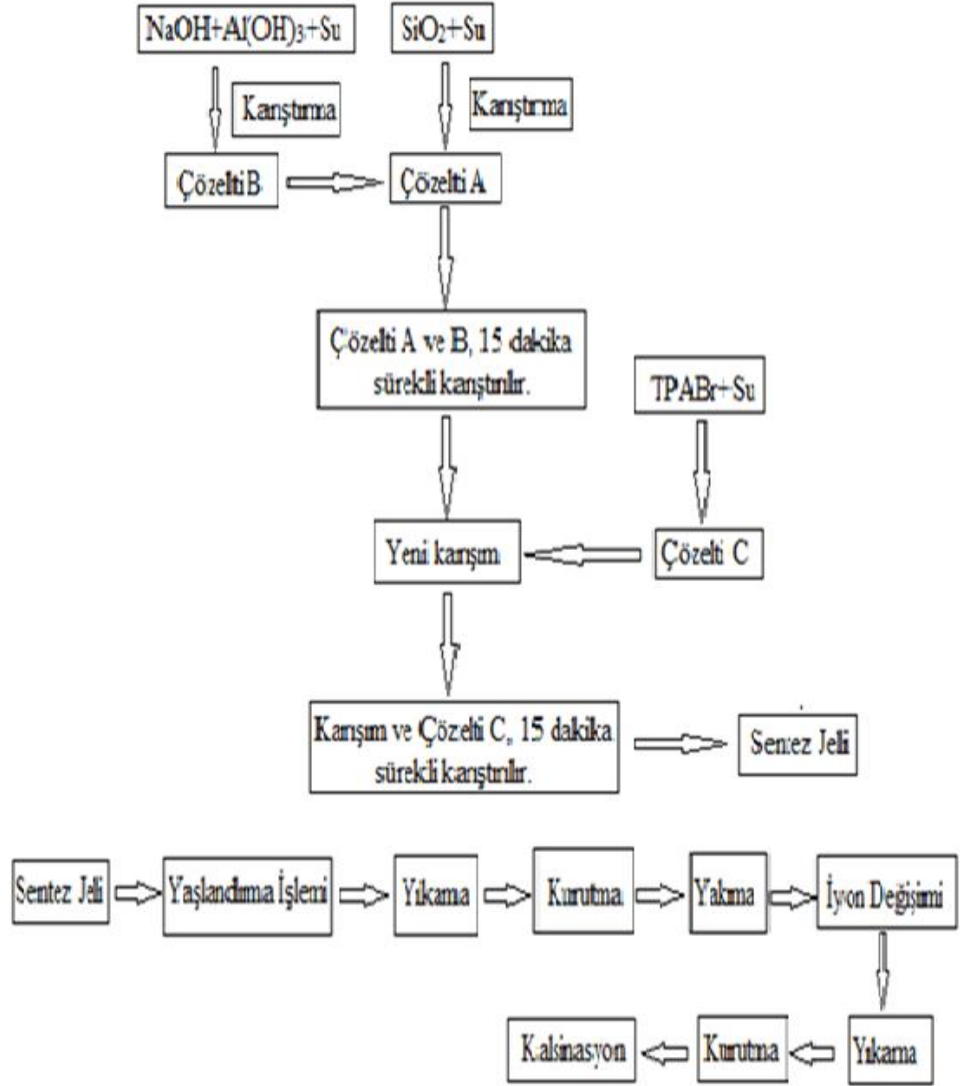
3.2.1. ZSM Türevi Zeolitlerin Sentezi

Bu çalışmada; ZSM türevi zeolit sentezi için referans olarak Demirkan (2002) tarafından önerilen aşağıda verilmiş bileşim (Bağıntı 3.1) temel alınmıştır:

$$12.84 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 76.73 \text{ SiO}_2 : 6.4 \text{ TPABr} : 3962.6 \text{ H}_2\text{O} \quad (3.1)$$

ZSM türevi zeolitlerin sentezi, üç farklı karışım (A, B ve C karışımları) hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

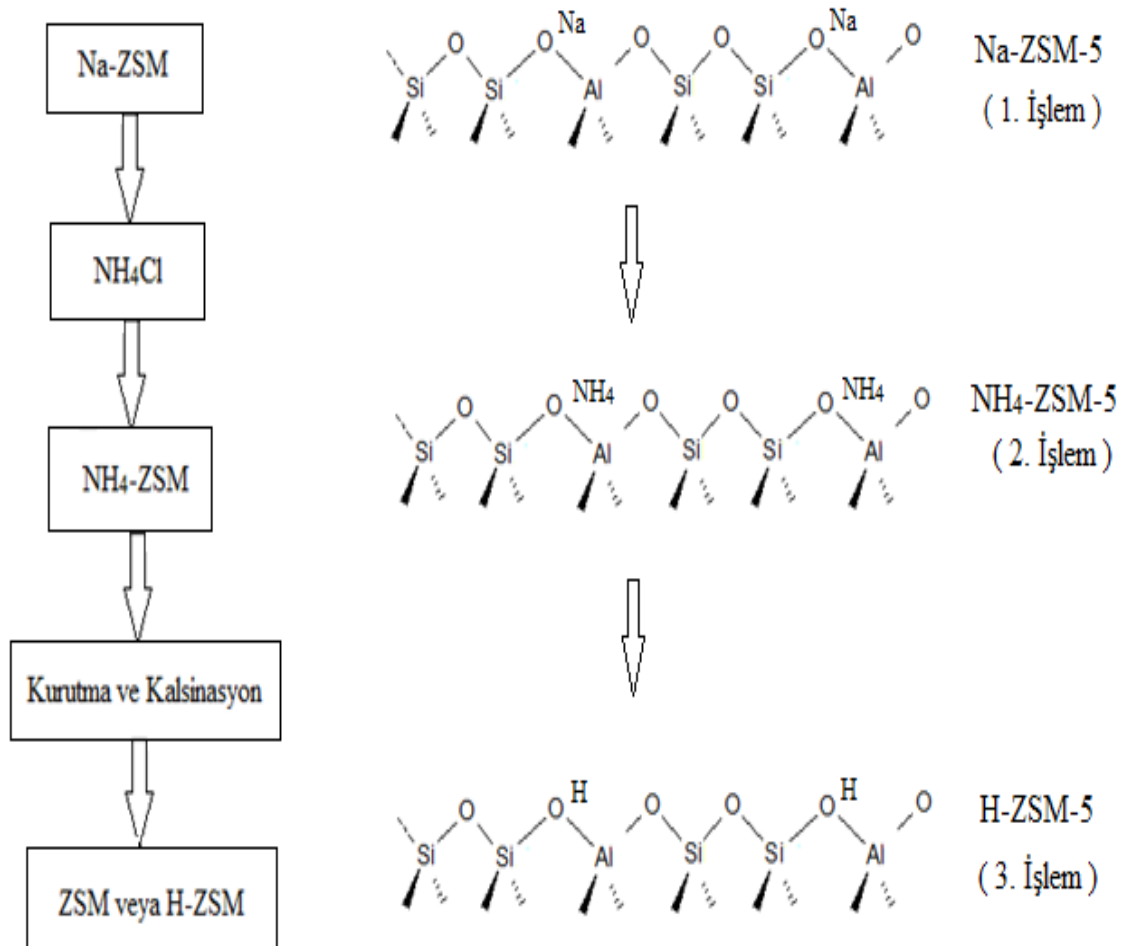
Karışım A; 20.10 g silikanın, 162.50 ml deiyonize su içine eklenerek hazırlanmıştır. Karışım B; 4.48 g NaOH ve 0.68 g $Al(OH)_3$, 18.75 ml deiyonize su içinde çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan B, A'nın üzerine eklenerek 15 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında, 7.43 g TPABr, 75 ml suyun içinde çözülerek karışım C hazırlanmıştır. A ve B karışımlarının üzerine hazırlanan C'de ilave edilerek üzerine 110 ml deiyonize su eklenmiştir. Hazırlanan son karışım 15 dakika karıştırılarak sentez jeli elde edilmiştir. Hazırlanan jelin akış şeması Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Sentez Akış Şeması

Hazırlanan sentez jeline, 20 dakika boyunca ultrasonik yöntemle homojenizasyon işlemi uygulanmıştır. 20 dakikanın sonunda alınan ürün filtrelendikten sonra birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan çökelek 24 saat boyunca 110 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. 24 saatin sonunda etüvden alınan ürün desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir. Ürün, 300 °C sıcaklıkta kül fırınında 30 dakika yakılmıştır. 30 dakikanın sonunda sıcaklık dakikada 6 °C arttırılarak 540 °C'ye getirilmiştir. 540 °C'de 8 saat daha ısı işlem uygulandıktan sonra desikatöre alınarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. (1.işlem)

Sentezlenen ürünü sodyum iyonlarından kurtarmak için 1 M'lık 250 ml NH_4Cl çözeltisi hazırlanarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat sürekli karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. (2.işlem)



Şekil 3.5. İyon Değişim Basamakları

Karıştırma süresi sonunda, üründeki serbest klor iyonlarından kurtarmak için birkaç defa deiyonize su ile yıkanarak filtre kağıdı ile süzülen ürün, 24 saat süreyle 120 °C’de kurutulmuştur. Kurutma işlemi bitiminde desikatöre alınan ürün, oda sıcaklığına getirildikten sonra kalsinasyon işlemi için 540 °C’de 4 saat kül fırınında tutulmuştur (3. İşlem). Gerçekleştirilen iyon değişimi basamakları ve işlemlerin şematik gösterimi Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

Tüm sentezlenen ürünler için aynı jel bileşimi kullanılmıştır. Sentezler sırasında farklı yaşlandırma metotları ve farklı kalsinasyon sıcaklıkları denenmiştir. Hidrotermal yöntemde numuneler 72 saat reaktörde tutulmuştur. Denenen metotlar ve kalsinasyon sıcaklıkları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen Numunelerin Kodları ve Değiştirilen Parametreleri

Numune Kodu	Yaşlandırma Yöntemi	Yaşlandırma Süresi	Kalsinasyon Sıcaklığı	Kalsinasyon Süresi
SNT-1	Ultrasonik Yöntem	20 dakika	540 °C	4 saat
SNT-2	Ultrasonik Yöntem	20 dakika	800 °C	2 saat
SNT-3	Ultrasonik Yöntem	20 dakika	1100 °C	2 saat
SNT-4	Ultrasonik Yöntem	1 saat	540 °C	4 saat
SNT-5	Ultrasonik Yöntem	30 dakika	540 °C	4 saat
SNT-6	Ultrasonik Yöntem	30 dakika	800 °C	2 saat
SNT-7	Ultrasonik Yöntem	30 dakika	900 °C	2 saat
SNT-8	Ultrasonik Yöntem	30 dakika	1100 °C	2 saat
SNT-9	Hidrotermal Yöntem	72 saat	540 °C	4 saat
SNT-10	Hidrotermal Yöntem	72 saat	800 °C	2 saat
SNT-11	Hidrotermal Yöntem	72 saat	900 °C	2 saat
SNT-12	Hidrotermal Yöntem	72 saat	1100 °C	2 saat

3.2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Her bir sentezlenen numunenin kristal yapı analizleri, X-Işınları Toz Kırınım Cihazı (XRD) ile Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen ürünlerin parçacık boyutlarının ve morfolojilerinin incelenmesi ve tanımlanabilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analizleri; JEOL marka SEM Cihazı ile Mustafa Kemal Üniversitesi MARGEM Laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.2.3. Katalitik Parçalama Deneyleri

Sentezlenen ürünlerin katalitik verimlerinin incelenebilmesi ve sabit verilerle karşılaştırılabilmeleri için bilinen katalizörlerle katalitik parçalama deneyleri yapılmıştır. Ağır hidrokarbonlu ürünlerden hafif hidrokarbonlu ürünler elde etmek için CaO, SiO₂ ve Al₂O₃, doğal zeolit, sentezlenen beta zeolit ve sentezlenen ZSM-5 kullanılmıştır.

Endüstriyel atıklardan toplanan, ağır hidrokarbon içerikli makine yağı hammadde olarak seçilmiştir. Deney için toplamda 90 ml yağ, filtrelenerak içindeki katı safsızlıklardan arındırılmıştır. Toz halinde bulunan CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ için herhangi bir ezme işlemi uygulanmadan direk kullanılmıştır. CaO deney öncesinde 900 °C sıcaklıkta 10 saat yakılarak kalsine edilmiştir. Şekil 3.3’de gösterilen distilasyon düzeneği kurularak, termometreler yerleştirilmiştir. İki farklı noktadan sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Birinci termometre; kaynayan numunenin sıcaklığını gözlemlemek için, 1000 ml’lik cam balon içindeki numune ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. İkinci termometre ise; geri soğutucuya girmeden önceki buhar sıcaklığının gözlemlenebileceği şekilde yerleştirilmiştir. Reaktörün sıcaklığı kademeli olarak 150 °C’den başlayarak 1er saat ara ile 250 ve 350 °C’ye çıkarılmıştır. Kademeli sıcaklık artışı ile katalitik parçalama deneyi 3 saatte tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında başlanan deneyde, sıcaklık 150 °C’ye geldiğinde buharlaşma başladığı gözlemlenmiştir. İlk ürün 30. dakikada gelmeye başlamıştır. Her 10 dakikada bir gelen ürün miktarı, reaktör içindeki numune sıcaklığı ve buhar sıcaklığı takip edilerek kaydedilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

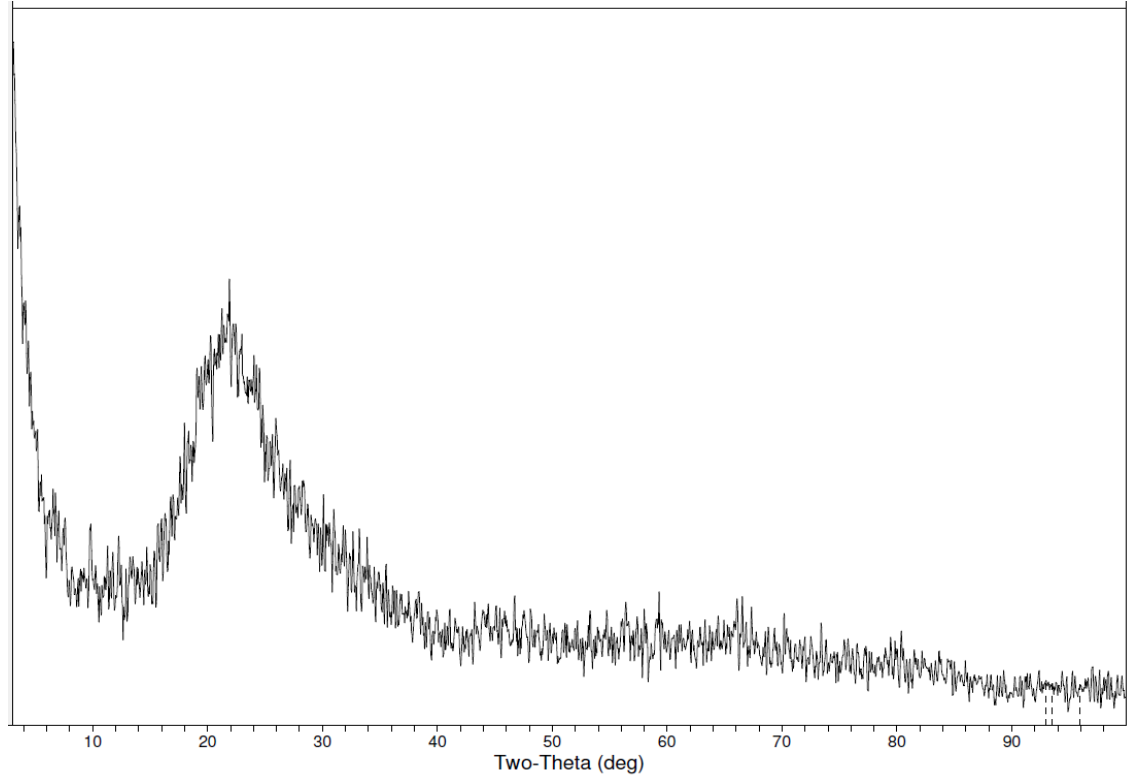
4.1. ZSM Türevi Zeolit Sentezi

4.1.1. X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları

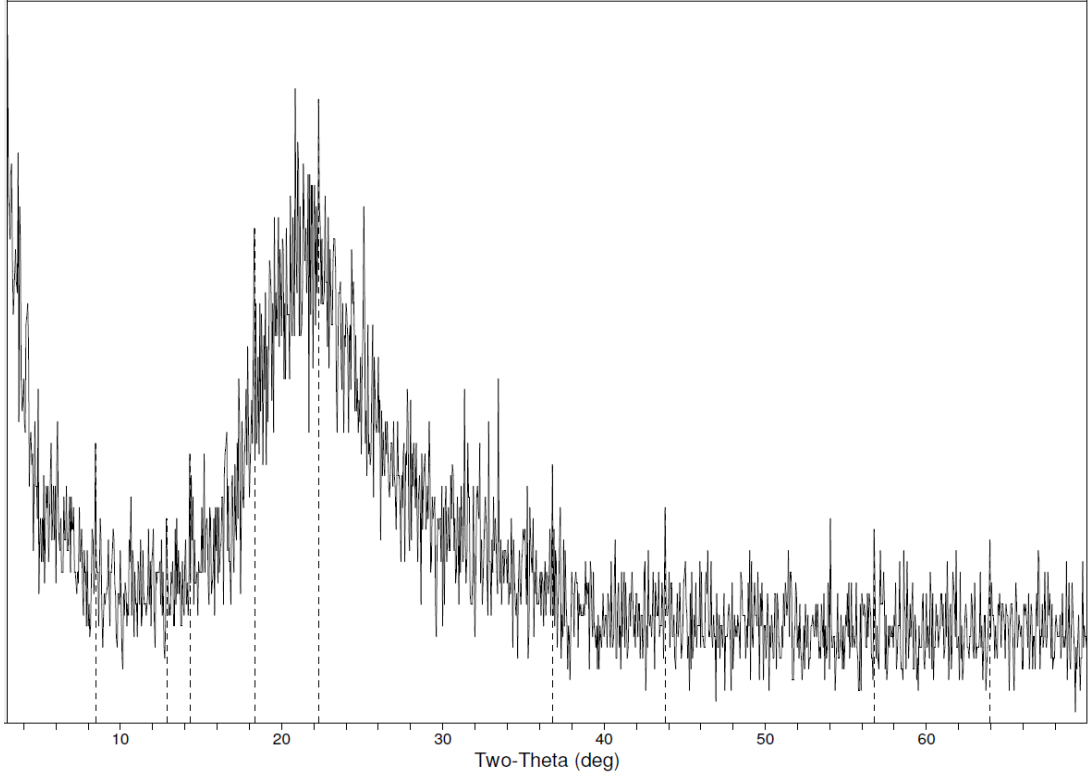
$$12.84 \text{ Na}_2\text{O}; \text{Al}_2\text{O}_3; 76.73 \text{ SiO}_2; 6.4 \text{ TPABr}; 3962.6 \text{ H}_2\text{O} \quad (4.1)$$

Formül 4.1’de verilen mol oranına sahip jel bileşimi kullanılarak; farklı sentez yöntemleri, kalsinasyon sıcaklıkları ve sentez sürelerinde sentezlenen ZSM türevi zeolitlerin, kristal yapılarını belirlemek için X-ışını kırınım desenleri alınmıştır.

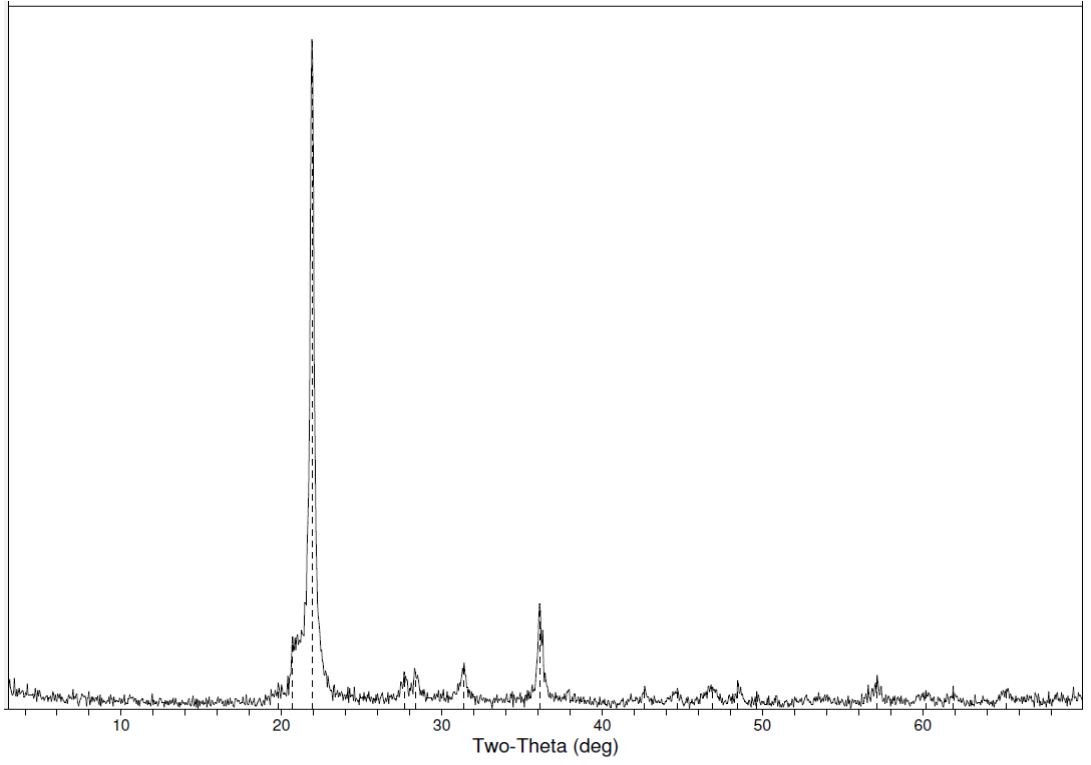
İlk sentezde; hazırlanan jel, 20 dakika boyunca ultrasonik yöntemle karıştırılarak; 540 °C, 800 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. 540 °C’de 4 saat (SNT-1), 800 °C ve 1100 °C’de ise 2’şer saatten (SNT-2 ve SNT-3) kalsine edilmiştir. XRD desenleri Şekil 4.1-4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. SNT-1 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



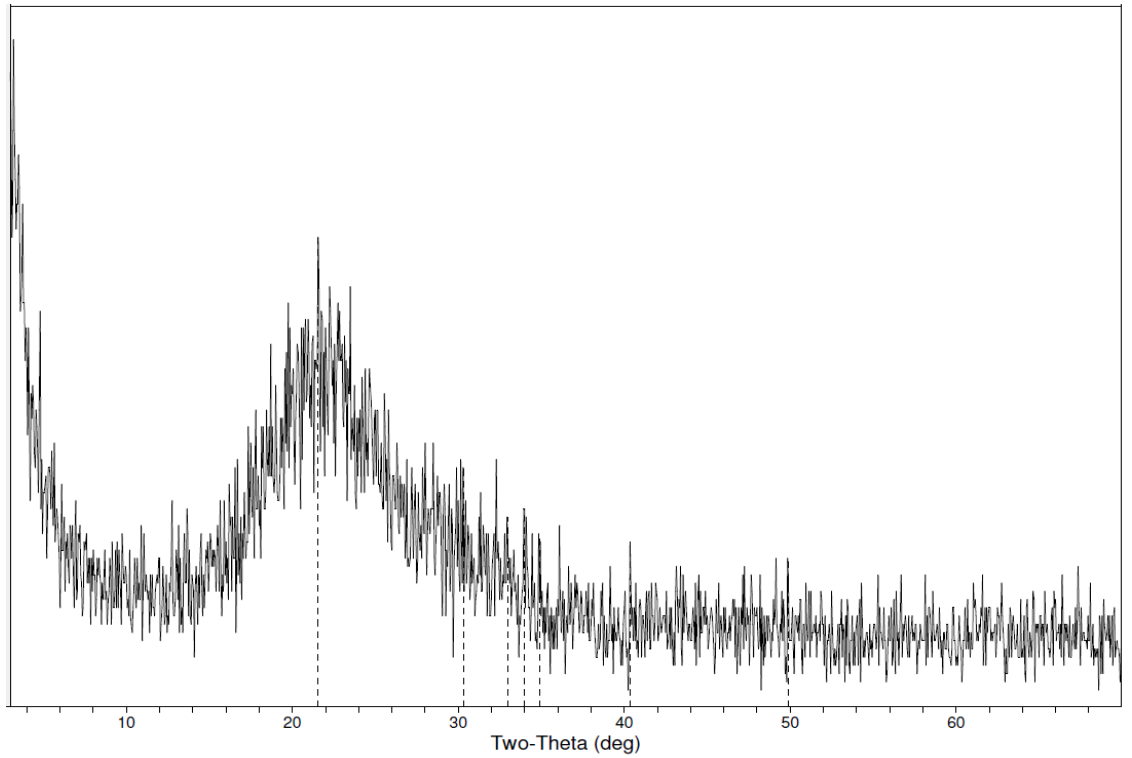
Şekil 4.2. SNT-2 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



Şekil 4.3. SNT-3 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni

3 numunenin XRD desenlerine bakıldığında; 20 dakikalık ultrasonik homojenizasyona maruz bırakılan numunelerden, kalsine sıcaklıkları arttıkça kristal oluşumunda da artış gerçekleştiği görülmüştür. 540 °C ve 800 °C’de kalsine edilen numunelerin düzgün bir kristal yapı oluşmadığı, bunların yanında 1100 °C’deki numunede ise düzgün bir kristal yapının oluştuğu söylenebilir.

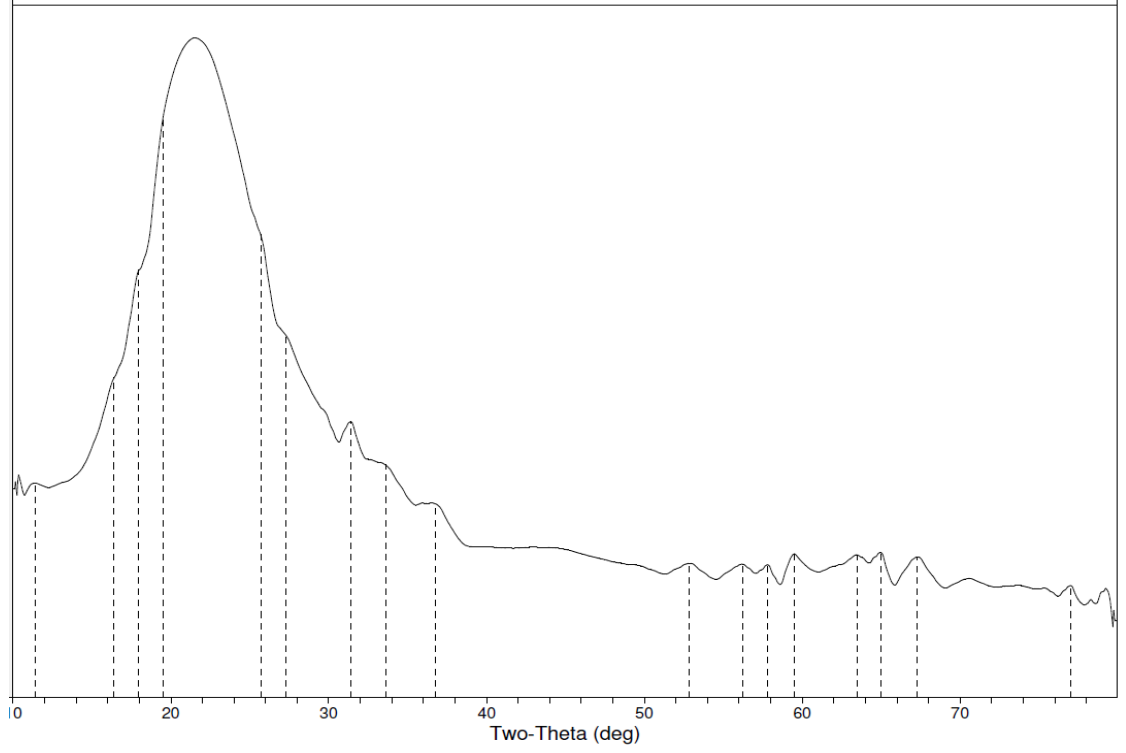
İkinci sentezde; hazırlanan jele 1 saat boyunca ultrasonik homojenizasyon uygulanmıştır. 540 °C’de kalsine edildikten sonra alınan XRD deseni Şekil 4.4’de verilmiştir.



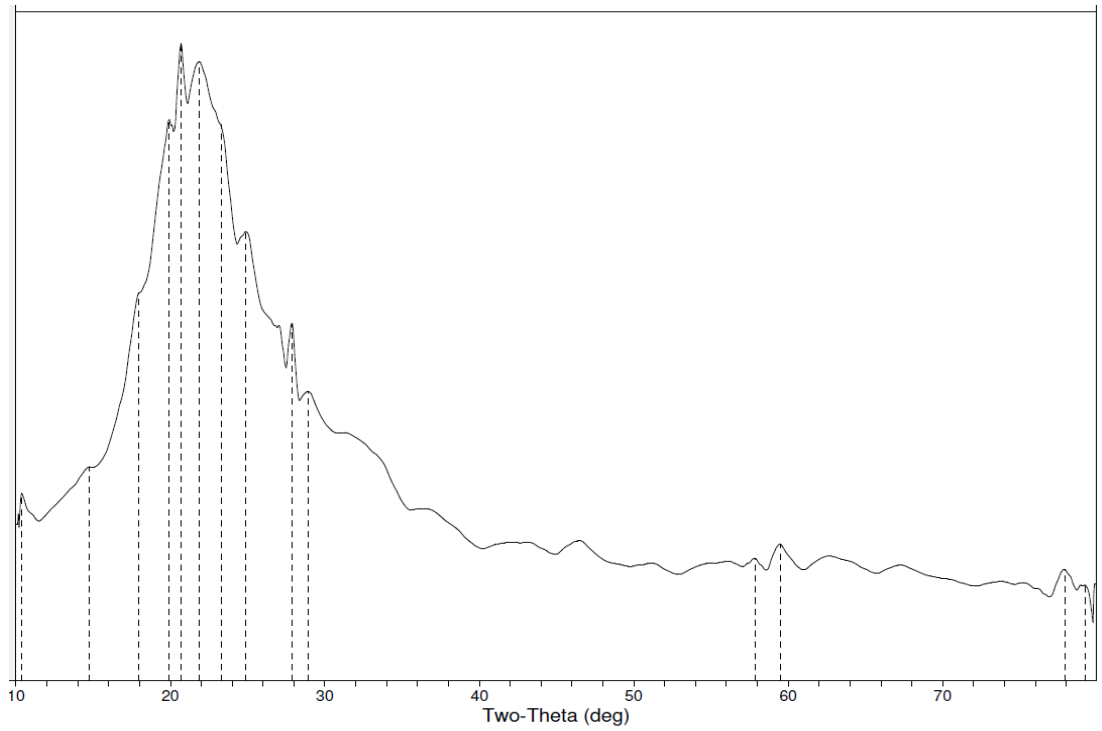
Şekil 4.4. SNT-4 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni

İkinci sentezde de 540 °C’de düzgün bir kristal yapı oluşmamıştır. Ultrasonik yöntemde bekletme süresi arttırıldığında, kalsinasyon sıcaklığı arttırılmadan kristal yapı oluşturmanın mümkün olmadığı XRD desenleri incelendiğinde görülmüştür.

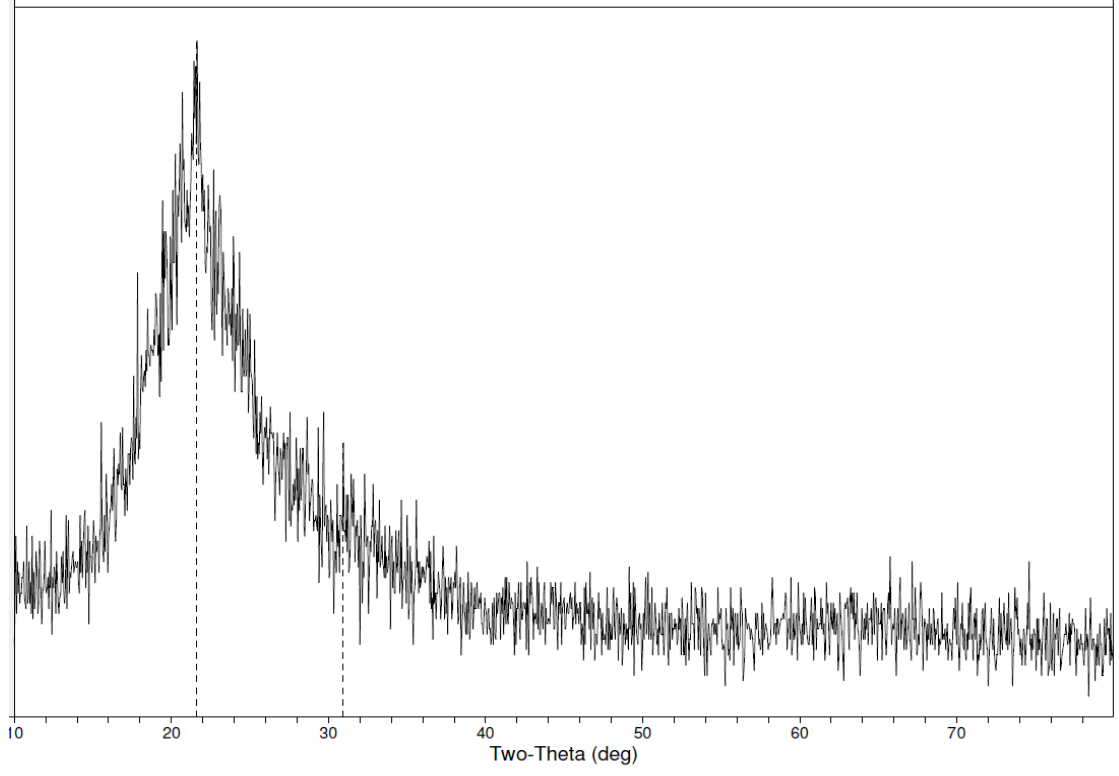
Üçüncü sentezde; hazırlanan jel 30 dakika boyunca ultrasonik yöntemde bekletilmiştir. Kalsine sıcaklıkları ve süreleri sırası ile 540 °C (SNT-5) 4 saat, 800 °C (SNT-6) 2 saat, 900 °C (SNT-7) 2 saat ve 1100 °C (SNT-8) de 2 saattir. Kalsinasyon edildikten sonra alınan XRD desenleri Şekil 4.5-4.8’de verilmiştir.



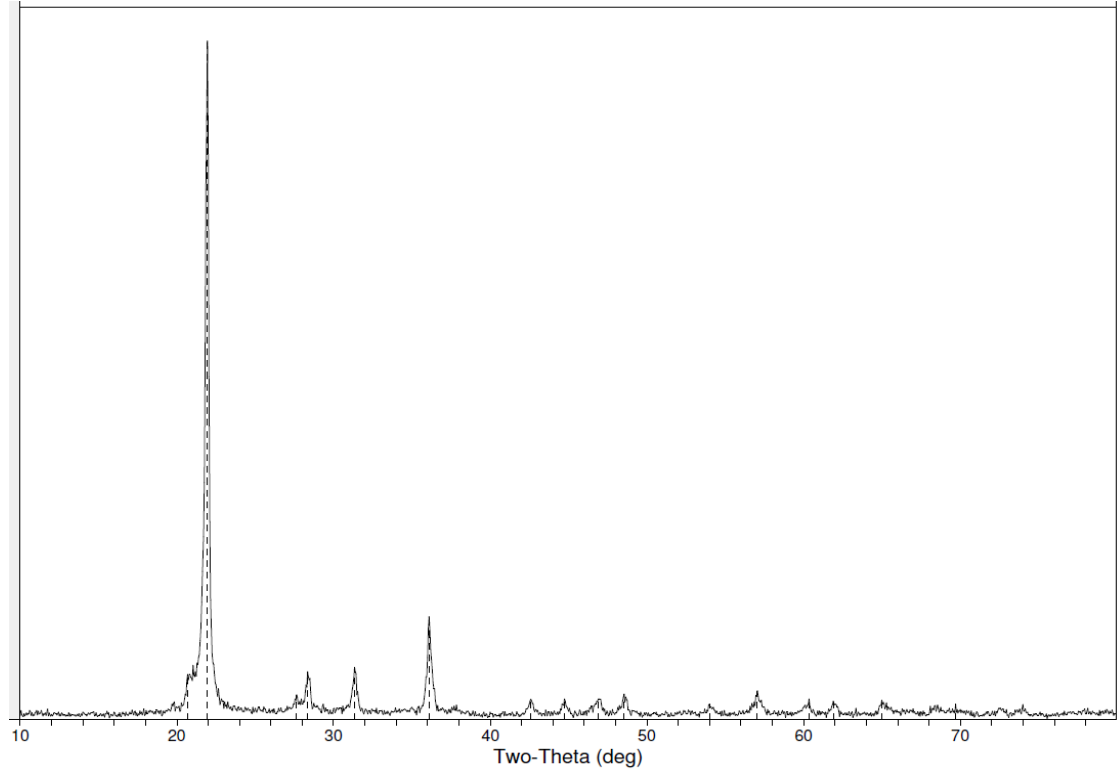
Şekil 4.5. SNT-5 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



Şekil 4.6. SNT-6 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



Şekil 4.7. SNT-7 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni

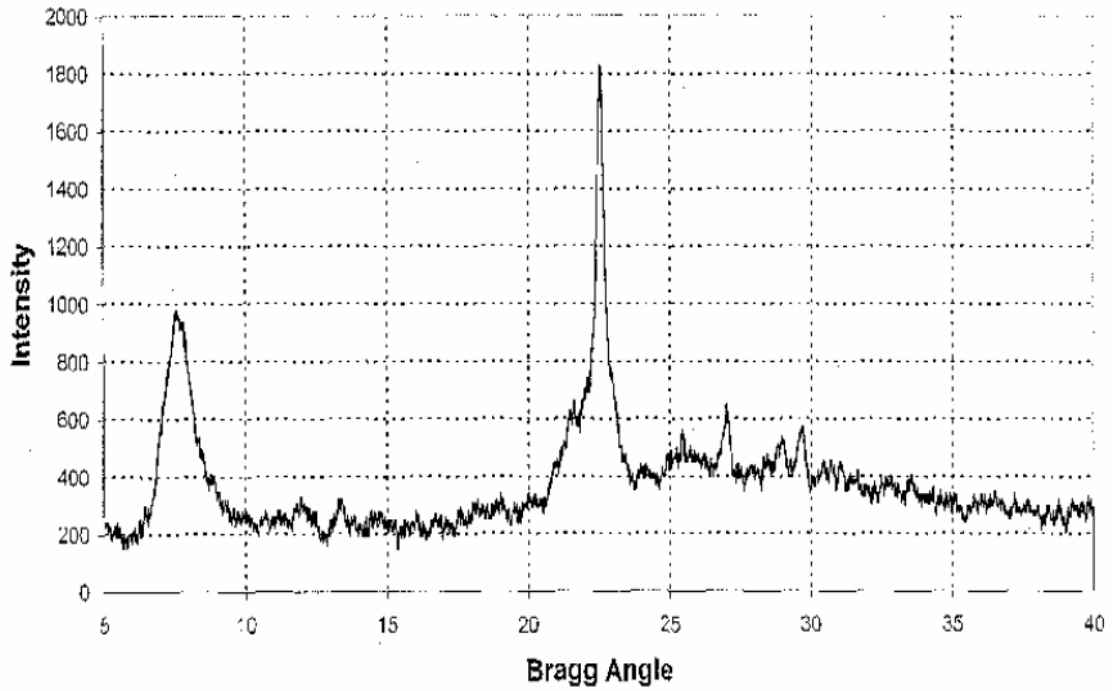


Şekil 4.8. SNT-8 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni

Hazırlanan jelin 30 dakika boyunca ultrasonik yöntemde bekletilmesi sonucu, elde edilen XRD pikleri incelendiğinde en iyi kristal yapının 1100 °C’de elde edildiği görülmüştür.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde; XRD desenlerinde $2\theta \approx 22.4^\circ$ ’de alınan pikin beta zeolit için karakteristik bir pik olduğu görülmüştür. Pikin şiddetinin büyüklüğü, beta zeolit sentezinde oluşan kristallerin tek bir yapıda ve homojen olduğunu göstermiştir.

Gür (2006) yaptığı çalışmada; 30’luk Si/Al oranı ile hidrotermal yöntemle 10 günlük homojenizasyon işleminin ardından, ürünü 550 °C’de 6 saat kalsine edilerek beta zeolit elde ettiğini belirtmiştir. Bu zeolitin XRD desenini Şekil 4.9’da verilmiştir.

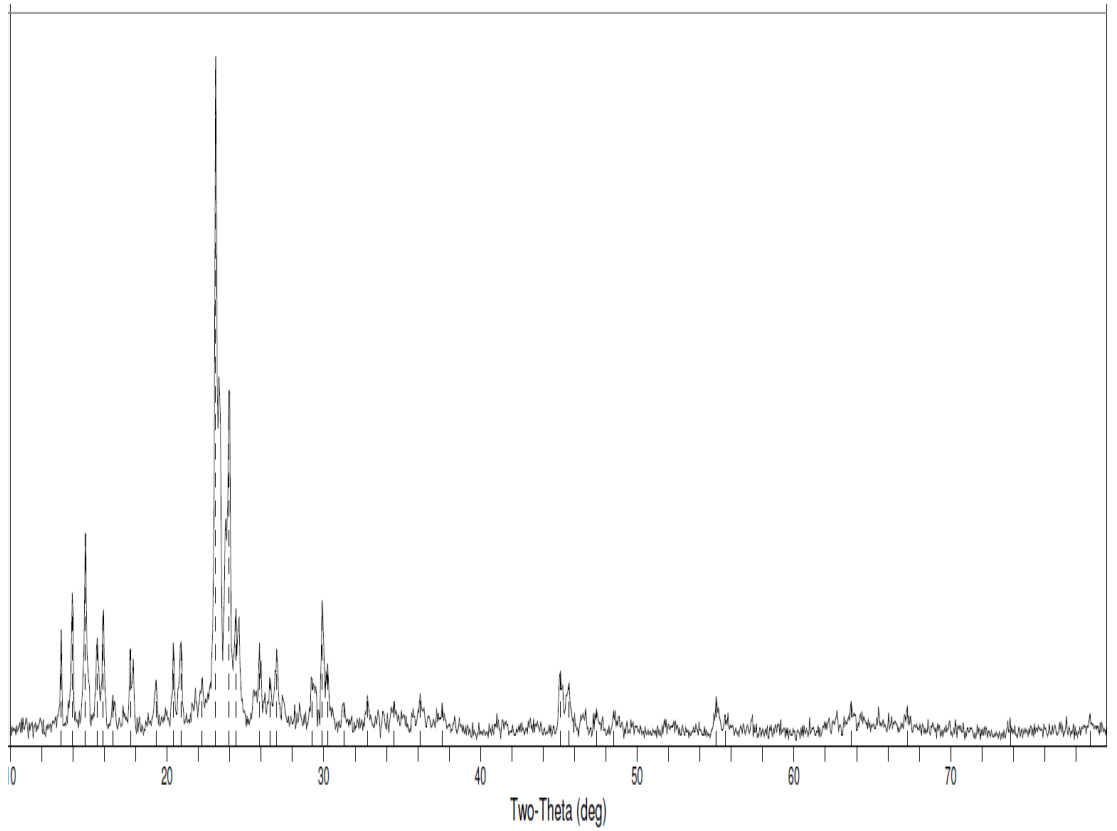


Şekil 4.9. Beta zeolitin XRD Deseni (Gür, 2006)

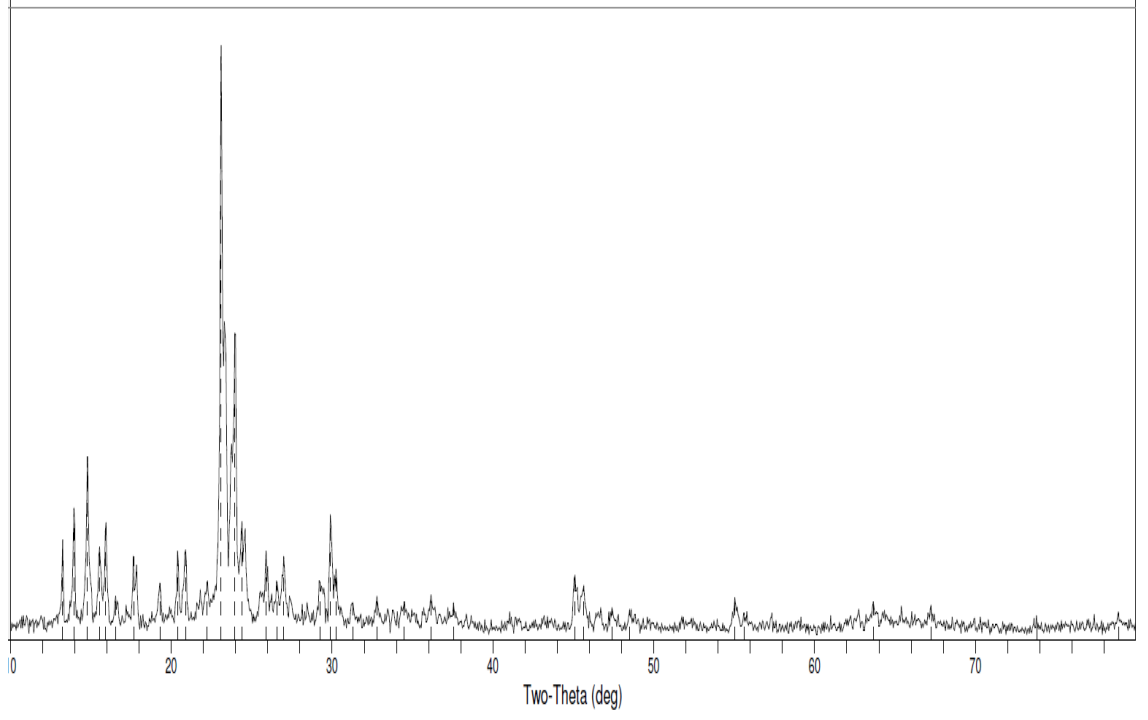
Gür çalışmasında; $2\theta \approx 22.4^\circ$ ’de meydana gelen pik boyutunun, kalsinasyon ile azaldığını belirtmiştir. Kalsinasyonsuz gerçekleştirilen sentezin XRD desenlerinde $2\theta \approx 22.4^\circ$ ’de gerçekleşen pikin boyutunun, 6 saatlik kalsinasyon sonucunda düştüğünü söylemiştir.

Bizim çalışmamızda ise; ultrasonikle gerçekleştirilen homojenizasyon işlemi sonucunda elde edilen zeolitlerin, XRD desenlerinde $2\theta \approx 22.4^\circ$ 'de gerçekleştirilen pik boyutunun kalsinasyon sıcaklığı artışı ile arttığı görülmüştür.

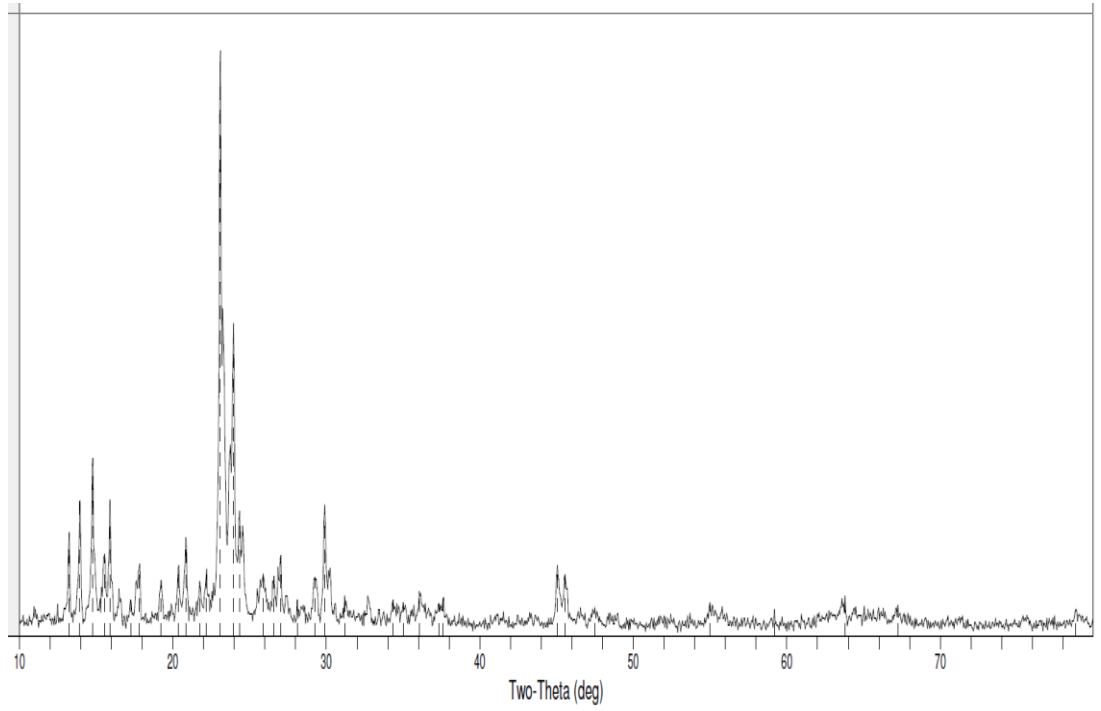
4. sentezde hidrotermal yöntemle 72 saat homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntemden sonra 540°C 'de 4 saat, 800°C 'de 2 saat, 900°C 'de 2 saat ve 1100°C 'de de 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklıklarına göre alınan XRD desenleri sırası ile Şekil 4.10-4.13'de verilmiştir.



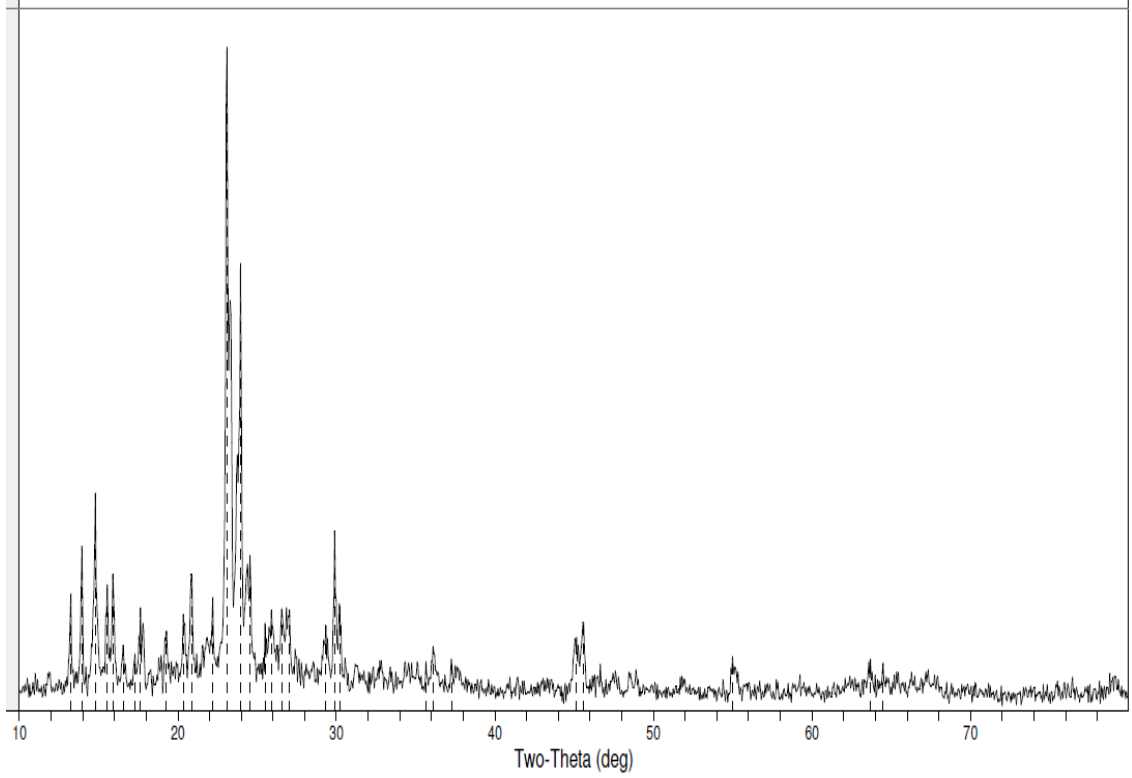
Şekil 4.10. SNT-9 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



Şekil 4.11. SNT-10 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



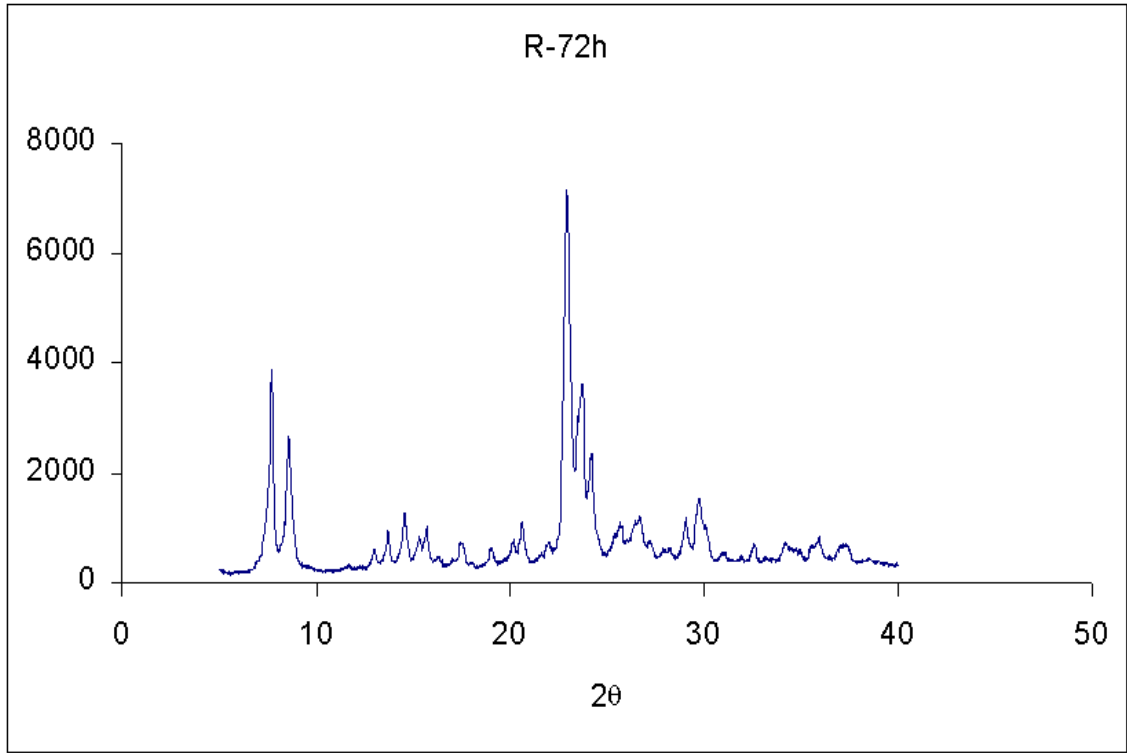
Şekil 4.12. SNT-11 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni



Şekil 4.13. SNT-12 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin XRD Deseni

Ultrasonik yöntemden farklı olarak hidrotermal yöntemde uzun bir homojenizasyon süresi gerekmiştir. Bunun dışında hidrotermal yöntem sonucunda elde edilen zeolitin kristallliği üzerinde, kalsinasyon sıcaklık değişiminin bir etkisinin olmadığı, XRD desenlerinde görülmüştür.

XRD desenlerinde $2\theta \approx 23^\circ$ 'de alınan piklerin ZSM-5 türü zeolitlerin karakteristik pikleri olduğu, incelenen çalışmalarda görülmüştür. Demirkan' ın, yaptığı çalışma sonucunda elde ettiği ZSM-5 türü zeolitin XRD deseni Şekil 4.14' de verilmiştir (Demirkan, 2002). Bu çalışmada da hidrotermal yöntem sonucu elde edilen ürünün ZSM-5 türü zeolit olduğu alınan XRD desenlerinde görülmüştür.

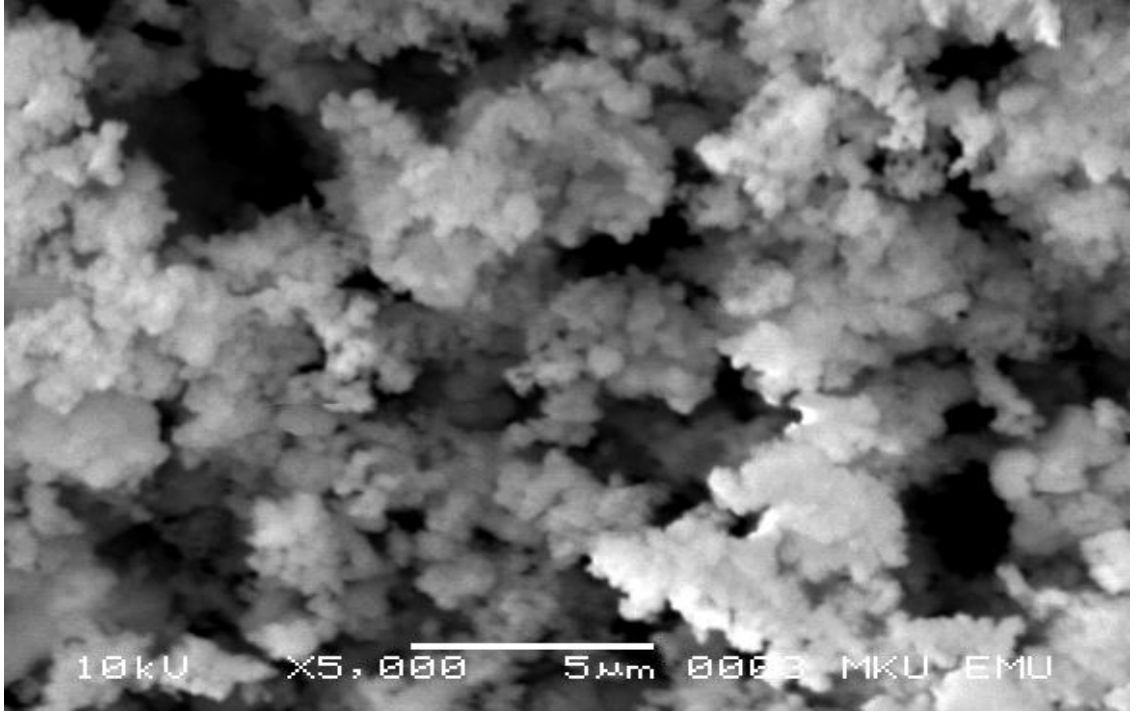


Şekil 4.14. 72 Saatlik Hidrotermal Yöntem ile Elde Edilen ZSM-5 Zeolitinin XRD Deseni (Demirkan, 2002)

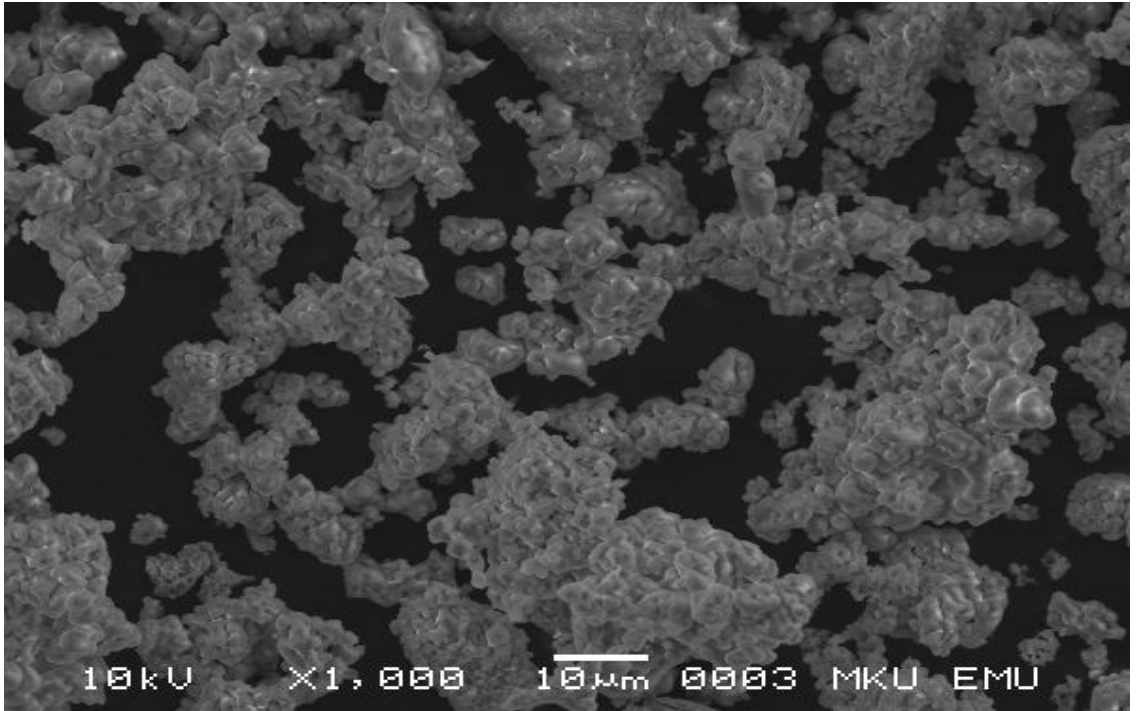
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Sentezlenen örneklerin; morfolojileri ve kristal boyutlarının analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. SEM’de bakılan örneklerin görüntüleri 1,000, 5,000 ve 10,000 kere büyütülerek alınmıştır.

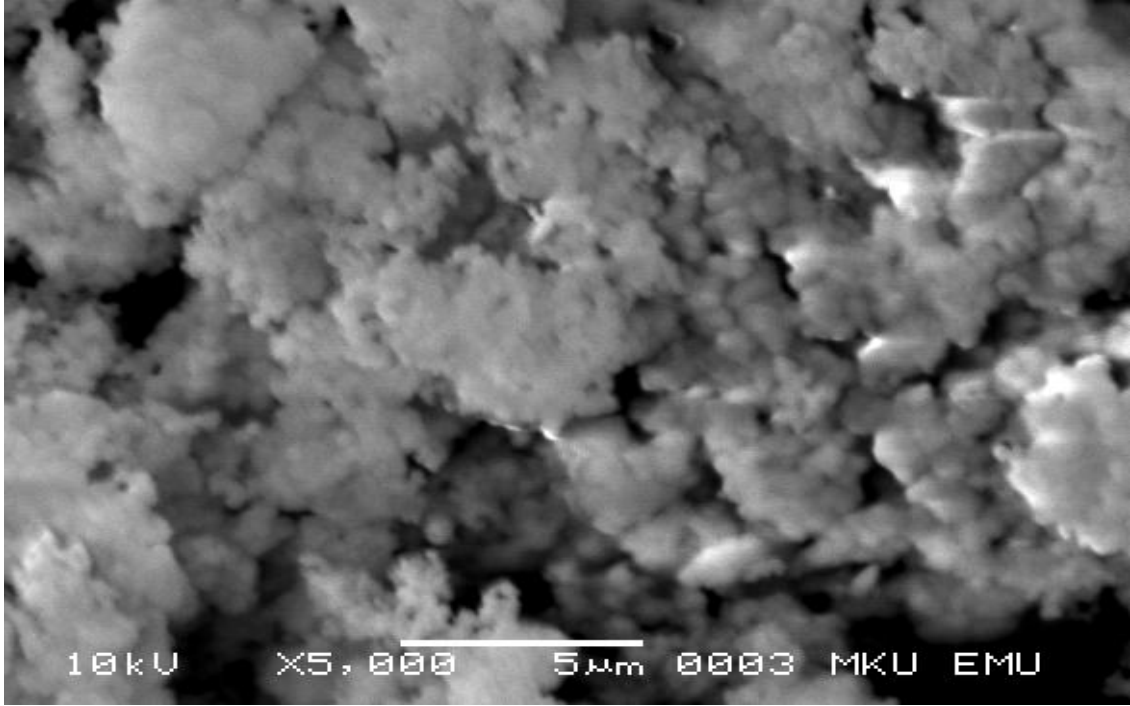
Ultrasonik yöntemle elde edilen SNT-3, SNT-8’in ($\times 1,000$ ’lik ve $\times 5,000$ ’lik) ve hidrotermal yöntemle elde edilen SNT-9, SNT-10, SNT-11, SNT-12($\times 5,000$ ve $\times 10,000$) Kod adlı ZSM türevi zeolit örneklerinin SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.15-4.22’de verilmiştir.



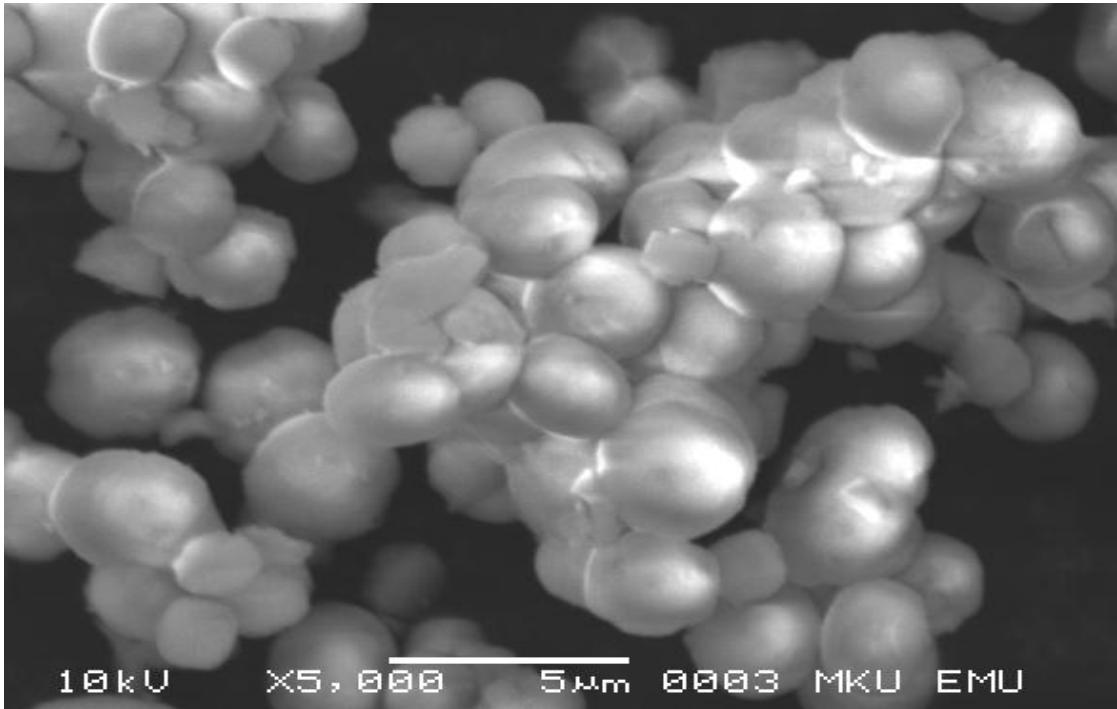
Şekil 4.15. SNT-3 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



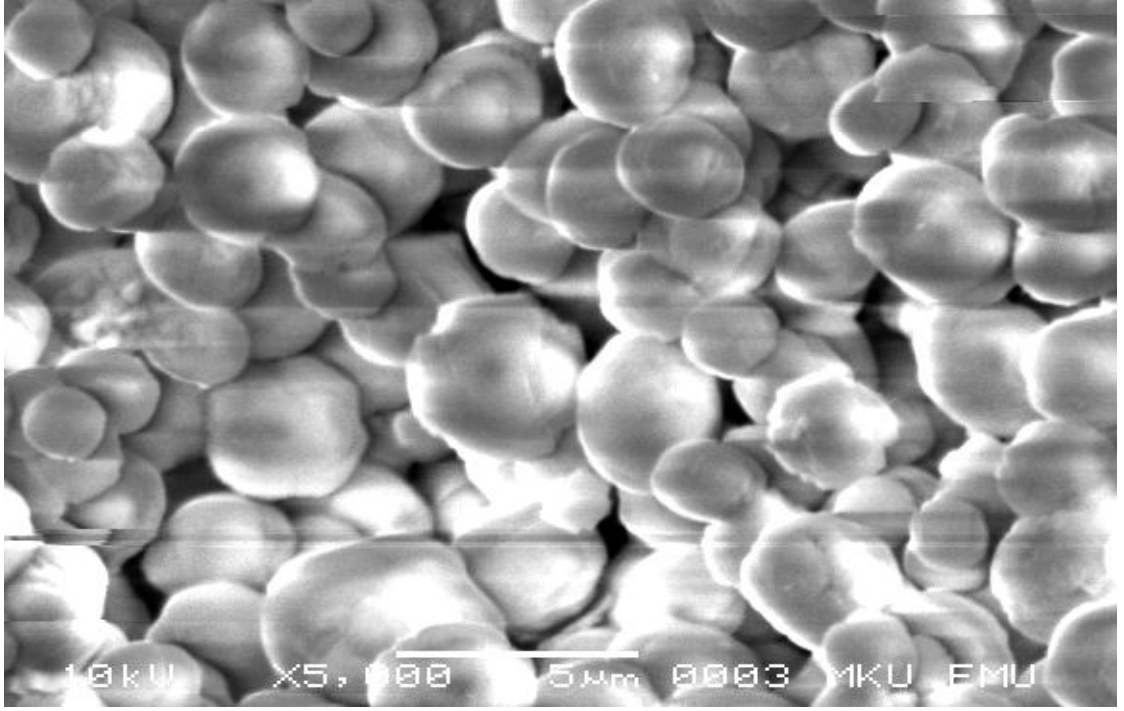
Şekil 4.16. SNT-8 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



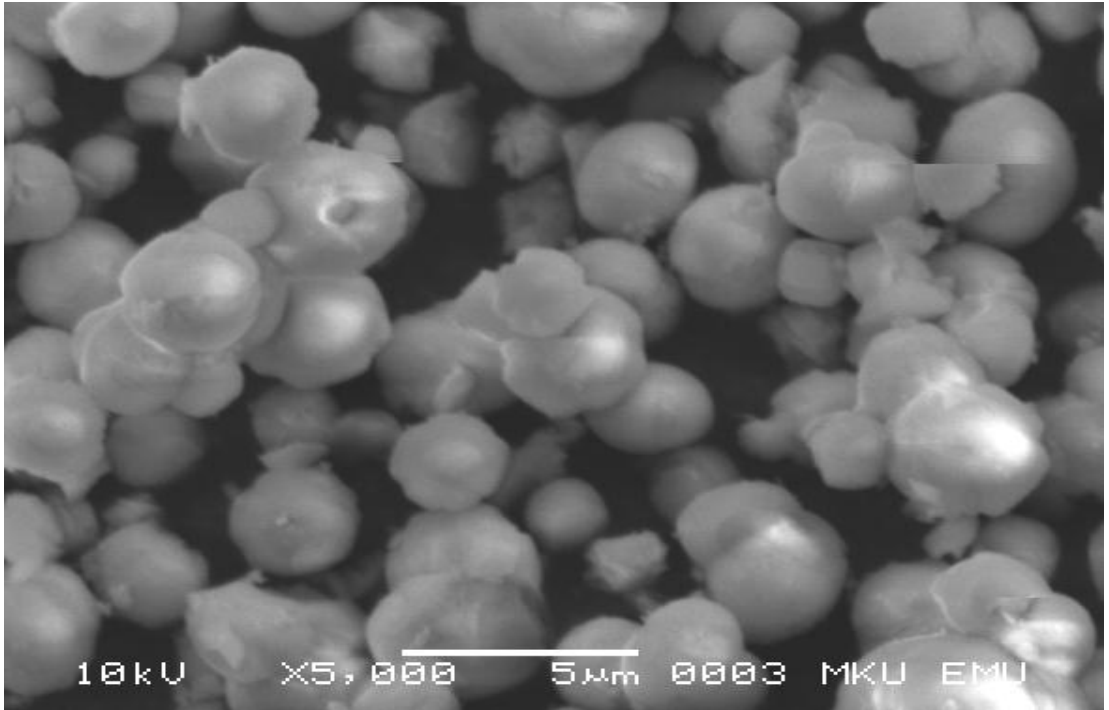
Şekil 4.17. SNT-8 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



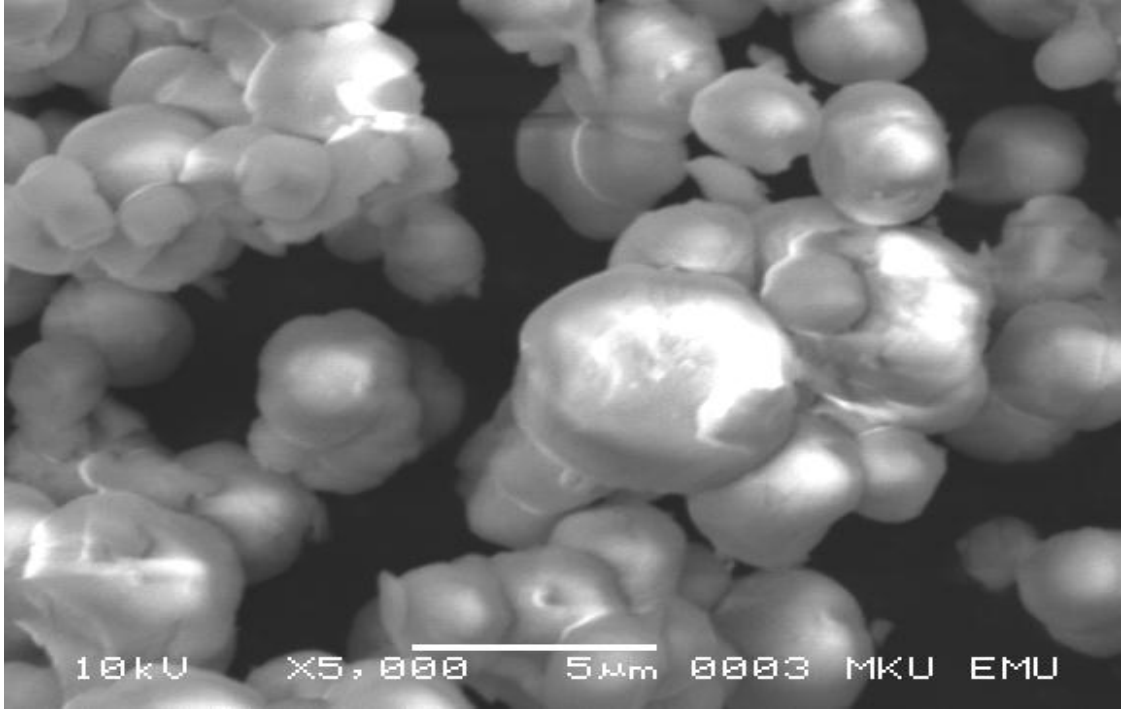
Şekil 4.18. SNT-9 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



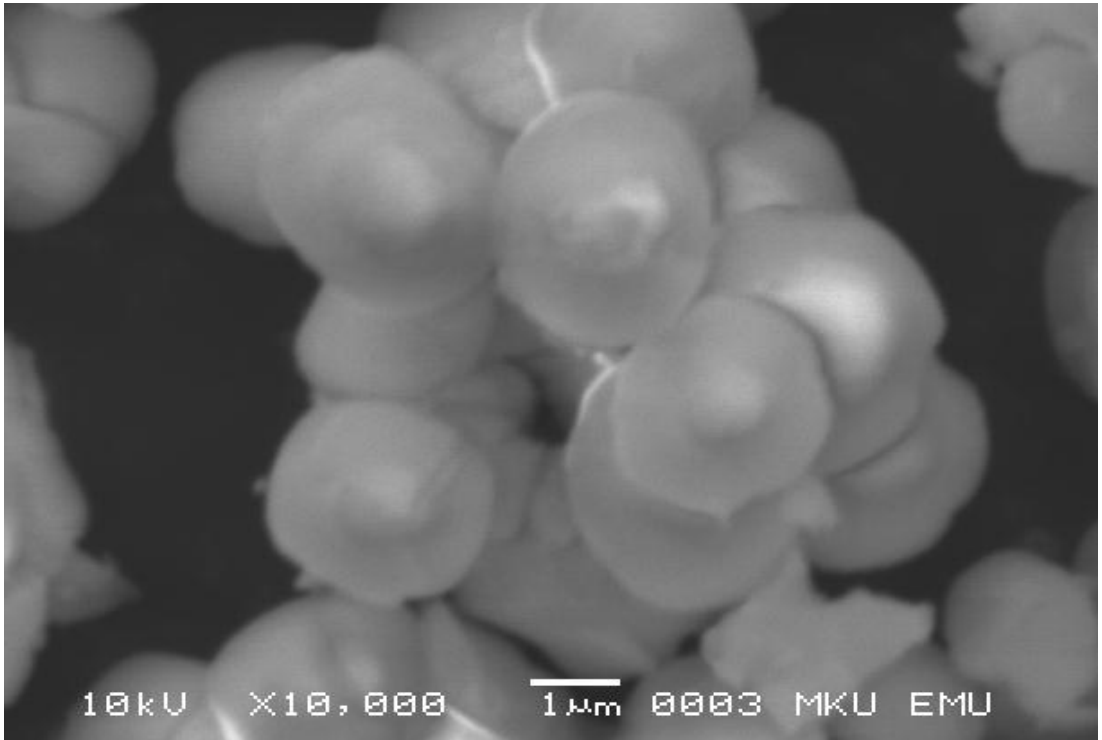
Şekil 4.19. SNT-10 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



Şekil 4.20. SNT-11 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



Şekil 4.21. SNT-12 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu



Şekil 4.22. SNT-12 Kod Adlı ZSM Türevi Zeolit Örneğinin SEM Analiz Sonucu

SEM görüntüleri incelendiğinde; ultrasonik yöntemle elde edilen zeolitlerin kristal boyutlarının, normal hidrotermal yöntemle elde edilen zeolitlerin kristal boyutlarına göre daha küçük olduğu görülmüştür. Ultrasonik yöntemle elde edilen örneklerin kristal boyutlarında homojenlik mevcutken, hidrotermal yöntemle elde edilen örneklerin kristal boyutlarında homojen bir dağılım olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklıklarına göre ürünlerin kristal yapıları incelendiğinde, hidrotermal yöntem ile elde edilen numunelerin tanecik boyutlarına kalsinasyon sıcaklıklarının etki etmediği görülmüştür.

Çalışmamızda ultrasonik yöntemle elde edilen numunelerin SEM görüntülerine benzer görüntülerin, Askari ve arkadaşlarının (2013) çalışmalarında da olduğu tespit edilmiştir.

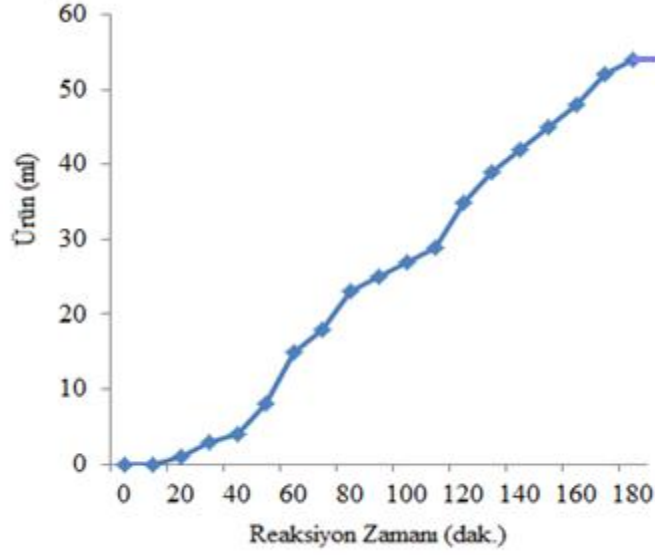
4.2. Katalitik Parçalanma Sonucunda Elde Edilen Veriler

Katalitik parçalanma deneyi; her biri 90 ml'lik atık yağların, SiO₂, CaO ve Al₂O₃, Doğal zeolit, sentezlenen ZSM-5 ve sentezlenen beta zeolit katalizörleri eşliğinde ve katalizörsüz olarak parçalanması ile gerçekleştirilmiştir. Değişik sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin verimleri karşılaştırılmıştır. Yaptığımız çalışma sonucunda; sıcaklık artışı ile elde edilen yakıt veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde; Imam ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sıcaklık artışının katalitik parçalanma sırasında verim arttırıcı bir etken olduğunu belirtmişlerdir (Imam ve Capareda, 2012). Sıcaklık artışı neticesinde verim artışının, oksitli bileşikler arasında en çok CaO katalizörlüğü eşliğinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin verim artışlarının, kullanılan doğal zeolit ve oksitli bileşiklere oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Ürün verimini etkileyen diğer önemli etken ise reaksiyon süresidir. 3 saatte gerçekleştirilen deneyler sırasında 10 dakikada bir verim ölçümü yapılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre 3 saat içinde verim artışının en yüksek olduğu aralık; son bir saattir.

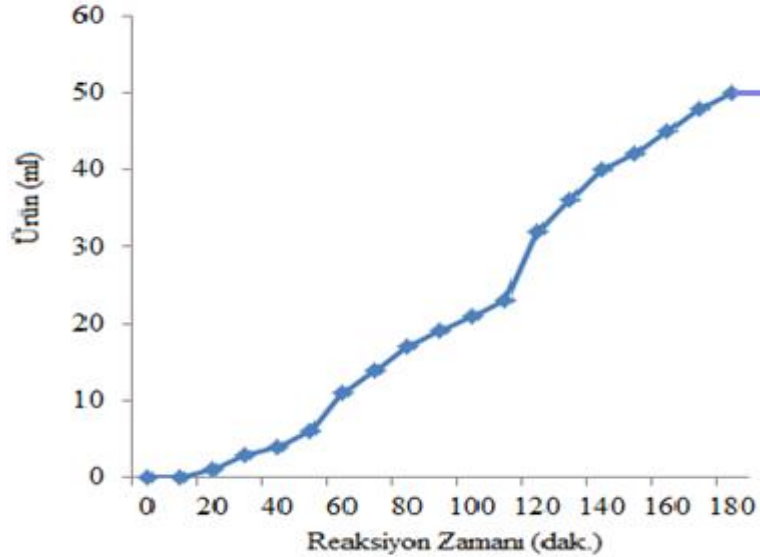
Junming ve arkadaşları (2010); atık yağlarla gerçekleştirdikleri katalitik parçalama deneyinde, katalizörlerin ve reaksiyon sıcaklıklarının verim üzerindeki etkilerini karşılaştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda çalışmamızla benzer

sonuçlar veren araştırmacılar, oksitli bileşikler arasında; CaO katalizörlüğü eşliğinde en yüksek verimi aldıklarını söylemişlerdir.



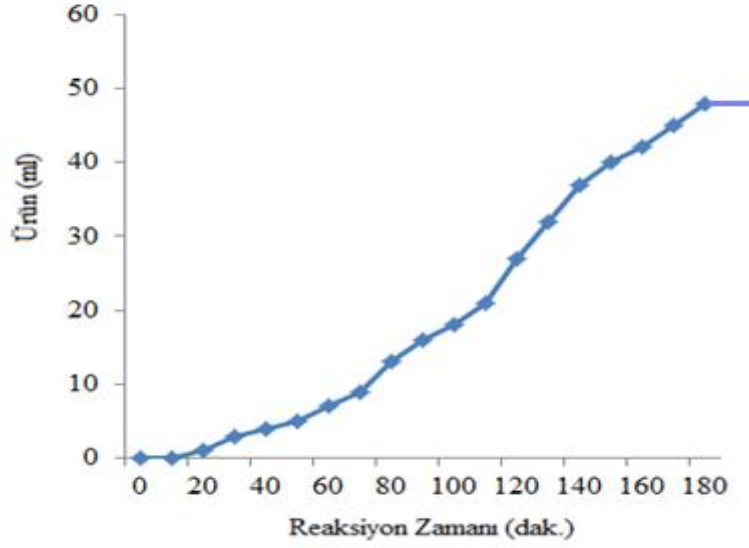
Şekil 4.23. %5 Oranında CaO Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

% 5'lik CaO katkılı katalitik parçalama sonunda 90 ml'lik yağdan 54 ml ürün elde edilmiştir (Şekil 4.23).



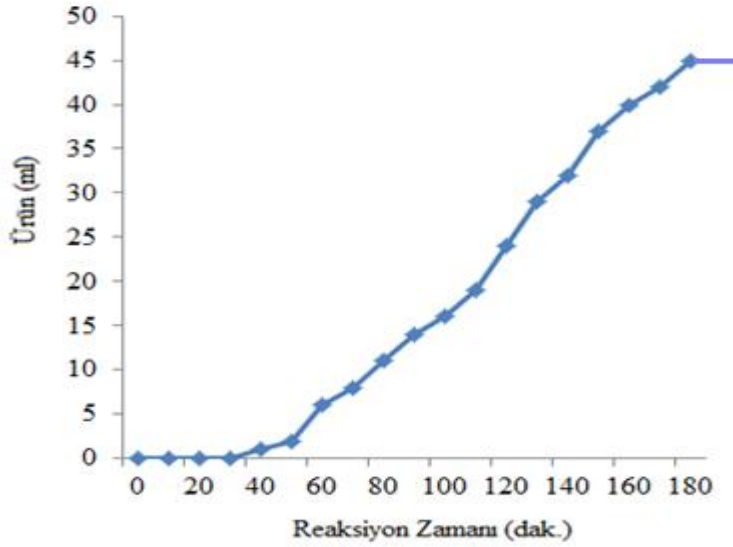
Şekil 4.24. % 5 Oranında Al₂O₃ Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

% 5'lik Al_2O_3 katkılı katalitik parçalama sonunda 90 ml'lik yağdan 50 ml ürün elde edilmiştir(Şekil 4.24).



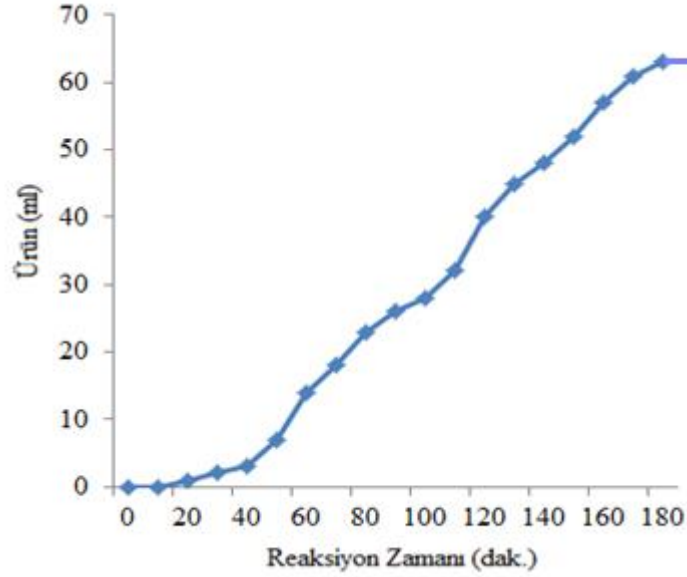
Şekil 4.25. % 5 Oranında SiO_2 Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

% 5'lik SiO_2 katkılı katalitik parçalama sonunda ise 90 ml'lik yağdan 48 ml ürün elde edilmiştir (Şekil 4.25).



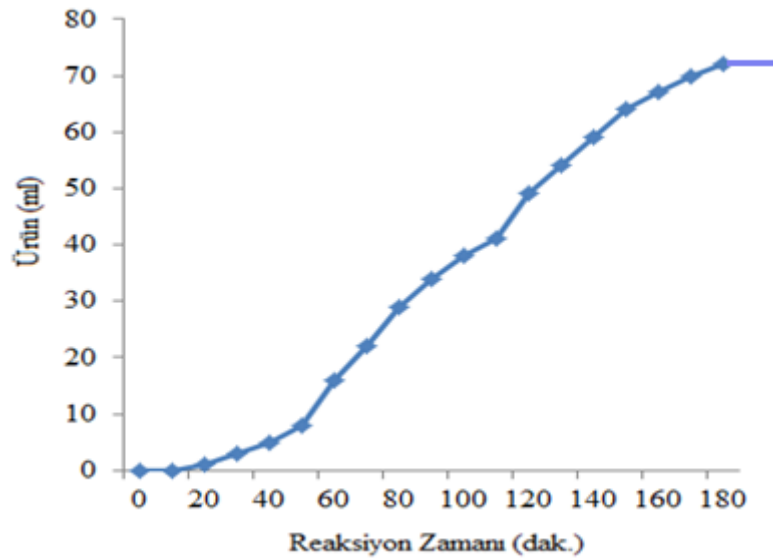
Şekil 4.26. Katalizörsüz Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

Katalizör olmadan gerçekleştirilen parçalamada; 90 ml'lik yağdan 45 ml ürün elde edilmiştir(Şekil 4.26).



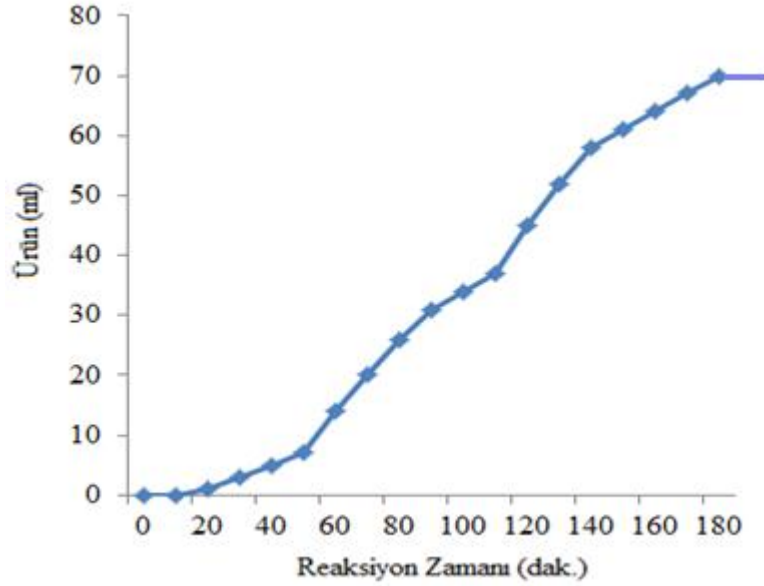
Şekil 4.27. % 5'lik Doğal Zeolit Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

Doğal zeolit kullanılarak gerçekleştirilen parçalamada; 90 ml'lik atık yağdan 63 ml ürün elde edilmiştir(Şekil 4.27).



Şekil 4.28. % 5'lik Sentezlenen ZSM-5 Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

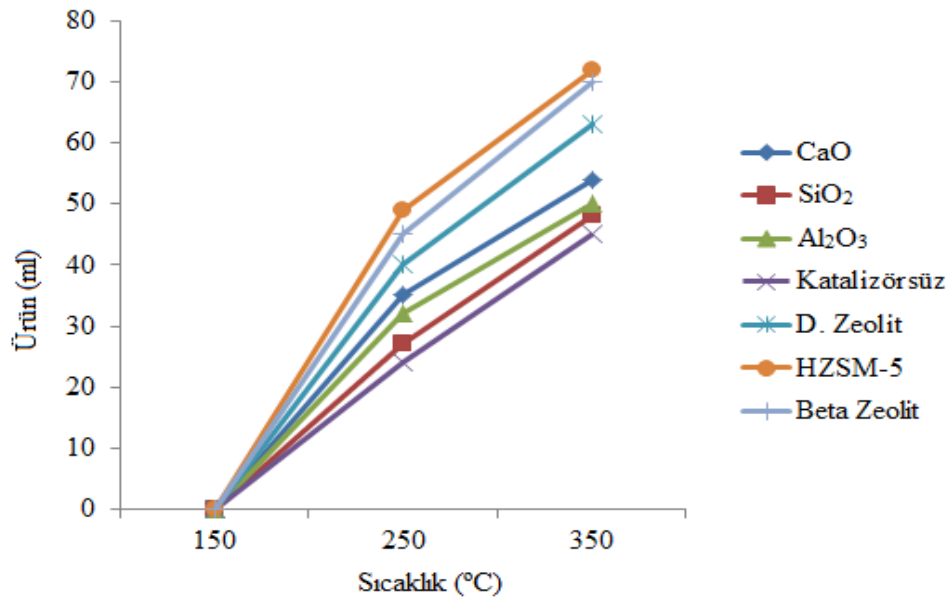
Hidrotermal hidrojenizasyon sonucunda elde edilen HZSM-5 zeolitinin katalizör olarak kullanılması sonucu gerçekleştirilen parçalamada 90 ml'lik atık yağdan 72 ml ürün elde edilmiştir(Şekil 4.28).



Şekil 4.29. % 5'lik Sentezlenen Beta Zeolit Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Parçalamada, Reaksiyon Zamanına Göre Ürün Verim Artışı

Ultrasonik hidrojenizasyon sonucunda elde edilen Beta zeolitinin katalizör olarak kullanılması sonucu gerçekleştirilen parçalamada ise; 90 ml'lik atık yağdan 70 ml ürün elde edilmiştir(Şekil 4.29).

Şekil 4.30.'da görüldüğü gibi tüm denemelerde sıcaklık artışı ile ürün artışı gerçekleşmiştir. Sıcaklıkla birlikte en yüksek verim artışları sentezlenen HZSM-5 ve beta zeolitlerine aittir.



Şekil 4.30. 90 ml Atık Yağın; Katalizörsüz Olarak ve % 5'lik SiO₂, % 5'lik CaO, % 5'lik Al₂O₃, % 5'lik doğal zeolit, % 5'lik ZSM-5 ve % 5'lik Beta Zeolit Katalizörleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Parçalama Deneyinde, Sıcaklığa Göre Ürün Verim Artışı

Çizelge 4.1.'de; katalizör kullanılmadan sadece sıcaklık ile gerçekleştirilen parçalama sonucu elde edilen ürün miktarları ile değişik katalizörlerle gerçekleştirilen parçalama sonucunda elde edilen ürün miktarlarının karşılaştırmaları verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1., 2. ve 3. Saatler İçinde Elde Edilen Ürün Miktarları ve 3. Saatin Sonunda Elde Edilen Toplam Ürün Miktarları

Katalizör	60.Dakika	120.Dakika	180.Dakika	Toplam	% verim
Katalizörsüz	6 ml	18 ml	21 ml	45 ml	% 50.0
SiO₂	7 ml	20 ml	21 ml	48 ml	% 53.3
Al₂O₃	11 ml	21 ml	18 ml	50 ml	% 55.5
CaO	15 ml	20 ml	19 ml	54 ml	% 60
Doğal Zeolit	15 ml	25 ml	23 ml	63 ml	% 70
Beta Zeolit	16 ml	29 ml	25 ml	70 ml	% 77.7
ZSM-5	16 ml	33 ml	23 ml	72 ml	% 80

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

ZSM türü zeolit sentezinin gerçekleştirildiği bu çalışmada, farklı homojenizasyon yöntemleri denenmiştir. Mevcut yaşlandırma yöntemleri sırasında kalsinasyon sıcaklık farklarının ve sentez süresinin, kristal yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentez bileşimi sabit tutularak gerçekleştirilen denemelerde ultrasonik yöntem ve hidrotermal yöntem karşılaştırılmıştır. Bileşimin sabit olmasına rağmen kullanılan homojenizasyon yöntemi sonucunda sentezlenen ürünün değişimi gözlemlenmiştir. Ultrasonik yöntem kullanılarak gerçekleştirilen homojenizasyon işlemi sonucunda zeolit Beta oluşumu, XRD piklerinin ve SEM görüntülerinin incelenmesiyle tespit edilmiştir. Buna karşılık; aynı bileşimin hidrotermal yöntemle 72 saatlik homojenizasyon işlemine maruz bırakılması sonucunda, ZSM-5 türü zeolit elde edildiği tespit edilmiştir.

Ultrasonik yöntemle elde edilen ürünlerin; kristal oluşumları ve oluşan kristallerin morfolojileri farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile değişiklik göstermiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığına maruz bırakılan ürünlerde kristal yapıların net olarak oluştuğu belirlenmiştir. Ek olarak; yüksek kalsinasyon sıcaklığı ile kristallerin boyutlarının stabil olduğu alınan SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir.

Hidrotermal yöntemde ise elde edilen ürünlerin kristal oluşumları ve kristallerin yapıları kalsinasyon sıcaklık değişimlerinden etkilenmemektedir.

Ultrasonik yöntemde, hidrotermal yönteme göre çok daha kısa homojenizasyon süresi yeterli olmaktadır. Hidrotermal yöntemle 72 saatte ZSM türevi zeolit sentezlenmesine karşılık, ultrasonik yöntem kullanılarak bu süre 20 dakikaya indirilebilmektedir.

ZSM-5 türü; kesişen kanal yapısıyla, 5,1x5,5 Å gözenek açıklığına sahip 10 halkalı MFI tipi zeolitlerdir. Beta türü ise; kesişen kanal yapısıyla, 7,6x6,4 Å gözenek açıklığına sahip 12 halkalı BEA tipi zeolitlerdir. İkiside aynı kimyasal bileşime sahiptir ve aralarında yapısal olarak büyük farklar yoktur. Ayrıca; kullanım alanları genel olarak ortaktır.

Yapısal farklılık; hidrotermal yöntem ile yapılan karıştırma işleminde 120 °C’de 72 saat süre ile bekleme esnasında kristal yapı oluşumunun farklılaşmasından kaynaklanmaktadır. Ultrasonik karıştırma işleminde yüksek sıcaklıklara çıkılmadığı için yapı Beta Zeolit yönüne kaymıştır.

İki zeolit türü de; hem ham petrolün hemde ağır hidrokarbonlu petrol yan ürünlerinin parçalanma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır.

Ultrasonik yöntemle hidrotermal yöntem karşılaştırıldığında; ultrasonik yöntem sonucunda sentez süresindeki büyük düşüş ve sentez işlemi için ısıtmaya gerek duyulmaması gibi pozitif katkılarına ek olarak, ekipman ve elektrik maliyetinin de diğer yönteme kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen ürünün katalitik özelliğinin tespit edilebilmesi için, ilk olarak ürün bileşiminde etkin rol oynayan oksitli bileşikler ve CaO’ın katalitik özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Yapılan denemelerin karşılaştırılabilmesi ve verim artışında etkin rol oynayan parametrelerin tespit edilebilmesi için ilk olarak katalizör kullanılmadan sadece sıcaklıkla parçalama yapılmıştır. Sıcaklık artışı ile ürün veriminde de artış olduğu gözlemlenmiştir. Sonrasında sırası ile CaO, Al₂O₃, SiO₂, doğal zeolit ve sentezlenen ZSM-5 ile beta zeolitler katalizör olarak kullanılarak, parçalama deneyi yapılmış ve verimleri ölçülmüştür.

Alınan sonuçlara bakıldığında; katalizör yardımı ile elde edilen ürün veriminde katalizörsüz denemelere göre artış olmuştur. Elde edilen ürünlerde, katalizörün çeşidine göre verim artışları değişmiştir. Katalizörsüz denemede ilk 60 dakikanın sonunda 6 ml ürün elde edilirken, SiO₂’de 7 ml, Al₂O₃’de 11 ml, CaO’de 15 ml, doğal zeolitte 15 ml, beta zeolitte 16 ml ve ZSM-5’te 16 ml ürün elde edilmiştir.

60-120 dakikalar arasında 250 °C’de elde edilen, hafif hidrokarbonlu ürünler ise; SiO₂ ile 20 ml, Al₂O₃ ile 21 ml, CaO ile 20 ml, doğal zeolit ile 25 ml, beta zeolit ile 29 ml ve ZSM-5 ile 33 ml’dir. 60-120 dakika arasında katalizörsüz olarak gerçekleştirilen parçalama sonucunda ise 18 ml ürün elde edilmiştir ve beta zeolit katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen parçalamada, katalizörsüz parçalamaya göre % 12, ZSM-5 katalizörlüğünde ise % 16 fazla ürün elde edilmiştir. Bu iki katalizör ile elde edilen yakıtın ASTM standartlarına uygun bir yakıt olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi, ZSM-5 ve beta zeolitlerin katalizörlüğünde % 75’in üzerinde toplam ürün verimi sağlanmıştır. Ürün verimi, sıcaklık ve katalizör çeşidine göre artış göstermiştir. Yapılan literatür taramalarında, oksitli bileşiklere göre yapay zeolitlerin verim üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Yapay zeolitler arasından da, katalitik parçalama deneylerinde, ZSM türevlerinin diğer zeolit türevlerine göre daha etkili olduğu bilinmektedir (Twaiq ve ark., 2003).

Devam niteliğindeki deneylerde; sentez bileşiminin değiştirilerek ultrasonik yöntemde belirlenen optimum süre ve kalsinasyon sıcaklığında denemeler gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgün, A., 2006. **Petrol Fiyatlarındaki Değişimlerin İMKB-100 Endeksine Etkisi**, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, 114 s, Konya.
- Alp, E., 2005. **Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve Disproporsiyonu**. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 150 s, Ankara.
- Alptekin, E., 1973. **Türkiye’de Petrol Üretim ve Tüketimi**. İ.İ.T.A Yayın No:63, 57 s, Ankara.
- Altuğ, F., 1983. **Petrol Sorununun Tarihsel Gelişimi ve Türkiye**. Bursa Akademi Kitabevi Yayınları, 12 s, Bursa.
- Andaç Ö., Tatlıer M., Sirkecioğlu A., Ece I., Erdem-Şenatalar A., 2005. **Effects of Ultrasound on Zeolite A Synthesis**. Microporous and Mesoporous Materials, 79: 225–233.
- Anonim, 2000. **Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Petrol Ürünleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu**. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Anonim, 2003. **Dünyada ve Türkiye’de Petrol**. T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Ekonomik Araştırmalar ve Değerlendirme Genel Müdürlüğü, <http://tr.scribd.com/doc/6705738/Dunyada-Ve-Turkiyede-Petrol>.
- Anonim, 2006. **Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013) Petrol Ve Petrol Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu**. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Ankara.
- Anonim, 2007. **Petrol ve Doğal Gaz Çalışma Grubu Petrol Alt Çalışma Grubu Raporu**. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi.
- Anonim, 2009. **Ham Petrolde Tuz Giderme**. Meslek Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), <http://hbogm.meb.gov.tr/moduler-programlar/kursprogramlari/kimya/moduller/HamPetroldeTuzGiderme.pdf>.
- Anonim, 2011a. **2010 Yılı Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu**. Türkiye Petrolleri A.O. Genel Müdürlüğü.
- Anonim, 2011b. **Yıllar İtibariyle Ham Petrol ve Doğalgaz Üretimi**. Türkiye Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, Petrol İşleri Genel Müdürlüğü – İstatistikler.
- Anonim, 2012a. **2011 Yılı Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu**. Türkiye Petrolleri A.O. Genel Müdürlüğü.
- Anonim, 2012b. **Petrole Dair Merak Edilenler**. <http://www.tpao.gov.tr/tpfiles/userfiles/files/petrolmerak.pdf>.

- Anonim, 2012c. **Yakıtların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.** TÜPRAŞ, Türkiye Petrol İşletmeleri A.Ş., <http://www.tupras.com.tr/>
- Anonim, 2012d. **Arama-Üretim Sektörü Faaliyetleri 2012 Brifingi.** Türkiye Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, Petrol İşleri Genel Müdürlüğü.
- Anonim, 2013. **Yakıtlar ve Yanma Ders Notları.** Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İstanbul, <http://www.yildiz.edu.tr/~oisin/Dersler/Dersnotlari>
- Anonymous, 1989. **Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels.** IARC Monographs on The Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 45: 39-239.
- Askari S., Alipour S.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A., 2013. **Effects of Ultrasound on The Synthesis of Zeolites: a Review.** Journal of Porous Materials, 20(1): 285-302.
- Balıkçı, F., 2001. **Hidrojen Zengin Yakıtlardan Karbonmonoksit Seçici Oksidasyonu İçin Katalizör Sentezi.** Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 109 s, Ankara.
- Balıkçı, F., 2007. **Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi.** Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, 232 s, Ankara.
- Baran, E., 2012. **Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması.** Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 104 s, Kilis.
- Bárcia, P.S., Silva, J.A.C., Rodrigues, A.E., 2005. **Adsorption Equilibrium and Kinetics of Branched Hexane Isomers in Pellets of Beta Zeolite.** Microporous and Mesoporous Materials, 79: 145-163.
- Batmaz, I. ve İçingür, Y., 1998. **Motorlu Taşıtlarda LPG Kullanımı ve Birinci Kuşak LPG Sistemlerinin Performans ve Emisyonlarının Analizi.** Teknoloji Dergisi, Sayı 1, Karabük.
- Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Fiore S., 2011. **Effects Of Ultrasonic Treatment on Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash.** Ultrasonics Sonochemistry. 18: 661-668.
- Beşergil B., 2007. **Ham petrolden Petrokimyasallara El Kitabı.** Gazi Kitapevi, 780 S., Ankara.
- Bhat, R.N., Kumar, R., 1990. **Synthesis of Zeolite Beta Using Silica Gel as a Source of SiO₂.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 48: 453- 466.

- Camblor, M.A., Corma, A., Valencia, S., 1998. **Characterization of Nanocrystalline Zeolite Beta**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 25: 59-74.
- Camblor, M.A., Mifsud, A., Pérez-Pariente, J., 1991. **Influence of The Synthesis Conditions on The Crystallization of Zeolite Beta**. *Zeolites*, 11: 792- 797.
- Chen, N.Y., Garwood, W.E. and Dwyer, F.G., 1996. **Shape Selective Cataysis in Industrial Applications**. Marcel Decker Inc., 282 p, United States of America.
- Christofell, E.G., 1989. **Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Processes**. Elsevier Science Publishing Company Inc., 263 p, New York.
- Demirkan, K., 2002. **Influence of Synthesis Parameters on The Properties of ZSM-5 & on Their Catalytic Activity for 1-Butene Isomerization**. Master Of Science, İzmir Institute of Technology, 66 p, İzmir.
- Devold, H., 2006. **Oil and Gas Production Handbook**. 2nd Edition, ABB, 82 p, Oslo.
- Dyer, A., 1989. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. Wiley, 213 p, Chichester.
- Eapen, M.J., Reddy, K.S.N., Shiralkar, V.P., 1994. **Hydrothermal Crystallization of Zeolite Beta Using Tetraethylammonium Bromide**. *Zeolites*, 14: 295-302.
- Folkins, H. O., Miller, E., 1956. **Preparation and Properties of Catalysts**. American Chemical Society Meeting, Dallas.
- Gerald F. and Charlotte N., 1976. **The Energy Question**. Penguin Books, 344 p. Harmondsworth.
- Göksu, E., 1966. **Türkiye’de Petrol**. İTÜ Maden Fakültesi Yayınları, , s. 32, İstanbul.
- Gür, N., 2006. **Synthesis of Zeolite Beta for Composite Membranes**. Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, 85s, Ankara.
- Higgins, J.B., LaPierrea, R.B., Schlenker, J.L., Rohrmana, A.C., Wooda, J.D., Kerr, G.T., Rohrbaugha, W.J., 1988. **The Framework Topology of Zeolite Beta**. *Zeolites*, 8 (6): 446–452.
- Imam T., Capareda S., 2012. **Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93: 170–177.
- Junming X., Jianchun J., Jie C., Yunjuan S., 2010. **Biofuel Production from Catalytic Cracking of Woody Oils**. *Bioresource Technology*, 101: 5586–5591.
- Kara, M., 2008. **Türkiye Petrol Sektörünün Rekabet Boyutundan Yapısal Analizi**. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 102 s, Adana.

- Kim D.S., Chang J., Hwang J., Park S., Ji Man Kim J.M., 2004. **Synthesis Of Zeolite Beta in Fluoride Media Under Microwave Irradiation.** Microporous and Mesoporous Materials, 68: 77–82.
- Kuleli, Ö., 1981. **Petrol Arıtım Teknolojisi.** Çağlayan Kitabevi, 271 s, İstanbul.
- Lohse, U., Altrichter, B., Donath, R., Fricke, R., Jancke, K., Parltitz, B., Schreier, E., 1996. **Synthesis of Zeolite Beta, Using Tetraethylammonium Hydroxide/Bromide with Addition of Chelates as Templating Agents.** Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 92 (1): 159-165.
- Lohse, U., Altrichter, R., Fricke, R., Pilz, W., Schreier, E., Garkisch, Ch., Jancke, K., 1997. **Synthesis of Zeolite Beta, Formation of Zeolite Beta and Titanium-Beta via an Intermediate Layer Structure.** Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 93, (3): 505-512.
- Mintova S., Valtchev V., Onfroy T., Marichal C., Kno-zinger H., Bein T., 2006. **Variation of The Si/Al Ratio in Nanosized Zeolite Beta Crystals.** Microporous and Mesoporous Materials, 90: 237–245.
- Nazlı, F., 2007. **Petrolün Geleceği ve Türkiye'nin Enerji Gerçeği,** Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, 139 s, Gebze.
- Nelson, W. L., 1949. **Petroleum Refinery Engineering: Chemical Engineering Series.** McGraw-Hill Book Company, 3rd Editon, 830 p, New York.
- Newsam, J.M., Treacy, M.M.J., Koetsier, W.T., De Gruyter, C.B., 1988. **Structural Characterization of Zeolite Beta.** Proceedings of the Royal Society London A, 420: 375-405.
- Öğüt, H. ve Kuş R., 1999. **Motorlu Taşıtlarda Alternatif Yakıt Kullanımı.** II. Ulaşım ve Trafik Kongresi, Bildiriler Kitabı, TMMOB Makine Mühendisliği Yayını, 242: 149-162, Ankara.
- Pal P., Das J.K., Das N., Bandyopadhyay S., 2013. **Synthesis of Nano Zeolite at Room Temperature and Short Crystallization Time by Sonochemical Method.** Ultrasonics Sonochemistry, 20: 314–321.
- Pérez-Pariente, J., Martens, J.A., Jacobs, P.A., 1988. **Factors Affecting the Synthesis Efficiency of Zeolite Beta from Aluminosilicate Gels Containing Alkali and Tetraethylammonium Ions.** Zeolites, 8: 46-53.
- Seyhan, İ., 1992. **Endüstri mineralleri, Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı Ö.İ.K. Raporu.** D.P.T., 173-184, Ankara.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2007. **Organic Cemistry.** John Wiley & Sons, Inc., 8th Edition, 311 p, United States.

- Soysal, C., 2003. **Rekabet Perspektifinden Türkiye Akaryakıt Sektörü.** Rekabet Kurumu, Uzmanlık Tezi, 67 s, Ankara.
- Şenol, O., 2001. **Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi için Dowex Reçinesinin ve H-ZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi.** Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Taşman, E. C., 1949, **Petrolün Türkiye’de Tarihçesi.** Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 39: 14-22.
- Torres J.C., Cardoso D., 2008. **The Influence of Gel Alkalinity in The Synthesis and Physicochemical Properties of The Zeolite [Ti,Al]-Beta.** Microporous and Mesoporous Materials, 113: 204–211.
- Tüysüz, O., 1998. **Petrol Jeolojisi Ders Notu.** İTÜ, Avrasya Yerbilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Twaiq, F.A., Mohamed, A.R., Bhatia, S., 2003. **Liquid Hydrocarbon Fuels from Palm Oil by Catalytic Cracking over Aluminosilicate Mesoporous Catalysts with Various Si/Al Ratios.** Microporous and Mesoporous Materials, 64: 95–107.
- Uysal, A., 2006. **Ham Petrol Fraksiyonlarının Biyolojik Bozunma Sonrası Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi.** Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Xiao P., Dan P., 2012. **Effect of Ultrasound Synthesis of the Gel on Properties of Obtained Zeolite 4A.** Advanced Science Letters, 16(5): 208-212.
- Xic, Z., Chen, Q., Chen, B., Zhang, C., 2001. **Influence of Alkalinity on Particle Size Distribution and Crystalline Structure in Synthesis of Zeolite Beta.** Crystal Engineering, 4: 359-372.
- Yaşar, G., 2010. **Nano Boyutta Zeolit Destekli Metal Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Karbonmonoksidin Metanlaşması Reaksiyonunda Aktivitelerinin İncelenmesi.** Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 60 s, Ankara.
- Yergin, D., 1991. **The Prize: The Epic Quest for Oil, Money and Power.** Free Press Inc., 877 p, NewYork.
- Yücel, H. ve Çulfaz, A., 1984. **Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları.** Tübitak Doğa Bilim Dergisi, 9, 3, 1-20.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir titizlik, sabır ve özveriyle bana destek olan, yol gösteren ve iyi bir bilimsel çalışma ortamı sağlayan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Ergül YAŞAR, Yrd. Doç. Dr. Erdoğan KANCA, Yrd. Doç. Dr. H. Zehra AKBAŞ ve Doç. Dr. Ahmet YAPICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, analizlerim sırasında özveriyle yardımda bulunan Uzman Selvin USTABAŞ ve Uzman Atilla ÇEKİÇ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Uzman Abdo ÖZKAN ve Arş. Gör. H. Turan ARAT'a teşekkürlerimi belirtmek isterim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve her koşulda beni destekleyen sevgili annem Bahar AYBEK'e ve sevgili babam Kubilay AYBEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kars'ta doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Bursa'da tamamladım. 2004 yılında girdiğim Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden, 2008 yılında, Kimya Mühendisi ünvanı ile mezun oldum. 2011 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi ünvanı ile göreve başladım. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladım.