



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RAFİNERİ ÜRÜNÜ PETROL KOKU VE KÜKÜRTTEN
MODİFİYE BİTÜM ÜRETİMİ**

Begüm AVCI

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

Danışman


Prof. Dr Muzaffer YAŞAR


Şubat, 2015

İSTANBUL


Bu çalışma 11/02/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi:


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


Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Ayşe Zehra AROĞUZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Mehmet A. Faruk
ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


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

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 50056 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı başta değerli hocam Prof. Dr. Muzaffer Yaşar'a ve değerli arkadaşım Savaş Gürdal'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yüksek Lisans yapmamı destekleyen değerli yöneticim Zuhâl Şen'e ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Tüpraş İzmit Rafinerisi Laboratuvar çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Ve son olarak, her konuda sabırla yardımcı olan sevgili eşim Aykut Avcı'ya, hayatım boyunca bana her türlü desteği esirgmeden sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2015

Begüm AVCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. PETROL	2
2.2. BİTÜM	7
2.3. KOK.....	10
2.3.1. Geciktirilmiş Koklaştırma Prosesi	12
2.3.2. Kok Kırma	14
3. MALZEME VE YÖNTEM	15
3.1. MALZEME.....	15
3.2. YÖNTEM	15
3.2.1. Bitümün Fiziksel Karakterizasyonu İçin Yöntemler	15
3.2.1.1. Penetrasyon.....	15
3.2.1.2. Yumuşama Noktası Tayini.....	17
3.2.1.3. RTFOT Rolling Thin Film Oven Test- Kısa Dönem Yaşlandırma	18
3.2.1.4. Parlama Noktası.....	23
3.2.1.5. Çözünürlük	24
3.2.2. Yapı Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler.....	28
3.2.2.1. Elementel Analiz.....	28
3.2.2.2. Molekül Ağırlığı Analizi (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)	28
3.2.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi.....	29
3.2.2.4. Kokun Elementel Analizinde Kromatografik Yöntem (GC)	30
3.2.2.5. XRD (X-RAY DIFFRACTION) X-Ray Kırınımı Yöntemi	31
3.2.2.6. Taramalı Elektron Mikroskop Yöntemi.....	31
3.2.3. Bitümün DARA fraksiyonlarına Ayrılması	32

3.2.3.1. Bitümden Asfaltten ve Malten Eldesi Aşamaları	32
3.2.3.2. Maltenden Doymuş Eldesi.....	34
3.2.3.3. Maltenden Aromatik Eldesi	35
3.2.3.4. Reçine Eldesi	35
3.2.3.5. Bitüm ve DARA fraksiyonlarındaki H ₂ S varlığının incelenmesi	36
3.3. LABORATUVAR ORTAMINDA KOK ELDESİ VE BİTÜM İLE KARIŞTIRILMASI	38
3.3.1. 50/70 Rafineri Bitümünden Kok Eldesi.....	38
3.3.2. Bitüme Petrokok Katılması	39
3.3.2.1. Petrokokun Öğütülmesi	39
3.3.2.2. Petrokokun Elenmesi.....	40
3.3.2.3. Bitüme Petrokok Karıştırılması.....	41
3.4. PETROKOKUN KIRMIZI ÇAMUR İLE AKTİFLEŞTİRİLMESİ VE H ₂ S TUTMA KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ.....	42
3.4.1. Petrokokun Yüzey Alanı Arttırılması	43
3.4.2. Geniş Yüzey Alanın Kırmızı Çamurdaki Metaller ile Kaplanması	43
3.4.3. Öğütme ve Son Kullanıma Uygun Hale Getirilmesi	43
4. BULGULAR	46
4.1. KULLANILAN 50/70 BİTÜM ÖRNEĞİNİN ÖZELLİKLERİ	46
4.1.1. Kaplama Sınıfı Bitüm Karakterizasyon Sonuçları	46
4.1.2. Superpave Performans Sonuçları	47
4.1.3. 50/70 Bitüm Numunesinin DARA Analiz Sonuçları.....	48
4.1.4. Elementel Analiz Sonuçları	48
4.1.5. Molekül Ağırlığı Tayini (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)	49
4.1.6. Bitüm ve Fraksiyonlarının NMR Spektrometresi Analiz Sonuçları.....	53
4.2. PETROL KOKUNUN KARAKTERİZASYON DENEYLERİ	55
4.2.1. Kokun Elementel Analizi.....	55
4.2.2. XRD (X Işını Kırınımı) Analizi	56
4.2.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) İle Yapı Analizi	57
4.3. BİTÜM VE KOK KARIŞIMININ EN 12591 SPESİFİKASYONUNA ETKİSİ. 57	
4.4. METALLERİN H ₂ S TUTMA GÜCÜNÜN BELİRLEYEN BULGULAR	60
4.4.1. KIPP Prosesi	60
4.4.2. Kırmızı Çamurun H ₂ S Tutma Gücü.....	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	66
KAYNAKLAR	69

EKLER.....	71
EK.1 Asfalt Testi Raporu.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Petrolün Kullanım Alanları [5-9].	3
Şekil 2.2: Petrol Fraksiyonları Kaynama Aralıkları.	4
Şekil 2.3: Ham Petrol Kolonu.	5
Şekil 2.4: Atmosferik ve Vakum Distilasyonuna ait Akış Diyagramı [7].	6
Şekil 2.5: Dünya Ham Petrol Tüketimi.	6
Şekil 2.6: Atmosferik Ve Vakum Ditolasyonuna Ait Basitleştirilmiş Akış Diyagramı.	8
Şekil 2.7: Bitüm ve Bitüm bağlayıcıları (EN 12591).	8
Şekil 2.8: Ham Petrol Türleri.	9
Şekil 2.9: Türkiye’de Bitüm Tüketimi [13].	10
Şekil 2.10: Kok Çeşitleri.	11
Şekil 2.11: Koklaştırma Ünitesi.	14
Şekil 3.1: Numunenin Penetrasyon Kabına Dökülmesi.	16
Şekil 3.2: Su Banyosuna Konulmuş Penetrasyon Kapları.	16
Şekil 3.3: Penetrasyon Cihazı.	17
Şekil 3.4: Numunenin Disklere Dökülmesi.	17
Şekil 3.5: Yumuşama Noktası Cihazı.	18
Şekil 3.6: Numunelerin Fırına Yerleştirilmesi.	19
Şekil 3.7: Kısa Dönem Yaşlandırma Fırını.	20
Şekil 3.8: Numunenin Tartılarak Cam Kaba Aktarılması.	20
Şekil 3.9: Numunenin Desikatöre Yerleştirilmesi.	21
Şekil 3.10: Numunenin Desikatöre Yerleştirilmesi.	21
Şekil 3.11: RTFOT Sonrası Penetrasyon Testi.	22
Şekil 3.12: RTFOT Sonrası Yumuşama Noktası Testi.	23
Şekil 3.13: Parlama Noktası Cihazı.	23
Şekil 3.14: Parlama Noktası Test Kabı.	24

Şekil 3.15: Çözünürlük Tayini Aparatı.....	25
Şekil 3.16: Filtre Kağıtları ve Kroze.....	25
Şekil 3.17: Numunenin Tartılması.....	26
Şekil 3.18: Süzme İşlemi.	27
Şekil 3.19: Elementel Analiz Cihazı.....	28
Şekil 3.20: GPC (Gel Permeation Chromatography) Cihazı.	29
Şekil 3.21: Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Cihazı.	30
Şekil 3.22: Elementel Analiz Cihazı.....	30
Şekil 3.23: X-Ray Kırınım (XRD) Cihazı.	31
Şekil 3.24: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
Şekil 3.25: DARA Fraksiyonlarının Ayrılması.	33
Şekil 3.26: Soxhlet Ekstraksiyonu.	33
Şekil 3.27: Maltenden Doymuş Grupların n-Heptan Kullanılarak Ayrılması.	34
Şekil 3.28: Maltenden Aromatik Grupların n-Heptan ve Toluen Kullanılarak Ayrılması.	35
Şekil 3.29: Maltenden Reçinenin Metanol, Petrol Eteri ve Toluen Kullanılarak Ayrılması.	36
Şekil 3.30: Kipp Prosesi Oluşturulma Aşamaları.	37
Şekil 3.31: Bitüm ve Bitüm Fraksiyonlarının Isıl İşleme Tabi Tutulması.....	37
Şekil 3.32: Reaktör.	38
Şekil 3.33: Soxhlet Ekstraksiyonuyla Petrokok ve Bitümün Ayrılması.	39
Şekil 3.34: Bilyalı Değirmen ve Öğütme Kapları.....	40
Şekil 3.35: Elek Sarsma Cihazı ve Petrokokun Elenmesi İşlemi.....	40
Şekil 3.36: 25-75 Mikron Aralığındaki Petrokok.	41
Şekil 3.37: Bitüme Petrokok Karıştırılması.	41
Şekil 3.38: Karışım Tankından Örnekleme	42
Şekil 3.39: Aktif Hale Getirilmiş Petrol Koku.	44
Şekil 3.40: Aktif Kok ve Seramiklerin Yükleneceği Hat Düzeneği.	44
Şekil 3.41: GC-SCD Online Analiz Düzeneği.....	45
Şekil 4.1: DARA Analiz Sonuçları.....	48

Şekil 4.2: İzmit 50/70 Bitüm Molekül Ağırlığı Analizi.....	51
Şekil 4.3: İzmit 50/70 Bitüme Ait Doymuş Grupların Molekül Ağırlığı Analizi.....	51
Şekil 4.4: İzmit 50/70 Bitüme Ait Aromatik Grupların Molekül Ağırlığı Analizi.	52
Şekil 4.5: İzmit 50/70 Bitüme Ait Reçinelerin Molekül Ağırlığı Analizi.	52
Şekil 4.6: İzmit 50/70 Bitüme Ait Asfaltenin Molekül Ağırlığı Analizi.	53
Şekil 4.7: İzmit 50/ 70 Bitüm NMR Analizi.....	54
Şekil 4.8: Kokun X-Işını Kırınımı Piki.....	56
Şekil 4.9: SEM (Scaning Elektron Microscopy) Görüntüleri.	57
Şekil 4.10: Aromatik Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.....	61
Şekil 4.11: Asfaltin Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.	61
Şekil 4.12: Doymuş Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.	62
Şekil 4.13: Reçine Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.	62
Şekil 4.14: Kırmızı Çamurun H ₂ S Tutma Kapasitesi (FTIR Sonuçları).....	64
Şekil 4.15: H ₂ S Miktarındaki % Değişim (FTIR Sonuçları).	64
Şekil 4.16: Aktifleştirilmiş Kok + NaOH Karışımının H ₂ S Tutma Kapasitesi	65
Şekil 4.17: Aktifleştirilmiş Kok + NaOH Karışımının H ₂ S Tutma Kapasitesi % Değişim....	65

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Petrolün Elementel Bileşimi.	2
Tablo 2.2: Kaynama Aralığına göre Petrol Fraksiyonları.	4
Tablo 2.3: 50x0,1mm İle 70x0,1mm Penetrasyonlu Bitüm İçin Spesifik Özellikler [17].	9
Tablo 2.4 : Şarja Bağlı Olarak Oluşan, Kok Ürün Özellikleri [6].	11
Tablo 2.5: Örnek Bir Koklaştırma Ünitesinde Tasarım Şarj Özellikleri [6].	12
Tablo 4.1: Kullanılan Bitümün EN 12591 Standardına Göre Sonuçları.	47
Tablo 4.2: Bitüm ve Fraksiyonlarının Elementel Analiz Sonuçları	48
Tablo 4.3: Bitüm ve Fraksiyonlarının Molekül Ağırlıkları.	50
Tablo 4.4: GPC Sonuçlarının DARA Sonuçları ile Karşılaştırmalı Analizi.	50
Tablo 4.5: H-NMR Sonuçları.	54
Tablo 4.6: Karşılaştırmalı H-NMR Sonuçları.	54
Tablo 4.7: Kok Elementel Analiz Sonuçları.	55
Tablo 4.8: Çimento Fabrikasının Koka Ait Analiz Sonuçları.	55
Tablo 4.9: %5 kok + %95 50/70 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.....	58
Tablo 4.10: %15 kok + %85 50/70 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.....	58
Tablo 4.11: %30 kok + %70 50/70 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.....	59
Tablo 4.12: %20 kok + %80 70/100 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.....	59
Tablo 4.13: %20 kok + %80 70/100 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.....	60
Tablo 4.14: Kipp Prosesine Maruz Kalmış Metal Tozlarının XRF Analizleri Sonucu.....	62
Tablo 4.15: Kırmızı Çamur XRF Sonuçları.	63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C	: Karbon
H	: Hidrojen
S	: Kükürt
H₂S	: Hidrojen Sülfür
Fe₂O₃	: Demir 3 Oksit
FeS	: Demir 2 Sülfür
FeS₂	: Demir 4 Sülfür
H₂O	: Su Molekülü
Na	: Sodyum
Ca	: Kalsiyum
Fe	: Demir
Al	: Alüminyum
SiO₂	: Silika Jel
C₇H₁₆	: N-heptan
C₇H₈	: Toluen
C₆H₁₄	: Petrol Eteri
CH₃OH	: Metanol
C₄H₈O	: Tetra Hidro Furan

Kısaltmalar	Açıklama
RTFOT	: Rolling Thin Film Oven Test
GPC	: Gel Permeation Chromatography
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
GC	: Gas Chromatography
TCD	: Thermal Conductivity Detector
XRD	: X Ray Diffraction
SEM	: Scanning Electron Misroscopy
DARA	: Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten
SCD	: Sulphur Chemiluminescence Detector
FTIR	: Fourier Tarnsform Infrared Spectroscopy
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Mn	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
HI	: Heterojenlik İndeksi
Mw	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
DSR	: Dinamik Kayma Reometresi
PAV	: Pressure Aging Vessel
BBR	: Dinamik Kayma Reometresi
PPM	: Parts Per Million

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFİNERİ ÜRÜNÜ PETROL KOKU VE KÜKÜRTTEN MODİFİYE BİTÜM ÜRETİMİ

Begüm AVCI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

Ülkemizdeki ekonomik gelişim ile birlikte, her geçen gün motorlu araç sayısı artmaktadır. Bu artışla birlikte, hava koşullarının ani ve düzensiz değişikliklerinin de etkisiyle yollarda kısa zamanda yapısal bozulmalar meydana gelmektedir. Gelecekte Avrupa’da ve ülkemizde uygulanması beklenen performans odaklı sistem ile yolların çok daha kaliteli yapılması zorunlu olacaktır ve bu zorunluluk yüksek kalite özelliklerine sahip bitüm kullanımını gerektirecektir.

Petrol Rafinerilerinde yan ürün olarak üretilen petrol kokunun ticari değeri bitüme oranla oldukça düşüktür. Ayrıca, piyasadaki kok taleplerinin aynı olmayışı ve taleplerde zaman zaman yaşanan azalma, rafineri kok depolarının dolmasına sebep olmakta, bu da rafineri operasyonlarını olumsuz etkileyebilmektedir. Bu tezde, petrol kokunun, bitüm katkısı olarak kullanılabilirliği, bitüm içerisindeki H₂S’leri tutabilme kapasitesi araştırılmış ve bu katkı sayesinde bitüm üretim kalitesinde artış sağlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, öncelikle analizlerde kullanacağımız bitümü karakterize edebilmek için, rafineri üretimi %100 bitümde EN 12591 standardında geçen tüm testler, DARA fraksiyon analizi, Elementel analiz, H-NMR spektroskopisi yöntemiyle kimyasal analizi ve GPC ile Molekül ağırlığı analizleri yapılmıştır. %100 Bitüm, FTIR reaksiyon hücresinde 180°C’ye kadar ısıtılmış ve gaz fazındaki H₂S için GC-SCD ölçümü yapılmıştır. Daha sonra, kullanacağımız petrol kokunun karakterizasyonu için, Elementel analizi ve analizlerde kullanılacak kokun türünün tespiti için SEM ve XRD spektrofotometre ile çalışmalar yapılmıştır.

Bir yandan kokun bitüm içerisindeki H₂S gazını tutup metal sülfürlere dönüştürebilmesi için, aktifleştirilmesi ve kırmızı çamur ile muamele edilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, petrol kokunun yüzey alanı artırılarak aktifleştirilmiş, bu aktif kok, HCl içinde çözündürülmüş kırmızı çamur ile karıştırılmış, asitte çözünmüş metallerin aktif karbona

emdirilmesi ve adsorblanması sağlanmıştır. Elde edilen metal emdirilmiş aktif kok, 10 mm çapında 1 metre uzunluğunda bir kolona doldurulup, %2-3 H₂S içeren rafineri gazı kolondan geçirilmiş kolon girişinde ve kolon çıkışında H₂S miktarı GC-SCD ile ölçülmüş, aktif kokun H₂S tutma kapasitesi belirlenmiştir. Bu çalışmayı verilerle desteklemek için, kırmızı çamur ile aktifleştirilmiş kok, NaOH ile desteklenmiş ve karışım kolona doldurularak, H₂S tutma kapasitesi incelenmiştir. %5 Aktif Kok+ % 95 Bitüm, FTIR reaksiyon hücresinde 180°C'ye kadar ısıtılıp, gaz fazındaki H₂S için GC-SCD ölçümü yapılmıştır.

Kok karıştırılmış bitümün de EN 12591 spesifikasyonuna uyumu, analizlerin tekrarı ile kontrol edilmiştir. Bitüme kok eklenmesi aşamasında, karışımın homojenliğinin kontrolü ise soxhlet cihazları ile yapılmıştır.

Şubat 2015, 85 Sayfa

Anahtar kelimeler: Rafineri, Petrol, Bitüm, Kok, Distilasyon, Hidrojen Sülfür, H₂S, Kırmızı Çamur, DARA Fraksiyonları, Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten TS EN 12591, Superpave, 50/70, KIPP Prosesi, Metal, XRF, SEM, XRD, H-NMR, GPC, GC-SCD, Penetrasyon, Çözünürlük, RTFOT, Yumuşama Noktası, Parlama Noktası, Soxhlet, Malten

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PRODUCTION OF MODIFIED BITUMEN BY ADDING REFINERY PRODUCT SULPHUR AND PETROLEUM COKE

Begüm AVCI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Muzaffer YAŞAR

Along with the economic development of our country number of motor vehicles is increasing with each passing day. With this increase and also due to the sudden and erratic changes in weather conditions structural distortions occur on the roads quickly. With the performance oriented system which will be expected to apply in Europe and in our country in the future, much better quality roads will be mandatory. And this obligation will require the use of bitumen with high quality features.

In refineries, petroleum coke which is produced as a byproduct has quite low commercial value than bitumen. Also, variable coke demand in the market cause accumulation of sulphur stock in refinery and this could adversely affect refinery operations. In this thesis, the usability of petroleum coke as an additive for bitumen and the capacity of holding H₂S which is in bitumen, are researched. With this contribution, it is aimed to provide an increase in bitumen production quality. For this purpose, primarily to characterize the bitumen which we will use in the analysis, all tests in the EN 12591 will be applied. These tests are; SARA fraction analysis, elemental analysis, H-NMR spectroscopy chemical analysis method and GPC molecule weight analysis. %100 bitumen was heated to 180°C in the FTIR reaction cell and for the H₂S in gas phase GC-SCD measurement was done. Later on, for the characterization of petroleum coke elemental analysis were done and for the detection of coke type studies were done with SEM and XRD spectrophotometers.

On the other hand, for holding hydrogen sulfur inside the bitumen and transforming them to metal sulfides with petroleum coke, activation and mixing with red clay studies were done. For this purpose, petroleum coke was activated by increasing surface area, this activated petroleum coke was mixed with red clay which was dissolved in HCl and the dissolved metals in acid was saturated and adsorbed by activated carbon. The obtained metal saturated activated petroleum coke was filled to a column which has 10 mm

diameter 1 m length. Refinery gas which contents %2-3 H₂S was passed through this column and H₂S measurements with GS-SCD method were done at inlet and outlet of the column to determine the H₂S holding capacity of activated coke. To support this study with data's, activated coke with red clay was mixed with NaOH and mixture was filled to column and then H₂S holding capacity was examined. %5 activated coke + % 95 bitumen was heated to 180°C in FTIR reaction cell and GC-SCD measurement was done for H₂S which was in gas phase.

Compliance of coke mixed bitumen with the EN 12591 specifications was controlled with the repeated analysis. While adding coke to bitumen, mixture homogeneity was controlled with soxhlet devices.

February 2015, 85 Pages

Keywords: Refinery, Petroleum, Coke, Distillation, Hydrogen Sulphur, Red Sludge, SARA Fractions, Saturated, Aromatic, Resins, Asphaltenes, Superpave, KIPP Process, CRF, SEM, XRD, H-NMR, GPC, GC-SCD, Penetration, Solubility, Softening Point, Flash Point, Soxhlet, Maltenes.

1. GİRİŞ

Artan trafik hacmi ve bölgelere göre değişen çevresel şartlara dayanıklı yolların yapılması ülkemizin sosyo-ekonomik açıdan kalkınması için hayati önemdedir. Yolların kalitesi için en önemli hususlar kullanılan malzemelerin kalitesi ve yolun tasarımıdır. Söz konusu yüksek performanslı ve uzun ömürlü yolların yapımı için bitümün kalitesi çok önemli bir parametredir.

Rafinerilerde yan ürün olarak üretilen ve ticari açıdan değeri bitüme oranla oldukça düşük olan koku bitüme karıştırarak yüksek nitelikli bitüm üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Yüksek nitelikli bitüm üretimi için kullanılacak olan petrokokun ticari değeri bitüme oranla oldukça düşük olduğu için, bitüme karıştırılması ile üretim kapasitesi artacaktır.

Bu çalışmada, yüzey alanı artırılmış ve kırmızı çamur ile muamele edilerek, kırmızı çamur üzerindeki metalleri adsorblamış kokun bitüme ilave edilmesiyle, bitümün özelliklerindeki değişim incelenecek ve H₂S'in bitümde tutunma kapasitesi araştırılacaktır. Ticari değeri nispeten düşük ürünlerin ticari değeri yüksek bir ürün üretimi amacıyla değerlendirilmesi hedeflenmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PETROL

Denizde yaşayan, sadece mikroskop aracılığıyla görülebilecek kadar küçük milyonlarca bitki ve hayvanlara plankton denir. Bu planktonlar öldüğünde, salyangoz, balık, bitki gibi atıklarıyla birlikte deniz dibine çökerler. Deniz suyunda mevcut olan oksijen miktarına göre bakteriler tarafından tüketilirler. Denizin dibinde oksijen neredeyse sıfır olduğundan, deniz dibine çöken plankton ve diğer deniz canlılarının kalıntıları, parçalanmadan, ayrışmadan oldukları gibi kalırlar. Bu planktonlar, akarsuların denizlere taşıdığı kum ve balçık ile karışarak zenginleşir ve serpilir. Yıllar boyunca da kalın tabakalar meydana getirirler. Sonuç olarak deniz yatağı kum ve balçık ile yatay tabakalar halinde oluşmuş, oluşan bu katmanlar silsilesi gittikçe sıkışmış ve daha da derine gitmiştir. Bu plankton tortusu çok yüksek basınçlara maruz kalmış ve sıcaklık da artış göstermiştir. Yüksek sıcaklıklar, hayvan ve bitki artıklarının ham petrole ve gaza dönüşmesini teşvik etmiştir. [14]

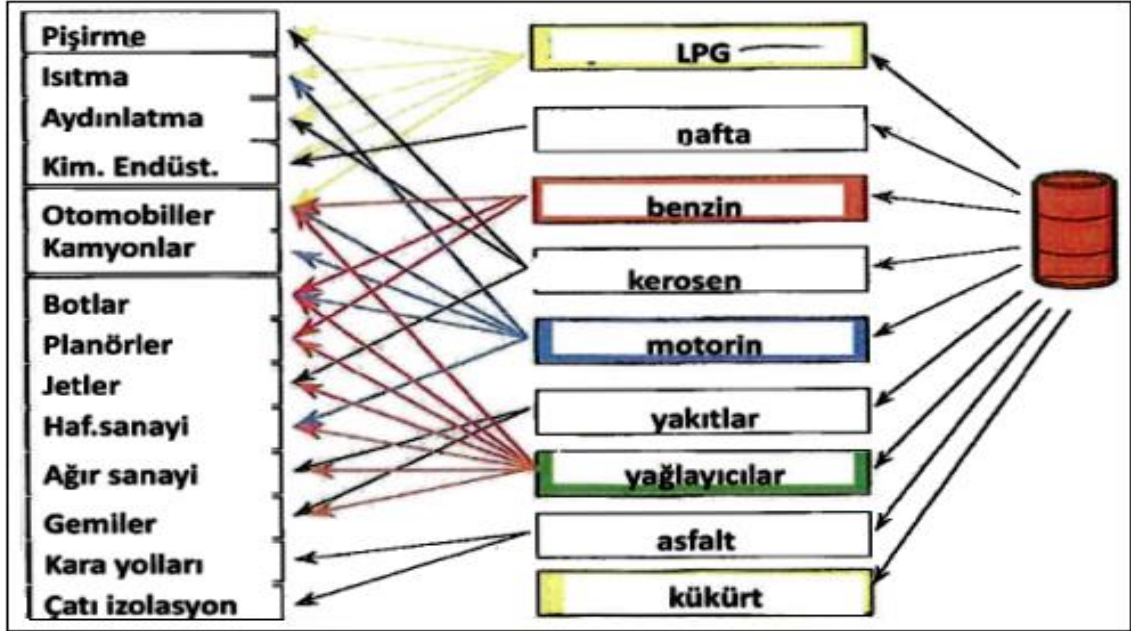
Denilebilir ki, gömülme derinliği - dolayısıyla basınç ve özellikle de sıcaklık - arttıkça önce ham petrol, daha derinde de gaz üretilmiştir. [6]

Petrol, başlıca hidrojen ve karbondan oluşan ve içerisinde az miktarda azot, oksijen ve kükürt bulunan çok karmaşık bir bileşimdir ve yalın bir formülü yoktur. Petrolün yapısında çok az miktarda da organometalik bileşikler bulunmaktadır. [3]

Tablo 2.1: Petrolün Elementel Bileşimi.

Element	% (Ağırlıkça)
C	84-87
H	11-14
O	0.1-0.5
N	0,1-2
S	0,5-6
Metaller	0-0,1

Ham petrolün kullanım alanı sınırlıdır ancak petrol işlendikten sonra elde edilen ürünlerin değeri ve kullanım alanı da artmaktadır. Günümüzde petrolün işlenmesiyle 80 bin'e yakın ürün elde edilmektedir. Ancak en çok kullanıldığı alanlar, ulaşım ve enerjidir. [16]



Şekil 2.1: Petrolün Kullanım Alanları [5-9].

Ham petrolü bileşenlerine tümüyle ayırmak imkânsızdır. Bu yüzden Ham petrol, onu oluşturan ana bileşenlerine ayrılır ve bunlar fraksiyonlar olarak adlandırılır. Ham Petrol birbirinden farklı, kendilerine has kaynama noktaları olan pek çok fraksiyona ayrılabilir. [19]

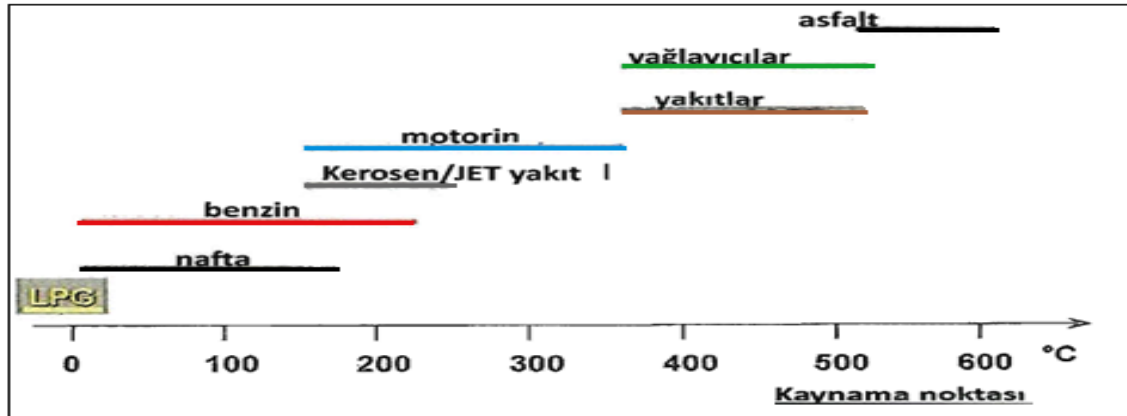
Ayrıştırmanın kesinliği (doğruluğu) olarak adlandırılan ayrıştırma başarısı, her fraksiyon için kaynama noktası aralıkları ASTM D 86 atmosferik distilasyon metodu ile belirlenebilir. Distilasyon, sıvı karışımının ısıtılıp, düşük kaynama dereceli olanların kısmen buharlaşmasını sağlayıp, daha sonra tekrar yoğunlaştırarak, yüksek kaynama derecelilerden ayırma işlemidir. Ham petrol, değişik kaynama noktası ve buhar basıncına sahip hidrokarbonların karışımından oluştuğu, için distilasyon işlemini açıklarken bütün karışımı göz önüne almak gerekir. Ağır moleküllü bir karışım içerisinde hafif kısımları kaynatıp almak istediğimizde, ağır kısımlardan da bir kısmı buharlaşır. Kaynama noktaları birbirine yaklaştıkça ağır kısımdan buharlaşma o kadar artar. Bununla beraber kısmi buharlaşma ile elde edilen mahsulün içinde, hafif kısım çok daha fazladır. Kaynama noktası yüksek olan maddeden gaz fazında görüldüğü gibi, kaynama noktası düşük

bileşiklere sıvı fazında da rastlanır. Buharlaştırma işleminde düşük sıcaklıkta kaynayan hızlı moleküller, yavaş hareket eden moleküllere çarparak enerji kaybederler. Bu sırada yavaş hareket eden ağır moleküller de sıvıyı terk eder. Bu bize sıcaklık, kaynama noktalarından çok daha düşük olduğu hallerde, ilk buharların kompozisyonunda neden yüksek kaynama noktalı moleküllerinde bulunduğunu izah eder. [9]

Tablo 2.2: Kaynama Aralığına göre Petrol Fraksiyonları.

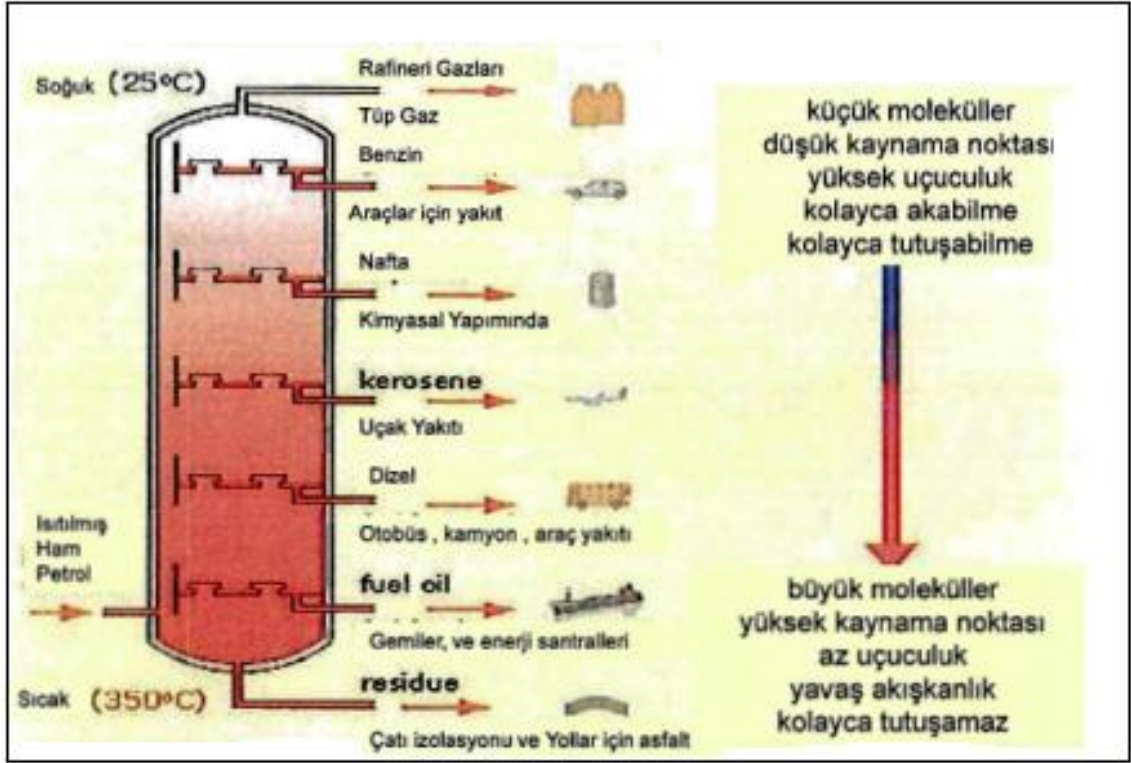
Fraksiyon	Kaynama Aralığı, °C
Hafif Benzin	32-104
Nafta	82-04
Gaz Yağı	165-282
Hafif Gaz Yağı	215-337
Ağır Gaz Yağı	320-426
Vakum Gaz Yağı	398-565
Kalıntı	>565

Bir fraksiyonun son kaynama noktası ile diğer fraksiyonun ilk kaynama noktası karşılaştırılarak ayırıştırmanın kesinliği belirlenebilir. Hiçbir zaman %100 ayırıştırma beklenmez. [7-8]



Şekil 2.2: Petrol Fraksiyonları Kaynama Aralıkları.

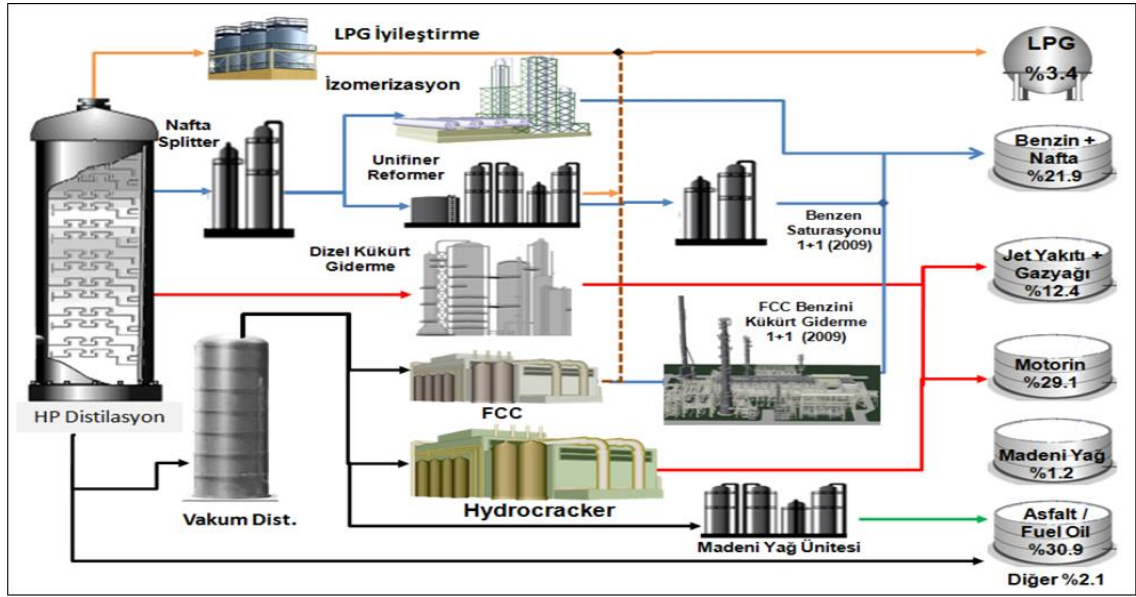
Ham Petrol, distilasyon kolonunda yaklaşık 350°C'ye ısıtılır Petrolün yaklaşık 2/3'ü buharlaşır. Buhar kolonun üst kısmına doğru çıkar. Kolon boyunca, kondanse sıvıları toplayan ve buharla karışmasını sağlayan tepsilere bulunmaktadır. Kolonun üst kısmındaki sıcaklık düşürülür, moleküller kaynama noktalarında kondanse olurlar.[8]



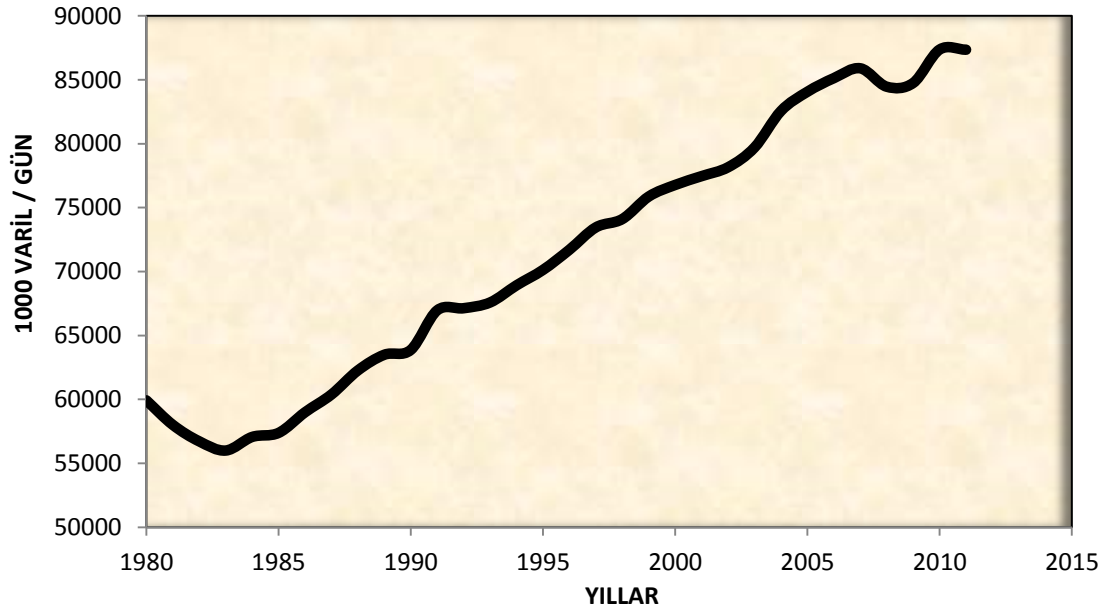
Şekil 2.3: Ham Petrol Kolonu.

Atmosferik basınç altında kaynama noktası 350°C ye kadar olan hafif fraksiyonlar ayrılır. Atmosferik distilasyondan sonra geri kalan kısım ise atmosferik kalıntıdır. Kaynama noktası 350°C den fazla olan bu kısım düşük basınç ya da vakum altında ileri bir distilasyona uğratılır. [2]

Ağır fraksiyonlar, termal bozunma olmadan vakum distilasyonu ile düşük basınç altında ısı uygulanmasıyla ayrılırlar. [2-11]



Şekil 2.4: Atmosferik ve Vakum Distilasyonuna ait Akış Diyagramı [7].



Şekil 2.5: Dünya Ham Petrol Tüketimi.

2.2. BİTÜM

Atmosferik distilasyon kolonu dip ürünü içerisinde, Slop Oil, Hafif vakum gaz yağı, Ağır vakum gaz yağı gibi kıymetli ürünler bulunmaktadır. Atmosferik distilasyon kolonu şartlarında bu ürünleri almak mümkün olmamaktadır. Şartları biraz zorlamak, fırın transferini artırmak gibi çözümlerle söz konusu ürünleri almak mümkün gibi görülse de, yüksek ısıdan dolayı bu hidrokarbonların termal (ısısal) kraking'e (parçalanma) uğraması söz konusudur. Bu durum da Atmosferik Dip ürünü, düşük basınçta (vakum basıncında) ve termal kraking sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, distilasyona tabi tutmak gereklidir.

Atmosferik distilasyon sonucunda, atmosfer kolonundaki atmosferik dip ürünü, Vakum distilasyonu ile hafif vakum gaz yağı, ağır vakum gaz yağı ve vakum dip ürünlerine dönüştürülür. Dönüştürülen ürünlerin özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

Hafif Vakum Gaz Yağı

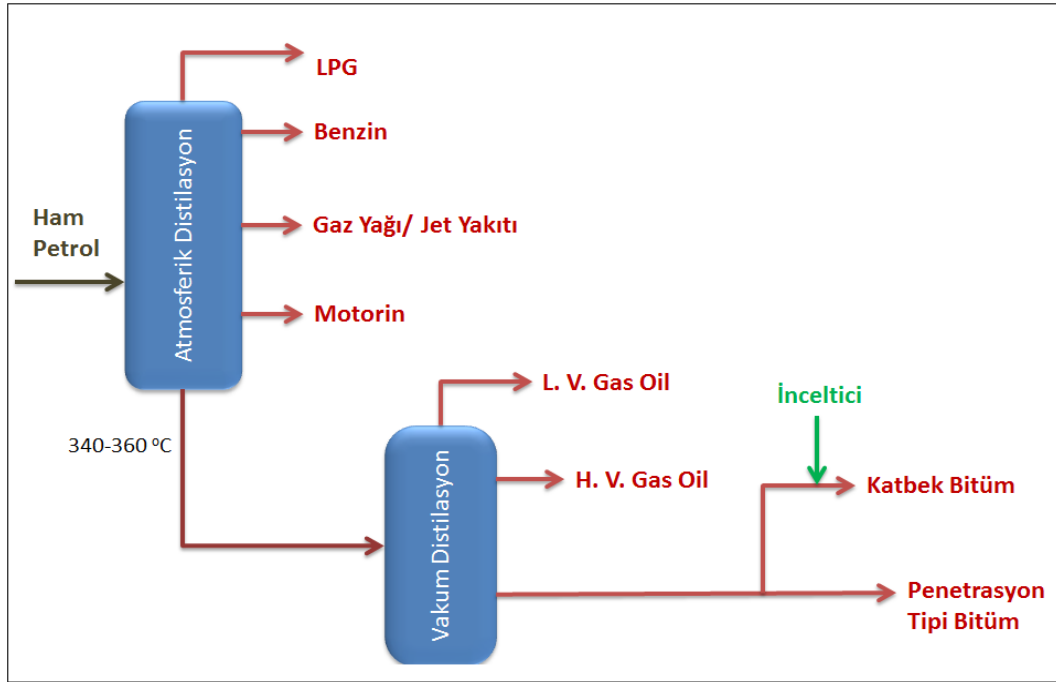
İlk Kaynama Noktası: 377°C – 385°C

Ağır Vakum Gaz Yağı: 377°C- 549°C

Vakum Dip

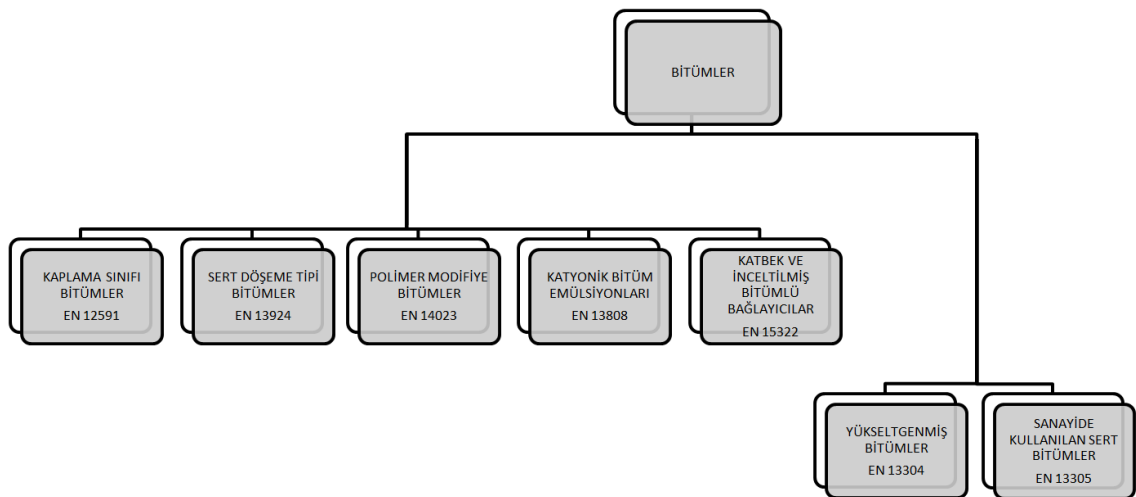
İlk Kaynama Noktası: 549°C

Vakum ünitelerine bağlı, vakum üfleme ünitelerinde ise vakum dip ürününden, penetrasyon gradelerine bağlı olarak kaplama sınıfı bitüm üretimi yapılır.[12]



Şekil 2.6: Atmosferik ve Vakum Distilasyonuna Ait Basitleştirilmiş Akış Diyagramı.

TS EN 12591 standardı, Bitüm ve Bitümlü Bağlayıcılar- Kaplama Sınıfı Bitümler- Özellikler standardı üretim için yol göstericidir. TS EN 12591 standardı aşağıda belirtilen, diğer Avrupa standartlarının üyesidir. [17]

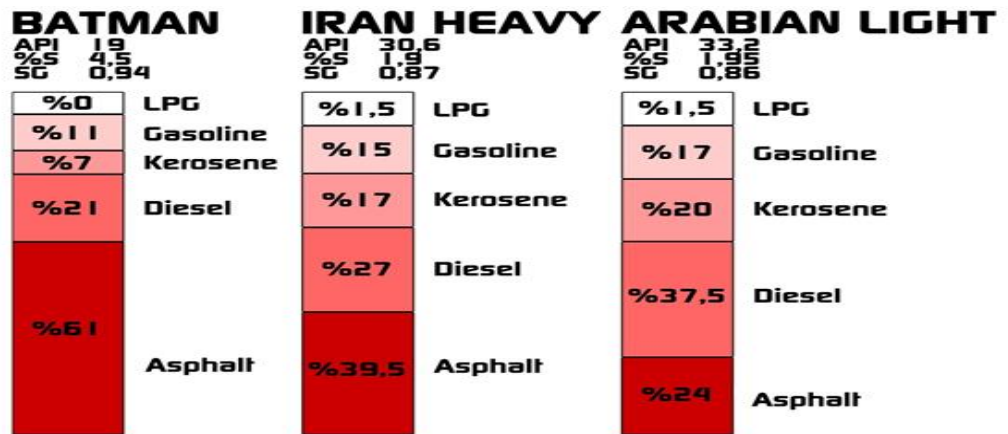


Şekil 2.7: Bitüm ve Bitüm bağlayıcıları (EN 12591).

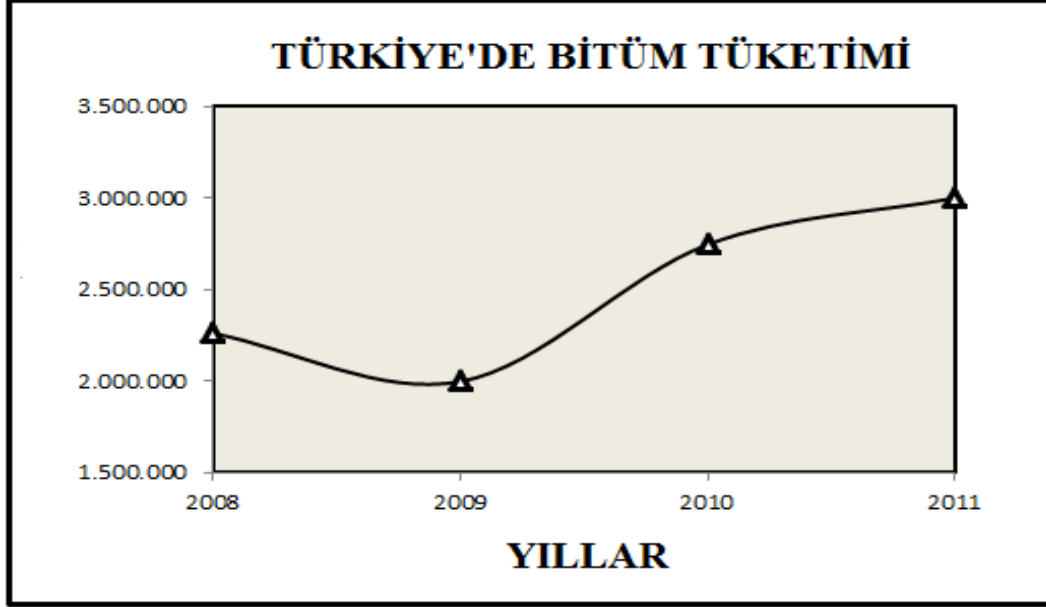
Tablo 2.3: 50x0,1mm İle 70x0,1mm Penetrasyonlu Bitüm İçin Spesifik Özellikler [17].

Özellik	Birim	Değer	Sınır	Deney yöntemi
Penetrasyon 25 °C'ta, 100 g, 5 saniye	x0,1 mm	50/70		TS EN 1426
Yumuşama Noktası (ring and ball metod)	°C	46-54		TS EN 1427
Sertleşmeye karşı direnç (a) 163 °C'ta				TS EN 12607-1 veya TS EN 12607-2
- Kütle değişimi (Isıtmadaki kayıp)	%	0,5	En çok	TS 121 veya TS EN 12607-1 veya TS EN 12607-2
- Kalıcı penetrasyon	%	50	En az	TS EN 12607-2
- Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C	48	En az	TS EN 1426 TS EN 1427
Parlama Noktası	°C	230	En az	TS EN ISO 2592
Çözünürlük	% ağırlık	99	En az	TS EN 12592
Yumuşama noktası yükselmesi	°C	9	En çok	TS EN 1427

Bitüm özellikleri işlenen ham petrolün türüne göre değişmektedir. Düşük API değerli ve asfaltten içeriği yüksek olan ham petroler, bitüm üretimi için uygundur.

**Şekil 2.8:** Ham Petrol Türleri.

Tüpraş bitüm üretimi son üç yılda %50'den fazla artış göstermiştir. Tüpraş Türkiye'nin tek bitüm üreticisidir. [16]



Şekil 2.9: Türkiye'de Bitüm Tüketimi [13].

2.3. KOK

Rafinerilerde, koklaştırma ünitesinde (delayed coker Unit), termal kraking ile vakum dip ürününden hafif hidrokarbon gazları ile distilatlar ve yan ürün olarak da kok elde edilir. Bunun gibi, dip dönüşüm proseslerinin asıl amacı, temiz distilatları artırmak ve kok miktarını azaltmaktır. Bu proseslerle, düşük değerli dip ürünleri, daha yüksek değerli distilatlarla ve petrol kokuna dönüştürülür. Özelliklerine bağlı olarak petrol kokları 3 amaç için kullanılır. Bunlar; Yakıt, metalurjik uygulamalar ve karbon üretimidir. Birçok kok üreticisi koku katı yakıt olarak satar.

Koklar aşağıda bahsedilen çeşitlerine göre sınıflandırılabilirler. [6]

Rafinerilerdeki kok çeşitleri;

Yakıt koku (Shot Coke): Ham maddede yüksek asfaltin içeriği varsa yakıt koku olarak adlandırılır.

Anot Koku (Sponge Coke): Asfaltten içeriği nispeten az ise, Sıvı alüminyum üretiminde kullanılan petrol koku, çoğunlukla anot koku diye adlandırılır.

Elektrod Koku (Needle Coke): Asfaltensiz yüksek aromatik içeren hammaddelerde gözlemlenir. Çelik fırınlarda kullanılan elektrotların üretiminde kullanılan koktur.



Şekil 2.10: Kok Çeşitleri.

Koklaştırma ünitesinin şarj özelliklerine (ham petrol türü) bağlı olarak, elde edilen ürün özellikleri de değişecektir. [4]

Tablo 2.4: Şarja Bağlı Olarak Oluşan, Kok Ürün Özellikleri [6].

Şarj Türü	Siberian Light	Heavy Iran
Verim, Şarjın % Ağ.	16,336	28,661
Karbon, % Ağ.	93,27	88,54
Hidrojen, % Ağ.	3,6	3,6
Kükürt, % Ağ.	2,04	6,9
Azot, % Ağ.	1,08	0,96
Ni + V, ağ. Ppm	643	1504
VCM (Uçucu HC İçeriği), % Ağ.	8-10	8-10
High (Gross) Heating Value, kcal/kg	8852	8577
Low (Net) Heating Value, kcal/kg	8664	8390
Kok Nem İçeriği, % Ağ.	12	12

Tablo 2.5: Örnek Bir Koklaştırma Ünitesinde Tasarım Şarj Özellikleri [6].

Hampetrol Cinsi	Siberian Light	Iranian Heavy
Vacuum Resid (Coker Şarj), m3/gün	8200	8200
API	11,28	5,4
Toplam Kükürt, ağırlık % (mak)	1,5	5
Toplam Azot, ağırlık % (mak)	0,2028	0,427
Conradson Carbon, ağırlık % (mak)	11,1	23
Metal		
Vanadium, ppm ağırlık (mak)	78	328
Nikel, ppm ağırlık (mak)	27	103
Sodium, ppm ağırlık	17	17
Chlorides, ppm ağırlık	--	35,5
Asphaltenes (C7 Insolubles), ağırlık %	3,8	9,8
Kinematic Vizkosite @50°C, cSt	11,115	2950000
ASTM Distillation, °C		
5	474	543
10	518	565

2.3.1. Geciktirilmiş Koklaştırma Prosesi

Koklaştırma, ağır dip ürünlerinin fırında ısıtılarak, koklaştırma dramlarında uygun sıcaklık ve basınç şartlarında termal olarak kırıldığı bir prosestir. Gerçekleşen reaksiyonlar endotermik olup, endotermik reaksiyonlar için gereken ısı, her bir çift koklaştırma dramı için tesis edilen, şarj fırınları vasıtasıyla sağlanmaktadır. Koklaştırma reaksiyonları çok karmaşık olup, gerçekleşen reaksiyonlar tam olarak belirlenemese de, reaksiyonların üç basamakta gerçekleştiği bilinmektedir:

- Şarj fırın tüplerinden geçerken kısmi buharlaşma ve hafif kırılma,
- Kok dramlarında hidrokarbon buharlarının kırılması,
- Kok dramında kalan sıvı hidrokarbonların, kok ve buhara dönüşüne kadar gerçekleşen kırılma ve polimerleşme.

Geciktirilmiş koklaştırma termal kreaking'in bir çeşididir. Bu proseste petrol kalıntısı bir fırın vasıtasıyla 485–505°C sıcaklığa ısıtılır. Bu sırada kısmi buharlaşma ve kreaking gerçekleşir. Besleme akımı bu fırın içerisinde kısa süre tutulur. Daha sonra koklaştırma reaktörüne geçen akım, 415-450°C sıcaklıklar arasında kreaking reaksiyonlarına maruz kalır. Uçucu kısımlar reaktörün üstünden alınarak fraksiyonlama ünitesine gönderilir.

Oluşan kok ise reaktörün içinde birikir. Koklaştırma reaktöründe, besleme akımının kalıntısı; gaz, orta destilatlar ve koka dönüşmek üzere uzun süre tutulur. Bu yüzden proses geciktirilmiş koklaştırma adını alır. İçerisi kok ile dolan koklaştırma reaktörü, hidrolik sistem vasıtasıyla, koktan arındırılır. Bu proseste iki adet koklaştırma reaktörü kullanılır. Biri temizlenirken diğeri devrededir. Koklaştırma reaktöründe gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları sonrasında, besleme akımına bağlı olarak, oldukça aromatik ve yapısında kükürt, azot ve ağır metalleri barındıran kok elde edilir. Kok verimi, besleme akımına bağlı olarak %20-%40 arasında değişebilir. İşletme maliyetleri açısından termal proseslere oranla daha düşük maliyetlidir. Günümüzde dünya üzerinde kurulu petrol kalıntısı işleme tesislerinin üçte biri bu prosesi kullanmaktadır. [6]

Koklaştırma ünitesinin ürün verimleri ve kalitesi üç temel proses değişkenine bağlıdır.

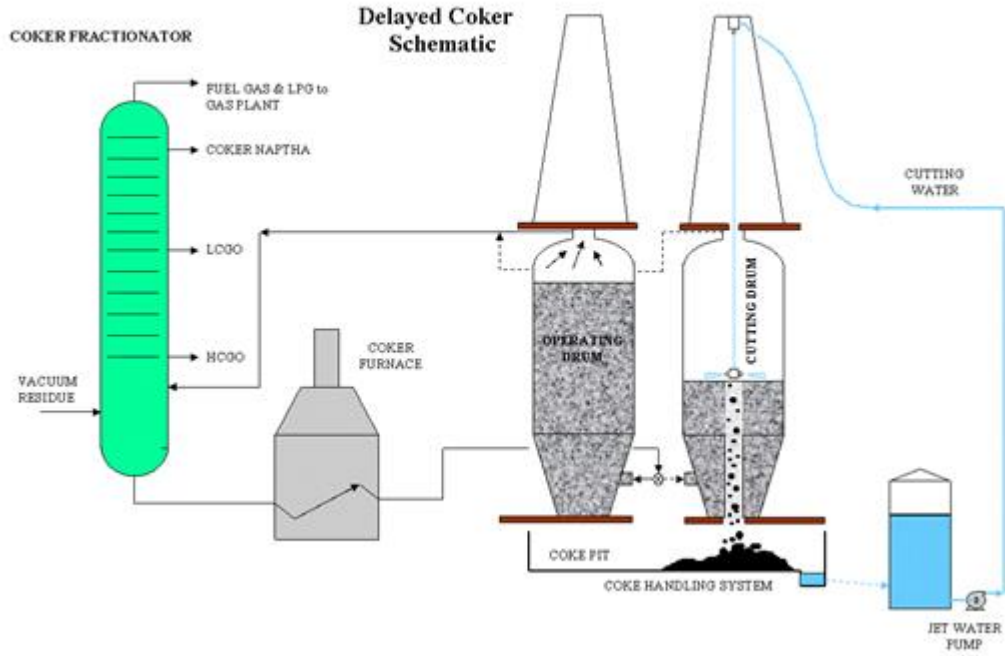
Sıcaklık: Koklaştırma sıcaklığının artması ile kok üretimi ve kok uçucu/yanıcı madde (VCM) içeriği azalır, sıvı ürün verimi ve shot kok oluşma olasılığı artar. Yüksek sıcaklıkta, şarj daha fazla buharlaşacağından kok ve gaza dönüşümü azalacaktır. Gereken ekstra ısı fırın tarafından sağlanacaktır. Şarjın fiziksel özelliklerine bağlı olarak, fırın çıkış sıcaklığı ile koklaştırma dramlarının tepe sıcaklığı arasındaki fark, dar bir aralıkta da olsa, değişmektedir. Çok düşük koklaştırma sıcaklığında, reaksiyonlar yeterince gerçekleşmeyeceğinden uçucu/yanıcı madde (VCM) içeriği yüksek yumuşak kok veya zift oluşumu gözlenecektir. Koklaştırma sıcaklığının çok yüksek olması durumunda ise, kok çok sertleşeceğinden hidrolik kesme ekipmanlarıyla boşaltılması zorlaşacaktır. Ayrıca, fırın tüplerinde ve transfer hattında kok oluşma olasılığı hızlanacaktır.

Basınç: Koklaştırma basıncının artması, buharlaşmayı zorlaştırarak kok dramında kalan ve zamanla gaz ve kok'a dönüşen sıvı ürünlerin miktarını artırdığından, ünitenin gaz ve kok ürün veriminde artış, sıvı ürün veriminde ise azalmaya sebep olacaktır. Koklaştırma dramı basıncı normal operasyonda 1.05 kg/cm²'dir.

Şarj Oranı (Throughput ratio): Şarj fırınına giren toplam şarjın taze şarja oranı olarak tanımlanmakta olup, şarj oranında artış olması durumunda gaz ve kok ürün veriminde artış, sıvı ürün veriminde ise azalma olur. [1]

2.3.2. Kok Kırma

Özel kesme/delme ekipmanları kullanılarak kok yatağı boyunca (tepeden dibe kadar) küçük bir kılavuz (pilot) delik açılmaktadır. Kılavuz delik açıldıktan sonra, yüksek basınçlı su jeti ile çalışan kesme ekipmanı kullanılarak dram içerisindeki kok tabakalar halinde kırılmaktadır. Kırılan kok ve kırma işlemi için verilen su, kok kuyusuna boşaltılmaktadır. Decoking suyu, filtre gibi görev yapan kok tabakalarının arasından geçerken içerisindeki kok parçacıkları süzülme ve su kuyunun eğimiyle toplanmaktadır ve temizlenen su yeniden kullanılmaktadır.



Şekil 2.11: Koklaştırma Ünitesi.

Piyasadan alınan bilgilere göre petrol kokunun fiyatı içerdiği kükürt oranına ve kalorifik değere göre değişmekle birlikte 40-60 \$/ton aralığında değişmektedir. 2014 yılında devreye girmesi planlanan “Residium Up Grade” projesi kapsamında kurulacak olan koklaştırma ünitesinden yıllık ortalama 682.100 ton kok üretilmektedir. [1]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Bu çalışmada İzmit Rafinerisinden alınan 50/70, penetrasyon derecelerindeki bitümler, herhangi bir ön kimyasal işlemden geçirilmeden kullanılmıştır. Maltenden, doymuş, aromatik ve reçine eldesinde silika jel (SiO_2) dolgulu kolonlar kullanılmıştır. Bitümlerde, asfaltene, maltenden ayırmak ve maltenden doymuş grupları ayırmak için, Merck % 99 saflığında n-heptan (C_7H_{16}) kullanılmıştır. Aromatikleri ayırmak için Sigma- Aldrich firmasına ait en az % 99,7 saflıkta toluen (C_7H_8) ve Merck % 99 saflığında n-heptan (C_7H_{16}) karışımı kullanılmıştır. Maltenden reçine eldesi için toluen (C_7H_8), petrol eteri (C_6H_{14}), metanol (CH_3OH) kullanılmıştır. Molekül ağırlık tayini hesaplamalarında % 99 saflıkta Merck, tetra hidro furan ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) kullanılmıştır. Soxhlet ekstraksiyonu için 28x80 mm Macherey Nagel marka selüloz kartuşlar kullanılmıştır. Çözünürlük testi için min. %99,9 saflığında toluen kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Bitümün Fiziksel Karakterizasyonu İçin Yöntemler

Ham petrolün atmosferik distilasyonla fraksiyonlarına ayrılmasından sonra dipte kalan ürün atmosferik dip olarak adlandırılır. Bu kısım vakum kolonuna beslenir. 10-100mmHg basınç altında, 350-425°C sıcaklıkta bulunan kolonda, ham petrolün cinsine ve operasyon şartlarına bağlı olarak, belli penetrasyon derecelerinde bitüm elde edilir. Burada oluşan ürünün kriting olmamasına dikkat edilmelidir.

Çalışmalarda 50/70 bitüm kullanılmıştır. Bitüm elde edildikten sonra karakterizasyonu için EN 12591 standardında belirtilen analizler yapılmıştır.

3.2.1.1. Penetrasyon

Bitümlerin penetrasyon sınıfları bu analiz ile tespit edilir. Belirli yükleme, zaman ve sıcaklık şartları altında, standart iğnenin bitümlü maddeye girme uzunluğu olarak milimetrenin onda biri ile belirtilen bitümlü maddenin kıvamlılığıdır.

Akışkan olmayan 50/70 bitüm, akışkan hale getirilene kadar ısıtılır. Numune penetrasyon kabına aktarılır ve 1 saat oda sıcaklığında soğuması beklenir.



Şekil 3.1: Numunenin Penetrasyon Kabına Dökülmesi.

Daha sonra $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki su banyosuna konur ve 1 saat burada bekletilir.



Şekil 3.2: Su Banyosuna Konulmuş Penetrasyon Kapları.

Penetrasyon iğnesi, ucu numune yüzeyindeki yansımaları ile temas edinceye kadar fakat numuneye batmayacak şekilde yavaşça aşağıya doğru indirilir. İğnenin sıfır noktası kaydedilir. Numunenin penetrasyonunu milimetrenin onda biri olarak ölçmek için cihaz ayarlanır ve belirtilen süre için iğne yuvası seri bir şekilde serbest bırakılır. [20]



Şekil 3.3: Penetrasyon Cihazı.

3.2.1.2. Yumuşama Noktası Tayini

Pirinç halkalar içerisinde kalıp şeklinde dökülmüş, her birinin üzerinde çelik bilye bulunan iki yatay disk bir sıvı banyosunda kontrollü bir şekilde ısıtılır. Yumuşama noktası, diskteki bitüme gömülen her bir bilyenin 25 mm mesafeye düştüğü anda termometreden okunan sıcaklık değeri alınarak rapor edilir.



Şekil 3.4: Numunenin Disklere Dökülmesi.

Her bir halka içine ısıtılmış bitüm doldurulur ve en az 30 dk oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığında yumuşak olan maddeler için beklenen yumuşama noktasının en az 10°C altındaki hava sıcaklığında en az 30 dk soğutulur. Deney numuneleri soğuduğunda, halkadan taşan kısmı, sıcak bıçak veya spatula yardımıyla temizlenir, Böylece her bir numune çukıntısız ve halkasının üst seviyesiyle aynı seviyede olur. Pens kullanılarak iki çelik bilye banyonun ortasına yerleştirilir. Böylece her iki bilyede aynı başlangıç sıcaklığına ulaşmış olur.

Yumuşama noktası 28°C ile 80°C arasından olan numuneler için taze kaynatılmış distile su ve ASTM 15°C termometresi kullanılır. Başlangıç banyo sıcaklığı $5 \pm 1^\circ\text{C}$ olmalıdır. Sıcaklık düzgün olarak dakikada 5°C artacak şekilde banyo alttan ısıtılır. Her bir halka ve bilye için bilyenin taban plakasına değdiği anda termometreden okunan sıcaklıklar kaydedilir. Eğer iki sıcaklık arasındaki fark 1°C den fazlaysa test tekrarlanır. [22]



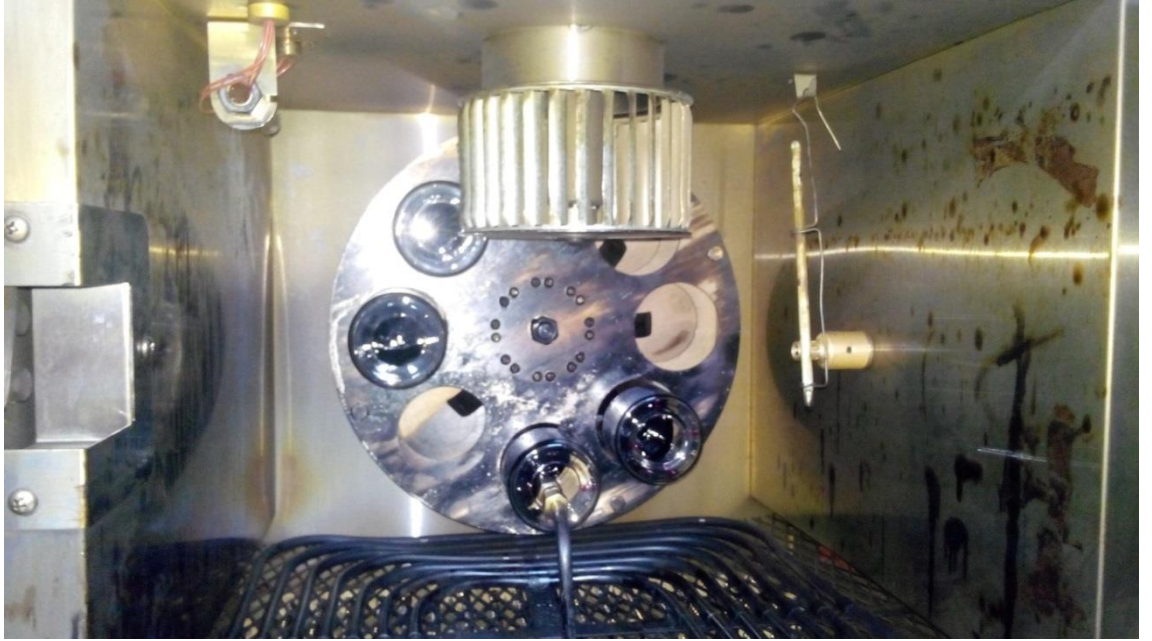
Şekil 3.5: Yumuşama Noktası Cihazı.

3.2.1.3. RTFOT Rolling Thin Film Oven Test- Kısa Dönem Yaşlandırma

Bu test metodu hareketli film üzerindeki yarı katı asfaltik maddelere ısı ve havanın etkisinin hesaplanması için kapsar. Bu uygulamanın etkisi asfaltın seçilen özelliklerinin testten önce ve sonrasının hesaplanmasıyla tayin edilir. Burada, kısa dönem

yaşlandırma sonrasında, penetrasyon, yumuşama noktası ve kütle kaybı analizleri ile bitüm karakterize edilecektir.

Burada kullanılan fırının özellikleri şu şekildedir; Çift duvarlı elektrikle ısıtılabilen türden, İç boyutları; yükseklik 381 mm, genişlik 483 mm, derinlik 445 ± 13 mm (kapı kapalıyken). Fırın orta ve baş kısımlarından havalandırılır, Ortada ki havalandırma ısıtma elemanının etrafından gelecek şekilde, simetrik olarak yerleştirilir. Toplam açıklık alanı $15\pm 0,7\text{cm}^2$ olmalıdır. Tepedeki havalandırmanın açıklığı $9,3 \pm 0,45\text{cm}^2$ olmalıdır. Fırın genişliğinin orta bir noktasına yerleştirilen fan 1725 rpm hızla dönmelidir. Fan pervanelerin ters yönünde dönecek şekilde yerleştirilmelidir. Hava akış karakteristikleri, fırının zemininden hava emilecek ve daha sonra bu amaçla yerleştirilmiş levhalar boyunca akması sağlanacak ve fan vasıtasıyla üst yüzeyden dışarı atılacak şekildedir. Fırın, sıcaklığı $163^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ye ulaşabilmelidir.



Şekil 3.6: Numunelerin Fırına Yerleştirilmesi.



Şekil 3.7: Kısa Dönem Yaşlandırma Fırını.

Fırında 163°C de yaklaşık 1 saat ön ısıtma yapılır. $35 \pm 0,5$ g numune, cam kaplara aktılır.



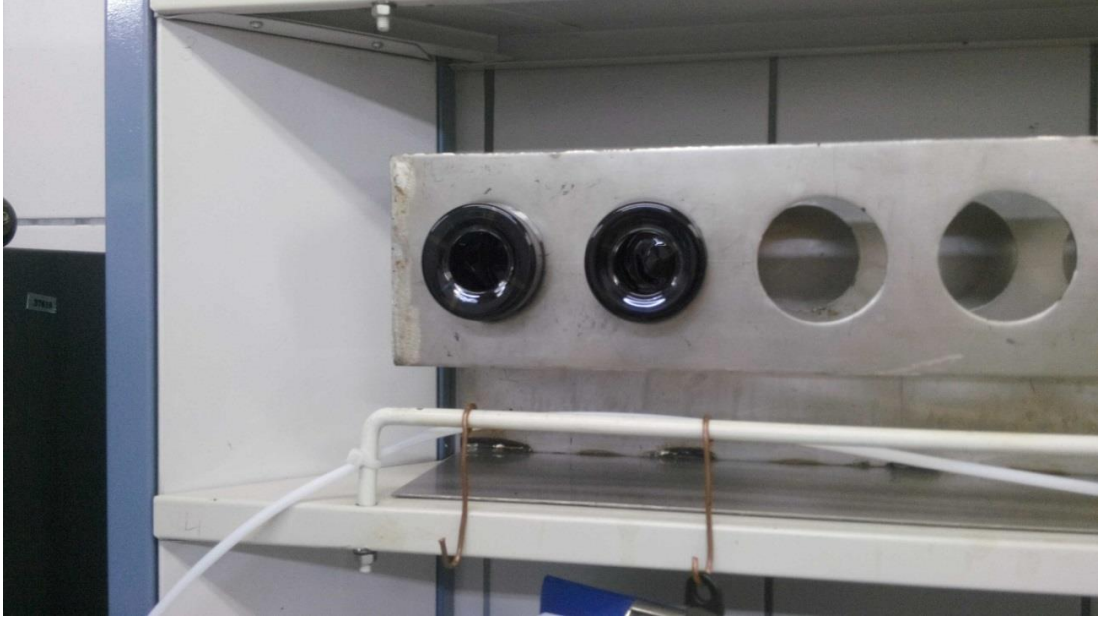
Şekil 3.8: Numunenin Tartılarak Cam Kaba Aktarılması

Numuneyi cam kaba aktardıktan hemen sonra kap yatay pozisyonda döndürülür. Kap yavaşça döndürülür ve kabın silindirik yüzeyinin ön kaplanması sağlanır. Bu esnada numunenin kabın dışına dökülmemesine dikkat edilir. Kap yatay olarak temiz desikatöre yerleştirilir. Burası hava akımından korunur ve oda sıcaklığındadır.



Şekil 3.9: Numunenin Desikatöre Yerleştirilmesi.

Cam numune kabı soğutma rafında minimum 60, maksimum 180 dakika soğumaya bırakılır.



Şekil 3.10: Numunenin Desikatöre Yerleştirilmesi.

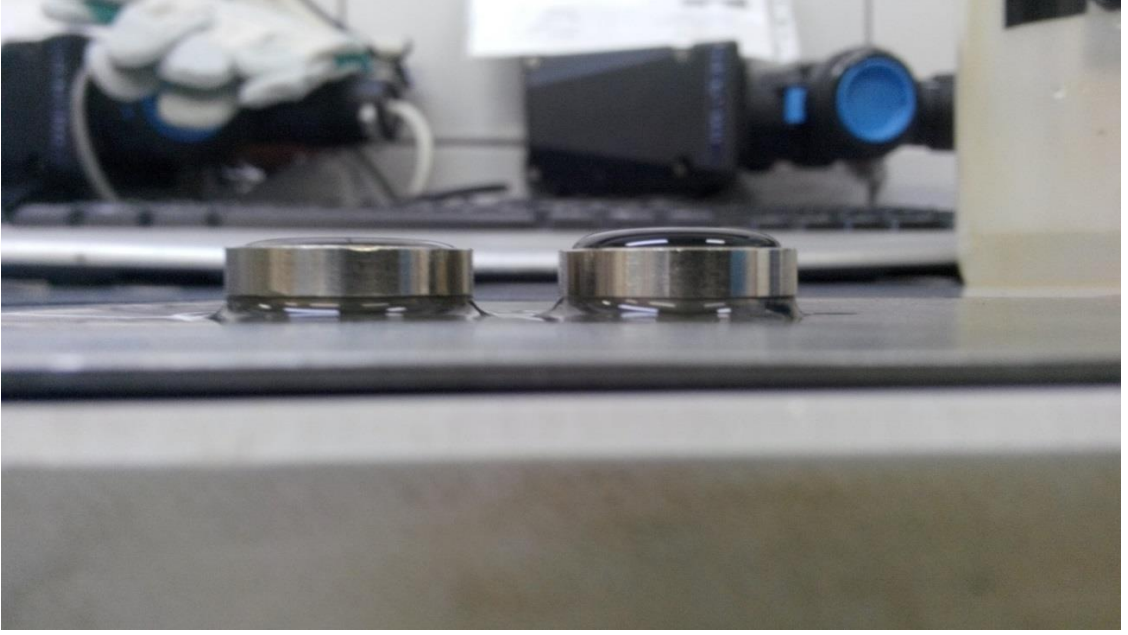
Kütle değişimi saptanırken iki ayrı kap kullanılır. Soğutmadan sonra, 0,001 g veya daha iyi yaklaşımla bu kapların kütleleri tespit edilir. Ayrı ayrı her bir kap dikey olarak tartılır ve tüm rakamlar kaydedilir.

Fırın deney sıcaklığında ve fan çalışırken, içinde bitümlü bağlayıcı bulunan cam kaplar, dairesel taşıyıcı dengede kalacak şekilde taşıyıcıdaki yuvalara yerleştirilir. Fırının kapağı kapatılır ve taşıyıcı 15,0±0,2 devir/dakika hızla döndürölür. Fırının içine 4000±200 ml/dk hızla hava gönderilir. Numuneler deney sıcaklığına eriştikten ve dengeye ulaştıktan sonra 85 dk. süreyle fırında hava akımında tutulur. Test sonunda, kütle değişiminin tayini için, desikatöre yatay pozisyonda numune kabı yerleştirilir. Soğutmadan sonra bu kapların kütleleri 0,001g veya daha iyi yaklaşımla tayin edilir.

Diğer numune kaplarında da, penetrasyon testi ve yumuşama noktası testi tekrarlanır. Bu analiz sonucunda, kısa dönem yaşlandırmasının, bitüm karakterizasyonunu nasıl etkilediği saptanmış olur. [21]



şekil 3.11: RTFOT Sonrası Penetrasyon Testi.



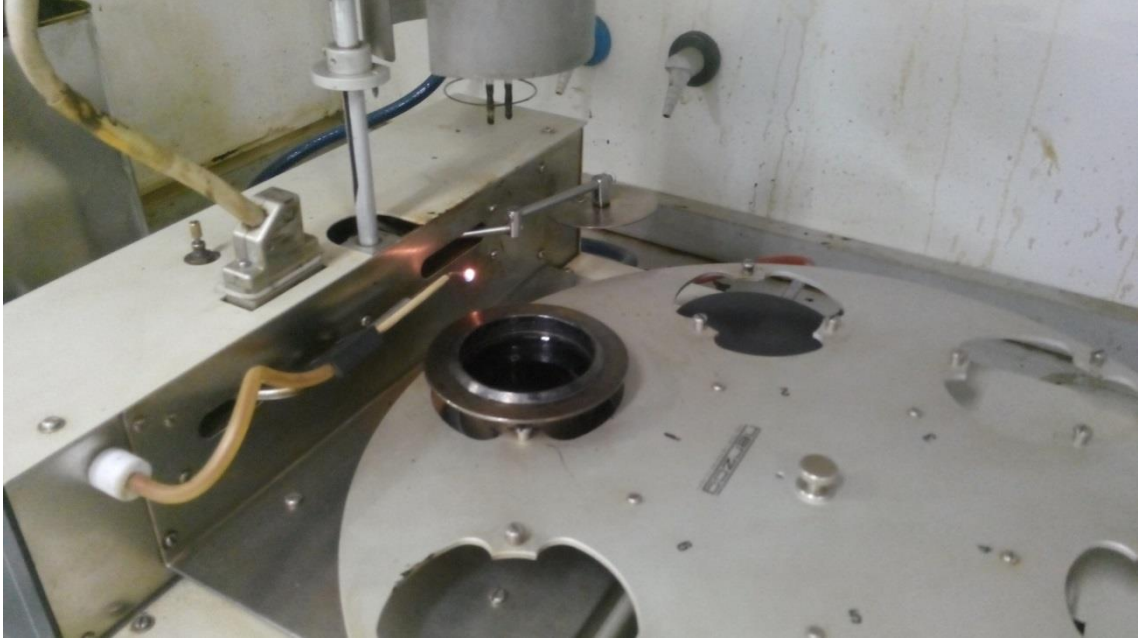
Şekil 3.12: RTFOT Sonrası Yumuşama Noktası Testi.

3.2.1.4. Parlama Noktası

Parlama noktası, uçucu olmayan ve alevlenmeyen maddeler içinde bulunması muhtemel yüksek oranda uçucu ve alevlenebilir maddelerin varlığını belirtir. Örneğin, motor yağı numunesinde anormal derecede düşük parlama noktası, yağın benzinle kirlendiğini gösterir.



Şekil 3.13: Parlama Noktası Cihazı.

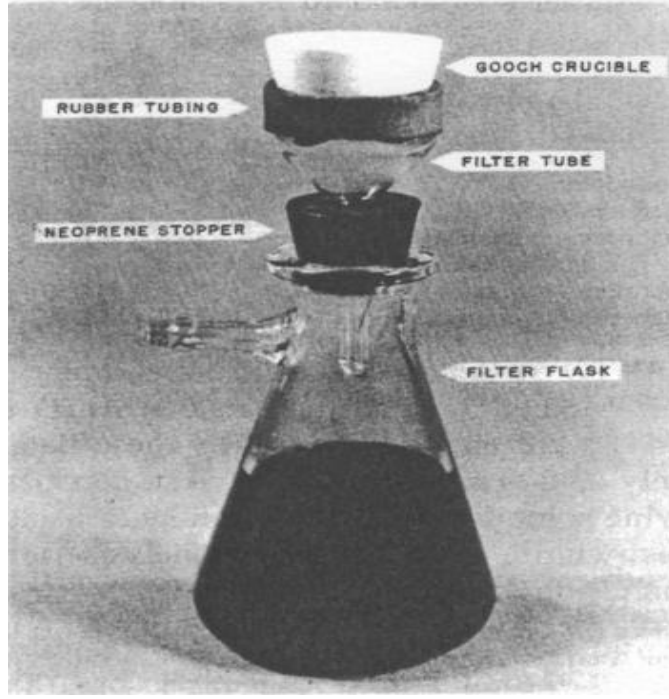


Şekil 3.14: Parlama Noktası Test Kabı.

Test kabına yaklaşık 70 ml numune konur. Test kabı, numune menüsküsü test kabının doldurma çizgisi seviyesine denk gelene kadar doldurulur ve ısıtıcının tam merkezine yerleştirilir. Test kabının ve numunenin sıcaklığı, beklenen parlama noktasının 56°C aşısından fazla olmamalıdır. Beklenen alevlenme noktasının yaklaşık 28°C altından başlanarak her 2°C de bir alev tatbik edilir. Test alevi test kabının merkezinden geçirilir. Test numunesinin sıcaklığı başlangıçta hızlı olarak sonra alevlenme noktasına yaklaşıldığında yavaş ve sabit bir hızla artırılır. Belirli aralıklarla test alevi kabın üstünden geçirilir. Test alevinin numune üzerindeki buhara tatbik edilmesiyle numunenin tutuştuğu en düşük sıcaklık, alevlenme noktası olarak alınır. Yanma noktasının tayini için, numuneye test alevinin tatbik edilmesiyle, numunenin tutuşarak en az 5 saniye süreyle yanmasına kadar teste devam edilir. [23]

3.2.1.5. Çözünürlük

Bu test metodu, az veya hiç mineral madde içermeyen bitümlü bağlayıcılar ile asfaltik maddelerin spesifik bir çözücü içinde, çözünürlük derecesinin tayinini kapsar. Referans testler için toluen solvent olarak kullanılır.



Şekil 3.15: Çözünürlük Tayini Aparatı.

Filtre kağıdı kroze yerleştirilir. Küçük bir miktar toluen ile filtre yıkanır. Dikkatlice filtrelendir. Birkaç kez yıkama işlemi tekrarlanır. Fırına yerleştirilmeden önce kroze 30dk ısıtıcı veya buhar banyosunda bekletilir. 25-35 dakika desikatörde soğutulur. 0,1mg yaklaşımla kütle saptanır. Kurutma ve tartma sabit kütle elde edilinceye kadar devam edilir.



Şekil 3.16: Filtre Kâğıtları ve Kroze.

2 ± 1 g kuru numune, tartılmış erlene aktarılır. Kabin kütlesi saptanır ve numune 1 mg yaklaşımla tartılır.



Şekil 3.17: Numunenin Tartılması.

100 ml seçilen çözücünden numune kabına küçük porsiyonlar halinde karıştırılarak, bütün topaklar kaybolacak ve numune kabına çözünmemiş numune yapışmayacak şekilde eklenir. Daha önceden hazırlanmış ve tartılmış kroze filter tube'e yerleştirir. Powdered glass, bir miktar çözücü ile ıslatılır ve çözelti filtre kağıdının ortasından flask'a dikkatlice aktarılır. Eğer gerekiyorsa hafif vakum kullanılabilir. Eğer çözünmeyen maddeler fark edilirse, bu partiküllerin filtrenin ortasına aktarılincaya kadar kapta kalması sağlanır. Küçük bir miktar çözücü ile numune kabı yıkanır ve çözücü akımıyla çözülmemiş olan bileşikler kroze aktarılır. Çözücü ile krozedeki çözünmeyen bileşikler renksiz oluncaya kadar yıkanır ve solventi uzaklaştırmak için güçlü bir vakum uygulanır veya vakum desikatöründe bekletilir. Kroze buradan uzaklaştırılarak, alt kısmı çözülmemiş bileşiklerden uzaklaştırmak için yıkanır ve ısıtıcı veya buhar banyosunda 30 dk bekletilir. En az 20 dakika için fırında bekletilir. Kroze 25-35 dk desikatörde soğutulur ve kütlesi

0,1 mg yaklaşımla saptanır. Sabit tartıma gelinceye kadar kurutma ve tartma işlemlerin tekrarlanır. Aradaki tartım farkından, yüzde hesabı yapılır. [24]



Şekil 3.18: Süzme İşlemi.

Çözücüdeki numunede, çözünmemiş maddelerin toplam yüzdesi (X_i) veya çözünmüş maddelerin kütlece yüzdesi (X_s):

$$X_i = \left(\frac{m_A}{m_B}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$X_s = 100 - \left(\left(\frac{m_A}{m_B}\right) \times 100\right) \quad (3.2)$$

X_i : Çözünmemiş madde yüzdesi (%)

X_s : Çözünmüş madde yüzdesi (%)

m_A : Çözünmemiş maddenin kütlesi (g)

m_B : Kuru numunenin kütlesi (g)

3.2.2. Yapı Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler

3.2.2.1. Elementel Analiz

Bitümler ve bu bitümlerden elde edilmiş olan asfaltın ve malten örneklerinin içerdiği C,H,S,O,N elementlerinin % bileşimlerinin tespit edilmesi amacıyla analizler İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. İleri Analizler Laboratuvarında Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series Elementel Analiz Cihazı kullanılmaktadır. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (He), yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanılmaktadır. Cihaz 950 –1000 °C de yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin etmektedir.



Şekil 3.19: Elementel Analiz Cihazı.

3.2.2.2. Molekül Ağırlığı Analizi (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)

Bitüm, asfaltın, malten, doymuş, aromatik ve reçine örneklerinin molekül ağırlıkları İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Agilent 1200 series GPC (Gel Permeation Chromatography) Sistem’de saptanmıştır.

Cihaz 1 adet 300 x 7,5 mm boyutlarında mixed gel Zorbax kolon, 1 adet 50 x 7,5 mm boyutlarında guard column ve Refractive Index detektörle çalışmaktadır. Cihaz Polistiren standartlarla kalibre edilmiştir. Hareketli faz olarak ve örnekleri çözmek için HPLC saflığında THF kullanılmıştır. 1 g/l konsantrasyonunda hazırlanan örneklerden 20 µl enjekte edilerek 1 ml/dak akış hızıyla çalışılmıştır.



Şekil 3.20: GPC (Gel Permeation Chromatography) Cihazı.

3.2.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi

Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntüleme için kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında ayrıntılı bilgi veren tek yöntemdir. Ayrıca, nükleer manyetik rezonans, basit kuantum bilgisayarlar oluşturmak için kullanılan tekniklerden biridir. [18]

Bitüm ve bu bitümden elde edilmiş olan asfalten, malten, doymuş, aromatik ve reçine örneklerinin $^1\text{H-NMR}$ analizleri İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri için çözücü olarak 0,5 ml civarında kloroform (CCl_3) ve 5 – 10 mg civarında örnek kullanılmıştır.

Sıcaklık kontrol alanı $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ile $+130\text{ }^\circ\text{C}$ arasındadır. Varian UNITY INOVA 500MHz NMR spektrometresi ile $^1\text{H-NMR}$ deneylerinin yapılabilir.



Şekil 3.21: Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Cihazı.

3.2.2.4. Kokun Elementel Analizinde Kromatografik Yöntem (GC)

Bitüme katkı maddesi olarak katılacak olan, kokun elementel analizi (C,H,N,S elementleri), İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında Thermo Finnigan Flash EA 1112 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. He taşıyıcı gaz, Oksijen yakıcı gaz olarak kullanılır. Cihazda TCD (Thermal Conductivity Dedektor) bulunur.

C,H,N ve S elementleri, oksijen ile yakılarak sırasıyla, CO₂, H₂O, NO, SO₂ gazlarına dönüştürülür. Azot oksit, azota indirgenerek direkt TCD detektöre gönderilir. Diğer gazlar (CO₂, H₂O, SO₂) adsorbsiyon trabinde, thermal desorbsiyon mantığı ile sırasıyla desorblanarak, TCD detektöre gönderilir.



Şekil 3.22: Elementel Analiz Cihazı.

3.2.2.5. XRD (X-RAY DIFFRACTION) X-Ray Kırınımı Yöntemi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'da bulunan Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazında analizler gerçekleştirilmiştir. Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahip olan cihazda monokromatize X-Işını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Cihazın yüksek sıcaklıkta ölçüm almasını sağlayan Yüksek Sıcaklık Fırın Ünitesi mevcuttur. Yüksek Sıcaklık Ünitesi sayesinde termal değişikliğe uğrayan çeşitli maddelerin faz diyagramları ve kristal yapı değişimleri gözlemlenmektedir. Bu yöntemle, analizlerde kullanılacak kokun türünün tespiti hedeflenmektedir.



Şekil 3.23: X-Ray Kırınım (XRD) Cihazı.

3.2.2.6. Taramalı Elektron Mikroskop Yöntemi

Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli

girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. İstanbul Üniversitesi Laboratuvarına SEM- FEI QUANTA FEG-450 marka cihazda analiz gerçekleştirilmiştir.

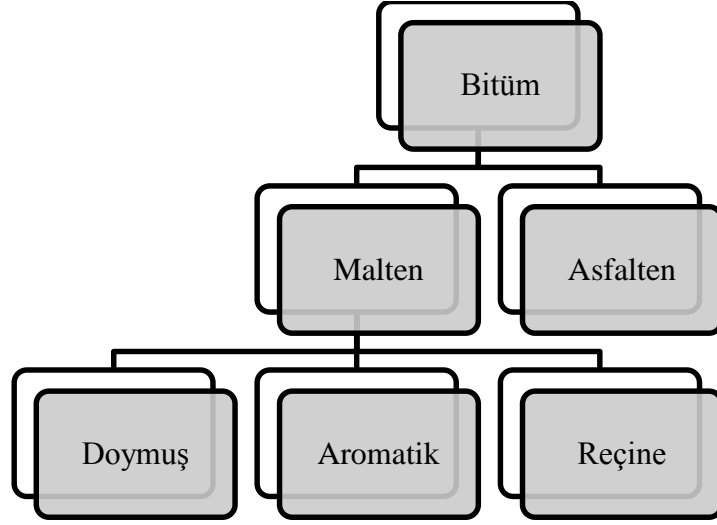


Şekil 3.24: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).

3.2.3. Bitümün DARA fraksiyonlarına Ayrılması

3.2.3.1. Bitümden Asfalten ve Malten Eldesi Aşamaları

Bu çalışmada, 50/70 penetrasyon derecesine sahip bitümün ve bitümlerden elde edilen fraksiyonların karakterizasyonları yapılmıştır. Öncelikle Soxhlet ekstraksiyonu ile bitümden asfalten ve malten ayrılmıştır. Daha sonra, maltenden, doymuş gruplar, aromatik gruplar ve reçineler ayrılmıştır. Elde edilen bu fraksiyonların ve bitümlerin karakterizasyonu, $^1\text{H-NMR}$ (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopisi, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Elementel Analiz, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.25: DARA Fraksiyonlarının Ayrılması.



Şekil 3.26: Soxhlet Ekstraksiyonu.

Tartılarak alınan bitüm, miktarının 40 katı n-heptanla karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak, 60°C ortamda muamele edilir. Daha sonra bir gece bekletilerek, oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edilir. Bitümden, maltenlerin iyice ayrılması sağlanır. Asfalten ise n-heptanda çözünmeyecek ve dibe çökecektir. Sonrasında daha iyi bir ayrışma için soxhlet cihazı kullanılır. Hazırlanan düzenekte bitüm, Soxhlet ekstrasyonuna tabi tutulmuştur. Cam balonda bulunan n-heptan ısıtılarak buharlaştırılır ve kartuşta bulunan bitümün bulunduğu hazneyi doldurarak maltenin cam balonda toplanmasını sağlarken asfaltenin de kartuşta kalması sağlanmış olur. Soxhlet ekstraksiyonu için 28 x 80 mm Macherey-Nagel marka selüloz kartuşlar kullanılmıştır.

3.2.3.2. *Maltenden Doymuş Eldesi*

% 5 Malten-saf heptan çözeltisi hazırlandı. 88 cm uzunluğundaki cam kolona silika doldurulduktan sonra heptanla yıkandı. Daha sonra hazırlanan malten çözeltisi silika üzerine ilave edildi. Daha sonra saf heptan ilave edilerek tüp içinde sarı renkli doymuş fraksiyonların ayrılması sağlandı.

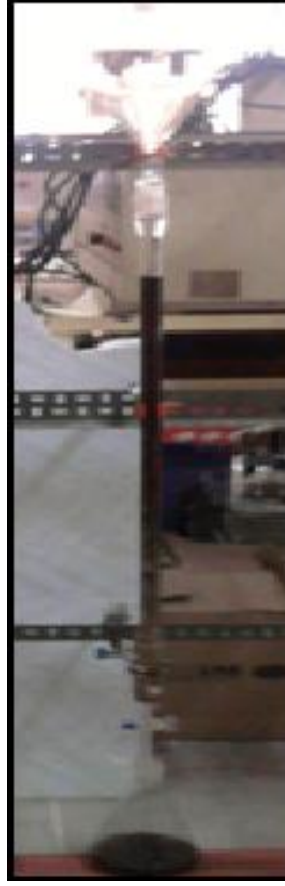


Şekil 3.27: Maltenden Doymuş Grupların

n-Heptan Kullanılarak Ayrılması.

3.2.3.3. *Maltenden Aromatik Eldesi*

Bu aşamada % 50 heptan ve % 50 toluen ilave edildi. Tüp içinde toplanan açık kahve renkli aromatik fraksiyonun ayrılması sağlandı.



Şekil 3.28: Maltenden Aromatik Grupların n-Heptan ve Toluene Kullanılarak Ayrılması.

3.2.3.4. *Reçine Eldesi*

Bu aşamada % 50 metanol , % 25 saf toluen , % 25 petrol eteri ilave edilerek tüp içinde koyu renkli reçine fraksiyonunun ayrılması sağlandı. Tüm malten fraksiyonları vakum evaporatöründen geçirilerek çözücü maddelerden ayrıldı. [10-11]



Şekil 3.29: Maltenden Reçinenin Metanol, Petrol Eteri
ve Toluen Kullanılarak Ayrılması.

3.2.3.5. Bitüm ve DARA fraksiyonlarındaki H₂S varlığının incelenmesi

Kipp prosesinde, bitüm ve bitüm fraksiyonları ısıtılma tabii tutulmuştur. Isıtılma işlemi sonucunda, H₂S'in varlığı, H₂S'in çıkış yolunda bulunan metal tozları üzerinde H₂S'in tutunmasıyla gözlemlenir.

Kipp prosesi aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmış ve uygulanmıştır:

- Bitüm ve bitüm fraksiyonları tartımları alınarak ayrı ayrı deney tüplerine yüklenmiştir.

- Deneş tüpüne yüklenen maddelerin üzerine metal tozları ile temas etmemesi aynı zamanda gaz geçişini sağlayabilmesi amacıyla pamuk konulmuştur.
- Metal tozları, pamuğun üzerine serpilmiştir. H_2S 'in metal tozları ile olası karşılaşmama durumunu önlemek amacıyla bu işlem iki defa tekrarlanmıştır. Bu amaçla, metal tozlarının üzerine pamuk yerleştirilip, pamuğun üzerine tekrar metal tozları ilave edilmiştir.



Şekil 3.30: Kipp Prosesi Oluşturulma Aşamaları.



Şekil 3.31: Bitüm ve Bitüm Fraksiyonlarının
Isıl İşleme Tabi Tutulması.

Bitüm ve bitüm fraksiyonları için oluşturulan deney tüpü düzeneklerinin üzerleri folyo ve parafilm ile kapatılmıştır. Bitüm ve bitüm fraksiyonlarının bulunduğu beş farklı deney tüpünden oluşan düzenekler bir beher içerisine yerleştirilmiş ve etüv içerisinde 160°C altında ısıl işleme tabi tutularak kipp prosesi gerçekleştirilmiştir. [11]

3.3. LABORATUVAR ORTAMINDA KOK ELDESİ VE BİTÜM İLE KARIŞTIRILMASI

3.3.1. 50/70 Rafineri Bitümünden Kok Eldesi

Petrokok, daha önceki çalışmalarda kullanılan bitümden elde edilmiştir. Petrokok eldesi yüksek sıcaklığa çıkabilen bir litre hacimli, sıcaklık kontrolü bulunan bir reaktörde gerçekleştirmiştir. Bitüm, reaktöre yüklenmeden önce etüvde akışkan olana kadar ısıtılmıştır. Bitüm dolu olan tankın tartımı alınmıştır. Bitüm, reaktörün iç hacmine uygun yapıda bulunan bir hücreye aktarıldıktan sonra tekrar bitüm tankının tartımı alınarak hücreye eklenen bitüm miktarı hesaplanmıştır. Her bir çalışmada yaklaşık olarak 250 gram bitüm kullanılmıştır. Bitüm yüklenen hücre reaktöre yerleştirilip, reaktör kapatılmıştır. Reaktörün içinde inert ortam sağlamak amacıyla, reaktör üzerinde bulunan iğne vanadan gaz geçişi sağlanarak, reaktör 5 defa 10 bar azot gazı basıncı altında tart edilmiştir.



Şekil 3.32: Reaktör.

Bitüm, 3 saat boyunca 450 °C de tutulmuştur. Reaksiyon sonucu oluşan gaz ürünler iğne vanadan alınmış ve reaktör açılarak reaksiyon hücresi çıkarılmıştır. Reaksiyon hücresinde bulunan ürünler kartuşlara alınarak toluen çözücüsü varlığında sokshlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Buradaki amaç reaksiyon sonucu oluşan sıvı ve petrokun ayrıştırılmasıdır. Sıvı ürünler toluen fazına geçerken, petrokok selüloz kartuş içerisinde kalmıştır. Daha sonra selüloz kartuşlar etüvde kurutulularak petrokok eldesi sağlanmıştır. Her bir çalışma sonucunda yaklaşık 55 gram petrokok oluşmaktadır.



Şekil 3.33: Soxhlet Ekstraksiyonuyla Petrokok ve Bitümüm Ayrılması.

3.3.2. Bitüme Petrokok Katılması

3.3.2.1. Petrokokun Öğütülmesi

Elde edilen petrokok bitüme karıştırılmadan önce bilyalı değirmende öğütülmüştür. Bu işlemde, petrokok, bilyalı değirmende bulunan 4 adet öğütme kabına doldurulmuş ve her bir öğütme kabına 4 er adet bilya ilave edilerek öğütme kaplarının kapakları sıkıca kapatılmıştır. Petrokok öğütme kaplarına ilave edildikten sonra, bilyalı değirmenin

kapağı kapatılıp, 300 devir/ dakika döndürme hızı altında 10 dakika boyunca petrokok öğütölmüşür.



Şekil 3.34: Bilyalı Değirmen ve Öğütme Kapları.

3.3.2.2. Petrokokun Elenmesi

Bilyalı değirmenden alınan petrokok, elek sarsma cihazına yüklenip 150 - 25 mikron arasında değişen 5 farklı elek sisteminden geçirilmiştir. Bu işlemdede elek sarsma cihazı 2,2 şiddetine ayarlanmış ve 10 dakika boyunca sarsma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.35: Elek Sarsma Cihazı ve Petrokokun Elenmesi İşlemi.

Eleme işlemi sonunda 25 -75 mikron arasında kalan eleklerden petrokok alınmıştır.



Şekil 3.36: 25-75 Mikron Aralığındaki Petrokok.

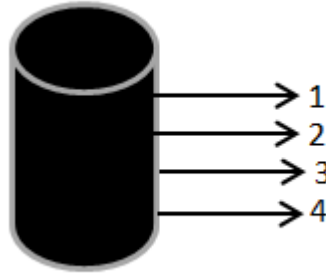
3.3.2.3. Bitüme Petrokok Karıştırılması

Bitüm'e petrokok karıştırılması işlemi bitüme akışkanlık sağlamak ve karıştırmayı kolaylaştırmak amacıyla etüv içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tartımı alınan bitüm örneği etüvde akışkan hale getirilmiş ve bu örneğin bir kısmı bir behere ilave edilmiştir. Daha sonra, beherde bulunan bitüm örneğinin üzerine petrokok ilave edilerek karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma tamamlanınca karışımın üzerine sırayla bitüm ve kok eklenmesine devam edilip her ekleden sonra karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi 5000 devir/dakika hızla çalışan mikro karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır.



Şekil 3.37: Bitüme Petrokok Karıştırılması.

Bitüm ve kok karıştırıldıktan sonra, karışım tankının belirli seviyelerinden 100 g örnekleme yapılmış ve bu örnekler, soxhlet cihazında analize tabi tutulmuştur. Soxhlet balonuna, toluen konup ısıtılmış, buharlaşan toluenin bitüm kok karışımını yıkaması sağlanmıştır. Toluene, bitümü çözerek, kendi fazına almış ve koklar kartuş üzerinde kalmıştır. Bu işlem birkaç kez daha tekrarlanmıştır. Bu şekilde, 100 gram bitümdeki yüzde kok miktarı tartım farkından hesaplanmıştır.



Şekil 3.38: Karışım Tankından Örnekleme

3.4. PETROKOKUN KIRMIZI ÇAMUR İLE AKTİFLEŞTİRİLMESİ VE H₂S TUTMA KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

İçerisinde yüksek oranda metal oksit yapıları bulunması sebebiyle, alüminyum sektöründe yan ürün olarak ortaya çıkan kırmızı çamurun H₂S tutma özelliklerine yönelik olarak detaylı literatür araştırması yapılmış ve kırmızı çamurun tek başına H₂S tutabilme potansiyeli olduğu gözlenmiştir. Projede kullanım amacı ile temin edilen kırmızı çamurun kimyasal içeriğine yönelik yapısal analizler XRF cihazı ile yapılmıştır. Kırmızı çamurun XRF ile kimyasal içeriğinin belirlenmesi, kokun aktifleştirilmesi, yüzeyinin kırmızı çamur ile kaplanması ve kurulan düzenek ile aktif kokların H₂S tutma kabiliyetinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmalarda kullanılan, Alüminyum sektörü yan ürünü olan kırmızı çamurun metal içeriği XRF cihazı ile tespit edilmiştir.

Petrokokun yüksek derecede adsorpsiyon kapasitesi, gözenekli yapı, yüksek yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel gruplara sahip olması için aşağıdaki aşamalar uygulanır.

3.4.1. Petrokokun Yüzey Alanı Arttırılması

Petrokok porselen tüp içinde 600°C içinde CO₂ gazı atmosferinde 1 saat ısıtılır, devamında sıcaklık 1000°C'ye çıkarılır. Bu arada 1 saat süreyle aktif karbon üzerinden kızgın buhar gönderilir. Son işlemde ise ayrı bir porselen tüp fırın içinde propan yakılarak, bir miktar oksijen içeren yanma gazları aktif karbon üzerinden geçirilir. Soğutma işleminden sonra elde edilen aktif karbon bilyalı değirmende öğütülür.

Petrokok numunelerinin yüzey alanı kızgın buhar ile neme doyurulmuş CO₂ gazı sayesinde ~900°C'de gözenekli hale getirilir.

3.4.2. Geniş Yüzey Alanın Kırmızı Çamurdaki Metaller ile Kaplanması

Kırmızı çamur HCl içinde çözündürülür. Daha sonra çözelti yukarıda anlatıldığı şekilde elde edilen aktif karbon ile karıştırılır. Burada, çözelti içinde bulunan metal iyonlarının (Na⁺, Ca⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ti(IV), Ag⁺ ve Sc⁺) aktif karbon yüzeyinde adsorplanarak birikmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaçla,

- 100 ml % 37'lik HCl çözeltisi 100 ml saf su ile seyreltildi.
- Hazırlanan 200 ml çözeltinin içerisine 20 g kırmızı çamur ilave edildi.
- Karışım ~60°C'de 3 saat boyunca karıştırılarak kırmızı çamurun içerisinde bulunan metallerin asit çözeltisine geçmesi sağlandı.
- Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışım bir gece dinlenmeye bırakıldı.
- Bir gün sonra bu karışım süzülerek, süzüntü ve çamur tortusu ayrıştırıldı.
- Süzüntü kısmının üzerine aktif kok ilave edildi ve 60°C sıcaklık altında 3 saat karıştırma işlemi gerçekleştirildi.
- Asit çözeltisinde bulunan metallerin petrokoka yüklenmesi sağlandı.

3.4.3. Öğütme ve Son Kullanıma Uygun Hale Getirilmesi

Aktif Karbon ve kırmızı çamur karışımı kurutulur tekrar öğütülür. Son ürün elde edilir. Oluşan karışım süzülerek süzüntü ve metal yüklü aktif kok kalıntısı ayrıştırıldı. Aktif kok kalıntısı, vakum etüvü altında kurutuldu.



Şekil 3.39: Aktif Hale Getirilmiş Petrol Koku.

Sentezlenen aktif kokların seramik boncuklar ile seyreltik ve homojen karışımlarını hazırlandı.



Şekil 3.40: Aktif Kok ve Seramiklerin Yükleneceği Hat Düzeneği.

Petrokoklar yukarıda bahsedilen kırmızı çamur ile aktifleştirildikten sonra, yüzeylerine NaOH emdirilerek hat düzeneğine doldurulmuş, bu hat içerisinde H₂S miktarı bilinen 5 bar basınçlı gaz geçirilerek kolon çıkışında GC-SCD yardımıyla kükürtlü bileşikler takibi yapıldı.



Şekil 3.41: GC-SCD Online Analiz Düzeniği.

4. BULGULAR

4.1. KULLANILAN 50/70 BİTÜM ÖRNEĞİNİN ÖZELLİKLERİ

Bitümü karakterize edebilmek için yapılan analizler başlıklar halinde şu şekilde sıralanmaktadır.

- TS EN 12591 Standardının analizleri
- Superpave Performans sonuçları
- DARA Analizleri
- Elementel Analizler
- Molekül Ağırlığı Tayini
- H-NMR Spektroskopisi

4.1.1. Kaplama Sınıfı Bitüm Karakterizasyon Sonuçları

Tüpraş İzmit Rafinerisi Laboratuvarı kapsamında analizler gerçekleştirilmiştir. TS EN 12591 Bitümler ve Bitümlü Bağlayıcılar- Kaplama Sınıfı Bitümler standardının gerektirdiği analizler yapılmıştır. Bu standart, karayolları, havayolları ve benzeri alanların inşasında ve bakımında kullanılan bitümler için, ilgili test metotlarını ve bu metotların referans sınır değerlerini içermektedir. Rafineri üretimi bitümün, iç piyasaya satılabilmesi için, bu analiz sonuçları belirtilen referans değerlerin mutlaka içerisinde olmalıdır.

Tablo 4.1: Kullanılan Bitümün EN 12591 Standardına Göre Sonuçları.

Özellik	Birim	Referans Sınır Değerleri		Deney Yöntemi	50/70 Bitüm
		En Az	En Çok		
Penetrasyon 25°C'ta, 100 g, 5 sn	x0,1mm	50	70	TS EN 1426	60
Yumuşama noktası	°C	46	54	TS EN 1427	47,2
Parlama noktası	°C	230		TS EN ISO 2592	338
Çözünürlük	% (m/m)	99		TS EN 12592	99,9
Sertleşmeye karşı direnç, 163°C'ta				TS EN 12607-1	-
Kütle değişimi	%		0,5	TS EN 12607-1	0,02
Kalıcı penetrasyon	%	50		TS EN 1426	66,7
Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C	48		TS EN 1427	43,8
Yumuşama noktasında artış	°C		9	TS EN 1427	3,4

4.1.2. Superpave Performans Sonuçları

TÜPRAŞ alt yapısında bulunmayan Superpave performans testleri ise Karayolları Genel Müdürlüğü ARGE Dairesi Başkanlığı Üstyapı Geliştirme Şubesi Müdürlüğü Laboratuvarlarına yaptırılmıştır. Dünyada asfalt performans özelliklerinin tayin edilmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntem Superpave yöntemidir (Superior Performing Asphalt Pavements). Amerika'daki yollar Superpave Şartnamelerine uygun olarak yapılmaktadır. Performans garantili yol yapımı yakın gelecekte Avrupa ve ilerleyen süreçlerde ülkemizde de uygulanmaya konulacaktır. Yolların Superpave Şartnamesine uygunluğu aşağıdaki deney sıralaması ile yapılmaktadır:

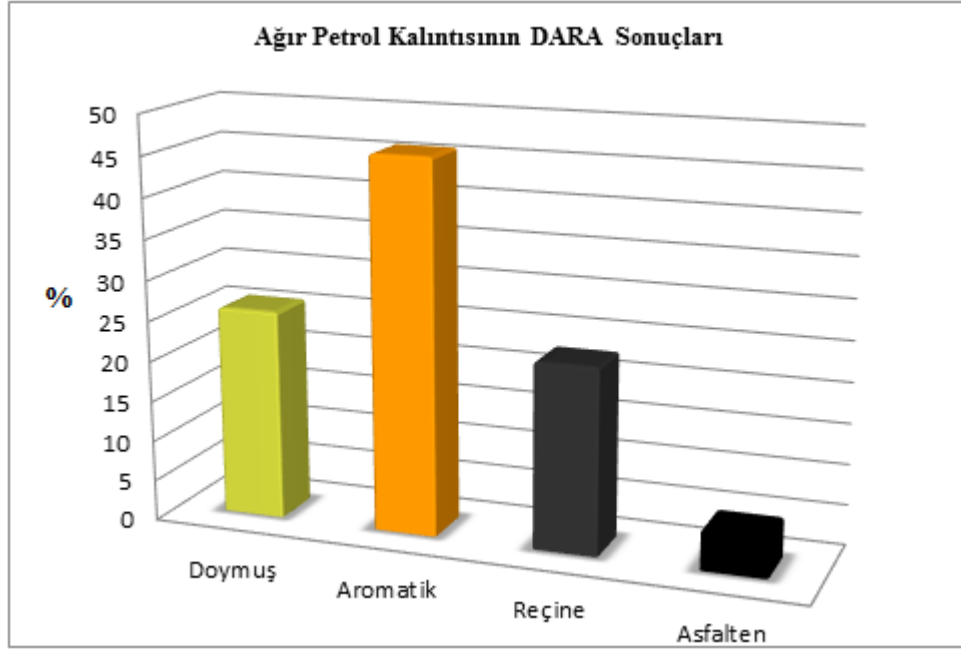
1. DSR
2. RTFOT - kısa dönem yaşlandırma için
3. DSR – kısa dönem yaşlandırma sonrası yük altındaki mekanik özellikler için
4. PAV - uzun dönem yaşlandırma için
5. DSR & BBR – uzun dönem yaşlandırma sonrası yük altındaki mekanik özellikler için

Bu sıralama ile yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Ek.1):

Izmit 50/70 Bitümünün PG sınıflandırması (Performans Sınıflandırması): 64-22'dir

Asfalt kaplamasının yapılacağı bölgenin iklimsel şartları ve ilgili güzergâhtaki araç sıklığı ve dingil yüküne göre en uygun bitümün seçilmesi gerekmektedir. PG sınıflandırmasında ilk sayı 7 günlük maksimum kaplama sıcaklığını, negatif işaretli ikinci sayı ise tahmini minimum kaplama sıcaklığını belirtmektedir.

4.1.3. 50/70 Bitüm Numunesinin DARA Analiz Sonuçları



Şekil 4.1: DARA Analiz Sonuçları.

Büyük bir çoğunluğu “IRAN LIGHT” olan Ham petrol kalıntısına yapılan fraksiyon ayırma işlemleri sonrasında yaklaşık %26 doymuş, %46 aromatik, %23 reçine ve %5 asfalten yapılarını içerdiği görülmüştür.

4.1.4. Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 4.2: Bitüm ve Fraksiyonlarının Elementel Analiz Sonuçları

Ürün Adı	%N	%C	%H	%S	C mol	H mol	H/C oranı
İzmit 50/70 Bitüm	0,85	81,37	10,59	4,26	6,77479	10,5066	1,55
İzmit 50/70 Doymuş	-	85,14	14,1	-	7,08868	13,9889	1,97
İzmit 50/70 Aromatik	-	83,4	8,74	6,99	6,94381	8,67115	1,25
İzmit 50/70 Reçine	1,05	82,61	10,36	3,37	6,87803	10,2784	1,49
İzmit 50/70 Asfalten	1,5	75,48	6,45	5,58	6,2844	6,39919	1,02

Literatürde saturate ve asfaltin için beklenen H/C oranlarının yaklaşık olarak 2 ve 1 olduğu bilinmektedir. Elementel Analiz sonrası elde edilen verilerin 2 ve 1 e yakın değerler bulunması bitümün fraksiyonlarına yüksek DARA performansı ile ayrıldığını göstermektedir.

4.1.5. Molekül Ağırlığı Tayini (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)

Petrol fraksiyonlarını meydana getiren 10 000+ molekülün dağılımının belirlenmesinde, polimer maddeler için kullanılan deneysel yöntemler kullanılır. Polimer maddelerin molekül ağırlık dağılımlarını belirlemek için kullanılan farklı hesaplama yöntemleri vardır.

Bunların arasında en basit ve en yaygın olarak kullanılan, Sayıca Ortalam Molekül Ağırlığıdır, (the number average molecular mass, M_n). Kısaca polimer ağırlığının, toplam mol sayısına bölünmesiyle hesaplanır.

$$M_n = \frac{\sum(n_i \cdot M_i)}{\sum(n_i)} = \frac{\sum(w_i)}{\sum(n_i)} = \frac{W}{\sum(n_i)} \quad (4.1)$$

Yaygın olarak kullanılan diğer hesaplama ise, Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığıdır (the weight average molar mass, M_w).

$$M_w = \frac{\sum(w_i \cdot M_i)}{W} \quad (4.2)$$

Heterojenlik İndeksi (HI) ise polimer/petrol maddelerin molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için kullanılır. Dar molekül ağırlığına sahip karışımlar için $HI=2-5$ arasında değer alır. Geniş molekül ağırlığına sahip karışımlar için $HI=5-100$ arasında değer alır. Molekül ağırlığı dağılımı incelendiğinde M_w değerinin, M_n değerinden her zaman büyük olduğu görülür. M_n değeri düşük molekül ağırlıklı bileşenlere duyarlıdır, oysa M_w değeri yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere duyarlıdır.

Petrol ve polimerlerin molekül ağırlığı tespit yöntemleri içinde en hızlı ve hassas yöntem, Gel Permeation Chromatography'dir (GPC).

Tablo 4.3: Bitüm ve Fraksiyonlarının Molekül Ağırlıkları.

No	Ürün Adı	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)
1	İzmit 50/70 Bitüm	790	1478
2	İzmit 50/70 Doymuş	784	1004
3	İzmit 50/70 Aromatik	670	1137
4	İzmit 50/70 Reçine	1103	2481
5	İzmit 50/70 Asfaltan	1584	3935

GPC çalışmaları sonucu elde edilen veriler, Tablo 4-1, DARA analizinde elde edilen bitüm fraksiyonu yüzdeleri ile beraber değerlendirildiğinde, Tablo 4-2, bitümün yüksek DARA performansı ile fraksiyonlarına ayrıldığı gözlenmektedir.

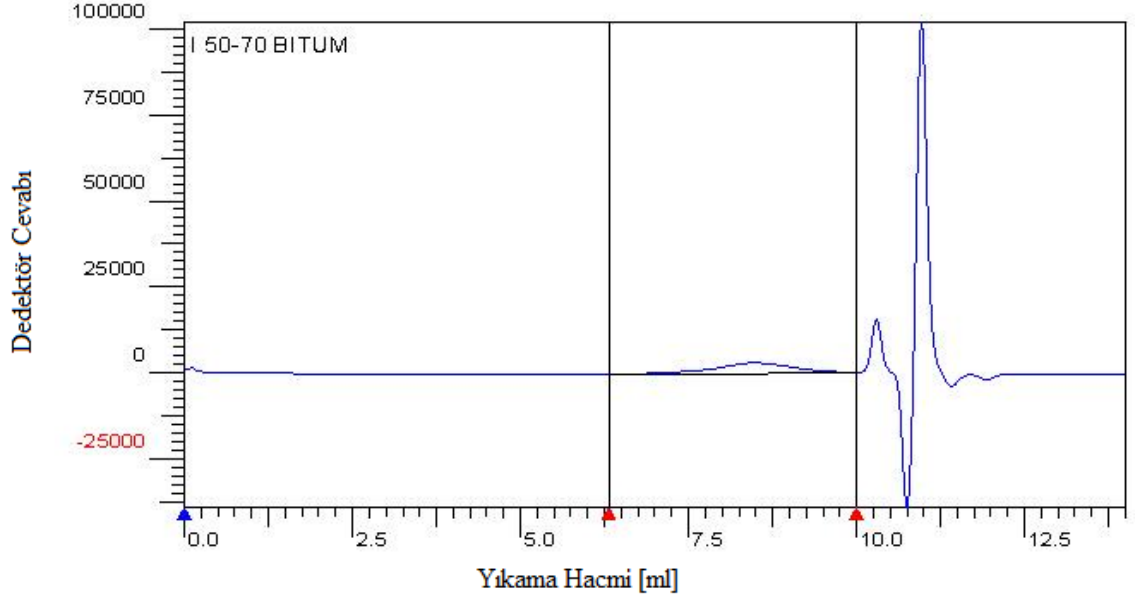
Tablo 4.4: GPC Sonuçlarının DARA Sonuçları ile Karşılaştırmalı Analizi.

No	Ürün Adı	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	% Molekül Ağırlığı
1	İzmit 50/70 Bitüm	790	1478	790
2	İzmit 50/70 Doymuş	784	1004	203,84
3	İzmit 50/70 Aromatik	670	1137	308,2
4	İzmit 50/70 Reçine	1103	2481	253,69
5	İzmit 50/70 Asfaltan	1584	3935	79,2
				844,93

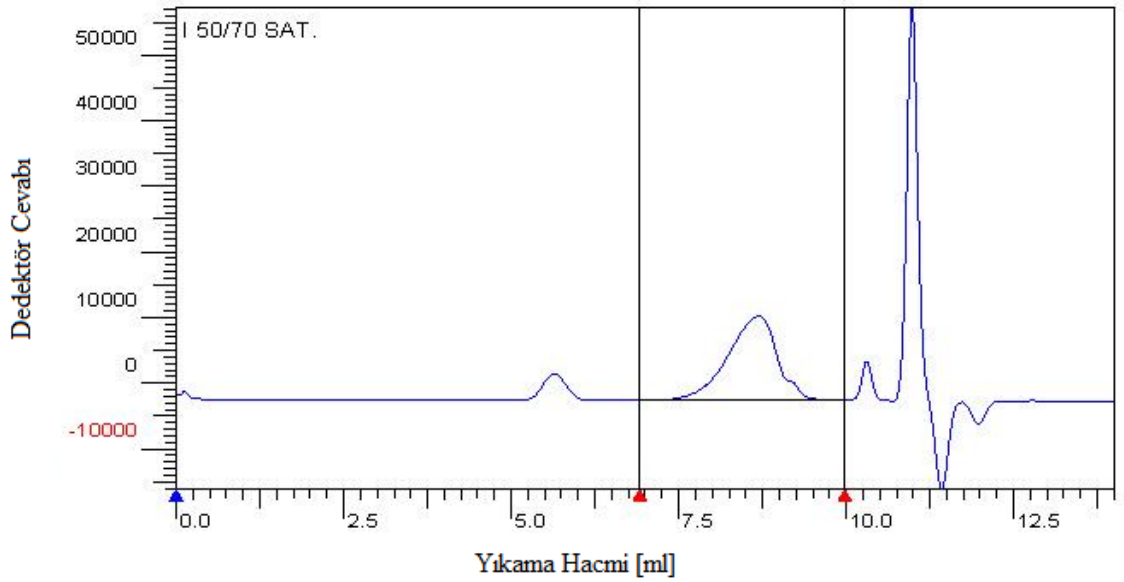
Karşılaştırma M_n değerleri üzerinden yapılmıştır. GPC'de ağırlığı 790 g/mol olarak bulunan İzmit 50/70 bitümü; fraksiyonlarının M_n değerleri ve DARA yüzdeleri kullanılarak hesaplandığında 844,93 g/mol olarak bulunmuştur. Bu yaklaşık değer DARA fraksiyonlarının ayırımının yüksek bir performans ile gerçekleştirildiği anlamına gelmektedir.

İzmit 50/70 bitümden elde edilen SARA fraksiyonlarının yaklaşık %26 doymuş gruplar, %46 aromatikler %23 reçine ve %5 asfaltenden oluştuğu belirlenmiştir. İzmit 50/70 bitümün sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n) incelendiğinde 790 g/mol olduğu görülmüştür. Bu ortalama değer büyük bir kısmı %46 oranında bulunan aromatik gruplardan kaynaklanmaktadır. En ağır fraksiyon olan asfaltanın ortalama molekül ağırlığının 1584 g/mol olduğu fakat, yapı içinde asfaltan oranı %5 olduğundan genel molekül ağırlığı üzerinde asfaltan yükseltici etki gösterememiştir. Reçinenin molekül ağırlığı (1103 g/mol) İzmit 50/70 bitümün molekül ağırlığına (790 g/mol) yakındır. İzmit

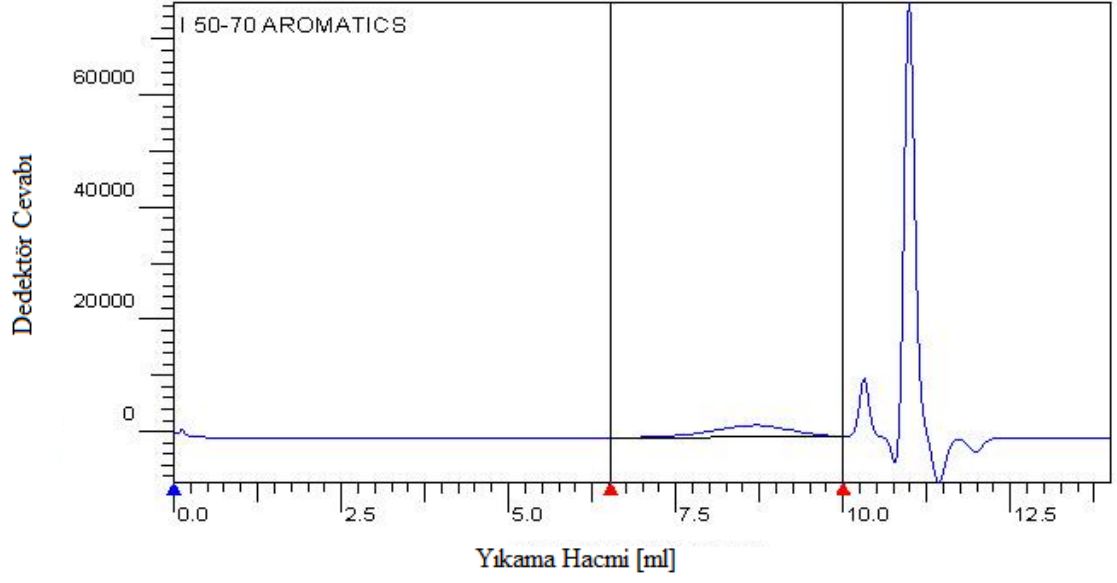
50/70 bitüm içerisindeki en düşük molekül ağırlığına (670 g/mol) sahip yapı olarak aromatikler gözlemlenmiştir.



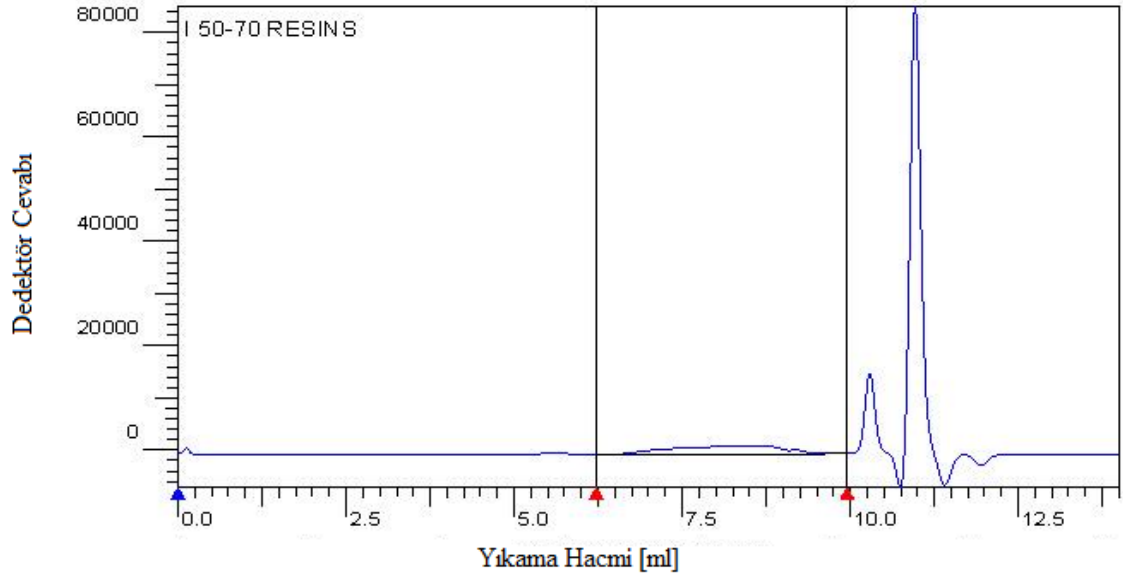
Şekil 4.2: İzmit 50/70 Bitüm Molekül Ağırlığı Analizi.



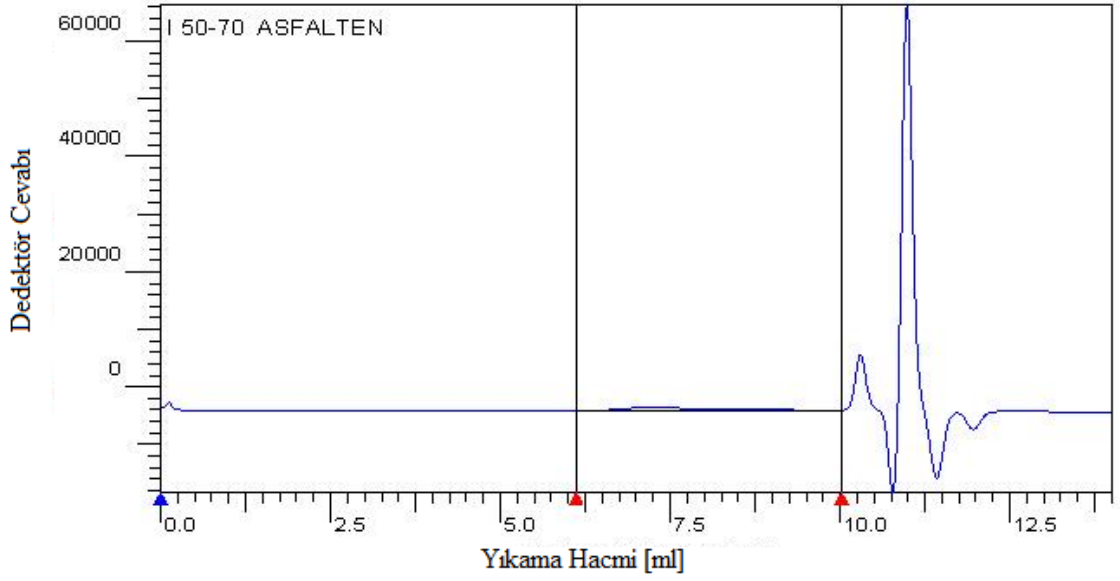
Şekil 4.3: İzmit 50/70 Bitüme Ait Doymuş Grupların Molekül Ağırlığı Analizi.



Şekil 4.4: İzmit 50/70 Bitüme Ait Aromatik Grupların Molekül Ağırlığı Analizi.



Şekil 4.5: İzmit 50/70 Bitüme Ait Reçinelerin Molekül Ağırlığı Analizi.

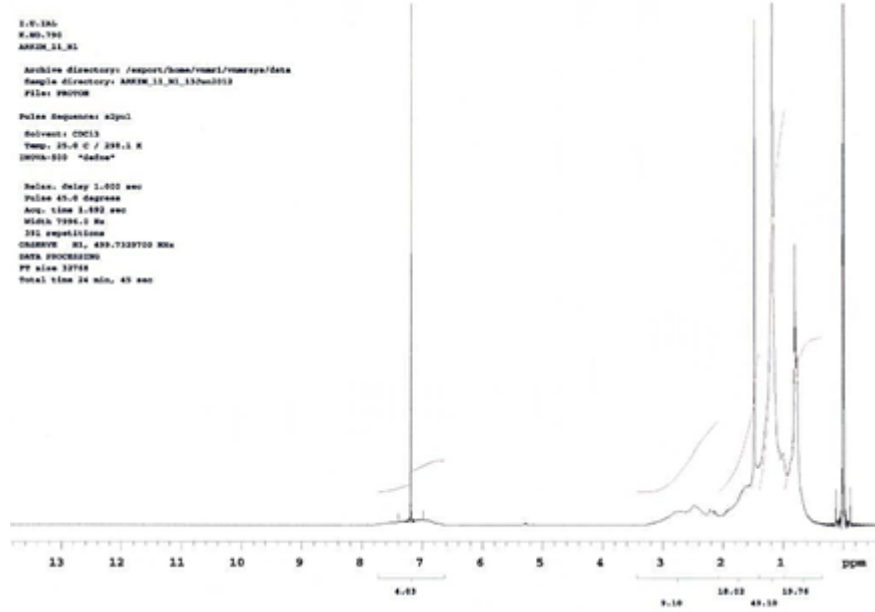


Şekil 4.6: İzmit 50/70 Bitüme Ait Asfaltenin Molekül Ağırlığı Analizi.

4.1.6. Bitüm ve Fraksiyonlarının NMR Spektrometresi Analiz Sonuçları

İzmit 50/70 bitüme ait H-NMR analizinin sonucu Şekil 4 7'de gösterilmektedir. Buna göre, parafinik yapıların ağırlıkta olduğu, naftanik grupların mevcut olduğu, aromatik fraksiyonların görece düşük olduğu ve aromatik halkaların 1 ve 3 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

1 ppm'e kadar görülen alan, % 19,76 oranında metil gruplarının varlığını göstermektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %49,10 oranında metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. Bu oranda metilenin varlığı asfaltin petek yapısına bağlı uzun yan zincir dallanmasının varlığını göstermektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %18,02 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 2,4 ppm arasında α -metil dallanmasını göstermektedir. 2,4 ile 3,5 ppm arasında görülen alanda, %9,10 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH₂, metilen yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6 ile 7 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapı görülmektedir. 7 ile 8 ppm arasında görülen alanda % 4,03 oranında 2 ve 3 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir.



Şekil 4.7: İzmit 50/ 70 Bitüm NMR Analizi.

Tablo 4.5: H-NMR Sonuçları.

Ürün Adı	%H-Methyl	%H-Methylene	%H-Naphthalene	%H- α	%H-Aromatic
Bitüm 50/70	19,76	49,1	18,02	9,1	4,03
Doymuşlar	19,25	69,7	10,09	-	0,96
Aromatikler	16,76	61,32	-	14,59	7,16
Reçineler	17,66	58,61	-	8,89	3,41
Asfaltın	14,07	38,5	30,05	4,1	13,29

Tablo 4.6: Karşılaştırmalı H-NMR Sonuçları.

İlgili Kimyasal Alt Grup	Bitüm	Doymuş	Aromatik	Reçine	Asfaltın
Metil Grupları	19,7 %	19,2%	17%	18,48%	14%
Metilen Dallanması	49,1 %	69,20%	49%	60,81%	68,5%
Naftenik Halkalar	18%	10%	3,5%	2,40%	12%
α -metil dallanması	-	-	4,4%	2,22%	8,5%
Aromatik halka etrafında CH, CH ₂ , metilen yapıları	9,1%	-	14,1%	6,84%	-
Köprü ile bağlı tek halkalı yapı	-	-	2,6%	2,40%	-
2 ve 3 halkalı yapılar	4%	1%	8,4%	6,84%	-
İzmit 50/70 DARA Yüzdesi	-	26%	46%	23%	5%

4.2. PETROL KOKUNUN KARAKTERİZASYON DENEYLERİ

4.2.1. Kokun Elementel Analizi

C,H,N,S elementlerinin ağırlıkça miktarı, Thermo Finnigan Flash EA 1112 marka cihazda yapılmıştır. Yakıcı gaz olarak oksijen gazı, taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Oksijen ile yakılan elementlerin gazları, He ile taşınarak, 50°C deki gaz kromatografisi kolonunda retention zamanlarına bağlı olarak tayin edilir. İlk fırın sıcaklığı 950°C ve 2. fırın sıcaklığı 850°C dir. TCD dedektörle sinyaller değere dönüştürülür. NO₂ gazı CO₂ gazına göre daha hızlı sürüklenir.

Tablo 4.7: Kok Elementel Analiz Sonuçları.

Elementler	(%)
C (wt %)	93,8
H (wt %)	0,67
S (wt %)	5,53
H/C (mol oranı)	0,1
S/C (mol oranı)	0,02

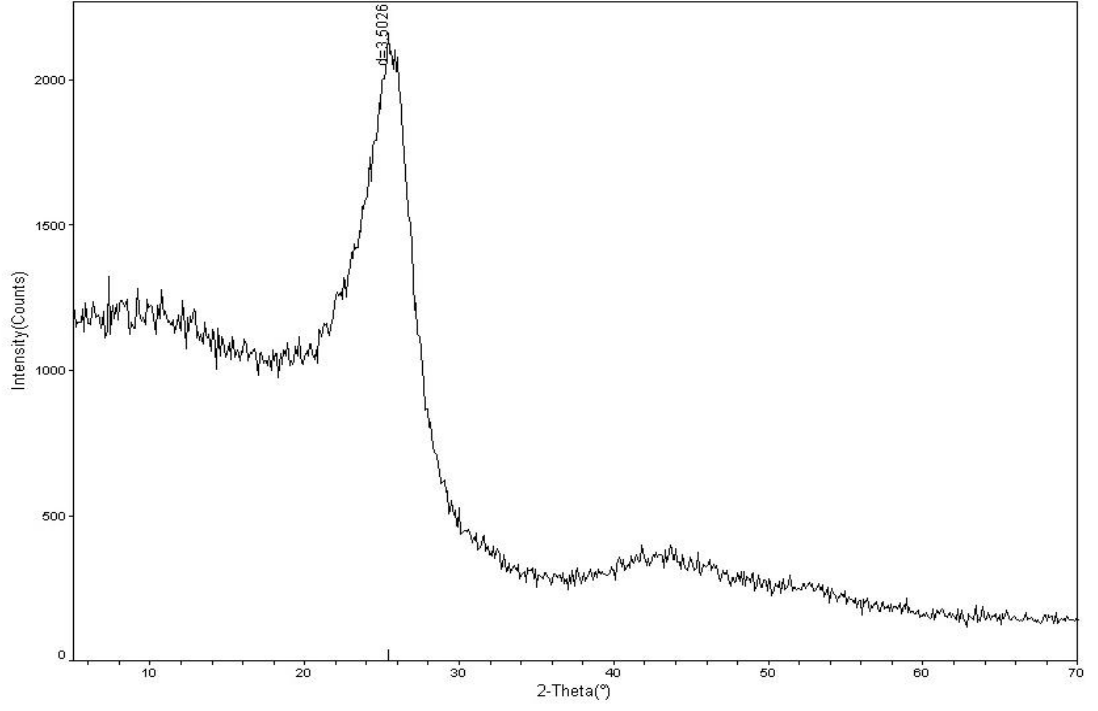
Çalışmalarda, Tüpraş İzmit Rafinerisinden gönderilen, 50/70 bitümden kok eldesi yapılmakla beraber, bu sürecin uzun sürmesi sebebiyle, AKÇANSA Çimento fabrikasından kok temin edilmiştir. Yukarıda yapılan analizler fabrikadan temin edilen koka ait olup fabrikanın çevre ve kalite laboratuvarında yapılan analiz sonuçları şu şekildedir.

Tablo 4.8: Çimento Fabrikasının Koka Ait Analiz Sonuçları.

	Birim	Havada Kuru Numunede	Kuru Numunede	Orijinal Numunede	Analiz Yönetemi
Kaba Rutubet	%	6,84	-	-	TS 690 ISO 589
Bünye Rutubeti	%	0,28	-	-	ASTM D 7582-09
Toplam Rutubet	%	7,1	-	-	TS 690 ISO 589
Kül	%	2,45	2,46	2,28	ASTM D 7582-09
Uçucu Madde	%	13,97	14,01	13,01	ASTM D 7582-09
Toplam Kükürt	%	5,09	-	-	ASTM D4239-04a
Üst Isıl Değer	kcal/kg	8299	8322	7731	ISO 1928
Alt Isıl Değer	kcal/kg	8063	8101	7489	ISO 1928

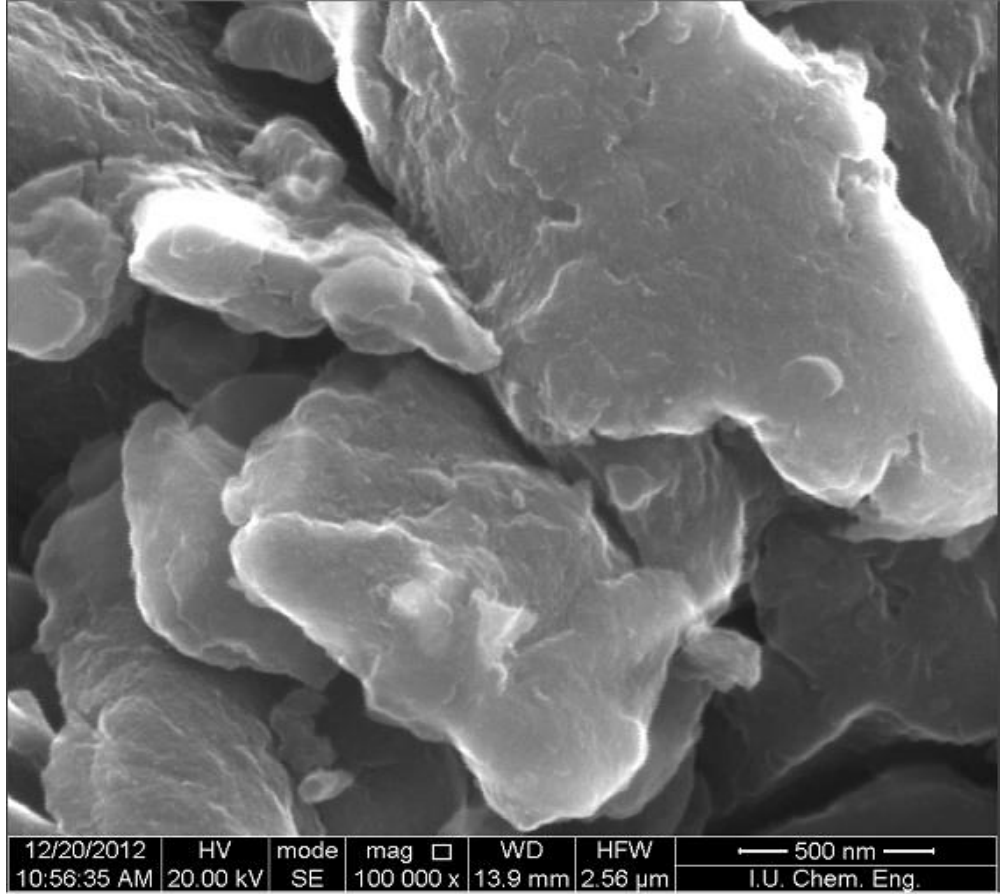
4.2.2. XRD (X Işını Kırınımı) Analizi

XRD cihazının verdiği pik şöyle yorumlanabilir, 26° ve $44^\circ 2\theta$ 'daki, geniş pikler, grafit-mikro kristal yapının varlığını ortaya koyar. 26° deki keskin pik türü de bunu doğrular. Grafit, çinko sülfür, kalsiyum sülfat yapıları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8: Kokun X-Işını Kırınımı Piki.

4.2.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) İle Yapı Analizi



Şekil 4.9: SEM (Scaning Elektron Microscopy) Görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobundan elde edilen verilerle, çalışmamızda kullanılan kokun sponge kok olduğu tespit edilmiştir.

4.3. BİTÜM VE KOK KARIŞIMININ EN 12591 SPESİFİKASYONUNA ETKİSİ

50/70 penetrasyon dereceli bitüm ile yapılan çalışmalar sonucunda, kokun EN 12591 testlerinde çözünürlük ve penetrasyon testleri üzerinde önemli etkilerinin olduğu saptanmıştır. Kokun, ham petrol dip ürünü olduğu ve çözünmeyeceği düşünülürse, çözünürlük değerini etkilemesi normaldir. Penetrasyon değeri için, iğnenin bitümlü maddeye saplanma uzunluğu (mm) olduğu için, bitümdeki kok partikülleri, iğnenin ilerlemesini engelliyor ve Penetrasyon değeri bir miktar düşüyor şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 4.9: %5 kok + %95 50/70 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.

Özellik	Birim	Referans Sınır Değerleri		Deney Yöntemi	%5 Kok	%5 Kok
		En Az	En Çok			
Penetrasyon 25°C'ta, 100 g, 5 sn	x0,1mm	50	70	TS EN 1426	54	49
Yumuşama noktası	°C	46	54	TS EN 1427	50,4	47,8
Parlama noktası	°C	230		TS EN ISO 2592	364	370
Çözünürlük	%(m/m)	99		TS EN 12592	95,6	96,5
Sertleşmeye karşı direnç, 163°C'ta				TS EN 12607-1	-	-
Kütle değişimi	%		0,5	TS EN 12607-1	55,5	63,3
Kalıcı penetrasyon	%	50		TS EN 1426	57,4	47,8
Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C	48		TS EN 1427	0,02	0,01
Yumuşama noktasında artış	°C		9	TS EN 1427	7	8,6

Tablo 4.10: %15 kok + %85 50/70 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.

Özellik	Birim	Referans Sınır Değerleri		Deney Yöntemi	%15 Kok
		En Az	En Çok		
Penetrasyon 25°C'ta, 100 g, 5 sn	x0,1mm	50	70	TS EN 1426	40
Yumuşama noktası	°C	46	54	TS EN 1427	50,8
Parlama noktası	°C	230		TS EN ISO 2592	318
Çözünürlük	%(m/m)	99		TS EN 12592	87
Sertleşmeye karşı direnç, 163°C'ta				TS EN 12607-1	-
Kütle değişimi	%		0,5	TS EN 12607-1	67,5
Kalıcı penetrasyon	%	50		TS EN 1426	54,4
Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C	48		TS EN 1427	0,03
Yumuşama noktasında artış	°C		9	TS EN 1427	3,6

Tablo 4.11: %30 kok + %70 50/70 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.

Özellik	Birim	Referans Sınır Değerleri		Deney Yöntemi	%30 Kok	%30 Kok
		En Az	En Çok			
Penetrasyon 25°C'ta, 100 g, 5 sn	x0,1mm	50	70	TS EN 1426	28	30
Yumuşama noktası	°C	46	54	TS EN 1427	53,8	53
Parlama noktası	°C	230		TS EN ISO 2592	342	318
Çözünürlük	%(m/m)	99		TS EN 12592	74,2	69,5
Sertleşmeye karşı direnç, 163°C'ta				TS EN 12607-1		
Kütle değişimi	%		0,5	TS EN 12607-1	85,7	83,3
Kalıcı penetrasyon	%	50		TS EN 1426	56,2	53
Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C	48		TS EN 1427	0,03	0,04
Yumuşama noktasında artış	°C		9	TS EN 1427	2,4	8,2

Bitüme katılan Kokun, penetrasyon değerindeki değişime etkisi gözlemlendikten sonra, Farklı penetrasyon derecesindeki bitüme kok katılma çalışmaları yapılmıştır. Kokun, bitümün penetrasyon değerini düşürdüğü, bulgularından yola çıkarak, yüksek penetrasyon dereceli bitüm (70/100) ile çalışma yapılmıştır.

Tablo 4.12: %20 kok + %80 70/100 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.

Özellik	Birim	Referans Sınır Değerleri		Deney Yöntemi	%20 Kok + %80 70/100	%20 Kok + %80 70/100
		En Az	En Çok			
Penetrasyon 25°C'ta, 100 g, 5 sn	x0,1mm	50	70	TS EN 1426	58	59
Yumuşama noktası	°C	46	54	TS EN 1427	48,2	49
Parlama noktası	°C	230		TS EN ISO 2592	326	310
Çözünürlük	%(m/m)	99		TS EN 12592	80,2	84,23
Sertleşmeye karşı direnç, 163°C'ta				TS EN 12607-1		
Kütle değişimi	%		0,5	TS EN 12607-1	0,08	0,11
Kalıcı penetrasyon	%	50		TS EN 1426	63,8	54,2
Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C	48		TS EN 1427	54,8	53,6
Yumuşama noktasında artış	°C			TS EN 1427	6,6	4,6

Tablo 4.13: %20 kok + %80 70/100 Bitüm Karışımının EN 12591 Full Test Sonuçları.

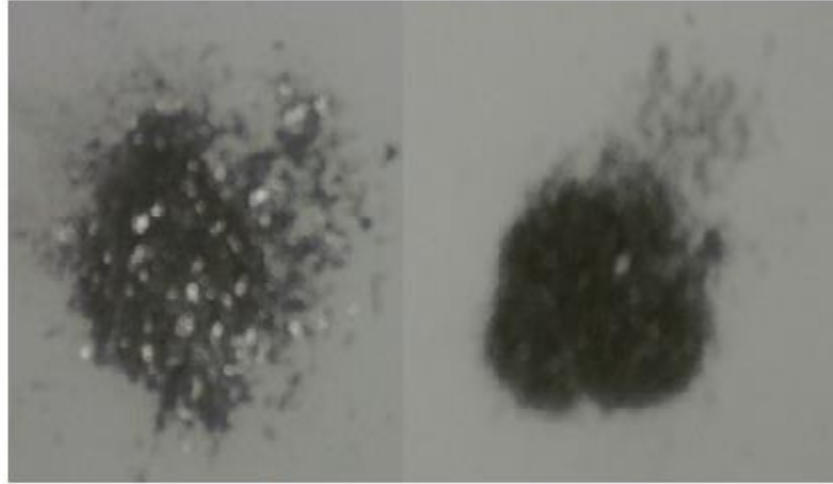
Özellik	Birim	Referans Sınır Değerleri		Deney Yöntemi	%20 Kok + %80 70/100	%20 Kok + %80 70/100
		En Az	En Çok			
Penetrasyon 25°C'ta, 100 g, 5 sn	x0,1mm	50	70	TS EN 1426	60	70
Yumuşama noktası	°C	46	54	TS EN 1427	48,2	46,2
Parlama noktası	°C	230		TS EN ISO 2592	340	330
Çözünürlük	%(m/m)	99		TS EN 12592	79,4	83,38
Sertleşmeye karşı direnç, 163°C'ta				TS EN 12607-1		
Kütle değişimi	%		0,5	TS EN 12607-1	0,53	0,34
Kalıcı penetrasyon	%	50		TS EN 1426	60	67,14
Sertleştirmeden sonra yumuşama noktası	°C		48	TS EN 1427	53,8	49,6
Yumuşama noktasında artış	°C			TS EN 1427	5,6	4,4

Bu çalışmalar sonucunda, 70/100 penetrasyon dereceli bitüme kok katılması durumunda, 50/70 penetrasyon dereceli ürün için spesifikasyon limitlerinin sağlanabildiği anlaşılmıştır.

4.4. METALLERİN H₂S TUTMA GÜCÜNÜN BELİRLEYEN BULGULAR

4.4.1. KIPP Prosesi

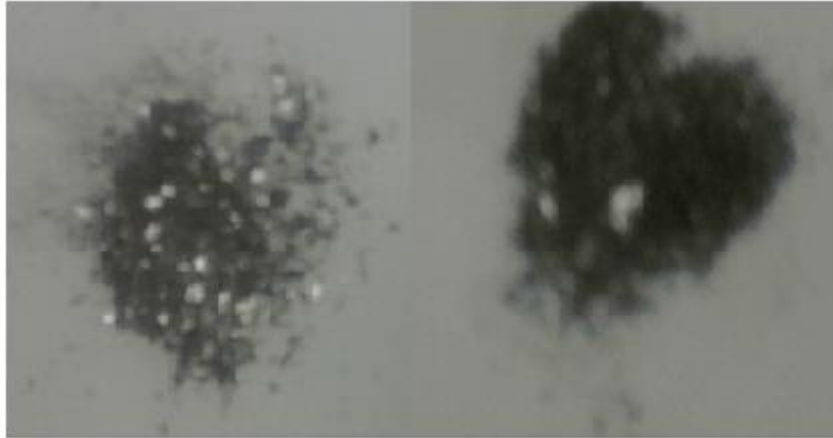
Bitüm ve fraksiyonları için yapılan çalışmada, ısıtılan üründe oluşan H₂S'in metal tozları tarafından tutulup, tutulmadığının çalışması yapılmıştır. İşlemlerden sonra, metal tozları üzerinde kükürt tayin edilmiştir.



Kipp Prosesi Öncesi
Metal Tozları

Kipp Prosesi Sonrası
Metal Tozları

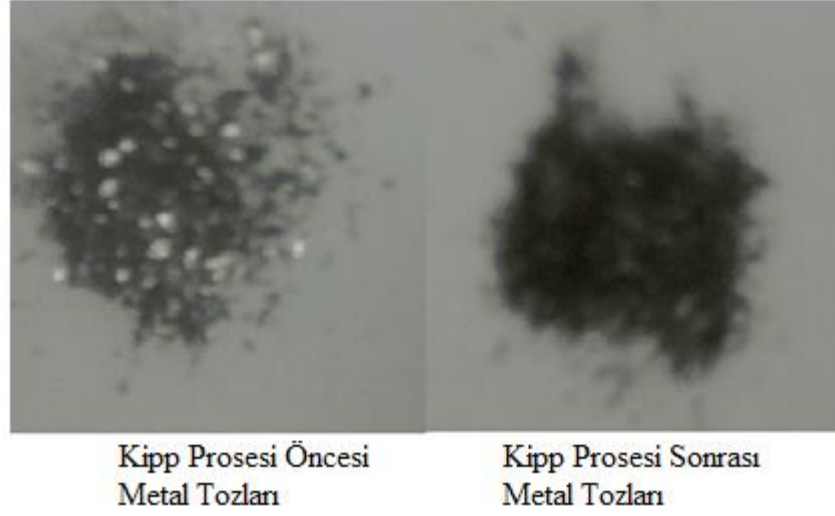
Şekil 4.10: Aromatik Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.



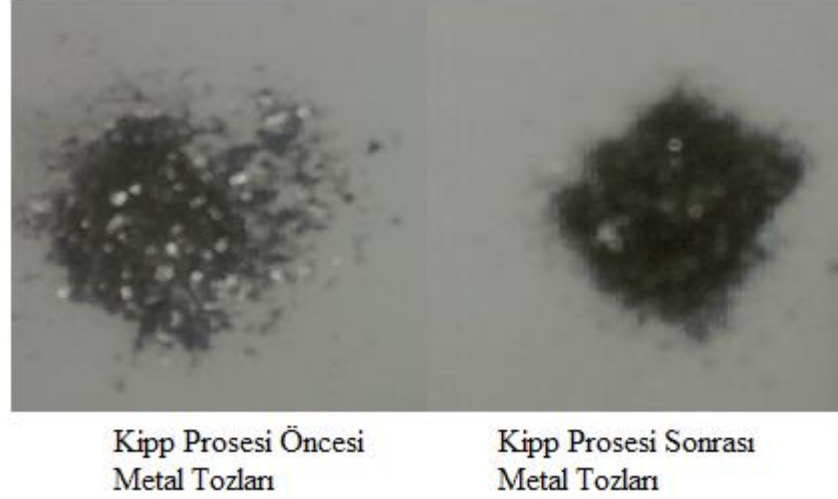
Kipp Prosesi Öncesi
Metal Tozları

Kipp Prosesi Sonrası
Metal Tozları

Şekil 4.11: Asfaltten Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.



Şekil 4.12: Doymuş Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.



Şekil 4.13: Reçine Fraksiyondaki Metal Tozlarının Durumu.

Bitümde, kükürt katkısı öncesinde de çözülmüş kükürtlü bileşikler bulunduğu ve bunların bitüm DARA fraksiyonlarına yayılmış oldukları XRF sonuçları ile belirlenmiştir.

Tablo 4.14: Kipp Prosesine Maruz Kalmış Metal Tozlarının XRF Analizleri Sonucu.

Ürün Adı	S (Kütle%)
Temiz Metal Tozları	0
Bitüm ile	1,74
Doymuş Hidrokarbonlar ile	1,23
Aromatikler İle	2,27
Reçine İle	2,16
Asfaltanlar İle	2,12

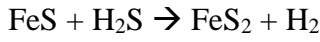
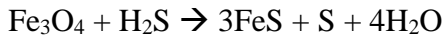
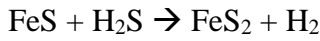
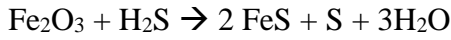
4.4.2. Kırmızı Çamurun H₂S Tutma Gücü

Alüminyum sektörünün yan ürünü, metal içeriği fazla olan kırmızı çamurda XRF cihazı ile metal analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarında, demir oksit içeriğinin fazla olduğu gözlemlenmiştir.

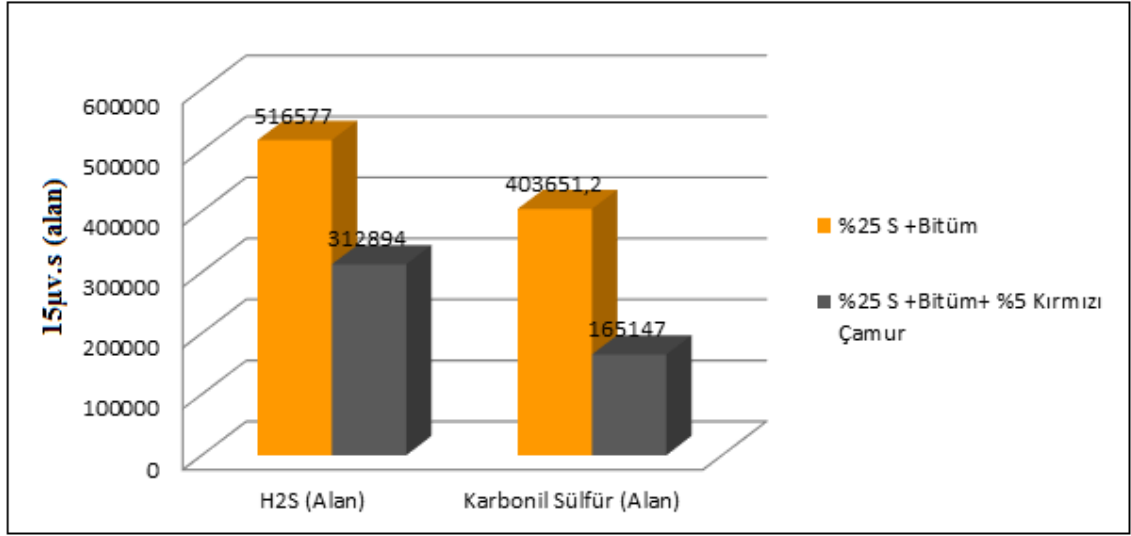
Tablo 4.15: Kırmızı Çamur XRF Sonuçları.

Bileşik	Miktar (% M/M)
SiO ₂	2,91
P ₂ O ₅	3,51
SO ₃	3,82
Cl	2,61
KO ₂	2,61
CaO	19,21
Fe ₂ O ₃	49,7
ZiO ₂	4,82
Ag ₂ O	10,77

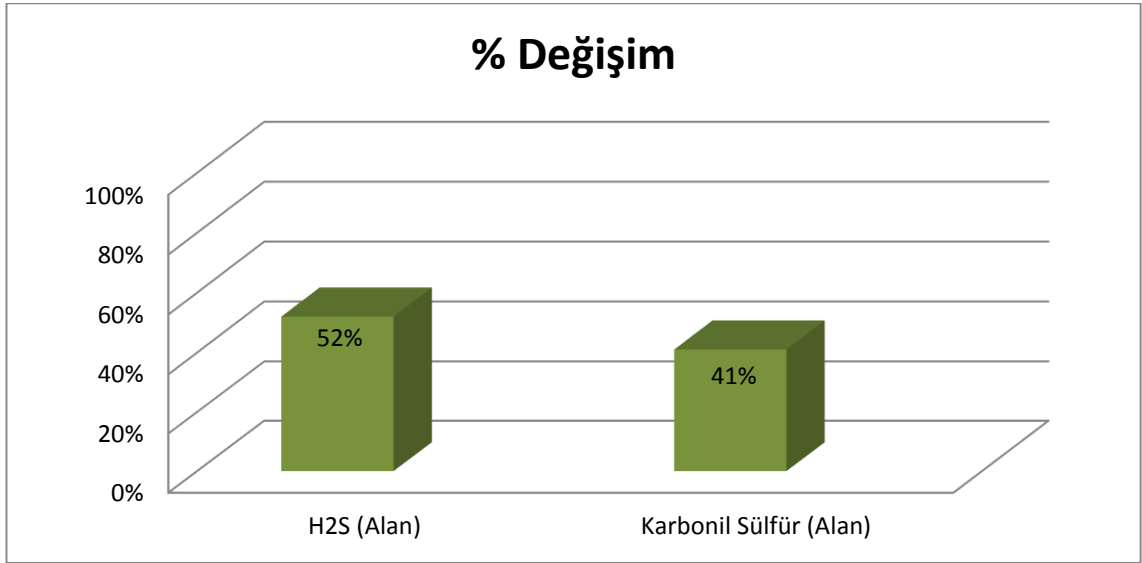
Kırmızı çamurdaki demir oksit, aşağıda belirtilen reaksiyonlar doğrultusunda bitümdeki H₂S ile bağlar oluşturacaktır.



Kırmızı çamurun bu özelliğinden yola çıkarak, bitümü kırmızı çamur ile muamele ederek açığa çıkan H₂S gazı miktarının değişimi üzerinde incelemeler yapılmıştır. %25 kükürt içeren bitüme, %5 kırmızı çamur katılmış, Karışım gazında GC-SCD analizi ile H₂S gaz miktarı ölçülmüştür. Kırmızı çamurun katılmadığı durumdaki H₂S gaz miktarı ile kıyaslama yapılmıştır.



Şekil 4.14: Kırmızı Çamurun H₂S Tutma Kapasitesi (FTIR Sonuçları).

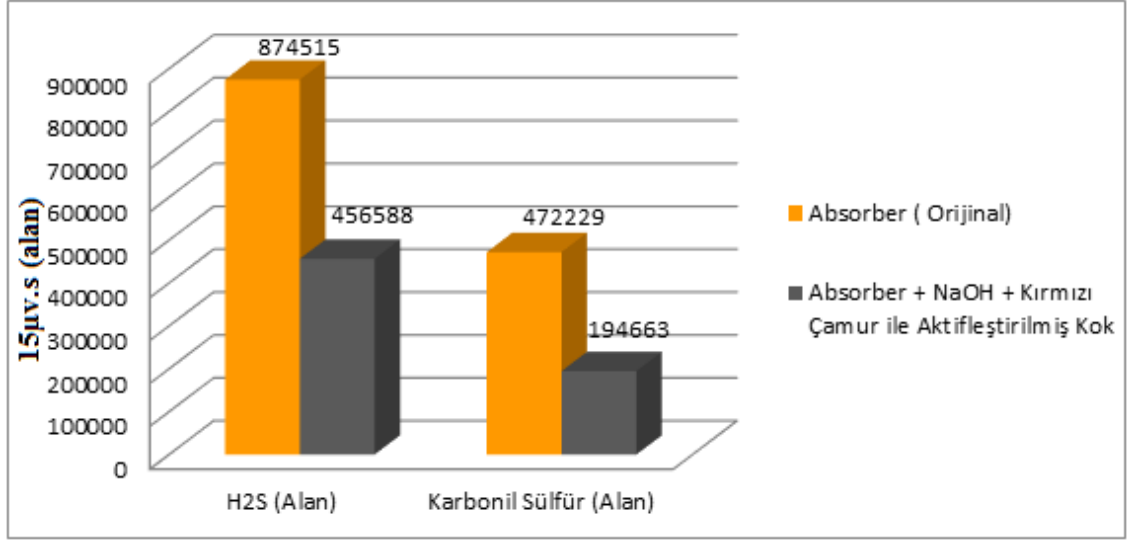


Şekil 4.15: H₂S Miktarındaki % Değişim (FTIR Sonuçları).

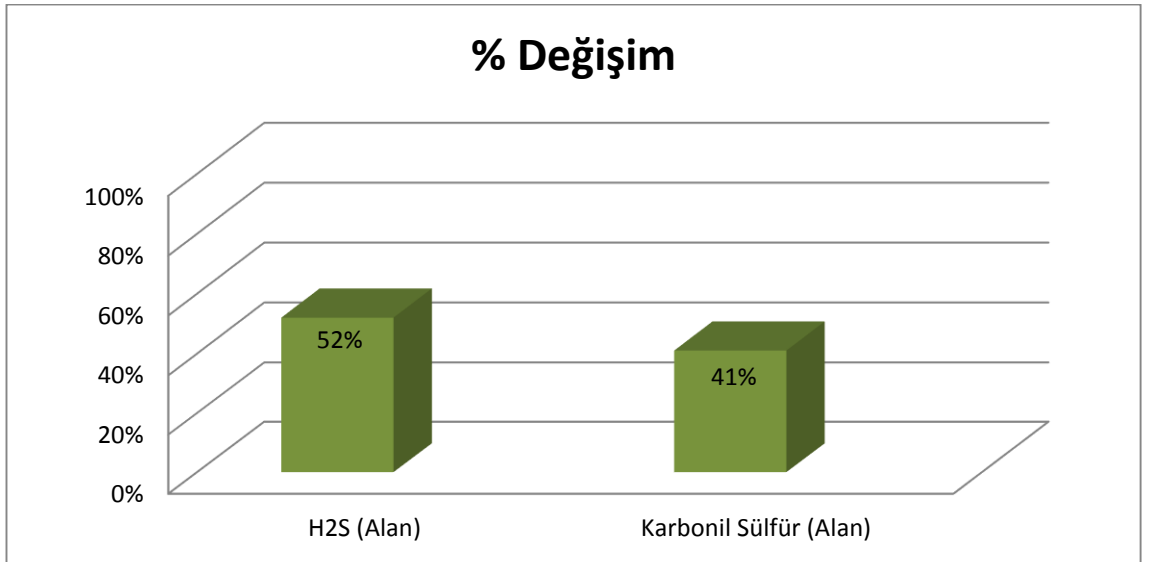
Kırmızı çamurun doğrudan bitüm ile muamelesi sonucu, 150°C'de açığa çıkan H₂S gazında yaklaşık % 40 azalma olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın bir benzeri de, kırmızı çamur ile aktiveleştirilmiş Petrol kokuna NaOH emdirilerek hat düzeneğine doldurulmuş bu hat içerisinde H₂S miktarı bilinen 5 bar

basıncılı gaz geçirilerek kolon çıkışında GC-SCD yardımıyla kükürtlü bileşikleri takibi yapılmıştır. Ve açığa çıkan H₂S gazında yaklaşık % 52 azalma olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.16: Aktifleştirilmiş Kok + NaOH Karışımının H₂S Tutma Kapasitesi.



Şekil 4.17: Aktifleştirilmiş Kok + NaOH Karışımının H₂S Tutma Kapasitesi % Değişim.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada rafineri yan ürünü olan petrokokun bitüm katkısı olarak kullanılabilirliği aynı zamanda petrol koku üzerine emdirilmiş metallerin, bitümdeki mevcut H₂S moleküllerini kimyasal bağ ile tutabilmesi çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmalarda TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nden temin edilen 50/70 penetrasyon dereceli bitüm kullanılmıştır. Bu bitümde TS EN 12591 Bitümler ve Bitümlü Bağlacıylar spesifikasyonunda belirtilen analizler yapılmış, sonuçlar spesifikasyonda belirtilen limitler içinde bulunmuştur.

Bu bitümün kimyasal karakterizasyonu için, petrol kimyasında önemli dört fraksiyon elde edilmiştir. Bu fraksiyonlar (DARA) doymuş, aromatik, reçine ve asfaltendir. İlk üç fraksiyon maltenden elde edilmiştir. DARA analizinde %26 doymuş, %46 aromatik, %23 reçine ve %5 asfalten içeriğine rastlanmıştır.

Yapılan Elementel analiz sonucunda, H/C oranının 1,98 ve 1,02 olduğu görülmüştür. Sırasıyla, doymuş ve asfalten için beklenen H/C oranlarının yaklaşık olarak 2 ve 1 olduğu bilinmektedir. Elementel Analiz sonrası elde edilen verilerin 2 ve 1'e yakın değerler bulunması bitümün fraksiyonlarına yüksek DARA performansı ile ayrıldığını göstermektedir.

H/C oranının yüksek olması uzun alifatik zincirli bileşiklerin varlığını, düşük olması ise çok çekirdekli aromatik grupların varlığını göstermektedir

Bu petrol kalıntısında, sayıca ortalama molekül ağırlığı 790 g/mol ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 1478 g/mol olarak bulunmuştur.

İran ağır petrol kalıntısına ait ¹H NMR sonuçları incelendiğinde, parafinik yapıların ağırlıkta olduğu, naftanik grupların mevcut olduğu, aromatik fraksiyonların görece düşük olduğu ve aromatik halkaların 1 ve 3 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. 1 ppm'e kadar görülen alan, % 19,76 oranında metil gruplarının varlığını göstermektedir. Bu oranda metilenin varlığı asfaltenin petek yapısına bağlı uzun yan zincir dallanmasının varlığına işaret etmektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %49,1 oranında metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. Bu oranda metilenin varlığı asfalten petek yapısına

bağlı uzun yan zincir dallanmasının varlığını göstermektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, % 18,02 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 2,4 ppm arasında α -metil dallanmasını göstermektedir. 2,4 ile 3,5 ppm arasında görülen alanda, % 9,1 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH₂, metilen yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6 ile 7 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapı görülmektedir. 7 ile 8 ppm arasında görülen alanda % 4,03 oranında 2 ve 3 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir.

Kokun elementel analizinde % 93,8 karbona, % 0,67 hidrojene, % 5,53 kükürde rastlanmıştır. Çimento fabrikasından temin edilen bu kokun, fabrikanın çevre ve kalite laboratuvarında yapılan analiz sonuçları ile uyumlu oldu gözlemlenmiştir.

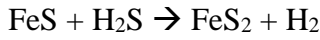
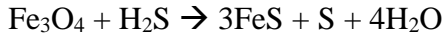
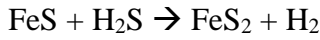
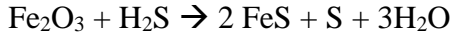
Kokun, X ışını kırınımı analizi ile 26° ve 44° 20'daki geniş pikler, grafit-mikro kristal yapının varlığını ortaya koyar. 26° deki keskin pik türü de bunu doğrular. Grafit, çinko sülfür, kalsiyum sülfat yapıları gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen verilerle, çalışmamızda kullanılan kokun sponge kok olduğu tespit edilmiştir.

Bitüme petrokok eklenmesinin, bitümün fiziksel, kimyasal ve performans özelliklerinde ne yönde bir etkisi olduğu araştırılmıştır. Bu amaçla, % 5, % 15, % 30 oranlarında Kok eklenmiş, 50/70 bitümde TS EN 12591 spesifikasyonundaki analizler yapılmıştır. Spesifikasyonda bulunan çözünürlük analizi ile ilgili olarak, çözünürlük değerinin, bitümdeki kok yüzdesi ile paralel olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Bu da çözünürlük speği olan min. % 99,5 değerinden sapmalara sebep olmuştur. Penetrasyon değeri ise, kok miktarına paralel olarak düşüş göstermiştir. Çalışmalar 70/100 bitüme, % 20 kok katılarak tekrarlanmıştır. Penetrasyon değerinin düştüğü göz önüne alındığında, 50/70 penetrasyonlu bitüme uyum sağlanabilmiştir.

H₂S'in çevreye ve canlılara zarar vermeden bitüm içerisinde tutulabilmesi ile ilgili çalışmalar kapsamında öncelikle metallerin H₂S tutma gücü için KIPP prosesi çalışması yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, Bitüm ve DARA fraksiyonları, belirli süre ağzı kapalı tüplerde metal parçaları ile bekletilmiştir. Daha sonra bu fraksiyonlarda kükürt analizi yapılmıştır. Temiz metal parçalarındaki, kükürt değeri % 0 iken, Bitüm ile muamele edilmiş metal parçasında %1,74 kükürt, Doymuş fraksiyona maruz kalmış metal parçasında %1,23, Aromatik, Reçine ve Asfalten fraksiyonlarına maruz kalmış metal

parçalarında sırasıyla, % 2,27, % 2,16, % 2,12 kükürt miktarına rastlanmıştır. Görülmüştür ki, metaller bitüm ve fraksiyonlarında H₂S ile kimyasal bağ oluşturmaktadır.

Alüminyum sektörünün yan ürünü, metal içeriği fazla olan kırmızı çamurda ise XRF cihazı ile metal analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarında, demir oksit içeriğinin % 49,7 olduğu gözlemlenmiştir. Demir Oksitin aşağıdaki reaksiyonlar ile H₂S ile bağ yapması beklenmiştir.



Metallerin, H₂S tutma gücü, bitüme eklenen aktif karbon ile daha etkin hale gelecektir. Bu amaçla petrokok karışıma eklenmeden ön kimyasal ve ısıl ön işlemlerinden geçirilmiş ve 500-700 m² alana sahip yüzey alanı elde edilmiştir. HCl içinde çözündürülmüş kırmızı çamur elde edilen aktif karbon ile karıştırılmıştır. Burada, çözelti içinde bulunan metal iyonlarının (Na⁺, Ca⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ti(IV) , Ag⁺ ve Sc⁺) aktif karbon yüzeyinde adsorplanarak birikmesi amaçlanmıştır.

Kırmızı çamurun doğrudan bitüm ile muamelesi sonucu, 150°C'de açığa çıkan H₂S gazında yaklaşık % 40 azalma olduğu saptanmıştır. Bu çalışmanın bir benzeri olarak, kırmızı çamur ile aktifleştirilmiş petrol kokuna NaOH emdirilmiş, bu karışım içerisinde H₂S miktarı bilinen 5 bar basınçlı gaz geçirilerek kolon çıkışında GC-SCD yardımıyla kükürtlü bileşikler takibi yapılmıştır. Açığa çıkan H₂S gazında yaklaşık % 52 azalma olduğu fark edilmiştir. NaOH'in H₂S tutuculuğu, metal emdirilmiş, aktif koku desteklemiş, H₂S tutma yüzdesi artmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Tüpraş, 2012 *Delayed Coker Ünitesi Bilgi Notu*, KOCAELİ
- [2]. Speight J. G., 2007, *Hydroprocessing of heavy oils and residua*, Taylor&Francis Group, New York.
- [3]. Speight, J. G. 1991, *The Chemistry And Technology of Petroleum*, Marcel Dekker Inc, New York.
- [4]. Elliott J. D., 2009, *Managing Shot Coke*, Foster Wheeler USA corporation Houston, TX, USA 77079
- [5]. Fahım M. A. ve Al-Sahhaf T. A. Ve Elkılani A.S., 2010, *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier, UK
- [6]. Elliott J. D., 2008, *Coking and Gasification Conferance USA corporation Houston*, TX, USA 77079
- [7]. Shell Global Solutions International B.V, 2005, *Product Quality and Oil Movements Course Notes*, TÜPRAŞ
- [8]. Shell Global Solutions International B.V, 2004, *Essentials of Refinig Course Notes*, TÜPRAŞ
- [9]. Sımanzhenkov V., 2003, *Crude oil chemistry*, Marcel Dekker Inc., U.S.A.
- [10]. Gürdal S.,2012 *İran Ağır Petrol Asfaltininin Hidrokraking Reaksiyonlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü
- [11]. Muzaffer Y., 1993 *Asfaltin ve Ağır Yağların Reaksiyonlarının Temel Reaksiyon Mühendisliği Analizi* ,Doktora Tezi
- [12]. Tüpraş., 2008 *Vakum Ünitesi İşletme El Kitabı Bilgi Notu*
- [13]. Güngör G., 2008 *Türkiye Bitümlerinin Performans Sınıflarının Belirlenmesi I.Karayolları Ulusal Kongresi Bilgi Notu*, ANKARA
- [14]. Read J. And Whiteoak D. 2003 *Shell Bitumen Hand Book*, Thomas Telford Publishing, London
- [15]. Wauquier J. P., 1995, *Crude oil petroleum products process flowsheets*, Editions Technip, Paris.
- [16]. Tüpraş, 2013, *Tüpraş 2013 Faaliyet Raporu*, <http://www.tupras.com.tr> [Ziyaret tarihi: 19 Ocak 2014]
- [17]. Türk Standartları Enstitüsü, 2008, *TS EN 12591 Bitüm ve Bitümlü Bağlayıcılar, Kaplama Sınıfı Bitümler Standardı*

- [18]. Ozoren Y., 2003, *Tiofen ve Desilmerkaptan Bileşiklerinin, Büttilbenzenve Tetradekan Bileşiklerinin Piroliz Kinetikleri Üzerine Etkisi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [19]. Gray , M., R., 1994, *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker Inc., New York,
- [20]. Türk Standartları Enstitüsü, 2004, *TS EN 1426 Bitüm ve Bitümlü Bağlayıcılar – İğne Batma Derinliği Tayini Standardı*
- [21]. Türk Standartları Enstitüsü, 2008, *TS EN 12607-1 Isı ve Havanın Etkisiyle Sertleşmeye Karşı Direncin Tayini (RTFOT Metodu) Standardı*
- [22]. American Society For Testing and Materials 2012, *ASTM D36 Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball apparatus)*
- [23]. American Society For Testing and Materials 2012, *ASTM D92 Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester*
- [24]. Türk Standartları Enstitüsü, 2008, *TS EN 12592 Bitüm ve Bitümlü Bağlayıcılar – Çözünürlük Tayini Standardı*

EKLER

EK.1 Asfalt Testi Raporu



Karayolları Genel Müdürlüğü
Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı
İnönü Bulvarı 06100 Yücepete / ANKARA

Deney Raporu
Test Report

ARGE-ÜSTYAPIL- BB
350.07-2312- BB
05/12

Sayfa 3/3
Page 3 of 3

Raporun Tarihi : 28.05.2012
Numune Cinsi : Bitüm Numunesi
Numuneyi Gönderen : Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş.
Alındığı Yer : Batman
Kullanılacağı Yer : -
Lab. No : 48

Sıra No	DENEY ADI	STANDARTI	BİRİM	SONUÇLAR
				B 50/70
1	DİNAMİK KESME REOMETRESİ (DSR) ($G^*/\sin\delta > 1\text{kPa}$) Yenilme Sıcaklığı	TS EN 14770 AASHTO T315	°C	64,8
2	DÖNMELİ İNCE FİLM ETÜVÜ DENEYİ	TS EN 12607-1		
2,1	KÜTLE KAYBI		%	0,065
2,2	DİNAMİK KESME REOMETRESİ (DSR) ($G^*/\sin\delta > 2,2\text{kPa}$) Yenilme Sıcaklığı	TS EN 14770 AASHTO T315	°C	65,3
3	RTFOT+PAV ile Yaşlandırılmış Modifiye Bitüme Yapılan Deneyler	TS EN 14769 AASHTO R28		
3,1	DSR ($G^*/\sin\delta < 5000\text{kPa}$) Yenilme Sıcaklığı	TS EN 14770 AASHTO T315	°C	25,3
3,2	KIRIŞ EĞME REOMETRESİ (BBR) Eğilme-Sünme Sertliği ($S \leq 300 \text{ MPa}$, $m \geq 0,300$) Sıcaklık	TS EN 14771 AASHTO T313 ASTM D6648	°C	-12

Kemal DEMİR
Kalifiye İşçi

Özgür İŞİK
Bitümlü Bağlayıcılar Müh.

Deney sonuçları, sadece deneye tabi tutulan numuneler için geçerlidir.

Laboratuvarlarımız tarafından numune alma işlemi gerçekleştirilmediğinden, deneye tabi tutulan numunelerin temsilî özelliğinden laboratuvarlarımız sorumlu değildir.

Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı, TS EN ISO 9001 standardına uygun olarak belgelendirilmiştir.
ARGE.KP.01.FR-04 Rev.00

Bu rapor, laboratuvarın yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz.
İmzasız ve mühürsüz raporlar geçersizdir.

İrtibat Bilgileri:

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Begüm Avcı
Uyruğu	T.C
Doğum tarihi, Yeri	10.10.1986, Fatih
Telefon	0535 470 84 54
E-mail	Begüm.avci@tupras.com.tr

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği / Proses ve Reaktör Tasarımı	2008-2015
Yandal Programı	İstanbul Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2006-2008
Lisans	İstanbul Üniversitesi / Kimya Bölümü	2004-2008
Lise	Hayrullah Kefoğlu Anadolu lisesi / Fen- Matematik	2000-2004

Makaleler / Bildiriler

Bitüm ve Fraksiyonlarının Moleküler Yapı Tayini - Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul
