

2112

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# AVGAMASYA ASFALTİNİN SIVILAŞMA POTANSİYELİNİN VE EKSTRAKT YAPILARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. AYŞE ERDEM-ŞENATALAR

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih : 3.9.1984  
Tezin Savunulduğu Tarih : 20.11.1984

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof. Dr. ENİS KADIOĞLU  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. AYHAN ULUBELEN  
Doç. Dr. EKREM EKİNCİ

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TABLoların LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
SEMBOLLER	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. GİRİŞ	1
1.2. ASFALTİTLER	2
1.3. AVGAMASYA ASFALTİTİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	4
1.4. EKSTRAKT VERİMLERİNİN YÜKSELTİLMESİ	7
1.5. EKSTRAKT YAPILARININ İNCELENMESİ	11
1.6. AMAÇ	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	14
2.1. KULLANILAN NUMUNELERİN TANITILMASI VE MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMİ	14
2.2. NUMUNELERE VE KATI KALINTILARA UYGULANAN ANALİZLER	15
2.2.1. Kısa ve Elementer Analizlerle Isıl Değer Tayinleri	15
2.2.2. Termogravimetrik Analiz	16
2.3. UYGULANAN EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ	16
2.3.1. Atmosferik Basıncıta Soxhlet Ekstraksiyonu	16
2.3.2. Kritikaltı Koşullarda Basıncılı Sıvı Ekstraksiyonu	17
2.3.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu	17
2.3.3.1. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneylerinin Amaç ve Koşulları	17
2.3.3.2. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deney Düzenneği	21
2.3.3.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneylerinin Yapılışı	21
2.3.4. Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu	22
2.3.4.1. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deneylerinin Amaç ve Koşulları	22

	<u>Sayfa</u>
2.3.4.2. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deney Düzenegi	25
2.3.4.3. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deneylerinin Yapılışı	27
2.4. EKSTRAKTLARIN AYIRILMASI VE KİMYASAL YAPI ANALİZLERİ	29
2.4.1. Çözücü Fraksiyonasyonu	29
2.4.2. H-Donör Çözücü Ekstraktlarından Çözücünün Fraksiyonel Distilasyon İle Ayırılması	33
2.4.3. Kromatografik Yöntemler	34
2.4.3.1. Kolon Kromatografisi	34
2.4.3.2. Kapiler Kolon Gaz Kromatografisi	35
2.4.3.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi	36
2.4.4. Spektroskopik Yöntemler	36
2.4.4.1. Infrared Spektroskopisi	36
2.4.4.2. <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopileri	37
3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
3.1. ASFALTİT NUMUNESİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZİ	38
3.2. EKSTRAKSİYON VERİMLERİNİN İNCELENMESİ	40
3.2.1. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Verimleri	40
3.2.2. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Verimleri	47
3.2.3. Basıncılı Sıvı, Süperkritik Gaz ve H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Yöntem- lerinin Fraksiyon Verimleri Açısından Soxhlet Ekstraksiyonu ve Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu İle Kıyaslanması	59
3.3. EKSTRAKTLARIN YAPILARININ İNCELENMESİ	65
3.3.1. Kromatografik Fraksiyonların Infrared Spektroskopisi İle İncelenmesi	65
3.3.2. Pentan Eluatlarının Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi	68
3.3.3. Fraksiyonların Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları	71

	<u>Sayfa</u>
3.3.4. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopilerinden Elde Edilen Hidrojen ve Karbon Dağılımları	80
3.3.5. Ortalama Yapı Özelliklerinin Kıyaslanması	90
4. VARGILAR	96
5. ÖNERİLER	104
EKLER	
EK-1. Tetralin Ekstraktlarından Distilasyonla Ayırılan Çözücü ve Ürünlerinin Analizi	105
EK-2. Jel Geçirgenlik Kromatogramlarından Ortalama Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması	107
EK-3. Ekstraksiyon Kalıntılarının Analiz Sonuçları	110
EK-4. Ortalama Yapı Parametrelerinin Hesaplanması	111
KAYNAKLAR	114
TEŞEKKÜR	127
ÖZGEÇMİŞ	128

## Ö Z E T

Bu çalışmanın amacı, Avgamasya asfaltitinden elde edilen birincil sıvılaşma ürünleri (ya da sıvılaşma araürünleri) olan çözünür ekstraktların verimlerinin artırılma olanaklarının, bir başka deyişle, Avgamasya asfaltitinin sıvılaşma potansiyelinin araştırılması ve asfaltitin yapısı ile buna bağlı olan çözünürleşme davranışı hakkındaki kavrayışın geliştirilmesidir. Bu amaçla, 1) 325°C-450°C aralığında, süperkritik gaz ekstraksiyonu ve hidrojen-donör çözücü ekstraksiyonu yöntemleri uygulanmış ve ekstraksiyon parametrelerinin, ürünlerin verim ve kaliteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır; 2) Bir dizi kromatografik ve spektroskopik teknik yardımıyla, seçilen süperkritik gaz ekstraktları, hidrojen-donör çözücü ekstraktları, Soxhlet ve kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraktlarının ortalama yapı özellikleri incelenmiş ve kıyaslanmıştır. 10 atm ve 215°C da gerçekleştirilen basınçlı sıvı ekstraksiyonuyla, özellikle de asit işlemleriyle mineral maddesi giderilmiş asfaltit kullanıldığında, ekstrakt verimlerinin, Soxhlet ekstraktı verimlerine kıyasla yükseldiği bilinmektedir.

Ekstraksiyonlar, paslanmaz çelikten yapılmış otoklavlarda gerçekleştirilmiş, H-donör çözücü ekstraksiyonlarında kullanılan, 450°C sıcaklık ve 150 atmosfer basınca dayanıklı olan otoklav bu amaçla özel olarak tasarlanıp imal ettirilmiştir. Toluene ile 325°C-450°C aralığında gerçekleştirilen gaz ekstraksiyonlarında, sıcaklık, gaz yoğunluğu ve kullanılan numune tipinin (orijinal/mineral maddesi giderilmiş asfaltit), tetralinle 375°C-450°C aralığında gerçekleştirilen H-donör çözücü ekstraksiyonlarında ise sıcaklık, süre, tane büyüklüğü, çözücü/asfaltit oranı ve ekstraksiyon atmosferinin (azot/hava) etkileri incelenmiştir.

Ekstraktlar çözücülerinden basit ya da fraksiyonel distilasyonla kurtarıldıktan sonra, çözücü fraksiyonasyonu ile molekül ağırlığı ve heteroatom içeriği daha dar bir aralıkta değişen çözünürlük gruplarına bölünmüş, yapı analizi için seçilen ekstraktlardaki malten ve asfaltin kesimleri de ayrıca silikajel adsorpsiyon (kolon) kromatografisiyle alifatik, nötral aromatik ve polar aromatik fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu şekilde daraltılan yapı grupları, kapiler kolon gaz kromatografisi, infrared spektroskopisi, elementer analiz, jel geçirgenlik kromatografisi ve en önemlisi <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C nükleer magnetik rezonans spektroskopileriyle incelenmiş, ekstraktların büyük bir kesimini oluşturan nötral aromatik fraksiyonlara

istatistiksel yapı analizi uygulanmıştır. Hesaplanan ortalama yapı parametrelerinin değerlendirilmesiyle, bu fraksiyonları temsil eden ortalama moleküllerin hipotetik yapıları türetilmiştir.

Ekstraksiyon verimleri ve ekstrakt yapıları üzerinde en çok etkisi olan değişken sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça, ekstraksiyon verimleri de artmakta, fakat artış hızı 425°C ın üzerinde yavaşlamaktadır. H-donör çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen dönüşme ve verimler tüm yöntemlere kıyasla daha yüksektir ve kararsız radikallerin donör-çözücü ile stabilizasyonuna dayandığından, bu yöntemle diğerleri arasındaki verim farkı, termal bozunmanın şiddetlendiği yüksek sıcaklıklarda daha da açılmaktadır. Sıcaklıktaki artışla birlikte ekstrakt bileşimleri de hafif ürünler lehine değişmekte, malten ve asfaltenlerin molekül ağırlığı dağılımı, ortalama molekül ağırlığı, aromatiklik, substitüsyon derecesi ve ortalama alkil/naftenik zincir uzunluğu gibi ortalama yapı özelliklerine yansıyan pirolitik etkiler ise 400°C ın özellikle de 425°C ın üzerinde belirginleşmektedir.

Tetralin ekstraksiyonlarında, asfaltitin içerdiği pirobitümden preasfalten ve asfaltenlerin oluşum hızları sıcaklıktaki artışla birlikte artmakta, 400°C ın üzerinde preasfaltenlerin, ~425°C ın üzerinde ise asfaltenlerin kendilerinden daha hafif olan ürünlere kırılma reaksiyonları, ön plana çıkmaktadır. Malten verimi sıcaklıkla artmakta ve bu artış 400°C ın üzerinde hızlanmaktadır. Maltenler 400°-425°C arasında esas olarak, asfaltitin ve preasfaltenlerin, bu sıcaklığın üzerindeyse asfaltenlerin kırılma ürünü olarak oluşmaktadır. 425°C ın üzerinde aromatik halkalara bağlı alkil zincirlerinin kırılması sonucu hidrokarbon gaz çıkışı da artmaktadır.

H-donör çözücü ekstraksiyonuyla, benzende çözünen ekstrakt verimi % 60 a yükseltilmiş, tetrahidrofuranda çözünen ekstrakt verimi % 68 e, toplam dönüşme ise % 77 ye ulaşmıştır. Bu koşullardaki ekstraksiyon kalıntısı önemli miktarda uçucu madde içerdiğinden ve örneğin, bitümlü şistlerden, yüksek bir ısıya değere sahip olduğundan değerlendirilebilir. Preasfalten ve gaz verimlerinin düşük olması da bir avantajdır.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu diğer ekstraksiyon yöntemlerinden görece olarak daha hafif maltenlere gösterdiği seçicilikle ayrılırken, piroliz yönteminden, asfaltenleri ısıyla kırılmadan korumasıyla farklılaşmaktadır.

Kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraksiyonunun, Soxhlet ekstraksiyonu verimlerini, uzun zincirli, büyük molekül ağırlıklı ve yoğun asfaltenik bileşiklerin çözünürlüğünü artırarak yükselttiği, fakat gaz ekstraksiyonuyla yapının gözeneklerinin içinden çıkarılan maltenleri ekstrakta katamadığı anlaşılmıştır. Tersine, süperkritik gaz ekstraksiyonunun da, asfaltenleri çözünürlüştürme yeteneği gaz yoğunluğuna bağlıdır.

425°C ve 0,5 g/cm<sup>3</sup> gaz yoğunluğunda süperkritik gaz ekstraksiyonuyla asfaltitin kuru külsüz bazda % 30 u benzende çözünen bir ekstrakt olarak alınabilmektedir. Bu ekstraktın % 76 sının maltenlerden oluştuğu görülmüştür.

Bu iki yöntemle, termal kırılmanın önem kazanmadığı koşullarda elde edilen ekstraktların yapılarının incelenmesinden asfaltitin içerdiği organik maddenin %35 inin yapısıyla ilgili doğrudan, tetralin ekstraktlarının yapılarının incelenmesinden ise pirobitümün yapısıyla ilgili dolaylı bilgi edinilmiştir.

Esas olarak alkil ve naftenik gruplarla substitüe edilmiş, metilen ve heteroatom köprüleriyle birleştirilmiş, yoğunlaşmış aromatik merkezli yapılar içeren nötral aromatik fraksiyonlardan oluşan, ekstraktlardaki asfaltenlerin, molekül ağırlığı ve aromatik karbon iskeletinin yoğunlaşma derecesi açısından katranlı kum ekstraktları ve ağır petrol fraksiyonları ile bunların distilasyon kalıntılarını andırdığı görülmüştür.

## SUMMARY

Avgamasya asphaltite is a representative deposit of the asphaltic substances of Southeastern Turkey, which range from asphaltite to asphaltic pyrobitumen according to their degrees of alteration. It is geochemically classified as a solid aromatic-asphaltic oil containing mineral matter, derived from nearby oil deposits by alteration during migration.

The purpose of this study is to investigate the possibilities of increasing the yields of the extracts which are the primary (or intermediate) liquefaction products and hence the liquefaction potential of the Avgamasya asphaltite and also to gain insights into the organic structure of the asphaltite to develop a better understanding of its dissolution behaviour.

For this purpose, 1) supercritical gas extraction and hydrogen-donor solvent extraction methods are applied in 325-450°C temperature range, and the variation of the yields and composition of the extracts, with the extraction parameters are examined; 2) a combination of chromatographic and spectroscopic techniques are utilized to analyse and compare the average structural properties of the selected extracts obtained by supercritical gas extraction, hydrogen-donor solvent extraction, Soxhlet extraction and subcritical (moderate pressure) liquid extraction. Subcritical liquid extraction at 10 atm. and 215°C is known to increase the



extract yield above that of the Soxhlet extraction, especially if the asphaltite is pre-treated with acids for the removal of its mineral matter.

Extractions are carried out in stainless steel autoclaves. The rocking autoclave used in the H-donor extractions, with the maximum working temperature of 450°C and pressure of 150 atmospheres, is designed and constructed during this work. The effects of temperature, gas density and acid-treatment are studied by the gas extraction experiments, carried out with toluene at temperatures in the 325-450°C range; and the effects of temperature, time, particle size, solvent/asphaltite ratio, and extraction atmosphere (N<sub>2</sub>/air) are studied by the H-donor extraction experiments carried out with tetralin at temperatures in the 375-450°C range.

After the removal of the solvent by either simple or fractional distillation, the extracts are separated by solvent fractionation. Maltenes and asphaltenes are further separated by silica gel adsorption chromatography into paraffinic, neutral aromatic and polar aromatic fractions, which are analysed by capillary column gas chromatography, infrared spectroscopy, ultimate analyses, gel permeation (size exclusion) chromatography and especially <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetik resonance spectroscopies. Average structural parameters and the hypothetical average structures are derived for the neutral aromatic oil and asphaltene fractions, which comprise about 75%-90% of the extracts.

Temperature is observed to be the parameter which has the strongest effect among others both on the yields and structures of the extracts. Extract yields increase as the temperature rises, but the rate of increase slows down above 425°C. The conversion and yields obtained by H-donor solvent extractions are higher than those from all other methods. The capping by hydrogen of radical centers formed by pyrolytic bond breaking becomes more important at higher temperatures and for the stabilization of higher molecular weight components which are less stable and will otherwise polymerize into insoluble char. Composition of the extracts also change with the increase in temperature, towards greater percentages of lower molecular weight fractions. The pyrolytic effects on the average structural parameters of the neutral maltene and asphaltene fractions of the extracts, such as their aromaticity, average molecular weight, degree of alkyl and naphthenic

substitution and average chain length become evident above 400°C, and especially above 425°C.

Preasphaltenes, asphaltenes and maltenes may all be formed directly by the thermal decomposition of the pyrobitumen contained in the asphaltite and the rates of all pyrolytic reactions increase with temperature. Thermal cracking of the preasphaltenes and asphaltenes become important above 400°C and 425°C, respectively. Yield of maltenes increase with temperature over this range and the rate of increase is higher above 400°C. In 400°C-425°C temperature range, maltenes are formed mainly by the decomposition of asphaltite and preasphaltenes, whereas above 425°C, they are formed mainly by the cracking of asphaltenes. Gas yield also increase above 425°C, as a result of the evolution of hydrocarbon gases by the cracking of the alkyl chains.

Benzene soluble extract yield is increased to 60% of the organic portion of the asphaltite, 75% of the extract being made of maltenes, and THF soluble extract yield is increased to 68%, while total conversion reached 77% by tetralin extraction at 450°C. The remaining insoluble residue still has a considerable amount of volatile matter remaining in it and a higher calorific value greater than that of the oil shales and can be further utilized. The low yields of preasphaltene and gas are also an advantage:

Supercritical gas extraction differs from the other extraction methods by its selectivity towards relatively lighter and less condensed maltenes with shorter and fewer alkyl substituents but increases the pyrolysis yields by protecting asphaltenes from thermal degradation.

Subcritical liquid extraction is found to increase the Soxhlet extract yields by increasing the solubility of high molecular weight asphaltenes with long alkyl chains and relatively condensed average aromatic skeleton but the lighter maltenes extracted by the supercritical gas from the pores of the organic structure, are not found in liquid extracts. On the contrary, the ability of the supercritical gas to extract asphaltenes depends on the gas density and hence the system pressure.

While the asphaltenes crack to maltenes as the temperature rises, in gas extraction, the less volatile and higher molecular weight material, not extracted by lower density gas, also get cracked thermally. Since these compounds are extracted as asphaltenes by the higher density gas, the total extract yield of higher density gas extraction is relatively less sensitive to the changes in temperature.


Substantial reduction in molecular weight occurs during 450°C supercritical gas extraction because of the loss of alkyl and heterocyclic groups linking the aromatic systems. Alkyl side chains are shorter and fewer, and the aromaticity is increased. At 425°C and 0,5 g/cm<sup>3</sup> gas density, ~30% of the d.a.f. asphaltite is taken as a benzene soluble extract, by supercritical gas extraction, 76% of which consists of maltenes.

n-Alkanes in the range C<sub>10</sub> to C<sub>32</sub> were found in all the extracts, by capillary gas chromatography, superposed on a background of branched and cyclic alkanes. Extra quantities of alkanes were found in the gas extracts as compared with the liquid extract and more were produced by thermal cracking of side chains at higher temperatures. Thermolytic effects are also shown in the lower carbon numbers for the n-alkanes in the sequence 215°C-350°C-450°C (maxima at C<sub>17</sub>, C<sub>14</sub> and C<sub>12</sub> respectively) coupled with significant concentrations of alkenes in the 450°C extract.

By the structural analyses of the asphaltenes and maltenes extracted selectively at lower temperatures without considerable degradation by subcritical liquid and supercritical gas extractions, respectively, direct information is obtained about up to 35 % of the organic matter, contained in the asphaltite while the tetralin extracts yield indirect information on the structure of the pyrobitumen.

The effect of mineral matter removal in increasing the extract yields, decrease in the order of 215°C subcritical liquid, 350°C gas, 400°C gas and 450°C gas extracts. It is understood that the importance of the diffusion limitations of the asphaltenes in determining their solubility at lower temperatures decreases as the extend of the asphaltene cracking increases

The neutral asphaltenes of the extracts, which mainly consist of condensed aromatic systems combined with methylene bridges and heterocyclic groups, and substituted with alkyl and naphthenic groups, resemble those found in the tar sand bitumen and heavy petroleum fractions such as the distillation residues, in terms of the average molecular weight and the degree of condensation of the aromatic skeleton.



## TABLULARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Asfaltit Numunelerinin Kısa ve Elementer Analiz Sonuçları İle Isıl Değerleri	14
2.2. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneylei Sırasında Otoklav Basıncının Aldığı Değerler	19
2.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneylelerinin Listesi	20
2.4. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deneylelerinin Listesi	24
3.1. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Verimleri	41
3.2. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Verimleri	48
3.3. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonuyla Elde Edilen Gazın Özellikleri ve Ekstraktın Bileşimi	49
3.4. kkb <sub>8150C</sub> Asfaltitin Yüzdesi Olarak Kromatografik Fraksiyonların Verimleri	61
3.5. Benzende Çözünen Ekstraktın Yüzdesi Olarak Kromatografik Fraksiyonların Verimleri	62
3.6. Basıncılı Sıvı Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları	72
3.7. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları	73
3.8. 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları	74
3.9. H-Donör Çözücü Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları	75
3.10. Soxhlet ve Basıncılı Sıvı Ekstraktlarının Nötral Aromatik Fraksiyonları için <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Spektroskopileriyle Bulunan Hidrojen ve Karbon Dağılımları	85
3.11. Süperkritik Gaz Ekstraktlarının Nötral Aromatik Fraksiyonları için <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Spektroskopileriyle Bulunan Hidrojen ve Karbon Dağılımları	85
3.12. H-Donör Çözücü Ekstraktlarının Nötral Aromatik Fraksiyonları için <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Spektroskopileriyle Bulunan Hidrojen ve Karbon Dağılımları	86

	<u>Sayfa</u>
3.13. Ekstraktların Polar Aromatik Fraksiyonları İçin <sup>1</sup> H NMR Spektroskopisiyle Bulunan Hidrojen Dağılımları	86
3.14. Yağ Fraksiyonlarını Tanımlayan Ortalama Yapı Parametreleri	91
3.15. Nötral Asfaltın Fraksiyonlarını Tanımlayan Ortalama Yapı Parametreleri	91
E.3.1. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Kalıntıları İle Seçilmiş Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Kalıntılarının Kısa ve Elementer Analizleri İle Isıl Değerleri	110
E.4.1. Ortalama Molekülün Bazı Özellikleri	111

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Değişik Sıcaklıklarda Toluenin Yoğunluğunun Basınç İle Değişimi	19
2.2. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonlarında Isıtma Süresi Boyunca Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Değişimi	21
2.3. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonlarında Kullanılan Deney Düzeneği	26
2.4. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonlarında Isıtma ve Deney Süreleri Boyunca Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Değişimi	27
2.5. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonlarında Ürünlere Uygulanan Ayırma Şeması	31
3.1. Avgamasya Asfaltitinin Değişik Isıtma Hızlarındaki Termogramları	38
3.2. Avgamasya Asfaltitinin Değişik Sıcaklıklardaki Termogramları	39
3.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Toplam Dönüşmenin Sıcaklıkta Değişimi	43
3.4. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Benzende Çözünen Ekstrakt Veriminin Sıcaklıkla Değişimi	43
3.5. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Malten ve Asfaltin Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi	45
3.6. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Benzende Çözünen Ekstrakt Bileşiminin Sıcaklıkla Değişimi	45
3.7. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Dönüşme ve Toplam Sıvı Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi	51
3.8. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Gaz, Malten, Asfaltin ve Preasfaltin Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi	51
3.9. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Ekstrakt Bileşiminin Sıcaklıkla Değişimi	55
3.10. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Gaz Veriminin ve Mol Ağırlığının Sıcaklıkla Değişimi	55
3.11. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktının Malten Kesiminin Infrared Spektrumları	65
3.12. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktının Asfaltin Kesiminin Infrared Spektrumları	66
3.13. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktındaki Alkanların Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı	68

## SEMBOLLER

A	Asfaltlenler
BÇ	Benzende çözünen ekstrakt
BÇBE	Benzende çözünenlerin benzen eluatı
BÇME	Benzende çözünenlerin metanol eluatı
<sup>13</sup> C NMR	Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
D	Toplam dönüşme
DB	Benzende çözünenler cinsinden toplam dönüşme
DKD	Kül dengesinden toplam dönüşme
DT	Tetrahidrofuranda çözünenler cinsinden toplam dönüşme
f <sub>a</sub>	Karbon aromatikliği (aromatik karbon fraksiyonu)
G	Gaz
HÇ	Heksanda çözünenler
HDE	H-donör çözücü ekstraksiyonu
H <sub>ar</sub>	Aromatik hidrojenlerin yüzdesi
H <sub>α</sub>	Aromatik halkaya α karbon üzerindeki hidrojenlerin yüzdesi
H <sub>α,2</sub>	Halka birleştiren metilen gruplarındaki hidrojenlerin yüzdesi
H <sub>β</sub>	Aromatik halkaya β CH <sub>3</sub> ile α dan ötedeki CH <sub>2</sub> ve CH gruplarındaki hidrojenlerin yüzdesi
H <sub>γ</sub>	Aromatik halkaya γ ve ötedeki CH <sub>3</sub> gruplarındaki hidrojenlerin yüzdesi
<sup>1</sup> H NMR	Hidrojen-1 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
IR	Infrared Spektroskopisi
kbb580°C	Kuru, külsüz bazda (580°C külüne dayandırılmış)
kbb815°C	Kuru, külsüz bazda (815°C külüne dayandırılmış)
Mg	Gazın mol ağırlığı
$\bar{M}_n$	Sayica ortalama molekül ağırlığı
$\bar{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M.M.G.A.	Mineral maddesi giderilmiş asfaltit numunesi
n <sub>Cal</sub>	Alifatik karbon atomlarının sayısı
n <sub>Car</sub>	Aromatik karbon atomlarının sayısı
n <sub>Cç</sub>	Çevredeki aromatik karbon atomlarının sayısı
n <sub>Ciç</sub>	İç aromatik karbon atomlarının sayısı
n <sub>Cα</sub>	Aromatik halkaya α karbon atomlarının sayısı ya da alkil/naftenik substitüentlerin sayısı
n <sub>H<sub>al</sub></sub>	Alifatik hidrojen atomlarının sayısı
n <sub>H<sub>ar</sub></sub>	Aromatik hidrojen atomlarının sayısı
n <sub>H<sub>α</sub></sub>	Aromatik halkaya α karbon üzerindeki hidrojen atomlarının sayısı
n <sub>H<sub>α,2</sub></sub>	Halka birleştiren metilen gruplarındaki hidrojen atomlarının sayısı
n <sub>H<sub>β</sub></sub>	Aromatik halkaya β CH <sub>3</sub> ile α dan ötedeki CH <sub>2</sub> ve CH gruplarındaki hidrojen atomlarının sayısı



	<u>Sayfa</u>
3.14. 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktındaki Alkanların Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı	69
3.15. 425°C H-Donör Çözücü Ekstraktındaki Alkanların Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı	70
3.16. Basıncılı Sıvı ve 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktlarındaki Yağ Fraksiyonlarının Jel Geçirgenlik Kromatografisi İle Molekül Ağırlığı Dağılımları	78
3.17. 350°C Süperkritik Gaz ve 425°C H-Donör Çözücü Ekstraktlarındaki Yağ Fraksiyonlarının Jel Geçirgenlik Kromatografisi ile Molekül Ağırlığı Dağılımları	78
3.18. Nötral Aromatik Fraksiyonların <sup>1</sup> H NMR Spektrumlarına Örnekler	81
3.19. Polar Asfaltınların <sup>1</sup> H NMR Spektrumlarına Örnekler	82
3.20. 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktındaki Yağ Fraksiyonunun <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	84
3.21. Nötral Aromatik Fraksiyonların <sup>13</sup> C NMR Spektrumlarına Örnekler	87
3.22. Yağ Fraksiyonlarının Hipotetik Ortalama Molekül Yapılarına Örnekler	93
3.23. Nötral Asfaltın Fraksiyonlarının Hipotetik Ortalama Molekül Yapılarına Örnekler	94
E.1.1. 425°C Tetralin Ekstraktından Ayırılan Distilatın Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı	105

$n_{H\gamma}$	Aromatik halkaya $\gamma$ ve ötedeki $CH_3$ gruplarındaki hidrojen atomlarının sayısı
$n_{hbg}$	Halka birleştiren grupların sayısı
$n_{N_{hbg}}$	Halka birleştiren azot atomlarının sayısı
$n_{O_{hbg}}$	Halka birleştiren oksijen atomlarının sayısı
$n_{S_{hbg}}$	Halka birleştiren kükürt atomlarının sayısı
O.A.	Orijinal asfaltit numunesi
P	Basınç, atm.
PA	Preasfaltenler
PC	n-Pentanda çözünenler
PCPE	n-Pentanda çözünenlerin n-pentan eluatu
PCBE	n-Pentanda çözünenlerin benzen eluatu
PCME	n-Pentanda çözünenlerin metanol eluatu
SGE	Süperkritik gaz ekstraksiyonu
T	Sıcaklık, °C
THFC	Tetrahidrofuranda çözünen ekstrakt
UM	Uçucu madde içeriği
UV	Ultraviolet (Spektroskopisi)
$V_{g,STP}$	Standart şartlarda (0°C, 1 atm) gaz hacmi
$V_{ag,STP}$	Kuru, külsüz bazda (580°C külüne dayandırılmış) asfaltitin gramı başına standart şartlarda (0°C, 1 atm) gaz hacmi
ZU	Ortalama alkil/naftenik zincir uzunluğu (Halka birleştiren metilen gruplarına da içerecek şekilde)
$ZU_{\alpha}$	Ortalama alkil/naftenik zincir uzunluğu (Yalnızca $\alpha$ karbona bağlı grupları gözönüne alarak)
$\rho$	Gaz yoğunluğu, g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{g,STP}$	Standart şartlarda (0°C, 1 atm.) gaz yoğunluğu
$\sigma$	Aromatik halkanın substitüsyon derecesi



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

#### 1.1. GİRİŞ

1973 petrol krizi, bir anlamda yapay olarak yaratılmış olsa da, petrole bağımlılığın boyutlarının farkedilmesine yol açarak dikkatleri kaynakların uzun dönemde nasıl kullanılmasına gerektiğine çektiğinden, yararlı olmuştur. Üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeniyle, petrol, 1950 lerden bu yana, gerek enerji kaynağı, gerekse petrokimya sanayii girdisi olarak, kısıtlı rezervlerine göre büyük bir hızla tüketilmektedir. 1978 yılında, dünya fosil yakıt rezervlerinin % 17 sini oluşturan petrolün, tüketimdeki payı % 46 olmuştur(1). Petrol ürünlerinin büyük bir bölümü güç santrallerinde, sanayide, ısınmada ve ulaşım sektöründe sıvı yakıt olarak kullanılmaktadır. Kimya sanayii, petrol ürünlerinin daha küçük bir bölümünü tüketmekteyse de, 1979 yılında, dünyadaki organik kimyasal madde üretiminin yaklaşık % 95 inin petrol ve doğal gaz kökenli olduğu tahmin edilmektedir. 1980 lerde geçerli olan tüketim hızı sürerse, petrol rezervlerinin ancak 35-40 yıl daha dayanabileceği bilinmektedir. Petrol talebinin artmaya devam etmesi halinde ise, yüzyılın sonunda şiddetli bir petrol sıkıntısı başlayacaktır(1,2). Petrolün, zorunlu olmadığı alanlardaki, örneğin güç santralleri ve ısınmadaki tüketiminden vazgeçilebilse dahi, ulaşım sektörü ve petrokimya sanayii için, petrol eşdeğeri sentetik sıvıların, başka kaynaklardan üretilebilmesi gerekmektedir. Bu nedenle de, bir yandan II.Dünya Savaşı sırasında geliştirilmiş olan kömür sıvılaştırma prosesleri yeniden gündeme gelmiş(3), öte yandan da bitümlü şistler, katranlı kumlar ve petrol rafinerilerinin atmosferik ya da vakum distilasyonu kalıntısı olan ağır petrol fraksiyonlarını değerlendirme olanaklarının araştırılmasına başlanmıştır(4, 5,6,7).

Sürekli enerji açığı olan Türkiye için de durum daha az ciddi değildir. Petrolün, birincil enerji kaynaklarının üretimindeki payı son on yıl içinde % 13 ten % 8 e düşerken, tüketimdeki payı % 47 den % 55 e çıkmıştır(8). Yerli petrol üretimi, tüketimi karşılamaktan çok uzak kaldığı için büyük ölçüde dışalım yapılmaktadır. Örneğin, 1979 da, tüketilen

14.3 milyon ton petrolün, ancak 2.8 milyon tonu yerli üretimle sağlanabilmiştir. Dolayısıyla, petrol dışı kaynakların rezervleri ve ekonomik kullanım olanakları, Türkiye için de büyük önem taşımaktadır. Bu kaynaklar arasında, sıvılaştırılmaya özellikle yatkın olan bazı linyitler(9), toplam rezervi (görünür + muhtemel + mümkün) 5 milyon ton olan bitümlü şistler, ağır petrol fraksiyonları ve toplam rezervi 52 milyon ton dolayında olan asfaltitler sayılabilir(10).

## 1.2. ASFALTİTLER

Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde, Siirt, Mardin ve Hakkâri illeri sınırları içinde yer alan çeşitli asfaltik madde filonlarından Siirt ilinin Şırnak ve Mardin ilinin Silopi ilçelerinde yoğunlaşan sekizi, rezerv büyüklükleri açısından diğerlerine kıyasla daha önemli bulunmuştur. Avgamasya filonu, 14.3 milyon ton (görünür + muhtemel) ile en yüksek rezerv miktarına sahiptir. Bunu 6.5 milyon ton ile Milli, 5.5 milyon ton ile Anılmış-Karatepe ve 4 milyon ton ile Seridahli filonları izlemektedir. Harbol filonunda, sondajlı araamlar yapılmamış olduğundan, bu filon için öngörülen 18 milyon tonluk geniş muhtemel + mümkün rezerv toplamı yanıltıcı olabilir(11). Nivekara, İspindoruk ve Segürük filonlarının herbirinin toplam rezervi 1-2 milyon ton arasında değişmektedir.

Yıllarca, kömür sanılarak yakılan asfaltik maddelerden(12) Harbol oluşumu Cunningham-Craig tarafından "Harbolit" olarak adlandırılmıştır(13). Taşman tarafından Harbolit'in kömür tabakaları içine petrolün sızmasıyla oluştuğu(13,14), ilk kez Aydoğan tarafından da petrol kökenli olduğu belirtilmiştir(14).

Asfaltik maddelerin, petrolün, tektonik hareketler sonucu çanağını terk edip, yer yer kayaç çatlaklarına sızarak, yer yer gömülerek göçmesi sonucu oluştuğu bilinmektedir. Petrol, bu göç sırasında hafif kısımlarını kaybetmekte, sıcaklık ve basınç gibi etkililerle bir dizi karmaşık kimyasal değişime uğramaktadır. Oksidasyon, biyodegradasyon ve polimerizasyon gibi kimyasal değişimlerin şiddeti, bir başka deyişle metamorfoz derecesi arttıkça, petrolden, sırasıyla, doğal asfaltlar, asfaltitler ve asfaltik pirobitümler oluşmaktadır(15). Metamorfoz sırasında, hidrokarbonlar hidrojen

kaybına uğrar, karbonca zenginleşirler. Petrol kesimleriyle karbon sülfürdeki çözünürlükleri azalır, erime sıcaklıkları yükselir ve giderek erimez hale gelirler. Asfaltitler 120-315°C arasında erir ve CS<sub>2</sub> de % 60-90 oranında çözünürken, asfaltik pirobitümler yüksek sıcaklıkta sıvılaşmadan şişerek kimyasal parçalanmaya uğrar, CS<sub>2</sub> de ise çok az çözünürler.

Dünyadaki benzerlerine bakılarak yapılan bu sınıflamaya göre, Orhun, Türkiye'deki oluşumların çoğunun, asfaltit ile asfaltik pirobitüm arasında değişen özelliklere sahip olduğunu ve farklı oranlarda mineral madde içerdiklerini belirlemiştir(16). Aynı kaynaktan, Avgamasya filonu, "mineral maddeyle birleşmiş ve asfaltik pirobitüme yakın karakterdeki madde" olarak tanımlanmıştır. Güneydoğu Anadolu'daki oluşumlar, hatalı olmasına karşın, ülkedeki yerleşik ve yaygın kullanıma uyularak, bu çalışmada da çoğu kez "asfaltit" adıyla anılmaktadır.

Dünyadaki ortalama % 1 kül içeren asfaltik maddelerden, Türkiye'deki oluşumlar, % 40 dolayındaki yüksek kül oranları ile de farklılaşmaktadır. Ayrıca, Güneydoğu petrol-lerinin küllerinde olduğu gibi, bu bitümlü maddelerin küllerinde de, değişen oranlarda nikel, molibden, vanadyum ve tıtan gibi nadir ve değerli metallere, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ve ThO<sub>2</sub> gibi radyoaktif mineraller bulunmaktadır(17). Filonlardaki vanadyum, nikel, molibden ve tıtan içerikleri genellikle % 1 in altındadır. Asfaltit ve külündeki U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> içeriği ise % 0.002-% 0.036 arasında değişmektedir. Avgamasya asfaltitinin külünde % 0.015 oranında bulunan ThO<sub>2</sub> in diğer filonlardaki yüzdesi bilinmemektedir. Singmaster and Breyer firmasının 1970 te DPT için hazırladığı ön-fizibilite raporunda, Segürük ve Avgamasya filonlarının kalsinasyon artıklarındaki molibden, vanadyum ve nikel içeriklerinin, dünyada halen işletilmekte olan nadir metal madenlerindeki cevher tenörlerine yakın değerlerde olduğu belirtilmiştir(18).

Önceleri, yöre sakinlerince, ev yakıtı ihtiyacını karşılamak üzere, yerel olarak kullanılan yüksek ısı değerli asfaltitlerin, 1965 yılında, Yeni Çeltik Kömür ve Madencilik A.Ş. tarafından düzenli üretimine geçilmiştir. Üretim, Şırnak ilçesindeki Avgamasya ve kısmen de Segürük filonlarının açık işletmeye elverişli kesimlerinde sürdürülmüştür. Üretilen asfaltitin, örneğin 1976 yılında Türkiye'nin doğu illeri ile birlikte Ankara, Kayseri, Sivas ve Rize dahil en az 21

ilinde yakacak olarak satıldığı bilinmektedir(11). Aynı yıl, üretilen tüvenan asfaltit miktarı yaklaşık 450 bin ton olmuştur. Arada bir dönem TKİ tarafından devralınan işletmelerde, üretim sürmektedir. Ancak, kısıtlı doğal gaz ve petrol kaynakları olan Türkiye için, asfaltitlerin önemi, zengin bir kimyasal hammadde ya da sentetik sıvı ve gaz yakıt kaynağı olmalarındadır.

Dünyadaki kömür ya da petrol kökenli, bitüm ve pirotitüm içeren oluşumların, alternatif sıvı/gaz yakıt ve kimyasal hammadde üretimine yönelik kullanım olanaklarının araştırılmasıyla birlikte, konu Türkiye'de de gündeme gelmiş ve asfaltitlerin tanınması ve değerlendirilmesine yönelik çalışmalar hızlanmıştır. Bu çalışmaların çoğu, geniş rezervi ve Güneydoğu Anadolu'daki oluşumlar için temsili bir örnek oluşturması nedeniyle(17) Avgamasya asfaltiti üzerinde sürdürülmüştür.

### 1.3. AVGAMASYA ASFALTİTİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Avgamasya asfaltiti, piroliz ve ekstraksiyon olmak üzere iki ana grupta toplanabilecek çalışmalarla incelenmiştir.

Orhun, 530°C da "Fischer" retortunda, farklı derinliklerden alınmış numunelerden % 8-12 arasında yağ, % 6-8 arasında gaz ve % 79-84 arasında kalıntı verimleri elde etmiş, derinlik arttıkça yağ veriminin azalıp, kalıntının arttığını gözlemiştir(16). İkinci v.ç.a., 525°C da piroliz sonucu, sırasıyla % 10.8 ve % 11.1 katran, % 83.1 ve % 80.7 kalıntı verimleri elde edildiğini bildirmiş, ürünlerin verim ve yapılarını Soxhlet ekstraktlarınıninkiyle karşılaştırmıştır(19). Katran verimi değişmezken, sıcaklık arttıkça gaz çıkışının arttığı, katran içindeki alkanların zincir uzunluklarının kısaldığı ve pentanda çözünen kesimin oranının arttığı gözlenmiş, katranın yapısı ileride tekrar değinileceği gibi kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Soydemir v.ç.a., 500°C a kadar, sıvı verimini maksimize edecek şekilde ısıtılan asfaltitin, ısıl kırılma ürünlerinin hidrojenolizi ile yüksek ısılı sentetik yakıt gazı eldesi olanaklarını araştırmıştır(20). Piroliz sonucu elde edilen % 11-14 arasındaki sıvı verimi, asfaltitin önceden asitle yıkanmasıyla, % 12-22 arasına çıkartılmış ve bu

ürünün hidrojenoliziyle, beslenen asfaltitin % 8-14 kadarı orta ısılı yakıt gazına dönüştürülmüştür. MTA Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen ayrıntılı piroliz çalışmasında ise üç değişik ısıtma hızıyla 800-900°C a çıkıldığında, oluşan ürünlerin dağılımı ve özellikleri incelenmiş, asfaltitlerin çok yönlü değerlendirilme olanakları tartışılmıştır(17). Bu deneylerle % 10.1-11.8 arasında "sentetik hampetrol" olarak adlandırılan katran verimi, % 17.5-19.1 arasında yakıt gazı ve % 64.6-66.6 arasında piroliz koku verimleri elde edilmiştir. Katranın ayrı bir hidrojenasyon gerektirmeden rafineri girdisi olabilecek özelliklere, gazın da şehir gazından yüksek ısı değerine sahip olduğu belirtilmiş, kokun elektrik enerjisi ya da amonyak üretiminde kullanılması, külünden de nadir metallerin kazanılması önerilmiştir.

Saraçoğulları(21) ve Evgin(22) benzen, metanol/benzen, toluen, kloroform, karbon tetraklorür gibi çözücülerle Avgasıya asfaltitinden atmosferik basınçta Soxhlet ekstraksiyonuyla % 8 ile % 13 arasında değişen ekstrakt verimleri elde etmişler ve en yüksek verime kloroform ile ulaşıldığını gözlemişlerdir. Aynı çalışmalarda, ekstrakt verimleri, basınç ve sıcaklık etkileri altında yürütülen otoklav ekstraksiyonları ile belli bir sıcaklık ve basınçta (~10 atm) kadar yükseltilebilmiş, bunun üzerinde verimlerin tekrar düştüğü saptanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda kloroform bozunduğu için, asfaltiti yine yüksek verimle çözebilen toluen kullanılmıştır. Evgin(22) toluen ile maksimum ekstrakt verimini yaklaşık 215°C ve 10 atmosferde, % 13.3 (kkb % 21.6) olarak elde etmiştir. Bartle v.ç.a., karbonat ve sülfatları hidroklorik asitle, piriti ise hidroklorik asit ve çinko tozu ile giderilmiş numunede, Soxhlet ekstraksiyon verimlerinin yükseldiğini ve kloroform ile, denenen diğer çözücülere kıyasla (benzen/metanol, piridin, anilin ve tetralin) daha yüksek verimler elde edildiğini belirtmiş ve ekstraktın yapısını incelemiştir(23). Tolay, karbonat, sülfat ve piritte ek olarak, hidroklorik asitle silikatları da gidermiş ve asfaltitin kül içeriğini % 5 in altına düşürmüştür(24). Mineral maddesi bu şekilde giderilmiş numunelere uygulanan otoklav ekstraksiyonları ile, toluen ekstraktı verimi, 215°C ve 10 atm.de yaklaşık % 16 ya (kkb % 26) yükseltilmiş fakat daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda, orijinal asfaltitte de gözlenen düşüş ortaya çıkmıştır. Aynı çalışmada, diğer çözücülerle sürdürülen ekstraksiyonlarda da maksimum noktasının 10 atm dolayında olduğu ve düşük sıcaklıkta, inert gazla (N<sub>2</sub>)



basınç artırıldığında da aynı düşüşün gerçekleştiği gözlenmiştir. Ön ısıtma ile verimlerde kayda değer bir artış sağlanamamış olması, ekstrakt verimlerinin yükselmesinde, kimyasal bağ kırılmasının önemli bir payı bulunmadığını göstermektedir. İkinci ve Türkay, çözücü ekstraksiyonu verimleri yüksek olan asfaltitlere, MTA tarafından önerildiği gibi doğrudan piroliz uygulanması yerine, ekstrakt ayırıldıktan sonra kalan katının pirolize uğratılmasının ve kokun akışkan yatakta yakılmasının daha uygun olacağını öne sürmüşlerdir(25). Bunu deneyen Yardım, orijinal asfaltitin ekstraksiyon kalıntısının 800-900°C sıcaklıklarda ve değişik ısı programlarında piroliziyle, kalıntıdan % 9.4-10.2 arasında sıvı fraksiyonlar ve % 21.1-23.0 arasında gaz verimi elde etmiş, kalıntının % 64.4-66.9 arasında değişen bir kısmı ise üst ısıl değeri  $\approx 2240$  kcal/kg olan bir piroliz koku olarak kalmıştır(26). Piroliz sıvıları, 10 atm toluen ekstraktına eklendiğinde, asfaltitten elde edilen toplam ekstrakt verimi kuru külsüz bazda % 35 e ulaşmıştır. Kalıntının piroliz ürünü olan 90°C in altında kaynayan hafif fraksiyon ve 90-150°C aralığında kaynayan orta fraksiyon verimleri, sırasıyla orijinal asfaltitin kuru külsüz bazda % 1.2 si ve % 5.0 i, 150°C in üzerinde kaynayan ağır fraksiyon verimi ise % 2.7 si olarak bulunmuş, çeşitli yöntemlerle bu üç fraksiyonun yapıları incelenmiştir.

Avgamasya asfaltitinin yapısına ilişkin kapsamlı çalışmaların sayısı yukarıda değinildiği gibi oldukça sınırlıdır. Bartle v.ç.a., asitle yıkanmış asfaltitten kloroform ile atmosferik basınçta % 13.3 (kbb) verimle çözüldürülmüş olan bitümü inceleyerek, asfalten içeriği % 60 a, kükürt içeriği ise % 9 a ulaşan aromatik-asfaltik petrolerin özelliklerini gösterdiğini belirtmişlerdir(23). Bitümün esas olarak (% 80) naftenik gruplar ve alkil zincirleriyle substitüe edilmiş aromatik bileşiklerden oluştuğu, asfaltenlerin ise petrol asfaltenleri ve Athabasca bitümündeki asfaltenlerle benzerlikler taşıdığı gözlenmiştir. Aynı çalışmada, Avgamasya asfaltiti ile kıyaslanan Harbol asfaltitinin, daha yüksek pentanda çözünen ve alkan içeriği, Orhun(16) tarafından da belirtildiği gibi Avgamasya asfaltitinin metamorfoz derecesi açısından daha ileride oluşuyla açıklanmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı ekstraktların küçük bir kısmını oluşturan polar yapıların, kömür sıvıları için kullanılan standart kromatografik fraksiyonasyon yöntemiyle(27) ayrılmasından sonra, nötral fraksiyonları tanımlayan ortalama yapı para-

metreleri hesaplanmış ve Harbol'a kıyasla Avgamasya bitümünün daha aromatik ve daha yoğunlaşmış (condensed) yapılardan oluştuğu görülmüştür(23). İkinci v.ç.a. tarafından yukarıda değinilen piroliz çalışmasında, 525° ve 840°C da sırasıyla % 15.1 ve % 16.5 (kkb) verimle elde edilen sıvılar aynı şekilde incelendiğinde, katran içindeki asfaltin oranının sıcaklığın artmasıyla azaldığı, pentanda çözünenlerin arttığı, ortalama molekül ağırlıklarının azaldığı, aromatik halkalara bağlı yan zincir uzunluklarının kısaldığı ve azot ile oksijen içeren polar grupların ekstrakta katıldığı gözlenmiş, Soxhlet ekstraktında bulunmayan alkenlerin varlığı saptanmıştır(19). Yardım'ın, 10 atm.deki toluen ekstraksiyonu kullantısının pirolizinden, % 9 (kkb asfaltit) verimle elde ettiği ve üç kesime ayırdığı katranın incelenmesi de, yapı üzerinde benzer pirolitik etkilerin varlığını sergilemiştir(26). Esas olarak C<sub>6</sub>-C<sub>28</sub> alkan ve alkenlerle hidroaromatik ve naftenik yapılardan oluşan katran fraksiyonlarının ortalama molekül ağırlığı, ortalama molekülün aromatik halka sayısı ve yoğunlaşma derecesi, kaynama noktasının yükselmesiyle artmaktadır. Kapiler kolon gaz kromatografisiyle inceleme sonucunda, 150°C ın üzerinde kaynayan fraksiyonda naptalin, antrasen, fenantren, piren, kresen ve bunların alkil gruplarıyla substitüe edilmiş türevleri ile, metilen köprüsü içeren floren tipi, azot içeren karbozol ve kinolin tipi, kükürt içeren dibenzotiofen tipi ve oksijen içeren fenolik yapıların bulunduğu saptanmıştır.

#### 1.4. EKSTRAKT VERİMLERİNİN YÜKSELTİLMESİ

Ekstrakt ya da sıvı verimleri açısından bakıldığında, Avgamasya asfaltiti üzerine yapılmış olan çalışmalarda kullanılan atmosferik basınçta spesifik çözücü ekstraksiyonu ve piroliz yöntemlerinin sınırları bulunmaktadır.

Bunlardan piroliz yöntemi, demir-çelik endüstrisi tarafından, 150 yıldır, kömürden metalurjik kok ve gaz ürününün yanısıra katran üretmekte kullanılıyorsa da, kömürün yalnızca % 10 dan az bir kısmını, yan ürün olan sıvıya dönüştürebilmektedir. Piroliz proseslerinde, termal bozunma sonucu açığa çıkan, çoğu kararsız parçacık ya da radikallerin önemli bir kısmı tekrar birleşerek, polimerize olmuş çözünmeyen katıyı oluşturmaktadır. Piroliz ya da retortlama tekniklerinin, sıvı çözücülerdeki çözünürlüğü % 1-2 yi aşma-

yan bitümlü şistlere, sentetik sıvı/gaz yakıt üretimi amacıyla uygulanma olanağı kapsamlı olarak araştırılmaktadır(28). Kömür sıvılaştırılmasına yönelik olarak da, son yıllarda hızlı ısıtma ve basınçlı hidrojen atmosferinde pirolize uğratma gibi yöntemlerle ('flash pyrolysis', 'hydropyrolysis' ya da 'flash hydropyrolysis') sıvı verimlerinin artırılmasına çalışılmaktadır(29). Avgamasya asfaltitin piroliziyle elde edilen katran verimi, atmosferik basınçta ekstraksiyon verimine yakın olup, kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraksiyonu (toluen, 215°C) veriminin ise altında kalmakta, bundan da çözünebilecek yapıların bir kısmının koka ya da gaz ürüne geçtiği anlaşılmaktadır.

Öte yandan, bazı organik çözücülerle katı yakıtların kısmen ekstrakte edilebildiği de çok öncelerden beri bilinmektedir. Çözülen maddeler bozunmaya uğramadıklarından, örneğin kömürlerin yapısı hakkında, bu şekilde, doğrudan bilgi edinmek mümkün olmuştur(30,31). Verim, spesifik çözücüde çözünen madde miktarına bağlıdır ve katranlı kum gibi organik kısmının hemen tümü çözünen maddeler dışında, bir başka deyişle, pirobitüm içeren katılarda, çok sınırlıdır. Yalnız, asfaltik pirobitümlerin asfaltik olmayan pirobitümlerden farklı olarak, 300-400°C a ısıtıldıklarında, çözünürlüklerinin arttığı belirtilmiştir(14,15,32). Avgamasya asfaltiti için önceki bölümde değinildiği gibi bu şekilde bir miktar yükseltilebilen ekstrakt verimi, asitle yıkama işlemlerinin de uygulanmasıyla, kuru külsüz bazda % 26 ya çıkartılmıştır. Mineral maddenin asit işlemleriyle giderilmesi, bitümlü şistlerin çözünürlüklerini de artırmaktadır(33,34).

Ağır petrolere distilasyon alternatifi bir ayırma yöntemi olarak uygulanan, kömürlere uygulandığında ise, ekstraksiyon verimlerini artırdığı bilinen ilginç bir yöntem, süperkritik gaz ekstraksiyonudur(35-38). Ekstraksiyon ile distilasyon karışımı olan bu yöntemde, sıkıştırılmış gaz çözücülerle, şiddetli parçalayıcı damıtma sonucu sıvıların olduğu piroliz sıcaklıklarının altında, normal olarak distillenemeyecek kadar az uçucu olan bileşikler, gaz fazına alınabilmektedir. Gazın çözme gücünün ve ekstraktın buhar basıncının, kritik sıcaklığının üzerindeki gazın yoğunluğu ya da basıncıyla arttığı saptanmıştır(35). Bu yöntemin hafif bileşiklere karşı seçici olduğu bilinmekte ve gözenekler içinde hapsolmuş küçük hidrokarbonların da, penetrasyon yeteneği yüksek olan gaz tarafından çözülebildiği düşünülmektedir. Kendine özgü başka üstünlükleri de olan yöntem, kö-

mürlere, genellikle, uçuculaşmanın başladığı fakat termal kırılmanın sınırlı kaldığı 350-400°C arasında uygulanmış ve düşük molekül ağırlıklı, hidrojen zengin ekstraktlarla, yüksek uçucu maddeli, gazlaştırılmaya ya da yakıt olarak, örneğin akışkan yatakta yakılarak, kullanılmaya çok elverişli katı kalıntılar elde edilmiştir(36-42). Sınırlı pirolitik bozunmayla elde edilen ekstraktlar gerek yapıyla ilgili önemli bilgiler vermekte, gerekse sentetik sıvı yakıtlara ya da kimyasal hammaddelere dönüştürülmeye elverişli bulunmaktadır. Katranlı kumlara başarıyla uygulanan(36) süperkritik gaz ekstraksiyonu, bitümlü sistler üzerinde de denenmiş(36, 43) ve kerojeni inorganik matristen ayırmakta özellikle etkin olduğu görülmüştür.

Bu özel yöntem dışında pirobitüm içeren katıların ekstrakt verimlerinin artırılabilmesi için, çözünmeyen organik matrisin ya da pirobitümün, tekrar polimerize olması engellenemediği takdirde çözünebilecek büyüklük ve özellikteki fragmanlara parçalanabilmesi gereklidir. Bir başka deyişle, ekstrakt verimi, ancak, pirolitik reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklıklarda ve termal bozunma ürünü olan fragmanları stabilize ederek yeniden polimerizasyonlarını engelleyecek çözücü ya da ortamın varlığında artırılabilir.

Sıvılaştırma araştırmalarının bu denli yaygınlaşıp hızlanmasından çok önce, asfaltik pirobitümlerle yapılan çalışmalarda farkına varılmış olan(15), ancak etki mekanizması ve önemi daha sonra, kömür sıvılaştırma çabalarıyla kavranmaya başlanan bozundurucu ve reaktif çözücüler(3,31), termal bozunma sıcaklıklarında, genellikle 350-450°C arasında kullanılmaktadır. Bozundurucu çözücüler, pirolitik reaksiyonların ürünlerini gerçekten çözmeseler de, bunları dağıtarak ('disperse') yeniden birleşmelerini engellemekte, stabilizasyon reaksiyonlarında doğrudan rol almamakta, ancak, kırılma ürünleriyle başka kaynaklardan (H<sub>2</sub> gazı, katı yakıtın kendisi gibi) aktarılacak hidrojen arasındaki reaksiyonun ön plana çıkmasını sağlamaktadırlar. Antrasen yağı gibi kömür katran fraksiyonları bozundurucu çözücülerin tipik bir örneğidir. Reaktif çözücüler ise, hidrojen-donör özelliklere sahiptirler. Kendileri dehidrojenasyona uğrayarak kararsız fragmanlara hidrojen vermekte ve stabilize olmalarını sağlamaktadırlar. İleride değinileceği gibi tetralin, bunların en tipik örneğidir(31).

II.Dünya Savaşı sırasında, kömürler için geliştirilen

'katalitik hidrojenasyon' ve 'sentez' prosesleriyle temeli atılmış olan 'sıvılaştırma' çalışmaları, geniş rezervlerinden dolayı, sonradan da en çok kömürler üzerinde araştırılmıştır. Bunlardan, hem kömürün organik kısmının pirolitik olarak mineral maddeden ayrılaraq çözünürleştirilmesini, hem de aynı reaksiyon sisteminde bu birincil piroliz ürünlerinin, H/C oranlarının yükseltilerek, azot ve kükürtlerinin giderilerek, distillenebilir hafif sıvılara dönüştürülmesini amaçlayan, doğrudan katalitik hidrojenasyon yöntemi ciddi sorunlarla karşılaşmıştır. Mineral maddenin varlığı katalizör zehirlenmesine yol açtığından, bir yandan bu konudaki araştırmalar sürerken, öte yandan giderek çözünürleştirme ve birincil piroliz ürünlerinin rafinasyonunu ayıran II. jenerasyon sıvılaştırma prosesleri geliştirilmiştir(2,3,29,44-46). Bu proseslerde ya yalnızca H-donör çözücü (donör çözücü ekstraksiyonu), ya da H-donör çözücü ve hidrojen gazı (hidroekstraksiyon) kullanılmakta, ayrıca hidrojenlenmiş antrasen yağı gibi bozunduruucu ve reaktif özellikleri birleştiren çözücülerle çalışılmaktadır. Bu yöntemler, Fischer-Tropsch sentezinden, orijinal katıdaki yapıları tamamen bozup yeniden sentezlemek yerine, yapıyı yalnızca gerektiği ölçüde kırmalarıyla farklılaşmaktadır.

İki aşamalı sıvılaştırma proseslerinde, katının çözünürleştirilmesi ve birincil sıvılaştırma ürünlerinin kalitelerinin yükseltilmesi adımlarını ayrı ayrı optimize edebilme olanağı vardır. Gaz çıkışının minimize edilerek, sıvı verimlerinin artırılabilmesi, hidrojen gazı tüketiminin ikinci aşamadaki reaksiyonlara yönlendirilerek kısılabilmesi, birinci aşamada inorganiklerin ayrılmasıyla, son aşamada kullanılan katalizörlerin korunabilmesi, dolayısıyla da etkin bir kükürt ve azot giderme sağlanabilmesi ve en önemlisi, ihtiyaca göre istenen ürünleri üretebilecek esnekliğin bulunması bu proseslerin önemli avantajlarından(45,46). Birinci aşamadaki çözünürleştirme sonunda bir miktar distilat oluşabiliyorsa da, esas olarak, ziftimsi, çok viskoz ya da katı ekstraktlar elde edilmektedir. Bu ekstraktlar, heksan ve benzende çözünenlerin yanı sıra ancak piridin, kinolin ve tetrahidrofuran gibi kuvvetli çözücülerde çözünebilir yapıları da içermektedir(29,47). Çözünürleşmenin, bu çözücülerde çözünüp benzende çözünmeyen preasfalten ve benzende çözünüp pentanda (ya da heksanda) çözünmeyen asfalten kesimleri üzerinden yürüdüğü gözlemlendiğinden, sıvılaştırma dönüşmesi bu çözücülerdeki çözünlülük cinsinden ifade edilmekte ve sözü edilen sıvı verimleriyle, gerçekte sıvı olmayan, asfaltence zengin bu ara



ürünlerin verimleri de kastedilmektedir(47). Prosesin ekonomik olabilmesi için, çözünürleştirmede kullanılan çözücünün, katı yakıtın kendi ürünlerinden ayrılıp geri döndürülmesine, bir başka deyişle proseste üretilmesine çalışılmaktadır. Benzer termal çözünürleştirme yöntemleri, bitümlü şistlere de başarıyla uygulanmıştır(48,49).

Asfaltik olmayan pirobitümler üzerinde yoğunlaşan bu çalışmalarda, asfaltik maddelerin en önemli sorunu olan asfaltenlere, giderek, başka işlemlerle istenen sıvılara ayrıca dönüştürülebilecek işe yarar sıvılaştırma ürünleri olarak bakılmaya başlanmıştır(47,50). Çözünürlük grupları için sık sık kullanılan malten, asfalten, karben ve karboit adları da, daha önce asfaltik maddeler üzerinde geliştirilmiş olan terminolojiden aktarılmıştır(15,51-55). Bundan böyle katı fosil yakıt araştırmalarının, giderek, yüksek oranda heteroatom içeren, yoğunlaşmış (condensed) ve büyük moleküllü hidrokarbonların tanınması ve işlenmesine yöneleceği anlaşılmaktadır. Bu tip yapılarla, özel olarak da asfaltenlerle ilgili bilgiler oldukça sınırlı olduğundan, kullanım alanlarını ve arıtım yöntemlerini saptamak açısından ekstraktların yapı analizi özel bir önem taşımaktadır. Bu nedenle de katranlı kum ekstraktları, ağır petroler ve petrolerin atmosferik ve vakum distilasyonu kalıntılarının yapıları incelenmektedir(56-63). Katranlı kum bitümüyle kıyaslandığında, çok daha büyük moleküllü ve yoğunlaşmış asfaltenik yapılar içeren bir vakum kalıntısının, özel olarak geliştirilmiş bir katalizör kullanan hidrojenleme işlemiyle, vanadyum gibi metallere ve heteroatomlarından kurtarıldığı, asfaltenlerinin yağlara dönüştürüldüğü ve bu şekilde kaliteli ürünler elde edilebildiği bildirilmiştir(63).

#### 1.5. EKSTRAKT YAPILARININ İNCELENMESİ

Petrol kesimleri, kömür katranları ve sıvılaştırma ürünü ekstraktlar gibi molekül ağırlığı geniş bir aralıkta değişen, kompleks hidrokarbon karışımlarının yapı analizi için, tek tek bileşiklerin tanınmasına yönelik yöntemler, örneğin gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi yeterli olmamaktadır. Kapiler kolon gaz kromatografisi yalnızca ekstraktlardaki görece düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin, örneğin alkanların, tanınmasında kullanılabilir(27,40,64). Binlerce bileşikten oluşan bu karışımların yapıları, çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemin

birlikte kullanılmasıyla aydınlatılmaya çalışılmaktadır.

Bazı moleküler özelliklerin toplanabilir olmasından yararlanılarak, ilk kez kömür katranları için, ortalama yapı özelliklerinin tanımlanmasına başvurulmuştur(65). Brown ve Ladner tarafından geliştirilen yöntemde,  $^1\text{H}$  nükleer magnetik rezonans ( $^1\text{H}$  NMR) spektroskopisi ile bulunan hidrojen dağılımları, fonksiyonel grup bilgisi, elementer analiz ve ortalama molekül ağırlığı verileriyle birleştirilerek, ortalama molekülün özellikleri türetilmeye çalışılmıştır(66). Ancak  $^{13}\text{C}$  nükleer magnetik rezonans ( $^{13}\text{C}$  NMR) spektroskopisiyle karbon dağılımları hakkında doğrudan bilgi edinilmeye başlanana dek,  $^1\text{H}$  NMR ağırlıklı olarak sürdürülen istatistiksel yapı analizinde, karbon iskeletinin belirlenebilmesi için önemli varsayımlar yapılması gerekmiştir(57,65). Alifatik H/C oranlarının varsayımla zorunluluğu, aromatik halkaların, arada hiçbir grup olmaksızın, birleştirilmesi, heteroatomların ihmal edilmesi gibi eksiklikleri olan Brown-Ladner yöntemi, daha sonra başka araştırmacılar tarafından modifiye edilmiş(67,68), ancak en önemli gelişme, kantitatif  $^{13}\text{C}$  NMR tekniklerindeki ilerlemeler sonucu,  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisinin  $^1\text{H}$  NMR ile birlikte kullanılabilmesiyle sağlanmıştır. Bu şekilde, yapılması gereken varsayımlar azalmış ve gerek petrol fraksiyonları gerekse kömür ve katranlı kum ekstraktları için daha güvenilir ortalama yapı parametreleri türetilmiştir(39,41,42,57,62,69).

Ekstraktların yapılarının NMR ve diğer yöntemlerle incelenmesinden önce, bu kompleks karışımlar, genellikle, çözücü fraksiyonasyonu ve adsorpsiyon kromatografisi ile bir ön ayırmaya tabi tutulmaktadır. Farklı polarlıktaki organik çözücülerle fraksiyonasyon yöntemi petrolerin, ekstraktların, katran ve ziftlerin, molekül ağırlığı ve heteroatom içeriğine göre ayrılmasında yaygın olarak kullanılmıştır(51, 65). Silika jel adsorpsiyon kromatografisi ise alkanları aromatiklerden, aromatikleri ise kendi içinde polarlık ve halka sayılarına göre ayırmakta kullanılmaktadır(40,41,69). Bazı çalışmalarda, ekstraktı ya da fraksiyonları, molekül boyutuna göre alt gruplarına ayırmak amacıyla uygulanan jel geçirgenlik (ya da 'boyut dışlama') kromatografisinden(70, 71) fraksiyonların ortalama molekül ağırlıklarını ve molekül ağırlığı dağılımlarını belirlemekte de yararlanılmaktadır(72, 73). Fraksiyonların fonksiyonel gruplarının incelenmesi ise genellikle infrared (IR) spektroskopisi ve kimyasal analizler yardımıyla gerçekleştirilmektedir(40,53,74).

## 1.6. AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, Avgamasya asfaltitinden elde edilebilecek olan ekstrakt verimlerinin yükseltilebilme olanaklarının, bir başka deyişle Avgamasya asfaltitinin çözünürleşme ya da sıvılaşma potansiyelinin araştırılması ve asfaltitin yapısı ile buna bağlı olan çözünürleşme mekanizması hakkındaki kavrayışın geliştirilmesidir.

Bu amaçla, yukarıda özetlenen tartışmanın ışığında, Avgamasya asfaltitine, süperkritik gaz ekstraksiyonu ile hidrojen-donör çözücü ekstraksiyonu yöntemlerinin uygulanmasına ve bu yöntemlerin kullanılmasıyla elde edilen ekstraktların incelenmesine karar verilmiştir. Gerek yöntemlerin asfaltite uygulanabilirliğinin sınanması, gerekse yöntemlere özgü parametrelerin ekstraktların verim ve kaliteleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Her iki yöntem de çalışılan sıcaklığa bağlı olarak az ya da çok pirolitik bozunma içermektedir. Bir anlamda piroliz ile ekstraksiyon bileşimi olan bu yöntemlerle elde edilen ekstraktların sıcaklığa ve yönteme bağlı olan yapılarının, yalnızca ekstraksiyonla ya da pirolitik bozunmayla elde edilmiş yapılarla kıyaslanmasından, dolaylı olarak asfaltitin ve birincil bozunma ürünlerinin yapısı ve termal çözünürleşme davranışı ile ilgili, önemli bilgiler edinilebilir. Bu nedenle, seçilen tipik süperkritik gaz ekstraktlarıyla, hidrojen-donör çözücü ekstraktlarına ek olarak Soxhlet ekstraktları ve Soxhlet verimlerini artırdığı bilinen ve daha önce yapıları incelenmemiş olan orijinal ve mineral maddesi giderilmiş asfaltitten 215°C ta elde edilmiş olan basınçlı sıvı ekstraktlarının da yapılarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Kömür ekstraktları ve ağır petrol fraksiyonları gibi, asfaltit ekstraktları da binlerce bileşik içeren kompleks karışımlar olduğundan, çözücü fraksiyonasyonu ve kolon kromatografisi ile daraltılan yapı gruplarından alkanların dışındakilerin, infrared spektroskopisi, elementer analiz, jel geçirgenlik kromatografisi ve en önemlisi <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR yöntemleriyle ortalama yapı özellikleri araştırılmış, alkan fraksiyonları ise kapiler kolon gaz kromatografisi ile incelenmiştir. Ekstraktların büyük bir kısmını oluşturan nötral aromatik fraksiyonlara, istatistiksel yapı analizi uygulanmış ve hesaplanan ortalama yapı parametrelerinin değerlendirilmesiyle, bu fraksiyonları temsil eden ortalama moleküllerin yapıları türetilmiştir.



## BÖLÜM 2

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 2.1. KULLANILAN NUMUNELERİN TANITILMASI VE MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMİ

Deneyler boyunca, Avgamasya filonundan farklı zamanlarda temin edilen iki asfaltit numunesi kullanılmıştır. Sıvı çözücü ve süperkritik gaz ekstraksiyonlarında kullanılan ilk numune Ağustos 1979 da MTA Enstitüsü tarafından, usulüne uygun şekilde azaltılmış olarak, sağlanmıştır. Hidrojen-dönör çözücü ekstraksiyonlarında kullanılan diğer numune ise filondaki açık ocak işletmesinden Mart 1982 de getirilmiştir. Öğütüldükten sonra elenen numune I in 0.2-0.315 mm tane büyüklüğü aralığı, numune II nin ise 0.1-0.2 mm aralığı ve 0.074 mm nin altına geçen fraksiyonu ayrılarak deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı kavanozlarda saklanmıştır. Numunelerin kısa analiz ve elementer analiz sonuçları ile ısı değerleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

TABLO 2.1- Asfaltit Numunelerinin Kısa ve Elementer Analiz Sonuçları ile Isıl Değerleri

Havada Kuru Bazda (%)	Numune I	Numune II 0.1-0.2 mm	Numune II -0.074 mm
C	48.65	49.55	48.65
H	4.05	4.0	3.9
N	0.75	2.4	1.55
S	5.65	5.15	6.1
O	3.35	2.67	3.1
Nem	0.98	0.81	1.13
Uçucu Madde	34.22	35.51	35.09
Kül (815°C)	37.55	36.23	36.70
Sabit Karbon	27.25	27.45	27.08
Kül (580°C)	-	41.04	43.29
Üst Isıl Değer, kcal/kg	4950	4795	4870

Bazı ekstraksiyon deneylerinde orijinal asfaltitin yanısıra, Tolay tarafından ayrı bir çalışmada hazırlanan mineral maddesi giderilmiş asfaltit numunesi (Numune I) kullanılmıştır(24). Sözü geçen çalışmada, mineral madde giderme

işlemleri üç aşamada asit ekstraksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, hidroklorik asitle, mineral madde içindeki karbonat ve sülfatlar giderilmiş, ikinci aşamada da hidroklorik + hidröflorik asit karışımı ile silika ve silikatlar uzaklaştırılmıştır(24,34). Son aşamada ise, karbonat, sülfat, silika ve silikatlarından arındırılmış numune, içindeki piritin giderilmesi için hidroklorik asit+ Zn tozu karışımı ile reaksiyona sokulmuştur. Asit ekstraksiyonları, her aşamadaki süre, asit/numune oranı, sıcaklık ve asit konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle saptanan optimum mineral madde giderme koşullarında yapılmıştır. Bu koşullar ve her aşamada giderilen mineral maddenin küldeki ve asfaltitteki yüzdeleri sözü geçen çalışmada verilmiştir(24).

Bu işlemler sonucunda külün % 88.4 ü giderilmiş, geriye kalan % 4.35 lik külün giderilemeyen pirit ve diğer minerallerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ekstraksiyonlara numune hazırlamak amacıyla daha büyük çapta uygulanan asit muamelesinden sonra yapılan analizlerde ise kalan kül miktarının ortalama % 5 olduğu belirtilmiştir.

## 2.2. NUMUNELERE VE KATI KALINTILARA UYGULANAN ANALİZLER

### 2.2.1. Kısa ve Elementer Analizlerle Isıl Değer Tayinleri

Numuneler ve ekstraksiyon kalıntılarının tanınması için standart test yöntemlerinden ASTM D 3173 e göre nem, ISO R 1016 ya göre kül, ASTM D 3175 e göre uçucu madde içerikleri tayin edilmiş, farktan sabit karbon miktarı hesaplanmış ve DIN 51900 e göre de ısıl değerleri ölçülmüştür. Bölüm 3.1 ve 3.2 de açıklandığı gibi kuru, külsüz bazda hesaplanan verimleri, kuru, mineral maddesiz bazdaki gerçek değerlerine yaklaştırmak amacıyla numunelere ve H-donör çözücü ekstraksiyonu kalıntılarına, standart kül testinin yanısıra, düşük sıcaklık külleştirmesi de uygulanmıştır(49,75, 76). Bu amaçla numuneler, diğer şartlar aynı kalmak koşuluyla, 580°C da sabit tartıma dek külleştirilmiştir.

Numuneler ve kalıntıların yanısıra, ekstrakt fraksiyonlarına da uygulanan karbon, hidrojen ve azot tayinleri, Perkin-Elmer Model 240 Elementer Analiz Cihazı kullanılarak, numunenin 900°C da O<sub>2</sub> ile yakılmasıyla oluşan gazdaki CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve N<sub>2</sub> a indirgenmiş NO<sub>x</sub> lerin miktarlarının birer termal iletkenlik detektörü ile ölçülmesi esasına göre yapılmıştır. Kükürt analizleri LECO S tayin cihazı ile, 1370°C lık fırın

sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Oksijen içeriği ise, farktan hesaplanmıştır(76).

### 2.2.2. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz özellikle karbonizasyon ve sıvılaştırma araştırmalarında, katı yakıtların ısı etkisi altındaki bozunma reaksiyonlarının hızını incelemekte kullanılmıştır(30,74). Belirli bir sıcaklıkta ya da ısıtma hızında, bir termo-balans ile numunenin sürekli tartılması sonucu, sıcaklığın ve sürenin fonksiyonu olarak ağırlık kaybının miktar ve hızının gözlenmesine dayanmaktadır.

Yalnızca Numune I e ve aynı numunenin asit işlemiyle mineral maddesi giderilmiş haline uygulanan termogravimetrik analiz için Perkin-Elmer'in Termobalans (TGS-1), Diferansiyel Kalorimetre (DSC-1B) ve Kaydediciden (tip 56) oluşan termal analiz seti kullanılmıştır. TGS-1 cihazı Cahn RG Elektrobalans'tan, numuneyi ısıtmak için seramik bir silindir ve ferromagnetik standartlarla kalibrasyon için magnet ve tertibattan, bir de elektronik kısımları içeren bir şase-den oluşmaktadır. DSC-1B nin sıcaklık programlayıcısından ise ısıtma hızlarını değiştirmekte ve sabit sıcaklıkta çalışmakta yararlanılmıştır. Tüm sistem deneylerden önce 10 dakika azot ile yıkanmış, termogramlar 2.7 atm (40 psig) azot atmosferinde alınmıştır. 4, 8 ve 16°C/dak.lık ısıtma hızları kullanılmıştır. Sabit sıcaklıkta çekilen termogramlarda ise numune, seçilen sıcaklığa 128°C/dak hızıyla getirilmiştir.

### 2.3. UYGULANAN EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

#### 2.3.1. Atmosferik Basıncıta Soxhlet Ekstraksiyonu

Daha önceden Avgamasya asfaltitinin atmosferik basınçta değişik çözücülerdeki çözünürlüğünü ve mineral maddesi giderilmiş asfaltit ekstraktını incelemek üzere yapılmış çalışmalar olduğundan(21,22,23,24), bu araştırmada Soxhlet ekstraksiyonu basınçlı sıvı ekstraktları, gaz ekstraktları ve H-donör çözücü ekstraktlarının ayrılmasında, H-donör ekstraksiyonuna bir kıyaslama teşkil etmesi için yapılan, işleme girmemiş numunedeki yağ, asfalten, preasfalten tayininde ve orijinal asfaltit ekstraktının yapı analizine numune hazırlamak amacıyla kullanılmıştır. Ayırmalardaki uygulaması ilgili bölümlerde açıklanmaktadır.

Yapı analizi için ise 0.200-0.315 mm elek aralığındaki 50 g orijinal asfaltit numunesi 500 cc kloroform ile, 80 saat süreyle, bir Soxhlet cihazında ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanımının nedeni, bu çözücüyle elde edilen ekstrakt veriminin diğer spesifik (bozundurucu ya da reaktif olmayan) çözücülere kıyasla daha yüksek olmasıdır(22,23). Çözücüsünün bir döner vakum buharlaştırıcısında uzaklaştırılmasından sonra, ekstrakt Bölüm 2.4.1 de anlatılan fraksiyonasyon ve Bölüm 2.4.4.2 de anlatılan NMR yöntemleri ile incelenmiştir.

### 2.3.2. Kritikaltı Koşullarda Basıncılı Sıvı Ekstraksiyonu

Maksimum verim noktasının, benzen ve toluen çözücü olarak kullanıldıklarında, her iki tip numune için de 10 atm lik ekstraksiyon basıncı dolaylarında olduğu saptanmıştır(22, 24). Bu nedenle de ürünleri fraksiyonlama ve yapı analizlerine tabi tutulmak üzere, orijinal ve asitle muamele edilmiş iki asfaltit numunesi, toluen ile otoklavda, çözücünün buhar basıncının 10 atm olduğu 215°C da ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon süresi verimlerin tarandığı çalışmadaki gibi 2 saat olarak seçilmiş, numunenin tane büyüklüğü aralığı ise Soxhlet ve gaz ekstraksiyonlarındaki gibi 0.200-0.315 mm olarak alınmıştır. Çözücü/numune ağırlık oranı yine Soxhlet ve gaz ekstraksiyonundaki gibi oldukça yüksek bir değer olan 10/1 de, karıştırma hızı 140 devir/dakikada, deneylerde kullanılan numune miktarı ise 50 gramda tutulmuştur.

Deneyler, 3.78 l (1 galon) hacminde, paslanmaz çelikten yapılmış, maksimum çalışma sıcaklığı 350°C ve maksimum çalışma basıncı 100 atm olan, mekanik karıştırıcılı, Batı Alman malı (Deutsche Neumann) bir otoklavda yapılmıştır. Otoklav ile ilgili detaylı bilgi ve deneylerin yapılışı diğer kaynaklarda bulunabilir(22,24). Elde edilen ekstrakt, çözücüsünden kurtarıldıktan ve verimi tayin edildikten sonra, Bölüm 2.4 de anlatılan ayırma ve analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

### 2.3.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu

#### 2.3.3.1. SGE Deneylerinin Amaç ve Koşulları

Kritik sıcaklığının üzerindeki gazın çözme gücünün yoğunluğuyla arttığı bilinmektedir(35). Bu durumdaki bir gazın yoğunluğu sistemdeki sıcaklık ve basıncın fonksiyonudur ve bu iki değişkenin değeri, sıvı ekstraksiyonlarından farklı ola-

rak, birbirlerinden bağımsız bir şekilde kontrol edilebilir. Sabit bir basınca sıkıştırılmış süperkritik bir gazın yoğunluğu ve dolayısıyla da çözücülüğü sıcaklıktaki artışla azalmakta, sabit bir sıcaklıkta ise basınçla artmaktadır.

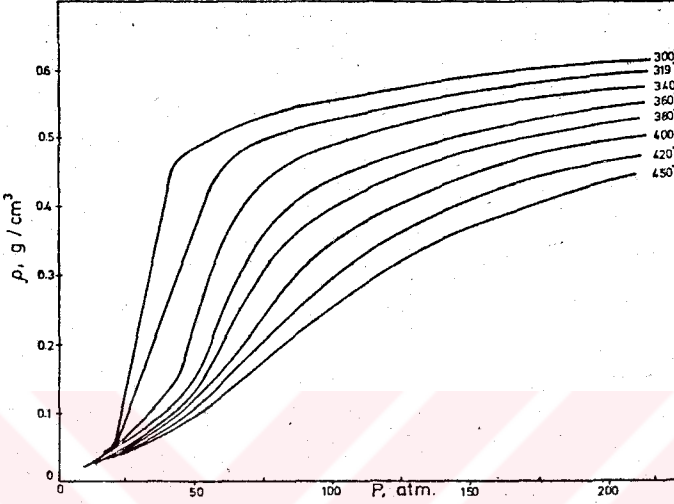
Bu deneylerle, sıcaklığın, basıncın ve mineral madde giderme işleminin Avgamasya asfaltitinin ekstraksiyon ürünlerinin kalitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Yöntem organik yapının analizine yönelik olarak kullanıldığında, kramingın olabildiğince düşük tutulması istenmekte, dolayısıyla da sıvılaştırma/uçuculaşmanın başladığı (77) 350°C civarında uygulanmaktadır. Ekstrakt verimini maksimize edebilmek için de, ekstraksiyon sıcaklığı, çözücünün kritik sıcaklığına yakın seçilmektedir. Bu çalışmada ise hem süperkritik gaz ekstraksiyonunun minimum degradasyonla seçici olarak ekstrakte ettiği organik maddenin yapısının incelenmesi, hem de sıcaklığın arttırılmasıyla açığa çıkacak organik yapının sıvı ürüne kazanılabilecek miktarına yöntemin katkısının araştırılması ve bu ürünlerin benzer koşullardaki piroliz ürünleriyle kıyaslanması amaçlanmaktadır. Bu nedenle, sıcaklık, çözücü olarak kullanılan toluenin kritik sıcaklığına yakın olan, aynı zamanda uçuculaşmanın başladığı 325-350°C ile, sıvılaştırma yöntemlerinde kullanılan yüksek bir değer olan 450°C arasında değiştirilmiş ve deneyler 325, 350, 400, 425 ve 450°C sıcaklıklarında yapılmıştır.

Sabit bir sıcaklıkta, basınç ve gaz yoğunluğundan birinin belirlenmesi diğerini de belirlemektedir. Çözünürlük üzerindeki doğrudan etkisi ile hesaplama ve değerlendirmede sağlayacağı kolaylık açısından bu değişkenlerden gaz yoğunluğu kontrol edilmiş ve  $\rho=0.4$  g/cc ve  $\rho=0.5$  g/cc olarak iki farklı gaz yoğunluğu uygulanmıştır. Çözücü olarak kullanılan toluen için, değişik sıcaklıklarda yoğunluğun basınçla değişimi Şekil 2.1 de görülmektedir (78). Yapılan deneylerin şartlarında otoklav basıncının aldığı değerler ise Tablo 2.2 de verilmiştir.

Sıvı ekstraksiyonlarında mineral madde giderme işleminin anorganik matrisi kırıp, çözücü organik yapı temasını kolaylaştırdığı bilinmektedir (23,24). Gaz ekstraksiyonu sırasında ise, gaz fazındaki çözücünün, kömürlerin yapısına kolayca nüfuz edebildiği belirtilmektedir (38). Anorganik yapının asfaltitin gaz ekstraksiyonu verimleri üzerindeki etkisini gözleyebilmek ve ürünlerin yapısını diğer ekstraktlarla kıyaslayabilmek amacıyla bazı deneylerde orijinal as-

faltit ile mineral maddesi giderilmiş asfaltit paralel olarak kullanılmıştır.



ŞEKİL 2.1. Değişik Sıcaklıklarda Toluenin Yoğunluğunun Basınç İle Değişimi

TABLO 2.2- Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneyleri Sırasında Otoklav Basıncının Aldığı Değerler

Gaz Yoğunluğu, $\rho=0.4$ g/cc		Gaz Yoğunluğu, $\rho=0.5$ g/cc	
Sıcaklık T, °C	Basınç, P, atm.	Sıcaklık T, °C	Basınç, P, atm.
		325	85 ± 5
350	75 ± 5	350	130 ± 5
400	120 ± 5	400	215 ± 5
450	170 ± 5	425	250 ± 5

Ürünlerin verim ve kalitesi üzerinde önemli etkisi olmadığı belirtilen numunenin tane büyüklüğü(37-39), daha ince öğütmenin gereksizliği ve otoklav çalışmalarında yarattığı pratik sorunlar nedeniyle, 0.2-0.315 mm elek aralığı, karıştırma hızı ise 60 devir/dakika olarak seçilmiştir.

Gaz yoğunluğunu  $\rho=0.4$  g/cc den  $\rho=0.5$  g/cc ye değiştirirken, çözücü/asfaltit oranını ağırlıkça 10/1 değerinde sabit tutabilmek için numune miktarı 40 g dan 50 g a çıkarılmıştır. Ekstraksiyon süresi ise istenilen sıcaklığa ulaşıl-

masından itibaren 30 dakika olarak alınmıştır.

Sıcaklık ile numune cinsinin iç etkileşimlerini ve yüksek olması beklenen deney hatalarının büyüklüğünü görebilmek için, iki sıcaklık seviyesinde, deneyler tekrarlı olarak, üçer kez yapılmış ve bu deney sonuçlarına iki boyutlu varyans analizi uygulanmıştır(79).

Süperkritik gaz ekstraksiyonu deneylerinin listesi, Bölüm 3.2.1 de kullanılan deney numaralarına göre, Tablo 2.3 te verilmiştir.

TABLO 2.3- Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneylerinin Listesi

DENEY NO	Sıcaklık T, °C	Numune*	Gaz Yoğunluğu $\rho$ , g/cc
SGE 1	350	O.A.	0.4
SGE 2	400	O.A.	0.4
SGE 3	450	O.A.	0.4
SGE 4	350	M.M.G.A.	0.4
SGE 5	400	M.M.G.A.	0.4
SGE 6	450	M.M.G.A.	0.4
SGE 7	325	O.A.	0.5
SGE 8	350	O.A.	0.5
SGE 9	400	O.A.	0.5
SGE 10	425	O.A.	0.5
SGE 11	350	O.A.	0.4
SGE 12	450	O.A.	0.4
SGE 13	350	M.M.G.A.	0.4
SGE 14	450	M.M.G.A.	0.4
SGE 15	350	O.A.	0.4
SGE 16	450	O.A.	0.4
SGE 17	350	M.M.G.A.	0.4
SGE 18	450	M.M.G.A.	0.4
SGE 19	325	O.A.	0.5
SGE 20	350	O.A.	0.5
SGE 21	400	O.A.	0.5
SGE 22	425	O.A.	0.5

\* O.A.: Orijinal asfaltit, M.M.G.A.: Mineral maddesi giderilmiş asfaltit.

Gaz ekstraksiyonu deneylerinden seçilen üç tanesi (orijinal ve mineral maddesi giderilmiş asfaltit numuneleriyle 350°C ve orijinal asfaltit ile 450°C deneyleri) ürün-



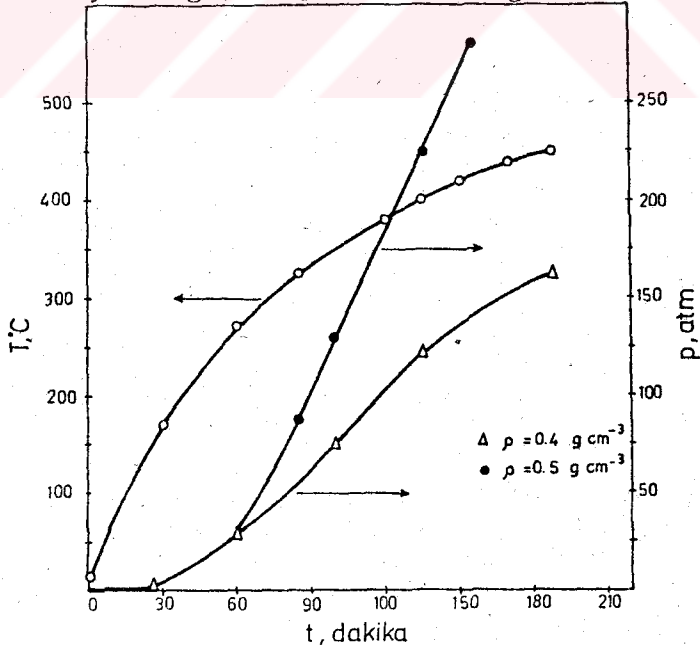
leri yapı analizine tabi tutulmak amacıyla ayrıca tekrarlanmıştır.

### 2.3.3.2. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deney Düzenegi

Ekstraksiyonlar AÜFF Kimya Bölümünde bulunan maksimum çalışma basıncı 350 atm ve maksimum çalışma sıcaklığı 500°C olan, İngiliz Cooks firması yapımı bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. İç hacmi 1 litre olan paslanmaz çelikten yapılmış otoklavın yapısı ile ilgili detaylı bilgi ve şekli önceki çalışmalarda verilmiştir(78,80).

### 2.3.3.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Deneylerinin Yapılışı

Orijinal ya da mineral maddesi giderilmiş asfaltit numunelerinin, deneyde sağlanacak gaz yoğunluğuna bağlı olarak havada kuru 40 ya da 50 gramı, 400 ya da 500 g toluen ile birlikte otoklava beslenmiştir. Saplamalar yardımıyla yerine oturtulan kapak, sırası değiştirilmeyen pul ve somunlarla sıkılarak, sızdırmazlık sağlanmıştır. Karıştırıcı için yapılan yağ kontrolünden sonra, salmastra yatağının soğutma suyu açılmış, otoklavın ısıtılmasına ve karıştırılmasına başlanmıştır. Isıtma süresi boyunca otoklav sıcaklığının ve basıncının süreyle değişimi Şekil 2.2 de görülmektedir.



ŞEKİL 2.2. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonlarında, Isıtma Süresi Boyunca Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Değişimi

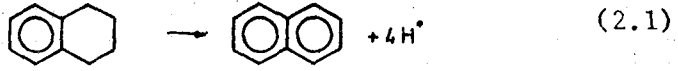


İstenilen ekstraksiyon sıcaklığına ulaşılmamasından başlayarak deneye 30 dakika devam edilmiş; bu sürenin son 10 dakikasında karıştırma durdurularak kalan katıların çökmesi sağlanmış ve böylece manometre girişinin ve iğne vanaların tıkanması önlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra çıkış vanası yavaşça açılarak kritik sıcaklığının üzerinde ve gaz fazda olan ekstrakt + çözücü karışımı, otoklavdaki basıncın yardımıyla, dışarıya alınmış, soğutucularda yoğunlaştırılarak toplanmıştır. Bu sırada, sıvılaşmayı önlemek için, ısıtma işlemine, otoklav basıncının 40 atm.e düşmesine dek devam edilmiştir. Numunenin toplanması tamamlandıktan sonra, sistem soğumaya bırakılmış, bu sırada salmastra suyunun açık kalmasına dikkat edilmiştir. Soğuyan otoklav açılarak içindeki katı kalıntı bir behere alınmış, daha sonra da karıştırıcı paleti ve otoklavın içi toluen ile yıkanarak elde edilen katı sıvı karışımı ayrı bir kaptaki toplanmıştır. Bir Nutsche erleninde süzülen bu karışımın katısı kalıntıya, süzüntüsü ise ekstrakt + çözücü karışımına eklenmiştir. Ekstraktın çoğunun gaz fazındaki çözücünün içinde, katı fazdan ayrılmasına rağmen, katı kalıntı üzerinde bir miktar ekstrakt yoğunlaşması görüldüğünden, tüm katı kalıntı son bir kez ekstraksiyon çözücüsü ile Soxhlet cihazında tüm toluende çözünenlerden kurtarılmıştır. Soxhlet sıvısı önceki sıvılarla birleştirilerek bir döner vakum buharlaştırıcısında distillenmiş ve sabit tartımlı balonlarla bir vakum etüvünde, ağırlık kaybı 0.01 g.'ın altına düşene kadar ikişer saatlik periyodik aralıklarla tartılarak sabit tartıma getirilmiştir(81). Aynı şekilde, önceden sabit tartımı bilinen Soxhlet kartuşu da vakum etüvünde bekletilmiş ve ekstrakt veriminin yanısıra, katıdan toplam dönüşme de hesaplanabilmiştir. Bu şekilde elde edilen seçilmiş bazı katı kalıntılara Bölüm 2.2 de özetlenen analizler, yine seçilmiş bazı ekstraktlara ise Bölüm 2.4 te anlatılan fraksiyonasyon ve yapı incelemeleri uygulanmıştır.

#### 2.3.4. Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu

##### 2.3.4.1. Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deneylerinin Amaç ve Koşulları

Bu çalışmada çözücü olarak reaktif bir model bileşik olan ve kömür sıvılaştırma çalışmalarına çok yaygın olarak uygulanan tetralin kullanılmıştır(82-86). Tetralinin termal bozunma sırasında ortaya çıkan hidrojen-donör özelliği Denklem 2.1 de görülmektedir.



H-donör çözücü kullanan sıvılaştırma proseslerinde, ortamda H<sub>2</sub> gazı bulunsa dahi, termal bozunma ürünü olan radikallerin stabilizasyonunda esas olacak donör çözücünden aktarılan hidrojenin kullanıldığı bilinmektedir(29,52,87). H<sub>2</sub> gazının ana işlevi ise katı yakıtın mineral maddesi içindeki katalitik etkisi olan bileşenler yardımıyla çözücünün yeniden hidrojenasyonunu sağlamak, yani azalan donör kapasitesini yenilemek ve yine çözücünün şiddetli deney şartlarında belirginleşen katalitik dehidrojenasyonunu yavaşlatmaktır. Dışarıdan katalizör eklendiği takdirde, birincil piroliz ürünlerinin hidrojenasyon ya da hidrokrakingi dolayısıyla da 'ekstrakt'ın çoğunun 'distilat'a dönüştürülmesi de aynı sistemde gerçekleştirilebilir. H<sub>2</sub> gazı içermeyen 'donör çözücü ekstraksiyonu' yöntemiyle de, çözücü/katı yakıt oranı artırıldığı ya da kullanılmış çözücü geri döndürülmeden önce yeniden hidrojenlendiği takdirde, H<sub>2</sub> gazı kullanan 'hidroekstraksiyon' yöntemiyle elde edilen verimlere ulaşılabilirdiği gözlenmiştir(29). Bu çalışmada doğal çözücü kullanılmadığı, ekstraksiyonlar saf tetralinle yapıldığı ve birincil ürünlerin hidrojenasyonu amaçlanmadığı, bunun yerine ara ürün olan ekstraktın verim ve yapısı araştırıldığı için H<sub>2</sub> gazı kullanılmamış, deneylerin biri hariç tümü N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır. Hava atmosferinde yapılan deneyle ürünlerin verim ve dağılımı üzerinde oksitleyici atmosferin etkisi görülmek istenmiş, çözücü/asfaltit oranı olarak da oldukça yüksek değerler olan ağırlıkça 5/1 ve 10/1 kullanılmıştır(46,49,81,88). Tane büyüklüğünün yalnızca reaksiyon/ekstraksiyon kinetiği üzerinde bir ölçüde etkili olduğu, denge dönüşmesini etkilemediği bilinmektedir(82). Deneylerin çoğunda 0.1-0.2 mm elek arası asfaltit kullanılmış, yalnızca iki deney 0.074 mm altıyla yapılmıştır. Tüm deneylerde reaksiyonu hızlandırmak amacıyla daha ince eelenmiş numune kullanılmamasının nedeni, bunun otoklav çalışmalarında yarattığı pratik ayırma ve temizleme sorunlarıdır. Çalkalama hızı 100 salınım/dak.da sabit tutulmuştur.

Sıcaklık ve süre, hidrojen-donör çözücü ekstraksiyo-

nunda verimleri etkileyen en önemli parametrelerdir. Ürünlerin verim ve yapıları özellikle ekstraksiyon/reaksiyon sıcaklığına karşı çok duyarlıdır. Bu çalışmada sıcaklık 375°, 400°, 425° ve 450°C seviyelerinde incelenmiş, sürenin etkisine ise tek bir sıcaklık seviyesinde bakılmıştır. Ekstraksiyon süresinin etkisinin daha detaylı araştırılmamasının nedeni, 375°C deneylerinde gözlenen ve sonuçları Bölüm 3.2.2 de tartışılan, ayrıca daha önce başka çalışmalarda da (84,89, 90) gözlenmiş olan ısıtma ve soğutma etkileridir. Otoklavın ısınması için geçen 60-90 dakikalık süre ile soğuması için gereken daha da uzun süreler, gerçek reaksiyon süresinin belirlenmesini büyük ölçüde olanaksız kılmaktadır. 375°C da 30, 60 ve 120 dakikalık süreler denenmiş, diğer tüm deneylerde ise bu değişken 120 dakikada sabit tutulmuştur. Ekstraksiyonlarda 120 dakikanın üzerine çıkılmaması pratik nedenlerden kaynaklanmaktadır.

H-donör çözücü ekstraksiyonu deneyleriyle, esas olarak kömürler için geliştirilmiş olan bu yöntemin asfaltite uygulanabilirliğinin incelenmesi, parametrelerin verimler üzerindeki etkilerinin gözlenmesi ve elde edilen ekstrakt yapılarının, asfaltitten diğer yöntemlerle elde edilen ekstraktlarla ve kömür ekstraktlarıyla kıyaslanması amaçlanmıştır. Bu nedenle de tüm ekstraktlara çözücü fraksiyonasyonu, seçilen iki ekstrakta da (400° ve 425°C, t=2 saat, çözücü/asf oranı=59/9, 0.1-0.2 mm, N<sub>2</sub> atm) yapı analizi uygulanmıştır. Yapılan H-donör çözücü ekstraksiyonu deneylerinin listesi, Bölüm 3.2.2 de kullanılan deney numaralarına göre Tablo 2.4 te verilmiştir.

TABLO 2.4- H-Dönür Çözücü Ekstraksiyon Deneylerinin Listesi

DENEY NO	Sıcaklık T, °C	Süre t, dak	Çözücü		Ortam
			h.k.asf. oranı g/g	Tane Büyüklüğü mm	
HDE 1	375	30	5	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 2	375	60	5	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 3	375	120	5	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 4	400	120	5	0.1-0.2	Hava
HDE 5	400	120	5	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 6	425	120	5	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 7	450	120	5	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 8	450	120	10	<0.074	N <sub>2</sub>
HDE 9	450	120	10	0.1-0.2	N <sub>2</sub>
HDE 10	425	120	10	<0.074	N <sub>2</sub>

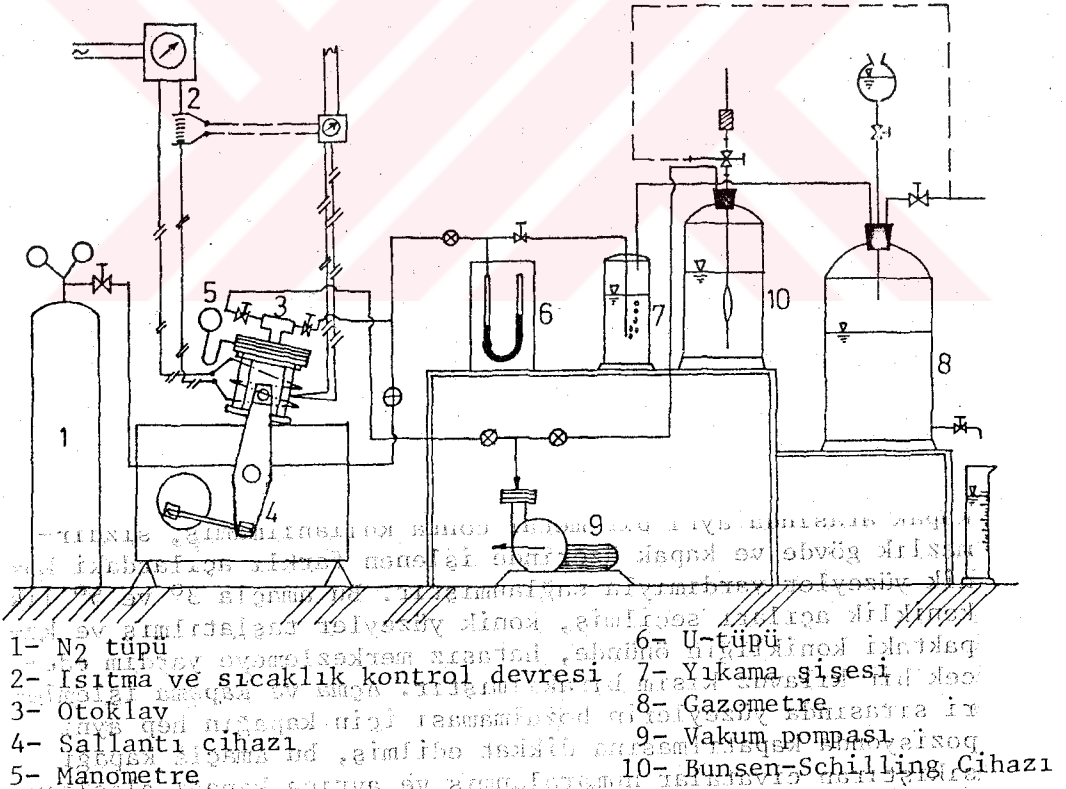
### 2.3.4.2. Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deney Düzenegi

Ekstraksiyonlar, bu amaçla özel olarak tasarlanmış ve Eser Makina Sanayii (İstanbul) tarafından imal edilmiş yerli yapım bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraksiyonu için kullanılan diğer otoklavın çalışma sınırları (350°C ve 100 atm) sıvılaştırma amacıyla kullanılmasına elvermediğinden, katı yakıtların termal bozunma/sıvılaşma sıcaklıklarına (~400°C) ve bu sıcaklıklarda ulaşılan sistem basıncına dayanıklı özel bir otoklav tasarlanması gerekmektedir.

Maksimum çalışma sıcaklığı 450°C ve maksimum çalışma basıncı 150 atm. olan otoklavın hacmi 210 cc.dir. Gövdesi ve kapağı paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklav bir sallantı cihazı ile dışarıdan çalkalanmaktadır. Bir sallantı motoru ve bir redüktör ile, yatay ve dikey bileşenleri olan salınımların hızı ve büyüklüğü belli sınırlar içinde ayarlanabilmektedir. Otoklavın gövdesi 800 watt gücünde bir rezistans ile ısıtılmaktadır. Isıtma ve ekstraksiyon süresi boyunca sıcaklık ölçümü, otoklavın içindeki katı-sıvı karışımının çalkalama sırasındaki durumu gözönüne alınarak, gövdenin altına açılmış olan yuvaya yerleştirilen Ni/CNi termokupl yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü, Teknim K96P marka bir pirometre ve bir kontaktör düzenegiyle ±5°C hassasiyetle sağlanmıştır. Gövdeye on adet Allen civata ile monte edilen otoklav kapağının üzerinde bir manometre çıkışı ve kapaktan 10 cm kadar uzağa alınmış olan çelik kafaya bağlı üç adet gaz besleme/tahliye vanası bulunmaktadır. Otoklavın yapımı sırasında aranan kalitede çelik iğne vanalar bulunamayınca, vanaları sıcaklık etkisinden kısmen korumak için bu yola başvurulmuştur. 150 atmosferlik çelik manometreyi kapağa bağlayan domuz boynu özel olarak imal edilmiştir. Sistemin sızdırmazlığını sağlamak için gövde ile kapak arasında ayrı bir metal conta kullanılmamış, sızdırmazlık gövde ve kapak üzerinde işlenen farklı açılardaki konik yüzeyler yardımıyla sağlanmıştır. Bu amaçla 3° ve 5° lık koniklik açıları seçilmiş, konik yüzeyler taşlatılmış ve kapaktaki konikliğin önünde, hatasız merkezlemeye yardım edecek bir kılavuz kısım bırakılmıştır. Açma ve kapama işlemleri sırasında yüzeylerin bozulmaması için kapağın hep aynı pozisyonda kapatılmasına dikkat edilmiş, bu amaçla kapağı sıkıştıran civatalar numaralanmış ve ayrıca kapağı alçaltıp yükseltmekte kullanılan, karşılıklı yerleştirilmiş iki adet askı-civatadan yararlanılmıştır. Deneyler sırasında iyice

gömülen kapağın sonradan kaldırılması da bu askı-civatalarla sağlanmıştır. Isı kayıplarını önlemek amacıyla deneylerden önce tüm otoklav çevresi, manometreyi, çalkalayıcı kolunu ve vanalarla bağlı oldukları kafayı dışarıda bırakacak, bir de termokupl ve tel girişlerine izin verecek şekilde, asbest kumaş içine döşenen cam yününden hazırlanmış bir yalıtım gömleği ile sarılmıştır.

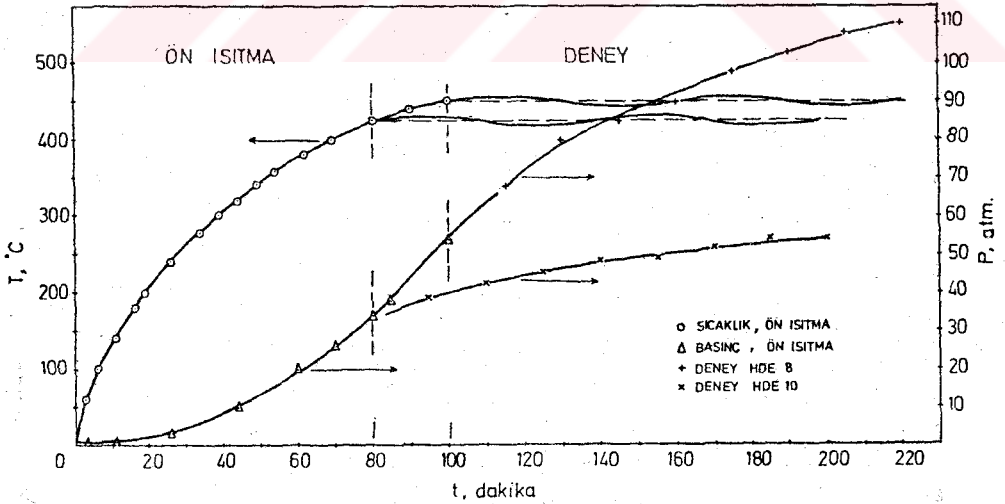
Deneyler sırasında oluşan gaz ürünleri toplamak amacıyla sistemde tahliye vanasına bağlanabilen bir gaz toplama düzeneği bulunmaktadır. Düzenek atmosfere açık bir sulu manometre, bir gaz yıkama şişesi ve bir gazometreden oluşmaktadır. Gaz yıkama şişesi ile gazometre tuzla doyurulmuş su ile doldurulmuştur. Atmosferik basınçta hacmi ölçülen gaz ürünlerin yoğunluğu ise Bunsen-Schilling cihazı ile ve referans yerine hava kullanılarak bulunmuştur(91). Kullanılan deney düzeneği Şekil 2.3 te görülmektedir.



ŞEKİL 2.3. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonlarında Kullanılan Deney Düzeneği

### 2.3.4.3. Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Deneylerinin Yapılışı

Deneyde kullanılacak tane büyüklüğüne göre hazırlanan numunenin, sağlanması istenen çözücü/asfaltit oranına bağlı olarak, havada kuru 22 ya da 12 gramı, sırasıyla 110 ya da 120 g tetralin ile birlikte otoklava beslenmiştir. Kapak, askılarla merkezlenip yerleştirilmiş ve konik yüzeylerin dengeli temasıyla sızdırmazlık sağlanmıştır. Daha sonra vanalardan birine N<sub>2</sub> gazı bağlanarak, otoklav 4 atü N<sub>2</sub> ile basınçlandırılmış ve ikinci vanayla 1 atü.ye dek boşaltılmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen N<sub>2</sub> ile yıkama işlemi beş kez tekrarlanmış ve otoklav, 1 atü N<sub>2</sub> basıncında iken vanaları kapatılıp, yalıtım gömleği ile sarılarak deneye hazır duruma getirilmiş, ardından da ısıtıcı çalıştırılmıştır. Isıtma süresi boyunca, deneyin yapılacağı sıcaklığa bağlı olarak seçilen üç sıcaklıkta, otoklav beşer dakika süreyle çalkalanmıştır. 375°C deneyleri için bu sıcaklıklar 200, 260 ve 320°C olarak, 400°C deneyleri için ise 200, 280 ve 340°C olarak seçilmiştir. 400°C in üzerinde gerçekleştirilen deneylerde ise sürekli çalkalamaya, deney sıcaklığına ulaşılması beklenmeden, 400°C da başlanmıştır. Bu deneylerde, ısıtma süresi boyunca otoklav sıcaklığının ve basıncının süreye değişimi Şekil 2.4 te görülmektedir. İstenilen sıcak-



ŞEKİL 2.4. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonlarında, Isıtma ve Deney Süreleri Boyunca Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Değişimi



lığa ulaşıldığında, ekstraksiyona, seçilen deney süresi boyunca, sürekli çalkalama ile devam edilmiş ve bu sürenin sonunda ısıtıcı ve sallantı cihazı durdurularak, otoklav soğumaya bırakılmıştır.

Otoklavın açılmasından önce gaz toplama düzeneği tahliye vanasına bağlanmış ve vana yavaşça açılarak otoklavın içindeki gaz karışımı ortam basıncında gazometrede toplanmıştır. Bu işlem sırasında, gazometreden boşalan suyun hacminin ölçülmesiyle, gaz karışımının o günkü oda sıcaklığında ve basıncındaki hacmi bulunmuştur. Daha sonra, toplanan gazın yoğunluğunun hesaplanabilmesi için, Bunsen-Schilling cihazı ile, referans gazı olarak hava kullanılarak, gereken zaman ölçümleri yapılmıştır. Deneyden önce boru ve bağlantılarda bulunan hava ve deneyin başında otoklava basılan azot gazı için gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, ekstraksiyon sırasında asfaltitten oluşan gazın verimi hesaplanabilmiştir.

Bu işlemlerin ardından civatalar çıkarılmış ve askılarla kapak kaldırılmıştır. Otoklavın içindeki tüm katı-sıvı karışımının bir kavanoza alınmasından sonra 75 cc heksan ile cidarlar ve kapak yıkanmış, heksanda çözünmeyip cidarlarda kalanlar ise sabit tartımlı pamuklarla temizlenmiştir. Son temizleme işlemi tetrahidrofuran ile ıslatılmış sabit tartımlı pamuklarla yapılmış, çözücülerinin uçmasından sonra bu pamuklar da diğerleriyle birlikte bir vezin kabında saklanmıştır. Kavanozdaki 75 cc heksan içeren katı-sıvı karışımına, toplam heksan miktarı 200 cc olacak şekilde bir miktar daha heksan eklenmiş ve içindekiler karıştırılarak, kavanoz heksanda çözünmeyenlerin çökmesi için bir süre bekletilmiştir. Bu reaksiyon sisteminde çözücü bozunmaya uğradığından, gerek tetralin ve ürünlerinin, gerekse fraksiyonasyon çözücülerinin basit distilasyonla uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle de donör ekstraksiyonunun ürünlerine farklı bir ayırma yöntemi uygulanmış, ekstrakt ayrılıp, verimi tayin edildikten sonra çözücü fraksiyonasyonuna tabi tutulmamış, tersine çözücü fraksiyonasyonunun sonunda ekstrakt verimi bulunabilmiştir. Tüm ekstraktlara uygulanan çözücü fraksiyonasyonu ve seçilen iki ekstrakta uygulanan yapı analizi Bölüm 2.4 te açıklanmaktadır.



## 2.4. EKSTRAKTLARIN AYIRILMASI VE KİMYASAL YAPI ANALİZLERİ

### 2.4.1. Çözücü Fraksiyonasyonu

Önceden değinildiği gibi, ortalama yapı özelliklerinin kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmasından önce ekstraktların çözücü fraksiyonasyonu ile, molekül ağırlığı ve heteroatom içeriği (N,S,O) daha dar bir aralıkta değişen kesimlere bölünmesi yararlı olmaktadır(61,92, 93).

Farklı yöntemlerle elde edilen ekstraktlar, çözünürlük özelliklerine göre, heksanda çözünmeyip benzende çözünen asfaltanlar ile heksanda çözünen ve "malten" olarak da adlandırılan kesimlere ayrılmıştır(15,52,53,94). H-donör çözücü ekstraksiyonu ürünlerinde ise bunlara ek olarak benzende çözünmeyip tetrahidrofuranda (THF) çözünen preasfaltanlar da tayin edilmiştir(47,54). Piridin yerine THF kullanılmasının nedeni, piridin tersinir olmayan bir şekilde adsorplandığının öne sürülmesidir.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen ekstraktlardaki heksanda çözüm ve asfaltan içeriği, Bartle v.ç.a. tarafından kullanılan ayırma şemasının uygulanmasıyla bulunmuştur(23,41). Bunun için ekstrakt, geri soğutucu altındaki bir balonda yarım saat süreyle, ağırlığının yirmi katı kadar heksanla kaynatılmış, soğutulup, çözünen kısım başka bir balona süzölmüştür. Döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılan heksanda çözünenler daha sonra bir vakum etüvünde sabit tartıma getirilerek verim tayini yapılmıştır. Sabit tartıma getirme işlemi, iki saatlik periyodik tartımlar arasındaki ağırlık kaybı 0.01 g.ın altına düşene dek sürdürölmüştür(81). Heksanda çözünmeyen kısımda aynı şekilde çözücüsünden tamamen kurtarılıp tartıldıktan sonra, ağırlığının yirmi katı kadar benzenle, yarım saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Soğutulup, benzende çözünenler süzölmüş ve önce döner buharlaştırıcıda sonra vakum etüvünde benzen uzaklaştırılarak asfaltan verimi bulunmuştur. H-donör çözücü ekstraksiyonu dışındaki yöntemlerle elde edilen ekstraktlar, çözücü olarak kloroform ve toluen kullanılmasından dolayı, ayırmalar sırasındaki ölçülemeyen eser miktarda çökelme dışında tümüyle benzende çözünen ürünlerdir.

Yapı incelemesine tabi tutulan biri Soxhlet, ikisi basınçlı sıvı ekstraktı ve üçü de gaz ekstraktı olan toplam

altı benzende çözünen ekstraktan yağların ayrılmasında, geri soğutucu altında heksanla kaynatmadan daha yaygın olarak uygulanan n-pentan ile çöktürme yöntemi kullanılmıştır(69,95). Diğerine kıyasla bu yöntemle maltenlerin daha eksiksiz olarak ayrılabilirdiği gözlenmiştir(96). Bu amaçla, benzende çözünen ekstrakt, üzerine benzen eklenerek ( $\sim 20 \text{ cm}^3$  benzene/g ekstrakt), geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmış, soğutulup eser miktarda da olsa çözünmeyen madde kalması için süzülmüştür(95). Benzenli çözelti bir döner buharlaştırıcıda  $3-5 \text{ cm}^3$  benzen/g.ekstrakt kalana kadar derişikleştirilmiş ve üzerine asfaltenleri çöktürmek için kalan hacmin 6 katı kadar n-pentan eklenmiştir. Asfaltenlerin çökmesi için bir gece bekletilen karışım daha sonra yine pentanla yıkanarak süzölmüş ve ayrılan asfaltenler vakumda kurutulup tartılmıştır. Maltenlerden döner buharlaştırıcıda pentan distillenmiş ve bu fraksiyonun da sabit tartımı alınmıştır.

Önceki bölümde değinildiği gibi H-donör çözücü ekstraksiyonunda kullanılan tetralin, ekstraksiyon sırasında dehidrojenasyon ile kısmen de kraking ve izomerizasyona uğradığından(97,98), bozunma ürünleriyle birlikte basit distilasyonla uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. Kömür sıvılaştırmada da kullanılan bu yöntemde toplam dönüşme yüzdesi hem THF de çözünenler ve benzende çözünenler cinsinden, sırasıyla

$$D_T = \frac{\text{Beslenen asfaltit, kkb} - \text{THF de çözünmeyen kalıntı, kkb}}{\text{Beslenen asfaltit, kkb}} \quad (2.2)$$

ve

$$D_B = \frac{\text{Beslenen asfaltit, kkb} - \text{Benzende çözünmeyen kalıntı, kkb}}{\text{Beslenen asfaltit, kkb}} \quad (2.3)$$

bağıntılarından(29), hem de kül dengesinden(82,88),

$$D_{KD} = \frac{1 - (K_L / K_K)}{1 - (K_L / 100)} \quad (2.4)$$

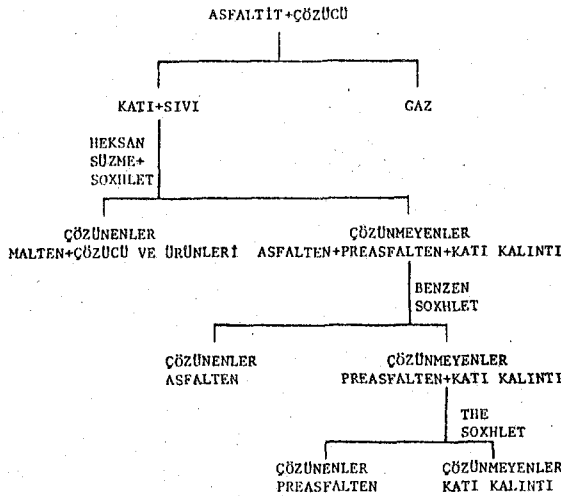
$K_L$  : Asfaltitin kuru bazda kül % si

$K_K$  : Sıvılaşmayan kalıntının kuru bazda kül % si

bağıntısıyla bulunmuş, bu amaçla, ekstrakta maltenler ve asfaltenlere ek olarak benzende çözünmeyen THF de çözünen pre-

asfalttenler de katılmıştır. Sonuçlar bölümünde de değinildiği gibi preasfalttenler orijinal asfaltitte de düşük miktarlarda bulunmaktadır. Gaz ekstraksiyonunda tayin edilmezken, H-donör çözücü ekstraksiyonlarında tayin edilmelerinin ve dönüşmenin benzendeki çözünürlüğün yanısıra, THF deki çözünürlüğe de dayandırılmasının nedeni, termal bozunma ve hidrojenasyon içeren bu sıvılaştırma yönteminde, asfaltten, malten ve gaz üretiminin kısmen preasfalttenler üzerinde yürüdüğünün gözlenmesidir(29,44). Deneylerin sonunda toplam dönüşmenin, karışımın doğrudan THF ile ekstraksiyonu yoluyla bulunabilmesi için, çözünen ekstraktın yanısıra, tetralin, bozunma ürünleri ve asfaltitten oluşmuş olabilecek az miktarda distilatı da içeren karışımdan THF nin uzaklaştırılması gerekmektedir ki bu da başka araştırmacılar tarafından da belirtildiği gibi oldukça zor bir işlemdir(99). Her deneyin sonunda verim tayini için fraksiyonel distilasyona başvurmak yerine, asfaltten ve preasfalttenlerin doğrudan tayin edilip, heksanda çözünen ekstraktın da farktan bulunabildiği bir ayırma şeması uygulanmıştır.

Benzer sistemlerde daha önce de kullanılmış olan bu ayırma şemasında, gazlar toplandıktan sonra tüm reaksiyon ürünleri, sırasıyla heksan, benzen ve THF ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur(84,100). Şekil 2.5 te görüldüğü gibi tetralin ve bozunma ürünleri heksanda çözündüklerinden, ilk adımda, asfaltitten oluşan maltenlerle birlikte ayrılabilirlerdir.



ŞEKİL 2.5. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonlarında Ürünlere Uygulanan Ayırma Şeması

Bu amaçla, gaz hacmi ve yoğunluğu saptandıktan sonra Bölüm 2.3.4.3 te açıklandığı gibi heksan ile bir kavanozda bekletilen katı sıvı karışımı sabit tartımlı bir Soxhlet kartuşundan süzölmüştür. İçinde heksanda çözünenlerin çoğunun bulunduğu süzöntü ağı kapalı cam bir şişede saklanmış, kartuş ise içindekilerle birlikte yaklaşık 12 saat süreyle heksan ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Heksan içeren sıvı önceki süzöntü ile birleştirilip şişelenmiş, kartuş ise vakum etüvünde, tüm sabit tartımlarda olduğu gibi 0.01 g hassasiyetle tartılmıştır. İçinde asfalten, preasfalten ve çözünmeyen katı kalmış olan kartuş, bu kez benzen ile yaklaşık 18 saat süreyle Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve yine kurutulularak tartılmıştır. İçinde asfaltenlerin olduğu sabit tartımlı Soxhlet balonundan bir döner buharlaştırıcıda benzen distillenmiş ve kalan asfaltenler vakum etüvünde sabit tartıma getirilmiştir. Bu işlemlerden sonra içinde yalnızca preasfaltenler ve dönüşmeyen katı kalmış olan kartuşa, son olarak THF ile yaklaşık 10 saat süreyle Soxhlet ekstrasyonu uygulanmış ve kartuş yine vakum etüvünde kurutulup tartılmıştır. İçinde preasfaltenlerin bulunduğu balondan da döner buharlaştırıcıda THF uzaklaştırılmış ve vakum etüvünde balonun sabit tartımı alınmıştır.

Bu şekilde uygulanan ayırma yönteminin sonunda, kartuşta kalan yalnızca çözünmeyen katı kalıntı olduğundan, toplam dönüşme başlangıçtaki asfaltit miktarına göre hesaplanmakta, asfalten ve preasfalten verimleri ise hem doğrudan balon tartımlarından, hem de kartuş tartımlarındaki azalmandan bulunabilmektedir. Gaz verimi de bilindiğinden, maltenler farktan hesaplanabilmektedir.

Asfaltitten oluşan heksanda çözünenlerin çok küçük bir kesiminin çözücü ve bozunma ürünlerinin distilasyon aralığında kaynayan bir distilat olması beklenebilir. Bu kesim, baştan çözücü ile birlikte distillenerek, ekstrakttan ayrılabilir(29,101). Bu çalışmada ise başka bazı araştırmalarda da yapıldığı gibi çözücü ve ürünlerinin miktarının başlangıçtaki çözücü miktarına eşit olduğu varsayılarak, distilatı da içeren toplam heksanda çözünen verimi bulunmuştur(84,100, 102).

Yalnızca yapı analizi için seçilen iki H-donör çözücü ekstraktına, yapı analizine tabi tutulan tüm numunelere olduğu gibi, yukarıda açıklanan n-pentanda çöktürme yöntemi uygulanmış ve pentanda çözünenlerden çözücü ve ürünleri Bö-

lüm 2.4.2 de anlatıldığı gibi fraksiyonel distilasyonla ayrılıp, Bölüm 2.4.3.2 de açıklandığı şekilde GC ile incelenmiştir.

#### 2.4.2. H-Donör Çözücü Ekstraktlarından Çözücünün Fraksiyonel Distilasyon İle Ayrılması

H-donör çözücü ekstraktlarından, 400 ve 425°C de, 2 saatlik reaksiyonlarla elde edilmiş iki tanesi, yapı analizi için malten ve asfalten kesimlerine ayrıldıktan sonra, tetralin ve bozunma ürünlerinin uzaklaştırılabilmesi için fraksiyone olarak distillenmiştir.

Naftalin tetralinden reaksiyon sırasında oluşan ana dehidrojenasyon ürünü olmasına karşın, tek ürün değildir. Benzer sistemlerde l-metilindan, indan ve alkilbenzenler ile cis- ve trans-dekalinler gibi, tetralinin izomerizasyon ve piroliz ürünlerinin de oluştuğu gözlenmiştir(97,98,103-105). Bu ürünleri ve özellikle tetralin ile naftalini, miktarlarını da tayin ederek, ayrı kesimler halinde ayırabilmenin en uygun ve yaygın olarak kullanılan yöntemi, kaynama aralıklarının çakışmamasını sağlayan vakum altında fraksiyonlamadır(99,102,106,107). Ancak, verim tayini yapılmadan, yalnızca pentanda çözünen ekstraktın tetralin ve naftalinden kurtarılabilmesi için atmosferik basınçta 204-220°C a kadar fraksiyonel distilasyon da uygulanmaktadır(46,52,105). Bu çalışmada da pentanda çözünen ekstraktın kromatografik ayırımına geçilebilmesi için, pentan, benzen, tetralin, naftalin ve tetralinin bu aralıkta kaynayan diğer bozunma ürünleri, atmosferik basınçta ve N<sub>2</sub> atmosferinde 210°C a kadar sürdürülen fraksiyonel distilasyonla ayrılmıştır.

Bu amaçla, katran ve ürünlerinin ayrılmasında kullanılan bir distilasyon sisteminden(108), küçük değişikliklerle uyarlanan bir fraksiyonasyon kolonu ile kolonun riflaks kontrolünü sağlayan bir düzenek yaptırılmıştır. Düzenegin şekli söz konusu kaynakta bulunabilir.

Riflaks oranı, kalibre edilmiş damlama uçlarından düşen damla sayılarının oranının kontrol edilmesiyle ayarlanabilmiştir. Isıtma sırasında kolonun kararlılığı da, kolon boyunca sıvı akış hızının sabit kalması sağlanarak, yani kolonun tepesinde ve altında bulunan damlama uçlarından düşen

damla sayısının aynı olmasına çalışılarak, denetlenmiştir.

Distilasyondan önce ve distilasyon boyunca tüm sistem balondaki karışımın içinden geçirilen N<sub>2</sub> gazı ile yıkanmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan Dixon halkalarının tüm yüzeyi, başlangıçta kolonun total riflaksta taşırılmasıyla ıslatılmış, daha sonra kısmen soğutulan sistemin yeniden ısıtılması sırasında ise distilasyon balonunu ısıtan balon ısıtıcı ile, fraksiyonasyon kolonunu saran rezistans, kolonun kararlı halde çalışmasına izin verecek şekilde, birer gerilim değiştirici (variak) ile ayrı ayrı denetlenmiştir. Distilasyon sırasında belirli aralıklarla ürünlere kromatografik analiz uygulanmıştır.

Baş üründe naftalinin görülmeye başladığı 197°C (tepe sıcaklığı) dan itibaren baş ürün toplama hatları, naftalinin kristalize olup akış yolunu tıkamaması için, kolonu ısıtmakta kullanılan rezistans ile sarılıp ayrıca bir variak ile kontrol edilerek ısıtılmıştır. Distilasyona, 210°C da, baş üründe naftalin kalmadığında, son verilmiştir.

Bu distilasyonlardan, çözücü ve ürünleriyle ilgili olarak Bölüm 2.4.3.2 de değinilen gaz kromatografik yöntem yardımıyla edinilen bilgiler, Ek-1 de özetlenmiştir. Ekte verilen sonuçlardan, distilata, bir miktar alifatik hidrokarbon dışında kayda değer miktarda asfaltitten oluşan ürün karışmadığı yargısına varılmıştır.

### 2.4.3. Kromatografik Yöntemler

#### 2.4.3.1. Kolon Kromatografisi

İncelenmek üzere seçilmiş ekstraktlardan, Bölüm 2.4.1 de açıklandığı şekilde ayrılan malten ve asfaltenler, silika jel adsorpsiyon kromatografisi ile alt fraksiyonlarına ayrılmıştır. H-donör çözücü ekstraktlarının pentanda çözünen kesimlerine ise bu işlem, Bölüm 2.4.2 de anlatılan, çözücünün distilasyonla uzaklaştırılması tamamlandıktan sonra uygulanmıştır.

40 cm boyunda ve 2 cm çapındaki cam kolonlara, önceden 180°C da 16 saat süreyle aktive edilmiş olan 100-200 mesh elek aralığındaki silika jel, kuru olarak doldurulmuştur. Doldurma sırasında, kolona sürekli sarsıntı uygulanması ve silika jelin kesintisiz olarak akıtılmasıyla, tabakalaşma



önlenmiştir. Numunelerden n-pentanda çözünenler az miktarda n-pentan, asfaltlenler ise benzen içinde çözüldürülmüş ve her seferinde 2-3 g numune uygulanarak silika jel/numune oranının ağırlıkça yaklaşık 25/1 de tutulması sağlanmıştır(109).

n-Pentanda çözünenlerin uygulandığı kolonların sırasıyla 200 cm<sup>3</sup> n-pentan, 200 cm<sup>3</sup> benzen ve 200 cm<sup>3</sup> metanol ile elue edilmesiyle alifatik, nötral aromatik ve polar aromatik yapı grupları toplanmıştır. Döner buharlaştırıcıda alifatiklerden n-pentan, "yağ" olarak da adlandırılan nötral aromatiklerden benzen ve polarlardan da metanol uzaklaştırılmış ve sabit tartımları alınarak fraksiyon verimleri bulunmuştur.

Asfaltlenlerin uygulandığı kolonlar da, sırasıyla 200 cm<sup>3</sup> benzen ve 200 cm<sup>3</sup> metanol ile elue edilerek, aynı şekilde nötral ve polar aromatik fraksiyonlara ayrıldıktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücülerinden kurtarılan eluatlar kurutulup tartılmış ve verim tayini yapılmıştır.

#### 2.4.3.2. Kapiler Kolon Gaz Kromatografisi

Bu yöntem ile alifatik fraksiyonlardaki (n-pentanda çözünenlerin n-pentan eluati) parafinler ve tetralin ekstraksiyonunun distilasyon ürünleri incelenmiştir. Bu amaçla alev iyonizasyon detektörlü Carlo-Erba Fractovap 2150 gaz kromatografisi ve sıcaklık programlayıcısından yararlanılmıştır. Taşıyıcı gaz olan N<sub>2</sub>, 1-2.5 ml/dak, detektör gazlarından H<sub>2</sub> ile hava ise sırasıyla 50 ve 500 ml/dak. hızlarıyla geçirilmiştir.

Tüm alifatik fraksiyonlar, 10 m boyunda, 0.3 mm iç çapında, cidarları 0.3 µm kalınlığında SE-52 (silicone gum rubber ya da polymethylphenylsiloxane) filmiyle kaplanmış olan bir 'fused' silika kapiler kolon kullanılarak incelenmiştir. İnjektör sıcaklığı 300°C a ayarlanmış, kolon sıcaklığı ise sıcaklık programlayıcısı ile 70°C dan başlayarak, 5°C/dak hızla 265°C a kadar çıkarılıp, bu sıcaklıkta 15 dak sabit tutulmuştur.

H-donör çözücü ekstraktlarının pentanda çözünenlerinden ayrılan distilat için ise 25 m boyunda, 0.25 mm iç çapında, içi 0.3 µm kalınlığında polietilenglikol (Carbowax 20M) ile kaplanmış olan bir cam kapiler kolon kullanılmıştır. Sıcaklık programlayıcısı 70°C da 3 dak. bekledikten sonra



kolon sıcaklığını 5°C/dak hızıyla 150°C a çıkaracak şekilde ayarlanmıştır. Gaz kromatogramlarındaki bileşenler, referans numunelerinin injeksiyonu ve alıkonma sürelerinin karşılaştırılmasıyla, yalnızca kalitatif olarak incelenmiştir.

#### 2.4.3.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Bir karışımı moleküler büyüklüklerine göre ayıran ve boyut seçicilik kromatografisi (size exclusion chromatography) olarak da adlandırılan bu yöntem alifatikler dışındaki seçilen ekstrakt fraksiyonlarına uygulanmıştır.

Ayırmlar 10 µm tanecik boyutunda polistiren/polidivinilbenzen (PL gel) ile doldurulmuş, 60 cm boyunda 7.7 mm iç çapında ve gözenek çapı 50 nm olan bir kolonda gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak tüm numunelerin içinde çözünebildiği THF kullanılmıştır. Polar bir çözücü olan THF nin kullanımı, petrol asfaltlarında gözlenen adsorpsiyon etkilerini minimize edeceğinden de ayrıca yararlıdır(109). Hareketli faz sistemden 1 ml/dak hızıyla geçecek şekilde pompalanmış ve numunelerin yine THF içindeki çözeltileri (~% 20 hac.) kolon girişindeki bir injeksiyon vanasıyla hareketli faza katılmış ve aynı anda sistem çıkışına bağlı olan CE212 A UV detektörünün yazıcısında başlangıç zamanı kaydedilmiştir. Bu andan itibaren geçen alıkonma süresine (ya da hacmine) karşı 264 nm dalga boyundaki UV absorpsiyonunun şiddetinin kaydedildiği kromatogramdan, daha önceden ayrı bir çalışmada, aynı sistem için, molekül ağırlığı bilinen benzer karışımlarla (gaz ekstraktları, model bileşikler vb.) hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi kullanılarak, sayıca ortalama molekül ağırlığı ile ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı bulunmuştur(72). Hesaplar tekrarlı ve uzun olduğundan, bu amaçla bilgisayardan yararlanılmıştır. Yazılan BASIC programı ile birlikte hesaplama yöntemi ve örnek bir bilgisayar çıktısı Ek-2 de verilmiştir.

#### 2.4.4. Spektroskopik Yöntemler

##### 2.4.4.1. Infrared Spektroskopisi

IR spektroskopisi, fraksiyonlara, özellikle fonksiyonel gruplar ile ilgili kalitatif bilgi edinmek için uygulanmıştır. Perkin-Elmer Model 157 Spektrofotometresi kullanılmış ve 4000-650 cm<sup>-1</sup> aralığı 5 dakikada taranmıştır. Örnekler akışkanlıklarına göre ya çözücüsüz ya da döterokloroform

( $\text{CDCl}_3$ ) içinde çözülmüş olarak ve IR bölgesinde hiçbir enerji absorpsiyonu göstermeyen NaCl kristalleri arasına ince ve düzgün bir tabaka halinde sıkıştırılarak incelenmiştir.

#### 2.4.4.2. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopileri

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  spektrumları National Coal Board, Coal Research Establishment 'ta (İngiltere) çekilmiştir.

FT  $^1\text{H}$  NMR spektrumları, 80 MHz de Bruker WP 80-WG cihazı kullanılarak alınmıştır. Çözücü olarak döterokloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) ve iç standart olarak da tetrametil silan ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) kullanılmıştır. Bu analiz için yaklaşık 50 mg kadar numune kullanılması yeterli olmuştur.

FT  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının çekilmesi ise 20 MHz de Bruker WP80-WG cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnekler  $^1\text{H}$  NMR da olduğu gibi, burada da TMS referansı içeren döterokloroform çözeltileri olarak incelenmiştir. Makul akümülasyon sürelerinde (<24 saat) yeterli sinyal/gürültü oranlarının sağlanabilmesi için genellikle 1.0 g.a yakın numune kullanılması gerekmiştir. Karbon dağılımlarının kantitatif ölçümünün yapılabilmesi, çözeltilere katılan 0.02 M krom asetilasetonat (relaxation agent) ile sağlanmıştır.

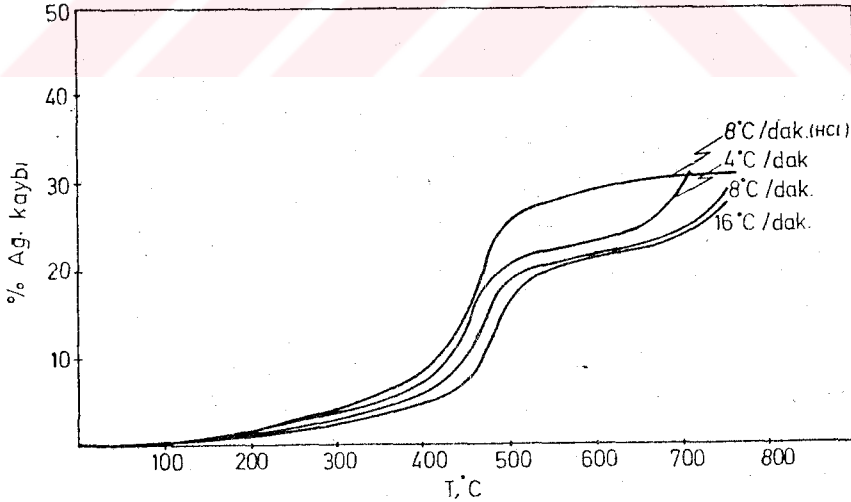
### BÖLÜM 3

#### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

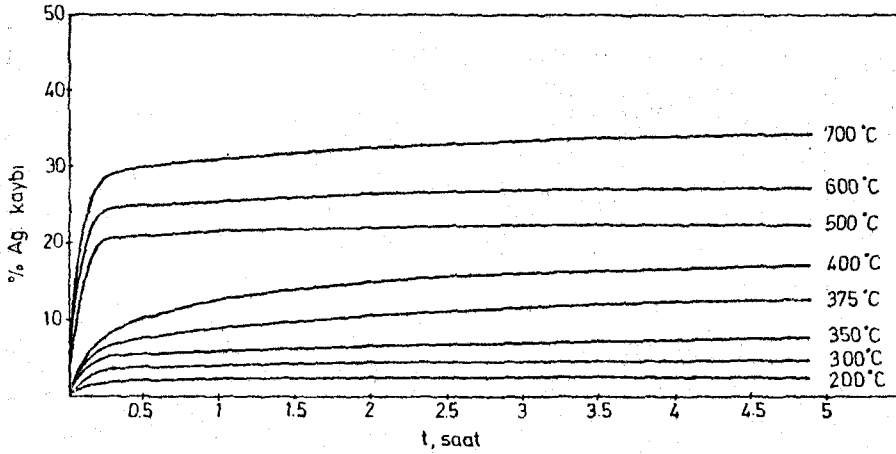
##### 3.1. ASFALTİT NUMUNESİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZİ

Önceden değinildiği gibi süperkritik gaz ekstraksiyonu ve H-donör çözücü ekstraksiyonu yöntemlerinde çalışılan sıcaklığa bağlı olarak, pirobitümün uçuculaşma ya da termal bozunma özelliklerinden de yararlanılmaktadır. Bu nedenle de Avgamasya asfaltitinde termal bozunmanın başladığı ve hızlandığı sıcaklıkların bilinmesi önemlidir.

Termogravimetri iki farklı şekilde uygulanmıştır. Bunlardan ilki, sabit ısıtma hızında, sıcaklığın fonksiyonu olarak, diğeri de sabit sıcaklıkta, zamanın fonksiyonu olarak ağırlık kaybının saptanmasıdır. Parametre olan ısıtma hızının  $4^{\circ}$ ,  $8^{\circ}$  ve  $16^{\circ}\text{C/dak}$ . değerlerinde tutulmasıyla elde edilen termogramlar Şekil 3.1 de görülmektedir. Şekil 3.2 de ise  $200^{\circ}$  ile  $700^{\circ}\text{C}$  arasındaki sabit sıcaklıklarda, zamanın fonksiyonu olarak ağırlık kaybını gösteren termogramlar verilmiştir. Her iki şekildeki eğrilerin eğimleri, yani ağır-



ŞEKİL 3.1. Avgamasya Asfaltitinin Değişik Isıtma Hızlarındaki Termogramları



ŞEKİL 3.2. Avgamasya Asfaltitinin Değişik Sıcaklıklardaki Termogramları

lık kaybının sıcaklık ya da zamana göre türevleri, sırasıyla, sabit ısıtma hızında ya da sabit sıcaklıktaki uçuculaşma / termal bozunma hızlarının göstergesidir.

Sabit ısıtma hızında, ağırlık kaybının hızı sıcaklıkla giderek artmakta ve belirli bir sıcaklıkta maksimuma ulaşmış ve tekrar azalmaya başlamaktadır. Kömürler için de gözlemlendiği gibi, bu karakteristik sıcaklık, ısıtma hızının artırılmasıyla daha yüksek değerlere kaymaktadır(30). Asfaltitte 4°C/dak.lık ısıtma hızında, 350°C da artmaya başlayıp 450°C da maksimuma ulaşan termal bozunma hızı, 500°C ın üzerinde yavaşlamakta ve 650°C civarında yeniden artmaya başlamaktadır. Düşük sıcaklık karbonizasyonunun esasını oluşturan bu iki bozunma olayından birincisinin maksimum hızla yürüdüğü sıcaklık, 2°C/dak.lık ısıtma hızında koklaşabilir bir kömür (UM=% 25) için 500°C, daha düşük kömürleşme derecesine sahip (UM=% 36) bir başka örnek için ise asfaltitteki gibi 450°C olarak gözlenmiştir(30). 4°C/dak.lık ısıtma hızında, bu değerlerin artması beklenir. Düşük uçuculu (UM=% 18) bir bitümlü kömür için de 4°C/dak.lık ısıtma hızıyla aynı sıcaklık 510°C olarak saptanmıştır.

Sabit sıcaklık termogramlarında ise, uçuculaşma/bozunma hızı zamanla azalırken ağırlık kaybının bir limite yaklaştığı görülmektedir. 350°C ın altındaki sıcaklıklarda eğrinin eğimi çok kısa bir sürede asimptotik olurken, 375° ve 400°C da giderek hızlanan termal kırılma reaksiyonu sonucu, ağırlık kaybı daha yüksek bir hızla daha uzun bir süre devam et-

mektedir. Birincil bozunmanın tamamlandığı 500°C ve 600°C da düşük sıcaklıklarda başlayan ürünlerin çıkışı hızla tamamlanmakta ve bunlara kıyasla bozunma hızının tekrar arttığı 700°C da elde edilen eğrilerde de, 375° ve 400°C de olduğu gibi, ağırlık kaybı daha yüksek bir hızla daha uzun bir süreye yayılmaktadır. Bekleneceği gibi, Şekil 3.1 den okunan değerler, ısıtma hızı azaldıkça, Şekil 3.2 deki limitlere yaklaşmaktadır.

Birincil bozunmanın tamamlandığı 600°C ın üzerindeki ağırlık kaybı mineral maddesinde karbonat içeren kömürlerde de gözlenmekte ve karbonatların 650°C ile 750°C arasında bozunmasından oluşan CO<sub>2</sub> çıkışına bağlanmaktadır(49,75,76,110). Hidroklorik asit işlemi sonunda kül içeriğinde görülen % 33 lük azalmanın esas olarak karbonatların varlığıyla açıklandığı Avgamasya asfaltiti için de(17,24), 650°C ın üzerindeki sıcaklıklarda karbonatların bozunması ve CO<sub>2</sub> çıkışı beklenmekte ve bu kayıp termogramlarda 650°C da başlayan eğim artışını açıklamaktadır. Şekil 3.1 de, HCl asitle işleme sokulmuş olan asfaltitin termogramında 650°C da başlayan ikincil bozunmanın görülmeyişi de, bu sıcaklıklardaki ağırlık kaybından, HCl de çözünen karbonatların sorumlu olduğu kanısını doğrulamaktadır.

### 3.2. EKSTRAKSİYON VERİMLERİNİN İNCELENMESİ

#### 3.2.1. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Verimleri

Süperkritik gaz ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar, ekstraksiyon koşullarının belirtildiği Tablo 2.3 teki deney numaralarına göre, Tablo 3.1 de sıralanmıştır.

Dönüşme ve verimlerin yakıtın organik kısmı üzerinden yani kuru, mineral maddesiz bazda yakıtın yüzdesi olarak bilinmesi istenirse de, mineral maddenin doğrudan ya da dolaylı olarak tavinindeki henüz aşılammış güçlükler yüzünden, sonuçların kuru, külsüz bazda verilmesi yaygın olarak başvuru olan bir yöntemdir(29,76). Ancak, standart yüksek sıcaklıkta külleştirme yöntemleri, gerçek mineral madde içeriğinden daha düşük sonuçlar verdiğinden, hesaplanan dönüşme ve verimler gerçek değerlerin altında kalmaktadır. Gerek asitle yıkama işlemi sonuçlarından, gerekse termogravimetrik analizden, önemli miktarda karbonat içerdiği bilinen Avgamasya

TABLO 3.1- Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Verimleri

DENEY NO	kkb8150C asfaltitin % si				kkb5800C asfaltitin % si				HC/A Oranı		
	D	BÇ	HC	A	D	BÇ	HC	A			
										D	BÇ
SGE 1	17.3	16.9	12.0	4.9	18.9	18.5	13.1	5.4	71.3	28.7	2.5
SGE 2	28.6	23.1	19.3	3.8	31.2	25.2	21.1	4.1	83.7	16.3	5.1
SGE 3	30.7	28.8	25.7	3.1	33.5	31.4	28.1	3.4	89.4	10.6	8.4
SGE 4	24.8	19.1	13.4	5.7	27.1	20.9	14.6	6.2	69.9	30.1	2.3
SGE 5	33.2	24.2	19.8	4.4	36.3	26.4	21.6	4.8	82.0	18.0	4.6
SGE 6	33.8	28.4	25.1	3.3	36.9	31.0	27.4	3.6	88.3	11.7	7.5
SGE 7		21.4				23.4					
SGE 8		24.6	16.8	7.8		26.9	18.4	8.5	68.2	31.8	2.1
SGE 9		25.1	18.3	6.8		27.4	20.0	7.4	72.9	27.1	2.7
SGE 10		26.1	19.8	6.3		28.5	21.6	6.9	75.7	24.3	3.1
SGE 11	24.4	14.8			26.6	16.2					
SGE 12	28.5	26.4			31.1	28.8					
SGE 13	21.7	16.2			23.7	17.7					
SGE 14	35.9	25.0			39.2	27.3					
SGE 15	18.9	15.6			20.6	17.0					
SGE 16	30.8	30.7			33.6	33.5					
SGE 17	23.2	19.2			25.3	21.0					
SGE 18	31.5	25.6			34.4	28.0					
SGE 19		20.6				22.5					
SGE 20		21.5				23.5					
SGE 21		27.2				29.7					
SGE 22		29.0				31.7					

D: toplam dönüşme, BÇ: benzende çözünen ekstrakt, HC: heksanda çözünenler, A: asfaltlenler

Grafığe ortalama değerler geğirilmifftir.

asfaltitinin külsüz bazdaki dönüşme ve verim değerlerini, mineral maddesiz bazdaki gerçek teorik değerlerine yaklaştırmak için standart kül testinin yanısıra karbonatların  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  da başlayan bozunmasına izin vermeyecek düşük sıcaklık külleştirmesi de uygulanmış (49,75) ve sonuçlar hem  $815^{\circ}\text{C}$  hem de  $580^{\circ}\text{C}$  küllerine bağlı olarak, kuru külsüz bazda asfaltit üzerinden hesaplanmıştır.

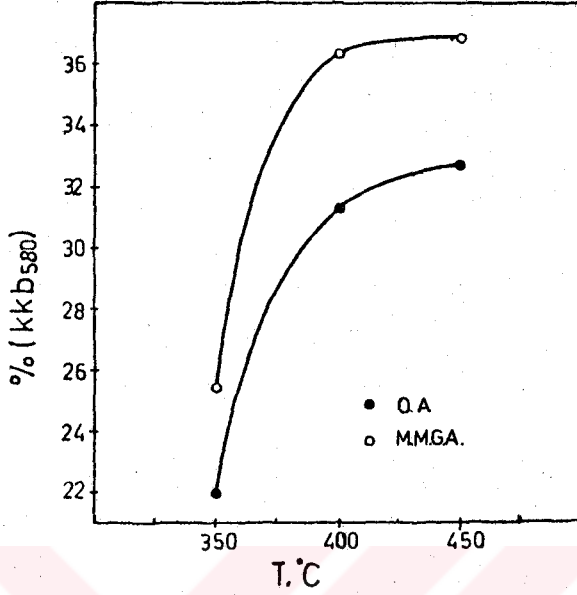
Bölüm 3.2.2 de H-donör çözücü ekstraksiyonu sonuçlarının değerlendirilmesi sırasında  $580^{\circ}\text{C}$  külüne dayandırılan (kkb<sub>580°C</sub>) dönüşme ve verimlerin, asfaltitin organik maddenin dönüşmesini daha doğru ifade edeceği öngörüsü bir kez daha sınanmakta ve doğrulanmaktadır. Bu nedenle de şekillerde ve tartışmada bu değerler kullanılmıştır.

Gaz yoğunluğunun  $0.4 \text{ g/cm}^3$  de tutulduğu tekrarlı deneylerin dönüşme ve sıvı verimlerine uygulanan 2 boyutlu varyans analizinin kaynak (79) da verilen sonuçlarından, toplam dönüşmeyi artırmada sıcaklığın etken olduğu % 99.9 güvenilirlikle, numune cinsinin etken olduğu ise % 95 güvenilirlikle söylenebilir; bu iki değişkenin iç etkileşiminin etken olmadığı görülmüştür.

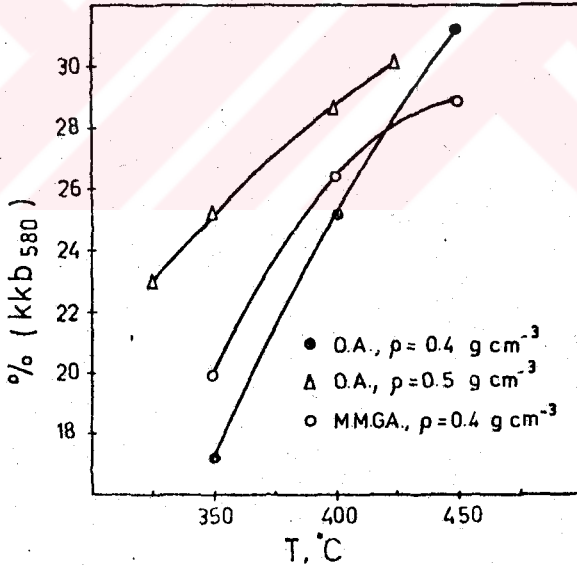
Benzende çözünenler cinsinden sıvı verimi için, tekrarlı deneyler yalnızca sıcaklığın % 99.9 güvenilirlikle etken olduğunu göstermiştir. Mineral madde giderme işlemi ise tek başına gaz ekstraksiyonunun sıvı verimini artırma yönünde etken değildir, fakat sıcaklık ile birlikte verimi etkileyebildiği % 95 güvenilirlikle söylenebilir.

Dönüşme ve benzende çözünen ekstrakt veriminin sıcaklıkla değişimi, ortalama değerler (kkb<sub>580°C</sub>) kullanılarak Şekil 3.3 ve 3.4 te gösterilmiştir. Her iki tip numune için de toplam dönüşmedeki artış  $425^{\circ}\text{C}$  ın üzerinde yavaşlama eğilimindedir ve numuneler arasındaki dönüşme farkı yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir. Mineral madde giderme işleminin, düşük sıcaklıklarda ekstrakt verimini artırma yönünde etkisi olmakla birlikte, bu etkinin sıcaklık arttıkça azaldığı ve  $450^{\circ}\text{C}$  dolayında asit işleminin ekstrakt verimini düşürdüğü gözlenmektedir. Bir başka deyişle, mineral madde gidermenin esas etkisi toplam dönüşmeyi artırma yönündedir ve ekstrakt verimi bu işlemde ancak düşük sıcaklıklarda etkilenmektedir. Termal analiz sonuçlarından görüldüğü gibi ikincil reaksiyonların ön plana çıktığı yüksek sıcaklıklarda, asitle yıkamanın esas olarak gaz verimini artırdığı ve düşük





ŞEKİL 3.3. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Toplam Dönüşmenin Sıcaklıkla Değişimi



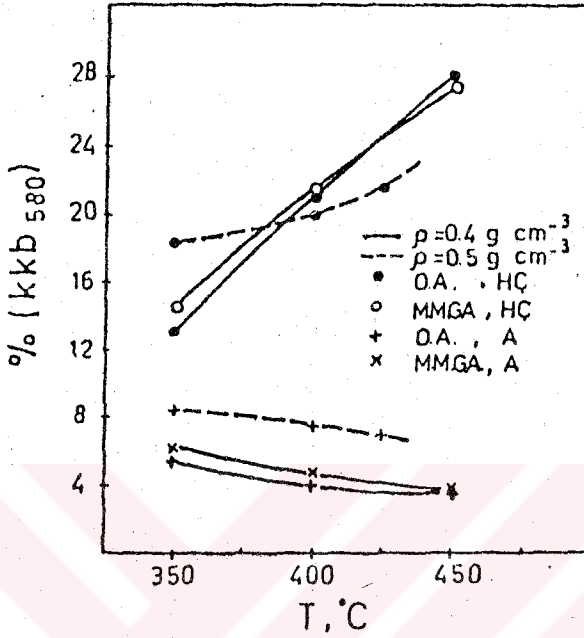
ŞEKİL 3.4. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Benzende Çözünen Ekstrakt Veriminin Sıcaklıkla Değişimi

sıcaklıklarda asit işleminin sonucu açığa çıkabilen ek organik yapının, sıcaklık artışıyla birlikte ısıl kırılmaya uğradığı anlaşılmaktadır.

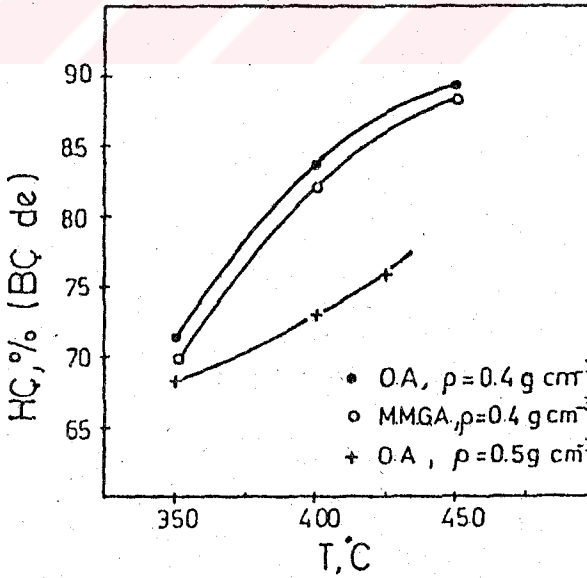
Düşük gaz yoğunluğunda ekstrakt veriminin sıcaklığa karşı gösterdiği duyarlılık, yoğunluk artışıyla birlikte belirgin bir şekilde azalmaktadır. Buna karşılık, düşük sıcaklıklarda, ekstrakt veriminde gaz yoğunluğundaki artış sonucu çok önemli bir yükselme gözlenmektedir. Kritik sıcaklık civarında gaz yoğunluğuna bağlı olarak çözücünün çözme gücünün de artması ve ekstrakt veriminin önemli ölçüde etkilenmesi beklentileri doğrulamaktadır(35).

425°C in üzerinde, toplam dönüşme artmazken, ekstrakt veriminin artmaya devam etmesi, Bölüm 3.3.4 te tartışılan, çözücü bözünmesiyle açıklanabilir. 450°C ta elde edilen yağların <sup>1</sup>H NMR spektrumlarının incelenmesinden, toluenin polimerizasyon ürünlerinin heksanda çözünen ekstrakta geçtiği anlaşılmaktadır. 425°C in üzerinde heksanda çözünenlerin veriminin olduğundan bir miktar yüksek görünmesine yol açsa da, bu gözlem, aşağıdaki tartışmanın yaklaşık 425°C a kadar geçerli olmasını engellemektedir.

Benzende çözünen ekstraktı oluşturan malten ve asfalt verimlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.5 te, benzende çözünen ekstraktın bileşimi ise, içerdiği malten (heksanda çözünenler) yüzdesi cinsinden Şekil 3.6 da görülmektedir. Her iki tip numune için de sıcaklık artışı, heksanda çözünenlerin verimini arttırmakta ve asfalt verimini azaltmaktadır. Düşük gaz yoğunluğunda, heksanda çözünenlerin verimi, asfaltlere kıyasla, sıcaklığa karşı çok daha duyarlıdır ve asfalt verimindeki azalmaya karşın, toplam benzende çözünen ekstrakt veriminin sıcaklıkla artmasını sağlamaktadır. Bir başka deyişle, sıcaklık yükseldikçe asfaltler kısmen ısıl kırılmaya uğrayarak, maltenlere dönüşürken, düşük yoğunluklu gaz tarafından 350°C da çözülememiş olan, asfaltin yapısındaki görece olarak daha az uçucu ve büyük moleküllü bileşikler de ısıl kırılmayla heksanda çözünen ürünler vermektedir. Düşük uçuculuktaki bu bileşikler, gaz yoğunluğu ve dolayısıyla basınç artırıldığında, 350°C da ekstrakta asfalt olarak alınabildiklerinden, 0.5 g/cm<sup>3</sup> gaz yoğunluğunda sıcaklık artışı sonucunda heksanda çözünenlerin veriminde gözlenen artış ile asfalt veriminde gözlenen düşüşün arasındaki fark daha küçük olmakta, dolayısıyla da toplam ekstrakt verimi sıcaklıktan daha az etkilenmektedir. Burada



ŞEKİL 3.5. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Malten ve Asfaltten Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi



ŞEKİL 3.6. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunda Benzende Çözünen Ekstrakt Bileşiminin Sıcaklıkla Değişimi

dikkati çeken ilginç bir sonuç,  $0.5 \text{ g/cm}^3$  gaz yoğunluğunda ve  $350^\circ\text{C}$  da ekstrakta geçen asfalttenlerin bir kısmının, yüksek sıcaklıklarda ısı kırılmadan kısmen korunmuş olmalarıdır. Bu nedenle de, yüksek gaz yoğunluğunda ekstrakt bileşimi, sıcaklığın artırılmasıyla maltenler lehine değişse de, her sıcaklıkta, düşük gaz yoğunluğunda elde edilen ekstraktlara kıyasla, asfaltence daha zengin olma durumunu korumaktadır.

Gaz ekstraksiyonu, Bölüm 3.2.3 te de tartışıldığı gibi, klasik ekstraksiyon ve sıvılaştırma yöntemlerinden organik kompleks yapıda hapsolmuş heksanda çözünen hafif moleküllere gösterdiği seçicilikle ayrılırken düşük sıcaklık karbonizasyonu yönteminden, esas olarak asfalttenleri ısı bozunmadan koruyarak ekstrakt verimini artırmasıyla farklılaşmaktadır.

Gaz ekstraksiyonu sırasında, gaz fazındaki çözücünün kömürlerin yapısına kolayca nüfuz edebildiği gözlenmiştir(38). Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş asfaltitten elde edilen ürünlerin fraksiyonasyon sonuçları da, düşük sıcaklıkta ekstrakt veriminde gözlenen artışın, asfalttenlerin difüzyon limitasyonlarının ortadan kaldırılmasının yanı sıra, kısmen de inorganik yapıya bağlı olan organik moleküllerin açığa çıkmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.

$425^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $0.5 \text{ g/cm}^3$  gaz yoğunluğunda, asfaltitin ağırlıkça yaklaşık % 30 ( $580^\circ\text{C}$ ) kadarı benzende çözünen bir ekstrakt olarak alınabilmekte ve bu ekstraktın % 76 sı heksanda çözünenlerden oluşmaktadır. Bölüm 3.2.3 te tartışılan basınçlı sıvı ekstraksiyonu sonuçlarından, asfaltitin yapısında, sıvı çözücülerde  $200^\circ\text{C}$  dolayındaki sıcaklıklarda çözünebilir ve  $350^\circ\text{C}$  da gaz ekstraktına alınamamış olan büyük moleküllü ve az uçucu asfalttenik bileşiklerin de bulunduğu anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda gaz yoğunluğunun artırılmasıyla bunların da ekstrakta alınması ve verimlerin daha da yükseltilmesi mümkün olabilir.

Gaz ekstraksiyonu verimlerini belirleyen sıcaklık ve basınç koşulları ile literatürde verilen değerlerin benzende çözünmeyenleri de içerdiği gözönüne alındığında, asfaltit için bulunan ekstraksiyon verimleri, kömürler için bulunan değerlerden oldukça yüksektir(27,38,111,112). Öte yandan, kömürler için de ekstrakt verimlerinin ekstraksiyon basıncına karşı çok duyarlı olduğu gözlenmiş ve 300 atmosfere yak-

laşan gaz basınçlarında, ekstrakt verimleri % 30 un üzerine çıkartılabilmektedir(113). Ancak, sözü geçen ekstraktların kullanılan kömürün yaşına bağlı olarak % 25-% 50 arasındaki bir kısmının benzende çözünmeyenlerden, benzende çözünen kesimin de yaklaşık yarı yarıya asfalttenlerden oluştuğu ve uygulanan ekstraksiyon basınçları gözönüne alınırca, Avgamasya asfaltitinden bu yöntemle, kömürlere kıyasla daha yüksek verimli ve kaliteli ekstraktlar elde edildiği yargısına varılabilir.

Gaz ekstraksiyonu yönteminin ekstrakt ve fraksiyon verimleri açısından Soxhlet ekstraksiyonu, kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraksiyonu, piroliz ve H-donör çözücü ekstraksiyonu yöntemleriyle karşılaştırılması Bölüm 3.2.3 te yapılmaktadır.

### 3.2.2. Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Verimleri

Reaksiyon koşulları Tablo 2.4 te sıralanmış olan H-donör çözücü ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 te verilmiştir.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu deneylerinde olduğu gibi, burada da sonuçlar hem 815°C hem de 580°C külleri gözönüne alınarak hesaplanmış, ancak H-donör çözücü ekstraksiyonlarında, deneysel tartımlara dayanan dönüşme hesaplarının yanısıra, Bölüm 2.4.1 de sözü edilen kül dengesinden dönüşme hesabı da yapılmıştır(82,88). Bu yöntemin avantajı, sonuçların, tartım değerlerinde kendini gösteren deneysel kayıplardan etkilenmemesidir. Kül dengesi, beslenen asfaltitteki mineral maddenin sıvılaştırma reaksiyonu sırasında değişime uğramadığını ve tümünün dönüşmeyen kalıntıda kaldığını varsayarak kurulduğundan ve yalnızca beslenen asfaltit ile sıvılaştırılmayan kalıntının kül içeriklerinden yararlandığından, bu şekilde bulunan sonuçların doğruluğu, kül tayinlerinin güvenilirliği ile yapılan varsayımın geçerliliğine bağlıdır. Saplanan kül değerleri, gerçek mineral madde içeriğinden ne denli düşük ise, bu yöntemle bulunan dönüşme değerleri de o ölçüde gerçek dönüşmelerin altında kalacaktır. Aynı şekilde, sıvılaştırma reaksiyonu sırasında, mineral maddenin dönüşmüş ürünlere geçen kısmı olması durumunda da, kül dengesi düşük sonuçlar verecektir. Öte yandan, deneysel tartım değerlerinin kullanıldığı dönüşme değerleri, her iki yönde de hatalı olabilir, yani gerçek dönüşmelerden eksik ya da fazla bulunabilir. Burada kül dengesinden dönüşme hesaplama yöntemi,

TABLO 3.2- H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Verimleri

DENEY NO	kkb <sub>8150C</sub> asfaltitin % si						kkb <sub>5800C</sub> asfaltitin % si											
	D <sub>T</sub>	D <sub>B</sub>	THFÇ	BÇ	G	HÇ	A	PA	D <sub>KD</sub>	D <sub>T</sub>	D <sub>B</sub>	THFÇ	BÇ	G	HÇ	A	PA	D <sub>KD</sub>
HDE 1	34.3	27.5	33.2	26.4	1.1	14.3	12.1	6.8	29.8	37.1	29.7	35.9	28.5	1.2	15.5	13.0	7.4	41.9
HDE 2	32.0	25.7	30.7	24.4	1.3	12.9	11.5	6.3	23.5	34.7	27.9	33.2	26.5	1.4	14.0	12.5	6.8	32.0
HDE 3	35.7	28.8	34.0	27.2	1.6	14.2	13.1	6.8	29.3	38.6	31.3	36.8	29.5	1.8	15.3	14.2	7.3	38.0
HDE 4	43.4	34.0	41.6	32.3	1.7	17.8	14.5	9.3	38.5	46.9	36.9	45.1	35.0	1.9	19.2	15.7	10.1	47.4
HDE 5	50.4	42.3	47.7	39.6	2.7	18.2	21.4	8.1	39.5	54.6	45.9	51.6	42.9	3.0	19.7	23.2	8.7	50.6
HDE 6	58.4	53.0	54.5	49.1	3.9	27.5	21.6	5.4	53.7	63.2	57.4	59.0	53.2	4.2	29.8	23.4	5.8	71.0
HDE 7	60.7	56.3	53.5	49.0	7.3	37.5	11.5	4.4	50.0	65.7	61.0	57.9	53.1	7.9	40.6	12.5	4.8	67.0
HDE 8	69.0	61.9	60.8	53.7	8.2	40.3	13.4	7.0	62.4	77.2	69.3	68.0	60.1	9.2	45.1	15.0	7.9	72.5
HDE 9	60.1	55.1	50.4	45.4	9.7	33.1	12.4	5.0	51.5	65.0	59.7	54.6	49.2	10.5	35.8	13.4	5.4	67.9
HDE 10	59.9	49.9	55.6	45.7	4.2	29.6	16.2	9.9	53.5	67.0	55.8	62.2	51.1	4.7	33.1	18.1	11.1	59.8

NUMUNE

II - - - 17.5 15.5 - 9.4 6.1 2.0 - - - 19.0 16.8 - 10.2 6.6 2.2 -  
(0.1-  
0.2 mm)

D<sub>T</sub>: Toplam dönüşme, THF de çözünenler cinsinden; D<sub>B</sub>: Benzende çözünenler cinsinden toplam dönüşme; THFÇ: THF de çözünen ekstrakt; BÇ: Benzende çözünen ekstrakt; G: Gaz; HÇ: Heksanda çözünenler; A: Asfaltener; PA: Preasfaltener; DKD: Kül dengesinden dönüşme.

TABLO 3.3- H-Donör Çözücü Ekstraksiyonuyla Elde Edilen Gazın Özellikleri ve Ekstraktın Bileşimi

DENEY NO	V g,STP cc	V <sub>ag,STP</sub> cc/g.kkb <sub>580</sub> asf	ρ <sub>g,STP</sub> g/cc	M <sub>g</sub> g/molg.	BÇ içinde %		THFC içinde %			
					HÇ	A	HÇ/A Oranı	HÇ	A	PA
HDE 1	154	10.6	1.14x10 <sup>-3</sup>	25.5	54.3	45.7	1.19	43.1	36.3	20.6
HDE 2	207	14.2	1.00x10 <sup>-3</sup>	12.4	52.9	47.1	1.12	42.1	37.5	20.4
HDE 3	379	26.1	0.68x10 <sup>-3</sup>	15.3	52.0	48.0	1.08	41.6	38.4	19.9
HDE 4	781	61.0	0.30x10 <sup>-3</sup>	6.8	55.0	45.0	1.22	42.7	34.9	22.4
HDE 5	852	66.6	0.44x10 <sup>-3</sup>	10.0	46.0	54.0	0.85	38.2	44.9	16.9
HDE 6	1363	106.5	0.40x10 <sup>-3</sup>	8.9	56.0	44.0	1.27	50.5	39.6	9.9
HDE 7	2269	177.2	0.44x10 <sup>-3</sup>	9.9	76.5	23.5	3.25	70.1	21.6	8.3
HDE 8	1694	239.0	0.39x10 <sup>-3</sup>	8.6	75.0	25.0	3.00	66.3	22.1	11.6
HDE 9	1481	211.8	0.49x10 <sup>-3</sup>	11.1	72.8	27.2	2.67	65.6	24.5	9.9
HDE 10	1007	149.5	0.32x10 <sup>-3</sup>	7.1	64.7	35.3	1.83	53.2	29.0	17.8

V<sub>g,STP</sub>: Standart şartlarda (0°C, 1 atm) gaz hacmi; V<sub>ag,STP</sub>: kkb<sub>580</sub> asfaltinin gramı başına standart şartlarda gaz hacmi; ρ<sub>g,STP</sub>: Standart şartlarda gaz yoğunluğu; M<sub>g</sub>: Gazın mol ağırlığı; BÇ: Benzende çözünenler; THFC: THF de çözünenler; HÇ: Heksanda çözünenler; A: Asfaltinler; PA: Preasfaltinler.

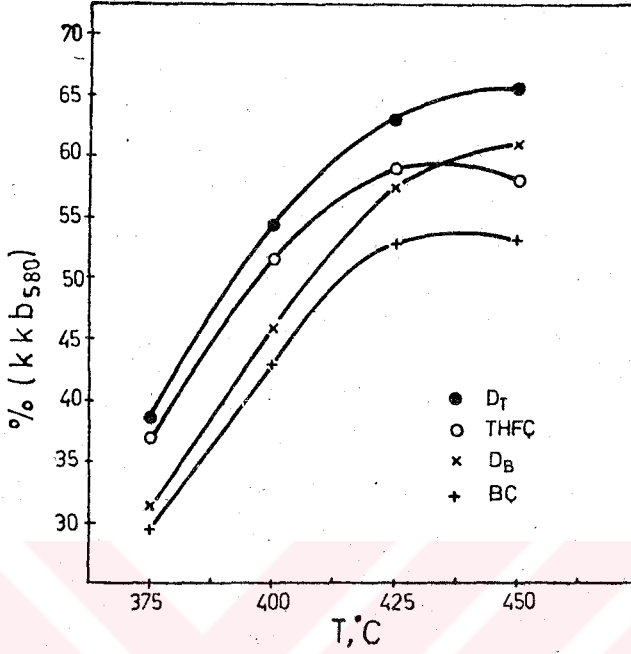


esas olarak, asit işlemleri ve termogravimetrik analiz sonuçlarından kalkılarak yapılmış olan 580°C külüne dayandırılmış dönüşmelerin gerçek dönüşmelere daha yakın olacağı öngörüsünü bir kez daha sınamak için uygulanmıştır. Bu amaçla, orijinal asfaltitin ve THF de çözünmeyen kalıntıların Ek-3'te verilen 580°C ve 815°C küllerinden yararlanılarak bulunan, kül dengesinden dönüşme değerleri ( $D_{KD,580^{\circ}C}$ ,  $D_{KD,815^{\circ}C}$ ) aynı sıcaklıklardaki kül içeriklerine dayandırılmış olan deneysel dönüşme değerleriyle ( $D_T$ ) karşılaştırılmıştır. 815°C küllerinin kullanılmasıyla hesaplanan  $D_{KD}$  değerleri,  $D_T$  değerlerinden sistematik olarak daha düşük bulunmuştur. 580°C küllerine dayandırılmış olan  $D_{KD}$  ve  $D_T$  değerleri incelendiğinde ise hataların daha düşük olduğu ve her iki yönde dağıldığı görülmektedir. Deneysel kayıplardan kaynaklanan hataların ve mineral maddenin tümünün dönüşmeyen katıda kaldığı varsayımının geçerliliğinin her iki durumda da aynı olduğu gözönüne alındığında, iç tutarlılık gereği, 815°C külüne kıyasla 580°C külünün gerçek mineral madde içeriğine daha yakın olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, tartışmada 580°C daki kül değerlerine dayandırılmış olan sonuçlar kullanılacaktır.

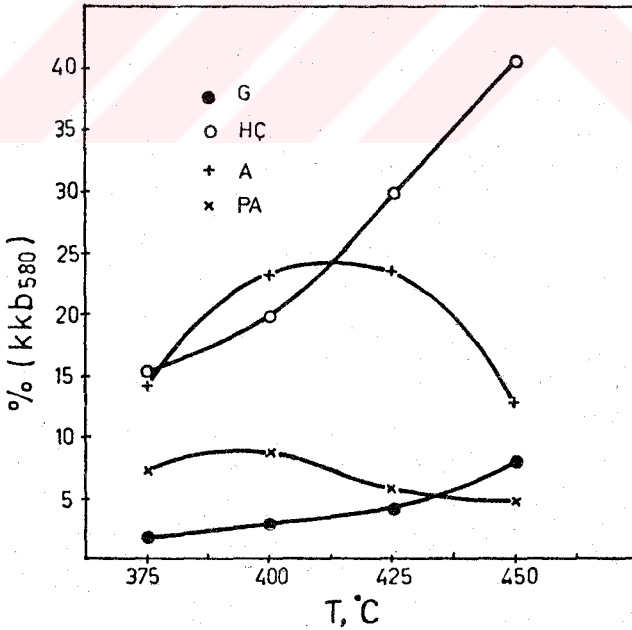
H-donör çözücü ekstraksiyonuyla Avgamasya asfaltitinden elde edilen sıvı ürünlerin miktarı önemli ölçüde yükseltilebilmiştir. Bu deneylerle benzende çözünen ekstrakt verimi % 68 e, THF de çözünenler cinsinden toplam dönüşme ise % 77 ye ulaşmıştır. Gaz ekstraksiyonuyla aynı sıcaklık aralığında uygulanan tetralin ekstraksiyonu sırasında asfaltitin ısıl bozunma ürünleri, tetralinin verdiği H atomlarıyla stabilize olduklarından sıcaklık ve dolayısıyla da ısıl bozunma arttıkça iki yöntemin verimleri arasındaki fark açılmakta ve 450°C da gaz ekstraksiyonunda % 30 olan benzende çözünen ekstrakt verimi, bu yöntemle aynı sıcaklıkta iki katına çıkabilmektedir.

THF ve benzendeki çözünürlük cinsinden dönüşme ve toplam sıvı verimlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.7 de, gaz ve çözücü fraksiyonu verimlerinin ayrı ayrı sıcaklıkla değişimi ise Şekil 3.8 de görülmektedir.

Sıcaklık dışındaki tüm reaksiyon parametrelerinin sabit tutulduğu bu deneylerde, sıcaklığın 375°C-450°C aralığındaki artışıyla, asfaltitin toplam sıvı ve gaz ürünlere dönüşen yüzdesinin de artmakta olduğu gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, özellikle 425°C ın üzerinde artış hızı yavaş-



ŞEKİL 3.7. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Dönüşme ve Toplam Sıvı Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi



ŞEKİL 3.8. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Gaz, Malten, Asfalt ve Preasfalt Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi

lamaktadır ve bu yavaşlama THF de çözünenler cinsinden dönüşme ( $D_T$ ) değerleri için daha belirgindir. Öte yandan benzende çözünen toplam sıvı verimi  $425^{\circ}\text{C}$  in üzerinde artış göstermemekte, THF de çözünen toplam sıvı verimi ise bu sıcaklığın üzerinde azalmaktadır. Aynı sıcaklıklarda sıvı verimleri azalır ya da aynı kalırken, toplam dönüşmenin yükseldiği kömürler için de gözlenmiş ve bu durum kömürden üretilen sıvıların bozunarak gaz verimini artırmalarıyla açıklanmıştır(99).

Dönüşme ve toplam sıvı verimlerindeki bu değişimler, sıvılaşma mekanizmasını açıklamakta kullanılan çözünürlük gruplarının davranışı gözönüne alındığında daha anlaşılır olmaktadır. Preasfalten verimi düşük sıcaklıklarda daha fazladır ve  $400^{\circ}\text{C}$  a kadar bir miktar artma gösterip, bu sıcaklığın üzerinde tekrar azalmaktadır. Bir başka deyişle, asfaltitin, birincil bozunma ürünleri arasında, çözünürlüğü düşük, büyük molekülü ve görel olarak daha polar olan preasfaltenlerin(93,114) bulunma olasılığı, asfaltitin ve preasfaltenlerin ısıl bozunma hızının daha yavaş olduğu düşük sıcaklıklarda daha fazladır. Asfaltitten atmosferik basınçta Soxhlet ekstraksiyonu ile % 2.2 kadar benzende çözünmeyip THF de çözünen preasfalten ekstrete edilebildiğine göre (Tablo 3.2)  $375^{\circ}\text{C}$  ta 2 saat tetralin ekstraksiyonuyla çözümlenilebilen % 7.3 preasfaltenin bir kısmı, ısıl kırılmayla oluşmuş, reaktif ara ürünlerin, donör çözücünden aktarılan hidrojen ile kararlı hale geçirilmesinin ürünü olabilir. Asfaltitten preasfalten oluşumunun hızı sıcaklıkla biraz artıyorsa da,  $400^{\circ}\text{C}$  in üzerinde preasfaltenlerin ısıl bozunması ön plana geçmekte ve  $425^{\circ}\text{C}$  in üzerinde tekrar yavaşlamaktadır. Ortamdaki hidrojen ile stabilize edilebildiklerinde preasfaltenler bu bozunma sonucu, ağırlıklı olarak asfalten ve maltenlere dönüşeceklerdir(50,84).

Preasfaltenlere kıyasla çok daha yüksek olan asfalten verimi de benzer bir şekilde, sıcaklıktaki artışla önce artıp sonra tekrar azalmaktadır. Maksimum asfalten verimi, preasfaltenlerin maksimize edildiği sıcaklıktan biraz daha yüksek olan  $400^{\circ}\text{C}$  ile  $425^{\circ}\text{C}$  arasındaki bir sıcaklıkta elde edilmektedir. Asfalten veriminin düşük sıcaklıklarda preasfalten veriminden çok daha yüksek olması, bu sıcaklıklarda, çözücünün hidrojeni ile stabilize edildiğinde, asfalten grubunun çözünürlük özelliklerine sahip olan, reaktif ara ürünlerin de doğrudan asfaltitin ısıl bozunmasıyla oluşabildiğini düşündürmektedir. Kömürler için de önceleri kömür → asfalten →

malten sırasını izleyen(90,115) sonradan bunlara preasfaltenlerin de katıldığı(72) seri ya da paralel reaksiyonlardan oluşan basit mekanizma açıklamaları, son yıllarda giderek kompleksleşmiş ve yerlerini esas olarak kömür ve tüm ara ürünlerin, kendilerinden hafif tüm çözünürlük gruplarına dönüştüğü kinetik modellere bırakmıştır(107,114,116). Deneysel verileri daha iyi açıklayan bu modeller, katı yakıtlardan malten ve gazların da doğrudan oluşabildiğini göstermektedir.

Ayrıca asfaltitin yapısında, Bölüm 3.2.3 te de tartışılacağı gibi, 210°C civarındaki sıcaklıklarda basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile çözünüretilen asfaltenler de bulunmaktadır. Asfaltit ve kısmen de preasfaltenlerden kaynaklanan asfaltenlerin veriminin yaklaşık 415°C a kadar artması tüm pirolitik reaksiyonların dönüşme ve hızlarının sıcaklıkla artmasıyla ilişkilidir(99,117). Bu sıcaklığın üzerinde verimde görülen hızlı düşüştü giderek asfaltenlerin bozunma reaksiyonlarının ön plana çıktığı anlaşılmaktadır. Asfaltenlerin bozunma ürünleri, stabilize edilemediklerinde yeniden polimerize olabilecekleri gibi, ortamdaki hidrojen ile eşaş olarak maltenlere, kısmen de gazlara dönüştürülebilirler(50,52, 114).

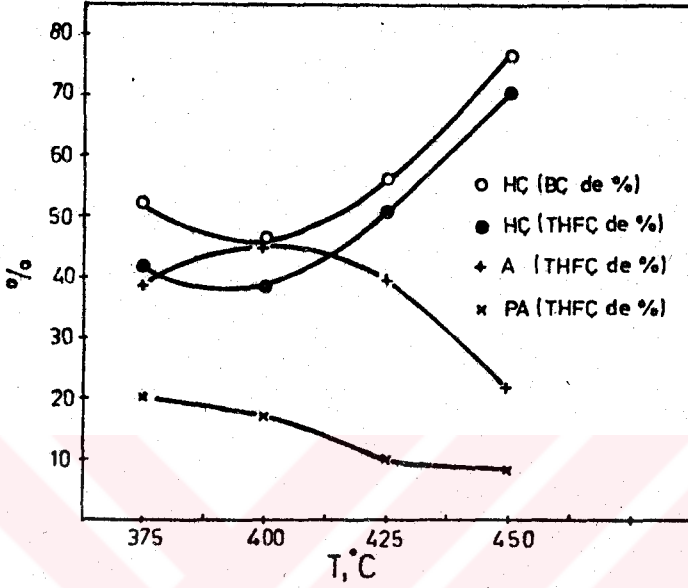
Heksanda çözünen maltenlerin verimi sıcaklıkla sürekli artmakta ve bu artış özellikle 400°C in üzerinde hızlanmaktadır. Preasfalten ve asfaltenlerin ısıl bozunma reaksiyonlarının belirleyici olmadığı düşük sıcaklıklarda da yüksek malten verimleri elde edilmesi, görece olarak daha küçük yapılar içermesi beklenen bu çözünürlük grubunun da, doğrudan asfaltitten kaynaklanmış olduğunun göstergesidir(52). Ancak 375°C taki malten veriminin 350°C ta süperkritik koşullarda gaz ekstraksiyonu ile seçici olarak çözünüretilen aynı grubun veriminin çok az üzerinde olmasından, düşük sıcaklıklarda elde edilen maltenlerin büyük bir kısmının pirolitik reaksiyonların ürünü olmadığı anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, sıcaklık yükseldikçe özellikle 400°C in üzerinde ısıl kırılma ürünü olarak heksanda çözünen oluşumu artmaktadır. 400°C ile 425°C arasında heksanda çözünenler veriminde gözlenen artışın, preasfaltenlerdeki azalma ile açıklanabilenin çok üzerinde olması, bu sıcaklıklarda maltenlerin önemli bir bölümünün, doğrudan asfaltitin pirolitik bozunmasından kaynaklandığının belirtisidir. 425°C in üzerinde asfaltenlerin maltenlere dönüşme reaksiyonlarının önem kazandığı, bu aralıkta verimlerdeki değişimlerin ilişkisinden görülebilir.

Bir başka deyişle, 425°C in üzerinde toplam sıvı verimleri sıcaklıkla değişmezken, ekstraktın içindeki asfaltlenler hızla tükenmekte, maltenler ise aynı hızla artmaktadır ve 425°C ile 450°C arasında maltenlerin oluşması yalnızca asfaltlenlerin kırılmasıyla açıklanabilecek miktardadır.

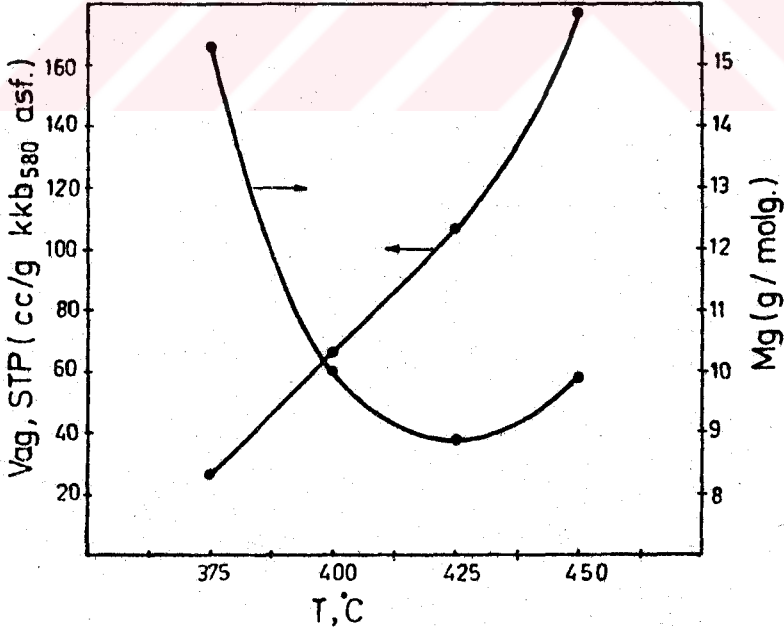
Genel olarak çok düşük bulunan gaz verimi de sıcaklık aralığı boyunca artmaktadır, yalnız gaz verimindeki artış, maltenlere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda, özellikle de 425°C in üzerinde hızlanma göstermektedir. 425°C in üzerindeki sıcaklıklarda gaz verimindeki artış kömürlerle yapılan benzer çalışmalarda da gözlenmiş (50,99,118) ancak maltenler ile tetralinin gazlara dönüşmesinin 450°C in üzerindeki sıcaklıklara kadar önem kazanmadığı belirtilmiştir (50,52).

Benzende ve THF de çözünen ekstraktların bileşiminin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.9 da görülmektedir. THF de çözünen ekstraktın preasfaltlen içeriğindeki azalma 400°C ile 425°C arasında hızlanırken, asfaltence en zengin ekstrakt, 400°C da, maltenlerce en fakir ekstrakt ise 390°C dolayında elde edilmektedir. 425°C in üzerinde ekstraktın preasfaltlen içeriği çok az değişirken, asfaltlenler giderek artan oranlarda yerlerini heksanda çözünen ürünlere bırakmaktadır. Preasfaltlen içeriği diğerlerine kıyasla düşük olduğundan, benzende çözünen ekstrakt için de benzer bir değişme söz konusudur. Malten içeriği 400°C a dek azalıp, bu sıcaklığın üzerinde tekrar artmakta ve 450°C ta % 76.5 a ulaşmaktadır. Gaz ekstraktlarına kıyasla asfaltence daha zengin olan tetralin ekstraktlarının diğer yöntemlerle elde edilen ekstraktlarla, fraksiyon verimleri açısından kıyaslanması Bölüm 3.2.3 te yapılacaktır.

Şekil 3.10 da görüldüğü gibi, standart şartlarda, asfaltitin birim ağırlığı başına oluşan gazın hacmi giderek artan bir hızla yükselirken yoğunluğu ya da molekül ağırlığı 425°C a kadar azalıp tekrar artmaktadır. 425°C in altındaki sıcaklıklarda kırılmayan bazı ağır ekstrakt bileşenlerinin ya da asfaltit kökenli bazı ek organik yapıların, bu sıcaklığın üzerinde gazın ortalama mol ağırlığını yükseltecek büyüklükte moleküller vererek parçalanmış olması gerekir. Bölüm 3.3'te çeşitli yöntemlerle saptandığı ve kömürlerle yapılan çalışmalarda da gözlendiği gibi, gaz ürünün içinde karboksil gruplarının bozunma ürünleri olan CO ve CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, aromatikleşme ve uzun alkil zincirlerinin kırılmasından oluşan C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbonları ve kısmen de aromatik halkalar arasındaki S köprülerinin kırılmasından olu-



ŞEKİL 3.9. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Ekstrakt Bileşiminin Sıcaklıkla Değişimi



ŞEKİL 3.10. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonunda Gaz Veriminin ve Mol Ağırlığının Sıcaklıkla Değişimi

şan H<sub>2</sub>S in bulunması beklenmektedir(50,106,118,119). Gazın ortalama molekül ağırlığının genel olarak düşük bulunması, Avgamasya asfaltitinin düşük sıcaklık karbonizasyonundan elde edilen gaz üründe de gözlenmiş olan H<sub>2</sub> gazının varlığıyla açıklanabilir(19). 425°C ın üzerinde gaz ürünün molekül ağırlığının tekrar yükselmesi ise yine ileride değinilecek olan, asfaltenlerin ortalama alkil zinciri uzunluklarında bu sıcaklıklarda görülen ve preasfaltenler için de söz konusu olan şiddetli azalmaya ve alkil bağlama derecesindeki düşüşle, dolayısıyla da hidrokarbon gazlarının çıkışıyla ilişkili olmalıdır. 450°C a yaklaşan sıcaklıklarda hidrokarbon gazlarının çıkışındaki artış, kömürler için de gözlenmiştir(50).

Buradaki gibi yalnızca H-donör çözücü ile, H<sub>2</sub> gazı kullanılmadan yapılan bazı ekstraksiyon çalışmalarında, kömürlerin toplam dönüşmelerinin belli bir sıcaklıkta maksimuma ulaşp, sonra tekrar azalmaya başlaması, bu sıcaklığın üzerinde kömür radikallerinin stabilizasyonu için, çözücünün H-donör kapasitesinin yetersiz kalışı ile açıklanmıştır(83, 120). Diğer model çözücülere kıyasla, tetralinin bu açıdan çok daha etkin olduğu belirtilmişse de(83), dönüşme-sıcaklık ilişkisi, çözücünün yanısıra, kullanılan kömüre de çok bağlı bulunmuştur(120).

Sıvılaştırma çalışmalarında dönüşme ve verimleri etkileyen en önemli değişkenlerden birinin de sıcaklık ve kullanılan çözücünün yanısıra, reaksiyon süresi olduğu bilinmektedir(85). Ancak dönüşmelerin süreyle değişiminin de kullanılan çözücüyle(86,114,121) ve reaksiyon sıcaklığıyla(86,107, 117,121) yakından ilişkili olduğu, bir başka deyişle sıcaklık, süre ve çözücü tipinin iç ilişkili değişkenler olduğu gözlenmiştir.

Çözücünün kalitesi düşük sıcaklıklarda asfalten ve preasfalten verimlerini etkilerken(86,114), yüksek sıcaklıklarda daha da önem kazanmakta ve özellikle de, radikal konsantrasyonunun arttığı(85) ve polimerizasyon/kondenzasyon reaksiyonlarının önem kazandığı uzun reaksiyon sürelerinde(81,82,122) iyice belirginleşmektedir. Bu çalışmada, diğer çözücülerle kıyaslandığında, özellikle yüksek sıcaklıklarda etkin bir H-donör olduğu belirtilen(84-86) tetralin kullanılmış ve çözücü etkisi ayrıca incelenmemiştir.

Bazı çalışmalarda dönüşmenin iki saate kadar süreyle



arttığı görülmüşse de(123,124), diğerlerinde özellikle yüksek sıcaklıklarda süreye bağlı olarak dönüşmelerde gözlenen maksimum, H-donör kapasitesinin yetersizliği sonucu THF de çözünmeyen ürünlerin oluştuğu ikincil reaksiyonlarla açıklanmış ve çoğu kez tetralin kullanımıyla giderilebilmiştir(82,86,121).

Bölüm 2.3.4 te de belirtildiği gibi, bu çalışmada sürenin etkisinin yalnızca 375°C da incelenip, detaylı olarak araştırılmamasının nedeni, otoklavın ısıtılması sırasında başlayıp, soğutulması sırasında da devam eden sıvılaştırma reaksiyonlarının, gerçek reaksiyon süresinin saptanmasını olanaksız kılmasıdır(84,89,90). Süre etkisi genellikle, istenilen sıcaklığa ulaşılmamasından başlayarak incelenmektedir, oysa bazı araştırmacılar tarafından, preasfalten ve asfalten verimlerinin ısıtma süresinde belli bir maksimum değere kadar artıp sonra da tekrar azalmaya başladığı gözlenmiştir(84). Bu maksimumları nominal reaksiyon süresi içinde görmek, ancak hızlı ısıtılabilen sistemlerde mümkün olmuştur(86,110).

Tablo 3.2 de verilen sonuçlarda, 375°C da Avgamasya asfaltitinden elde edilen gaz dışındaki verimlerin süreyle önce azalıp sonra arttığı görülmektedir. Azalma, ısıtma sırasında ya da ilk yarım saatte ulaşılan bir maksimumun ardından geliyor olmalıdır(84). Diğer bazı çalışmalarda da verimlerin süreyle bir miktar azalıp tekrar arttığını gösteren veriler bulunmaktadır(90,110,125), fakat bunlar deney hatası olarak kabul edilip açıklanmamıştır. Asfaltit için verimlerde gözlenen bu minimum noktası, eğer deney hatalarından kaynaklanmıyorsa, sistemdeki kütle transferi sınırlamalarıyla ilişkili, dolayısıyla da otoklavı çalkalama/karıştırma hızının yetersizliğinin bir göstergesi olabilir(81,107). Başlangıçtaki hızlı fiziksel ayrışma ve termal parçalanmanın ardından, dönüşme hızlarının difüzyon tarafından kontrol edildiği bir devrenin geldiği bilinmektedir(82,88).

Kütle transferinin hızı sınırlayan bir etken olduğunu düşündüren bir başka gösterge de yine Tablo 3.2 de verilen sonuçlarda görülen tane büyüklüğünün etkisidir(82). 0.1-0.2 mm elek arası Avgamasya asfaltitinden 450°C ta, ağırlıkça 5 katı tetralinle elde edilen dönüşme ve verimler, tane büyüklüğünün 0.074 mm nin altına indirilmesi ve çözücü/asfaltit oranının ağırlıkça 10/1 değerine çıkarılmasıyla önemli ölçüde yükselmiştir. Yalnızca çözücü/asfaltit oranının yüksel-

tildiği, 0.1-0.2 mm elek arası asfaltite yapılan deney sonuçlarından ise verimlerdeki artışın çözücü oranındaki değil, tane büyüklüğündeki değişiklikten kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Tane büyüklüğünün etkisi, 425°C a kıyasla 450°C ta daha fazladır. Yüksek sıcaklıkta artan radikal konsantrasyonu(85) ve ikincil reaksiyonlardan(81,82) dolayı difüzyon sınırlamalarının, birarada yürüyen stabilizasyon ve polimerizasyon reaksiyonları arasındaki yarışmada daha da önem kazanması, beklenen bir sonuçtur. Asfaltitteki mineralerin farklı elek aralığındaki fraksiyonlara eşit dağılması olmaları olasılığına karşı(76,126), verim hesaplarında, her iki fraksiyona da ayrı ayrı uygulanan analiz sonuçlarından yararlanılmıştır.

Tetralin/kömür oranının belli bir değerin altına düşmemek koşuluyla dönüşme hızları üzerinde etkili olmadığı gözlenmişse de, alt limit ya da optimum değer olarak, kullanılan kömüre ve reaksiyon koşullarına göre geniş bir aralıkta, 2/1 ile 6/1 arasında değişen oranlar saptanmıştır(46,49,82, 88). Avgamasya asfaltiti için ise 5/1 oranında çalışılmış ve çözücü miktarının bu oranın üzerine çıkarılmasının gereksiz hatta verimli çalkalamaya elveren karışım viskozitesinden uzaklaşılması nedeniyle sakıncalı olduğu saptanmıştır.

Tetralinin 500°C taki pirolizinin hava ya da argon atmosferinde gerçekleştirilmesinin farketmediği belirtilmişse de(97), katı yakıtın oksidasyonunun dönüşme üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu bilinmektedir(82). Hacmi çok küçük olan bombalarda, bu etki ölçülebilir boyutlara ulaşmamaktaysa da, H<sub>2</sub> atmosferinin kullanılmadığı durumlarda, ortamdaki hava genellikle N<sub>2</sub> gibi inert bir gazla uzaklaştırılmaktadır(49,99, 127). Avgamasya asfaltiti ile 400°C da, tüm koşullar aynı kalmak üzere N<sub>2</sub> ve hava atmosferlerinde yapılan deneylerin Tablo 3.2 de verilmiş olan sonuçlarından, ekstraksiyon ortamında hava bulunmasının preasfalten verimi dışındaki tüm verim ve dönüşme değerlerini, özellikle de asfalten verimini düşürdüğü görülmektedir. Bundan da preasfalten ve dönüşmeyen katı verimlerdeki artışın oksidasyondan en çok etkilenen asfaltenlerin heteroatom ve özellikle de oksijen içeriği açısından daha zengin ve çözünürlüğü daha az olan preasfaltenlere, kısmen de çözünmeyen ürünlere dönüşmüş olmasıyla açıklanabileceği anlaşılmaktadır.

Bu yöntemle Avgamasya asfaltiti için bulunan dönüşme değerleri, kömürler için bildirilen aralıkların içine düş-

mektedir(50,106,127). Ekstraksiyonun H<sub>2</sub> gazı atmosferinde yapılması, radikallerin hidrojen açığının donör çözücüyle karşılanmasını engellemediğinden(52,87), bazı kömürler için dönüşme değerleri, H<sub>2</sub> gazı kullanımı ile değişmemektedir(49, 127). Ancak yüksek mineral madde ve kükürt içeren kömürlerde H<sub>2</sub> gazı kullanımıyla dönüşmelerde % 10 a varan artışlar olabilmektedir(127). H<sub>2</sub> gazı varlığında, mineral maddenin katalitik etkisiyle açıklanan bu artışın asfaltitte de gerçekleşmesi olasıdır. Verimleri artırabilecek daha önemli iki önlem, deney sisteminde kullanılan ısıtma ve daha da önemlisi örneğin manyetik karıştırıcı kullanımıyla çalkalama hızlarının yükseltilmesi, böylece de kütle transferinin sınırlayıcı olmaktan çıkarılması ve radikal birleşme reaksiyonlarının kısmen engellenmesi olabilir. Yüksek sıcaklıklarda, hızlı ısıtmanın ardından kısa sürelerde çalışılması da ikincil reaksiyonları azaltabilir(86,122). Verimlerin daha da artırılma olasılığına karşın, elde edilen ekstrakt verimleri, Avgamasya asfaltitinden diğer yöntemlerle çekilebilenin çok üzerindedir ve deneysel sonuçlardan gerek ekstraksiyon mekanizması gerekse asfaltit ve ekstraktların yapıları hakkında anlamlı bilgiler edinilebilmektedir.

### 3.2.3. Basıncılı Sıvı, Süperkritik Gaz ve Hidrojen-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Yöntemlerinin Fraksiyon Verimleri Açısından Soxhlet Ekstraksiyonu ve Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu ile Kıyaslanması

Bölüm 2 de belirtildiği gibi, yapı analizi için tekrarlanan tipik süperkritik gaz ve H-donör çözücü ekstraksiyonu ürünlerinin yanısıra, orijinal ve mineral maddesi giderilmiş asfaltitten kritikaltı koşullarda basıncılı (10 atm) sıvı ekstraksiyonuyla elde edilmiş olan iki ekstrakt da, kıyaslama amacıyla, çözücü fraksiyonasyonu ve kolon kromatografisi ile parafinik, nötral ve polar kesimlere ayrılmıştır. Fraksiyonlama yöntemleri arasındaki, önemli boyutlara varabilen farklılıkları giderebilmek için, tümü, Bölüm 2.4 te açıklandığı gibi, aynı yöntemle ayrılan benzende çözünen ekstrakt fraksiyonlarının verimleri Tablo 3.4 te, ekstrakt bileşimleri ise Tablo 3.5 te görülmektedir. Avgamasya asfaltitinin İkinci v.ç.a. tarafından incelenen piroliz sıvısı(19) ve Bartle v.ç.a. tarafından incelenen mineral maddesi giderilmiş asfaltitin Soxhlet ekstraktı(23) ile kıyaslama yapabilmek için tabloya 815°C külüne dayandırılmış olan verimler geçirilmiş ve tartışmayı kolaylaştırmak amacıyla, sözü geçen kaynaklardan hesaplanmış olan değerler de eklenmiştir.

Daha önceki çalışmalardan bilindiği gibi, Avgamasya asfaltitinden Soxhlet ekstraksiyonu ile, kömürlere kıyasla, daha yüksek ekstrakt verimleri elde edilebilmekte, özellikle de asitle yıkama işlemi ile verim artırılabilir (22,23). Ekstraksiyon sıcaklığında ve dolayısıyla basıncındaki artışla daha da yükselen verimlerin belirli bir noktadan sonra tekrar düşme gösterdiği gözlenmiştir (22,24). Maksimum verim sıcaklıktan çok basınca bağımlı olarak, çözücünün buhar basıncının yaklaşık 10 atmosfere eşit olduğu noktada (toluen için 215°C) gözlenmiş ve sabit sıcaklıkta basıncı inert bir gazla (N<sub>2</sub>) artırarak tekrarlanabilmiştir. 30 atm.de sıcaklığın 215°C ile 292°C arasında değiştirilmesinin verimi etkilemediği de gözlemlendiğinden, verimdeki azalma, basıncın doğrudan fonksiyonu olan viskozitenin artışı ve bunun sonucu olarak da difüzyon katsayılarının düşmesi ile açıklanabilir (128).

Tablo 3.4 ve 3.5 teki sonuçlardan, ekstrakt veriminin, yaklaşık 200°C a kadar sıcaklıkla artmasının, esas olarak çözünen asfalten miktarındaki artıştan kaynaklandığı ve kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraksiyonuyla asfaltence en zengin ekstraktın elde edildiği görülmektedir. Bu da pentanda çözünenlerden görece olarak daha büyük moleküllü olması beklenen asfaltenlerin çözünebilirliğünün yüksek sıcaklıklarda daha fazla oluşuna bağlanabilir. Soxhlet ekstraktına kıyasla, 10 atm ekstraktında, gaz kromatografisi ile esas olarak alkanlardan oluştuğu anlaşılan, alifatik fraksiyon içeriği de önemli bir artış göstermektedir.

Beklendiği gibi (27,41,42), asfaltitin 350°C da gaz ekstraksiyonuyla, gerek Soxhlet ekstraksiyonu, gerekse düşük sıcaklık pirolizine kıyasla daha yüksek benzende çözünen ekstrakt verimi elde edilebilmektedir. Soxhlet ekstraksiyonuna kıyasla, gaz ekstraksiyonuyla tüm fraksiyonların verimi artıyorsa da, esas artış üç katına çıkan malten (pentanda çözünenler) veriminde gözlenmektedir. 350°C gaz ekstraktındaki malten miktarı, özellikle de parafinik ve nötral fraksiyonları, 525°C piroliz sıvısındaki çok benzer ise de, gaz ekstraktı çok daha fazla miktarda, ısı kırılmadan korunmuş asfalten içermektedir. Bölüm 3.1 ve 3.2.1 deki sonuçlardan ısı bozunmanın hızlandığı anlaşılan 450°C daki gaz ekstraksiyonuyla da, asfaltenlerin bozunmasına karşın, pirolize kıyasla yine de önemli miktarda asfalten elde edilmesi ve bu miktarın gaz yoğunluğuyla artması, süperkritik gazın, çözdüğü asfaltenleri, yüksek sıcaklıklardaki kırılmadan kıs-

TABLO 3.4- kkb<sub>815</sub>°C Asfaltitinin Yüzdesi Olarak Kromatografik Fraksiyonların Verimi

	Orijinal Asfaltit				M.M.G. Asfaltit			
	SGE 350°C ρ=0.5	SGE 450°C ρ=0.4	HDE 400°C g/cc	HDE 425°C g/cc	Soxhlet Ekstraktı <sup>b</sup>	10 atm Ekstraktı	SGE 350°C ρ=0.5	SGE 450°C ρ=0.4
525°C								
Piroliz	10 atm							
% Sıvısı <sup>a</sup>	Ekstraktı	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc
PG	14.0	6.9	13.4	25.7	18.3	27.8	5.2	7.9
A	1.1	14.6	8.4	3.8	21.6	21.8	8.1	18.0
PGPE	3.5	1.3	3.2	3.4	2.0	4.6	0.4	1.5
PGBE	8.0	4.6	8.7	20.9	15.1	20.5	3.9	5.5
PGME	2.5	1.0	1.5	1.4	1.2	2.7	0.9	0.9
BGBE	1.1	13.7	7.6	2.6	20.1	19.5	7.6	17.2
BGME		0.9	0.8	1.2	1.5	2.3	0.5	0.8

PG : n-Pentanda çözünenler; A: Asfalttenler; PGPE: n-Pentanda çözünenlerin n-Pentanda eluatu, PGBE: n-Pentanda çözünenlerin benzen eluatu, PGME: n-Pentanda çözünenlerin metanol eluatu; BGBE: Benzende çözünenlerin benzen eluatu, BGME: Benzende çözünenlerin metanol eluatu.

<sup>a</sup>Kaynak 19 dan hesaplanmıştır.

<sup>b</sup>Kaynak 23 den hesaplanmıştır.

TABLO 3.5- Benzende Çözünen Ekstraktın Yüzdesi Olarak Kromatografik Fraksiyonların Verimleri

		Orjinal Asfaltit						M.M.C. Asfaltit	
		SCE		SCE		SCE		SCE	
		350°C	450°C	350°C	450°C	350°C	450°C	350°C	450°C
		$\rho=0.5$	$\rho=0.4$	$\rho=0.5$	$\rho=0.4$	$\rho=0.5$	$\rho=0.4$	$\rho=0.5$	$\rho=0.4$
		10 atm	HDE	10 atm	HDE	10 atm	HDE	10 atm	HDE
		Ekstraktı	400°C	Ekstraktı	425°C	Ekstraktı	425°C	Ekstraktı	425°C
		g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc	g/cc
		Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>	Ekstraktı <sup>b</sup>
PÇ	52°C	32.1	87.1	46.0	56.1	38.8	30.5	58.7	83.8
A	Piroliz	67.9	12.9	54.0	44.0	61.2	69.5	41.3	16.2
	% Sıvı <sup>a</sup>								
PÇPE	23.2	6.0	14.7	11.5	9.3	2.6	5.8	13.5	10.4
PÇBE	53.0	21.4	39.9	70.9	41.3	29.4	21.2	40.3	69.8
PÇME	16.5	4.7	6.9	4.7	5.5	6.8	3.5	4.9	3.6
BÇBE	7.3	63.7	34.8	8.8	39.4	57.4	66.4	38.4	12.7
BÇME		4.2	3.7	4.1	4.6	3.8	3.1	2.9	3.5

PÇ : n-Pentanda çözünenler; A: Asfalttenler; PÇPE: n-Pentanda çözünenlerin n-Pentan eluatu, PÇBE: n-Pentanda çözünenlerin benzen eluatu, PÇME: n-Pentanda çözünenlerin metanol eluatu; BÇBE: Benzende çözünenlerin benzen eluatu, BÇME: Benzende çözünenlerin metanol eluatu.

<sup>a</sup>Kaynak 19 dan hesaplanmıştır.

<sup>b</sup>Kaynak 23 den hesaplanmıştır.



men koruduğunun belirtisidir.  $^1\text{H-NMR}$  ile  $450^\circ\text{C}$  gaz ekstraktında gözlenen toluenin polimerizasyon ürünleri yardımıyla ekstraksiyon sırasında ortamdaki varlığı kanıtlanan serbest radikallerin, donör çözücü ile kıyaslandığında önemli boyutlara varmayan bu stabilizasyonda payı olabilir (Bkz. Bölüm 3.3.4). Malten/asfalten oranının ekstraksiyon sıcaklığıyla artması ve  $450^\circ\text{C}$  gaz ekstraktındaki malten miktarının,  $525^\circ\text{C}$  piroliz sıvısındakiye kıyasla çok yüksek olması da, piroliz sırasında, ısıl kırılma ürünlerinin büyük bir kısmının polimerizasyonla çözünmeyen semikoka dönüştüğünün başka bir göstergesidir.  $450^\circ\text{C}$  da, pentanda çözünenlere, toluenin polimerizasyon ürünlerinin karışmış olması, bu gözlemi değiştirmektedir.

Bitümlü şistler için süperkritik toluen ile elde edilen ekstrakt verimleri, kritikaltı koşullardaki toluen ile çözünürleştirilene kıyasla yüksek bulunmuşsa da(43), asfaltitin  $350^\circ\text{C}$  daki gaz ekstraktı verimi,  $215^\circ\text{C}$  daki basınçlı sıvı ekstraktı veriminin çok az üzerindedir. Kömürler için de benzer gözlemler yapılmıştır(129). Fakat buradaki önemli bulgu kritikaltı ve kritiküstü koşullardaki ekstraksiyon mekanizmalarının, ekstrakt bileşimlerine yansıyan farklılığıdır. Birbirine yakın benzende çözünen verimlerine karşın, süperkritik gaz ekstraksiyonu, basınçlı sıvı ekstraksiyonuna kıyasla, iki katı fazla düşük molekül ağırlıklı pentanda çözünen ekstrakt üretmekte fakat sıvı çözücüye kıyasla asfaltenlerin daha azını çözünürleştirebilmektedir. Küçük moleküllü bileşiklere gösterdiği seçicilik gaz ekstraksiyonunun bilinen avantajlarından biridir(37). Süperkritik gaz, yapının içine kolayca nüfuz edebilmekte(38) ve sıvı çözücülerin ulaşamadığı, hapsolmuş bazı organik maddelerle, normal olarak distillenemeyecek kadar az uçucu olan molekülleri, uçuculaştırma yeteneği sayesinde bozundurmadan, katıdan ayırbilmektedir(36). Öte yandan, görelî olarak daha ağır olan asfaltenlerin verimi gaz yoğunluğuna bağlıdır. Gaz yoğunluğundaki artışın, çözme gücünü giderek sıvı çözücülere yaklaştırarak, ekstrakt bileşimini asfaltenler lehine değiştirdiği anlaşılmaktadır.

Mineral maddenin asitle yıkama işlemiyle giderilmesinin, gaz ekstraktı verimini artırdığı fakat bu etkinin sıcaklık arttıkça azaldığı Bölüm 3.2.1 de belirtilmişti. Basınçlı sıvı ekstraksiyonunda ekstrakt veriminin, asit işlemine karşı daha duyarlı olmasından ve ekstrakt bileşimlerinden, asfaltenlerin difüzyon sınırlamalarının, özellikle düşük sıcaklıklarda çözünürlüğü belirlemekte önemli olduğu anlaşılmaktadır. Ancak,  $350^\circ\text{C}$  da, süperkritik gazın, yapının



içine nüfuz edebilme yeteneğine karşın, asit işlemleriyle verimin yine de bir miktar artmış olması, mineral madde gideriminin tek etkisinin, inorganik matristen kaynaklanan difüzyon sınırlamalarının kaldırılması olmayabileceğini, bunun yanı sıra yapıda tutulmuş bazı organik maddelerin kimyasal olarak da açığa çıkmış olabileceğini düşündürmektedir.

H-donör çözücü ekstraksiyonu verimleri beklendiği gibi tüm yöntemlerinkine kıyasla daha yüksektir(42) ve donör çözücü tetralin ile stabilizasyon etkisi, sıcaklıktaki artışla daha da önem kazanmaktadır. Gaz ekstraktlarıyla H-donör çözücü ekstraktları, fraksiyon verimleri açısından kıyaslandığında, gaz ekstraksiyonunun maltenleri ekstrakta almakta ne denli etkili bir yöntem olduğu bir kez daha görülmektedir. Pentanda çözünen ürünlerin veriminin gaz ekstraksiyonu ile çekilebilenin üzerine çıkması, 425°C in üzerinde, asfaltinlerin kırılma ürünü olan pentanda çözünenlerin stabilizasyonu ile gerçekleşmektedir. Öte yandan tetralin, asfaltinlerin çözümlenmesinde de çok etkindir ve kırılma ürünü olan asfaltinleri de stabilize etmesi sayesinde basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile seçici olarak ekstrakta alınabilen asfaltinlerden çok daha fazlasını çözümlenştirebilmektedir.

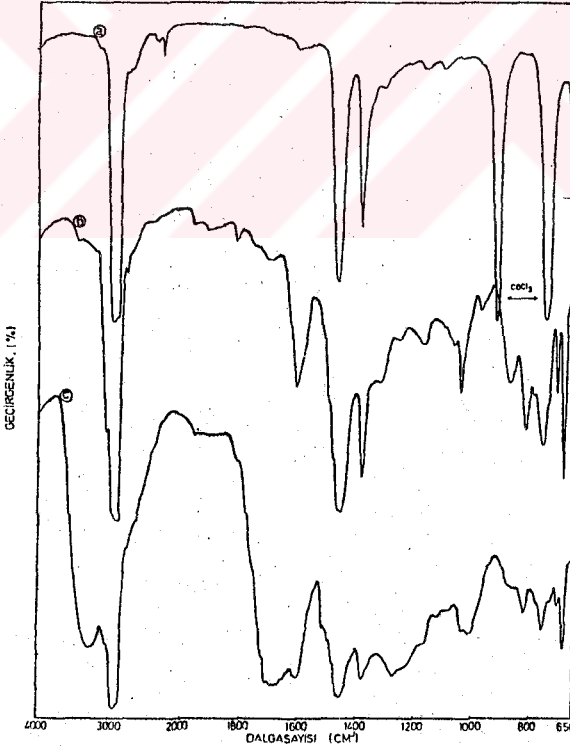
Bölüm 3.3.2 de değinileceği gibi infrared spektrumları nötral ve polar aromatiklerin birbirlerinden kolon kromatografisi ile yeterli bir şekilde ayrılabildiklerini göstermektedir. Tablo 3.5 teki sonuçlardan da, asfaltit ekstraktlarının büyük bir bölümünün (% 75-% 90) nötral aromatik fraksiyonlardan oluştuğu görülmektedir. Polar aromatik fraksiyonların, Tablo 3.4 te verilen, piroliz, gaz ekstraksiyonu ve tetralin ekstraksiyonu ile elde edilmiş olan verimleri ise, bu yapıların, özellikle yüksek sıcaklıklarda kırılma ürünü olarak oluştuklarının ve yine yüksek sıcaklıklarda polimerizasyona çok yatkın olduklarının göstergesidir. Bu nedenle de, tetralin ekstraksiyonu ile çözümlenştirilene polar asfaltinlerin verimine başka hiçbir yöntemle yaklaşılamamaktadır. Parafinik yapıların bir bölümü asfaltit matrisi içinde tutulmuş olarak bulunmakta, sıvı çözücülerle bunlara ulaşılamamakta fakat 350°C ta gaz fazındaki çözücüyle çekilebilmektedir. Diğer bir bölümünün ise, Bölüm 3.3 teki sonuçlardan yüksek sıcaklıklarda, aromatik halkalara bağlı alifatik zincirlerin kırılması sonucu oluşup, ancak stabilize edildiklerinde ekstrakta alınabildiği anlaşılmaktadır. Ek-1 de değinilen sonuçlardan, tetralin ekstraktlarının fraksiyonel distilasyonu sırasında alifatik hidrokarbonların bir kısmının

distilata geçtiği ve dolayısıyla da bu fraksiyon için tablolarda verilen verim değerlerinin gerçekte olduğundan biraz düşük görüldüğü bilinmektedir.

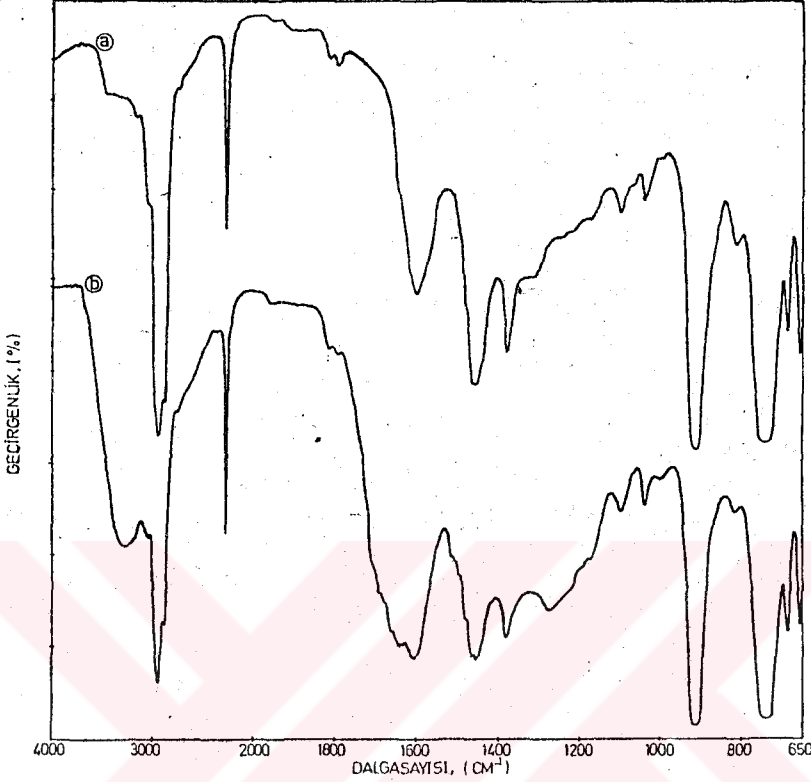
### 3.3. EKSTRAKTLARIN YAPILARININ İNCELENMESİ

#### 3.3.1. Kromatografik Fraksiyonların İnfrared Spektroskopisi İle İncelenmesi

Fraksiyonların IR spektrumlarından, çözünürlük gruplarına uygulanan kolon kromatografik ayırma yöntemi ile gerek pentanda çözünenler içindeki parafinik yapılarla aromatiklerin, gerekse pentanda çözünenler ve asfaltenler içindeki nötral aromatiklerle polar aromatiklerin, etkin bir şekilde ayrılabilirdiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 de tipik birer örnek olarak 350°C gaz ekstraktının pentanda çözünen ve asfalten kesimlerinden elde edilen fraksiyonların IR spektrumları verilmiştir.



ŞEKİL 3.11. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktının Malten Kesiminin İnfrared Spektrumları  
a) n-Pentan Eluatı, b) Benzen Eluatı, c) Metanol Eluatı.



ŞEKİL 3.12. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktının Asfaltın Kesiminin Infrared Spektrumları  
a) Benzen Eluatı, b) Metanol Eluatı.

Pentan eluatlarının spektrumlarında  $910\text{ cm}^{-1}$ ,  $740\text{ cm}^{-1}$ , ve  $2280\text{ cm}^{-1}$  de görülen çözücü ( $\text{CDCl}_3$ ) bantlarının dışındaki tüm önemli absorpsiyon bantları alifatik C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık  $2900\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H gerilme titreşimlerinden oluşan ve kısmen üstüste binen iki şiddetli bant bulunmaktadır. Bunlardan  $2950\text{ cm}^{-1}$  de görüleni metil ( $\text{CH}_3$ ) gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerine,  $2860\text{ cm}^{-1}$  de görüleni ise metilen ( $\text{CH}_2$ ) gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerine dayanmaktadır(130).

Yine metil ve metilen gruplarının bükülme titreşimleri, sırasıyla  $1460\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli absorpsiyon bandı ile  $1480\text{ cm}^{-1}$  deki omuzu oluşturmaktadır.  $1380\text{ cm}^{-1}$  deki bant da metil gruplarının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Pentan eluatlarında aromatik ve fonksiyonel gruplu yapılar, diğer fraksiyonlara kıyasla yok denecek kadar azdır.

Pentan eluatlarının spektrumlarındaki bantlara ek olarak, benzen eluatlarının spektrumlarında bu fraksiyonlarda aromatik ve polisubstitüe yapılarla eterik oksijenin bulunduğunu gösteren absorpsiyon bantları vardır. Aromatik C-H ve aromatik C-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bantlar sırasıyla  $3050\text{ cm}^{-1}$  de ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Bu iki aromatik absorpsiyon bandının şiddetleri ve alifatik absorpsiyon bantlarına oranları, ekstraksiyon sıcaklığındaki artışla, nükleer magnetik rezonans spektroskopisiyle de belirlenen aromatikleşmeye paralel olarak başka çalışmalarda da gözlenildiği gibi giderek artmaktadır(53,123). Parmak izi bölgesinde  $750\text{ cm}^{-1}$  ile  $870\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon bantlarının, aromatik halkaların substitüsyon tipinin ve derecesinin göstergesi olduğu ve düzlem dışına deformasyon titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir(41,131). Öte yandan  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde, metanol eluatlarındakine kıyasla daha az ama parafinik fraksiyondakine kıyasla daha şiddetli C-O gerilme absorpsiyon bantları bulunmaktadır. Benzen eluatlarında, fenolik OH ve karbonil (C=O) gruplarının karakteristik absorpsiyonları yok denecek kadar az olduğundan bu fraksiyonlarda karboksil (COOH) gruplarının bulunmadığı çıkarılabilir.  $1260\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon aromatik eterlerin varlığıyla açıklanmıştır(74).

Oysa metanol eluatlarının spektrumlarında,  $3300\text{ cm}^{-1}$  de merkezlenen, fenolik O-H ve kısmen de pirolük N-H(132) gerilmesinden oluşan karakteristik ve şiddetli bir absorpsiyon bandı görülmektedir. Bandın genişlemiş olması ( $3150-3600\text{ cm}^{-1}$  arası) fenollerin H-bağlarıyla bağlanmış olduğunun göstergesidir(133). Gerek pentanda çözünenlerin gerekse asfaltların metanol eluatlarının spektrumlarında, yaklaşık  $1700\text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli absorpsiyon bandı karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta ve fenolik OH ile birlikte bulunması karboksil gruplarının varlığına işaret etmektedir(40). Diğer yöntemlerle elde edilen ekstraktların polar fraksiyonlarında çok kuvvetli olduğu gözlenen karbonil absorpsiyonunun şiddetinin tetralin ekstraktlarının polar fraksiyonlarında ve özellikle yüksek sıcaklıklarda belirgin olarak azaldığı gözlenmiştir. H-donör çözücü varlığında karbonil grupları, hidrosil ya da alkil gruplarına indirgenmiş olabilir(74).

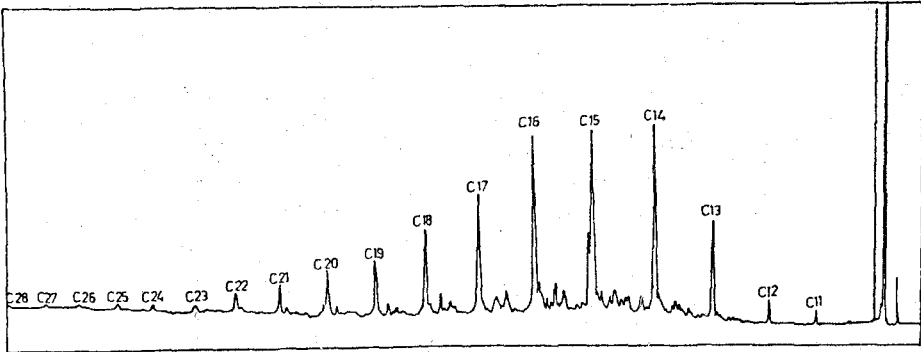
IR spektrumlarından asit ön işlemiyle mineral maddesi giderilmiş asfaltit ekstraktlarının orijinal asfaltit ekstraktlarına kıyasla, atomik O/C oranlarında gözlenen ve

Bölüm 3.3.3 te değinilecek olan azalmanın, polar fraksiyonlar için karboksilik asit içeriğindeki azalmayla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bitümlü şistler için de benzer bir gözlem yapılmıştır(34).

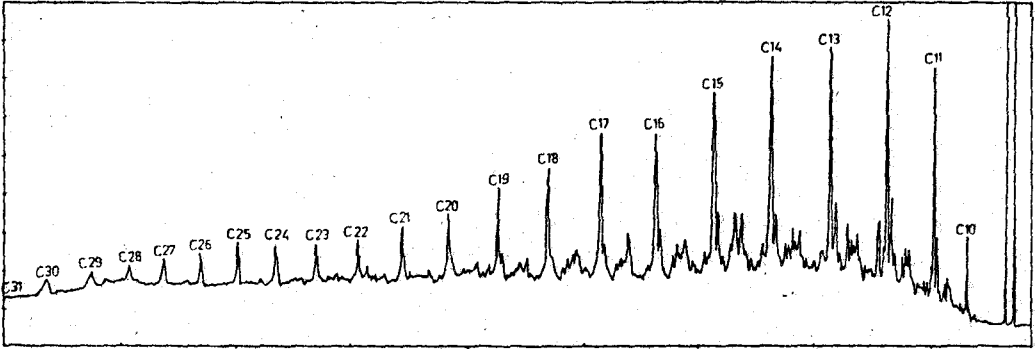
Her fraksiyonu yüzlerce bileşik içeren, bu denli karmaşık sistemlerde IR spektroskopisi ile daha ayrıntılı bilgi edinmek mümkün değilse de, diğer kromatografik ve spektroskopik tekniklerle birlikte kullanıldığında, IR analizi de yararlı olabilmektedir. Yukarıdaki tartışmadan ve Bölüm 3.2 de bildirilen fraksiyon verimlerinden, Avgamasya asfaltitinden türetilen ekstraktların büyük bir bölümünün nötral aromatik yapılardan oluştuğu ve önemli ölçüde fenolik oksijen içermediği anlaşılmaktadır. Bu son gözlem, istatistiksel yapı parametrelerinin hesaplanmasında yapılan varsayımın, yani, benzen eluatlarındaki fenolik oksijenin ihmal edilmesinin dayanağıdır. IR spektrumları, NMR ile yapılan, aromatik halkaların yüksek derecede alkil ve naftenik grupla substitüe edildiği gözlemi de desteklemektedir. Ekstraktlarda daha az miktarlarda parafinik yapılarla, nötral kesimlerin oksijen zengin polar analogları da bulunmakta ve bu polar yapılar bol miktarda hidroksil ve karbonil grupları ile, görelilik olarak daha fazla substitüent içermektedir.

### 3.3.2. Gaz Kromatografisi ile Pentan Eluatlarının İncelenmesi

n-Pentanda çözünenlerin n-pentan eluatları kapiler kolon gaz kromatografisi ile incelenmiş ve esas olarak düz zincirli alkanlardan oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 3.13 ve 3.14 te verilen süperkritik gaz ekstraktlarının gaz kroma-

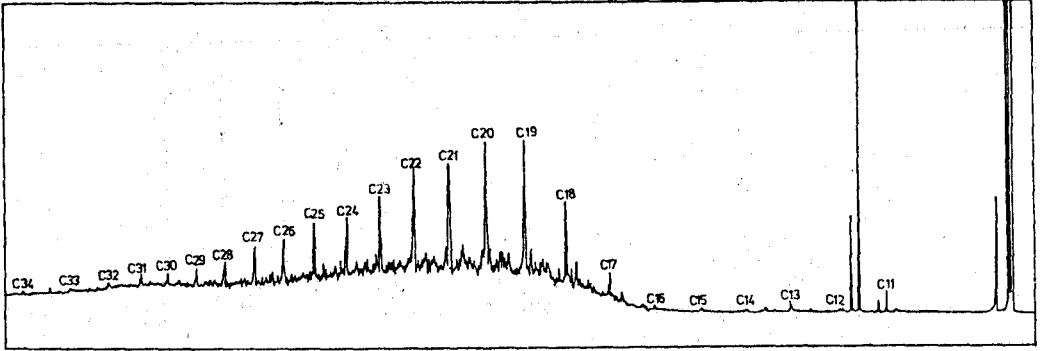


ŞEKİL 3.13. 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktındaki Alkanların Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı



ŞEKİL 3.14. 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktındaki Alkanların Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı

togramları, bu ekstraktlarda, C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub> aralığında düzgün bir n-alkan dağılımı olduğunu göstermektedir. C<sub>10</sub>-C<sub>36</sub> aralığında benzer n-alkan dağılımları, bitümlü kömürlerle linyitlerin katalitik hidrojenasyon ürünlerinde(134,135), tetralin ekstraktlarında(119,136), süperkritik gaz ekstraktlarında ve düşük sıcaklık katranlarında(27,64) da gözlenmiştir. Basıncılı sıvı ekstraktı için bu dağılım, Soxhlet ekstraktında olduğu gibi C<sub>17</sub> çevresinde merkezlenirken(23), 350°C daki gaz ekstraksiyonu, dağılımı C<sub>14</sub> çevresine kaydırmaktadır. Bölüm 3.2.3 te değinildiği gibi süperkritik gaz ekstraksiyonu ile, ekstrakta alınan parafinik yapılar önemli ölçüde artmaktadır. Bu artışın kaynağının, asfaltitin mikroporlarında fiziksel olarak tutulan alifatikler olması gerekir(64). 350°C gaz ekstraktının kromatogramında alkenlerin bulunmaması, bu sıcaklıkta asfaltitin pirolitik bozunmasının önem kazanmadığını göstermektedir(64). Bu gözlem Bölüm 3.3.4 te verilen NMR sonuçlarıyla da desteklenmektedir. 450°C süperkritik gaz ekstraktının kromatogramında n-alkan dağılımının C<sub>12</sub> çevresine kayması ve alken piklerinin de gözlenmesi, bu sıcaklıkta pirolitik reaksiyonların hızlanmasının sonucudur(27,40,64). Bölüm 3.2.2 de tartışıldığı ve yine NMR sonuçlarıyla desteklendiği gibi, 425°C in üzerinde C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbon gazlarının çıkışı artmakta ve aromatik halkalara bağlı alkil zincirleri hızla kırılmaktadır. n-Alkanlardan metan ve etan kopması, alkenlerin oluşumunu açıklayabilir(64). En yüksek alifatik fraksiyon veriminin elde edildiği 425°C daki tetralin ekstraktının Şekil 3.15 te verilen gaz kromatogramında ise, n-alkan dağılımının daha yüksek karbonlu bileşiklere, C<sub>19</sub> çevresine kayması, bu yöntemle ek olarak stabilize edilerek üretilen alkanların uzun zincirli olabileceğini ve daha önem-



ŞEKİL 3.15. 425°C H-Donör Çözücü Ekstraktındaki Alkanların Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı.

lisi, düşük karbonlu ve daha uçucu olan alkanlardan bir kısmının Ek-1 de belirtildiği gibi distilata geçtiğini göstermektedir. Avgamasya asfaltinin 525°C pirolizi ile de sıvı ekstraksiyonuna kıyasla yüksek miktarda ek alifatik yapı üretilmiş ve alifatik fraksiyon veriminin gaz ekstraksiyonu ile çekilene benzer olmasına karşın, n-alkan dağılımı yüksek karbonlu bileşiklere doğru kaymıştır(19).

Yukarıdaki tartışma, ekstraktlardaki alifatiklerin (tüm ürünler için geçerli olduğu gibi) asfaltin yapısı içinde, farklı kökenleri olabildiğine ve dağılımlarının çözüme mekanizması, pirolitik reaksiyonların boyutu ve ortamın stabilizasyon kapasitesi gibi çeşitli koşullarla ilişkili olduğuna işaret etmektedir. Sıcaklığa ve diğer koşullara bağlı olarak alkan ve alkenler, fiziksel olarak tutulmuş bileşiklerin çözünmesinden, inorganik yapıya bağlı alifatiklerin ve çözünmeyen organik yapıdaki alkil zincirlerinin kopmasından, ekstrakttaki preasfalten ve asfaltenlerin kırılmasından ya da doğrudan diğer alkanların kırılmasından oluşabilirler. Yalnızca Athabasca katranlı kumlarının asfaltenlerinin kırılmasından da C<sub>34</sub> e kadar esas olarak düz zincirli alkanlardan oluşan bir seri elde edilebilmiş ve piroliz sıcaklığının değiştirilmesiyle giderek alkanların alkenlere dönüştüğü gözlenmiştir(137). Kromatogramlardaki alkan ve alken piklerinin dışındaki piklerle, arka plandaki gürültü, kısıtlı miktarlarda da olsa, dallı ve halkalı alkanların varlığıyla açıklanabilir(23,27,137).



### 3.3.3. Kromatografik Fraksiyonların Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları

Kompleks karışımların kimyasal yapıları hakkında edilebilecek en önemli bilgilerden ikisi olan elementer analizler ile ortalama molekül ağırlıkları, Avgamasya asfaltinin farklı ekstrakt fraksiyonları için Tablo 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9 da verilmiştir.

Nötral fraksiyonlara kıyasla ilgili polar fraksiyonların ve pentanda çözünenlere kıyasla ilgili asfalten fraksiyonlarının daha fazla heteroatom, özellikle oksijen ve kısmen de azot içerdikleri görülmektedir. Oksijen ve azotun belirli fraksiyonlarda yoğunlaşmasına karşın, ekstraktın kükürt içeriği fraksiyonlar arasında daha homojen olarak dağılmaktadır. Öte yandan, asfaltenlere kıyasla, pentanda çözünenler, özellikle de pentan eluatları hidrojenle daha zengindir. Çözünürlükteki artışın, heteroatom, esas olarak da oksijen içeriğindeki azalmaya ve H/C oranındaki artışa paralel gittiği, kömür ve ağır petrolerden ayrılan ekstraktların incelendiği başka çalışmalarda da gözlenmiş (42,52,60,92,93), ağır petrol fraksiyonlarındaki kükürt içeriğinin ise düzgün dağıldığı belirtilmiştir (60). Oksijen ve azot içeren bileşiklerin, asidik ve bazik fraksiyonlarda yoğunlaşmış olmasına karşın, aromatik ve doymuş hidrokarbon fraksiyonlarında da önemli ölçüde kükürtlü bileşik bulunması, bu petrol fraksiyonlarında tiofenik kükürtün varlığına bağlanmıştır (60).

Çözünürleştirme ve ekstrakt kalitesini yükseltme işlemlerinin birlikte yürütüldüğü katalitik hidrojenasyon proseslerinden farklı olarak, iki kademeli sıvılaştırma proseslerinde süperkritik gaz ya da H-donör çözücü ile alınan ekstraktın içerdiği kükürt, azot ve oksijen ikinci kademedeki hidrojen gazı ve katalizör varlığında etkin bir şekilde giderilebilmektedir. Birinci kademedeki mineral maddenin ayrılması, ikinci kademedeki kullanılan katalizörlerin ömrünü uzatmakta ve bu şekilde iki adımın seçicilikleri ayrı ayrı denetlenebilmektedir (42,122). Fraksiyonların elementer analizleri, verimleri ile birlikte göz önüne alındığında, yüksek sıcaklık ekstraktları dışında, orijinal asfaltite kıyasla ekstraktlarda H/C oranının daha yüksek olduğu ve heteroatom/C oranlarında bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Ancak, iki kademeli proseslerin ara ürünü olan ekstraktları ya da ağır petrol kesimlerini andıran asfaltit ekstraktlarının da yakıt ya da

TABLO 3.6- Basınçlı Sıvı Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları

	Orijinal Asfaltit				M.M.G. Asfaltit					
	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltinler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltinler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltinler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltinler		
C(% ağı.)	85.6	85.9	76.9	83.8	73.15	84.1	84.25	80.15	83.15	80.35
H "	12.7	8.9	8.95	7.1	6.5	12.05	9.0	9.25	7.1	7.55
N "	-	-	1.05	1.05	1.4	-	-	0.2	0.95	1.0
S "	1.35	5.2	4.3	3.3	6.15	3.7	6.35	6.2	7.6	7.05
O "	0.35	-	8.8	4.75	12.8	0.15	0.4	4.2	1.2	4.05
Atomik H/C Oranı	1.78	1.24	1.40	1.02	1.07	1.72	1.28	1.39	1.03	1.13
Atomik O/C Oranı	0.003	-	0.086	0.043	0.131	0.001	0.003	0.039	0.011	0.038
Atomik N/C Oranı	-	-	0.012	0.011	0.016	-	-	0.002	0.010	0.011
Atomik S/C Oranı	0.006	0.023	0.021	0.015	0.032	0.016	0.028	0.029	0.034	0.033
Atomik(N+O)/C Oranı	0.003	-	0.098	0.053	0.147	0.001	0.003	0.041	0.021	0.048
Sayıca Ortalama										
Molek.Ağ., $\bar{M}_N$	-	330	460	1530	-	-	290	350	1500	-
Dispersite, $\bar{M}_W/\bar{M}_N$	-	2.16	2.34	6.37	-	-	2.00	1.71	5.21	-

TABLO 3.7- 350°C Süperkritik Gaz Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları ( $\rho=0.5 \text{ g/cm}^3$ )

	Orijinal Asfaltit				M.M.G. Asfaltit					
	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltlenler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltlenler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltlenler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltlenler		
C(% ağı.)	85.65	82.75	78.6	85.4	79.25	84.4	83.05	77.5	82.1	79.95
H "	12.35	8.8	8.45	7.2	6.85	12.4	8.6	8.2	7.1	6.6
N "	0.8	1.4	1.1	0.9	1.7	-	0.55	1.5	1.15	2.5
S "	1.2	4.25	4.6	5.2	3.95	1.3	6.15	3.8	5.95	5.05
O "	-	2.80	7.25	1.3	8.25	1.9	1.65	9.0	3.70	5.9
Atomik H/C Oranı	1.73	1.28	1.29	1.01	1.04	1.76	1.24	1.27	1.04	0.99
Atomik O/C Oranı	-	0.025	0.069	0.011	0.078	0.017	0.015	0.087	0.034	0.056
Atomik N/C Oranı	0.008	0.014	0.012	0.009	0.018	-	0.006	0.017	0.016	0.027
Atomik S/C Oranı	0.005	0.019	0.022	0.023	0.019	0.006	0.028	0.018	0.027	0.024
Atomik(N+O)/C Oranı	0.008	0.039	0.081	0.020	0.097	0.017	0.020	0.104	0.050	0.082
Saygı Ortalama										
Molek. Ağı., $\bar{M}_n$	-	290	360	1060	510	-	290	360	1000	-
Dispersite, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	-	1.99	1.83	3.38	2.10	-	2.07	1.81	3.40	-

TABLO 3.8- 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları ( $\rho=0.4 \text{ g/cm}^3$ )

	Orijinal Asfaltit				
	n-Pentanda çözünenler			Asfaltinler	
	Pentan Eluatı	Benzen Eluatı	Metanol Eluatı	Benzen Eluatı	Metanol Eluatı
C(% ağı.)	85.2	88.6	79.95	81.7	78.45
H "	13.3	7.4	7.4	5.45	5.47
N "	-	-	0.35	0.6	1.85
S "	0.8	1.8	4.8	4.35	4.8
O "	0.7	2.2	7.5	7.9	9.2
Atomik H/C Oranı	1.87	1.00	1.11	0.80	0.87
Atomik O/C Oranı	0.006	0.019	0.070	0.072	0.088
Atomik N/C Oranı	-	-	0.004	0.006	0.020
Atomik S/C Oranı	0.004	0.007	0.022	0.020	0.023
Atomik(N+O)/C Oranı	0.006	0.019	0.074	0.079	0.108
Sayıcı Ortalama					
Molek.Ağı., $\bar{M}_N$	-	186	280	550	370
Dispersite, $\bar{M}_W/\bar{M}_N$	-	1.23	1.52	2.04	1.71

TABLO 3.9- H-Donör Çözücü Ekstraktı Fraksiyonlarının Elementer Analizleri ve Ortalama Molekül Ağırlıkları

	Orijinal Asfaltit				M.M.G. Asfaltit					
	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltenler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltenler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltenler	n-Pentanda Çözünenler	Asfaltenler		
C(% ağı.)	85.4	81.75	81.7	83.0	80.2	87.0	85.7	82.5	83.0	78.65
H "	12.75	8.3	8.4	7.2	6.5	12.0	6.3	6.5	6.2	5.65
N "	0.15	-	2.45	0.7	3.0	-	0.35	2.95	0.8	2.45
S "	0.9	5.65	3.65	7.6	6.25	1.0	6.4	3.35	7.1	5.6
O "	0.8	4.3	3.8	1.4	4.05	-	1.25	4.7	1.6	7.65
Atomik H/C Oranı	1.79	1.22	1.23	1.04	0.97	1.66	0.88	0.95	0.90	0.86
Atomik O/C Oranı	0.007	0.039	0.035	0.013	0.038	-	0.011	0.043	0.014	0.073
Atomik N/C Oranı	0.002	-	0.026	0.007	0.032	-	0.004	0.031	0.008	0.027
Atomik S/C Oranı	0.004	0.026	0.017	0.034	0.029	0.004	0.028	0.015	0.032	0.027
Atomik(N+O)/C Oranı	0.009	0.039	0.061	0.020	0.070	-	0.014	0.073	0.022	0.100
Sayıcı Ortalama										
Molek.Ağ., $\bar{M}_n$	-	260	260	900	-	-	218	247	850	-
Dispersite, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	-	2.35	2.47	3.26	-	-	2.35	1.83	2.29	-

kimyasal hammadde olarak kullanılabilirmeleri için, distille-  
nebilir kesimleriyle H/C oranlarının artırılıp, heteroatom  
ve asfalten içerikleriyle yoğunluk ve viskozitelerinin daha  
da düşürülmesini sağlayacak son bir katalitik hidrojenasyon  
işleminde geçirilmeleri gerekir(42,63,138).

Gaz ekstraktlarının polar fraksiyonlarındaki atomik  
O/C oranlarının, basınçlı sıvı ekstraktı için bulunan değer-  
lerden düşük olması, oksijen atomlarının, süperkritik gaz  
tarafından çözilemeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerde  
yoğunlaştığının göstergesidir. Öte yandan, nötral asfalten-  
lerin değil de yalnızca yağların (pentanda çözünenlerin ben-  
zen eluatı) atomik (N+O)/C oranlarının gerek gaz ekstraktla-  
rı, gerekse tetralin ekstraktları için sıcaklıktaki artışla  
azalması, yüksek sıcaklıklarda, özellikle Bölüm 3.2 den as-  
faltenlerin kırılıp yağlara dönüştüğü bilinen sıcaklıklarda  
molekül ağırlıklarının heterosiklik yapıların kırılması ve  
uzaklaştırılması yoluyla düşürüldüğünü belirtmektedir. 350°C  
gaz ekstraktı ve 400°C tetralin ekstraktı için bulunan oran-  
ların çok yakın oluşu, NMR sonuçlarından alkil zincirlerinin  
kırılması ile birlikte yürüdüğü anlaşılan bu olayın, 400°C  
ın üzerinde önem kazandığını doğrulamaktadır. Aynı şekilde,  
450°C gaz ekstraktındaki yağların atomik S/C oranının, 350°C  
dakine kıyasla düşük, yağ veriminin ise artmış olmasından,  
kükürt bağlarının kırılmasının da, pentanda çözünen ekstrakt  
üretmeye yönelik önemli bir ısıl kırılma reaksiyonu olduğu  
sonucuna varılabilir. 450°C gaz ekstraksiyonu deneylerinin  
sonunda gözlenen şiddetli H<sub>2</sub>S çıkışı da aynı sonucu destek-  
lemektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda, çözünmeyen or-  
ganik yapıdan, oksijen, azot ve kükürt içeren yeni asfalte-  
nik ve polar bileşiklerin açığa çıktığı anlaşılmaktadır.

Fraksiyonların H/C oranlarının ekstraksiyon sıcaklı-  
ğındaki artışla birlikte azaldığı görülmektedir. Bunu, Bölüm  
3.3.4 te belirtilen, başka çalışmalarda da gözlenmiş olan,  
ürünlerin sıcaklık arttıkça giderek aromatikleşmesi ile açık-  
lamak mümkündür(50,52,139).

Mineral maddesi giderilmiş asfaltit ekstraktları,  
asit işleminden geçmemiş asfaltit ekstraktlarından hetero-  
atom içerikleri açısından farklılaşmaktadır. Bitümlü sist-  
lerden asit işlemleriyle mineral madde giderme çalışmalarında da  
gözlendiği gibi, orijinal numunenin ekstraktları, diğerleri-  
ne kıyasla, genellikle dahafazla oksijen ve azot, fakat daha  
az kükürt içermektedir(34). Ekstraktların IR spektrumları

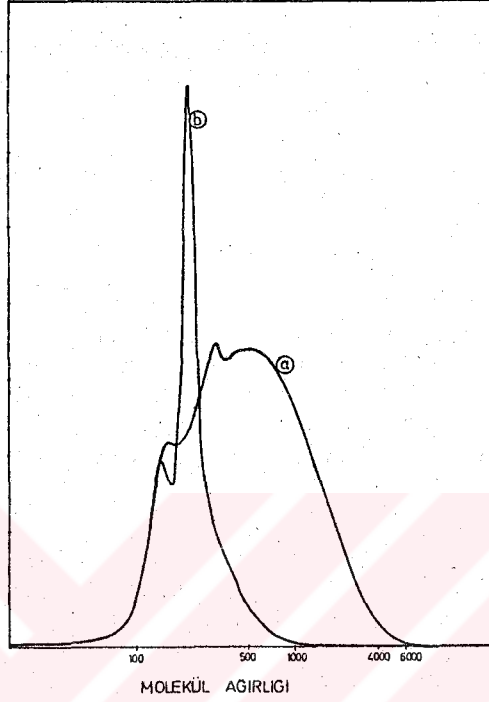
ile birlikte incelendiğinde, asit işleminin sonucu atomik O/C oranında gözlenen düşüş, sözü geçen çalışmadaki gibi, karboksilik asit miktarındaki azalmaya bağlanmıştır.

Heteroatomların, kömür ve katranlı kum ekstraktları ile petrol fraksiyonlarındaki konumları hayli spekülasyon konusu olmuştur. Oksijenin, kömür sıvılarında, hidroksil ve karbonil gruplarının yanısıra, difenileter gibi aromatik eterlerle dibenzofuran tipi yapılarda(27,123,134), kükürt ve azotun ise tioeter, dibenzotiofen ile karbazol benzeri yapılarda(41) yoğunlaştığı düşünülmektedir. Ağır petrol ve katranlı kumlarda, kükürdün diaril ve arilalkil tioterlerin yanısıra, piridin benzeri yapılarda(23,63) azotun ise pirolük azot bileşiklerine ek olarak amidlerde(60) de bulunabileceği öne sürülmüştür.

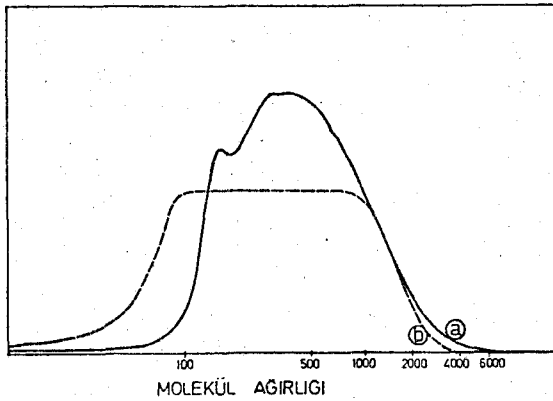
Elementer analizlerin verildiği tablolarda, jel geçirgenlik kromatografisi ile incelenen fraksiyonların kromatogramlarından Ek-2 de açıklandığı şekilde hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlıkları ( $\bar{M}_N$ ) ve dispersite değerleri de görülmektedir. Şekil 3.16 ve 3.17 de ise bu kromatografik yöntemin sonuçlarına örnek olarak, değişik ekstraktlardaki yağlar (n-pentanda çözünenlerin benzen eluatları) için elde edilen molekül ağırlığı dağılımları verilmiştir.

Molekül ağırlıkları, tüm fraksiyonlarda özellikle de asfalten fraksiyonlarında, çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Pentanda çözünen fraksiyonlar için bu aralık yaklaşık 100-6000 iken, asfalten fraksiyonlarında ağırlığı 10000 in üzerine çıkan moleküllerin varlığı saptanmıştır. Dispersite değerleri, bir başka deyişle heterojenlik indisleri de asfaltenlerin kromatogramlarının bu özelliklerinin göstergesidir. Nötral asfalten fraksiyonlarının  $\bar{M}_N$  değerleri beklendiği gibi, yağlarınkinden daha yüksektir, fakat aradaki fark kömür sıvılarına kıyasla daha fazladır(70,140). Bir başka deyişle, asfaltit ekstraktları, özellikle de asfalten kesimleri çok yüksek molekül ağırlıklı bileşikleri içermekte ve ortalama molekül ağırlıkları açısından, kömür ekstraktlarından çok katranlı kum ekstraktlarıyla, ağır petrol fraksiyonlarına yakın düşmektedir(60,63). Pentanda çözünen ve asfalten kesimlerinin  $\bar{M}_N$  değerleri, genel olarak çözünürlüğün molekül ağırlığıyla ters orantılığı olduğunu belirtiyorsa da, polar fraksiyonların  $\bar{M}_N$  değerlerinin çoğu kez nötrallerden farklı olmasından ve her fraksiyonda, molekül ağırlığı çok geniş bir aralıkta değişen bileşiklerin bulunmasından, çözünürlük üzerinde, polarite,





ŞEKİL 3.16. Basıncılı Sıvı ve 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktlarındaki Yağ Fraksiyonlarının Jel Geçirgenlik Kromatografisi ile Molekül Ağırlığı Dağılımları a) 10 atm. Toluen, b) 450°C SGE.



ŞEKİL 3.17. 350°C Süperkritik Gaz ve 425°C H-Donör Çözücü Ekstraktlarındaki Yağ Fraksiyonlarının Jel Geçirgenlik Kromatografisi ile Molekül Ağırlığı Dağılımları; a) 350°C SGE, b) 425°C HDE

heteroatom içeriği ve alifatik substitüsyon derecesi gibi başka yapısal özelliklerin de önemli ölçüde etkili olabildiği anlaşılmaktadır. Kömür ekstraktları için de, asfaltten ve preasfalttenlerin bu açıdan incelendiği bir çalışmada, benzendeki çözünürlüğün hem düşük molekül ağırlığından, hem de daha ağır moleküller için düşük polariteden kaynaklanabileceği gösterilmiştir(70).

Avgamasya asfaltitinin kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraktı fraksiyonları, molekül ağırlığı açısından Soxhlet ekstraktının fraksiyonlarına (yağlar ve nötral asfalttenler için,  $\bar{M}_N=390$  ve 1500) çok benzemektedir(23). Basınçlı sıvı ekstraksiyonu, atmosferik basınçta Soxhlet ekstraksiyonunun çözdüğü yapılara ek olarak önemli miktarda ek asfaltten çözünürlüştirmektedir ve bu yöntemle verimde sağlanan artış esas olarak ortalama molekül ağırlığı  $\sim 1500$  olan ağır asfalttenlerin çözünürlüğünün sıcaklıkla artmasına bağlanmıştır.

350°C ve 450°C gaz ekstraktı fraksiyonlarının sayısı ortalama molekül ağırlıkları, Bölüm 3.2 de fraksiyon verimlerine dayandırılarak yürütülen tartışmanın sonuçlarını destekler niteliktedir.

350°C daki süperkritik gaz ekstraksiyonu, 215°C ve 10 atm de toluen ile ekstrakte edilebilen pentanda çözünenlere ek olarak, asfaltitin yapısı içinde hapsolmuş, sıvı çözücü ile alınamayan hafif organik maddeleri de çözdüğünden, gaz ekstraktındaki yağların ortalama molekül ağırlığı, diğerine kıyasla daha düşüktür. 10 atm ekstraktındaki  $\sim 1500$  değerine kıyasla, 350°C gaz ekstraktındaki nötral asfalttenlerin ortalama molekül ağırlığının  $\sim 1000$  değerine düşmesinin nedeni ise, süperkritik gazın, yoğunluğunun, ağır asfalttenleri çözme gücünü kısıtlayabilmesidir(35,36). Önceki bölümlerde sürdürülen ve asfaltın veriminin gaz ekstraktlarında düşük oluşunu, yöntemin seçiciliğine ve ağır asfalttenlerin süperkritik gaz tarafından çözülemeyişine bağlayan tartışma, kromatografik olarak, asfalttenlerin ortalama molekül ağırlığında saptanan azalma ve molekül ağırlığı dağılımlarında gözlenen kayma ile daha da açıklık kazanmaktadır. Aynı şekilde, sıcaklık artışıyla gaz ekstrakt fraksiyonlarının molekül ağırlığı aralıkları, ortalama molekül ağırlıkları ve dispersite değerlerinde gözlenen düşme de, söz konusu sıcaklıklardaki termal bozunmanın derecesinin göstergesidir. 450°C gaz ekstraktındaki yağların  $\bar{M}_N$  değeri 180 e düşerken, nötral asfalttenlerinki de 550 ye inmektedir. 350°C da nötral asfalttenlerin molekül ağırlığı aralığı ağır uçta 10000 e dayanırken, 450°C da, aynı fraksiyonda, molekül ağırlığı 4000 in

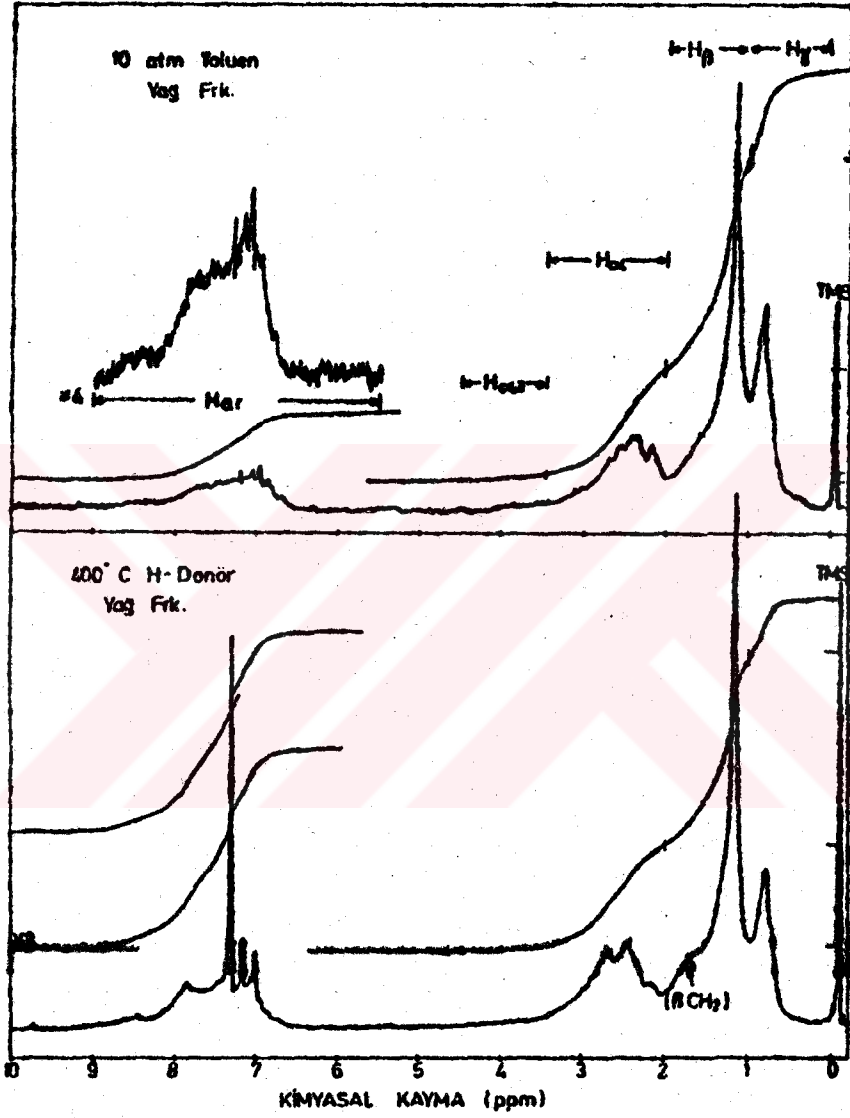
üzerinde olan bileşik kalmadığı görülmektedir. Şekil 3.16 yağ fraksiyonları için de söz konusu olan benzer değişimleri sergilemektedir. Basınçlı sıvı ekstraktından, 350°C ve 450°C gaz ekstraktlarına geçerken, karışımların heterojenliğinin belirgin olarak düşmesi ve giderek daha dar bir aralıkta değişen ürünler elde edilmesi, piroliz sıcaklığının artırılmasıyla, kömür katranlarında görülen değişimleri, aromatiklik artarken, giderek pirolize uğratılan kömürün yapı özelliklerinin kayboluşunu çağrıştırmaktadır(29).

Gerek Şekil 3.17 deki yağların kromatogramından, gerekse Tablo 3.9 daki  $M_N$  değerlerinden, H-dönör çözücü ekstraksiyonunun, diğer yöntemlerden çok farklı bir stabilizasyon mekanizması içerdiği ve diğer yöntemlerle polimerizasyonu engellenemeyen yapıları, ekstrakta kattığı anlaşılmaktadır. Fraksiyonların molekül ağırlıkları bu aralıkta sıcaklığa karşı pek duyarlı değildir. Bu yöntemle, belli bir sıcaklık aralığında, gerek asfaltenler gerekse yağlar olarak benzer boyutta moleküller üretildiği, daha önce de gözlenmiştir(52).

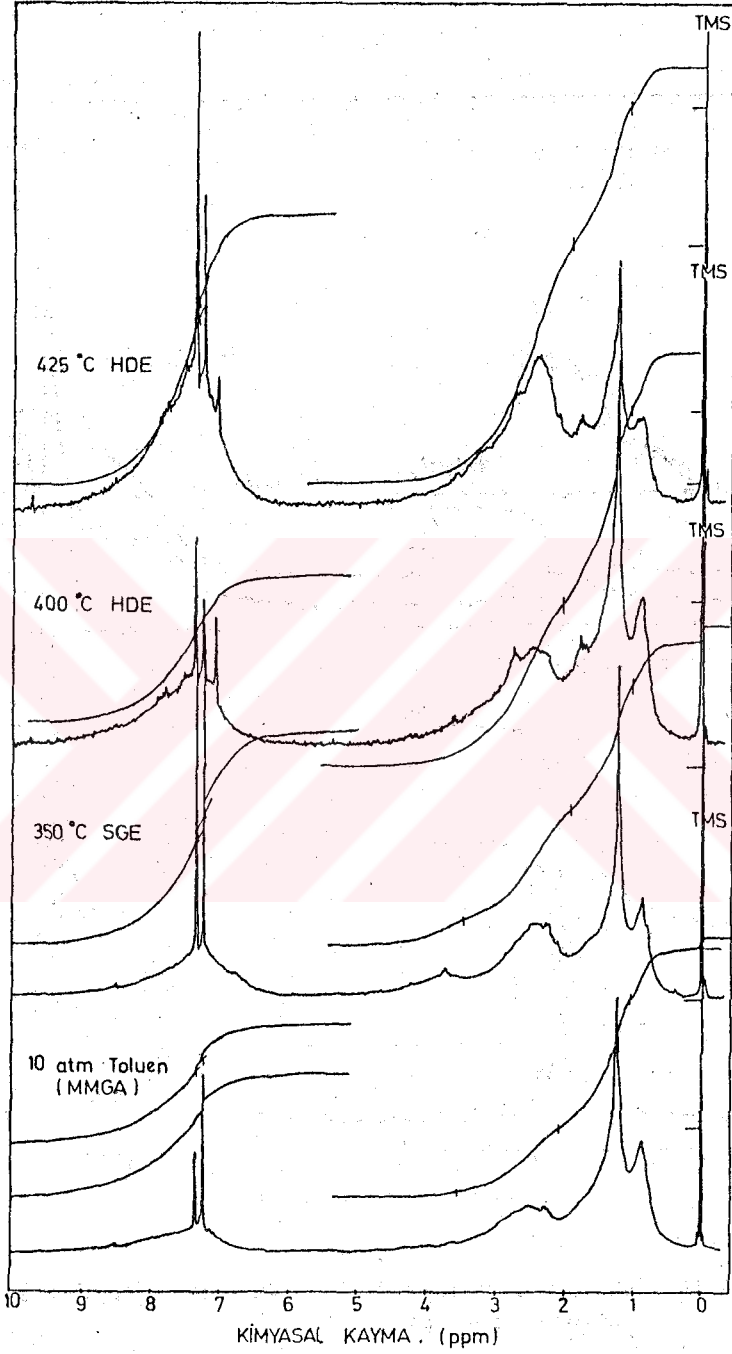
### 3.3.4. $^1H$ ve $^{13}C$ Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopilerinden Elde Edilen Hidrojen ve Karbon Dağılımları

Ekstraktların yapıları ile ilgili en doğrudan bilgiler  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektroskopileri yardımıyla sağlanmıştır.  $^1H$  NMR spektroskopisi alifatikler dışındaki tüm ekstrakt fraksiyonlarına, gerektirdiği numune miktarının fazlalığı ve istatistiksel yapı analizinin polar fraksiyonlara uygulanmaması nedeniyle,  $^{13}C$  NMR spektroskopisi ise, yalnızca bazı nötral aromatik fraksiyonlara uygulanmıştır. Metanol eluatlarına kıyasla, bu fraksiyonlarda, yani yağlar ve nötral asfaltenlerde, heteroatomların konumlarına ilişkin, görece olarak daha geçerli varsayımlar yapılabilmektedir.

Şekil 3.18 de ekstraktların nötral aromatik fraksiyonlarının, Şekil 3.19 da ise polar aromatik fraksiyonlarının  $^1H$  NMR spektrumlarına örnekler verilmiştir. Spektrum, aromatik ve alifatik hidrojen rezonanslarından oluşan iki ana bölgeye ayrılmaktadır. Aromatik hidrojen rezonansları, tetralin ekstraktlarının nötral kesimlerinde, şekilde görüldüğü gibi 6.0-9.0 ppm, diğer ekstraktlarında ise 5.5-9.0 ppm kimyasal kayma aralığında, alifatik hidrojen rezonanslarıysa tüm ekstrakt fraksiyonlarında 0.4-4.5 ppm kimyasal kayma aralığında toplanmaktadır. Polar fraksiyonlarda aromatik hidrojen rezonans aralığı 6.0-9.5 ppm olarak alınmıştır.



ŞEKİL 3.18. Nötral Aromatik Fraksiyonların  $^1\text{H}$  NMR Spektrumlarına Örnekler.



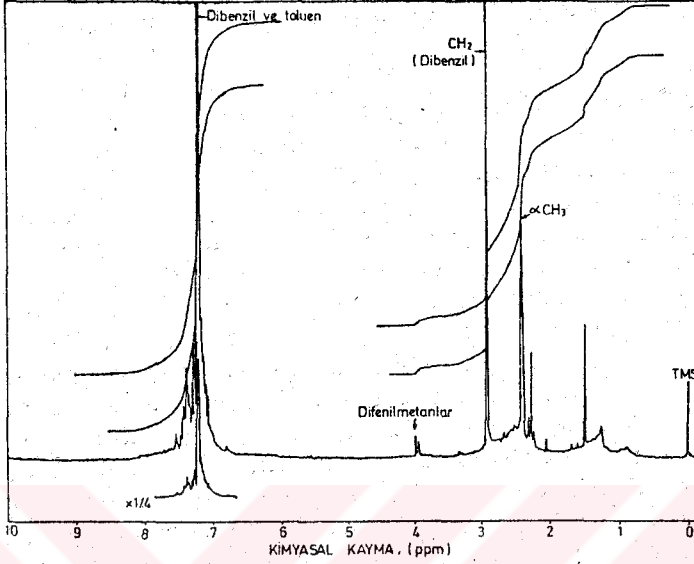
ŞEKİL 3.19. Polar Asfaltların  $^1\text{H}$  NMR Spektrumlarına Örnekler

Petrol fraksiyonları için de belirtildiği gibi, hiçbir asfaltit ekstraktında 4.5-6.0 ppm kimyasal kayma aralığında, kayda değer bir definik proton absorpsiyonuna rastlanmamıştır(57).

Alifatik hidrojen rezonansları da, literatürde verilen değerlere uygun olarak ayrıca kendi içinde dört alt bölgeye ayrılmıştır(23,27,40,59,69). Üzerlerindeki aromatik halkanın etkisi azaldıkça, alifatik hidrojen rezonanslarının, spektrumda, aromatik rezonans bölgesinden, giderek daha düşük kimyasal kayma değerlerine doğru uzaklaştığı bilinmektedir. Örneğin, iki aromatik halkaya komşu olan metilen protonları ( $H_{\alpha,2}$ ), bir başka deyişle metilen köprülerindeki protonlar, 3.4-4.5 ppm arasında rezonansa gelirken, bir aromatik halkaya komşu olan metilen, metin ve metil protonları ( $H_{\alpha}$ ) 2.0-3.4 ppm, hiçbir aromatik halkaya komşu olmayan metilen ve metin gruplarının protonları ile  $\beta CH_3$  üzerindeki protonlar ( $H_{\beta}$ ) 1.0-2.0 ppm,  $\gamma CH_3$  ve daha ötedeki  $CH_3$  protonları ( $H_{\gamma}$ ) ise 0.4-1.0 ppm arasında rezonansa gelmektedir. Teorik olarak,  $H_{\beta}$  içindeki naftenik metilen katkılarının, parafinik zincirlerdeki metilenden ayırılması mümkünse de, uygulamada, güvenilir sonuçlar elde edilememiştir. Naftenik halkalardaki metilen protonlarının özellikle 1.6-1.9 ppm bölgesinde verdiği geniş bant, parafinik metilenlerden kaynaklanan, 1-2 ppm bölgesindeki piklerle, kısmen, üstüste binmektedir(59). Aromatik halkalara bağlı uzun alkil zincirlerindeki metilen ( $(CH_2)_m$ ,  $m \geq 8$ ) hidrojenleri yaklaşık 1.3 ppm.deki keskin piki oluşturmaktadır(57).

Infrared spektroskopisi sonuçlarından, polar fraksiyonlarda önemli miktarlarda bulunduğu anlaşılan fenolik OH hidrojenlerinin rezonansları, spektrumlar üzerinde, diğer rezonanslardan ayırılmamaktadır. Hidrojen bağları nedeniyle, fenolik OH rezonansları, çözeltinin derişikliğine bağlı olarak, aromatik ya da alifatik bölgelere kaymış olmalıdır(74,133).

Şekil 3.20 de verilen, 450°C süperkritik gaz ekstraktındaki yağların spektrumunun, diğerlerinden çok farklı olduğu gözlenmektedir. 7.2 ve 2.9 ppm kimyasal kayma değerlerinde görülen şiddetli ve keskin pikler, sırasıyla, toluenin polimerizasyon ürünü olan dibenzil (1,2-difeniletan) içindeki aromatik hidrojenlerle metilen gruplarının hidrojenlerine atfedilmiştir(27,74,113). 3.9 ppm dolaylarında gözlenen küçük pikler ise ortamda, yine toluenin polimerizasyon ürün-



ŞEKİL 3.20. 450°C Süperkritik Gaz Ekstraktındaki Yağ Fraksiyonunun <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

lerinden olan difenilmetanların da bulunduğuna işaret etmektedir. Çözücü olarak süperkritik toluenin kullanımıyla, özellikle de yüksek sıcaklıklarda elde edilen gaz ekstraktlarında varlığına daha önce de rastlanan dibenzil ve difenilmetan konsantrasyonlarının, ekstraksiyonun stabilize edici hidrojen desteğiyle sürdürüldüğü durumlarda, azaldığı belirtilmiştir(74).

Sözü geçen aromatik ve alifatik hidrojen tiplerinin absorpsiyon şiddetleri, şekillerde görüldüğü gibi integre edilmiş ve tüm spektrum üzerinden normalize edilerek, fraksiyonlardaki hidrojen dağılımları hesaplanmıştır. Yağlar ve nötral asfaltenler için elde edilen sonuçlar Tablo 3.10, 3.11 ve 3.12 de, polar aromatik fraksiyonlar için elde edilenlerse Tablo 3.13 te verilmiştir. 450°C gaz ekstraktının yağlarında, çözücüden gelen önemli miktarda dibenzil ve difenilmetanlar bulunduğundan, bu fraksiyon için kantitatif değerlendirme yapılmamıştır. Öte yandan, integraller, ekstraktların fraksiyonlarına ayrılması işlemlerinden kalan ve sabit tartıma getirme sırasında uzaklaştırılamamış olduğu, sırasıyla ~7.4, 7.3 ve 7.0 ppm.deki piklerden anlaşılan, benzen kloroform ve tetralin için ayrıca düzeltilmiştir.



TABLO 3.10- Soxhlet ve Basınçlı Sıvı Ekstraktlarının Nötral Aromatik Fraksiyonları için <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR Spektroskopileriyle Bulunan Hidrojen ve Karbon Dağılımları

Hidrojen/Karbon Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	% H ya da % C					
		Orijinal Soxhlet Ekstraktı		Asfaltit 10 atm. Ekstraktı		MMG Asf. 10 atm. Ekstraktı	
		PÇ <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>	PÇ <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>	PÇ <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>
<b>Hidrojen</b>							
Aromatik (H <sub>ar</sub> )	5.5-9.0	14.8	15.9	14.0	13.5	21.0	16
Halka birleştiren metilen(H <sub>α,2</sub> )	3.4-4.5	1.0	3.3	1.9	2.9	1.8	2.5
C <sub>α</sub> üzerindeki hidrojen (H <sub>α</sub> )	2.0-3.4	22.4	19.2	21.5	18.1	22.5	17.5
β CH <sub>3</sub> ile α dan ötedeki CH <sub>2</sub> ve CH(H <sub>β</sub> )	1.0-2.0	45.0	46.3	44.1	43.9	38.5	47.5
γ ve ötedeki CH <sub>3</sub> (H <sub>γ</sub> )	0.4-1.0	16.8	15.3	18.5	21.6	16.2	16.5
<b>Karbon</b>							
Aromatik (C <sub>ar</sub> )	110 -165	51 <sup>b</sup>	58 <sup>b</sup>	49 <sup>b</sup>	58	52 <sup>b</sup>	59 <sup>b</sup>
Metilen (CH <sub>2</sub> ) ve metin (CH)	21.5-60				30.5		
Aromatik halkaya αCH <sub>3</sub>	17.5-21.5				6		
Diğer CH <sub>3</sub>	5 -17.5				5.5		
Uzun alkil zincirlerindeki C	29.7 piki				4		

PÇ: n-Pentanda çözünenler, A: Asfaltinler

a: Benzen eluatları b: <sup>1</sup>H NMR verilerinden ve (H/C)<sub>al</sub>=2.1 oranından hesaplanmıştır.

TABLO 3.11- Süperkritik Gaz Ekstraktlarının Nötral Aromatik Fraksiyonları için <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR Spektroskopileriyle Bulunan Hidrojen ve Karbon Dağılımları

Hidrojen/Karbon Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	% H ya da % C					
		Orijinal 350°C SGE		Asfaltit 450°C SGE <sup>a</sup>		MMG Asf. 350°C SGE	
		PÇ <sup>b</sup>	A <sup>b</sup>	A <sup>b</sup>		PÇ <sup>b</sup>	A <sup>b</sup>
<b>Hidrojen</b>							
Aromatik (H <sub>ar</sub> )	5.5-9.0	18.3	19.5	49.5		18.8	18.9
Halka birleştiren metilen(H <sub>α,2</sub> )	3.4-4.5	1.8	2.5	1.5		1.5	3.0
C <sub>α</sub> üzerindeki hidrojen (H <sub>α</sub> )	2.0-3.4	23.8	21.0	34.5		24.1	19.2
β CH <sub>3</sub> ile α dan ötedeki CH <sub>2</sub> ve CH(H <sub>β</sub> )	1.0-2.0	39.1	40.0	11.9		38.9	38.7
γ ve ötedeki CH <sub>3</sub> (H <sub>γ</sub> )	0.4-1.0	16.9	17.0	2.6		16.7	20.2
<b>Karbon</b>							
Aromatik (C <sub>ar</sub> )	110 -165	52	62	84		53	64
Metilen (CH <sub>2</sub> ) ve metin (CH)	21.5-60	36	28	7		36	27
Aromatik halkaya αCH <sub>3</sub>	17.5-21.5	6	5	6		5	4
Diğer CH <sub>3</sub>	5 -17.5	6	5	3		6	5
Uzun alkil zincirlerindeki C	29.7 piki	5	4	<1		4.5	4

PÇ: n-Pentanda çözünenler, A: Asfaltinler

a: n-pentanda çözünenlerin benzen eluatında toluenin polimerizasyon ürünleri gözlenmiştir.

b: Benzen eluatları.

TABLO 3.12- H-Donör Çözücü Ekstraktlarının Nötral Aromatik Fraksiyonları için <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR Spektroskopileriyle Bulunan Hidrojen ve Karbon Dağılımları

Hidrojen/Karbon Tipi	Kimyasal Koyma (ppm)	% H ya da % C			
		400°C HDE		425°C HDE	
		PÇ <sup>a</sup>	A <sup>o</sup>	PÇ <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>
<b>Hidrojen</b>					
Aromatik (H <sub>ar</sub> )	6.0-9.0	20.9	19	44.1	24
Halka birleştiren metilen (H <sub>α,2</sub> )	3.4-4.5	0.8	} 22.5	2.7	} 24.5
C <sub>α</sub> üzerindeki hidrojen (H <sub>α</sub> )	2.0-3.4	23.0		29.7	
β CH <sub>3</sub> ile α dan ötedeki CH <sub>2</sub> ve CH(H <sub>β</sub> )	1.0-2.0	41.9	42.5	17.5	38.5
γ ve ötedeki CH <sub>3</sub> (H <sub>γ</sub> )	0.4-1.0	13.4	16	6.1	13
<b>Karbon</b>					
Aromatik (C <sub>ar</sub> )	110 -165	57	60 <sup>b</sup>	81	68 <sup>b</sup>
Metilen (CH <sub>2</sub> ) ve metin (CH)	21.5-60	32		11	
Aromatik halkaya αCH <sub>3</sub>	17.5-21.5	5		5	
Diğer CH <sub>3</sub>	5 -17.5	6		3	
Uzun alkil zincirlerindeki C	29.7 piki	5		<1	

PÇ: n-Pentanda çözünenler, A: Asfaltlenler

a: Benzen eluatları b: <sup>1</sup>H NMR verilerinden ve (H/C)<sub>al</sub>=2.1 oranından hesaplanmıştır.

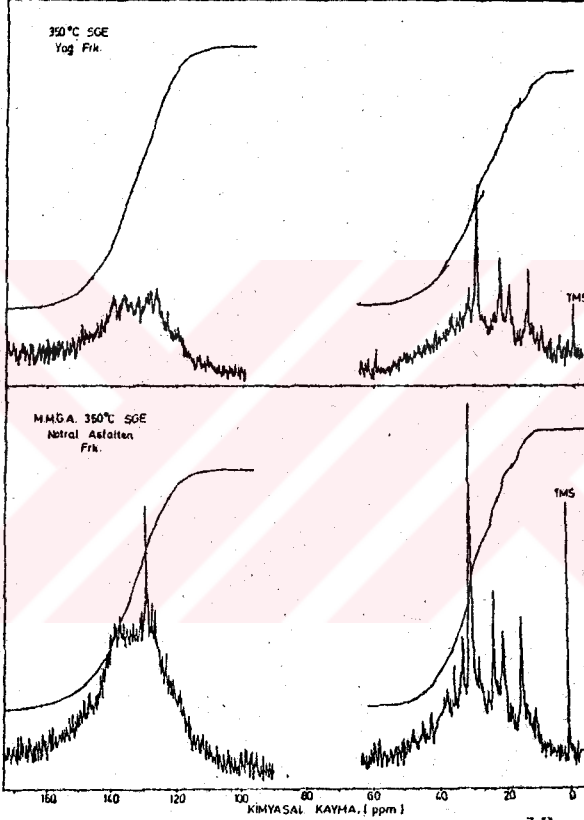
TABLO 3.13- Ekstraktların Polar Aromatik Fraksiyonları<sup>a</sup> için <sup>1</sup>H NMR Spektroskopisi ile Bulunan Hidrojen Dağılımları

H Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	% Hidrojen											
		M.M.G. Asfaltit						Orijinal Asfaltit					
		10 atm. Ekstraktı		350°C SGE		350°C SGE		450°C SGE		400°C HDE		425°C HDE	
		PÇ	A	PÇ	A	PÇ	A	PÇ	A	PÇ	A	PÇ	A
H <sub>ar</sub>	6.0-9.5	11.5	18	13	23.5	13.5	24	26	40	18.7	25.2	33.4	37.5
H <sub>α,2</sub>	3.5-4.5	1	1.5	2.5	3	4	6	3.5	4.5	} 24.2	29.4	33.8	36.1
H <sub>α</sub>	2.0-3.5	20.5	21	20.5	31	23	28	37	37				
H <sub>β</sub>	1.0-2.0	47.5	42.5	43.5	31	43	31	26	14.5	42.6	34.7	24.8	20.5
H <sub>γ</sub>	0.4-1.0	19.5	17	20.5	12	16.5	11	7.5	4	14.5	10.7	8.0	5.9

PÇ: n-Pentanda çözünenler, A: Asfaltlenler

a: Metanol eluatları

Yalnızca bazı nötrül aromatik fraksiyonlara uygulanan  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi sonuçları da benzer bir şekilde değerlendirilmiştir. Literatürden alınan kimyasal kayma değerlerinin TMS ve  $\text{CDCl}_3$  kullanan sistemler için saptanmış olmasına dikkat edilmişse de, konsantrasyon ve benzeri etkilerle kimyasal kayma değerlerinin  $\pm 0.5$  ppm kadar oynayabileceği de ayrıca gözönüne alınmıştır(141). Örnekleri Şekil 3.21 de gö-



ŞEKİL 3.21. Nötrül Aromatik Fraksiyonların  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumlarına Örnekler

rülen spektrumlar, aromatik ve alifatik karbon rezonanslarının toplandığı iki ana bölgeden oluşmaktadır. 110-165 ppm kimyasal kayma aralığında, oksijen, hidrojen ve diğer karbon atomlarına bağlı aromatik karbon tiplerinin rezonansları arasında belirgin ayırımılar ya da integral eğrisinde dönüm noktaları gözlenemediğinden, aromatik karbon bölgesi alt bölgelere ayrılmamıştır(57,59,74,141). 155 ppm dolayında fenolik C-O (OH) bantlarına rastlanamayışı, nötrül aromatik fraksiyonların IR sonuçlarını doğrulamaktadır.

5-60 ppm arasında görülen alifatik karbon rezonansları, söz konusu karbonlarla bağlı buldukları alifatik grupların metil, metilen ya da metin oluşuna göre belirlenmektedir (74,141). 5-21.5 ppm arasındaki, metil karbonlarına ait olduğu bilinen rezonanslardan, 17.5-21.5 ppm. arasındakiler, aromatik halkaya  $\alpha$  pozisyonundaki metil karbonlarına ( $\alpha\text{-CH}_3$ ) atanmıştır (74). 21.5-60 ppm arasında toplanan metilen ve metin karbonlarının rezonanslarının naftenik katkıları saptayacak şekilde anlamlı alt bölgelere ayrılamayacağı gözlenmişse de, 29.7 ppm.de görülen keskin ve şiddetli pikin, en az sekiz karbon atomlu uzun alkil zincirlerinde bulunan aromatik halkaya  $\gamma$  ya da daha uzak, zincir sonuna ise  $\epsilon$  ya da daha uzak konumdaki metilen karbonlarından ( $(\text{CH}_2)_m$ ,  $m \geq 8$ ) kaynaklandığı bilinmektedir (41,53,57,69).

Spektrumlardaki aromatik ve alifatik karbon absorpsiyonları, numunede kaldığı  $\sim 129$  ppm.deki pikten anlaşılan benzen ve varsa diğer çözücüler için düzeltilip integre edildikten ve tüm spektrum üzerinden normalize edildikten sonra, Tablo 3.10, 3.11 ve 3.12 de verilen karbon dağılımları hesaplanmıştır.  $^{13}\text{C}$  NMR analizinin uygulanmadığı nötral aromatik fraksiyonların, karbon aromatiklikleri Ek-4 te açıklandığı gibi  $^1\text{H}$  NMR sonuçlarından ve PCSE (part-coupled spin echo)  $^{13}\text{C}$  NMR ile (142,143) alifatik karbon dağılımı incelenen diğer fraksiyonlar için saptanan alifatik hidrojen/karbon oranı,  $(\text{H/C})_{\text{al}} = 2.1$  değerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Asfalten fraksiyonlarında, pentanda çözünenlere kıyasla, daha yüksek miktarda halka birleştiren metilen bulunduğu ve büyük moleküllü asfaltenlerdeki aromatik halkaları biraraya getirmekte metilen köprülerinin önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır.

Aromatik karbon oranı bakımından, biri dışında tüm ekstraktlardaki nötral asfaltenlerin yağlardan daha zengin olduğu görülmektedir. Polar fraksiyonların aromatik hidrojen içerikleri de, aynı şekilde, pentanda çözünenlere kıyasla asfaltenlerde daha fazladır.

Asit işlemleriyle mineral maddesi giderilmiş asfaltitten, orijinal asfaltite kıyasla, genel olarak daha aromatik fraksiyonlar elde edildiği anlaşılmıştır. Soxhlet ve 10 atm. ekstraktları aromatik hidrojen ve karbon içerikleri açısından birbirlerine çok benzemektedir.  $350^\circ\text{C}$  gaz ekstraktının  $\text{H}_\alpha$

değerleri bunlardan biraz daha yüksek,  $H_{\beta}$  değerleri ise daha düşüktür. Aromatik halkalara bağlı ortalama alkil zincir uzunluğunun göstergesi olan  $(H_{\beta}+H_{\gamma})/H_{\alpha}$  değerleri, bu farklılığın, özellikle gaz ekstraktlarındaki asfaltenlerin ortalama yan zincir uzunluklarının, sıvı ekstraktına kıyasla daha kısa olmasıyla ilgili olduğunu belirtmektedir. Verimlerden ve Bölüm 3.3.3 te jel geçirgenlik kromatografisi ile saptanan molekül ağırlığı dağılımlarındaki kaymadan da anlaşıldığı gibi gaz ekstraksiyonu uzun yan zincirli ve ağır asfaltenleri daha az çözünürleştirmektedir.

400°C tetralin ekstraktındaki hidrojen ve karbon dağılımlarının  $H_{\beta}$  oranının bir miktar fazla olması dışında 350°C gaz ekstraktındakilere yakın olmasına karşın, 425°C tetralin ve özellikle de 450°C gaz ekstraktlarında önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon sıcaklıklarının artırılmasıyla ortaya çıkan bu değişimlerin en önemlileri, gerek hidrojen, gerekse karbon aromatikliklerindeki artış, 450°C gaz ekstraktı için metilen köprülerindeki hidrojen miktarlarındaki düşüş, tüm ekstraktlar için metilen ve metin karbonlarında azalma,  $H_{\beta}$  ve  $H_{\gamma}$  hidrojenlerinde azalma ve  $H_{\alpha}$  hidrojenlerindeki görece artıştır. Reaksiyon sıcaklığındaki yükselme sonucu, aromatik hidrojen oranının(50) ve karbon aromatikliğinin(50,99) arttığı, kömürler için de gözlenmiştir. Şekil 3.19 da polar asfaltenler için aromatiklikteki artış görülmektedir. Alifatik proton oranındaki azalmanın  $H_{\beta}$  ve  $H_{\gamma}$  hidrojenlerindeki azalmayla birlikte yürümesinden, aromatik halkalara  $\beta, \gamma$  pozisyonlardaki ve daha ötedeki metilen ve metil gruplarının, termal kırılma koşullarında moleküllerin en kararsız ve dolayısıyla da ilk kırılan parçaları olduğu anlaşılmaktadır. Aromatik halkalara  $\alpha$  konumdaki grupların, diğer alifatik gruplara göre daha kararlı oldukları görülmektedir. 29.7 ppm.deki en az sekiz karbon atomlu uzun alkil zincirlerindeki aromatik halkaya  $\gamma$  ya da daha uzak, zincir sonuna ise  $\epsilon$  ya da daha uzak konumdaki metilen karbonlarından kaynaklanan pikin şiddetinin 425°C ve 450°C ekstraktlarında çok azalmış olması da, uzun alkil zincirlerinin bu sıcaklıklarda hızla ısıl kırılmaya uğradığının bir başka göstergesidir. 450°C dolayındaki sıcaklıklarda metilen köprülerinin de kırılmaya başladıkları gözlenmişse de, 450°C gaz ekstraktında toluenin dimerizasyon ürünü olan dibenzilin ve difenilmetanın bulunması, sistemdeki termal kırılmanın yine de kısmen sınırlı olduğuna işaret etmektedir(113). 450°C ın üzerinde, aromatisasyonun daha da hızlanıp, 475°C a yaklaşırken büyük ölçüde tamamlandığı bildirilmiştir(53).

Yağlar içindeki dibenzil konsantrasyonunun önemli boyutlara varması, gaz ekstraksiyonunun sıvı veriminde 425°C in üzerinde devam eden artışı da açıklamaktadır.

Ekstraktlardaki alifatik hidrojenin büyük bir kısmı aromatik halkalara  $\beta$  konumda bulunmakta, bunu  $\alpha$  konumdaki hidrojenler izlemektedir. Polar fraksiyonlardaki  $H_\beta$  ve  $H_\gamma$  oranlarının, nötrallerdekine kıyasla daha yüksek olması, alifatik substitüentlerin büyüklüğünün, bu fraksiyonlarda, daha fazla olduğunu göstermektedir.

### 3.3.5. Ortalama Yapı Özelliklerinin Kıyaslanması

İstatistiksel yapı analizinde, heteroatom konumları bilinmediği takdirde, bunlarla ilgili varsayımlar yapılması gerekmektedir. Kömür ekstraktlarının nötral fraksiyonlarında, azotun karbazol, kükürtün dibenzotiofen ve diaril tioeter tipi yapılarda, fenolik olmayan oksijenin ise aromatik eterlerde ve dibenzofuran benzeri yapılarda, bir başka deyişle, tüm heteroatomların halka birleştiren gruplarda bulunduğu varsayılmıştır(27,41). Petrol fraksiyonlarında, oranlarının görece olarak düşük olması nedeniyle ve hesaplamayı kolaylaştırmak amacıyla, heteroatomlar ihmal edilmiştir(57,63). Avgamasya asfaltiti heteroatom ve özellikle de kükürt içeriği açısından, kömür ve hafif petrol fraksiyonlarından çok, katranlı kumları andırmaktadır. Athabasca katranlı kumunun bitümündeki kükürdün % 50 sinin tetralin ekstraksiyonu sırasında uzaklaşmasına dayanılarak, kükürt atomlarının yarısının halka birleştiren Ar-S-Ar konumlarında bulunduğu tahmin edilmiştir(144). Bu çalışmada ise Avgamasya asfaltitinin tetralin ekstraktı fraksiyonlarındaki kükürt içeriğinin sıvı ekstraktlarındakine ve orijinal asfaltite kine benzer olmasından, kükürtün hemen hemen tümünün Ar-S-Ar konumlarında bulunduğu varsayılmıştır. Önceki bölümlerde değinildiği gibi nötral fraksiyonlardaki fenolik OH içeriğinin ihmal edilebileceği gözlemlendiğinden ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında alifatik eterlerin varlığıyla ilgili kanıt bulunamadığından, oksijen içeriği yüksek olan iki ekstrakt dışında oksijenin % 70 ten fazlasının Ar-O-Ar konumlarında bulunduğu, yani  $n_{\text{O}hb} \geq n_{\text{O}} \times 0.70$  olduğu varsayılmış, diğerlerinde ise üçte ikisi Ar-O-Ar konumlarında kabul edilmiştir. Ağır petrol fraksiyonlarındaki toplam azotun üçte birinden azının bazik azot bileşiklerinde bulunduğu gözlemlendiğinden, bu çalışmada, ekstraktlardaki azotun da % 70 ten fazlasının Ar-NH-Ar konumlarında bulunduğu varsayılmış, yani  $n_{\text{NH}b} \geq n_{\text{N}} \times 0.70$  olarak alınmıştır.

Bu varsayımlarla, ekstraktların yaklaşık % 80-85 ini oluşturan nötral aromatik malten ve asfaltın fraksiyonlarının ortalama molekül ağırlığı, elementer analiz ve NMR sonuçlarının birleştirilmesiyle, Ek-4 te açıklandığı gibi hesaplanan ortalama yapı parametreleri, sırasıyla Tablo 3.14 ve Tablo 3.15 te verilmiştir.

TABLO 3.14- Pentanda Çözünen Nötral Aromatik Fraksiyonları Tanımlayan Ortalama Yapı Parametreleri

Parametre	Soxhlet			350°C		400°C		425°C	
	Eks.	10 atm Eks.		SGE		HDE		HDE	
	O.A	O.A	M.M.G.A	O.A	M.M.G.A	O.A	O.A	O.A	O.A
fa	0.51*	0.49*	0.52*	0.52	0.53	0.57	0.79*		
nC $\alpha$	3.5	3.0	2.8	2.9	2.8	2.4	1.8		
n $\alpha$ hb $\beta$	1.1	0.8	0.9	1.2	1.0	1.0	0.8		
nC $\beta$	10.6	8.7	9.9	9.9	9.4	9.0	9.4		
nC $\beta$ i $\beta$	3.4	2.8	0.6	0.5	1.1	1.2	2.9		
$\sigma$	0.42	0.42	0.34	0.38	0.37	0.34	0.23		
ZU	3.6	3.7	3.3	3.2	3.2	3.3	1.7		
ZU $\alpha$	3.6	3.9	3.4	3.2	3.3	3.2	1.8		

Semboller için bkz. Ek-4 ve SEMBOLLER

\*<sup>1</sup>H NMR sonuçlarından hesaplanmıştır.

TABLO 3.15- Nötral Asfaltın Fraksiyonlarını Tanımlayan Ortalama Yapı Parametreleri

Parametre	Soxhlet			350°C		400°C		425°C	
	Eks.	10 atm Eks.		SGE		HDE		HDE	
	O.A	O.A	M.M.G.A	O.A	M.M.G.A	O.A	O.A	O.A	O.A
fa	0.58*	0.58	0.59*	0.62	0.64	0.84	0.60*	0.68*	
nC $\alpha$	9.9	9.4	8.9	7.6	6.5	4.5	6.5	5.8	
n $\alpha$ hb $\beta$	6.8	7.0	6.4	3.8	5.1	3.0	3.5	3.2	
nC $\beta$	40.6	38.0	38.7	30.0	30.2	25.3	25.6	24.9	
nC $\beta$ i $\beta$	20.3	24.1	22.6	16.8	13.6	6.2	11.6	14.9	
$\sigma$	0.37	0.39	0.34	0.34	0.33	0.23	0.34	0.31	
ZU	3.7	4.1	4.2	3.4	3.7	1.4	3.6	3.1	
ZU $\alpha$	4.0	4.5	5.1	3.6	3.6	1.3	3.7	3.2	

Semboller için bkz. Ek-4 ve SEMBOLLER

\*<sup>1</sup>H NMR sonuçlarından hesaplanmıştır.

Tablolardaki sonuçlar, ekstraksiyon yöntemlerine ve koşullarına bağlı olarak ekstrakt yapılarında gözlenen ve önceki bölümlerde tartışılan bazı değişimlerin boyutlarını sergilemektedir. Kritikaltı koşullarda basınçlı sıvı ekstraktı fraksiyonları, molekül ağırlığı ve aromatiklik açısından

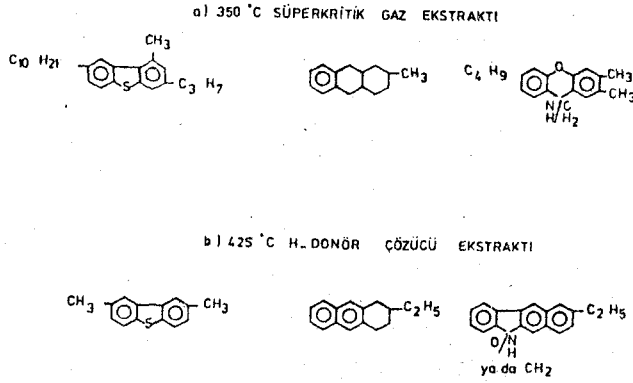


Soxhlet ekstraktı fraksiyonlarına benzemekteyse de, çevre karbonlarının ve iç karbonlarının sayısından, 215°C ve 10 atm.de ek olarak çözüldürülen asfaltenlerin, atmosferik basınçta çözünenlere kıyasla daha uzun zincirlerle substitüe edilmiş daha yoğunlaşmış yapılar olduğu görülmektedir. Sıcaklıktaki artışla çözünürlüğü artan, bu daha yoğun asfaltenik yapılardır.

Gerek yağlar gerekse nötral asfaltenler için, ortalama molekülün alkil ve naftenik gruplarla substitüsyon derecesi mineral madde giderme işlemi sonucu bir miktar azalmaktadır ve bu azalma, gaz ekstraktlarına kıyasla, asit işleminin verimleri de daha çok etkilediği basınçlı sıvı ekstraktlarında daha belirgindir.

350°C gaz ekstraktı fraksiyonlarını temsil eden ortalama molekülün substitüsyon dereceleri ve ortalama zincir uzunlukları basınçlı sıvı ekstraktıninkilere kıyasla, yöntemin seçiciliği nedeniyle daha düşükse de, aromatiklikteki artışla birlikte, substitüsyon derecesi ve zincir uzunluğundaki esas düşüş, 425°C tetralin ekstraktı ve özellikle de 450°C gaz ekstraktında gözlenmekte ve bu sıcaklıklarda hızlanan ısıl kırılma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. 400°C tetralin ekstraktındaki pirolitik etkiler, 350°C gaz ekstraktındaki gibi oldukça sınırlıdır. 450°C gaz ekstraksiyonunda ise alkil zincirlerinin sayıca ve uzunlukça şiddetle azalmasının yanısıra Bölüm 3.3.3 te tartışıldığı gibi, muhtemelen heteroatom köprülerinin kırılması yoluyla asfaltenlerin ısıl parçalanmaya uğrayarak yağlara dönüştüğü ya da polimerize olduğu, gerek molekül ağırlıklarındaki azalmadan, gerekse Bölüm 3.2 de tartışılan asfalten ve yağ verimlerindeki değişmeden anlaşılmaktadır.

Tüm ekstraktlarda, yağlara kıyasla daha yüksek molekül ağırlıklı olan asfaltenlerin, ortalama alkil zincir uzunlukları da genellikle daha yüksektir. Şekil 3.22 ve 3.23 te sırasıyla, yağların ve nötral asfaltenlerin ortalama yapı parametrelerinden ve Tablo E.4.1 deki değişkenlerin değerlerinden yararlanılarak deneme-yanılma yöntemi ile çizilen hipotetik ortalama molekül yapılarına örnekler görülmektedir. Parametreler tamsayı olmadığından ve çok sayıda molekülün özelliklerinin ortalamasını belirttiğinden, genellikle tek bir hipotetik molekül yerine, birkaç molekülden oluşan hipotetik bir karışımla daha kolay ve doğru ifade edilebilmektedirler. Şekillerde görülen ortalama moleküller yalnızca hi-



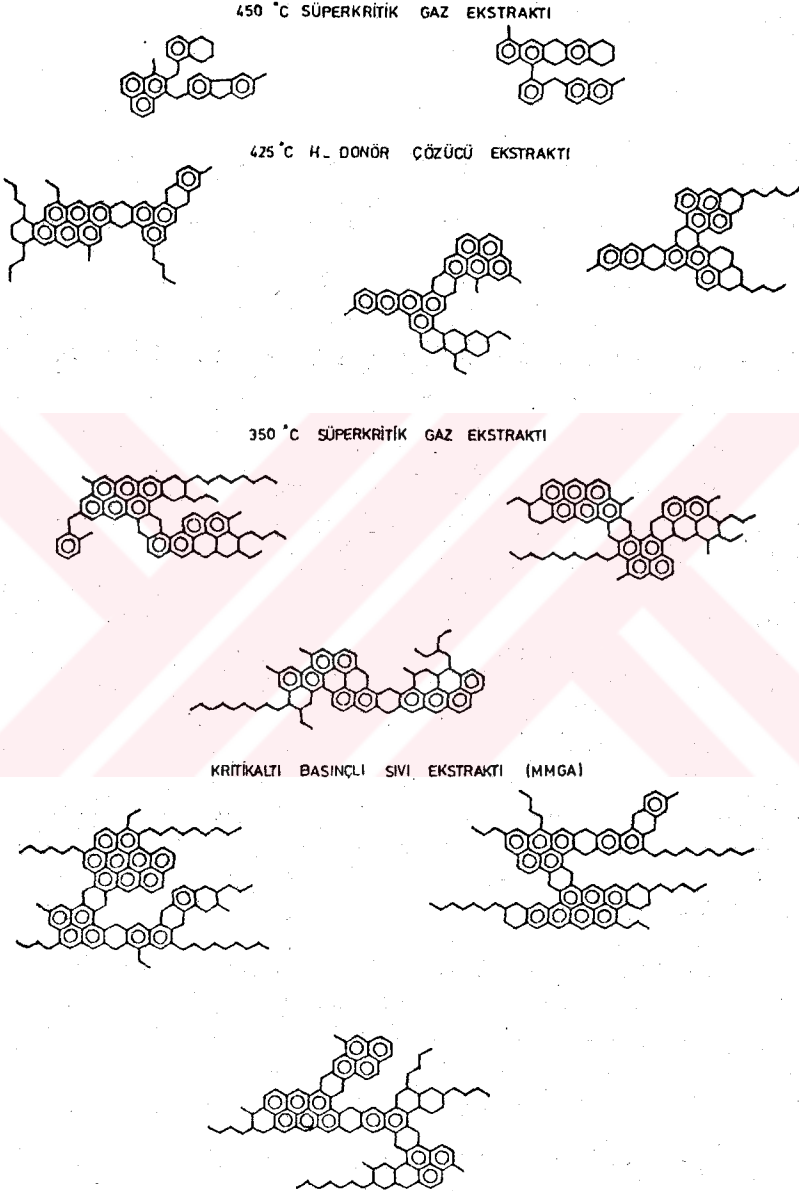
ŞEKİL 3.22. Yağ Fraksiyonlarının Hipotetik Ortalama Molekül Yapılarına Örnekler

potetik yapılarıdır ve söz konusu ekstraktlarda gerçekten bulunmaları gerekmez. Nötral asfaltenler için verilen şekillerde, metilen köprüleri ile S, N ve O atomlarının halka birleştiren gruplar içindeki dağılımı tamsayı değerler elde edilemediğinden gösterilmemiştir. Bunların gösterilmesi, çizilen hipotetik ortalama moleküllerin sayılarının arttırılmasıyla mümkün olabilir.

Sıcaklıktaki artışla birlikte, pirolitik bozunma şiddetinin artması, yağların ortalama molekülüne, alkil ve naftenik gruplarla substitüsyon derecesinin ve zincir uzunluğunun azalması şeklinde yansiyorsa da, asfalten moleküllerinin yapıları, ekstraksiyon yöntemine ve sıcaklık gibi koşullara karşı daha duyarlıdır.

Şekillerde, yağlarla nötral asfaltenler arasındaki farklılık, basınçlı sıvı ekstraktının asfaltenlerindeki görelili olarak daha yoğunlaşmış aromatik merkezler ve molekül ağırlığı, substitüsyon derecesi ve zincir uzunluğuna yansıyan pirolitik etkiler görülebilmektedir.

En yüksek verimle elde edilen yüksek sıcaklık tetralin ekstraktının nötral asfaltenleri basınçlı sıvı ekstraktınakilere kıyasla daha hafif, alkil ve naftenik gruplarla substitüsyon derecesi daha düşük (% 31), ortalama zincir uzunluğu ise daha kısa (3.1) olan ve daha küçük yoğunlaşmış aromatik merkezlerden oluşan ortalama moleküllerle tanımla-



ŞEKİL 3.23. Nötral Asfaltin Fraksiyonlarının Hipotetik Ortalama Molekül Yapılarına Örnekler

nabilir. Aynı ekstraktın yağları ise, iki-üç aromatik halkalı, her üç molekülde bir naftenik halka ve bir-iki karbonlu kısa alkil zincirleriyle substitüe edilmiş, kömür ve katranlı kum ekstraktlarının yağlarından ağır ve yoğun olmayan yapılarıdır(42,62).

Avgamasya asfaltitinden elde edilen ekstraktlar özellikle de asfaltenler aromatiklik ve substitüsyon derecesi açısından bazı kömür ekstraktlarını(53,99,132), molekül ağırlığı ve aromatik karbon iskeletinin yoğunlaşma derecesi açısından ise daha çok katranlı kum ve ağır petrol fraksiyonları ile bunların distilasyon kalıntılarını(60,62,63) andırmaktadır.

## BÖLÜM 4

### VARGILAR

Bu çalışmada, Avgamasya asfaltitinin çözünürleştirme mekanizmaları farklı olan yöntemlerle, farklı koşullarda ekstrakte edilmesi ve ekstraktların yapılarının incelenmesi yoluyla,

1- Her yöntem için, ekstraktların verim ve kalitelerinin ekstraksiyon koşullarıyla değişimi,

2- Farklı yöntem ve koşullarda elde edilen ekstraktların ortalama yapı özellikleri

ile ilgili doğrudan bilgiler elde edilirken, dolaylı olarak da,

3- Yöntemler arasındaki mekanizma farklılıkları ve

4- Asfaltitin yapısındaki farklı kesimlerin miktar ve yapılarıyla, çözünürleşme ve termal bozunma davranışlarına ilişkin sonuçlara varılmıştır.

Bu bulgu ve vargılar, şu şekilde sıralanabilir:

1- Avgamasya asfaltitinin içerdiği karbonatlar  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  ın üzerinde bozunmaya başladığından, mineral madde dışındaki organik yapının miktarını daha doğru ifade edebilmek için  $815^{\circ}\text{C}$  da standart kül testinin yerine  $580^{\circ}\text{C}$  da düşük sıcaklık külleştirmesinin uygulanması gerekmektedir.

2- Asfaltitin organik yapısında, atmosferik basınçta çözücü ekstraksiyonuyla ayrılabilen ve % 60 ı asfaltenlerden oluşan bitümün yanısıra yine sıvı organik çözücülerin ulaşabildiği yüzeylerde ya da yüzeye yakın konumlarda bulunan fakat bu koşullarda çözünmeyen organik maddeler vardır. Ekstraksiyon sıcaklığındaki artışla; termal bozunma sıcaklıklarına ulaşmadan ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) çözünürlüğü artırılabilen bu maddeler, kritikaltı koşullardaki basınçlı sıvı ekstraksiyonuyla alınabilmektedir.

Yapılarının incelenmesinden, asfaltenik olduğu anlaşılan bu maddeler, ortalama molekül ağırlıkları ( $\sim 1500$ ) açısından Soxhlet ekstraktının asfaltenlerine benzemekle birlikte, daha uzun zincirli ve daha yoğunlaşmış yapılardan oluşmaktadır.

3- Basınçlı sıvı ekstraksiyonu, Soxhlet ekstraksiyonunun asfalten verimini, bu yoğun yapıları çözerek artırmasının yanısıra, alkan verimini de bir miktar yükseltmektedir. Her iki yöntemle de, molekül ağırlığı (330-390), aromatik halkaların yoğunlaşma ve substitüsyon derecesi (0.42) ile ortalama alkil / naftenik zincir uzunluğu (3.6-3.7) açısından birbirine çok benzeyen maltenler elde edilmesinden, bu yapıların asfaltteki kökeninin benzer olduğu anlaşılmaktadır.

4- Uzun zincirli ve büyük molekül yapıları nedeniyle difüzyon sınırlamalarının önemli olduğu ekstraksiyon sisteminde, mineral madde giderme işlemi bu sınırlamaları kısmen kaldırarak ekstrakt verimlerini artırmaktadır.

5- Mineral madde gidermek amacıyla uygulanan asit işleminin, düşük sıcaklıklarda inorganik matrisi kırarak difüzyon sınırlamalarını azaltmanın yanısıra, ekstrakt fraksiyonlarının heteroatom içeriklerine, fonksiyonel gruplarına, aromatikliklerine ve alifatik karbonların parafinik zincirlerle naftenik gruplar arasındaki dağılımına yansıyan kimyasal etkileri de bulunmaktadır.

6- Süperkritik gaz ekstraksiyonuyla, gerek Soxhlet, gerekse düşük sıcaklık pirolizine kıyasla daha yüksek benzende çözünen ekstrakt verimleri elde edilebilmektedir. 350°C gaz ekstraksiyonuyla Soxhlet ekstraksiyonuna kıyasla, tüm fraksiyonların verimi artıyorsa da, esas artış üç katına çıkan malten veriminde gözlenmektedir.

7- 350°C ve 0,5 g/cm<sup>3</sup> gaz yoğunluğundaki gaz ekstraktı verimi, 215°C daki basınçlı sıvı ekstraktı veriminin çok az üzerindedir, fakat ekstrakt bileşimlerine, kritikaltı ve kritiküstü koşullardaki ekstraksiyon mekanizmalarının farklılığı belirgin olarak yansımaktadır. Birbirine yakın benzende çözünen verimlerine karşın, süperkritik gaz ekstraksiyonu, diğerine kıyasla iki katı kadar malten üretmekte fakat asfaltlenlerin yaklaşık yarısını çözümlerleştirebilmektedir. Penetrasyon yeteneği yüksek olan süperkritik gaz, yapının içinde hapsolmuş ve esas olarak pentanda çözünenlerden oluştuğu anlaşılan bazı organik maddelerle, normal olarak distillenemeyecek kadar az uçucu olan molekülleri, uçuculaştırma yeteneği sayesinde, bozundurmada katıdan ayırabilmektedir.

8- Daha ağır olan asfaltlenlerin verimi gaz yoğunluğuna bağlıdır. Gaz yoğunluğundaki artış, çözme gücünü giderek sıvı

çözücülere yaklaştırarak, ekstrakt bileşimini asfaltenler lehine değiştirmektedir.

9- 350°C gaz ekstraktındaki yağlar ve özellikle de nötral asfaltenlerin ortalama molekül ağırlıkları ve substitüsyon dereceleri sıvı ekstraktlarındakine kıyasla daha düşük, ortalama yan zincir uzunlukları ise daha kısadır. Bir başka deyişle, gaz ekstraksiyonu sayıca daha az ve görelî olarak daha kısa yan zincirlerle substitüe edilmiş küçük moleküllere karşı seçicidir.

10- 350°C-450°C aralığında, sıcaklık arttıkça, gaz ekstraksiyonunun toplam dönüşmesi ve benzende çözünen ekstrakt verimi de artmaktadır. Dönüşmedeki artış hızı, 425°C'in üzerinde yavaşlarken, ekstrakt veriminin artmaya devam ediyor görünmesi, bu sıcaklığın üzerinde toluenin bozunması ve difenil ve difenilmetan gibi bozunma (polimerizasyon) ürünlerinin ekstraktın yağ fraksiyonuna geçmesinden kaynaklanmaktadır.

11- Gaz ekstraksiyonlarında, mineral madde gidermenin esas etkisi gaz verimini ve toplam dönüşmeyi artırma yönündedir ve ekstrakt verimi bu işlemde ancak düşük sıcaklıklarda etkilenmektedir. 350°C civarında, asit işlemi sonucunda açığa çıkabilen ek organik yapının, sıcaklık artışıyla birlikte ısıl kırılmaya uğradığı ve gaz ya da katı ürünlere geçtiği anlaşılmaktadır.

12- Mineral madde giderme işleminin, ekstrakt verimini artırma yönündeki etkisinin 215°C-350°C-400°C-450°C ekstraktlarında, sıcaklıktaki artışla azalmasından, asfaltenlerin difüzyon sınırlamalarını, düşük sıcaklıklarda çözünürlüğü belirlemedeki öneminin yüksek sıcaklıklarda ortadan kalktığı anlaşılmaktadır.

13- Düşük gaz yoğunluğunda ekstrakt veriminin sıcaklık artışına gösterdiği duyarlılık, yoğunluk artışıyla belirgin bir şekilde azalmaktadır. Buna karşılık, çözücünün kritik sıcaklığına yakın, düşük sıcaklıklarda gaz yoğunluğunun artırılmasıyla, ekstrakt ve esas olarak da asfalten veriminde önemli bir yükselme gözlenmektedir. Sıcaklık artışı malten veriminin artmasını asfalten verimininse azalmasını sağlamaktadır. Sıcaklık arttıkça asfaltenler kısmen ısıl kırılmaya uğrayarak maltenlere dönüşürken 350°C'de düşük yoğunluklu gaz tarafından çözülememiş olan, görelî olarak daha az uçucu ve



büyük moleküllü bileşikler de ısı olarak kırılmaktadır. Bu bileşikler, gaz yoğunluğu artırıldığında, 350°C de ekstrakta asfalten olarak alınabildiğinden, bu durumda toplam ekstrakt verimi sıcaklıktan daha az etkilenmektedir.

14- % 87 si maltenlerden oluşan, 450°C gaz ekstraktında, termal kırılma sonucu, gerek yağlar gerekse asfaltenlerin ortalama molekül ağırlıklarında şiddetli bir düşüş görülmektedir. Ortalama molekül ağırlıklarının, örneğin asfaltenlerdeki heterosiklik yapıların ve alkil gruplarının kırılması yoluyla düşürüldüğü anlaşılmaktadır. Sıcaklıktaki artışla birlikte, aromatiklik artarken, alkil zincirleri de kısalmakta ve sayıca azalmaktadır.

15- Gaz ekstraksiyonu, diğer ekstraksiyon ve sıvılaştırma yöntemlerinden hafif moleküllere (maltenler) gösterdiği seçicilikle ayrılırken, piroliz yönteminden, esas olarak asfaltenleri ısı olarak kırılmadan korumasıyla farklılaşmaktadır. 350°C gaz ekstraktındaki malten miktarı, özellikle de parafinik ve nötral fraksiyonları, 525°C piroliz sıvısına çok benzer ise de, gaz ekstraktı çok daha fazla miktarda asfalten içermektedir. Isıl bozunmanın hızlandığı 450°C daki gaz ekstraksiyonuyla da, asfaltenlerin kısmen kırılmasına karşın, pirolize kıyasla yine de önemli miktarda asfalten elde edilmesi ve bu miktarın gaz yoğunluğuyla artması, süperkritik gazın çözdüğü asfaltenleri, yüksek sıcaklıklardaki kırılmadan kısmen koruduğunun belirtisidir.

16- 425°C sıcaklık ve 0,5 g/cm<sup>3</sup> gaz yoğunluğunda, asfaltitin ağırlıkça % 30 (kbb580°C) kadarı benzende çözünen bir ekstrakt olarak alınabilmekte ve bu ekstraktın % 76 si maltenlerden oluşmaktadır. Bu yöntemle Avgamasya asfaltitinden, yüksek verimli ve maltence zengin kaliteli ekstraktlar elde edilmektedir.

17- H-donör çözücü ekstraksiyonuyla, tüm yöntemlere kıyasla daha yüksek verimler elde edilmiştir. Seçilen deney koşullarında benzende çözünen ekstrakt verimi % 60'a yükseltilmiş, THF de çözünen ekstrakt verimi % 68 e, toplam dönüşme (D<sub>T</sub>) ise % 77 ye ulaşmıştır. Kararsız radikallerin hidrojen atomlarıyla stabilizasyonuna dayandığından, bu yöntemle diğerleri arasındaki verim farkı sıcaklık ve dolayısıyla da ısı bozunma hızları arttıkça açılmaktadır. Bir başka deyişle, donör çözücü tetralin ile stabilizasyon etkisi, 400°C in üzerindeki sıcaklıklarda önem kazanmaktadır.

18- 375<sup>o</sup>-425<sup>o</sup>C aralığında, H-donör çözücü ekstraksiyonunun toplam dönüşme ve ekstrakt verimleri artmakta, 425<sup>o</sup>C ın üzerinde dönüşmedeki artış hızı yavaşlamakta, benzende çözünen ekstrakt verimiye fazla değişmemektedir.

19- Tetralin ekstraksiyonlarında preasfalten verimi, genel olarak düşük bulunmasına karşın ( $\leq$  11), 400<sup>o</sup>C a dek bir miktar artıp sonra tekrar azalmaktadır. Preasfaltenlerin bir kısmı asfaltitten ısıl kırılmayla oluşmuş reaktif araürünlerin stabilizasyonundan kaynaklanmakta, bir kısmıysa orijinal asfaltitte THF de çözünen yapılar olarak bulunmaktadır. Asfaltitten preasfalten üretiminin hızı sıcaklıkla biraz artıyorsa da, 400<sup>o</sup>C ın üzerinde preasfaltenlerin asfalten ve maltenlere ısıl bozunması ön plana geçmektedir.

20- Tetralin ekstraksiyonlarında asfalten verimi, tüm sıcaklıklarda preasfalten veriminden daha fazladır ve 415<sup>o</sup>C a dek artıp tekrar azalmaktadır. Asfaltenler de asfaltitten doğrudan ısıl bozunmayla oluşabilmekte, bu reaksiyonun hızı da sıcaklıkla artmaktadır. 415<sup>o</sup>C ın üzerinde ise asfaltenlerin malten ve kısmen de gazlara kırılma reaksiyonları ön plana geçmektedir.

21- Maltenlerin verimi, sıcaklıkla sürekli artmakta ve bu artış, özellikle 400<sup>o</sup>C ın üzerinde hızlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, maltenlerin büyük bir kısmı pirolitik reaksiyonların ürünü değildir, fakat 400<sup>o</sup>C ın üzerinde, ısıl kırılma ürünü olarak malten üretimi artmaktadır. Maltenler 400-425<sup>o</sup>C arasında, esas olarak preasfaltenlerin ve doğrudan asfaltitin pirolitik bozunmasından oluşmakta, 425<sup>o</sup>C ın üzerinde ise asfaltenlerin maltenlere dönüşme reaksiyonları önem kazanmaktadır.

22- Tetralin ekstraksiyonlarında genel olarak çok düşük bulunan gaz verimi de ( $\leq$  10) sıcaklık aralığı boyunca artmakta, artış hızı ise 425<sup>o</sup>C ın üzerinde hızlanmaktadır. Bu sıcaklığa kadar azalan gazın molekül ağırlığının tekrar yükselmesi, 425<sup>o</sup>C ın üzerinde, ısıl kırılmayla ilgili olarak hidrokarbon gazlarının çıkışına bağlanmıştır.

23- Preasfaltenlerin termal kırılması esas olarak 400<sup>o</sup>C, asfaltenlerinki 415<sup>o</sup>C da başladığı gaz çıkışı ise 425<sup>o</sup>C ın üzerinde hızlandığı için, 400<sup>o</sup>C tetralin ekstraktındaki hidrojen ve karbon dağılımları, H<sub>2</sub> oranının bir miktar fazla olması dışında, 350<sup>o</sup>C gaz ekstraktındaki değerlere yakındır. Termal bozunmanın 400<sup>o</sup>C ın üzerinde ve özellikle de 450<sup>o</sup>C a

yaklaşırken hızlandığı bulgusu TGA sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

24- 425°C tetralin ekstraktında ise, 450°C gaz ekstraktındaki kadar olmasa da, belirgin pirolitik etkiler bulunmaktadır. Bunların başlıcaları, hidrojen ve karbon aromatikliklerindeki artış, uzun alkil zincirleri ve metilen ve metin karbonlarıyla, H<sub>β</sub> ve H<sub>γ</sub> hidrojenlerindeki azalma ve H<sub>α</sub> hidrojenlerindeki göreceli artıştır. Aromatik halkalara bağlı parafinik ve naftenik zincirler kırılırken, halkaya α konumundaki grupların daha kararlı olduğu anlaşılmaktadır.

25- H-donör çözücü ekstraksiyonu, çok farklı bir stabilizasyon mekanizmasına dayandığından, diğer yöntemlerle polimerizasyonu engellenemeyen, özellikle yüksek molekül ağırlıklı ve polar yapıları ekstrakta katabilmektedir.

26- Tetralin ekstraksiyonlarının gerçekleştirildiği sistemde kütle transferi sınırlamalarının bulunduğunu düşündüren belirtiler vardır (bkz. s.57,58).

27- Asfaltitin tane büyüklüğünün verimleri artırma yönündeki etkisinin 425°C'a kıyasla 450°C da daha fazla olması yüksek sıcaklıklarda, artan radikal konsantrasyonu ve ikincil reaksiyonlardan dolayı, kütle transferi sınırlamalarının birarada yürüyen stabilizasyon ve polimerizasyon reaksiyonları arasındaki yarışmada daha da önem kazandığını göstermektedir.

28- Tetralin/asfaltit ağırlık oranının, 5/1 in üzerine çıkarılmasının gereksiz, hatta sakıncalı olduğu saptanmıştır.

29- Ekstraksiyon ortamında hava bulunması, preasfalten verimi dışındaki tüm verim ve dönüşme değerlerini düşürmüştür. Oksidasyondan en çok etkilenen asfaltenler olmuştur. Hava varlığında, ürünler heteroatom (oksijen) içeriği daha yüksek, çözünürlüğü daha az olan preasfaltenlere ve katı kalıntıya dönüşmüş olmalıdır.

30- Tetralin ekstraksiyonuyla, pentanda çözünen ürünlerin veriminin gaz ekstraksiyonu ile çekilebilenin üzerine çıkması, 425°C ın üzerinde, esas olarak asfaltenlerin kırılma ürünü olan pentanda çözünenlerin stabilizasyonu ile gerçekleşmektedir. Öze yandan tetralin, kırılma ürünü olan asfaltenlerin stabilizasyonunda da çok etkindir ve asfaltence zengin basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile alınan asfaltenlerden çok daha fazlasını çözünürlüştirmektedir.

31- Tetralin ekstraksiyonu, mutlak olarak, en çok asfaltten çözünürleştiren yöntem olmasına karşın, ekstrakt bileşimi açısından, tetralin ekstraktları basınçlı sıvı ekstraktları kadar asfaltence zengin değildir.

32- Soxhlet ve basınçlı sıvı ekstraktları gibi, süperkritik gaz ve H-donör çözücü ekstraktları da esas olarak (% 75-% 90 ı) nötral aromatik fraksiyonlardan oluşmaktadır. Daha az miktarlarda bulunan polar aromatikler ise özellikle yüksek sıcaklıklarda kırılma ürünü olarak oluşmaktadır ve yine yüksek sıcaklıklarda polimerizasyona çok yatkın oldukları gözlenmektedir. Polar aromatik yapılar, nötral aromatiklerden farklı olarak çok daha fazla fenolik OH ve karbonil gruplarıyla heteroatom içermektedir. Nötral aromatikler parafinik ve naftenik gruplarla substitüe edilmiş aromatik merkezlerden, polar aromatik fraksiyonlar ise bunların polar analoglarından oluşmaktadır. Polar fraksiyonlardaki H<sub>β</sub> ve H<sub>γ</sub> oranları, nötrallerdekine kıyasla daha yüksek, bir başka deyişle alifatik substitüentler daha büyüktür.

33- Sıvı çözücülerle alınamayan fakat gaz ekstraksiyonu ile yapının gözeneklerinden çıkartılan alkanlar bulunmaktadır. Öte yandan bir grup alkan da, yüksek sıcaklıklarda aromatik halkalara bağlı alifatik zincirlerin kırılması sonucu oluşmakta, ancak stabilize edildiklerinde tetralin ekstraktına geçmektedirler.

34- Tüm ekstraktların alifatik fraksiyonlarında C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub> aralığında düzgün bir n-alkan dağılımı bulunmaktadır. Soxhlet ve basınçlı sıvı ekstraktlarında C<sub>17</sub> çevresinde merkezlenen dağılım, 350°C ve 450°C gaz ekstraktlarında sırasıyla seçicilik sonucu C<sub>14</sub> ve pirolitik reaksiyonlar sonucu C<sub>12</sub> çevresine kaymaktadır. 350°C gaz ekstraktında alkenlerin bulunmaması, bu sıcaklıkta asfaltitin termal bozunmasının önemsiz olduğunu belirtmektedir. 450°C gaz ekstraktında n-alkanlardan metan ve etan kopmasıyla alkenlerin oluştuğu görülmektedir. 425°C daki tetralin ekstraktının gaz kromatogramında, n-alkan dağılımı C<sub>19</sub> çevresine kaymaktadır. Bu yöntemle ek olarak stabilize edilerek üretilen alkanlar, uzun zincirli olabileceği gibi, bu kayma düşük karbonlu ve daha uçucu olan alkanlardan bir kısmının Ek 1 de belirtildiği gibi distilata geçmesinin sonucu da olabilir.

35- Oksijen ve azot polar aromatik fraksiyonlarda yoğunlaşırken, nötral aromatik fraksiyonlarda da önemli ölçüde kükürt bulunması, bu fraksiyonlarda tiofenik kükürtün varlığı

ğına bağlanabilir. Yüksek sıcaklık ekstraktları dışında, orijinal asfaltite kıyasla H/C oranları daha yüksek, heteroatom içerikleri daha düşükse de, ekstraktların yakıt ya da kimyasal hammadde olarak kullanılabilmesi için, H/C oranlarının daha da artırılıp, heteroatom ve asfalten içerikleriyle, yoğunluk ve viskozitelerinin daha da düşürülmesini sağlayacak son bir katalitik hidrojenasyon işleminden geçirilmeleri gerekir.

36- Maltenlere kıyasla asfaltenlerin ortalama molekül ağırlıkları ve dispersite değerleri, tüm fraksiyonlarda daha yüksektir. Molekül ağırlıklarının termal kırılma sonucu düştüğü yüksek sıcaklıklarda, fraksiyonların heterojenlikleri de azalmaktadır.

37- Nötral aromatik yağ ve asfalten fraksiyonları için yukarıda sıralanan değişimleri sergileyen ve heteroatom pozisyonları için yapılan varsayımlar (bkz. Bölüm 3.3.5) ile Ek 4 te açıklanan hesaplama yöntemi sonucunda türetilmiş olan ortalama yapı parametreleri ve deneme yanılma yöntemiyle geliştirilen hipotetik ortalama molekül yapıları Bölüm 3.3.5 te verilmiştir.

38- Avgamasya asfaltitinden, molekül ağırlığı ve aromatik karbon iskeletinin yoğunlaşma derecesi açısından daha çok katranlı kum ekstraktları ve ağır petrol fraksiyonları ile bunların distilasyon kalıntılarını andıran, fakat onlardan daha aromatik olan asfaltenler elde edilmiştir.

39- Yağlar ise, iki-üç aromatik halkalı, kömür ve katranlı kum ekstraktlarının yağlarından ağır ve yoğun olmayan yapılardır.

40- Bu çalışmada, basınçlı sıvı ve süperkritik gaz ekstraksiyonuyla, bozundurulmadan ve seçici olarak çözündürülmüş asfalten ve maltenlerin yapı analizinden, asfaltitteki organik maddenin % 35 i hakkında doğrudan, tetralin ekstraktlarının incelenmesinden ise, pirobitümün yapısı hakkında do laylı olarak bilgi edinilmiştir.

41- Ekstraksiyon kalıntıları, uçucu madde içerikleri ve ısıl değerleri açısından, düşük kaliteli yakıtlarla, örneğin bitümlü şistlerle kıyaslanabilir durumdadır ve önemli miktarda mineral madde ve kükürt içermeleri nedeniyle, örneğin akışkan yatakta yakılarak ya da gazlaştırılarak değerlendirilmeleri uygun olabilir.

## BÖLÜM 5

### ÖNERİLER

1- Avgamasya asfaltitinden süperkritik gaz ekstraksiyonu ile elde edilen verimlerin artırılabilmesi için, ekstraksiyonların yüksek gaz yoğunluklarında ve hidrojen-donör çözücüler varlığında gerçekleştirilmesi denenebilir.

2- H-donör çözücü ekstraksiyonu verimlerinde, hidrojen gazı varlığında, mineral maddenin katalitik etkisi sonucu yükselme beklenebilir.

3- H-donör çözücü ekstraksiyonu verimlerini artıracak daha önemli iki önlem, deney sisteminde kullanılan ısıtma ve karıştırma hızlarının yükseltilmesi, böylece kütle transferinin sınırlayıcı olmaktan çıkarılması ve radikal birleşme reaksiyonlarının mümkün olduğunca engellenmesidir.

4- Yapı analizinin daha sağlıklı olabilmesi, heteroatom pozisyonlarının detaylı olarak araştırılması ve asfaltinlerin, tartışmaya çok açık olan molekül ağırlığı değerlerinin tayininde kullanılan yöntemlerin güvenilirliğinin artırılması ile mümkün olabilir.

5- Ekstraktların katalitik hidrojenasyon yöntemleri ile kullanılabilir ürünlere dönüştürülme olanaklarının araştırılmasının da önemli olduğu açıktır.

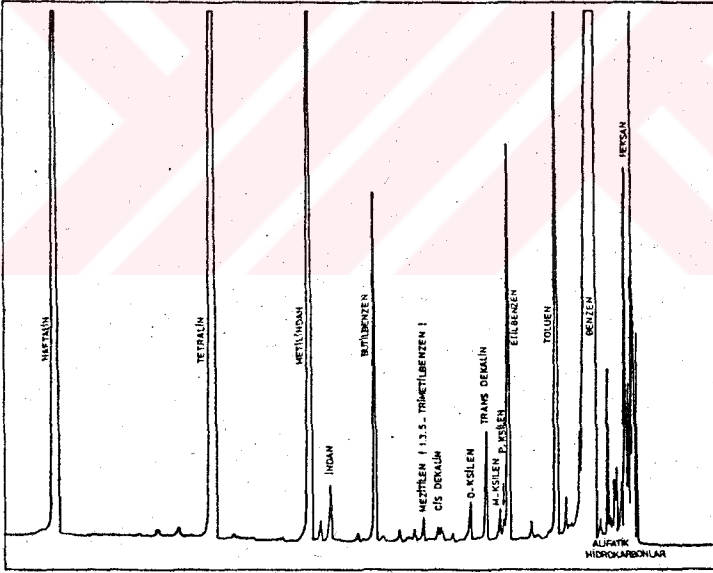
6- Güneydoğu petrollerinde olduğu gibi, asfaltitin yapısında da bulunduğu bilinen nikel, molibden, vanadyum ve titan gibi nadir ve değerli metallerin ekstrakt ve kalıntı arasındaki dağılımları, konumları ve petrol kalıntılarında gerçekleştirildiği gibi(63) giderilme ve değerlendirilme olanakları da incelenmesi gereken önemli bir konudur.



## E K L E R

### EK-1. Tetralin Ekstraktlarından Distilasyonla Ayırılan Çözücü ve Ürünlerinin Analizi

Fraksiyonel distilasyon sırasında elde edilen ürünler Bölüm 2.4.2 ve 2.4.3.2 de belirtildiği gibi, belirli aralıklarla gaz kromatografisi ile incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda, esas olarak heksan ve benzenden oluşan baş ürünün bileşimi, sıcaklık yükseldikçe, tetralinin bozunma ürünlerine ve giderek tetralin ile naftaline doğru kaymıştır. Referans numunelerinin injeksiyonu ve alıkonma sürelerinin karşılaştırılması yoluyla distillenen bileşiklerin önemli bir bölümü tanımlanabilmektedir. Şekil E.1.1 de incelenen distilat fraksiyonlarından birkaçının birleştirilmesiyle elde edilmiş olan ve tüm bileşikleri içeren bir karışımın gaz kromatogramı görülmektedir.

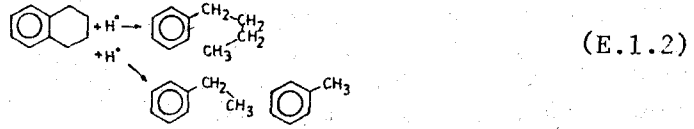
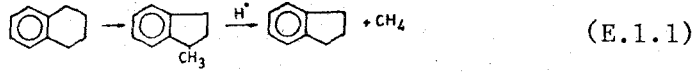


ŞEKİL E.1.1. 425°C Tetralin Ekstraktından Ayırılan Distilatın Kapiler Kolon Gaz Kromatogramı

Kromatogramdaki heksan ve benzen pikleri asfaltan köktürme işleminden sonra ekstraktta kalan çözücülerden kaynaklanmaktadır. Distilatta bulunduğu anlaşılan 1-metilindanın tetralinin kırılma ürünü olduğu bilinmektedir (97,98,104, 105). Butilbenzen de tetralinden halka açılmasıyla oluşmuş olabilir (98). Etilbenzen ve toluen, butilbenzenden yan zin-



cir kırılmasıyla, indan ise, 1-metilindandan metil kopmasıyla türetilmiş olmalıdır. Bu reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir.



Distilatta cis- ve trans-dekalinlerin bulunması, tetralinin naftalin ve dekalinlere disproporsiyonasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermekte, ancak dekalinlerin düşük miktarlarda bulunmasından, naftalinin büyük bir bölümünün Denklem 2.1 ile verilen dehidrojenasyon reaksiyonunun ürünü olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, az miktarda, o-, m- ve p-ksilenlerle diğer alkilbenzenlerin varlığına, tetralin kullanan benzer sistemlerde de rastlanmıştır(97,104).

Distilata geçtiği anlaşılan hafif alifatik hidrokarbonlar, kolon kromatografisi ile bulunan ve Bölüm 3.2.3 te verilen alifatik fraksiyon veriminin olduğundan düşük görünmesine yol açmaktadır. Alifatik hidrokarbonlar dışında, tanımlanabilen piklerin çözücü ve ürünlerine ait olmasından ve tanımlanamayan piklerin çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasından, distilata, önemli miktarda asfaltitten oluşan ürün karışmadığı sonucuna varılmıştır.

## EK-2. Jel Geçirgenlik Kromatogramlarından Ortalama Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması

Adsorpsiyon ve difüzyon etkileri ihmal edildiğinde, çözeltideki herhangi bir bileşenin alıkonma hacmi,  $V_a$  kolondaki hareketli çözücü hacmi,  $V_h$  ile kolondaki hareketli ve jel gözeneklerindeki durgun çözücü hacimlerinin toplamı ( $V_h + V_d$ ) arasında denklem E.2.1 e göre değişmektedir(145).

$$V_a = V_h + KV_d \quad (\text{E.2.1})$$

Gözeneklere giremeyecek kadar büyük olan moleküller ( $K=0$ ) yalnızca hareketli fazda kalmakta ve hareketli çözücüyle kolonu terketmekte, daha küçük olan moleküller ise, gözeneklere de girebildiklerinden kolonu molekül boyutlarına bağlı olarak daha geç terketmektedirler. Jel geçirgenlik kromatografisi ancak bileşiklerinin dağılım katsayıları,  $0 < K < 1$  arasında değişen karışımlar için bir ayırma yöntemi olarak kullanılabilir. Dağılım katsayısı,  $K$  ve dolayısıyla da alıkonma hacmi,  $V_a$ , molekül boyutunun (ağırlığının) fonksiyonudur(73).

Molekül ağırlığı ile alıkonma hacmi arasındaki ilişkiyi veren semi-logaritmik kalibrasyon eğrisi, aynı sistemde molekül ağırlığı dar bir aralıkta değişen kömür ekstrakt fraksiyonları ve polinükleer aromatik standartların kullanımıyla geliştirilmiştir(72).

UV absorpsiyon şiddetinin ( $h_i$ ) konsantrasyonla doğru orantılı olması durumunda, karışımların sayıca ortalama ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları, sırasıyla, Denklem E.2.2 ve E.2.3 te görüldüğü şekilde tanımlanmaktadır(146).

$$\bar{M}_N = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{\sum_{i=1}^N (h_i / M_i)} \quad (\text{E.2.2})$$

$$\bar{M}_W = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^N (h_i M_i)}{\sum_{i=1}^N h_i} \quad (\text{E.2.3})$$

Denklemlerdeki  $N_i$ , ağırlığı  $M_i$  olan moleküllerin sayısıdır. Uzun ve tekrarlı olan bu hesaplama, her fraksiyon için 0.25 ml.lik alıkonma hacmi aralığıyla (15 saniyede bir) okunan absorpsiyon şiddetlerinin aşağıdaki BASIC programı yardımıyla işlenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Ortalama Molekül Ağırlıklarının Hesaplanmasında  
Kullanılan BASIC Programı

```
100 FOR J=1 TO 30
110 PRINT ' Name of file to Process ' ;
115 INPUT NAME$
120 IF NAME$='STOP' THEN 490
125 NAME$=NAME$+'.DAT'
130 PRINT ' Starting value of V ' ;
140 INPUT V
150 PRINT ' Increment in V ' ;
160 INPUT INCR
170 OPEN NAME$ FOR INPUT AS FILE #3
180 SH=0
190 SHM=0
200 SHOM=0
210 PRINT
220 PRINT
230 PRINT ' V ' 'Volume mls' ' H ' 'Height mms' ' M ' 'Mass' ' M*M ' ' M/H '
240 PRINT
250 I=1
260 INPUT #3,V,H
270 IF H=999 THEN 420
280 SH=SH+H
290 IF V>21.69 THEN 330
300 LM=-0.2099*V+6.5529
310 M=10*LM
320 GOTO 340
330 M=100
340 HM=H*M
350 HOM=H/H
360 SHM=SHM+HM
370 SHOM=SHOM+HOM
380 PRINT I,V,H,M,HM,HOM
390 V=V+INCR
400 I=I+1
410 GOTO 260
420 PRINT
430 PRINT
440 PRINT TAB(14); 'SH = ' ;SH, 'SHM = ' ;SHM, 'SHOM = ' ;SHOM
442 PRINT
444 PRINT
450 PRINT ' Number average molar mass ' ;SH/SHOM
460 PRINT
470 PRINT ' Weight average molar mass ' ;SHM/SH
475 PRINT
477 PRINT
480 CLOSE #3
481 I=I+16
482 IF I>66 THEN I=I-66
484 FOR K=1 TO 66-I
486 PRINT
488 NEXT K
489 NEXT J
490 END
```

İncelenen fraksiyonlar için elde edilen sonuçlara örnek olarak, Şekil 3.16 da görülen 10 atm toluen ekstraktındaki yağların kromatogramının değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Name of file to process ? OTOL2  
 Starting value of V ? 12.75  
 Increment in V ? .25

I	Volume ml	Height mm	Mass	MM	M/H
1	12.75	.25	7527.92	1981.98	.332097E-04
2	13	.75	4471.13	5003.35	.112425E-03
3	13.25	1.25	5911.87	7389.84	.211439E-03
4	13.5	2.2	9239.02	11525.8	.419926E-03
5	13.75	3.5	4442.74	16249.4	.753945E-03
6	14	5.5	4114.34	22428.9	.133679E-02
7	14.25	9.2	3646.07	33543.8	.252327E-02
8	14.5	12.75	3231.1	41194.5	.394603E-02
9	14.75	17	2863.35	48477	.593709E-02
10	15	23	2537.46	58361.7	.904417E-02
11	15.25	31.8	2248.67	71507.5	.141417E-01
12	15.5	35.5	1992.74	72734.9	.183145E-01
13	15.75	44.25	1765.94	78142.6	.250375E-01
14	16	53.5	1564.95	83724.7	.341845E-01
15	16.25	61.2	1386.83	84974.3	.441293E-01
16	16.5	67.3	1228.99	82711.3	.547402E-01
17	16.75	74.9	1089.12	81466	.686795E-01
18	17	81	965.161	78178.1	.859238E-01
19	17.25	86.5	855.312	73984.5	.101133
20	17.5	90.75	757.956	68785.4	.119728
21	17.75	94.3	671.699	63341.2	.14039
22	18	96.9	595.25	57677.8	.162789
23	18.25	99	527.503	51695.3	.185781
24	18.5	97.5	467.456	45377.9	.208571
25	18.75	96.7	414.262	40059.1	.233427
26	19	95	367.113	34875.7	.258776
27	19.25	95.5	325.33	31069.1	.293548
28	19.5	99.5	298.304	28686.2	.345122
29	19.75	90	255.491	22994.2	.352263
30	20	80.9	226.412	18316.8	.357313
31	20.25	72.75	200.643	14594.8	.362584
32	20.5	67.5	177.807	12002	.379624
33	20.75	66	157.57	10399.6	.41896
34	21	67	139.637	9355.66	.479817
35	21.25	61	123.744	7548.39	.492953
36	21.5	44.5	109.66	4879.88	.405799
37	21.75	28.1	100	2810	.281
38	22	17	100	1700	.17
39	22.25	11	100	1100	.11
40	22.5	6.5	100	650	.065
41	22.75	4.4	100	440	.044
42	23	3.3	100	330	.033
43	23.25	2.5	100	250	.025
44	23.5	2	100	200	.02
45	23.75	1.8	100	180	.018
46	24	1.5	100	150	.015

SH = 2104.15

SHM = .148346E+07

SHM = 4.44701

Number average molar mass 326.376

Weight average molar mass 705.014

FK-3. Ekstraksiyon Kalıntılarının Analiz Sonuçları

TABLO E.3.1. H-Donör Çözücü Ekstraksiyonu Kalıntıları ile Seçilmiş Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Kalıntılarının Kısa ve Elementer Analizleri ile Isıl Değerleri (havada kuru bazda)

DENEY NO	Kısa Analiz, %			Elementer Analiz, %						Üst Isıl Değer, kcal/kg	
	Uçucu Nem	Kül 815°C	Sabit Karbon	Kül 580°C	C	H	N	S	O*		
SCE 1	1.90	30.07	38.52	29.51	-	43.73	3.10	-	5.40	-	4148
SCE 2	2.06	25.43	46.52	25.99	-	46.56	2.47	-	5.47	-	4085
SCE 3	2.10	24.62	45.60	27.68	-	48.18	2.07	-	5.25	-	3955
HDE 1	0.77	31.39	44.70	23.14	54.43	37.55	2.5	0.85	5.75	8.65	3875
HDE 2	0.62	29.79	42.65	26.94	50.60	39.2	2.9	0.8	6.25	8.20	4045
HDE 3	0.62	28.73	44.59	26.06	52.89	38.3	2.8	0.75	4.85	10.65	3890
HDE 4	0.56	28.08	48.09	23.27	57.00	35.55	2.45	0.8	2.1	11.01	3390
HDE 5	0.70	27.94	48.42	22.94	58.42	35.4	2.45	0.85	3.05	9.83	3320
HDE 6	0.77	26.40	54.99	17.84	70.32	27.95	1.7	0.8	2.15	12.41	2330
HDE 7	1.18	23.82	52.87	22.13	67.37	31.65	1.7	1.25	5.25	7.28	2525
HDE 8	1.10	23.71	60.44	14.75	73.09	27.2	1.45	1.25	2.15	7.51	2145
HDE 9	1.04	24.86	53.69	20.41	68.02	30.45	1.6	1.15	4.65	8.46	2480
HDE 10	0.71	26.32	55.52	17.45	65.47	30.15	1.85	1.25	3.55	7.68	2795

\* farktan.

#### EK-4. Ortalama Yapı Parametrelerinin Hesaplanması

İstatistiksel yapı analizi ile, ekstrakt fraksiyonlarını temsil eden hipotetik ortalama molekülün yapı özelliklerini türetmek amacıyla uygulanan hesaplama yöntemi, Herod v.ç.a(69) tarafından verilen, Martin ve Williams(42) tarafından kullanılan ve esas olarak Bartle v.ç.a.(41) tarafından formüle edilmiş olan yöntemden, asfaltit ekstraktlarının heteroatom içeriklerine ilişkin özelliklerine göre, küçük değişikliklerle uyarlanmıştır.

Yöntemin ilk adımında, fraksiyonların elementer analiz ve ortalama molekül ağırlıklarından yararlanılarak ortalama moleküldeki karbon, hidrojen, kükürt, oksijen ve azot atomlarının sayısı hesaplanmıştır. Daha sonra hidrojen ve karbon atomu sayıları,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopileri ile bulunan hidrojen ve karbon tiplerinin yüzde değerleri ile birleştirilerek, ortalama moleküldeki aromatik ve alifatik hidrojen ve karbon tiplerinin atom sayıları türetilmiştir. Bu şekilde bulunan özelliklerin sembol ve tanımları Tablo E.4.1 de verilmiştir.

TABLO E.4.1. Ortalama Molekülün Bazı Özellikleri

Sembol	Tanım
$f_a (=n_{\text{Car}}/n_{\text{C}})$	Doğrudan $^{13}\text{C}$ NMR ile bulunan ya da $^1\text{H}$ NMR sonuçlarından yararlanılarak hesaplanan aromatik C fraksiyonu (karbon aromatikliği)
$n_{\text{Car}}$	Aromatik karbon atomlarının sayısı
$n_{\text{Cal}}$	Alifatik karbon atomlarının sayısı
$n_{\text{Har}}$	Aromatik hidrojen atomlarının sayısı
$n_{\text{Hal}}$	Alifatik hidrojen atomlarının sayısı
$n_{\text{H}\alpha,2}$	Metilen köprülerindeki hidrojen atomlarının sayısı
$n_{\text{H}\alpha}$	Aromatik halkaya $\alpha$ karbon üzerindeki hidrojen atomlarının sayısı
$n_{\text{H}\beta}$	Aromatik halkaya $\beta$ $\text{CH}_3$ ile $\alpha$ dan ötedeki $\text{CH}_2$ ve $\text{CH}$ gruplarındaki hidrojen atomlarının sayısı
$n_{\text{H}\gamma}$	Aromatik halkaya $\gamma$ ve ötedeki $\text{CH}_3$ gruplarındaki hidrojen atomlarının sayısı
$n_{\text{shbg}}$	Halka birleştiren kükürt atomlarının sayısı*

TABLO E.4.1. (devam)

Sembol	Tanım
$n_{O_{hbg}}$	Halka birleştiren oksijen atomlarının sayısı*
$n_{N_{hbg}}$	Halka birleştiren azot atomlarının sayısı*

\* Varsayım için Bölüm 3.3.5 e bakınız.

Tablodaki karbon aromatikliği,  $f_a$ ,  $^{13}C$  NMR verilerinin bulunmadığı bazı fraksiyonlar için,  $^1H$  NMR sonuçlarından ve alifatik karbonların  $CH$ ,  $CH_2$  ve  $CH_3$  grupları arasındaki dağılımı PCSE (part-coupled spin-echo)  $^{13}C$  NMR(142,143) ile incelenen diğer fraksiyonlar için saptanan alifatik hidrojen/karbon atomik oranı,  $(H/C)_{al}=2.1$  değerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Yalnızca  $^1H$  NMR sonuçlarından, alkil ve naftenik grupların kısaldığı anlaşılan yüksek sıcaklıklarda  $(H/C)_{al}=2.3$  olarak alınmıştır. Halka birleştiren heteroatomların sayısı, Bölüm 3.3.5 te açıklanan varsayımlara dayanılarak hesaplanmıştır.

Daha sonra ortalama moleküldeki alkil ve naftenik grupların ya da aromatik halkaya  $\alpha$  karbonların sayısı, naftenik gruplar iki alkil grubu sayılmak üzere,

$$n_{C_{\alpha}} = n_{H_{\alpha}} / (H/C)_{al} \quad (E.4.1)$$

bağıntısından, halka birleştiren heteroatom ve metilen gruplarının sayısı ise,

$$n_{h.b.g.} = \frac{1}{2} n_{H_{\alpha,2}} + (S+O+N)_{h.b.g.} \quad (E.4.2)$$

bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır. Doğrudan bir başka aromatik karbona bağlı olmayan, çevredeki aromatik karbon atomlarının sayısı,

$$n_{C_c} = n_{H_{ar}} + n_{C_{\alpha}} + 2n_{h.b.g.} \quad (E.4.3)$$

iç aromatik karbon atomlarının sayısı ise,

$$n_{C_{ic}} = n_{C_{ar}} - n_{C_c} \quad (E.4.4)$$

bağıntılarından bulunmuştur. Aromatik iskelet üzerindeki konumların, alkil ve naftenik gruplar tarafından substitüe edilmiş olan fraksiyonu,  $\sigma$ ,



$$\sigma = n_{C\alpha} / (n_{C\alpha} + n_{H_{ar}}) \quad (E.4.5)$$

bağıntısı yardımıyla, alkil ve naftenik grupların ortalama zincir uzunluğu ise, halka birleştiren metilen gruplarını da içerecek şekilde, ya da yalnızca  $\alpha$  karbona bağlı grupları gözönüne alarak, sırasıyla,

$$ZU = n_{H_{al}} / (n_{H_{\alpha}} + n_{H_{\alpha,2}}) \quad (E.4.6)$$

ve

$$ZU_{\alpha} = (n_{C_{al}} - \frac{1}{2} n_{H_{\alpha,2}}) / n_{C\alpha} \quad (E.4.7)$$

bağıntılarından hesaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen ortalama yapı parametrelerinin, Tablo E.4.1 de verilmiş değişkenlerin değerleriyle birlikte gözönüne alınmasıyla, hipotetik ortalama moleküllerin yapıları geliştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- 1- Falbe, J., Chemical Feedstocks from Coal: Towards A.D. 2000, Phil. Trans. R. Soc. London, A300 1453, (1981), 205-215.
- 2- Owen, J., Conversion and Uses of Liquid Fuels from Coal, Fuel, 60, 9, (1981), 755-761.
- 3- Grainger, L., Gibson, J., Coal Utilisation: Technology, Economics and Policy, London, Graham and Trotman Ltd., (1981).
- 4- Energy Research and Development Administration, Fossil Energy Research Program of ERDA, ERDA 76-63, US-90, (1976).
- 5- Clewell, D.H., Synthetic Fuels in Perspective, Proc. Energy Technol. Conf. 3, Washington D.C., Gov. Inst. Inc., (1976), 75-83.
- 6- Othmer, D.F., Energy: Fluid Fuels from Solids, Mech. Eng., 99, 11, (1977), 30-35.
- 7- Swabb, L.E., Synthetic Fuels Activities in the Western Hemisphere, Erdöl und Kohle, 28, 4, (1975), 183-188.
- 8- Kuleli, Ö., Petrol Arıtım Teknolojisi, İstanbul, Çağlayan Kitabevi, (1981).
- 9- Erdem-Şenatalar, A., Kırkköprü, A., Kadioğlu, E., Türkiye'deki Linyitlerin Sıvılaştırma Potansiyellerinin İncelenmesi, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, yayınlanacak.
- 10- Devlet Planlama Teşkilatı, IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 1979.
- 11- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, Kimya Sektör Araştırması: Ek Araştırmalar: Asfaltit, Yayın No: Kimya 15, İstanbul, TSKB, (1979).
- 12- Lebküchner, R.F., Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Zuhur ve Teşekkülleri, MTA Dergisi, No 72, (1969), 74-96.
- 13- Taşman, C.E., Harbolite: a Carbonaceous Hydrocarbon, Bull. Amer. Assoc. Pet. Geol., 30, 6, (1946), 1051-1052.

- 14- Aydoğan,C., Türkiye Asfalt Filizlerinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, (1952).
- 15- Abraham,H., Asphalts and Allied Substances, Vol.I, 6th ed., New York, N.Y., Van Nostrand, (1960).
- 16- Orhun,F., Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Özellikleri, Metamorfoz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri, MTA Enstitüsü Dergisi No. 72, (1969), 97 - 109.
- 17- MTA Enstitüsü Laboratuvarlar Dairesi Raporu, Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltitlerinden Piroliz Yöntemi İle Sentetik Gaz, Sıvı ve Katı Yakıt Eldesi Olanaklarının Araştırılması, Ankara, (1976).
- 18- Singmaster and Breyer Co., Pre-Feasibility Report on the Technical and Economic Evaluation of the Mo, Ni and V Values in Asphaltite, Submitted to State Planning Organization of the Turkish Republic, New York, (1970).
- 19- Ekinci,E., Saraç,S., Bartle,K.D., Characterization of Pyrolysis Products of Harbolite and Avgamasya Asphaltites: Comparison with Solvent Extracts, Fuel, 61, 4, (1982), 346-350.
- 20- Soydemir,S., Kuleli,Ö., Güneydoğu Anadolu Asfaltitlerinin Isıl Parçalanması ve Sıvı Ürünlerin Hidrojenolizi, Kimya Müh. Dergisi, 13(1), 104, (1983), 23-30.
- 21- Saraçoğulları,M., Şırnak Asfaltitinin Sıvı Organik Çözücülerle Ekstraksiyon Denemeleri, MTA Enstitüsü İç Yayıını, tarihsiz.
- 22- Evgin,K.U., Asfaltitten Çözücü Yardımıyla, Basınç ve Sıcaklık Etkileri Altında, Ekstraksiyon Yolu İle Sıvı Ürün Eldesi ve Ekstraksiyon Şartlarının Tesbiti, MMLS Tezi, İTÜ, İstanbul, (1981).
- 23- Bartle,K.D., v.c.a., The Nature and Origin of Harbolite and a Related Asphaltite from Southeastern Turkey, Chem. Geol., 34, (1981) 151-164.
- 24- Tolay,M., Şırnak-Avgamasya Asfaltitinde Mineral Madde Giderilmesinin Çözücü Ekstraksiyonuna Etkisi, MMLS Tezi, İTÜ, İstanbul, (1982).

- 25- Ekinci,E., Türkay,Ş., The Development of Synthetic Fuels from Turkish Asphaltites, Synfuels 2nd Worldwide Symp., Belgium, (1982).
- 26- Yardım,M.F., Avgamasya Asfaltitinin Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu ve Yapısal Analiz Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, (1984).
- 27- Bartle,K.D., Martin,T.G., Williams,D.F., Chemical Nature of a Supercritical Gas Extract of Coal at 350°C, Fuel, 54, 10, (1975), 226-235.
- 28- Yen,T.F., Science and Technology of Oil Shale, Michigan, Ann Arbor Science Pub., (1976).
- 29- Elliott,M.A. (ed.), Chemistry of Coal Utilization, Second Suppl. Vol., New York, John Wiley and Sons, (1981).
- 30- Van Krevelen,D.W., Coal, Amsterdam, Elsevier Publ. Co., (1961).
- 31- Wise,W.S., Solvent Treatment of Coal, M and B Monograph CE/2, London, Mills and Boon Ltd., (1971).
- 32- Down,A.L., Himus,G.W., The Classification of Oil Shales and Cannel Coals, —, 26, 201, (1940), 329-333.
- 33- Jones,D.G., Dickert,J.J., Composition and Reactions of Oil Shale of the Green River Formation, Chem. Eng. Progress Symposium Series, AIChE, 61, 54, (1965), 33-41.
- 34- Saxby,J.D., Chemical Separation and Characterisation of Kerogen from Oil Shale, T.F.Yen, G.V.Chilingarian (ed.), Oil Shale, Amsterdam, Elsevier, (1976), 103-128.
- 35- Paul,P.F.M., Wise,W.S., The Principles of Gas Extraction, M and B Monograph CE/5, London, Mills and Boon Ltd., (1971).
- 36- Williams,D.F., Extraction with Supercritical Gases, Chem. Eng. Science, 36, 11, (1981), 1769-1788.
- 37- Maddocks,R.R., Gibson,J., Supercritical Extraction of Coal, Chem. Eng. Progress, June, (1977) 59-63.

- 38- Whitehead, J.C., Williams, D.F., Solvent Extraction of Coal by Supercritical Gases, Journal of the Institute of Fuel, December, (1975), 182-184.
- 39- Harrison, J.S., Coal Liquefaction in the U.K., Coal Processing Technology, CEP/AIChE, 2, (1975), 20-24.
- 40- Bartle, K.D., v.c.a., Aromatic Products of 340°C Supercritical Toluene Extraction of Two Turkish Lignites: an NMR Study, Fuel, 58, 6, (1979), 423-428.
- 41- Bartle, K.D., v.c.a., Structural Analysis of Supercritical Gas Extracts of Coals, Fuel, 58, 6, (1979), 413-422.
- 42- Martin, T.G., Williams, D.F., Coal Chemistry, A.D. 2000: The Chemical Nature of Supercritical Gas Extracts from Low-Rank U.K. Coals, Phil. Trans. R. Soc. London, A300, 1453, (1981), 183-192.
- 43- Compton, L.E., Supercritical Gas Extraction of Oil Shale, ACS Div. Fuel Chem. 27, (1983), 205-211.
- 44- Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M., Coal Liquefaction, New York, Academic Press, (1980).
- 45- Rosenthal, J.W., v.c.a., The Chevron Coal Liquefaction Process, Fuel, 61, 10, (1982), 1045-1050.
- 46- Derbyshire, F.J., Varghese, P., Whitehurst, D.D., Two - Stage Liquefaction of a Subbituminous Coal, Fuel, 62, 5, (1983), 491-497.
- 47- Schweighardt, F.K., Retcofsky, H.L., Raymond, R., Asphaltenes from Coal Liquefaction, ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 21, 7, (1976), 27-32.
- 48- D'yakova, M.K., Production of Synthetic Liquid Fuel and Chemical Products by Thermal Dissolution of Solid Fuels, Chemical Processing of Fuels, Moscow, Academy of Sciences of the USSR, (1957), 86-100.
- 49- Haddadin, R.A., Kinetics of Tetralin Extraction of Jordan Oil Shale, Fuel, 59, 7, (1980), 535-538.
- 50- Cassidy, P.J., v.c.a., Hydrogenation of Brown Coal. 3. Roles of Hydrogen and Hydrogen-Donor Solvents, Fuel, 61, 10, (1982), 939-946.

- 51- Mima, M.J., Schultz, H., Mc Kinstry, W.E., Method for the Determination of Benzene Insolubles, Asphaltenes, and Oils in Coal-Derived Liquids, C.Karr (ed.), Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol. I, New York, Academic Press, (1978), 557-568.
- 52- Charlesworth, J.M., Influence of Temperature on the Hydrogenation of Australian Loy-Yang Brown Coal. 1. Oxygen Removal from Coal and Product Distribution, *Fuel*, 59, 12, (1980), 859-864.
- 53- Charlesworth, J.M., Influence of Temperature on the Hydrogenation of Australian Loy-Yang Brown Coal. 2. Structural Analysis of the Asphaltene Fractions, *Fuel*, 59, 12, (1980), 865-870.
- 54- Weinberg, V.L., Yen, T.F., Solubility Parameters in Coal and Coal Liquefaction Products, *Fuel*, 59, 5, (1980), 287-289.
- 55- Schwager, I., Yen, T.F., Coal Liquefaction Products from Major Demonstration Processes. 1. Separation and Analysis, *Fuel*, 57, 2, (1978), 100-105.
- 56- Bunger, J.W., Thomas, K.P., Dorrence, S.M., Compound Types and Properties of Utah and Athabasca Tar Sand Bitumens, *Fuel*, 58, 3, (1979), 183-195.
- 57- Dickinson, E.M., Structural Comparison of Petroleum Fractions Using Proton and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, *Fuel*, 59, 5, (1980), 290-294.
- 58- George, A.E., Beshai, J.E., Distribution of Polynuclear Aromatic Ring Classes in the Alberta Basin Bitumens and Crude Oils, *Fuel*, 62, 3, (1983), 345-349.
- 59- Hasan, M.U., Ali, M.F., Bukhari, A., Structural Characterization of Saudi Arabian Heavy Crude Oil by NMR Spectroscopy, *Fuel*, 62, 5, (1983), 518-523.
- 60- McKay, J.F., v.c.a., Composition of Petroleum Heavy Ends. 2. Characterization of Compound Types in Petroleum >675°C Residues, *Fuel*, 60, 1, (1981), 17-26.
- 61- McKay, J.F., Latham, D.R., Haines, W.E., Composition of Petroleum Heavy Ends. 3. Comparison of the Composition of High-Boiling Petroleum Distillates and Petroleum >675°C Residues, *Fuel*, 60, 1, (1981), 27-32.

- 62- Suzuki, T., v.c.a., Chemical Structure of Tar Sand Bitumens by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopic Methods, *Fuel*, 61, 5, (1982), 402-410.
- 63- Shiroto, Y., v.c.a., Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 3. Characterization of Products from Catalytic Hydroprocessing of Khafji Vacuum Residue, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 2, (1983), 248-257.
- 64- Bartle, K.D., v.c.a., Paraffinic Hydrocarbons from Supercritical Gas Extracts of Coal as Organic Geochemical Markers, *Nature*, 277, 5694, (1979), 284-287.
- 65- Bartle, K.D., The Structure and Composition of Coal Tar and Pitch, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 22, (1972), 79 - 113.
- 66- Brown, J.K., Ladner, W.R., A Study of the Hydrogen Distribution in Coal-like Materials by High Resolution NMR Spectroscopy, *Fuel*, 39, (1960), 87.
- 67- Bartle, K.D., Smith, J.A.S., A High-Resolution Proton Magnetic Resonance Study of Refined Tars. 1. Fractions Unprecipitated by n-Heptane, *Fuel*, 44, (1965), 109.
- 68- Bartle, K.D., Smith, J.A.S., A High Resolution Proton Magnetic Resonance Study of Refined Tars. 2. High Molecular Weight Fractions, *Fuel*, 46, (1967), 29.
- 69- Herod, A.A., Ladner, W.R., Snape, C.E., Chemical and Physical Structure of Coal: Structural Studies of Coal Extracts, *Phil. Trans. R. Soc. London*, A300, 1453, (1981), 3-14.
- 70- Richards, D.G., v.c.a., Variation of Coal Extract Structure with Molecular Mass, *Fuel*, 62, 6, (1983), 724-731.
- 71- Philip, C.V., Anthony, R.G., Separation of Coal-Derived Liquids by Gel-Permeation Chromatography, *Fuel*, 61, 4, (1982) 357-363.
- 72- Mulligan, M., v.c.a., Size-Exclusion Chromatography of Coal Extracts: Column Calibration and Alternatives of UV Detection, *Proc. Int. Conf. on Coal Science*, Düsseldorf, (1981) 822-827.



- 73- Bartle,K.D., Current Procedures for Size-Exclusion Chromatography, UMLST HPLC Training Course Notes, 1983.
- 74- Kershaw,J.R., v.ç.a., Process Effects on the Nature of Coal Liquefaction Products, Fuel, 59, 6, (1980), 413-418.
- 75- Bayraktar,K., Studies on the Processing and Utilization of two Turkish Lignites, Ph.D.Thesis, The University of Birmingham, (1981).
- 76- Given,P.H., Yarzab,R.F., Analysis of the Organic Substance of Coals: Problems Posed by the Presence of Mineral Matter, C.Karr (ed.), Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol.II, New York, Academic Press, (1978), 3-41.
- 77- Taupitz,K.C., Making Liquids from Solid Fuels, Hydrocarbon Processing, September, (1977), 219-225.
- 78- Tuğrul,T., Tunçbilek ve Elbistan-Afşin Linyitlerinin Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu, Doktora tezi, AÜFF, Ankara, (1978).
- 79- Erdem-Şenatalar,A., Kadioğlu,E., Avgamasya Asfaltitinin Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu, Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, Eylül 1982, İTÜ, İstanbul, (1983), 264-277.
- 80- Ceylan,R., 0-10 mm Zonguldak Taşkömürünün Gaz Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, AÜFF, Ankara (1978).
- 81- Mori,S., Microautoclave Study of Liquefaction Reactivities of a Coal and of an Extruded Coal, Fuel, 60, 7, (1981), 642-643.
- 82- Neavel,R.C., Liquefaction of Coal in Hydrogen-Donor and Non-Donor Vehicles, Fuel, 55, 7, (1976), 237-242.
- 83- Franck,H.G., Stadelhofer,J.W., Bierman,D., Solubilization of Bituminous Coal in Aromatic and Hydroaromatic Solvents, Fuel, 62, 1, (1983), 78-80.
- 84- Kitaoka,Y., v.ç.a., Effects of Catalyst and Vehicle in Coal Liquefaction, Fuel, 61, 10, (1982), 919-924.

- 85- Petrakis,L., Grandy,D.W., Jones,G.L., Free Radicals in Coal and Coal Conversions. 7. An In-Depth Experimental Investigation and Statistical Correlative Model of the Effects of Residence Time, Temperature and Solvents, Fuel, 61, 1, (1982), 21-28.
- 86- Petrakis,L., Grandy,D.W., Jones,G.L., Free Radicals in Coal and Coal Conversions, 8. Experimental Determination of Conversion in Hydroliquefaction, Fuel, 62, 6, (1983), 665-669.
- 87- Philip,C.V., Anthony,R.G., Chemistry of Texas Lignite Liquefaction in a Hydrogen-Donor Solvent System, ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 23, 4, (1978), 196-204.
- 88- Kang,D., Anderson,L.L., Wiser,W.H., Donor Solvent Reactions with Coal in a Batch-Recycle System, ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 22, 2, (1977), 160-168.
- 89- Cronauer,D.C., v.c.a., Hydrogen/Deuterium Transfer in Coal Liquefaction, Fuel, 61, 7, (1982), 610-619.
- 90- Liebenberg,B.J., Potgieter,H.G.J., The Uncatalyzed Hydrogenation of Coal, Fuel, 52, 4, (1973), 130-133.
- 91- Gramberg,A., Technische Messungen, Berlin, Springer Verlag, (1956).
- 92- Mayo,F.R., Kirshen,N.A., Comparison of Fractions of Pyridine Extract and Solvent-Refined Coal from Illinois No.6 Coal, Fuel, 57, 7, (1978), 405-408.
- 93- Mayo,F.R., The Chemistry of Coal Liquefaction, ACS Div. Fuel Chem.Preprints, 22, 5, (1977), 103-106.
- 94- Veluswamy,L., Shabtai,J., Oblad,A.G., Hydrogenation of Coal Liquids in the Presence of Sulfided Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 24, 2, (1979), 280-288.
- 95- Stoppel,Z.J., Bartle,K.D., Frere,B., Structural Analysis of Tars from Fluidized-Bed Pyrolysis of Coal 1. Gas-Liquid Chromatography of Aliphatic and Aromatic Subfractions, Fuel, 61, 9, (1982), 817-824.

- 96- Schultz,H., Mima,M.J., Comparison of Methods for Determining Asphaltenes in Coal Derived Liquid Fuels, ACS Div.Fuel Chem. Preprints, 23, 2, (1978), 76-78.
- 97- Benjamin,B.M., v.c.a., Pyrolysis of Tetralin, Fuel, 58, 5, (1979), 386-390.
- 98- Hooper,R.J., Battaerd,H.A.J., Evans,D.G., Thermal Dissociation of Tetralin Between 300 and 450°C, Fuel, 58, 2, (1979), 132-138.
- 99- Wilson,M.A., v.c.a., Effect of Temperature, Catalyst and Charge Gas on the Mean Chemical Structures of the Products from Hydrogenation of Liddell Coal, Fuel, 61, 4, (1982), 321-328.
- 100- Furlong,M.W., Baldwin,R.M., Bain,R.L., Reactivity of Coal Towards Hydrogenation-Ranking by Kinetic Measurements, Fuel, 61, 2, (1982), 116-120.
- 101- Derbyshire,F.J., v.c.a., Coal Dissolution in High Boiling Process Solvents, Fuel, 61, 10, (1982), 899-905.
- 102- Given,P.H., Sood,A., Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 6.Product Distributions from Coals Treated in a Continuous-Flow Reactor, Fuel, 61, 10, (1982), 968-971.
- 103- Cronauer,D.C., v.c.a., Isomerization and Adduction of Hydrogen Donor Solvents Under Conditions of Coal Liquefaction, ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 24, 2, (1979), 166-176.
- 104- Collin,P.J., Gilbert,T.D., Wilson,M.A., Structures of the Distillates Obtained from Hydrogenation and Pyrolysis of Liddell Coal, Fuel, 62, 4, (1983), 450-458.
- 105- Jones,D.G., v.c.a., Hydrogenation of Liddell Coal. Yields and Mean Chemical Structures of the Products, Fuel, 59, 1, (1980), 19-26.
- 106- Baldwin,R.M., v.c.a., The Solvent Refined Coal Process, Chemical Engineering Progress, 71, 4, (1975), 128-129.

- 107- Mohan,G., Silla,H., Kinetics of Donor Solvent Liquefaction of Bituminous Coals in Nonisothermal Experiments, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 20, 2, (1981), 349-358.
- 108- Standardization of Tar Products Tests Committee, Standard Methods for Testing Tar and Its Products, 6th ed., Chesterfield, BCRA, (1967).
- 109- Snape,C.E., The Chemical Structure of Coal Extracts, Ph.D.Thesis, The Univ.of Leeds, (1982).
- 110- Youtcheff,J.S., Given,P.H., Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 8. Aspects of the Phenomenology of the Liquefaction of Some Coals, Fuel, 61, 10, (1982), 980-987.
- 111- Majewski,W., v.ç.a., Supercritical Gas Extraction of Lignite, Erdöl und Kohle, 36, 10, (1983), 485.
- 112- Tuğrul,T., Olcay,A., Supercritical Gas Extraction of Two Lignites, Fuel, 57, 7, (1978), 415-420.
- 113- Ceylan,R., Olcay,A., Supercritical Gas Extraction of Turkish Coking Coal, Fuel, 60, 3, (1981), 197-200.
- 114- Abichandani,J.S., v.ç.a., Kinetics of Thermal Liquefaction of Coal, Fuel, 61, 3, (1982), 276-282.
- 115- Marzec,A., Krzyzanowska,T., Bodzek,D., Asphaltenes and Preasphaltenes-Components of an Original hvb Coal, ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 22, 7, (1977), 110-117.
- 116- Cronauer,D.C., Shah,Y.T., Ruberto,R.G., Kinetics of Thermal Liquefaction of Belle Ayr Subbituminous Coal, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 17, 3, (1978), 281-288.
- 117- Han,K.W., Wen,C.Y., Initial Stage (Short Residence Time) Coal Dissolution, Fuel, 58, 11, (1979), 779-782.
- 118- Kamiya,Y., v.ç.a., Effects of Solvent and Iron Compounds on the Liquefaction of Brown Coal, Fuel, 61, 10, (1982), 906-911.

- 119- Philip,C.V., Anthony,R.G., Characterization of Liquids and Gases Obtained by Hydrogenating Lumps of Texas Lignite, ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 22, 5, (1977), 31-37.
- 120- Curtis,C.W., v.c.a., Coal Solvolysis with a Series of Coal-Derived Liquids, Fuel, 60, 8, (1981), 677-684.
- 121- Petrakis,L., Jones,G.L., Grandy,D.W., Free Radicals in Coal and Coal Conversions. 9. Statistical Correlative Models of the Effect of Process Variables on Hydro-liquefaction Products, Fuel, 62, 6, (1983), 671-680.
- 122- Mochida,I., v.c.a., Liquefaction of Yallourn Brown Coal at Low Pressures and Rapid Heating Rates, Fuel, 61, 10, (1982), 1014-1019.
- 123- Franz,J.A.,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  NMR and GPC Study of Structural Evolution of a Subbituminous Coal During Treatment with Tetralin at  $427^\circ\text{C}$ , Fuel, 58, 6, (1979), 405-412.
- 124- Guin,J.A., v.c.a., Effects of Coal Minerals on the Hydrogenation, Desulfurization and Solvent Extraction of Coal, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 17, 2, (1978), 118-126.
- 125- Inoue,K., Yokoyama,S., Sanada,Y., Chemical Structure of Coal Derived Oil: Structural Changes of Each Compound Type with Severity of Hydrogenation, Fuel, 61, 3, (1982), 245-249.
- 126- Jackson,W.R., v.c.a., Hydrogenation of Brown Coal.1. The Effects of Additional Quantities of the Inorganic Constituents, Fuel, 58, 4, (1979), 281-284.
- 127- Given,P.H., Schleppey,R., Sood,A., Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 5. Data from a Continuous Flow Reactor, Fuel, 59, 11, (1980), 747-750.
- 128- Lasis,M.A., Ratcliff,G.A., Canadian Journal of Chemical Engineering, 46, (1968), 385-390.

- 129- Blessing, J.E., Ross, D.S., Supercritical Solvents and Dissolution of Coal and Lignite, ASC Div. Fuel Chem. Preprints, 22, 5, (1977), 118-123.
- 130- Weast, R.C. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 53rd ed., Ohio, CRC Press, (1972).
- 131- Pekel, T., Kırmızı Ötesi Spektroskopisi, E. Erdik (ed), Denel Organik Kimya, 2. Baskı, Ankara, AÜFF Organik Kimya Araştırma Enst., (1981). 779-792.
- 132- Schwager, I., Yen, T.F., Chromatographic Separation and Characterization of Coal-Derived Asphaltenes, Fuel, 58, 3, (1979), 219-227.
- 133- Bodzek, D., Krzyzanowska, T., Marzec, A., Heterocompounds Present in Asphaltenes from Various Products of Coal Hydrogenation, Fuel, 58, 3, (1979), 196-202.
- 134- Cogswell, T.E., Latham, D.R., Chromatographic Separation of Coal Liquids, ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 23, 2, (1978), 58-66.
- 135- Yokoyama, S., Bodily, D.M., Wiser, W.H., Structural Characterization of Coal-Hydrogenation Products by Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance, Fuel, 58, 3, (1979), 162-170.
- 136- Philip, C.V., Anthony, R.G., Dissolution of Wet Texas Lignite in Tetralin, Fuel Processing Technology, 3, (1980), 285-295.
- 137- Ritchie, R.G.S., Roche, R.S., Steedman, W., Pyrolysis of Athabasca Tar Sands: Analysis of the Condensable Products from Asphaltene, Fuel, 58, 7, (1979), 523-530.
- 138- Tewari, K.C., v.c.a., Analysis of Upgraded Solvent-Refined Coal (SRC) Liquid Products, Fuel, 60, 12, (1981), 1137-1142.
- 139- Thomas, M.G., v.c.a., Hydrogen Consumption in Non-Catalyzed Coal Liquefaction, ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 23, 1, (1978), 42-49.

- 140- Ruberto, R.G., Cronauer, D.C., Galya, L.G., Association-Dissociation Problems in Characterizing Asphaltenes in Coal Liquids, *Fuel Processing Technology*, 5, (1981), 103-118.
- 141- Snape, C.E., Ladner, W.R., Bartle, K.D., The Assignment of  $^{13}\text{C}$  Chemical Shifts in Coal-Derived Materials, *Anal. Chem.*, 51, (1979), 2189-2204.
- 142- Snape, C.E., Assignment of Aliphatic Carbon Peaks in the  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of Coal Liquefaction Products, *Fuel*, 61, 8, (1982), 775-777.
- 143- Snape, C.E., Estimation of Aliphatic H/C Ratios for Coal Liquefaction Products by Spin-Echo  $^{13}\text{C}$  NMR; *Fuel*, 62, 5, (1983), 621-624.
- 144- Ignasiak, T.M., Strausz, O.P., Reaction of Athabasca Asphaltene with Tetralin, *Fuel*, 57, (1978), 617-623.
- 145- Billingham, N.C., *Molar Mass Measurements in Polymer Science*, New York, John Wiley and Sons, (1977).
- 146- Yau, W.W., Kirkland, J.J., Bly, D.D.: *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, New York, John Wiley and Sons, (1979).



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca ilgisini, desteğini, hoşgörü ve güvenini esirgemeyen hocam Prof.Dr.Enis Kadioğlu'na içten teşekkürlerimi sunarım.

Doç.Dr.Ekrem Ekinci'nin de her aşamada sıcak ilgi ve desteğini, mineral maddesi giderilmiş numuneleri hazırlayan Yük.Müh.Mustafa Tolay'ın ve oda arkadaşım Dr.Hasan Ferit Berk'in çeşitli yardımlarını gördüm.

Yük.Müh.Ali Taşkiran hidrojen donör çözücü ekstraksiyonlarında kullanılan otoklavı titizlikle imal etti; deneyler sırasında ise Yük.Müh.Aysen Kırkköprü'nün ve tüm atölye çalışanlarının emeği geçti.

Bir grup asfaltit numunesi Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü'nden Yük.Müh.Hilâl Tanboğa'nın çabasıyla, tetralin ise Alman Başkonsolosluğu'nun teknik yardımıyla sağlanabildi.

Deneyisel çalışmalarımın bir bölümünü İstanbul Teknik Üniversitesi dışında yürütmek durumunda kaldığım için de ayrıca çeşitli kişi ve kuruluşun yardımını alma şansını elde ettim.

Süperkritik gaz ekstraksiyonlarını Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Prof.Dr.Aral Olcay'ın tanıdığı olanak sayesinde gerçekleştirdim. Bu süre boyunca, Yük.Müh. Akif Şenelt'in yardımı ve tüm öğretim elemanlarının anlayışı bana destek oldu.

Prof.Dr.Ayhan Ulubelen, bir ay süreyle İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi laboratuvarlarında çalışmama izin vererek, kromatografik ayırmalar konusundaki ilk tecrübemi edinmemi sağladı.

İngiliz Kültür Heyeti ve Leeds Üniversitesi Fiziksel Kimya Bölümü Başkanı Prof.P.Gray, verdikleri araştırma bursuyla, üç ay süreyle İngiltere'de Leeds Üniversitesi'nde çalışmama olanak tanıdılar. Bu arada, Dr.Keith D.Bartle'dan ve National Coal Board'da NMR spektrumlarını çeken Dr.Colin E. Snape'den çok şey öğrendim.Bernard Frere de çeşitli konularda yardımcı oldu.

Adı geçenlerin tümüne teşekkür ederim.

Eşimin yardımlarıyla annemin sürekli destek ve fedakârlıklarını ise hiçbir zaman unutamam

## Ö Z G E Ç M İ Ş

1955 yılında Ankara'da doğdum. İlk ve orta öğrenimi Türk Eğitim Derneği Ankara Koleji'nde, lise öğrenimimi ise Ankara Fen Lisesi'nde yaptım. Yüksek öğrenimimi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde tamamlayıp 1976 yılında Kimya Mühendisi derecesini, lisans üstü öğrenimi ise Massachusetts, ABD'de Worcester Polytechnic Institute Kimya Mühendisliği Bölümü'nde burslu olarak tamamlayıp 1978 yılında M.Sc. derecesini aldım. Aynı yılın sonunda İTÜ Kimya Mühendisliği Esasları Kürsüsü'nde asistan olarak çalışmaya başladım. 1982 yılında, İngiliz Kültür Heyeti bursuyla araştırmacı olarak üç ay süreyle İngiltere'de Leeds Üniversitesi'nde bulundum. Halen İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Ayşe Erdem-Şenatalar