



İSKENDERUN TEKNİK
ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**NANOMALZEMELER İLE HAM
PETROLÜN ADSORPTİF
DESÜLFÜRİZASYONU**

Eyyüp GÖRDÜK

**PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**



**NANOMALZEMELER İLE HAM PETROLÜN ADSORPTİF
DESÜLFÜRİZASYONU**

Eyyüp GÖRDÜK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
PETROL VE DOĞAL GAZ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

İSKENDERUN 2022

Eyyüp GÖRDÜK tarafından hazırlanan “NANOMALZEMELER İLE HAM PETROLÜN ADSORPTİF DESÜLFÜRİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / OY ÇOKLUĞU ile İskenderun Teknik Üniversitesi Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

.....
.....

Başkan: Unvanı Adı SOYADI

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

.....
.....

Üye: Unvanı Adı SOYADI

Anabilim Dalı, Üniversite Adı (Örnek: Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi)

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

.....
.....

Tez Savunma Tarihi:/...../....

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ersin BAHÇECİ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
 - Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirim, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Eyyüp GÖRDÜK

...../...../.....

NANOMALZEMELER İLE HAM PETROLÜN ADSORPTİF DESÜLFÜRİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Eyyüp GÖRDÜK

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İSKENDERUN 2022

ÖZET

Global ölçekte tüketilen enerji kaynaklarının başında hidrokarbonlardan oluşan ham petrol gelmektedir. Ham petrolün yapısında karbon ve hidrojenen sonra en fazla bulunan element ise kükürttür. Petrolün yapısındaki kükürt ve kükürt bileşikleri yanma sonrasında ortaya çıkardıkları SO_x gazları sebebiyle hem çevre hem de insan sağlığı için tehlikelidir. Kükürtün petrolden uzaklaştırılması hem maliyetli hem de zor bir prosestir. Bu yüzden ham petrolün kükürt içeriği petrol fiyatı üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Kükürt ve kükürt bileşiklerinin petrolden uzaklaştırılması (desülfürizasyon) için çeşitli metotlar uygulanmakla beraber en yaygın kullanılan prosesi HidroDeSülfürizasyon (HDS) yöntemidir. HDS yönteminin haricinde gündün güne kullanımı yaygınlaşan Biyodesülfürizasyon (BDS), Ekstraksiyon, Oksidatif desülfürizasyon (ODS) ve Adsorptif Desülfürizasyon (ADS) prosesleri bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, grafen, grafen oksit, altın nanopartikül ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit ve gümüş nanopartiküller ile çapraz bağlanmış altın nanopartiküller ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksitin adsorptif desülfürizasyon performansı incelenmiştir. Sentezlenen adsorbanlar X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiş ardından her bir adsorbandan ayrı ayrı 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g ve 0,5 g alınmış 50 mL ham petrol içerisine ayrı ayrı eklenmiş, ortam sıcaklığında 400 rpm de 60 dk karıştırılmış ve reaksiyon sonrası adsorban santrifüj cihazı yardımıyla adsorbandan ayrılması sağlanarak bakiye kükürt miktarına bakılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Ham petrol, Nanomalzeme, Nanokompozit, Desülfürizasyon

Sayfa Adedi : 50

Danışman : Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN

ADSORPTIVE DESULFURIZATION OF CRUDE OIL WITH NANOMATERIALS

(M. Sc. Thesis)

Eyyüp GÖRDÜK

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

İSKENDERUN 2022

ABSTRACT

Crude oil, which consists of hydrocarbons, is the leading energy source consumed on a global scale. Sulfur is the most abundant element after carbon and hydrogen in the structure of crude oil. Sulfur and sulfur compounds in the structure of petroleum are dangerous for both the environment and human health due to the SO_x gases they produce after combustion. Removing sulfur from oil is a costly and difficult process. Therefore, the sulfur content of crude oil has a direct effect on the price of oil. Although various methods are used for the removal of sulfur and sulfur compounds from petroleum (desulphurization), the most widely used process is HydroDeSulfurization (HDS). Apart from the HDS method, there are Biodesulfurization (BDS), Extraction, Oxidative Desulfurization (ODS), and Adsorptive Desulfurization (ADS) processes, which are becoming more and more popular day by day.

In this thesis, the adsorptive desulfurization performance of graphene, graphene oxide, graphene oxide functionalized with gold nanoparticles, and graphene oxide functionalized with gold nanoparticles cross-linked with silver nanoparticles were investigated. The synthesized adsorbents were characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmissive Electron Microscopy (TEM), and Scanning Electron Microscopy (SEM), then 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, and 0,5g adsorbents were taken separately and placed in a flask which includes 50mL crude oil. Then each flask was stirred at 400 rpm at ambient temperature for 60 minutes. After the reaction, the adsorbent was separated from the mixture with the help of a centrifuge and the residual sulfur amount was checked.

Key Words : Crude oil, Nanomaterial, Nanocomposite, Desulphurization

Page Number : 50

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Abdullah ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin başından sonuna kadar gerekli çalışma ortamını sağlayan, destek ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN'a, Laboratuvar çalışmalarımda destek olan Atilla YAZICI, Gül ALTINTAŐ ve Atlas Enerji Laboratuvar çalışanlarına ve nanomalzemelerin üretimi/karakterizasyonu sürecindeki her türlü katkı ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Necip ATAR ve Prof. Dr. Mehmet Lütfi YOLA'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım süresince bana göstermiş olduğu sabır ve anlayıőtan dolayı sevgili eşim Ayőenaz GÖDÜK'e ve canım oğlum Ali Kuzey GÖRDÜK'e teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE.....	6
2.1. Petrol'ün Desülfürizasyonu.....	6
2.1.1. Ham petrolün hidrodesülfürizasyonu (HDS).....	6
2.1.2. Ham petrolün nonhidrodesülfürizasyonu (NHDS).....	7
2.2. Desülfürizasyon Performansını Etkileyen Proses Parametreler	11
2.2.1. Reaksiyon süresi	11
2.2.2. Desülfürizasyon uygulanacak beslemedeki başlangıç kükürt miktarı	12
2.2.3. Adsorbanın dozaj miktarı	12
2.2.4. Adsorpsiyon sıcaklığı.....	13
2.2.5. Adsorbanın rejenerasyonu.....	13
2.3. Grafen, Grafen Oksit ve Karbon Nanotüp	13
2.4. Nano Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	15

2.4.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	15
2.4.2. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)	16
2.4.3. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)	16
3. MATERYAL ve METOT	17
3.1. Ham Petrol	17
3.2. Kullanılan Cihazlar	17
3.3. Grafen Oksit'in (GO) Üretimi ve Karakterizasyonu	18
3.4. Grafen Üretimi ve Karakterizasyonu	19
3.5. AgNPs ve AuNPs Nanomalzemelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu	20
3.6. Ag@AuNPs, AuNPs-ATP/GO ve Ag@AuNPs/GO Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu	21
3.7. Adsorbtif Desülfürizasyon Deneyleri	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	25
4.1. Grafen İlavesinin Adsorbtif Desülfürizasyona Etkisi	25
4.2. Grafen Oksit İlavesinin Adsorbtif Desülfürizasyona Etkisi.....	26
4.3. AuNPs/GO İlavesinin Adsorbtif Desülfürizasyona Etkisi	26
4.4. AgNPs@AuNPs/GO İlavesinin Adsorbtif Desülfürizasyona Etkisi.....	27
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	30
KAYNAKLAR	31

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Kükürt içeriğine ilişkin AB yakıt spesifikasyonlarının gelişimi	4
Çizelge 3.1. Ham petrol fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar	18
Çizelge 4.1. Farklı dozaj miktarlarındaki Grafenin AD'ye etkisi.....	25
Çizelge 4.2. Farklı dozaj miktarlarındaki GO'nun AD'ye etkisi.....	26
Çizelge 4.3. Farklı dozaj miktarlarındaki AuNPs/GO'nun AD'ye etkisi	27
Çizelge 4.4. Farklı dozaj miktarlarındaki AgNPs@AuNPs-GO'nun AD'ye etkisi.....	27

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Ham petrolerin çıkarıldığı yerler ve türleri	2
Şekil 1.2. Ham petroldeki kükürt bileşikleri.....	3
Şekil 2.1. Grafen grafitik formları	14
Şekil 4.1. Grafen ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi.....	25
Şekil 4.2. GO ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi.....	26
Şekil 4.3. AuNPs/GO ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi	27
Şekil 4.4. AgNPs@AuNPs/GO ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi.....	28
Şekil 4.5. Grafen, GO, AuNPs-GO ve AgNPs@AuNPs-GO nano malzemelerin desülfürizasyon verimi karşılaştırması.....	28
Şekil 4.6. Daha önce yapılmış olan ZnONP ile ADS işleminin karşılaştırılması.....	29

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Kafkasya, Orta Doğu, Arabistan ve Fransa’da çıkarılmış petrol numuneleri	3
Resim 2.1. Petrol rafinerisindeki tipik bir HDS ünitesinin şematik diyagramı	7
Resim 2.2. Oksidatif-kükürt giderme (ODS) prosesinin şematik gösterimi.....	8
Resim 2.3. BDS prosesinin kavramsal akış şeması	9
Resim 2.4. İyonik sıvılar ile kükürt zengini petrolerin ekstraktif desülfürizasyonu.....	10
Resim 2.5. Ham petrolün SKSM ile desülfürizasyonu	10
Resim 3.1. Ham petrol	17
Resim 3.2. GO’in TEM görüntüsü.....	19
Resim 3.3 Grafenin SEM görüntüsü.....	20
Resim 3.4. AuNP’nin SEM görüntüsü.....	22
Resim 3.5. GO (a) ve Ag@AuNPs/GO (b) nano kompozitlerinin TEM görüntüsü.....	22
Resim 3.6. (A) GO'nun TEM görüntüsü. (B) AuNPs-ATPGO'nun TEM görüntüsü. (C) UV-vis spektrumları (a) GO; (b) AuNP'ler; (c) AuNPs-ATPGO.....	23
Resim 3.7. Ölçüm aşamaları, (a) numune tartımı, (b) yüksek sıcaklıkta yakma, (c) kükürt ölçümü	24

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

m³	Açıklamalar bir satırdan uzun olmamalıdır
db	Desibel
hz	Hertz
m²	Metrekare

Kısaltmalar

Açıklamalar

AB	Avrupa Birliği
API	Amerikan Petrol Enstitüsü
ADS	Adsorptif Desülfürizasyon
BDS	BiyoDesülfürizasyon
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
EPA	Çevre Koruma Ajansı
GO	Grafen Oksit
HDS	Hidrodesülfürizasyon
NHDS	NonHidro Desülfürizasyon
NP	NanoPartikül
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
SKSM	Süper Kritik Su Metodu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopi
XRF	X- Ray Flöresan

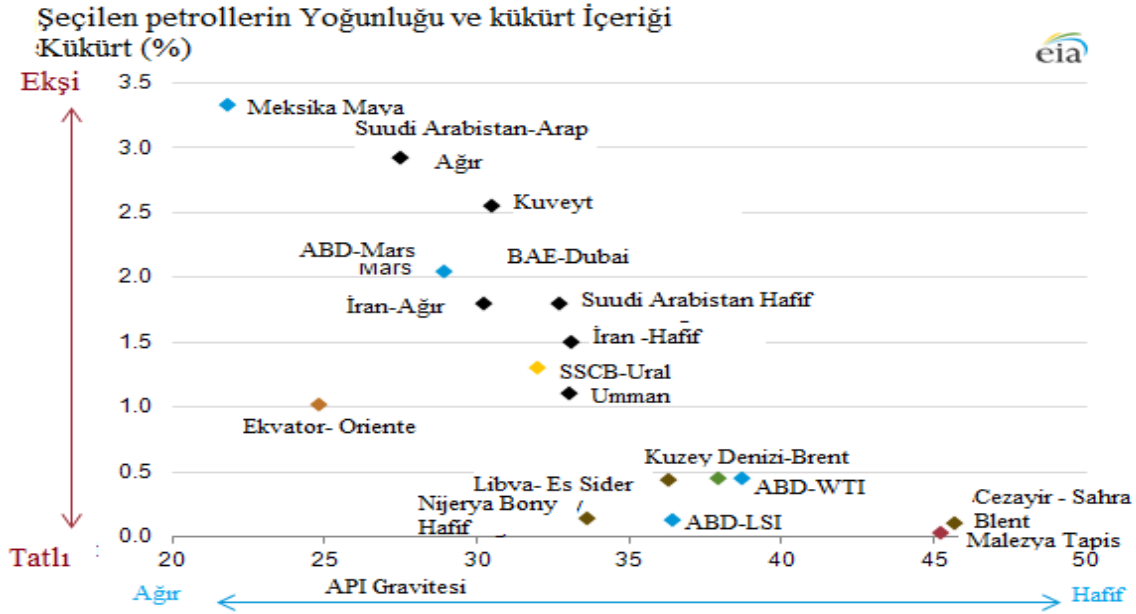
1. GİRİŞ

Ham petrol, milyonlarca yıl öncesinde deniz veya göl ortamında yaşamış bitki ve hayvan kalıntılarının sıcaklık ve yüksek basınç altında fosilleşmesi ile meydana gelmiş hidrokarbon karışımıdır. Ham petrolün oluşumu milyonlarca yıl aldığı için “fosil yakıt” olarak adlandırılır. Petrol ürünleri ise ham petrol, kömür, doğal gaz veya biokütleden üretilmektedir. Örnek olarak benzin, motorin, kerosen (uçak yakıtı), mum veya asfalt petrol ürünü olarak gösterilebilir. Şaşırtıcı bir şekilde 42 galonluk (1 varil) ham petrolden, rafinasyon sonucunda 45 galon petrol ürünü elde edilmektedir [1].

Genellikle petrol yatırımcıları, petrolün nereden çıkarıldığı ve kalitesiyle oldukça ilgilenir. Bunun bir sebebi de ham petrolün, değişik coğrafi şekillerinden dolayı farklı biçimlerde oluşmasıdır. Petrolün fiyatı; sırasıyla üretimi, arzı ve talebi etkileyen jeopolitik durumlar ve kitlesel etkilere dayanmaktadır.

Petrol endüstrisi ve regülatörleri, ham petrolü içerisindeki kükürt miktarına ve yoğunluğuna göre birkaç kategoriye ayırmaktadır. Petrol, kükürt içeriğine göre tatlı veya ekşi, yağ içeriğine göre de hafif veya ağır petrol olarak sınıflandırılabilir. Bu iki grup ve arasında da başka bir grup oluşturularak petrol, yatırımcılar ve regülatörler tarafından altı ana sınıfa ayrılabilir [2].

Bunlar; Ağır/Tatlı, Ağır/Ekşi, Orta/Tatlı, Orta Ekşi, Hafif/Tatlı, Hafif/Ekşi'dir. Asfalt ve plastik ürünleri elde etmek için ağır petroler kullanılır. Orta petroler ise ağır ve hafif petrol arasında düşük veya yüksek kükürt içeriğine sahip petrolerdir. Hafif petroler ise genellikle daha az proses gereksinimi duydukları için benzin, dizel ve kerosen üretiminde kullanılır. Ekşi ham petroler hafif ham petrolden daha fazla kükürt ve karbona sahip olduğu için daha fazla distilasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir, bu nedenle distilasyon için daha yüksek maliyete neden olmaktadır. ABD Enerji ve Bilgi idaresi çoğu ham petrolün nereden çıkarıldığı ve bu alandaki türlerini gösteren bir tablo (Şekil 1.1.) gösterilmiştir [3].



Şekil 1.1. Ham petrolerin çıkarıldığı yerler ve türleri [4]

Petrolün çıkarıldığı coğrafya, petrolün ağırlığı ve kükürt ihtivası yatırımcılar için oldukça önemlidir nkn bu özellikler petrol fiyatı üzerinde doğrudan etkilidir. Amerikan evre Koruma Ajansının (EPA) toksisite ve durum değişikliğine göre petroleri 4 farklı sınıfa ayırmıştır. EPA, ham petrol, A Sınıfı, B Sınıfı, C sınıfı ve D sınıfı olmak üzere 4 ayrı kategoriye ayırmaktadır.

A Sınıfı: rafine ürünlerinin çoğu yüksek kaliteli ürünlere dönüşmekle beraber hafif ham petrol grubudur. Her ne kadar değerli olsa da A sınıfı petroler insanlar, hayvanlar ve diğer canlılar için son derece toksiktir.

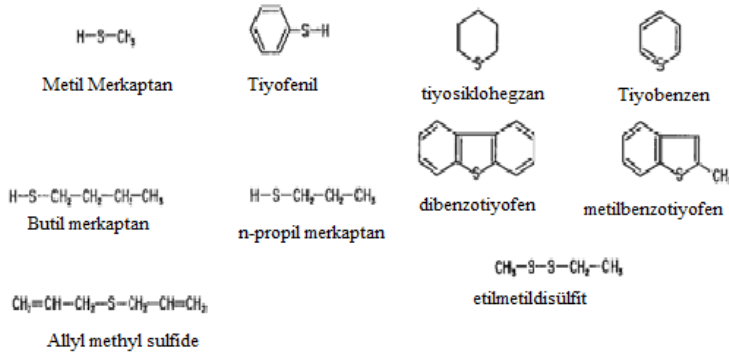
B Sınıfı: Bu petroler daha çok mumsu ve yağlıdır. A Sınıfı petrolerden daha az toksik olmakla beraber yüzeylere daha sıkı yapışırlar. Ayrıca gözenekli yapılara veya yüzeylere sıcaklığın artmasıyla beraber daha iyi nüfuz ederler.

C Sınıfı: Bu sınıftaki petroler genellikle kahverengi veya siyah renkte olmakla beraber su ile hemen hemen aynı yoğunluğa sahiptir. Bu çeşit petroler diğer ham petrol çeşitlerine göre gözenekleri yüzeylere fazla etki etmezler, ve yüzeyden kolayca temizlenebilirler, ayrıca C sınıfı bir ham petroldeki uçucu maddelerin buharlaşması sonucu katı veya katranlı D sınıfı ham petrol elde edilebilir. C Sınıfı ham petrol daha az toksik olmasıyla birlikte doğal yaşama ve canlılara zarar vermektedir.

D Sınıfı: Bu tip artık petroler, ağır petrol veya yüksek parafin esaslı petrolerdir. Genel özellik olarak D sınıfı petroler koyu siyah ya da kahverengidir ve eridiği zaman yüzeyleri kaplamaktadır. Bu da bir sızıntı esnasında temizliği zorlaştırmaktadır. D sınıfı petroler genellikle toksik değildir [4].

Ham petrolde kükürt ve kükürt bileşiklerinin kaynağı olarak birkaç teori öne atılmıştır. Petrolün fosilleşmiş hayvan ve bitki artıklarından meydana geldiği göz önünde bulundurulursa kükürdün kaynağını başka bir yerde aramaya gerek yoktur. Çünkü bu element bütün proteinlerin temel bileşenidir. Diğer bir düşünce de ham petrol içerisindeki kükürt ve kükürt bileşiklerinin kaynağı, petrolün hapsediği yüzeyde bulunan alçıtaşı (kalsiyum Sülfat) veya diğer sülfatların petrol ile temasında petrol tarafından indirgenebileceğidir. Bu şekilde meydana gelen kükürtler hidrojen sülfür veya serbest kükürt olabilmektedir [5].

Organik sülfür bileşikleri ise kendi içerisinde 7'ye ayrılmaktadır. Bunlar, tiyofenler, tiyofanlar, alkil sülfidler veya tiyo eterler, alkil hidrosülfidler veya merkaptanlar, karbon bisülfidler, sülfonik asitler ve alkil sülfatlardır. Şekil 1.2.'de ham petroldeki sülfür bileşikleri ve Resim 1.1'de de farklı API değerlerinde ham petrol rengi görülmektedir.



Şekil 1.2. Ham petroldeki kükürt bileşikleri [6]



Resim 1.1. Kafkasya, Orta Doğu, Arabistan ve Fransa'da çıkarılmış petrol numuneleri [7]

Ham petrolün kükürt içeriği birkaç etmeden dolayı oldukça önemlidir. Katalitik parçalanma ve rafinasyon gibi alt akış prosesleri yüksek kükürt içeriklerinden olumsuz etkilenir. Yüksek kükürtlü petrol oksitlenirse, asit birikmesine (asit yağmuru) yol açacak etmenlere neden olur [8].

Ayrıca petroldeki kükürt içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanan çeşitli problemler vardır, örneğin düşük miktardaki kükürt kirliliği bile endüstriyel katalizörleri zehirleyebilmekte ve kullanım ömürlerini de önemli ölçüde azaltmaktadır. Ek olarak sülfürik organik bileşikler çevre ve insan sağlığı üzerinde önemli olumsuz etkilere sebep olan kükürt oksitlere dönüşmektedir [9].

Dünya çapında otomobil sayılarındaki artış nedeniyle, atmosfere önemli miktarda SO_x , NO_x ve partikül madde emisyonuna neden olmaktadır. Yanma sonucu çıkan SO_x gazlarının zararlı etkilerinden dolayı benzin ve dizel yakıtlardaki kükürt oranı 10 ppm olacak şekilde sınırlama getirilmiştir [10].

Aşağıdaki çizelgede yıllara göre ulaşım yakıtlarındaki kükürt limit değerleri yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Kükürt içeriğine ilişkin AB yakıt spesifikasyonlarının gelişimi

Adı	AB Direktifi	CEN Standardı	Yürürlüğe Girme Tarihi	Sülfür Limiti (ppm)
Euro 2	93/12/EEC	EN 228:1993 (g)	35339	500 (dizel)
Euro 3	93/12/EEC	EN 590:1999 (d) EN 228:1999 (g)	36526	350 (dizel); 150 (benzin)
Euro 4	98/70/EC	EN 590:2004 (d) EN 228:2004 (g)	38353	50
Euro 5	2003/17/EC	EN 590:2009	39814	10

Kükürtün bu zararlı etkilerini bertaraf etmek için çeşitli desülfürizasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bunlar Hidrodesülfürizasyon (HDS), Adsorptif Desülfürizasyon (ADS), Biyodesülfürizasyon (BDS) vb.

Her ne kadar HDS günümüzde büyük proseslerde kullanılıyor olsa da daha düşük maliyetli, daha yüksek verimli yeni desülfürizasyon teknikleri araştırılmakta ve

geliştirilmektedir. ADS geliştirilme ve olgunlaştırılma çalışması yapılan tekniklerden bir tanesidir. ADS prosesinde ise yüksek yüzey hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenekli yapılarından dolayı nano malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır.

Sayda., 2017 yılında yaptığı çalışmada sırasıyla 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 gram ZnO nano partiküllerini adsorban olarak kullanmış sıcaklık ve temas süresini incelemiş ve adsorban miktarının artmasıyla beraber desülfürizasyon verimini sırasıyla % 1,12, % 1,45, % 1,70, % 1,83 ve % 2,49 olarak bulmuş, sıcaklığın artmasıyla beraber desülfürizasyon veriminin azaldığını belirtmiştir [11].

Ishaq ve Sultan., 2015 yılında adsorban olarak asitle aktive edilmiş ve manyetit nanoparçacık yüklü bentonit kullanılarak adsorptif kükürt giderme çalışması yapmış, her birinden 0,05 g adsorban kullanarak adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla yaklaşık 400 mg/g S, 350 mg/g S ve 325 mg/g S olarak bulmuştur [12].

Svinterikos ve arkadaşları 2019 yılında yakıtların karbon nano fiber kullanarak adsorptif desülfürizasyonunu incelemiş ve karbon nano malzemelerin yüksek yüzey alanı, yüksek spesifik hacmi ve mikropor yapısından dolayı tek başlarına veya kombinasyonlar halinde ADS işleminde kullanılabilirliğini belirtmişlerdir, deney sonuçlarında ise adsorpsiyon kapasitesini 0.5 mgS/g olarak bulmuşlardır [13].

Prajapati ve Verma 2017 yılında nikel nanopartikül katkılı aktif karbon ile model petrolün adsorptif desülfürizasyon performansını incelemiş, 350-500-800-1200 ppm-S konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 28,9, 28,5, 27,3 ve 80,8 mgS/g olarak ölçmüşlerdir [14].

Moradi ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları Cu nanopartiküller ile modifiye edilmiş zeolitik adsorban yardımıyla dizel yakıtın adsorptif desülfürizasyon çalışmasını yapmış ve 2,5 g adsorban kullanarak tiyofen (C_4H_4S) miktarını 300 ppm'den 138 ppm'e düşürmeyi başarmışlardır [15].

Bu çalışmada grafen, grafen oksit, altın nanopartikül ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit ve gümüş nanopartikül ile çapraz bağlanmış altın nanopartikül ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksitin farklı adsorban miktarlarıyla adsorptif desülfürizasyonu incelenmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Petrol'ün Desülfürizasyonu

Son yıllarda, bir ülkenin sosyal ve ekonomik gelişmişlik seviyesi, bu ülkedeki enerjinin varlığına, bu enerji talebinin karşılanma birliğine ve kullanımına bağlıdır. Ham petrol, önemli bir enerji kaynağıdır ve küresel ölçekte enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bu nedenle daha çevreci ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde petrolün distilasyonu ve desülfürizasyonu yıllar geçtikçe daha fazla önem arz etmektedir. Bu sebeple petrol ve petrol türevleri içerisinde bulunan kükürt ve kükürt bileşiklerini giderme işlemine desülfürizasyon işlemi adı verilmektedir.

2.1.1. Petrol'ün hidrosülfürizasyonu (HDS)

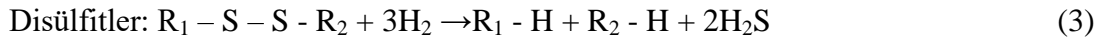
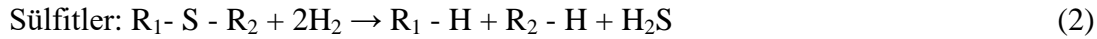
Hidrosülfürizasyon, petrol endüstrisinde ham petrolün desülfürizasyonu için en çok kullanılan yöntemdir. Birçok HDS prosesinde, uygun bir HDS katalizörü ile doldurulmuş sabit yataklı reaktöre ham petrol ve H₂ birlikte beslenerek reaksiyona sokulur. En yaygın kullanılan HDS katalizörleri NiMo/Al₂O₃ ve CoMo/Al₂O₃'tür, fakat daha birçok farklı tip katalizör bulunmaktadır. HDS prosesi esnasında organosülfür bileşiklerindeki kükürt H₂S'e dönüştürülmektedir.

Bir katalizör tipinin diğerine göre seçimi tamamen proses ile alakalıdır. Genel olarak, NiMo-katalizörleri daha fazla hidrojenleyicidir, fakat CoMo-katalizörleri hidrojenolizde daha iyidir [16]. CoMo katalizörleri doymamış hidrokarbon akışlarının HDS'si için tercih edilirken NiMo katalizörleri ekstrem hidrojenasyon gerektiren sıvı katalitik parçalama (FCC) prosesleri için tercih edilmektedir. NiMo katalizörleri, 4,6-dimetildibenzotiyofen (DMDBT) gibi refrakter bileşiklerin HDS'si için çok daha verimlidir [17]. CoMo katalizörleri ise kesikli reaktörde daha verimlidir [18].

Alifatik kükürt bileşikleri oldukça reaktiftir ve HDS prosesi ile tamamen giderilebilirler

(Eşi. 1-3).

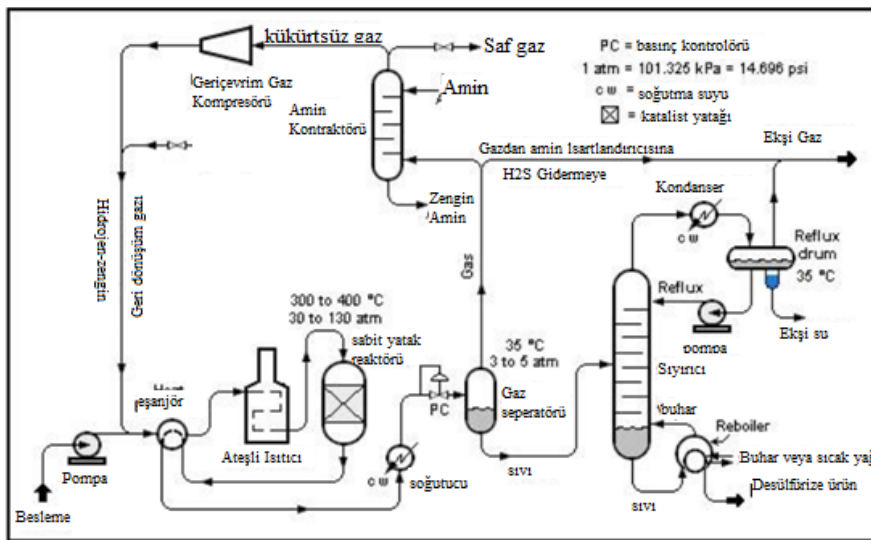




HDS, ağır petrolün desülfürizasyonu için endüstriyel olarak kullanılmasına rağmen, ağır petrolerde aşağıdaki özellikleri nedeniyle etkinliği zayıflar:

- ✓ Yüksek metal içeriği tortu oluşumuna ve katalizörün deaktivasyonuna neden olur,
- ✓ Katalizörün deaktivasyonu ile sonuçlanan koklaşma ve kirlenme eğilimi,
- ✓ Daha küçük katalizör gözeneklerine erişimi sınırlayan moleküler boyut,
- ✓ HDS için adsorpsiyonu zorlaştıran tiyofenik kükürtün sterik koruması [19].

Resim 2.1.'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve basınçtaki hidrojen gazı kolondaki yüksek kükürlü petrol ile tepkimeye girer ve petrol içerisindeki kükürtü bünyesine bağlar, sistemden H₂S olarak ayrılır, kükürten ayrılan ham petrol ile kolonun altından sistemi terk eder.



Resim 2.1. Petrol rafinerisindeki tipik bir HDS ünitesinin şematik diyagramı [20].

2.1.2. Petrolün nonhidrodesülfürizasyonu (NHDS)

NonHidroDeSülfürizasyon (NHDS) prosesi kendi içinde Oksidatif desülfürizasyon (ODS), Ekstraksiyon ile desülfürizasyon, Biyodesülfürizasyon (BDS) ve Adsorptif desülfürizasyon (AD) olarak 4'e ayrılmaktadır.

Oksidatif Desülfürizasyon

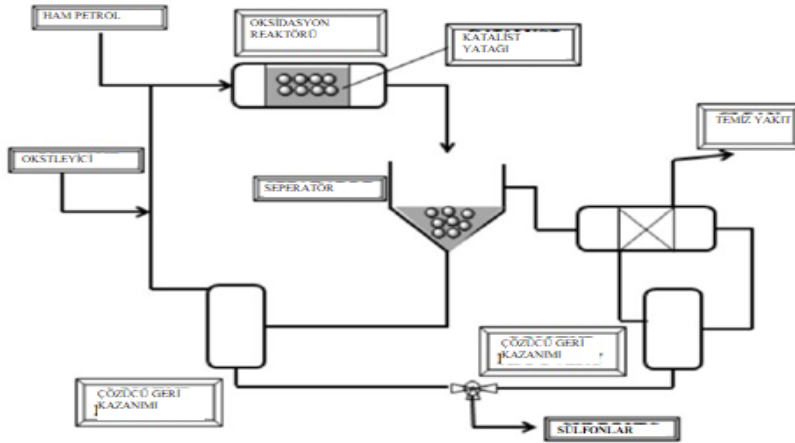
Oksidatif kükürt giderme yöntemi, kükürt ihtiva eden ham petrol ile oksitleyici arasındaki kimyasal reaksiyondur [21].

ODS prosesi başlangıçta tek bir işlem gözükse de kimyasal olarak 2 işlemden oluşur, bunlardan ilki ham petroldeki kükürdün oksitlenmesi, ikincisi ise oksitlenen bu kükürdün ham petrolden ayrılmasıdır [22].

Tatlandırma, kükürt bileşiğinin hidrokarbondan ayrılması için endüstriyel olarak hali hazırda kullanılan bir yöntemdir. Tiyoller, tatlandırma işleminde disüflitlere dönüştürülür [23].

Tiyollerin, disüflitlere dönüştürülmesi özellikle endüstriyel açıdan oksijene karşı reaktivitesini arttıran ortamlar gerektirmektedir. Sıvı haldeki NaOH bu işlemde kullanılır. Tatlandırma işlemi ancak tiyoller için uygun olmaktadır [24].

Aşağıda ODS prosesi ile ilgili şematik diyagram Resim 2.2.'de gösterilmektedir.



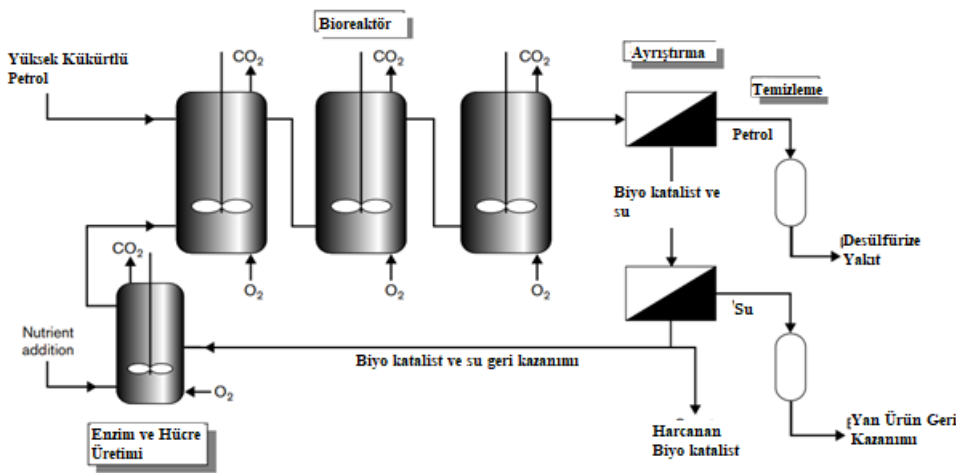
Resim 2.2. Oksidatif-kükürt giderme (ODS) prosesinin şematik gösterimi [25]

Biyodesülfürizasyon (BDS)

Fosil yakıtlarda kükürdün uzaklaştırılmasında alternatif yöntemlerden bir tanesi de biyolojik yöntemdir. Bu yöntemde kükürt atomu, bakteri hücrelerinin kuru ağırlığının

yaklaşık % 0,5-1'ini oluşturmaktadır. Bu mikroorganizmalar gelişmeleri için kükürde ihtiyaç duymaktadır, diğer bir deyiş ile besin kaynakları kükürttür. Kükürt hâlihazırda enzimlerin (Koenzim A, tiamin ve biotin vb.), ve proteinlerin (sistein, metionin ve disülfür bağları) yapısında bulunmaktadır [26-27].

Bu tür mikroorganizmalar yapılarında bulunan enzimlere ve metabolik özelliklerine göre ihtiyaç duydukları kükürtleri değişik kaynaklardan tedarik etme yeteneğine sahip olabilmektedirler. Bazı mikroorganizmalar dibenzotiyofen gibi tiyofen bileşiklerindeki kükürdü tüketebilir ve böylelikle yakıt içerisindeki kükürt içeriğinin azalmasına yardımcı olabilmektedir. Fosil yakıtlar içerisindeki kükürdün mikroorganizmalar tarafından bertaraf edilmesi çeşitli durumlarda avantajlıdır. Öncelikle bu işlemler düşük sıcaklık ve basınç altında gerçekleştiğinden enerji tasarrufu sağlamakta olup, HDS prosesine göre daha avantajlıdır. Biyolojik aktivitelerde biyokatalizör, yani enzimler görev aldığından dolayı kükürt bertaraf işlemi seçici olabilmektedir. BDS prosesinde temel olarak 3 farklı yöntem vardır. Bunlar anaerobik, aerobik ve seçici BDS prosesleridir. Resim 2.3.'te Aerobik BDS akım şeması gösterilmektedir.

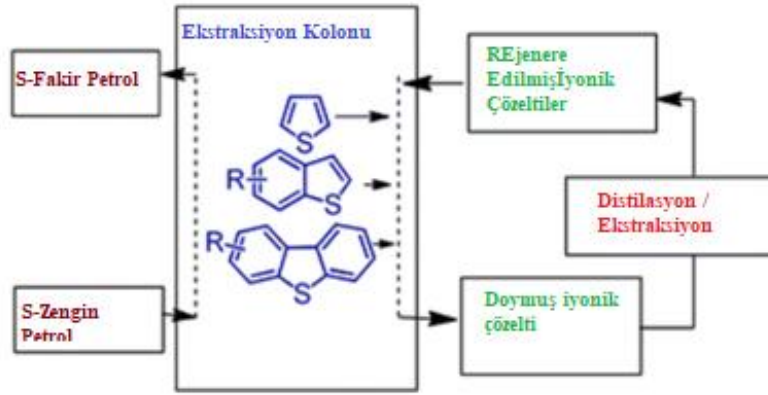


Resim 2.3. BDS prosesinin kavramsal akış şeması [28]

Ekstraksiyon ile desülfürizasyon

Ekstaktif yöntem, ham petrolden kükürt gideriminde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde ham petrol içerisindeki kükürt bir çözücü vasıtası ile çözdürülür, çözünme performansı tamamen çözücü performansı ile ilgilidir. Solvent ve ham petrol bir reaktörde karıştırılır, böylelikle kükürt bileşikleri solvente ekstrakte ettirilir. Daha sonra hidrokarbon

ayırıcı vasıtası ile çözücünden ayrılır [29]. Resim 2.4.'de ekstraksiyon ile desülfürizasyon metodu gösterilmiştir.

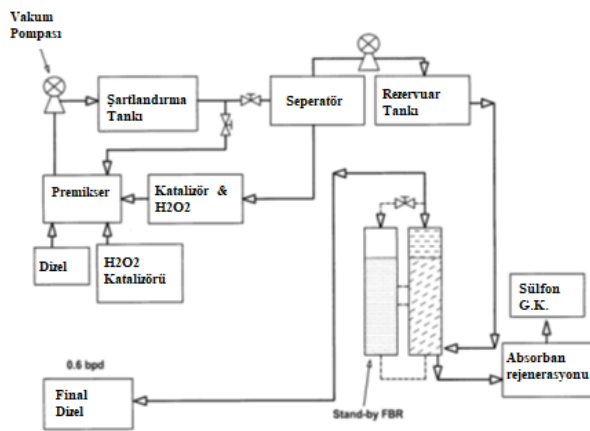


Resim 2.4. İyonik sıvılar ile kükürt zengini petrolerin ekstraktif desülfürizasyonu [30]

Süperkritik Su Metoduyla Desülfürizasyon

Süper kritik su metodu (SKSM), ham petrol veya hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması için kullanılan yararlı yöntemlerden bir tanesidir. Bu metotta 400 °C sıcaklık ve 250 bar basınçta karbon ve kükürt arasındaki bağların koptuğu görülmüştür [31].

SKSM doğada aromatik halde bulunan kükürt bileşiği üzerinde faydalı değildir fakat SKSM ile aromatik kükürtlere alifatik kükürtlere edilebilmektedir. Resim 2.5'te SKSM yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Resim 2.5. Ham petrolün SKSM ile desülfürizasyonu [32]

Adsorptif Desülfürizasyon (AD)

Adsorptif kükürt giderme yöntemi, kükürtün fizikokimyasal adsorpsiyon yöntemiyle hidrokarbonlardan uzaklaştırılmasını içermektedir. Bu yöntem ile HDS prosesinde olduğu gibi pahalı hidrojen gazına ve yüksek sıcaklık/basınca ihtiyaç duyulmamaktadır. Adsorptif kükürt giderme verimi doğrudan adsorbanın yüzeysel özelliklerine bağlıdır. Verimi arttıran özellikler olarak, yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, yüzey aktif bölgelerin varlığı, özgül yüzey hacmi ve yapısal mukavemet ile kararlılıktır [33]. Zeolit, metal oksit, karbon bazlı nano malzemeler gibi çok çeşitli adsorbanlar desülfürizasyon için incelenmiştir [34]. Aktif karbonlar, karbon aerogeller ve karbon nano tüpler gibi karbon bazlı adsorbanların yüzey fonksiyonel gruplarının ve yüzey morfolojisinin ham petrolün adsorptif desülfürizasyonu üzerinde etkileri incelenmektedir. ADS prosesinde hidrokarbonlar ile beraber adsorban bir reaktöre girer, reaktörde karıştırma işleminde hidrokarbon içeriğindeki kükürt bileşikleri adsorban üzerine adsorplanır, daha sonra adsorban hidrokarbondan ayrılır. Böylelikle kükürt ve kükürt bileşikleri hidrokarbondan uzaklaştırılır. Adsorban, rejenere edilerek tekrar kullanılmaktadır.

2.2. Desülfürizasyon Performansını Etkileyen Proses Parametreleri

2.2.1. Reaksiyon süresi

Herhangi bir adsorbanın adsorpsiyon performansı üzerinde reaksiyon süresinin önemli bir etkisi vardır. Genellikle reaksiyon süresinin artmasıyla beraber adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi yani yüzeyinde tutabileceği kükürt ve kükürt bileşikleri miktarı reaksiyon içerisinde bir denge oluşuncaya kadar artmaktadır [35].

Sayda 2017 yılında yaptığı ZnO nano partikülleri ile ham petrolün ADS işleminde 20 dk, 40 dk, 80 dk, 160 dk ve 320 dk reaksiyon süreleri boyunca desülfürizasyon değişimlerini incelemiş ve 80 dk sonra reaksiyon doygunluğa ulaştığı için desülfürizasyon performansı zamana karşı pek değişmemiştir. İlk 20 dk'da kükürt giderimi 437 ppm olmasına karşın 80 dk'nın sonunda 660 ppm kükürt giderimi elde edilmiş, 320 dk sonunda ise 675 ppm kükürt giderimi elde edilmiştir [36].

Adsorbanın reaksiyon süresi, herhangi bir adsorbanın gerçek ölçekli endüstriyel

uygulanmasında kullanılmasına karar verilmesinde oldukça önemlidir. Adsorbanın ticari uygulamalar için kullanılabilmesi için kısa reaksiyon süresi içerisinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşması gerekmektedir.

2.2.2. Desülfürizasyon uygulanacak beslemedeki başlangıç kükürt miktarı

Langmuir (1) and Freundlich (2) izotermi sırasıyla tek tabakalı üniform adsorpsiyonu ve heterojen adsorpsiyonu sırasıyla tanımlamaktadırlar. Bu izoterm birim adsorban ağırlığı (q_e) başına kükürt tutulmasını, aşağıda gösterildiği gibi yığın çözeltideki (C_e) denge kükürt konsantrasyonu ile ilişkilendirilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KQ_m} + \frac{C}{Q_m} \quad (1)$$

$$\text{Log}q_e = \text{log}K_F + \frac{1}{n} \text{log}C_e \quad (2)$$

burada C_e , K , Q_m , K_F ve n sırasıyla yakıttaki kükürt konsantrasyonu, Langmuir izoterm sabiti, maksimum tek tabaka kaplama kapasiteleri, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich izoterm sabitleri anlamına gelmektedir.

Özet olarak kükürtün başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında, adsorbanın birim kütlesi başına düşen kükürt adsorpsiyonu artar. Bu durumda, başlangıç kükürt konsantrasyonunun artması denge konsantrasyonunu (C_e) ve dolayısıyla Langmuir izotermi yoluyla adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini arttıracaktır.

2.2.3. Adsorbanın dozaj miktarı

Genellikle artan adsorban dozajı ile adsorpsiyon ya da diğer bir deyişle kükürt giderme yüzdesi artmaktadır [37].

Ahmet ve ark. 2016 yılında yaptığı çalışmada adsorban dozaj miktarını 0,01'den 0,05 g/L'ye yükselttiğinde kükürtün adsorpsiyon yüzdesinin % 98'e kadar arttığını tespit etmiştir [38].

Unutulmamalıdır ki adsorban dozajı optimum değeri geçtiğinde kükürt adsorpsiyonunda önemli bir değişiklik olmadığını görmüştür. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, belirli bir adsorban dozajından sonra sabit kalmaktadır.

2.2.4. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon prosesinde kritik parametrelerden bir tanesi de sıcaklıktır. Sıcaklık hem adsorpsiyon hızını hem de kapasitesini etkileyen etmenlerdendir. Sıcaklığın artması, kükürt ve kükürt bileşiklerinin adsorban gözeneklerinden daha hızlı hareket etmesini ve aktivasyon enerjisi bariyerini aşması sebebiyle adsorpsiyon hızını arttırması beklenir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde sıcaklığın etkisi, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik veya endotermik olduğu ile ilişkilidir. Adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin gücüne bağlı olarak kimyasal (kimyasal adsorpsiyon) ve fiziksel (fizisorpsiyon) olabilir. Fiziki adsorpsiyon van-der Waals kuvvetlerini içerirken iyonik, metalik ve kovalent bağlar kemisorpsiyonda yer alır. Adsorban-adsorbat bağının gücü de sıcaklığın etkisini belirler. Fiziksel adsorpsiyon, Le-Chatelier prensibine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve artan sıcaklıkla azalır. Aksine, kemisorpsiyon, yüksek kinetik enerji bariyeri nedeniyle düşük sıcaklıklarda yavaş yavaş gerçekleşir. Kimyasal reaksiyonlar gibi, kimyasal adsorpsiyonun kapsamı sıcaklıkla belirli bir sınıra kadar artar ve sonra düşmeye başlar [39].

2.2.5. Adsorbanın rejenerasyonu

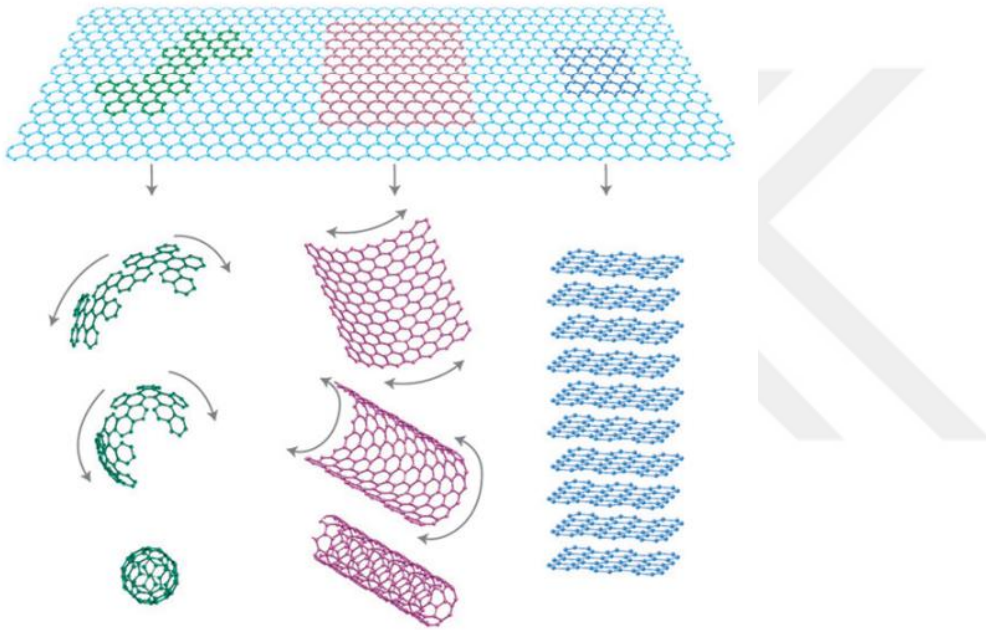
Kükürt gidermenin ekonomik olup olmadığını değerlendirmek için adsorbanın rejenerasyonu edilebilirliği endüstriyel açıdan oldukça önemli bir faktördür. Adsorbanlar ADS prosesi sonrasında termal veya kimyasal yöntemlerle rejenerasyonu edilirler. Termal yöntemlerde adsorban, adsorbatların (kükürt) kaynama noktasına kadar asal gaz altında ısıtılır. Fakat bu yöntem adsorbanların yapısal stabilitesini etkileyebilir, ısıtma sonucunda H_2S ve SO_x gazları açığa çıkmaktadır. Kimyasal yöntem ise daha çevrecidir, etanol, metanol, tolüen gibi kimyasallar ile birlikte adsorban yıkanır, bu yöntem çevre dostu bir yöntemdir. [40].

2.3. Grafen, Grafen Oksit ve Karbon Nanotüp

Grafen, günümüzde sadece akademik meraktan değil, aynı zamanda tam olarak gücü ortaya çıkmamış uygulamalar için araştırması yapılan en heyecan verici malzemelerden biridir. Grafen 2 boyutlu bir malzeme olup altı üyeli halkalar oluşturan karbon atomu katmanıdır. Grafen, sıfır boyutlu fullerenler, tek boyutlu karbon nanotüpler ve 3 boyutlu grafit dahil tüm grafit formların anasıdır ve Şekil 2.1.'da grafenin grafitik formları

gösterilmektedir [41].

Tanımlandığı gibi grafen, tek katmanlı iki boyutlu bir malzemedir, ancak grafen örnekleri iki katmanlı (iki katmanlı grafen) ve ikiden fazla ancak ondan daha az katman (birkaç katmanlı grafen) eşit derecede ilgi çekicidir. Grafenin fiziksel çalışmalarının çoğu, mikromekanik parçalama teknikleriyle elde edilen tek katmanlı levhalar üzerinde gerçekleştirilmiştir, ancak büyük miktarlarda farklı grafen türlerinin hazırlanması ve bunların karakterizasyonu son zamanlarda dikkat çekmektedir [42].



Şekil 2.1. Grafen grafitik formları [43]

Grafenin iki boyutlu silindir şeklinde sarılmış haline karbon nanotüp adı verilmektedir. Bu tüpün her iki ucu da silindirik yapılarla kapanmış olabilir. Tüp ekseninin hegzagonal karbon birimlerine bağlı pozisyona göre 3 farklı yapıda olabilirler. Bu yapılar zig zag, koltuk ve chiral tip olarak isimlendirilmektedir. Enine alınan kesitlerde bu karbon dizilimi rahatlıkla görülebilmektedir. Karbon nanotüplerin çapı birkaç nanometre de sınırlı iken uzunluğu 20 nanometreye kadar artabilir. Grafenin tek duvarlı olarak sarılmasıyla elde edilen karbon nanotüp, tek duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılır. Bununla birlikte 2 ve daha fazla sarım yapılarak elde edilen yapılar çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılır ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek sarımlı grafen olarak bilinen tek duvarlı karbon nanotüp bilinen en basit nanotüp olmakla beraber çapı 0,4-3nm arasında değişmektedir. Çift ve çok duvarlı karbon nanotüplerin çapı duvar sayısı ile orantılı olarak

100nm'ye kadar çıkabilmektedir. En dayanıklı fiberlerden biri olmaları, hafif, boşluklu yapıda olmaları ve elektriksel iletkenlikleri yüksek olmaları karbon nanotüplerin büyük ilgi çekmesinin sebeplerindendir. Tek duvarlı karbon nanotüp katmanının sürtünmezlik özelliği göstermesinin aksine çok duvarlı karbon nanotüplerin birbirleri üzerinden kayarak sıyrılması sebebiyle mekaniksel performans olarak düşüş göstermektedir. Bununla beraber tek duvarlı karbon nanotüpün gerilme mukavemeti 500 GPa'ya ulaşırken çok duvarlı KNT ancak 10-63 GPa'ya ulaşır. Tek duvarlı KNT'nin yoğunluğu çeliğe göre 6 kat daha az olmasına rağmen dayanımı 100 kat fazladır. KNT yapısı, Grafenin simetrik özelliği ve karbon atomlarının diziliği, iletkenlik özelliği üzerinde önem arz etmektedir. Koltuk tipi nanotüpler metalik özelliklerinden dolayı elektrik iletkenlikleri yüksektir. Teorik olarak metalik nanotüplerin elektriksel gerilim yoğunluğu bakır veya gümüşe göre 1000 kat daha fazladır. Yapılan çalışmalara göre KNT'nin tek veya çok duvarlı olması elektriksel iletkenlik bakımından önemli bir fark yaratmadığı görülmüştür. KNTnin mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra termal özellikleri de ayrıca ilgi çekmektedir. Bir adet çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) oda sıcaklığındaki termal iletkenliği 3000W/K olarak ölçülmüştür. Bu değer grafitin termal iletkenliğinden yüksek olmakla beraber oldukça ilgi çekicidir. Grup halinde bulunan ÇDKNT'lerin termal iletkenlikleri ise çok daha düşüktür. Karbon nanotüplerin termal iletkenliği nano yapıların uzunluk, morforloji ve yapısal kusurlarından etkilenmesiyle beraber tek duvarlı karbon nanotüplerin termal iletkenliği ÇDKNT'lere göre daha düşüktür. Saf karbon nanotüpler birbirine kovalent bağlı karbon atomlarıyla bağlanmış olup kararlı halde olduklarından normal şartlar altında diğer moleküllerle kolayca etkileşime girmemektedir, budan dolayı da farklı yüzey özellikleri gösteren fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler günümüzde nano teknoloji alanında sıklıkla kullanılmaktadır [43, 44, 45].

2.4. Nano Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri

2.4.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Odaklanmış elektron demeti vasıtasıyla numune yüzeyi taranarak görüntü elde edilen bir elektron mikroskopu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlar ile etkileşir, numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler sunan farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller ilgili detektörler tarafından toplanır ve bilgisayar tarafından görüntüye dönüştürülür. Optik mikroskoplar 400-1000 kat arası yakınlaştırma sağlar iken taramalı

elektron mikroskopları (SEM) 300000 kat yakınlaştırma sağlayabilmekte, bazı modern cihazlarda ise bu oran 1000000 kata çıkmaktadır [46].

2.4.2. X-Işını floresans spektrometresi (XRF)

XRF, her türlü malzemenin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemlerden bir tanesidir. Analizi yapılacak numuneler katı, sıvı, toz, filtrelenmiş veya başka bir biçimde olabilir. XRF zaman zaman katmanların ve kaplamaların kalınlığını ve içeriğini belirlemek için de kullanılabilir. Yöntemin numune hazırlama zamanı çok kısa, hızlı, doğru ve tahribatsızdır. Spektrometre sistemi iki farklı ana gruba ayrılmaktadır. Bunlardan bir tanesi enerji dağıtıcı sistemler (EDXRF), diğeri ise dalga boyu dağıtıcı sistemlerdir (WDXRF). Analiz edilebilecek elementler ve tespit seviyeleri esas olarak kullanılan spektrometre sistemine bağlıdır. EDXRF için element aralığı sodyumdan uranyuma (Na'dan U'ya) kadardır. WDXRF için berilyumdan uranyuma (Be'den U'ya) daha da geniştir. Konsantrasyon aralığı (alt) ppm seviyelerinden % 100'e kadar gider [47].

2.4.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi ilkesine dayanmaktadır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotografik film katmanı ya da CCD (Yük Bağlı Ayrıtıcı) kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır [48].

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Ham Petrol

Bu çalışmada kullanılan ham petrol Irak-Kerkük bölgesinden temin edilmiş olup kimyasal özellikleri aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.



Resim 3.1. Ham petrol

Çizelge 3.1. Ham Petrol Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal Özellikler	Ham Petrol	Metot
API	29,43	Hesaplama
Su& Sediment (hacimce %)	1%	ASTM D-4007
Tuz İçeriği	Yok	ASTM D-3230
Asfalten (Ağırlıkça %)	0.3%	ASTM D-6560
Toplam Kükürt İçeriği (Ağırlıkça %)	3,69	ASTM D-2622

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Çizelge 3.2.'de yer alan cihazlar kullanılmıştır.

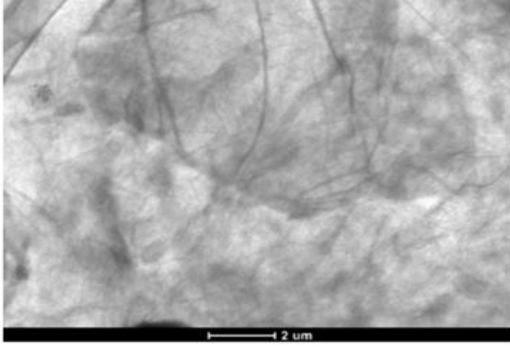
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar

Kullanılan Aletler	Kullanım Amacı
Precisa LS220A, İsviçre Hassas Terazi	Tartım
Termal marka manyetik karıştırıcı	Karıştırma
Saat	Zaman
Nüve NF 800 Santrifüj Cihazı	Santrifüj
Leco 628S, ABD Kükürt Analizörü	Sülfür ölçümü
ISOLAB beher, Mezür, huni	Cam malzeme
Memmert Etüv, Almanya	Kurutma

3.3. Grafen Oksit'in (GO) Üretimi ve Karakterizasyonu

GO, modifiye edilmiş Hummers yöntemine göre sentezlenmiştir [49-51]. 25 mL H_2SO_4 (% 98) ile 5 g $K_2S_2O_8$, 5 g P_2O_5 ve 5 g grafit tozu içeren karışım bir balona konulmuş ve 80 °C'de 6 saat tutulmuştur. Karışım 20 °C'ye soğutulmuş ve 1 L ultra saf su ile seyreltilmiş ve 12 saat bekletilmiştir. Önceden oksitlenmiş karbon malzeme filtrelenmiş ve ultra saf su ile yıkanmıştır. Ön işleme tabi tutulan grafit, 0 °C altında H_2SO_4 (% 98) ile 250 mL'ye seyreltilmiştir. Çözeltiye 30 g $KMnO_4$ ilave edilmiş ve 20 °C'ye soğutulmuştur. $KMnO_4$ beslemesi bittikten sonra, balon bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılarak yaklaşık 35 °C'ye ısıtılmış ve daha sonra buz banyosunda ultra saf su ile 500 mL'ye seyreltilmiştir. Karışım ultra saf su ile 2 L'ye seyreltilmiştir. Süspansiyon ayrıca 40 mL H_2O_2 (% 30) ile işleme tabi tutulmuştur. Süspansiyonun rengi kahverengiden parlak sarıya dönüşmüş ve karışım, kabarcıklanma durana kadar karıştırılmıştır. Sentezlenen GO süzölmüş ve 0,1 M HCl ile ve daha sonrasında da üç kez ultra saf su ile yıkanmıştır. GO, bir ultra santrifüj ile çöktürülmüş ve atmosferik hava koşulları altında kurutulmuştur [52].

Resim 3.2'de gösterilen GO'nun TEM görüntüsünü elde etmek için argon gazı altında polimerik ızgara üzerine bir damla numune solüsyonu bırakılmış ve analiz edilmiştir. Resim 3.2'de görüldüğü gibi, GO'nun TEM görüntüsü, birkaç katmanlı düzlemsel levha benzeri kırışık ve şeffaf GO levhaları gibi görünmektedir [52].

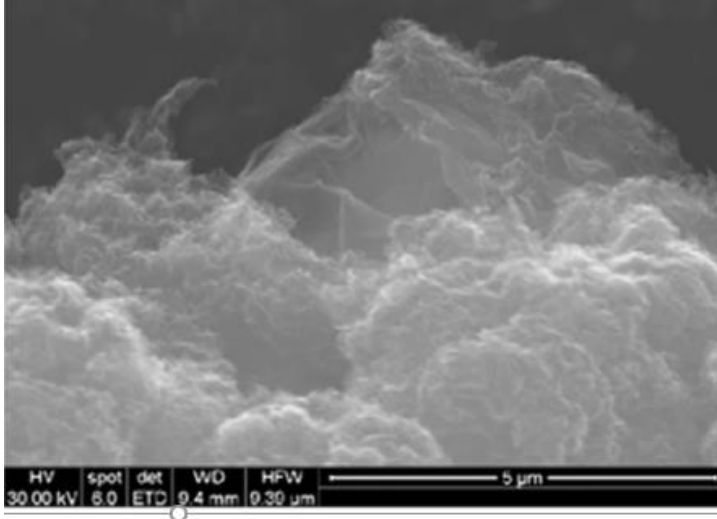


Resim 3.2. GO'in TEM görüntüsü [52]

3.4. Grafen Üretimi ve Karakterizasyonu

GO doğal grafit kullanılarak modifiye edilmiş Hummers metoduyla sentezlenmiştir [49]. Grafen oksit koloidal süspansiyonu saf su kullanılarak (3 mg/mL) ultrason su banyosunda 3 saat bekletilerek hazırlandı. Hidrazin monohidrat (3 mg Go için 1 μ L hidrazin monohidrat 98 %, Aldrich) çözeltinin içerisine eklendi. 12 saat boyunca 80 °C'de tutulan bir yağ banyosunda teflon kaplı bir karıştırma çubuğu ile karıştırma işlemi yapıldı, indirgenmiş grafen oksit tozunun siyah çökeleğinin oluşması sağlandı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra toz, cam filtreden (orta gözenekli) süzüldü, ardından 12 saat boyunca mekanik bir pompa kullanılarak vakum altında emilerek kurutuldu [53].

Yapılan çözeltide ince GO koloidallerinin pul pul dökülmesini en aza indirmek için deiyonize su ile doldurulmuş şişeye GO parçacıklarının eklenmesinden hemen sonra şişeye hidrazin ilave edildi. Reaksiyon şişesi daha sonra manyetik bir çubukla karıştırılarak 80°C'de tutulan bir yağ banyosuna daldırıldı. Basit indirgeme prosedürü ve mükemmel fiziksel özelliklere sahip olduğundan hidrazin monohidrat kimyasal indirgeme ajanı olarak kullanılmıştır. Resim 3.3'te kimyasal olarak indirgenmiş Grafenin SEM görüntüsü yer almaktadır [53].



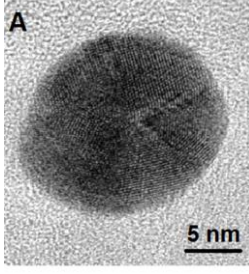
Resim 3.3 Grafenin SEM görüntüsü [53]

3.5. AgNPs ve AuNPs Nanomalzemelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Gümüş koloitler aşağıdaki Ullah ve ark., 2006 [54] tarafından geliştirilen prosedüre göre sentezlenmiştir. Ag^+ , sulu bir çözelti içinde β -siklodekstrin tarafından indirgenmiştir. Çözeltinin rengi soluk sarıya dönene kadar çözelti ısıtılmıştır. Soluk sarı renk, AgNP'lerin oluşumunu gösterir.

20 mL 1.0 mM $HAuCl_4$, karıştırılan bir sıcak plaka üzerinde 50 mL'lik ölçülü bir balona eklenmiştir. Karıştırma sırasında, 2 mL $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (% 1) altın öncü çözeltisine 65 °C'de yavaş yavaş ilave edilmiştir. Solüsyonun rengi kırmızı olana kadar aynı sıcaklıkta iyice karıştırılmış ve daha sonra 20 dakika kaynatılmıştır. AuNP'lerin maksimum çapları 25 nm'dir [55] ve AuNP'ler etanol ile stabilize edilmiştir.

AuNP'lerin TEM görüntüsüne (Resim 3.4) göre, iyi düzenlenmiş kristal yapıya ait altın nano parçacıkları başarıyla hazırlanmıştır. Küresel AuNP'lerin ortalama çapı 15-20 nm'dir [56].



Resim 3.4. AuNP'nin SEM görüntüsü [56]

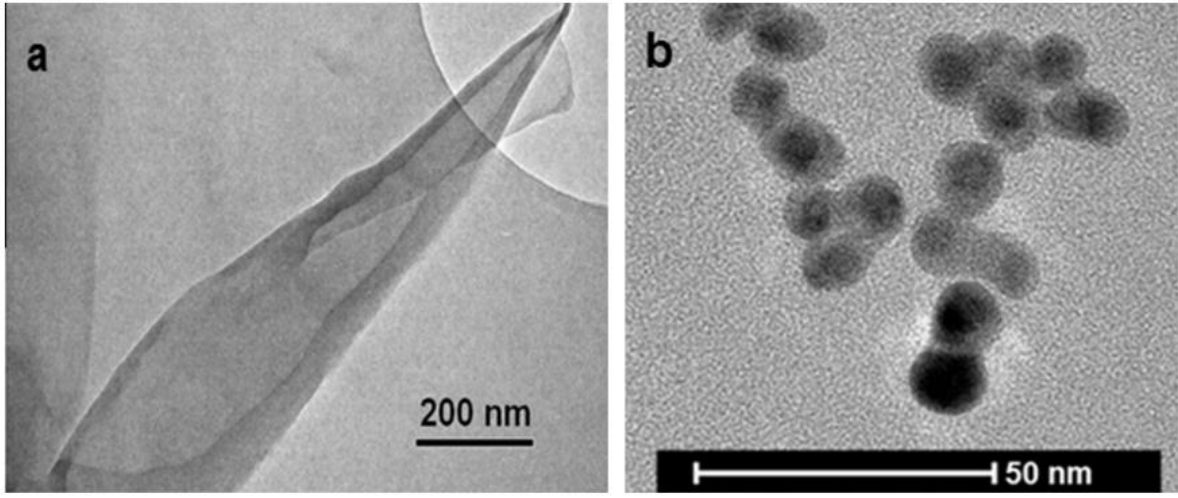
3.6. Ag@AuNPs, AuNPs-ATP/GO ve Ag@AuNPs/GO Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Ag@AuNP'ler Cui ve ark., 2006 [55] tarafından geliştirilen prosedüre göre hazırlanmıştır. İlk önce 1mM 250 mL AgNO₃ çözeltisi 40 mM 20 mL sodyum sitrat ile oda sıcaklığında karıştırılmış ve ardından karışıma (AgNPs) 110 mM 5 mL NaBH₄ eklenmiştir. Sonra 0.45 mM 50 mL HAuCl₄ ve 6.25 mM 50 mL NH₂OH•HCl çözeltileri, hazırlanan AgNPs çözeltisine oda sıcaklığında damla damla eklenmiştir. Ag@AuNP'ler, karışımın rengi uçuk sarıdan leylak rengine dönene kadar karıştırılarak hazırlanmıştır [52, 55].

Sentezlenen GO, 1 saat boyunca ultrasonik çalkalama yardımıyla etanol içinde çözündürülmüş ve homojen siyah çözelti (2 mg.mL⁻¹ GO) oluşumu ile sonuçlanmıştır. GO'nun karboksilat gruplarının yüzey aktivasyonunu sağlamak için, GO süspansiyonu 8 saat boyunca 0.2 M EDC (N-(3- dimetilaminopropil)-N –etilkarbodiimidehidroklorid) solüsyonu ile reaksiyona sokulmuştur. Aktive edilmiş GO süspansiyonu, 2 saat boyunca 1:1 hacim oranında 1.0 mM (p-aminotiyofenol) ATP ile yeteri kadar karıştırılmıştır. Tipik kendi kendine oluşum deneyinde, Ag@AuNP'lerin (1 mg mL⁻¹) sulu dispersiyonu, ATP ile fonksiyonelleştirilmiş GO'nun (0.1 mg mL⁻¹) sulu dispersiyonu ile 1:1 hacim oranında karıştırılmış ve 15 dakika boyunca homojen bir karışım oluşturmak için sonikasyona bırakılmıştır. Karışım daha sonra ortam koşulları altında 12 saat boyunca karıştırılmadan bekletilmiştir (Ag@AuNPs–GO) [57].

GO ve Ag@AuNPs/GO nanokompozitlerinin morfolojileri, JEOL 2100 HRTEM kullanılarak 200 keV'lik hızlanma voltajında araştırıldı. Argon gazı altında bir polimerik ızgara üzerine bir damla numune bırakılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. GO ve

Ag@AuNPs/GO nanokompozitlerinin TEM görüntüleri sırasıyla Resim 3.5a ve 3.5b'de gösterilmektedir. Resim 3.5a'da gösterildiği gibi, GO'nun TEM görüntüsü şeffaf ve kırışık görünmektedir. Bu görüntü, tek veya çok katmanlı düzlemsel tabaka benzeri morfolojisini sergilemektedir. Resim 3.5b'de gösterildiği gibi, Ag@AuNPs nano kompoziti, düzlemsel GO tabakasına karşılık gelen daha açık gölgeli bir substrat üzerinde ortalama çapı 10-20 nm olan koyu noktalar olarak görülmektedir.[58].



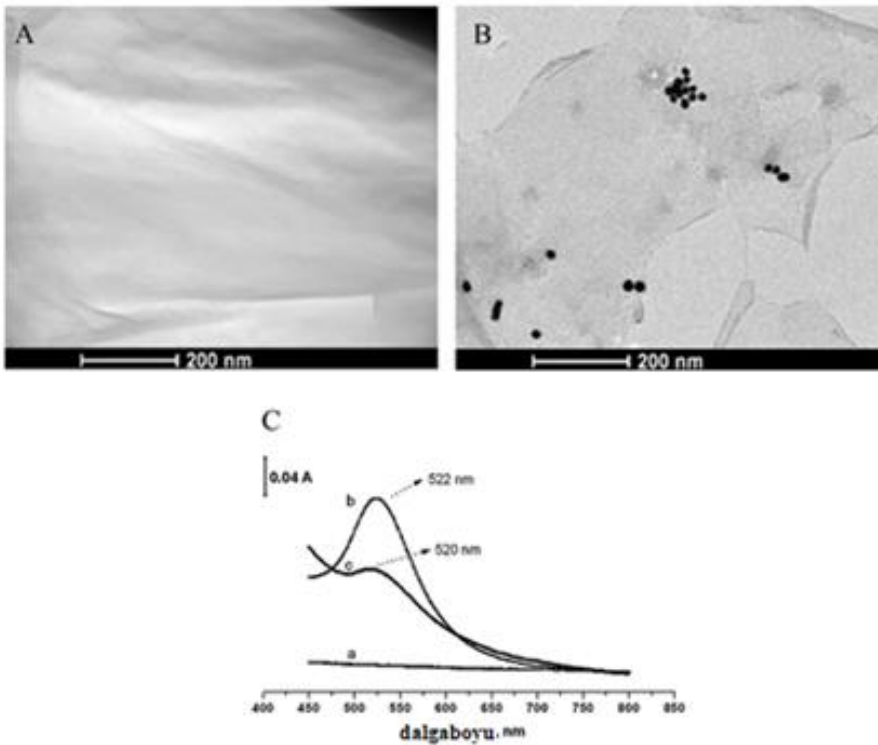
Resim 3.5. GO (a) ve Ag@AuNPs/GO (b) nano kompozitlerinin TEM görüntüsü [58]

Sentezlenen GO, 1 saat boyunca ultrasonik karıştırma yardımıyla 2 mg mL^{-1} konsantrasyonda etanol içinde çözündürülmüş ve homojen siyah süspansiyon elde edilmiştir. GO'nun karboksilat gruplarının yüzey aktivasyonunu sağlamak için GO süspansiyonu, 8 saat boyunca 0.2 M EDC (N-(3- dimetilaminopropil)-N - etilkarbodiimidehidroklorid) çözeltisi ile etkileşime sokulmuştur. Aktive edilmiş GO süspansiyonu, 2 saat boyunca (ATP:GO) 1:1 hacim oranında 1.0 mM (p-aminitiyofenol) ATP ile iyice karıştırılmıştır. Tipik bir kendi kendine montaj deneyinde, AuNP'lerin sulu dispersiyonu (1 mg mL^{-1}), ATPGO tabakalarının (0.1 mg mL^{-1}) sulu dispersiyonu ile 1:1 hacim oranında karıştırılmış ve 15 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur. Karışım daha sonra ortam koşulları altında 12 saat boyunca bekletilmiş ve homojen bir karışım oluşturulmuştur (AuNPs-ATPGO) [59].

GO ve AuNPs-ATPGO kompozitleri ilk olarak 200 keV hızlanma voltajına sahip JEOL 2100 HRTEM kullanılarak morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Numuneler bir polimerik ızgara üzerinde biriktirilmiş ve bir argon gazı akımı altında oda sıcaklığında

kurutulmuştur. Resim 3.6A'daki şeffaf ve buruşuk GO levhaları, tek veya birkaç katmanlı düzlemsel levha benzeri ve şeffaf morfoloji sergilemiştir. Nano kompozitteki AuNP'ler, düzlemsel GO tabakasına karşılık gelen daha açık gölgeli bir substrat üzerinde ortalama 12-20 nm çapa sahip koyu noktalar olarak görülmüştür (Resim 3.6B). AuNPs-ATPGO oluşumu UV-vis spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Resim 3.6C). Etanol içindeki GO'nun UV-vis spektrumu, 450-800 nm aralığında hiçbir absorpsiyon zirvesi olmadığını gösterir (Resim 3.6C'nin eğrisi). Resim 3.6C'deki b eğrisinde gösterildiği gibi, AuNP'lerin başarılı sentezi, AuNP'ler için tipik olan 522 nm'de bir tepenin mevcudiyeti ile doğrulanmaktadır [60].

AuNP'ler ATPGO'ya eklendiğinde, AuNPs-ATPGO kompozitindeki AuNP'lerin absorpsiyon zirvesi 520 nm'ye kaymıştır, şekil ve yoğunlukta küçük bir değişiklik meydana gelmiştir (eğri c). Bu bölgedeki absorpsiyon bantları, nano partiküllere bağlı organik kısımlardaki elektronik geçişlere atfedilir [59].



Resim 3.6. (A) GO'nun TEM görüntüsü. (B) AuNPs-ATPGO'nun TEM görüntüsü. (C) UV-vis spektrumları (a) GO; (b) AuNP'ler; (c) AuNPs-ATPGO. [59]

3.7. Adsorbantif Desülfürizasyon Deneyleeri

Grafen, Grafen Oksit (GO), AuNPs/GO ve AgNPs@AuNPs/GO nano kompozitleri etüv'de 105 °C 1 saat boyunca bekletilmiş, daha sonra desikatör'de soğumaya bırakılmıştır. Her bir nano malzemeden ayrı ayrı 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4g 0,5 g alınmış ve 100 mL hacimli beherlere ayrı ayrı konulmuştur. Daha sonra bu beherlerin içerisine 50 mL ham petrol koyulmuştur. Bir balık yardımıyla manyetik karıştırıcıda ortam sıcaklığında 60 dk boyunca 400 rpm'de karıştırılarak adsorbantif desülfürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminden sonra her bir beherdeki petrol/adsorban çözeltisi 10 mL'lik tüplere doldurulmuş ve kapakları kapatılmıştır. Bütün deney tüpleri hazırlandıktan sonra santrifüj cihazında 4100 rpm'de 15 dk boyunca ham petrol/adsorban ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminden sonra tek kullanımlık damlalık vasıtasıyla yaklaşık 0,1 g ham petrol numunesi alınmış, daha önceden içerisine 1 g Com-Cat (yanma katalizörü, WO₃, KH₂PO₄ karışımı) serilmiş seramik kroze içerisine eklenmiştir. Bu işlemler sonucunda hazırlanmış olan seramik kroze LECO 628S cihazının yanma odasına bırakılmış ve kükürt ölçümü yapılmıştır. Kükürt ölçümleri ASTM D 1552-03 standardına göre yapılmıştır.



Resim 3.7. Ölçüm aşamaları, (a) numune tartımı, (b) yüksek sıcaklıkta yakma, (c) kükürt ölçümü

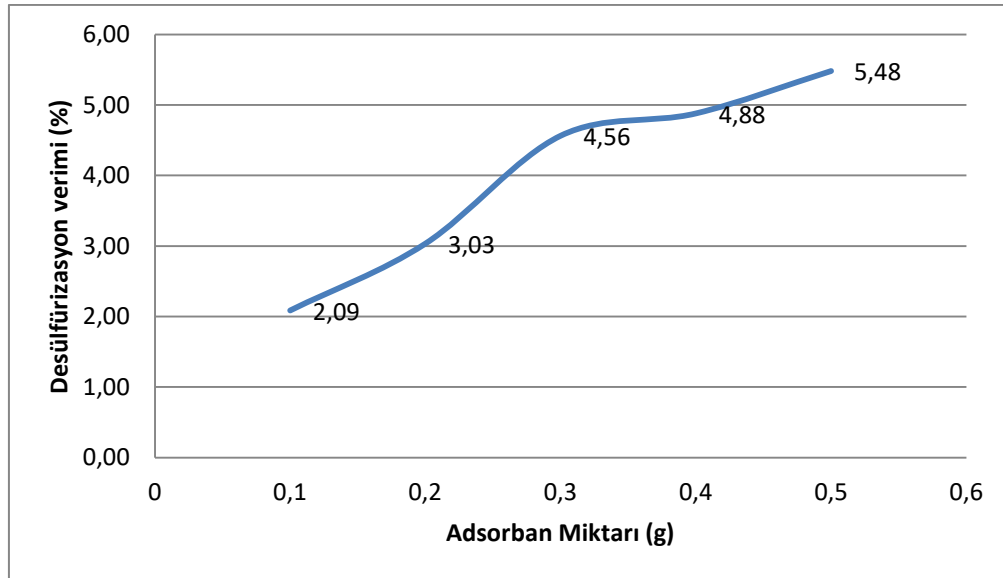
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Grafen İlavesinin Adsorptif Desülfürizasyona Etkisi

Ham petrol ve 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g ve 0,5 g Grafen katkılı ham petrolün adsorptif desülfürizasyon (AD) işlemi sonucunda elde sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Adsorban miktarının performansa etkisi Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı dozaj miktarlarındaki Grafenin AD'ye etkisi

Numune Adı	Adsorban miktarı	Ham Petroldeki kükürt %	İşlem Sonrası Kükürt %	Kükürt giderme mg/L	% desülfürizasyon verimi
Ham Petrol	-	3,4719	3,4719	0	
Grafen	0,1	3,4719	3,3995	724	2,09
Grafen	0,2	3,4719	3,3666	1053	3,03
Grafen	0,3	3,4719	3,3135	1584	4,56
Grafen	0,4	3,4719	3,3025	1694	4,88
Grafen	0,5	3,4719	3,2903	1816	5,48



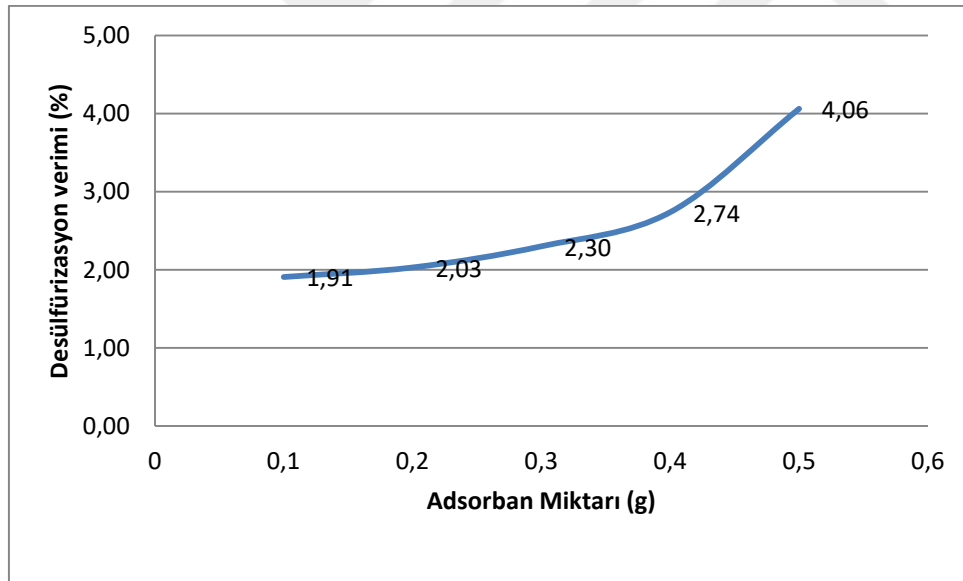
Şekil 4.1. Grafen ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi

4.2. Grafen Oksit İlavesinin Adsorptif Desülfürizasyona Etkisi

Ham petrol ve 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g ve 0.5 g GO katkılı ham petrolün adsorptif desülfürizasyon (AD) işlemi sonucunda elde sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Adsorban miktarının performansa etkisi Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı dozaj miktarlarındaki GO'nun AD'ye etkisi

Numune Adı	Adsorban miktarı	Ham Petroldeki kükürt %	İşlem Sonrası Kükürt %	Kükürt giderme mg/L	% desülfürizasyon verimi
Ham Petrol	-	3,6875	3,6875	0	0
Grafen Oksit	0,1	3,6875	3,6172	703	1,91
Grafen Oksit	0,2	3,6875	3,6127	748	2,03
Grafen Oksit	0,3	3,6875	3,6027	848	2,30
Grafen Oksit	0,4	3,6875	3,5866	1009	2,74
Grafen Oksit	0,5	3,6875	3,5378	1497	4,06



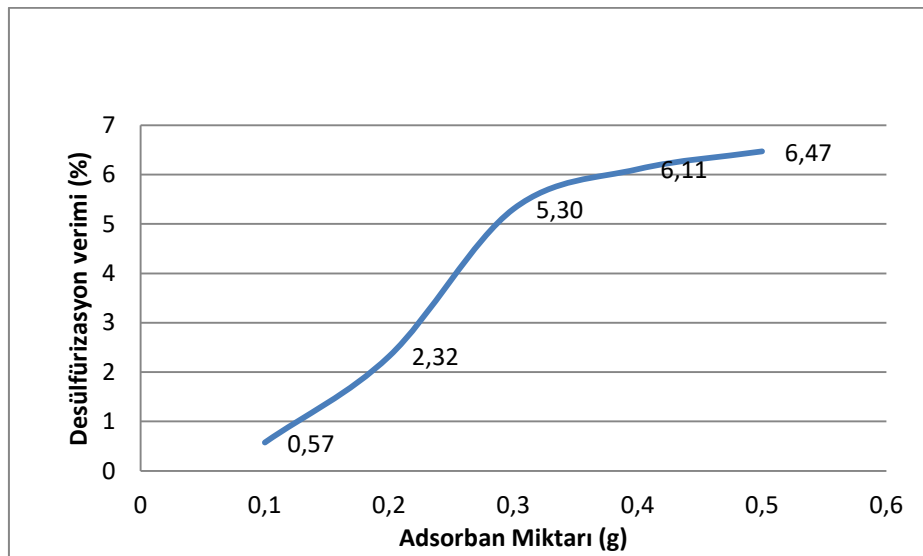
Şekil 4.2. GO ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi

4.3. AuNPs/GO İlavesinin Adsorptif Desülfürizasyona Etkisi

Ham petrol ve 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g ve 0.5 g AuNPs/GO katkılı ham petrolün adsorptif desülfürizasyon (AD) işlemi sonucunda elde sonuçlar Tablo 7'de sonuçlar verilmiştir. Adsorban miktarının performansa etkisi Grafik 3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı dozaj miktarlarındaki AuNPs/GO'nun AD'ye etkisi

Numune Adı	Adsorban miktarı	Ham Petroldeki kükürt %	İşlem Sonrası Kükürt %	Kükürt giderme mg/L	%desülfürizasyon verimi
Ham Petrol	-	3,6875	3,6875	0	-
AuNPs/GO	0,1	3,6875	3,6663	212	0,575
AuNPs/GO	0,2	3,6875	3,6019	856	2,321
AuNPs/GO	0,3	3,6875	3,4919	1956	5,304
AuNPs/GO	0,4	3,6875	3,4622	2253	6,110
AuNPs/GO	0,5	3,6875	3,4489	2386	6,471



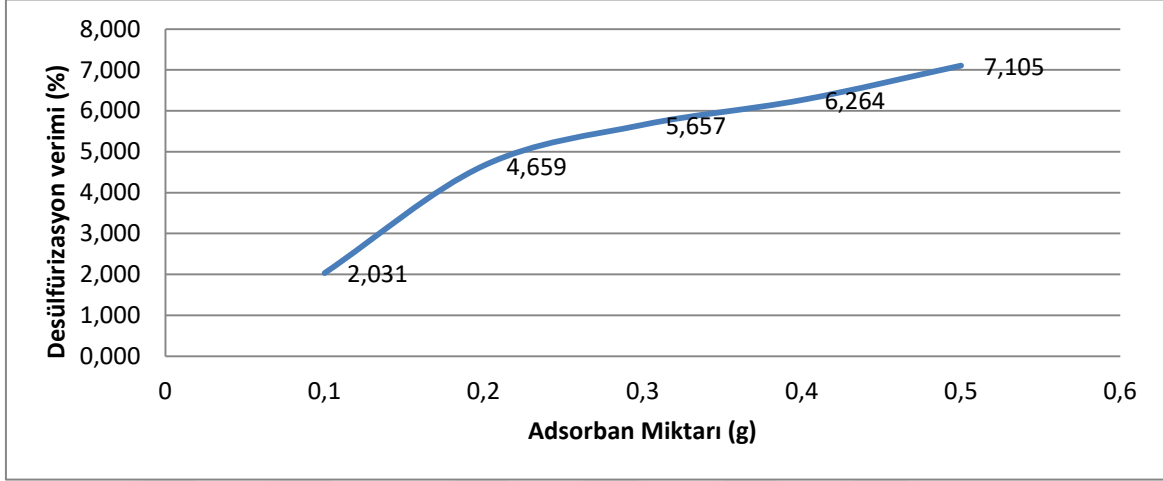
Şekil 4.3. AuNPs/GO ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi

4.4. AgNPs@AuNPs/GO İlavesinin Adsorptif Desülfürizasyona Etkisi

Ham petrol ve 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g ve 0.5 g AgNPs@AuNPs/GO katkılı ham petrolün adsorptif desülfürizasyon (AD) işlemi sonucunda elde sonuçlar Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Adsorban miktarının performansa etkisi Şekil 4.4.'te gösterilmektedir.

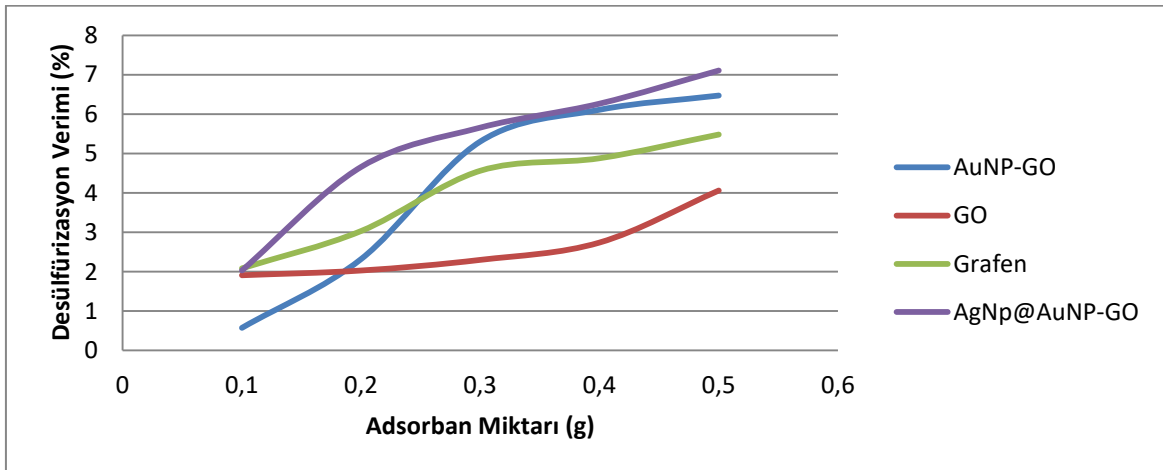
Çizelge 4.4. Farklı dozaj miktarlarındaki AgNPs@AuNPs-GO'nun AD'ye etkisi

Numune Adı	Adsorban miktarı	Ham Petroldeki kükürt %	İşlem Sonrası Kükürt %	Kükürt giderme mg/L	%desülfürizasyon verimi
Ham Petrol	-	3,6875	3,6875	0	-
AgNPs@AuNPs/GO	0,1	3,6875	3,6126	749	2,031
AgNPs@AuNPs/GO	0,2	3,6875	3,5157	1718	4,659
AgNPs@AuNPs/GO	0,3	3,6875	3,4789	2086	5,657
AgNPs@AuNPs/GO	0,4	3,6875	3,4565	2310	6,264
AgNPs@AuNPs/GO	0,5	3,6875	3,4255	2620	7,105



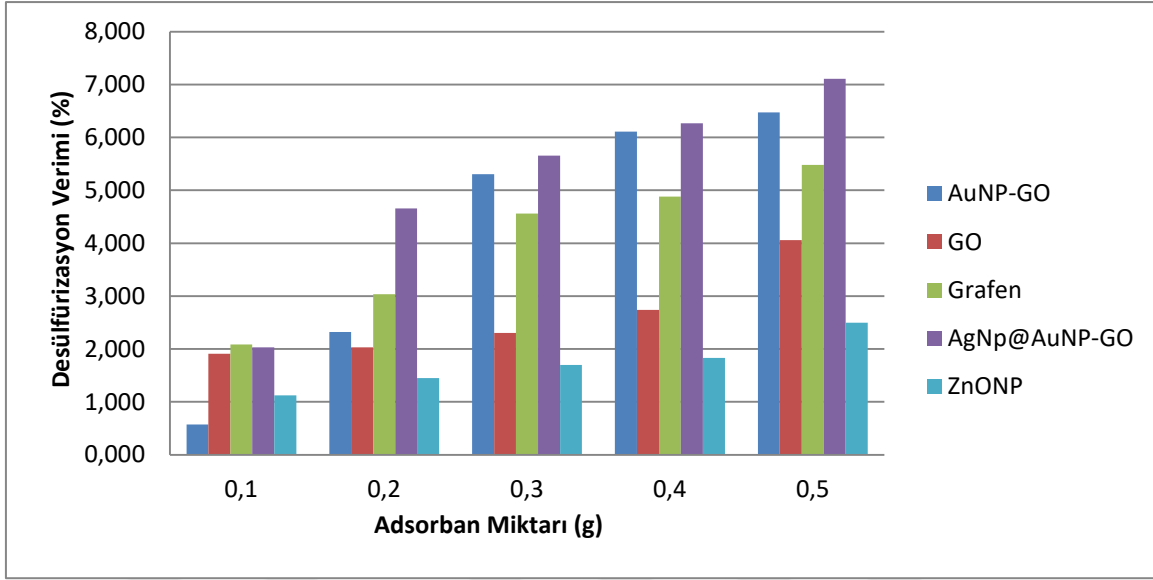
Şekil 4.4. AgNPs@AuNPs/GO ilave miktarının desülfürizasyon verimine etkisi

Şekil 4.5.'te görüleceği üzere AgNPs@AuNPs/GO'nun diğer nano malzemelere göre desülfürizasyon performansı daha yüksektir. Başlangıçta, AuNPs/GO nano malzemenin desülfürizasyon performansı diğer nano malzemelere kıyaslandığında en düşük olmasına rağmen, adsorban miktarı artırıldığında desülfürizasyon performansı GO'ten ve grafenden daha iyi olduğu, AgNPs@AuNPs-GO'nun performansına yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.5. Grafen, GO, AuNPs-GO ve AgNPs@AuNPs-GO nano malzemelerin desülfürizasyon verimi karşılaştırması

Sayda, 2017'de yaptığı ZnO nano partikülleri ile ham petrolün adsorptif desülfürizasyonu çalışmasının bu çalışma ile kıyaslanması Şekil 4.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Daha önce yapılmış olan ZnONP ile ADS işleminin karşılaştırılması

Daha önce yapılmış olan çinko oksit nano malzemesi ile adsorptif desülfürizasyon işleminin performansı, başlangıçta AuNP-GO nano malzemesinden yüksek olup GO, Grafen ve AgNP@AuNP-GO nano malzemesinde düşük olmasına rağmen, adsorban dozajı arttırıldığında ZnONP'in diğer nano malzemelere göre ADS performansının düşük kaldığı görülmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; Grafen, GO, AuNPs/GO ve AgNPs@AuNPs/GO nano kompozitlerinin farklı miktarlarda ham petrole katkılayarak desülfürizasyon performansı incelenmiştir. Ayrı ayrı her 4 nano malzemenin dozaj miktarı artırıldığında ham petrol içerisindeki kükürt adsorpsiyonun artmakta olduğu gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının artırılmasının kükürtün uzaklaştırılması üzerinde olumlu etkisi olmuştur fakat unutulmamalıdır ki her desülfürizasyon metodunun kendi spesifik limitleri vardır ve limitlerin üzerinde çalışmaz.

ADS prosesinin endüstride yaygın olarak kullanılan HDS prosesine göre ucuz, kompleks ekipmanlar gerektirmez ve ayrıca proses içerisinde korozyon kaynaklı periyodik bakıma ihtiyaç olmaz.

Sonuç olarak adsorptif desülfürizasyon metodunda kullanılacak adsorbanın; yüksek yüzey alanı, büyük gözenek hacmi, oksijen içeren fonksiyonel grup varlığı, geçiş metallerinin ve metal oksitlerinin varlığı, aromatik ve alifatik bileşikler üzerinde verimli olması, yüksek sıcaklıkta termal kararlılık, yenilebilirlik ve düşük maliyetli olması gibi özelliklerinin sağlanması durumunda kükürt gideriminde önemli mesafe katedileceği ve bu metodun her geçen gün daha geniş bir kullanım alanına sahip olacağı kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. İnternet: U.S. Energy Information Administration. "Oil and Petroleum Products Explained, URL: <https://www.eia.gov/energyexplained/oil-and-petroleum-products/>". Son Erişim Tarihi: 10.06.2022
2. İnternet: S&P Global Platts. "Platts Periodic Table of Oil. URL: https://www.spglobal.com/commodityinsights/plattscontent/_assets/_files/downloads/crude_grades_periodic_table/crude_grades_periodic_table.html". Son Erişim Tarihi: 10.16.2022
3. İnternet: U.S. Energy Information Administration. "Crude Oils Have Different Quality Characteristics. URL: <https://www.epa.gov/emergency-response/types-crude-oil>". Son Erişim Tarihi: 10.06.2022
4. Kilian, L., & Lee, T. K. (2014). Quantifying the speculative component in the real price of oil: The role of global oil inventories. *Journal of International Money and Finance*, 42, 71-87.
5. Waters, C. E. (1920). Sulfur in petroleum oils (No. 177). US Government Printing Office.
6. McCain Jr, W. D. (1973). Properties of petroleum fluids.
7. Glasbruch, (2007), CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons
8. Speight, J. G. (2015). Handbook of petroleum product analysis. John Wiley & Sons.
9. Song, C. (2002). Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis today*, 77(1-2), 17-49.
10. Faucon, R. (2004). European standards and regulations and car manufacturers needs for quality fuels. *SAE transactions*, 1432-1445.
11. Amanj S. (2017). Study And Removal Some Sulfide Compounds From Crude Oil Via Adsorption By Zno – Nanoparticle.
12. Dehghan, R., & Anbia, M. (2017). Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. *Fuel Processing Technology*, 167, 99-116.
13. Svinterikos, E., Zuburtikudis, I., & Al-Marzouqi, M. (2019). Carbon nanomaterials for the adsorptive desulfurization of fuels. *Journal of Nanotechnology*, 2019.
14. Prajapati, Y. N., & Verma, N. (2017). Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture. *Fuel*, 189, 186-194.

15. Moradi, B., Ghadi, A., Heydarinasab, A., & Binaeian, E. (2022). Investigation of the Performance of Zeolitic Adsorbent Modified with Cu Nanoparticles for Desulfurization of Hydrocarbon Fuel. *Environment and Water Engineering*, 8(1), 93-107.
16. Topsøe, H., Clausen, B. S., & Massoth, F. E. (1996). *Hydrotreating catalysis. In Catalysis* (pp. 1-269). Springer, Berlin, Heidelberg.
17. Bataille, F., Lemberon, J. L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., & Kasztelan, S. (2000). Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *Journal of catalysis*, 191(2), 409-422.
18. Lecrenay, E., Sakanishi, K., & Mochida, I. (1997). Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme. *Catalysis Today*, 39(1-2), 13-20.
19. Javadli, R., & De Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied petrochemical research*, 1(1), 3-19.
20. Ishaq, M., Sultan, S., Ahmad, I., Ullah, H., Yaseen, M., & Amir, A. (2017). Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(2), 143-151.
21. Murata, S., Murata, K., Kidena, K., & Nomura, M. (2004). A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy & fuels*, 18(1), 116-121.
22. Moschopedis, S. E., & Speight, J. G. (1971). Oxidative degradation of Athabasca asphaltenes. *Fuel*, 50(2), 211-217.
23. Javadli, R., & De Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied petrochemical research*, 1(1), 3-19.
24. Babu, D. R., & Cormack, D. E. (1983). Low temperature oxidation of Athabasca bitumen. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61(4), 575-580.
25. Allawi, F. A. (2017). Oxidative desulfurization of model liquid fuel using prepared nano-titanium dioxides catalyst (Doctoral dissertation, University of Baghdad).
26. Kertesz, M. A. (2000). Riding the sulfur cycle—metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram-negative bacteria. *Fems microbiology reviews*, 24(2), 135-175.
27. Stoner, D. L., Wey, J. E., Barrett, K. B., Jolley, J. G., Wright, R. B., & Dugan, P. R. (1990). Modification of water-soluble coal-derived products by dibenzothiophene-degrading microorganisms. *Applied and environmental microbiology*, 56(9), 2667-2676.
28. Monticello, D. J. (2000). Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates. *Current opinion in biotechnology*, 11(6), 540-546.
29. Zhao, D., Liu, R., Wang, J., & Liu, B. (2008). Photochemical oxidation—ionic liquid extraction coupling technique in deep desulphurization of light oil. *Energy & fuels*, 22(2), 1100-1103.

30. Abro, R., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yu, G., Qazi, A. B., Gao, S., & Chen, X. (2014). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *Rsc Advances*, 4(67), 35302-35317.
31. Forte, P. (1996). U.S. Patent No. 5,582,714. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
32. Cheng, S.-S. Google Patents (2010).
33. Dutta, B. K. (2007). Principles of mass transfer and separation processes. PHI Learning Pvt. Ltd..
34. Lee, K. X., & Valla, J. A. (2019). Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(8), 1357-1386.
35. Ishaq, M., Sultan, S., Ahmad, I., Ullah, H., Yaseen, M., & Amir, A. (2017). Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(2), 143-151.
36. Amanj Wahab SAYDA, (2017), Study And Removal Some Sulfide Compounds From Crude Oil Via Adsorption By Zno – Nanoparticle ,
37. Azeez, M. O., Tanimu, A., Alhooshani, K., & Ganiyu, S. A. (2022). Synergistic effect of nitrogen and molybdenum on activated carbon matrix for selective adsorptive Desulfurization: Insights into surface chemistry modification. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1), 103454.
38. Saeed, M., Riaz, A., Intisar, A., Iqbal Zafar, M., Fatima, H., Howari, H., & Waseem, A. (2022). Synthesis, characterization and application of organoclays for adsorptive desulfurization of fuel oil. *Scientific Reports*, 12(1), 1-12.
39. Saha, B., Vedachalam, S., & Dalai, A. K. (2021). Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 214, 106685.
40. Lee, K. X., & Valla, J. A. (2019). Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(8), 1357-1386.
41. Leng, X., Chen, S., Yang, K., Chen, M., Shaker, M., Vdovin, E. E., ... & Andreeva, D. V. (2022). Introduction to two-dimensional materials. In *Molecular Interactions On Two-Dimensional Materials* (pp. 1-41).
42. Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., 2007, The rise of graphene, *Nature materials*, 6 (3), 183-191.
43. Küçükıldırım, B. O., & Eker, A. A. (2012). Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri Ve Kullanım Alanları. *Engineer & the Machinery Magazine*, (630).
44. Gao, C., Guo, Z., Liu, J. H., & Huang, X. J. (2012). The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. *Nanoscale*, 4(6), 1948-1963.

45. Moradi, O., Yari, M., Zare, K., Mirza, B., & Najafi, F. (2012). Carbon nanotubes: a review of chemistry principles and reactions. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 20(2), 138-151.
46. Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (Sem): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—Hervex, Băile Govora, Romania* (pp. 7-9).
47. Brouwer, P. (2006). *Theory of XRF*. Almelo, Netherlands: Panalytical BV.
48. Williams, D. B., & Carter, C. B. (1996). The transmission electron microscope. In *Transmission electron microscopy* (pp. 3-17). Springer, Boston, MA.
49. W.S. Hummers, R.E. Offeman, (1958), Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 1339.
50. Chen, W., Lin, Z., Chen, Z., Weng, X., Owens, G., & Chen, Z. (2022). Simultaneous removal of Sb (III) and Sb (V) from mining wastewater by reduced graphene oxide/bimetallic nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 836, 155704.
51. Pham, T. A., Choi, B. C., Lim, K. T., & Jeong, Y. T. (2011). A simple approach for immobilization of gold nanoparticles on graphene oxide sheets by covalent bonding. *Applied Surface Science*, 257(8), 3350-3357.
52. Gupta, V. K., Yola, M. L., Atar, N., Ustundağ, Z., & Solak, A. O. (2013). A novel sensitive Cu (II) and Cd (II) nanosensor platform: graphene oxide terminated p-aminophenyl modified glassy carbon surface. *Electrochimica Acta*, 112, 541-548.
53. Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., & Ruoff, R. S. (2011). Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019-3023.
54. Ullah, M. H., Il, K., & Ha, C. S. (2006). Preparation and optical properties of colloidal silver nanoparticles at a high Ag⁺ concentration. *Materials Letters*, 60(12), 1496-1501.
55. Cui, Y., Ren, B., Yao, J. L., Gu, R. A., & Tian, Z. Q. (2006). Synthesis of Ag@Au shell bimetallic nanoparticles for immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(9), 4002-4006.
56. Yola, M. L., Gupta, V. K., Eren, T., Şen, A. E., & Atar, N. (2014). A novel electro analytical nanosensor based on graphene oxide/silver nanoparticles for simultaneous determination of quercetin and morin. *Electrochimica Acta*, 120, 204-211.
57. Gupta, V. K., Atar, N., Yola, M. L., Eryılmaz, M., Torul, H., Tamer, U., & Üstündağ, Z. (2013). A novel glucose biosensor platform based on Ag@ AuNPs modified graphene oxide nanocomposite and SERS application. *Journal of colloid and interface science*, 406, 231-237.
58. Yola, M. L., Atar, N., Üstündağ, Z., & Solak, A. O. (2013). A novel voltammetric sensor based on p-aminothiophenol functionalized graphene oxide/gold nanoparticles for determining quercetin in the presence of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 698, 9-16.

59. Gupta, V. K., Yola, M. L., Qureshi, M. S., Solak, A. O., Atar, N., & Üstündağ, Z. (2013). A novel impedimetric biosensor based on graphene oxide/gold nanopatform for detection of DNA arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 1201-1211.
60. V. Amendola, M. Meneghetti, Size evaluation of gold nanoparticles by UV–visspectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 4277–4285.



DİZİN

A

ADS · iv, v, xv, 4, 5, 11,
13, 29

adsorban · iv, 4, 5, 11,
12, 13, 24, 28

adsorpsiyon · 1

Adsorptif · iv, vii, viii,
xv, 4, 11, 25, 26

aerobik · 9

ASTM · v, 23, 24

AuNP · viii, xv, 19, 20,
21, 22

B

bilgisayar · 3, 15

D

desülfürizasyon · 1

G

galon · 1

GO · 1, 2, iv, v, viii, x,
xv, 16, 17, 18, 19, 20,
21, 22, 24, 25, 26, 27,
28, 29

Grafen · iv, vii, viii, x,
xiv, xv, 13, 14, 16, 18,

19, 24, 25, 26, 27, 28,
29

Grafik · x, 25, 26, 27, 28,
29

H

HDS · iv, v, vii, xiv, xv,
4, 6, 7, 8, 9, 11, 29

hidrodesülfr · 1

Hidrodesülfürizasyonu ·
vii, 6

hidrokarbon · 11

K

Katalizör · 7

Kükürt · iv, vii, 4, 8, 12,
13, 24, 25, 26, 27, 28

M

METOD · 16

N

nano partikül · 4, 11

O

Oksidatif · vii, xiv, 7, 8

P

Petrol · 2, vii, viii, xv, 1,
6, 22, 23, 25, 26, 27,
28, 35

R

Reaksiyon · vii, 11, 17,
18

Rejenerasyon · vii, 13

S

SEM · iv, v, xv, 19, 21,
33

sonuçlar · 27

spesifik · 5, 29

sülfür · 3

Süperkritik · vii, 10

T

Tüp · 14

V

verim · x, 25, 26, 27, 28

X

XRF · viii, xv, 15, 33



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

