

29479

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASFELTEN ve AĞIR YAĞLARIN
REAKSİYONLARININ TEMEL KATALİTİK
REAKSİYON MÜHENDİSLİĞİ ANALİZİ
DOKTORA TEZİ

Muzaffer YAŞAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Proses ve Reaktör Tasarımı Programı)

Danışman: Prof. Dr. M.Ali GÜRKAYNAK

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

EYLÜL - 1993

ÖNSÖZ

Bu çalışmalarda bazı ağır petrolerin global ve moleküler seviyelerdeki modellemelerinin gerçekleştirilmesi hedef alınmıştır. Bunun için de, 12 değişik ağır petrol nümunesi örnek olarak seçilmiş bulunmaktadır.

İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü yönetmeliğine bağlı kalınarak bu Doktora çalışmalarında, önce gerekli dersler alınmış ve takiben de yeterlilik sınavı verilmiştir. Daha sonra tezin danışmanı Prof.Dr. M. Ali Gürkaynak'ın teşebbüsleri sonucu olarak, pratik çalışmalar ABD de, Dalaware Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yürütülmüştür. Üç yıl süre ile gerçekleştirilen bu çalışmalarım için önce, Danışman hocam sayın Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak'a en samimi bir şekilde teşekkürlerimi arz etmeyi bir borç olarak kabul etmekteyim.

Danışman hocam ile devanlı yazışmalar gerçekleştirilerek mutabık kalınan bir uyum içinde araştırmalarımın sonuca varılmasında büyük yardım ve desteklerini gördüğüm Delaware Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Michael T. Klein'a da burada şükranlarımı bilhassa arz etmek durumundayım. Sözü edilen bu araştırma merkezinde, çalışmalara konu olan nünunelerin temini başta olmak üzere, gerekli her türlü maddi imkanları sağlayan bütün ilgililere bir kere daha teşekkürlerimi bu vesile ile sunmak istiyorum.

Bu meyanda yurt dışındaki bu çalışmalarım için bana gerekli izni esirgemenen veren İ.Ü Mühendislik Fakültesi Dekanı Prof. Dr. sayın Ergür Tütüncüoğlu ile yönetim kurulu üyelerine de çok şeyler borçlu olduğumu bilmekteyim.

Ve nihayet ABD' de kalışım boyunca bana her türlü maddi ve manevi fedakarlıkları esirgemenen kesiksiz olarak temin eden başta babam olmak üzere bütün ailem mensuplarına ne kadar teşekkürler etsem ödenecek borcumun karşılığı olmadığını hissetmekteyim.

Muzaffer Yaşar

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ ve ABSTRACT	VII
NOTASYON LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	X
TABLO LİSTESİ	XII
I GİRİŞ	1
1. Genel Bilgiler	1
1.1 Petrolün Tanımı	4
1.2 Ham Petrollerin Temel Hidrokarbon Bileşenlerine Göre Sınıflandırılması	4
1.2.1. Normal Alkanlar	5
1.2.2 İzoalkanlar	5
1.2.3 Alkenler	5
1.2.4 Sikloalkanlar	6
1.2.5 Aromatikler	6
1.2.6 Naftenaromatikler	7
1.2.7 Kükürtlü Bileşikler	7
1.2.8 Azotlu Bileşikler	8
1.2.9 Oksijenli Bileşikler	8

III

1.2.10	Oksijen, Azot ve Kükürt İhtiva Eden Yüksek Molekül Ağırlıklı Bileşikler	8
1.2.11	Organometalik Bileşikler	9
1.3	Diğer Bazı Ürünler	9
1.3.1	Ağır Petroller	9
1.3.2	Resid	10
1.3.3	Asfalten	10
1.3.4	Maltin (doymuş gruplar, aromatikler ve reçineler)	10
1.3.5	Kok	10
1.4	Literatür Çalışmaları	11
1.4.1	Asfaltenin Tabiatta Meydana Gelişi	11
1.4.2	Asfaltenin Yapısı ve Önemi	11
1.4.2.1	Mikro Yapı	13
1.4.2.2	Makro Yapı (küme yapı)	13
1.4.2.3	Asfaltenin Aromatik Yapısı	13
1.4.2.4	Yapı Aydınlatılmasında NMR Kullanımı	14
1.5	Model Bileşikler	16
1.6	Serbest Radikal Mekanizması	19
1.7	Yapı Grup Analizi	19
1.7.1	Fiziksel Özellik Metodları	21
1.7.1.2	Warerman Halka Analizi	21
1.7.1.3	Yoğunluk Metodu	21
1.7.2	Spektroskopik Metodlar	22
1.7.2.1	İnfrared (IR) Spektrometresi	22
1.7.2.2	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi. (NMR).	23

IV

1.8	Simpleks	24
1.8.1	Farklı Boyutlu Simpleksler	24
1.8.2	Sıfır Boyutlu Simpleks	24
1.8.3	Tek Boyutlu Simpleks	24
1.8.4	İki Boyutlu Simpleks	25
1.8.5	Üç Boyutlu Simpleks	25
1.8.6	Çok Boyutlu Simpleksler	25
1.8.7	Simpleks İlerleme Stratejileri	25
1.8.8	Simpleks Hesaplamaları	26
1.8.8.1	Değişen Ölçek Simpleks Algoritması	26
1.8.9	Simpleks Tekniğinin Reaksiyon Hız Sabiti Tesbitinde Kullanımı	27
	İlgili Tablolar	28
	İlgili Şekiller	29
II	MATERYAL VE METOD	35
2.1	Kimyasallar	35
2.2.1	Residten Asfaltenin Elde Edilmesi	36
2.2.2	S.A.R.A.	37
2.2.3	Molekül Ağırlığı Tayini	38
2.2.4	Elementel Analiz	39
2.2.5	Proton NMR	39
2.2.6	Simüle Edilmiş Destilasyon	40
2.2.7	Gaz Kromatografisi Analizleri	40
2.2.8	Reaktör, Kum Banyosu ve Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	41
2.3	Piroliz Reaksiyonları ve Uygulanan Teknikler	42

2.3.1	Residler ve Asfaltenlerle Yapılan Reaksiyonlar	42
2.3.1.1	Soxhlet Ekstraksiyonu ve Ürünlerin Ayrıştırılması	43
2.3.1.2	Mikro Disk Vasıtası ile Reaksiyon Ürünlerinin Ayrıştırılması	44
2.3.2	Model Bileşikler İle Yapılan Reaksiyonlar	45
	İlgili Tablolar	42
	İlgili Şekiller	49
III	BULGULAR	51
3.1	Resid ve Asfaltenin Global Modellenmesi	51
3.1.1	Asfalten ve Resid Piroлизinin Global Model ile İncelenmesi	53
3.1.2	Piroлиз Neticelerinin Global Değerlendirilmesi	54
3.1.2.1	Saf Asfalten Piroлизini	55
3.1.2.2	Saf Asfaltenden Maltin Üretimi	55
3.1.2.3	Saf Asfaltenden Kok Üretimi	56
3.1.2.4	Saf Asfaltenden Gaz Üretimi	56
3.1.2.5	Resid Ortamında Asfalten Reaksiyonu	57
3.1.2.6	Residten Maltin Üretimi	57
3.1.2.7	Residten Kok Üretimi	58
3.2	Model Kimyasal Bileşiklerin Piroлизini	58
3.2.1	PDB ile kükürt Bileşikleri Reaksiyonları	59
3.2.2	Monte Carlo Reaksiyon Similasyonunda Kullanılan Model Bileşikler	60
3.3	Kompleks Reaktif Sistemlerin Monte Carlo Similasyonu	60
3.3.1	Kompleks Sistemin Karakterizasyonu ve Tasavvuri Temsili	63
3.3.2	Şartlı İhtimal Fonksiyonlarının Kullanımı	65
3.3.3	İteratif PDF Optimizasyonu	66

VI

3.3.4	Sistemin Tasavvuri Anlatımı	67
3.3.4.1	Asfalten Molekülünün Bilgisayar Yardımı ile Teşekkülü	67
3.3.4.2	Moleküllerin Teşekkülünde Kullanılan Yapı Elemanlarının Tanımı ve Resid Örneği	68
3.3.4.3	Moleküllerin Tanımlanması	69
3.3.4.4	Monte Carlo Reaksiyon Algoritmaları	70
	İlgili Tablolar	74
	İlgili Şekiller	89
IV	TARTIŞMA ve SONUÇ	109
4.1	Global Modelleme Neticeleri	109
4.2	Yapı Analiz Metodu Neticeleri	111
4.3	Monte Carlo Reaksiyon Simülasyonu	111
4.4	Çalışmaların Türk Petrolleri Bakımından Önemi	112
	İlgili Tablolar	114
	İlgili Şekiller	133
V	ÖZET ve SUMMARY	137
VI	KAYNAKLAR	143
VII	ÖZGEÇMİŞ	147

VII

ÖZ

Asfelten ve Ağır Yağların Reaksiyonlarının Temel Katalitik Reaksiyon Mühendisliği Analizi

Ağır petroler ve bu petrolere ait piroliz reaksiyonlarının global ve moleküler düzeylerdeki araştırma ve modellenmeleri gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Residler ve bunlardan elde edilmiş izole asfeltenlerin piroliz denemeleri, ortamın asfelten reaksiyonları üzerindeki etkisini ortaya koymak için gerçekleştirilmiştir.

Global yaklaşımda resid ve asfeltenlerin reaksiyonlarının türleri çözünürlük sınıflarına göre, malin, asfelten, kok ve gaz olarak tanımlanmıştır. Bu yöntemde genellikle moleküler düzeydeki reaksiyonların esasları ağır petroler ve türlerinin karmaşık yapılarından dolayı bariz değildir (perdelenmiştir).

Residteki reaktanları temsil eden model bileşikler hem deneysel hemde hesaplama yöntemleriyle incelenmiştir.

Monte Carlo Reaksiyon Similasyonu, 8 resid piroliz örneğine uygulanmıştır. 10000 resid molekülü tasavvuri olarak ihtimal dağılım fonksiyonları (PDF) kullanılarak inşa edilmiştir. Her bir molekülün reaksiyonları ilgili model bileşiklerin reaksiyonlarının seyrinden elde edilmiştir.

Monte Carlo similasyonu başlangıç 10000 moleküllerinden elde edilen, 10000+ türün moleküllerinin tesbitini zamamın fonksiyonu olarak sağlamıştır. Similasyon sonuçları laboratuvar verileri ile iyi bir uyum göstermişlerdir.

VIII

ABSTRACT

Fundamental Catalytic Reaction Engineering Analysis of the Reaction of Asphaltene and Heavy Oils

The investigation and modelling of heavy oils and their reactions at global and molecular level was attempted. The pyrolysis experiments on resids and their isolated asphaltenes were performed to probe the effect of reaction environment on asphaltene reaction pathways.

In the global approach, the reaction of resid and their asphaltenes were defined in terms of solubility based fractions: Maltene, asphaltene, coke and gases. In this method the detailed molecular reaction fundamentals are generally obscured by the complex nature of the heavy oils and their products.

Model compounds which mimic reactant moieties in the resid were studied both experimentally and computationally.

The Monte Carlo Reaction Simulation was applied for 8 resid pyrolysis examples. 10000 resid molecules were stochastically constructed by using probability density functions (PDFs). The reactions of each molecule were deduced from related model compound reaction pathways.

The Monte Carlo provided the identity of 10000+ product molecules derived from the starting 10,000 molecules as a function of reaction time. The simulation results were in good agreement with laboratory data for resids.

NOTASYON LİSTESİ

A	Asfelten
AH	Arabian Heavy
AL	Arabian Light
CPDF	Kümülatif İhtimal Dağılım Fonksiyonu
DM	Desilmerkaptan
Ea	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)
F	Birinci Derece (First)
G	Gaz
H	Hondo
HS	Hekzilsülfat
K	Kok
k	Reaksiyon Hız Sabiti (1/sn)
M	Maltin
MC	Monte Carlo
MR	Maya Resid
PDB	Pentadeilbenzen
PDF	İhtimal Dağılım Fonksiyonu
R	Resid (Bakiye)
T	Tiofen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Monte Carlo Reaksiyon Similasyonu	29
Şekil 1.2	Batu Raman Ağır Petrol Sahasının Konumu	30
Şekil 1.3	Ham Petrol Destilasyon Kolonları	31
Şekil 1.4	Ham Petrolün Çözücülerle Fraksiyonlarına Ayrıştırılması	32
Şekil 1.5	Petrol Orijinli Ürünlerin H/C Oranına Göre Dağılımı	33
Şekil 1.6	Ham Petrol Nümunesinin Hidrojen Gruplarına Göre NMR Spektrasi	34
Şekil 2.1	Nümunelerin Pirolizi Sırasında Kullanılan Reaktörler	49
Şekil 2.2	Reaksiyonlar Sırasında Kullanılan İzotermal Kum Banyosu	50
Şekil 2.3	Ön Isıtma ve Soğutma Sırasında, Reaksiyon Ortamı Sıcaklık Profili	50
Şekil 3.1	Asfeltenler ve Residler İçin Uygulanan Reaksiyon Adımları	89
Şekil 3.2	Arabian Light Maltin Pirolizi, 425°C	90
Şekil 3.3	Saf Asfelten Pirolizi	91
Şekil 3.4	Saf Asfeltenden Maltin Üretimi	92
Şekil 3.5	Saf Asfeltenden Kok Üretimi	93
Şekil 3.6	Saf Asfeltenden Gaz Üretimi	94
Şekil 3.7	Resid Ortamında Asfelten Üretimi	95

Şekil 3.8	Residten Maltın Üretimi	96
Şekil 3.9	Residten Kok Üretimi	97
Şekil 3.10	Pentadesilbenzen Pirolizi	98
Şekil 3.11	% 5 T + % 95 PDB, Pirolizi	99
Şekil 3.12	% 5 HS + % 95 PDB, Pirolizi	100
Şekil 3.13	% 5 DM + % 95 PDB, Pirolizi	101
Şekil 3.14	PDF'lerin Yardımıyla Molekül İnşası	102
Şekil 3.15	Tasavvuri Monte Carlo Molekülü	104
Şekil 3.16	Resid Moleküllerinin İnşasında Kullanılan Algoritma	105
Şekil 3.17	Sabit Zaman Monte Carlo Algoritması	106
Şekil 3.18	Markov Zincirlerinin Kimyasal reaksiyonlara Tatbikatı	107
Şekil 3.19	Monte Carlo Similasyonunda Kullanılan Model Bileşik ve Reaksiyonları	108
Şekil 4.1	Arabian Light Asfeltenin Pirolizi	133
Şekil 4.2	Arabian Heavy Asfeltenin Pirolizi	134
Şekil 4.3	Hondo Asfelten Pirolizi	135
Şekil 4.4	Maya asfeltenin Pirolizi	136

XII

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Proton NMR Sinyallerinin Tekabül Ettiği Kimyasal Yapı	28
Tablo 2.1	Monte Carlo Similasyonu İçin Kullanılan Nümunelerin Analitik Karakterizasyonu	47
Tablo 2.2	Tipik Bir Model Bileşik Pirolizi Ürün Analiz Neticeleri	48
Tablo 3.1	Arabian Light Asfelten Pirolizi, Gaz Ürün Analizi	74
Tablo 3.2	PDB +Sülfür Bileşiği Pirolizi Arhenius Parametreleri	75
Tablo 3.3	MC Similasyonda Kullanılan 1-3 Halkah Aromatik Bileşiklerin Grup Kodları	76
Tablo 3.4	MC Similasyonda Kullanılan 4 Halkah Aromatik Bileşiklerin Grup Kodları	77
Tablo 3.5	MC Similasyonda Kullanılan 5 Halkah Aromatik Bileşiklerin Grup Kodları	78
Tablo 3.6	MC Similasyonda Kullanılan 4 Halkah Aromatik Bileşiklerin Atom Kodları	81
Tablo 3.7	Monte Carlo Similasyonunda Kullanılan Molekül Grupları	83
Tablo 3.8	Monte Carlo Similasyonunda Kullanılan Atom Grupları	84
Tablo 3.9	PDB Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı	85
Tablo 3.10	PDB+T Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı	86

XIII

Tablo 3.11	PDB +HS Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı	87
Tablo 3.12	PDB+DM Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı	88
Tablo 4.1	Saf Asfeltenden Maltin Üretimi	114
Tablo 4.2	Saf Asfelten Pirolizi	115
Tablo 4.3	Saf Asfeltenden Kok Üretimi	116
Tablo 4.4	Saf Asfeltenden Gaz Üretimi	117
Tablo 4.5	Resid' ten Maltin Üretimi	118
Tablo 4.6	Resid' ten Asfelten Üretimi	119
Tablo 4.7	Resid' ten Kok Üretimi	120
Tablo 4.8	Resid' ten Gaz Üretimi	121
Tablo 4.9	Resid ve Asfelten Reaksiyon Hız Sabitleri ve Arrhenius Parametreleri	122
Tablo 4.10	Monte Carlo Reaksiyonu Similasyon Neticeleri	123
Tablo 4.11	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 2	124
Tablo 4.12	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 1	125
Tablo 4.13	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 3	126
Tablo 4.14	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 4	127
Tablo 4.15	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 5	128
Tablo 4.16	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 6	129
Tablo 4.17	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 7	130
Tablo 4.18	Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 8	131
Tablo 4.19	Yapı Grup Analiz Neticeleri	132

I. GİRİŞ

1. Genel Bilgiler

Günümüzde sanayide gelişmiş ülke olmanın bir ölçüsü de tüketilen petrol miktarıdır. Her geçen gün önemini arttırmakta olan petrol, yakıt ve makina yağları dışında, sentetik kauçuk, sentetik elyaf, plastikler, ilaç sanayii ve daha binlerce diğer ürün ile piyasadaki yerini almaktadır(1). Sanayideki hızlı gelişme enerji tüketimini had safhaya çıkarmıştır. Bilinen hafif petrol yataklarında gittikçe artan üretime karşılık stoklarda belirmeye başlayan azalma sonucu olarak, alternatif enerji kaynaklarının tesbiti ve bunların kullanılabilmesi için yeni tekniklerin geliştirme çalışmaları gündeme gelmektedir. Bu alternatif kaynaklar arasında ağır petroller ile petrol bakiyesi (resid)* önemli bir potensiyel teşkil etmektedirler. Ağır petrollerin kullanımının artması, destilasyondan sonra büyük miktarlarda residin birikimiyle neticelenmektedir. Bu sebeble resid pirolizi petrol endüstrisinde önemli bir yer tutmaya başlamaktadır. Meydana gelen residin koklaştırma işlemi rafinerilerde uygulanan önemli bir prosestir. Ağır petroller ve resid, hafif petrolere kıyasla oldukça karmaşık makromoleküller

* Teziin orjinaliğinden dolayı , bundan sonraki kısımlarda " bakiye " yerine " resid " terimi kullanılacaktır.

ihtiva etmektedirler. Bunların moleküler seviyedeki karakterizasyonunun bilinen analitik metodlarla tesbiti oldukça güçtür. Dolayısıyla de yeterince bilgi temin edebilmek çok defa mümkün olamamaktadır. Bu tür reaktanların sahip oldukları çok sayıdaki farklı moleküller ile reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan ürünlerin karmaşıklığı ve çokluğu, kimyasal prosesin meydana gelişi sırasında takip edilen reaksiyonun seyrine ve kinetiğine ait esasların anlaşılmasını engellemektedir. Ağır petrolerin tanımlanmasında fraksiyonların kaynama noktaları esas alınır. Tipik bir ağır petrolü meydana getiren molekül sayısı 10000 kadardır. Ağır petroler ve bileşenlerine, proton NMR, elementel analiz, X-ışını kırınımı, IR vs. gibi pek çok analitik yöntemler uygulanarak, özellikleri ortaya konmaya çalışılmaktadır. Ancak bu tür çalışmaların neticesinde, reaksiyon reaktivitesi ile seçicilik hakkında gene de yeterince bilgi temin edilememektedir. Ağır petrolerin kullanımı arttıkça, beraberinde getirdiği çevre kirliliği de tabiat için ciddi endişeler ortaya çıkarmaktadır. Çevre korumacılarının hava kirliliğinin azaltılması amacıyla başlattıkları kampanyalar, diğer taraftan hükümetlerin yeni düzenlemelere gitmelerini de sağlamıştır. Alınan tedbirler arasında rafinerilerin ürün kalitelerini arttırmaları, üretim ile ortaya çıkan atıkların tabiata zarar vermeden imhası gibi hususlar sayılabilir ki, bunlar da zamanla kanuni bir zaruret durumuna gelmektedir. Tabiatla dost ürün elde edilmesi ise, ancak, işleme tabi tutulan reaktanın moleküler seviyedeki reaksiyonlarına ait esasların anlaşılmasıyla mümkündür. Söz konusu ağır petroler olduğunda ortaya çıkan problem, petrol ve fraksiyonlarının molekül sayısının çokluğu, kompleks yapı ve nihayet moleküller arası meydana gelebilecek olan muhtemel reaksiyonların sayısıdır. Ağır petrolerin laboratuvarlarda gerçekleştirilen reaksiyonları global ürünlerle neticelenmektedir. Ancak böyle bir

sonuç, teşekkül eden reaksiyonların anlaşılmasına yardımcı olacak bilgiyi verememektedir. Bilinen bu gerçekten yola çıkarak, bu çalışmada ağır petrolerin global incelenmesi yanısıra, moleküler seviyedeki reaksiyonların ortaya konulması maksadıyla Monte Carlo reaksiyon simülasyonu da tatbik edilmiştir. Tezin amacı, ağır petrol ve fraksiyonlarının termal prosesi sırasında meydana gelen ve prosesi kontrol eden temel reaksiyonların esaslarının ve kinetiklerinin ortaya konulmasıdır. Söz konusu bir kompleks petrol sistemi olduğunda, reaktanların tabiatından gelen sınırlayıcı faktörler ortaya çıkmaktadır. Kimyasal modelleme sırasında ortaya çıkan böyle bir güçlüğü aşılması için birbirini takip eden kademeler uygulanır. Şekil 1.1 de görüldüğü gibi, ilk önce modern analitik kimya yöntemleri kullanılarak reaktanın reaksiyon sırasındaki davranışının sebebi olan temel karakteristik yapı ortaya konur. İkinci kademede ise, PDF'lerden faydalanılarak sistem özellikleri reaktanı meydana getiren temsili model bileşiklere transfer edilir. Bundan sonraki kademede ise, gerçek model bileşikler ile laboratuvar deneyleri neticesinde ortaya konulan reaksiyonların kinetik parametreleri kullanılarak, PDF'lerden elde edilen 10000 molekül Monte Carlo reaksiyon simülasyonundan yararlanılarak bilgisayarda reaksiyon gerçekleştirilir. Bilahare, reaksiyon sonrası meydana gelen ürünler (10000+, molekül) sınıflandırılır ve tesbit edilen objektif fonksiyonda test edilerek neticeler değerlendirilir. Monte Carlo reaksiyon simülasyonunun izahı için reaktan ve ürünlerin iyi tanımlanması şarttır. Global ve moleküler modellenmesinin gerçekleştirilebilmesi için, önce petrolün tanımının yapılmasında fayda vardır.

1.1 Petrolün Tanımı

Petrol esas itibariyle, dünyanın yaradılışından bu yana yeraltındaki tortul kayalar içinde meydana gelen gaz, sıvı ve katı hidrokarbon tipindeki kimyasalların karışımından ibaret bir maddedir (2). Petrolden elde edilen yakıt, yaklaşık olarak dünya enerji arzının takriben % 33-50 arasındaki kısmını karşılamaktadır. Petrolden elde edilen yakıt sadece ulaşım için değil, aynı zamanda çeşitli ısıtma proseslerinde de kullanılmaktadır. Petrol ürünlerinin, gaz ve sıvı halindeki yakıtların ötesinde, katı hale yakın makine yağlarına kadar geniş bir kullanım alanı vardır. Bunun yanında pek çok rafinerinin yan ürünü olan asfaltenin, karayollarında ve keza çatı yalıtım malzemesi olarak kullanılmasındaki vazgeçilmez önemli değeri gün geçtikçe artmaktadır. Genel anlamda ham petrol, farklı kaynama noktalarına sahip bileşiklerden müteşekkil, olup destilasyon ile çeşitli fraksiyonlara ayrılabilen kimyasal bir karışımdır. Petrolü meydana getiren moleküller, esasında, geniş bir kaynama noktası aralığına sahip bulunan pekçok hidrokarbon bileşiklerinden ibarettir. Ayrıca petrolün karmaşık yapısı içinde, başlıca kükürt, azot ve oksijeni ihtiva eden diğer bazı komponentler ve keza organometalik bileşikler de mevcut olabilmektedir (3).

1.2 Ham Petrollerin Temel Hidrokarbon Bileşenlerine Göre Sınıflandırılması

Ham petrol içindeki hidrokarbonlar, normal, dallanmış, siklo doymuş, aromatik hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden ibarettir. Olefin gibi doymamış hidrokarbonlar ham petrolde esas olarak bulunmamaktadırlar. Hidrokarbonların bileşiminin, alkanlar (parafinler), sikloalkanlar (naftenler) ve aromatik gruplardan ibaret olduğu düşünülmektedir. Naftenler ve aromatik gruplar, normal ve dallanmış alkil zincirler de taşırlar. Petrolü teşkil eden moleküller, genellikle dallanmış naftalinler ve

aromatik bileşiklerden meydana gelirler. Yapısının büyük bir kısmı naftenik dallanmış hidrokarbonlardan ibaret olan bir petrol numunesinde hassas ayırma teknikleri ve geliştirilmiş analitik yöntemler neticesinde eğer bir tek aromatik halkanın mevcudiyeti tespit edilebiliyorsa, bunun aromatik karakterde olduğu ifade edilir. Yok eğer moleküller doymuş halkalardan ve dallanmış alkil zincirlerden ibaret ise, petrol naftenik olarak kabul edilir.

1.2.1. Normal Alkanlar

C_1-C_{40} arasındaki bütün ve C_{40} üzerindeki az miktarda dizi zincirli normal alkanlara, ham petrol numunelerinde rastlamak hemen daima mümkündür. Alkanlar genel olarak ham petrolün % 15-20 kadarını meydana getirirler. Ağır petroler durumunda bu miktar çok daha düşük olabilmektedir. Hafif petrolerde bu oran % 35' lere kadar çıkabilmektedir.

1.2.2 İzoalkanlar

Dallanmış alkanların büyük bir kısmı 10 veya daha az sayıda karbon atomu ihtiva ederler. Bu karbon sayısı bazı petrolerde 25' e kadar çıkabilir. Ancak bunların oranı nispeten azdır. İzoalkanlar en çok C_6-C_8 aralarında 2-metil veya 3-metil heksan veya heptan olarak dağılım gösterirler, bunlar ham petrolün ancak takriben % 1' lik kısmını meydana getirirler.

1.2.3 Alkenler

Doymamış zincirler diğer gruplara nazaran daha kararsızdırlar ve dolayısıyla da ham petrolerde varlıklarına pek rastlanmaz. Ancak az miktardaki heksen, hepten ve okten' e rastlamak mümkün olabilmektedir.

1.2.4 Sikloalkanlar

Siklopentan, sikloheksan ve türevlerinden ibaret moleküller ham petrolde önemli bir yer tutarlar. Bunların arasında metilsikloheksana en çok rastlanmakta ve miktarı bazen % 2.4' e kadar ulaşabilmektedir (4). Bunun yanında metilsiklopentan da önemlidir. Bu iki molekül sikloalkanların en büyük kısmını meydana getirirler. Karbon sayısı on ve daha az olan alkilsikloalkanların çoğu siklopentan ve sikloheksanın türevlerinden ibarettir. Bunların sadece az bir kısmı iki halkalıdır. Misal olarak bisiklooktan veya bisiklononan verilebilir. Petrolün daha ağır fraksiyonlarında C₁₀-C₃₅ naftenlere rastlanır. Bu bileşikler genellikle bir ilâ beş üyeli halkalardan meydana gelmiştir. Altı üyeli halkalı gruplara da rastlamak mümkündür. Tek ve iki halkalı naftenler toplam sikloalkanların % 50-55' ini meydana getirirler. Bunların türevlerinden meydana gelen naftenler, üzerlerinde uzun veya dallanmış alkil gruplarını taşırlar. Üç halkalı trisikloalkanlar, karbon sayısı on üzerindeki naftenlerin ancak % 20' lik kısmını teşkil ederler. Tetra ve penta sikloalkanlar ortalama olarak karbon sayısı 10'dan fazla olan toplam naftenlerin % 20 sini meydana getirirler.

1.2.5 Aromatikler

Gerçek aromatik yapılar aromatik halka ve alkil zincirlerinden ibarettir. Genellikle bir ile beş arasında kondense olmuş aromatik halkalardan ve kısa alkil zincirlerden meydana gelirler. Bu sınıfta, farklı temel tiplere ait bileşiklere de rastlamak mümkündür. Bu meydana benzen (1 halka), naftalin (2 halka), fenantren ve antresen (3 halka) bileşikleri örnek olarak verilebilir. Sayılan tiplerin 1-3 karbonlu dallanmış molekülleri, ana moleküllere nazaran daha çok bulunurlar. Bu grubun ana elemanı olan toluen ham petrolün %1,8 ni teşkil eder. Ksilen ise ham petrolün önemli bir kısmını

oluşturur (%1.3 nispetinde). Ancak bunların meydana getirdiği ana molekülle, benzene nispetle daha az rastlanır (genelde %1 civarında). Aynı durum iki ve üç halkalı naftalin ve fenantren için de geçerlidir. Naftalinler arasında C_{12} - C_{13} ile di veya tri metil naftaline, fenantren durumunda ise C_{16} - C_{17} ile di ve tri metil fenantrene daha çok rastlanmaktadır (5).

1.2.6 Naftenaromatikler

Bu bileşikler genellikle yüksek kaynama noktalı hidrokarbonların büyük bir kısmını meydana getirirler. Yapılarında bitişik olarak bir veya daha fazla aromatik halka ve parafin zincirleri ihtiva ederler. Daha çok tek ve iki aromatik halka taşıyan naftenler, ham petrolde önemli bir yer alırlar. Naftenaromatiklerin değişik yapı düzenleri şeklinde bulunmaları mümkündür. Mesela tetralin ve metil türevleri, ham petrolde bulunan naftalinler içindeki hakim gruplardır. Üç halkalı tetrahidrofenantren ve türevlerine de keza çok yaygın olarak rastlanmaktadır.

1.2.7 Kükürtlü Bileşikler

Karbon ve hidrojenen sonra ham petrolde en çok rastlanan element kükürttür. Ham petrolde kükürt muhteviyatı takriben % 0.65 dolayındadır. Düşük kükürtlü petroler % 1 den az, yüksek kükürtlü petroler ise % 1 in üzerinde kükürt ihtiva ederler. Bu bileşiklerdeki kükürt atomu, bilindiği gibi, sadece karbon ve hidrojen atomları ile bağ yapmaktadır. Daha ağır moleküllerdeki kükürte genellikle halkalı yapılarda rastlanır. Karbon sayısı 25' ten düşük olan hafif ve orta petrolerde kükürt atomu dört ana sınıfta toplanır: Tioller veya diğer adlarıyla merkaptanlar, sülfidler, disülfidler ile tiofen ve bunların türevleri.

1.2.8 Azotlu Bileşikler

Ham petrolerin azot muhtevası kükürte nazaran daha azdır. Azotun büyük kısmına yüksek kaynama noktalı ve yüksek molekül ağırlıklı petrol fraksiyonlarında rastlanır. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler genellikle çok halkalı aromatik yapıdadır ve azot ile birlikte kükürt ve oksijen de ihtiva eden hetero moleküllerdir. Ancak, düşük molekül ağırlıklı bileşikleri ihtiva eden nafta ve benzin gibi fraksiyonlarda pridin ve kinolin gibi spesifik bileşikleri ihtiva eden azot moleküllerine de rastlanılabilmektedir. Bu spesifik azot bileşikleri, temel azot bileşiklerinin % 25-30'u arasındaki kısmını meydana getirirler. Geri kalan kısım, karbozoller ve indoller gibi temel olmayan bileşiklerdir.

1.2.9 Oksijenli Bileşikler

Ham petrolde oksijen ihtiva eden en önemli bileşikler asitlerdir. Bunun yanında, C_1-C_{20} karbonlu doymuş yağ asitleri de tesbit edilen diğer bileşiklerdendir.

1.2.10 Oksijen, Azot ve Kükürt İhtiva Eden Yüksek Molekül Ağırlıklı Bileşikler

Ham petrolerin yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonları genellikle azot, kükürt ve oksijen bileşiklerini ihtiva ederler. Bu fraksiyonlar reçine ve asfalten olarak adlandırılırlar. Asfalten ve reçine, S, O ve N atomlarını ihtiva eden çok halkalı aromatik veya naften aromatik yapıdadırlar. Bu moleküller petrolün en ağır fraksiyonunu oluştururlar ve petrolün teşekkülü sırasında meydana geldikleri kabul edilmektedir. Petrol içindeki molekülün ağırlığı 700'ü geçtiğinde yapıda hetero atom bulunma ihtimali yükselir. Dolayısıyla ağır petrolde saf aromatik veya naften aromatik molekül bulunma ihtimali, pratik bakımdan hemen hemen yok gibidir.

1.2.11 Organometalik Bileşikler

Ham petroler, petrol kaynağına bağlı olarak, 1-1200 ppm arasında değişen miktarlarda vanadin ile 150 ppm kadar da nikel elementini ihtiva ederler. Ham petrolün metal muhtevası farklı seviyelerde olmaktadır. Genellikle kükürt ve asfalten muhtevası yüksek olan petrolerde metal miktarı da yüksek olabilmektedir. Bu metaller arasında demir, çinko, bakır, kurşun, arsenik, molibden, kobalt, mangan ve krom sayılabilir.

1.3 Diğer Bazı Ürünler

1.3.1 Ağır Petroller

Bulunduğu rezervlerden çıkartılması için ısıtmaya tabi tutulması gereken petrol, ağır petrol olarak adlandırılır. Bu petrolerin tanımı, sahip oldukları API gravitesine ve viskoziteye göre yapılır. Ağır petroler terimi, API gravitesi 20' den düşük ve genelde ağırlıkça kükürt muhtevası % 2' den daha yüksek petroler için kullanılır. Bilinen petrolün aksine, ağır petroler daha koyu siyah bir renk gösterirler(6). Günümüzde ağır petrolere olan talepte büyük bir artış görülmektedir. Hafif petrolerin (API > 20⁰) arzındaki gün geçtikçe ortaya çıkan azalma, mevcut ağır petrolerle telafi edilmeye çalışılmaktadır. Dünyanın ağır petrol rezervleri trilyonlarca varil ile ölçülmektedir. Ağır petrolerin ucuz olması, bu piyasadaki talebi artırmaktadır. Gerçekten de, dünya petrol arzının önemli bir kısmını ağır petroler meydana getirmektedir (7).

Türkiye'de de ağır petrol yatakları mevcuttur. Batı Raman sahası ağır petrol yatakları, 1961 senesinde Güneydoğu Anadolu Bölgesi' nde Siirt ili yakınlarında bulunmuştur. Sahanın yaklaşık iki milyar varillik kapasitesi vardır. Garzan yöresinden elde edilen ham petrol oldukça ağır olup, API gravitesi 9.7-15.1, viskozitesi ise

450-1000 cp arasında değişmektedir. Şekil 1.2' de Batı Raman sahasının konumu görülmektedir(8).

1.3.2 Resid

Petrol destilasyonu genellikle, pirolizin başlama noktası olan 350 °C altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu sıcaklıkta uçucu maddeler ayrıştırıldıktan sonra geriye kalan bakiye resid olarak adlandırılır. Bakiye siyah renkli yüksek viskoziteli bir maddedir. Şekil 1.3' de görüldüğü gibi, atmosferik baskıda elde edilen atmosferik resid daha sonra vakum altında tekrar destilasyona tabi tutulur. Bu şartlar altında uçucu maddeler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen bakiye, vakum resid olarak adlandırılır.

1.3.3 Asfalten

Petrolü değişik fraksiyonlarına ayırmak mümkündür. Bitüm veya residin düşük kaynama noktalı hidrokarbonlarla muamelesi neticesinde elde edilen kahverengi-siyah toz halindeki madde asfaltın olarak adlandırılır(Şekil1.4). Petrolden elde edilen asfalten benzen ve toluende olduğu gibi aromatik bileşiklerde de kolaylıkla çözünebilmektedir.

1.3.4 Maltin (doymuş gruplar, aromatikler ve reçineler)

Petrolün pentan gibi hafif hidrokarbonlarda çözünen kısmı maltin olarak adlandırılır. Bu kısım, silikajel kullanılarak, daha sonra anlatılacağı gibi SARA yöntemiyle ayrıştırılabilir. Petroller, orijinlerine bağlı olarak, farklı miktarlarda maltin ve asfalten ihtiva edebilirler. Asfalten miktarının artmasıyla rafinasyonda elde edilen kok miktarı da artar.

1.3.5 Kok

Petrokok adı da verilen bu ürün, residin destilasyonundan sonra geriye kalan maddedir. Kok genellikle katalitik kraking işlemleri neticesinde elde edilir. Daha hafif

ürünlere dönüştürülemiyen bu kok, proses sırasında yakıt olarak kullanılır. Kokun sahip olduğu bileşim, ham petrolün orjinine bağlı olarak farklılıklar gösterir. Karakteristik özellikleri, yüksek molekül ağırlığı ve düşük H/C oranıdır. Şekil 1.5'de, petrol çıkışı ürünlerin H/C oranına bağlı olan sınıflandırılışı görülmektedir.

1.4 Literatür Çalışmaları

1.4.1 Asfaltinin Tabiatta Meydana Gelişi

Tabiatta asfaltinin meydana gelişi hususunda aydınlatıcı olarak az sayıda çalışma mevcuttur. Asfaltinin tabiattaki teşekkülü üzerinde yapılan çalışmalarda(9), asfaltinin, biyolojik orijinli küçük moleküllerin kükürt ve hidrojen sülfür ile aromatisyon ve kondensasyon reaksiyonları sonunda meydana gelebileceği savunulmaktadır. Bilindiği gibi tabiatta bazı bakteriler, petrolü enerji kaynağı olarak kullanmaları neticesinde hidrojen sülfür üretebilmektedirler(9). Jones çalışmalarında, kollestrolden asfaltin üretmek amacıyla, 40 gram kollestrolü 20 gram kükürt ile karıştırmış ve 170 °C 'de azot atmosferinde ısıtarak bu sıcaklıkta yedi gün bekletmiş ve aynı denemeyi dimetilnaftalin ile de tekrarlamıştır. Bu çalışma sonunda ağırlıkça % 2 oranında asfaltin ihtiva eden bir karışım elde etmiştir. Bundan başka maltin ve kükürt reaksiyonu ile 170 °C de 20 saatlik bir deneme neticesinde 33.9 gram maltinden 0.84 gram asfaltin üretmiştir. Dimetilnaftalinin kükürt ile muamelesinden elde edilen ve pentanda çözünmeyen fraksiyonun önemli bir kısmı benzende de çözünmemiştir. Çözünmeyen bu fraksiyon kok olarak kabul edilmiştir. Buradan elde edilen asfaltin, doğal asfaltinden farklı özellikler göstermektedir. Daha sonra bu ürünün Atahabasca asfaltinine çok benzediği ortaya kormuştur. Görünen odur ki, maltinde mevcut bazı moleküllerin kükürt ile polimerizasyonu mümkündür ve bu moleküller muhtemelen maltinin reçine

kısımında yer almaktadır. Sentetik asfaltın, kükürt köprüleriyle bir araya getirilmiş küçük birimlerden ibarettir. Yukarıda anlatılan yöntem, asfaltın meydana gelişini izah eden en iyi bir örnektir.

1.4.2 Asfaltın Yapısı ve Önemi

Bilindiği gibi bilimin çeşitli alanlarında meydana gelen ilerlemeler, bilim adamlarının farklı yaklaşım yöntemleriyle meydana getirdikleri birikimler üzerine inşa edilmektedir. Ağır petrolün ve fraksiyonlarının modern yapı kavramları, özellikle asfaltın ve petrol reçinesinin yapılarının aydınlatılması, ancak bu şekilde mümkün olabilmiştir. Bu karmaşık problemin incelenmesi hiç de kolay olmamıştır. Pek çok bilim adamının 70 seneden buyana devam eden ağır petrol moleküllerinin yapılarının aydınlanması çabaları neticesinde konu ancak sınırlı bir ölçüde açıklık kazanabilmiş bulunmaktadır. Kompleks organik maddeler, artan karmaşıklık sırasına göre, şu şekilde sınıflandırılabilirler: Aynı tek moleküller, sıradan polimerler, tesadüfi polimerler, gerçek karışımlar (intrinsic mixtures) ve nihayet multipolimerler. Bu son üç molekül ise daha ziyade makro molekül olarak kabul edilmektedir. Alkaloidler ise tek moleküle ait bir örnektir. Tesadüfi polimer molekül ile sıradan polimer molekül arasındaki fark daha ziyade yapı içindeki blokların sıradan veya tesadüfi olarak bağlanmalarıyla ilgilidir. Sıradan polimerlere örnek olarak polistren verilebilir. Lignin ise tesadüfi polimere bir örnektir. Gerçek karışımlar ise, genel olarak, yapısal benzerlik gösteren homolog bileşiklerin fiziksel bağ meydana getirdikleri karışımlardır. Multipolimerler de, bilindiği gibi, daha büyük farklılıklar gösteren yapı bloklarından meydana gelmektedirler. Misal olarak kopolimerler, terpolimerler ve nihayet multipolimerler gösterilebilir(10).

Bundan başka petrol molekülleri, 0.5-40 °A büyüklüğünde olanlar mikro yapı, 40-2000°A arasında olanlar ise makro yapı şeklinde adlandırılarak ikiye ayrılmışlardır.

1.4.2.1 Mikro Yapı

Oksidasyon hız çalışmalarında çıkan sonuçlara göre, petrolden elde edilen asfaltinin aromatik çekirdeğinin, kömürden elde edilen asfaltinin aromatik çekirdeğinden farklı bir yapı gösterdiği anlaşılmıştır. Aromatik çekirdek daha çok, karbon ve grafitin oksidasyonu ile ortaya çıkan yapıya benzemektedir. Aromatik çekirdek bal peteği şeklinde kütelenmiş bir özelliktedir ve böyle bir peteğin aromatiklik fraksiyonu 0.25-0.50 arasında değişmektedir. Aromatik çekirdek % 50-70 oranında diğer alkil ve naftenler ile dallanmıştır. Alkil dallanmalarının büyük bir kısmı metil şeklinde olup genellikle % 15 civarındadır. Metil dalında ikinci veya üçüncü bir karbon mevcut değildir, ayrıca aromatik merkezler arasında kısa metilen köprüleri de bulunmamaktadır. Aromatik hidrojen muhtevası % 5 kadardır. Polarografi, çalışmaları, bir kısım kükürt atomunun benzotiofen halinde aromatik yapı içinde yerleştiğini göstermiştir. Ayrıca karbonil oksijeninin varlığı infrared spektroskopisi ile de tesbit edilmiştir. Bundan başka, eter tipi oksijen varlığı da tespit edilmiştir. Moleküllerin tabii yapısıyla bağlantılı olarak sahip olduğu yüksek karmaşıklık, bu tür bir molekülün elementel analiz, erime veya kaynama noktası gibi klasik bir kaç parametre ile karakterize edilmesine fırsat vermemektedir.

1.4.2.2 Makro Yapı (küme yapı)

Bal peteği şeklindeki çok çekirdekli aromatik sistemin özelliklerinden bir tanesi de, π -elektron sistemleri arasındaki çekim neticesinde ortaya çıkan tabaka yapısıdır. Burada iki türlü birleşme söz konusudur. Moleküller arası ve molekül içi birleşmeler. X-ışını

difraksiyonu çalışmaları petrol asfalteninin maksimum beş tabakadan meydana geldiğini göstermiştir. Bilinen molekül ağrlığı tarifinin asfelten molekülüne tatbik anlamsızdır. Ancak bir tabakanın (1000) veya partikülün (1000-10000) ağrlığını bulmak mümkündür. Bundan başka tek bir partikülün söz konusu olduğu elektron mikroskobu çalışmalarında, molekül içi bağlantılarla meydana gelmiş olan bir partikül, temel molekül ağrlığı olarak alınabilir. Bağlantı şekli π - π bağı veya hetero atomlar arası meydana gelmiş bağlantılar olarak kabul edilir. Aromatik tabakalar düzenli olmayan merkezi boşluk ve yarıklar ihtiva ederler. Bunlar muhtemelen metal atomları merkezlerinin tanzimiyle meydana gelirler. Yırtma, polar solventlerle muamele ve sıcaklık gibi metodlarla asfelten partikülleri tabakalarına ayrılabilirler. Mevcud modele göre petrol, hidrokarbonların ve hidrokarbon olmayan bileşiklerin karışımı olarak kabul edilebilir. Hidrokarbon olarak kabul edilmeyen petrol fraksiyonuna ise, ağır petrol destilasyon bakiyeleri örnek olarak verilebilir.

1.4.2.3 Asfaltenin Aromatik Yapısı

Asfaltenin kondense olmuş aromatik yapısı NMR ile tespit edilen aromatik hidrojen varlığı ile belirlenmiştir. C_p/C_A oranının minimum değere sahip olması da aromatik halkaların merkezde yoğunlaştığını göstermektedir. Nitekim X-ışını verilerinden hesaplanmış olan aromatikler, bu sonucu doğrulamaktadır. Kondense olmuş yapının büyükleğindeki artış C_p/C_A oranında bir azalışa tekabül eder. Bu değer 0.27-0.31 değerleri arasındaki bütün asfalten fraksiyonları için sabit gibidir. Mevcut veriler, asfalten moleküllerinin kimyasal bağlarla bağlanmış homolog serilerden meydana geldiklerini göstermektedir. Asfalten reçinesi 6-16 arasında değişen kondense olmuş halkalardan ibarettir(11).

1.4.2.4 Yapı Aydınlatılmasında NMR Kullanımı

Athabasca bitümünün yapı aydınlatılması amacıyla proton NMR kullanılmıştır(12). Bu çalışmada Speight, hidrojen dağılımını, proton NMR'ı, elementel analiz ve molekül ağırlığı verilerini kullanarak hesaplanmış ve böylece Athabasca bitümünün karbon iskeletini ve yapısını ortaya koymuştur. Misbah ul Hasan ve arkadaşları yaptıkları bir seri çalışmada proton NMR ve karbon NMR kullanarak, Suudi petrolerinden elde edilen asfaltın karakterizasyonunu açıklamışlardır. Elde edilen bu karakteristik verilerin Suudi petrolerinin prosesi sırasındaki çalışma şartlarının tespitinde önemli yer tuttuğu ifade edilmiştir. Proton NMR'ın sahip olduğu dar sinyal aralığı sebebiyle, karbon iskeletinin direkt olarak ortaya konulması amacıyla ^{13}C NMR kullanmışlardır. Bu sayede daha başarılı bir yapı analizi gerçekleştirilmiş ve asfaltın sahip olduğu ortalama molekül bileşimi ortaya konmuştur(13). Gray ve arkadaşları(14), Athabasca bitümünün elde ettikleri residin grup yapı analizini ortaya koymak amacıyla bir dizi çalışma yapmışlardır. Pesidi fraksiyonlarına ayırdıktan sonra da, elementel analizleri ve NMR değerlerini tesbit etmişlerdir. NMR spektroskopunun verdiği karbon ve hidrojen dağılımına ait sayısal değerlerden faydalanarak residin karakteristik yapısı ortaya konulmuştur. Gray ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, termal muameleye tabi tutulmuş resid nımunelerinin orjinlerine göre farklı spektra verdiklerini gözlemişlerdir. Yine asfaltın için yaptıkları diğer bir çalışmada, farklı destilasyon şartlarında elde edilen asfaltından değişik NMR spektralarının ortaya çıktığı gözlenmiştir. Babaev ve arkadaşları (15), Azerbaycan'ın Hazar petrolerinden elde ettikleri asfaltın yapısını NMR kullanarak ortaya koymuşlardır. Farklı derinliklerden elde ettikleri petrolerden, yaklaşık olarak aynı elementel analize sahip üç asfaltın seçilmiş ve bu

çalışma neticesinde üç asfaltinin de çok halkalı sisteme sahip oldukları ortaya konmuştur. Gene bu çalışmada, % 89-93 arasında değişen orandaki hidrojenin asfaltin molekülünün doymuş fraksiyonunda olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu çalışmadan çıkarılan diğer bir neticede ise, artan deniz derinliği ile orantılı olarak petrol bileşiminin parafanik yapı bakımından zenginleştiği ortaya konulmuştur. Dickson ve arkadaşları (16) proton NMR'ı kullanarak, petrol residinde mevcut tabakaların molekül ağırlığını ortaya koymuşlardır. Resid içindeki tabakaların moleküller arası kuvvetler veya kısa parafanik zincirlerle bir arada bulduklarını ifade etmişlerdir. Daha sonra, VPO, jel kromatografisi ve NMR tekniğini kullanarak resid içinde bulunan asfaltene ait tabakaların molekül ağırlığını da ortaya koymuşlardır. Ramsey ve arkadaşları (17) NMR spektroskopisini kullanarak, asfaltin bünyesinde tekerrür eden birimlerin yapısını ortaya koymuşlardır. NMR'dan faydalanarak ortaya koydukları yapının sahip olduğu molekül ağırlığı ile VPO'dan elde ettikleri molekül ağırlığının mukayeseleri neticesinde, fraksiyonun polarlığına bağlı üç değişik molekül ağırlığı elde etmişlerdir. Farklı çözücülerle yaptıkları denemeler, moleküller arası bağlantının mevcut olduğunu göstermiştir. Polar fraksiyonların daha büyük moleküller yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

1.5 Model Bileşikler

Mushrush ve arkadaşları (18), uzun alkil zinciri ihtiva eden organik bileşiklerle bir seri denemeler yapmışlardır. Amerikan Deniz Akedemisinin bu iki araştırmacısı tortulu şist petrolünden elde ettikleri jet yakıtı içinde rastladıkları %37 oranındaki normal alkinin, başlangıç tortulu şist petrolün normal alkan muhtevassından farklı olduğu gerekçesinden hareketle, jet yakıtı içindeki fazla normal alkinin menşeiini araştırmak

istemişlerdir. Tortulu şist petrolünün tipik bileşimi, %0-5 arası bitümin (ekstrakte edilebilir organik maddeler) ve % 85-100 kerogen (ekstraksiyonu mümkün olmayan organik maddeler) şeklindedir. Kerogen yüksek molekül ağırlığına sahip olan bir matriks olup, bünyesinde doymuş ve doymamış aromatikler, dallanmış hetero aromatik halkalar ve bazı durumlarda da tek doymamış C-C bağına sahip yan zincirler ihtiva ederler. Mushrush ve arkadaşları yaptıkları denemelerde, 1-feniltetradekan, 2-metiloktadekan, ve tridesilsikloheksan gibi bileşikleri model bileşik olarak kullanılmışlar ve bu bileşikleri 723 °K 600 kPa paslanmaz çelik tüpler içinde piroliz etmişlerdir. Araştırmacılar elde ettikleri ürünlerin analizlerini gaz kromatografisi ile yapmışlar ve bu analizde n-alkan ve n-alken serilerine ait pikleri standart olarak kabul etmişlerdir. Denemeler neticesinde, model bileşiklerin önemli miktarlarda n-alkan ve n-alken meydana getirdikleri tesbit edilmiştir. Freund ve arkadaşları (19) butilbenzenin kinetiğini detaylı olarak incelemişlerdir. Bu çalışmada butilbenzen kinetiğinin serbest radikal mekanizmasına uyduğu ortaya konmuştur. Reaksiyon için 29 molekül seçilmiş ve 60 reaksiyon göz önüne alınmıştır. Reaksiyon hız sabitleri ve termodinamik parametreleri ya literatürden toplanmış veya Benson metodu (20) kullanılarak hesaplanmıştır. Kullandıkları metodtan elde ettikleri değerleri 778, 868 ve 923 °K deneme neticeleri ile mukayese etmişlerdir. Denemelerin neticeleri, seçilen ürünler için kurulan model ile mükemmel bir uyum göstermiştir. Savage (21) n-pentadesilbenzeni (PDB) piroliz etmiştir. Bu çalışmada asfaltın içinde bulunan dallanmış benzen gruplarının reaksiyon yolu ve kinetiklerini tesbiti için PDB model bileşik olarak kullanılmıştır. PDB 375-450 °C aralığında termal olarak piroliz edilmiştir. Ana reaksiyonun iki önemli ürün çifti ile neticelendiği kaydedilmiştir. Bu ürünler (toluen

ve tetradeken) ile (stiren ve tridekan) çiftleri olarak rapor edilmiştir. Bundan başka, normal alkanların ve α olefinlerin toplam serisi ile fenil alken ve olefinlere de rastlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen neticede PDB prolinin serbest radikal mekanizmasıyla ilerlediği ortaya konulmuştur. Bu mekanizma hidrojen abstraksiyonu, β bölünmesi ve reaksiyon terminasyonu olarak neticelenmiştir. Asfaltin pirolizi sırasında ortaya çıkan parafinlerin, alkil aromatiklerin pirolizeyle de ortaya çıkabileceği, bu çalışmayla bir kere daha gösterilmiş bulunmaktadır. Klein ekibinin diğer bir çalışmasında (22) ise, model bileşik olarak tridesilsikloheksan (TDC) ve 2-etil tetralin (2ET) seçilmiştir. Araştırmacılar asfaltin içinde bulunabilecek alkilhidroaromatik ve alkilnaftenik gruplarının model temsiline TDC ve 2ET 'nin piroliz reaksiyonlarını incelemişlerdir. TDC' nin pirolizinde, (sikloheksan + 1-tridekan) ve (metilen sikloheksan + n-dodekan)' nin meydana gelen tiritler arasında ana gruplar olduğu tesbit edilmiştir. 2ET pirolizinde ise, 2-etilnaftalin, 2-etil dialin naftalin ve tetralin ana tiritler olarak ortaya çıkmıştır. Ürünlerin zamana karşı grafiklerinden, reaksiyon yollarının ortaya konulması sağlanmıştır. Her iki model bileşiğin serbest radikal mekanizması ile yürüttüğü tesbit edilmiştir. Ortaya konulan önemli bir sonuç da, piroliz sırasında meydana gelen ana reaksiyonun, halkaya yakın yerdeki parafinik yan zincirinin bölünmesidir. Diğer önemli bir netice de, doymuş halkaların reaksiyon sırasında dehidrojenasyonla aromatik halkaya dönüştüklerinin tesbitidir. Çalışma neticesinde, asfaltin TDC ve 2ET' in temsili model bileşikler olarak alınabilecekleri savunulmuştur..

1.6 Serbest Radikal Mekanizması

Simmons ve Klein (23), Dibenzileter'in (DBE) reaksiyon mekanizmasını incelemişler ve pirolizin serbest radikal mekanizmasıyla yitirdiğini göstermişlerdir. Araştırmacılar piroliz reaksiyonunu tamamiyle tetralin içinde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlarda elde ettikleri diğer önemli bir netice de, reaksiyon kinetiğinin tetralin/DBE oranına bağımlı olmadığıdır. Poutsma (24), kömürde rastlanabilecek bileşiklerin kinetiklerinin anlaşılması maksadıyla aromatik, alkil aromatik ve hidroaromatikleri kapsayan bir seri model bileşik ile denemeler yapmıştır. Bu çalışmada kullanılan model bileşiklerin, serbest radikal mekanizmasına göre hareket ettikleri gözlenmiştir. Burada ortaya konan önemli bir hipoteze göre, kömürün pirolizi sırasında teşekkül eden radikaller ortamda hemen reaksiyon verebilecekleri hidrojen kaynağı bulamazlarsa, kendi aralarında veya kömürün diğer kısımlarıyla kondensasyon reaksiyonu vererek kok teşekkül edeceklerdir. Bu, aynı zamanda petrol fraksiyonları için de uygulanan bir hipotez olmaktadır. Savage ve Klein (25), 1-fenildodekan'a ait reaksiyonu sıvı tetralin fazında incelenmişler ve reaksiyonun serbest radikal mekanizması ile yitirdiğini ortaya koymuşlardır.

1.7 Yapı Grup Analizi

Günümüzde Gaz-Likid Kromatografisi petrol bileşenlerinin analizinde geniş bir saha bulmaktadır. Ancak bu başarı daha ziyade petrolün hafif fraksiyonları için söz konusu olmaktadır. Oysaki petrolün önemli bir kısmı uçucu olmayan bileşiklerden ibarettir. Uçuculuk göstermeyen bileşiklerin analizi için ise başka metodlar uygulama gayretleri vardır. Ancak ağır petrol bileşiklerinin kendisini meydana getiren bileşenlerine ayrılmaları şimdilik ümitsuz bir çaba olarak görülmektedir. Çeşitli

metodlarla fraksiyonlarına ayrıştırılabilen petrolün bu kısımlarını dahi tek tip moleküllere ayırmak son derece karmaşık bir iş olup, elde edilen sonuçlar bugün için henüz yeterli değildir. Yapı grup analizi petrolde bulunan elementlerin istatistiksel dağılımlarının tesbitini sağlayan bir methodtur. Amacı petrol içinde bulunabilen fonksiyonel grup konsantrasyonlarını tesbit ederek verilen kompleks bir karışımı karakterize etmektir. Fonksiyonel grup konsantrasyonlarının yapı aydınlatılmasında kullanılması üç temel esasa dayanır. Bunlar şöyle özetlenebilir: Petrolde bulunabilecek moleküllerin sayısı oldukça farklı ve fazla sayıda olmasına rağmen, değişik tipteki fonksiyonel gruplar izafi olarak daha az sayıdadır. Elde sınırlı miktarda verinin bulunması durumunda fonksiyonel grup konsantrasyonlarının tesbiti, moleküller konsantrasyonunun tesbitinden daha kolay olacaktır. Bundan başka kompleks karışımların ayrıntılı analizleri, farklı analitik data kaynaklarına ihtiyaç göstermektedir. Farklı data kaynaklarının değerlendirilmesi yapılırken tüm dataların tek bir temele dayandırılması gereklidir. NMR gibi bazı cihazlar moleküller konsantrasyonu tesbit edemedikleri ve ancak relatif olarak atom ve fonksiyonel grupların konsantrasyonunu verdiğinden, yapı grup analizleri bu alanda bir ihtiyaç olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan bilindiği gibi, fonksiyonel grupların konsantrasyonları, maddelerin termodinamik ve fiziksel özelliklerinin tesbitinde kullanılabilir(26). Yapı analizi diğer bir deyişle atomların komponent oldukları elementel analiz ile moleküllerin komponent olduğu molekül analiz arasında yer almaktadır. Yapı analizi, petrol ve fraksiyonlarını analizlerinde oldukça geniş bir tatbikat alanı bulmaktadır. Bu methodla değişik petrolerin karakterizasyonu ile ilgili önemli veriler toplanmıştır. Yapı analizi yardımı ile, orjini bilinmeyen örneklerden elde edilecek ürünlerin tesbiti ve üretimi ile

İlgili ön bilgiler temin edebilmektedir. Bundan başka, solvent ekstraksiyonu gibi fiziksel ayırma işlemlerinde ve keza kraking proseslerinde v.s, bu metodtan fevkalade istifade edilmektedir. Petrollerde daha geniş aralıkta yapı aydınlatılması arandığı durumlarda ise, önce mevcut ayırma metodlarıyla destilasyon, solvent muamelesi veya kromatografi ile belli fraksiyonlara ayırıştırma gerçekleştirilir.

Yapı analizi neticelerinin ifadesi iki yolla yapılır. Metodların birinde halka sayısı veya nümunenin ortalama hayali molekülünün diğer özellikler tesbit edilir. Böyle bir hesaplamada ortaya çıkan netice, ortalama aromatik halka sayısı (RA), naftenik halka sayısı (NR) ve toplam halka sayısı ($TR=AR+NR$) nümunenin halka muhteviyatını verir. Diğer metodta ise aromatik % CA, naftenik % NA ve parafanik % CP değerleri ortaya komaktadır. Bu metodla nümunenin Karbon dağılımı değişik fraksiyonlar üzerinden verilmiş olur. Yapı Grup analizi iki ana metodtan ibarettir

1.7.1. Fiziksel Özellik Metodları

Petrol fraksiyonlarının ve ürünlerinin yapı grup analizi için maddenin fiziksel özelliklerine ve elementel analiz neticelerine dayalı olarak pek çok fiziksel analiz metodu önerilmiştir.

1.7.1.1 Direkt Metod

Diğer metodlardan farklı olarak bu yöntemde petrolün önceden fraksiyonlarına ayrılmasına ihtiyaç duyulmaz. Nümunenin öncelikle molekül ağırlığı ve elementel analizi yapılır. Hidrojenasyona tabi tutulan nümunenin bilahare, arkasından tekrar molekül ağırlığı ve elementel analizi tesbit edilir. Burdan elde edilen neticelerle, maddenin aromatik yapıdaki % C miktarı ile ortalama halka sayısı tesbit edilebilir.

1.7.1.2 Waterman Halka Analizi

Metod 1932 senesinde ortaya çıkmıştır. Esas olarak anilin noktası, molekül ağırlığı ve reaktivite indeksinin tesbiti gerektirmektedir.

1.7.1.3 Yoğunluk Metodu

Metod Waterman halka analizine benzemektedir. Ancak bu metotta, anilin noktası yerine yoğunluk kullanılmaktadır.

Yukarıda sözü edilen metotlardan başka, Dispersyon - Refraksiyon metodu, Yoğunluk - Sıcaklık Katsayısı metodu, Molekül Ağırlığı - Reaktivite İndeksi metodu v.s. de sayılabilir.

1.7.2 Spektroskopik Metotlar

Spektroskopik metotlar ile gerçekleştirilen yapı analizi çalışmaları oldukça yenidir. Bununla beraber son derece geniş bir uygulama alanı söz konusudur. Yüksek molekül ağırlıklarına sahip petrol fraksiyonlarının belirlenmesinde daha kullanışlı yapı analizi metotlarına ihtiyaç duyulur. Maddelerin uçuculuklarının azalmasıyla, Gaz-Likit Kromatografisinin kullanım alanı azalmaktadır. Bu noktada, maddenin fiziksel özelliklerine dayalı grup analizi metotları hakimiyet kazanmaktadır. Ancak petrolün asfaltın ve reçine esaslı fraksiyonlarının yapı analizine gelindiğinde, bu metotların da kullanımı pratik olmaktan uzaklaşmaktadır. Spektroskopik metotların geniş bir kullanım alanı bulmasının genel sebebi de muhtemelen budur. Petrolün muayyen bir fraksiyonuna sadece spektroskopi metodunun uygulanmasının yeterli olacağını düşünmek hatalıdır. Bunun yanı sıra, maddenin yapısının aydınlatılmasında, mümkün olabilen bütün uygulanabilir metotların kullanılmasında fayda vardır. Ancak, büyük ihtimalle maddenin bir veya birden fazla fraksiyonlarının fiziksel veya kimyasal

özellikleri, sayılan metodların uygulamasını büyük bir ihtimalle engelledikleri de bir gerçektir

1.7.2.1 İnfared (IR) Spektrometresi

IR spektrometresi, organik maddelerin yapıları hakkında detaylı bilgi temin eden mükemmel bir metottür. Bu sahada IR' in geniş çaplı kullanımı, yapı ile ilgili sistematik bir korelasyon ortaya koymuştur. Bunun neticesi olarak da, petrol bileşenlerinin yapılarının aydınlatılması amacıyla IR kullanılarak geniş kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Şartlar yerine getirilerek hazırlanmış olan nümunelerde uygun bir alet ile çalışıldığında, resid ve asfeltene ait bilinen bantlar ortaya çıkacaktır. Yapı analizinde kullanılan bantlar 1380, 1465, 2880 ve 2920 (1/cm) dir. Bu bantlar nümunedeki metil ve metilen gruplarının sayısının tesbitinde kullanılmaktadırlar.

1.7.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi. (NMR).

NMR, 1946 senesindeki keşfinden buyana pek çok problemin çözümünde ve keza son zamanlarda petrol ve ürünlerinin yapı aydınlatılmasında önemli kullanım alanları bulmuştur. NMR çalışmalarında, bilindiği gibi, hidrojen atomunun sayısı ve mevki tesbit edilmektedir. Tablo 1.1 de, petrolde en çok rastlanan fonksiyonel grupların sinyalleri verilmiştir(6). Denemelerde kullanılan nümunelerin NMR analizleri bu değerler esas alınarak hesaplanmıştır. Bu metotta bir petrol fraksiyonu NMR spektromu beş ana bölgeye ayrıştırılabilir Şekil 1.6. Bu ayırım, hidrojenin tipine göre yapılır. Eğri altındaki alanların integrasyonundan hidrojen atomlarının kısmi dağılımları tesbit edilir. Bu bölgeler aromatik, benzilic, naftenik, parafenik metilen ve parafenik metil olarak adlandırılırlar. Hidrojen dağılımından ortalama karbon dağılımı hesaplamak için HN, HMY ve HMe nin tekabül ettikleri metilen mevcudiyetinden hesaplanmıştır.

Bundan başka aromatik halkadaki her karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomu sayısı ikidir. Bu kabullerden dolayı meydana gelebilecek sapmalar ancak küçük kaynama noktali asfaltik olmayan fraksiyonlarda söz konusu olabilir. Bu durumda, aromatik çekirdeğe bağlı olan metil grupları alkil gruplarını meydana getirirler. Fraksiyonun molekül ağırlığında meydana gelen artış, önemli oranda, aromatik halkaya bağlı olan alkil zincirdeki uzama ile izah edilir. Böylelikle, aromatik halkaya bağlı alkil zincirdeki benzilik karbon atomlarının iki hidrojen atomu taşımış olmaları, esas itibariyle petrolün yüksek kaynama noktali fraksiyonları için doğru olarak kabul edilebilir.

1.8 Simpleks

Simpleks, tanım olarak, sistemin uzayda sahip olduğu boyut sayısından bir fazla köşeye sahip geometrik şekildir. (k) boyut sayısı olarak alınırsa, simpleks ($k+1$) olarak ifade edilir. İki boyutlu simpleks üç nokta ile ifade edilir. Bunun neticesinde iki boyutlu simpleks bir üçgendir. Köşeler arası çizilen hatlar simpleksi anlaşılır hale getirmek içindir.

1.8.1 Farklı Boyutlu Simpleksler

Simpleks değişik faktörlere bağlı olarak değişik geometrik şekiller alır. Parametre sayısının artmasıyla meydana gelen üçten fazla boyutlar, şekillendirmek mümkün olamamaktadır.

1.8.2 Sıfır Boyutlu Simpleks

Simpleks tanımına göre meydana gelecek şeklin sahip olacağı köşe sayısı boyut sayısından bir fazladır ve dolayısıyla da sıfır boyutta simpleks uzayda bir noktadır.

1.8.3 Tek Boyutlu Simpleks

Simpleks tanımına göre meydana gelecek şeklin iki köşesi olmalıdır. İki köşeye sahip yegane geometrik şekil ise, bilindiği gibi ancak doğru parçasıdır.

1.8.4 İki Boyutlu Simpleks

Üç köşeli ve iki boyuta sahip geometrik şekil üçgendir.

1.8.5 Üç Boyutlu Simpleks

Üç boyutlu uzaydaki simpleks dört köşeye sahip olmalıdır. Dört köşeye sahip üç boyutlu geometrik şekil dört yüzlüdür. Geometrik şeklin özel bir simetriye sahip olması söz konusu değildir. Fakat şeklin bir derinliği, uzunluğu ve genişliği vardır.

1.8.6 Çok Boyutlu Simpleksler

Dört ve daha çok boyuta sahip simpleksler, beş veya daha fazla köşeye sahiptirler. Bunların şekillendirilmesi mümkün değildir ama buna rağmen vardırırlar ve sahip oldukları özellikler, şekillendirilmesi mümkün olan daha küçük boyutlu simpleksler ile anlatırırlar. Hangi boyutta olursa olsun, simpleks için önemli husus, köşelerin alacağı değerlerdir.

1.8.7 Simpleks İlerleme Stratejileri

Tüm boyutlardaki simplekslerin takip ettiği stratejiler şöyle sıralanabilir.

- 1) Simpleks bir noktadan diğer bir noktaya yapılan ilerlemedir. Bir nokta veya şeklin aynadaki görüntüsü değildir.
- 2) Yeni simpleks, yeni deney şartlarına tekabül eder .

3) Simpleksin amacı optimum noktaya hızla ulaşmaktır.

1.8.8 Simpleks Hesaplamaları

Simpleks hesaplamaları için takip edilen yol aşağıdaki gibi olacaktır.

- 1) Başlangıçta en kötü değere sahip köşe reddedilir.
- 2) Takip eden hesaplamada ikinci en kötü değere sahip köşe reddedilir.
- 3) Daha sonra meydana getirilen "fazla yüzeyin" (hyperface) merkez hesabı yapılır. En kötü cevap olan W red edilirse geriye N ve B arasındaki hyperface kalır. Geri kalan köşe koordinatlarının ortalama değerleri P merkezini verir.

W= En kötü değer

N= İkinci kötü değer

B= En iyi değer, olarak alındığında,

$P = \frac{W + N}{2}$ veya $P = \frac{W + N}{2}$

yansıma neticesinde ortaya çıkan yeni değer olacaktır.

1.8.8.1 Değişken Ölçek Simpleks Algoritması

Nelder ve Mead (27) orjinal simplekste iki mümkün değişiklik yaptılar. Yeni metodta simpleks iyi sonuç verdiği yönde genişleme hareketi kötü sonuç verdiği yönde ise büzülme hareketi yapar. Yeni algoritma simpleksin boyutlarını değiştirmeye izin verdiği için meydana gelen simpleks değişken ölçek simpleks olarak adlandırılır. Tanımı daha önceden yapılan P, B, N ve W noktalarından başka, genişleme için diğer bir nokta E ve büzülme için C gibi iki farklı nokta söz konusudur. İlerleme yönündeki büzülme için köşe CR ve kötü cevap yönündeki yeni köşe Cw dir.

Yeni köşe koordinatları şu şekilde sıralanabilir.

$$R = P + (R - W)$$

$$CW = P - (P - W) / 2$$

$$CR = P + (P - W) / 2$$

$$E = R + (P - W)$$

1.8.9 Simpleks Tekniğinin Reaksiyon Hız Sabiti Tesbitinde Kullanımı

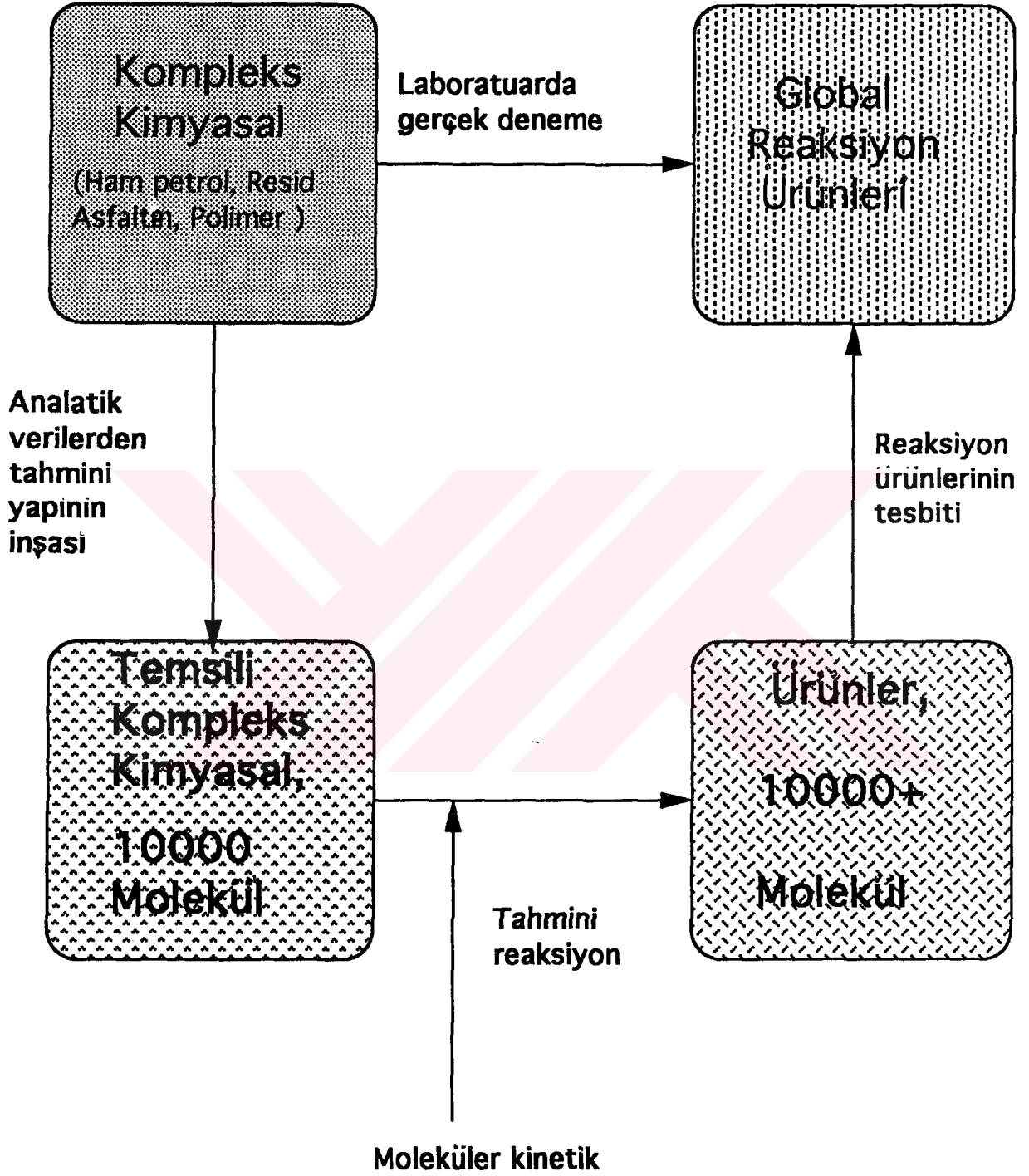
İlk iş optimizasyonu yapılacak olan parametrelerin başlangıç değerlerinin tesbitidir. Burada parametre sayısı (n) ise tahmini değer sayısı n+1 olacaktır. İkinci takip edilecek yol ise, her set için difransiyel denklemin çözümlüdür. Bundan sonra aşağıda denklem (1) de görülen objektif fonksiyon değeri tesbit edilir. Fonksiyonun aldığı en yüksek değer (F) en kötü (W) değer olarak tayin edilir. Yukarıda tarif edilen algoritma kullanılarak F değeri istenilen tolerans aralığına gelene kadar işleme devam edilir.

$$F = S ((y_i - y (x, a_1 ,a_n) / s))^2 \quad (1)$$

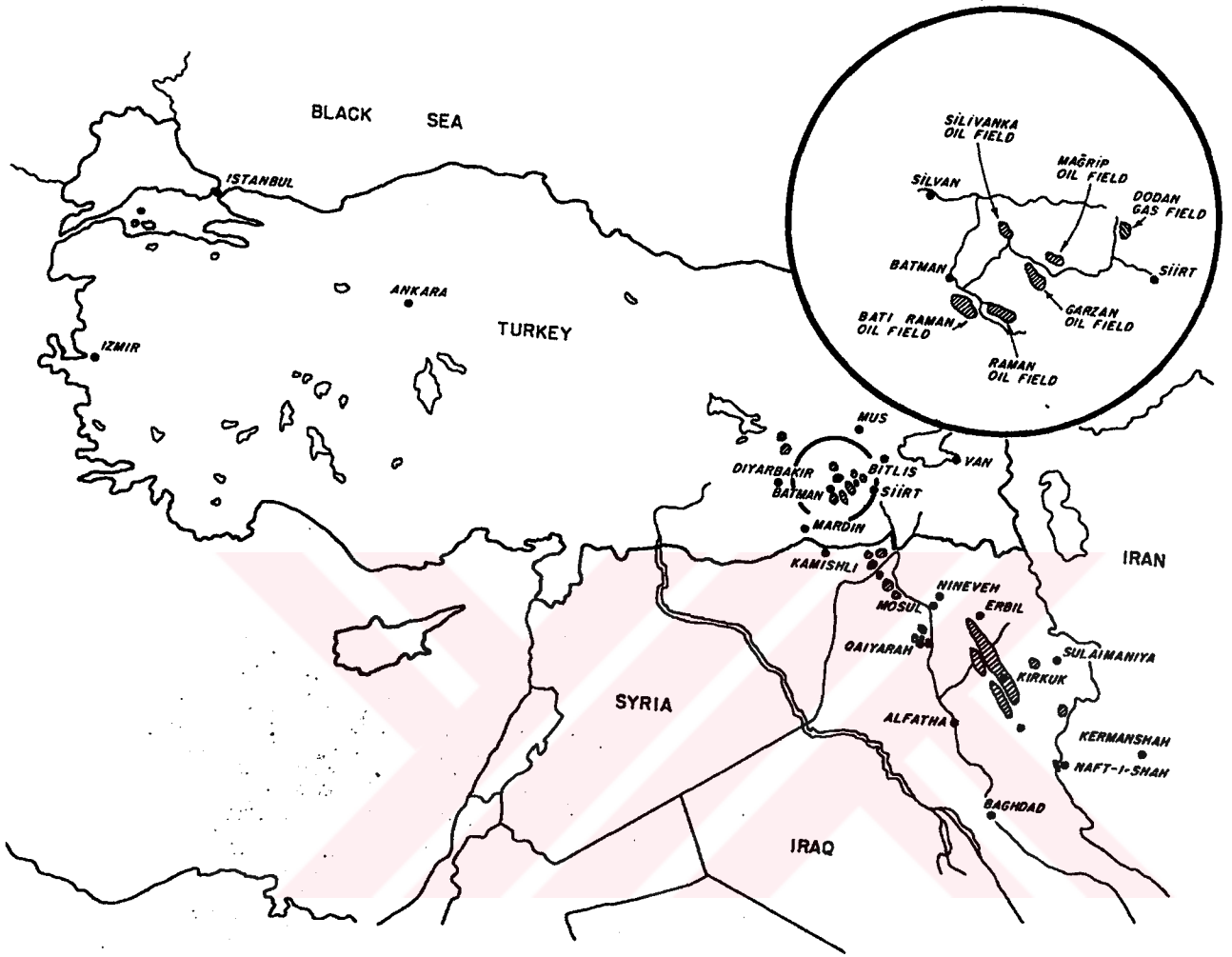
Tezin bundan sonraki kısmında yukarıda sözü edilen literatür verileri de göz önüne alınarak, ARL, ARH, Hondo ve Maya numunelerine tatbik edilen global modelleme çalışmaları ile ANS, Duri, Toledo, Rabi, Lima, Lima Do, Bow River ve Alliance numunelerine tatbik edilen Monte Carlo Reaksiyon Similasyonu Çalışmaları anlatılacaktır.

Tablo 1.1 Proton NMR Sinyallerinin Tekabül Ettiği Kimyasal Yapı

Sembol	Aralık	Sinyal Merkezi
H aromatik	1.50-3.70	2.60
H α	6.60-8.30	7.45
H naftenik	7.80-8.60	8.20
H metilen	8.20-9.10	8.65
H metil	8.60-9.50	9.05



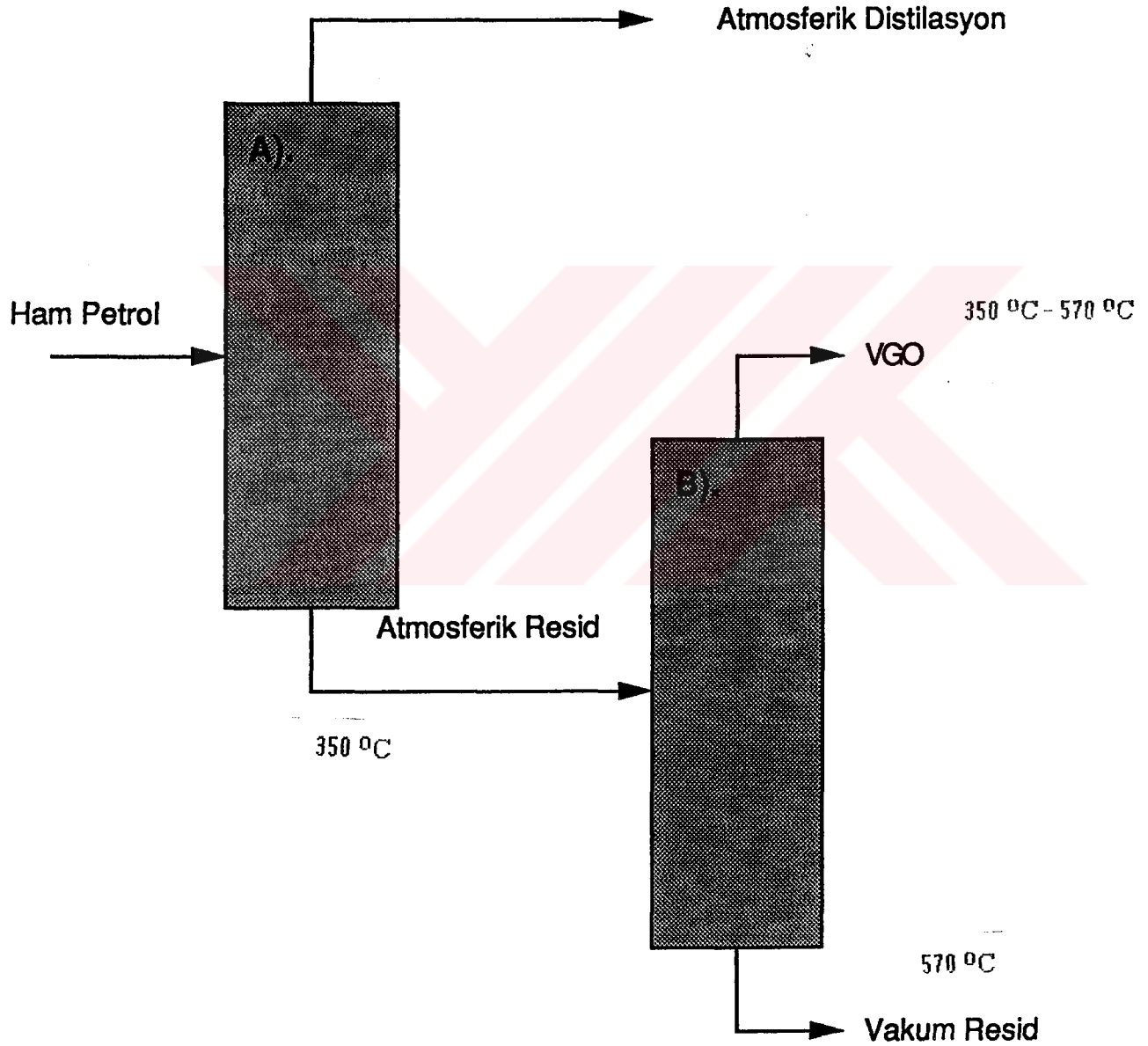
Şekil 1.1 Monte Carlo Reaksiyon Simülasyonu



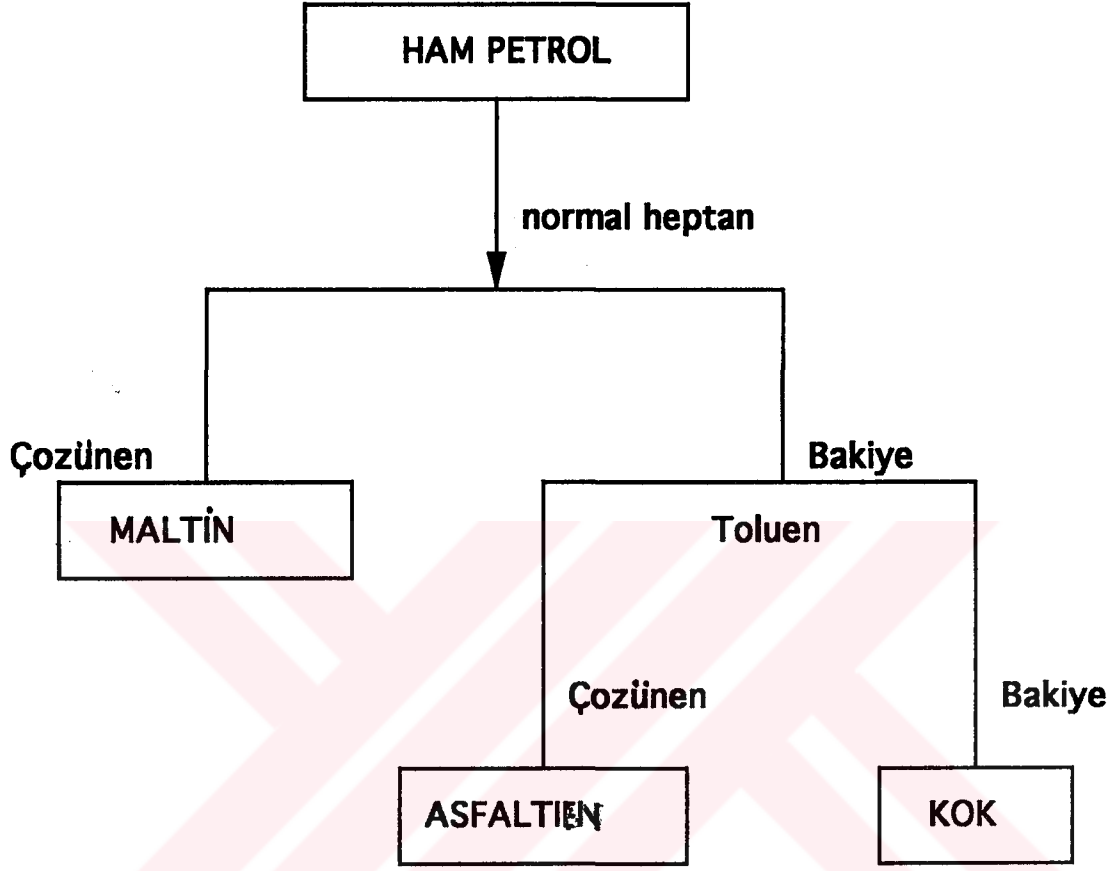
Şekil 1.2 Batı Raman Ağır Petrol Sahasının Konumu

A).Atmesferik Distilasyon Kolonu

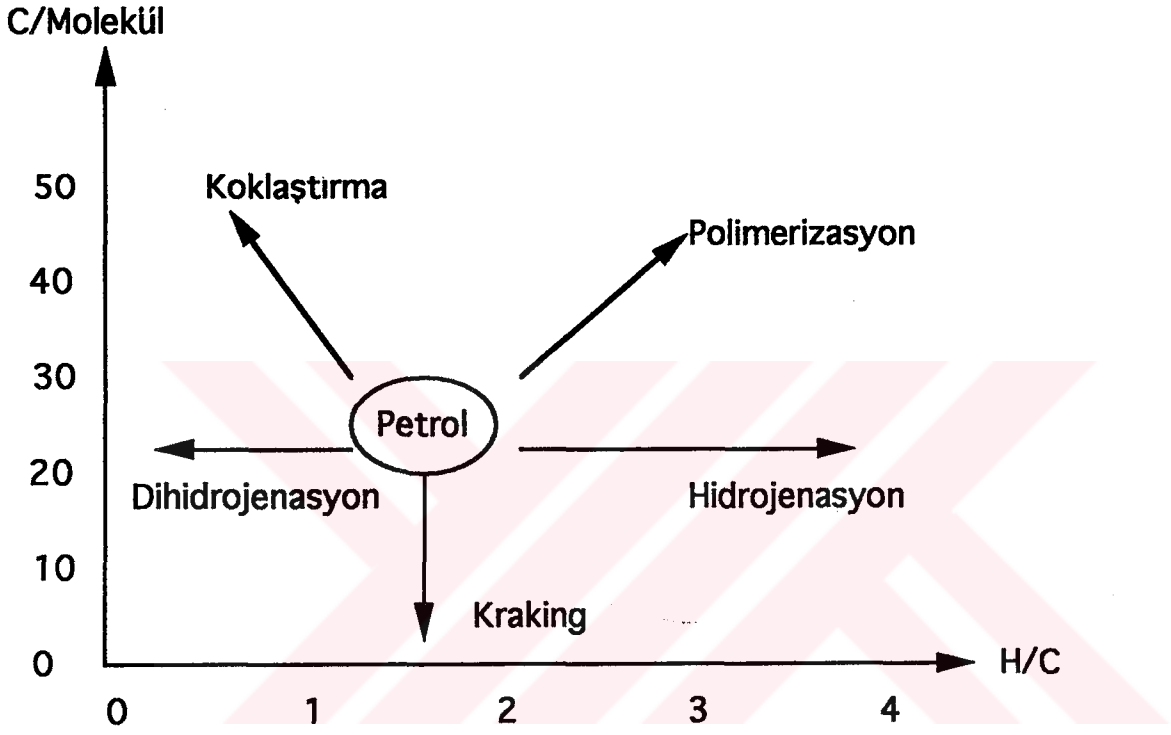
B). Vakum Distilasyon Kolonu



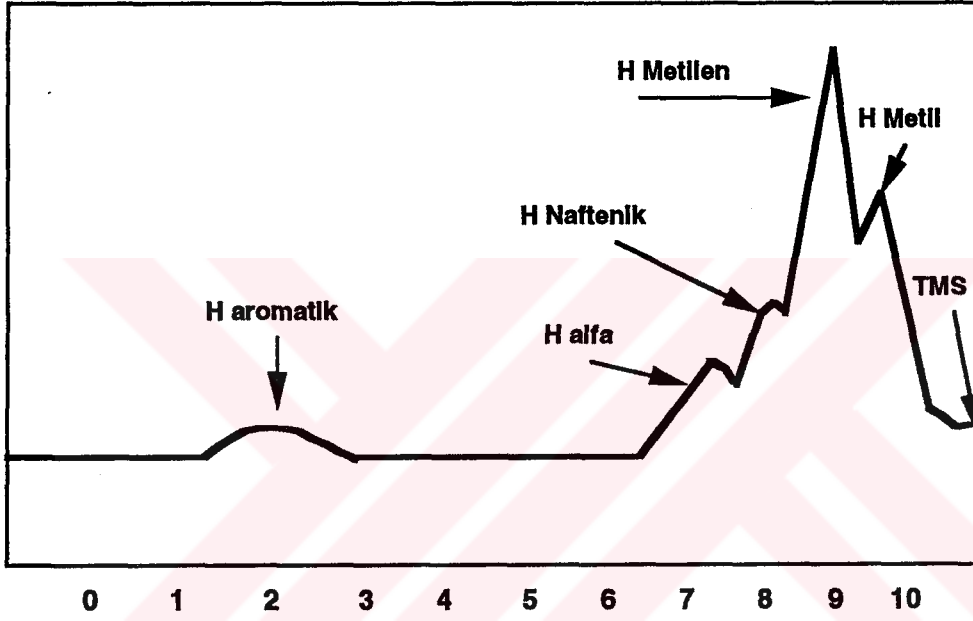
Şekil 1.3 Ham Petrol Destilasyon Kolonları



Şekil 1.4 Ham Petrolün Çözücülerle Fraksiyonlarına Ayrıştırılması



Şekil 1.5 Petrol Orijinli Ürünlerin H/C Oranına Göre Dağılımı



Proton NMR signall

Şekil 1.6 Ham Petrol Nümunasının Hidrojen Gruplarına Göre NMR Spektrası

II. MATERYAL VE METOD

2.1 Kimyasallar

Resid nümuneleri Amoco Oil Co., BP (British Petroleum Company), Mobil ve Phillips Petroleum Co. tarafından temin edilmiş ve bir n kimyasal muameleye tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmıştır. Hondo (H), Maya(M), Arabian Heavy (AH), Arabian Light (AL), Lima, Lima Do, Toledo Coker, Duri, Rabi, ANS, Bow Revir ve Alliance adı verilen nümuneler, A.B.D, Meksika Körfezinden ve Suudi Arabistan'daki muhtelif kuyulardan kartılan petrollerden, adı geçen şirketler tarafından Delaware niversitesindeki araştırmalar için temin edilmiştir. Asfaltenin ktrme, ayırırırma ve saflaştırılmasında ztc olarak kullanılan heptan, toluen, petrol eteri ve metanol, keza kükürt denemelerinde kullanılan heksil sülfat, desilmerkaptan ve tiyofen, gaz kromatografisi standardı olan bifenil, Aldrich Co. dan tedarik edilmiş ve aynen satın alındıkları şekilleriyle kullanılmışlardır. Model molekül olarak kullanılan pentadesilbenzen (PDB) ise Wiley Chem.'den temin edilmiş ve aynen kullanılmıştır. Gaz analizinde kullanılan standart gazlar Scott firmasından, NMR denemeleri için TMS standardı ihtiva eden kloroform ile IR için gerekli likid hücresi ve diskler ise Aldrich firmasından satın alınmıştır.

2.2.1 Residten Asfaltinin Elde Edilmesi

Resid oda sıcaklığında katı veya katya yakın bir halde olduğu için, kullanmadan önce 70-80 °C 'lik etüvde bir ön ısıtmaya tabi tutulmuş ve böylelikle nünunelerin kullanımını mümkün olabilmıştır. Asfaltın daha sonra, residten çöktürme yoluyla elde edilmiştir.

Hacmen 40/1 oranında resid-normal heptan karışımı (yaklaşık, 210 gram resid+0 litre n-heptan) önce 60°C sıcaklıkta bir saat süreyle karıştırılmış ve bilahare karıştırmaya oda sıcaklığında dört saat daha devam edilmiştir(28). Daha sonra asfaltın bütün gece boyunca çöktürülmeye terkedilmiş ve elde edilen asfaltın, maltin ve heptan karışımı, döner buharlaştırıcıda vakum filtrasyonu ile katı ve sıvı olmak üzere iki faza ayrılmıştır. Vakum sırasında havayla atmosfere taşınabilecek heptan, kurulan özel bir sıvı azot tuzağı ile geri kazanılmıştır. Filtrasyondan elde edilen asfaltın, literatürden farklı olarak, saflaştırılmak üzere Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon normal heptan kaynama sıcaklığında yapılmış, böylelikle deneme esnasında kullanılan bütün asfaltınlar için ortak bir temel teşkil edilmiştir. Bu denemede residten elde edilen asfaltın miktarının heptan/resid oranı ve keza temas ve çökme süreleri ayarlanarak, çözücünün karbon sayısından bağımsız olması sağlanmıştır. Parafin/petrol oranı yükseldikçe elde edilen asfaltın verimi de yükselmektedir. Bu oranın 25/1'i aştığı durumlarda elde edilen asfaltın miktarı sabit kalmaktadır. 40/1 oranında nümune içindeki bütün asfaltının çökmesi sağlanabilmektedir. Filtrasyonu takiben döner buharlaştırıcıda asfaltın bakiye maltin

ve heptan karışımından maltinin de heptandan ayrılması sağlanmıştır. Burada da, filtrasyon işleminde olduğu gibi, buharlaşma sırasında atmosfere karışabilecek olan heptan, sıvı azot tuzağı ile geri kazanılmıştır. Kullanılan nümunelerin asfalten muhtevası Tablo 2.1'de görülmektedir.

2.2.2 S.A.R.A.

Elde edilen maltin daha sonra alüminyum jeli ile bir ayırma işlemine daha tabi tutulmuştur. SARA adı verilen bu metod kromatografik bir işlem den ibarettir. (29). Sabit faz olarak kullanılan silikajel kolona yerleştirilmeden önce 105 °C sıcaklıktaki bir etüv içinde aktive edilmiştir. Böylece hazırlanan silikajel denemeden önce heptan atmosferinde saklanmıştır. Takriben 10 gram kadar maltin 100 ml heptan içinde çözülmüş ve bu çözelti kolonun tepesine yerleştirilmiştir. Kolonda silikajelin üzerinde süzülmesi sağlandıktan sonra, nümune önce 1000 ml heptan ile yıkanmıştır. Elde edilen heptan ve doymuş hidrokarbonlar karışımı daha sonra bir döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmaya tabi tutulmuş ve heptanın önemli bir kısmının doymuş hidrokarbonlardan ayrılması sağlanmıştır. Bakiye daha sonra etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Doymuş hidrokarbonlar kolondan süzildikten sonra, (%50 heptan ve % 50 toluen) bileşimindeki çözücü karışımı ile aromatik hidrokarbonların kazanılması mümkün olmuştur. Bunu takiben reçinenin kolondan yıkanması gerçekleştirilmiş ve bu amaçla da, çözücü olarak % 25 toluen, % 25 petrol eteri ve % 50 metanol karışımı kullanılmıştır. Aromatik ve reçine yapısındaki hidrokarbonlar aynı şekilde döner buharlaştırıcıda ayırtılmaya tabi tutulmuşlar ve daha sonra etüvde

çözücülerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Tablo2.1 de SARA fraksiyonlarının yüzde miktarları verilmiştir.

2.2.3 Molekül Ağırlığı Tayini

Resid nümunelerinin ve bunlardan elde edilen asfalten ve SARA fraksiyonlarının molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n) tesbit edilmiştir. Buhar basınç osmometresi (VPO) adı verilen metod, ağır moleküllerin molekül ağırlıklarının tesbitinde tavsiye edilen güvenilir bir yöntemdir. Deneyler Gonotec-Osmomat 070-SA markalı bir VPO ile yapılmıştır. Gonotec buhar basınç osmometresi Osmomat 070-SA'ı, su veya organik çözücülerde 30-130 °C temperatür aralığında bozulmadan tamamiyle çözülebilen (molekül ağırlıkları, 50-50000 arasındaki) maddelere uygulamak mümkündür. Netice, molekül ağırlığı sayısal ortalaması dağılımı olarak tesbit edilir. Konsantrasyonun ölçme üzerindeki etkisini yok etmek için ise, en azından üç değişik konsantrasyonda çözelti hazırlanır. Çözelti konsantrasyonları 0.001-0.050 mol/kg aralığında olmalıdır. Gonotec osmometresi, kullanılmadan önce molekül ağırlığı bilinen bir madde ile kalibre edilmelidir. Asfalten ve resid nümunelerinin molekül ağırlıklarının ölçümlerinden önce Gonotec osmometre hücresi molekül ağırlığı bilinen bir madde ile kalibre edilmiştir. Kalibrasyon sonunda % 1'lik hata ile molekül ağırlığı tekrar ölçülmüştür. Yöntemden dolayı meydana gelebilecek maksimum hata % 5 tir. VPO ile molekül ağırlığı tayinindeki önemli bir faktör de çözücü seçimidir. Yapılan yüzlerce molekül ağırlığı tayini denemeleri ve literatürden (30) elde edilen bilgilere dayanılarak toluenin resid denemelerinde, nitrobenzenin ise asfalten denemelerinde çözücü

olarak kullanılabileceği tesbit edilmiştir. Farklı resid denemeleri için elde edilen neticeler Tablo 2.1' de özet olarak verilmiş bulunmaktadır.

2.2.4 Elementel Analiz

Bütün resid örnekleri ve elde edilen bileşenleri elementel analiz için Galbraith laboratuvarlarına gönderilmiş ve bu firmanın verdiği neticeler kullanılmıştır. Elementel analiz neticeleri, (S,N,O) atomları ile vanadin ve nikel gibi elementlerin daha ziyade petrolün asfalten fraksiyonunda yoğunlaştığını göstermiştir.

2.2.5 Proton NMR

Nükleer Magnetik Resoans (NMR) denemeleri, bilindiği gibi, petrol bileşenlerinin moleküler yapısının aydınlatılmasında önemli bir yer tutmaktadır. NMR vasıtasıyla elde edilen bilgiler, fosil enerji kaynaklarında kullanılacak proseslerin geliştirilmesinde önemli bir potansiyel meydana getirmektedir, Allen, yapı grup analizi ve moleküler modellemede çok önemli olan proton NMR'ı, üzerinde çalıştığı bütün resid ve fraksiyonlarına tatbik etmiştir(31). Delaware üniversitesinde gerçekleştirilen denemelerde, Bruker 250 NMR spektrometresi kullanılmıştır. Denemelerde çözücü olarak, içinde hacmen % 0.03 TMS standardı bulunan kloroform kullanılmıştır. Yaklaşık % 20 ağırlığında nümune ihtiva eden çözelti ile çalışılmıştır. Elde edilen değerler ile veriler Tablo 2.1. de yer almaktadır. Şekil 1.6 da görüldüğü gibi, H NMR spektrasi, H aromatik, H alfa, H naftenik, H metilen ve H metil olmak üzere 5 ana gruba ayrılmış ve bu bölgelerin tesbitinde Speight'in (6) verdiği sinyaller temel alınmıştır

2.2.6 Simule Edilmiş Destilasyon

Resid nümunelerinin yüksek kaynama noktalarına sahip olması, gaz kromatografisi kullanımını imkansızlaştırmaktadır. Ancak, her residin sahip olduğu karakteristik bir kaynama noktası dağılımı vardır. Bu dağılımın da hangi % ağırlık aralıklarına tekabül ettiği rafineriler için önemli bir bilgidir. Bu kaynama aralıklarının tesbiti için ASTM D2887 standardına (32) dayalı olarak kromatografik bir destilasyon metodu geliştirilmiştir. Simultane destilasyon, bazı kolonların, hidrokarbonları kaynama noktaları sıralarına göre serbest bıraktığı gözlemi üzerine oturtulmuştur. Bu hususi aromatik hidrokarbon ve dallanmış hidrokarbonlar durumunda sapma gösterebilir. Karışım meydana bileşenler kaynama noktalarına göre ayrıştırıldığı için, fiziksel destilasyon aşında yavaş seyreden bir işlemdir. Bundan dolayı, kaynama noktası dağılımının tesbitinde daha hızlı olan kromatografik ayırım, fiziksel destilasyona kıyasla genellikle tercih edilmektedir. Resid nümuneleri reaksiyona sokulmadan evvel ve reaksiyona sokulduktan sonra (30 ve 90 dakikalık reaksiyon) maltinin SimDis dağılımı, HP 5890 gaz kromatografisinde HP-1 (crosslinked methylsilicone gum) 15 mm x 0.53 mm x 0.88m film kalınlığındaki kolonda tesbit edilmiştir. Elde edilen neticeler Tablo 2.1. de verilmiş bulunmaktadır.

2.2.7 Gaz Kromatografisi Analizleri

Gaz kromatografisi, gaz ürünler ile model bileşiklerin sıvı fazlarının analizleri için kullanılmıştır. Gaz nümunelerin analizi, termal bir detektörün kullanıldığı gaz kromatografisi cihazında yapılmıştır. Meydana gelen ürünlerin tesbiti, seri halinde, alkan, alken, isoalkan ve isoalken serileri ile CO , CO₂ ve H₂S bileşikler standart

olarak kullanılmış ve böylece kolonda ahkonulma süreleri tesbit edilmiş ve elde edilen değerler nümune ile mukayese edilmiştir. Bütün reaksiyonların gaz analizi neticeleri % 95' lik minimum bir yakınlıkla standartlara uyum göstermiştir. Model bileşiklerin sıvı fazı analizleri, FID detektörünün kullanıldığı gaz kromatografisi cihazında yapılmıştır. Burada temperatur yükseldikçe ürün sayısı oldukça artmış olduğundan, düşük miktarlardaki ürünler için standartların tesbiti yapılamamıştır. Buna rağmen ürün analizleri başarıyla gerçekleştirilebilmiştir.

2.2.8 Reaktör, Kum Banyosu ve Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Resid ve bu residten izole edilmiş olan saf asfaltenin piroliz denemelerinde kullanılan reaktörler (tubing bomb reactor) özel olarak yaptırılmıştır Şekil 2.1.a. Reaktör paslanmaz çelikten yapılmış olup 136 atm basınca dayanabilecek kapasitedir. Reaktörün iç hacmi 10 ml dir. Reaktörün ısıtılmasında izotermal sıcaklık sağlayabilen kum banyoları kullanılmıştır Şekil 2.2. Kum banyolarıyla 1 °C hassasiyetle 500 °C sıcaklığa kadar izotermal bir çalışma ortamı sağlayabilmek mümkündür. Kum banyosunun sıcaklık kontrolü termokupl çifti ile yapılmıştır. Reaktör kum banyosuna batırıldıktan sonra reaktör içi sıcaklığının dış ortam sıcaklığıyla dengelenmesi yaklaşık iki dakika almaktadır. Reaksiyon süreleri 20 ilâ 180 dakika arasında değiştiğinden ve her reaksiyon zamanı için bu süre sabit kaldığından, ısıtma ve soğutma sürelerinde muhtemel reaksiyonların etkileri ihmal edilmiştir. Ön ısıtma ve soğutma sırasında reaktör içindeki sıcaklık değişimi Şekil 2.3 de verilmiş bulunmaktadır. Şekil 2.1 b'de model bileşiklerin reaksiyonlarında kullanılan iki ml'lik cam ampül görülmektedir.

2.3 Piroliz Reaksiyonları ve Uygulanan Teknikler

2.3.1 Residler ve Asfaltenlerle Yapılan Reaksiyonlar

Denemelerde takriben 2-3 gram resid, asfalten denemelerinde ise takriben 0,5-1 gram nümune, 5ml cam tüp içine konmuş ve bilahare bu tüp reaktör içine yerleştirilmiştir. Reaktör ve kapağı, ortasında 1 mm çapında deliği olan contaıyla sıkı bir şekilde kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Ön denemeler sırasında 0,5 mm kalınlığında iki adet bakır conta kullanılmıştır. Ancak yüksek sıcaklıkta contanın reaktör içindeki reaksiyonlardan etkilendiği görülmüştür. Gerek katalitik bir etkiyi engellemek ve gerekse kütle balansını korumak amacıyla, daha inert ve dolayısıyla de yüksek sıcaklığa dayanıklı tantalyum metalinden yapılmış contalar kullanılmıştır. Sözü edilen bu contalar, Üniversitenin Kimya Mühendisliği atölyesinde imal edilmiştir. Her reaksiyonda çift conta kullanılarak sızdırmazlık kesin bir şekilde sağlanmıştır. Reaktörün kapak kısmı ince bir boruyla bir valfa bağlanmıştır. Reaksiyondan önce reaktör içindeki hava bu valf yardımıyla, 35 atü basınçtaki azot gazı ile en az beş defa yıkamak suretiyle tıd edilmiştir. Reaktör içindeki inert ortam sağlandıktan sonra, reaktörün valfi son bir defa açılarak atmosferik basınca inilmiştir. Reaktör 35 atü basınç altında iken, sabunlu su ile sızdırmazlık testine tabi tutulmuştur. Bundan sonra reaktör etrafı alüminyum folyo ile sarılmış ve böylelikle, kum banyosundaki kum tanelerinin dişler arasına girip reaktörün daha sonra açılmasını zorlaştıran faktör olmalarının önüne geçilmiştir. Kum banyosu reaksiyon sıcaklığına getirdikten sonra, reaktör kum banyosuna daldırılmış ve aynı anda kronometreye basılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sonunda reaktör hemen oda sıcaklığındaki suya daldırılarak

reaksiyonun durması sağlanmıştır. Su banyosundan çıkartılan reaktör yarım saat oda sıcaklığında bekletilerek reaksiyon içindeki ürünlerin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Bundan sonra valfin hemen üstündeki supop bir septum ile değiştirilmiş, bunu takiben de valf açılarak, bir gaz nümune şırıngası vasıtasıyla reaktörden gaz nümunesi alınmıştır. Gaz nümunesi bekletilmeden bir Hewlet Packard 5890 A tipi kromatografi cihazının Q-propak kolonuna enjekte edilmiş ve analize başlanılmıştır. Gaz analizi için ikinci bir nümune daha alındıktan sonra reaktör valfi açılarak, mevcut gaz uzaklaştırılmıştır. Reaktör, nümune ve contaların reaksiyonundan evvelki toplam tartım ile reaksiyondan sonraki toplam tartımı arasındaki fark, teşekkül eden gaz miktarını vermektedir.

2.3.1.1 Soxhlet Ekstraksiyonu ve Ürünlerin Ayrıştırılması

Reaktör içindeki geri kalan sıvı ve katı ürünler soxhlet kağıt süzgeçinde doldurulmuş ve bu süzgeç içerisinde cam tüp kırılarak, tüp muhteviyatının süzgeç içinde dağılması sağlanmıştır. Daha sonra reaktör normal heptanla yıkanarak süzgeç içine boşaltılmış ve heptanda çözünmeyen ürünlerin süzgeçte kalması temin edilmiştir. Bilahare ürünler heptanın kaynama sıcaklığında ekstraksiyona tabi tutulmuş ve bu işleme süzgeç etrafındaki çözeltinin berraklığı sağlanana kadar devam edilmiştir (12-15 saat). Bunu takriben de, balonda toplanan maltin-heptan karışımından döner buharlaştırıcı ile heptanın uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Balondaki maltin miktarının beklenen maltin miktarından daha az olduğu tesbit edilmiştir. Denemeler, buharlaştırma sırasında bir miktar hafif maltinin heptanla uzaklaştığını göstermiştir. Bu sebeple, kütle denliğinde farklı reaksiyonlarda ortaya çıkan % 1-10 arasındaki

eksiklik maltin olarak kabul edilmiştir. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında madde eksilmesi, yüksek sıcaklık reaksiyonlarına oranla daha azdır. Bu tespitler yukarıda izah edilen hususlara ait denel deliller olarak ortaya çıkartılmaktadır. Asfalteni süzgeç içindeki kalan koktan ayırmak amacıyla, maltin çözeltisi soxhlet balonundan döner buharlaştırıcı balonuna aktarıldıktan sonra soxhlet balonu toluenle doldurulmuş ve ekstraaksiyona toluenin kaynama noktasında devam edilmiştir. Bu işleme süzgeç etrafında bir berraklık meydana gelene kadar devam edilmiş ve elde edilen asfalten döner buharlaştırıcı ile toluenden ayrıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen asfalten tartılmış ve verim hesabına gidilmiştir. Süzgeç içinde geriye, çözünmeyen kok, cam tıp ve contalar kalmıştır. Bunların toplam ağırlığından süzgeç ile contaların ağırlıklarının çıkartılması ile kok verimi hesaplanmıştır. Burda belirtilmesi gereken bir diğer husus, süzgeçin kullanılmadan önce 10 °C sıcaklığa getirilerek iki saat süreyle etüvde bekletilmiş olmasıdır. Kok verimi hesaplarken, süzgeç ve içindekilerin 105 °C deki kuru tartımları alınmıştır. Böylelikle nemden dolayı meydana gelebilecek hata bertaraf edilmiş olacaktır.

2.3.1.2 Mikro Disk Vasıtası ile Reaksiyon Ürünlerinin Ayrıştırılması

Moleküller simülasyon çalışmalarında, global modelleme çalışmalarından farklı olarak, nümunenin SimDis dağılımı kullanılmıştır. Dolayısıyla Hondo, Maya, Arabian Light ve Arabian Heavy resid ve asfalten nümunelerinden farklı olarak ANS, Duri, Bow River, Lima, Lima Do, Toledo ve Allance nümunelerinin ayırma işlemleri soxhlet ekstraksiyonu ile yapılmamış, bunun yerine mikro disk kullanılmıştır Global modelleme denemelerinde kullanılan reaktör, gaz ürünlerinin analizlerinin

yapılabilmesi için, ince bir boruyla bir valfe bağlanmıştır. Bu şekilde bir modifikasyonun SimDis neticelerinin kullanıldığı moleküler simülasyonda önemli bir etki yapacağı düşünülmüş olduğundan, böyle bir bağlantı moleküler modelleme resid reaksiyonları reaktörlerinde kullanılmamıştır. Reaktör içi inert ortam sıvı azot kullanılarak sağlanmıştır. Bunun için de, nümune reaktör içine yerleştirildikten sonra yaklaşık olarak 5 ml sıvı azot ile muamale edilmiştir. Azotun büyük bir kısmının buharlaşıp reaktör ortamını terk etmesinden sonra, reaktör bu sefer deliksiz tantalyum conta ile kapatılmıştır. Reaksiyondan sonra reaksiyon ürünleri toluenle yıkanarak mikro disk içine enjekte edilmiştir.

2.3.2 Model Bileşikler İle Yapılan Reaksiyonlar

Pentadesilbenzen (PDB) ve (PDB+kükürt bileşikleri) denemeleri 3 ml' lik ampuller içinde yapılmıştır. Nümuneler % 5'lik bifenil standardıyla karıştırılmış ve argon ile muamele edilerek ampul içi inert ortam sağlanmıştır. Argonlu ampullerin ağzları cam eriticisinde kapatılmış, bilahare özel sepetler içinde kum banyosunda 400, 425 ve 450°C sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyon sonrasında ampuller, oda sıcaklığında süratli bir hava akımının bulunduğu diğer bir kum banyosuna yerleştirilerek reaksiyonun durdurulması sağlanmıştır. Soğuk kum banyosu, reaksiyonun durdurulması sırasında meydana gelebilecek ani sıcaklık farkından dolayı ampulün kırılmasını önlemek için kullanılmıştır. Ampul soğuduktan sonra tekrar tartılarak, kusurlu bir ampul kapatma işlemi sırasında ortaya çıkabilecek olan sızmalar kontrol edilmiştir. Yapılan 200 civarındaki model bileşik denemesi sırasında sadece 4 ampulün reaksiyondan önce fark edilemeyecek şekilde hatalı

kapalıdır görülmüş ve bu denemeler tekrarlanmıştır. Daha sonra ampulün ucu kesilerek açılmış ve reaksiyon ürünlerinden 50 ml bir şırınga ile alınan örnekler gaz kromatografisi analizinde kullanılan ufak nümune şişeleri içinde CS₂ ile seyreltilmiştir. Nümuneler daha sonra gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Böyle bir analiz neticesinde meydana gelen ürünler Tablo 2.2 de verilmiş bulunmaktadır.

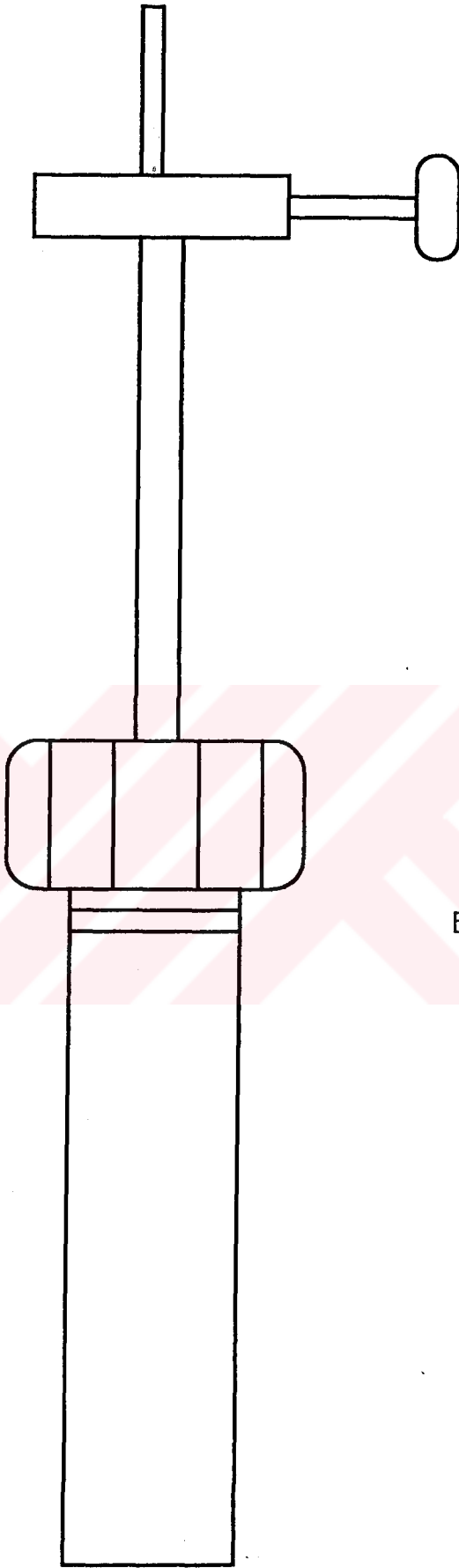
Tablo 2.1 Monte Carlo Similasyonu İçin Kullanılan Nümunelerin Analitik Karakterizasyonu

Nümuneye ⇒ Metod ↓	Lima	Rabi	Duri	ANS	Alliance	Bow River	Toledo	Lima Do
Elementel Analiz								
% C	86.63	87.52	86.39	85.66	87.38	83.63	86.52	90.12
% H	10.6	11.17	11.4	10.75	11.15	9.97	11.45	7.3
% N	0.44	0.36	0.37	0.56	0.38	0.41	0.25	0.35
% S	1.21	0.64	0.73	2.48	0.69	4.33	1.1	1.76
% O	-	0.93	0.93	0.84	-	-	-	-
% V	-	0.0006	0.0006	0.017	-	-	-	-
% Ni	-	0.0034	0.0036	0.003	-	-	-	-
H/C	1.47	1.60	1.58	1.5	1.53	1.43	1.59	0.97
N/C	0.0044	0.0033	0.0034	0.005	0.0037	0.0042	0.079	0.003
S/C	0.0053	0.0027	0.0032	0.011	0.0029	0.019	0.0025	0.007
O/C	-	0.008	0.0081	0.007	-	-	0.0048	-
Molekül Ağır.	920	662	776	867	635	955	876	317
H NMR								
% H (Aromatik)	6.6	6.6	6.5	6.4	7.6	6.5	0	32.9
% H (α)	6.7	11.2	7.0	13.1	8.3	8.0	3.7	27.1
Başlan. KN °F								
< 520 °F	687	713	722	817	712	723	753	589
LGO(520-610)	0	0	0	0	0	0	0	0
HGO (610-800)	0	0	0	0	0	0	0	0
VGO(800-1000)	3	2.9	2.4	0.7	2	4	1	45
1000+	14	7.9	10.6	11.5	11	20	19	33
	83	89.3	87.0	87.8	87	76	80	12
Soxhlet Ekst.								
% Maltin	5	2	5	1	1	3	4	2
% Asfaltenler	95	98	95	99	99	97	96	98
SARA %(Ağır.)								
Parafin	2	2.7	2.7	1.6	2.6	1.6	2.4	2.6
Naftenik	18	24.3	24.1	14.8	23.4	14.4	21.6	23.4
Arom+Reçine	74	71	67.9	72.4	73	68	72.0	73
Asfalten	6	2	5.3	11.2	1	16	4.0	1
SARA (gr/mol)								
Doymuş Gruplar	883	648	638	750	547	760	712	304
Aromatik Gruplar	1177	685	756	741	1333	1509	1063	318
Reçineler	1307	1166	1064	1082	2355	995	2612	516
Asfaltenler	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
SARA (%Mol)								
Doymuş Gruplar	26	32	34	19	48	28	38	29
Aromatik Gruplar	64	49	46	59	47	51	48	54
Reçineler	7	18	18	18	4	13	12	16
Asfaltenler	3	1	2	4	1	8	2	1

Tablo 2.2 Tipik Bir Model Bileşik Piroliz Ürünü Analiz Neticeleri

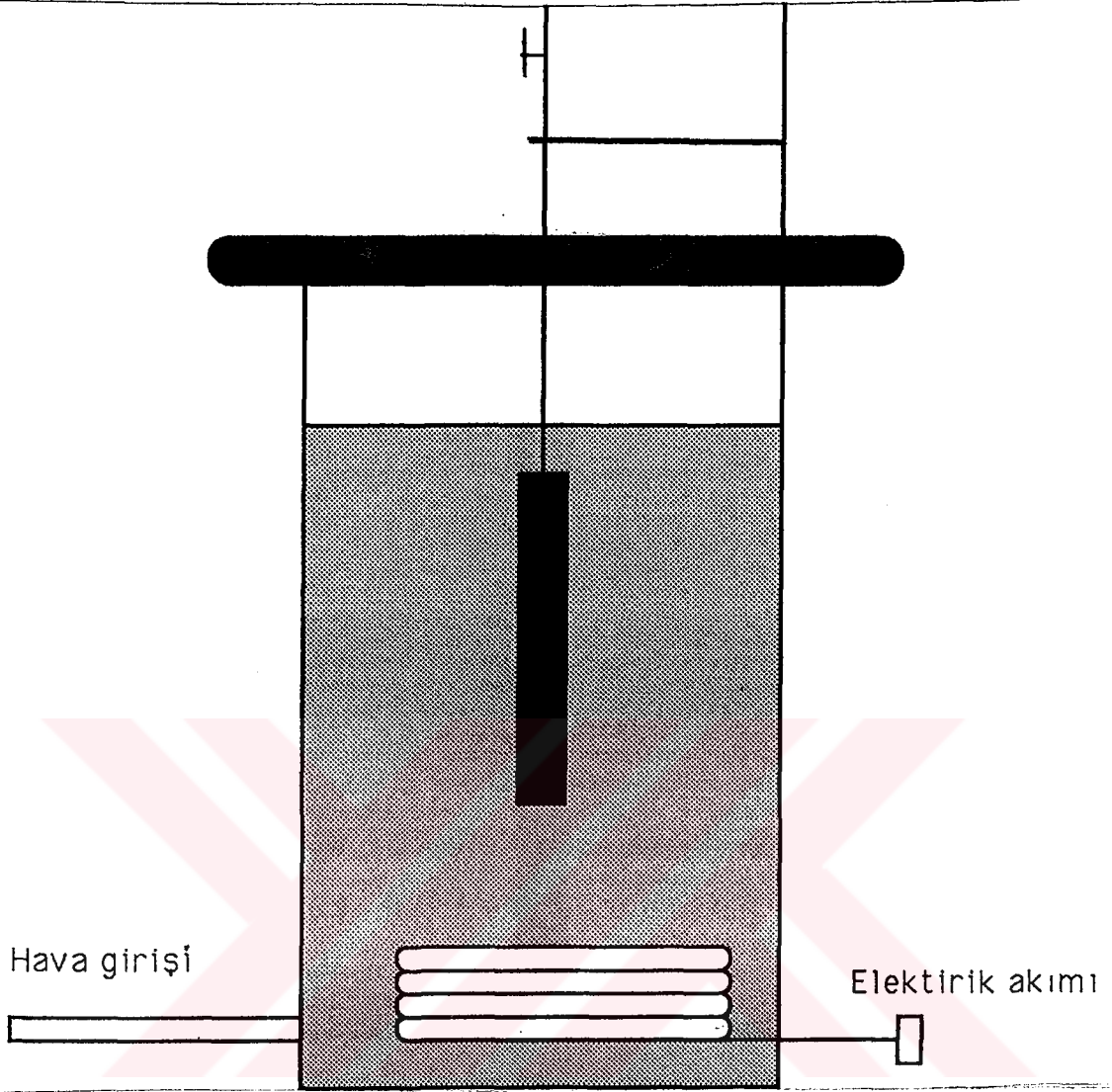
Bileşik	% Ağırlık	% Mol
1-Hekzen	0.0001	0.0096
Hekzan	0.0006	0.4499
1-Hepten	0.0164	0.0482
Heptan	0.0401	0.1157
Toluen	2.0850	6.5270
1-Okten	0.0521	0.1340
Oktan	0.0305	0.0770
Etilbenzen	0.4075	1.1072
1-Nonen	0.0496	0.1134
Stiren	0.3630	1.0059
Nonen	0.1410	0.3180
Fenilpropen	0.1352	0.3300
Propilbenzen	0.2656	0.6376
1-Deken	0.0070	0.0144
Dekan	0.0257	0.0000
Butilbenzen	0.0246	0.0530
1-Undeken	0.0093	0.0174
Undekan	0.2263	0.4179
Fenilpenten	0.0795	0.1568
Fenilbenzen	0.2708	0.5270
1-Dodeken	0.0725	0.1243
Dodekan	0.0096	0.0163
Fenilhekzen	0.0474	0.0853
Hekzilbenzen	0.2275	0.4046
1-Trideken	0.0325	0.0514
Tridekan	1.3948	2.1832
Fenilhepten	0.0788	0.1304
Heptilbenzen	0.1696	0.1215
1-Tetradeken	0.5824	0.8558
Tetradekan	0.0011	0.0016
Fenilokten	0.2558	0.3962
Oktilbenzen	0.0171	0.0262
Fenilnonen	0.0063	0.0091
Nonilbenzen	0.2373	0.3384
Fenildeken	0.0911	0.1215
Desilbenzen	0.0592	0.0782
Fenilundeken	0.0983	0.1231
Undesilbenzen	0.1386	2.4499
Fenildodeken	0.0446	0.0526
Dodesilbenzen	0.0601	0.0704
Feniltrideken	0.3383	0.3777
Tridesilbenzen	0.0182	0.0202
Tetradesilbenzen	0.0404	0.0424
Pentadesilbenzen	7.4850	7.4859

A).

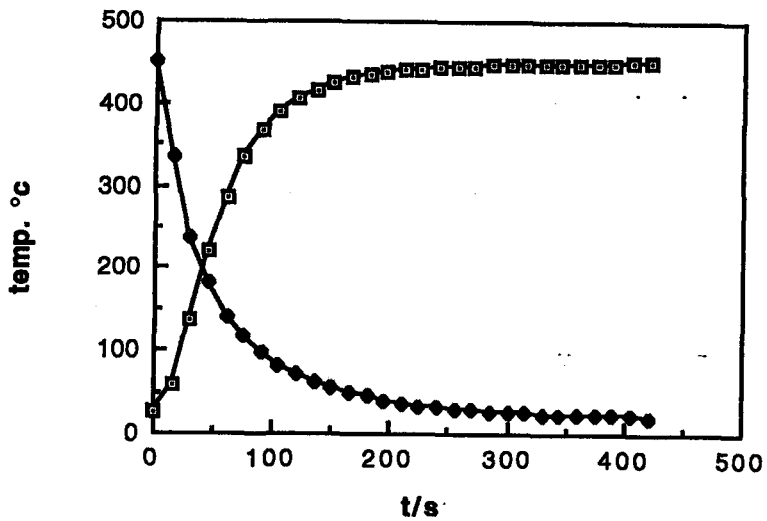


B).

Şekil 2.1 Nümunelerin Pirolyzi Sırasında Kullanılan Reaktörler



Şekil 2.2 Reaksiyonlar Sırasında Kullanılan İzotermal Kum Banyosu



Şekil 2.3 Ön Isıtma Soğutma Sırasında, Reaksiyon Ortamı Sıcaklık Profili

III. B U L G U L A R

3.1 Resid ve Asfaltinin Global Modellenmesi

Karmaşık sistemlerin söz konusu olduğu durumlarda lamping'e (lumping) ihtiyaç vardır. İyi bir lamping, sistemlerin global değişimlerinin aydınlatılmasında ve kontrolünde yardımcı olmaktadır (33). Petrole dayanan pek çok kimyasal reaksiyon sistemlerinde binlerce farklı bileşenin bir arada muameleleri söz konusudur. Sistemi meydana getiren birimlerin tek başlarına davranışlarının gözlenemediği durumlarda, ortak karakteristik özellik gösteren bileşenler gruplar halinde toplanırlar. Bu grupların, sistemi meydana getiren diğer gruplardan toplu ve bağımsız olarak davrandıkları kabul edilir. Lump (lump) olarak adlandırılan bu gruplar kendi başlarına karakteristik özelliklere sahiptirler ve yapılan bu tür sınıflandırma da lamping olarak adlandırılır. Kimyasal kinetik çalışmalarında genellikle ortaya çıkan problem çok boyutluluk ile reaksiyon sistemlerinin kendi aralarında ki girişimleridir. Özellikle petrokimyasal proseslerde, reaksiyona giren moleküllerin sayısı binlerle, hatta onbinler ile ifade edilmektedir. Bu durumda, her reaktan için kinetik bir denklemin

yazılımı çok defa pratik ve mümkün olmamaktadır. Uygulamada, bir takım basitleştirmelerle, önemli etkisi olmayan faktörler ihmal edilirler. Bu kabuller neticesinde elde edilecek olan çözümlerde ise mutlaka bir hata söz konusu olacaktır. Ancak, pek çok vakada, üstünde çalışılan reaksiyon hakkında bütün verilerin elde edilmesine pek de gerek yoktur. Çok karmaşık sistemler durumunda, sistemin bütününden ziyade bir kısmıyla ilgilenilir. Mesela, petrolün katalitik krakinginde arzu edilen ürün benzindir ve benzinin kendisi de bilindiği gibi, binlerce çeşit moleküllerden teşekkül etmektedir. Benzini meydana getiren bileşenlerin ayrıntılı analizi benzinin prosesinde o kadar mühim değildir. Böyle durumlarda pek çok molekülün toplamı bir tek komponentmiş gibi kabul edilerek lamping yapılır. Petrol proseslerinde lamping uygulaması PONA (Parafin, Olefin, Naftenik, ve Asfalten) ile ifade edilir(41). Böylelikle, reaksiyon karışımı, küçük sayıdaki gruplara ayrılarak, sistemin kinetik incelenmesi daha pratik hale getirilebilir. Kinetik bakımından lamping uygulamasının önemli bir faydası vardır. Mesela, bir sisteme lamping uygulanıp uygulanamayacağı konusunda bir seri deneme yapılarak, sistemin tüm ayrıntılarıyla incelenmesine lüzüm kalmadan kısa bir sürede neticeye ulaşılabilir. Lamping petrol sanayinde önemli bir yer tutar. Petrol hidrokarbonlarının geniş bir temperatur aralığında destilasyon ile fraksiyonlarına ayrılması, keza geriye kalan residin bir çözücü muamelesi ile ayrıştırılması, bu tür rafinerilerdeki en önemli prosesleri teşkil ederler. Son yıllarda analitik cihazlarda meydana gelen büyük gelişmeler,

ürünlerdeki kalite arayışları ve bu sahadaki büyük ekonomik rekabet, bilgisayarların CPU (Central Processing Unit) muazzam gelişmeleri, firmaları ve araştırmacıları ileri seviyede lamping yapmaya yönlendirmiştir. Kimyasal kinetik bakımından lamping, Global Lamping, Moleküler Lamping ve Radikal Lamping olmak üzere üçe ayrılabilir. Bu tezde global ve moleküler lamping uygulamaları incelenmiştir. Ağır petrolerin veya fraksiyonlarının modellenmesinde ilk yapılacak olan iş reaktan, reaksiyon ve ürünlerin tanımlanmasıdır. Ağır petrol ve fraksiyonlarında, global modelleme çözümlülük gruplarına veya kaynama noktalarına göre yapılır.

3.1.1 Asfaltın ve Resid Pirolizinin Global Model ile İncelenmesi

Günümüzde ağır petrolerin kullanımındaki büyük artış, yeni rafinasyon problemlerine ve bunların çözümü için dikkatlerin bu sahaya yönelmesine sebep olmuştur. Problemler arasında, piroliz sırasında kok teşekküllü ve katalizör zehirlenmesi örnekleri verilebilir. Moleküler seviyedeki bu tür problemler, reaktanın fazlaca hetero atom muhteviyatı, yüksek molekül ağırlığı, ileri derecede aromatik yapı ve yüksek metal muhtevasıyla bağlantılıdır. Reaksiyon ortamının asfaltın reaksiyon seyri üzerindeki etkisini anlamak, ham petrolün işlenmesi sırasında ortaya çıkan problemlerin çözümünde faydalı olacaktır. Resid ve residten elde edilen saf asfaltın ile yapılan denemeler, kimyaca kompleks olan bu iki sistemin global kinetiklerine açıklık getirmiştir. Reaksiyona tabi tutulan dört resid ve bu residlerden elde edilen asfaltınlar, kalitatif bakımdan benzer davranışlar göstermişlerdir. Şekil 3.1' de

gösterilen reaksiyon şeması global davranışın izahı için kullanılmıştır. Arabian Light residten elde edilen saf maltin ile yapılan piroliz neticesinde, Şekil 3.2 'de görüldüğü gibi, önemli miktarda kok ve asfalten üretilmiştir. Uygulanan Delplot(34) analizi yardımıyla, maltinin asfalten üzerinden seri reaksiyon ile kok meydana getirdiği ortaya konmuştur. Meydana konan yeni asfalten ve resid reaksiyon şeması, 1.derece reaksiyon kinetik neticelerinin deney sonuçları ile büyük bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

3.1.2 Piroliz Neticelerinin Global Değerlendirilmesi

Resid ve asfalten numunelerinden elde edilen neticelerin değerlendirilmesi 400, 425 ve 450 °C reaksiyon sıcaklıklarına göre yapılmıştır. AH, AL, Hondo ve Maya residleri farklı miktarlarda asfalten ihtiva etmektedirler. Reaksiyon ürünlerinin değerlendirilmesinde, bu husus gözönüne alınmıştır ve reaksiyon neticesinde tesbit edilen asfalten miktarı, başlangıç asfalten miktarına oranlanarak normalize edilmiştir. Resid ve asfaltenin reaksiyon şemasının ortaya konulabilmesi için, dört numuneden elde edilen benzer nitelikteki ürünler aynı şekilde gösterilmiştir. Bu durum, reaksiyonda meydana gelen ürünlerin kolaylıkla mukayese edilebilmelerini sağlamıştır. Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 da, saf asfalten pirolizinden elde edilen neticeler, 400, 425 ve 450 °C sıcaklıklarda dört numune için özetlenmiştir. Aynı şekilde, dört resid numunesinin reaksiyon neticeleri de, mukayeseli bir tarzda, Şekil 3.7, Şekil 3.8, ve Şekil 3.9 da gösterilmiştir.

3.1.2.1 Saf Asfaltın Pirolizasyonu

Şekil 3.3(a-c) de, saf asfaltına ait piroliz kinetiği 400, 425 ve 450 °C ler için görülmektedir. Şekildeki kısaltmalar, AHA, ALA, HA, MA, sırasıyla Arabian Heavy, Arabian Light, Hondo ve Maya asfaltlarını simgelemektedir. Deney noktalarından geçen eğriler 1.mertebe reaksiyon kinetiği dayanarak kurulan modelin bilgisayar sonuçlarıdır. Şekil 3.3(a-c) de görüldüğü gibi, dört ayrı numunenin saf asfalt miktarları ilerleyen zamanla azalmaktadır. Yükselen sıcaklıklarda ise asfaltın yok olma hızı artmaktadır. Böyle bir sonuç ise, asfaltın resid içindeki davranışına nazaran kalitatif ve kantitatif olarak farklılık gösterdiği anlamına gelmektedir. Oysaki saf asfaltın davranışlarında kalitatif bir benzerlik söz konusudur. Şekilde görüldüğü gibi, 400 °C de dört asfalt numunesi de farklı hızlarda reaksiyona girmektedirler. Bunlar arasında Maya asfaltını en düşük hızı göstermiştir. 425 °C de, ALA asfaltını diğer üç numuneye göre daha düşük hızla reaksiyona uğramıştır. 450 °C de dört saf asfalt numunesi aynı hızla reaksiyona girmişlerdir. Numuneler arasındaki değişik hız göstergeleri, asfalt numunelerinin farklı yapılar da olduğunu ortaya koymaktadır.

3.1.2.2 Saf Asfaltından Maltin Üretimi

Şekil 3.4(a-c) de, reaksiyon sonucunda meydana gelen maltin ağırlıkça fraksiyonunun zamanla değişimi, 400, 425 ve 450 °C sıcaklıklar için görülmektedir. 400°C sıcaklıkta bütün saf asfalt numunelerinden yaklaşık olarak aynı miktarlarda maltin üretilmiştir. 425 °C reaksiyon sıcaklığında ise Hondo numunesinden en yüksek

oranda maltin üretilirken, Arabian Heavy nümunesi en düşük maltin miktarını vermiştir. 450 °C sıcaklıkta Hondo'dan en çok maltin üretilirken, Arabian Heavy ve Arabian Light nümunelerinde de aynı miktarlarda maltin üretilmiştir. Şekil 3.4 (a-b) de, 425 ve 450°C reaksiyon sıcaklıklarında görülen maksimum piroliz sırasında teşekkül eden maltin ikinci pirolizi, muhtemel kok verimini arttıran kondensasyon reaksiyonlarının bir göstergesi olmaktadır. Şekillerde görülen kompleks davranışlar, aynı zamanda, nümunelerin de kimyaca kompleks karışımlar olduklarının bir ifadesidir.

3.1.2.3 Saf Asfaltenden Kok Üretimi

Şekil 3.5(a-c) de, saf asfaltinin 400, 425 ve 450 °C reaksiyon sıcaklıklarındaki pirolizinden elde edilen kokun ağırlıkça fraksiyonunun zamanla değişimi görülmektedir. Kok üretimi 400 °C de her dört nümune için de yaklaşık olarak aynıdır. 425 ve 450 °C lerde, Hondo ve Maya nümunelerinden daha az miktarlarda kok üretilmiştir. Bu sıcaklıktaki maltin üretimine dikkat edilirse, verimin yüksek olduğu görülecektir. 450 °C de Hondo asfaltende görülen düşük kok üretimi, yüksek maltin veriminin bir neticesi olmaktadır.

3.1.2.4. Saf Asfaltenden Gaz Üretimi

Şekil 3.6 (a-c) saf asfaltenden elde edilen gazın ağırlık fraksiyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Artan zaman ve sıcaklıkla orantılı olarak gaz verimi de artış

göstermiştir. Tablo 3.1' de gaz ürünlerinin, gaz kromatografisi analizi neticesinde elde edilen molar bileşimleri gösterilmektedir.

3.1.2.5 Resid Ortamında Asfaltın Reaksiyonu

400, 425 ve 450 °C sıcaklıklarındaki asfaltın piroliz kinetiği Şekil 3.7 (a-c) de verilmiştir. Üç şekilde de kolayca görüleceği gibi, saf asfaltın pirolizi ile kimyasal asfaltın reaksiyon sonuçları, resid mevcudiyetinden son derece etkilenmektedir. 400°C de Arabian Light asfaltın numunesi, başlangıç miktarına göre iki katına çıkmıştır. Arabian Heavy ve Maya asfaltın numunelerinin miktarları ise, 180 dakikalık bir reaksiyondan sonra, başlangıç miktarından fazla farklı olmamıştır. Buna rağmen Hondo asfaltını, diğer üç asfaltına kıyasla daha hızlı reaksiyon vermiştir. Ancak saf asfaltın ile kıyaslandığında, reaksiyon yavaştır. Dört asfaltın arasında sadece Arabian Light numunesi başlangıç miktarının üzerinde bir verim göstermiştir. 425 ve 450 °C de, AL numunesi miktarı başlangıç miktarının 2-3 katına çıkmış, daha sonra ilerleyen reaksiyon ile asfaltın başlangıç değerinin altına düşmüştür. Hondo asfaltın, reaksiyon hızı bütün sıcaklıklarda daha yüksek bir seviyede görülmüşken, AL numunesi en düşük reaksiyon hızını göstermiştir. AH ve Maya numuneleri ise, aynı hızda reaksiyona girmişlerdir.

3.1.2.6 Residten Maltin Üretimi

Şekil 3.8 (a-c), residin pirolizinden elde edilen maltin ağırlık fraksiyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, yükselen sıcaklıkta

maltinin yok olma hızı da artmıştır. İlk 20 dakikadan sonra maltinin yok olma hızı dört resid nümunesi için de eşit bir eğim vermiştir.

3.1.2.7 Residten Kok Üretimi

Şekil 3.9 (a-c) de, kullanılan 4 residin 400, 425 ve 450°C pirolizi neticesinde elde edilen kokun zamanla olan değişimi verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, bütün sıcaklıklarda asfaltenlere kıyasla daha az kok meydana gelmiştir.

3.2 Model Kimyasal Bileşiklerin Pirolizi

Resid, asfleten ve maltın ile yapılan reaksiyonlar neticesinde elde edilen bilgilerle, global sistemin kinetiğini ortaya koymak mümkün olmuştur. Ancak elde edilen neticelerden, asfalten ve resid moleküllerin kendi başlarına veya aralarında meydana getirdikleri reaksiyonlar hakkında veri almak mümkün olamamaktadır. Model kimyasal bileşiklerin pirolizindeki amaç, resid ve bileşenlerinin reaksiyonları sırasında temel rol oynayan moleküllerin meydana getirdiği gerçek kimyasal kinetiğin ortaya konulmasıdır. Resid ve bileşenlerinin elementel analiz neticeleri ve daha önceden de verilen literatür çalışmaları, karbon, hidrojen ve kükürt atomlarının petroli meydana getiren elementler arasında en büyük payı teşkil ettiği anlaşılmaktadır. Genelde, petrolde bulunan elementler arasında karbon ile hidrojen dışında kalan elementlerin % 10 dan daha az bir kısmı teşkil etmesi petrolün hidrokarbon bileşiklerinin karışımından ibaret olduğu varsayımının devamlılığını sağlamıştır. Sözü edilen bu husus, ağır ve hafif petrolerden elde edilen resid

üretimindeki hızlı artış, kükürdün proses sırasındaki etkilerini de ön plana çıkartmıştır. Residin koklaştırılması sırasında kükürdün önemli bir kısmı kotta kalmakta, bir kısımda akaryakıtta geçmektedir. Meydana gelen bu ürünler, daha sonra kullanıldıkları bölgede sebep oldukları çevre kirlenmesiyle zararlarına devam etmektedirler. Petrolde bulunan organik kükürdün karbon ve hidrojenden meydana gelen diğer bileşikler üzerindeki etkisi incelenerek, elde edilen kinetik veriler Monte Carlo Similasyonunda kullanılmıştır. Bu amaçla saf alkil aromatik bileşiklerle bir seri deneme yapılmıştır.

3.2.1 PDB ile kükürt Bileşikleri Reaksiyonları

Pentadesilbenzen (PDB) ile yapılan denemelede asfalten ve residin ihtiva ettiği dallanmış yapıdaki moleküllerin kinetik incelenmesinde kullanılacak reaksiyon hız sabitleri elde edilmiştir. Bu amaçla PDB önce tek başına reaksiyona sokulmuş daha sonra da % 5 (mol) oranlarında hazırlanan Tiofen(T), Desilmerkaptan(DM) ve Hekzilsulfat(HS) ile reaksiyona sokulmuştur. Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Tablo 3.2 deki reaksiyona kinetiği hesap neticelerinden görüleceği gibi, kükürt bileşiklerinin PDB reaksiyonları üzerinde hızlandırıcı etkisi vardır. Denemelerden elde edilen ana ürünlerin dağılımı Tablo 3.9, Tablo 3.10, Tablo 3.11, Tablo 3.12 gösterilmiştir.

3.2.2 Monte Carlo Reaksiyon Similasyonunda Kullanılan Model Bileşikler

Modelde kullanılan temsili bileşiklerin bir kısmına ait reaksiyon kinetikleri literatürden tedarik edilmiştir. Bunların arasından alkilnaftenik ve alkilhidroaromatiklere ait veriler Savage'in çalışmalarında elde edilmiştir(23). Parafinlere ait veriler ise Mushrush ve Hazlett' in çalışmalarından temin edilmiştir(18). Şekil 3.19' da, model bileşiklere ait reaksiyonlar özetlenmiştir.

3.3 Karmaşık Reaktif Sistemlerin Monte Carlo Similasyonu

Modern analitik cihazlar ile karmaşık sistemler hakkında ancak sınırlı bilgiler elde edilebilmektedir. Bu bilgiler ortalama özellikler olup, sistemi moleküler seviyede anlatmaktan uzak kalmaktadırlar. Bunun neticesi olarak da, petrol ve fraksiyonlarının modellenmesi uzun süre global seviyede kalmıştır. Dolayısıyla rafineri ürünlerinin tanımı, kaynama noktaları dağılımlarına veya çözünürlük sınıflamalarına göre yapılmıştır. Bu tür ayırma yöntemleri ile, bileşenlerin tek başına gösterdiği karakteristik özelliklerden ziyade, bunların bir araya gelmesiyle ortaya çıkan ortalama sayısal özellikler belirlenmektedir. Molekül içindeki bir atom veya atom grubunun reaktivitesi, molekülün büyüklüğü, şekli, işgal ettiği yer v.s. gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır. Neticeler her ne kadar sistemleri karakterize etse ve mukayeseli özet bilgiler verse de, analitik metod soruuları, reaksiyon kinetiği ve reaksiyon neticesinde meydana gelebilecek global ürünlerin tahminleri hususundaki sorulara çok defa cevap verememektedirler. Petrol ve bileşenlerinde olduğu gibi, molekül sayısının

10000'i bulduğu karmaşık sistemlerde, ürün kontrolü ve atıkların değerlendirilmesi veya tabiata zarar vermeden imhası, ancak bu sistemin moleküler seviyede reaksiyon gidişatını anlamakla mümkündür. Bu husus ancak, karmaşık sistemin moleküler seviyedeki iyi bir tanımı ile mümkün olabilmektedir. Günümüz analitik cihazlarında sağlanan çeşitli ayırma işlemlerinden sonra elde edilen petrol fraksiyonlarının ayrıntılı analizleri, moleküler seviyede önemli bilgiler ortaya çıkarabilmektedir. Ancak bu metodlar pahalıdır ve uzun zaman almaktadır(35). Bu metodlardan elde edilen veriler reaksiyon modeli teşkil etmede tek başlarına yeterli olmamaktadır. Bunun yanı sıra, resid veya ağır petrolle çalışıldığında, belli sıcaklıktan sonra numunenin uçuculuk özelliğini kaybetmesi, analitik metodların kullanımını sınırlamaktadır. Analitik cihazlarda meydana gelen büyük gelişme ve bilgisayarların ulaştığı işlem hızı, moleküler seviyede ki similasyonu ilgiyi arttırmıştır.

Hesap kimyası, günümüz laboratuvar metodlarına alternatif olarak yeni ürünlerin geliştirilmesinde bilgisayarların kullanılmasıyla maliyet ve zamanda önemli indirimler sağlamaktadır. Günümüz rekabet şartları, firmaların avantaj elde etmek için hesap kimyası metodlarına önem vermesine yol açmaktadır. Bu eğilim, günümüz kimyasının alışlagelmiş laboratuvar çalışmalarını bilgisayar başında gerçekleştirme eşiğine getirmiş bulunmaktadır. Hesap kimyası, bilhassa karmaşık kimyasal problemlerin çözümünde önemli bir vasıtaadır. Moleküler similasyon modellerinde reaktan ve ürünler gerçek moleküllerle ifade edilirler. Bu düşünceden hareketle, elementel analiz, proton NMR,

molekül ağırlığı ve SimDis gibi sisteme ait karakteristik global özellikleri veren metodlardan elde edilen veriler, Monte Carlo tekniğinin uygulanması ile moleküller yapı hakkında bilgilerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu bilgilerin PDF' lerin teşekkülünde kullanılmasıyla da sistemin sahip olduğu molekül dağılımının ortaya konulması sağlanmıştır. Monte Carlo simülasyonundan gaye, karmaşık kinetik proseslerin bilinen deterministik çözümlerine stokastik (tasavvuri), bir yaklaşımla alternatif bir çözüm getirmektedir. Deterministik modelleme metodlarının, problemin çözümüne farklı yaklaşımları vardır. Stokastik yaklaşım Monte Carlo simülasyonunu çözüm tekniği olarak kullanır. Deterministik model ise süreklilik gösteren matematik denklemlerden ibarettir. Tasavvuri yaklaşımda yapısal dağılım fonksiyonlarından faydalanılarak ayrı bir molekül inşa edilir. Süreklilik yaklaşımında ise fonksiyonel grupların veyahut moleküllerin konsantrasyonları ve bunların analitik dağılım fonksiyonları söz konusudur. Tasavvuri metodta moleküller teker teker reaksiyona uğrattırılır. Bu amaçla Markov zinciri kavramından elde edilen denklemler kullanılır. Molekülün bulunduğu hal, reaksiyon süresini temsil eder. Deterministik çözümde ise, konsantrasyonlar, adi diferansiyel denklemler çözümünden ortaya çıkan zaman bağımsız değişkenli fonksiyonlar olarak ifade edilirler. Tasavvuri yaklaşımda kinetik bilgiyi bulmak amacıyla N molekül (Markov zinciri) ortalamaları alınır. Monte Carlo Metodu sistemi yapıyı açık bir şekilde ortaya koyar ve temel reaksiyon bilgilerini ve reaktivite ile yapı arasındaki bağlantıyı temin eder(36). Tasavvuri Monte Carlo metodu

teşkil ettiği algoritma içinde, ağır petroler, resid ve asfaltenin yapısının açıklığa kavuşturulmasında gerekli olan ana hatları ortaya koyar.

3.3.1 Karmaşık Sistemin Karakterizasyonu ve Tasavvuri Temsili

Daha önce de bahsedildiği gibi, analitik cihazlarda meydana gelen gelişmeler sayesinde, karmaşık sistemlerde, reaktan ve reaksiyon ürünlerinin ortalama karakteristik özelliklerini temin edebilmek mümkündür. Bu değerli bilgilerden sistem hakkında daha çok veri almak, ancak bu verilerin dağılım fonksiyonları haline getirilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu sayede 10000 molekülden ibaret bir sistemde moleküllerin teker teker analitik ölçümleriyle uğraşılması yerine, sistemi meydana getiren karakterlerin temsil edildiği dağılım fonksiyonları ile de neticeye gitmek mümkündür. Metod, aslında genel bir metod olup, karmaşık tipte ve büyük sayılarda moleküllerin söz konusu olduğu sistemlerde uygulanmaktadır. Tezde amaçlanan önemli hususlardan bir tanesi de, kompleks sistemin, molekül özelliklerine dayanılarak temsil edilmesidir. Petrol fraksiyonlarının molekül özelliklerinin dağılım fonksiyonlarıyla ifadesi ilk olarak bazı araştırmacılar tarafından yapılmış ve oldukça başarılı neticeler elde edilmiştir(37). Bundan hareketle, kompleks sistemimizin yapı özelliklerinin PDF'lerin kullanılması ile ortaya konulabileceği düşünülmüştür. PDF'ler sistemin içindeki moleküllerin toplam özelliklerini yansıtır. Petrol ve fraksiyonlarını meydana getiren molekülleri temsil eden bu karakterler, molekül içindeki naftenik halka sayısı, aromatik halka sayısı, aromatik halkaya bitişik naftenik halka sayısı,

aromatik ve nafterik halkaların toplam dallanma derecesi, yan zincir karbon sayısı ve serbest parafin sayısı ile uzunluğu ve inşa edilen molekülün asfalten olması durumunda molekülün sahip olduğu tabaka sayısıdır. Kompleks sistemin tasavvuri temsilindeki ikinci kademe, elde edilen bu dağılım fonksiyonlarının , bilgisayar tarafından temin edilen random sayısı ile karşılaştırılması neticesinde molekül yapısının ortaya konulmasıdır. Ancak, dağılım fonksiyonlarının (PDF) bağımsız olarak random şeklinde örneklendirilmesi neticesinde ortaya çıkan moleküllerin bir kısmının sisteminin karakteristik özellikleri ile uyumsuz durumda bulunması daima sözkonusu olabilmektedir. Bunun için de, aşağıda açıklandığı şekliyle şartlı ihtimal fonksiyonu kullanılmıştır. PDF'ler değişik formlarda olabilirler. En yaygın olarak bilinen PDF, normal Gaussian dağılım fonksiyonudur (38). Modelimizde chi-square, gama ve üstel dağılım fonksiyonları kullanılmıştır. PDF'lerin seçimi ve PDF parametrelerinin tesbiti, kompleks sistemin anlatımında hayati bir rol oynar. PDF'lerin seçimi, literatür verileri ile bunların kullanımında kazanılan tecrübeler üzerine dayanılarak yapılmıştır. Bununla beraber, PDF parametrelerinin tesbiti için iteratif bir metod geliştirilmiştir. Bu metod ile Tablo 2.1' de gösterilen analitik veriler kullanılarak, sekiz resid örneği için optimize PDF parametreleri ortaya konulmuştur.

3.3.2 Şarh İhtimal Fonksiyonlarının Kullanımı

Sistemi temsil eden karakteristik vasıfların bazıları, inşa edilen her bir molekül için sabit değildir. Mesela, dallanma derecesini temsil eden tek bir PDF kullanımı neticesinde, molekülü meydana getiren naftenik ve aromatik halkaların sayısından, bağımsız olarak ortalama bir dallanma derecesi hesaplanabileceği mümkün olabilmektedir. Düşük sayıda aromatik ve naftenik halka ihtiva eden bir molekül, sistemin sahip olduğu ortalama molekül ağırlığı ve kaynama noktasına erişebilmek için daha çok yan zincire veyahut daha uzun zincirlere ihtiyaç duyacaktır. Sistemin bütününe ait ortalama bir dallanma derecesi gerçekçi olmayacaktır. Bu durumu düzeltmek için, şarh ihtimal fonksiyonları kullanılmıştır. Bu sayede de, random olarak inşa edilen moleküllerin, bilinen karakteristik özelliklere uyması sağlanmıştır. Kullanılan PDF'lerin sahip olduğu minimum ve ortalama parametreleri, inşa edilen molekülün kaynama noktasına ulaşabilecek büyüklük sınırlandırılır. Şarh PDF'lerin uygulanmasında, önce molekülün sahip olduğu aromatik ve naftenik halka sayısı, bilahere halkaları çevreleyen yan zincir sayısı tesbit edilir. Eğer dallanmış molekülün kaynama noktası, residin sahip olduğu kaynama noktası üzerinde bir değer taşıyorsa, bu durumda PDF'nin sahip olduğu minimum (0), ortalama ise (X) olur. Diğer taraftan dallanmış molekül, residin başlangıç kaynama noktası altındaki bir değerde kaynıyorsa, molekülün bir yan zincire sahip olması gerektiği ortaya çıkar ki, bu durumda PDF minimum(1), ortalama ise (X+1) şeklinde olacaktır. Şarh PDF'lerin

uygulanmasında ayrıca yan zincirin uzunluğu da tesbit edilmiştir. Şayet kaynama noktasını arttırmak için yan zincire ihtiyaç duyuluyorsa, PDF için minimum (1) ve ortalama (Y) olacaktır. Bunun dışındaki durumlarda ise, yan zinciri temsil eden PDF nin teşekkülü için gerekli olan minimum ve ortalama parametreler, kaynama noktaları, korelasyonundan elde edilebilmektedir. Şartlı ihtimal dağılım fonksiyonlarının (CPDF) kullanımı, PDF'lerin kullanımı gücünü arttırmıştır. Buna karşılık kullanılan PDF sayısını da azaltmıştır.

3.3.3 İteratif PDF Optimizasyonu

Karmaşık petrol sistemini tam olarak temsil eden PDF'lerin teşekkülü, bu sistemin özelliklerinin ölçülmesiyle mümkündür. Amaç, PDF neticelerinin çalışılan sistem ile uyuşmasıdır. Tek başına random proses vasıtasıyla elde edilen PDF parametrelerinin kullanımından ortaya çıkan neticeler, sistemi tam anlamıyla temsil etmekten uzak kalmaktadırlar. Sistemin tam manasıyla karakterizasyonu için, PDF parametrelerinin seçiminde bir iteratif yaklaşım yöntemi kullanılmıştır. Bu yaklaşım, gerçek sistem özellikleri kullanıldığında random olarak teşekkül ettirilmiş olan moleküllerin meydana getirdiği sistem molekülleri arasındaki farkı minimuma indirir. Algoritmanın çalışma şekli şöyle izah edilebilir: Sistem karakterlerini anlatan PDF parametrelerinin tesbiti, analitik veriler ve farklı fonksiyonların kullanımından kazanılan tecrübeler ile yapılmıştır. Eldeki PDF'lerden, moleküller meydana getirilmiştir. Fiziksel özellik bağlantılarından faydalanarak, moleküller analiz edilmiş ve sisteme ait ortalama

molekül ağırlığı, çözünürlük sınıflandırması ve kaynama noktalarına göre fraksiyonların dağılımı hesaplanmıştır. Daha sonra moleküller, aşağıda anlatıldığı şekilde reaksiyona sokulmuşlardır. Yine daha sonra izah edileceği gibi reaksiyon ürünleri analiz edilerek, sistemin özellikleri tekrar hesaplanmıştır. Bundan sonra, kullanılan objektif fonksiyon içinde algoritmanın meydana getirdiği fiziksel özellikler ile gerçek sistemin fiziksel özellikleri arasındaki fark, kabul edilen aralıkta erişilinceye kadar optimizasyona devam edilmiştir.

3.3.4 Sistemin Tasavvuri Anlatımı

3.3.4.1 Asfalten Molekülünün Bilgisayar Yardımı ile Teşekkülü

Bilgisayarın sözü geçen dağılım fonksiyonlarını entegre ederek, neticelerin ortaya çıkma ihtimalleri 0 ile 1 arasında olacak şekilde indirgenmesi sağlanmıştır. Şekil 3.14 de görüldüğü gibi, Y eksenindeki 0 ile 1 arasında yerleştirilen random bir sayının fonksiyonla kesiştiği yerden X eksenine tekabül eden değer, sistemin özelliklerinden birini vermektedir. Şekilde bilgisayarın verdiği random, X ekseninde, üç adet tabakanın varlığına tekabül etmektedir. Dolayısıyla sistemin temel vasıflarından kaynaklanarak, 10000 asfalten molekülü arasındaki bu molekülün, üç tabakadan ibaret olduğu ortaya konulur. Daha sonra bu tabakaların sahip oldukları aromatik halka sayısını tesbit etmek için, ikinci bir random sayı (RN) daha çekilerek, aromatik halka sayısı tesbit edilir. Şekil (3.14) deki örnekte bu sayı dördütdür. Dört halkanın mümkün olan konfigürasyonları arasından bir tanesini seçmek için yeni bir random

sayı daha çekilmiş ve neticede ortaya çıkan yapı, şekilde gösterilmiştir. Bundan sonraki işlem, aromatik halka üzerindeki doymuş halka sayısının tesbitidir. Buradaki şekilde görülen dört halkalı aromatik yapının her biri, aromatik halka üzerine oturabilecek şekilde on tane naftenik halka taşıyabilir. böyle bir molekül için bütün konfigürasyonların meydana gelme ihtimali $1/10$ dur. Yani, ortaya çıkan yapı % 100 dallanmış olsa, bile taşıyabileceği yan zincir sayısı 10 dur. Bilgisayarca verilen random sayı bu molekül için bir naftenik halkaya tekabül etmektedir. Halkaların dallanma derecesi bir random sayı daha çekilerek tesbit edilmiştir. Random sayıya tekabül eden dallanma derecesinin % 30 olması durumunda, halkalı yapının sahip olduğu zincir sayısı tam sayı olarak üçtür. Bu alifatik zincirlerin dağılımı yine random olarak yapılmıştır. son işlem ile, her bir alifatik zincirin uzunluğu, aynı dağılım fonksiyonundan çekilen üç adet random sayı ile tesbit edilmiştir. Şekil 3.15 (a-b) de random proses neticesinde inşa edilen asfaltın molekül ile, bu molekülün inşası sırasında ortaya çıkan veri kodları görülmektedir. Molekülün inşasında kullanılan PDF' ler örneklendirilerek 10000 farklı asfaltın molekülü inşa edilir.

3.3.4.2 Moleküllerin Teşekkülünde Kullanılan Yapı Elemanlarının Tanımı ve Resid Örneği

Şekil 3.16' da petrol numunesinin inşasında takip edilen yolu izah edilmektedir. Metod 10000 molekül ihtiva eden bir numunenin yapısını tesbit edebilmektir. Metod ilk olarak molekül tipini ortaya çıkarır. Bundan sonra şekildeki yol takip edilerek PDF'

ler vasıtasıyla moleküller teşkil edilir. Resid nümunelerinde maksimum aromatik halka sayısı beş olarak alınmıştır. Beş halkadan sonra ortaya çıkan konfigürasyon sayısı son derece arttığından ve dolayısıyla literatür verileri de göz önüne alındığında, bu sayının beşi aşamayacağı şartı ön plana çıkmıştır(39). Bundan başka dört ve beş halkalı aromatik sistemlerde en çok rastlanan yapıların konfigürasyonu dikkate alınmıştır.

3.3.4.3 Moleküllerin Tanımlanması

Bilgisayarda molekül yapısı üç ana seviye içinde ifade edilmiştir: Molekül tipi, bu molekülü meydana getiren grup tipleri ve neticede grupların meydana getirdikleri atom tipleri. Bu seviyelere ait veriler bilgisayarda dosyalanmıştır. Molekülün inşasında kullanılan genel grup tipleri ile atom tipleri ve bunlara tekabül eden kod numaraları, Tablo 3.3' de 1, 2 ve 3 aromatik halkalı moleküllerin grup veri dosyaları olarak görülmektedir. Dört ve beş aromatik halkaya sahip moleküller için veri dosyaları Tablo 3.4 ve Tablo 3.5 de verilmiştir. Tablo 3.6' de verilen a-f gruplarına ait atomların bilgisayarda tanımlanma yöntemi görülmektedir. Tablo 3.7 de de görüldüğü gibi, Monte Carlo Similasyonunda yedi temel molekül grubu kullanılmıştır. Verilen örnekte, gruplar arasındaki aromatik halka altı atomdan ibaret olup, bu atomların (A-F) konumunda 6-1-2-3-4-5 düzeninde bağlantı halinde oldukları kabul edilir Tablo3.8. Yukarıda sözü edilen veri tabloları molekül inşası için gerekli veriyi sağlamıştır. Grup dosyaları içinde grup numarası, grup tipi, grup atom sayısı ve bu atomların (A-F) sırasına göre grup içindeki dizilişleri verilmektedir. Tablolardan da görülebileceği gibi, aromatik

petekdeki halka sayısı yükseldikçe meydana gelebilecek konfigürasyon sayısı da hızla artmaktadır. Bundan dolayıda, meydana gelebilecek olan molekül konfigürasyonu en çok rastlanan moleküller için sınırlanmıştır. Atom dosyaları içinde atom numaraları, atomun iki boyutlu uzaydaki konumu, atom tipi ve her atomun diğer atomlar ile yaptığı bağlar sıralanmıştır.

3.3.4.4 Monte Carlo Reaksiyon Algoritmaları

Residteki moleküler yapının her bir molekül için açık bir şekilde tanımı, molekülde reaksiyona girebilecek bağların random olarak tesbitini mümkün kılmıştır. Organik bileşiklerin literatürden temin edilen termel reaksiyonu ile ilgili geniş bilgiler ve keza laboratuardaki model bileşiklerden elde edilen değerler, bilahare temsili moleküllerin kinetik hesaplamalarında kullanılmıştır. Sistem halinin tesbitine bağlı olarak iki türlü Monte Carlo reaksiyon algoritması vardır. Temsili molekülün reaksiyonu Markov zincirlerinden faydalanılarak meydana getirilen denklemler Monte Carlo sisteminde iki farklı şekilde örneklendirilebilirler. Bu denklemler sabit zaman ve değişken zaman metodları olarak adlandırılırlar. 1.Mertebe reaksiyonu, Markov zincirinden faydalanılarak ortaya konulduğu gibi, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir(40).

$$P_{AB} = 1 - e^{-k_{ab} \cdot t} \quad (1)$$

Sabit zaman algoritmasında zaman, bağımsız değişkendir. Algoritmanın çalışma yöntemi Şekil 3.17 da görülmektedir. Markov zinciri vastasıyla elde edilen denklem, artan zaman aralıklarıyla örneklendirilir. Sabit zaman algoritmasında sistem tek bir molekül olarak tanımlanır. Sistemin alacağı hal ise, A veya B dir. Sabit zaman algoritmasında çekilen random sayı P_{AB} değerinden daha küçükse , A molekülünün B molekülüne dönüştüğü kabul edilir., aksi takdirde A molekülü değişmeden kalır Şekil 3.18. Tek reaksiyonun söz konusu olduğu $A \rightarrow B$ durumunda, sabit zaman ve değişken zaman Monte Carlo algoritmalarını kullanmak nispeten daha kolaydır. Sabit zaman algoritmasını, molekülün aynı anda pekçok paralel reaksiyon verme ihtimali olması durumunda uygulamak güçtür. Değişken zaman metodunda ise , reaksiyon teşekkülü için gerekli olan zaman, sistemin halini tesbit eder. Bu durumda zaman, bağımlı değişken olmaktadır. Diğer bir deyişle Monte Carlo metodunun işleyişi, reaksiyon-reaksiyon şeklindedir.

Monte Carlo simülasyonu metodu 10000 molekülün reaksiyonundan ortaya çıkan 10000+ molekülü tesbit eder. Denklem 1 'in yeniden düzenlenmesiyle,

$$t = - \ln (1-RN) / k_{ab} \quad (2)$$

bağıntısı elde edilir. Çekilen random sayı ise , A 'nın B 'ye dönüşümü sırasında geçen zamanı tesbit eder. Bundan sonraki işlemde ise, mümkün olan reaksiyonlardan hangisinin gerçekleşeceğini tesbit etmek için bir random sayı daha çekilir. Örneğimizdeki $A \rightarrow B$ reaksiyonunda sadece bir reaksiyonun meydana gelmesi söz

konusudur. Random sayılarının kullanıldığı bu tür bir örneklendirmede her bir molekül için ayrı bir reaksiyon zamanı ortaya çıkacaktır. 10000 molekülün reaksiyona sokulması, metodun güvenilirliğini garantilemiştir. Değişken zaman Monte Carlo algoritması, reaksiyon-reaksiyon şeklinde birbirini takip eden reaksiyonların modellenmesi problemini ortadan kaldırmıştır. Ancak random sayılarının karakteristiğinden dolayı değişken zaman algoritması hedefe ulaşmak için uzun bir zaman ihtiyaç gösterecektir. İki metodun, kullanıldığı durumlara göre iyi neticeler verdiği vakalar da vardır. Termal piroliz reaksiyonlarında olduğu gibi hızlı ilerleyen mekanizmaya sahip kompleks reaksiyon sistemlerinde, değişken zaman metodu elverişli olmamaktadır. Asfaltini veya residi meydana getiren herhangi bir molekül, reaksiyona girme bakımından multifonksiyonel özelliğe sahiptir. Molekül, Şekil 3.15 de görüldüğü gibi, bünyesi içinde farklı fonksiyonel gruplar ile reaksiyonlar verebilir. Paralel olarak ilerleyen bu tür reaksiyonlar, takip ettikleri yollar (reaction pathways) ve keza bu yolların hız sabitleri ile karakterize edilirler. Böylelikle bir molekülün reaksiyona girme ihtimali, molekülün toplam reaksiyona girme ihtimali ile belirlenir. Bunun yukarıdaki denkleme yerleştirilmesi ile aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$t = - \ln (1-RN) / \sum k(i) \quad (3)$$

Monte Carlo similasyonu, her reaksiyondan sonra geçen zamanı, bir önceki reaksiyon zamanına ekler ve reaksiyonla değişen molekül yapısı ile ortaya çıkan yeni molekülü, grup ve atom data dosyalarına kaydeder. Bu proses, ön görülen reaksiyon zamanına ulaşılan kadar böylece devam eder.




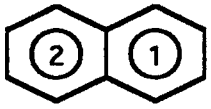
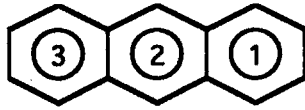
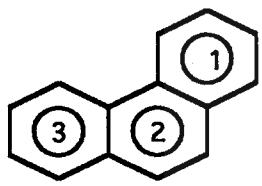
Tablo 3.1 Arabian Light Asfelten Pirolyzi, Gaz Ürün Analizi

Zaman (dak.)⇒	20	40	60	90	120	180
ÜRÜNLER (% Mol)						
CH ₄	45	47	47	51	50	54
CO ₂	10	11	11	10	10	12
C ₂ H ₄	18	8	9	6	5	3
C ₂ H ₆	17	14	10	6	6	4
H ₂ S	10	13	9	12	13	13
C ₃ H ₆	0	1	5	4	4	3
C ₃ H ₈	0	2	4	3	2	1
C ₄ H ₈ /i-C ₄ H ₁₀	0	2	3	3	3	3
n-C ₄ H ₁₀	0	1	1	2	2	2
C ₅ H ₁₀ / i-C ₅ H ₁₂	0	1	1	1	1	1
n-C ₅ H ₁₂	0	0	0	1	1	1
Bilinmeyenler	0	0	1	1	3	3

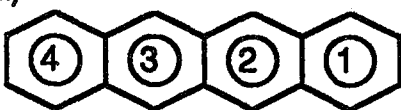
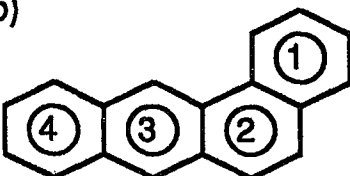
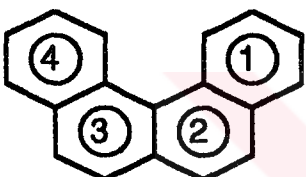
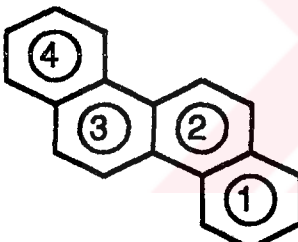
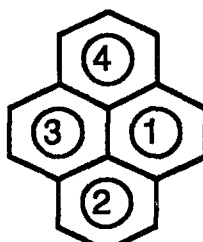
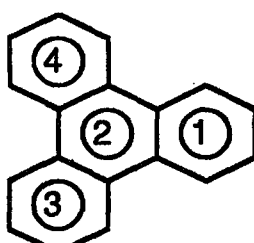
Tablo 3.2 PDB +Sulfür Bileşigi Pirolizi Arrhenius Parametreleri

Reaksiyon \Rightarrow	PDB	PDB/DM	PDB/HS	PDB/T
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) \downarrow	$k \cdot 10^{-4}/s^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}/s^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}/s^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}/s^{-1}$
400	1.24	1.66	1.73	1.41
425	4.17	4.73	4.92	4.08
450	9.21	15.98	15.8	9.75
E^*	38.8	43.7	43.6	37.4
$\log_{10}A$	8.7	10.4	10.4	8.3

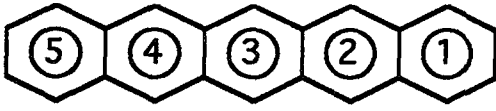
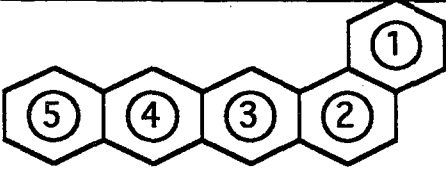
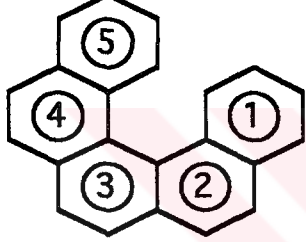
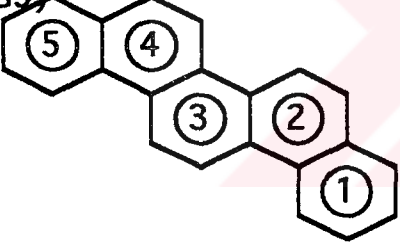
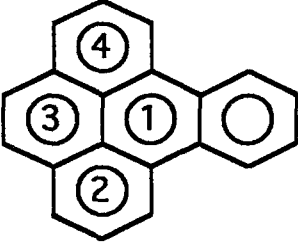
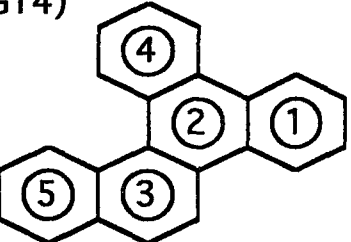
Tablo 3.3 MC Similasyonunda Kullanılan 1-3 Halkalı Aromatik Bileşiklerin Grup Kodları

Aromatik Yapı	Grup sayısı Gn	Grup tipi Gt	Bağlantı Gna	Grup atomları Ga
Tek Halka 	1	2	6	6 1 2 3 4 5
İki Halka 	1	2	6	6 1 2 3 4 5
	2	2	6	7 8 6 5 9 10
Üç Halka 	1	2	6	6 1 2 3 4 5
	2	2	6	8 7 6 5 10 9
	3	2	6	12 11 8 9 14 13
Üç Halka 	1	2	6	6 1 2 3 4 5
	2	2	6	10 5 4 7 8 9
	3	3	6	12 11 10 9 14 13

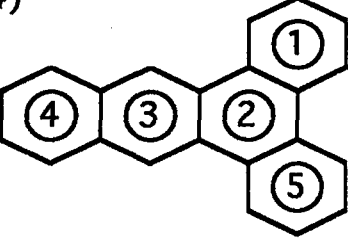
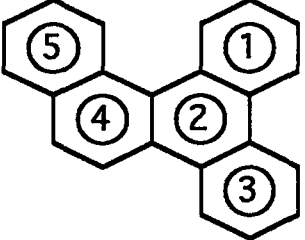
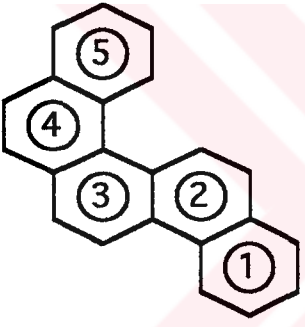
Tablo 3.4 MC Similasyonda Kullanılan 4 Halkalı Aromatik Bileşiklerin Grup Kodları

Dört aromatik halkanın farklı dizilişleri	Grup 4	Tip Gt	Bağlantı sayısı	Bağlantı
a) 	1 2 3 4	2 2 2 2	6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12 17 18 13 12 15 16
b) 	1 2 3 4	2 2 2 2	6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 10 5 4 7 8 9 13 14 10 9 11 12 17 18 13 12 15 16
c) 	1 2 3 4	2 2 2 2	6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 10 5 4 7 8 9 13 14 10 9 11 12 16 17 18 14 13 15
d) 	1 2 3 4	2 2 2 2	6 6 6 6	4 3 15 16 17 18 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 12 13 14 10 9 11
e) 	1 2 3 4	2 2 2 2	6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 13 5 4 16 15 14 11 10 6 5 13 12 9 8 7 1 6 10
f) 	1 2 3 4	2 2 2 2	6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 18 8 7 15 16 17 12 13 14 10 9 11

Tablo 3.5 MC Similasyonunda Kullanılan 5 Halkalı Aromatik Bileşiklerin Grup Kodları

Beş aromatik halkanın farklı dizilişleri	Grup 5	Tip Gt	Bağlantı sayısı	Bağlantı
G1) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	16 19 20 21 22 17 2 15 16 17 18 3 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12
G2) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	19 20 21 22 16 15 2 15 16 17 18 3 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 22
G12) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	19 20 21 22 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 12 13 14 10 9 11 15 16 17 18 14 13
G9) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	18 17 22 21 20 19 2 15 16 17 18 3 6 1 2 3 4 5 9 8 7 1 6 10 13 14 9 10 11 12
G13) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 11 8 7 18 19 20 15 16 17 10 9 14 13 14 9 8 11 12
G14) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 18 8 7 15 16 17 12 13 14 10 9 11 20 19 18 17 22 21

Beş aromatik halkanın farklı dizilişleri	Grup 5	Tip Gt	Bağlantı sayısı	Bağlantı
G6) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	16 17 18 19 20 15 20 19 21 22 2 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12
G5) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	19 20 21 22 2 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12 16 17 18 14 13 15
G3) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	17 19 20 21 22 18 15 16 17 18 2 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12
G7) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	19 20 21 22 2 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12 18 12 11 15 16 17
G8) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	10 11 12 13 2 1 2 13 14 15 16 3 6 1 2 3 4 5 8 9 10 1 6 7 18 19 20 9 8 17
G15) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	19 20 21 22 17 16 15 16 17 18 2 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12

Dört aromatik halkanın farklı dizilişleri	Grup 5	Tip Gt	Bağlantı & sayısı	Bağlantı
G4) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	15 16 17 18 2 1 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 13 14 9 8 11 12 4 3 19 20 21 22
G11) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	15 16 17 18 2 1 6 1 2 3 4 5 4 3 19 20 21 22 9 10 6 5 7 8 12 13 14 10 9 11
G10) 	1 2 3 4 5	2 2 2 2 2	6 6 6 6 6	4 3 19 20 21 22 6 1 2 3 4 5 9 10 6 5 7 8 12 13 14 10 9 11 15 16 17 18 14 13

Tablo 3.6 MC Similasyonunda Kullanılan 4 Halkalı Aromatik Bileşiklerin Atom Kodları

DÖRT HALKALI AROMATİK YAPILARIN ATOM SEVYESİNDE TANIMI							
ATOM no	KONUM x, y	ATOM tipi	BAĞ NO B1 B2 B3	ATOM no	KONUM x, y	ATOM tipi	BAĞ NO B1 B2 B3
a)				b)			
1	3 1	4	2 6 0	1	2 3	4	2 6 0
2	4 0	4	1 3 0	2	3 2	4	1 3 0
3	4 -1	4	2 4 0	3	3 1	4	2 4 0
4	3 -2	4	3 5 0	4	2 0	3	3 5 7
5	2 -1	3	4 6 7	5	1 1	3	4 6 10
6	2 0	3	1 5 10	6	1 2	4	1 5 0
7	1 -2	4	5 8 0	7	2 -1	4	4 8 0
8	0 -1	3	7 9 11	8	1 -2	4	7 9 0
9	0 0	3	8 10 14	9	0 -1	3	8 10 11
10	1 1	4	6 9 0	10	0 0	3	5 9 14
11	-1 -2	4	8 12 0	11	-1 -2	4	9 12 0
12	-2 -1	3	11 13 15	12	-2 -1	3	11 13 15
13	-2 0	3	12 14 18	13	-2 0	3	12 14 18
14	-1 1	4	9 13 0	14	-1 1	4	10 13 0
15	-3 -2	4	12 16 0	15	-3 -2	4	12 16 0
16	-4 -1	4	15 17 0	16	-4 -1	4	15 17 0
17	-4 0	4	16 18 0	17	-4 0	4	16 18 0
18	-3 1	4	13 17 0	18	-3 1	4	13 17 0
c)				d)			
1	2 3	4	2 6 0	1	1 1	4	2 6 0
2	3 2	4	1 3 0	2	2 0	4	1 3 0
3	3 1	4	2 4 0	3	2 -1	3	2 4 15
4	2 0	3	3 5 7	4	1 -2	3	3 5 18
5	1 1	3	4 6 10	5	0 -1	3	4 6 7
6	1 2	4	1 5 0	6	0 0	3	1 5 10
7	2 -1	4	4 8 0	7	-1 -2	4	5 8 0
8	1 -2	4	7 9 0	8	-2 -1	4	7 9 0
9	0 -1	3	8 10 11	9	-2 0	3	8 10 11
10	0 0	3	5 9 14	10	-1 1	3	6 9 14
11	-1 -2	4	9 12 0	11	-3 1	4	9 12 0
12	-2 -1	4	11 13 0	12	-3 2	4	11 13 0
13	-2 0	3	12 14 15	13	-2 3	4	12 14 0
14	-1 1	3	10 13 18	14	-1 2	4	10 13 0
15	-3 1	4	13 16 0	15	3 -2	4	3 16 0
16	-3 2	4	15 17 0	16	3 -3	4	15 17 0
17	-2 3	4	16 18 0	17	2 -4	4	16 18 0
18	-1 2	4	14 17 0	18	1 -3	4	4 17 0

ATOM no	KONUM x, y	ATOM tipi	BAĞ NO B1 B2 B3	ATOM no	KONUM x, y	ATOM tipi	BAĞ NO B1 B2 B3
e)				f)			
1	1 2	3	2 6 7	1	2 1	4	2 6 0
2	2 1	4	1 3 0	2	3 0	4	1 3 0
3	2 0	4	2 4 0	3	3 -1	4	2 4 0
4	1 -1	3	3 5 16	4	2 -2	4	3 5 0
5	0 0	3	4 6 13	5	1 -1	3	4 6 7
6	0 1	3	1 5 10	6	1 0	3	1 5 10
7	1 3	4	1 8 0	7	0 -2	3	5 8 15
8	0 4	4	7 9 0	8	-1 -1	3	7 9 18
9	-1 3	4	8 10 0	9	-1 0	3	8 10 11
10	-1 2	3	6 9 11	10	0 1	3	6 9 14
11	-2 1	4	10 12 0	11	-2 1	4	9 12 0
12	-2 0	4	11 13 0	12	-2 2	4	11 13 0
13	-1 -1	3	5 12 14	13	-1 3	4	12 14 0
14	-1 -2	4	13 15 0	14	0 2	4	10 13 0
15	0 -3	4	14 16 0	15	0 -3	4	7 16 0
16	1 -2	4	4 15 0	16	-1 -4	4	15 17 0
				17	-2 -3	4	16 18 0
				18	-2 -2	4	8 17 0

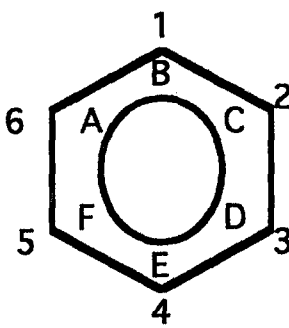
Tablo 3.7 Monte Carlo Similasyonunda Kullanılan Molekül Grupları

Gtip	Grup
1	Yan alifatik Zincir 
2	Aromatik Halka 
3	Naftenik Halka 
4	Serbest Olefin 
5	Serbest Parafin 
6	Yan olefenik zincir 
9	Tabakalar arasi alafitik zincir 

Tablo 3.8 Monte Carlo simülasyonunda Kullanılan Atom Grupları

Atip	Atom
1	-CH ₃ (Metil)
2	-CH ₂ (Metilen)
3	>C= (iç Aromatik)
4	-CH= (Çevre aromatik)
5	-CH ₂ (Naftenik)
6	CH ₂ (Alfa olefin carbon)
7	-CH= (İç olefin)
9	-CH ₂ (Tabakalar arası bağ)

Atomlar arası bağlantının aromatik halkadaki tanımı



The diagram shows a benzene ring with a circle inside representing delocalized electrons. The vertices of the ring are labeled with numbers 1 through 6 in a clockwise direction starting from the top. The bonds between the vertices are labeled with letters A through F: A is between 1 and 2, B is between 2 and 3, C is between 3 and 4, D is between 4 and 5, E is between 5 and 6, and F is between 6 and 1.

Tablo 3.9. PDB Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı

Zaman (dak)	20	40	60	90	120	180
Ürünler (400°C)						
Toluen	3.30	5.16	7.00	10.15	11.4	16.74
Etilbenzen	0.25	0.47	0.58	1.03	1.3	2.43
Stiren	1.03	1.08	1.49	1.69	1.82	2.02
Tridekan	1.44	2.17	2.72	3.72	4.11	4.78
1-Tetradeken	2.16	2.53	3.06	2.95	2.96	0.92
PDB	76.25	70.74	63.6	52.14	51.53	22.97

Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(400°C)					
Toluen	8.23	16.73	22.89	28.79	28.79
Etilbenzen	0.88	2.28	3.82	6.34	6.34
Stiren	3.12	3.196	3.5	3.86	3.86
Tridekan	3.175	4.99	5.43	5.23	5.23
1-Tetradeken	3.92	3.07	1.97	0.94	0.94
PDB	59.05	31.76	19.7	8.82	8.82

Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(450°C)					
Toluen	21.64	33.37	32.86	37.18	40.41
Etilbenzen	3.91	9.76	10.65	15.83	16.02
Stiren	5.42	4.03	3.82	3.04	2.19
Tridekan	4.51	3.088	2.05	1.38	1.12
1-Tetradeken	3.19	0.50	0.96	0.25	0.25
PDB	20.41	3.84	3.76	0.956	0.156

Tablo 3.10. PDB+Tiofen Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı

Zaman (dak)	20	40	60	90	120	180
Ürünler (400°C)						
Toluen	2.59	4.16	6.50	8.79	11.23	19.9
Etilbenzen	0	0.35	0.61	0.83	1.24	3.20
Stiren	0.75	1.26	1.45	1.35	1.67	2.87
Tridekan	0.97	1.72	2.45	3.22	4.11	5.24
1-Tetradeken	1.73	2.57	2.86	2.48	2.46	0.87
PDB	81.7	72.17	60.70	48.24	39.72	20.10

Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(425°C)					
Toluen	7.57	13.63	18.93	26.14	29.85
Etilbenzen	0.74	1.73	3.17	5.47	7.60
Stiren	2.94	3.60	3.22	3.70	3.81
Tridekan	0.386	0.40	4.97	4.84	4.61
1-Tetradeken	3.76	3.74	2.13	1.44	0.10
PDB	66.01	33.83	18.76	10.52	6.15

Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(450°C)					
Toluen	19.44	29.79	31.82	35.07	37.08
Etilbenzen	3.42	8.56	10.37	13.56	14.48
Stiren	4.92	3.78	3.59	2.03	1.78
Tridekan	3.91	3.40	2.37	1.28	0.87
1-Tetradeken	2.99	0.66	0.46	0.24	0.17
PDB	19.31	3.44	2.12	0.322	0.23

Tablo 3.11. PDB+HS Pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı

Zaman (dak)	20	40	60	90	120	180
Ürünler (400°C)						
Toluen	2.38	4.77	6.69	10.0	13.61	15.66
Etilbenzen	0.40	0.66	0.86	1.33	1.99	2.52
Stiren	0	0.74	0.83	0.97	1.40	2.26
Tridekan	0.86	1.58	2.12	2.90	3.67	4.12
1-Tetradeken	1.13	1.74	1.82	2.40	2.39	1.68
PDB	70.79	51.51	37.58	43.07	33.43	15.81

Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(425°C)					
Toluen	9.24	16.55	20.20	28.26	32.18
Etilbenzen	1.21	2.45	3.77	5.85	7.18
Stiren	3.29	3.59	4.55	3.79	3.24
Tridekan	3.80	5.07	5.38	5.39	5.20
1-Tetradeken	3.46	2.61	2.089	1.09	0.69
PDB	43.82	23.35	12.175	6.75	3.90

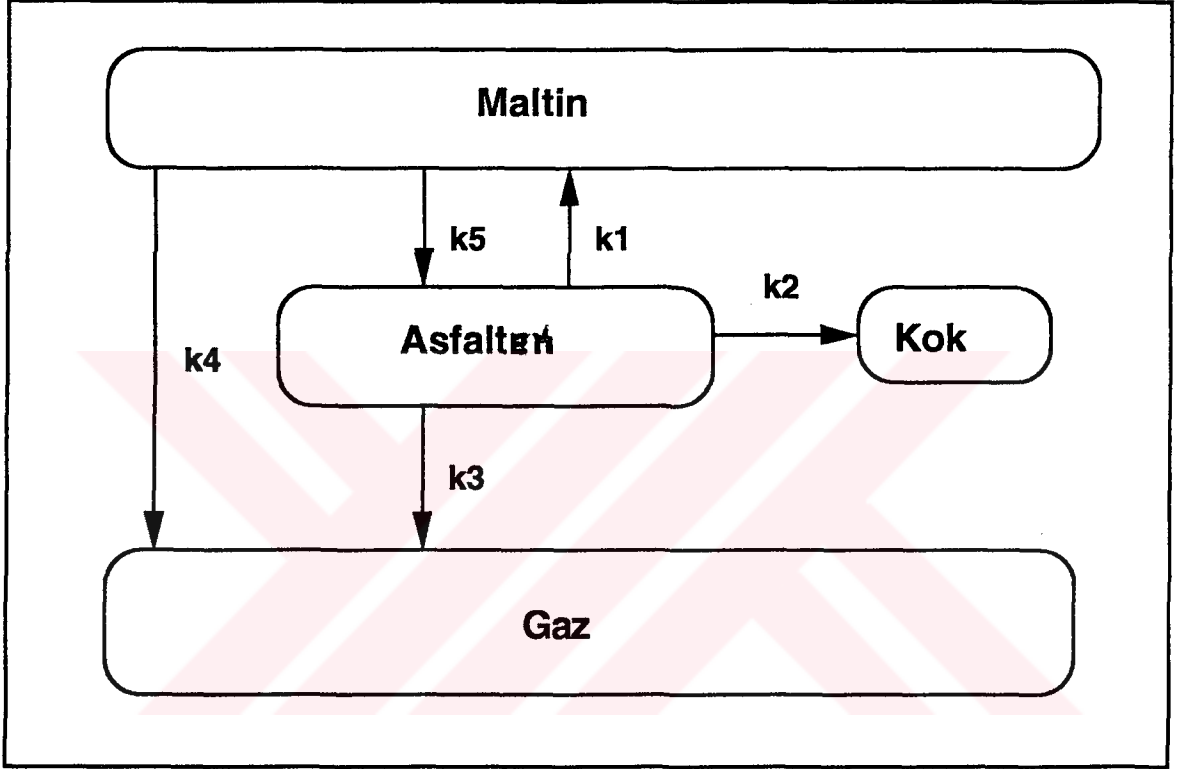
Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(450°C)					
Toluen	22.23	35.11	38.04	38.44	40.81
Etilbenzen	3.86	9.31	11.20	12.82	13.31
Stiren	4.11	4.43	3.21	1.1	1.16
Tridekan	5.19	3.66	2.53	0.91	0.85
1-Tetradeken	2.26	1.16	0.65	0.20	0.14
PDB	13.16	1.38	0.49	0	0

Tablo 3.12. PDB+DM pirolizinden Elde Edilen Ana Ürünlerin Dağılımı

Zaman (dak)	20	40	60	90	120	180
Ürünler (400°C)						
Toluen	2.60	4.66	7.03	10.94	14.93	22.82
Etilbenzen	0.20	0.45	0.86	1.33	1.79	3.60
Stiren	0.51	0.77	0.71	1.52	1.85	2.76
Tridekan	0.81	1.48	1.97	3.40	4.03	5.40
1-Tetradeken	1.34	2.06	2.26	2.98	2.87	2.0
PDB	68.69	51.66	48.06	40.95	33.94	17.21

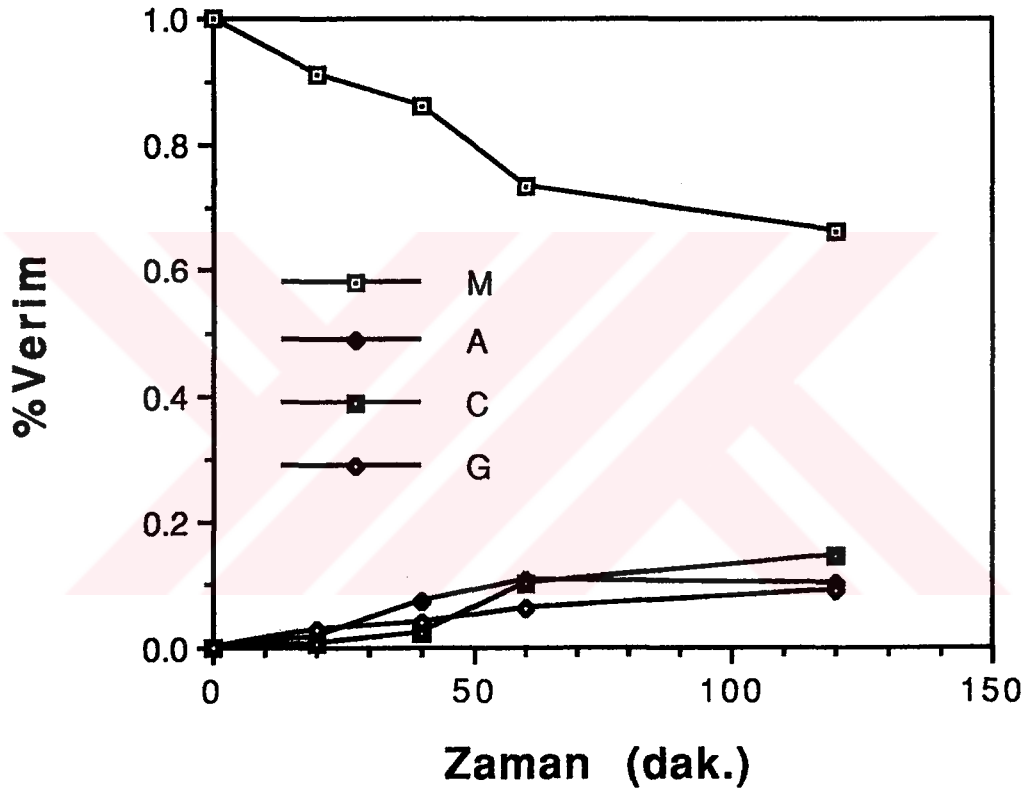
Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(425°C)					
Toluen	8.27	18.20	22.83	29.90	34.11
Etilbenzen	0.83	2.49	3.58	5.51	7.48
Stiren	2.56	2.76	3.31	3.70	4.43
Tridekan	3.11	5.09	5.58	5.80	5.42
1-Tetradeken	2.96	2.59	2.05	2.01	1.55
PDB	37.44	24.56	16.09	8.76	3.77

Zaman (dak)	20	40	60	90	120
Ürünler(450°C)					
Toluen	25.49	37.14	37.95	38.78	42.29
Etilbenzen	4.51	5.23	10.93	12.47	13.41
Stiren	5.90	4.81	3.36	1.08	1.21
Tridekan	5.68	3.72	2.81	1.25	0.66
1-Tetradeken	1.89	0.81	0.36	0.29	0.14
PDB	9.92	1.41	0.48	0	0.0



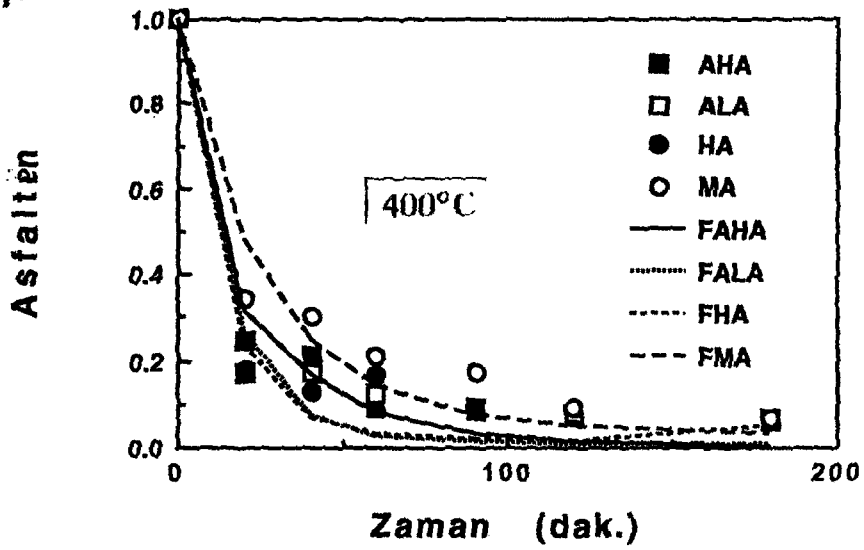
Şekil 3.1 Asfaltın ve Residler İçin Uygulanan Reaksiyon Adımları

AL Maltin pirolizi, 425°C

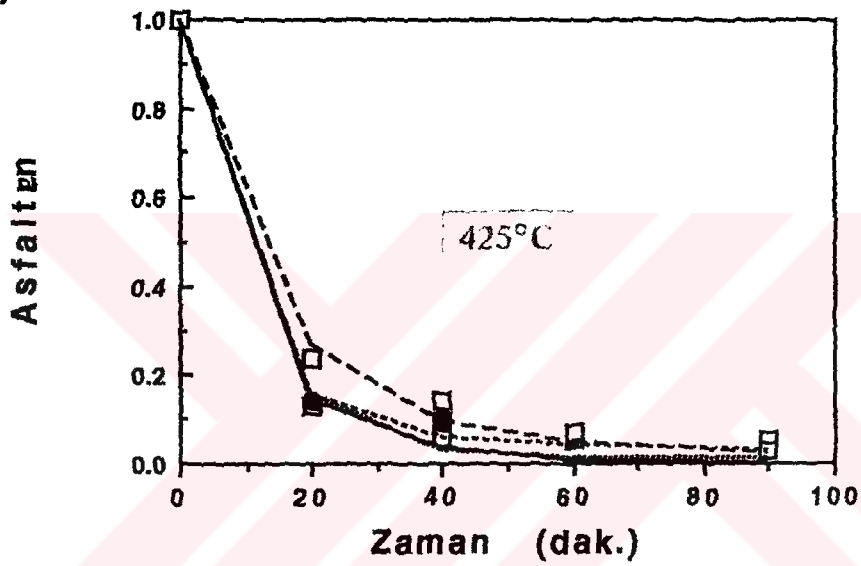


Şekil 3.2 Arabian Light Maltin Pirolizi, 425°C

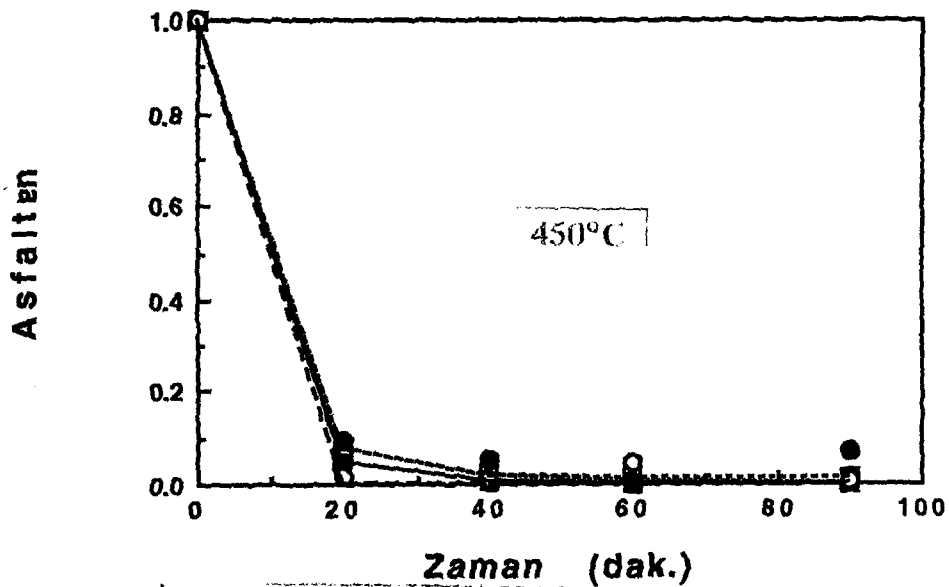
A).



B).

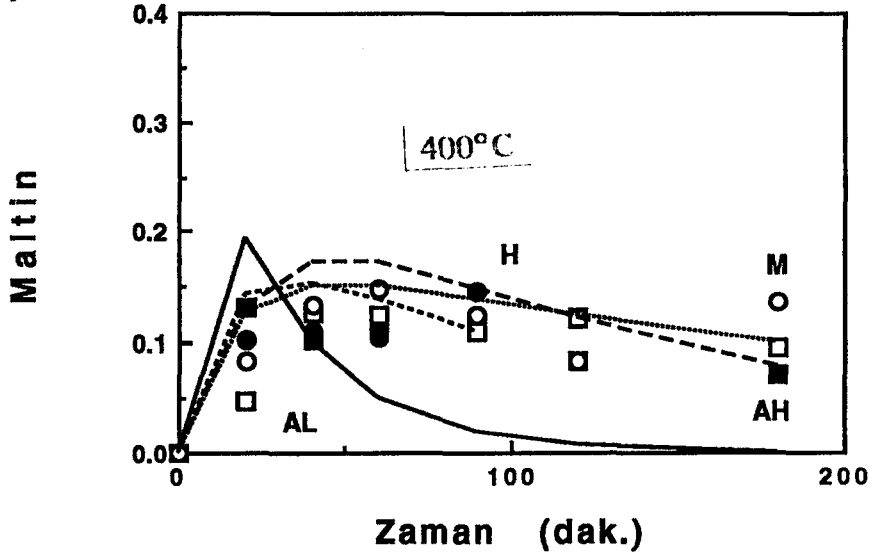


C).

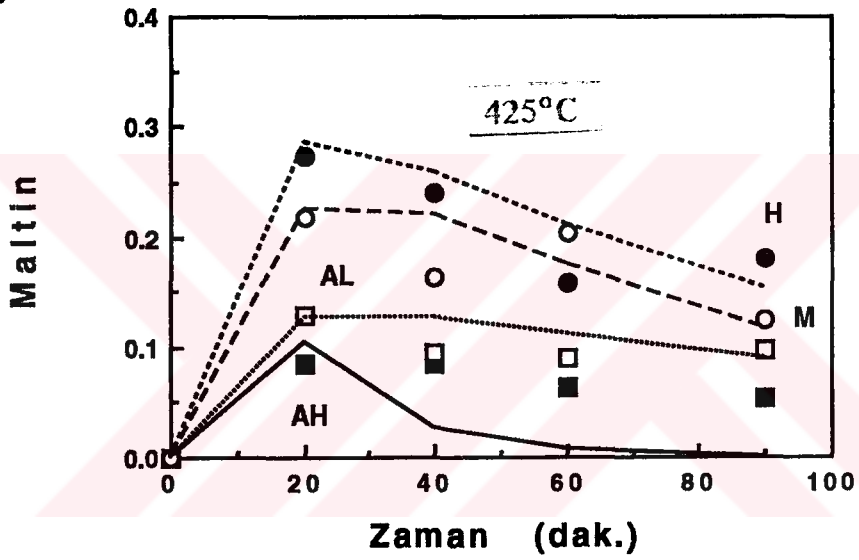


Şekil 3.3 Saf Asfaltten Pirolyzi

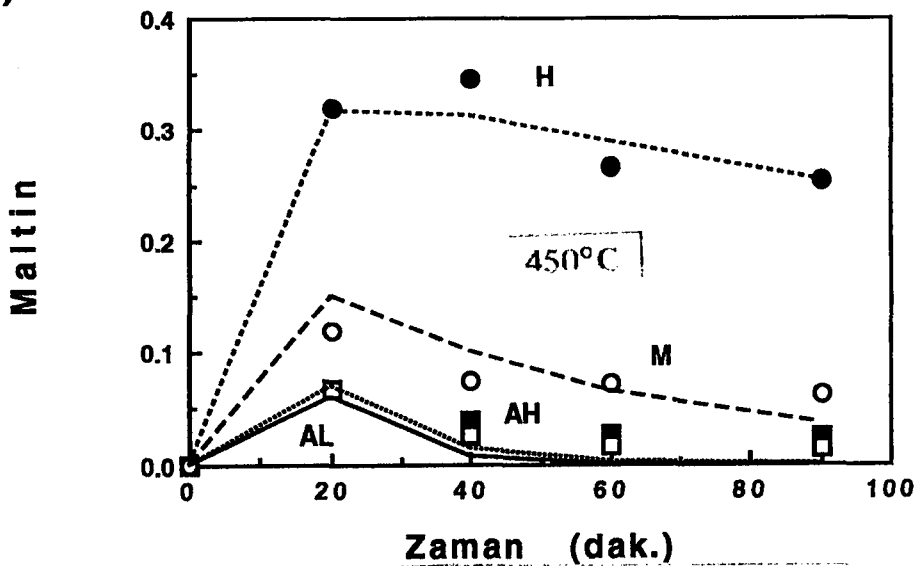
A).



B).

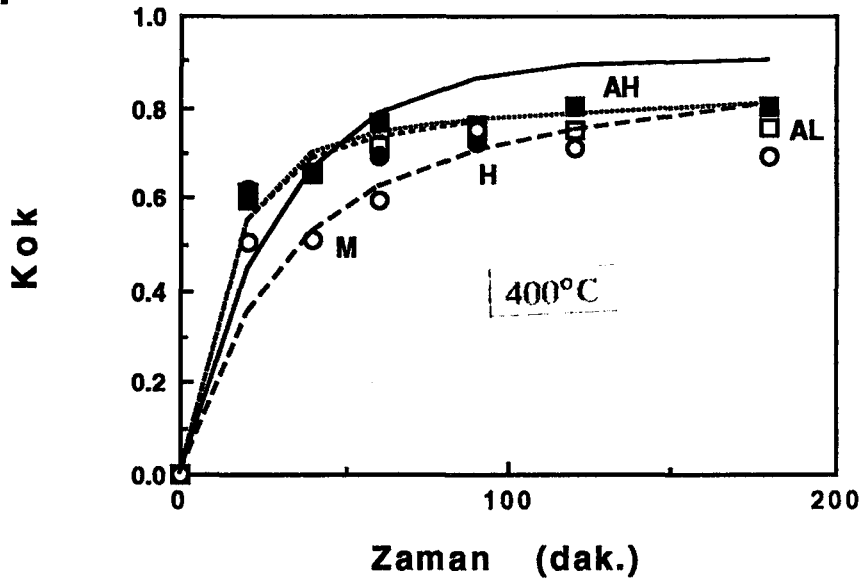


C).

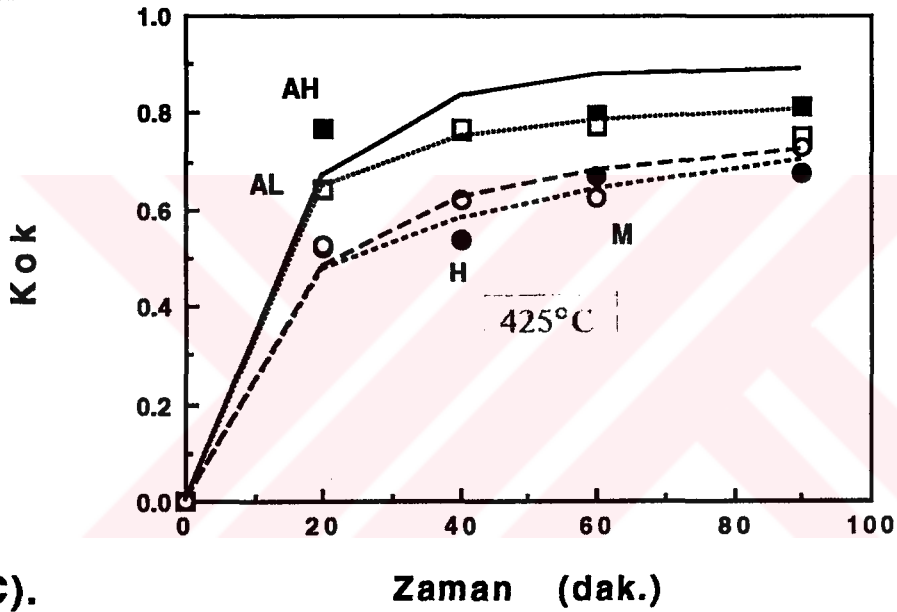


Şekil 3.4 Saf Asfeltenden Maltin Üretimi

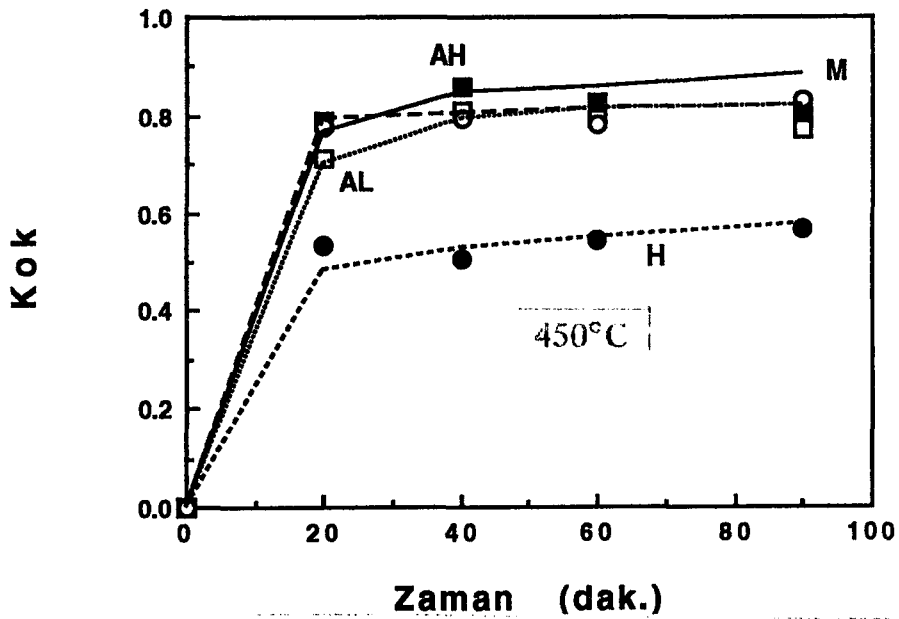
A).



B).

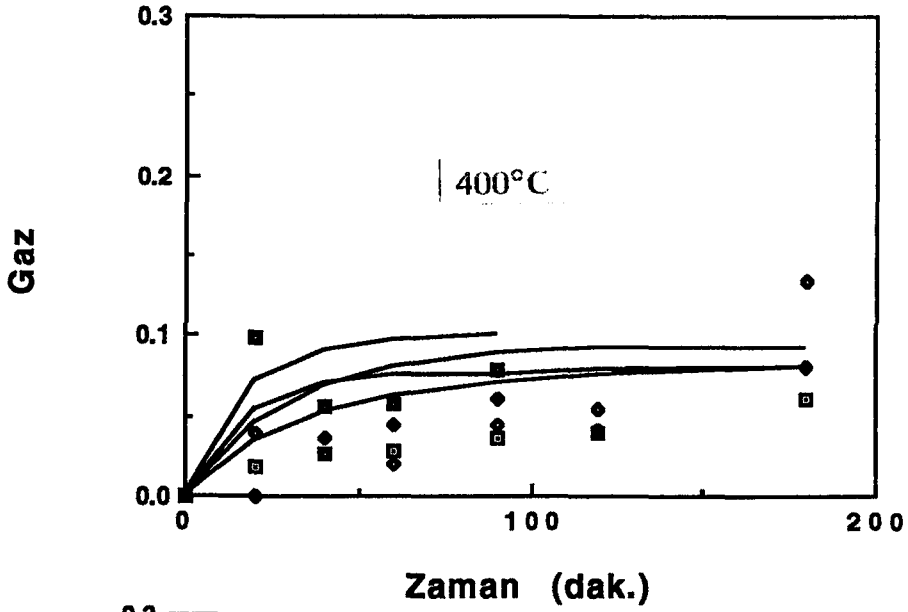


C).

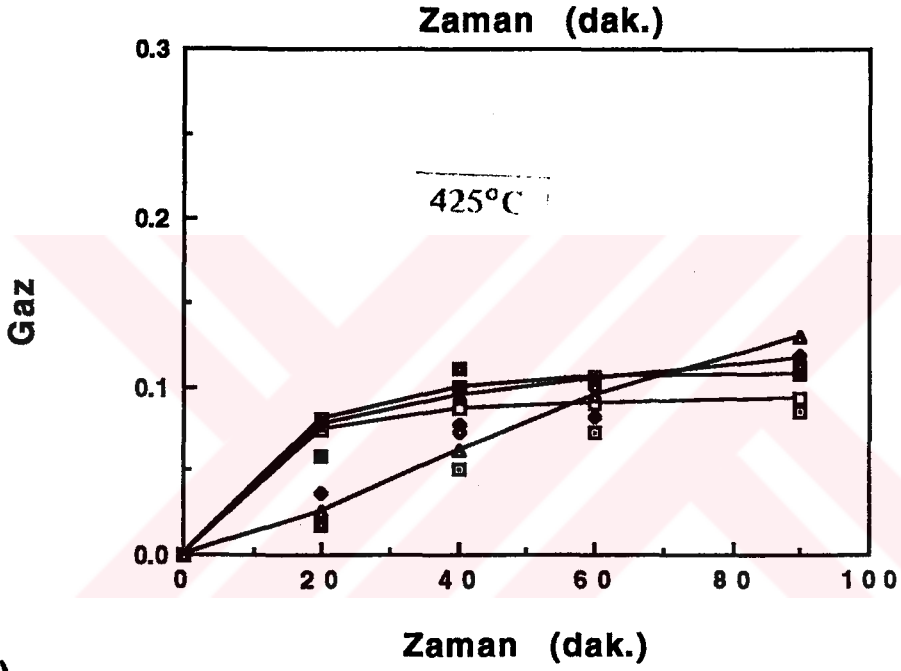


Şekil 3.5 Saf Asfaltenden Kok Üretimi

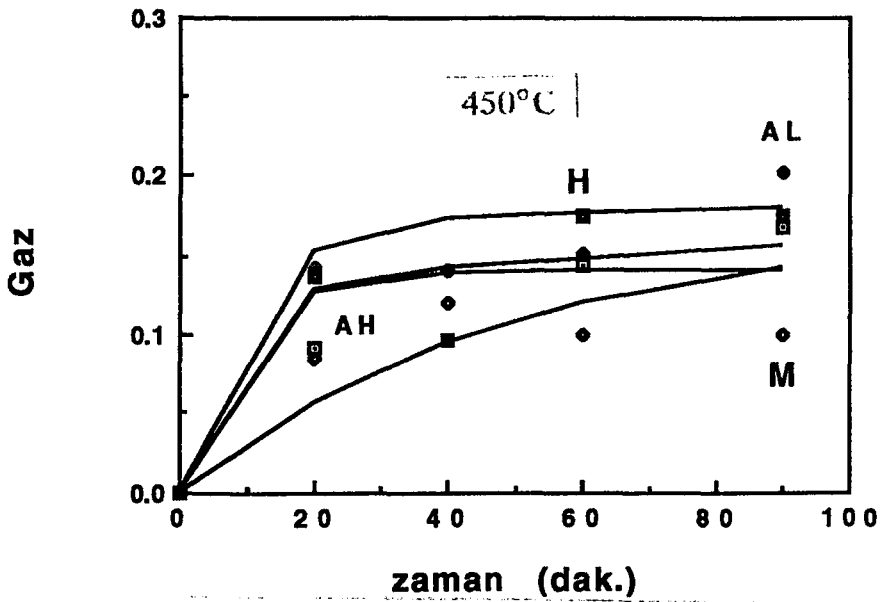
A).



B).

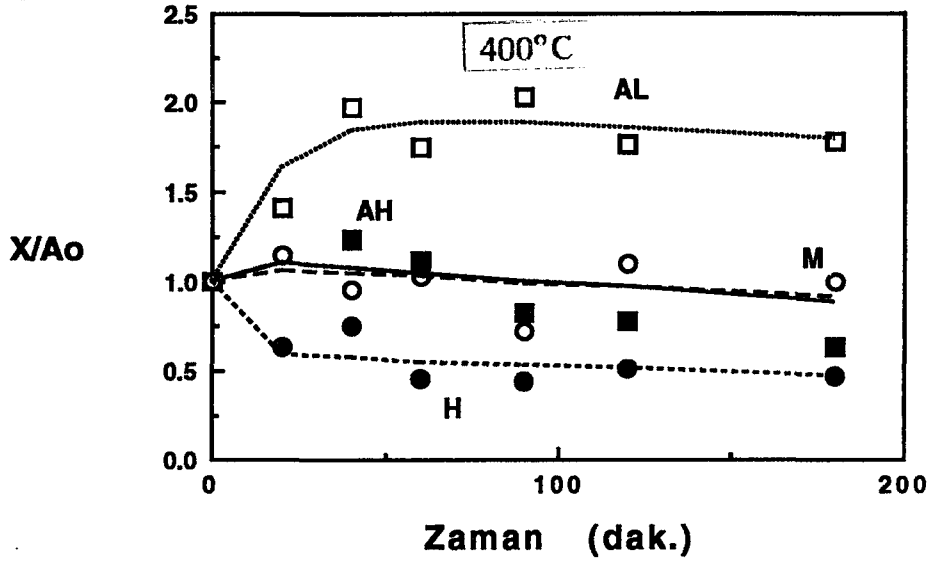


C).

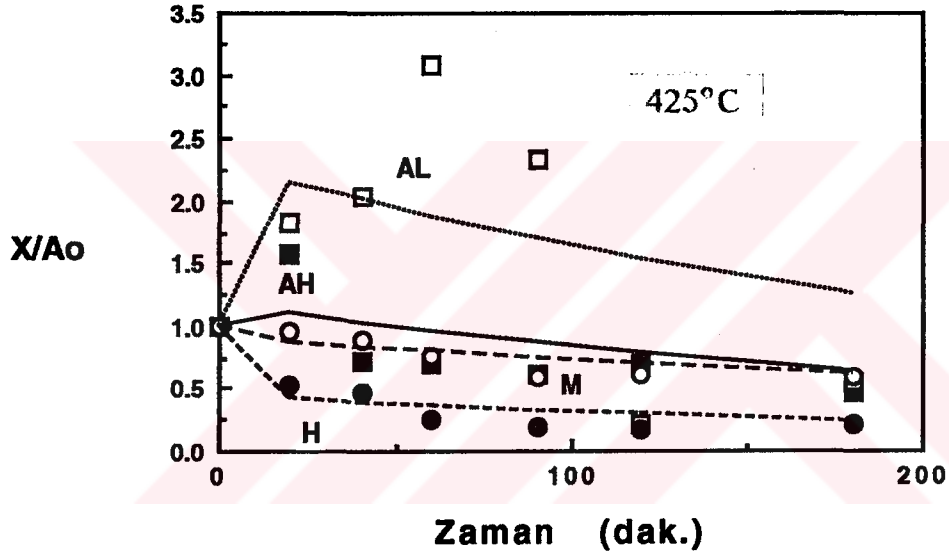


Şekil 3.6 Saf Asfaltenden Gaz Üretimi

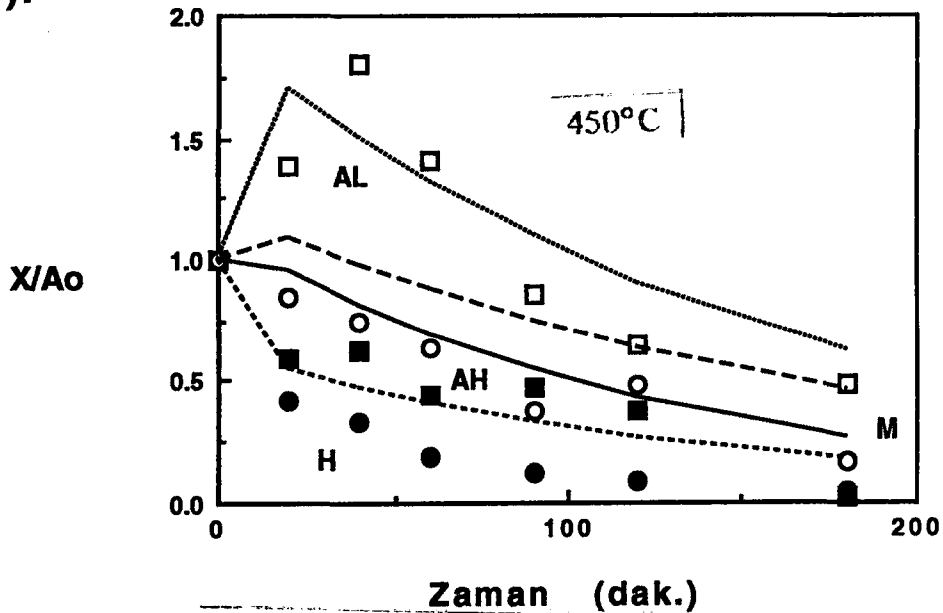
A).



B).

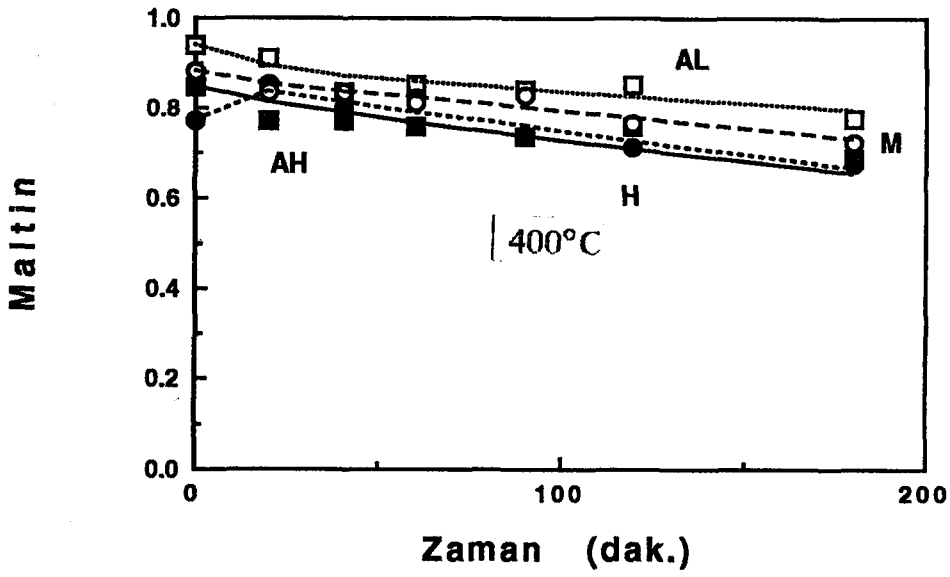


C).

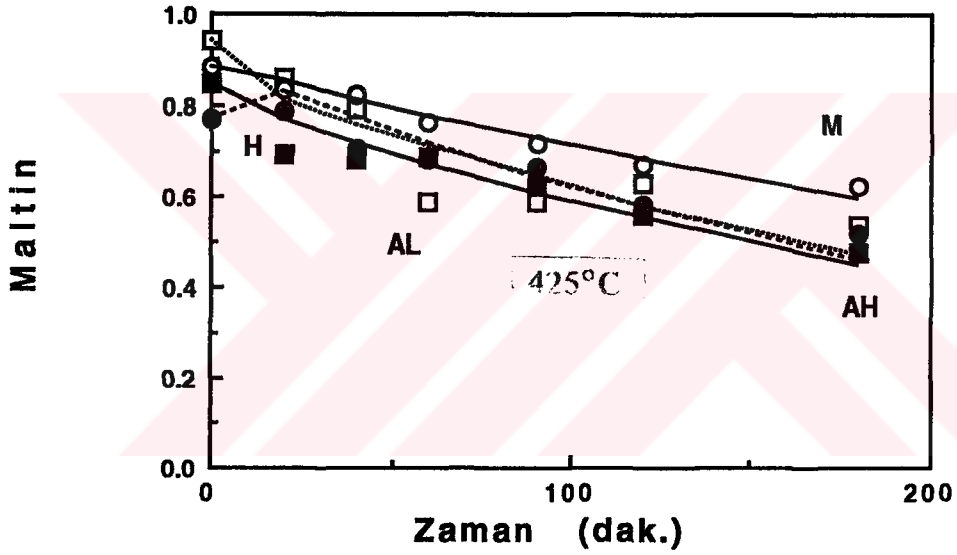


Şekil 3.7 Resid Ortamında Asfelten Üretimi

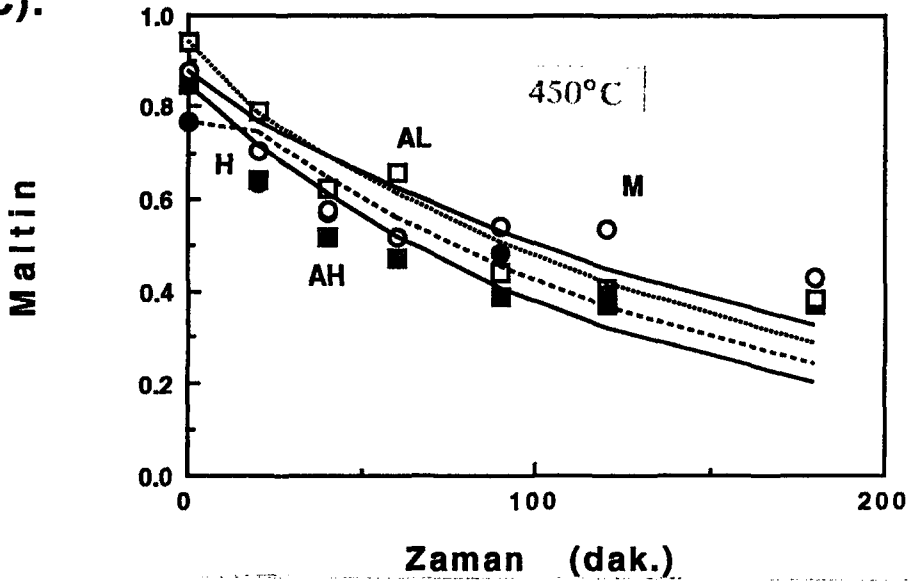
A).



B).

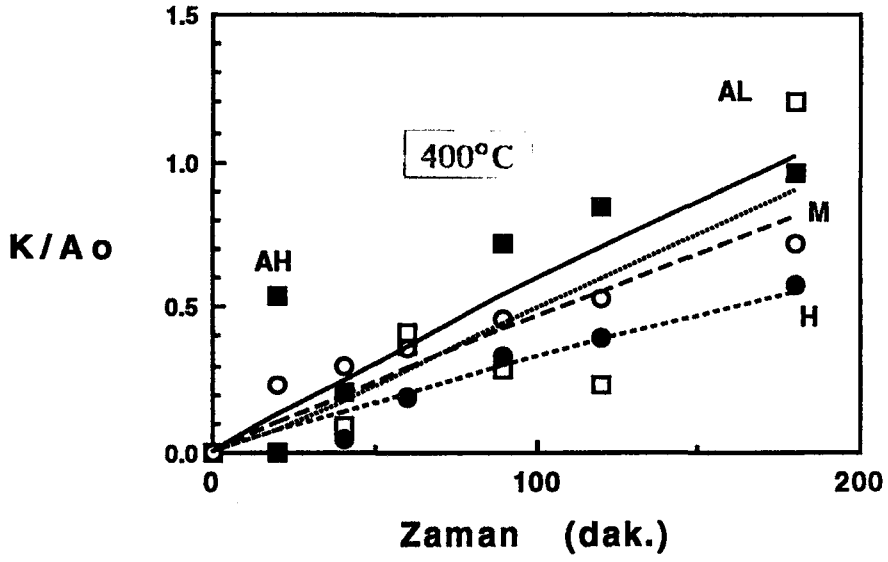


C).

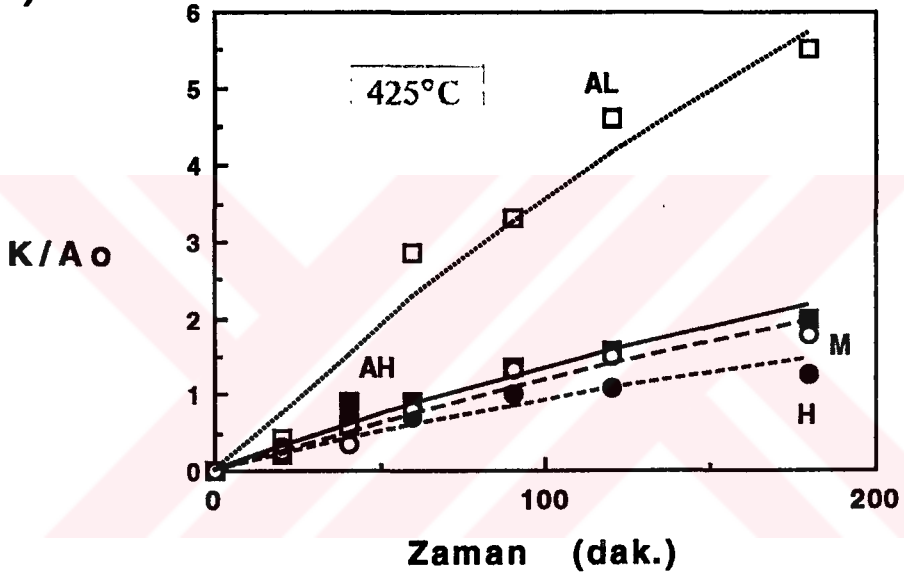


Şekil 3.8 Residten Maltin Üretimi

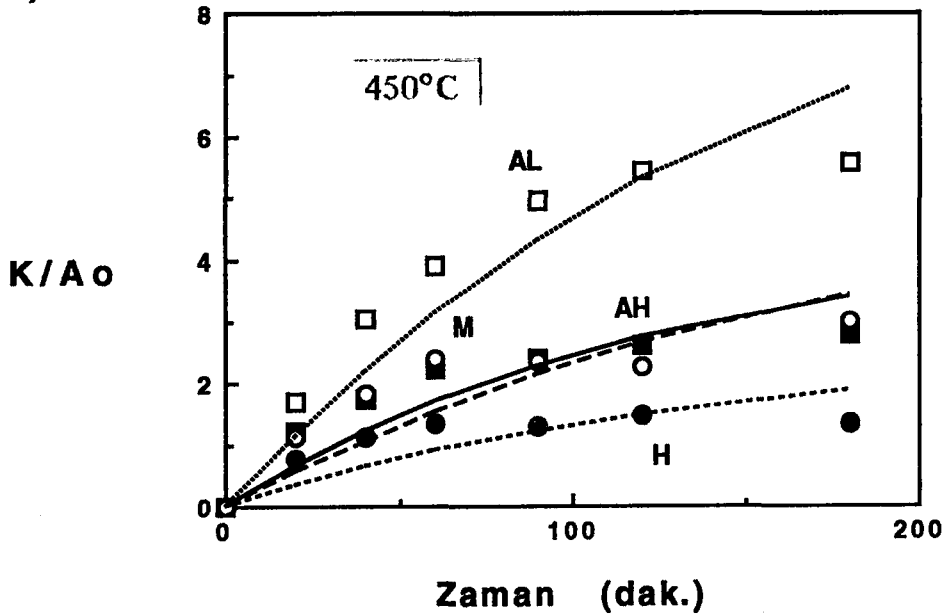
A).



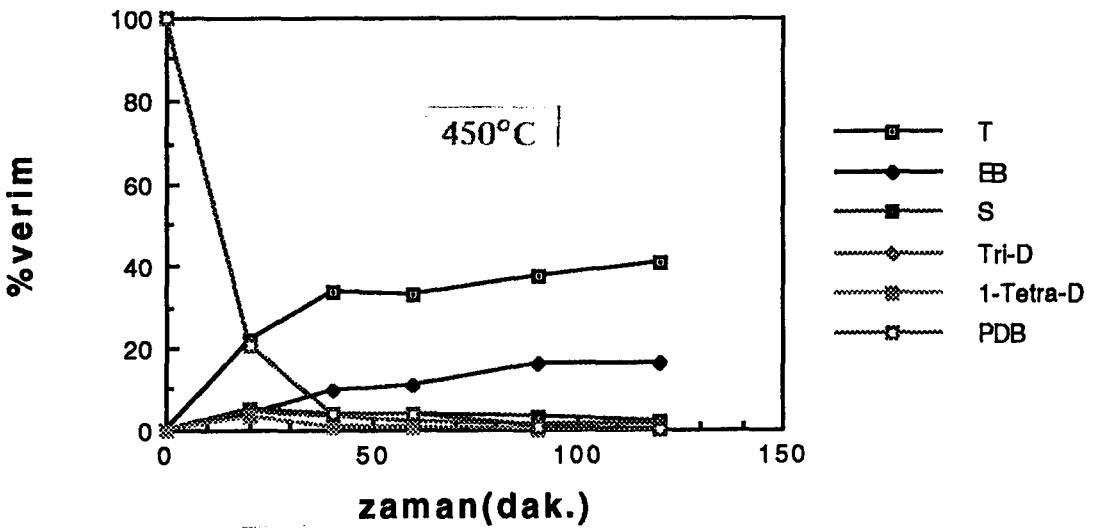
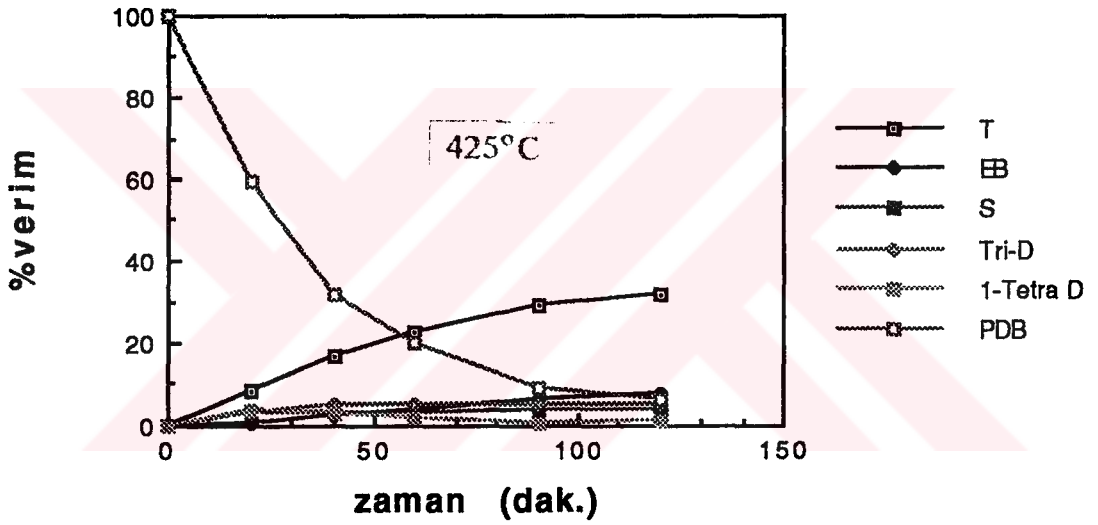
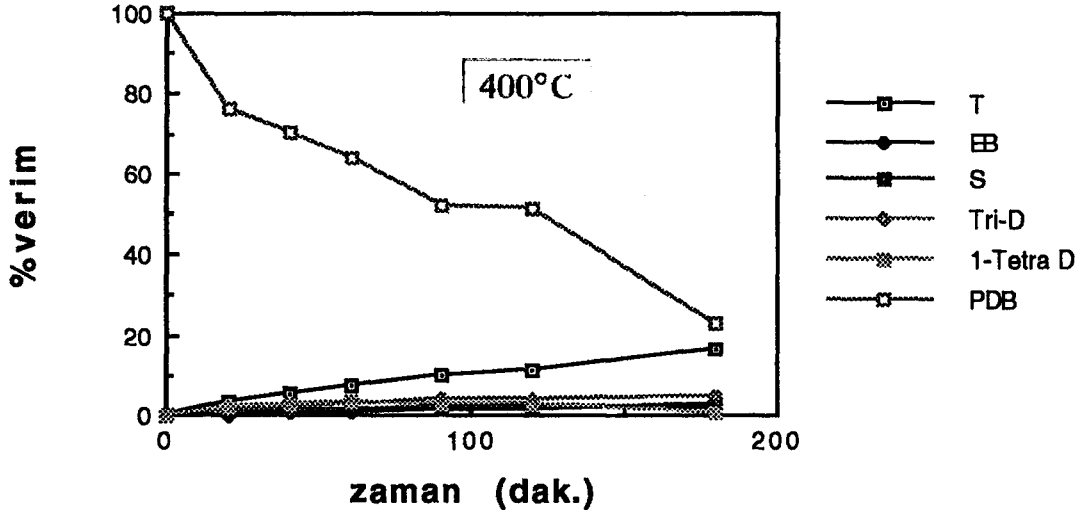
B).



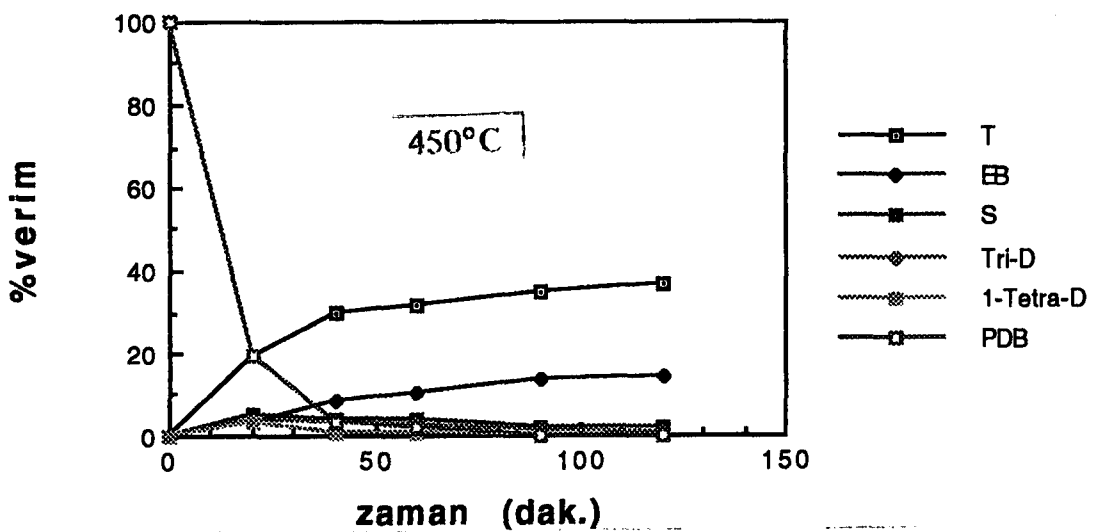
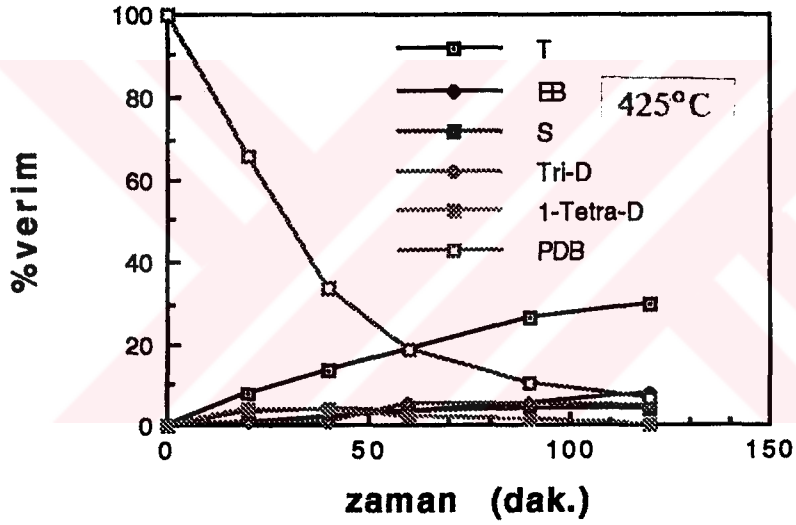
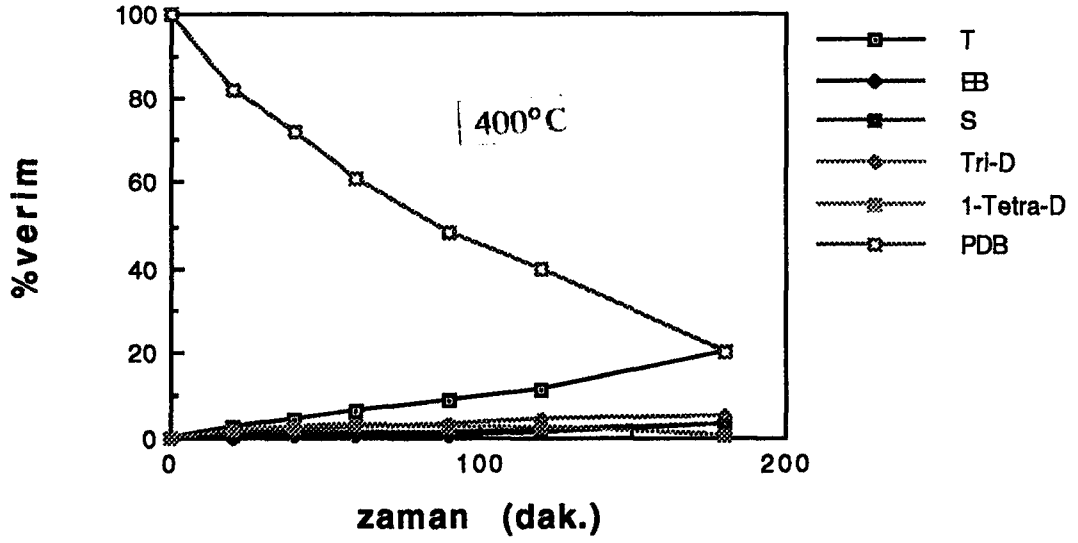
C).



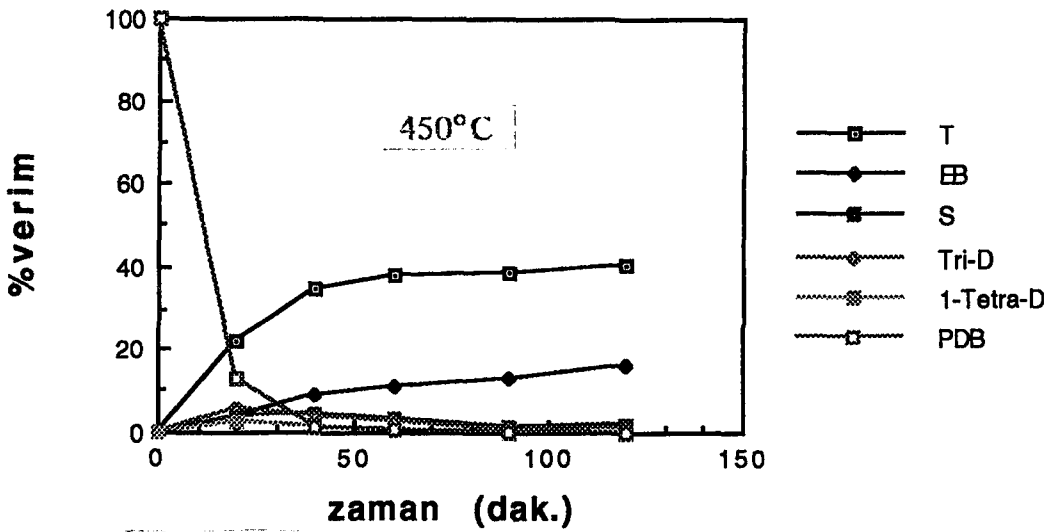
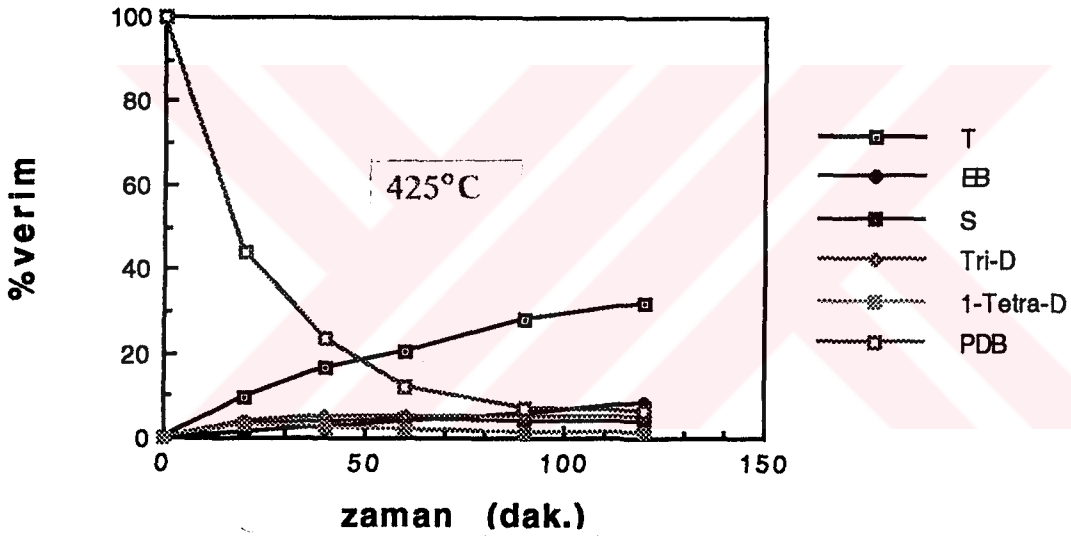
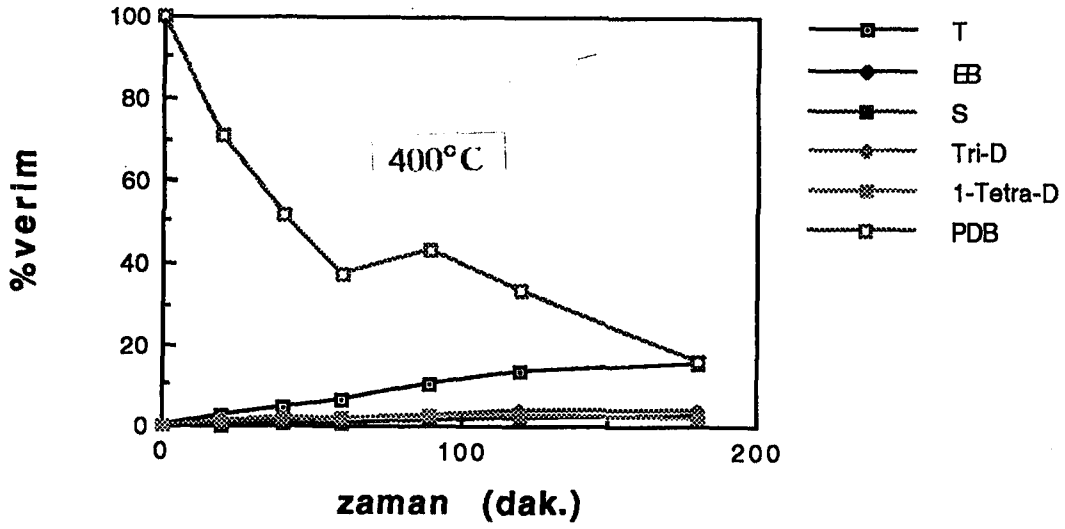
Şekil 3.9 Residten Kok Üretimi



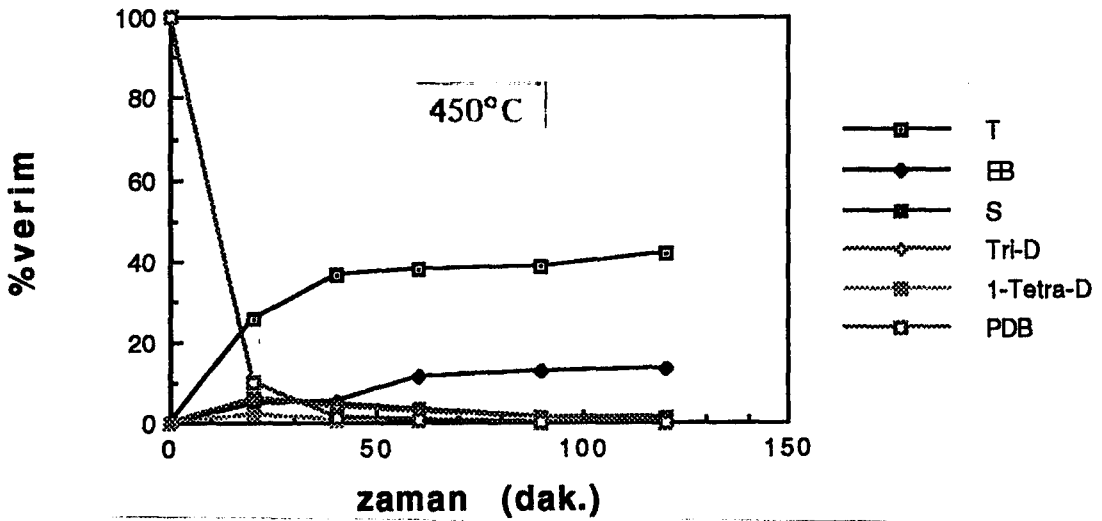
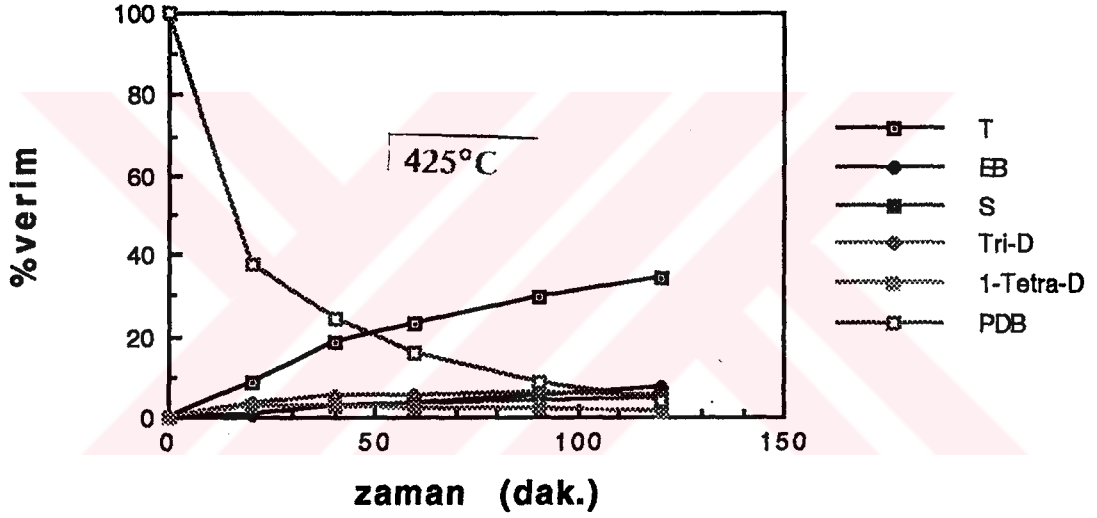
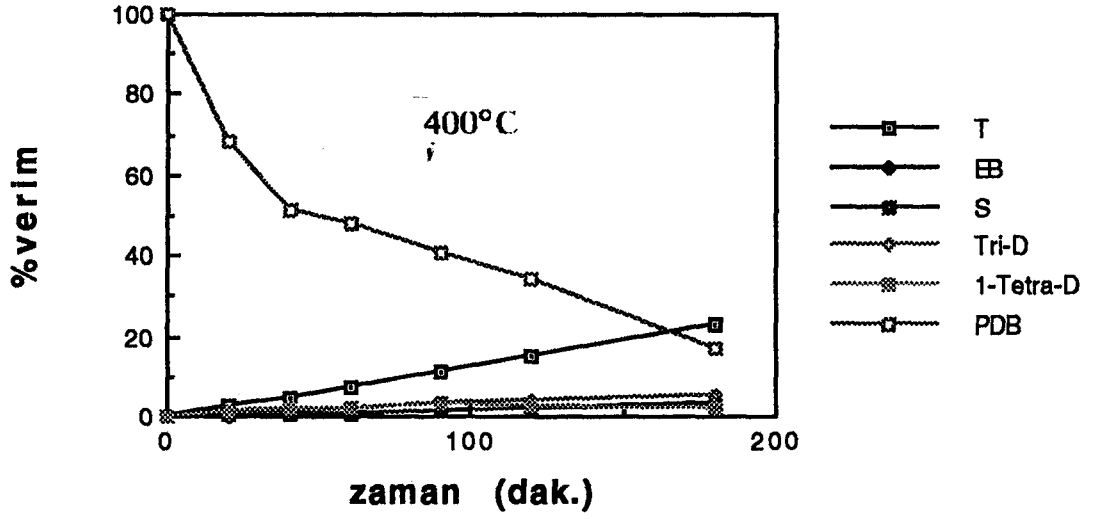
Şekil 3.10 Pentadesilbenzen Pirolyzi



Şekil 3.11 % 5 T + % 95 PDB. Pirolyzi



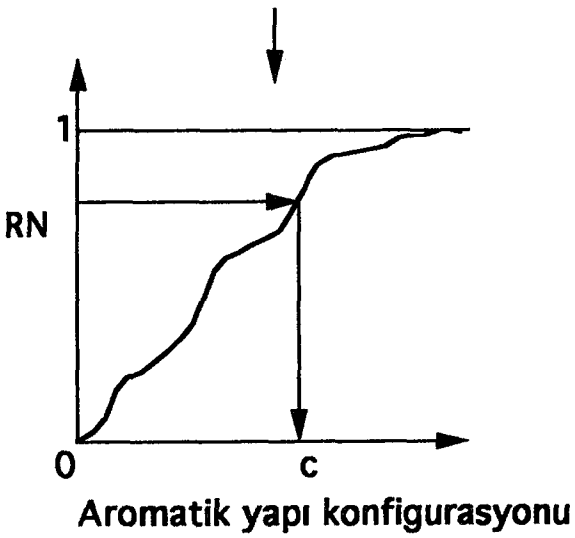
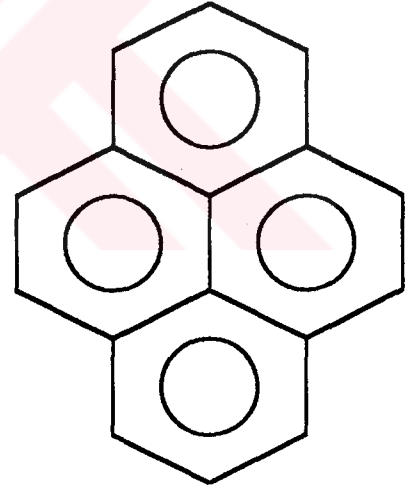
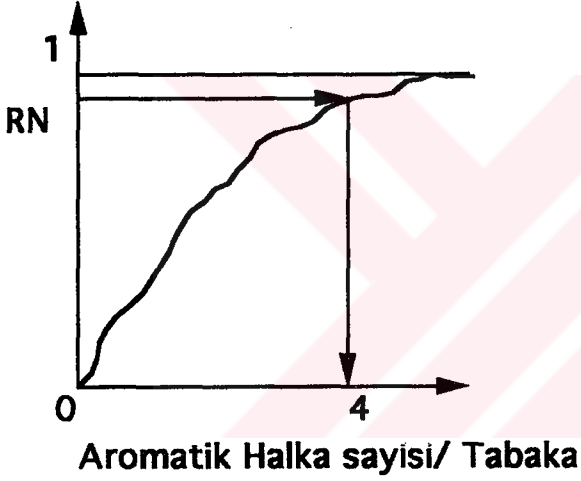
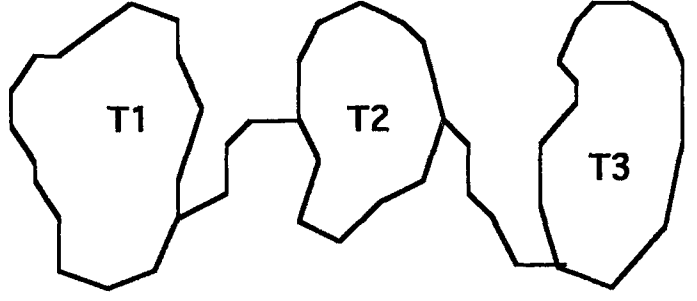
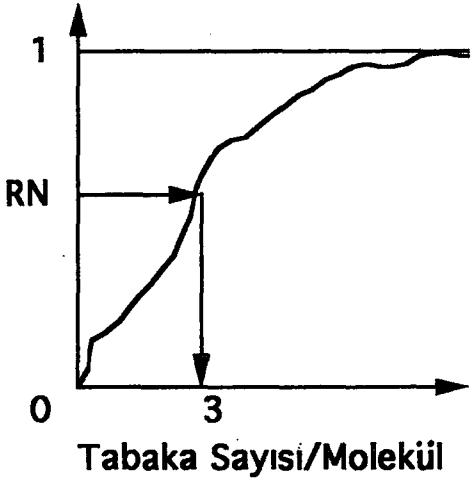
Şekil 3.12 % 5 HS+ % 95 PDB. Pirolyzi



Şekil 3.13 % 5 DM+ % 95 PDB, Pirolyzi

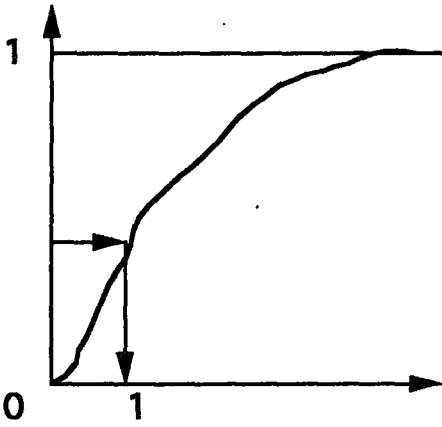
DAĞILIM FONKSİYONU

MEYDANA GELEN YAPI

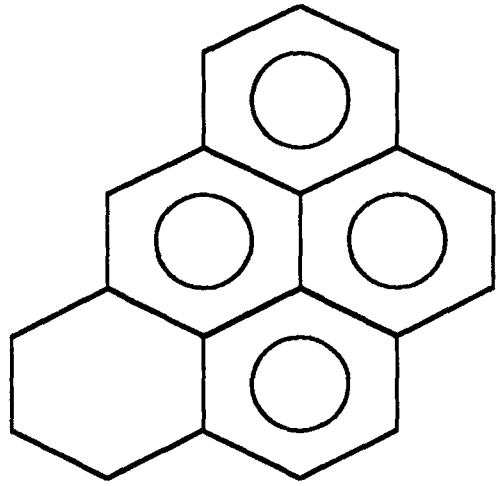


Tabaka No 1

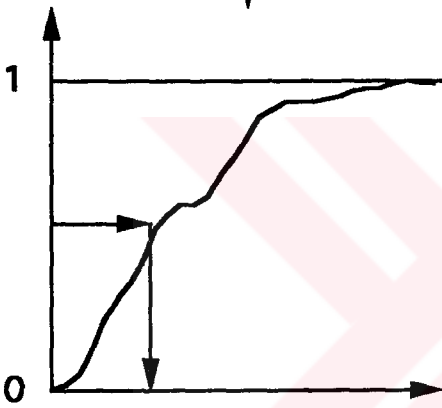
Şekil 3.14 PDF'lerin Yardımıyla Molekül İnşası



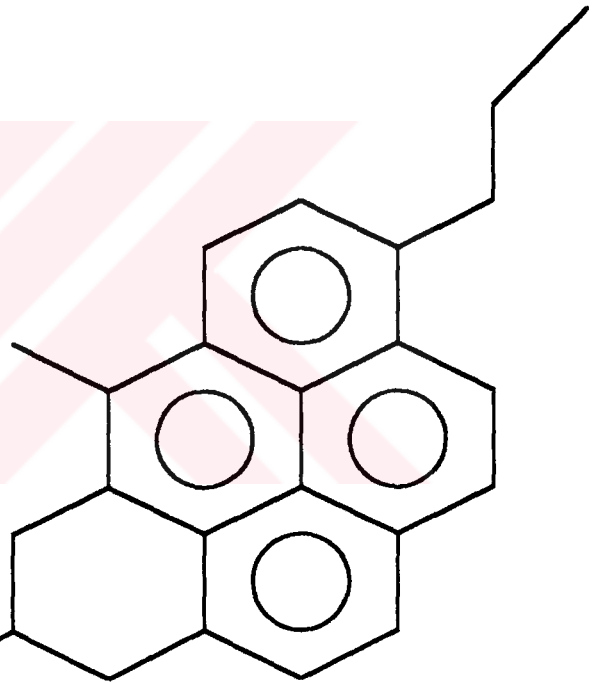
Naftenik /Tabaka



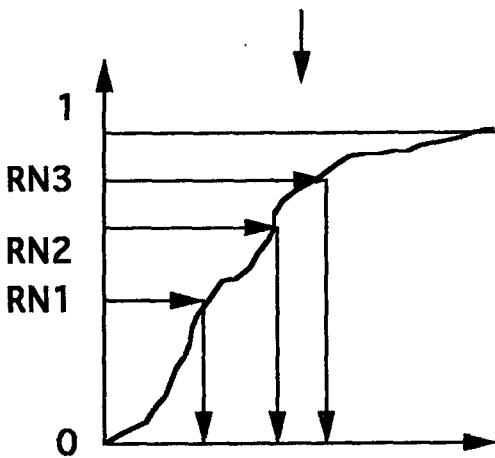
Tabaka No 1



Dallanma derecesi

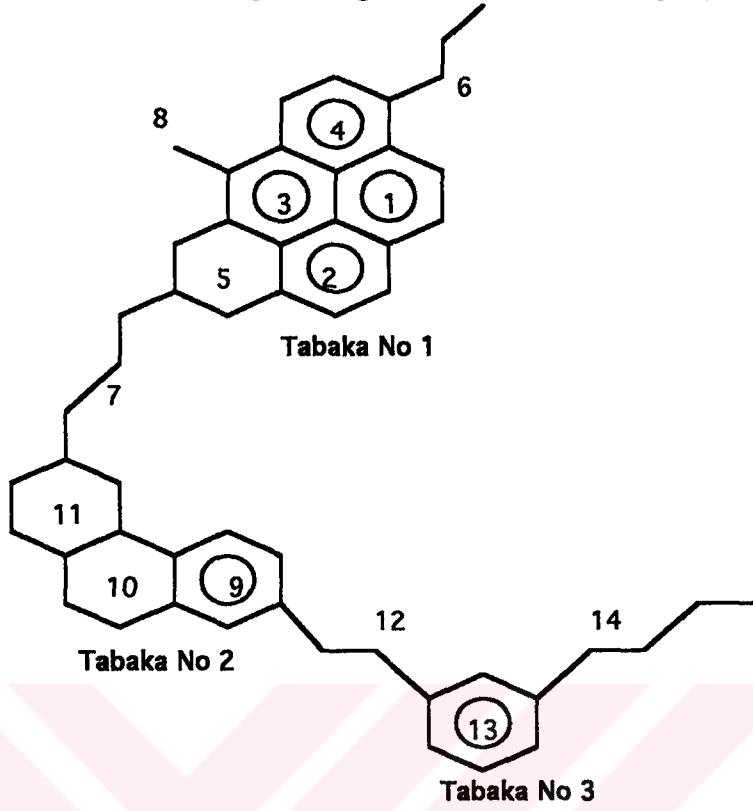


Tabaka No 1



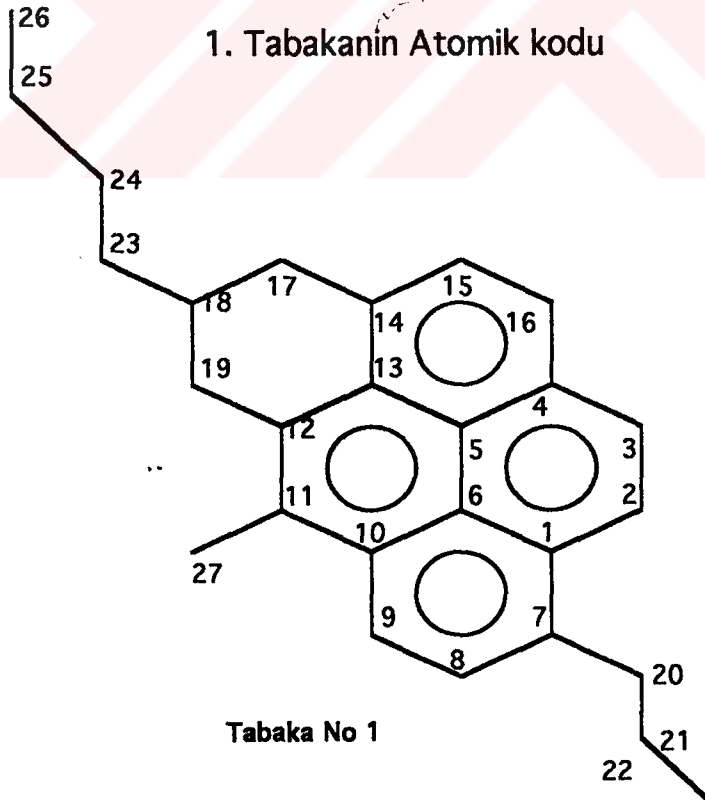
Alifatik zincir uzunluğu

A) Asfaltin molekülünü meydana getiren tabakaların grup kodu

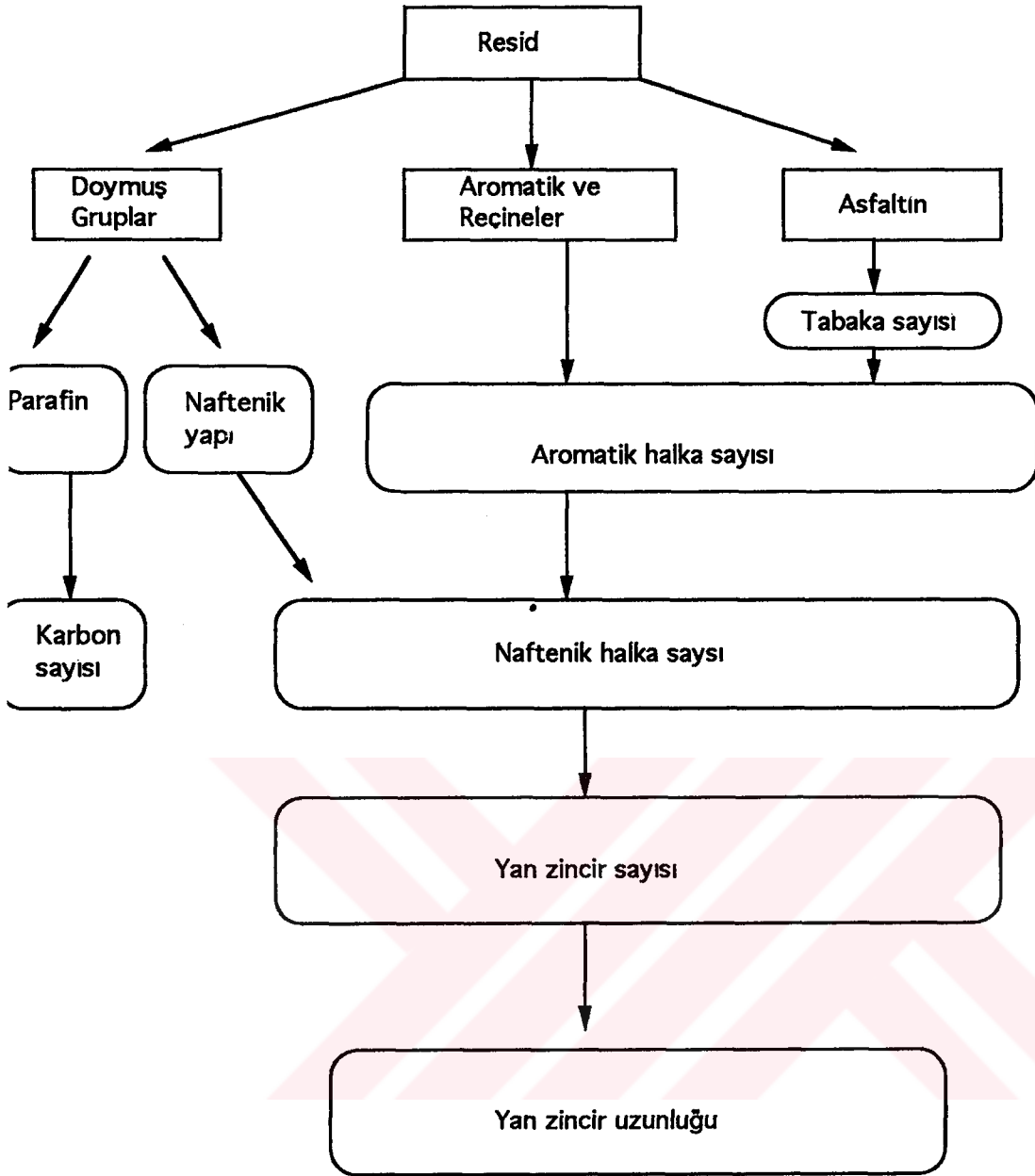


B).

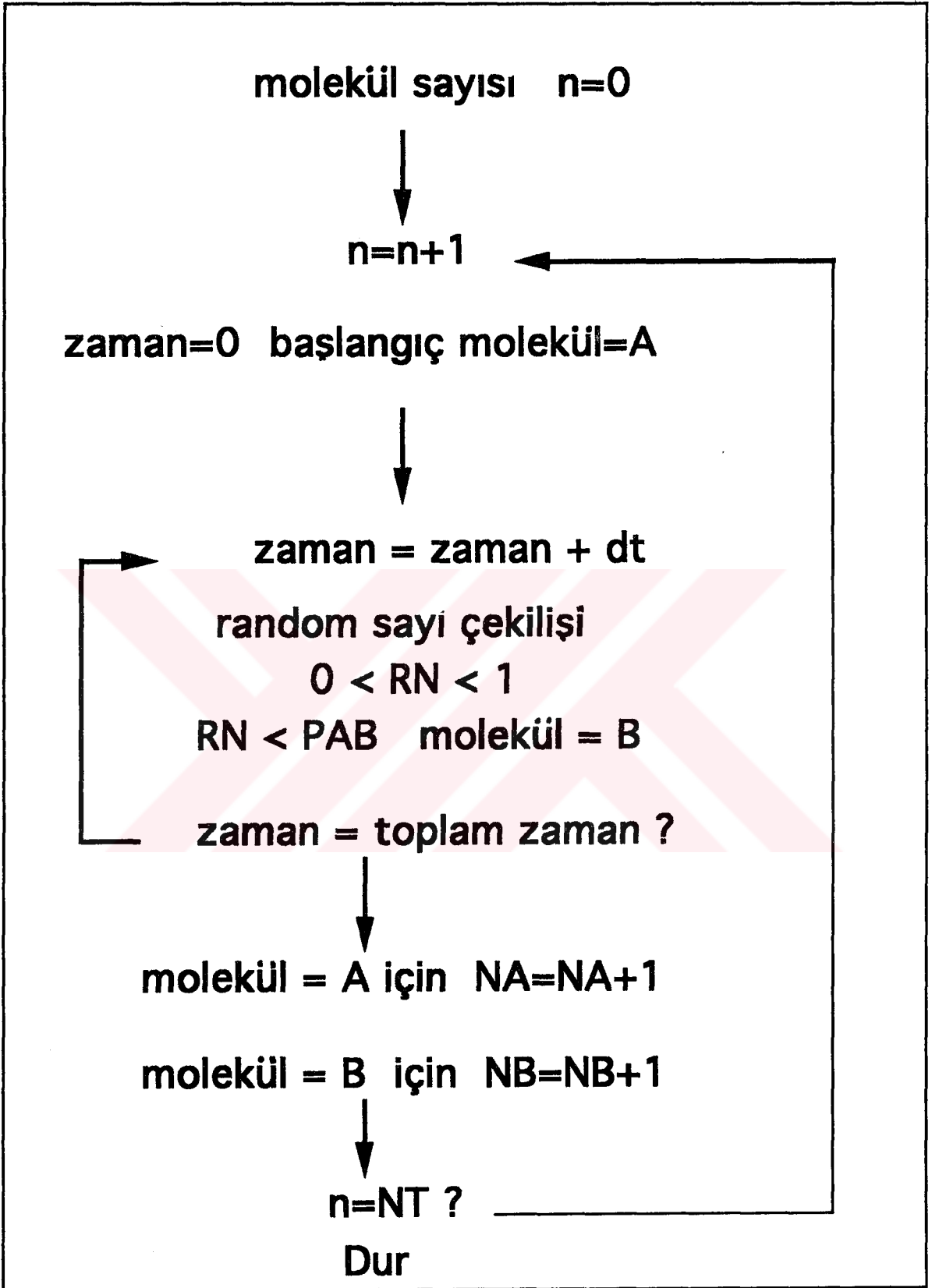
1. Tabakanın Atomik kodu



Şekil 3.15 Tasavvuri Monte Carlo Molekülü



Şekil 3.16 Resid Moleküllerinin İnşasında Kullanılan Algoritma



Şekil 3.17 Sabit Zaman Monte Carlo Algoritması

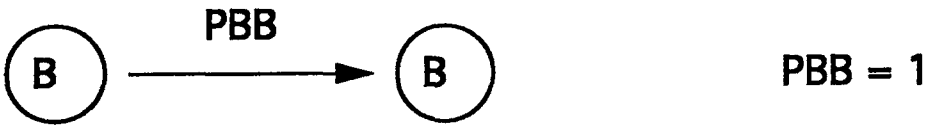
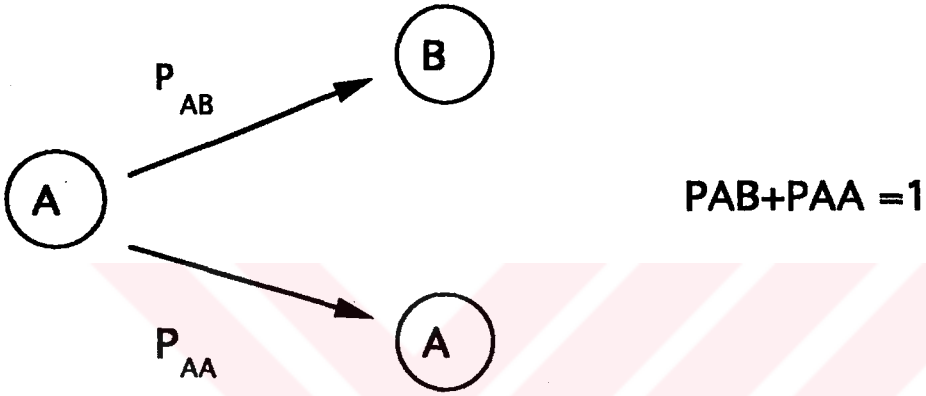
Markov Zinciri

1. Derece Reaksiyon :



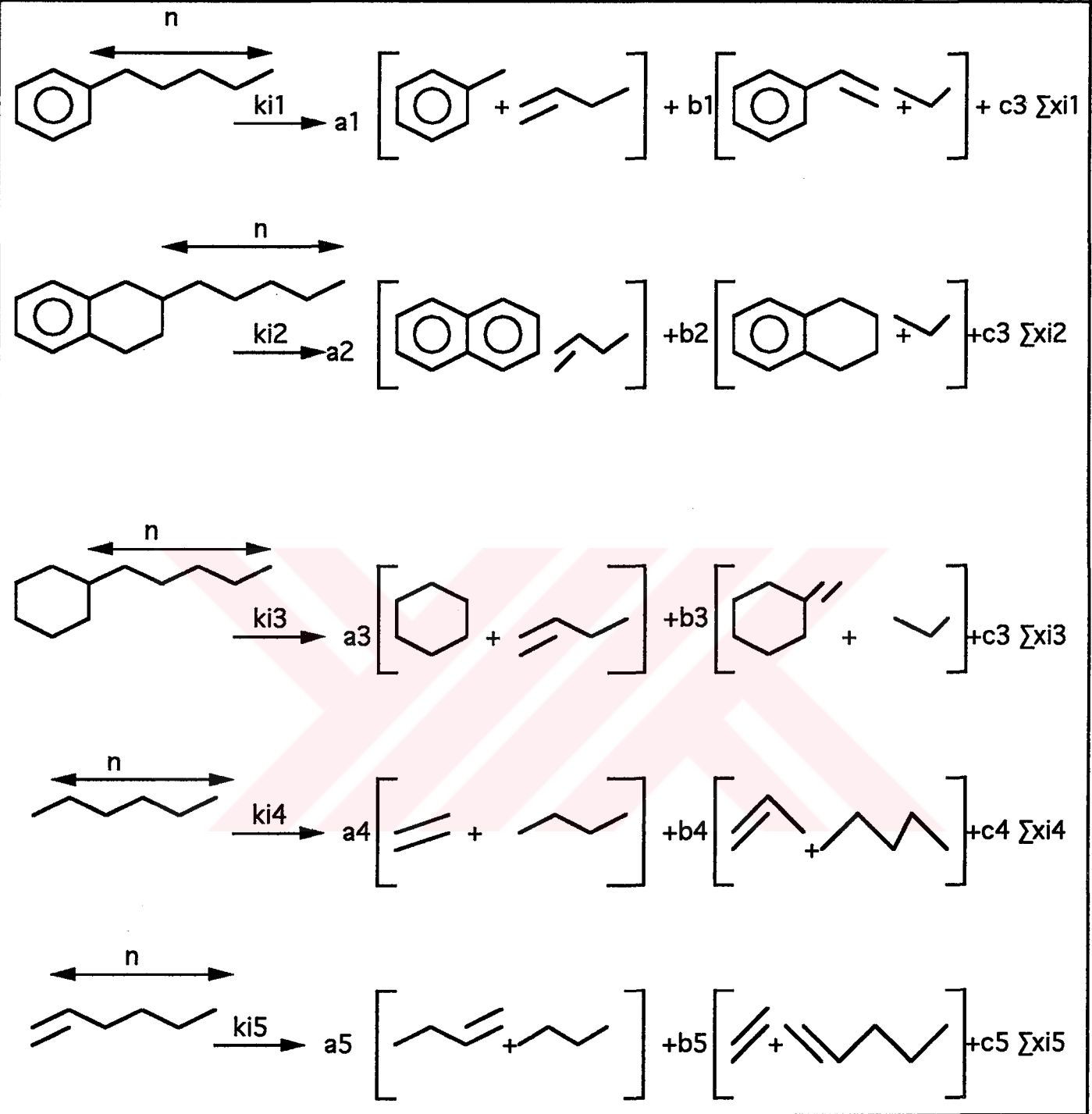
Sistem iki halden birinde olabilir:

A veya B



$$P_{AB} = 1 - e^{-k_{AB} t}$$

Şekil 3.18 Markov Zincirlerinin Kimyasal Reaksiyonlara Tatbikası



Şekil 3.19 Monte Carlo Similasyonunda Kullanılan Model Bileşikler ve Reaksiyonları

IV. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 Global Modelleme Neticeleri

Çalışılan 12 resid nümunesinden AHR, ALR, Hondo ve Maya residleri ve bunlardan elde edilen asfaltenlerin reaksiyonlarının global modellemesinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1- AL, AH ve Hondo saf asfalten nümuneleri 400 ve 425 °C de aynı hızlarda reaksiyona girmişlerdir. Bu sıcaklıkta Maya nümunesi daha yavaş bir yok olma hızına sahiptir. 450°C ise de bütün asfaltenler aynı hızlarda reaksiyona uğramışlardır.

2- 400 ve 425 °C lerde saf asfalten seçimli olarak maltin verecek şekilde reaksiyona girmiştir. 450 °C ise Hondo saf asfalten nümunesi, Maya, AL ve AH nümunelerinden daha çok maltin üretmiştir.

3- Resid içindeki Hondo asfaltini, bütün sıcaklıklarda, Maya, AL, ve AH nümunelerinden daha hızla reaksiyona girmiştir. AL nümunesi resid içinde en yavaş reaksiyona uğrayan nümune olmuştur.

4- Resid ve saf maltinin pirolizleri, önemli miktarda asfalten ve kok' un maltin tarafından üretilebileceğini göstermiştir.

Kurulan global modelin, simplex(42) algoritması kullanımı ile hesaplanan bilgisayar çözümlerinin laboratuarda elde edilen neticeler ile mukayeseleri, Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de görülebileceği gibi, iyi bir uyum içindedir. Nümunelerin, piroliz denemeleri sonunda elde edilen maltin, asfalten, kok ve gaz verimleri ile global modelin 1. derece reaksiyon kinetiği çözümlerinden elde edilen neticeler Tablo 4.1-Tablo 4.8 de verilmektedir. Simplex optimizasyonundan elde edilen 1.derece reaksiyon hız sabitleri ve bunlardan faydalanılarak hesaplanan Arrhenius parametreleri Tablo 4.9 da görülmektedir. Tatbik edilen analitik metodlar nümune hakkında karakteristik özel bilgiler vermiştir. Bununla beraber, global modellemenin ortaya koyduğu neticeler, kompleks bir kimyasal karışım olan ağır petrolerin moleküler seviyedeki reaksiyon seyrine bir açıklık getirememektedir. Global modelleme ile elde edilen neticeler her resid için, ayrı ayrı karakteristik bir özellik taşır. Uzun bir süre ve çok sayıda modern analiz cihazı kullanımına ihtiyaç gösteren bu yöntem ile elde edilen neticeler sınırlı

kullanıma sahip bilgi temin ederler. Söz konusu durum global modellemeyi ekonomik bir yaklaşım olmaktan çıkarmaktadır.

4.2 Yapı Analiz Metodu Neticeleri

Yapı analiz metodundan faydalanılarak, Honda, Maya, AL, AH, ANS ve Duri asfaltlarına ait iskelet yapılar ortaya konulmuştur. Elde edilen ortalama değerler, nümunelerin molekül ağırlığı ve elementel analiz ölçümlerine dayandığından, her bir asfalten için karakteristiktir. Bu metodta 6 asfalten nümunesine ait iskelet ortalama molekül karakteristikleri mukayeseli olarak ortaya konulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 4.19'da verilmiştir. Tablodaki sonuçlar asfalten nümunelerinin yapılarını ortalama değerler şeklinde verdiği için, reaksiyon kinetiğinin incelenmesi hususunda faydalı bilgi sağlayamamaktadırlar.

4.3 Monte Carlo Reaksiyon Similasyonu

Tablo 4.10'da Monte Carlo simülasyonunda kullanılan 8 resid nümunesi için simülasyon neticeleri görülmektedir. Bu simülasyon neticesinde, nümuneler için moleküler ve global düzeyde bilgiler almak mümkün olmuştur. Monte Carlo simülasyonunda elde edilen moleküler verilerin laboratuarda elde edilen veriler ile mukayesi, metodun başarılı olduğunu göstermiştir. Monte Carlo simülasyonunda her reaktan için kullanılan çalışma şartları, program spesifikasyonları, yapı özellik verileri ve modern analitik cihazlardan elde edilen karakteristik özellikler Tablo 4.11 - Tablo 4.18 de görülmektedir. PDF parametreleri, yapı özelliklerinden faydalanılarak, bir global optimizasyon tekniği(43)

olan SA (Simulated Annealing) ve Monte Carlo simülasyonunun müşterek çözümü ile elde edilmiş karakteristik parametrelerdir. Bu değerler daha sonra tekrar Monte Carlo simülasyonunda kullanılmış ve Tablo 4.10 da görülen neticeler elde edilmiştir. Tablolarda da görüleceği gibi, Monte Carlo reaksiyon simülasyonu neticesinde numunelere ait elde edilen değerler ile laboratuvar değerleri uyum halindedirler. Bu metod, moleküler seviyedeki reaksiyon seyrini anlamak imkânını sağlamıştır. Teşkil edilen objektif fonksiyon ile bu doğrultuda program kodunda gerekli modifikasyonlar yapıldıktan sonra, Monte Carlo simülasyonu yardımıyla çalışılan reaksiyona ait pek çok bilgi almak mümkün olabilmektedir. Tablo 4.10 da görülebileceği gibi, 8 resid numunesine ait H/C, Molekül ağırlığı, H aromatik Ha gibi analitik cihazlarla elde edilen karakteristik özellikler de hesaplanmıştır. Bunun yanında SimDis ve SARA gibi global sınıflandırma metodlarıyla elde edilen karakteristik özellikler de hesaplanmıştır. Ağır petrolerin termal piroliz modellenmesinde kullanılan Monte Carlo tekniği, kompleks bir karışım olan numune ile bu numuneden elde edilen ürünleri meydana getiren moleküller hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Laboratuvarlarda elde edilmesi mümkün olmayan moleküler dağılıma ait bilgiler ancak Monte Carlo metodu ile hesaplanabilmektedir.

4.4 Çalışmaların Türk Petrolleri Bakımından Önemi

Bu tezde dünyanın muhtelif bölgelerinden temin edilmiş bulunan petrol numuneleri incelenmiştir. Bu çalışmaların yapıldığı Delaware üniversitesindeki deki CCST (Catalytic Center for Science and Technology), birimi petrol ile ilgili araştırmaların

gerçekleştirilmesinde son on sene içinde ABD' de ilk beş sırada yer almaktadır. CCST 'de yapılan bu çalışmanın bir amacı da, bu bilgi ve teknolojinin Türk petrol ve kömürlerine tatbikatı için gerekli olan tekniklerin elde edilmesidir. Bundan sonraki çalışmalarda, önce bu teknik daha da geliştirilecek ve bunun neticesinde Türk petroleri ve kömürleri üzerinde bir seri araştırmaya gidilecektir.

Tablo 4.1 Saf Asfaltenden Maltın Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümune ↓							
AH (400°C)	0	0.133	0.103	0.113	0.117	0.084	0.072
FAH	0	0.195	0.101	0.051	0.019	0.007	0.001
AL	0	0.047	0.126	0.124	0.11	0.121	0.096
FAL	0	0.127	0.151	0.15	0.138	0.125	0.102
H	0	0.102	0.109	0.106	0.145	0	0.0
FH	0	0.143	0.154	0.138	0.111	0	0.0
M	0	0.085	0.133	0.149	0.125	0.084	0.137
FM	0	0.133	0.171	0.172	0.149	0.123	0.079
AH (425°C)	0	0.085	0.085	0.062	0.052		
FAH	0	0.104	0.26	0.06	0.001		
AL	0	0.128	0.094	0.09	0.097		
FAL	0	0.17	0.127	0.11	0.089		
H	0	0.274	0.239	0.128	0.180		
FAH	0	0.287	0.259	0.211	0.152		
M	0	0.218	0.163	0.204	0.123		
FM	0	0.226	0.22	0.175	0.116		
AH (450°C)	0	0.066	0.038	0.026	0.024		
FAH	0	0.06	0.06	0.001	0.0		
AL	0	0.066	0.027	0.018	0.0115		
FAL	0	0.07	0.015	0.003	0.0		
H	0	0.319	0.345	0.267	0.253		
FH	0	0.317	0.311	0.287	0.255		
M	0	0.12	0.074	0.073	0.062		
FM	0	0.51	0.1	0.066	0.035		

Tablo 4.2 Saf Asfellerin Pirolyzi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümune ↓							
AH (400°C)	1	0.25	0.212	0.093	0.086	0.073	0.064
FAH	1	0.32	0.160	0.083	0.030	0.011	0.002
AL	1	0.18	0.170	0.125	0.092	0.083	0.065
FAL	1	0.27	0.077	0.027	0.011	0.009	0.070
H	1	0.02	0.130	0.168	0.088	0.000	0.000
FH	1	0.23	0.067	0.029	0.017	0.010	0.050
M	1	0.34	0.304	0.209	0.174	0.094	0.069
FM	1	0.48	0.248	0.141	0.076	0.051	0.030
AH (425°C)	1	0.13	0.098	0.066	0.05		
FAH	1	0.14	0.036	0.009	0.001		
AL	1	0.13	0.058	0.054	0.056		
FAL	1	0.15	0.033	0.014	0.009		
H	1	0.14	0.104	0.068	0.03		
FAH	1	0.15	0.061	0.043	0.03		
M	1	0.22	0.143	0.071	0.028		
FM	1	0.26	0.094	0.024	0.025		
AH (450°C)	1	0.05	0.003	0.001	0.001		
FAH	1	0.05	0.005	0.000	0.000		
AL	1	0.08	0.022	0.036	0.009		
FAL	1	0.08	0.016	0.003	0.000		
H	1	0.09	0.054	0.008	0.000		
FH	1	0.07	0.018	0.013	0.070		
M	1	0.02	0.014	0.044	0.012		
FM	1	0	0	0	0.006		

Tablo 4.3 Saf Asfaltenden Kok Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümune ↓							
AH (400°C)	0	0.596	0.659	0.767	0.761	0.803	0.802
FAH	0	0.442	0.666	0.785	0.862	0.89	0.904
AL	0	0.615	0.654	0.717	0.736	0.754	0.757
FAL	0	0.55	0.701	0.748	0.773	0.788	0.81
H	0	0.619	0.656	0.696	0.723	0	0
FH	0	0.551	0.688	0.736	0.77	0	0
M	0	0.502	0.506	0.596	0.75	0.712	0.693
FM	0	0.353	0.528	0.625	0.703	0.75	0.809
AH (425°C)	0	0.767	0.766	0.798	0.812		
FAH	0	0.671	0.837	0.879	0.001		
AL	0	0.645	0.77	0.774	0.755		
FAL	0	0.646	0.753	0.784	0.808		
H	0	0.523	0.54	0.673	0.676		
FAH	0	0.479	0.584	0.641	0.701		
M	0	0.525	0.622	0.626	0.731		
FM	0	0.482	0.624	0.683	0.728		
AH (450°C)	0	0.789	0.861	0.827	0.808		
FAH	0	0.768	0.849	0.858	0.885		
AL	0	0.711	0.81	0.795	0.771		
FAL	0	0.70	0.795	0.816	0.82		
H	0	0.535	0.505	0.545	0.565		
FH	0	0.481	0.528	0.55	0.577		
M	0	0.778	0.793	0.782	0.832		
FM	0	0.793	0.805	0.814	0.822		

Tablo 4.4 Saf Asfaltenden Gaz Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümune ↓							
AH (400°C)	0	0.019	0.026	0.028	0.035	0.04	0.061
FAH	0	0.046	0.069	0.081	0.089	0.092	0.093
AL	0	0.0	0.037	0.044	0.062	0.042	0.081
FAL	0	0.055	0.07	0.075	0.075	0.079	0.081
H	0	0.099	0.056	0.058	0.079	0	0
FH	0	0.072	0.091	0.097	0.101	0	0
M	0	0.039	0.027	0.02	0.044	0.054	0.133
FM	0	0.035	0.052	0.062	0.07	0.075	0.081
AH (425°C)	0	0.017	0.051	0.072	0.086		
FAH	0	0.081	0.1	0.105	0.107		
AL	0	0.037	0.077	0.082	0.092		
FAL	0	0.075	0.087	0.091	0.094		
H	0	0.058	0.11	0.102	0.112		
FAH	0	0.077	0.095	0.105	0.117		
M	0	0.018	0.073	0.099	0.119		
FM	0	0.026	0.062	0.095	0.13		
AH (450°C)	0	0.092	0.097	0.144	0.167		
FAH	0	0.126	0.139	0.14	0.141		
AL	0	0.142	0.141	0.151	0.202		
FAL	0	0.152	0.173	0.177	0.179		
H	0	0.137	0.097	0.175	0.175		
FH	0	0.129	0.142	0.148	0.156		
M	0	0.084	0.12	0.1	0.1		
FM	0	0.056	0.094	0.12	0.142		

Tablo 4.5 Resid' ten Maltin Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümune ↓							
AH (400°C)	0.85	0.77	0.76	0.75	0.74	0.76	0.688
FAH	0.85	0.81	0.79	0.77	0.74	0.71	0.65
AL	0.94	0.91	0.84	0.85	0.84	0.85	0.77
FAL	0.94	0.89	0.87	0.86	0.84	0.82	0.79
H	0.77	0.85	0.80	0.83	0.73	0.71	0.67
FH	0.77	0.84	0.81	0.79	0.76	0.73	0.66
M	0.88	0.83	0.85	0.81	0.83	0.76	0.73
FM	0.88	0.85	0.84	0.82	0.80	0.78	0.73
AH (425°C)	0.85	0.69	0.68	0.69	0.63	0.56	0.47
FAH	0.85	0.77	0.72	0.67	0.60	0.55	0.45
AL	0.94	0.86	0.79	0.59	0.59	0.62	0.53
FAL	0.94	0.81	0.76	0.71	0.64	0.58	0.47
H	0.77	0.79	0.70	0.68	0.67	0.58	0.51
FAH	0.77	0.83	0.77	0.72	0.64	0.57	0.46
M	0.88	0.83	0.82	0.77	0.72	0.67	0.62
FM	0.88	0.85	0.81	0.79	0.73	0.68	0.59
AH (450°C)	0.85	0.64	0.52	0.47	0.39	0.37	0.37
FAH	0.85	0.71	0.61	0.52	0.41	0.32	0.2
AL	0.94	0.79	0.62	0.66	0.44	0.41	0.38
FAL	0.94	0.78	0.69	0.61	0.50	0.42	0.28
H	0.77	0.64	0.57	0.47	0.48	0.39	0.43
FH	0.77	0.74	0.65	0.56	0.45	0.36	0.24
M	0.88	0.70	0.58	0.52	0.54	0.53	0.43
FM	0.88	0.77	0.64	0.62	0.53	0.45	0.33

Tablo 4.6 Resid' ten Asfelten Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümunce ↓							
AH (400°C)	0.15	0.21	0.19	0.16	0.12	0.11	0.09
FAH	0.15	0.17	0.16	0.15	0.15	0.14	0.13
AL	0.06	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10
FAL	0.06	0.85	0.11	0.10	0.12	0.10	0.10
H	0.23	0.14	0.17	0.10	0.1	0.12	0.10
FH	0.23	0.13	0.13	0.12	0.12	0.11	0.10
M	0.12	0.13	0.11	0.12	0.08	0.13	0.012
FM	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.10
AH (425°C)	0.15	0.23	0.11	0.10	0.9	0.10	0.07
FAH	0.15	0.16	0.15	0.14	0.13	0.11	0.09
AL	0.06	0.10	0.12	0.18	0.14	0.01	0.03
FAL	0.06	0.12	0.12	0.11	0.10	0.09	0.07
H	0.23	0.12	0.11	0.06	0.04	0.04	0.04
FAH	0.23	0.10	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05
M	0.12	0.11	0.11	0.09	0.07	0.07	0.07
FM	0.12	0.10	0.10	0.09	0.09	0.08	0.07
AH (450°C)	0.15	0.09	0.09	0.06	0.07	0.05	0.03
FAH	0.15	0.14	0.12	0.10	0.08	0.06	0.04
AL	0.06	0.08	0.17	0.08	0.05	0.03	0.03
FAL	0.06	0.10	0.09	0.07	0.06	0.05	0.00
H	0.23	0.10	0.08	0.04	0.02	0.02	0.04
FH	0.23	0.12	0.10	0.09	0.07	0.06	0.02
M	0.12	0.10	0.10	0.07	0.04	0.05	0.05
FM	0.12	0.13	0.11	0.10	0.08	0.07	

Tablo 4.7 Resid' ten Kok Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümune ↓							
AH (400°C)	0	0.08	0.03	0.05	0.10	0.12	0.14
FAH	0	0.01	0.03	0.05	0.08	0.10	0.15
AL	0	0	0.05	0.02	0.01	0.01	0.07
FAL	0	0.05	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
H	0	0	0.01	0.04	0.07	0.09	0.13
FH	0	0.01	0.03	0.04	0.06	0.08	0.12
M	0	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08
FM	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.09
AH (425°C)	0	0.03	0.13	0.14	0.20	0.24	0.30
FAH	0	0.04	0.08	0.13	0.19	0.24	0.32
AL	0	0.02	0.03	0.17	0.20	0.28	0.33
FAL	0	0.04	0.09	0.13	0.19	0.25	0.34
H	0	0.07	0.17	0.16	0.23	0.25	0.29
FAH	0	0.04	0.09	0.14	0.20	0.25	0.33
M	0	0.03	0.04	0.09	0.16	0.18	0.25
FM	0	0.03	0.06	0.08	0.13	0.16	0.23
AH (450°C)	0	0.18	0.26	0.33	0.36	0.39	0.42
FAH	0	0.09	0.18	0.25	0.34	0.41	0.51
AL	0	0.10	0.18	0.23	0.30	0.33	0.33
FAL	0	0.06	0.13	0.18	0.26	0.32	0.41
H	0	0.17	0.26	0.31	0.30	0.34	0.31
FH	0	0.07	0.14	0.21	0.28	0.34	0.43
M	0	0.14	0.22	0.29	0.28	0.27	0.36
FM	0	0.06	0.13	0.18	0.25	0.32	0.41

Tablo 4.8 Resid' ten Gaz Üretimi

Zaman (dk.)⇒	0	20	40	60	90	120	180
Nümunec ↓							
AH (400°C)	0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.06	0.07
FAH	0	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
AL	0	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04
FAL	0	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.04
H	0	0	0.01	0.02	0.09	0.07	0.08
FH	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.01
M	0	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
FM	0	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
AH (425°C)	0	0.04	0.07	0.07	0.08	0.09	0.01
FAH	0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.13
AL	0	0.00	0.05	0.05	0.07	0.08	0.1
FAL	0	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.11
H	0	0.01	0.02	0.09	0.06	0.13	0.15
FAH	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.11	0.15
M	0	0.01	0.02	0.04	0.05	0.07	0.09
FM	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.09
AH (450°C)	0	0.08	0.12	0.12	0.18	0.17	0.21
FAH	0	0.04	0.08	0.12	0.17	0.2	0.25
AL	0	0.02	0.08	0.10	0.21	0.23	0.25
FAL	0	0.04	0.08	0.12	0.17	0.21	0.27
H	0	0.09	0.09	0.17	0.19	0.25	0.26
FH	0	0.05	0.09	0.14	0.19	0.23	0.29
M	0	0.06	0.11	0.11	0.13	0.13	0.19
FM	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.21

Tablo 4.9 Resid ve Asfeltenin Reaksiyon Hız Sabitleri ve Arrhenius parametreleri

Reaksiyon Hız Sabiti	Honda Resid	Maya Resid	Arabian Light Resid	Arabian Heavy Resid	Hondo Asfelten	Maya Asfelten	Arabian Light Asfelten	Arabian Heavy Asfelten
400°C								
k1	123.62	54.018	2.5800	13.351	0.9369	0.6465	0.7330	48.973
k2	0.3433	0.2689	0.1680	0.3369	3.2014	1.5201	3.1013	2.9273
k3	0.2559	0.1699	0.1390	0.1313	0.4196	0.1503	0.3022	0.3012
k4	0.0025	0.0003	0.0001	0.0003	0.0048	0.0038	0.0	0.0003
k5	20.044	8.1600	0.3860	2.8021	0.5875	0.6825	0.2540	81.565
425°C								
k1	293.14	115.08	12.757	33.350	2.5700	1.5813	0.9720	1148.8
k2	1.4586	0.8568	1.1251	0.8183	3.3700	2.6710	4.39890	6.4369
k3	0.0006	0.3545	0.3565	0.3300	0.5290	0.0010	0.50770	0.7720
k4	0.0765	0.0003	0.0003	0.0005	0.0200	0.4889	0.0	0.0007
k5	33.910	14.400	2.2291	7.3300	1.1400	0.6977	0.5592	163.81
450°C								
k1	572.53	348.60	34.121	79.350	3.0725	59.438	4.3310	368.58
k2	1.7511	1.4741	1.9663	1.9153	4.2704	203.45	7.3411	13.687
k3	1.1886	0.7349	1.3054	0.9250	1.1481	0.0039	1.5570	2.2512
k4	0.0007	0.0008	0.0007	0.0009	0.0018	0.9305	0.0910	0.0021
k5	97.398	59.571	4.8265	16.380	0.3793	0.4078	9.1011	280.02

Reaksiyon Hız Sabitleri	Resid					Asfelten				
	k1	k2	k3	k4	k5	k1	k2	k3	k4	k5
Hondo										
Ea	26.6	31.8	*	*	30.5	23.2	5.53	19.33	*	*
Log A	11.7	9.9	*	*	11.5	7.5	2.28	5.86	*	*
Maya										
Ea	35.9	33	28.32	18.8	38.3	86.8	93.82	*	106	*
Log A	13.3	102	8.42	2.53	13.3	27.3	30.36	*	32.5	*
Ar. Light										
Ea	50.1	48	43.22	42.6	49.1	33.9	17.19	31.58	*	68.7
Log A	16.7	14.9	13.15	9.6	15.6	10.8	6.05	9.68	*	2.16
Ar. Heavy										
Ea	34.4	33.7	37.72	21.2	34.2	38.9	34.57	38.87	38.2	23.9
Log A	12.3	10.7	11.36	3.4	11.6	14.3	11.60	12.08	8.8	9.7

Tablo 4.10 Monte Carlo Reaksiyonu Similasyon Neticeleri

Nümune	H/C	M.A g/mol	Har.	H α	SimDis 610-800	SimDis 800-100	SimDis 1000+	P	N	A+R	Asf.
Rabi	1.60	662	6.6	11.2	3	8	89	2.7	24.3	71.0	2.0
Bilgisayar	1.57	762	5.5	8.7	1	10	89	1.7	26.3	70.6	1.4
ANS	1.51	867	6.4	13.1	1	12	88	1.6	14.8	72.4	11.2
Bilgisayar	1.54	832	6.2	10.5	0	11	88	1.0	16.1	74.6	8.3
Duri	1.58	776	6.5	7.0	2	11	87	2.7	24.1	67.9	5.3
Bilgisayar	1.58	976	6.2	6.0	1	12	88	1.4	27.4	68.2	3.0
Lima	1.47	920	6.6	6.7	3	14	83	2.0	18.0	74.0	6.0
Bilgisayar	1.52	880	6.51	9.4	2.59	11.19	85	1.2	19.3	74.6	5.9
Toledo	1.59	876	0	3.7	1	19	80	2.4	21.6	72.0	4.0
Bilgisayar	1.38	613	5.5	16.9	7	25	68	2.7	27.1	66.5	3.7
Alliance	1.53	635	7.6	8.3	2	11	87	2.6	23.4	73.0	1
Bilgisayar	1.50	822	5.6	8.5	3	15	82	2.4	35.7	59.8	2
Bow River	1.43	955	6.5	8	4	20	76	1.6	14.4	68.0	16.0
Bilgisayar	1.46	959	7.9	9.6	1.6	9.1	89.2	1.1	18.8	65.8	14.2
Lima Do	0.97	317	32.9	27.1	45	33	12	2.6	23.4	73	1
Bilgisayar	0.86	337	41	15.0	43	21	26	3.4	19	77.6	0.0

Tablo 4.11 Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 2

NÜMUNE		ANS RESİD			
ÇALIŞMA ŞARTLARI					
Sıcaklık (°C)					425
Basınç (atm)					1.0
Katalizör					1.0e-8
Reaktan Miktarı(gr)					1.0
Reaktör Hacmi (cm ³)					10
Yoğunluk					1
Gaz Sabiti					82.06
Kaynama Başlangıcı°C					436
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI					
Molekül Sayısı					40
Lamp Sayısı					250
Reaksiyon Adım Sayısı					1
SimDis Fraksiyon Sayısı					8
SD1(°C)					32
SD2(°C)					88
SD3(°C)					193
SD4(°C)					271
SD5(°C)					321
SD6(°C)					427
SD7(°C)					538
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ					
Tip 1=exp, 2=gama, 3= γ^2					
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma	
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0	
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	6.42	3.0	
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	4.83	2.69	
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	2	2	10.4	1.33	
Aromatik Halka Dağılımı	2	1	6.30	2.0	
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	3.09	1.0	
Asfalten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	5.73	1.0	
SARA FRAKSİYONLARI					
	Mol	Ağırlık			
Parafinler	0.019	0.016			
Naftenikler	0.191	0.164			
Aromatikler	0.784	0.668			
Reçineler	0.961	0.888			
Asfaltenler	1.0	1.0			
H/C	1.51				
VPO Molekül Ağırlığı	867				
H alfa	0.131				
H aromatik	0.064				

Tablo 4.12 Ağır Petrollerin Monte Carlo Simülasyonu Veri Dosyası 1

NÜMUNE		RABİ RESİD			
ÇALIŞMA ŞARTLARI					
Sıcaklık (°C)					425
Basınç (atm)					1.0
Katalizör					1.0e-8
Reaktan Miktarı(gr)					1.0
Reaktör Hacmi (cm ³)					10
Yoğunluk					1
Gaz Sabiti					82.06
Kaynama Başlangıcı°C					396
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI					
Molekül Sayısı					40
Lamp Sayısı					250
Reaksiyon Adım Sayısı					1
SimDis Fraksiyon Sayısı					8
SD1(°C)					32
SD2(°C)					88
SD3(°C)					193
SD4(°C)					271
SD5(°C)					321
SD6(°C)					427
SD7(°C)					538
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ					
Tip 1=exp, 2=gama, 3= γ^2					
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma	
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0	
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	9.2	3.0	
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	5.8	0.87	
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	2	2	9.0	0.88	
Aromatik Halka Dağılımı	2	1	6.4	0.5	
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	1.8	1.0	
Asfelten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	2.5	1.0	
SARA FRAKSİYONLARI					
Parafinler	Mol	Ağırlık			
Parafinler	0.032	0.027			
Naftenikler	0.32	0.27			
Aromatikler	0.90	0.71			
Reçineler	0.99	0.98			
Asfeltenler	1.0	1.0			
H/C	1.60				
VPO Molekül Ağırlığı	662				
H alfa	0.112				
H aromatik	0.066				

Tablo 4.13 Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 3

NÜMUNE		DURİ RESİD			
ÇALIŞMA ŞARTLARI					
Sıcaklık (°C)					425
Basınç (atm)					1.0
Katalizör					1.0e-8
Reaktan Miktarı(gr)					1.0
Reaktör Hacmi (cm ³)					10
Yoğunluk					1
Gaz Sabiti					82.06
Kaynama Başlangıcı°C					383
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI					
Molekül Sayısı					40
Lamp Sayısı					250
Reaksiyon Adım Sayısı					1
SimDis Fraksiyon Sayısı					8
SD1(°C)					32
SD2(°C)					88
SD3(°C)					193
SD4(°C)					271
SD5(°C)					321
SD6(°C)					427
SD7(°C)					538
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ					
Tip 1=exp, 2=gama, 3= γ^2					
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma	
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0	
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	13.7	3.0	
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	5.4	4.3	
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	2	2	11.4	2.6	
Aromatik Halka Dağılımı	2	1	7.2	2.0	
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	0.9	1.0	
Asfelten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	2.5	1.0	
SARA FRAKSİYONLARI					
	Mol	Ağırlık			
Parafinler	0.034	0.027			
Naftenikler	0.337	0.268			
Aromatikler	0.80	0.701			
Reçineler	0.983	0.947			
Asfeltenler	1.0	1.0			
H/C	1.58				
VPO Molekül Ağırlığı	776				
H alfa	0.07				
H aromatik	0.065				

Tablo 4.14 Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 4

NÜMUNE		LİMA RESİD			
ÇALIŞMA ŞARTLARI					
Sıcaklık (°C)		425			
Basınç (atm)		1.0			
Katalizör		1.0e-8			
Reaktan Miktarı(gr)		1.0			
Reaktör Hacmi (cm ³)		10			
Yoğunluk		1			
Gaz Sabiti		82.06			
Kaynama Başlangıcı(°C)		363			
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI					
Molekül Sayısı		40			
Lamp Sayısı		250			
Reaksiyon Adım Sayısı		1			
SimDis Fraksiyon Sayısı		8			
SD1(°C)		32			
SD2(°C)		88			
SD3(°C)		193			
SD4(°C)		271			
SD5(°C)		321			
SD6(°C)		427			
SD7(°C)		538			
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ					
Tip 1=exp, 2=gama, 3=γ ²					
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma	
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0	
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	11.7	3.0	
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	4.3	3.84	
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	2	2	15.8	1.33	
Aromatik Halka Dağılımı	2	1	7.6	2.0	
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	3.5	1.0	
Asfalten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	2.5	1.0	
SARA FRAKSİYONLARI					
	Mol	Ağırlık			
Parafinler	0.026	0.02			
Naftenikler	0.26	0.2			
Aromatikler	0.9	0.86			
Reçineler	0.97	0.94			
Asfaltenler	1.0	1.0			
H/C	1.47				
VPO Molekül Ağırlığı	920				
H alfa	0.067				
H aromatik	0.066				

Tablo 4.15 Ağır Petrollerin Monte Carlo Simülasyonu Veri Dosyası 5

NÜMUNE		TOLEDO RESİD			
ÇALIŞMA ŞARTLARI					
Sıcaklık (°C)		425			
Basınç (atm)		1.0			
Katalizör		1.0e-8			
Reaktan Miktarı(gr)		1.0			
Reaktör Hacmi (cm ³)		10			
Yoğunluk		1			
Gaz Sabiti		82.06			
Kaynama Başlangıcı(°C)		450.55			
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI					
Molekül Sayısı		40			
Lamp Sayısı		250			
Reaksiyon Adım Sayısı		1			
SimDis Fraksiyon Sayısı		8			
SD1(°C)		32			
SD2(°C)		88			
SD3(°C)		193			
SD4(°C)		271			
SD5(°C)		321			
SD6(°C)		427			
SD7(°C)		538			
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ					
Tip 1=exp, 2=gama, 3=γ ²					
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma	
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0	
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	11.7	3.0	
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	1.83	4.43	
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	2	2	17.1	1.33	
Aromatik Halka Dağılımı	2	1	5.8	2.0	
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	5.2	1.0	
Asfelten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	2.5	1.0	
SARA FRAKSİYONLARI					
	Mol	Ağırlık			
Parafinler	0.038	0.024			
Naftenikler	0.38	0.24			
Aromatikler	0.86	0.69			
Reçineler	0.98	0.96			
Asfeltenler	1.0	1.0			
H/C	1.59				
VPO Molekül Ağırlığı	876				
H alfa	0.037				
H aromatik	0.0				

Tablo 4.16 Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 6

NÜMUNE		ALLIANCE RESİD		
ÇALIŞMA ŞARTLARI				
Sıcaklık (°C)		425		
Basınç (atm)		1.0		
Katalizör		1.0e-8		
Reaktan Miktarı(gr)		1.0		
Reaktör Hacmi (cm ³)		10		
Yoğunluk		1		
Gaz Sabiti		82.06		
Kaynama Başlangıcı(°C)		377.78		
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI				
Molekül Sayısı		40		
Lamp Sayısı		250		
Reaksiyon Adım Sayısı		1		
SimDis Fraksiyon Sayısı		8		
SD1(°C)		32		
SD2(°C)		88		
SD3(°C)		193		
SD4(°C)		271		
SD5(°C)		321		
SD6(°C)		427		
SD7(°C)		538		
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ				
Tip 1=exp, 2=gama, 3= γ^2				
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	13.4	3.0
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	3.9	2.42
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	1	2	13.4	9.0
Aromatik Halka Dağılımı	3	1	8.3	2.0
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	1	3.8	1.0
Asfelten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	5.5	1.0
SARA FRAKSİYONLARI				
Parafinler	Mol	Ağırlık		
Parafinler	0.048	0.026		
Naftenikler	0.48	0.26		
Aromatikler	0.95	0.89		
Reçineler	0.99	0.99		
Asfeltenler	1.0	1.0		
H/C	1.53			
VPO Molekül Ağırlığı	635			
H alfa	0.083			
H aromatik	0.076			

Tablo 4.17 Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 7

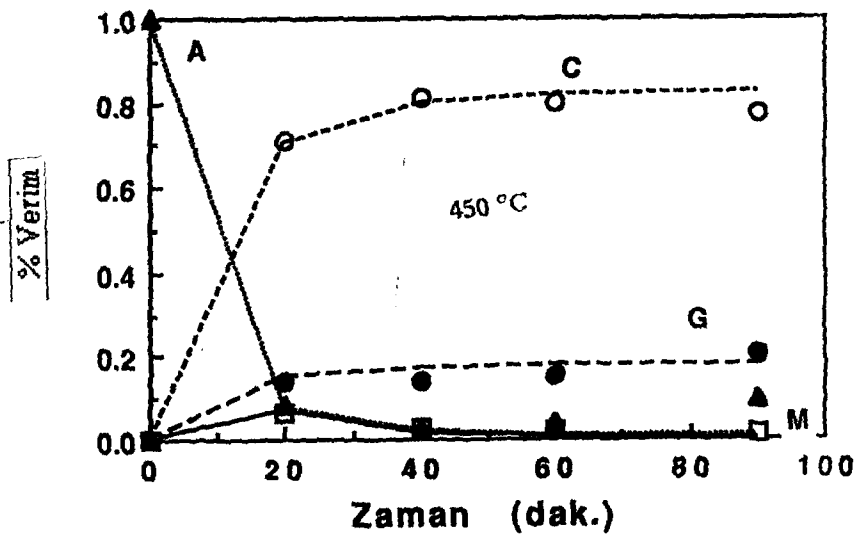
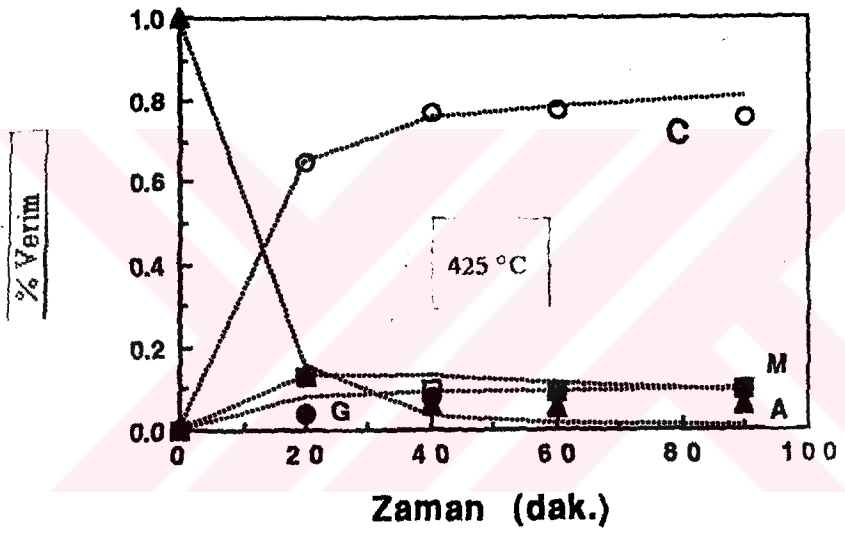
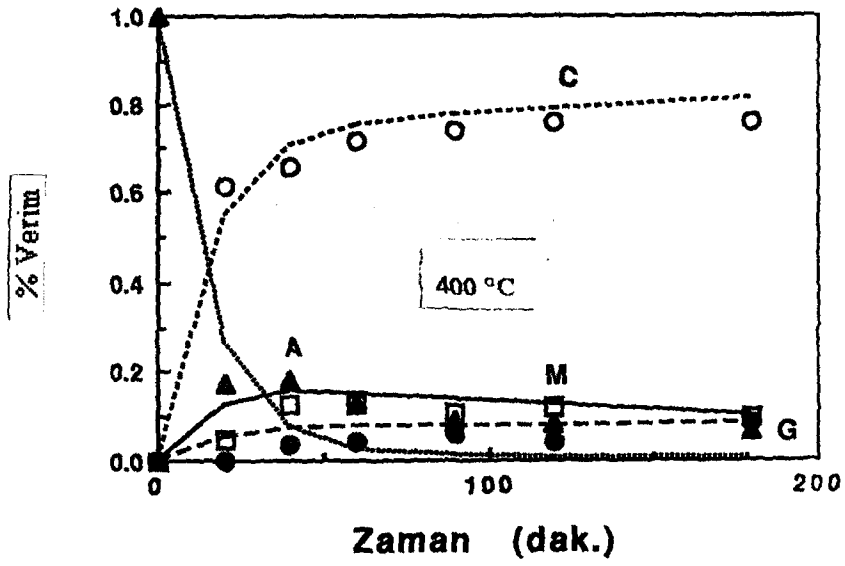
NÜMUNE		BOW RIVER RESİD		
ÇALIŞMA ŞARTLARI				
Sıcaklık (°C)		425		
Basınç (atm)		1.0		
Katalizör		1.0e-8		
Reaktan Miktarı(gr)		1.0		
Reaktör Hacmi (cm ³)		10		
Yoğunluk		1		
Gaz Sabiti		82.06		
Kaynama Başlangıcı(°C)		384.89		
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI				
Molekül Sayısı		40		
Lamp Sayısı		250		
Reaksiyon Adım Sayısı		1		
SimDis Fraksiyon Sayısı		8		
SD1(°C)		32		
SD2(°C)		88		
SD3(°C)		193		
SD4(°C)		271		
SD5(°C)		321		
SD6(°C)		427		
SD7(°C)		538		
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ				
Tip 1=exp, 2=gama, 3=γ ²				
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	13.5	3.0
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	6.4	2.42
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	1	2	9.7	1.33
Aromatik Halka Dağılımı	3	1	8.2	2.0
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	2.2	1.0
Asfelten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	2.5	1.0
SARA FRAKSİYONLARI				
Parafinler	Mol	Ağırlık		
	0.028	0.016		
Naftenikler	0.28	0.16		
Aromatikler	0.79	0.74		
Reçineler	0.92	0.84		
Asfeltenler	1.0	1.0		
H/C	1.43			
VPO Molekül Ağırlığı	955			
H alfa	0.08			
H aromatik	0.065			

Tablo 4.18 Ağır Petrollerin Monte Carlo Similasyonu Veri Dosyası 8

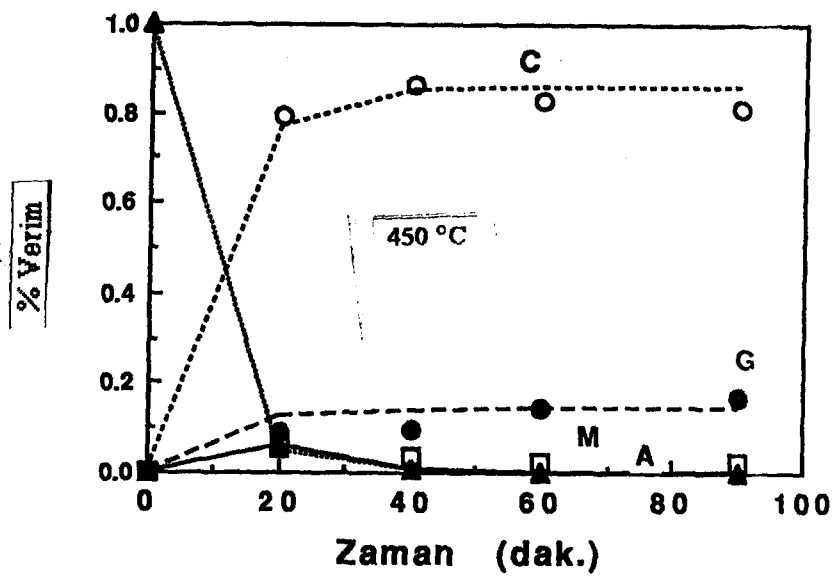
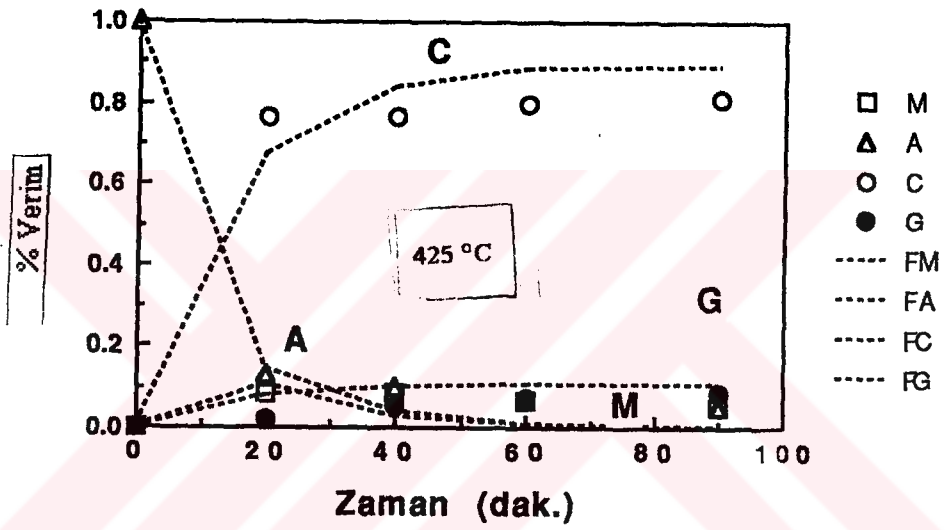
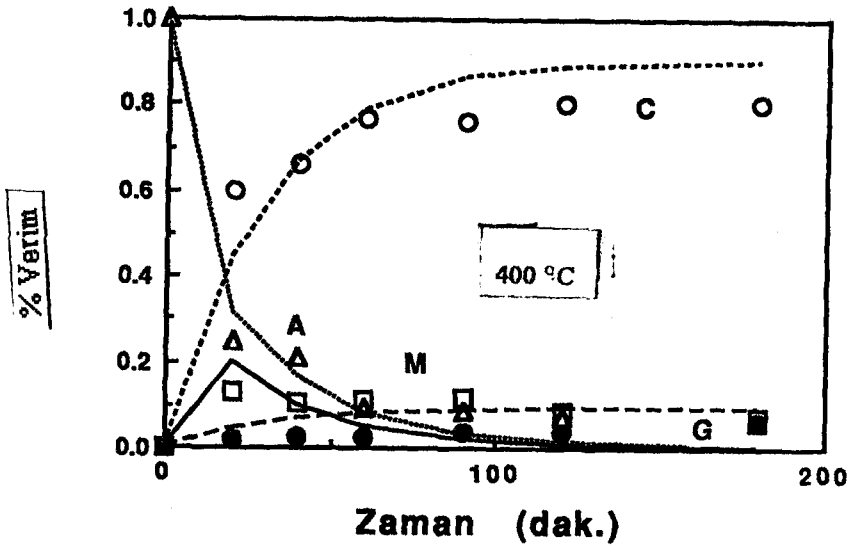
NÜMUNE		LİMA DO RESİD			
ÇALIŞMA ŞARTLARI					
Sıcaklık (°C)		425			
Basınç (atm)		1.0			
Katalizör		1.0e-8			
Reaktan Miktarı(gr)		1.0			
Reaktör Hacmi (cm ³)		10			
Yoğunluk		1			
Gaz Sabiti		82.06			
Kaynama Başlangıcı(°C)		309.44			
PROGRAM SPESİFİKASYONLARI					
Molekül Sayısı		40			
Lamp Sayısı		250			
Reaksiyon Adım Sayısı		1			
SimDis Fraksiyon Sayısı		8			
SD1(°C)		32			
SD2(°C)		88			
SD3(°C)		193			
SD4(°C)		271			
SD5(°C)		321			
SD6(°C)		427			
SD7(°C)		538			
YAPI ÖZELLİK VERİLERİ					
Tip 1=exp, 2=gama, 3= γ^2					
Özellik	Tip	Minumum	Ortalama	S. Sapma	
Parafin Karbon Sayısı	3	10	30.0	5.0	
Naftenik Karbon Sayısı	3	1	13.7	3.0	
Halkaların Dallanma Sayısı	2	2	8.24	10.56	
Alkil Zincirin Karbon Sayısı	1	2	13.8	1.33	
Aromatik Halka Dağılımı	3	1	7.9	2.0	
Aromatik Halkaya Bitişik Naften.	3	0	1.5	1.0	
Asfelten Pol.merizasyon Derecesi	3	2	2.5	1.0	
SARA FRAKSİYONLARI					
	Mol	Ağırlık			
Parafinler	0.029	0.026			
Naftenikler	0.29	0.26			
Aromatikler	0.83	0.75			
Reçineler	0.99	0.99			
Asfeltenler	1.0	1.0			
H/C	0.97				
VPO Molekül Ağırlığı	317				
H alfa	0.271				
H aromatik	0.329				

Tablo 4.19 Yapı Grup Analiz Neticeleri

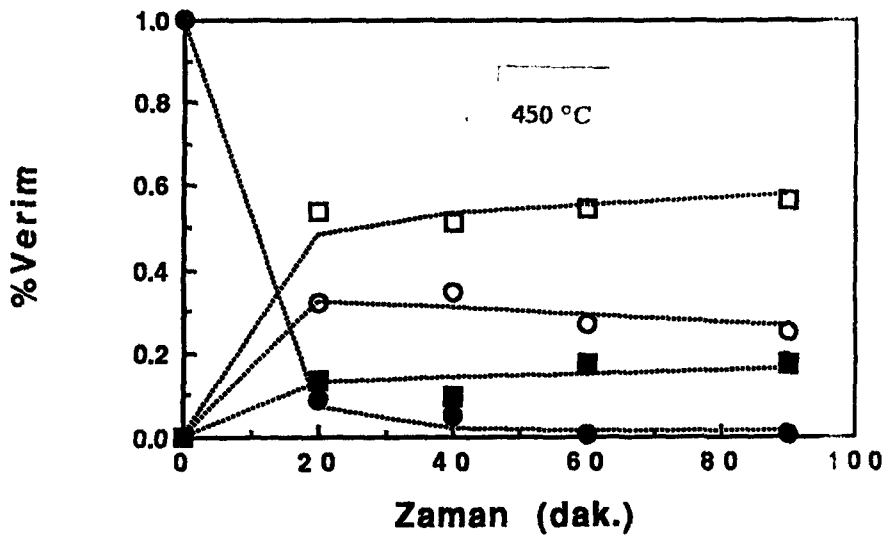
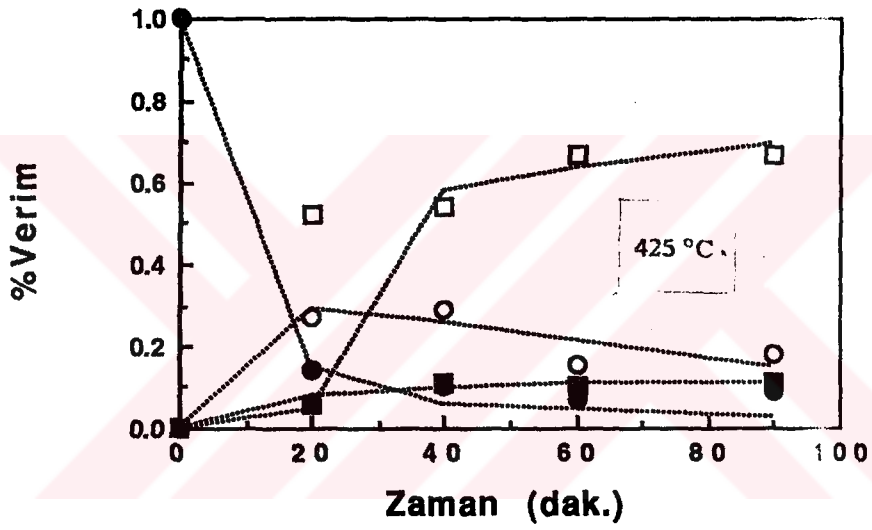
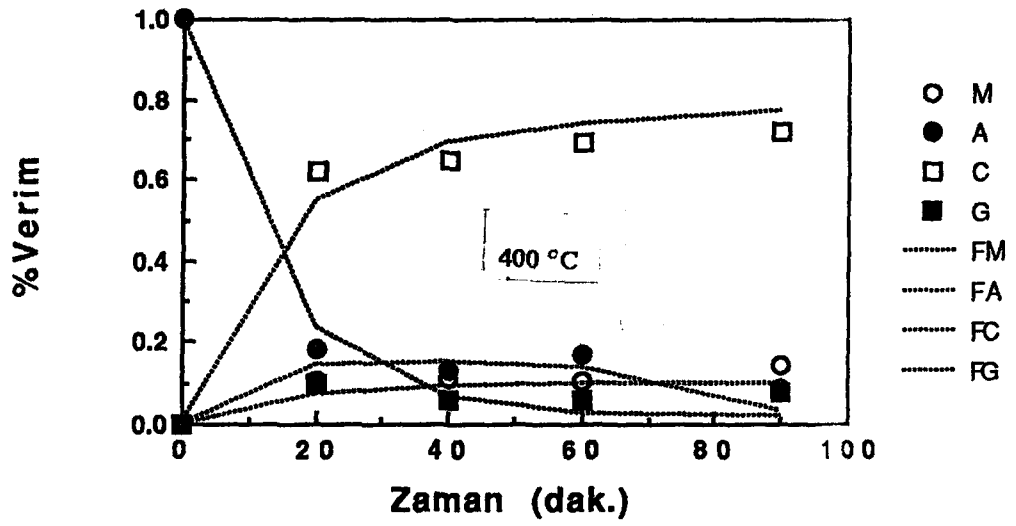
ÖZELLİK	Hondo Asfelten	Maya Asfelten	Ar. Light Asfelten	Ar. Heavy Asfelten	ANS Asfelten	Duri Asfelten
H/C	1.19	1.05	1.11	0.98	1.02	1.09
H α	0.106	0.058	0.122	0.148	0.1133	0.0918
HMe	0.206	0.281	0.288	0.298	0.21	0.2361
HMy	0.348	0.4	0.3	0.32	0.4026	0.4033
HN	0.211	0.209	0.149	0.14	0.0972	0.17
HA	0.112	0.052	0.142	0.097	0.1778	0.098
Molekiül Ağır.	2871	5292	1950	2119	2515	2500
CT	217	405	148	163	193	190
HT	259	425	165	159	197	208
CS	103	181	63	64	74	85
CSA	14	12	10	12	11	10
CA	114	223	86	98	118	105
CP	43	35	33	27	46	30
CI	71	189	52	71	73	75
CMY	45	85	25	26	40	42
CME	18	40	16	16	14	16
CN	27	44	12	11	10	18
RA	37	96	27	37	37	38
CSA/CP	0.32	0.35	0.3	0.43	0.24	0.32
CS/CSA	7.60	14.72	6.25	5.45	6.64	8.95
CP/CA	0.38	0.15	0.39	0.277	0.388	0.28
CME	17	39	15	15	13	16
fa	0.52	0.55	15	0.6047	0.6159	0.55



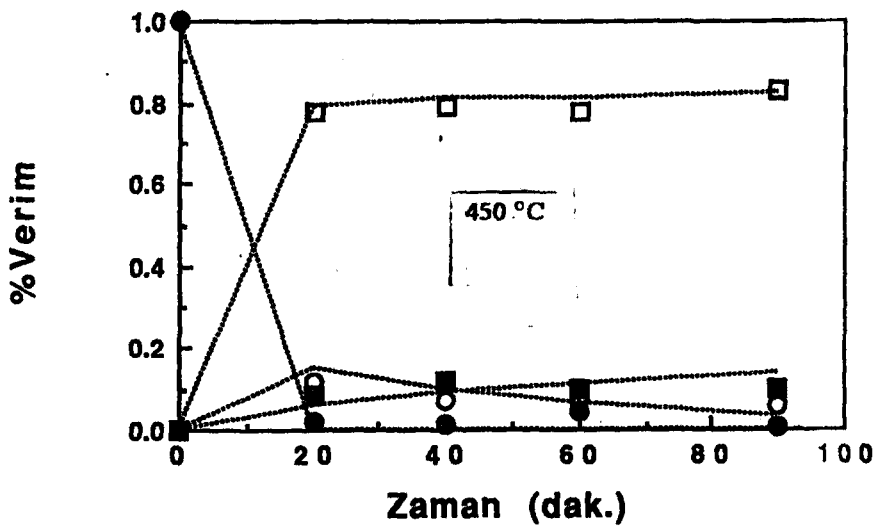
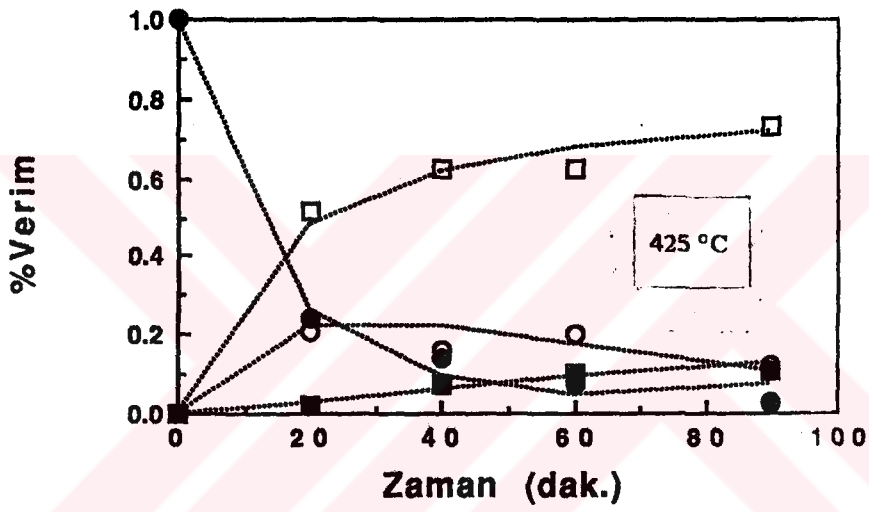
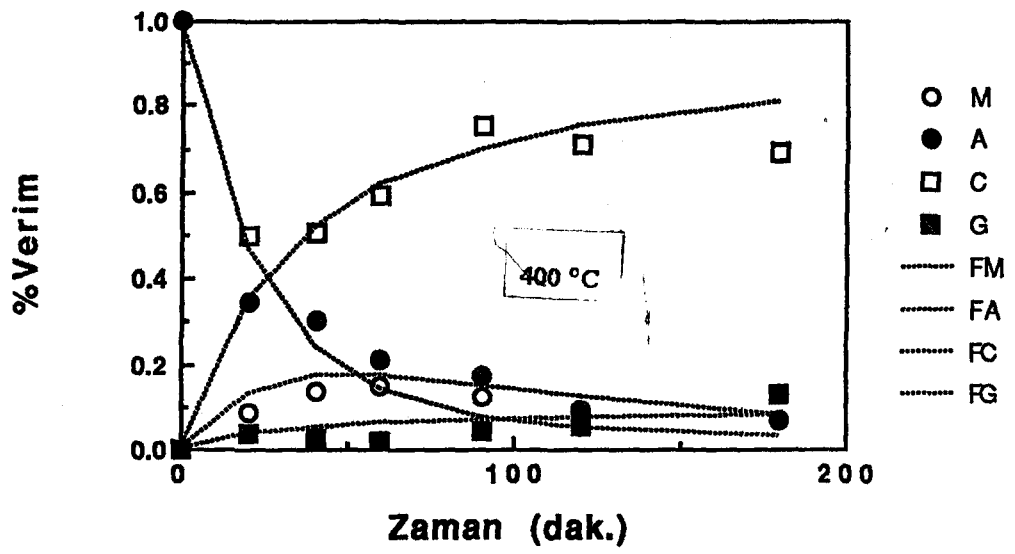
Şekil 4.1 Arabian Light Asfaltenin Pirolyzi



Şekil 4.2 Arabian Haevy Asfeltenin Pirolyzi



Şekil 4.3 Hondo Asfeltenin Pirolyzi



Şekil 4.4 Maya Asfeltenin Pirolyzi

V. ÖZET

Asfelten ve Ağır Yağların Reaksiyonlarının Temel Katalitik Reaksiyon Mühendisliği Analizi

Ağır petroler ve bu petrolere ait piroliz reaksiyonlarının global ve moleküler düzeylerde araştırma ve modellenmeleri gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Önce global yaklaşımda, Arabian Heavy, Arabian Light, Hondo ve Maya residleri (bakiye) ve bunlardan izole edilen asfeltenler 20 ile 180 dakika aralıklarında 400, 425 ve 450° C lerde piroliz edilmişlerdir. Maltin, asfelten ve kok ürün fraksiyonlarını ayırtmak için ardaşık Soxhlet çözücü ekstraksiyonları kullanılmıştır. Ürünlerin zamana göre dağılımları toplam (lumped) hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Her reaksiyon adımı için Arrhenius parametreleri de hesaplanmıştır. Ayrıca, Arabian Light Residten izole edilmiş maltin 425°C de piroliz edilmiştir. Neticeler önemli miktarlarda asfelten ve kokun, seri reaksiyonlar ile oluştuğunu göstermiştir.

Model bileşikler olarak, pentadesilbenzen (PDB) ve PDB + kükürt bileşikleri (PDB + Desilmerkaptan (DM), PDB + Tirofen (T) ve PDB + Hekzilsülfat (HS) 20 ile 180 dakika arasında 400 ,425 ve 450 °C de piroliz edilmiştir. PDB , PDB + DM, PDB + HS ve PDB + T zaman - verim değişimlerinden hayali 1. derece hız sabitleri ve Arrhenius parametrelerini bulunmuştur. Saf PDB hız sabitleri PDB+ HS ve PDB + DM hız sabitlerinden önemli farklılık gösterirlerken , hız sabitleri PDB+T için hemen hemen aynı kalmıştır. Model bileşikleri denemeleri ve literatür verileri resid içinde yapısal benzerlik gösterdikleri bileşenlere ait gerçek kimyasal bilgileri sağlamışlardır.

Moleküller seviyede ise, Tez Monte Carlo yaklaşımından faydalanarak büyük sayılardaki (10000) molekülleri oluşturarak reaksiyona sokar. Modelleme stratejisinde kritik bir nokta da ağır petrolerin yapısal vasıflarının doğru bir şekilde karakterize edilmesidir. Karışımdaki her bir moleküllü analitik olarak tayin etmek mümkün olmadığından, bazı ölçümler karakterizasyonu sağlamak üzere seçilmiştir. Kompleks karışımlarda bulunan moleküllerin yapı özellikleri ihtimal dağılım fonksiyonları (Probability Density Function), PDF kullanarak temsil edilir. Bu fonksiyonlar, karışım içindeki moleküllerdeki her özelliğe ait dağılımları belirlerler. Kullanılan özellikler den bazıları arasında, alifatik yan zincir uzunluğu, dallanma derecesi ve molekülde bulunan aromatik halka sayısıdır. Büyük sayıdaki temsili moleküllerin inşası için Monte Carlo yaklaşımında kullanılmıştır. Her bir moleküllerin yapısına karar vermek için PDF'ler random sayılar olarak kullanılarak örneklendirilmiştir. PDF'ler değişik formlarda olabilirler bunların arasında en yaygınları normal, chi-kare gamma ve üstel dağılım fonksiyonlarıdır. Her bir özelliğin anlatımında kullanılan PDF'ler analitik veriler veya elde edilen tecrübeye göre tesbit edilmişlerdir. Moleküllerin bir araya getirilmesi daha sonra bu PDF'lere göre yapılmıştır. Bu moleküller ortalama molekül ağırlığı, çözünürlük sınıfları ve kaynama noktası tesbiti gibi fiziksel özellikler korelasyonları kullanılarak analiz edilir. Bundan sonra moleküller bilinen reaksiyon kinetiklerinin kullanımı ile tasavvuri olarak reaksiyona sokulur. Reaksiyon ürünü moleküllerin kaynama noktası fraksiyonlarını ve diğer özelliklerini tesbit etmek için besleme moleküllerinde olduğu gibi analize tabi yapılır.

Daha sonra ağır petroler ve pirolizinde, ürünlerin ölçümünden elde edilen gerçek deney değerleri ile similasyondan elde edilmiş özellikler bir objektif fonksiyonda karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Şayet aradaki fark yeterince küçük değilse, PDF parametreleri tekrar ayarlanarak yeni molekül kümesi oluşturulmuştur. Optimizasyonda kullanılan ölçümler VPO besleme ortalama Molekül Ağırlığı, H/C besleme hidrojen atomunun karbon atomununa oranı, SARA (doymuş gruplar, aromatik gruplar, reçineler ve asfeltenler) ağırlık fraksiyonu ve reaktan ile ürünlere ait SimDis kaynama noktası ağırlık fraksiyonlarıdır. PDF parametrelerini ayarlamak için SA (simulated annealing) yöntemi kullanılarak optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Objektif fonksiyonun her değerlendirilmesinde beslemenin tekrar oluşturulması ve Monte Carlo similasyonu gerektiğinden önemli bir bilgisayar zamanı harcanmıştır.

Monte Carlo similasyonu H/C, Ha, H aromatik ve Molekül Ağırlığı gibi moleküllere ait bilgiler ile SIMDIS, SARA gibi global bilgileri sağlanmıştır. Monte carlo similasyon sonuçları bütün residler için laboratuar verileri ile iyi bir uyum göstermiştir.

SUMMARY

Fundamental Catalytic Reaction Engineering Analysis of the Reaction of Asphaltene and Heavy Oils

The investigation and modelling of heavy oils and their pyrolysis reactions at global and molecular level was attempted. In the global approach, first petroleum resids from Arabian Heavy, Arabian Light, Hondo and Maya Oils and their isolated asphaltenes were subject to pyrolysis reactions at 400, 425 and 450°C for holding times ranging from 20 and 180 minutes. A soxhlet solvent extraction sequence was used to separate maltene asphaltene and coke product fractions. The time dependence of the product distributions was used to calculate lumped kinetic rate constants. Arrhenius parameters were also calculated for each network step. Also, isolated maltene from Arabian Light resid were pyrolyzed at 425°C. The results showed that important amounts of asphaltene and coke are formed from the reactions in series.

Model compounds, both Pentadecylbenzene (PDB) and PDB+sulfur compound, (PDB +Decylmercaptane(DM), PDB+Thiophene(T), PDB+Hexylsulfide(HS)), were pyrolyzed at 400, 425 and 450°C between 20 and 180 minutes. The yield vs. time behavior for PDB, PDB+DM, PDB+HS and PDB+T provided pseudo first order rate constants and Arrhenius parameters. The pure PDB rate constants were almost the same for PDB +T, while they were significantly different from PDB+HS and PDB+DM at 450°C. Model compound experiments and literature data provided intrinsic chemistry

information for structurally analogous moieties in resids. At the molecular level, the thesis utilizes the Monte Carlo approach to represent and react a large number (10000) of molecular species. This approach was used to determine the structure of eight resids : Ans, Duri, Rabi, Toledo Coker, Alliance, Bow river, Lima and Lima-Do. One critical link in this modelling strategy was the accurate characterization of the heavy hydrocarbon feedstock in terms its structural attributes. Since analytically measuring each molecule in these mixture is impossible, selected measures were used to infer their character. The structural attributes of the molecules in the complex feed were presented using probability density functions(PDFs). These functions describe the distribution of each attribute over all molecules in the mixture. Examples of attributes that were represented include the number of aromatic rings per molecule, the degree of substitution, and the length of each alifatic side chain. This information was used in the Monte Carlo modelling approach to construct a large number of molecules. The PDFs were sampled using random numbers to decide on the structure of each molecule. PDFs can take on many functional forms, the most common of which are the normal, chi-square, gamma and exponential distributions. The PDF parameters describing each of the attributes were estimated based on experience or analytical data. A collection of molecules were then assembled based on PDFs. These molecules were analyzed to determine average molecular weight (MW) , solubility classes, and boiling point fractions using physical property correlations. The molecules are then stochastically reacted using known kinetics. The reaction product molecules were analyzed to determine boiling fractions, etc, similar to the feed molecules.

An objective function was then evaluated which compares the simulated properties to the actual experimental properties measured from the feedstock and its pyrolysis products. If the difference was not sufficiently small, the PDF parameters were adjusted and a new set of feed molecules was constructed. The measurements that were used in the optimization include the average VPO molecular weight of the feed, the atomic hydrogen to carbon ratio of feed, the weight fraction of the SARA (saturates, aromatics, resins and asphaltenes) component of the feed, and SIMDIS (simulated distillation) weight fraction for each boiling point class of the feed and reaction products. The optimization was performed using Simulated Annealing (SA) method to adjust the PDF parameters. Since feed construction and Monte Carlo simulation was needed for each objective function evaluation, this results in significant computer time.

The Monte Carlo simulation provided molecular information such as H/C, $H\alpha$, H aromatic MW and global results, SIMDIS, SARA. The Monte Carlo simulation results were in good agreement with laboratory data for all resids

VI. KAYNAKLAR

- 1 Bland, W. F. and Davidson, R. L. (1967) : Petroleum Processing Handbook.
Mc-Graw-Hill, New York
- 2 Atkinson, G., and Zuckeman, J.J. (1981) : Origin and Chemistry of Petroleum,
Pergamon Press, New York
- 3 Hobson, G. D. and Pohl W. (1984) : Modern Petroleum Technology
- 4 Tissot, B. P., and Welte, D.H. (1984) : Petroleum Formation and Occurrence,
Springer-Verlag, New York
- 5 Bijorseth, A. (1983) : Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,
Marcel Dekker, New York
- 6 Speight, J. (1991) : The Chemistry and Technology of Petroleum,
Marcel Dekker, New York
- 7 Bernea, J. and Bowman, C. W. (1979) : The Future of Heavy Crude and
Tar Sands, UNITAR Alberta. Canada
- 8 Genca, M., Gtirses, B., Kantar, K., Sener, I and Tek, M. K. (1979) : The Future of Heavy
Crude and Tar Sands, Chapter 43, p.388 UNITAR Alberta. Canada
- 9 Kemp-Jones, A. W., Ignasiak, T. and Strausz, O. P. Org. Chem., 42, 312 (1977)
- 10 Yen, T. F. Energy Sources, Vol. No. 4 (1974)

- 11 Ferris, S. W., Black, E. P., Clelland, J. B. I & EC Product Research and Development Vol. 6 No.2 June 1967
- 12 Speight, J.G., Fuel, 49, 76, 1970
- 13 Farhat, A. M, Bukhari, A. and Misbah-ul-Hasan. Fuel Science and Technology Int'l, 7 (8) 1179-1288 (1989)
- 14 Gray, M.R., Choi, J.H.K and Egiebor, N. O. Fuel Science & Technology Int'l, 7(5-6), 599-610 (1989)
- 15 Babaev-Mir, M.F, Samedeva, F.I and Aliev B.M. (1986): plenum Publishing Corporation. From ' Khimiyai Tecnologiya Toplivi Masel, No. 3 pp. 27-29.
- 16 Dickson, F. I., Davis, B.E. and Wirkala, R. A. Anal. Chem., 41 1335, 1969
- 17 Ramsey, J. W., F. R. Mc Donald and J. Claine Petersen, I&EC Product Research and Development, Vol, No, 4 December 1967
- 18 Mushrush, G. W. and Robert N. Hazlett. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984, 23, 288-298
- 19 Freund, H. and Olmstead, W. N. International Journal of Chemical Kinetics Vol 21, 561-576 (1989)
- 20 Benson, S. W. thermo Chemical Kinetics (1976). John Wiley & Sons, Inc.
- 21 Savage, P. E. and Klein, M. T. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No.3, 1987
- 22 Savage, P. E. and Klein, M. T. I&EC Research, 27,1348, 1988
- 23 Simmons, M and Klein, M.T. Ind. Chem. Fundam, Vol. 24. No.1, 1985
- 24 Poutsma, M. L. Energy and Fuels, Vol. 4. No.2, 1990

- 25 Savage, P. E. and Klein, M. T. *Ind. Eng. Chem. res.* 1987, 26,374-376
- 26 Petrakis, L. and Allen, D. T.: (1987) *NMR for Liquid Fossils Fuels*. Elsevier
- 27 Nelder, J. A. and Mead, R. (1965), *Computer, Journal*, Vol 7, p.308
- 28 Speight, J.G., Long, R. B. and Trowbridge. 1984. *Fuel*, 63. p.316
- 29 Jewell, D. M. Albaugh, E. W. , Davis B. E. and Ruberto, R. G. (1974).
Ind. Eng. Chem. Fund. 13:278
- 30 Speight, J. G. 1981 *A.C.S. Symposium, Div of Petroleum Chem.*, p.825 ., Newyork,
- 31 Allen, D. T. *A.C.S. Symposium, Div. of Petroleum Chem.*, April 28-May 3, 1985
- 32 *ASTM D 2887-84*
- 33 Wei, J. and Kuo, J. C. W. , *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* Vol 8, 114 (1969)
- 34 Bhore, n. A., Klein, M. T. and Bischoff, B. K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 29, No.2 1990 p.313
- 35 Boduszynski, M., M. *Energy & Fuels* 1987, 1,2-11
- 36 Savage, P. E. Ph.D. Dissertation, University of Delaware(1986)
- 37 Whiston, C. H., *Soc. Pet. Eng. J.* 683, 1983
- 38 Box, G. E., Hunter, W. G. and Hunter, J. S. (1978): *Statistics for Experiments*,
John, Wiley& Sons, New York
- 39 Hirsch, E. and Altgelt, K. H. *Analytical Chemistry*, Vol.42, No.12, Oct. 1970 p.1330
- 40 Mc Dermott, J. B., Libanti, C. and Klein, M. T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 29, No 1, p.22
- 41 Algelt, K. H. and Gouw, T. H.:(1975). In *Advences in Chromatography*,
Marcel Dekker, New York

- 42 Walters, F. H, Parker, L. R, deming, S. N. (1991) :Sequential Simplex Optimization, CRC Press Inc.
- 43 Kirkpatric, S., Gellat, C. D. and Vecchi, M. P., Science 220, 671 (1983)



VII. ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Sirt' te doğdum. İlk ve Orta Öğrenimimi İstanbulda bitirdikten sonra, Yüksek öğrenimimi, Yıldız Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünü 1986 yılında mezun olarak tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalında Yüksek Lisans çalışmalarına başladım .

1987 yılında ise sözü edilen Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak atandım. 1988 yılında Yüksek Lisans çalışmalarımı tamamlayarak Yüksek Mühendis Ünvanını aldım.

Aynı yıl Doktora Programına kayd oldum. Bu programdaki Yeterlilik Sınavını verdikten sonra, pratik çalışmalarımı gerçekleştirmek üzere 1990 yılı Haziran ayında A.B.D de Delaware Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne gittim. 3 yıl süren çalışmalarından sonra, Ülkeme ve görevli olduğum Fakülteme dönmüş bulunmaktaym.