



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**DOKTORA TEZİ**

**PETROL KALINTISININ YAPI ve DÖNÜŞÜM  
REAKSİYONLARININ NİTELİK ve MOLEKÜLER DÜZEYDE  
MODELLENMESİ**

**Mert HAKTANIR**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

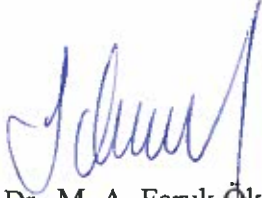
**İSTANBUL-2019**

Bu çalışma 01.03.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Doktora Tezi  
olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Muzaffer Yaşar  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. M. A. Faruk Öksüzömer  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Tunçer Erciyes  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalürji Fakültesi



Prof. Dr. Serkan Naci Koç  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Belma Kın Özbek  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalürji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

## ÖNSÖZ

Öncelikle tez danışmanım Prof. Dr. Muzaffer Yaşar'a tez çalışmalarım sırasında verdiği nice yararlı öneriler için teşekkür ederim. Danışmanlığı kapsamında şahsıma verdiği bağımsızlığı ve sorumluluğu da takdir ediyorum.

Prof. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak'a hem öğrenciliğim sırasında öğrettiği yararlı bilgiler için hem de tezin başlangıcında verdiği faydalı ipuçları için teşekkür ederim. Hacettepe Üniversitesinden Prof. Dr. Erdoğan Alper hem akademik hem de endüstriyel tecrübeleri ile bana yardımcı olmuştur. Kendisinin bana öğrettiği terimleri tez boyunca kullandım. Prof. Dr. A. Tunçer Erciyes ve Prof. Dr. Faruk Öksüzömer'e de tezimi bitirmemde yardımcı oldukları için teşekkür ederim. Faruk Bey'in derslerinden de oldukça çok şey öğrendiğimi belirtmeliyim. Doktora dersleri sırasında benimle olan Münevver Zeynep Selçuk ve Zeynep İlbay sayısız kez bana yol göstermiş ve birçok konuda yardımcı olmuşlardır, onlara da buradan teşekkür ederim. Kadir Yılmaz ve Savaş Gürdal çeşitli dönemlerde bana her türlü destek olmuşlar ve benimle ortak çalışmalara imza atmışlardır.

Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketinde bana doktora çalışmalarım için izin veren dolayısı ile ben yok iken yokluğumda yapamadığım çalışmalarını büyük özveri ile halleden Sn. Ufuk Sayın'a teşekkür ederim. Amirlerim Sn. Ziya Gürün, Sn. Ersen Ertaş, Sn. Emre Kuzu, Sn. Hasan Balcı, Sn. Nurten Kartal ve Dr. Murat Yıldırım'a teşekkür ederim. Çalışma arkadaşlarım Dr. Ziya Köstereli ve Seda Karahan'a da ayrıca teşekkür ederim. Laboratuvarda çeşitli deneyleri tamamlamam için bana yardımcı olan Begüm Avcı'ya da teşekkür ederim. Beni her konuda destekleyen annem Saliha Haktanır, ablam Saadet Başaran ve ağabeyim Zafer Serkan Haktanır'a teşekkür ederim. Bu teze başladığımda hayatta daha gözlerini açmamış olan fakat şu anda artık ilkokula giden kızım Irmak Haktanır'ın ve bu tezin bu kadar uzamasında büyük katkısı bulunan oğlum Selim Haktanır'ın gözlerinden öperim. Son olarak her türlü acımı, sıkıntımı paylaşan ve çilemi çeken karım Berna Haktanır'a teşekkür ederim.

Mart 2019

Mert HAKTANIR

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xvi
ÖZET .....	xix
SUMMARY .....	xx
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. PROBLEMİN DURUMU .....	6
1.2. AMAÇ .....	8
1.3. ALT SORUNLAR .....	9
1.4. ÖNEM .....	12
1.5. VARSAYIMLAR .....	12
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>14</b>
2.1. HAM PETROL KİMYASI .....	14
2.1.1. Ham Petrol Kesimleri .....	16
2.1.2. Kesimlerin Karbon Sayısı Temelinde Tanımlanması.....	19
2.1.3. Ham Petrolün Elementel Analizi, Z sayısı ve Çift Bağ Eşleniği.....	20
2.1.4. Parafinler .....	21
2.1.5. Naftenler .....	22
2.1.6. Aromatikler.....	24
2.1.7. Olefinler.....	26
2.1.8. Kükürtlü Bileşenler .....	27
2.1.9. Azotlu Bileşenler .....	28
2.1.10. Oksijenli Bileşenler .....	29
2.1.11. Metalik Bileşenler .....	30
2.2. ANALİTİK KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	31
2.2.1. Geleneksel Yöntemler .....	31
2.2.1.1. Yoğunluk .....	31
2.2.1.2. Damıtma .....	32

2.2.1.3. Kromatografi .....	33
2.2.1.4. GC.....	34
2.2.1.5. LC .....	35
2.2.2. Araştırmaya Dönük Yöntemler .....	36
2.2.2.1. Elementel Analiz .....	36
2.2.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans .....	37
2.2.2.3. Hidrojen NMR .....	37
2.2.2.4. Karbon NMR.....	38
2.2.2.5. GCxGC .....	38
2.2.2.6. Benzetilmiş Damıtma (SIMDIS) .....	39
2.2.2.7. MS.....	40
2.2.2.8. GCxGC-Uçuş zamanı MS.....	40
2.2.2.9. Fourier dönüşümü iyon siklotron rezonans MS.....	41
2.3. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI BASİT MODELLER .....	41
2.3.1 Maples .....	42
2.3.2 Gary-Handwerk .....	43
2.3.3 Smith.....	44
2.3.4 Volk .....	44
2.4. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI KÜMELİ MODELLER .....	45
2.4.1. İki Kümeli Modeller ve Reaksiyon Denklemi Kullanımı .....	45
2.4.1.1. Hız Sabitlerinin Belirlenmesi.....	47
2.4.1.2. İki Kümeli Modellerin Zayıf Noktaları .....	47
2.4.2. Çoklu Kümeli Modellere Geçiş.....	48
2.4.2.1. Kaynama Noktası Yerine Kimyasal Yapı İçeren 10 Küme Modeli .....	50
2.5. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI MOLEKÜLER MODELLER .....	52
2.5.1 Allen ve Liguras'ın Yüksek Sayıda Seçilmiş Molekül Yaklaşımı.....	52
2.5.2 Olasılıksal Yöntem .....	53
2.5.2.1. Savage ve Klein'in Piroiliz Reaksiyonları ve Oluşturdukları Model .....	54
2.5.2.2. Neurock ve Klein'in Asfalten Reaksiyon Simülasyonu Programı.....	56
2.5.2.3. Trauth'ın Vakum Kalıntısı Oluşturma Programı .....	58
2.5.3 Olasılıksal Reaksiyon Simülasyonu .....	61
2.5.3.1. Stokastik Simülasyon Algoritması.....	61
2.6. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI NİTELİK DÜZEYİNDE MODELLER .....	65
2.6.1. Campbell'ın Nitelik Modelleme Yaklaşımı .....	65

2.6.2 Petrol Kalıntısı Reaksiyonlarında Nitelik Modeli Uygulamaları .....	66
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>71</b>
3.1. MALZEME .....	71
3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	71
3.2.1. Petrol Kalıntısına Uygulanan Analizler.....	71
3.2.2. Reaksiyon Ürünlerine Uygulanan Analizler .....	72
3.3. TEMEL MOLEKÜL KÜTÜPHANESİ OLUŞTURMA YÖNTEMLERİ.....	73
3.2.1. Hidrokarbon Temel Moleküller.....	76
3.2.1.1. Naften Temel Moleküller .....	76
3.2.1.2. Aromatik Temel Moleküller .....	77
3.2.2. Tek Tip Hetero Atom İçeren Temel Moleküller .....	78
3.2.2.1. Kükürt İçeren Temel Moleküller.....	79
3.2.2.1. Azot İçeren Temel Moleküller.....	80
3.2.2.2. Oksijen İçeren Temel Moleküller.....	81
3.2.3. Çoklu Tip Hetero Atom İçeren Temel Moleküller.....	81
3.4. PETROL KALINTISI MOLEKÜLLERİNİN BİLGİSAYARDA ŞİFRELENMESİ YÖNTEMİ .....	82
3.5. PETROL KALINTISI İNŞA YÖNTEMLERİ.....	89
3.5.1. Nitelik İnşa Yöntemi .....	89
3.5.1.1. Yapı ağacı diyagramı.....	92
3.5.2. Molekül İnşa Yöntemi.....	93
3.5.3. Hedef Fonksiyonu .....	101
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>104</b>
4.1. KÜTLE DENKLİĞİNİN KURULMASI.....	104
4.2. ŞARJ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU.....	106
4.2.1 Yoğunluk Tayini.....	106
4.2.2 Atmosferik Distilasyon, Simdis ve HT-Simdis Değerleri.....	107
4.2.3 Elementel Analiz Değerleri .....	107
4.2.4 <sup>1</sup> H-NMR Analizi Değerleri.....	108
4.2.5 <sup>13</sup> C-NMR Analizi Değerleri .....	108
4.2.6 Ortalama Molekül Ağırlığı Değerleri .....	109
4.3. ÜNİTE MODELLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI İNCELENMESİ.....	109
4.4. PETROL KALINTISI YAPISININ NİTELİK DÜZEYİNDE MODELLENMESİ .....	110

4.4.1. Petrol Kalıntısı Yapısının Nitelik Düzeyinde Modellenmesi Programı Bulguları .....	111
4.5. PETROL KALINTISI YAPISININ MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ .....	118
4.5.1. Petrol Kalıntısı Yapısının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Programı.....	119
4.5.2. Petrol Kalıntısı Yapısının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Sonuçları .....	125
4.5.3. Orijinal Otomatik Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması ve Hataları .....	127
4.5.4. Yeni Otomatik Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması .....	129
4.5.5. Yeni Otomatik Nafto-Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması.....	134
4.5.6. Yeni Otomatik Kükürtlü Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması...	138
4.6. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARININ MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ .....	143
4.6.1. Petrol Kalıntısı Molekülünün Reaksiyonlarının KMC ile Moleküler Düzeyde Simülasyonu .....	146
4.6.2. Petrol Kalıntısındaki Moleküllerin KMC ile Moleküler Düzeyde Benzetimi Sonuçları .....	151
4.7. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARININ NİTELİK DÜZEYİNDE MODELLENMESİ .....	152
4.7.1. Nitelik Düzeyinde Reaksiyon için Başlangıç Kompozisyonunun Belirlenmesi .....	155
4.7.2. Nitelik Düzeyinde Reaksiyonlar için Hız Sabitleri .....	156
4.7.3. Nitelik Düzeyinde Reaksiyon Çözümü Sonrası Moleküllerin İnşası .....	157
4.6.2. Petrol Kalıntısındaki Molekülleri Reaksiyonlarının Nitelik Düzeyinde Benzetimi Sonuçları.....	158
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>160</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>168</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>175</b>
EK 1. Yedi aromatik halkalı yapısal izomerler tam liste.....	175
EK 2. Sekizli aromatik halkalı yapısal izomerler tam liste .....	176
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>180</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 1-1 : Petrol kalıntısı reaksiyonlarını modelleme teknikleri ve özellikleri.....	1
Şekil 1-2 : En basitinden en ayrıntılına birçok farklı petrol kalıntısı reaksiyon modellerinin çözümü için temel adımlar.....	5
Şekil 1-3 : Tetrametilkrisen hidrokırılım reaksiyon ağı. ....	7
Şekil 1-4 : Yıllara göre tipik bilgisayar transistör sayısındaki artış. ....	8
Şekil 1-5 : Katalitik yeniden yapılandırma ünitesinde n-hekzan için tam reaksiyon ağı ve sadeleştirme sonrası reaksiyon ağı (de Oliveira, Hudebine, Guillaume, & Verstraete, 2016). ....	11
Şekil 2-1 : Ağır İran ham petrolü TBP kesimleri. ....	16
Şekil 2-2 : Atmosferik damıtma süreci ham petrol kesimleri.....	18
Şekil 2-3 : Vakum damıtma süreci petrol kesimleri.....	19
Şekil 2-4 : Ham petrolde bulunan parafin ve izo-parafin örnekleri.....	22
Şekil 2-5 : Ham petrolde bulunan naften örnekleri. ....	23
Şekil 2-6 : Düşük karbon atomlu benzen serileri. ....	24
Şekil 2-7 : Ham petrolde bulunan hidrokarbon aromatik örnekleri. ....	25
Şekil 2-8 : Dizel kesiminde bulunan hidrokarbon mono-aromatik örnekleri.....	26
Şekil 2-9 : Petrol kalıntısında bulunan hidrokarbon mono-aromatik örnekleri.....	26
Şekil 2-10 : Petrol kalıntısı reaksiyonları ile üretilen hidrokarbon olefin örnekleri.....	27
Şekil 2-11 : Ham petrolde bulunan kükürtlü bileşen örnekleri. ....	28
Şekil 2-12 : Ham petrolde bulunan azotlu bileşen örnekleri. ....	29
Şekil 2-13 : Ham petrolde bulunan oksijenli bileşen örnekleri. ....	30
Şekil 2-14 : Ham petrolde bulunan metalik bileşen örneği. ....	30
Şekil 2-15 : Doğu Teksas hafif gaz yağı dönüşüm davranışı. ....	46
Şekil 2-16 : Weekman ve Nace'in kinetik şeması (1970). ....	48

Şekil 2-17 : Weekman ve Nace'in üç kümeli FCC modeli (1970).....	49
Şekil 2-18 : Jacob ve arkadaşları FCC ünitesi kinetik şeması (1976). ....	51
Şekil 2-19 : Savage ve Klein tarafından önerilen asfaltinin yapı hiyerarşisi.....	55
Şekil 2-20 : Zar denemesi problemi Monte Carlo benzetimi. ....	64
Şekil 3-1 : Benzen temel molekülü serisi ilk on dört elemanı.....	75
Şekil 3-2 : Hidrokarbon naftenler temel molekül kütüphanesi elemanları.....	77
Şekil 3-3 : Hidrokarbon ikili aromatikler temel molekül kütüphanesi elemanları. ....	78
Şekil 3-4 : Kükürt içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları. ....	79
<b>Şekil 3-5</b> : Azot içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları. ....	80
Şekil 3-6 : Oksijen içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları.....	81
Şekil 3-7 : Çoklu tip hetero atom içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları. ....	82
Şekil 3-8 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün 2 boyutta gösterilmesi. ....	83
Şekil 3-9 : Temel molekülün yan zincir alması örneği.....	85
Şekil 3-10 : Thiolane'in adreslemesi. ....	86
Şekil 3-11: Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün numaralandırılması. ....	86
Şekil 3-12 : Rastgele bir nitelik değeri için başlangıç ve sonuç dağılım değerlerinin gösterimi.....	90
Şekil 3-13 : Petrol kalıntısı yapısı nitelikleri inşa şeması.....	91
Şekil 3-14 : Temel moleküllerin seçilmesi ilk adımlar.....	95
Şekil 3-15 : Temel moleküllerin seçilmesi ikinci adımlar.....	96
Şekil 3-16 : Molekül oluşturulması esnasında dağılımlardan örneklem yapılması örneği. .....	97
Şekil 3-17 : Temel molekül kütüphanesinden yapılandırma seçimi.....	98
Şekil 3-18 : Numaralandırılmış temel molekül. ....	99
Şekil 3-19 : Temel moleküle yan zincir eklenmesi ilk adımlar.....	100
Şekil 3-20 : Molekül inşası sonucu oluşan örnek bir molekül. ....	101
Şekil 4-1: Temel molekül kütüphanesi ve deney verileri girişi.....	111

Şekil 4-2 : Molekül tipi jeneratörleri. ....	112
Şekil 4-3 : Benzetilmiş tavlama en uygun şekle sokma satırları. ....	113
Şekil 4-4 : Nüfus değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması.....	113
Şekil 4-5 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı molekül tipi sayısal dağılımı.....	116
Şekil 4-6 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı parafin molekülleri karbon sayısı sayısal dağılımı .....	116
Şekil 4-7 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı doymuş kesim naftenik halka sayısı dağılımı.....	116
Şekil 4-8 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı aromatik halka sayısı dağılımı.....	116
Şekil 4-9 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı aromatiklerdeki naftenik halka sayısı dağılımı.....	117
Şekil 4-10 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı yan zincir ikame yüzdesi dağılımı.....	117
Şekil 4-11 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı alkil zincir uzunluğu dağılımı.....	117
Şekil 4-12 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı S atomları sayısal dağılımı.....	117
Şekil 4-13 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı N atomları sayısal dağılımı.....	118
Şekil 4-14 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı O atomları sayısal dağılımı.....	118
Şekil 4-15 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı çoklu aromatik merkezlerin oransal dağılımı.....	118
Şekil 4-16 : Nüfus sayısındaki değişimin hedef değere etkisi.....	120
Şekil 4-17 : İterasyon sayısındaki artışın hedef değere etkisi. ....	121
Şekil 4-18 : Parafin oluşturucu fonksiyonu başlangıç aşamaları.....	122
Şekil 4-19 : -COOH düzeltmelerinden bir kesit. ....	123
Şekil 4-20 : Programın oluşturduğu çoklu merkezden bir örnek.....	125
Şekil 4-21 : Benzetilmiş Tavlama yöntemi ile en uygun şekle sokma süreci .....	126

Şekil 4-22 : Neurock'ın tezindeki hali ile 1'den 5 halkaya kadar aromatik yapısal izomerler. (Neurock M. , 1992).....	128
Şekil 4-23 : Neurock'ın algoritmasındaki birinci hata .....	129
Şekil 4-24 : Aromatik üretimi algoritması başlangıç: bir, iki, üç.....	130
Şekil 4-25 : Üçten dörde geçerken aromatik üretimi (a). .....	131
Şekil 4-26 : Üçten dörde geçerken aromatik üretimi (b).....	132
Şekil 4-27 : Altı halkalı aromatikler tam liste. ....	132
Şekil 4-28 : Aromatik halka sayısına karşılık gelen izomer sayısı denklemi grafiği. ....	133
Şekil 4-29 : Aromatik temel moleküle mono naften halkası eklenmesi.....	134
Şekil 4-30 : Aromatik temel moleküle di naften halkası eklenmesi.....	135
Şekil 4-31 : Aromatik temel moleküle tri naften halkası eklenmesi .....	136
Şekil 4-32 : Benzen temel molekülünün naften birleşimleri. ....	136
Şekil 4-33 : Toplam halka sayısına karşılık gelen izomer sayısı denklemi grafiği. ....	138
Şekil 4-34 : Benzen, naftalin ve antrasene tiyofen eklenmesi.....	139
Şekil 4-35 : Üçlü aromatlara tiyofen eklenmesi.....	139
Şekil 4-36 : Çevresel – içsel – içsel – çevresel aromatik atom dizilimi bölgesine tiyofen yapısı eklenmesi. ....	140
Şekil 4-37 : Tiyofen içeren moleküllerin kütüphane yerleşimleri.....	141
Şekil 4-38 : Di ve Tri tiyofen halkası içeren aromatikler için otomatik oluşturma algoritması kuralları.....	141
Şekil 4-39 : Modellenen petrol kalıntısından rastgele seçilmiş naftenik ve aromatik molekül örnekleri.....	142
Şekil 4-40 : Modellenen petrol kalıntısından rastgele seçilmiş reçine ve çoklu merkez aromatik örnekleri .....	142
Şekil 4-41 : Şarj konsantrasyonunun zamana bağlı azalışı: deterministik çözüm (mavi), stokastik çözüm on bin nüfus, sabit zaman adımı delta t = 2 sn (kırmızı), 5 sn (yeşil) ve 10 sn (mor).....	144
Şekil 4-42 : Şarj konsantrasyonunun zamana bağlı azalışı: deterministik çözüm (mavi), stokastik çözüm yüz nüfus, sabit zaman adımı delta t = 10 sn 1. iterasyon (kırmızı), 2. iterasyon (turkuaz), 3. iterasyon (turuncu), 4. iterasyon (lacivert).....	145

Şekil 4-43 : Şarj konsantrasyonun zamana bağlı azalışı: deterministik çözüm (mavi), stokastik çözüm yüz nüfus, sabit zaman adımı $\Delta t = 2$ sn, yüz iterasyon ortalaması (kırmızı).....	145
Şekil 4-44: KMC benzetiminde rastgele seçilen bir molekül.....	146
Şekil 4-45: KMC benzetimi örnek molekülünün reaksiyona girme noktaları.....	147
Şekil 4-46: KMC benzetimi ilk ürünler.....	148
Şekil 4-47: KMC benzetimi ikinci ürünler.....	149
Şekil 4-48: KMC benzetimi üçüncü ürünler.....	150
Şekil 4-49: KMC benzetimi son ürünler.....	151
Şekil 4-50 : Nitelik düzeyinde oluşturulan örnek bir reaksiyon ağı.....	153
Şekil 5-1 : Moleküler ve Nitelik düzeyindeki modellerin benzetim sonuçlarının deneysel veriler ile karşılaştırılması.....	166
Şekil 5-2 : Petrol Kalıntısı Reaksiyonları Benzetimlerinin Çözüm Süreleri Karşılaştırması.....	167

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1-1 : Olası alkan izomerleri sayısı.....	9
Tablo 2-1 : Çeşitli ham petrolerin özellikleri. ....	15
Tablo 2-2 : Karbon sayısı temelinde petrol kesimleri. ....	20
Tablo 2-3 : Farklı orijinli ham petrolerin elementel analizi. ....	21
Tablo 2-4 : Bir zarrın üç gelme olasılığının benzetimi.....	63
Tablo 2-5 : Nitelik reaksiyon ağındaki parafinler. ....	67
Tablo 2-6 : Nitelik reaksiyon ağındaki olefinler, merkaptanlar ve sulfidalar. ....	68
Tablo 3-1 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünde bulunan gruplar.....	83
<b>Tablo 3-2</b> : Moleküllerin kodlanmasında kullanılan kimyasal grup tipleri. ....	83
Tablo 3-3 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen'deki grupların kod gösterimleri.....	84
Tablo 3-4 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen'deki atom sayıları kod gösterimleri. ....	84
Tablo 3-5 : Moleküller için örnek kodlama yöntemi.....	85
Tablo 3-6 : Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün grup tablosu. ....	86
Tablo 3-7 : Petrol kalıntıları içindeki olası atom tipleri. ....	87
Tablo 3-8 : Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün atom tipi tablosu.....	87
Tablo 3-9: Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen'deki atom tipi ve bağları tablosu.....	88
Tablo 3-10 : Petrol kalıntısı yapı ağacı diyagramı.....	92
Tablo 3-11 : Petrol kalıntısı parafin molekülleri için oluşturma adımları.....	94
Tablo 3-12 : Molekül Oluşturma için Dağılım Tablosu.....	101
Tablo 4-1 : Plant-177 Model Günü Ürün Verimleri.....	106
Tablo 4-2 : Model günü API değerleri. ....	106
Tablo 4-3 : Model günü distilasyon değerleri. ....	107
Tablo 4-4 : CHNS ve O ölçümü. ....	107

Tablo 4-5 : Proton NMR ölçümü.....	108
Tablo 4-6 : C-NMR sonuçları.....	109
Tablo 4-7 : Petrol kalıntısı ortalama molekül ağırlığı .....	109
Tablo 4-8 : Plant-177 model günü ürün verim tahminleri karşılaştırması. ....	109
Tablo 4-9: Moleküler Model için Belirlenen Başarı Kıstasları .....	110
Tablo 4-10 : Petrol Kalıntısı Yapısının Optimize Edilmiş Nitelik Model Parametreleri .....	114
Tablo 4-11 : Molekül Nüfusunun En uygun Şekle Sokma Süresine Etkisi .....	126
Tablo 4-12 : Petrol Kalıntısının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Hata Payları .....	127
Tablo 4-13 : Altı elemanlı hidrokarbon aromatikler için yapısal izomer sayısı tablosu .....	133
Tablo 4-14 : Altı elemanlı hidrokarbon nafto-aromatikler için yapısal izomer sayısı tablosu.....	137
Tablo 4-15 : Altı elemanlı hidrokarbon aromatikler ve nafto-aromatikler için toplam yapısal izomer sayısı tablosu.....	137
Tablo 4-16: Başlangıç zamanı KMC benzetimi tablosu.....	147
Tablo 4-17: İlk reaksiyonun ardından KMC benzetimi tablosu.....	148
Tablo 4-18: İkinci reaksiyonun ardından piroliz benzetimi tablosu.....	149
Tablo 4-19: Üçüncü reaksiyonun ardından KMC benzetimi tablosu.....	150
Tablo 4-20 : Petrol Kalıntısı Reaksiyonlarının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Ardından Oluşan Ürün Verimleri ve Gerçek Değerler ile Karşılaştırması .....	152
Tablo 4-21 : Petrol Kalıntısı Reaksiyonlarının Nitelik Düzeyinde Modellenmesi Ardından Oluşan Ürün Verimleri ve Gerçek Değerler ile Karşılaştırması .....	158

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

### Simgeler Açıklama

$\alpha$	: Alfa
$\beta$	: Beta
$\gamma$	: Gama
$\chi$	: Kay
m/z	: Kütle/şarj
$n_A$	: A'nın mol sayısı
k	: Hız sabiti
C	: Dönüşüm
P	: Olasılık
R	: Halka Sayısı
Z	: Hidrojen Eksikliği

### Kısaltmalar Açıklama

AEBP	: (İngilizce) Atmosferik Kaynama Noktası Eşleniği
AKGY	: Ağır Kırık Gaz Yağı
API	: (İngilizce) Amerikan Petrol Enstitüsü
APPI	: (İngilizce) Atmosferik Basınç Foto İyonizasyon
AVGY	: Ağır Vakum Gaz Yağı
CCR	: (İngilizce) Konradson Karbon Kalıntısı
CME	: (İngilizce) As Kimyasal Denklem
CPU	: (İngilizce) Merkez İşlemci Ünitesi
DAH	: Di Aromatik Hidrokarbonlar
DARA	: Doymuş / Aromatik / Reçine / Asfaltın
DBE	: (İngilizce) Çift Bağ Eşleniği
ESI	: (İngilizce) Elektron İyonizasyon
ESI	: (İngilizce) Elektrosprey İyonizasyon
FAME	: (İngilizce) Metil Ester Yağ Asidi
FCC	: (İngilizce) Akışkan Katalitik Kırılım
FD	: (İngilizce) Alan Desorpsiyon



<b>FI</b>	: (İngilizce) Alan İyonizasyon
<b>FID</b>	: (İngilizce) Alev İyonlaştırma Dedektörü
<b>FT-ICR</b>	: (İngilizce) Fourier Dönüşümü İyon Siklotron Rezonans
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografi
<b>GCxGC</b>	: İki Boyutlu Gaz Kromatografi
<b>GH</b>	: Gary Handwerk
<b>HKGY</b>	: Hafif Kırık Gaz Yağı
<b>HPLC</b>	: (İngilizce) Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
<b>HR</b>	: (İngilizce) Yüksek Çözünürlük
<b>HT-SIMDIS</b>	: (İngilizce) Yüksek Sıcaklıkta Benzetilmiş Damıtma
<b>HVGY</b>	: Hafif Vakum Gaz Yağı
<b>ICP</b>	: (İngilizce) Endüktif Eşlemeli Plazma
<b>IFP</b>	: (Fransızca) Fransız Petrol Enstitüsü
<b>IR</b>	: (İngilizce) Kıızıl Ötesi
<b>İKN</b>	: İlk Kaynama Noktası
<b>KMC</b>	: Kinetik Monte Carlo
<b>LC</b>	: Likit Kromatografi
<b>LPG</b>	: Likit Petrol Gazı
<b>LSV</b>	: (İngilizce) Sıvı Uzay Hızı
<b>MAH</b>	: Mono Aromatik Hidrokarbonlar
<b>MCR</b>	: (İngilizce) Mikro Karbon Kalıntısı
<b>Mİ</b>	: Molekül İnşa
<b>MS</b>	: (İngilizce) Kütle Spektrometre
<b>Nİ</b>	: Nitelik İnşa
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>NYRİ</b>	: Nicel Yapı Reaktivite İlişkisi
<b>ODE</b>	: (İngilizce) Adi Diferansiyel Denklem
<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>PDF</b>	: (İngilizce) Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu
<b>PIONA</b>	: Parafin / İzoparafın / Olefin / Naften / Aromatik
<b>RAM</b>	: (İngilizce) Rastgele Erişimli Bellek
<b>RS</b>	: Rastgele Sayı
<b>SCD</b>	: (İngilizce) Kükürt Kemiluminesan Dedektörü
<b>SIMDIS</b>	: (İngilizce) Benzetilmiş Damıtma

<b>SKN</b>	: Son Kaynama Noktası
<b>SSA</b>	: Stokastik Simülasyon Algoritması
<b>TAH</b>	: Tri Aromatik Hidrokarbonlar
<b>TAN</b>	: Toplam Asit Numarası
<b>TBP</b>	: (İngilizce) Gerçek Kaynama Noktası
<b>TCD</b>	: (İngilizce) Isıl İletkenlik Dedektörü
<b>TOF</b>	: (İngilizce) Uçuş Zamanı
<b>TÜPRAŞ</b>	: Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi
<b>UV</b>	: (İngilizce) Mor Ötesi



## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### PETROL KALINTISININ YAPI ve DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARININ NİTELİK ve MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ

Mert HAKTANIR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

Petrol kalıntısı yapısı 19 adet nitelik dağılımı ve ayrıca 100.000 adet molekül ile modellenmiştir. Kullanılan niteliklerin bir kısmı ilk defa bu tez ile tanıtılmıştır. Molekül üretiminde daha önceki algoritmalarından farklı olarak özenle seçilen çeşitli temel molekül yapıları ilk kez kütüphaneye eklenerek modelde kullanılmıştır. Olası olmayan moleküllerin elenmesi için özgün bir yöntem kodlanmıştır ve molekül eleği olarak adlandırılmıştır. Analitik verileri ışığında bir optimizasyon döngüsü ile oluşturulan 100.000 molekül teker teker olasılıksal yöntem ile reaksiyona sokulmuştur. Deneysel sonuçlara oldukça yakın değerler veren bu yöntemin işlem süresi 230.000 saniyedir. Nitelik düzeyinde reaksiyon modeli ayrıca kodlanmıştır. Ürün verimleri hata payları nispeten yüksek olan bu yöntem 30 saniyede çözülmektedir.

Mart 2019, 200 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Petrol Kalıntısı, Nitelik Modelleme, Moleküler Modelleme, Reaksiyon

## **SUMMARY**

### **Ph.D. THESIS**

#### **ATTRIBUTE-BASED AND MOLECULAR MODELING OF PETROLEUM RESID STRUCTURE AND REACTIONS**

**Mert HAKTANIR**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

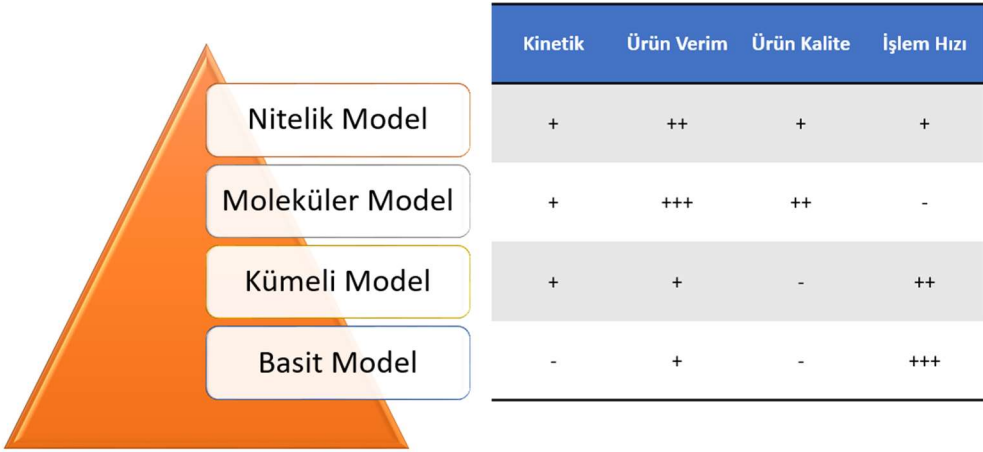
19 attributes and 100,000 molecules were used to model petroleum resid structure. Some of the attributes were introduced to the literature with this thesis. Different from the previous algorithms carefully selected core structures, added to library during the molecule generation step. In order to eliminate improbable molecules, a novel method was coded and named as molecule sieve. 100,000 molecules were generated with the guidance of an optimization routine; these molecules were reacted one by one through a stochastic method. Compared to experimental values very close predictions achieved by this method, which needs 230,000 seconds of processing time. An attributed-based reaction model was coded independently. Error percentages of product yields were found to be relatively high with this method, which needed only 30 seconds of processing time.

March 2019, 200 pages.

**Keywords:** Petroleum Resid, Attribute-based modeling, Molecular modeling, Reaction

## 1. GİRİŞ

Petrol kalıntısı yapısı ve dönüşüm reaksiyonları en üst düzeyde karmaşık olup kimya mühendisliğinde en sofistike modeller bu reaksiyonlara aittir. Petrol endüstrisi kalıntıların dönüşüm süreçlerinde sıvı ürün verim artışı ve ürün kalitelerinde iyileştirme hedeflemektedir. Bu hedeflere ulaşabilmek için modern zamanlarda kimya mühendislerinin çabaları petrol kalıntılarının moleküler içeriğinin mümkün mertebe anlaşılmasına ve moleküler bilgi içeren kinetik modellerin oluşturulmasına yoğunlaşmıştır. Tezde öncelikle petrol kalıntısı nitelik ve moleküler düzeyde modellenecek daha sonra reaksiyonları nitelik ve moleküler düzeyde çözümlenecektir. Bu yapılırken Şekil 1-1'deki gibi en basitinden en karmaşığına doğru bugüne kadar geliştirilmiş tüm modelleme teknikleri incelenecek ve karşılaştırılacaktır.



	Kinetik	Ürün Verim	Ürün Kalite	İşlem Hızı
Nitelik Model	+	++	+	+
Moleküler Model	+	+++	++	-
Kümeli Model	+	+	-	++
Basit Model	-	+	-	+++

**Şekil 1-1 : Petrol kalıntısı reaksiyonlarını modelleme teknikleri ve özellikleri.**

Günümüzde endüstri standardını oluşturan ticari yazılımlar içerisindeki kinetik modeller, ham petrol molekül içeriğinin değişimini takip eden parametreler ile kurgulanmamıştır. Bunun yerine ölçüm kolaylığı olan genel parametreler, örneğin kaynama noktası dağılımı, ile modeller oluşturulmuştur. Oysa ki içerik için genel parametreler çok değişmediği halde yapı epeyce değişebilir. Böylelikle yapısal parametreler küçük bir değişiklik gösterdiğinde reaksiyonların gerçekleştiği petrol kalıntısı dönüşüm ünitelerinde büyük model hataları gözlemlenmektedir. Bu sebeple sorunun bu yönünü de ele alan kullanışlı kinetik modeller oluşturulmalıdır.

Ham petrol şarjı üst düzey karmaşıklığa sahiptir ve yüz binler mertebesinde farklı molekül içerdiği kabul edilmektedir. Bu kadar çok reaktanın bulunduğu ve her bir reaktanın birden fazla ve farklı türlerde reaksiyon verebileceği bir durumun modellenmesi oldukça eziyetli bir uğraştır. İleri analitik kimya bilimi hâlen kalıntıdağı bileşenlerin tümünü tek tek isimlendirecek ve miktarlarını ölçecek yöntemlerden yoksundur.

Her ne kadar petrol kalıntısı moleküler düzeyde belirlenemese bile yüksek bütçe, yüksek insan gücü ve uzun sayılabilecek bir proje süresi ile bu hedefe yaklaşılması mümkündür. Petrol kalıntısı oldukça uzun ön işlemlere tabii tutulduğunda son derece pahalı, yüksek çözünürlüklü Kütle Spektrometreler (MS) ile ölçümlenebilmiştir (Coleman, Hirsch, & Dooley, 1969, s. 800-804) (Boduszynski M. M., Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 F (760 C), 1987, s. 2-11) (Marshall & Rodgers, 2008, s. 18090-18095). Bu yol izlendiğinde kalıntı yapısının aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, yan zincir ikame yüzdesi ve uzunluğu gibi yapıya has bir çok nitelik dağılımı bilgileri ortaya çıkmıştır.

Petrol kalıntısı analizinin bu tür yöntemler ile incelenmesi tercih edildiğinde, numune alınmasından sonuçların işlenmesine kadar geçen süre birkaç ayı bulabilmektedir. Ayrıca bu yöntemler oldukça maliyetli olmaktadır. Tez konusu ile elde edilecek kinetik modellerin kullanım amacı petrol kalıntısını işleyen dönüşüm ünitelerinde verim artışı olduğu için, şarjın karakterize edilmesi ve reaksiyonlarının tahmin edilmesi hızlı bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Endüstri standardı olarak reaktanın belirlenmesi için tahammül edilebilecek süre maksimum iki saattir. Dolayısı ile bu yol endüstride kullanılmaya uygun değildir. Ancak ve ancak oldukça yüksek hacimlerde ve bir paçal içerisinde değil saf bir şekilde tek başına işlenen bir petrol kalıntısının daha düşük hata payı ile modellenmesinde kullanılabilir.

Bu sebepten petrol kalıntısı için daha farklı bir karakterizasyon yöntemine ihtiyaç duyulmuştur. Bu bağlamda, daha önce Amerika Birleşik Devletleri Delaware Üniversitesindeki araştırma grupları öncü çalışmalar yapmıştır (Neurock, Nigam, Trauth, & Klein, 1994, s. 4153-4177). Bu tezin ilk kısmını oluşturan petrol kalıntısı yapısının nitelik ve moleküler düzeyde oluşturulması hedefinde bu öncü çalışmaların ortaya koyduğu kavramın hataları giderilmiş, iyileştirilmiş ve kimi noktalarda geliştirilmiştir. Kavram uzun analitik testlerin yerini istatistiksel karakterizasyonun almasını önermektedir. İstatistiksel karakterizasyon Monte Carlo yöntemlerini

kullanılmaktadır, bu teknikler ile petrol kalıntıları yapılarını hem nitelik hem de moleküler düzeyde modellemek mümkün olmaktadır.

Bu tezde önerilen yapısal nitelik dağılımı sayısı toplamda yirmi üç adettir. Önerilen bu yirmi üç adet dağılımın birer birer belirli bir yapı şeması ile örneklenmesi ile herhangi bir petrol kalıntısındaki rastgele bir molekül belirli modelleme kısıtları dâhilinde tanımlanabilir. Bu kuram için gerekli fiziksel dayanaklar bu tez içinde verilecektir. İlâveten bir diğere nokta da yapısal niteliklerin her biri için tüm ham petroleri kapsayan minimum ve maksimum değerlerin belirlenmesidir. Bu iki nokta için dayanak post-modern zamanlarda alan yazında yüksek çözünürlüklü (HR) MS'ler kullanılarak elde edilen verilerden (McKenna, ve diğere, 2010) gelmektedir.

Birçok petrol aynı nitelikleri kullanılarak farklı dağılımlar ile ifade edilebilmektedir. Rafinerilerde hali hazırda sıkça kullanılan, rutinleşmiş testler ile veya rutin olmayan fakat kısa süren testler ile bu nitelikler tahmin edilebilir. Rutin testler petrol kalıntısı nitelik dağılımı ile ilgili kısıtlı bilgi vermektedir ve tek başına yapı tahmininde kullanılamaz. Ancak daha önce bahsedilen uzun deneylerden elde edilen verilerin derlenmesi, belirli bir algoritma çerçevesinde kullanılması ile petrol kalıntısı nitelik dağılımı tahmininde çeşitli kısıtlamalara gidilebilir. Tezde kapsamlı deneylerden elde edilen veriler kullanılarak yeni nitelik dağılımları önerilmiştir.

Bir en uygun şekle sokma döngüsü çerçevesinde rutin olmayan kısa süren deneylerden elde edilen kısıtlı analitik bilginin bir kimyasal mantık çerçevesinde bilgisayar ortamında benzetilmesi, aslında bir bakıma uzun süren ve maliyetli deneylerin bir benzetimi olmaktadır. Tezde, bahsi geçen en uygun şekle sokma döngüsünün önerilen yeni bir yöntem ile nasıl kurulduğu anlatılacaktır. İlâveten bilgisayar ortamında kimyasal mantığın nasıl uyguladığı anlatılacaktır. Bir en uygun şekle sokma yöntemi ile dağılımların en olası değerleri bulunarak tezin ilk hedefi olan petrol kalıntısı yapısının nitelik düzeyinde modellenmesi tamamlanmıştır.

Petrol kalıntısı yapısının moleküler düzeyde modellenmesi (Deniz, Yaşar, & Klein, 2017, s. 11932-11938) (Deniz C. U., 2017) tezin ikinci hedefidir. Bu hedefin başarılması olasılıksal yöntemler sayesinde mümkün olmuştur. Monte Carlo yöntemi ile nitelik dağılımları, tezde birçok denemeden sonra özgün olarak belirlenen bir yapı ağacından sıralama ile seçilmiş ve moleküller birer birer oluşturulmuştur. Oluşturulan her bir molekülün yapısı açıktır ve çeşitli

fiziksel ve kimyasal özellikleri anında bilgisayar tarafından hesaplanmaktadır. Petrol kalıntısının ne kadar doğru bir şekilde moleküler düzeyde belirlendiği ise çeşitli teknikler ile incelenmiş ve doğrulanmıştır.

Tezin üçüncü hedefi petrol kalıntısının dönüşüm reaksiyonlarının moleküler düzeyde modellenmesidir. Bu konuda da daha önce birçok grup (de Oliveira, Verstraete, & Kolb, 2014, s. 208-220) farklı teknikler kullanarak araştırmalar yapmış ve sonuçlar elde etmiştir. Reaksiyon için başlangıç koşulları yani reaktanların listesi ve miktarı bu tezin ikinci hedefi olarak belirlenmiştir. Reaktanlar elde edildikten sonra sıra hangi reaksiyonların, hangi hız ile ilerleyeceğinin bulunmasına gelmiştir. Bunun için öncelikle petrol kalıntısının dönüşüm reaksiyonlarının belirlenmesi gereklidir. Kalıntıyı oluşturan moleküller çok sayıda fonksiyonel grup içerdiğinden, oluşan reaksiyonlar oldukça fazladır. İlk iş olarak alan yazındaki reaksiyon aileleri belirlenmiştir. 2020’li yıllara yaklaştığımız bugünlerde bile moleküler düzeyde modelleme için bu aile sayısı (Klein, Hou, Bertolacini, Broadbelt, & Kumar, 2006) oldukça fazladır. Bir takım sadeleştirme çalışmalarından sonra olası tüm reaksiyonlar içerisinde en baskın reaksiyonlar olan bağ kırılması ve naften dehidrojenasyonu seçilmiştir. Bu reaksiyonların modellenmesi için Arrhenius sabitlerine ihtiyaç vardır. Hali hazırda alan yazında birçok molekül için bu değerler deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel değeri alan yazında bulunmayan ancak program tarafından üretilen moleküller için ise bu değerler yakınsanmıştır. Daha sonra reaksiyon ağının oluşturulması çalışmalarına geçilmiştir.

Deterministik bir çözüm için gerekli olan reaksiyon ağının belirlenmesi ve petrol kalıntılarının dönüşüm reaksiyonları sadece iki reaksiyon ailesinin dikkate alınmış olmasına rağmen bu seviyede hala oldukça güçtür. Öncelikle bu ağın el ile çizilmesi imkânsızdır. Bu işin olur yolu bilgisayar ortamında otomatik reaksiyon ağı oluşturucu programlar kullanılmasıdır. Bu program kullanılsa bile bir başka kısıt ortaya çıkmaktadır. Simültane olarak takip edilmesi gerekli reaktan ve ürün sayısı arttıkça, aynı anda çözülmesi gerekli diferansiyel denklemlerin sayısı da oldukça artmaktadır. Bu durum günümüz bilgisayarlarında dahi RAM (rastgele erişimli bellek) sorunlarına yol açmaktadır (Bennett, 2009). Bu sebeple reaksiyonların çözümü klasik deterministik yöntem yerine olasılıksal yöntem ile başarılmaktadır. Olasılıksal yöntemin analitik çözümünü de oldukça zor olduğu için Gillespie’nin çözüm benzetimi yöntemi (Gillespie, 1976, s. 403-434) kullanılmıştır.



Tezde petrol kalıntısı moleküler modeli için oluşturulan reaktanların her biri Kinetik Monte Carlo (KMC) yöntemi ile teker teker ve on bin tekrar ile reaksiyona sokulmuştur. Oluşturulan on bin adet molekül, her biri on bin kez olmak üzere toplamda yüz milyon reaksiyon takip edilmiştir. Bu yöntemin sonuçları tezde görüleceği gibi deneysel verilere oldukça yakındır. Fakat bu kadar fazla reaksiyonun benzetimi oldukça uzun zaman almaktadır ve yine nihai hedef olan ünite en uygun şekilde sokma hedefi için yavaş kalmaktadır. Bu durumda tezin dördüncü hedefi olan reaksiyonların nitelik düzeyinde (Campbell, 1998) modellenmesi yaklaşımı devreye girmektedir. Böylelikle tezde bugüne kadar petrol kalıntısı için önerilen molekül tabanlı reaksiyon modellerinin tümü oluşturulmuş olacaktır. Şekil 1-2’de tüm bu farklı reaksiyon modelleri için temel adımlar gösterilmektedir.



**Şekil 1-2 : En basitinden en ayrıntılına birçok farklı petrol kalıntısı reaksiyon modellerinin çözümü için temel adımlar.**

Reaksiyonların nitelik düzeyinde reaksiyonu hem olasılıksal yöntemin süre problemlerine hem de olasılıksal olmayan, klasik deterministik yöntemin hafıza problemlerine çözüm için daha önce farklı bir grup (Horton, ve diğerleri, 2014) tarafından önerilmiştir. Nitelik düzeyinde reaksiyon modeli reaksiyon ağı elemanları, yapısal nitelik dağılımlarındaki her bir olasılık birimi ve reaksiyonlar ile oluşabilecek her bir olasılık birimidir. Yapısal nitelikler çok fazla olduğundan ve kolaylık olması amacı ile bu kısımda sadeleştirme yapılmıştır.

Toplamda 1731 adet nitelik belirlenmiş ve reaksiyon sistemi analitik olarak çözülmüştür. Böylelikle tezin dördüncü ve son hedefi tamamlanmıştır. Nitelik reaksiyon modeli yöntemi ile elde edilen sonuçlar, KMC yöntemi ile karşılaştırılmış ve yakın sonuçların elde edildiği görülmüştür.

## 1.1. PROBLEMİN DURUMU

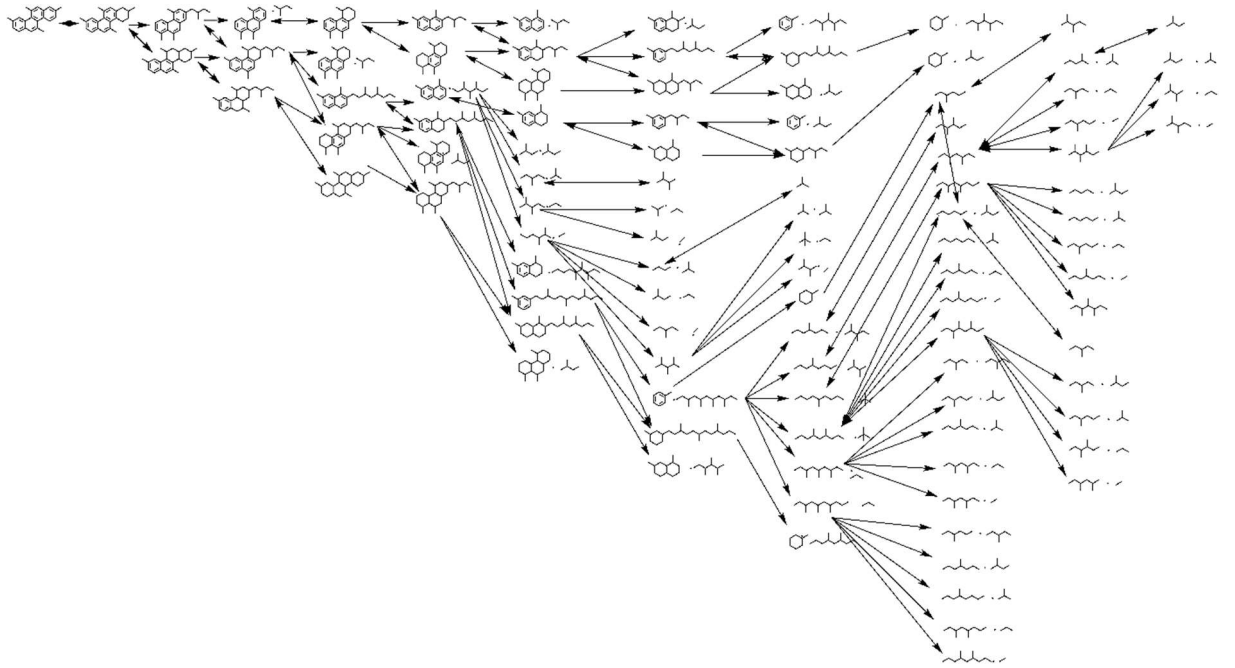
Petrol kalıntısını oluşturan kimyasallar açık yapılar haricinde, kimyasal formül ile bile ifade edilememektedir. Son yıllarda geliştirilen HR-MS (McKenna, ve diğerleri, 2010, s. 2939-2946) kullanıldığında tespit edilen tek bir tepe (peak) pek çok moleküle ait olabilir. Bir başka deyişle bu tepeler (ölçülen her bir kütle) için birçok çift bağ eşdeğeri (DBE) mümkündür. Bu durumda bu yapıyı çözmeye çalışan farklı uzmanlar tarafından her bir tepe için birçok isim önerilmektedir. Dolayısı ile ölçülen kütleler ancak temsili olarak deney sonuçlarında yer almaktadır. Bu sebeple ile problemin ilk durumu petrol kalıntısını oluşturan tüm moleküllerin kimyasal yapısı açık bir şekilde listelenmesidir.

Bağlantılı diğer bir problem her bir karbon atomunun dört bağ yapıyor olmasıdır. Petrol kalıntısını oluşturan moleküllerin karbon atomu dağılımının 35 ile 120 arasında olduğu varsayımı göz önüne alındığında bu durum başlı başına bir problemdir. Tezin ileriki bölümlerinde de anlatılacağı gibi kimyasal yapı olasılığı astronomiktir. Problemin ikinci durumu bu sebeple tam bir reaktan listesi oluşturma, yerine reaktanların makul bir sayıda temsiline dönüşmüş olur. Bu problem üzerinde daha önce çalışan araştırma grupları ve üniversiteler makul bir sayı için 5.000 (Verstraete, Schnongs, Dulot, & Hudebine, 2010, s. 304-312), 10.000 (Petti, ve diğerleri, 1994, s. 570-575) gibi sayılar belirlemişlerdir. Bu tezde makul sayı olarak 100.000 belirlenmiştir.

Üçüncü problem 100.000 molekülün nasıl listeleneceği ve miktar sayısının nasıl belirleneceği şeklini almıştır. Bu sayıda molekülün el ile çizilmesinin mümkün olmadığından bu molekülleri oluşturacak bir bilgisayar programının yazılması problemin üçüncü durumu olarak ortaya çıkmıştır.

Tez tasarlanırken bilgisayar programının ilk hedef reaksiyon modeli için başlangıç koşullarının belirlenmesi olarak konulmuştur. Buna müteakip ikinci hedef reaksiyon yollarının ve ağının belirlenmesi seçilmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin reaksiyon ağları

karmaşıktır. Nispeten küçük sadece tek bir molekül, tetrametilkrisen için (Quann & B., Structure-Oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures, 1992) hidro-kırılım dönüşüm ünitesine ait reaksiyon ağı Şekil 1-3'de verilmiştir. Dolayısı ile reaksiyonların modellenmesinde ilk iş reaksiyonların gruplanmasıdır. Reaksiyonlar teorik olarak reaksiyon aileleri şeklinde sıralanabilir. Gruplama yöntemi ile bile tüm petrol kalıntısı içeriği için reaksiyon ağı aklın alamayacağı boyutlardadır ve görselleştirilemez. Bu durumda sadece baskın, asıl reaksiyon grubu olan zincir kırılması ve hidrojen kaybetme reaksiyonlarının modellenmesi hedeflenmiştir.



**Şekil 1-3 : Tetrametilkrisen hidro-kırılım reaksiyon ağı.**

Güncel durumda petrol kalıntısının reaksiyonlarının modellenmesi deterministik yöntem ile Central Processing Unit (CPU) ve RAM kısıtları dolayısı ile mümkün olmadığından olasılıksal yöntem ve nitelik tabanlı yöntem ile yapılmıştır. Tez konusunu oluşturan yöntemin ilk tanıtıldığı zamandaki (Petti, ve diğerleri, 1994) CPU gücüne göre günümüzdeki bilgisayar gücü çok daha fazladır. Bu güç değişimi Şekil 1-3'te (power-scale-47, 2018) gösterilmiştir. Öncül çalışmaların yapıldığı 1994 senesinde CPU sorunları yaşanırken 1.000.000 olan transistör sayısı tezin başladığı 2011 senesinde 2.600.000.000 seviyesine yükselmiştir. Dolayısı ile günümüz bilgisayarları hem daha güçlüdür, hem de erişimi daha kolaydır.

Bu sebeple tezde bu imkân dâhilinde oluşturulan yapılar ve reaksiyonlar daha ayrıntılı tutulmuştur. Örnek vermek gerekirse 90'lı yıllarda sadece hidrokarbonlardan oluşan yapılar ve



Oluşturulacak bilgisayar programı reaksiyonları çeşitli teknikler ile hem moleküler hem de nitelik düzeyinde takip edebilmelidir. Nitelik düzeyi hızlı çözüm için, moleküler düzey ise reaktanların her birinin reaktör ortamında geçirdiği süre boyunca yaşadığı değişimleri daha doğru gözlemleyebilmek adına yapılmıştır.

Böylesine zengin bir program petrol kalıntısı dönüşüm ünitelerinde uygulama şansı yakaladığında daha doğru tahminler sonucu daha iyi müdahalelerde bulunabilecek ve geri beslemeli kontrol uygulamalarındaki hatalar daha hızlı sönmülenecektir. Bu sayede değerli ürün verim, dolayısı ile karlılık artışı sağlanacaktır.

### 1.3. ALT SORUNLAR

Tezdeki alt sorunlar şu şekilde sıralanabilir. Karmaşık süreçlerin modellenmesi sıklıkla 10.000 bileşen ve reaksiyon ara ürünü içerir. Petrol rafinaj süreçlerinde, olası toplam molekül sayısı ve bu moleküllerin verebileceği reaksiyon sayısı karbon sayısı ile üstel oranlı olarak yüksek bir hızda katlanarak büyür (Quann & Jaffe, 1996). Bilgisayar algoritmaları olmadan her bir karbon sayısına ait izomerlerin sayılabilmesi bile imkânsız hale gelir.

Bu sorunun anlaşılması için örnek vermek gerekirse, tipik bir petrol kalıntısının 35 ile 100 karbon atomlu moleküller ihtiva ettiği varsayılabilir. 100 karbonlu bir alkanın halkalı yapılar, aromatikler, kükürt, azot ve oksijen gibi hetero atomlar hesaba katılmadan, hesaplanan olası izomer sayısı  $10^{39}$ 'u aşmaktadır. 35 ile 100 arasında karbon atomu içeren ve aynı zamanda yüksek miktarlarda aromatik ve hetero atom içeren molekülleri içeren fiili petrol kalıntısı için, toplam izomerlerin sayısı neredeyse hesaplanamaz boyuttadır.

**Tablo 1-1 : Olası alkan izomerleri sayısı**

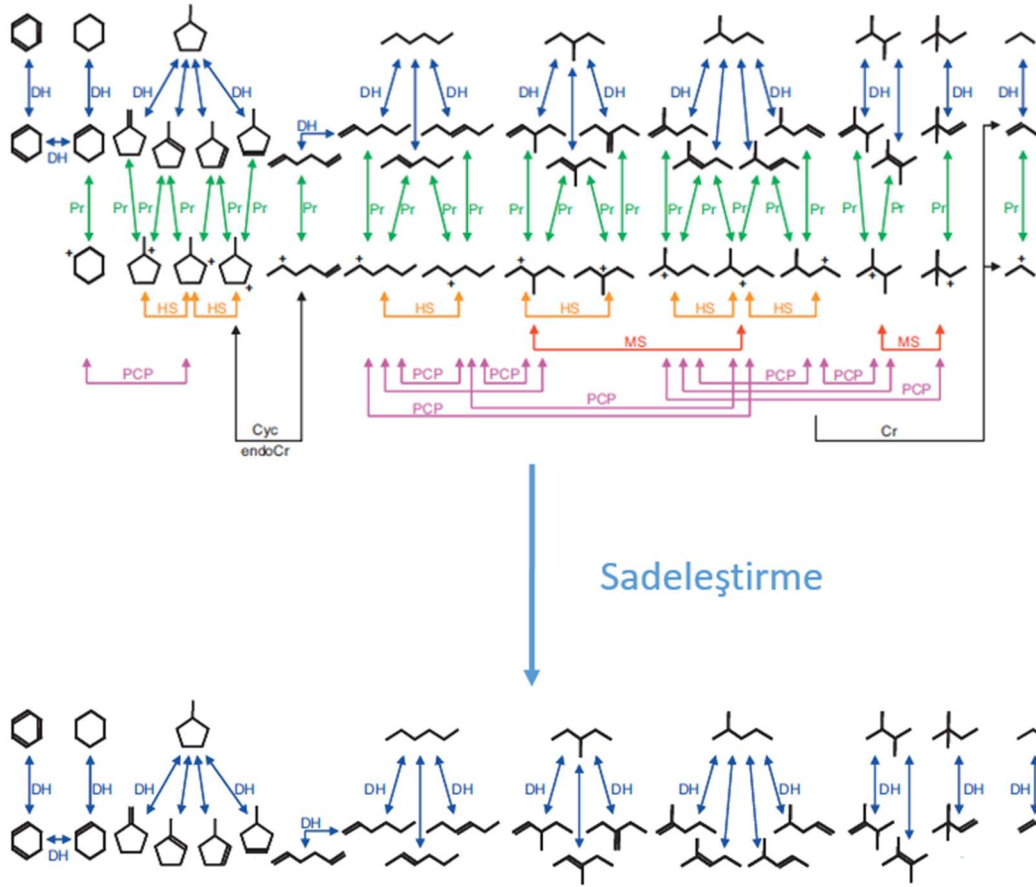
Karbon Sayısı	Kaynama Noktası °C	İzomer Sayısı	Yakıt
5	36	3	Benzin
8	126	18	Benzin
10	174	75	Benzin
12	216	355	Benzin / Jet Yakıtı
15	271	4347	Jet Yakıtı / Dizel
20	344	3.66 E5	Jet Yakıtı / Dizel
25	402	3.67 E7	Dizel / Vakum Gaz Yağı
30	449	4.11 E9	Vakum Gaz Yağı
35	489	4.93 E11	Vakum Gaz Yağı / Dip
40	522	6.24 E13	Vakum Gaz Yağı / Dip
45	550	8.22 E15	Vakum Gaz Yağı / Dip
60	615	2.21 E22	Vakum Dip
80	672	1.06 E31	Vakum Dip

100	708	5.92 E39	Vakum Dip
-----	-----	----------	-----------

Bu kadar çok sayıda elemanın oluşturduğu bir nüfusta, her bir molekülden reaksiyonlar sonucu ortaya çıkacak yeni elemanlar toplam nüfusa ilave edildiğinde meydana çıkan toplam molekül listesi tasavvur edilemeyecek boyutlara ulaşır. Bu durumda bir alt sorun bu reaksiyon ağının nasıl oluşturulabileceğidir. Tekrar belirtmekte fayda vardır ki, petrol kalıntıları için tam reaksiyon ağları sadece bilgisayar tarafından oluşturulabilir.

Bu alt sorun doğal olarak çeşitli ağ azaltma tekniklerinin uygulanmasını şart koşar. Ağ azaltma teknikleri alan yazında iki ana sınıfı ayrılmıştır: önceden kümeleme teknikleri ve sonradan kümeleme teknikleri. Önceden kümeleme tekniğinde tam ağ oluşturulmaz, ancak takibi el ile yapılabilecek kadar az elemanı olan ve kimya içermeyen bir model önerilir. Bu yöntemde moleküller çeşitli isimler altında kümelenir ve reaksiyonlar bu kümeler arasında takip edilir. Bir bakıma reaksiyonlar dolaylı yoldan kümelenmiş olmaktadır.

Sonradan kümeleme tekniklerinde, ise tüm reaktanları içeren tam tepkime ağı ilk başta bilgisayar tarafından oluşturulur, daha sonra kanıtlanmış çeşitli bilimsel yöntemler ile yönetimi daha kolay bir ağa indirilir. Örnekleme gerekirse n-hekzanın katalitik yeniden yapılandırma (catalytic reforming) ünitesindeki tepkimeleri ağını inceleyelim (de Oliveira, Hudebine, Guillaume, & Verstraete, 2016). Tam ağ şekil 1.4'ün üst kısmında görülebilir. Bu ağ içerisinde kararlı olmamaları sebebi ile ölçümü kolaylıkla mümkün olmayan iyon yapıları bulunmaktadır. Reaksiyon ağında bulunan her bir yapı arasında temel Arrhenius parametreleri hesaplanabilir. Ancak kolaylık olması adına reaksiyon kararlı yapılar arasında gerçekleşiyormuşçasına ağ azalımı yapılabilir, bu durumda molekülden moleküle direk ok çekilebilir. Bu hali ile düşünülmesi gerekli reaksiyon sayısı altmış altıdan yirmi ikiye inmiştir.



**Şekil 1-5 : Katalitik yeniden yapılandırma ünitesinde n-hekzan için tam reaksiyon ağı ve sadeleştirme sonrası reaksiyon ağı (de Oliveira, Hudebine, Guillaume, & Verstraete, 2016).**

Elde edilen son reaksiyon ağının her bir reaksiyonu için, bir hız denklemine ihtiyaç vardır. Bu kadar fazla hız denklemleri alan yazından elde edilemeyeceği için bu denklemler de modellenmelidir. Bu durumda hız denklemleri belirli parametreler ile ilişkilendirilmelidir. Böylelikle bilgisayar tarafından otomatik olarak üretilen her bir molekül için bir hız denklemleri de üretilmelidir. Böylece bir alt sorun daha tanımlanmış olur. Bu kadar karmaşık molekül ve reaksiyon içeren reaksiyon ağında hız sabitlerinin belirlenmesi için gerekli parametre sayısının makul miktarda tutulması gerekir.

Reaksiyon modellemesi tamamlandıktan sonra elde edilen nüfus başlangıç nüfusunun beş ile on katı arası eleman içeren daha kalabalık bir listedir. Örneğin, 100.000 reaktan ile başlayan reaksiyon zaman ile 700.000 elemanlı bir topluluğa evrilir. Her ne kadar bu işlem akademik olarak anlamlı olsa bile tezin amaç kısmında da belirtildiği gibi petrol kalıntısı reaksiyonlarının

araştırılmasının sebebi petrol kalıntısından elde edilebilecek sıvı akaryakıt veriminin artırılmasıdır. Dolayısı ile bu kadar çok sayıda molekülün güncel yaşamda kullanılan akaryakıt kesimlerine kümelenmesi gerekir. Bu durumda en son alt sorun her bir molekül için fiziksel ve kimyasal özelliklerin çeşitli korelasyonlar ile hesaplanması böylelikle benzetim ile elde edilen verimlerin gerçek laboratuvar veya endüstri verileri ile karşılaştırılabilir hale getirilmesidir.

#### 1.4. ÖNEM

2020’li yıllara yaklaşırken Çin, Hindistan, Ortadoğu ve yurdumuzda yüksek kapasiteli petrol rafinerisi ve petrokimya tesisi yatırımları devam etmektedir. Küresel akaryakıt talebi, elektrik motorlu araç üretim artışına rağmen artmaya devam etmektedir. Jet yakıtı ve dizel tüketiminin daha uzun yıllar güçlü kalacağı beklentisi akaryakıt alım satım piyasasına hâkimdir. Dolayısı ile petrol rafinerileri düşük değerli petrol kalıntısını talebi daha yüksek benzin ve dizel gibi ürünlere dönüştürmek istemektedir.

Kimya mühendisliği açısından bakıldığında, petrol kesimlerini işleyen ünitelerin davranışı neredeyse tüm özelliklerde doğrusal olmayan denklemlere uyum gösterir. Ancak çözüm kolaylığı nedeni ile üretim planlama çalışanları tarafından ünite tepkilerinin doğrusal olduğu varsayılır. Bu varsayım nedeni ile rafinerilerde gerçek bir en uygun şekle sokma yapılamamaktadır. En uygun şekle sokmada bu ünitelerin kütle ve enerji denklıklarına dayalı kararlı hal modellerinin kullanılması operasyon hedeflerin belirlenmesindeki hata payını en aza indirecektir.

Petrol şarj içeriği gerçeğe yakın belirlenebilirse, kütle ve enerji denklıkları çözümüyle her bir ünitenin doğrusal olmayan modelinin oluşturulabilmesi mümkün olacaktır. Rafineri en uygun şekle sokma işlemi doğrusal olmayan modeller kullanımı ile daha gerçekçi noktalara ulaşabilecektir. Bu sayede rafinerilerde ekonomik olarak çok daha doğru kararlar alınabilecektir.

#### 1.5. VARSAYIMLAR

Tezin ilk varsayımı petrol kalıntısında bulunan yapılar ile ilgilidir. Petrol kalıntısında parafinik, naftenik, aromatik ve çoklu aromatik yapıların bulunduğu varsayımı yapılmıştır. Tüm bu yapılar sadece karbon, hidrojen, kükürt, azot ve oksijen atomlarını içerecek şekilde



modellenmiştir. Bu durumda gerçek hayatta ölçülen nikel, vanadyum, demir ve bakır gibi metallerin yapılar arasında bulunmadığı varsayılmıştır.

Parafinler modellenirken en küçük parafin yapısının 35 karbon atomu içereceği ve en yüksek parafin molekülünün 100 atom içereceği varsayımı yapılmıştır. Yan dallanmalar düşünülmüştür ancak yan dal uzunluğunun en fazla bir olacağı varsayımı yapılmıştır. Bu durumda yan dallar sadece metil olabilir. Parafinler Doymuş / Aromatik / Reçine / Asfalten (DARA) fiziksel ayrışımında doymuş kısımda bulunduğu ve doymuş kısımlarda genel olarak hetero atom miktarlarının az olmasından dolayı S, N, O sayısına sınırlamalar getirilmiştir. Bu durumda şu varsayımlarda bulunulmuştur: S, N veya O aynı anda bir parafinde bulunamaz. S ve N sadece 0 veya 1 adet olabilir, Oksijen ise 0, 1 veya 2 adet olabilir. S atomu merkaptan veya sulfide pozisyonlarını işgal edebilir. N atomu birincil (-NH<sub>2</sub>) veya ikincil (-NH<sub>3</sub>-) pozisyonda olabilir. O atomu eter (-O-), alkol (-OH) veya karboksilik asit (-COOH) pozisyonunda olabilir.

Naftenler modellenirken halkaların ancak beş veya altı atomlu olabileceği varsayımı yapılmıştır. Beşli halka olan siklopentanın altılı halka olan sikloheksana oranla daha az olduğu düşünülmüştür. Toplam halka sayısının bir ile altı arasında olabileceği düşünülmüştür. Halkaların S, N ve O atomlarını içerebileceği dikkate alınmıştır. Moleküllerin sahip olacağı yan zincir sayısı belirli kurallara bağlanmıştır. Yan zincirlerin metil yan dalı alabileceği kabul edilmiştir. Yine yan dallar parafinlerde olduğu gibi S, N veya O içerebilir. Naftenler de doymuş kesimine girdiğinden hetero atom sayısında kısıtlamalar yapılmıştır.

Aromatikler modellenirken hidrokarbon aromatik halkaların altılı olabileceği varsayımı yapılmıştır. Aromatik halkalar 1 ile 11 arasında değişebilmektedir. Aromatiklerde bulunan naften halka sayısı 0, 1, 2 veya 3 olabileceği varsayımında bulunulmuştur. S, N, O atomları halkalarda veya yan zincirlerde daha önce bahsedilen formlarda bulunabilirler.

Çoklu aromatikler tekli aromatiklerin birleşiminden oluşmaktadır. İki veya üç birimin birleşmesi ile oluşabilirler. Merkezlerin birbirlerine fiziksel olarak kovalent bağlar ile bağlı olduğu varsayımı yapılmıştır. Çoklu merkezlerde asit baz etkileşimleri, pi-pi yığılması, metal-ligand etkileşimleri düşünülmemiştir.

## 2. GENEL KISIMLAR

Ham petrol yüz binler mertebesinde kimyasal içeren (Marshall & Rodgers, 2008) muazzam karmaşık bir karışımdır. Atom temelinde çoğunlukla hidrojen ve karbon atomlarından oluşmakla birlikte kükürt ve daha az miktarda olmak üzere azot ve oksijen atomlarını da içermektedir. Petrolü oluşturan bileşiklerin ortalama molekül ağırlıkları arttıkça, eser miktarlarda vanadyum, nikel ve diğer metalleri (Speight, 2006) içeren moleküller de tespit edilmektedir.

Ham petrolün kesin bir moleküler bileşimi yoktur ve her ham petrol farklı bir molekül dağılımına sahiptir. Petrol, sanayiinin başladığı yıllardan bu yana çeşitli kesimlere ayrılmış ve talep her zaman sıvı kısımlara olmuştur. Sıvı kısımlar içinde oda sıcaklığında donmayan, kolay tutuşabilen, yandığında is çıkarmayan, kontrolsüz patlama yapmayan, geriye kül bırakmayan kesimler tercih edilmiştir. İşte bu kesimler birçok petrolde farklı miktarlarda bulunabilmektedir. Ham petrol atmosferik basınç altında damıtıldığında gaz, sıvı ve kalıntı olmak üzere üç kesime ayrılır. Sıvı ürün ve kalıntı için belirgin bir ayırım noktasından söz edilemez. Bu sebeple iki kesim birbirinden bir kaynama noktası ile ayrılır. Bu nokta rafinaj endüstrisi dikkate alındığında 360 °C'dir.

Tanım olarak, 360 °C'den daha yüksek kaynama noktasına sahip her tür petrol içeriği kalıntı (residue) olarak adlandırılır. Kalıntı kavramsal olarak daha geniştir ve sadece ham petrolün damıtma kalıntısını değil, reaksiyon süreçlerinden elde edilmiş olan ve 360 °C üstünde kaynayan tüm kesimleri kapsamaktadır. Petrol kalıntılarının işlenmesi kolay değildir (Weekman, 1979, s. 3-29) ve işleme öncesi çeşitli kısıtlamaları sağlıyor olması beklenir. Kalıntının işlenmesi önündeki engellerin aşılması için verdiği reaksiyonların ayrıntılı olarak incelenmesi ve modellenmesi yararlı olacaktır.

### 2.1. HAM PETROL KİMYASI

Milyonlarca yıl önce okyanuslarda, denizlerde ve göllerde yaşayan bazı algler ile akarsular yakınında yaşamış bir kısım bitkiler yaşam döngüsünü tamamladıklarında özel koşullarda hızlıca deniz dibine çökmüş veya toprak altında kalmıştır. Çeşitli reaksiyonlar sonucunda bu artıklarından türeyen gaz ve yağlar basınç altında yer değiştirerek gözenekli kayaçlar içerisinde birikmiş ve çeşitli rezervuarları oluşturmuştur. Bu rezervuarlardan elde edilen gaz haldeki

hidrokarbonlar doğalgaz olarak adlandırılırken, sıvı haldekiler petrol adını alır. Petrol, rafineri tesislerinde içerisine çeşitli sebeplerden dolayı karışmış bulunan görece az miktardaki su ve tuzdan arındırılır ve sonrasında içinden özel kesimlerin ayrıştırılması için damıtılır. Tüm petrol kesimleri bir dizi süreçten geçirilerek piyasa tarafından talep edilen akaryakıtlara ve kimyasallara dönüştürülür.

Tezin ilk hedefi olan petrol kalıntısının moleküler yapısının modellenmesi oldukça karmaşık bir süreçtir. Ham petrol molekülleri genel olarak basitçe karbon iskeleti ve bu iskelete bağlı hidrojen atomlarından oluşmuştur. Karbon iskeleti çoğu zaman düz zincir şeklinde olup parafin olarak adlandırılır. Parafinler, kimyasal reaksiyona yatkınlıkları fazla olduğu için yakıt olarak ideal yapılardır. Parafinlerin yanında hidrojenle doymuş veya doymamış halkalı yapılara da petrolde rastlanır.

Ham petroler genellikle yoğunluklarına göre sınıflandırılmaktadır. Bu gruplar hafif, orta, ağır ve ekstra ağırdır.  $0.825 \text{ g/cm}^3$  ten daha düşük yoğunluklar hafif,  $0.825$  ile  $0.875$  arası orta,  $0.875$  ile  $1.0$  arası ağır ve  $1.0 \text{ g/cm}^3$  ten daha yoğun petroler ekstra ağır sınıfına girmektedir.

Ham petroler genellikle Amerikan Petrol Enstitüsü (API) yoğunluğu, kükürt miktarı ve toplam asit sayılarına (TAN) göre sınıflanırlar. API tek başına kesin bir gösterge olmasa bile, çoğu zaman yüksek API'li petroler parafinik olup, kalıntıları az, distilatları çoktur. Düşük API'li petroler genellikle aromatik olup, kalıntı verimleri fazladır. Aromatik petrolerden elde edilen distilatlar hidrojenle fakir olup, parafinik hale getirilmeleri daha fazla enerji ve hidrojen kaynağı kullanımı gerektirir.

**Tablo 2-1 : Çeşitli ham petrolerin özellikleri.**

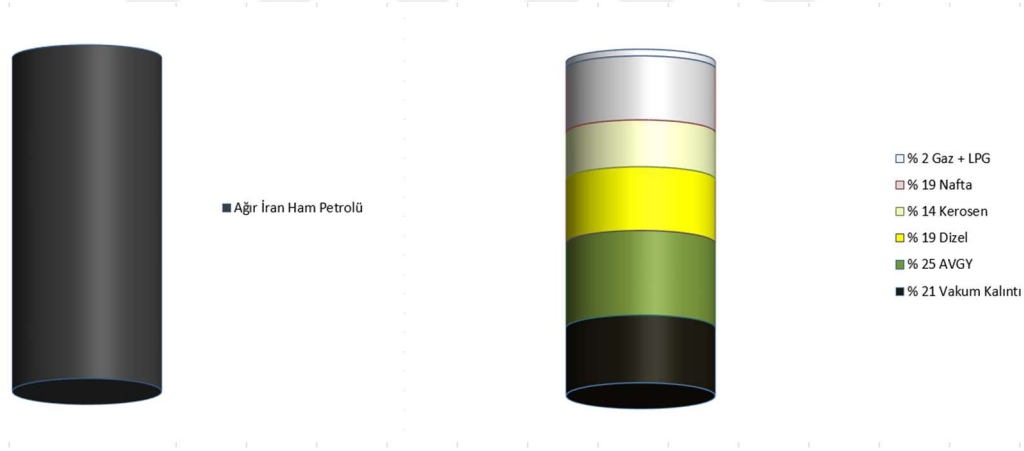
Ham Petrol	API	550 °C+ (hac.)	S (ağ.)	TAN
Ekstra Hafif Arap	39.3	9.59	1.10	0.0154
Hafif Arap	33.3	17.80	1.95	-
Hafif İran	33.1	14.88	1.47	0.0830
Orta Arap	31.1	20.84	2.50	0.2287
Ağır İran	29.6	20.30	2.05	0.0810
Ağır Arap	27.5	24.74	2.83	0.2462

Kükürt atomu içeren bileşenler petrol içeriğinden uzaklaştırılmalıdır. Kükürt atomu rafinaj sırasında kullanılan çeşitli katalizörleri kalıcı olarak zehirler, bu sebeple giderilmeleri zorunludur. Kükürt miktarının fazla olması daha fazla enerji ve hidrojen ihtiyacını ifade

ettiğinden yüksek kükürt içeren petroler diğer petrolere göre daha ucuz fiyatlandırılır. TAN ise ham petrolün içindeki asidik bileşenlerin miktarını belirtir. Asidik bileşenler ham petrol ve vakum damıtma ünitelerinde çeşitli reaksiyon mekanizmaları ile hidroklorik aside dönüşür ve dolayısı ile de korozyona sebep olur. Düşük TAN'a sahip ham petrolerin işlenmesi için tasarlanan rafineriler, yüksek TAN'lı ham petroleri işlemek istemez. Bu tür rafineriler TAN'lı ham petroleri işlediği takdirde çok sık delinmeye bağlı duruşla karşılaşır.

### 2.1.1. Ham Petrol Kesimleri

Ham petrol damıtma yolu ile farklı kesimlere ayrılabilen değişik kaynama noktalarına sahip moleküllerin oluşturduğu bir karışımdır. Bu kesimler geçmişten günümüze, tamamen kullanım alanlarına göre tanımlanmış olup, kimyasal yapıları ile ilgisi azdır. Damıtma kaynama noktası farklılığına dayalı bir ayırma yöntemi olduğundan ürün kesimleri kaynama noktasına göre tanımlıdır. Aşağıdaki şekilde tipik bir ham petrol olan Ağır İran'ın damıtma sonucu elde edilen True Boiling Point (TBP) kesimleri görülebilir.



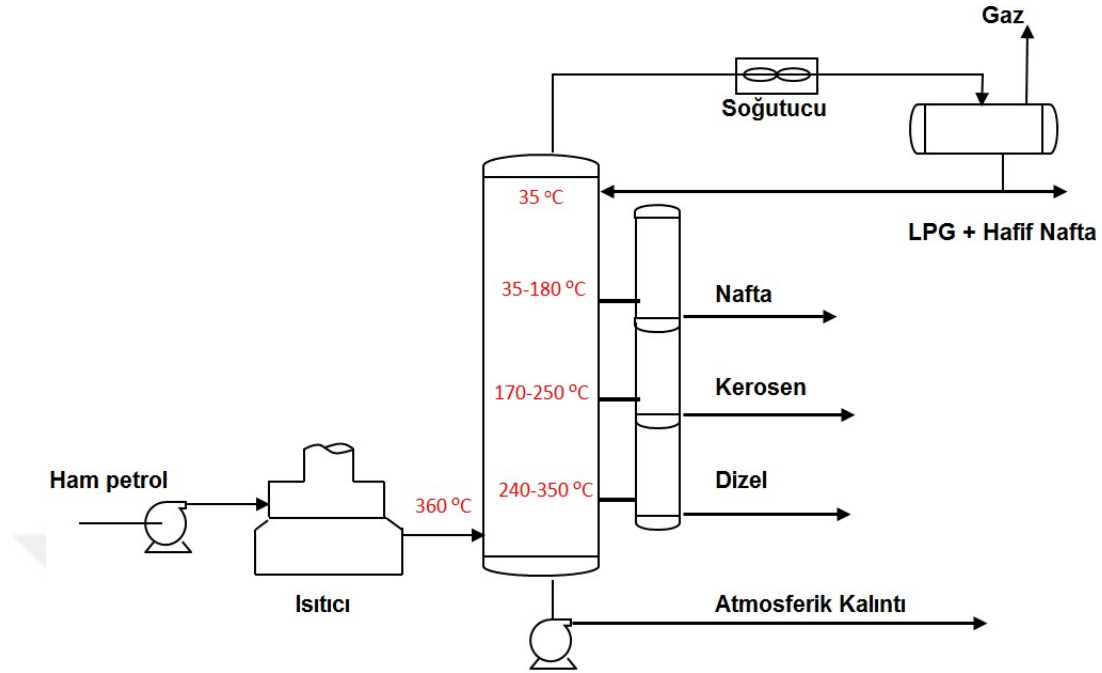
Şekil 2-1 : Ağır İran ham petrolü TBP kesimleri.

Oda sıcaklığında sıvı fazda bulunan ham petrol, fiziksel olarak ayrıştırıldığında gaz, sıvı ve oda sıcaklığında donuk halde (erime noktasının altında) bulunan kesimlere ayrılır. Damıtma sürecinde ayrışma moleküller arasındaki zayıf bağların yok olması sayesinde sağlanır. Ham petrol içerisinde düşük ağırlığa sahip metan, etan, propan gibi moleküller görece büyük diğer moleküller ile London dağılımı etkileşmesine girdikleri için sıvı fazda çözünmüş bir vaziyette kalmaktadırlar. Damıtma sürecinde küçük moleküller büyük moleküllerden farklı yerlerde yoğunlaştırıldığı için bu etkileşimler ortadan kalkar dolayısı ile küçük moleküller gaz fazına geçerler. Sıvı ve donuk fazlar için de benzer teoriler geçerlidir. Ham petrolde görülen diğer

etkileşimler hidrojen bağları, asit baz etkileşimleri, metal ligand etkileşimleri, aromatik halka dizilimleri gibi etkileşimlerdir.

Endüstride ham petrolün fiziksel ayrıştırılması damıtma ünitelerinde yapılır. Damıtma işlemi adımları kısaca şu şekilde ilerler. Ham petrol bir fırın vasıtası ile 350 – 360 °C'ye kadar ısıtılıp tercihen atmosferik basınç altında çalışan bir damıtma kolonuna gönderilir. Kolonun tepesine ulaşan gaz bir ısı değiştirici vasıtası ile soğutulur ve gaz/sıvı fazları elde edilir. Soğutulmuş sıvı akım kolona geri beslendiğinde kolon boyunca bir buhar-sıvı trafiği oluşturulmuş olur. Alt kesimden fırın vasıtası ile devamlı surette ısı girişi sağlanırken, üst kesimden de soğutucu vasıtası ile devamlı surette ısı çıkışı sayesinde kolon boyunca bir ısı görüntüsü oluşturulur.

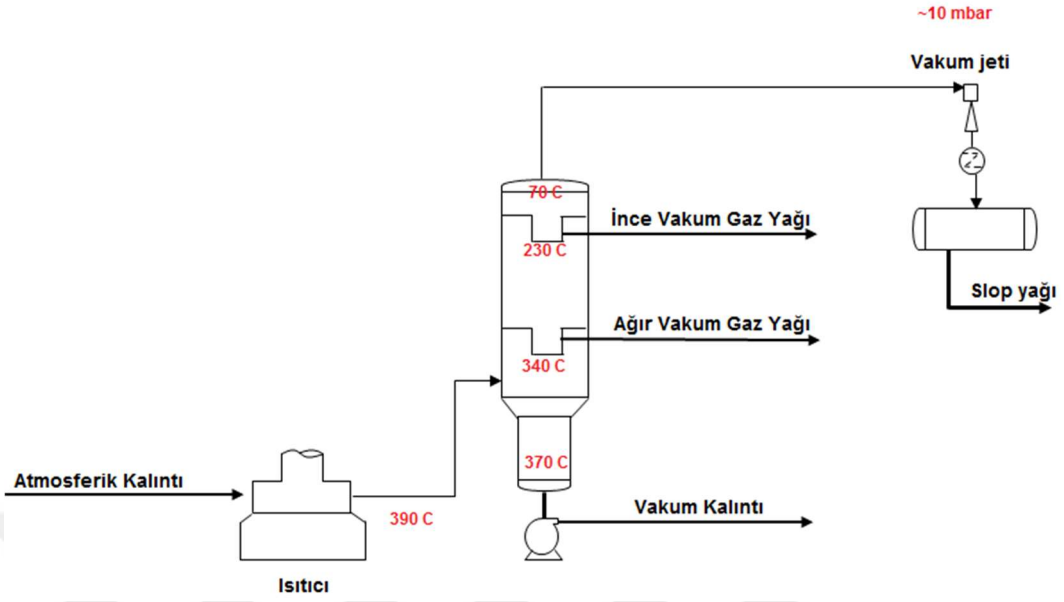
Kolonun tepe sıcaklığı tasarıma göre değişebilmek ile birlikte genelde yaklaşık olarak 35 °C'dir. Kolon tepesinden çıkan gazın ısı değiştiricide sıvı hale getirilemeyen kısmı, yakıt gazı olarak adlandırılırken soğutulduğunda sıvı halde kalan kısım kararsız naftadır. Kararsız nafta bir gaz kromatograf (GC) ile analiz edildiğinde içerisindeki ana bileşenlerin C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> ve C<sub>6</sub> karışımı olduğu görülecektir. Bu karışımın "kararsız" olarak adlandırılmasının sebebi yakıldığı takdirde belirsiz zamanlarda patlamaların meydana gelmesidir. Bu patlamalara neden olan moleküller bu karışımdan ayrıldığı takdirde ki bu moleküller propan, bütan ve isobütandır, kalan kısım hafif nafta olarak adlandırılır. C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> karışımı basınçlandırılarak sıvı hale getirildiğinde bu gaz ise likit (sıvı) petrol gazı, (LPG) olarak satılır. Ham petrolün 35 ile 180 °C aralığında kaynayan kesimi nafta, 170 °C ile 250 °C arası kerosen, 240 °C ile 360 °C arası dizel olarak adlandırılmaktadır. Geriye kalan kesimin tümü atmosferik kalıntı olarak adlandırılır.



**Şekil 2-2 : Atmosferik damıtma süreci ham petrol kesimleri.**

Damıtma kolonunda bileşen ayrışım verimi kusursuz olmadığı için atmosferik kalıntı önemli miktarda dizel veya diğer bir deyişle gaz yağı içermektedir. Tipik bir atmosferik kalıntıda hacimce % 5 oranında gaz yağı bulunur. Yani 360 °C'ye kadar kaynayan bileşenlerin % 5'i aslında ilk damıtma işlemi ile alınmaz. Bu kesim hafif vakum gaz yağı (HVGY) olarak adlandırılır. Bu kesimden sonraki kesimler oda sıcaklığında donuktur.

Vakum koşulları altında kaynayabilen, dolayısı ile sıvılaştırılıp kolondan çekilmesi mümkün olan kesim de vakum kolonundan vakum distilat olarak çekilir. Bu kesime ağır vakum gaz yağı (AVGY) denilmektedir. Vakum koşulları düşünüldüğünde AVGY olarak adlandırılabilen, kaynayabilen ciddi miktarda bir kesim vardır. Ancak burada bir kesim sıcaklığı tanımlanmalıdır. Çünkü artık ham petrolün bu kesimlerinde işlenmesi halinde sorunlara sebep olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve asfaltenler artış göstermektedir. PAH ve asfalten yönünden fakir olan kesimler katalitik dönüşüm ünitelerinde daha kolay işlenebilmektedir. Geriye kalan dip ürünü tezin konusu olan vakum kalıntısıdır. Vakum damıtma sistemi aşağıdaki şekilde görülebilir.



**Şekil 2-3 : Vakum damıtma süreci petrol kesimleri.**

Ham petrol kaynağı aynı olsa bile ısıtıcı çıkış sıcaklığı, vakum ve kolon iç donanım verimlerindeki değişimler sebebi ile elde edilecek vakum kalıntı içeriği farklı olacaktır. Buradaki fark bazı moleküllerin hem ağır vakum gaz yağı kesimi ile hem de vakum kalıntı kesiminde kullanılabilmesinden gelir.

Bu bilgi tez konusunu doğrudan etkilemektedir. Çünkü tek bir ham petrolden farklı petrol kalıntıları elde edilebilmesi mümkündür. Tek bir ham petrolden farklı kolon operasyonları ile farklı kompozisyonlarda petrol kalıntısı elde edilmesi reaksiyon başlangıcı açısından düşünüldüğünde farklı kompozisyonlara tekabül etmektedir. Bu aslında herhangi bir petrolün bir kez çok detaylı analiz edildiğinde artık her reaktöre girişindeki kompozisyon bilinebilir savının yanlışlığını göstermektedir. Yapılması gereken reaktör girişlerinden düzenli bir şekilde numune almak ve bu numunelere çeşitli testler uygulamak daha sonrasında da bu testlere dayanılarak kompozisyonu oluşturmaktır.

### 2.1.2. Kesimlerin Karbon Sayısı Temelinde Tanımlanması

Ham petrol ürünleri karbon atomu içeriğine göre tanımlanmamıştır. Fakat karbon sayısı ile petrol kesimleri arasında bir ilişki bulunmaktadır. Petrol içinde çözülmüş halde bulunan ve oda sıcaklığında gaz olan kesimler 1 ile 4 adet arasında karbon atomu içermektedir. Görece düşük miktarda olan kükürt atomları düşünülmediğinde; en basit hidrokarbon olan metandan başlayan

gazlar n-bütana kadar devam eder. Bu gazlardan 3 ve daha yüksek karbon atomu içerenler kolaylıkla sıvılaştırılarak LPG olarak satılır.

Bu sebeple bir ve iki karbon atomu içeren tüm yapılar gaz, üç ve dört karbon atomu içeren tüm yapılar LPG olarak kullanılır. Her ne kadar karbon sayısı temelli petrol ürünü yoktur genellemesi sıkça yapılsa bile, yakıt gazı (doğalgaz) ve LPG karbon temelli ürünlerdir. Yakıt gazında ikiden fazla, LPG'de ise dörtten fazla karbon içeren bileşen istenmez. Karbon temelli diğer bir petrol ürünü ise hafif naftadır. Hafif nafta 5 ile 6 karbonlu tüm bileşenleri kapsar.

Yedi karbondan itibaren petrol kesimlerini karbon temelinde tanımlamak zorlaşır. Bu noktanın özelliği yedi karbon ile hem n-parafin, hem izo-parafin, hem naften, hem de aromatik bileşenlerin çok çeşitli moleküler yapıda oluşturulabilmesidir. C<sub>7+</sub> izomerleri arasında kaynama noktası çok değişik değerler alabildiği için karbon temelli tanım yapmak yetersiz kalır ve yanıltıcı olur. Ayrıca ürünler karbon temelli tanımlanmadığı için özellikle sınır bileşenler bir üst veya bir alt kesimde kullanılabilir.

**Tablo 2-2 : Karbon sayısı temelinde petrol kesimleri.**

Petrol Kesimi	Kesim Sıcaklığı °C	C Sayısı
LPG	İKN - 20	C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>
Hafif Nafta	20 - 107	C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>
Ağır Nafta	107 - 163	C <sub>6</sub> - C <sub>10</sub>
Kerosen	163 - 250	C <sub>9</sub> - C <sub>14</sub>
Dizel	250 - 376	C <sub>13</sub> - C <sub>25</sub>
AVGY	376 - 549	C <sub>20</sub> - C <sub>50</sub>
Vakum Kalıntı	549 - SKN	C <sub>40</sub> -

Tablo 2-2'de karbon sayısı temelinde petrol kesimleri takip edilebilir. Bu tabloda esas olan kaynama noktası aralıklarıdır. Karbon sayıları bu kaynama noktalarına tekabül eden yapılardan elde edilmiştir ve kesinlikleri yoktur.

### 2.1.3. Ham Petrolün Elementel Analizi, Z sayısı ve Çift Bağ Eşleniği

Ham petrolün oluşumu için özel koşullar gerektiğinden ham petrolün içinde organik kimya ile tanımlanabilecek tüm olasılıklar gözlemlenmez. Diğer hetero atomlar ile karmaşıklık olasılığının daha da fazla olmasına rağmen ham petrol elementel olarak incelendiğinde aslında ağırlıklı olarak dar bir kesimde olduğu hemen fark edilebilir. Tablo 2-3'te farklı orijine sahip, örneğin alg temelli olgun veya bitki temelli olgunlaşmamış, ham petroler atom dağılımı



yönünden incelenmiştir. Bu inceleme ile görülen ne kadar farklı orijine sahip olsalar da tüm ham petrolerin belirli bir aralıkta karbon ve hidrojen yüzdesine sahip olduğudur.

**Tablo 2-3 : Farklı orijinli ham petrolerin elementel analizi.**

Petrol	% C	% H	% S	% N	V (ppm)	Ni (ppm)
Alaska North Slope	85.7	10.8	2.5	0.6	170	30
Brent	86.1	13.4	0.4	0.1	14	3
Duri	86.4	11.4	0.7	0.4	36	6
Maya	84.7	11.6	3.4	0.4	286	48
Ural	85.8	12.6	1.4	0.2	66	10
Rabi	87.5	11.2	0.6	0.4	34	6

Petrol bileşenleri tarihsel olarak hidrokarbonlar ve hetero bileşenler olarak iki ana gruba ayrılmışlardır. Hidrokarbonlar sadece hidrojen ve karbon içeren molekülleri tanımlamak için kullanılır. Hetero bileşenler ise hidrojen ve karbonun yanı sıra en az bir adet yabancı atom içermelidir. Petrol için yabancı atomlar genellikle S, N, O, V veya Ni'dir. Ham petrolün basit kimyasal formülü şu şekildedir:



Burada n moleküldeki karbon atomu sayısını, Z hidrojen eksikliği değerini ve X de hetero atomları temsil eder. Bu denklemdeki Z değeri şu formül ile hesaplanabilir:

$$Z = -2(R + DBE - 1) \quad (2.2)$$

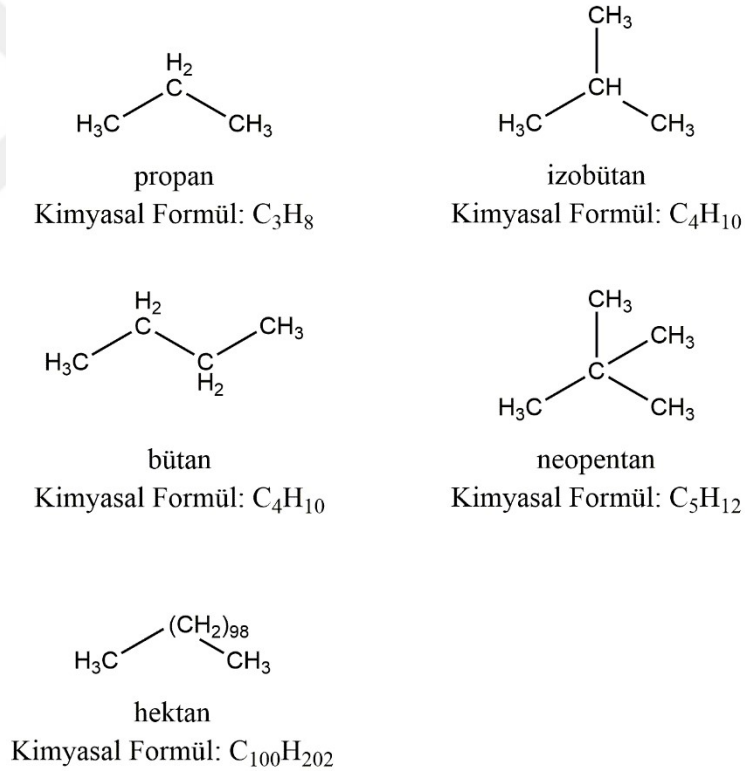
Bu denklemde DBE moleküldeki çift bağ sayısını, R ise halka sayısını temsil eder. Hidrokarbonlar kimyasal olarak zincir yapıdaki alkanlar, halkalı yapıdaki alkanlar, olefinler ve aromatikler olarak kendi içinde gruplanır. Petrol endüstrisinin kendine özgü terminolojisinde alkanlar zincir yapıda ise parafinler ve halkalı yapıda ise naftenler olarak adlandırılır. Bu noktadan sonra sırası ile parafinler, naftenler, aromatikler ve hetero atomlu bileşenler hakkında bilgi verilecektir.

#### 2.1.4. Parafinler

Kimyada genellikle alkanlar olarak bilinen, tekli bağlar ile birbirine bağlanmış karbon atomlarından oluşan yapılar petrol endüstrisinde parafinler olarak adlandırılırlar. Parafinler

halkalı yapı içermez; ancak düz zincirli veya dallanmış yapıda olabilirler. Dallanma içermeyenler normal, içerenler izo-parafinler (izomerleşmiş parafin) olarak adlandırılırlar. Parafinlerin molekül formülü  $C_nH_{2n+2}$  şeklindedir. Normal parafinler için temel parça metilendir  $-CH_2-$ , bu parça üç karbonlu propandan petrol kalıntısında olduğu varsayılan yüz karbonlu hektana kadar hep büyüyen bir seri halindedir.

İzo-parafinler için ise ilave temel parçalar metilen ile beraber olmak üzere  $-CH-$  metin ve  $-CH_3$  metildir. Bu parçalar değişen oranlardadır ancak bir tane dal bulunsa bile bu molekül izo-parafin olarak adlandırılır. Yan dal metil dışında, etil, propil veya daha uzun olabilir. Son bir olasılık aynı karbona iki dal bağlanmasıdır. Bu şekilde oluşabilen en küçük yapı neopentandır. Bu yapı da izo-parafin olarak adlandırılmaktadır. Petrolde görece az bulunmaktadır. Şekil 2-4'de petrol içinde bulunan parafin ve izo-parafin örnekleri görülebilir.

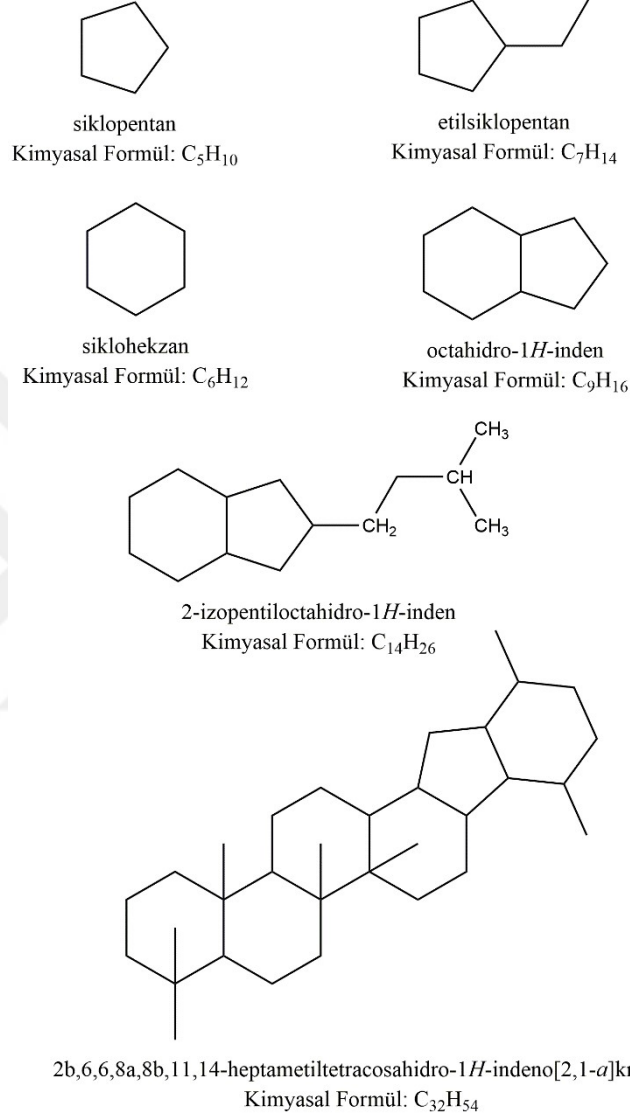


Şekil 2-4 : Ham petrolde bulunan parafin ve izo-parafin örnekleri.

### 2.1.5. Naftenler

Genel kimyada sikloalkan olarak bilinen yapılar petrol endüstrisinde naften olarak adlandırılır. Petrolde halka haline gelmiş kararlı alkan yapısı minimum beş elemanlı olabilir. Bu durumda

temel yapı siklopentandır. Eğer sıkça karşılaşılan şekli ile altı karbon atomunun birleşimi ile oluşmuş ise sikloheksan olarak adlandırılır. Genellikle naftenlerdeki halkalı yapılara bağlı parafinik yan zincirler bulunmaktadır.

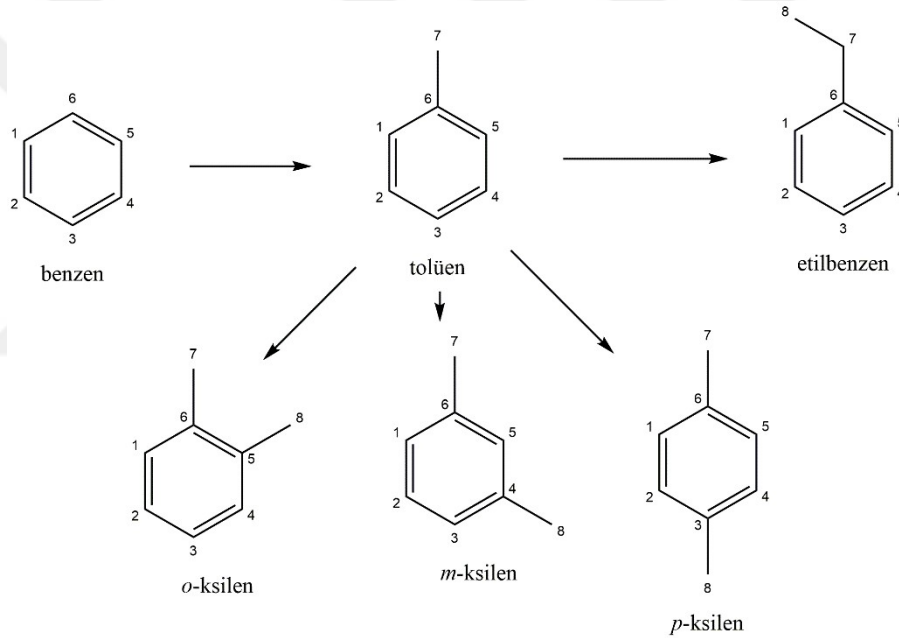


**Şekil 2-5 : Ham petrolde bulunan naften örnekleri.**

Alkan yapılarda sadece tek bir halka bulunması tüm molekülün naften olarak adlandırılması için yeterlidir. Naftenler tekli, ikili, üçlü halkanın birleşimi şeklinde bulunabilir. Petrol kalıntısında altı halkalı naftenlerin varlığı tespit edilmiştir. (Strausz O. P., ve diğerleri, 2010) Şekil 2-5'te altı halkalı yapı için bir örnek görsel olarak verilmiştir. Halka sayısına bağlı olarak basit kimyasal formül değişikliğe uğrar. Tekli naften  $C_nH_{2n}$ , ikili naften  $C_nH_{2n-2}$ , üçlü naften  $C_nH_{2n-4}$  şeklinde ifade edilir. Yani her halka Z değerini iki azaltır. Yan zincirler eklendiğinde  $C_nH_{2(n-R+1)}$  formülü geçerli olur, burada R halka sayısıdır.

### 2.1.6. Aromatikler

Yapısında en az bir adet aromatik halka bulunduran tüm moleküller aromatik olarak sınıflandırılmaktadır. Hetero atom içermeyen, saf hidrokarbon olan aromatik yapılar, bünyesinde en az bir benzen halkası içermelidir. Çoklu doymamış halkalı yapı, üç konjüge çift bağdan meydana gelen tek ve çift bağ arasındaki altı ara bağ ile birbirine bağlı altı karbon atomundan oluşur. Altı atom arasında oluşan konjügasyon hidrokarbon aromatik halkayı son derece kararlı hale getirir. En basit aromatik olan benzen halkası türevleri miktarı ham petrolde oldukça fazladır. Benzen yapısına parafinik yan zincirler eklendikçe, bir çok mono-aromatik türevi oluşmaktadır.



**Şekil 2-6 : Düşük karbon atomlu benzen serileri.**

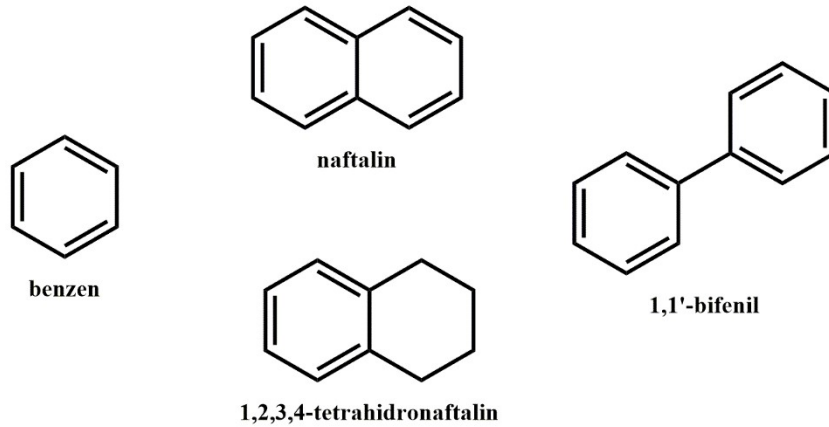
Yan zincirler parafinik (alifatik) olmasına rağmen aromatik halkaya bağlı olduklarında aromatik molekül ağırlığına katkıda bulunurlar. Anlatımın anlaşılır hale gelmesi için en temel aromatik molekül olan, ticari öneme sahip benzen serilerini örneklendirelim. Şekil 2-6'da sol üst kesimde benzen temel molekülü görülmektedir. Bu moleküle bir adet yan zincir, diğer bir deyişle metil grubu, eklendiğinde bu zincirin eklendiği noktanın bir önemi bulunmamaktadır ve bu yapı tolüen olarak adlandırılır.

Yedi atomlu tolüenden bir sonraki seri için ilave karbon atomunun nereye bağlanacağı sorusu mühim hale gelir, çünkü olasılıklar artar. İki adet metil grubunun nereye bağlandığı, oluşan yeni

molekül ait fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişikliklere neden olur. Kimya mühendisliğinde sıklıkla kullanılan, petrol endüstrisinde ticari öneme haiz orto, meta, para ksilen kimyasallarının açık yapısı bu şekilde gösterilmektedir. Bir başka olasılık olarak sekiz karbon iki adet metil grubu yerine bir adet etil grubu ile de türetilir. Bu durumda Şekil 2-6'daki gibi etil benzen elde edilir.

Burada vurgulanması gereken önemli bir diğer nokta da petrolden ayrıştırılan aromatik grupların ağırlık hesapları ile ilgilidir. Çünkü temel molekül benzendeki aromatik karbon atomu oranı 6/6 iken, tolüende 6/7, ksilen ve etil benzende 6/8'dir. Ancak tüm bu moleküller mono-aromatik sınıfta toplanır ve ağırlıklarının % 100'ü mono-aromatik kabul edilir.

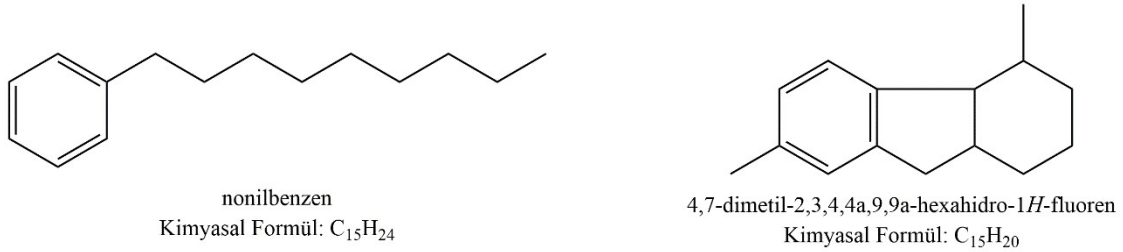
Hidrokarbon aromatikler çok çeşitli olup, di-, tri- aromatikler gibi çoklu halkalı aromatik yapılar benzen yapısından başlayarak bir çok yol ile türetilir. İki benzen halkası arasında direk bir bağlantı petrolede sıkça rastlanan fenil köprüsü ile gerçekleşir. Şekil 2-7'de bu yapı 1-1'-bifenil molekülü ile temsil edilmiştir. Benzen halkalarının en az bir kenarının ortak kullanılması ile konjüge aromatikler oluşur, bu naftalin molekülü ile gösterilmiştir. Bunun haricinde aromatikler doymuş halkalar ile de kenar paylaşabilirler. Bu yapılar aynı zamanda hidro-aromatikler olarak da adlandırılır.



**Şekil 2-7 : Ham petrolede bulunan hidrokarbon aromatik örnekleri.**

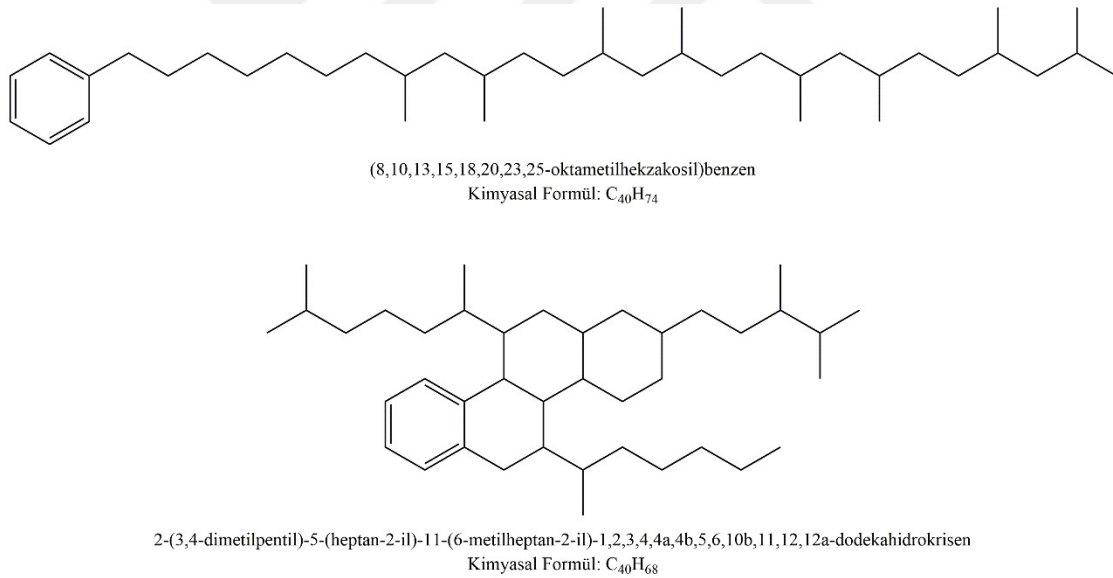
Kaynama noktası özellikle önemlidir, çünkü örneğin ham petrolden elde edilen dizel veya AVGY'de ağırlıkça ciddi miktarda mono-aromatik olmasına rağmen hiç benzen molekülü yoktur. Bunun sebebi benzen molekülünün nafta aralığında kaynama noktasına (80.1 °C) sahip olmasıdır. Benzen molekülünün dizelde bulunabilen türevi Şekil 2-8'te sol tarafta örneklenen nonilbenzen'dir. Yine de bu temsili yapı bize mono-aromatik olup dizel kesiminde kaynayan

bir benzen türevinin sahip olması gereken minimum zincir uzunluğunu gösterir. Olasılık olarak dizelde bulunabilecek bir başka örnek ise hem naften hem de parafin yan zinciri içeren şeklin sağ tarafında gösterilen fluoren yapısıdır.



### Şekil 2-8 : Dizel kesiminde bulunan hidrokarbon mono-aromatik örnekleri.

Petrol vakum kalıntısı kesimi düşünüldüğünde ise benzen temel molekülü için en az otuz dört karbon atomlu bir yan zincir gerekmektedir. Bu kesimde çeşitlilik çok daha fazladır bu karışımda bulunabilecek bir başka mono-aromatik ise Şekil 2-9'da altta gösterilmiştir.



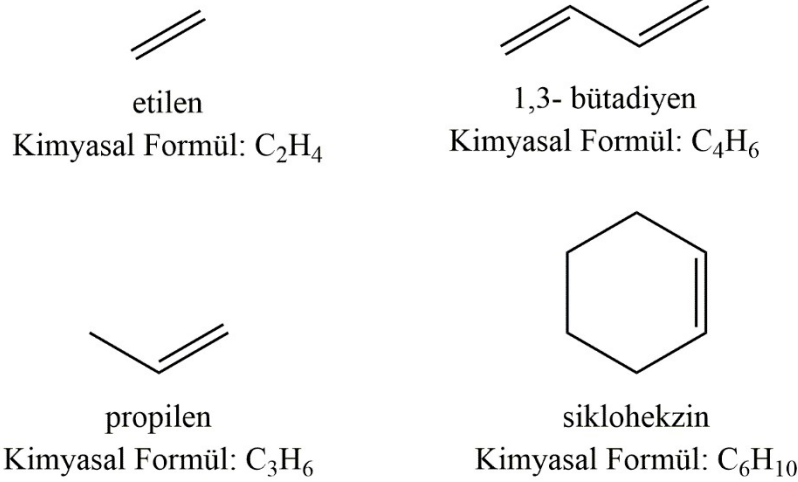
### Şekil 2-9 : Petrol kalıntısında bulunan hidrokarbon mono-aromatik örnekleri.

#### 2.1.7. Olefinler

Genellikle alkenler olarak bilinen yapılar, petrol endüstrisinde olefinler olarak adlandırılır. Yapılarında en az bir adet çift bağ bulundurlar, ancak aromatik halka içerisinde bulunan çift bağ olefin tanımlamasında sayılmaz. Mono-olefinler ile mono-naftenler aynı formüle sahiptirler. Olefinler ham petrolde bulunmaz, çünkü reaksiyona girme eğilimleri oldukça yüksektir ve ham petrolerin oluşma ve rezervuarda bekleme süreleri göz önüne alındığında bu

kadar uzun süre tepkimeye girmemeleri imkânsızdır. Ancak rafinaj sanayiinde özellikle ısı parçalanma reaksiyonları ile oluşurlar.

Petrol kalıntısı reaksiyon ürünlerinde etilen, propilen, 1,3 bütadiyen gibi yapılar yüksek miktarda oluşur. Naftenlerin dehidrojenize olması ile de olefinler oluşur.



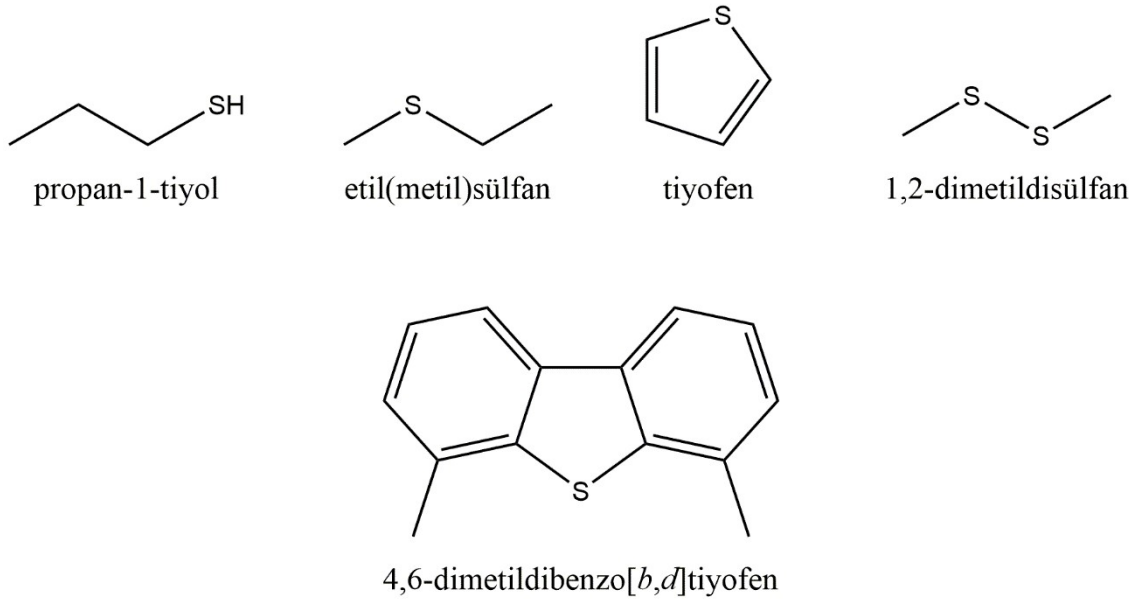
Şekil 2-10 : Petrol kalıntısı reaksiyonları ile üretilen hidrokarbon olefin örnekleri.

### 2.1.8. Kükürtlü Bileşenler

Ham petrol molekülleri içerisinde hidrojen ve karbon atomlarından sonra en sık karşılaşılan atom kükürttür. Ham petrolün içinde kükürt çeşitli biçimlerde bulunabilir. Yan zincirlerin en sonunda bulunan kükürt atomu (-SH) merkaptan veya daha genel bilinen adı ile tiyol formundadır. Hafif kesimlerde en sık bulunan kükürt çeşidi kötü kokusu ile ünlü olan merkaptanlardır. LPG, nafta ve kerosen gibi kesimlerde kükürt giderme süreçleri merkaptan giderme hedefi ile tasarlanır. Bu bize merkaptanların ne kadar fazla olabileceği hakkında bir fikir verir. Çünkü sadece olasılık temelinde düşünüldüğü takdirde merkaptan miktarının bu kadar fazla olması beklenmez.

Sülfit ise zincirlerin iç kısmında bir veya daha çok adet kükürt bulunan bileşenlerin ismidir. Tek kükürt atomu sülfit, iki kükürt atomu disülfit olarak adlandırılır; disülfitlerde kükürt atomları yan yana bulunurlar. Eğer kükürt atomu halkalı bir yapının içerisinde bulunuyorsa, tiyolen veya tiyofen olabilir. Tiyolen doymuş karakterde olup sayıca ham petrolde çok değildir. Tiyofen molekülü ise beş atomlu bir halka olup, aromatik karaktere sahiptir. Katalitik kükürt giderme işlemlerinde tiyofenler merkaptan ve sülfitlere nazaran daha az reaktiftirler. Bunun ilk

sebebi moleküler orbital kuramına göre oldukça kararlı olmalarıdır. İkinci sebep ise molekülün içerisinde bulunan diğer halkalar veya zincirlerin tiyofen formundaki kükürt atomunun katalizör yüzeyine ulaşması zorlaştırmasıdır. Bu durum sterik etki olarak adlandırılır. Örnek vermek gerekirse özellikle dizel akımlarının kükürt giderme reaksiyonlarında en zor giderilen kükürtlerin hem alkil zincirler hem de aromatik halkalar tarafından gizlenen 4,6,di-metil,di-benzotiyofen olduğu belirlenmiştir.

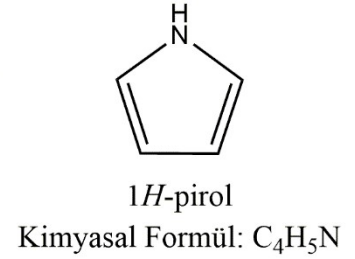
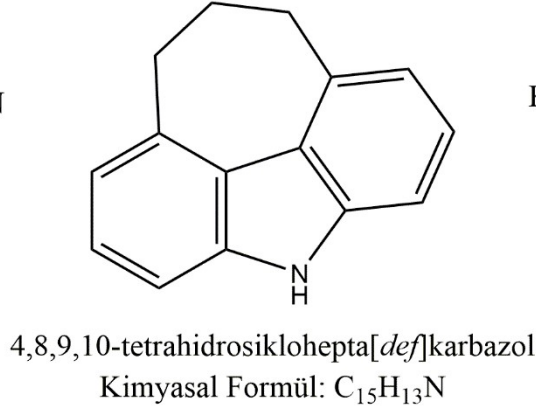
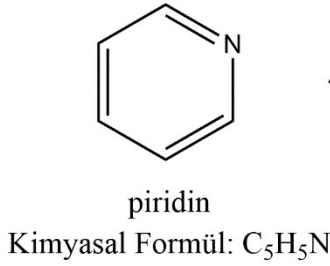
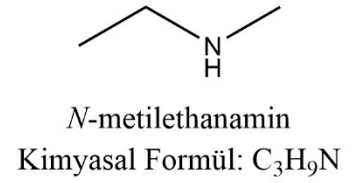
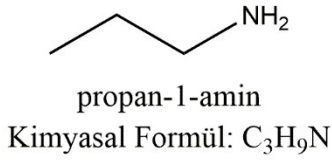


Şekil 2-11 : Ham petrolde bulunan kükürtlü bileşen örnekleri.

### 2.1.9. Azotlu Bileşenler

Azotlu bileşenler kükürtlü bileşenlere nazaran neredeyse hemen her petrolde daha az bulunmaktadır. Ancak rafinaj esnasında katalitik süreçleri en çok zorlayan hetero atom azottur. Bu sebeple azotlu bileşenler özellikle araştırılmaktadır. Ham petrolde azot birçok formda bulunabilmektedir, ancak özellikle HVGY, AVGY ve petrol kalıntısı kesimlerinde neredeyse tamamen halkalı bileşikler içerisinde bulunmaktadır. Halkalı bileşikler içerisinde ise en sık piridinik veya pirolik yapılarda bulunur. Piridinik yapılar bazik, pirolik yapılar ise nötrdür. Takip eden şekilde katalitik üniteleri oldukça zorlayan karbazol yapısından bir örnek verilmiştir.



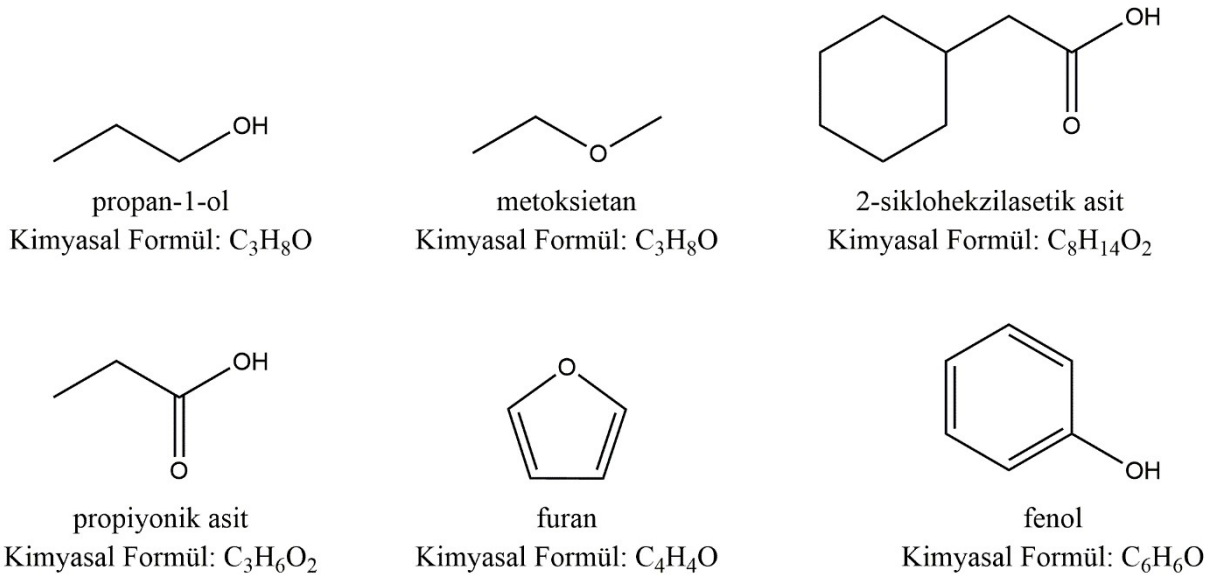


Şekil 2-12 : Ham petrolde bulunan azotlu bileşen örnekleri.

### 2.1.10. Oksijenli Bileşenler

Ham petrolde oksijen, kükürt ve azota nazaran görece daha nadir bulunmaktadır. Oksijen atomu eter, keton, aldehit, ester veya basit alkol formlarından birine sahip olabilir. İlâveten bilhassa petrol kalıntısında oksijen furan formunda yani halkalı yapıda bulunabilir. En sık rastlanan yapı karboksilik asittir. Özellikle yüksek toplam asit sayısına sahip ham petrolde oksijenli molekül sayısı diğer ham petrolde göre daha fazladır. Bu tür asidik petrolde de karboksilik asit genellikle naftenik halkalara bağlı yan zincirlerde bulunur. Bu sebeple bu tür petrolde endüstride naftenik asitli petrolde denir.

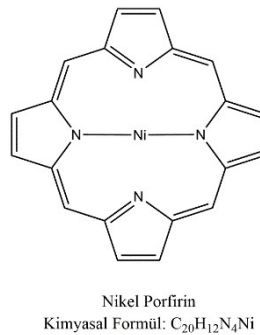
Naftenik asitli petrolde atmosferik ve vakum damıtma ünitelerinde korozyona sebep olurlar. Fenolik yapılar kerosen temizleme ünitelerinde merkaptan giderilmesinde sorun oluşturur. Şekil 2-13'te ham petrolde sıkça karşılaşılan oksijenli yapılar görülebilir.



Şekil 2-13 : Ham petrolde bulunan oksijenli bileşen örnekleri.

### 2.1.11. Metalik Bileşenler

Milyonlarca yıl önce yaşam döngüsünü tamamlayarak deniz dibine çöken veya toprak altına gömülen algler artıkları çeşitli reaksiyonlar sonucu başka yapılara dönüşürler. Bu dönüşüm esnasında toprak altında bulunan bazı metallerin varlığı artıkların petrole mi yoksa kömüre mi dönüşeceğini belirlemiştir. (P. & Welte, 1984) Bu sebeple ham petrol kuyularında bazı nadir metallere daha sık rastlanır. Bu metallere en sık karşılaşılanı vanadyumdur. Vanadyumu, nikel ve demir takip eder. Bu metaller porfirin yapısında bulunmaktadır. Porfirin molekülünde, merkezde bulunan nikel metali 4 adet pirol halkası ile çevrelenmiştir.



Şekil 2-14 : Ham petrolde bulunan metalik bileşen örneği.

Metal atomu içeren porfirin molekülleri ile ham petrolün kimyası özetlenmiştir. Bu tezin modelleme çalışmalarında petrol içerisinde bulunan tezde bir çok başlık altında tanıtılan zengin

organik kimya moleküllerinin neredeyse tümü kullanılmaktadır. Modelimizde kullanmadığımız kısımlar metal içeren yapılar, metalsiz porfirinler, çoklu merkezli naftenler, metil harici yan dallanmalar, on bir halka üstü aromatiklerdir.

## 2.2. ANALİTİK KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

Ham petrol ve ürünleri alım, satım sırasında çeşitli analitik kimya teknikleri ile karakterize edilirler. Satış için resmi gazetede yayımlanan testlerin hepsine tam uyum sağlanması şarttır, aksi takdirde yakıt standart dışı kabul edilir ve satışı yapılmaz. Standartlar yakıtın enerji içeriğini garantiler; ilaveten hem motora hem de çevreye zararlı kimyasal bileşikleri sınırlandırır. Akaryakıtların üretimi esnasında da sıklıkla analitik karakterizasyon tekniklerine başvurulur. Reaktör koşullarının iyileştirilmesi veya çeşitli temel işlemlerde uygun değer koşulların belirlenmesi amacı ile kimyasal kompozisyon bilgisine ihtiyaç duyulur.

Kompozisyon bilgisi yani moleküler düzeyde karakterizasyon basit analitik teknikler ile yapılamamaktadır. Tam molekül karakterizasyonu, sadece petrolün çok hafif kesimleri için (American Society for Testing Materials, 2002) (Teng, Williams, & Kjell, 1994) mümkündür. Bu tezde karakterizasyon deneyleri geleneksel ve modern analitik yöntemler olarak ikiye ayrılmıştır. Geleneksel yöntemler genellikle satış spesifikasyonlarına uyumun kontrolü amacı ile yapılır. Modern yöntemler ise kinetik model geliştirilmesi amacına hizmet etmektedir.

### 2.2.1. Geleneksel Yöntemler

Geleneksel analitik karakterizasyon yöntemleri ham petrol rafinajının başlangıç tarihinden çok daha eski zamanlarda belirlenmiştir. Örneğin yoğunluk ölçümü en temel genel kimya deneylerinden biridir. Ha keza damıtma antik bir yöntemdir ve petrol rafinaj sürecinin üzerine inşa edildiği sütunlardan en önemlisidir. Ayrıyeten damıtma birçok yakıtı da tanımlamaktadır. Benzer şekilde renk analizi de geçmişten gelen deneylerden biridir. Geleneksel yöntemlerin en önemli özelliği deneylerin kolay yapılabilmesi ve tekrarlanabilirliğinin yüksek olmasıdır.

#### 2.2.1.1. Yoğunluk

Ham petrolün ve ürünlerinin yoğunlukları alış, satış ve rafinaj esnasında sıklıkla ölçülür. Yoğunluk değerinin hızlı ve kolay elde edilmesi ayrıca sonuçların yüksek tekrarlanabilirliği, yoğunluk ölçümünü rafineride en sık başvuru test haline getirmiştir. Ham petrol için

yoğunluk değeri kolondan elde edilecek toplam distilat miktarı hakkında fikir vermektedir. Genel olarak yoğunluk ne kadar düşük ise o kadar çok hafif ürün elde edilecektir. Bu durumda üretilen kalıntı azalacaktır. Gerçekten de özellikle kondensat veya hafif adıyla tanımlanan petrolerde damıtma kalıntısı azdır.

Ham petrol yoğunluk değerleri genellikle 0,825 ile 1,000 g/cm<sup>3</sup> arasında değişmekte olup, kolay anlaşılabilir değildir. Hâlbuki 0,825 ile 0,850 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk arasında kalıntı üretimi açısından muazzam bir fark bulunmaktadır. Bu farkın abartılması böylelikle günlük üretim sırasında kolay karar alınabilmesi için API derecesi adına bir denklem tanımlanmıştır. Kimyasal olarak incelendiğinde API derecesi ile şarjın parafin içerik oranı doğru orantıdadır. Bu bakımdan API derecesi düştükçe şarjın parafin içeriği düşer ve aromatik içeriği genellikle artar. Ancak bu genel bir yargıdır ve sadece API değerine göre iki şarjın yapısal karşılaştırılması güvenilir olmayacaktır. API testleri otomatik yoğunluk ölçen iki yöntemle yapılmaktadır. Yöntemlerden ilki ASTM D4052'dir ve genelde orta ve ince distilata uygulanır. EN-ISO-3675 metodu ise 60/60 °F'de ölçüm yapmaktadır ve genellikle ağır distilata ve kalıntıya uygulanır.

#### **2.2.1.2. Damıtma**

Damıtma, karışımı oluşturan moleküllerin uçuculuk (aktivite, volatilité) farklılığına göre ayrılması temeline dayanır. Damıtma ham petrol rafinajında başlıca işlemdir. Endüstrinin ilk zamanlarından modern zamanlara kadar ham petrol sadece damıtma işleminden geçirilip, elde edilen distilatlar ürün olarak satılırdı. Günümüzde artık tüm distilatlar müteakip bitirme ünitelerine yollanmaktadır. Yine de ilk günlerden bugüne değişmeyen durum çoğu yakıtın kaynama noktası dağılımına göre tanımlı olmasıdır. Yakıt tanımı için kaynama noktası haricinde bir de bu noktanın elde edildiği hacim değeri gereklidir. Bu sebeple yakıt tanımlarında mutlaka hacimce % 5 ile % 95'e göre belirlenmiş bir kaynama noktası bulunmaktadır. Damıtma işlemi genellikle hafif kesimler için ASTM D-86, ağır kesimler için ise ASTM D-1160 yöntemleri ile yapılmaktadır.

Petrol kalıntısının reaksiyon ürünlerinden hafif kırılmış nafta, ağır kırılmış nafta, hafif kırılmış gaz yağı ASTM D-86 yöntemi ile damıtılır. Yöntem oldukça basit, tek teorik kademe içeren, hazneye yüklenen petrolün önce ısıtılarak buharlaşmasının sağlandığı daha sonra buharlarının soğutulularak sıvı hale getirilip ve bir başka kapta toplanması prensibine dayanır. Bu yöntem ile

hacimsel olarak toplanan petrol kesiminin sıcaklığı kayıt altına alınır. Böylece bir kaynama noktası dağılımı elde edilir.

Petrol kalıntısının kendisi ve reaksiyon ürünü ağır kırılmış gaz yağı ASTM D-1160 yöntemi ile damıtılır. Bu yöntemde D-86'den farklı olarak atmosferik basınç yerine düşük basınç uygulanır. Basınç 760 mmHg yerine 10 mmHg düzeyine düşürülür. Düşük basınç altında, karışım ısıtılır ve 200-350 °C arası bir sıcaklık uygulanır. Ancak bu yöntemde söz gelimi 300 °C'de kaynayan moleküller ile D86 yönteminde 300 °C'de kaynayan moleküller aynı değildir. Doğrusal hale getirmek için bir düzeltme kullanılır ve atmosferik eşlenik kaynama noktası (AEBP) olarak raporlanır.

ASTM D-86 yöntemini 360 °C üzerindeki petrol kesimlerini içeren karışımlara uygulamak yanlış sonuçlar verecektir. Bu önerinin tersi de geçerlidir, hafif kesimi fazla olan karışımlar için ASTM D-1160 yanlış sonuç verecektir. Petrol kalıntısına D-1160 yöntemi uygulandığında ancak belirli bir kısım distilat olarak toplanabilir. Bu kısım, tipik petroler için % 8 ile % 15 arasındadır. Buradaki kısım, yüksek sıcaklıkta numunenin ısıl parçalanma reaksiyonuna girerek bozulmasıdır. Isıl parçalanma reaksiyonun başlama işareti, siyah renkli kalıntının renginin sarıya dönmesi ve basıncın ani değişimi ile gözlemlenir ve o anda deney durdurulur. Bu noktaya kadar elde edilen kesimin hacmi ve kaynama noktası dağılımı raporlanır.

### **2.2.1.3. Kromatografi**

Kromatografi, karışımın taşıyıcı ortam içeren hareketli faz ile sabit faz arasında ayrılmasını sağlamaktadır. Teknik şu prensip üzerine oluşturulmuştur. Karışımın içerisindeki bazı bileşenlerin fonksiyonel grupları hedef alınır ve bu gruplar ile etkileşecek bir sabit faz oluşturulur. Karışımın içindeki diğer yapılar hareketli faz ile itilir ve kolondan etkileşim derecelerine göre sıra ile çıkar. Kolondan ayrılma süresi, alıkonma zamanı olarak adlandırılarak raporlanabilir. Etkileşim ne kadar fazla ise bu moleküller o kadar zor ilerler ve dolayısı ile kolon içinde geçirdikleri zaman da bir o kadar fazla olur. Yeterli uzunlukta bir kolon kullanılırsa çok sayıda molekülün ve sınıfının ayrılması başarılabılır. Moleküllerin birbirinden ayrılması kadar moleküllerin kolondan çıkışlarının fark edilmesi ve kayıt altına alınması da önemlidir.

Moleküllerin kolondan çıkışını algılayan çeşitli detektörler bulunmaktadır. Bu dedektörler ışık veya elektrik yükündeki değişimleri algılamaktadır. Moleküllerin hem nicel hem de nitel olarak belirlenmesi için kromatografi ticari olarak satın alınabilen çeşitli standart moleküller ile

eğitilmelidir. Kalibrasyon olarak adlandırılan bu eğitim sürecinde standardın içinde bulunan molekülün sinyal aldığı zaman ve miktar kaydedildikten sonra, içeriği bilinmeyen karışım söz konusu molekülü içeriyorsa bu moleküle ait kimlik ve miktar bilgileri elde edilmiş olur.

Rafinaj sektöründe geleneksel olarak kromatografiler, gaz ve sıvı kromatografi (LC) olarak iki ana kola ayrılır. Rafineri gazı, LPG, hafif nafta ve benzin türevlerine GC yöntemleri analiz için sıklıkla uygulanır. Kerosen, jet yakıtı, dizel, motorin gibi numunelere ise LC yöntemleri sıkça uygulanmaktadır.

#### 2.2.1.4. GC

Karışımın hareketli gaz fazı ile sabit çözücü faz arasında ayrılmasını sağlayan GC'de gaz fazı, taşıyıcı gazı ve analiz edilmek istenen karışımı ihtiva etmektedir. Analizin başlangıcında kolonun tepesinden bir şırınga yardımı ile enjekte edilen karışım bir taşıyıcı gaz ile kolon boyunca süpürülür. Enjeksiyon anından analiz sonuna kadar geçen süre zarfında karışımın içindeki moleküllerin birbirinden ayrışmasını sağlayan etken sabit çözücü fazın karışım içindeki moleküllerin çeşitli fonksiyonel grupları ile kurduğu etkileşimdir.

Yakıt laboratuvarlarında GC ekipmanları oldukça sık kullanılmaktadır, ancak GC yöntemlerinin kullanım alanları konusunda çeşitli sınırlamalar bulunmaktadır. Öncelikle analizin yapılabilmesi için karışımın ya tamamen uçucu ya da yarı uçucu olması gerekmektedir. İlave olarak karışımın içindeki moleküller belirli bir sıcaklıkta kimyasal bozulmaya uğruyor ise GC kullanılmamalıdır.

Yakıt analizlerinde GC gaz ürünlerden başlayarak hafif dizel akımlarına kadar uygulanabilir. Günümüzdeki standart kırk karbonlu normal parafindir (n-C<sub>40</sub>). Gaz, LPG ve hafif nafta akımlarında bulunan moleküllerin tespiti için ASTM D-6730 yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem için alev iyonlaştırma detektörü (Flame Ionization Dedector-FID) içeren bir GC kullanılmaktadır. Günümüzde GC tekniği yüz metreye varan uzun kolonlar kullanılmaktadır. Bu uzunluğun küçük bir fırın içerisinde kullanılabilmesi için kolonlar bükülerek sarmal haline getirilir ve GC fırının içine yerleştirilir. Uzun kolon bileşenlerin sayısının onlar veya yüzler mertebesinde olduğu karışımların tam bir pik ayrışımı sağlanarak ayrılabilmesini sağlar. Hiçbir ileri ayrışım yapmadan tek bir kolonda molekül analizi ancak en fazla C<sub>7</sub> içeren karışımlar için mümkündür. C<sub>7</sub> üstü moleküllerin ayrıştırılması için geleneksel olmayan daha ileri teknikler gereklidir.

### 2.2.1.5. LC

LC sıvı bir karışım içerisinde bulunan moleküllere ait çeşitli fonksiyonel grupların bir katı yüzeyine seçimli soğrulması (selective adsorption) temelinde çalışan bir ayırışım yöntemidir. GC'den farklı olarak LC'nin ayırışım verimi her zaman daha düşüktür. LC'nin kullanılmasının sebebi GC yönteminin buharlaştırılması zor olan numunelere uygulanamamasıdır. İlaveten sınıfsal ayırışımın elde edilmesi ve toplanabilmesi LC ekipmanları ile daha kolaydır. LC sıvı olarak enjeksiyon aldığı için naftadan vakum kalıntısına kadar neredeyse petrolün tüm kesimlerine uygulanabilir. Bir diğer avantaj olarak eğer numune buharlaştırılmaya çalışırken kimyasal değişime uğruyorsa; örneğin numune içindeki moleküllerin kovalent bağları kırılıyorsa; GC uygun bir cihaz değildir. Ancak aynı numuneye LC analizi yapmak tutarlı sonuçlar almamızı sağlayacaktır.

LC ayırışımında farklı çözücü ve dolgulu kolonlar kullanılarak farklı bileşen sınıfları elde edilebilir. Bu sınıflar doymuşlar, aromatikler, polar aromatikler veya asitli bileşikler olabilir. Bu tip ayırışımın en büyük özelliği çok pahalı ekipmanlar gerektirmeden kolayca uygulanabilmesi, metotların büyük ölçüde kanıtlanmış ve birçok laboratuvarında yapılabilir olmasıdır. LC'nin negatif tarafları ise oldukça çok çözücü tüketiminin olması, ayırışım sınıflarının yeterli saflıkta olmaması ve sınıf içi elemanların çok fazla olmasıdır; örneğin tekli aromatikler ile dörmlü aromatikler aynı gruptadır.

Yakıt analizlerinde LC kullanımı, 2000'li yıllarda başlayan ve çevresel yükümlülük olarak araç egzozlarında PAH çıkışının azaltılması için toplam PAH oranına ağırlık yüzdesi limiti getirilmesi ile gündeme gelmiştir. IP-391 "Orta Distilatta Aromatiklerin Ölçümü" adlı yöntem ile PAH miktarının ölçülmesi standart hale getirilmiştir. IP-391 yöntemi 150-400 °C kaynama aralığına sahip, yüzde 5 (v/v)'e kadar fatty acid methyl ester (FAME) içeren dizel ve diğer petrol ürünlerinde tekli aromatik (MAH), ikili aromatik (DAH) ve üç+ aromatik (TAH) yapılarının miktarını belirlemek için kullanılmaktadır. Toplam polisiklik aromatik miktarı DAH ve TAH'ların toplamı ile elde edilmektedir.

LC yöntemi yüksek basınçlı kolonlar kullanan otomatik cihazlar ile yapıldığında ad değiştirerek yüksek performanslı likit kromatografi (HPLC) olur. HPLC yöntemi ile yüksek çözünürlük elde edilebilir, morötesi (UV) detektörleri ile kullanıldığında aromatik sınıf ayırışımı yapılması mümkün hale gelmektedir. Günümüzde çeşitli petrol kesimleri doymuşlar, tekli-, ikili-, üçlü-,

dörtlü ve üstü aromatikler, polarlar ve kükürtlü bileşenler olmak üzere birçok sınıf ayırımı yapılabilmektedir.

### 2.2.2. Araştırmaya Dönük Yöntemler

Araştırmaya dönük yöntemler genellikle kinetik model oluşturmak için yapılan yapı aydınlatılması veya kompozisyon gruplaması yöntemleridir. Bu yöntemlerin ortak amacı petrol karışımını oluşturan moleküller hakkında mümkün mertebe bilgi edinmektir. Günümüzde hiçbir teknik kalıntıyı moleküler düzeyde betimleyemediği için genellikle araştırmaya dönük bir kaç yöntem bir arada kullanılır. Örneğin bir yöntem belirli bir sınıfın kalıntı içerisindeki yüzde ağırlığını verirken, bir başka yöntemde bu sınıfı oluşturan atomların ağırlık yüzdelerini verebilir. Bu iki yöntem seçenek sayısını azaltmak ile birlikte sınırlandırmaz bu sebeple örneğin molekül ağırlığı verisi yine seçenek daraltmada kullanılabilir.

#### 2.2.2.1. Elementel Analiz

Elementel analiz organik/analitik kimya disiplinlerinde sıklıkla kullanılan bir analiz türüdür. Elementel analiz ile herhangi bir maddenin hangi elementlerden oluştuğunu belirlenir. Petrol kesimleri söz konusu olduğunda karbon, hidrojen, kükürt, azot, oksijen atomlarının ağırlıkça yüzdesi elementel analizi ifade etmektedir.

Elementel analiz tam yanmaya dayalı bir analizdir. Dolayısı ile numune yüksek sıcaklıkta elementel analizör cihazında fazla oksijen ortamında yakılır. Yanma ürünleri  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_x$  ve  $SO_x$  taşıyıcı gaz olan helyum ile birlikte bakır oksit ortamından geçirilerek, arzu edilen gaz formuna dönüştürülür. Gazlar kolondan geçirilir ve kolondan geliş sürelerine göre IR veya termal iletkenlik detektörü (Thermal Conductivity Detector, TCD) ile tayin edilirler. Bu işlem sonunda cihazdan kütlece C, H, N, S ve O miktarları elde edilmiş olunur.

Elementel analiz ASTM D-5291 standardı ile yapılmaktadır. Kalıntıdan alınan iki mg civarında bir örnek alüminyum bir kap içerisine yerleştirilir, daha sonra kaba oksitleme ajanı olarak  $V_2O_5$  katalizörü eklenir. Daha sonra örnek yaklaşık olarak  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutulan bir fırına gönderilir. Bu esnada yanma için oksijen, süpürme için ise helyum gazı fırına yollanır. Yanma gazları  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_x$  ve  $SO_x$  olarak üretilir. Bu yöntemde kalibrasyon her deney öncesi tekrarlanmakta, ancak yine de sonuçlar her zaman doğru olmamaktadır. Petrol vakum kalıntısı gibi zor numunelerde yanma her zaman tamamlanamaz. Bu durumda % 100'den çok az veya % 100'den



çok fazla değerler elde edilebilir. % 99.5 ile % 100.5 arası değerler doğru kabul edilebilir. İlâveten bu metot azot miktarını her zaman doğru ölçmemektedir. Genellikle bu yöntem ile ölçülen azot miktarı üç ile dört kat daha fazla olmaktadır. Azot ve kükürt ölçümünün başka bir yöntem ile yapılması daha uygundur.

Nikel ve vanadyum gibi elementler Endüktif Eşlemeli Plazma (ICP) spektrometresi ASTM D-5708 metodu ile ölçülmektedir.

### **2.2.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans**

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi organik moleküllerin özelliklerini araştırmak için kullanılır. Molekülün dinamiği, yapısı ve kimyasal çevresi hakkında bilgiler verir. Birçok farklı element için uygulanan NMR spektroskopisi özellikle hidrojen ve karbon elementleri için çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

### **2.2.2.3. Hidrojen NMR**

Proton ( $^1\text{H}$ ) NMR kullanılarak petrol kalıntısı ve reaksiyon ürünlerinde hidrojen miktarı ve bu hidrojenlerin moleküler yapılar içerisinde buldukları mevkiler belirlenebilmektedir. Kalıntı ve ürünleri için çözücü olarak genellikle dötörleşmiş kloroform seçilmektedir. Numunenin çözücü içerisinde iyi bir şekilde çözünmesi  $^1\text{H}$ -NMR analizinde oldukça önemlidir.

$^1\text{H}$ -NMR spektrumunda aralık genellikle bir ile on iki ppm arasında verilir. Genellikle dört tarama ile toplam yirmi saniyede spektrum elde edilir. Spektrumda yer alan pik genel olarak bir proton hakkında iki temel bilgi içerir. İlk bilgi pikin geldiği ppm değeri hidrojenin çevresi (elektron yoğunluğu/ komşu proton/ komşu protona bağlı fonksiyonel grup) hakkında bilgi verirken pikin yarıma şekli (tek, çift, üçlü vb.) komşu karbonların sahip oldukları proton sayısı hakkında bilgi verir. Pikin alanı ise bu hidrojenin toplam hidrojene göre görece miktarını verir. Aromatik protonlar yaklaşık 6.5 - 8.5 bandında belirirken, doymuş hidrokarbonlar 0.8 - 1.6 bandında gözükümlerler.

1970 yılında James G. Speight kalıntı için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunu beş ana bölgeye ayırmıştır. Bu bölgeler:

- 1- Aromatik halkada olan hidrojenler: (H aromatik)

- 2- Aromatik halkaya bağı yan zincirde veya naftenik halkada olan ve aromatik halkaya ilk ( $\alpha$ ) komşu olan hidrojenler:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  ( $\text{H } \alpha$ )
- 3- Naftenik halkaya bağı ve aromatik zincire komşu olmayan hidrojenler:  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  ( $\text{H}$  naftenik)
- 4- Yan zincirde veya parafin moleküllerinde olan ve aromatik halkaya ilk komşu olmayan hidrojenler:  $\text{CH}_2$  ( $\text{H}$  metilen)
- 5- Yan zincir veya parafin moleküllerinde bitiş atomu olan ve aromatik halkaya ilk komşu olmayan, yan dalların sonu dahil, hidrojenler:  $\text{CH}_3$  ( $\text{H}$  metil)

Tezde Speight'in yöntemi kullanılmaktadır ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu dört bölgeye ayrılmıştır. Birinci bölge aromatik (6.0 ile 9.5 ppm), ikinci bölge  $\alpha$  (2.3 ile 4.1 ppm), üçüncü bölge  $\beta$  (1.0 ile 2.3 ppm) ve son bölge ise  $\gamma$  (0.1 ile 1.0 ppm) olarak adlandırılmıştır. Böylelikle Speight'in üç ve dört olarak ayırdığı bölge, bir başka deyişle naftenik artı metilen bu tezde  $\beta$  bölgesini ifade etmektedir.

#### **2.2.2.4. Karbon NMR**

Organik moleküllerde proton oldukça fazla sayıda bulunur ve NMR ile oluşturulan spektrumda her bir proton için sinyal alınabildiğinden dolayı az tarama sayısı yeterli olur. Ancak karbon on üç izotopu doğada oldukça düşük bir yüzdede olduğu için karbon NMR ile alınan sinyal görece oldukça azdır. Bu durumda NMR ekipmanı birim numune başına daha uzun süre kullanılır.

$^{13}\text{C}$  NMR için normal süre zarfı tarama sayısına da bağı olarak yaklaşık beş ile yirmi saat arasındadır. Genellikle nicel yerine nitel analiz için kullanılan C-NMR, organik yapıya ait sorularda proton ihtiva etmeyen noktaların aydınlatılması, olasılıkların azaltılması amacı ile kullanılır.

$^{13}\text{C}$  NMR analizi ile karbon atomları genellikle alifatik karbonlar ve aromatik karbonlar olmak üzere iki ayrı grupta toplanır,

#### **2.2.2.5. GCxGC**

GC analizinin iyileştirilmesi için numuneyi parçalara bölen sonra bölünen parçaları tekrar başka bir kolonda analiz eden yeni nesil sistemler gereklidir. İşte son dönemlerde iki bağımsız kolon

kullanan ve ilk kolonda belli bir alıkonma süresi aralığını tutup diğer kolona yollayabilen GCxGC sistemleri geliştirilmiştir. GCxGC ekipmanları birbirinden bağımsız özellikte iki kolonu aynı anda çalıştırmaktadır. Bu sistemlerde iki kolonun birbirinden bağımsız fırınlar ile ısıtılabilme avantajı da vardır.

Eğer konfigürasyonda bir ayraç bulunuyorsa aynı anda numune iki farklı detektöre gönderilebilir. GCxGC tekniği ile benzinde (C<sub>4</sub> ile C<sub>10</sub> arası) moleküler ayrışım yapılması günümüzde başarılmaktadır. Benzinde kimyasal içerik hem nicel hem de nitel olarak analiz edilebilmektedir. Kerosen ve daha ağırları için ise modern GC ekipmanları bile yetersiz gelmektedir. Ancak GCxGC sistemleri ile gelen çözünürlük artışı ile orta ve ağır kesimlerde de molekül ayrıntıları görülebilmektedir. Henüz her bir molekülün ayrışımı mümkün olmasa bile molekül sınıfları belirlenebilmektedir. Bu sınıflar: n-parafinler, izo-parafinler, mono-, di-, tri+ naftenler, mono-, di-, tri+ aromatikler şeklindedir.

#### **2.2.2.6. Benzetilmiş Damıtma (SIMDIS)**

Damıtma işlemi yüksek ölçekte en ekonomik seçenek olsa da ayrışım yeteneği genellikle düşüktür. GC işleminin ayrışımı ise oldukça yüksektir. Damıtma ile karşılaştırmak gerekirse standart bir damıtma kolonunda yaklaşık on beş teorik tepsi bulunurken, GC yüz ile yüz bin arası teorik tepsinin ayrıştırma yeteneğine sahiptir. GC'nin bu özelliği damıtma işlemi benzetiminde kullanılmasının yolunu açmıştır. Bu teknikte kaynama noktası bilinen n-parafin moleküllerinin kolonda geçirdikleri süre ile GC cihazı kalibre edilir. Daha sonra aynı zamanda gelen pik o parafin molekülü ile aynı kaynama noktasına sahip olarak kabul edilir ve raporlanır.

İlk yüz elli n-parafin molekülünün kaynama noktası ya deneysel olarak ölçülebilmekte, kaynamayacak kadar büyük moleküller için ise ekstra -CH<sub>2</sub> grubunun kaynama noktasına etkisi hesaplanmaktadır. Bu sayede kolondaki alıkonma süreleri 750 °C'ye kadar kaynama noktası verisine dönüştürülebilmektedir.

HT-SIMDIS metotları için seçilen detektör genellikle bir FID'dir. Bu sebeple her ne kadar parafinik petroler için ASTM D-1160 gibi metotlar ile benzer sonuçlar verse de, aromatik petroler için farklılıklar söz konusudur. Bu farklılıkların kaynağı aromatik fonksiyonel gruplarının HT-SIMDIS metodunu kullanan GC kolonu ile etkileşimlerinin daha az olması bu sebepten ötürü de kolondan görece daha hızlı geçmeleridir. Bu durumda kaynama noktaları olması gerekenden daha düşük raporlanmaktadır.

Ağır petrol numuneleri vakum altında analiz edildiğinde, yani ASTM D-1160 metodu uygulandığında numune ancak belli bir dereceye kadar kaynatılabilmektedir. Bu sınır genellikle 360 °C olup, atmosferik eşlenik kaynama noktası olarak 570 °C civarındadır. Bu noktadan sonra numunede renk değişikliği ve ani ince ürün artışı gözlemlenmektedir. Reaksiyon belirtisi gözlemlendiği için bu noktadan sonra kaynama noktası tanımlı değildir. Bu durumda dip numunesinin hacimsel olarak en hafif % 5 ile % 15 arasında bir kısımdan bir veri akışı olabilmektedir. HT-SIMDIS analizi GC'ye dayalı olduğu için numune içerisinde buhar fazına geçebilen molekülleri okuyabilmektedir. Buhar fazına geçemeyen moleküller enjeksiyon odasında kalmaktadır. Bu moleküllerin bir kısmının atmosferik eşlenik kaynama noktaları 750 °C'den fazladır, bir kısım molekül ise kaynayamayan çok ağır moleküllerdir.

#### **2.2.2.7. MS**

GC tekniği ile birçok farklı detektör kullanılabilir, bu detektörlerden sıkça kullanılan bir tanesi de MS'dir. GC ile kısmen ayrıştırılan fakat tamamen pik ayrımı yapılamayan numune MS detektörü yardımı ile aydınlatılabilir. Sistemin alışması şu şekilde olur: Karışım GC kolonunda ilerlerken kolona olan cazibesine göre ayrışmaya başlar. Kolondan farklı alıkonulma sürelerine göre ayrılan kesimler MS kısmına geçerken elektronlar ile bombalanır ve o anda parçalanırlar. Her bir molekül o MS'e ait çok özel bir desen üretir. Böylece moleküllerin bilinen kendilerine has parçalanma desenleri daha sonra molekül türlerinin tanımlanmasına izin verecektir.

Özellikle benzo-perilen gibi moleküller GC-MS tekniği ile nitel ve nicel bir şekilde başarı ile tanımlanabilir. Ancak örneğin ovalen gibi bira aromatik halka daha içeren moleküller GC-MS ile tanımlanamaz. Bunun sebebi ovalenin GC'nin enjeksiyon odasında kalmasıdır, çünkü ovalen yeterli uçuculuğa sahip değildir. Bu durumda GC-MS'in petrol kalıntısının analizinde kullanılması ancak hafif kesimlerine ayrılması ile olabilir. GC-MS'in daha önemli kullanım alanı petrol kalıntısı reaksiyon ürünlerinin aydınlatılmasında kullanılmasıdır. GC-MS kırılış hafif ve ağır nafta analizlerinde başarılı sonuçlar vermektedir. MS detektörü çözünürlüğünün arttırılması için günümüzde çeşitli teknikler geliştirilmiştir.

#### **2.2.2.8. GCxGC-Uçuş zamanı MS**

Uçuş zamanı MS (TOF-MS) GCxGC ekipmanının sonuna eklenebilecek detektörlerden bir tanesidir. TOF-MS, iyon haline getirilmiş molekülün belirli uzunluktaki bir borunun içindeki uçuş süresinin ölçümü ile kütle/şarj oranının ( $m/z$ ) belirlendiği bir yöntemidir. Kuvveti satın

alınan ekipmana özel olan elektrik alanı ile iyonize edilmiş moleküller hızlandırılır. İyonlar sabit kuvvet ile ivmelenirler, bu durumda aynı yüke sahip iyonlar eş kinetik enerjiye sahip olurlar. Bu şu şekilde de açıklanabilir:  $(\text{kütle} \times \text{hız}^2)/2$  kinetik enerjiyi verdiği için kütlesi yüksek iyonlar daha düşük hıza ulaşır, kütlesi düşük iyonlar ise daha yüksek hızlara çıkar. Fakat sahip oldukları enerji aynıdır. Cihaz kalibrasyonu sırasında birçok iyon için detektöre ulaşım süresi ölçümlenir. Süre iyonun hızına bağlıdır, dolayısı ile bahsi geçen denklik ile kütlesine bağlıdır. Bu prensip kullanılarak detektöre gelen yükün zamanı ölçümlendiğinde gönderilen molekülün kütlesine geçiş mümkün olmaktadır. Günümüzde GCxGC-TOF-MS donanımlarına bağlı olarak C<sub>65</sub> karbon sayısına kadar numune analizine imkân tanımaktadır. Bu tür sistemlerde TOF-MS detektörü tek başına çalışmaz ve genellikle yardımcı bir detektör olarak FID görev almaktadır.

#### **2.2.2.9. Fourier dönüşümü iyon siklotron rezonans MS**

Günümüzde petrolde bulunan yapıların aydınlatılması araştırmalarında en gelişmiş teknik, fourier dönüşümü iyon siklotron rezonans kütle spektrometresi (FT-ICR-MS)'dir. Tek bir örnekte on yedi bin farklı molekülü ayırt edebilme (Marshall & Rodgers, 2008) ve tanımlama yeteneğine sahiptir. Kimyasal formül, karbon sayısı ve DBE ile kompozisyon hakkında ayrıntılı niteliksel bilgi verir.

FT-ICR-MS yöntemi iyonların sabit bir manyetik alandaki siklotron frekanslarını temeline alır. İyon haline getirilmiş moleküller öncelikle bir manyetik alanda tutulur. Bu noktada hapsedilen iyonlar kendi karakteristik rezonans siklotron frekanslarında uyarılırlar. Daha sonra uyarı kesilir ve iyonlar kendi karakteristik siklotron frekanslarında belirli bir fazda dönmeye başlarlar. Ekipmanda bulunan bir çift elektrota etki eden iyonlar bir akım oluşturur ve bu akım detektör tarafından fark edilir. Detektör sinyalleri birçok sinüs dalgası şeklinde ilettiği için bu verinin fourier dönüşümü yapılmalıdır. Fourier dönüşümü sonrası m/z değerleri elde edilir. Böylelikle moleküllerin kütleleri belirlenebilir. Son dönemlerde FT-ICR-MS ünite şarj akımları için model oluşturulurken ya da oluşturulan modelin validasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır.

### **2.3. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI BASİT MODELLER**

Günümüzde koklaştırma ünitelerin verimlerini tahmin edebilecek moleküler düzeyde kinetik model içeren ticari bir ürün yoktur. Akademik alan yazında, üniteye beslenen petrol

kalıntılarının Conradson karbon sayısı (CCR) ya da API yoğunluğu gibi genel bir özelliği üzerinden ürün tahmini yapan basit modeller veyahut korelasyonlar bulunmaktadır. Bu denklemlerde zaman bir parametre olmadığından bunlar aslında kinetik modeller değildir. Ancak endüstride sıklıkla kullanıldıkları için burada karşılaştırma için bir kıyaslama seviyesi oluşturmaktadır. Kullanılan korelasyonlar deneysel (ampirik) yaklaşımlar ile elde edilmiştir ve genellikle koklaştırma ünitesinden elde edilecek kok veriminin ünite besleme akımının CCR değeri ile doğrudan ilişkilendirilebileceği temeline dayanır. Bu çalışma kapsamında alan yazında ön plana çıkan Maples (Maples, 1993), Gary-Hankwert (Gary & Handwerk, 2000), Volk (Volk, Wisecarver, & Sheppard, 2002) ve Smith (Smith, ve diğerleri, 2006) modelleri karşılaştırmaya temel olması amacı ile ele alınmıştır. Bu korelasyonların detayları aşağıda bulunabilir.

### 2.3.1 Maples

Bu ilişkişimde besleme akımının CCR içeriği tek bağımsız değişken olarak alınmıştır. Model oluşturulurken kullanılan veriler ise tipik koklaştırma koşullarında çalışan ünitelerden elde edilen verilere dayanılarak oluşturulmuştur. Korelasyon 1.4 ile 21.5° API yoğunluk ve ağırlıkça % 2.8 ile 25.5 CCR içeriği için geçerlidir. Kullanılan parametreler ve değişkenler aşağıda verilmiştir.

$$\text{Gaz verimi (\% ağ.)} = 0.2745 \times (\text{CCR, \% ağ.}) + 4.1264$$

$$\text{Nafta verimi (\% ağ.)} = -0.0082 \times (\text{CCR, \% ağ.}) + 17.025$$

$$\text{Gaz yağı verimi (\% ağ.)} = -1.9418 \times (\text{CCR, \% ağ.}) + 79.225$$

$$\text{Kok verimi (\% ağ.)} = 1.6755 \times (\text{CCR, \% ağ.}) - 0.3765$$

Kükürt dağılımı ve ürünlerin API yoğunlukları gibi kaliteye yönelik tahminler için kullanılan denklemler ise aşağıdaki gibidir:

$$\text{Naftadaki S (\% ağ.)} = 0.2002 \times (\text{Besleme akımındaki S miktarı, \% ağ.})$$

$$\text{Gaz yağındaki S (\% ağ.)} = 0.74889 \times (\text{Besleme akımındaki S miktarı, \% ağ.})$$

$$\text{Koktaki S (\% ağ.)} = 1.395 \times (\text{Besleme akımındaki S miktarı, \% ağ.})$$

Nafta API yoğunluğu = 0.3404 x (Besleme akımının API yoğunluğu)

Gaz yağı API yoğunluğu = 0.9131 x (Besleme akımının API yoğunluğu)

### 2.3.2 Gary-Handwerk

Gary-Handwerk (GH) korelasyonlarında süreç koşulları göz önünde bulundurulmaz, yalnız besleme akımının CCR değeri bağımsız değişken olarak alınır. GH gaz, nafta ve gaz yağını çok özel olarak tanımlamıştır. Bu tanımlara göre gaz dörtten az karbon içeren moleküller iken, nafta beş karbonlu bileşiklerden kaynama noktası 205°C'a kadar olan moleküllerdir ve son olarak gaz yağı kaynama noktaları 205 ve 495°C arasındaki moleküllerdir. GH modeli bu ürünlerinin ağırlıkça miktarlarını tahmin eden denklemler içermektedir. Korelasyonu oluşturan sabitler ve parametreler 35-45 psig basınç aralığında 18° API yoğunluğundan düşük besleme akımı özelliğinde çalışan ticari ve pilot tesis verileri kullanılarak belirlenmiştir. Bunlara göre oluşturulan korelasyonlar aşağıdaki gibidir:

$$\text{Gaz (\% ağı.)} = 7.8 + 0.144 \times (\text{CCR, \% ağı.})$$

$$\text{Nafta (\% ağı.)} = 11.29 + 0.343 \times (\text{CCR, \% ağı.})$$

$$\text{Kok (\% ağı.)} = 1.6 \times (\text{CCR, \% ağı.})$$

$$\text{Gaz yağı (\% ağı.)} = 100 - \text{gaz} - \text{nafta} - \text{kok}$$

Miktarlar ağırlıkça olduğu için nafta ve gaz yağı verimlerini hacimce hesaplamak için ise aşağıdaki ifadeler kullanılmıştır.

$$\text{Nafta (\% hac.)} = 186.5 / (131.5 + \text{API}) \times (\text{nafta, \% ağı.})$$

$$\text{Gaz yağı (\% hac.)} = 155.5 / (131.5 + \text{API}) \times (\text{nafta, \% ağı.})$$

Koklaştırma ünitesinden çıkan naftanın hafif ve ağır olarak ayrılması için ise aşağıdaki ifadeler önerilmiştir.

$$\text{Hafif nafta} = \text{hac. \% } 35.1; 65^\circ \text{API}$$

Ağır nafta = hac. % 64.9; 50°API

Gaz yağının hafif ve ağır olarak ayrılması için ise aşağıdaki ifadeler önerilmiştir.

Hafif gaz yağı (HKGY) = hac. % 67.3; 30°API

Ağır gaz yağı (AKGY) = hac. % 32.7; 13°API

### 2.3.3 Smith

Bu korelasyonların temeli GH modeline dayanmaktadır ve CCR değerine bağlı olarak ağırlıkça kok, gaz, gaz yağı ve nafta verimleri tahmin edilebilmektedir. GH korelasyonundan farklı olarak basıncın etkisi de eklenmiştir. Bu sebeple modelin doğruluğu arttırılmıştır.

$$\text{Gaz (\% ağ.)} = 7.4 + 0.1 \times \text{CCR} + 0.8 \times ((P-15)/20)$$

$$\text{Nafta (\% ağ.)} = 10.29 + 0.2 \times \text{CCR} + 2.5 \times ((P-15)/20)$$

$$\text{Kok (\% ağ.)} = 1.5 \times \text{CCR} + 3 \times ((P-15)/20)$$

$$\text{Gaz yağı (\% ağ.)} = 100 - \text{gaz} - \text{nafta} - \text{kok}$$

### 2.3.4 Volk

Bu model ürün verimlerini mikro-karbon kalıntısı (MCR, % ağ.), süreç sıcaklığı (°F), basınç (psia) ve sıvı boşluk hızı (liquid space volume, LSV, min<sup>-1</sup>) bilgilerine dayanarak tahmin eden korelasyonlar içermektedir. Model oluşturulurken 480 - 510 °C ve 6 - 40 psig çalışma aralığında ve MCR kalıntısı ağırlıkça % 16 - 29 arasında değişen koşullar kullanılmıştır.

$$\text{Sıvı (\% ağ.)} = -1.1139 \text{ MCR} + 0.0419 \text{ T} - 0.2897 \text{ P} + 1103.08 \text{ LSV} + 41.59$$

$$\text{Kok (\% ağ.)} = 0.9407 \text{ MCR} - 0.0609 \text{ T} + 0.1529 \text{ P} - 319.759 \text{ LSV} + 65.075$$

$$\text{Gaz (\% ağ.)} = 0.1729 \text{ MCR} + 0.0191 \text{ T} + 0.13646 \text{ P} - 786.319 \text{ LSV} - 6.762$$

$$\text{Nafta (\% ağ.)} = -0.3086 \text{ MCR} + 0.0137 \text{ T} + 0.1571 \text{ P} - 819.63 \text{ LSV} + 16.461$$

$$\text{Dizel (\% ağ.)} = -0.3339 \text{ MCR} - 0.02635 \text{ T} - 0.0392 \text{ P} + 70.957 \text{ LSV} + 65.075$$

$$\text{Gaz yağı (\% ağ.)} = -0.4714 \text{ MCR} + 0.0546 \text{ T} - 0.4076 \text{ P} + 1851.761 \text{ LSV} + 25.315$$



Mikro reaktörlerdeki düşük sıvı veriminden ötürü bu korelasyonların endüstriyel boyuttaki koklaştırma üniteleri için kullanılması uygun değildir. Michael Volk mikro-reaktör ile endüstri arasındaki farkı aşağıdaki ifadeler ile düzeltilmesini önermektedir.

$$\text{Kok}^* (\text{ağ. \%}) = 0,91 \text{ Kok}$$

$$\text{Gaz}^* (\text{ağ. \%}) = 0,82 \text{ Gaz}$$

$$\text{Sıvı}^* (\text{ağ. \%}) = 100 - (\text{Kok}^* + \text{Gaz}^*)$$

$$\text{Nafta}^* (\text{ağ. \%}) = 0,75 \text{ nafta} (\text{sıvı}^*/\text{sıvı})$$

$$\text{Dizel}^* (\text{ağ. \%}) = 0,90 \text{ dizel} (\text{sıvı}^*/\text{sıvı})$$

$$\text{Gaz yağı}^* (\text{ağ. \%}) = \text{sıvı}^* - (\text{nafta}^* + \text{dizel}^*)$$

## 2.4. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI KÜMELİ MODELLER

Petrol kalıntısının reaksiyonlarını ifade eden denklem veya model, teoride reaksiyona etki eden tüm parametreleri içermelidir. Konsantrasyon ve sıcaklık gibi ilk akla gelen parametreler haricinde varsa katalizörün cinsi ve yaşı; bazı durumlarda ise basınç veya pH gibi etkenler de dikkate alınmalıdır. Bu parametrelerin etkileri deneyler ile onaylanmalıdır. Fiiliyatta etkisi olan ancak modelin oluşturulduğu anda ölçülemeyen parametreler, uydurulan sabitler içine gizlenebilir.

### 2.4.1. İki Kümeli Modeller ve Reaksiyon Denklemi Kullanımı

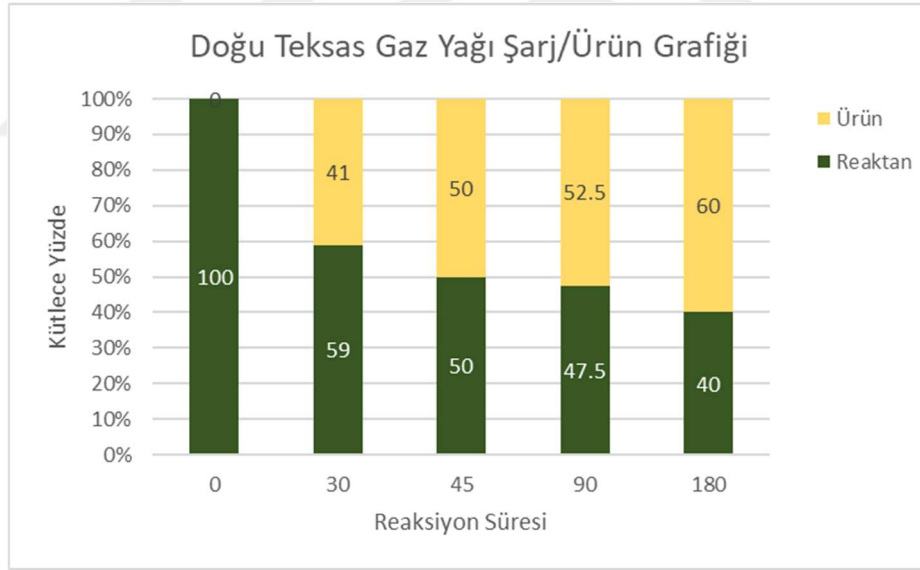
Hidrokarbon dönüşüm reaksiyonları sözde birinci mertebe özelliklerine uygun davranmaktadır. Bu durumda reaktan A olarak kabul edilirse, zaman içindeki mol sayısı değişimi şu denklem gibi olacaktır:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_1 n_A \quad (2.3)$$

Ne yazık ki petrol kesimleri için tepkime maddelerinin tek tek belirlenmesi ve daha sonra ölçülmesi mümkün değildir. Bu durumda ölçülemeyen molekül kompozisyonu yerine ölçülebilen bir değer takip edilmelidir. Bu değer petrol endüstrisi için kaynama noktasıdır. Bu nedenle ilk önce A yerine bir kaynama noktası aralığı tanımlanmalıdır. Rafinerilerde petrol

kalıntısı reaksiyonlarında en çok merak edilen kaynama noktalarında olan değişimdir. Satış ürünleri kaynama noktasına göre tanımlandığı için, pratikte kalıntının dönüşüm hesabı kaynama noktasına göre yapılmaktadır. Ayrıca kaynama noktası dağılımı hem reaktan hem de ürünler için kolaylıkla, doğru ve hızlı bir şekilde ölçülebilmektedir. Bu durumda reaksiyon başlangıç koşulu yani konsantrasyonu belirlenmiş olur.

Bir sonraki aşamada ürünün tanımlanması gerekir. Geçmiş yıllarda getirilen ilk öneri reaktanın İKN'sine göre daha düşük kaynama noktasına sahip her tür bileşeni ürün olarak tanımlamaktır. Bu durumda reaktörden alınan karışım basit bir damıtma donanımına konulup reaktan İKN'ye göre iki ayrı haznede toplanırsa, kütleleri dolayısı ile konsantrasyonları ölçülebilir. Bu ölçüm ile o süreye kadar olan birikmiş dönüşüm hesaplanmış olur. Blanding'in çalışması (Blanding, 1953, s. 1186-1197) bunun ilk tipik örneğidir. Blanding'in gaz yağı dönüşüm reaksiyon hızlarını kaynama noktasını temel alarak incelediği bir deney sonucu takip eden şekilde görülebilir.



**Şekil 2-15 : Doğu Teksas hafif gaz yağı dönüşüm davranışı.**

Reaktan ve ürün kümelerine sahip modelleri daha iyi anlamak için bir örnek ile inceleyelim. Akışkan Katalitik Kırılım, Fluid Catalytic Cracking, (FCC) ünitesi reaksiyon modelleri alan yazında oldukça fazla olduğu için FCC ünitesi kalıntı modelleme konseptini açıklamak için kullanılacaktır. FCC ünitesi dönüşümü için şu formül kullanılabilir:

$$\frac{kP}{W/H/W_c} = \frac{C}{100-C} \quad (2.4)$$

Bu formülde  $W/H/W_c$  reaktördeki katalizörün ağırlığı başına saat başı reaktöre beslenen reaktanın ağırlığının ifade etmektedir. P toplam basıncı ifade ederken, k ise birçok farklı sabitin çarpımıdır. C ise İngilizce conversion yani dönüşümü ifade etmektedir. Dönüşen kısım ürün dönüşmeyen kısım ise reaktan olarak tanımlıdır. Bu tür modellerde kilit nokta k hız sabitinin belirlenmesidir.

#### **2.4.1.1. Hız Sabitlerinin Belirlenmesi**

Denklem 2.4'te görüldüğü gibi iki kümeli modeller k sabitine ihtiyaç duyar, bu durumda soru k sabitinin nasıl bulunacağına dönüşmüştür. Hız sabitinin bulunabilmesi için deneyler yapılabilir. Blanding altı farklı şarj ve iki farklı katalizör ile farklı sıcaklıklar kullanarak on sekiz deney yapmıştır. K değerleri denklem 2.4 yardımı ile bulunur. Burada bulunan k değerlerinden anlık k değerlerine geçilebilir. Belirlenen k değerleri kullanılarak katalizörün aktivitesinin hesaplanması, belirli bir dönüşüm için ne miktarda ekstra katalizöre ihtiyaç duyulduğunun, en uygun reaktör sıcaklığının, basıncın etkisinin ve farklı şarj işlenmesi etkisinin belirlenmesi başarılabilir.

#### **2.4.1.2. İki Kümeli Modellerin Zayıf Noktaları**

İki kümeli modeller ile reaksiyonlara ait birçok soru cevap bulabilmektedir. Ancak bu tür modeller sadece deneylerin yapıldığı koşullar için geçerlidir. Ve salt bu koşullar içerisindeki bölgelerde güvenilir sonuçlar üretebilir. Öte yandan model elde edilirken birçok varsayımdan yararlanılmıştır. Örneğin Blanding'in deneysel verileri reaksiyonun birinci mertebeden ilerlediğini önermektedir, fakat sabit basınç sisteminde ürünlerin ortamda artması ile reaksiyon mertebesi yavaş yavaş yükselmekte ve iki mertebesine kadar çıkmaktadır. Aslında bu oldukça anlaşılabilir bir şeydir çünkü petrol çok farklı bileşenler içerdiği için kırılma yatkınlıkları farklıdır. En kolay kırılan bileşenler hızla kırılacağı için geriye daha zor kırılan moleküller kalacaktır. Bu durumda reaksiyon mertebesi gitgide yükselecektir. Ayrıca en zayıf nokta Blanding'in denklemi katalizörün yaşlanmasını endirekt olarak dikkate aldığı için aynı şarj işlense bile her seferinde farklı katalizör yaşları için yeni bir k sabiti bulunmasını gerektirir.

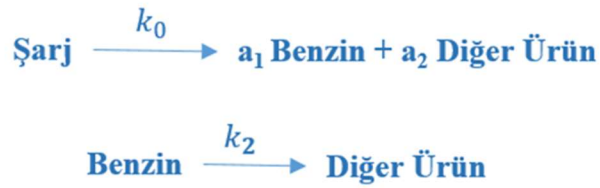
Dönüşüm reaksiyonları kinetiği, geçici katalizör zehirlenmesi ile birleştirildiğinde geniş bir şarj aralığında dönüşüm davranışını yeterince tanımlar. 1970 yılına kadar yürütülen çalışmalarda bu birçok kez gösterilmiştir. Böylelikle FCC ünitelerinde farklı şarjlar veya farklı katalizörler ile

karşılaştığında en yüksek dönüşümün nasıl elde edileceğine dair çok önemli bir öge kazanılmıştır.

FCC ünitesi ürünleri gaz, LPG, benzin, kırık gaz yağı, kırık fuel oil ve koktur. En çok arzu edilen ürün ise benzindir, dolayısı ile dönüşümün artışı benzin üretimini düşürmemelidir. Bu istek seçicilik olarak tanımlanabilir ve daha önceki modellerde de kısmen bulunmaktadır. Ancak iki kümeli modellerde üniteyi en uygun şekle sokma süreçlerinde dönüşüm artışı hedefi ile ilerlenirken bir noktadan sonra toplam benzin üretimi düşerek LPG ve gaz üretimi artış gösterir. FCC ünitelerinde en çok üretimi arzu edilen ve daha yüksek kar getiren ürün benzindir. Dolayısı ile ürünler arasında seçicilik kinetik modelde tanımlanmalıdır. Bu istek reaktan ve ürün kümelerinde sahip bir model ile başarılamaz. Dolayısı ile benzin ürünlerden ayrı bir küme olarak tanımlanmalıdır. Bu sayede FCC ünitesinde benzinden gaz, LPG ve kok ürününe gidiş azaltılabilir.

#### 2.4.2. Çoklu Kümeli Modellere Geçiş

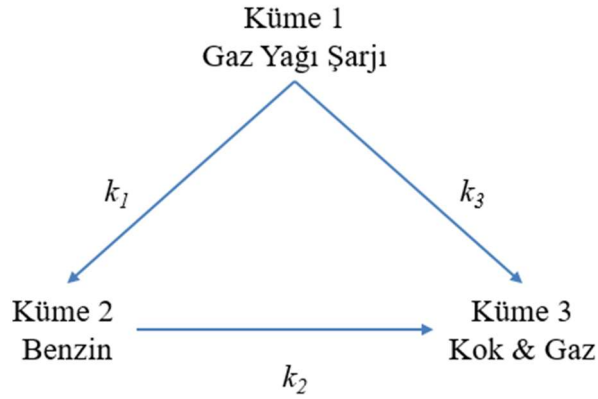
FCC reaksiyonları için ilk kez Weekman ve Nace kinetik modeli, (Weekman Jr. & Nace, 1970, s. 397-404) benzin üretimi ve daha sonrasında benzinin reaksiyona uğrayarak yok olmasını kapsayacak şekilde genişletmiştir. Bu durumda deneyler ile takip edilmesi gereken ağırlık ve çözülmesi gereken hız sabiti sayısı üçe çıkmıştır.



**Şekil 2-16 : Weekman ve Nace'in kinetik şeması (1970).**

Daha önceki çalışmalardan farklı olarak ilk defa reaksiyon için bir ağ ortaya konmuştur. Diğer ürüne gidiş hem şarjdan ilk tepkime ile hem de benzinden ikinci tepkime ile gerçekleşebilir. Reaksiyon ağı sayesinde şarjın yok olması özel bir k değeri ve tepkime mertebesi ile ifade edilirken, benzinin yok olması daha farklı bir k değeri ve tepkime mertebesine sahip olabilir.

Yani farklı  $k$  değerlerine ve tepkime mertebelerine sahip bir model oluşturularak gerçek hayat daha iyi yansıtılmıştır.



**Şekil 2-17 : Weekman ve Nace'in üç kümeli FCC modeli (1970).**

Saf hidrokarbonların kırılım reaksiyonlarının birinci mertebeden olduğu bilinmektedir. Fakat ağır vakum gaz yağları için ikinci mertebeli modeller gerçeği daha iyi yansıtmaktadır. Gaz yağının kaynama noktası yükseldikçe, kırılma oranı gittikçe yavaşlar ve ikinci dereceden bir denklem ile deneysel verilere daha iyi bir uyum gösterir. Daha dar kaynama noktalı bir kesimi temsil eden benzin, daha düşük bir kırılma oranı aralığı sergileyecektir. Bu sebepten ötürü, benzinli kırılma için birinci dereceden bir reaksiyon varsayılmaktadır. İşte bir reaksiyon ağı sayesinde bu gibi etkileri ayırtmak mümkündür.

Model, ticari ünitelerde en uygun operasyon için rehberlik sağlamada oldukça faydalı olmuştur. Ancak çoğu rafineride sıklıkla şarj değişiklikleri olmakta ve bu da oldukça doğal karşılanmaktadır. Üç kümeli modelin temel zayıflıklarından biri budur; yani, her petrol orijini değişiminde, söz konusu petrol için laboratuvardaki deneysel verilere dayanarak yeni bir  $k$  tespit edilmesi gerekiyordu. Her yeni, veya aynı petrolün biraz farklı versiyonunu içeren deneysel program oldukça pahalı hale gelmiştir. Bu sebeple üç kümeli modeli kullanan rafineriler  $k$  sabitlerindeki değişimleri öngörmek için başka araçlar aramıştır.

Çözümlerden biri  $k$  için limitler belirlemektir. Ancak FCC katalizörü için, örneğin kırık geri besleme ara ürünü (clarified oil veya AKGY)  $k$  değeri normal bir AVGY'na göre yarı yarıya az olabilir. Kok yapma oranı ise iki katına çıkabilir. Yani çok geniş bir aralık içinde hem farklı petrolleri hem de farklı önceden işlenmiş akımlar için  $k$  değerleri için limitler belirlenmelidir.

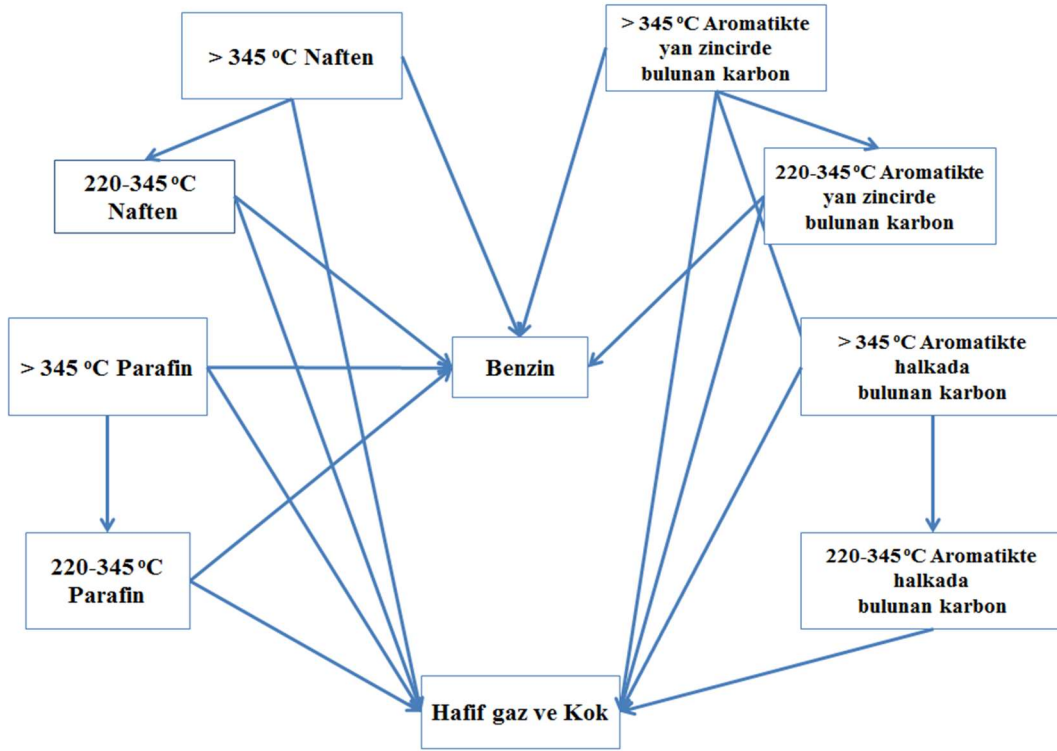
Ancak kümeler tamamen kaynama aralıkları ile belirlendiği için önceden işlenmiş akımlar ile damıtma kolonunda direkt gelen AVGY'leri ayırma yeteneğine sahip değildir.

FCC ünitelerinin çoğu, AKGY veya katalitik olarak kırılmış (clarified oil) her zaman önemli miktarlarda işlediği için, ve k sabitlerini tahmin edebilecek genel bir korelasyon geliştirilemediği için üç kümeli modeller terk edilmiştir. Aslında sorun kinetik modele şarj çeşitliliğini gösterecek kadar kimya dahil edilmemesidir. Bu noktada araştırmacılar küme içerisinde daha eş bir kimyasal kompozisyona sahip daha fazla kümenin tanımlanması gerektiğini düşünmüşlerdir. Bu aşamadan sonra sorun, ilave kümelerin nasıl seçilmesi gerektiğine dönmüştür.

#### ***2.4.2.1. Kaynama Noktası Yerine Kimyasal Yapı İçeren 10 Küme Modeli***

Küme içinde daha eş bir kimyasal kompozisyona sahip kümelerin nasıl seçileceği önemli bir sorundur. Kümeleme teorisi hakkında Wei ve Kuo mono-moleküler reaksiyon sistemlerinde bazı moleküllerin birlikte bir kümeye toplanmasının tüm reaksiyon sisteminin reaksiyon davranışını tanımlamada sorun teşkil etmeyeceğini (Wei & Kuo, 1969, s. 114-123) ortaya koymuştur. Doğru kümelerin belirlenmesinde bir dizi yöntem izlenmeli ve ortaya konulan hatanın ihmal edilebilirliği gösterilmelidir.

Jacob, Voltz ve Weekman (Jacob, Gross, Voltz, & Weekman Jr., 1976, s. 701-713) birçok denemeden sonra Şekil 2-18'de gösterilen on kümeli bir sisteme varmıştır. Bu on kümenin seçimi sırasında birçok kez bilgisayar ortamında desen araştırmaları ve deneysel verilere hız sabiti uydurma prosedürleri kullanılmıştır.



**Şekil 2-18 : Jacob ve arkadaşları FCC ünitesi kinetik şeması (1976).**

Bu sistemde on adet küme, yirmi hız sabiti ile birbirine bağlanarak reaksiyon ağını oluşturur. Sistem ağır/hafif parafinler ile ağır/hafif naftenleri ayrı ayrı kümeler, bu kümelerden ya benzine ya da diğer ürün kümesine direkt bir yol bulunmaktadır. On kümeli yöntemde asıl iyileştirme aromatik halkalar ile aromatik halkalara bağlı yan zincirlerin birbirlerinden ayrı düşünülmesidir. Normalde aynı molekülde bulunan iki ayrı parçanın değişik kümelerde düşünülmesi kimyasal olarak çok mantıklı değildir, ancak kimyasal reaksiyon mühendisliği açısından oldukça mantıklıdır. Bunun sebebi zincirlerin aromatik halkaya nazaran çok daha çabuk reaksiyona girmeye meyilli olduğu için reaksiyona girmeye isteksiz aromatik halkalardan ayrı düşünülmesidir.

Burada bir diğer kilit nokta ise çıplak aromatik halkaların sadece diğer ürünlere kırılabilmesidir. Özellikle FCC dip ürünü olan “clarified oilin” reaktöre geri beslenmesinin açıklanması için bu oldukça önemlidir. 2008-2010 yılları arasında TÜPRAŞ (Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi) İzmit Rafinerisi Plant-7 FCC ünitesinde çalışırken “clarified oil’in recycle” miktarını artırıp azaltarak yapılan denemelerde bu olgu birçok kez tarafımdan tecrübe edilmiştir.

Kimyasal yapıları içeren on kümeli kinetik model rafinerilerde ünitelerin en uygun koşullarda çalıştırılması konusunda oldukça başarılı olmuştur. Üstelik yüksek miktarda önceden işlenmiş

akımları işleyen veya sıklıkla petrol değiştiren rafinerilerde sorunsuzca kullanılmıştır. Ancak bu model ürünlerin kalitelerinin tahmin edilmesinde yetersiz kalmaktadır. Ayrıca ürün verim tahminlerinde de bilgisayarların ve analitik kimya ekipmanlarının gelişimi ile daha iyi modellerin yapılabileceği tartışılmıştır. Bu noktadan itibaren daha fazla kimya ve daha fazla küme içeren moleküler modeller devreye girmiştir.

## **2.5. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI MOLEKÜLER MODELLER**

Jet Yakıtı ve dizel gibi ürünlere çevresel yükümlülüklerden dolayı son yıllarda yapısal ve moleküler kısıtlamalar gelmektedir. Yapısal kısıtlamalar jet yakıtı için hacimce toplam aromatik içerik, dizel yakıtı için ise ağırlıkça DAH ve TAH toplamıdır. Moleküler düzeyde ise jet yakıtlarında naftalin serileri için sınırlamalar bulunmaktadır. Bu sınırların her zaman sağlanabilmesi için operasyonlar ayarlanmakta ve ürünler bu spesifikasyonlara uyum adına düzenli olarak testlere tabii tutulmaktadır. Yürürlüğe giren yasa ve yönetmeliklerle bir çok yakıtta molekül düzeyinde, örneğin: LPG de 1,3 bütadiyen ve benzinde benzen miktarlarına sınırlamalar getirilmiştir.

Bu durum yeni kinetik modellerin geliştirilmesine olan ihtiyacı artırmıştır. Geliştirilecek yeni kinetik modeller süreçlerin performansını moleküler düzeyde tahmin edebilmelidir. Bu nokta kümeli modellerdeki ana kısıtlardan biridir. Örnek vermek gerekirse, sürekli süreçlerde reaktör uzunluğu boyunca kimi noktalarda ağırlıkça kaynama noktası yüzdeleri fazla değişmez ancak kimyasal yapıdaki dönüşüm ve değişim muazzamdır. Oysaki kimya mühendisliği açısından istek yapısal değişimleri reaktör boyunca moleküler düzeyde takip edebilmektir. Daha fiziksel ve kimyasal temeli olan dolayısı ile daha ayrıntılı kinetik modellerin geliştirilme çabasının başlangıcı bu şekildedir. Petrol kalıntısı reaksiyonlarında moleküler yaklaşımları kronolojik olarak inceleyeceğiz.

### **2.5.1 Allen ve Liguras'ın Yüksek Sayıda Seçilmiş Molekül Yaklaşımı**

AVGY içeriğinin nitel olarak seçilmiş model moleküller olarak ifade edilip, miktarlarının ayarlanması ile FCC reaksiyonları için başlangıç kompozisyonun elde edilmesi ve reaksiyon benzetimi hakkındaki ilk önemli çalışmayı 1989 yılında Kaliforniya Üniversitesi, Los Angeles'tan David T. Allen ve doktora öğrencisi Dimitris Liguras (Liguras & Allen, Structural Models for Catalytic Cracking. 1. Model Compound Reactions, 1989, s. 665-673) (Liguras & Allen, Structural Models for Catalytic Cracking. 2. Reactions of Simulated Oil Mixtures, 1989,



s. 674-683) yapmıştır. Liguras ve Allen'in fikri, saf model bileşen verilerinin yeni bir çeşit kümeleme yönteminde kullanılmasını sağlamaktır. Bu anlamda motivasyonları birçok değişik tür saf bileşenin reaksiyonları üzerinde oldukça fazla çalışmanın yapılmış olduğudur. Bu konudaki zengin bilimsel kaynağın önerdikleri modelde kullanılması modelin gücünü artırmaktadır. Bu yaklaşımdaki yenilik FCC şarjının ilk defa yüksek sayıda model molekül ile kimyasal yapısı açık şekilde tanımlamaktır. Farklı petrol şarjlarını model moleküllerin görece dağılımlarını (mol sayılarını) değiştirerek modelleyebileceklerini düşünmüşlerdir. Molekül yapıları açık olan 325 tane sanal bileşen ile AVGY şarjını kümelemişler ve ürünleri de benzer bir şekilde karbon sayısına göre kümelemişlerdir. Önerdikleri yöntem ise değişik petrol şarjları için daha önce belirlenmiş bir set molekülün mol sayıları ile oynayarak analitik veriye en yakın karışımı bulmaktır.

Bu yöntem çok özel olarak AVGY için tasarlanmış olup, daha ince veya daha ağır kesimler için kullanılmaz. GC/MS verileri kullanılarak molekül yapıları belirlenir. Bu esnada mol sayısının bir önemi yoktur. Modellenmek istenen petrol şarjı için kütüphane oluşturulurken moleküler yapı için bir takım kurallar uygulanır. Moleküllerin derişimi yani mol sayısının belirlenmesi için  $^{13}\text{C}$  NMR ve  $^1\text{H}$  NMR verisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemin en önemli varsayımı AVGY'nin yapı dağılımının bir şekilde elde edilmiş olduğudur. Yani parafin, izo-parafin, olefin, naften ve aromatik olarak beş kimyasal ailenin yüzde dağılımının önceden bilindiği farz edilip, bir kütle spektrometrisi ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ile miktarlar ayarlanır.

Bu model AVGY işleyen FCC ünitelerine özel olduğundan ve tezin konusu petrol kalıntısının AVGY'ye nazaran oldukça karmaşık olduğu için bu yaklaşım petrol kalıntısı yapısı ve reaksiyonlarının moleküler seviyede modellemeye uygun değildir.

### 2.5.2 Olasılıksal Yöntem

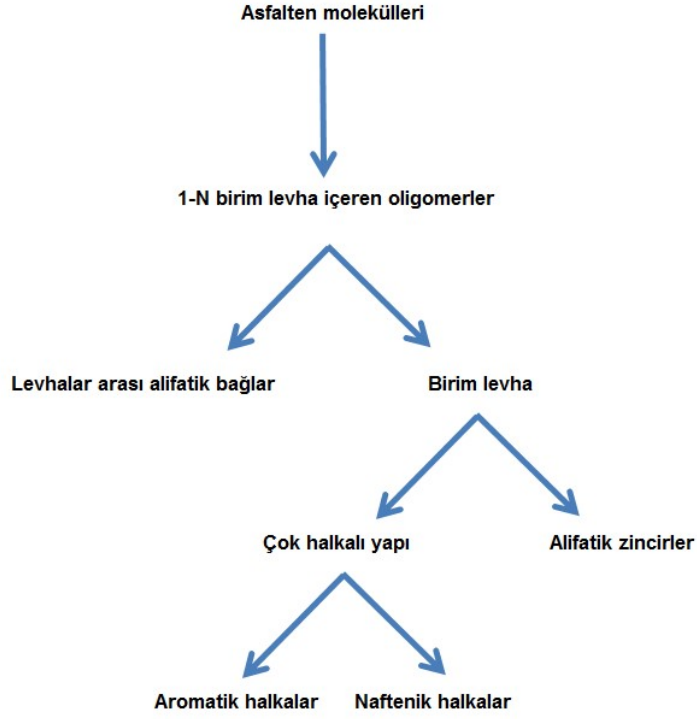
1980'li yılların başında Phillips Petrol Rafinerisi (günümüzde Phillips 66 şirketi) kalıntı hidrokırılım ünitesi katalizörünün, arzu edilenden daha hızlı bozulmasının nedenini araştırmak için çalışmalar (Savage, Klein, & Kukes, 1985) yapmıştır. Bu çalışmalar sonucu şarjın asfaltten içeriği ile bozulma hızı arasında doğrudan bir ilişki bulunmuştur. Asfaltten üniteye şarj edilip/edilmesi kararı için asfaltenden elde edilen ürünlerin bulunması ve asfaltten katalizör üzerine gereğinden erken çökmesinin engellenip engellenemeyeceğinin anlaşılması için öncelikle kimyasal yapısının ortaya çıkarılması gerektiği düşünülmüştür.

Meşhur 60 numaralı API Projesinin yapıldığı araştırma merkezlerinden biri olan Bartlesville Oklohama'da Phillips Ar-Ge merkezinden Simon G. Kukes karmaşık karışımların yapılarının ve reaksiyonlarının modellenmesinde tecrübesi bulunan Delaware Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Michael Thomas Klein'a başvurmuştur. Dr. Klein özellikle petrol kalıntısı dönüşüm reaksiyonları sırasında asfaltinin gereğinden önce petrol fazından çökmesi sebebi ile dönüşümünün düşük olması probleminin araştırılması için kimyasal yapısının anlaşılması gerektiğini belirtmiştir. Klein, 1980'li yılların sonunda Philip Savage ile yaptığı asfaltinin ısıl parçalanması reaksiyonları ile yapı hakkında bir dizi deneysel ve modelleme çalışmaları yapmıştır.

Bu motivasyon ile başlayan çalışmalar zaman ile gelişmiş ve olasılıksal yöntemle evrilmiştir. Takip eden bölümlerde bu evrim süreci adımları kronolojik sıra ile anlatılacaktır.

#### ***2.5.2.1. Savage ve Klein'in Piroliz Reaksiyonları ve Oluşturdukları Model***

Savage ve Klein çeşitli asfaltinler ile ısıl parçalanma deneyleri (Savage, Klein, & Kukes, 1985) yapmıştır. Isıl parçalanma deneyleri sırasında gaz, sıvı ve katı ürünler elde edilmiştir. Elde edilen sıvıların molekül ağırlığı reaktan asfaltene göre oldukça düşüktür. Yüksek miktarda H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gibi gazlar elde edilmiştir. Sıvı fazda küçük molekül ağırlıklı parafin, izo-parafin, olefin görülmüştür. Ayrıca LPG'den gaz yağına kadar tüm kaynama noktasında olefinik yapılar elde edilmiştir. Bu bilgilerden yola çıkarak Klein ve Savage asfaltin yapısı için Şekil 2-19'daki yapıyı önermiştir. Buna göre asfaltin molekülleri oligomerik yapıdadırlar. Burada oligomerden kasıt birçok değişik monomer durumunda aromatik yoğun birim levhaların alifatik zincirler ile birbirine bağlanmasıdır. Birim levhalar orta noktalarında aromatik halkalar bulunan ve bu aromatik halkaları çevreleyen naftenik halkalar ile büyüyen ve en dışta çevresel naftenik veya aromatik halkalara bağlı bir dizi alifatik zinciri içermektedir. Bu alifatik yapılardan bir tanesi iki birim levha tarafından paylaşılmaktadır. Bu yapıda birim levha sadece tek bir alifatik zincir ile birbirine bağlanır.



**Şekil 2-19 : Savage ve Klein tarafından önerilen asfaltın yapı hiyerarşisi.**

Önerilen bu yapı hiyerarşisinde gösterilmese de Klein ve Savage kükürt, azot ve oksijenli yapılar için miktar tahminlerinde bulunmuştur. Kükürt ve oksijen bu noktada önemlidir, çünkü yukarıdaki şekilde levhalar arasındaki alifatik bağlar kapalı durmaktadır. Azotun genellikle merkezde bulunduğunu, kükürt ve oksijenin ise ya tiyofen ve fenol formunda çoklu halkalı yapıda veya sülfid ve eter formunda alifatik zincirlerde bulunduğunu belirtmişlerdir.

Günümüzde yukarıdaki şekilde gösterilen modelin asfaltın küçük bir kısmı haricinde hatalı olduğu genel olarak kabul görmüştür. Yani bu yapı dikkate alınarak yapılan reaksiyon benzetimleri yanlış olacaktır. Ancak bu aşamadan sonra Savage ve Klein'in konuya çözmek için yaklaşımları yararlı bilgilerin elde edilmesine yardımcı olmuştur. Aslında Savage ve Klein aynı Liguras ve Allen gibi geniş bir hacimde var olan saf hidrokarbon bileşenlerinin piroliz verilerinden yararlanmayı önermişlerdir. Burada kilit nokta alan yazında bulunamayan ancak modelleri için gerekli pentadesilbenzen (Savage & Klein, Asphaltene Reaction Pathways. 2. Pyrolysis of n-Pentadecylbenzene, 1987, s. 488-494), tridesilsikloheksan ve 2-etiltetralin (Savage & Klein, 1988, s. 1348-1356) moleküllerinin ısı parçalanma reaksiyonlarını incelemiş olmalarıdır.

Bu tez ile en alakadar olan makale ise serinin beşinci ve son kısmında bulunan asfaltın reaksiyon yollarının kimyasal ve matematiksel (Savage & Klein, 1989, s. 393-404) modellenmesidir. Burada ilk defa tamamen hidrokarbon yapılardan oluşan asfaltın piroliz benzetimi başarılmıştır. Benzetim için gerekli ısı parçalanma kinetik değerleri model bileşenlerin laboratuvarında elde edilmiş değerlerinden türetilmiştir. İkinci önemli gelişme asfaltın ortalama değerlerinin olasılık yoğunluk fonksiyonlarının dağılımı ve ortalamaları sayesinde 10.000 birim levhanın Monte Carlo benzetiminde kullanılmasıdır. Bu durumda asfaltın reaksiyonları yapısal bilgilerinin dağılımlarında ve ortalamalarında oluşan değişiklikler ile tüm reaksiyon zamanı boyunca matematiksel olarak takip edilmiştir.

Burada daha da önemli olan kısım ise geleneksel reaksiyon modellerinde olan önce reaksiyonun yapıp daha sonra veri uyarlaması yöntemi (a posteriori, Latince: sonradan gelen) yerine hiçbir şekilde reaksiyon yapılmadan öncesinden bir tahmin (a priori, Latince: önsel veyahut ampirik gözleme dayanmayıp, tamamen teoriden gelen bilgiden çıkarım) yapılabilmesidir. Reaksiyon ürünleri, reaktan için olduğu gibi aynı Monte Carlo yöntemi kullanılarak, ancak reaksiyon tarafından değiştirilmiş dağılım fonksiyonları ile sıfırdan oluşturulmuştur.

Bu makale model moleküllerden üretilen reaksiyon mühendisliği verilerinin, asfaltın gibi karmaşık yapıların tepkime davranışlarının tahmininde belirli bir dereceye kadar kullanılabileceğini göstermektedir.

#### **2.5.2.2. Neurock ve Klein'in Asfaltın Reaksiyon Simülasyonu Programı**

Tezin önceki bölümlerinde de belirtildiği gibi Mieczyslaw Boduszynski 1987 yılından itibaren petrol kalıntıları üzerine yaptığı çalışmaları (Boduszynski M. M., Composition of Heavy Petroleum. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 F (760 C), 1987) (Boduszynski M. M., 1988, s. 597-613) (Altgelt & Boduszynski, 1992, s. 68-72) (Boduszynski & Altgelt, 1992, s. 72-76) yayınlamıştır. Oldukça ayrıntılı bu çalışmalar sonucunda petrol kesimlerinin bazı istatistiksel dağılımları takip ettiği ortaya çıkarılmıştır. Böylelikle özellikle karbon sayısı ile kaynama noktası arasında veya molekül ağırlığı ile kaynama noktası arasında ve yapısal homolog seriler için çeşitli grafikler elde edilmiştir. Klein bu noktadan itibaren lignin yapısı ile daha önceden yaptığı çalışmaları (Klein & Virk, 1983, s. 35-45) temel alarak kalıntı reaksiyonlarında kullanmak için asfaltı bazı istatistiksel dağılımlar ile karakterize etmeyi

önermiştir. Bu durumda daha önceleri sadece tek bir molekül ile gösterilen ortalama asfalten yapısı, artık çoklu sanal moleküller ile gösterilebilecektir. Bu sebeple Savage ve Klein yapısı kullanılarak Mieczyslaw M. Boduszynski'nin sunduğu verilerden Nigam'ın çalışmaları (Nigam, 1992) ile olasılık dağılımları oluşturulmuştur. Matthew Neurock moleküllerin oluşturulması için Monte Carlo yöntemini (Neurock M. , 1992) kullanılmaktadır. İstatistiksel olarak sapma oluşmaması için en az on bin tekil birim oluşturulmuştur.

Asfaltene uyarlandığında Neurock altı adet dağılım ile asfalten moleküllerinin temsil edilebileceğini belirtmiştir. Burada ilk dağılım birim levha sayısı içindir. Yani oligomer kaç monomerden oluşmaktadır. İkinci dağılım ise aromatik halka sayısıdır. Daha önceki deneylerde asfalten monomer merkezinde yoğun bir aromatik halka olduğu belirlenmiştir. Birleşik benzen halkaları düzlemsel olduğu için üç boyutlu bakıldığında bu şekil bir levhayı andırmaktadır. Aromatik halka sayısı bu şekilde bulunacaktır. Aromatik halka haricinde diğer analitik testlere göre naftenik halkalar da bulunmaktadır. Birim levha için naftenik halka sayısı dağılımı da bizim için üçüncü dağılımdır. Bundan sonraki iki dağılım levhaya bağlı zincirler ile ilgilidir. Kimyasal reaksiyon meyilleri birbirinden çok farklı olduğundan naftenik halkalara bağlı zincirler ile aromatik halkalara bağlı zincirler ayrı tanımlanmalıdır. Böylelikle ısıl reaksiyon sırasında kopan zincirlerin hangi reaksiyon noktasından koptuğu belirlenebilecektir. Bu dağılımlar dört ve beştir. Son dağılım ise alifatik zincir uzunluğu ile ilgilidir. Daha önceden belirtildiği gibi tüm bu dağılımlar molekül seçimi yapılmadan önceden alan yazın verileri kullanılarak yapılmıştır. Boduszynski çok ağır kesimleri incelemeyeceği için oligomer sayısı gibi kısımlar Speight (Speight, 2006) veya Hirsch ve Altgelt (Hirsch & Altgelt, 1970) yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. Molekül oluşumunda seçim belirli bir sırada olmak zorunda değildir. Ancak görsel temsilde Klein ve Savage'ın önerisi olan şekli takip eder.

Bu yöntemde fonksiyonlardan elde edilen sayılara göre oluşturulan molekül için aynı yöntem arzu edilen sayıda (N kez) tekrarlanır. Burada istatistiksel sapmaya yer vermemek için N en az on bin olmalıdır. Neurock'ın yönteminde başlangıç dağılımlarının çok iyi bilindiği varsayımı yapılır. Bu sebeple sonuçta oluşan moleküller bu dağılımları en iyi şekilde temsil eder ve bilgisayarda reaksiyon benzetimi programının çalışması için hazırdır. Ancak bu dağılımları elde etmek kolay değildir, hatta vakum kalıntısı gibi kimyasal olarak oldukça zor analiz edilen bir yapı için zahmetli olabilir. Petrol rafinerilerinde genellikle asfalten tek başına reaktörlere yollanmaz, ancak vakum kalıntısı içinde ünitelere şarj edilir. Bu sebeple bu yöntem ilerleyen

dönemlerde vakum kalıntısına genişletilmiştir. İlaveten moleküler modellemenin en kuvvetli yanı farklı petrol şarjlarını şarj içeriğinden bağımsız bileşen ve derişimlerine bağı tahmin edebilmesi olacaktır. Bu sebeple hem uzun analitik kimyasal yöntemlerle yapmanın zor olması hem de her değişik şarj için tekrarlamanın zahmetini aşmak adına bu dağılımları hızlı analitik testlerden elde etmek fikri doğmuştur.

### **2.5.2.3. Trauth'ın Vakum Kalıntısı Oluşturma Programı**

Trauth (Trauth, 1993) bu aşamada Neurock'ın oluşturduğu algoritmayı genişleterek tüm kalıntıya yaymaya çalışmıştır. Ancak bu iş kolay değildir. Neurock'un benzetimi dağılımların bilindiği varsayımı ile başlatılır. Dağılımlar ya uzun süren kimyasal ayrışmalar ve MS yöntemleri içeren analitik deneyler ile bilinir veyahut Speight veya Hirsch-Altgelt gibi yöntemler yardımı ile kısıtlı analitik bilgiden türetilir. Fakat Speight veya Hirsch-Altgelt yöntemi sadece kalıntının en ağır kısımları için uygulanabilir. Bu durumda diğer yapısal gruplara ait dağılımlar nasıl bulunabilir önemli bir soru olarak ortaya çıkmıştır.

Çözüm önerisi olarak, asfaltenin monomer kısmı aromatik ve reçine moleküllerinin oluşturulması için, aromatiksiz monomer kısmı naftenik moleküllerin oluşturulması için, alifatik halkaların uzunluğu ise parafin moleküllerin oluşturulması için kullanılsın fikri ortaya atılmıştır. Vakum kalıntısı molekülleri böylelikle stokastik olarak gayet kısıtlı bir dağılım havuzundan seçilerek oluşturulmuştur. Dağılımların sayısı bilgisayar kaynaklarını daha verimli kullanmak adına özellikle az tutulmuştur.

Trauth'ın tezindeki en önemli nokta olasılık yoğunluk fonksiyonlarının dağılımı ve ortalamaları analitik olarak başlangıçta bilinmese bile en uygun şekle sokma döngüsü sonucunda bulunabileceğidir. Bu durumda sorular artmıştır. Öncelikle örneğin yapıtaşındaki aromatik sayısı dağılımların kaç parametre ile ifade edileceğidir. Çok fazla parametre örneğin bir aromatikten on aromatiğe, hem hesaplama yükünü artırmakta hem de her bir parametrenin birbirinden bağımsız olması sonucunu doğurmaktadır. Ancak Boduszynski'nin çalışmalarından anlaşılan bir aromatik kesim ağırlığı ile iki aromatik dağılımı ve iki aromatik dağılımı ile de üç aromatik dağılımı arasında bir ilişki olduğudur. Bu ilişki aslında matematiksel olarak  $\gamma$  dağılımına benzemektedir.

Bu durumda fikir üç parametrelili  $\gamma$  dağılımının iki dağılımını kullanmaktır. Minimum parametresi fiziksel gerçeklikler ile set edilebilir. Örneğin aromatik halka sayısı fiziksel olarak

minimum bir olabilir. Bu durumda on parametre yerine iki parametre ile miktar tayini yapılabilecektir. Bu noktada sıkıntı fiziksel gerçek dağılımlar her ne kadar yumuşak geçişli olsa da matematiksel olarak pürüzsüz olmayabilir. Sonuç olarak Trauth  $\gamma$ ,  $\chi^2$ , normal veya üstel fonksiyonları dağılımları oluşturmada kullanmıştır. Burada matematiksel fonksiyon tercihi aslında optimize edilecek parametre sayısı tercihine de dönmektedir.  $\gamma$  iki parametreye,  $\chi^2$  ve üstel fonksiyon ise sadece bir parametreye sahiptir.

Bir diğer önemli sorun yapı oluşturma algoritması olmuştur. Neurock asfaltlenleri oluştururken deneysel verilere dayanan Savage-Klein yapı algoritmasını kullanmıştır. Ancak Trauth'un oluşturmaya çalıştığı vakum kalıntısında bulunan çeşitli sınıfların içeriği aslında bilinmektedir. Örneğin izo-parafinler, beş halkalı naftenler, bifenil köprüleri gibi yapısal karakteristikler aslında fiziksel gerçektir, ancak yapı algoritması her şeyi kapsayacak şekilde genişletilirse dönemin bilgisayarlarının kaldıramayacağı büyüklüğe kısa sürede ulaşacaktır. Bu sebeple Trauth oldukça basit bir yapı oluşturma şeması kullanmıştır.

Ortaya çıkan bir diğer sorun ise programlama ve matematiksel ifade ile ilgilidir. Neurock'ın oluşturduğu asfaltlenler için bir kaynama noktası tanımlı değildir. Yani bu konuda fiziksel yanlış molekülün oluşma olasılığı oldukça düşüktür. Ancak vakum kalıntısında durum farklıdır. Örneğin vakum kalıntısında ciddi miktarda tekli aromatik bulunmaktadır. Sorunun anlaşılması için örnek verelim: Farz edelim aromatik sayısı bir seçildi; şimdi bir sonraki aşama kaç adet yan zincir olacağıdır. Eğer yapı algoritması sifıra izin verirse, bu yapı benzen olur ancak benzenin kaynama noktası 80 °C olduğu için genelde 538 °C ve üstü kaynama noktasına sahip vakum kalıntısı içinde bulunamaz. Bu durumda sadece bir yan zincir seçilirse uzunluğu belirli bir değer üstünde olmalıdır. Diğer türlü kod tarafından oluşturulan moleküller vakum kalıntıyı doğru yansıtmayacaktır. Trauth çözümü şartlı olasılık dağılımları tanımlayarak çözmüştür. Tezin ileriki bölümlerinde benzer algoritmayı takip eden IFP ekibi şartlı olasılık tanımlamayıp, molekülleri oluşturmada daha sonra fiziksel gerçekliği bulunmayan molekülleri arayıp yok etmektedir. Bu noktada aranıp yok edilen ve yok edilen kadar yeni molekül oluşturmayı veya sadece yok edip olduğu kadarı ile gitmeyi dağılım parametrelerini yanlış etkileyeceği için doğru olmayacaktır.

Bir diğer soru parametrelerin bulunmasına yol gösterecek hedef fonksiyonunun tanımlanmasıdır. Bu hedef fonksiyonunda hangi testlerin olması gerektiği önemli bir sorudur. Trauth çalışmalarında farklı hedef fonksiyonları denemiştir. Normalde arzu edilen burada

rafineride hızlı ve rutin yapılan damıtma noktaları ve API derecesi gibi rutin testlerdir. Ancak bu deneylerin verileri yapısal özellikleri vermekten çok uzaktır. Petrol kesimleri içinde, çok fazla farklı yapıda birbirine yakın kaynama noktasına veya yoğunluğuna sahip bileşikler vardır.

Trauth öncelikle Hirsch-Altgelt yönteminin kullandığı teknikleri kullanmıştır. Bu yöntem aslında yoğunluk hakkında da bir ilgileşime sahiptir. Ancak karışım yoğunluğunun modellenmesi oldukça sıkıntılı olduğundan bu kolay ölçülebilen analitik veri dışarda tutulmuştur. Yine aynı yöntemin H-NMR tekniği kullanılmıştır. Ancak burada birkaç değişiklik vardır. Hem alanlar Speight'in önerdiği şekilde bölünmüştür; hem de  $\gamma$  ve  $\beta$  bölgesi dikkate alınmamıştır.  $\gamma$  ve  $\beta$  bölgesinin dikkate alınmama nedeni bu bölgelerin petrolün ağır kesimlerinde bulunan metal içeriği dolayısı ile güvenilir olmaktan uzaklaşması sebebi iledir.

Molekül ağırlığı özellikle yan zincir uzunluğunu dikte ettiği için hedef fonksiyonunun içerisinde yer almıştır. Elementel analiz hidrojenin karbona olan oranı ile denkleme girmiştir. Analiz oran sureti ile aslında yapıların ne kadar kompakt olduğunu dikte etmektedir. Bunun dışında en önemli nokta molekül tipine karar verilmesidir. Vakum kalıntı içerisinde ne kadar parafin, ne kadar naften, ne kadar aromatik veya asfalten olacağını kestirmek şu ana kadar saydığımız analizler ile imkansızdır. Daha önceden sadece asfalten üretildiği için bu bir sorun teşkil etmiyordu ancak burada önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumda bu bilginin deneysel bir veri ile elde edilmesi gerekmektedir, dolayısı ile bir DARA analizine ihtiyaç duyulmaktadır.

DARA analizinin hedef fonksiyonunda olmasının birçok çekincesi bulunmaktadır. Öncelikle işini çıkış noktası ile çelişki ortaya çıkmıştır, başlangıçta stokastik yöntem kolay yapılabilir testler ile haftalarca süren kromatografi temelli uzun zahmetli analizleri elemek isteği üzerine ortaya çıkmıştı. Ancak DARA bir kromatografi tekniğidir ve uzun sürmektedir. İkinci olarak DARA her bir grup tarafından farklı sonuçlar elde edilebilen oldukça sübjektif bir testtir. Üçüncü olarak doymuş fraksiyonu ciddi oranda aromatik içerebilmektedir, yani ayrışım pratikte oldukça şaibelidir. Dördüncü olarak doymuş kesim içerisinde ne kadar parafin, izoparafin ve naften vardır bilinmemektedir.

Son olarak da kaynama noktası verisi hedef fonksiyonuna alınmıştır. Burada rutin damıtma yerine ayrışımın çok daha iyi olduğu benzetilmiş damıtma kullanılması doğru bir yaklaşımdır. Ancak burada da her bir molekülün kaynama noktasının bilinmesi sorun teşkil etmektedir.



Normalde kaynama noktası fiziksel olarak deneysel yöntemler ile yapılmalıdır. Aslında parafinler gibi “basit” moleküller için hesaplamalı yöntemler ile fiziksel testler oldukça alakalı sonuçlar vermektedir. Fakat aromatik moleküller tahminler tutarlı değildir. Üstelik benzetilmiş damıtma ekipmanları genellikle parafin standartları ile kalibre edildiğinden; aromatik moleküller için sapma vermektedir. Bu durumda hem validasyonun geldiği ekipman verisi şaibeli hem de hesaplama yöntemleri hata payı oluşturmaktadır. Bu özellikle aromatik yoğun kalıntı kesimi için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. En uygun şekle sokmaya yön verecek teknik olarak Benzetilmiş Tavlamayı seçmiştir. Benzetilmiş tavlama küresel en uygun şekle sokma yöntemleri arasında en bilindik ve en çok kullanılan tekniklerin başında gelmektedir.

### 2.5.3 Olasılıksal Reaksiyon Simülasyonu

Geciktirilmiş koklaştırma ünitesinde gerçekleşen reaksiyonların modellenmesi için daha önceki kısımlarda anlatıldığı gibi çeşitli deneysel veri ve ünite parametresi temelli zaman ihtiva etmeyen basit modeller, korelasyonlar, veya genellikle kaynama noktası/ürün tabanında kümeleme yapan deterministik kinetik modeller bulunmaktadır. Reaksiyon modellemesinde bir başka yol ise olasılıksal (stokastik) reaksiyon modelleridir. Asfaltenlerin piroliz reaksiyonları için Neurock Monte Carlo temelli bir reaksiyon yöntemi (Kinetic Monte Carlo - KMC) geliştirmiştir. (Neurock M. , 1992) Tezin konusu olan petrol kalıntıları için Trauth (Trauth, 1993) KMC yöntemini tüm petrol kalıntısına yaymaya çalışmıştır. KMC yöntemi aslında Gillespie tarafından bulunan Stokastik Simülasyon Algoritması (SSA) (Gillespie, 1976) temelinde ilerler. Tezin bu bölümünde SSA ve KMC yöntemini tanıtılacaktır.

#### 2.5.3.1. Stokastik Simülasyon Algoritması

Kimyasal reaksiyonların stokastik benzetimi, as kimyasal denklem (Chemical Master Equation - CME) kullanılarak yapılır. Ancak CME çözülmesi çok zor matematiksel denklemler üretir. Bu denklemlerin çözümü küçük moleküller için mümkün olsa da petrol kalıntıları için imkânsızdır. Bu sebepten ötürü Gillespie CME'yi açıkça kullanmadan, reaksiyonların rastgele olduğunu hesaba katarak, kimyasal sistemin zamansal evrimini benzetmek için sayısal bir izlek geliştirmeyi düşünmüştür.

CME'nin karmaşıklığı sistemin farklı durumlarının evrimini takip etmesinden ileri gelmektedir. Bu durumda sistemin farklı durumlarının evrimini takip yerine sistemin reaksiyonlarını sabit zaman aralıklarında benzetmek etmek çok daha kolay olacaktır. Bunun için Gillespie belirli bir

reaksiyonun  $A \rightarrow B$  belirli bir zaman aralığında  $t \rightarrow t + \Delta t$  gerçekleşmesi olasılığını tanımlamıştır. Gillespie, reaksiyonun olasılık yoğunluk fonksiyonu  $P(\Delta t, \mu)$  olarak adlandırdığı bir fonksiyon türetmiştir:

$$P(\Delta t, \mu) = k_{\mu} h_{\mu} e^{(-\sum_1^M k_{\mu} h_{\mu} \Delta t)} \quad (2.5)$$

Denklem 2.5’de  $k_{\mu}$   $\mu$  reaksiyonunun stokastik kinetik sabitini,  $h_{\mu}$   $\mu$  reaksiyonunu verecek reaktif moleküllerin eşsiz birleşim sayısını,  $M$  is toplam reaksiyonların sayısını temsil etmektedir. Denklem 2.5’teki olasılık yoğunluk fonksiyonunun integrali alınırsa Monte Carlo yaklaşımı ile reaksiyonların stokastik benzetimi başarılmış olunur. İntegrasyon işleminin nasıl yapılacağı bir sonraki problemdir. Bu problem denklem 2.5’in Bayes formülü uyarınca koşullu olasılıklara ayrıştırılmasıyla çözülebilir. Bu durumda yeni denklemimiz şu formu alır:

$$P(\Delta t, \mu) = P_1(\Delta t) P_2(\mu | \Delta t) \quad (2.6)$$

Burada  $P_1(\Delta t)$  bir sonraki reaksiyonun  $t$  ve  $t + \Delta t$  zamanı arasında gerçekleşme olasılığını ifade eder, bu ifade de bir sonraki reaksiyonun ne olduğunun önemi yoktur.  $P_2(\mu | \Delta t)$  ise bir sonraki reaksiyonun tüm reaksiyonlar arasından  $R_{\mu}$  reaksiyonunun olma olasılığını ifade eder, bu ifade de  $t$  ve  $t + \Delta t$  zamanı arasında bir reaksiyonun gerçekleşeceği kesindir. Gillespie 1976 yılında yazdığı makalesinde (Gillespie, 1976) olasılık yoğunluk fonksiyonu  $P_1$  ve  $P_2$  olarak iki olasılık fonksiyonuna ayrılmıştır. Bu fonksiyonlar şu şekilde yazılabilir:

$$P_1(\Delta t) = \sum_1^M k_{\mu} h_{\mu} e^{(-\sum_1^M k_{\mu} h_{\mu} \Delta t)} \quad (2.7)$$

$$P_2(\mu | \Delta t) = \frac{k_{\mu} h_{\mu}}{\sum_1^M k_{\mu} h_{\mu}} \quad (2.8)$$

Denklem 2.7 ve 2.8 incelendiğinde  $\Delta t$  ve  $\mu$  olarak iki parametre olduğu görülür. Şimdi bu denklemlerin nümerik çözümü için Monte Carlo yaklaşımı kullanılabilir. Bu durumda  $\Delta t$ ’nin belirlenmesi için rastgele bir sayı üretilebilir. Rastgele sayının bir limiti olmadığı için normalizasyon gereği 0 ile 1 arasında olması mantıklı olacaktır. Bu durumda eğer 0 ile 1 arası rastgele sayı,  $RS$  olarak ifade edilirse, denklem şu şekle bürünür:

$$\Delta t = \frac{RS}{\sum_1^M k_{\mu} h_{\mu}} \quad (2.9)$$

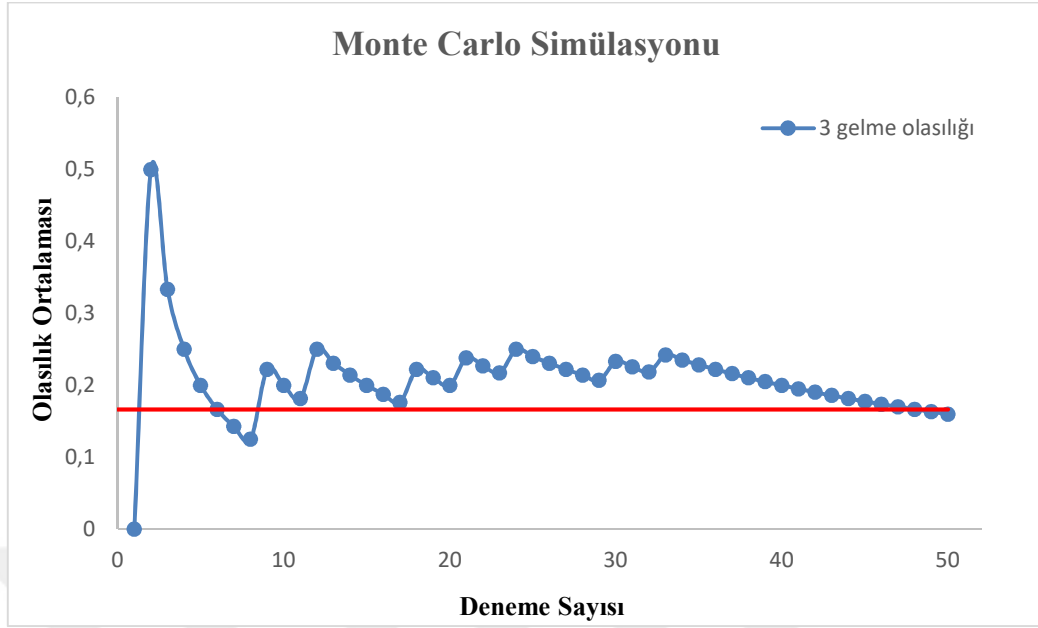
Denklemler 2.9 ile bir sonraki reaksiyonun hangi zamanda gerçekleşeceği benzetilmiş olur. Şimdiki adım ise hangi reaksiyonun gerçekleşeceğinin bulunmasıdır. Bu durumda  $\mu$  için ikinci bir RS belirlenmelidir. Bu Monte Carlo eşitsizliği şu şekilde ifade edilir:

$$P_2(\mu - 1|\Delta t) < RS \leq P_2(\mu|\Delta t) \quad (2.10)$$

Bu şekilde hem reaksiyonların ne zaman gerçekleşeceği hem de hangi reaksiyonun gerçekleşeceği bilinebilecektir. Fakat burada şu nokta oldukça önemlidir. Bu yöntem bir Monte Carlo yöntemidir, dolayısıyla ile ancak çok kez tekrar edilir ise deterministik çözüme yaklaşılabilir. Buna bir örnek vermek gerekirse, altı kenarlı bir zarın atıldığında üç gelme olasılığı nedir sorusunun cevabını bulmak isteyelim. Bu sorunun analitik bir başka deyişle deterministik çözümü aslında vardır. Ancak varsayalım ki bu çözüm oldukça zor olsun ve biz bu çözümü Monte Carlo yöntemi ile bulmaya çalışalım. Bu sorunun Monte Carlo çözümü deneyin gerçekleştirilmesi ile olur. Zar atılsın ve ilk seferde beş geldiğini düşünelim, bu durumda sorunun cevabı yani üç gelme olasılığı sıfırdır demeliyiz. Ancak bu yanlış cevap olacaktır. Şimdi zarı bir kez daha atalım bu sefer de üç geldiğini varsayalım bu defa cevabımız yüzde elli olarak güncellenecektir. Ancak bu da yanlış cevaptır. Doğru cevabın bu şekilde bulunması için deney çok fazla kez tekrarlanmalıdır. Bu tekrar sayısı yaklaşık olarak on bin olduğunda cevap 0.166 ya yakınsar.

**Tablo 2-4 : Bir zarın üç gelme olasılığının benzetimi**

Deneme	Gerçekleşen Değer	3 Gelme Olasılığı
1	5	0
2	3	0.5
3	1	0.33
.	.	.
50	5	0.16



**Şekil 2-20 : Zar denemesi problemi Monte Carlo benzetimi.**

Şekil 2-21 incelendiğinde Monte Carlo benzetiminin düşük tekrar sayılarında ne denli yanlış sonuçlar vereceği görülmektedir. İlk on deneme sonrası belirli bir banda giren ortalama otuz tekrarda bırakılrsa 0.22 gibi oldukça yanlış bir cevap verecektir. Otuz üçüncü deneme sonunda 0.24 seviyesine gelen ortalama otuz üç ile elli arasında hiç üç rakamının gelmemesi sonucu devamlı olarak aşağı inmiştir. İşte buradan da görüleceği gibi düşük tekrarlarda Monte Carlo çözümünden bahsedilemez.

Bu durumda eğer bir reaksiyon Monte Carlo yöntemi ile benzetilecekse en az 10.000 kez tekrarlanmalıdır. Bu gerçeklik matematikte yüksek tekrar sayısı kanunu (law of large numbers) olarak adlandırılır. Bu durumda petrol kalıntısı için eğer her bir reaktan on bin kez reaksiyona sokulacaksa on bin farklı reaktan için KMC yüz milyon kez tekrar edilmelidir. Bu oldukça büyük bir rakam olup bilgisayar kaynaklarını tüketecektir.

Bir çözüm önerisi reaksiyona sokulacak başlangıç moleküllerinin sayısının artırılmasıyla da aslında çoklu tekrarın azaltılabileceğidir. Bu durumda eğer başlangıç molekülleri on bin yerine misal beş yüz bin olarak üretilirse reaksiyonların çoklu tekrarı gerekmebilir tezin denemesi gerekecektir. Tezin ilerleyen bölümlerinde bu sorunun cevabı bulunmaya çalışılacaktır.

## 2.6. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARI NİTELİK DÜZEYİNDE MODELLER

Karmaşık bir karışım olan petrol kalıntısının reaksiyonlarının modellenmesi için, moleküler düzeyde reaksiyon modeline cazip bir alternatif de moleküllerin yerine reaksiyon verecek yapısal niteliklerin dönüşümlerinin modellenmesidir. Moleküller yerine, niteliklerin kullanılması ilk başta kimyasal olarak garip gelebilir. Ancak bir petrol kalıntısındaki karmaşıklığın kaynağı tamamı ile farklı birçok kimyasal yapı olması değil, çok sayıda olası nitelik birleşiminin mümkün olmasıdır.

### 2.6.1. Campbell'ın Nitelik Modelleme Yaklaşımı

Trauth'un modeli ile farklı petrol kalıntıları yüksek sayıda molekül ile ifade edilebilmektedir. Bu durumda her bir kalıntı için 10.000 farklı molekül reaksiyon için başlangıç koşulunu oluşturacaktır. Fakat bu kadar çok molekülün bilgisayar ortamında reaksiyona sokulması birçok zorluğu da beraberinde getirmektedir. İlk akla gelen problem klasik deterministik modellerde, her bir reaktan ve ürün için bir kütle denkliği kurulması gerekliliğidir. Ancak, ürün ve reaktan moleküllerin yüksek sayısı çok büyük denklem sistemlerinin, bir başka deyişle matris sistemlerinin, oluşturulmasına, bu durum da bilgisayar sistemlerinin kaldırabileceğinden daha fazla hafıza ve CPU problemlerine yol açmaktadır. Bir diğer yol ise Neurock'ın yaptığı gibi reaksiyonu Monte Carlo yöntemi ile yapmaktır. Ancak bu yöntemde de her seferinde sadece tek bir bağ reaksiyona girmekte, ayrıca bir molekül için aynı reaksiyon en az 10.000 kez tekrar edilmek zorunda olduğundan çözüm hızı açısından sorunludur. Bu sebeplerden ötürü Kinetik Monte Carlo yaklaşımları karmaşık sistemler için yaygın değildir.

İşte bu sebeplerden ötürü Campbell bir nitelik modelleme yaklaşımı oluşturmuştur. Campbell tezinde (Campbell, 1998) 950 adet ürün ve reaktan reaktivite niteliği kullanmış ve her biri için bir kütle denkliği oluşturmuştur. Trauth'un tezinde kullandığı kinetik veri tabanını kullanarak karşılaştırmalar yaptığında nitelik modelleme yaklaşımı ile Monte Carlo moleküler reaksiyon modeli reaksiyon tahminlerinin yaklaşık olarak aynı olduğunu görmüştür. Üstelik nitelik reaksiyon modeli artık ticari olarak birçok yazılımda bulunan basit bir ODE çözücü ile çözülebilmektedir. Monte Carlo modelinin tüm tahmin yeteneklerini korumasına rağmen Monte Carlo modeli ile bir saat süren bir reaksiyon benzetimi nitelik modeli ile bir dakika sürmektedir.

Nitelik reaksiyon modeli ilaveten daha az sayıda tam molekül temsili ile kalıntı reaksiyonlarının modellenip modellenemeyeceğinin anlaşılması açısından da kullanılmıştır. Fonksiyonel gruplar yerine tam moleküllere geçildiğinde Campbell limit olarak onlar mertebesinde molekülü seçmiştir. Bu moleküllerin örneklenmesi ise dördün (quadrature) kümeleme şeması ile yapılır. Dördün kümeleme şeması da yüksek sayıda moleküler temsil gibi bilgisayar moleküllerinin toplu özelliklerini gerçek kalıntının toplu özellikleri ile karşılaştırır. En uygun şekle sokma yönteminin ulaştırdığı hedef değerleri açısından kıyaslandığında bu yöntem ya yakın ya da bazı durumlarda daha iyi değerlerde sonuçlanmaktadır.

İkinci gerekçe Monte Carlo yapı modeli ile türetilen tam molekül yapısının gerçekte bilinmemesidir. Örnek olarak, beşli bir aromatik temel moleküllerde, konjüge bağlı halde on dört farklı beşli aromatik yapısal izomer bulunmaktadır. Alkil yan zincir uzunluğu ise tüm bu temel moleküller için aynı dağılıma sahiptir. Bu nedenle,  $C_{10}$  yan zinciri belirli bir temel moleküle yerleştirilebilmesine rağmen, başka bir temel moleküle de aynı ihtimal dâhilinde yerleştirilebilir. Bu nedenle, modellemede yapıların kesin olarak bilinmesi gereksizdir.

Nitelik düzeyinde reaksiyon modeli için uygun bir reaksiyon ağı belirlemek gereklidir. Bunun için doğru reaktif nitelikler seçilmelidir. Uygun reaktif nitelikler seçildiğinde, konsantrasyonlar yapısal nitelik PDF'lerinden direkt olarak hesaplanabilir. Bunlar daha sonra reaksiyon modeline, girdi değerlerini oluşturacaktır. Reaksiyon modeli bir sayısal ODE yöntemi ile çözülebilir. Eğer doğru başlangıç değerleri girilmiş ise, reaksiyon ağı kısa sürede çözülebilir. Reaktif niteliklerin sonuç konsantrasyonları nitelik PDF'lerini tekrar hesaplamak için kullanılması imkân dâhilindedir.

Sonuç olarak karmaşık petrol kalıntısı içerisinde bulunan moleküllerin onları oluşturan niteliklerin PDF'lerine ayrılması, reaksiyon modeli için gerekli olan türlerin sayısında ciddi bir azalma sağlar. Bu bir bakıma moleküller kullanılarak yapılması neredeyse imkânsız olan deterministik çözüme olanak sağlar.

### 2.6.2 Petrol Kalıntısı Reaksiyonlarında Nitelik Modeli Uygulamaları

Her ne kadar KMC uygulamaları oldukça ilgi çekici olsa da, benzetimini gerçekleştirdiği reaksiyonun süresinden daha uzun bir süre talep ettiği noktada kullanışsızdır. Örneğin gerçek hayatta yarım saat süren bir reaksiyonun benzetimi altı saat sürüyorsa, ortada bir sorun vardır. Sayısal çözüm süresini azaltma çalışmaları için önerilen yollardan biri de nitelik düzeyinde

modellemedir. Nitelik reaksiyon modelleri sonucunda elde edilecek verilerin klasik KMC yöntemi ile elde edilecek verilerden çok farklı olmaması amaçlanmıştır.

Reaksiyon modelleme uğraşlarında ilk iş reaktanların ve ürünlerin belirlenmesidir. Nitelik düzeyinde bir reaksiyon modeli için, reaktanlar ve ürünler, reaksiyona giren moleküllerin parçalarıdır. Bu reaktanlar ve ürünler reaktif nitelikler olarak tanımlanır ve her biri için bir kütle denkliği üretilebilir. Konuyu yine örnekler ile açıklayalım. Herhangi bir molekülün Monte Carlo yöntemi ile oluşturulması sırasında yapısal nitelikler birer birer seçilir. Bu yapısal nitelikler aslında bir olasılık dağılımında seçilmektedir. Molekülün oluşturulmasında kullanılan niteliklerden herhangi biri reaksiyon verebiliyorsa, bu nitelik reaktif bir nitelik olarak tanımlanır.

Örneğin; alkil tetralin molekülünü düşünelim. Bu molekülde üç adet fonksiyonel grup veya nitelik vardır. Molekül, bir aromatik halka, bir naftenik halka ve bir adet alkil yan zincirden oluşur. Hafif piroliz koşulları altında, aromatik halka olduğu şekilde kalacaktır, ancak alkil yan zincirde bir kırılma reaksiyonu, naftenik halkada da bir dehidrojenizasyon reaksiyonu gerçekleşir. Alkil tetralin örneğinde, yan zincir ve naftenik halka reaktif bir nitelik iken, aromatik halka reaktif bir nitelik değildir.

Bu bağlamda petrol kalıntısının pirolizi reaksiyonunu ele alalım. Ana reaksiyon adımları yan zincir, parafin ve olefin kırılmasıdır. Molekül yan zincirinde, kükürt, azot veya oksijen atomları reaksiyon hızını artırır. Aromatik halkalar, kükürtlü, azot ve oksijen atomlarını içeren halkalar piroliz reaksiyonlarında değişikliğe uğramaz. Molekül üretim aşamasında üretilen parafinlerin uzunluğu otuz beş ile yüz arasında değişebilir. Bu parafinlerin her biri kırılıp reaksiyon ağına daha küçük parafinler verebilir. Piroliz reaksiyonları sonucunda, 1 ile 100 karbonlu parafinler ortamda bulunacaktır.

**Tablo 2-5 : Nitelik reaksiyon ağındaki parafinler.**

Bileşen No	Parafin	Kimyasal Formül
1	Metan	CH <sub>4</sub>
2	Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3	Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
4	Bütan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
5	Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
.	.	.
10	Dekan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>

.	.	
20	Ekozan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
.	.	
30	Trikontan	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>
.	.	
40	Tetrakontan	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>
.	.	
50	Pentakontan	C <sub>50</sub> H <sub>102</sub>
.	.	
.	.	
100	Hektan	C <sub>100</sub> H <sub>202</sub>

Olefinler ise minimum 2, maksimum 99 karbon uzunluğunda olacaktır. Parafin ve olefin havuzu hem başlangıç anındaki parafinlerden hem de yan zincirlerden olacaktır. Yan zincir bir ile elli arasında olduğundan katkısı bu sayılar arasında olacaktır. Teorik olarak olefinler bir adet çift bağ içermekte olup, çok farklı birleşimlerde olabilirler. Ancak kolaylık olması için çift bağların hep en uçta olacağı varsayılır. Sonuç olarak olefinler için yüz adet molekül tanımlanmıştır. Bu aşamada molekül oluşturma modelinde metil yan dal tanımlaması yapılırken, nitelik düzeyinde reaksiyon modelinde ihtimalleri çok artırdığından yan dal tanımlaması yapılmamaktadır.

**Tablo 2-6 : Nitelik reaksiyon ağındaki olefinler, merkaptanlar ve sulfideler.**

Bileşen No	Olefin	Kimyasal Formül
101	Etilen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
102	Propilen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
103	Bütilen	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
.	.	.
.	.	.
198	=C <sub>99</sub>	C <sub>99</sub> H <sub>198</sub>
199	H <sub>2</sub> S	H-SH
200	Metil merkaptan	CH <sub>3</sub> -SH
201	Etil merkaptan	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -SH
.	.	
.	.	
298	C <sub>99</sub> -SH	C <sub>99</sub> H <sub>199</sub> -SH
299	Dimetil-sulfide	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>3</sub>
300	Metil,etil-sulfide	CH <sub>3</sub> -S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
301	Dietil-sulfide	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
.	.	.
.	.	.
396	C <sub>44</sub> -S-C <sub>45</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>89</sub> -S-C <sub>45</sub> H <sub>91</sub>



Merkaptanlar için en küçük merkaptan  $H_2S$ 'ten itibaren  $C_{99}SH$ 'a kadar yüz adet reaktif seri tanımlanmıştır. Sülfid grubu için ise minimum di-metilsulfide tanımlı olabilir. Bir sonraki sulfide için olasılık bir adettir (metil, etil sulfide). Ancak daha sonra kükürt herhangi bir pozisyonda bulunabilir. Fakat yine bileşen sayısını makul düzeyde tutmak için kükürt atomunun orta pozisyonda olacağı varsayılmıştır. Bu sebeple son bileşen  $C_{44}-S-C_{45}$ 'tir.

Olefinik merkaptan, olefinik sulfid ve diolefinler de benzer şekilde sıralanabilir. Sırasıyla doksan sekiz, doksan altı ve doksan yedi bileşen ile toplam sayı altı yüz seksen yediye ulaşmış olacaktır. Azot ve oksijenli yapılar molekül oluşturulurken eklenmiştir. Fakat nitelik modellemesi kısmında kolaylık amacı ile bu yapılar modelden çıkartılmıştır. Tüm bu yapılara ilaveten naftenik, aromatik ve çoklu merkezli aromatiklerin yan zincirleri de düşünülmelidir.

Bu noktada yan zincirler için anlaşılması gerekli kilit bir durum vardır. Eğer tek bir yan zincir dağılımı tanımlı olsa, bu durumda aynı dağılım hem küçük aromatik yapıları hem de büyük aromatik yapıları besleyecektir. Ancak bir benzen temel molekülü için yan zincir uzunluğunun çeşitli değerleri alamayacağından tezin önceki bölümlerinde bahsetmiştik. Bu durumda ister istemez her bir aromatik halka için farklı bir yan zincir uzunluğu dağılımı söz konusu olacaktır. Aslında daha doğrusu aromatik halka artı naftenik halkadır ancak anlatım kolaylığı için şimdilik bu şekilde kabul edelim. Bu durumda her bir aromatik sınıf için farklı bir dağılım tanımlanması gerekecektir. Yan zincir bir ile elli arasında değişebileceğini kabul etmiştik. Bu durumda tekli, ikili, üçlü, dördü, beş ve üstü aromatikler için toplamda iki yüz elli adet bileşen daha tanımlanması gereklidir. Ancak yan zincirlere eklenebilecek birkaç detay daha vardır.

Öncelikle yan zincirin çevresel aromatiğe mi, çevresel nafteniğe mi yoksa benzo-nafteniğe mi bağlandığı oldukça önemlidir. Bu önem tüm bu bileşenlerin reaktivitesinin farklı olmasından ileri gelmektedir. Bu durumda iki yüz elli sayısını üç ile çarpmak gerekir. Son durumda altı yüz seksen yedi artı yedi yüz elli olmak üzere toplamda bin dört yüz otuz yedi adet bileşene ulaşılmış durumdadır.

Azot ve oksijenin reaksiyon modeline eklenmediğinden bahsetmiştik. Ancak kükürt atomunun bolluğu reaksiyon ağından çıkarılmasını engeller. Kükürt içeren moleküller petrol kalıntısında oldukça çoktur. Ortalama bir molekülde mutlaka bir adet kükürt bulunmaktadır. Bazı moleküllerin iki veya üç kükürt atomu içerdiği kesin olduğu bilgisi göz önüne alınmalıdır. Saf hidrokarbon moleküllerin de petrol kalıntısında olduğu düşünüldüğünde, ancak bunların

miktarının en fazla yüzde on ile on beş arasında olduğu düşünülmektedir. Bu durumda kükürt neredeyse her petrol kalıntısında en az bir adet atom ile kendine yer bulmuştur. Aromatik halka içerisindeki kükürdün piroliz ortamında reaktif olmadığını belirtmiştik. Ancak yan zincirlerde bulunan kükürt oldukça reaktiftir. Bu durumda merkaptanlar için elli, sulfidelar için kırk sekiz olmak üzere iki yüz doksan dört adet bileşen daha hesaba katılmıştır. Bu hali ile reaksiyon ağında bin yedi yüz otuz bir adet bileşen vardır.

Çok çekirdekli (multi-core) aromatikler petrol kalıntısında oldukça az sayıdadır, ancak eğer reaksiyonları düşünülürse oldukça fazla noktayı dikkate almayı gerektirir. Bu sebeplerden ötürü reaksiyon benzetimine başlanmadan önce çok çekirdekli aromatikler başlangıç reaktanlarından çıkarılmıştır.

Sonuç olarak reaksiyon ağı toplamda 1731 tane bileşen içermektedir. Bir başka deyişle daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz iki, üç veya on küme içeren ve her biri deterministik olarak oldukça hızlı bir şekilde çözülen modellere nazaran çok daha karmaşık bir model oluşturmuştur.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. MALZEME

Tezde kullanılan petrol kalıntısı ve ürün numuneleri, TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Plant-177 Geciktirilmiş Koklaştırma (Delayed Coker) ünitesinden elde edilmiştir.

Petrol kalıntısı ısıyla parçalanması ürün numuneleri kirli gaz, LPG, kırık nafta, HKGY, AKGY ve kok'tur.

#### 3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Petrol kalıntısına ve ürünleri çok çeşitli yöntemler ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen değerler yapı oluşturma ve reaksiyon modellerinde kullanılmıştır. Bu kısımda önce petrol kalıntısının yapısı ve reaksiyonları modellenirken petrol kalıntısı analiz yöntemleri daha sonra da reaksiyon ürünleri analiz yöntemleri anlatılacaktır.

##### 3.2.1. Petrol Kalıntısına Uygulanan Analizler

Petrol kalıntısına aşağıda listelenen analizler yapılmıştır. Analizlerde takip edilen uluslararası veya yurtiçi standartlar köşeli parantez içinde belirtilmiştir:

- 1) Elementel Analiz: Karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarı tayini [Uygulanan yöntem: ASTM D-5291].
- 2) Enerji Dağılımlı X-Işını Yörünge Gözlemi: Kükürt tayini [Uygulanan yöntem: IP-336].
- 3) Azot Miktarı Tayini: Petrol kalıntısı içerisindeki toplam azot miktarı ağırlıkça, [Uygulanan yöntem: ASTM D-4629].
- 4) Endüktif Eşlemeli Plazma (ICP) Spektrometrisi: Nikel, vanadyum, demir gibi metallerin miktarlarının tayini, ppm miktar [Uygulanan yöntem: IP-501].
- 5) Nükleer Manyetik Rezonans ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) Spektroskopileri: Karbon ve hidrojen yapı dağılımları.  $^{13}\text{C-NMR}$  [Uygulanan yöntem: ASTM D-5292] ve  $^1\text{H-NMR}$  [Uygulanan yöntem: ASTM D-4808].
- 6) Yüksek Sıcaklıkta Simüle Edilmiş Distilasyon (HT-Simdis): Kaynama noktası dağılımları tayini [Uygulanan yöntem: ASTM D-2887].

- 7) Doymuş-Aromatik-Reçine-Asfalten Tayini (DARA): Ağır petrolerde yapısal dağılımın belirlenmesi [Uygulanan yöntem: ASTM D-7169].
- 8) Yoğunluk Tayini (API): Ağır petrolün yoğunluğu [Uygulanan yöntem: ASTM D-4052].
- 9) Conradson Karbon Miktarı Tayini [Uygulanan yöntem: ASTM D- 4530].
- 10) Asfalten Tayini: Ağırlıkça asfaltenler [Uygulanan yöntem: IP-143]

### 3.2.2. Reaksiyon Ürünlerine Uygulanan Analizler

Ürünlerin kimyasal yapılarının aydınlatılması, besleme yapısından ürün yapılarına geçişin tahmin edilmesini kolaylaştıracaktır. Sıvı ve gaz ürünler molekül ağırlığı olarak beslemeye göre daha küçük olduğu için besleme üzerinde yapılan bazı testler yapılamamakta veya farklı yöntemler gerektirmektedir. Ürünler ve ilgili deneyler aşağıda verilmiştir:

**Kirli Gaz:** Sadece on bir numaralı yöntem uygulanmıştır.

- 11) GC Analizi: Kimyasal kompozisyon [Yöntem: UOP-539-6].

**Kırık LPG:** On bir ve on iki numaralı yöntemler uygulanmıştır.

- 12) GC-SCD Analizi: Toplam kükürt çeşitleri [Yöntem: ASTM D-5504].

**Kırık Nafta:** Bir, iki, beş, sekiz, on bir, on üç ve on dört numaralı yöntemler uygulanmıştır.

- 13) PIONA Analizi: Hidrokarbon çeşidi ve miktarı [Yöntem: TS EN ISO-22854].

- 14) Atmosferik Damıtma: Kaynama noktası dağılımı [Yöntem: EN ISO-3405].

**Kırık Hafif Gaz Yağı:** Bir, iki, üç, beş, altı, yedi, sekiz ve on beş numaralı yöntemler uygulanmıştır.

- 15) Ağırlıkça çoklu aromatik tayini [Yöntem: IP-391].

**Kırık Ağır Gaz Yağı:** Şarja uygulanmış tüm analizler ağır gaz yağına da uygulanmıştır.

**Kok:** Bir, iki, dört, on altı ve on yedi numaralı yöntemler uygulanmıştır.

- 16) Nem Tayini [Yöntem: ASTM D 4931].

- 17) Uçucu-Yanııcı Madde Tayini [Yöntem: ASTM D 3175].

Analitik testlerin tamamlanmasından sonra yapılacak ilk iş modelleme sırasında oluşturulacak moleküllerin yapılarına karar vermektir. Bu iş gereklidir çünkü bu ana kadar anlatılan analitik testler yapıların kimliğini ve miktarını vermezler. Bu durumda yapıların kimliğinin tanımlanması gereklidir. Takip eden bölümde bu yapılara nasıl karar verildiğine dair geliştirilen yöntem anlatılacaktır. Bu yöntem bu teze özgü bir yöntemdir.

### 3.3. TEMEL MOLEKÜL KÜTÜPHANESİ OLUŞTURMA YÖNTEMLERİ

Ham petroldeki molekülerin nitel ve nicel tespiti hafif uçlardan naftaya ( $\leq 150$  °C) mümkündür. (American Society for Testing Materials, 2002) Öte yandan 150 °C üzerindeki molekülleri ayrı ayrı belirlemek imkânsızdır. (Klein, Hou, Bertolacini, Broadbelt, & Kumar, 2006) Bu durumda analitik kimya teknikleri izomerleri ayırt etmeksizin molekülleri sınıflara (n-parafin, izo-parafin, benzen, naftalin vb.) ayırmaya yoğunlaşmıştır.

GCxGC-TOF-MS gibi gelişmiş gaz kromatografi yöntemleri, gaz yağı örneklerine kolaylıkla uygulanabilmektedir. Ancak 400 °C'nin üzerindeki kısımlar için miktar tayini sınıflar içinde olsa bile güvensizdir. (Mondello, Tranchida, Dugo, & Dugo, 2008, s. 101-124) Günümüzde petroldeki yapıların ortaya çıkarılmasında en gelişmiş analitik kimya tekniği FT-ICR-MS'dir. Bu teknik tek bir örnekte on yedi bin civarında farklı bileşeni çözme ve tanımlama yeteneğine sahiptir. (Rodgers & McKenna, 2011, s. 4665-4687) Kimyasal formül, karbon sayısı ve DBE ile kompozisyon hakkında ayrıntılı niteliksel bilgi vermektedir. Ancak modelleme amaçları için sadece niteliksel değil, nicel bilgiye de ihtiyaç vardır ve FT-ICR-MS tekniğinin de sorunları bulunmaktadır.

Bugüne kadar FT-ICR-MS ile analiz için çeşitli iyonizasyon kaynakları seti uygulanmıştır Bu yöntemlere, örnek olarak Atmosferik Basınç Foto İyonizasyon (APPI), Elektrosprey İyonizasyon (ESI), Elektron İyonizasyon (EI) ve Alan Desorpsiyon/Alan İyonizasyon FD/FI verilebilir. Farklı iyon kaynaklarının kullanılmasının sebebi, iyon kaynağının türü değişikçe farklı molekül türleri tespit edilebilmesidir. ESI polar moleküller için işlevsel olmakta, diğer iyonizasyon yöntemleri ise polar olmayan moleküller içindir. Aromatik karakterizasyon için APPI uygundur, kalıntının ağır kesimleri için ısıl desorpsiyon ve iyonizasyon uygulamasından dolayı FD/FI daha iyi bir kaynaktır. Düşük Voltaj Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (LV-HR-MS) moleküler karakterizasyon çalışmaları için diğer bir seçenektir, ancak bu yöntemin de sınırları vardır.



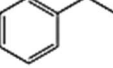
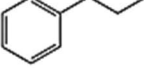


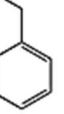

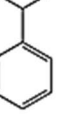
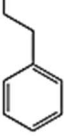
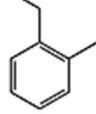
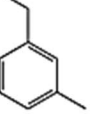
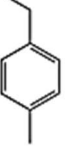

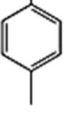
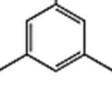
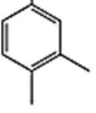

Chevron firması çalışanlarından, Boduszynski ve arkadaşları 1980'lerin sonlarına doğru petrol kalıntısının kimyasal bileşimi konusunda kapsamlı analizler yapmıştır. (Boduszynski M. M., 1987) (Boduszynski M. M., 1988) (Altgelt & Boduszynski, 1992) (Boduszynski & Altgelt, 1992) Boduszynski sadece seçilmiş tek bir tür petrol için değil çok çeşitli parafinik petrolerden,

naftenik petrolere, aromatik petrolerden asfaltenik petrolere kadar tüm petrol çeşitlerini açıklamaya çalışmıştır.

Boduszynski ve Altgelt ham petrol bileşiminin ve molekül ağırlığının kaynama noktasının bir fonksiyonu olarak ilerlemesine dayanan bir model önermişlerdir. Önerilen süreklilik yapısı petrol yapı aydınlatılması için oldukça önemlidir. Çünkü o güne kadar ayırık maddelerin petrolün içinde olabileceği düşünülüyordu. Özellikle kalıntının ciddi bir kısmını teşkil eden ve asfalten diye adlandırılan kısım üzerine çok fazla tartışma yapılmıştır. Asfaltenlerin çok yüksek molekül ağırlığına sahip oligomerik maddeler olduğu ve petrolün diğer kesimleri ile arasında yapısal yönden ciddi bir farklılık olduğu düşünülüyordu. Fakat Boduszynski ve Altgelt aslında düşük kaynama noktasına sahip yapılar ile yüksek kaynama noktalarına sahip yapıların akraba oldukları sadece daha polar olduğunu önermiştir. Boduszynski ve Altgelt, yüksek molekül ağırlığına karşılık gelen ağır terimine şiddetle karşı çıkmışlar ve tüm kesimler için bir üst moleküler ağırlık sınırı önermişlerdir. Bu devrim sayılacak bir gelişmedir. Boduszynski hatta asfalten diye adlandırılan kesimin aslında aşırı polar, birbirine  $\pi$ - $\pi$  bağ etkisi ile bağlanmış büyük aromatik yapılar olduğu teorisini ortaya atmış ve bir makalesinde (Boduszynski, McKay, & Latham, 1980, s. 123-143) aslında uygun yöntemler ile ayrıştırıldığında ham petrolün içinde n-pentanda çözünmeyen hiçbir şey olmadığını düşünmüş ve şöyle seslenmiştir “Asfaltenler, neredesiniz yahu?” (Asphaltenes, Where art thou?). 2018 yılına gelindiğinde yüksek karakterizasyon teknikleri kullanılarak Boduszynski'nin Chevron firmasındaki günümüz halefleri, Boduszynski'nin haklı olduğunu bulmuş ve şu soruyu soran makaleyi (Moir, 2018, s. 3-24) ona ithaf ederek yayınlamışlardır: Asfaltenler siz nesiniz? (Asphaltenes, What Art Thou?) Buraya kadar olan kısımda aslında ham petrolü oluşturan moleküllerin oldukça karmaşık olduğunu ve bu molekülleri teker teker bulmanın, hatta belirli bir grup halinde bile ölçmenin ileri analitik teknikler kullanılsa bile ne derece zor olduğu gösterilmiştir. Ancak ham petrol kompozisyonunu oluşturan çeşitli teknikler bulunmaktadır.

Bu tekniklerden bir tanesi (Quann & Jaffe, 1996) şu noktadan yola çıkar: ham petrolü oluşturan moleküllerin her biri bir Lego oyuncağına benzer. Nasıl ki aynı parçaları farklı şekillerde birleştirince değişik oyuncaklar elde edilebiliyorsa, petrol molekülleri de aynı parçaların farklı şekillerde birleştirilmesi ile elde edilebilir. Bunun en basit örneği n-parafinlerdir. Herhangi bir n-parafine bir  $-CH_2-$  lego parçası eklendiğinde serideki bir sonraki n-parafin elde edilebilir. Bu şekilde aslında en küçük birimden en büyük moleküle kadar tüm seri rahatlıkla oluşturulabilir.

N-parafin ve izo-parafin için kütüphaneye ihtiyaç yoktur çünkü bu işlem bilgisayar için oldukça basittir. Ancak halkalı yapılar için kütüphaneye ihtiyaç duyulmaktadır. En basit halkalı yapılar siklopentan, sikloheksan ve benzendir. Bu açıdan bakıldığında bir adet benzen halkası ve yan zincirler içeren tüm molekül serisi için sadece bir tane benzen temel molekülün kütüphaneye eklenmesi yeterli olacaktır. Bu örnekten yola çıkarak halka içeren tüm moleküller bir seri içerisinde yazılabilir. Bu durum şu şekilde aşağıda örneklenmiştir.

0	1	2	3
			
		 	    
		 	  

**Şekil 3-1 : Benzen temel molekülü serisi ilk on dört elemanı.**

Şekil 3-1'de gösterilen tüm moleküller ve  $C_{200}$ 'e kadar olan tüm seri bilgisayar tarafından sadece benzen temel molekülünden oluşturulabilir. Petrol kalıntısında  $C_{200}$  üzerinde hiçbir molekülün bulunmadığı varsayılmıştır.

Temel moleküller hafif petrol kesimlerinden elde edilen veriler eşliğinde birer birer kütüphaneye eklenmiştir. Kütüphaneye ekleme süreci başladıktan sonra bir kütüphane düzeni ortaya konulmak zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Temel molekül kütüphanesi şu şekilde tasarlanmıştır: Naftenler, tekli-, ikili-, üçlü-, dörtlü-, beşli-, altılı-, yedili-, sekizli- ve dokuzlu- aromatikler.

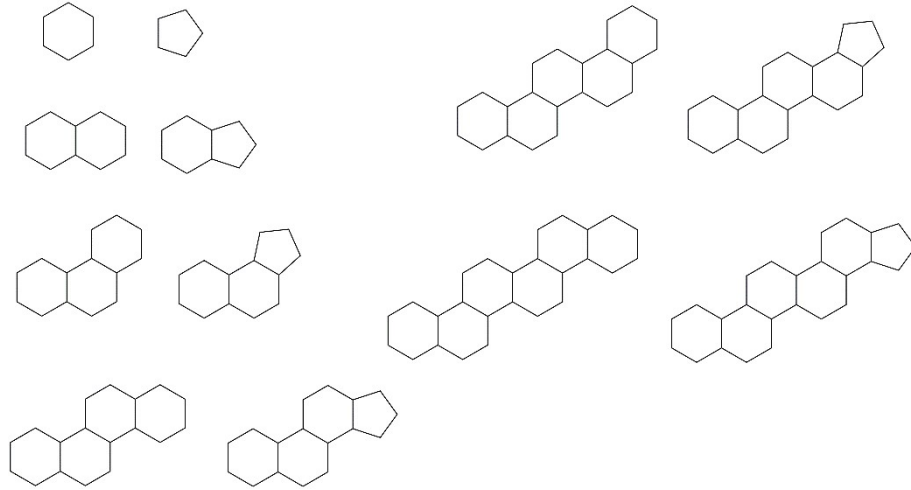
### 3.2.1. Hidrokarbon Temel Moleküller

Ham petrolde bulunan hidrokarbon temel moleküllerinin belirlenmesi ve tanımlanması için bilimsel kaynaklarda oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Tüm bu çalışmalardan elde edilen bilgilere dayanarak petrol kalıntısında bulunabilecek tüm temel moleküller öncelikle hidrokarbon olarak kütüphaneye eklenmiştir. Daha sonra kükürtlü, azotlu, oksijenli ve çoklu hetero atom içeren yapılar kaydedilmiştir.

#### 3.2.1.1. Naften Temel Moleküller

Tezde daha önce bahsedildiği gibi naften molekülleri, ham petrolde hafif naftadan itibaren ortaya çıkmaya başlamakta ve tüm kesimlerde bulunmaktadır. AVGY numunesi kullanılarak yapılan GCxGC-MS çalışmalarında sıklıkla mono-, di-, tri-, tetra-, penta-naftenlerin varlığı belirlenmiştir (Dutriez, ve diğerleri, 2009, s. 2905-2912). Daha ağır kesimlerde ayrıştırılan doymuş kesim FIMS ile incelendiğinde altılı naftenler de tespit edilmiştir (Strausz O. P., ve diğerleri, 2010, s. 5053-5072). Bu durumda, kütüphanemiz tekli naftenlerden, altılı naftenlere kadar tüm naften temel molekül birleşimlerini içermelidir. Ancak bu birleşimler çok fazladır; ayrıca petrolde genellikle altı halkalı yapılar baskın olduğundan, (Hirsch & Altgelt, 1970) beşli halkalar bu oran üzerine dağıtılmıştır. Aşağıda kütüphanemizde bulunan naften hidrokarbon temel molekülleri görülebilir. Ham petrolde ve dolayısı ile kütüphanemizde kükürtlü, oksijenli ve çoklu tip hetero atom içeren naftenler de bulunmaktadır, ancak Şekil 3.2’de sadece hidrokarbon tipleri gösterilmektedir.



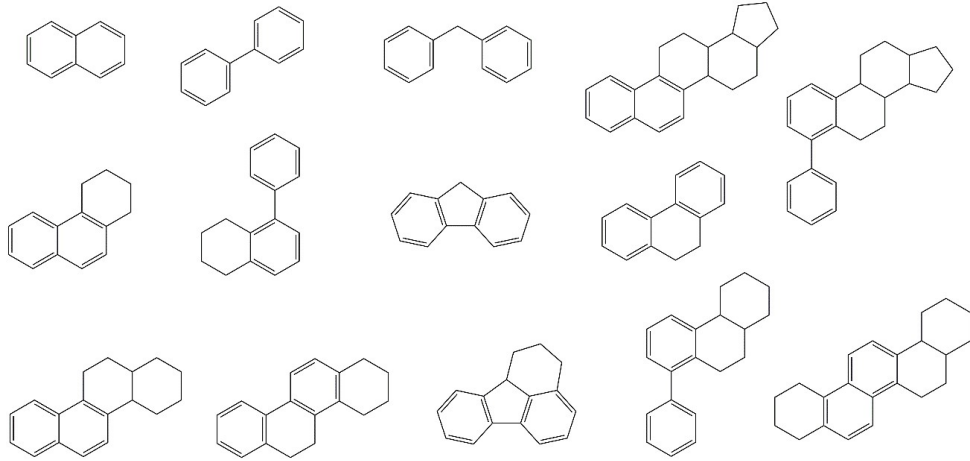


**Şekil 3-2 : Hidrokarbon naftenler temel molekül kütüphanesi elemanları.**

Naften molekülleri özellikle naftenik petrollerde oldukça fazladır. Ancak yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi aslında yapısal çeşitliliğe çok fazla katkı sağlamaz. Yapı çeşitliliğine ve olasılık artışına asıl katkı aromatik yapılardan gelmektedir. Modelimizdeki aromatik yapıtaşları bir sonraki bölümde incelenecektir.

### **3.2.1.2. Aromatik Temel Moleküller**

Aromatik yapılar ham petrolde özellikle kalıntının ağırlıkça en büyük kısmını oluşturmaktadır. HPLC ile tekli-, ikili-, üçlü-, dördü ve üstü aromatikler olarak fiziksel olarak ayrı ayrı toplanabilmektedir. Polar ve asfalten fraksiyonları da aslında aromatik fraksiyonlardır. Bu sebeple aromatikler dokuz ayrı kütüphanede toplanmıştır. Aromatik yapılar en az bir benzen halkası içermek zorundadır, bunun haricinde naften halkaları ve bifenil köprüleri de içerebilir. Naftenlerde olduğu gibi aromatiklerde de olasılıklar oldukça fazladır. Ancak tüm olasılıklar yerine hafif kısımlarda en çok karşılaşılan yapılar göz önüne alınarak bu aromatik temel molekülleri kütüphanesine eklenmiştir. Aşağıdaki şekilde ikili aromatik hidrokarbon temel molekül kütüphanesi görülebilir.



**Şekil 3-3 : Hidrokarbon ikili aromatikler temel molekül kütüphanesi elemanları.**

Aromatik temel moleküllerin yapıtaş kütüphanesine eklenmesi ile yaklaşık yüz adet merkez yapısı oluşturulmuştur. Ancak asıl çeşitlilik bu aşamadan sonra başlamaktadır. Çünkü bu noktaya kadar sadece hidrojen ve karbon atomları dikkate alınmıştır. Hâlbuki petrol kalıntısında hetero atom içeren moleküllerin sayısı oldukça fazladır. Hatta neredeyse tüm moleküller en az bir adet hetero atom içeriyor denilebilir (Boduszynski, 1987). Bu durumda karşılaşılma sırasında göre kükürt, azot, oksijenli ve çoklu hetero atomlu yapılar sırası ile temel molekül kütüphanesine eklenmiştir.

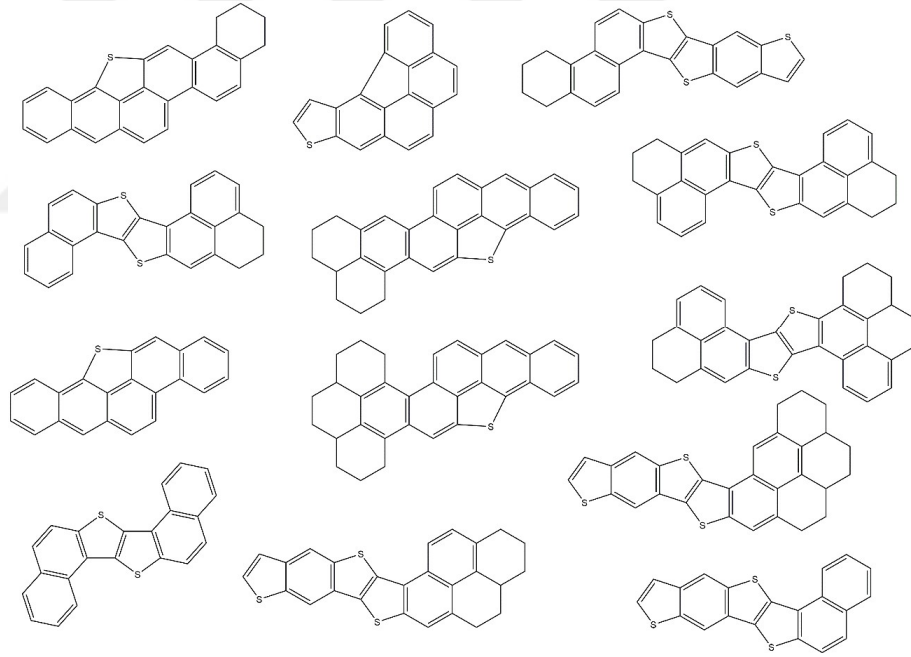
### 3.2.2. Tek Tip Hetero Atom İçeren Temel Moleküller

Kükürt atomu içeren bileşenler rafinerilerde özellikle kükürt giderme reaktörlerinde sorunlara neden olabilmektedir. Birçok reaktörün çalışma şartları veya kapasitesi bu bileşenlerin kinetikleri ile ilgilidir. Bu durumda özellikle Avrupa Birliği yasa ve yönetmeliklerinin getirdiği çevresel yükümlülükler ile motorin ve benzin gibi yakıtlarda giderilemeyen, geride kalan kükürtlerin ne tip olduğu oldukça önem kazanmıştır. Çalışmalar ile bir çok kez en zor giderilen kükürtlerin aromatik merkezlerde yani yapıtaşlarında bulunduğu görülmüştür. Azotlu moleküller hidro kırılım ünitelerinde kükürtlü moleküllere göre daha büyük sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple azotlu moleküllerin modelde yer alması oldukça önemlidir. Bunun haricinde AVGY'ye kadar genellikle oksijen atomu yok farz edilebilir ve bu modele çok fazla hata getirmez. Ancak oksijen özellikle petrol kalıntısında ciddi miktardadır. Bu sebeple mutlaka modelimizin içinde olmalıdır.

### 3.2.2.1. Kükürt İçeren Temel Moleküller

Halkalı yapılar içerisinde kükürt tek tiptir, bu tip tezde daha önce anlatıldığı gibi dört karbon ve bir kükürt atomunun birleşimi ile oluşan beş elemanlı bir halka yapısı olan tiyofendir. Özellikle kaynama noktası artıka tek bir merkez içerisinde iki tiyofen birlikte görülmeye başlar. Bu tiyofenler genellikle konjüge bir şekilde bulunur. (WO Patent No. 2010114587, 2010) (US Patent No. 2010218585, 2010) Bunun haricinde yapı aydınlatma çalışmalarında yan zincirleri budanmış yapılarda özellikle yüksek çözünürlüklü MS ile tek merkezde 3 kükürt atomu görülmüştür. (WO Patent No. 2009051742, 2009) (US Patent No. 7598487, 2009)

Tüm bu çalışmaların derlenmesi ile kükürt atomu içeren temel moleküller kütüphanelere dağıtılmıştır. Aşağıdaki şekilde altı aromatik halkalı ve hetero atom olarak sadece kükürt atomu içeren temel molekülleri kütüphanesi gösterilmektedir.



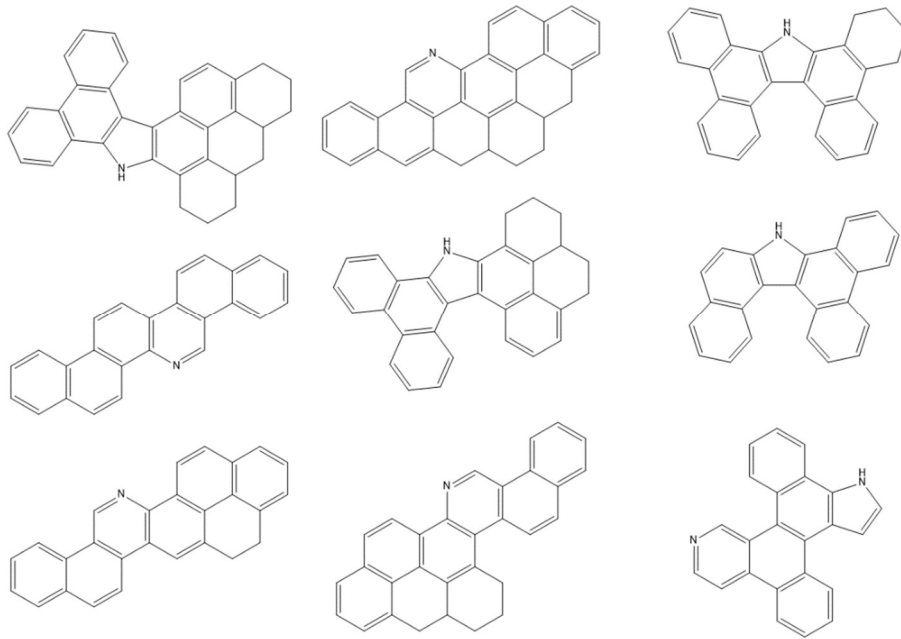
**Şekil 3-4 : Kükürt içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları.**

Kükürt atomundan sonra kalıntı reaksiyonlarını en çok etkileyen ikinci atom azottur. Azot özellikle aromatik yapıdaki moleküllerin hidrojenle doyurulması reaksiyonlarını etkilediğinden giderilmesi için özel dikkat verilen bir atomdur. Aslında azotun toplam miktarından ziyade, önemli olan azotun hangi formda olduğudur.

### 3.2.2.1. Azot İçeren Temel Moleküller

Azot atomu içeren moleküller kükürt atomu içeren moleküllere göre daha karmaşıktır. Bu yapılarda nötr veya bazik olabilirler. Kükürt atomunun aksine azot atomu hem altı atomlu hem de beş atomlu moleküllerde bulunabilir. Bu sebeple aynı aromatik sayısında tek azot atomu içeren temel molekül kütüphanesi tek kükürt atomu içeren kütüphaneye göre daha geniştir. Ancak iki azot içeren merkezler kükürtlere nazaran daha azdır. Yine kükürdün aksine aynı merkezde üç azot bulunmamaktadır.

Yüksek çözünürlüklü MS çalışmalarının derlenmesi ile sadece azot atomu içeren yapıtaşları kütüphanelere dağıtılmıştır. Aşağıdaki şekilde altı aromatik halkalı ve hetero atom olarak sadece azot içeren kütüphane elemanları gösterilmektedir.

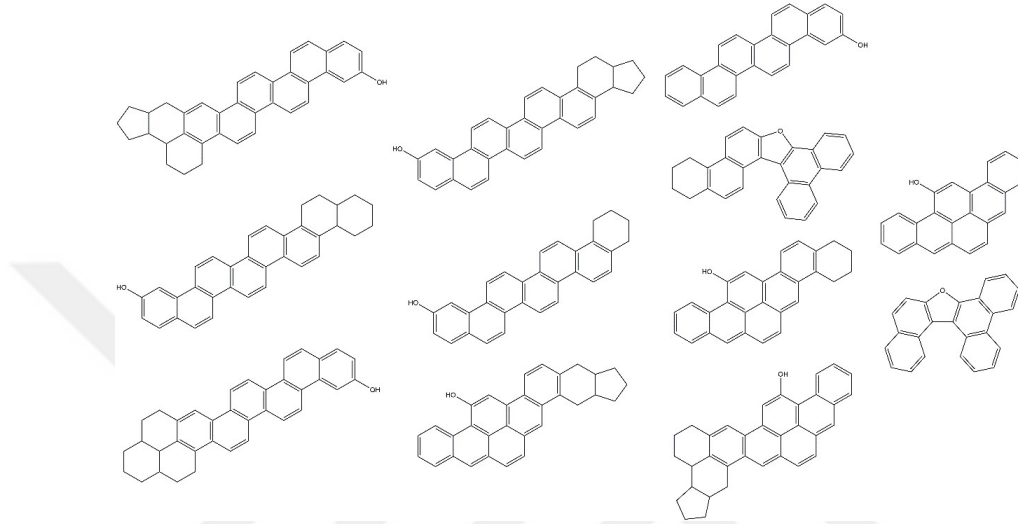


**Şekil 3-5 :** Azot içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları.

Petrol kalıntıları reaksiyonlarının modellenmesinde genellikle kükürt ve azot atomu içeren moleküller dikkate alınır. Özellikle AVGY'ye kadar olan kısım için bu varsayım oldukça yeterlidir. Ancak vakum kalıntısı önemli miktarda oksijen de içermektedir. Bu oksijenin reaksiyonlara etkisi önemsenmeyecek kadar az olmadığı için kütüphanemize oksijenli yapıları da eklenmiştir.

### 3.2.2.2. Oksijen İçeren Temel Moleküller

Oksijen atomu petrol kalıntısında birçok farklı formda olabilir. Karboksilik asit, alkol, eter, furan, fenol bunlardan bir kaçıdır. Oksijen atomu içeren temel moleküller, kütüphanemizde fenol ve furan şeklinde bulunur.



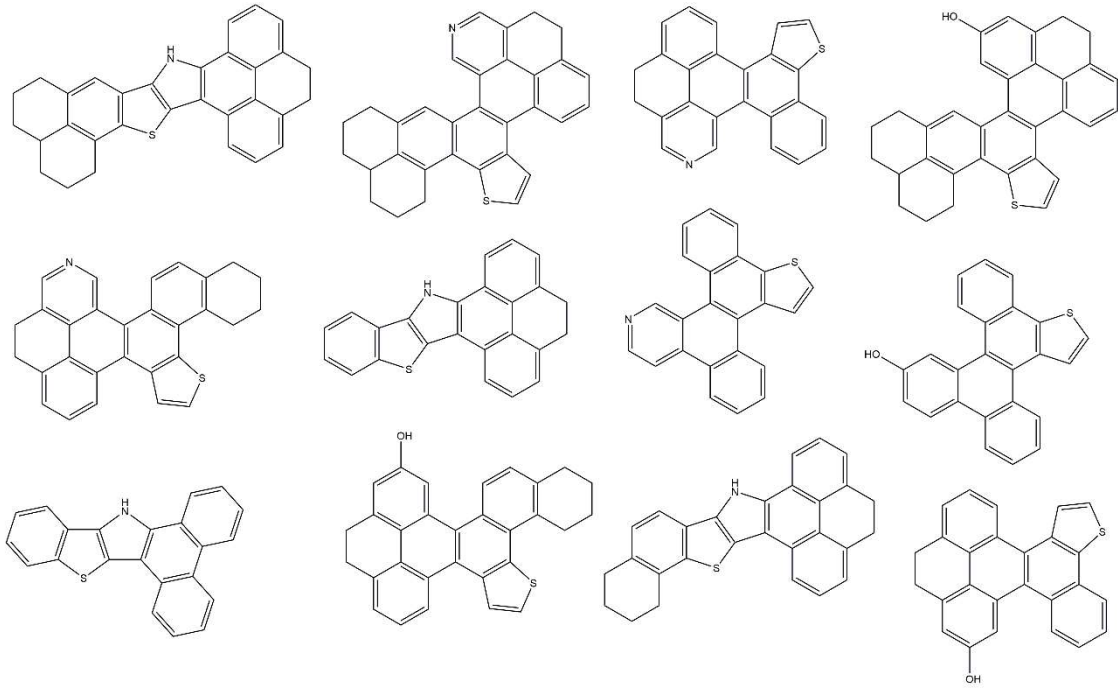
**Şekil 3-6 : Oksijen içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları.**

Petrol kalıntılarında furan ve fenol haricinde karboksilik asit yapıları da bulunmaktadır. Ancak karboksilik asit zincir üzerinde bulunduğu için karboksilik asitler yapıtaşları ile kütüphaneden gelmemekte bunun yerine yan zincirler ile birlikte oluşturulmaktadır. Fenol de aslında teknik olarak yan zincir elemanı olmasına rağmen genelde aromatik merkeze tek bir bağ ile bağlı olduğundan kütüphaneden doğrudan gelmektedir.

Petrol kalıntılarında, saf hidrokarbon, kükürt, azot ve oksijen içeren yapıların yanında çoklu tip hetero atom içeren yapılar da bulunmaktadır. Özellikle amitler, quinolonlar gibi yapılar sıklıkla raporlanmaktadır. Bu durumda bu yapıların da kütüphaneye eklenmesi gerekmektedir.

### 3.2.3. Çoklu Tip Hetero Atom İçeren Temel Moleküller

Tespit edilen çoklu hetero atom içeren moleküller belirli sınıflara aittir. Bu sebeple matematiksel olasılık olarak çok gibi düşünülse de gözlemler farklı bir hikâye anlatmaktadır. Aynı örnekten devam ederek aşağıdaki şekilde altı aromatik halka ve çoklu tip hetero atom içeren yapıtaşları görülebilir.

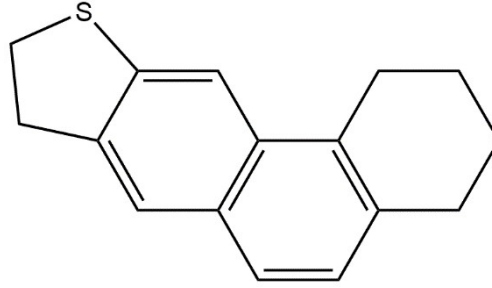


**Şekil 3-7 : Çoklu tip hetero atom içeren altı aromatik halkalı temel molekül kütüphanesi elemanları.**

Bu aşamada şu noktanın tekrar belirtilmesinde fayda vardır: Genel kimyada sözgelimi iki kükürt atomu içeren molekül de çoklu tip hetero atom içeriyor kabul edilirken, bu tezde oluşturulan modelleme tekniğinde bu molekül tek tip hetero atom içeriyor şeklinde kabul edilmektedir. Bunun sebebi kükürt, azot ve oksijen için bağımsız dağılımların bulunmasından dolayıdır. Temel molekül kütüphanesi oluşturulduktan sonra yan zincirlerin eklenmesi aşamasına geçilmiştir.

### 3.4 PETROL KALINTISI MOLEKÜLLERİNİN BİLGİSAYARDA ŞİFRELENMESİ YÖNTEMİ

Petrol kalıntısı içerisinde bulunan moleküllerinin bilgisayar ortamında ifade edilebilmesi için atomların birleşme ayrıntıları açık olarak gösterilmelidir. Örnek olarak ham petrolün ağır kesimleri üzerine yapılmış çalışmalarda birçok petrol türünde ortak olarak bulunan ve bu çalışmada da kütüphaneye eklenen thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünü ele alalım. Bu molekülün iki boyutlu gösterimi takip eden şekilde verilmiştir.



**Şekil 3-8 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün 2 boyutta gösterilmesi.**

Yukarıdaki şekil incelendiğinde dört adet halkalı fonksiyonel grubun bir araya geldiği görülmektedir. Kimyasal ifade ile yapı iki aromatik halka (sol baştan ikinci ve üçüncü) ve iki naftenik halkanın (sol baştan birinci ve dördüncü) bir araya gelmesi ile oluşmuştur. Bu molekül koklaştırma reaksiyonları sırasında parçalanabilir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşacak yeni ve küçük moleküllerin takibi için grupların numaralandırması doğru olacaktır.

**Tablo 3-1 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünde bulunan gruplar.**

Grup numarası	
1	Naftenik halka (1.)
2	Aromatik halka (1.)
3	Aromatik halka (2.)
4	Naftenik halka (2.)

Naftenik halkalar incelendiğinde birinci grup ile dördüncü grup arasında fark olduğu görülmektedir. Birinci grup kükürt atomu içeren beş elemanlı bir halkadır, dördüncü grup ise altı eleman içermekte ve karbon ve hidrojen dışında atom içermemektedir. Bu durumda yapıların olası tipleri de numaralandırılmalı ve belirtilmelidir. Petrol moleküllerinde bulunan grup tiplerinin bu çalışmadaki numaralandırmaları takip eden tabloda verilmiştir.

**Tablo 3-2 : Moleküllerin kodlanmasında kullanılan kimyasal grup tipleri.**

Kimyasal Grup Tipleri	
1	Alifatik yan zincir
2	Aromatik halka
3	Naftenik halka
4	Serbest olefin
5	Serbest parafin
6	Olefinik yan zincir
7	Yapıtaşları arası zincir

Bu durumda örnek olarak seçilen molekülün grup numarası ve grup tipi bilgilerini içeren güncellenmiş tablo aşağıdaki gibidir.

**Tablo 3-3 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen'deki grupların kod gösterimleri.**

Grup numarası	Grup Tipi
1	3
2	2
3	2
4	3

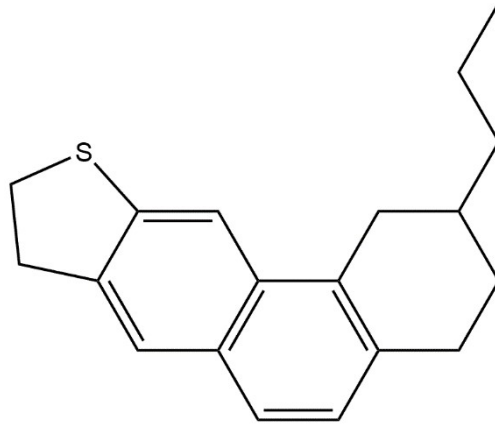
Şu ana kadar gelişen tabloda bir molekülde kaç grup olduğu ve grupların tipleri görülebilmektedir. Ancak bu durumu sağlayan başka yapılar da oluşturulabilir. Örneğin, naftenik halkaların beşli mi yoksa altılı mı olduğunun bilinmesi gereklidir. Bu sebeple gruptaki atom sayısı isimli bir kolon daha tanımlara eklenmiştir. Böylelikle ister aromatik ister naftenik olsun, beşli ve altılı aromatik yapılar birbirinden ayrılmış ve modelin yapı zenginliği arttırılmıştır.

**Tablo 3-4 : Thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen'deki atom sayıları kod gösterimleri.**

Grup numarası	Grup Tipi	Grup Atom Sayısı
1	3	5
2	2	6
3	2	6
4	3	6

Örnek olarak seçilen thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülü aslında bir temel moleküldür, bu durumda temel moleküllere bağlı alkil zincirlerin bu gösterim şeklinde nasıl ifade edileceği açıklanmalıdır. Yapıya eklenen bu alkil zincirlerin bilgisayar ortamına tanıtılabilmesi için tabloya yeni bilgiler eklenmelidir. Bu durumda yan zincirler yeni bir grup olarak adlandırılmalıdır. Kimyasal grup tiplerinde alifatik yan zincirler “1” numara ile adlandırılmıştır. Yan zincirler çeşitli boylarda olabilir, yani kimi yan zincir bir elemanlı iken, kimi yan zincirde birden fazla eleman olabilir.





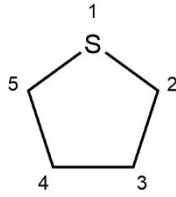
**Şekil 3-9 : Temel molekülün yan zincir alması örneği.**

Yukarıdaki şekilde bulunan molekülü ele alalım, bu molekülde beşinci grup propil zinciridir. Grup tipi takip eden tabloda görüldüğü gibi alifatik yan zincir olup “1” ile kodlanmıştır, grup atom sayısı ise dördür. Burada üç yerine dört sayısı kullanılması bağlantı noktasındaki atomun iki grup arasında ortaklaşa kullanılmasıdır. Bu durum daha önce naftenik ve aromatik halkar kısmında örneklerle açıklanmıştır.

**Tablo 3-5 : Moleküller için örnek kodlama yöntemi.**

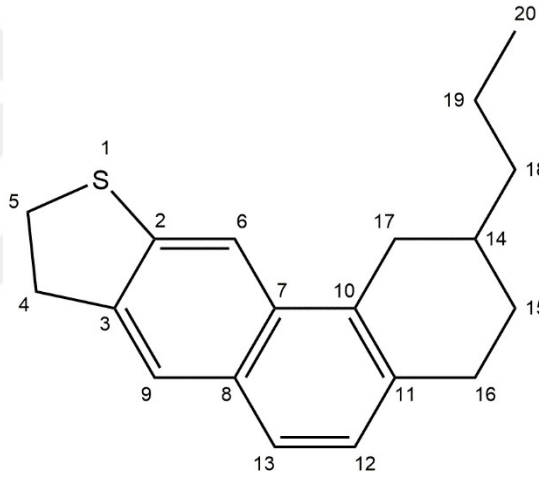
Grup numarası	Grup Tipi	Grup Atom Sayısı
1	3	5
2	2	6
3	2	6
4	3	6
5	1	4

Ayrıca alkil zincirlerin çekirdek yapı üzerinde naftenik halkalara mı yoksa aromatik halkalara mı bağlı olduğu kimyasal olarak önemlidir ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlere etki etmektedir. Koklaştırma reaksiyonlarının doğru şekilde modellenmesi için atomların adreslemesi yapılmalıdır. Adreslemeyi basitçe anlatmak için beş elemanlı, bir adet kükürt içeren, naftenik bir halka olan thiolane’i ele alalım.



**Şekil 3-10 : Thiolane'in adreslemesi.**

Bu molekülün beş adet atomu vardır ve herhangi bir reaksiyon sonucu bu halkanın açılması halinde bu atomların birbirine bağlantı sırası önemlidir. Bu sebeple kükürt atomundan başlayarak saat yönüne doğru atomlar numaralandırılır. Bu yöntem izlenerek her bir gruba numaralandırma yapılır. Bu durumda propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülü aşağıdaki gibi numaralandırılacaktır.



**Şekil 3-11: Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün numaralandırılması.**

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi kimi atomlar gruplar arasında paylaşılmaktadır. Örneğin iki ve üç numaralı atomlar hem birinci gruba hem de ikinci gruba aittirler. Bu bilgi de yine molekül tablolarına takip eden tablodaki gibi aktarılmıştır. Numaralandırılan grupların grup tipi ve atom sayısı bilgilerinin yanına hangi atomlardan oluştuğu bilgisi eklenmiştir.

**Tablo 3-6 : Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün grup tablosu.**

Grup No	Grup Tipi	Grup Atom Sayısı	Grup Atomları					
1	3	5	1	2	3	4	5	0
2	2	6	6	7	8	9	3	2
3	2	6	10	11	12	13	8	7
4	3	6	14	15	16	11	10	17
5	1	4	14	18	19	20		

Tablo 3-6 yalnızca moleküllerin yapılarını tarif etmek için yeterlidir. Kimyasal reaksiyonlarda en önemli etkenlerden biri de bu molekülleri oluşturan atomların tipleridir. Takip eden tabloda bir matris halinde ifade edilen her bir atom için bir sıra açılıp, ilgili atomun tipi yanına yazılmalıdır. Bu nedenle bir başka tabloya ihtiyaç duyulmaktadır. Yukarıdaki tablo grup temelinde bilgi verirken yeni oluşturulacak tablo atom düzeyinde bilgi verecektir.

Petrol kalıntıları için olası atom tiplerinin bir kısmı aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Petrol içerisinde görece daha az bulunan azot, oksijen ve metal atomları için de tip tanımlaması yapılmıştır, ancak gösterim kapsamında değerlendirilmemiştir.

**Tablo 3-7 : Petrol kalıntıları içindeki olası atom tipleri.**

Atom Tipleri		
1	-CH <sub>3</sub>	Metil
2	-CH <sub>2</sub> -	Metilen
3	>C=	İç aromatik
4	-CH=	Çevre aromatik
5	-CH <sub>2</sub> -	Çevre naftenik
6	CH <sub>2</sub> =	Alfa olefin karbon
7	-CH=	İç olefin
8	-CH-	Metin
9	-CH <sub>2</sub> -	Merkezler arası atom
10	-CH-	İç naftenik
11	-S-	Sülfid
12	-SH	Tiyol
13	-S-	Aromatik kükürt

Örnek molekül için atom tablosu yukarıdaki tabloda verilen bilgiler kullanılarak aşağıdaki şekilde başlatılmıştır. Grup tablosunda numaralandırılmış olan tüm atomlar listelenmiştir. Örnek molekülde toplam atom sayısı on yedi olduğu için birden on yediye kadar tüm atomlar sıralanmış ve ilgili atom tipleri de yukarıdaki tabloda belirtilen numaralara göre eklenmiştir.

**Tablo 3-8 : Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen molekülünün atom tipi tablosu**

Atom numarası	Atom tipi
1	13
2	3
3	3
4	5
5	5
6	4
7	3
8	3
9	4
10	3

11	3
12	4
13	4
14	10
15	5
16	5
17	5
18	2
19	2
20	1

Atom tipleri de belirlendikten sonraki önemli adım petrol kalıntısı reaksiyonlarının takibi için hangi atomun hangi atoma bağlı olduğunun belirlenmesidir. Moleküllerin kodlanmasında hidrojen atomları gösterilmemekte ve üçüncü derece (tertiary) bağlar modelleme kolaylığı bakımından yok farz edilmektedir. Bu nedenle her bir atomun bağlı olabileceği üç atom olabilir. Bu durumda bir numaralı atom iki ve beş numaralı atoma bağlıdır. Üçüncü bir atom yoksa tabloda “0” ile gösterilir. İki numaralı atom ise hem üç, hem bir hem de altı numaralı atoma bağlıdır. Tüm atomlar için bu sıralama takip edildiğinde aşağıdaki tablo oluşturulabilir.

**Tablo 3-9: Propil-thiatetrasiklo-heptadeka-pentaen'deki atom tipi ve bağları tablosu**

Atom no	Atom tipi	Atom Bağı 1	Atom Bağı 2	Atom Bağı 3
1	13	2	5	0
2	3	3	1	6
3	3	4	2	9
4	5	5	3	0
5	5	1	4	0
6	4	7	2	0
7	3	8	6	10
8	3	9	7	13
9	4	3	8	0
10	3	7	11	17
11	3	10	12	16
12	4	11	13	0
13	4	8	12	0
14	10	15	17	18
15	5	14	16	0
16	5	11	15	0
17	5	10	14	0
18	2	14	19	0
19	2	18	20	0
20	1	19	0	0

Moleküllerin bilgisayar kodunda gösterim yöntemlerinden sonra moleküllerin oluşturma aşamasına geçilebilir. Elimizdeki deneysel veriler tek tek moleküller hakkında bilgi vermediği

için model ile oluşturulan moleküllerin kimliği ve sayısı bir yöntem ile bulunmalıdır. Bu yöntem bir en uygun şekilde sokma algoritmasının yönlendirdiği Monte Carlo yöntemidir. Bir sonraki adımda bu en uygun şekilde sokmanın nasıl çalıştığından bahsedilecektir.

### 3.5. PETROL KALINTISI İNŞA YÖNTEMLERİ

Bu tezde petrol kalıntısı iki yöntem ile inşa edilmiştir. İlk yöntem nitelik inşa (Nİ) yöntemidir. İkinci yöntem ise molekül inşa (Mİ) yöntemidir. Bu başlık altında bu tezin oluşturulması sırasında geliştirilen Nİ ve Mİ yöntemlerinin açıklanmasına ayrılmıştır.

Petrol kalıntısının içinde gerçekten bulunan tüm moleküllerin inşa edilmesi mümkün olmadığı gibi aynı zamanda da amaç dışıdır. Bu sebeple sadece belirli sayıda oluşturulacak moleküllerin veya dağılımların petrol kalıntısının içeriğini, fiziksel ve kimyasal özelliklerini en yakın şekilde temsil etmesi gerekmektedir.

#### 3.5.1. Nitelik İnşa Yöntemi

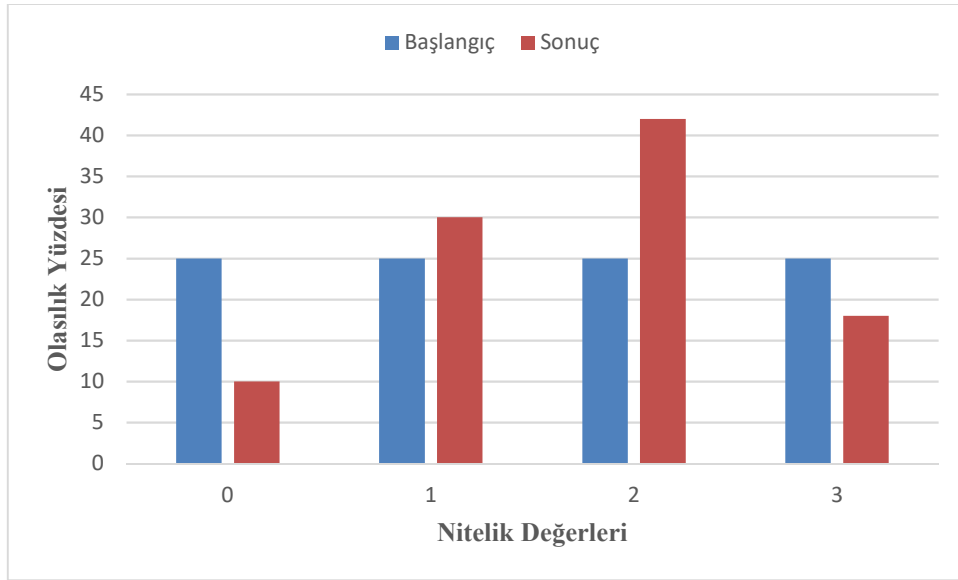
Nitelik inşa yöntemi amacı petrol kalıntısını yapısal dağılımlar yönünden karakterize etmektir. Hedefi ise detaylı analitik testlerinden elde edilecek dağılımlarına kâfi yakınlıkta dağılımlar elde etmektir. Bu yöntem şu temel ilkeye dayanmaktadır: Petrol kalıntısı, aromatik halka, naftenik halka sayısı, yan zincir ikame yüzdesi, yan zincir uzunluğu, kükürt atomu sayısı gibi içerdiği moleküllere ait özelliklerin bir dizi olasılık dağılım fonksiyonları kullanılarak ifade edilebilmektedir. Diğer bir deyişle bahsi geçen bu niteliklerin dağılımları petrol kalıntısının özelliklerini oluşturan moleküllerin temel taşları olup, kalıntı içerisindeki herhangi bir molekül bu dağılımlar temel alınarak oluşturulabilir.

Nİ yöntemi öncelikle dağılımlara ihtiyaç duymaktadır. Petrol kalıntısı için şu dağılımlar belirlenmiştir:

1. Aromatik halka sayısı
2. Naftenik halka sayısı
3. Hetero atom sayısı
4. Alkil zincir ikame yüzdesi
5. Alkil zincir uzunluğu
6. Metil yan dal sayısı

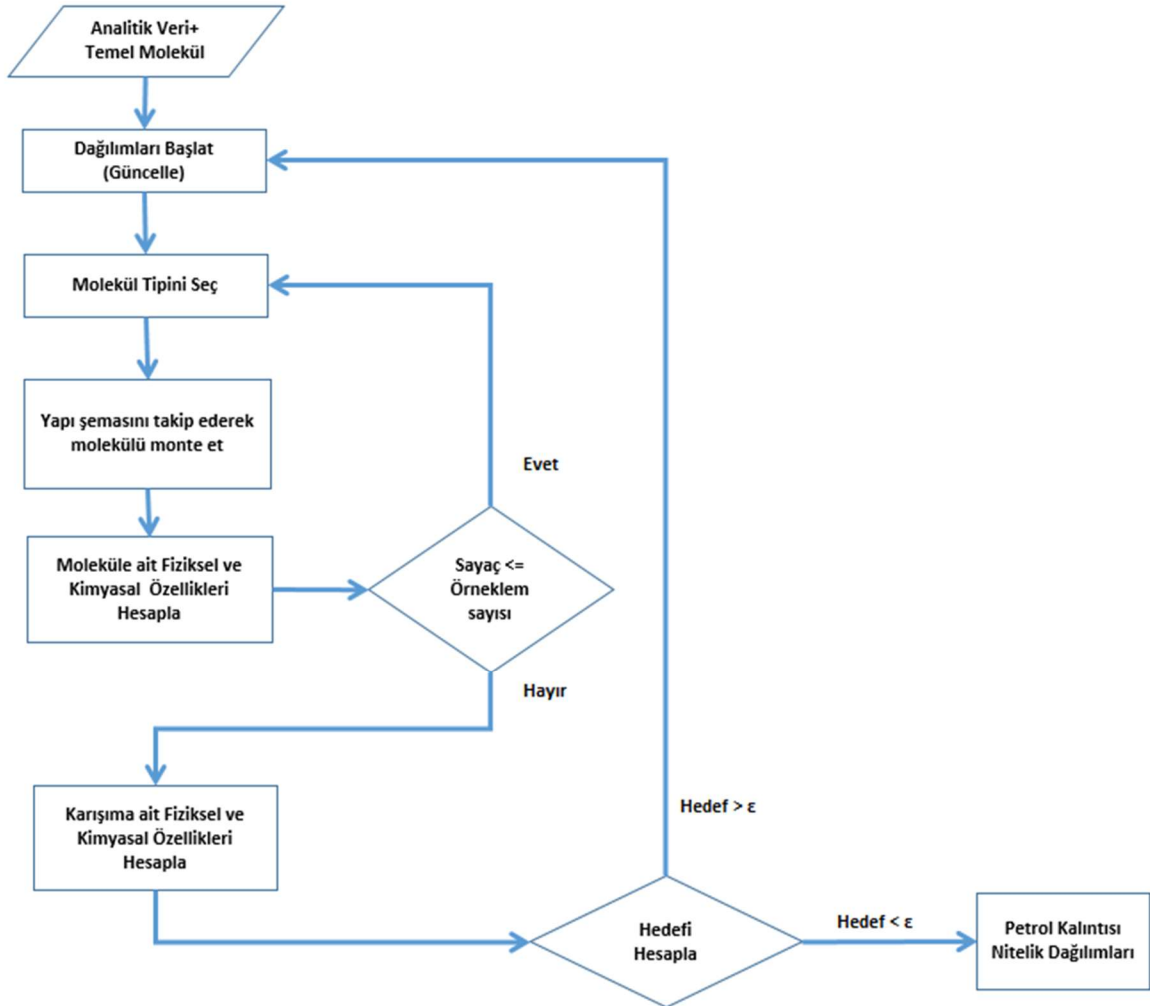
7. Kükürt atom sayısı dağılımı
8. Azot atom sayısı dağılımı
9. Oksijen atom sayısı dağılımı
10. Oksijen tip dağılımı
11. Kükürt tip dağılımı
12. Azot tip dağılımı

Bu dağılımlar için öncelikle eşit olarak dağıtılır, çünkü mantıken bu yöntemin başlangıcında kalıntı hakkında herhangi bir bilginiz yoktur. Bu sebeple aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı dağılımı gibi dağılımlar eşit olmak zorundadır. Bu olguyu bir örnek ile açıklayalım. Farz edelim ki bir nitelik sıfır, bir, iki veya üç değerini alıyor olabilsin. Bu durumda başlangıç aşamasında bu değer ile ilgili deneysel bir bilginiz olmadığı için başlangıç değeri her olasılığa eşit dağılmış olmalıdır. Bu durumda dört olasılık için de değer yüzde yirmi beştir; bu değerler Şekil 3-12’de mavi çubuklar ile gösterilmiştir. Eğer beş olasılık olsa idi bu değer yüzde yirmi olacaktı. Bir de bu dağılıma ait uzun kapsamlı analitik kimya deneyleri ile elde edilen deneysel değerler olduğunu düşünelim. Bu değerler sonuç ismi ile Şekil 3-12’de gösterilen kırmızı çubuklardır.



**Şekil 3-12 : Rastgele bir nitelik değeri için başlangıç ve sonuç dağılım değerlerinin gösterimi**

Sonuç olarak Nİ yönteminin görevi niteliklerin sonuç dağılımlarını detaylı analitik testlere ihtiyaç duymadan sağlamaktır. Peki, Nİ yönteminin takip ettiği esas yol nedir. Bu yol Şekil 3-13'te açıklanmıştır.



Şekil 3-13 : Petrol kalıntısı yapısı nitelikleri inşa şeması.

Öncelikle basit analitik testlerden elde edilecek verilere ihtiyaç vardır. Çünkü her bir petrol kalıntısı dağılımı bu değişik analitik testlere göre şeklini uyarlayabilmelidir. Dağılımların kendilerine ait basit fiziksel ve kimyasal değerler yoktur. Ancak bu dağılımların birleştirilmesi ile elde edilebilecek moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Bu durumda bu dağılımların birer birer seçilerek monte edilmesi gereklidir. Bu montaj esnasında kimya kurallarına uyulmalıdır. Gerçek petrol kalıntısında kimya kuralları dışına çıkan herhangi bir molekül yoktur. Ancak bilgisayar ortamında pek ala yanlış düşülebilir. Bu tip yanlışların engellenmesi için bir yapı diyagramı takip edilmelidir ki fiziksel olarak mümkün olmayan bir

molekül inşa edilmesin. Bu konu ilaveten bilgisayar kaynakları için de epeyce önemlidir. Çünkü gerçek hayatta karşılığı olmayan moleküllerin de üretilip daha sonra bu moleküllerin yok edilmesi mümkündür ancak bu yol bilgisayar kaynaklarını oldukça yorar. Bu tür denemeler tarafımdan yapılmış olup, bu yöntem bilgisayar kaynaklarını oldukça zorlamaktadır.

Şemadaki bir sonraki adımda monte edilen moleküle ait fiziksel ve kimyasal özellikler hesaplanmaktadır. Tek bir moleküle ait değerlerin petrol kalıntısının tümünü ifade edemeyeceğinden örneklem değeri kadar bu işlem tekrar edilmelidir. Örneklem değeri kadar molekülün oluşturduğu karışıma ait analitik test değerleri, deneysel değerleri ile uyuşmuyorsa dağılımlar en uygun şekillerinde değildirler. Bu sebeple dağılımların şekilleri değiştirilir ve işlem tekrarlanır. Bu süreç en az iki yüz kez tekrar edildiğinde dağılımlara en uygun şekiller elde edilmiş olunur.

### 3.5.1.1. Yapı ağacı diyagramı

Petrol kalıntısı tek bir dağılımla değil birçok dağılım ile temsil edilir. Bu dağılımların seçilme sırası önemlidir. Bazı dağılımlar bir önceki seçime göre es geçilebilir veyahut aynı dağılımın seçimi birçok kez tekrar ettirilebilir. Bu gibi sebepler ile bir düzen oluşturulmalı ve molekül oluşturulma aşaması sırasında dikte ettirilmelidir ki kimyasal olarak mümkün olmayan veya kimyasal olarak mümkün olsa bile petrol kalıntısında olması olası olmayan moleküller oluşturulmasın. Aşağıda bilgisayar tarafından oluşturulan tüm moleküllere dikte ettirilen yapı ağacı diyagramı gösterilmektedir.

**Tablo 3-10 : Petrol kalıntısı yapı ağacı diyagramı**

Adım numarası	Karar
1	Aromatik halka sayısı
2	Naftenik halka sayısı
3	Hetero atom sayısı
4	Temel molekül konfigürasyonu
5	Alkil zincir sayısı (naftenik dışsallarda)
6	Alkil zincir sayısı (aromatik dışsallarda)
7	Naftenik zincirleri için konum belirleme
8	Aromatik zincirleri için konum belirleme
9	Karbon sayısı
10	Metallerin sayısı
11	Metaller için konum (teker teker)
12	(S, N, O)'ların sayısı (teker teker)
13	ayrı O atomu mu yoksa -COOH mı?
14	-COOH için konum
15	-O- veya -OH tercihi



16	-OH için konum
17	-O- için konum
18	-S- veya -SH
19	-SH için konum
20	-S- için konum
21	-NH <sub>2</sub> veya -NH <sub>3</sub>
22	-NH <sub>3</sub> için konum
23	-NH <sub>2</sub> için konum

### 3.5.2. Molekül İnşa Yöntemi

Petrol kalıntısının moleküler olarak oluşturulması sürecine ilk adım, molekül tipini belirlemektir: parafinler, naftenler, aromatikler veya çok merkezli aromatikler. En basit molekül oluşturma süreci parafinler ile yürütülmektedir. Bu sebeple öncelikle parafin oluşturma adımları anlatılacaktır.

Molekül tipi olarak parafin seçilmiş ise, yapılacak ilk iş ana zincir uzunluğu örneklemektir. Eğer parafinler içinde en basit tip olan normal parafinlere ait bir molekülümüz var ise bu noktada molekül oluşturma adımı tamamlanmış olacaktır. İzo-parafin tipi için bağlantı noktalarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu durumda hem kaç tane yan dal olduğu sorusu, hem de bu yan dalların nerelerde bulunduğu sorusu cevaplanmalıdır. Yan dallar uzunluğu için modelimizde sadece bir uzunluğu seçim için açık olduğundan bu soru sorulmamaktadır. Eğer molekülümüzde hetero atom bulunmuyor ise izo-parafinler için de bu aşamada molekül oluşturma işlemi tamamlanmış olacaktır.

Hetero atomlardan S, N ve O düşünülmüştür. Parafinler için hetero atom değerleri için çeşitli kısıtlamalar vardır. Doymuşlar kükürt ve azot yönünden fakirdir, bu nedenle sadece S<sub>1</sub> ve N<sub>1</sub> sınıfları dikkate alınmıştır. Yani bir molekül sadece bir tane S veya N içerebilir. Aynı anda hem S hem de N içeremez. Bunun yanında oksijen atomu için ise O<sub>1</sub> ve O<sub>2</sub> grupları mümkün kılınmıştır. Yani oksijen bir veya iki adet olabilir. Yine eğer oksijen parafin molekülünde hetero atom olarak bulunuyorsa, bu molekül kükürt veya azot içeremez. Hetero atom sayıları belirlendikten sonra sıra hetero atom tiplerine gelir.

Sülfid, merkaptan, alkol, eter, birincil ve ikincil amin fonksiyonel grupları, örneklenmiş -CH<sub>2</sub> veya -CH<sub>3</sub> grubunun ilgili grup ile yer değiştirmesiyle dikkate alınır. Sadece karboksilik asitler için, sondaki metil grubu çıkartılır ve yerine bir karbonil grubu eklenir, bu karbonil grubuna da bir alkol grubu ilave edilerek, karboksilik grubu haline getirilir.

**Tablo 3-11 : Petrol kalıntısı parafin molekülleri için oluşturma adımları.**

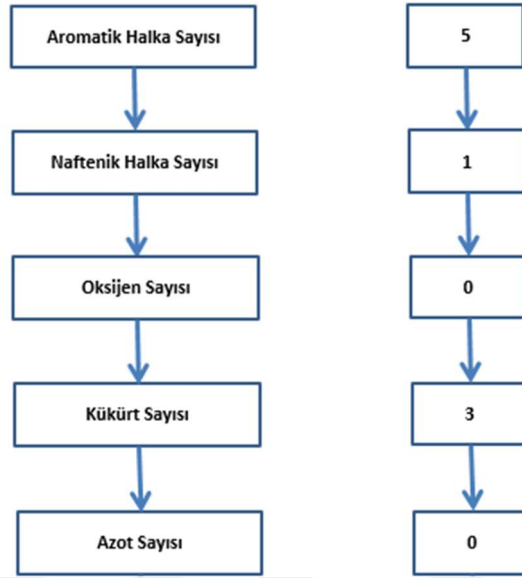
Oluşturma Adımları	Yöntem
Karbon sayısını seçin	-
Dallanma sayısını seçin	Tez içinde anlatılmıştır.
Metil pozisyonları seçin	Tekrar torbaya dönmüş veri örnekleme
Hetero atom sayısını seçin	Tez içinde anlatılmıştır.
Eğer O = 2 ise, sona bir karboksil grubu ekleyin	-
Eğer O = 1 ise, tipi seçin (eter veya alkol)	-
Eğer alkol ise, son metili alkol ile değiştirin	-
Eğer eter ise, etere konum bulun	CH <sub>2</sub> pozisyonlarından birini seçin
Metileni eter ile değiştirin	-
Eğer S = 1 ise tipini seçin (sülfid veya merkaptan)	-
Eğer merkaptan ise, merkaptana konum bulun	CH <sub>3</sub> pozisyonlarından birini seçin
Metili merkaptan ile değiştirin	-
Eğer sülfid ise, sülfid için konum bulun	CH <sub>2</sub> pozisyonlarından birini seçin
Metileni sülfid ile değiştirin	-
Eğer N = 1 ise, tipi seçin (birincil veya ikincil)	-
Eğer birincil ise, birincile konum bulun	CH <sub>3</sub> pozisyonlarından birini seçin
Metili birincil ile değiştirin	-
Eğer ikincil ise ikincil için konum bulun	CH <sub>2</sub> pozisyonlarından birini seçin
Metileni ikincil ile değiştirin	CH <sub>2</sub> pozisyonlarından birini seçin

Herhangi bir petrol kalıntısının bir parçası olamayacak kadar düşük kaynama noktasına sahip moleküller oluşturmamak için, yapılara kaynama noktası kısıtları dayatılır. Bu sayede olası tüm parafinleri örnekleme, nüfusa ekleme ve ardından karışımda olması mümkün olmayan molekülleri silme işleminin getirdiği yük bertaraf edilmiş olunur. En düşük kaynama noktası, HT-SIMDIS yöntemi ile elde edilen ilk kaynama noktası verileri okunarak ayarlanır.

TÜPRAŞ İzmit rafinerisinde rutin uygulamalarda edinilen tecrübelerle göre, kaynama noktası dağılımı için % 5 değeri dikkate alınır. Klasik vakum kalıntısına göre düşük kaynama noktalı moleküller (350 ile 538 °C arası), damıtma ekipmanından kaynaklanan kusurlar nedeniyle vakum kalıntılarında sonlanabilir. Bu kusurlardan biri flaş bölgesindeki kötü buhar sıvı ayrımı, bir diğeri ise vakum kolonunun sıyırma bölümündeki kötü sıyırma verimliliğidir. Tüm bu işlemler ile parafin moleküllerinin inşası tamamlanmış olmaktadır. Halkalı moleküllerin (naftenler ve aromatikler) oluşturma adımları ise farklılık göstermektedir.

Naften veya aromatik moleküllerde ilk adım aromatik halka sayısını belirlemektir. Naftenlerde bu değer sıfırdır, aromatiklerde ise bir ile dokuz arasında bir değer olabilir. İkinci adım naftenik halka sayısının belirlenmesidir. Bu adım aromatiklerde ve naftenlerde aynıdır fakat dağılımlar farklıdır. Naftenler için toplam halka sayısı bir ile altı arasında bir değer seçilirken, aromatik

moleküllerde bu dağılım temel moleküldeki naften halkaları için örneklenir. Aromatik moleküller için bu dağılım sıfır ile üç arasındadır, sonuç olarak toplamda dört farklı değerden biri seçilir. Daha sonra molekül için oksijen, kükürt ve azot atomları sayısı takip eden şekildeki gibi seçilir.



**Şekil 3-14 : Temel moleküllerin seçilmesi ilk adımlar.**

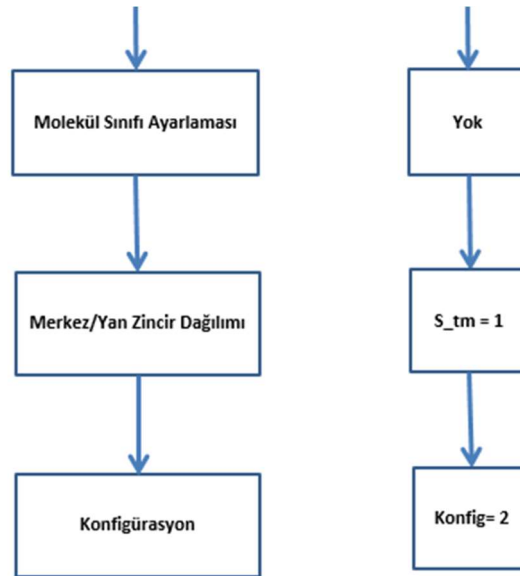
Bu aşamada Şekil 3-14'te örneklenen molekül için toplam aromatik ve naften halkaları belirlenmiş, ilaveten azot ve oksijen sayıları sıfır olarak seçilmiştir. Ancak hala molekül için bir çok olasılık vardır, öncelikle kükürt sayısı üç olarak belirlenmesine rağmen bu kükürtlerin kaç tanesinin halkalı yapılarda kaç tanesinin yan zincirlerde olduğu belirlenmemiştir.

Tezde geliştirilen önemli bir noktadan bu aşamada bahsetmek gereklidir. Halkalı moleküller için hetero atom sayısı sıra ile seçilmektedir. Bu sıranın matematiksel bir önemi olmasına rağmen en uygun şekle sokma adımı yeterli uzunlukta tutulduğunda bu sapma (bias) etkisi sönmülenecektir. Bu bilgide ışığında sırasıyla oksijen, kükürt ve azot atomu dağılımları örneklenir. Alan yazında daha önce hiç rapor edilmemiş bazı molekül sınıfları, matematiksel olarak bilgisayar tarafından örneklenebilir (örneğin  $O_2S_3N_2$ ). Kanıtlanmamış sınıfları seçmemek için, bir moleküler sınıf eleği bu tezde tasarlanmıştır.

Moleküler sınıf eleği kod parçasında belirli bir sıra takip edilerek örneklenen hetero atom değerleri takip edilir. Örneğin oksijen iki olarak seçilirse,  $O_2S_xN_y$  sınıfı olmadığı için kükürt ve azot atomu sayılarına sıfır değeri atanır. Bir sonraki adım, çekirdekler ve yan zincirler arasında

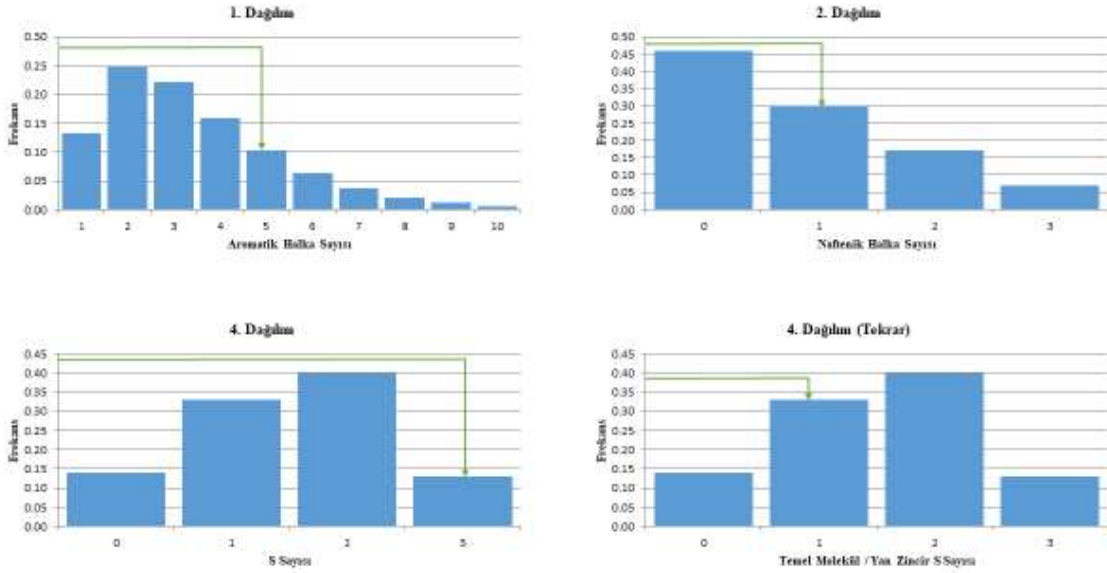
hetero atomları dağıtmaktır. Dağıtma işleminin birçok farklı şekilde yapılması mümkündür. İlk akla gelen dağıtım işleminde her bir hetero atom için yeni bir dağılım oluşturulmasıdır. Ancak bu yapılırsa çok fazla dağılım ortaya çıkar, dağılımın fazla olması da en uygun şekle sokma tarafından yönetilecek çok fazla sayıda parametre demektir. (Verstraete, Schnongs, Dulot, & Hudebine, 2010)

Bunun yerine hetero atom sayısı seçimi için kullanılan dağılımın aynısı kullanılıp elde edilebilecek değerler tekrar geçerli sayılara dağıtılabilir. Bu tez ile oluşturulan bu yeni fonksiyona kesirli ölçeklendirilmiş örnekleme fonksiyonu denilmiştir. Açıklamak gerekirse örneğin, S sayısı üç olarak seçilirse, halkalı yapıya ait S atomlarının sayısı aromatik halka sayısına göre değişmek ile birlikte üç, iki, bir veya sıfır olabilir. Eğer aromatik halka sayısı dörtten büyük ise tüm değerler olasıdır, eğer aromatik halka sayısı ikiden büyük ise sıfır, bir veya iki olabilir değerleri mümkündür, diğer tüm durumlar için sıfır veya bir olasılık dahilindedir. Yani bir başka deyişle sıfır ile üç arasındaki S sayısı, aromatik halka sayısına bağlı olarak üst sınırlar değişecek şekilde ölçeklendirilir. Böylelikle hem iki aromatik halkaya sahip molekül için üç tiyofen halkası seçimi gibi fiziksel olarak mümkün olmayan bir durum oluşmaz hem de bir dağılım iki ayrı değer için kullanılmış olur.



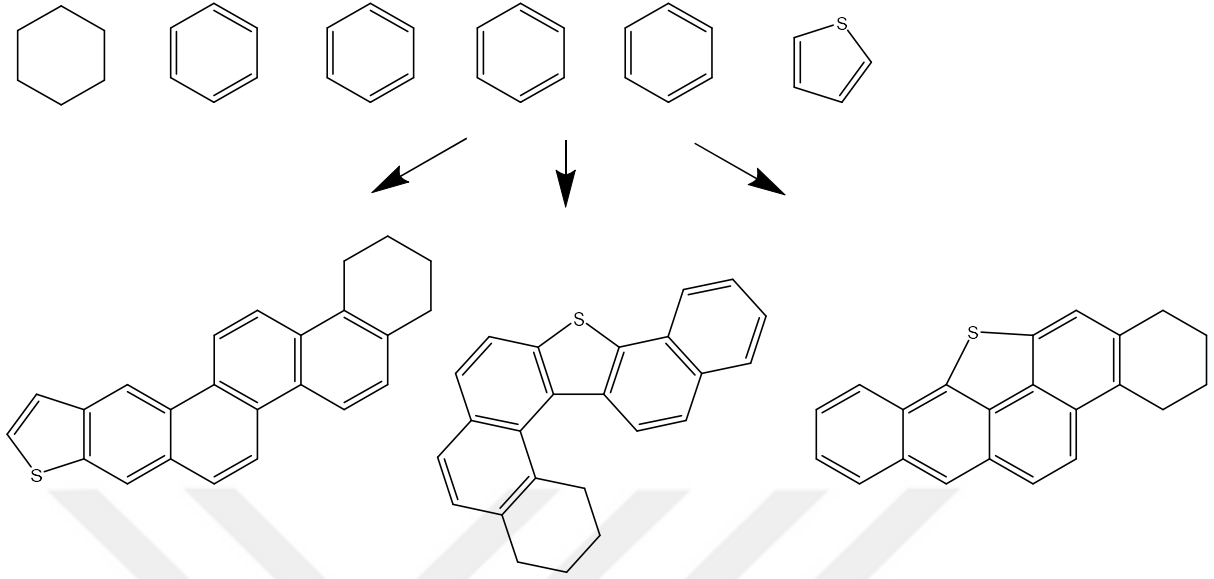
Şekil 3-15 : Temel moleküllerin seçilmesi ikinci adımlar.

Temel moleküle ait tüm değerler belirlendikten sonra sıra bu değerlere sahip olan kaç tane temel molekülün kütüphanede olduğunun belirlenmesine gelmiştir. Kütüphanede bulunan tüm olasılıklardan bir tanesi örneklenir ve yan zincir ekleme aşamasına geçilir. Bu aşamaya geçmeden önce bu seçimlerin dağılımlardan nasıl yapıldığından bahsedilecektir.



**Şekil 3-16 : Molekül oluşturulması esnasında dağılımlardan örneklem yapılması örneği.**

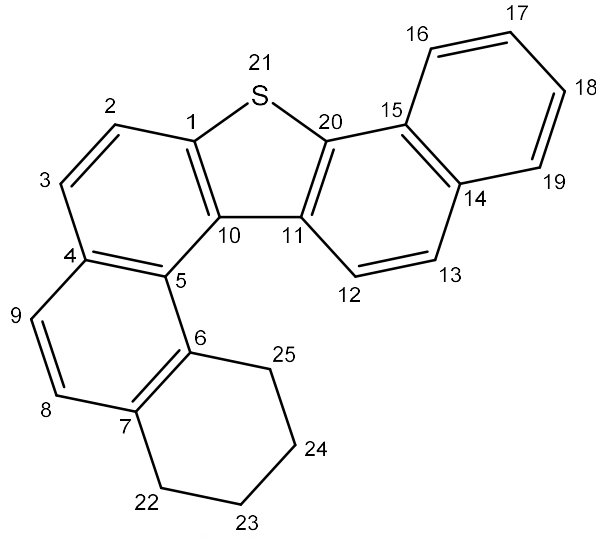
Şekil 3-16'da da görüldüğü gibi nitelik en uygun değer sokma sonrası oluşturulan dağılımlardan örneklem yapılarak moleküller oluşturulmaktadır. Bu dağılımlardan rastgele seçilen değerlerin fiziksel bir karşılığı olmaktadır. Örnekte bu aşamada bir adet tiyofen ve bir adet naften içeren beş halkalı aromatik bir temel molekül kütüphanede aranacaktır.



**Şekil 3-17 : Temel molekül kütüphanesinden yapılandırma seçimi.**

Bu arama işlemi sonucunda kütüphaneden üç adet aday tespit edilmiştir. Aslında dört benzen bir tiyofen halkası genellikle bu üç yapı şeklinde bulunur ve naften halkası için uygun mevki sayısı çok daha fazladır, ancak kolaylık olması açısından naftenler için tek bir olasılık gösterilmiştir. Bu yapılar için olasılıklar aynı kabul edilir ve içerlerinden bir tanesi ağırlıksız olarak rastgele seçilir. Yani genelleyecek olursak öncelikle toplam sayı belirlenir daha sonra toplam sayı içerisinde eş (uniform) dağılım ile bir adet yapı ile molekül oluşturma işlemine devam edilir. Bu örnekte Şekil 3-17’de ortada bulunan temel molekülün seçildiğini varsayalım.

Bu aşamadan sonra ilk iş yan zincirleri temel moleküllere eklemektir. Bunu yapmak için ilk önce ekleme işlemi için uygun atomları bulmak gerekir. Temel molekül artık bilindiğinden, sıra atomların numaralandırılmasına gelmiştir. Temel molekül üzerindeki her bir atom numaralandırılır. Daha önce anlatıldığı gibi atom tipleri farklı şifreler ile ayrılmıştır. Böylelikle hangi atomun içsel naftenik, dışsal naftenik, içsel aromatik veya dışsal aromatik gibi bilgileri aslında temel molekül kütüphanesinden atom veri dosyası ile otomatik gelmektedir.

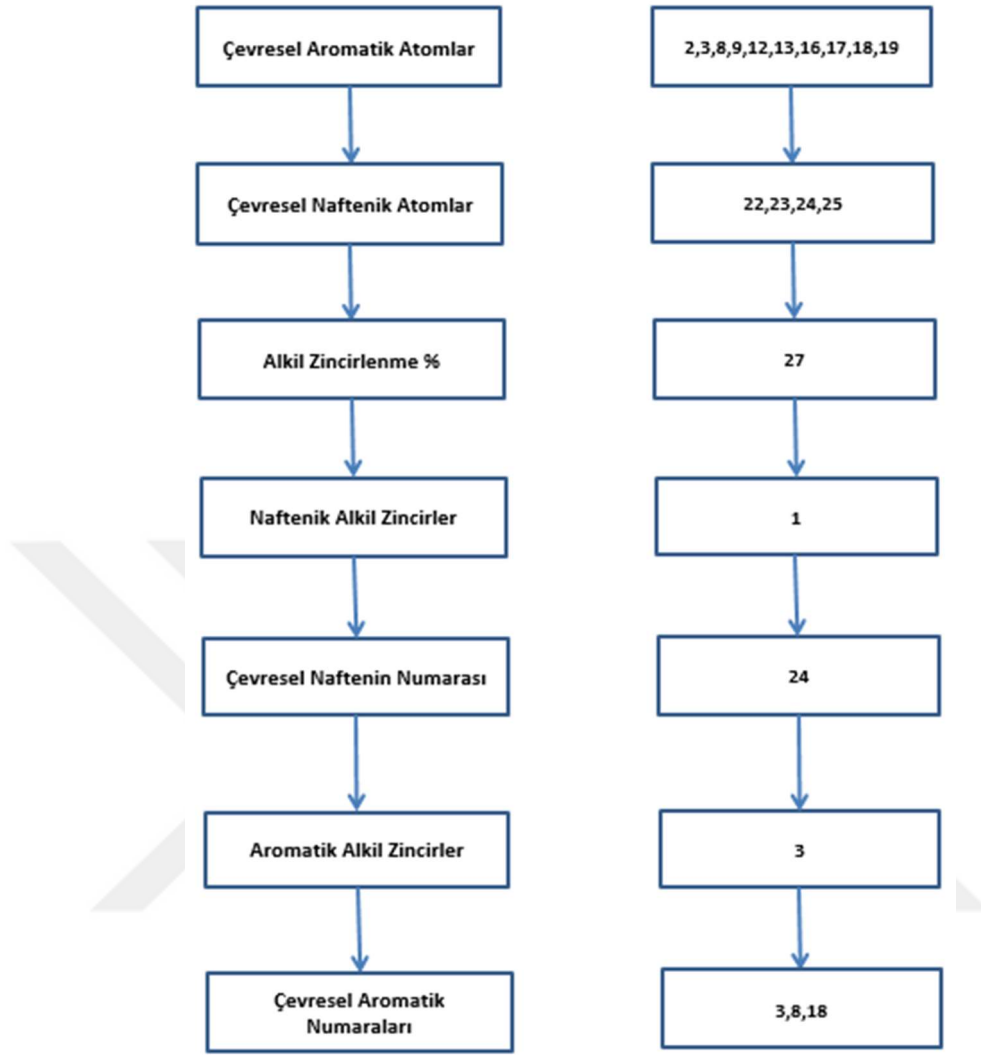


**Şekil 3-18 : Numaralandırılmış temel molekül.**

Bu aşamada bahsetmemiz gereken bir nokta daha vardır. Dışsal aromatikler sadece bir ihtimal ile ikame atom alabilirler. Ancak dışsal naftenler için aynı noktadan iki, içsel naftenler için ise bir adet ikame noktası mevcuttur. Teorik ve kimyasal olarak bu mümkün olabilse bile, pratikte bu olasılık oldukça düşük olduğundan kurulan modelde bu olasılıklar dikkate alınmamıştır.

Tüm bu bilgiler ışığında kod öncelikle çevresel aromatik atomları sıralar. Şekil 3-18 için söz konusu atomlar sırası ile iki, üç, sekiz, dokuz, on iki, on üç, on altı, on yedi, on sekiz ve on dokuz olmak üzere toplamda on adettir. Sonra çevresel naften atomları belirlenir. Yirmi ikiden yirmi beşe kadar dört naften atomu belirlenmiş olur. Kod benzo naftenik atomları ayrı şekilde tutabilmesine rağmen bu aşamada bu ayrıma gidilmez. Bir sonraki adım çevresel atomların alkil ikame yüzdesinin belirlenmesidir.

Bu iş için hem aromatik hem de naftenik atomlara hizmet eden yüzdesel bir dağılım bulunmaktadır. Örnekte alkil alma yüzdesi yirmi yedi olarak seçilmiştir. Çevresel naften ve aromatik alkil zincirlerinin sayısı toplam atom sayısı ile seçilen yüzdenin çarpımı sayesinde bulunur. Yani  $10 \times 0.27 = 2.7 \approx 3$  adet aromatik çevresele bağlı yan zincir,  $4 \times 0.27 = 1.08 \approx 1$  adet çevresel naftenik atoma bağlı yan zincir örneklenmiştir. Bir sonraki aşama bu atomların numaralarının ne olacağıdır.

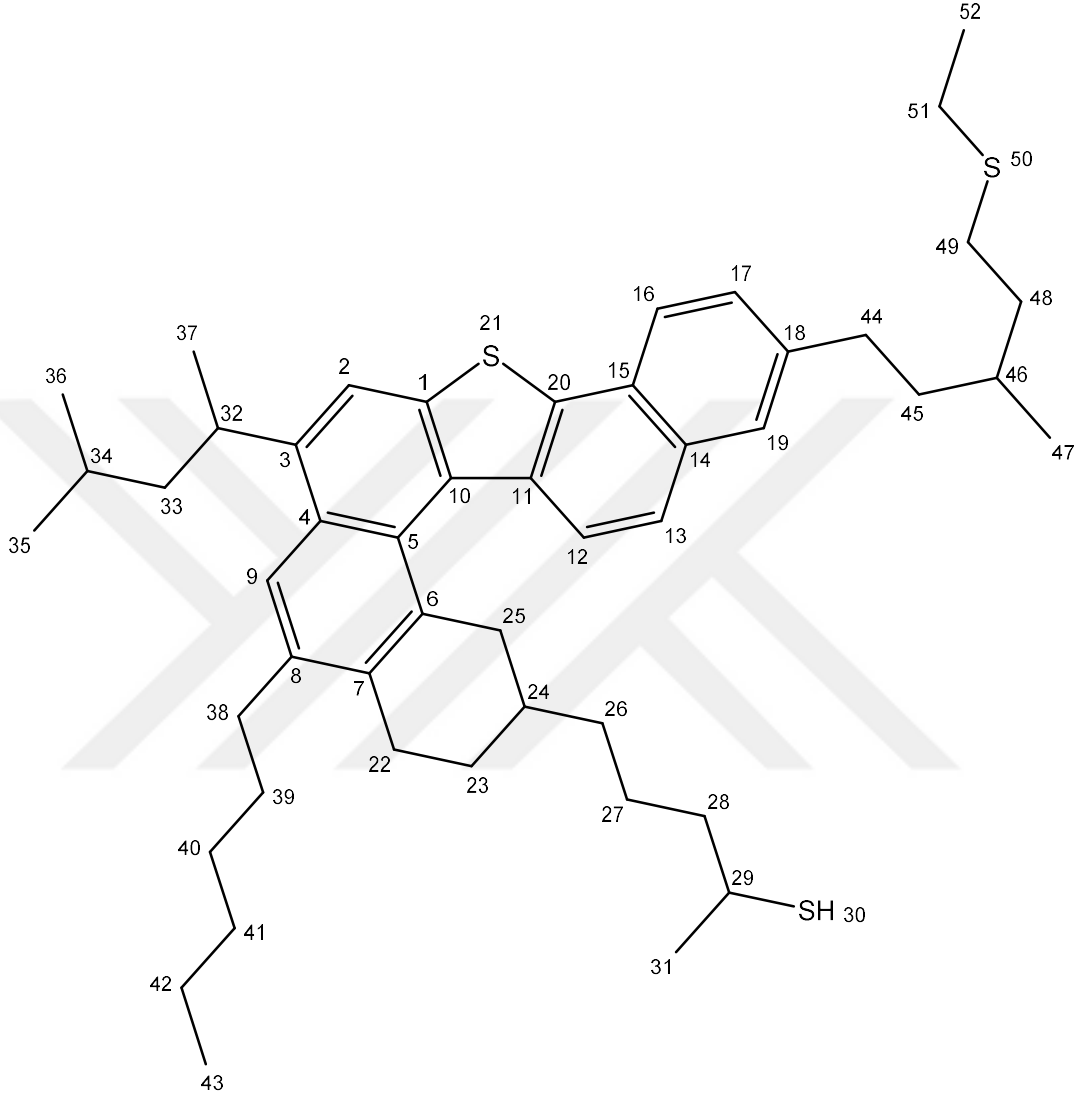


**Şekil 3-19 : Temel moleküle yan zincir eklenmesi ilk adımlar.**

Bu numaralar belirlenirken seçilmiş numaranın tekrar torbaya geri dönmesi düşünülmemeyeceği için bu hususa özellikle dikkat etmek gerekir. Örnekte naftenik çevresel atom numarası yirmi dört olarak seçilmiştir. Ardından aromatik halkalara bağlanan alkil zincirlerinin numarası olarak üç, sekiz ve on sekiz olarak belirlenmiştir. Sonraki adım, zincir uzunluğunun, metil yan dallanmaların ve hetero atom konumlarının bulunmasıdır. Bu amaçla bir yan zincir yaratıcı fonksiyonu kodlanmıştır. Yan zincir fonksiyonu seçilen yan zincir kadar çağrılmaktadır. Petrol kalıntıları için yan zincir uzunluğu bir ile elli arasında değişmektedir. Örneğimizde yan zincir dört kez çağrılmakta ve bu yan zincirler oluşturulurken dallanma ve hetero atom ekleme işlemleri yapılmaktadır. Bir adet kükürt atomu halkalı yapıda tiyofen formunda olduğundan yan zincirlere iki adet kükürt atomu kalmıştır. Örneğimizde bu kükürt atomlarından biri sülfid



formunda diğeri ise merkaptan formundadır. Tüm bu işlemlerden sonra elde edilen molekül Şekil 3-20’de gösterilmiştir.



Şekil 3-20 : Molekül inşası sonucu oluşan örnek bir molekül.

### 3.5.3. Hedef Fonksiyonu

Yapısal blokları seçmek için çeşitli PDF’ler ve ilgili kümülatif yoğunluk fonksiyonları çizilmiştir. 19 dağılım ve 31 parametre benzetilmiş tavlama yöntemi ile kontrol edilir.

Tablo 3-12 : Molekül Oluşturma için Dağılım Tablosu

	Dağılım	Dağılımın Tipi	En düşük	En yüksek
1. Dağılım	Molekül Tipi	Histogram	0	3
2. Dağılım	Parafin Uzunluğu	$\gamma$	35	100
3. Dağılım	Naften Halka Sayısı	$\gamma$	1	6

4. Dağılım	Aromatik Halka Sayısı	$\gamma$	1	11
5. Dağılım	Aromatikteki Naftan Sayısı	$\gamma$	0	3
6. Dağılım	Alkil İkame Yüzdesi	$\gamma$	0	0.84
7. Dağılım	Alkil Zincir Uzunluğu	$\gamma$	1	50
8. Dağılım	Dallanma Oranı	Oran	0.1	0.4
9. Dağılım	S Atomları Sayısı	Histogram	0	3
10. Dağılım	Sülfit veya Merkaptan	Oran	0	0.99
11. Dağılım	N Atomları Sayısı	Histogram	0	2
12. Dağılım	İkincil veya Birincil N	Oran	0	0.99
13. Dağılım	O Atomları Sayısı	Histogram	0	2
14. Dağılım	Eter veya Alkol	Oran	0	0.99
15. Dağılım	Kükürt için alkil/aromatik	Oran	0.01	0.35
16. Dağılım	Azot için alkil/aromatik	Oran	0	0.1
17. Dağılım	Azot için nötr/bazik	Oran	0.5	0.8
18. Dağılım	Oksijen için alkil/aromatik	Oran	0.01	0.3
19. Dağılım	Çoklu merkez sayısı	Oran	0	1

PDF'ler şu hedef fonksiyon kullanılarak optimize edilmektedir:

$$\text{Hedef} = \sum \left( \frac{\text{Deneysel Değer} - \text{Hesaplanan Değer}}{\text{Deneysel Sapma} \times \text{Deneysel Değer}} \right)^2 \quad (3.1)$$

Hedef fonksiyonuna konulan deneysel değerler modelciye özeldir. Farklı modelciler farklı deneysel değerler ile daha iyi sonuçlara gittiklerini iddia etmektedir. Tek bir molekül elde eden eski hedef fonksiyonlarından (Hirsch & Altgelt, 1970) çoklu moleküllere ulaşmayı amaçlayan hedef fonksiyonlarında (Trauth, 1993) mutlaka elementel analiz, ortalama ağırlık ve H-NMR verileri bulunmaktadır. Bu tezde kullanılan hedef fonksiyonu aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Hedef} = & \left( \frac{C_{\text{deneysel}} - C_{\text{hesaplanan}}}{0.06 \times C_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \left( \frac{H_{\text{deneysel}} - H_{\text{hesaplanan}}}{0.02 \times H_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \\ & \left( \frac{S_{\text{deneysel}} - S_{\text{hesaplanan}}}{0.07 \times S_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \left( \frac{N_{\text{deneysel}} - N_{\text{hesaplanan}}}{0.025 \times N_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \left( \frac{O_{\text{deneysel}} - O_{\text{hesaplanan}}}{0.15 \times O_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \\ & \left( \frac{Mw_{\text{deneysel}} - Mw_{\text{hesaplanan}}}{0.2 \times Mw_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \left( \frac{HNMR\gamma_{\text{deneysel}} - HNMR\gamma_{\text{hesaplanan}}}{0.2 \times HNMR_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \\ & \left( \frac{HNMR\beta_{\text{deneysel}} - HNMR\beta_{\text{hesaplanan}}}{0.2 \times HNMR_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \left( \frac{HNMR\alpha_{\text{deneysel}} - HNMR\alpha_{\text{hesaplanan}}}{0.2 \times HNMR\alpha_{\text{deneysel}}} \right)^2 + \\ & \left( \frac{HNMRarom_{\text{deneysel}} - HNMRarom_{\text{hesaplanan}}}{0.2 \times HNMRarom_{\text{deneysel}}} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Hedef fonksiyonunun pay kısmında fiziksel/kimyasal özelliğın deneysel olarak ölçölmüş hali ile sayısal çalışma sonucu hesaplanan değerin farkı bulunmaktadır. Payda kısmında ise normalizasyon için deneysel olarak ölçölmüş değeri vardır. Bu durumda binler mertebesindeki moleköl ağırlığı ölçümü ile milyonda bir mertebesindeki azot ölçümünün hedefe katkısı normalize edilmiş olunur.

Bu gibi karşılaştırmalarda en önemli sorunlardan birisi de her bir ölçümdeki sapmadır. Bu durumda daha güvenilir ölçümün katkısı artırılmalı, tekrarlanabilirliği düşük olan ölçümün katkısı azaltılmalıdır. Bu şu şekilde başarılı: minimizasyon hedefindeki bir en uygun şekle sokma yönteminde birkaç farklı değeri en yüksek olanı en büyük katkıyı sağlayacaktır. Bu durumda yüksek bir çarpan verilirse en uygun şekle sokma en küçük değeri en iyi değeri olarak aldığı için yüksek keskinlikteki değeri en yakın bir şekilde bulunacaktır.

Optimizasyondaki her bir adım için 100.000 moleköl oluşturulmuştur. Bu alan yazındaki diğer nüfuslara göre daha kalabalık bir temsili başarmaktadır. Bu bilgisayar kaynaklarının gelişimi sayesinde olmuştur.

## 4. BULGULAR

Petrolün ağır kesimlerinin reaksiyonları modellenirken bazı noktalar azami dikkat gerektirir. Bunların arasında en büyük ilgiyi her zaman petrol kesiminin karakterizasyonun mümkün olan en iyi şekilde ifade edilmesi istemektedir. Çünkü reaktanların kesin olarak bilinmediği bu gibi sistemlerde cüzi miktarda hatalı kompozisyon bilgisi daima büsbütün yanlış sonuçlara sebep olur. Petrol kalıntısının karmaşıklığı analizlerin yapılmasını zorlaştırmıştır. Çoğu analiz petrol kalıntısına dair olmadığında analiz yöntemlerinin optimize edilmesi gerekmiştir. Tezdeki önemli bulgulardan biri petrol kalıntısı ve reaksiyon ürünlerine ait kıymetli analiz bilgileridir.

Modellenecek sürecin incelenmesi ve bu süreç etrafında bir kütle denkliği yapılması kimya mühendisliği açısından anlamlı diğer bir bulgudur. Endüstriyel üniteden ürün verimleri, kaliteleri ve reaktör sıcaklıkları elde edilmiştir. Böylelikle reaksiyon modellerinin doğrulaması yapılabilir olmuştur.

Reaksiyon modellemesine en basit modeller ile başlanmıştır. Basit modellerin geliştirilmesi bu tezin kapsamına girmediğinden alan yazında mevcut olan modeller kütle denkliği yapılan üniteye model gününe ait akış, sıcaklık ve kalite değerleri için uygulanmıştır. Dört adet farklı basit model ile ünite ürün verimleri ve kaliteleri tahmin edilmiştir. Her bir ürün için bu modeller arasından en iyisinin tahmini nitelik ve moleküller modeller için bir başarı kıstası oluşturmuştur.

Sonrasında petrol kalıntısının nitelik ve moleküler düzeyde modellenmesi uğraşına başlanmıştır. Nitelik ve molekül modelleme yöntemleri özellikle yapı modellerinde aslında el ele hareket eder. Bu sebeple ilk başta nitelik düzeyi modeli için program oluşturulmuş ve her bir nitelik optimize edilmiştir. Daha sonra molekül düzeyinde model için program genişletilmiştir. Reaksiyonlar da önce molekül düzeyinde daha sonra nitelik düzeyinde benzetilmiştir. Bu işlemler sırasında birçok bulgu elde edilmiştir. Bu bulgular ilgili kısımlarda paylaşılmıştır.

### 4.1. KÜTLE DENKLİĞİNİN KURULMASI

Petrol kalıntısının dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştiği TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Plant-177 geciktirilmiş koklaştırma ünitesinde birçok kez kütle denkliği hesaplamaları yapılmıştır. Kütle denkliği gelişigüzel bir gün rastgele bir sürede yapılmaz. Kütle denkliğinin doğru bir şekilde

kurulması için öncelikle çok sayıda operasyon günü seçilir. Seçilen günler arasında en iyi değere sahip olan gün üzerine model kurulur. Endüstride kütle denkliği hesabının çoklu tekrarı normal karşılanır, çünkü her zaman giren ve çıkan kütle eşitlenemez. Denkliğin sağlanamamasının birçok sebebi olabilir. En sık karşılaşılan sebep indikatörlerin yanlış okumasıdır. İndikatörlerdeki olası yanlış okumaların kontrol edilmesi mümkündür. Bu olasılığın elenmesi için ünite proses mühendisleri ile görüşülmüş ve sahadaki her indikatörün çalışır durumda olduğu teyit edilmiştir. Çalışmayan indikatörlerin tamiri istenmiş, çalışır durumda olup yanlış gösterme potansiyeli olduğu düşünülen analizörler için de kalibrasyon yapılmıştır.

Üniteye giren şarj ve ürün akımları hacim olarak ölçülmektedir, bu sebeple öncelikle bu akış verilerinin kütleye döndürülmesi çalışmaları yapılmıştır. Şarj ve ürün akımları için yoğunluk verileri laboratuvar testleri ile elde edilmiştir. Her bir akım için karakteristik hacim genişleme katsayıları derlenmiştir. Daha sonra ilgili denklemler ile çarpılıp hacim verileri standart sıcaklığa çekilmiş ve kütleye dönüştürülmüştür.

Endüstride çeşitli sebeplerden kütle denkliklerinin kabul edilebilir bir sapma ile % 95 ile % 105 arasında değiştiği bilinmektedir. İyi bir model için ancak % 0,5'lik bir hata aralığı kabul edilebilir bulunmaktadır. Bu durumda çeşitli günlerde kütle ve enerji denklikleri yapılarak; % 99,5 ile % 100,5 arasında değerlerin elde edilmesi başarılmıştır.

Bahsi geçen kütle denkliklerinden en iyisi 5 Kasım 2017 tarihindeki % 100,8'lik denkliktir. Denkliğin her zaman % 100 olarak tutmamasının sebebi üniteye giren ve çıkan çok fazla sayıda akım olması ve her bir akımın hacimsel miktarının orifislerden kaynaklı basınç düşümünden elde edilmesidir. Bu yöntemin hataya açık tarafı özellikle akışkanın viskozitesinin ve yoğunluğunun tasarımdan farklı olduğu günlerdir. Sonuç olarak 5 Kasım 2017 tarihi validasyon için iyi bir gün olarak seçilmiştir.

5 Kasım 2017 tarihine ait akış, sıcaklık, basınç gibi veriler ilgili tüm hat, dram, kolon ve benzeri ekipmanlar için toplanmış ve derlenmiştir. Üretilen ürünlerin miktarını ve kalitesini etkilediği için bu verilerin numune alma esnasında karşılıklı eşleştirilmesi için numunenin alındığı saatten iki saat önceki süreç verileri ile numune alındıktan iki saat sonraki süreç verileri detaylı incelenmiş hata ayıklaması yapılmıştır. Kötü verilerin yanlış modeller ile sonuçlandığı

bilindiğinden, modele girdi olacak tüm verilerin tutarlı olduğu çeşitli veri düzeltme yöntemleri ile kontrol edilmiştir. Ürünler ve şarj akımı için kütle denklığı tablo haline getirilmiştir.

**Tablo 4-1 : Plant-177 Model Günü Ürün Verimleri.**

Ürün	% ağı.
Temiz Gaz	3.6
H <sub>2</sub> S	1.1
LPG	3.1
Nafta	9.8
HKGY	24.9
AKGY	31.6
Kok	25.9

## 4.2. ŞARJ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Petrol kalıntısı ve ürünlerinin karakterizasyonu öncelikle satış ürünlerinin enerji içeriği ve çevre spesifikasyonlarına uyumunu, daha sonra ise kimyasal kompozisyonunu denetlemek için yapılır. Özellikle kinetik modelleme ve ileri proses kontrol uygulamalarında da sıklıkla şarj ve ürünlere ait deneysel veriler kullanılır.

### 4.2.1 Yoğunluk Tayini

Plant-177 şarjı ve nafta, HKGY ve AKGY ürünleri için yoğunluk tayini yapılmıştır. Model günü için elde edilen veriler şu şekildedir:

**Tablo 4-2 : Model günü API değerleri.**

Akım	API
Şarj	5.5
Temiz Gaz	-
H <sub>2</sub> S	-
LPG	-
Nafta	62.7
HKGY	31.3
AKGY	16.6
Kok	-

#### 4.2.2 Atmosferik Distilasyon, Simdis ve HT-Simdis Değerleri

Plant-177 şarjı ve nafta, HKGY ve AKGY ürünleri için farklı yöntemler ile distilasyon deneyleri yapılmıştır. Model günü için elde edilen atmosferik, vakum, Simdis ve HT-Simdis verileri şu şekildedir:

**Tablo 4-3 : Model günü distilasyon değerleri.**

	Şarj	Nafta	HKGY	AKGY
IKN	330.1	37.7	120.1	278.8
5	480.3	55.7	180.6	337.7
10	531.9	63.1	194.8	357.9
20	567.7	74.4	218.0	381.7
30	589.8	86.3	243.1	399.1
40	612	99.3	265.1	414.5
50	635.3	112.4	285.7	428.4
60	661.4	124.3	305.6	443.7
70	693.7	135.2	326.0	460.4
80	-	145.6	346.5	479.3
90	-	157.1	372.2	505.9
95	-	164.4	391.9	528.6
SKN	-	177.5	436.9	601.2

#### 4.2.3 Elementel Analiz Değerleri

Plant-177 şarjı, AKGY ve kok ürünleri için elementel analiz deneyleri yapılmıştır. % C, H, S, N ölçümü TCD dedektörü ile tek seferde yapılmış, aynı numune ile üç kez tekrarlanmıştır. % O deneyi ise ayrıca IR dedektörü ile yapılmış ve yine diğer element ölçümü ile aynı numuneler ile üç kez tekrarlanmıştır.

**Tablo 4-4 : CHNS ve O ölçümü.**

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
Şarj	84.93	9.976	0.619	4.339	0.171
Şarj	84.92	10.015	0.615	4.230	0.183
Şarj	84.96	9.998	0.735	4.316	0.158
Ort. değer	84.93	9.996	0.656	4.295	0.171
Deviasyon	0.02	0.020	0.068	0.057	0.013
HCGO	85.51	10.800	0.404	2.878	0.177
HCGO	85.59	10.837	0.361	2.987	0.141
HCGO	85.47	10.814	0.361	3.020	0.139
Ort. değer	85.52	10.817	0.375	2.962	0.152
Deviasyon	0.06	0.019	0.025	0.074	0.022
Kok	87.50	3.690	1.492	6.261	0.861
Kok	87.53	3.706	1.481	6.346	0.922

Kok	87.46	3.714	1.484	6.426	0.750
Ort. değer	87.50	3.703	1.486	6.344	0.844
Deviasyon	0.04	0.012	0.006	0.083	0.087

#### 4.2.4 <sup>1</sup>H-NMR Analizi Değerleri

Proton NMR kullanılarak petrol kalıntısında bulunan hidrojen miktarı ve yapı içerisinde bulunduğu mevkiler tespit edilebilmektedir. Petrol kalıntısı için çözücü olarak dötörlenmiş kloroform seçilmiştir. Numunenin çözücü içerisinde iyi bir şekilde çözünmesi diğer birçok deneyde olduğu gibi bu analizde de oldukça önemlidir. Takip eden tabloda Speight'in önerisine göre dört bölgeye ayrılmış halde model günü için Plant-177 şarjı görülmektedir.

**Tablo 4-5 : Proton NMR ölçümü**

Hidrojen Atomu Tipi	%
γ	21.3
β	62.0
α	9.4
Aromatik	7.3

#### 4.2.5 <sup>13</sup>C-NMR Analizi Değerleri

Karbon NMR ölçümleri proton NMR ölçümlerine göre birçok noktada farklıdır. Genel olarak numune içerisinde bulunan <sup>13</sup>C /<sup>12</sup>C oranı çok az olduğundan dolayı sağlıklı bir analiz için en az yaklaşık üç bin ile beş bin arası tarama yapmak gerekmektedir. Burada elde edilen sonuçlarda sadece nicel bilgi (karbonların grupsal; alifatik, aromatik, vb.) yer almaktadır. Aromatik ve alifatik bölgede yer alan her bir karbon birbirlerine eşit sinyal alanı verememektedirler. Bunun sebebi alifatik ve aromatik karbonların benzer durulma sürelerine sahip olmamalarıdır. Aromatik karbonlar daha fazla durulma süresine ihtiyaç duyarlar; aromatik karbonların kendi içlerinde çeşidine göre farklı durulma sürelerine sahip olması da zorluğu arttırır.

Örneğin proton için durulma süresi için beş saniye yeterli olabilirken ağır aromatik karbonlar için bu süre altmış saniyeye kadar sürebilmektedir. Bu durumda yaklaşık on saniyelik bir durulma süresi ve beş bin tarama miktarı ile analiz başlatılınca analiz süresi yaklaşık bir gün kadar sürmektedir. Elde edilen C-NMR sonuçları aşağıdaki tabloda görülebilmektedir.



**Tablo 4-6 : C-NMR sonuçları**

<sup>13</sup> C NMR	
Doymuş karbon	64.1
Aromatik karbon	35.9

#### 4.2.6 Ortalama Molekül Ağırlığı Değerleri

Petrol kalıntısına ait ortalama molekül ağırlığının VPO (Vapor Pressure Osmometry) veya GPC (Gel Permeation Chromatography) teknikleri ile bulunması mümkündür. Fakat bu teknikler ile elde edilen değerlerin doğruluğu oldukça tartışmalıdır. Bu sebeple ortalama molekül ağırlığı oldukça güvenilir olan hafif kesimler için API tarafından oluşturulmuş korelasyonlar ile (API, 1987) petrol kalıntısına uyarlanmıştır. Bu uyarılama konusunda IFP tarafından uyarılan modifikasyon (de Oliveira, Vazquez, Verstrate, & Kolb, 2013, s. 3622-3641) kullanılmıştır.

**Tablo 4-7 : Petrol kalıntısı ortalama molekül ağırlığı**

Numune	(g/mol)
Petrol Kalıntısı	789

Ortalama molekül ağırlığının da elde edilmesi ile hedef fonksiyonda kullanılacak olan tüm değerler elde edilmiş durumdadır. Şimdi sıra ile petrol kalıntısı reaksiyonlarının modelleri basitten karmaşığa doğru incelenecektir.

#### 4.3. ÜNİTE MODELLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI İNCELENMESİ

Maples, GH, Volk ve Smith'in modelleri 5 Kasım 2017 tarihi için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Basitçe seçilen gün için şarja ait CCR, API yoğunluğu, dram sıcaklığı ve basınç değerleri modellere yerleştirilmiştir. Belirtilen gün için modellerin ürün verim tahminleri karşılaştırılmıştır.

**Tablo 4-8 : Plant-177 model günü ürün verim tahminleri karşılaştırması.**

Ürün/Model	Gerçek	GH	Maples	Smith	Volk
Gaz	7.8	10.9	10.1	10.2	5.0
Nafta	9.8	18.8	16.8	16.5	10.9
Gaz Yağı	56.5	35.4	36.9	38.3	58.6
Kok	25.9	34.9	36.2	35.0	25.5

Yukarıdaki tablo incelendiğinde gaz ürünü haricinde, nafta, gaz yağı ve kok ürünlerinde en iyi tahminin Volk'un modeline ait olduğu görülmektedir. Volk'un diğer modellere göre daha iyi olmasının temel sebebi Volk'un çok daha fazla parametre kullanmasıdır. Volk'un modelinde, şarjın haricinde reaksiyon sıcaklığı, reaktör basıncı ve ünite şarj miktarı/reaktör hacmi oranının da kullanılması ile daha doğru tahminler elde edilmiştir.

Şarj haricinde işleme koşullarının da modele katılmasının önemini anlaşılması, Volk'tan başka işleme koşullarından reaktör basıncını modelinde kullanan Smith ile anlaşılmaktadır. Smith, GH ve Maples'e göre gaz yağı ve nafta verimini daha yakın tahmin etmektedir. GH ve Maples korelasyonları ise gerçek değerlerden oldukça uzaktır.

Sonuç olarak her ne kadar Volk modeli gereceğe yakın sonuçlar verse de, geciktirilmiş koklaştırma ünitesi sıvı verimini artırma yetisine sahip değildir. Fiili durumda üretilen temiz gaz, H<sub>2</sub>S, LPG gibi akımlar gaz akımı içinde kümelendiğinden önemli bir bilgi kaybolmuştur. Hakeza hafif nafta ve ağır nafta ayrımı da bulunmamaktadır. Bu özellik de süreç kontrolü için belirsizlik oluşturacaktır.

Moleküler modelleme sonucunda elde edilecek değerler gaz ürünü için Maples, diğer ürünler için Volk'tan elde edilen değerlerden daha iyi olmalıdır. Teorik olarak daha fazla parametre, daha çok analitik değer ve daha çok işleme verisi sayesinde daha iyi değerler beklenmektedir. Sonuç olarak bu modeller bir karşılaştırma seviyesi oluşturmaktadır ve geliştirdiğimiz model için bir başarı kıstasıdır.

**Tablo 4-9: Moleküler Model için Belirlenen Başarı Kıstasları**

Ürün	En iyi modelin hatası
Gaz	% 29.5
Nafta	% 11.2
Gaz Yağı	% 3.7
Kok	% 1.5

#### 4.4. PETROL KALINTISI YAPISININ NİTELİK DÜZEYİNDE MODELLENMESİ

Petrol kalıntısı yapısının ortaya çıkarılması için çeşitli analitik bilgiler, petrol kalıntısı yapısı hakkında ileri analitik tekniklerden elde edilmiş uzman görüşlerinden ortaya çıkarılan çeşitli kısıtlar ve bir en uygun şekle sokma döngüsü gerekmektedir.

Analitik bilgiler H-NMR, elementel analiz ve ortalama molekül ağırlığı analiz sonuçlarıdır. Bu sonuçları girdi olarak alıp, kalıntıyı yapısal dağılımlara (nitelik düzeyine) indirgeyen bir program bu tez kapsamında kodlanmıştır. Program parafin oluşturucu, naften oluşturucu, tek merkezli aromatik oluşturucu ve çoklu merkez aromatik oluşturucu fonksiyonlarına sahiptir. Oluşturduğu her bir molekül için o moleküle ait özellikleri hesaplar ve kaydeder. Programın çıktıları reaksiyon programına girdi oluşturmaktadır.

#### 4.4.1. Petrol Kalıntısı Yapısının Nitelik Düzeyinde Modellenmesi Programı Bulguları

Molekül oluşturma MatLab kodu bir ana program, yirmi iki adet fonksiyon ve üç adet kütüphaneden oluşmaktadır. Kütüphaneler MS Excel ortamında oluşturulan merkezlere ait fonksiyonel grup ve atom veri dosyalarını içermektedir. Programın çalışması için kütüphaneler haricinde çeşitli analitik testlerin sonuçları da gerekmektedir. Elementel analiz, ortalama molekül ağırlığı ve <sup>1</sup>H-NMR analiz sonuçları programa girdi olarak sağlanmalıdır. Aşağıdaki şekilde ana programda kütüphane yüklemeleri ve Arab Light petrolü vakum kalıntısı için elde edilen değerler görülmektedir. Arab Light kalıntısı analizleri alan yazından (Yaşar, 1993) alınmıştır.

```

Main.m X +
22 - MultiCoreMaxArom = 5;
23 - MultiCoreMaxLinkLength = 5;
24
25 % GDF library
26 - gdf_of_cores = csvread('core_gdf.csv',1,0);
27
28 % ADF library
29 - adf_of_cores = csvread('core_adf.csv',1,0);
30
31 % Konfig library
32 - konfig_of_cores = csvread('konfig_of_cores.csv',1,0);
33
34 % Minimum Boiling Point Criteria
35 - minBPtable = [16, 8, 4, 2; 9, 5, 3, 2; 4, 2, 1, 1];
36
37 %Experimental Values for Arab Light
38 - Cwt_e = 84.41;
39 - Hwt_e = 10.02;
40 - Swt_e = 4.04;
41 - Nwt_e = 0.15;
42 - Owt_e = 1.03;
43 - Mw_e = 842;
44 - H_aro_e = 0.1070;
45 - H_alp_e = 0.0852;
46 - H_bet_e = 0.6121;
47 - H_gam_e = 0.1957;

```

Şekil 4-1: Temel molekül kütüphanesi ve deney verileri girişi.

Program molekülleri kimyasal tiplere ayıran fonksiyonlara sahiptir. Parafin oluşturucu, naften oluşturucu, aromatik oluşturucu ve çoklu merkez aromatik oluşturucu fonksiyonları molekülleri

oluşturan efendi fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar birçok alt fonksiyon veya bir başka deyişle alt rutin (subroutine) kullanmaktadır. Bunlar zincir oluşturucu, naftenik merkez oluşturucu, aromatik merkez oluşturucu gibi fonksiyonlardır.

```

68 - mol_num_counter = 1;
69 -
70 - while mol_num_counter <= mol_num
71 -
72 -     chosen_tom = getNumber(0, cw_tom);
73 -
74 -     if chosen_tom == 0
75 -         [v(mol_num_counter,:),mdf,gdf,adf] = paraffinGenerator(35,bri);
76 -     else if chosen_tom == 1
77 -         [v(mol_num_counter,:),mdf,gdf,adf] = naphtheneGenerator(bri);
78 -     else if chosen_tom == 2
79 -         [v(mol_num_counter,:),mdf,gdf,adf] = monoCoreAromaticGenerator(bri, 9);
80 -     else
81 -         [v(mol_num_counter,:),mdf,gdf,adf] = multiCoreAromaticGenerator(bri);
82 -     end
83 - end
84 - end

```

**Şekil 4-2 : Molekül tipi jeneratörleri.**

Miktarlar ise bir en uygun şekle sokma döngüsü ile belirlenir. En uygun şekle sokma çok detaylı analizlerin eksikliğini gidermek için kullanılır. HPLC-2, HPLC-MS, GCxGC-FID, GCxGC-SCD, LC-MSxMS, FT-ICR-MS gibi gelişmiş ve ileri karakterizasyon teknikleri ile grupsal sınıflandırma ve molekül ağırlığı dağılımı gibi çeşitli dağılımlar elde edilebilir. İşte bu tür pahalı ve meşakkatli analizler olmadan bu bilgilerin elde edilmesi en uygun şekle sokma yardımı ile olur. Programda kullanılan en uygun şekle sokma yöntemi benzetilmiş tavlama (simulated annealing) olarak seçilmiştir.

En uygun şekle sokma MatLab küresel optimizasyon alet kutusunu kullanır; tek satırdır ve şu şekilde çalışır: Olası bir dağılım rastgele seçilir ve bu dağılıma uyan moleküller oluşturulur. Daha sonra oluşturulan bu nüfus için girdi olarak alınan analitik test sonuçlarının aynısı oluşturulur. Bu noktada atomların ağırlık dağılımları veya ortalama molekül ağırlığı hesaplanırken herhangi bir varsayım yapmaya gerek yoktur. Fakat <sup>1</sup>H-NMR için moleküllerin diğer moleküllerden etkilenmediği ve her bir molekülün saf halinden alınacak sinyallerin aritmetik ortalamasının geçerli olduğu varsayımı yapılmıştır.

```

203 - options = ...
204     saoptimset( ...
205     'ObjectiveLimit', 1.0,...
206     'Display','iter',...
207     'DisplayInterval', 1,...
208     'MaxIter', 1,...
209     'TemperatureFcn', @myTemp,...
210     'AnnealingFcn', @annealingboltz);
211
212 - [opt_par, fval, exitflag, output] = ...
213     simulannealbnd(@residGenerator, pts(:,3), pts(:,1), pts(:,2), options);
214
215 - diary off

```

**Şekil 4-3 : Benzetilmiş tavlama en uygun şekle sokma satırları.**

En uygun şekle sokma benzetilmiş tavlama yönteminin parametrelerin alabileceği değerlerin alttan ve üstten sınırlandırılmış bir sürümüdür. Bu sınırlar kimyasal mantık çerçevesinde ve bugüne kadar gözlemlenen deney sonuçlarına göre belirlenmiştir. Eğer önerilen nüfusun değerleri gerçek ölçüm değerlerine yeterince yakın değil ise en uygun şekle sokma devam eder. En uygun şekle sokma ileri karakterizasyon testlerinden elde edilebilecek yeni dağılımlar önerir.

```

108 - pprrt = blendProperties( v );
109
110 - obj=((pprrt( 1)-fptr( 1))/(0.2*fptr( 1)))^2 ...%Cwt
111     +((pprrt( 2)-fptr( 2))/(0.2*fptr( 2)))^2 ...%Hwt
112     +((pprrt( 3)-fptr( 3))/(0.2*fptr( 3)))^2 ...%Swt
113     +((pprrt( 4)-fptr( 4))/(0.2*fptr( 4)))^2 ...%Nwt
114     +((pprrt( 5)-fptr( 5))/(0.2*fptr( 5)))^2 ...%Owt
115     +((pprrt( 6)-fptr( 6))/(0.2*fptr( 6)))^2 ...%Mw
116     +((pprrt( 7)-fptr( 7))/(0.2*fptr( 7)))^2 ...%H-aro
117     +((pprrt( 8)-fptr( 8))/(0.2*fptr( 8)))^2 ...%H-alfa
118     +((pprrt( 9)-fptr( 9))/(0.2*fptr( 9)))^2 ...%H-beta
119     +((pprrt(10)-fptr(10))/(0.2*fptr(10)))^2; %H-gamma
120

```

**Şekil 4-4 : Nüfus değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması.**

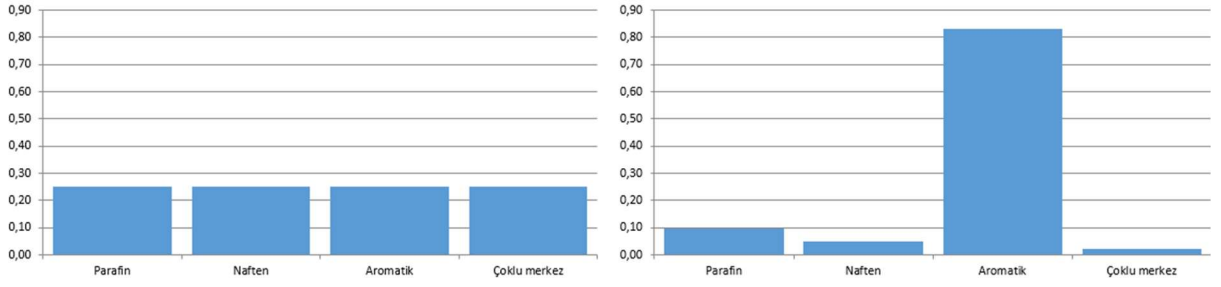
Nitelik dağılımları başlangıçta eşittir. Yani bir başka deyişle her bir değer aynı olasılıkta var olabileceği düşünülür. En uygun şekle sokma ile bu dağılımlar ileri analitik testler ile elde edilebilecek dağılımlara benzetilir. Şekil 4-5 ile 4-15 arasında model günü petrol kalıntısına ait niteliklerin en uygun şekle sokma öncesi ve sonrası değerleri vardır. Toplamda yirmi üç adet dağılım için bu nitelik temelli değerler elde edilmiştir. Bu durumda petrol kalıntısı yapısı nitelik bazında modellenmiştir. Tablo 4-10'da optimize edilmiş nitelik model parametreleri görülebilir. Burada elde edilen değerler basit oranlar, histogramlar veya sürekli fonksiyonlardır. Basit oranların şekil gösterimleri anlamlı olmadığından takip eden şekillerde bulunmamaktadır.

Histogramlar herhangi bir işleme gerek duymadan gösterilmiştir. Sürekli fonksiyonlar olan PDF'ler ise Tablo 4-10'da ortalama ve standart sapma değerleri ile verilirken, şekillerde kesikli gösterilmiştir. Bunun sebebi niteliklerin tam sayılar ile ifade edilmesidir. Örneğin bir molekülde 9,1 veya 9,7 aromatik halka bulunamaz. Bu değer sırası ile 9 veya 10 olmalıdır. Çeşitli teknikler ile sürekli dağılımlardan kesikli dağılımlara geçilmiş ve optimize dağılımlar şekillerde gösterilmiştir.

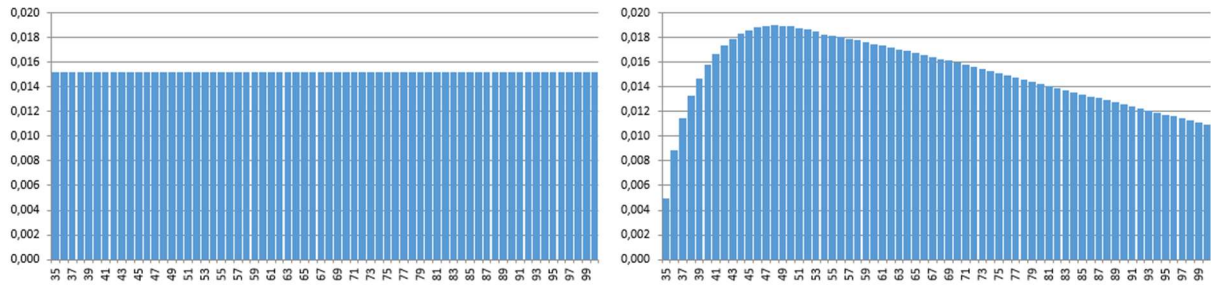
**Tablo 4-10 : Petrol Kalıntısı Yapısının Optimize Edilmiş Nitelik Model Parametreleri**

	Dağılım	Optimize Parametreler
1. Dağılım	Molekül Tipi	Parafin = 0.0959 Naften = 0.0495 Aromatik = 0.8311 Çoklu-merkez = 0.0235
2. Dağılım	Parafin Uzunluğu	Ortalama = 73.9 S. Sapma = 30.24
3. Dağılım	Naftenlerdeki Halka Sayısı	Ortalama = 3.09 S. Sapma = 0.93
4. Dağılım	Aromatik Halka Sayısı	Ortalama = 8.17 S. Sapma = 2.92
5. Dağılım	Aromatiklerdeki Naftenik Halka Sayısı	Ortalama = 1.66 S. Sapma = 1.06
6. Dağılım	Alkil İkame Yüzdesi	Ortalama = 20.86 S. Sapma = 13.12
7. Dağılım	Alkil Zincir Uzunluğu	Ortalama = 9.16 S. Sapma = 5.13
8. Dağılım	Dallanma Oranı	Oran = 0.2732

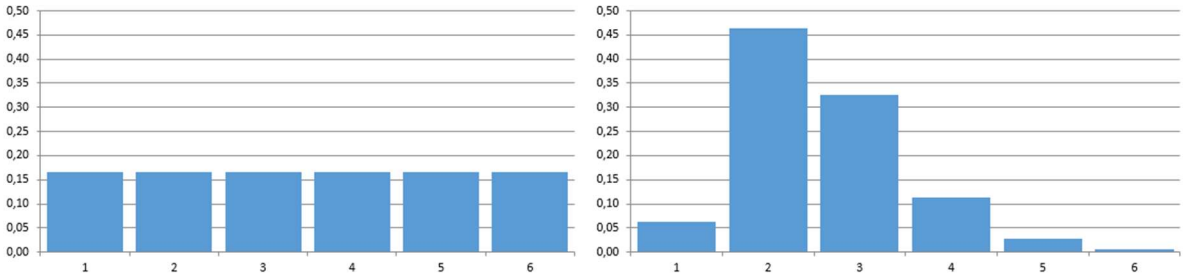
9. Dağılım	S Atomları Sayısı	S0 = 0.609 S1 = 0.124 S2 = 0.123 S3 = 0.143
10. Dağılım	-SH / -S-	Oran = 0.939
11. Dağılım	N atomları sayısı	N0 = 0.910 N1 = 0.068 N2 = 0.023
12. Dağılım	NH <sub>2</sub> / NH	Oran = 0.055
13. Dağılım	O atomları sayısı	O0 = 0.808 O1 = 0.048 O2 = 0.144
14. Dağılım	-OH / -O-	Oran = 0.4309
15. Dağılım	S için yan zincir / merkez	Oran = 0.0983
16. Dağılım	N için yan zincir / merkez	Oran = 0.0003
17. Dağılım	N için nötr / bazik oranı	Oran = 0.5979
18. Dağılım	O için yan zincir / merkez	Oran = 0.1986
19. Dağılım	Çoklu merkez için merkez sayısı	2'li = 0.5718 3'lü = 0.4282



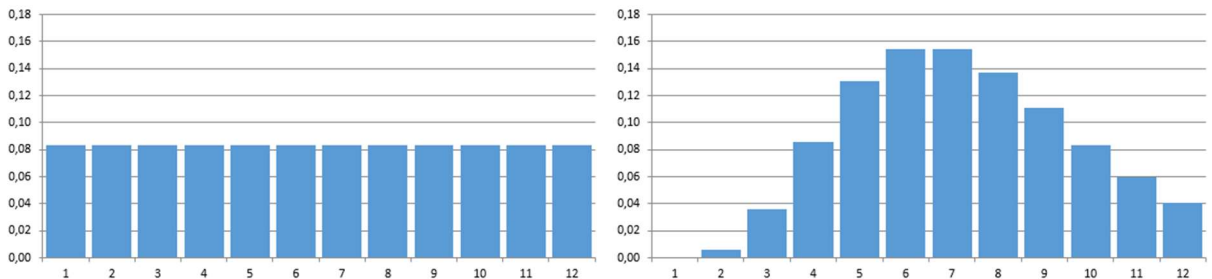
**Şekil 4-5 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı molekül tipi sayısal dağılımı**



**Şekil 4-6 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı parafin molekülleri karbon sayısı sayısal dağılımı**

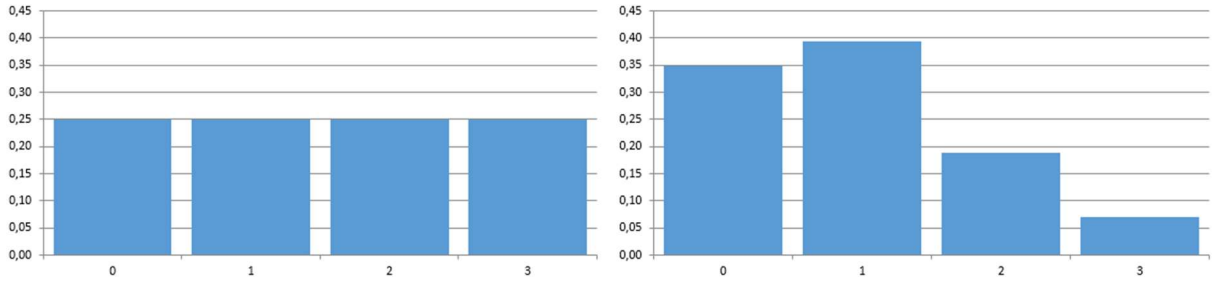


**Şekil 4-7 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı doymuş kesim naftenik halka sayısı dağılımı.**

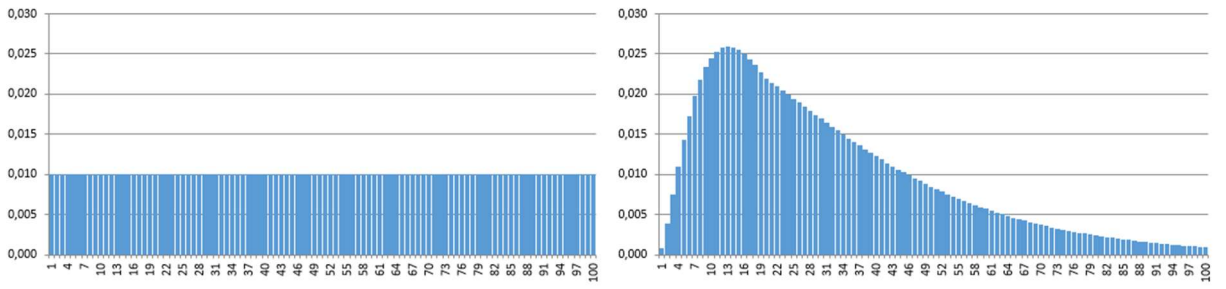


**Şekil 4-8 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı aromatik halka sayısı dağılımı.**

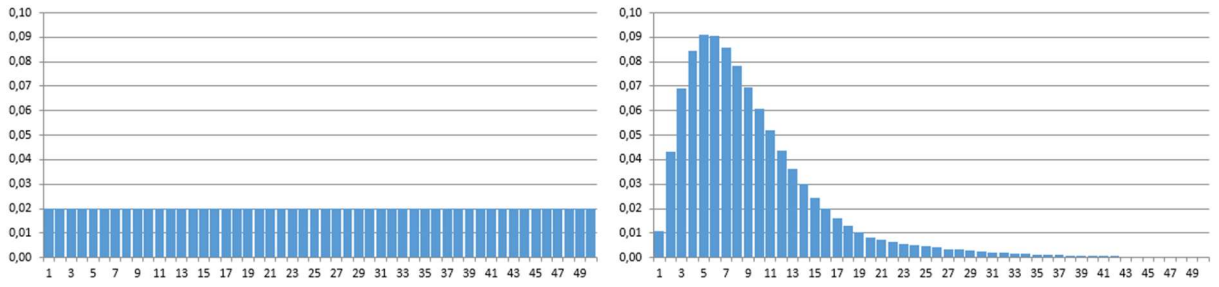




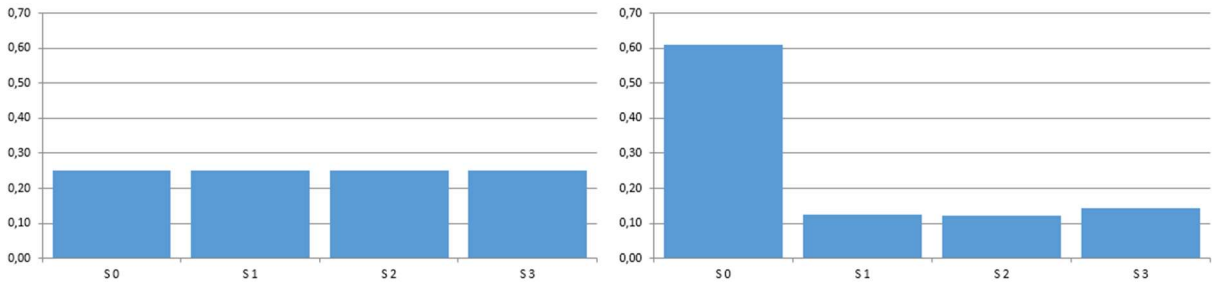
**Şekil 4-9 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı aromatiklerdeki naftenik halka sayısı dağılımı**



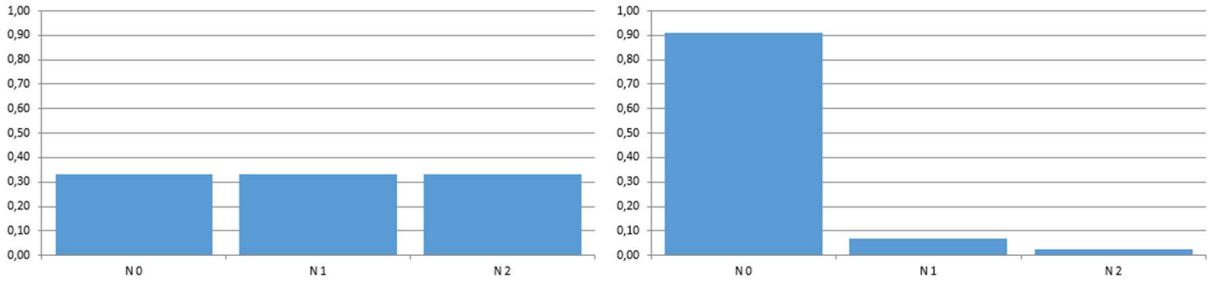
**Şekil 4-10 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı yan zincir ikame yüzdesi dağılımı.**



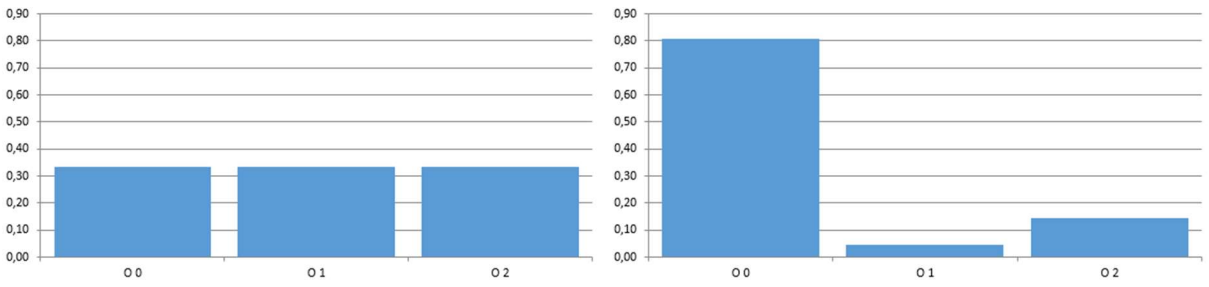
**Şekil 4-11 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı alkil zincir uzunluğu dağılımı.**



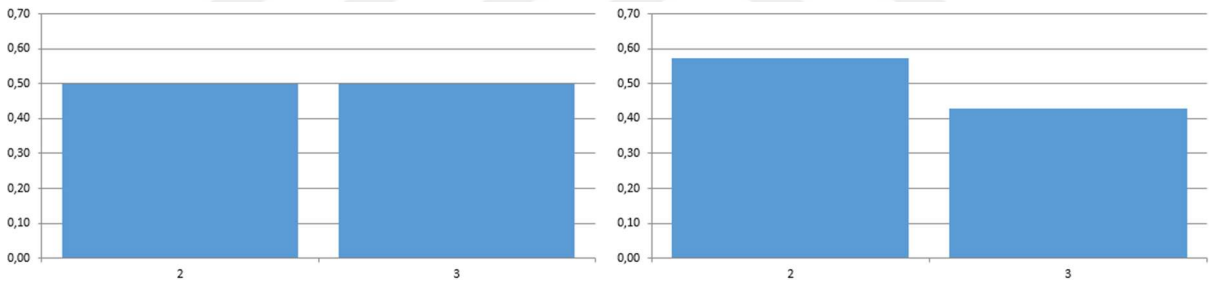
**Şekil 4-12 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı S atomları sayısal dağılımı.**



**Şekil 4-13 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı N atomları sayısal dağılımı.**



**Şekil 4-14 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı O atomları sayısal dağılımı**



**Şekil 4-15 : Nitelik düzeyinde modelleme öncesi ve sonrası petrol kalıntısı çoklu aromatik merkezlerin oransal dağılımı**

Yukarıdaki şekillerin ve oranların elde edilmesi ile petrol kalıntısının nitelik düzeyinde modellenmesi tamamlanmıştır. Bir sonraki adım olarak petrol kalıntısının moleküler düzeyde modellenmesine geçilecektir. Moleküllerin üretilmesi nitelik dağılımlarının sırayla örneklenmesi ile olacaktır.

#### **4.5. PETROL KALINTISI YAPISININ MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ**

Nitelik temelinde modellenmiş olan dağılımlar çeşitli teknikler ile açık moleküllere indirgenir. İndirgeme miktarı bir parametredir ve minimum değeri on bindir. Bu değer dağılımlardan stokastik olarak seçilerek oluşturulan bir nüfus için deterministik değere yaklaşma kıstasıdır.

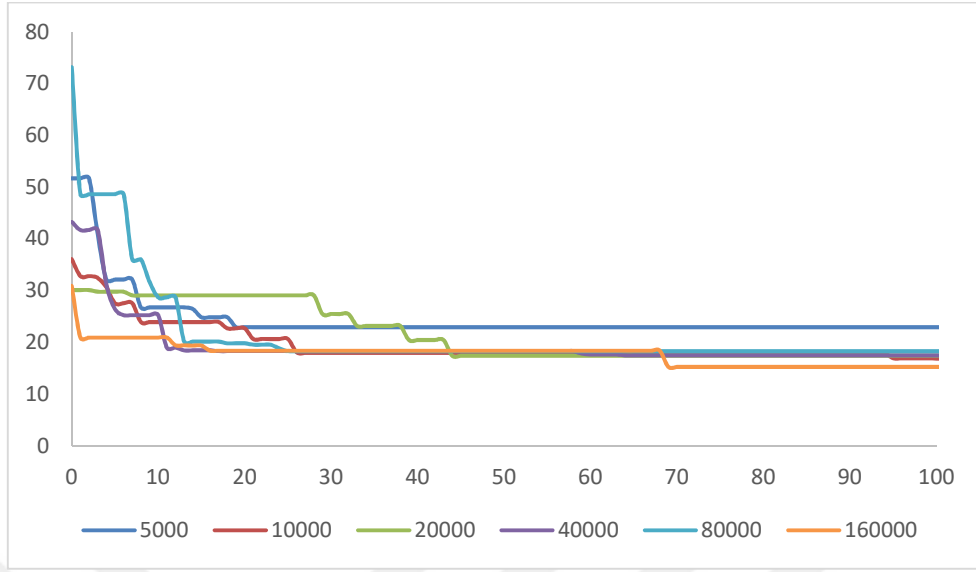
Ancak başlangıç durumunu temsil eden reaktanların kimliği on bin değerinde yeteri kadar farklılaşmamaktadır. Dağılımlarda saklanabilen bilgi en az bir milyon farklı kimliği içerebilmektedir. Bu durumda günümüz rafinerilerinde işlenen petrolün olgunlaşmış lacustrine alg bazlı parafinik petrolerden, olgunlaşmamış bitki bazlı yoğun aromatik petroler arasında olduğu düşünüldüğünde en az yüz bin değeri uygun görülmüştür.

#### **4.5.1. Petrol Kalıntısı Yapısının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Programı**

Petrol kalıntısını moleküler düzeyde modelleme programı nitelik düzeyde modelleme programına çeşitli fonksiyonların eklenmesi ile oluşur. Burada temel amaç yirmi kadar dağılımın her birinin tek tek seçilip bir moleküle toplanmasıdır. Bu işlem çoklu tekrarlandığında petrol kalıntısı moleküler düzeyde modellenmiş olur.

İkinci olarak amaç eğer ürünlerde daha iyi verim ve kalite tahmini yapmak ise, reaktan moleküllerin fonksiyonel gruplarını yeterince temsil eden, reaktan moleküllerin çeşitliliğini sağlayabilen geniş bir nüfus yeterli olacaktır. Bu yaklaşım nicel ve nitel olarak neredeyse tam molekül reaktan bilgisi sağlanabilen nafta akımlarında denenmiş ve başarılı olmuştur. Petrolün daha ağır kısımlarına da uzatılmasında teorik olarak bir problem bulunmamaktadır.

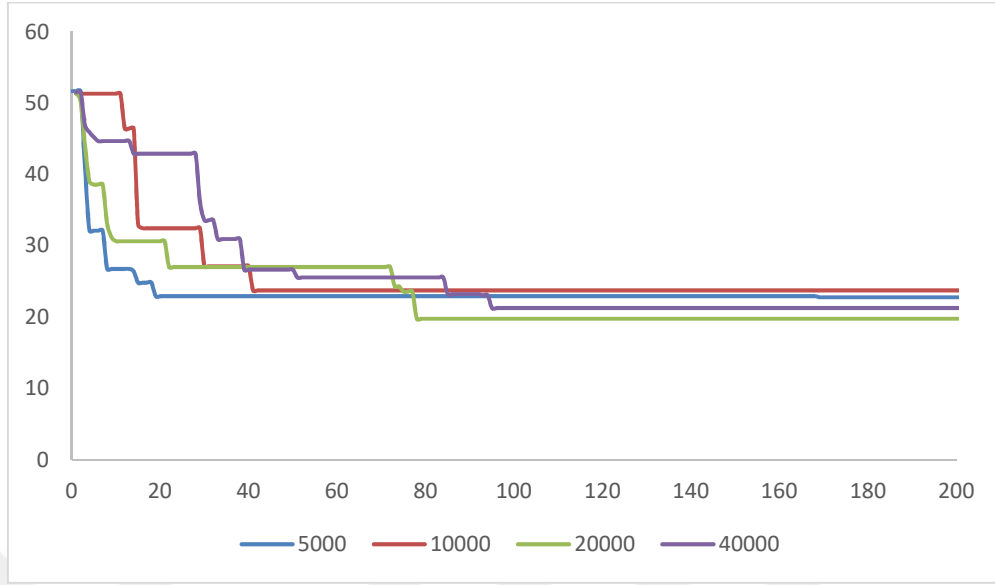
En uygun şekilde sokmanın hedef fonksiyonunda kullanılan analitik test sonuçlarının belirli bir sapma aralığı vardır. Dolayısı ile kullanılan değerlerin birebir yakalanması mutlak doğruyu ifade etmez. Yaklaşık olarak 50 ile 100 iterasyon sonrasında yeterli yakınlık elde edilir. Yeterli yakınlık değerlendirmesi ilk başta sübjektif gibi görülebilir ancak değildir. Nüfusun büyüklüğü daha iyi bir temsil anlamına gelir. Tezde Monte Carlo tekniklerinde en az on bin tekrarın gerektiği birçok kez vurgulanmıştı. Ancak bilgisayar kaynaklarının gelişmesi sayesinde artık on binin üzerinde nüfus üretmek mümkündür. Ancak tabii ki nüfustaki artışın getirdiği son birim yararı iyi anlaşılmalıdır. Bu durumda aynı petrol kalıntısı farklı nüfuslarda oluşturulduğunda hedef değerdeki azalma aşağıdaki şekilde görülebilir.



**Şekil 4-16 : Nüfus sayısındaki değişimin hedef değere etkisi.**

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi nüfus sayısı beş bin iken hedef değer yirmi beş civarında iken yüz altmış bin nüfusa ulaşıldığında ise on yedi civarına inmektedir. Bu durumda ulaşılan son değer açısından daha geniş bir nüfusun sağladığı fayda barizdir. İlâveten eğer iterasyon sayısı düşük tutulacaksa beş binlik bir topluluk yetmiş üç hatasından azalmaya başlarken, yüz altmış bin neredeyse bu değer yarısından başlamaktadır. Bu da bir avantaj teşkil etmektedir.

En uygun şekle sokmadaki bir başka parametre de iterasyon sayısıdır. Hedeflenen hata değerine sıfır yazmak teoride bizi en uygun moleküllere götürecektir fakat pratikte bu doğru olmamaktadır. Buradaki sorun modeldeki varsayımların getirdiği hata payından çok analitik testlerden gelen hata payları olmaktadır. Her bir testin kendi içinde hata payı olduğundan hedef değer bu hata payları içinde kalması yeterlidir. Örneğin petrol kalıntısının kükürt değerini ölçtüğümüzü düşünelim. Ölçtüğümüz tekniğin hata payı yüzde beş ise bu durumda 4, 4,05 veya 3,95 arasında hiçbir fark yoktur. Yani bu numune düzenli olarak sonsuza kadar ölçülse bazen 3,96, bazen 4,03 değeri ile karşılaşılabilir. Ve bu değerlerden hangisinin gerçek değer olduğu bilinemez. Bu durumda hedef fonksiyonunda kükürt değerinin bu değerler arasında gelmesinin bir farkı olmayacaktır. Bu gibi kanıtlar iterasyon sayısı için en uygun bir miktar belirlenmesi gerektiğini ortaya koyar. Bir önceki şekilde yüz iterasyon değeri ile gelinen minimum noktalar görülmüştür. Bu durumda iterasyon sayısının iki katına çıkarttığımızda elde edeceğimiz iyileşme bize yol gösterici olacaktır.



**Şekil 4-17 : İterasyon sayısındaki artışın hedef değere etkisi.**

Şekil 4-17’de görülen iterasyon sayısındaki artışın hedef değere etkisinin sınırlı olduğu yöndedir. Yüz iterasyon sonrası azalma sadece beş binlik nüfustan sonra olmaktadır. Bunun haricindeki nüfuslar yüzüncü iterasyondan sonra değişiklik göstermemiştir. Bu durumda yüz iterasyon sayısının yeterli olacağı tespit edilmiştir.

Parafin, naften, aromatik ve çoklu merkez aromatik oluşturucu fonksiyonlarının çalışmaları ise şu şekildedir. Parafin molekülü için ilk aşama toplam karbon sayısı seçimidir. Bu aşamada tüm molekül bir hidrokarbonmuş gibi düşünülür. Birimler böylece  $-CH_2-$  ve  $-CH_3$  olarak ikiye indirilmiş olur. Bir sonraki karmaşa dallanma eklenmesi ile olur. Bilindiği gibi dallanmış yapılara petrolde sıkça rastlanır. Dallanma derecesi 0,1 ile 0,3 arası değerler aldığı düşünülebilir. Dallanmanın hangi noktada ve hangi uzunlukta olduğu bir sonraki sorudur. Dallanma noktalarının birbirleri ile olan ilişkileri de ayrı bir konudur. Bu tez için oluşturduğum kod bu yönde geliştirilebilecek şekilde tasarlanmıştır.

Bu şekilde  $-CH-$  birimi de oluşuma katılmış olur. Modelin sadeleştirilmesi adına aynı noktadan iki kere dallanma ihtimali yani bir diğer deyişle  $-C-$  olasılığı yok farz edilmektedir. Bu durum oldukça nadir olduğundan modelin doğruluğuna etkisi oldukça kısıtlı olacaktır. Takip eden şekilde parafin oluşturucu fonksiyondan bahsi geçen konular ile ilgili bir kesit görülebilir.

```

1 function [molecule_property, mdf, gdf, adf] = paraffinGenerator( min_p_1, bri)
2
3 global          cw_p_1 ...
4                cw_0 ...
5                cw_alcohol_ether ...
6                cw_N ...
7                cw_primary_secondary ...
8                cw_S ...
9                cw_mercaptan_sulfide
10
11 bt = 3;
12 pona = 1;
13
14 lac = getNumber( min_p_1, cw_p_1);
15
16 adf = zeros( lac, 11 );
17
18 % adf oluşturma önce tüm zincir -CH2 gibi değer atanıyor
19 for i=1:lac
20     adf(i, 1) = i;
21     adf(i, 4) = 3;
22     adf(i,10) = 2;
23 end
24
25 % eğer branch alabilecek uzunlukta ise, branch alır.
26 if lac-bt>0

```

**Şekil 4-18 : Parafin oluşturucu fonksiyonu başlangıç aşamaları.**

Dallanmış hidrokarbon olasılığı halledildikten bir sonraki aşama kükürt, azot ve oksijen gruplarının yapıda bulunma olasılıklarının düşünülmesi gerekmektedir. Örneğin kükürt atomu düşünüldüğünde sulfide veya tiyofen olasılıkları mümkün gözükmemektedir. Eğer -CH<sub>2</sub>- değiştirilecekse -S- ve -CH<sub>3</sub> değiştirilecekse -SH- olasılıkları mümkün olacaktır. Bu durumda molekülün veri dokümanları değiştirilecektir. Burada dikkat edilmesi gereken diğer nokta ise petrol vakum kalıntısı molekülleri büyük olduğundan eğer bilgisayar algoritmaları kendi başına serbest bırakılacak olursa aynı moleküle çok fazla hetero atom yerleştirme ihtimali olacaktır. Gerçek dünyada karşılığı olmayan bu durumun engellenmesi için sınıf kısıtları getirilmiştir. Böylelikle dağılımlar gerçeğe en yakın hale getirilmiştir.

Azot ve oksijen için benzer süreçler geçerlidir. Azot için kükürde çok benzer bir şekilde birincil ve ikincil amin olasılıkları tanımlanmıştır. Oksijen için ise durum biraz farklıdır. Parafinik yapılarda oksijen ya iki adet ya da bir adet olur. Eğer iki adet olursa karboksilik asit veya iki adet eter veya iki adet alkol veya bir alkol bir eter olasılıkları mevcuttur. Fakat yapılan araştırmalarda petrolde özellikle petrolün doymuş kısmında oksijenin varlığının önemli bir kısmı asit grubu içerisinde bulunduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu durumda bu olasılık artırılmalı eter ve alkol ise araştırmalar sırasında bulunan limitlere indirilmelidir. Karboksilik asit fonksiyonel grubu -COOH şeklinde olduğundan tek bir -CH<sub>3</sub> yer değiştirmesi yeterli olmayacaktır. Bu durumda son grup -C=O şekline dönüştürülecek ve ekstra bir -OH eklenecektir. Bu durumda moleküle, fonksiyonel gruplarına ve atomlarına ait veri dosyaları

değiştirilecektir. Özellikle koordinatlar için ilave satır yazılmalıdır. Aşağıdaki şekilde bu satırlardan bir kesit sunulmuştur.

```

148 - lastAtomNumber = adf(end, 1);
149 -
150 - [gdf_COOH_row,~]=find(gdf(:,')==endoftail);
151 - gdf(gdf_COOH_row,3+gdf(gdf_COOH_row,3)+1) =lastAtomNumber+1;
152 - gdf(gdf_COOH_row,3+gdf(gdf_COOH_row,3)+2) =lastAtomNumber+2;
153 - gdf(gdf_COOH_row,3)= gdf(gdf_COOH_row,3)+2;
154 -
155 - adf(endoftail, 4) = 16;
156 - adf(endoftail, 6:11) = [lac+1, lac+2, 0, 0, 0, 0];
157 -
158 - pointx=adf(endoftail,2);
159 - pointy=adf(endoftail,3);
160 -
161 - x=adf(first_neighbor,2)-pointx;
162 - y=adf(first_neighbor,3)- pointy;
163 - xnew=((cosd(120))* x)-(sind(120)* y);
164 - ynew=(sind(120)* x)+(cosd(120)* y);
165 - O_x=xnew+pointx;
166 - O_y=ynew+pointy;
167 - x=O_x-pointx;
168 - y=O_y- pointy;
169 - xnew=((cosd(120))* x)-(sind(120)* y);
170 - ynew=(sind(120)* x)+(cosd(120)* y);
171 - OH_x=xnew+pointx;
172 - OH_y=ynew+pointy;
173 -
174 - adf(lac+1, 1:11) = [lac+1, O_x, O_y, 26, endoftail, 0, 0, 0, 0, 0, 0];

```

**Şekil 4-19 : -COOH düzeltmelerinden bir kesit.**

Molekül tüm özellikleri ile oluşturulduktan sonra ise moleküle ait özellikler hesaplanır. Moleküle ait özellikler fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Örneğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu, molekül ağırlığı, elementlerinin ağırlığı, yoğunluğu, kaynama noktası, erime noktası vb. Bu özelliklerden elementel analiz ve molekül ağırlığı doğrudan inceleme yöntemi ile direkt olarak hesaplanır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu için ise jeneratörün içinde molekül değişikçe kendini güncelleyen komut satırları bulunmaktadır. <sup>1</sup>H-NMR jeneratörün için bir veri dosyasına yazılır ve molekül özelliği fonksiyonuna gönderilir. Buraya gelen spektrum aritmetik olarak ilgili bölümlere toplanır. Kod <sup>1</sup>H-NMR'ı dört bölgeye ayırmaktadır.

Molekül özellikleri hesaplandıktan sonra petrol kalıntısı jeneratörü fonksiyonuna dönüş yapılır. Bu fonksiyon oluşturulmuş olan molekülü hafızasına attıktan sonra while döngüsüne gelir. Parafin molekülünün oluşturulması sürecinden yukarıda bahsedilmişti. Parafine göre ikinci karmaşık süreç naften oluşturma sürecidir. Naften jeneratöründe parafinden farklı olarak bir merkez ve yapılandırma (configuration) seçimi yapılmaktadır. Merkez kütüphanesinde bulunan merkezlerden biri seçilir. Bu seçim sırasında daha önce anlatıldığı gibi ileri teknikler ile yapılan araştırmalarda keşfedilen merkezlerden yararlanılır. Naftenik yapıların bulunduğu doymuş

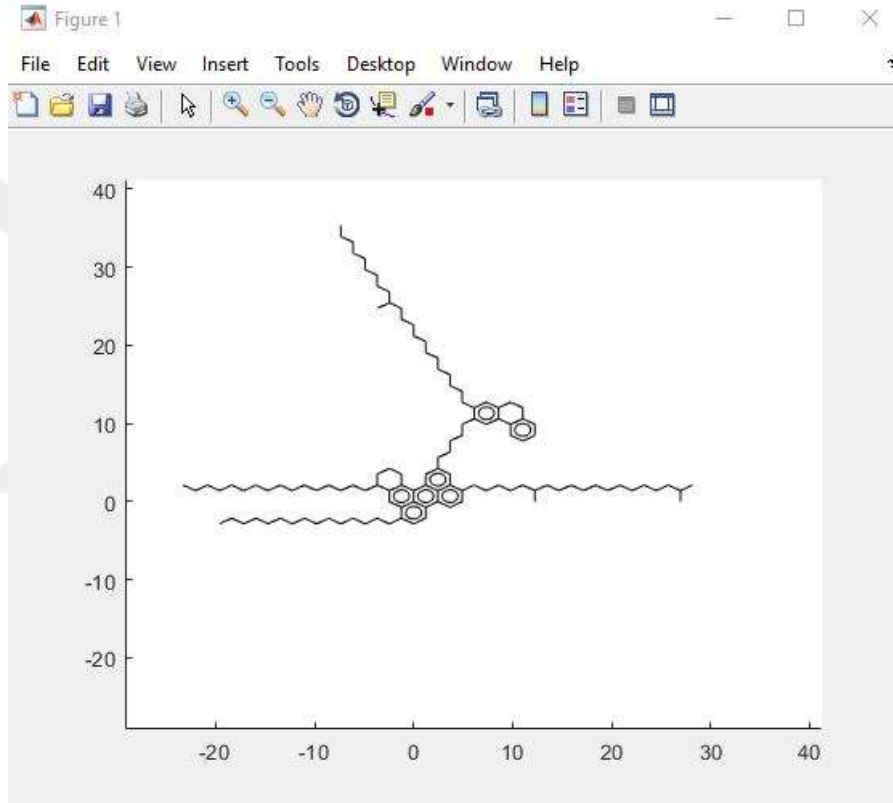
kesimde genellikle hidrokarbon, sonra naftenik asitler, kükürtlü yapılar ve çoklu hetero atom içeren yapılar bulunmaktadır. Azot içeren yapılar bu kesimde oldukça azdır.

Naftenik merkez jeneratörü için otuz beş satırlık ayrı bir fonksiyon kodlanmıştır. Bu fonksiyondan ilgili dağılımlara göre bir merkez seçimi yapılır. Seçilen merkez altı yüz altmış yedi satırlık naftenik jeneratör fonksiyonuna geri gönderilir. Merkezde kaç adet dışsal karbon bulunduğu hesaplandıktan sonra ikame yüzdesine göre bazı dışsal karbon noktalarından yan zincir takılır. Yan zincirlerin takılması yan zincir fonksiyonunun birçok kez çağrılması vesilesi ile gerçekleşir. Takılan her bir yan zincirden sonra ilgili güncellemeler yapılır. Daha sonra takılan yan zincirlerin x ve y koordinatları ile ilgili güncellemeyi yapan sekiz yedi satırlık koordinat düzeltici fonksiyonu çağrılır. Bu fonksiyonda x, y koordinatları düzeltilen halkalı molekül hazırır. Bu molekül daha sonra özelliklerinin hesaplanması için molekül özellikleri fonksiyonuna gönderilir.

Aromatik moleküller daha ileri bir karmaşaya sahiptir. Aromatik moleküllerin kütüphanesinde daha fazla merkez bulunmaktadır. Bu merkezler için kükürtlü, bazik ve nötr azotlu, oksijenli olduğu kadar çoklu hetero atom içeren merkezlerde yer almaktadır. Dağılımlardan seçilen merkez özellikleri elli üç satırdan oluşan aromatik merkez yapıcısına gönderilir. Aromatik merkez yapıcısında hazırlanan kod sekiz yüz üç satırdan oluşan tek merkezli aromatik jeneratöre gönderilir. Buradaki ilave karmaşa aromatik çevresel karbon atomları ile naftenik çevresel karbon atomlarının ayrı ayrı hesaplanmasıdır. Çevresel atomlar ikame yüzdesi ile çarpılıp, kaç adet naftenik, kaç adet aromatik ve kaç adet benzo-naftenik yan zincir olduğu gerçekliğe kavuşturulur. Bu fonksiyonda bulunan H-NMR düzeltmeleri olasılık fazlalığından dolayı daha fazladır. Gerçekleşebilecek tüm olasılıklar tükenene kadar arama yapılmış, tüm olasılıkları kapsayan kod satırları oluşturulmuştur. Moleküller oluşturulduktan ve özellikleri hesaplandıktan sonra çizim fonksiyonuna gönderilirler. Çizim fonksiyonu iki yüz otuz dört satırdan oluşur ve kendine yollanan molekülün iki boyutlu resmini çizer. Burada altı halkalı yapıların çizimi kolaydır fakat beş elemanlı halkalar, tiyofen gibi hetero atom içeren halkalar ve yan zincirlerde bulunan karboksilik asitlerin çizimi daha meşakkatlidir. Ayrıca çizim alanının sabit olması ve büyük moleküllerin veya daha küçük moleküllerin aynı boyutta çizilmesi gerektiği yazılması gereken satır sayısını biraz daha arttırmaktadır. Çizimdeki bir diğer düşünülmesi gerekli nokta farklı merkezlerin yan zincir farklı yönlerde uzayacağı için birbirine minimum çakışma ile bu işin halledilmesi gerekliliğidir.



Kodlanması en karmaşık yapı ise çoklu merkezli aromatiklerdir. Burada hem molekül, fonksiyonel grup ve atom veri dosyaları düzenlemesi daha karmaşıktır; hem de yeni eklenen merkez yapıların koordinatlarının hesaplanması için onları x, y düzleminde kaydırılması ve döndürülmesi gerekliliğidir. Farklı olarak merkezler arası bağlantı zincirleri de özel dikkat gerektirir. Çoklu merkezli aromatikler oluşturulurken tekli merkezli aromatikler fonksiyonu birçok kez çağrılır. Aslında ne kadar merkez var ise o kadar çağrılır. Bağlantı zincirinin bağlantı noktalarının belirlenmesi için ekstra hesaplamalar yapmak gereklidir.



**Şekil 4-20 : Programın oluşturduğu çoklu merkezden bir örnek.**

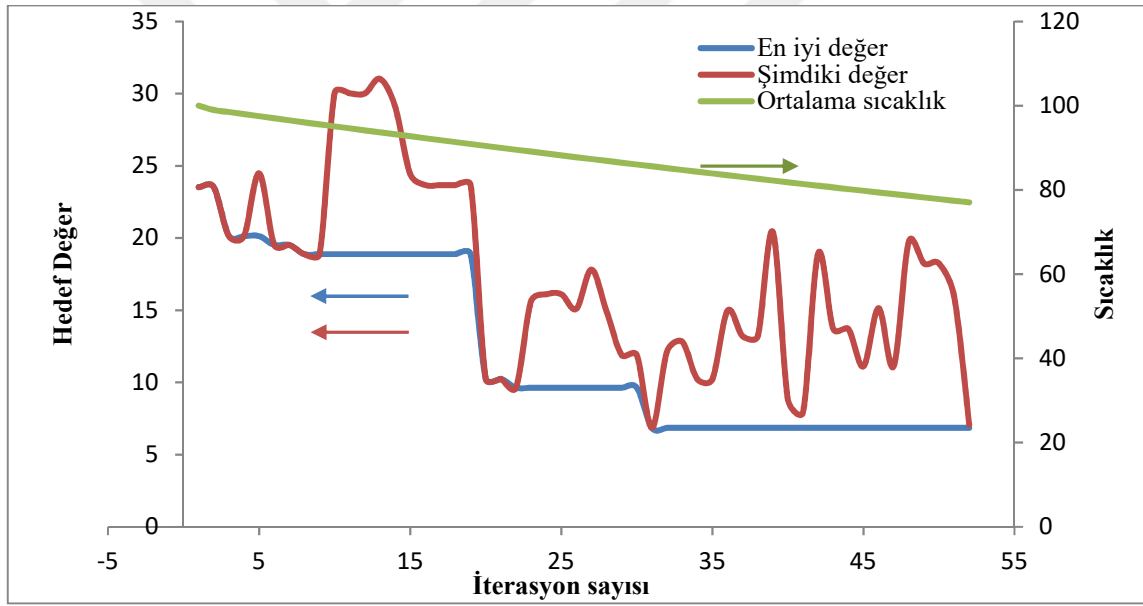
#### **4.5.2. Petrol Kalıntısı Yapısının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Sonuçları**

Petrol kalıntısını moleküler düzeyde modelleme programı tamamlandıktan sonra model gününe ait deneysel veriler programa girilmiş ve program çalıştırılmıştır. Program farklı nüfuslar ile çalıştırılmıştır. Bir önceki bölümde farklı nüfusların hedef değere etkisi incelenmişti. Bu sefer ise nüfusun süreye etkisi tablo haline getirilmiştir. Bu tür detaylı modellerde süre oldukça önemlidir, çünkü bu modellerin nihai hedefi petrol şarjının sıkça değiştiği endüstriyel ünitelerde uygulama şansı bulmaktır.

**Tablo 4-11 : Molekül Nüfusunun En uygun Şekle Sokma Süresine Etkisi**

Nüfus (molekül adedi)	İşlem Süresi (Saniye)	İşlem Süresi (Dakika)
5.000	2382	39,7
10.000	5402	90,0
20.000	8746	145,7
40.000	16311	271,9

Tablo 4-11'den de görülebileceği gibi molekül nüfusunun artışı işlem süresini artırmaktadır. Bu işlem süreleri Intel ® Core™ i7-7600 U CPU @ 2.80 GHz işlemciye ve 16 GB RAM değerlerine sahip bir dizüstü bilgisayarda elde edilmiştir. Bu esnadan itibaren kırk bin nüfusun oluşumu değerleri paylaşılacaktır. Yaklaşık olarak dört buçuk saat süren bu en uygun şekle sokma sürecinde başlangıçtan son iterasyona kadar tutulan değerleri aşağıdaki şekilde verilmektedir.

**Şekil 4-21 : Benzetilmiş Tavlama yöntemi ile en uygun şekle sokma süreci**

Süreç sonunda elde edilen nüfusa ait hesaplanan değerler Tablo 4-12'de gösterilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$   $\alpha$  değeri birebir aynı benzetilebilmiştir. Bu değer özellikle temel moleküldeki aromatik halkaya bağlı zincirlerin sayısı ile alakalı olduğundan ve bu sayının da reaksiyon ürünleri verimlerini oldukça yakından etkilediğinden önemlidir.  $^1\text{H-NMR}$   $\beta$ ,  $\gamma$  ve aromatik değeri de oldukça iyi seviyede modellenmiştir. Ortalama molekül ağırlığı daha düşük bulunmuştur ancak molekül ağırlığının daha düşük olabileceği son yıllarda üzerinde en çok tartışılan konulardan biri olduğu için bu hata payı da kabul edilebilir seviyededir. Kabul edilemeyecek kadar yüksek hata ise kükürt yüzdesi için oluşmuştur. Deneysel ölçülen ağırlıkça % 4,3 kükürt miktarı ile

hesaplanan % 3,3 kükürt miktarı arasında ciddi bir fark bulunmaktadır. Kükürt içeriği özellikle ürünlerin kalitesini doğru oranda etkilediği ve takip eden kükürt giderme üniteleri için en önemli faktör olduğu düşünüldüğünde bu değerin daha iyi modellenmesi daha uygun olacaktır.

**Tablo 4-12 : Petrol Kalıntısının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Hata Payları**

	Deneysel	Hesaplanan	Hata
% C	84,93	85,93	0,003
% H	10,00	10,58	0,085
% S	4,30	3,30	1,336
% N	0,66	0,60	0,209
% O	0,17	0,12	1,851
Mw	789	658	0,690
<sup>1</sup> H-aromatik	7,3	7,56	0,031
<sup>1</sup> H-α	9,4	9,37	0,000
<sup>1</sup> H-β	62,0	60,65	0,012
<sup>1</sup> H-γ	21,3	22,50	0,079

Böylelikle petrol kalıntısı yapısının moleküler düzeyde modellenmesi tamamlanmıştır. Toplamda kırk bin adet molekül ile petrol kalıntısı temsil edilmiştir.

#### **4.5.3. Orijinal Otomatik Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması ve Hataları**

Bilgisayar programı tarafından temel moleküllerin seçilmesi iki şekilde olabilir. Birincisi tezde daha önceki bölümlerde tanımlanan temel molekül kütüphanesi oluşturulması ile başarılıdır. Bu kütüphanede dağılımlardan yapı ağacı kullanılarak seçilebilecek tüm olasılıklar için en az bir adet eleman bulunmalıdır. Bu durumda program hiç durmadan sorunsuz çalışacaktır. Teorik olarak daha geniş bir kütüphane daha iyi sonuç verecektir. Temel molekül oluşturmanın otomatik bir yolu bulunmaktadır. Bu yol Neurock'ın doktora tezinde (Neurock M. , 1992) tanımlanmıştır. Ancak açıklandığı kadarı ile bu yöntemde büyük yanlışlar bulunmaktadır. Tezin bu kısmında önce bahsi geçen yanlış yöntemi tanıtılacaktır. Daha sonra hata bulgularım belirtilecektir, sonrasında da bir çözüm önerisi sunulacaktır.

Otomatik temel molekül oluşturma algoritması Neurock'ın tezinde şu şekilde tanımlanmıştır: Aromatik çekirdeğin konfigürasyonu halkaların yapısal düzenlenmesini belirtir, yani yapısal izomeri. Örnek vermek gerekirse üç aromatik halka eleman ya fenantren ya da antrasin olarak sınıflandırılabilir. Daha sonra tezde birden başlayarak beş halkaya kadar mümkün yapısal izomerlerin tümü temsil edilmiştir. Ancak burada önemli bir hata vardır. Hem Neurock'ın

hatalarının daha iyi anlaşılması hem de görselleştirme için Neurock'ın tezindeki şekil buraya eklenmiştir.

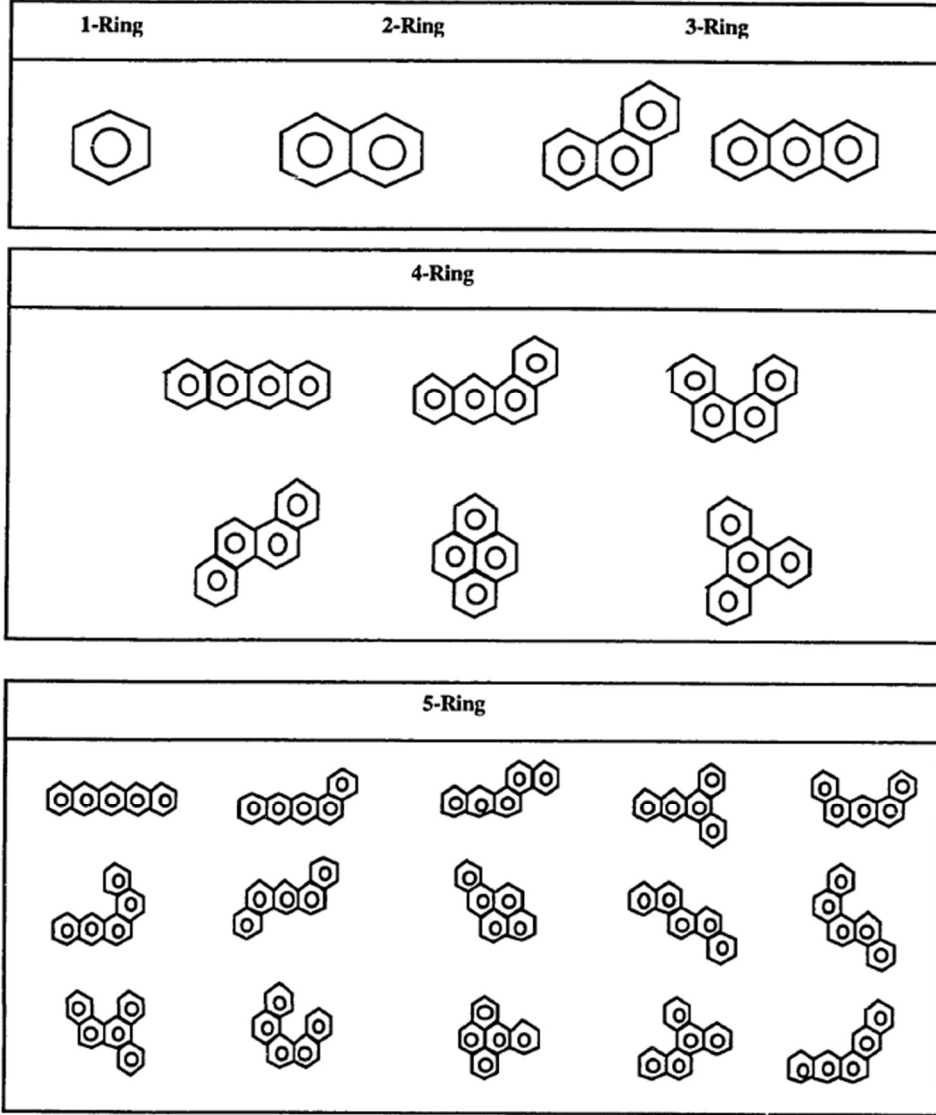
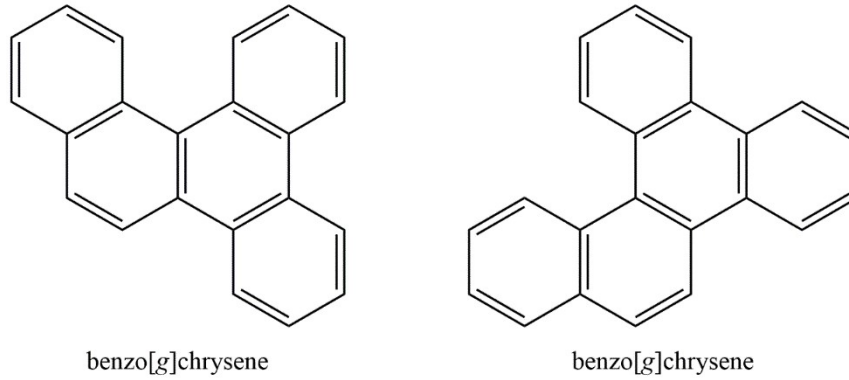


Fig. 2.11 The structural isomers of a) 1-, 2-, 3-ring aromatics, b) 4-ring aromatics and c) 5-ring aromatics.

Şekil 4-22 : Neurock'ın tezindeki hali ile 1'den 5 halkaya kadar aromatik yapısal izomerler. (Neurock M. , 1992)

Bu şekilde göze çarpan ilk yanlış beş halkalı izomerlerin sayısının on beş olarak verilmesidir. Hâlbuki burada gerçekte on dört adet eşsiz temel molekül vardır. Bir adet yapı tekrarlanmıştır. Şekil 4-22'de birinci sütun üçüncü sıradaki eleman ile dördüncü sütün üçüncü sıradaki yapı aslında eştir ve benzo[g]chrysene olarak adlandırılmaktadır.



**Şekil 4-23 : Neurock'ın algoritmasındaki birinci hata**

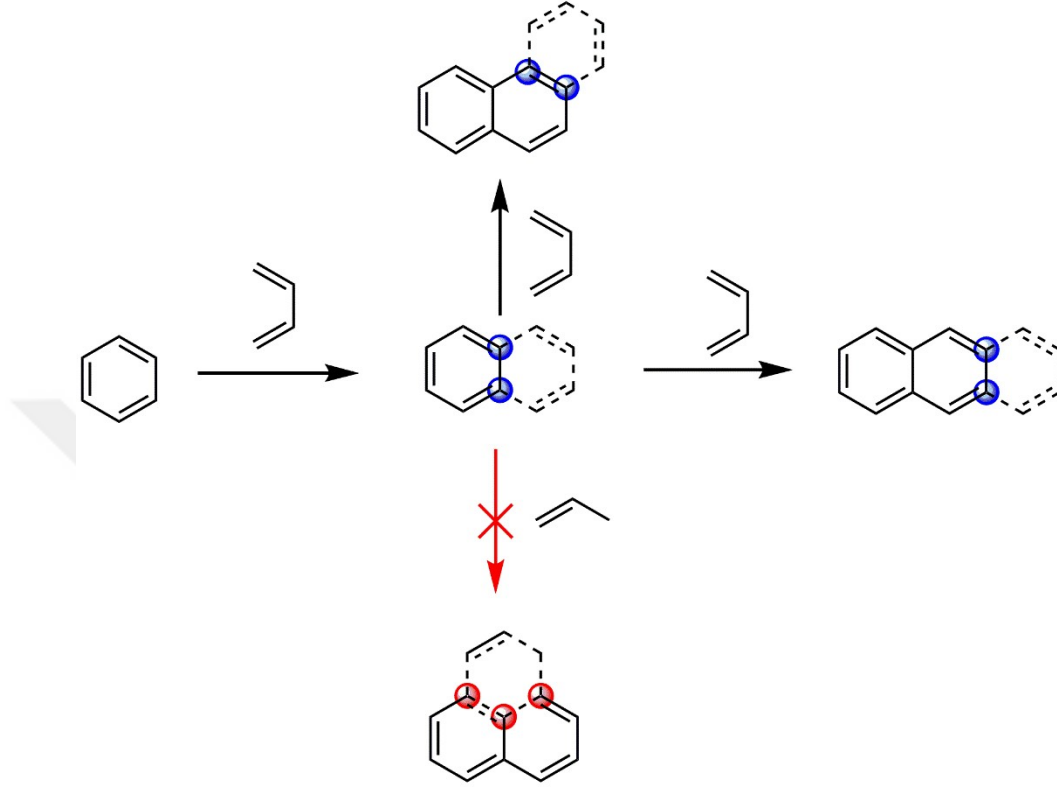
İkinci hata bu temel moleküllerin tanımlanmasında Hückel kuralının kullanılmasıdır. Bu kural sadece  $4n$  ve  $4n+2$  adet  $\pi$  elektron sistemlerini kabul eder, burada  $n$  halka sayısıdır. Ne var ki Neurock'ın Fig 2.11'de (bu tezde Şekil 4-16) örnek verdiği dört halkalı piren Hückel aromatiklik kuralına uymamaktadır. Halbuki piren petrolde sıkça karşılaşılan ve aromatik olduğu kesin olan bir moleküldür. Bu durumda Neurock'ın doğru bir algoritma oluşturduğu şüphelidir.

Neurock'ın aromatik halka sayısının artışı ile ilgili bir tespiti de bulunmaktadır. Neurock tezinde beş halkalı yapılardan sonraki artışın muazzam bir şekilde (tremendously) devam ettiğini bunun için bir program oluşturduğundan bahseder, ancak bu halka sayısının kaç adet olduğunu belirtmez. Bir sonraki başlıkta ilk önce bu halkaların oluşturulması için doğru bir yöntem tanıtılacaktır. Sonrasında bu yeni algoritmaya ait bulgular paylaşılacaktır.

#### 4.5.4. Yeni Otomatik Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması

Öncelikle en temel molekül benzenden başlayalım. Benzen halkasına altı kenarından herhangi birine  $C_4H_2$  parçası eklendiği zaman iki halkalı tek temel molekül olan naftalin elde edilir. Naftalinin hangi yönden elde edildiği fark etmez çünkü eksende döndürüldüğünde mutlaka birebir aynı naftalin molekülü oluşacaktır. Bir sonraki aşama için sekiz adet pozisyon bulunmaktadır. Şekil 4-24'te çizildiği şekilde bir naftalin düşünülüğünde  $x, y$  düzleminde sağ veya sol kenara  $C_4H_2$  parçası eklendiğinde antrasin elde edilir. Eğer kuzeybatı, kuzeydoğu, güneybatı veya güneydoğu yönlerinde parça eklenirse bu sefer fenantren elde edilir. Antrasin için kalan iki pozisyon kuzey ve güney yönüne doğru  $C_4H_2$  parçası eklenmeye çalışıldığında ise tam aromatik bir yapı elde edilemez. Buraya ek gelen üçüncü aromatik halka adayı ya olefinik

naften olabilir bu durumda iki aromatik bir naften olarak üç aromatiği sağlamaz, ya da karbon beş bağ yapmak zorunda kalır ki bu imkansızdır.

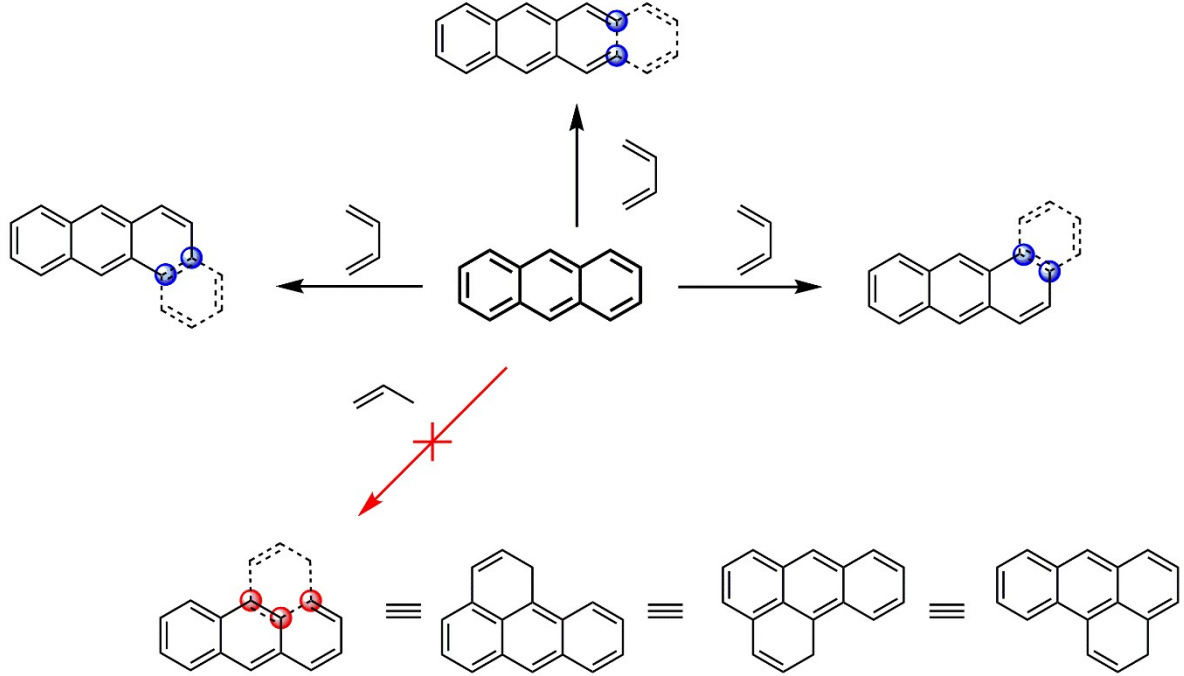


**Şekil 4-24 : Aromatik üretimi algoritması başlangıç: bir, iki, üç.**

Şekil 4-24'te aromatik üretimi için başlangıç safhası görülebilir. Bir önceki paragrafta anlatılanlar aslında bir kural dahiline getirilebilir. Şöyle ki benzen molekülü altı adet çevresel halka içermektedir,  $C_4H_2$  parçası eklendiğinde yeni oluşan aromatik halka için dört çevresel karbon iki adet içsel karbon oluşmaktadır. Bir sonraki adımda yine dört adet çevresel karbon ve iki içsel karbon oluşumu mümkündür. Koy bölgesinde ancak  $C_3H_1$  eki ile altı halkalı bir aromatik isteği denenebilir. Bu ek eklenmeye çalışıldığında üç çevresel, üç iç karbon oluşumu durumu ortaya çıkacaktır, ancak kimyasal olarak bu durumun mümkün olmadığından bahsetmiştik. Böylelikle bir kuralımız oluşmuş oldu. Dört çevresel karbon, iki içsel karbon izinli, üç çevresel karbon üç içsel karbon izinsizdir.

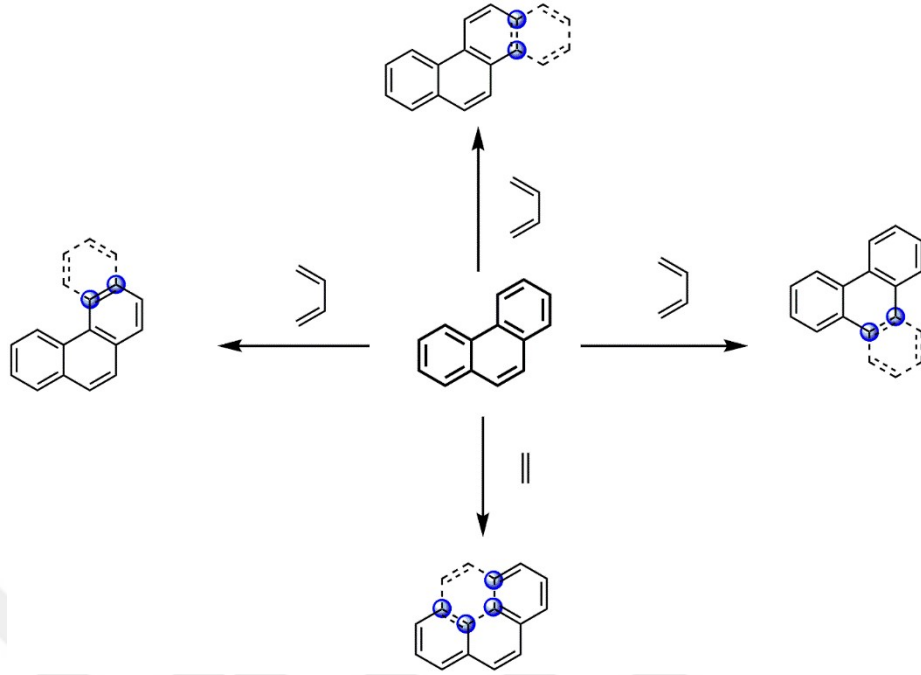
Üç aromatik sonrası seçenekler artmaktadır. Öncelikle antrasin temel molekülü başlangıcından üretilebilecek tüm molekülleri inceleyelim. Şekil 4-24'te gösterilen kuzey yolu sorunsuzdur, batı ve doğu yolları ise aynı molekülü üretmektedir. Koy bölgesine altılı aromatik halka

eklemeye çalışan güneybatı yolu ise izinsizdir. Sonuç olarak antrasin molekülü başlangıcından toplamda iki adet dört aromatikli temel molekül yapısı türetilmiş olunur.



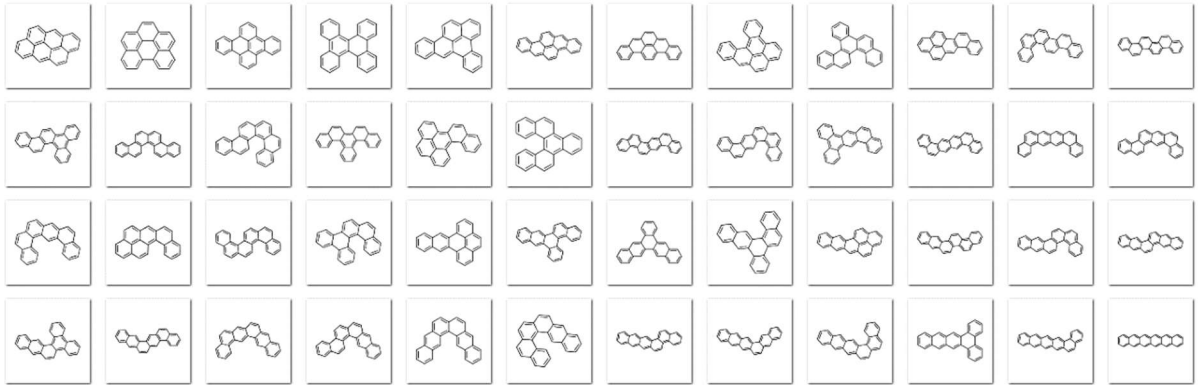
Şekil 4-25 : Üçten dörde geçerken aromatik üretimi (a).

Bir sonraki adımda fenantren temel molekülü tohum (seed) olarak seçilmiştir. Fenantren kuzey, batı ve doğu yolları benzerdir; bu aşamada Hückel'e uymayan ancak aromatikliği tartışmasız olan piren için de bir kural oluşturmak gerekecektir. Fenantren yapısından pirene geçiş  $C_2H_0$  eki ile mümkündür. Bu ek geldiğinde aromatiklik bozulmadan iki çevresel karbon ve dört iç karbon oluşmaktadır. Bu yöntemle elde edilen temel molekül yapıları bu kuralı sağladığı müddetçe izinlidir. Fenantren tohumu ile de toplam dört adet yapı oluşmuştur. Bu durumda dörtlü aromatikler için toplamda altı adet yapı olasıdır. Doğal bir petrol örneğinde naftenler, bifenil bağları gibi diğer olasılıklarda mümkündür, bu jeneratörde sadece altı halkalı aromatikler düşünülmüş olup, diğer olasılıklar modellenmemiştir.



**Şekil 4-26 : Üçten dörde geçerken aromatik üretimi (b).**

Böyle devam edildiğinde beş aromatikler içinde doğru olan on dört sayısına ulaşılmaktadır. Tekrar etmekte fayda var ki, Neurock'ın tezinde bu sayı on beştir. Beşli aromatiklerdeki yanlışlığı göstermiştik, altı aromatiklerin tam listesi Şekil 4-27'de bulunmaktadır. Toplam 48 adet yapı mümkündür.



**Şekil 4-27 : Altı halkalı aromatikler tam liste.**

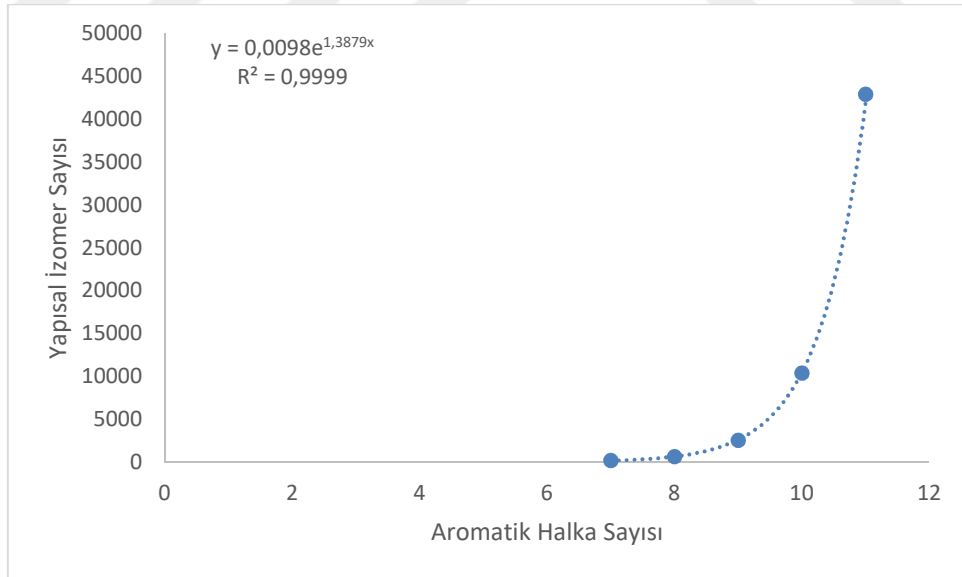
Yedili, sekizli, dokuzlu yapılar üstel artıştan çok daha hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durumda burada sadece kesin hesaplanan sayı bulguları paylaşılacaktır. Geliştirdiğim algoritmaya göre çizilen yedili ve sekizli aromatikler listesi Ek-1 ve Ek-2'de verilmiştir.



**Tablo 4-13 : Altı elemanlı hidrokarbon aromatikler için yapısal izomer sayısı tablosu**

Aromatik Halka Sayısı	Yapısal İzomer Sayısı
1	1
2	1
3	2
4	6
5	14
6	48
7	167
8	643
9	2531
10	10375
11	42319

Tablo 4-13 incelendiğinde ilk fark edilen şey büyümenin üstel cinsten olduğu ancak üstel fonksiyondan çok daha hızlı bir çoğalma olduğu yönündedir. Bu açıdan bakıldığında son dönem analitik analiz tartışmaları arasında kendine yer bulan yirmi aromatik halka içeren yapılar mümkün teorileri için bir sayı bulunmak istenebilir. Bu sebeple bu eğilimin program tarafından bulunduğu şekilde devam ettirilmesi halinde olabilecek kestirebilmek için bir denklem türetilebilir. Şekil 4-28’de regresyon yöntemi ile elde edilmiş denklem görülebilir.

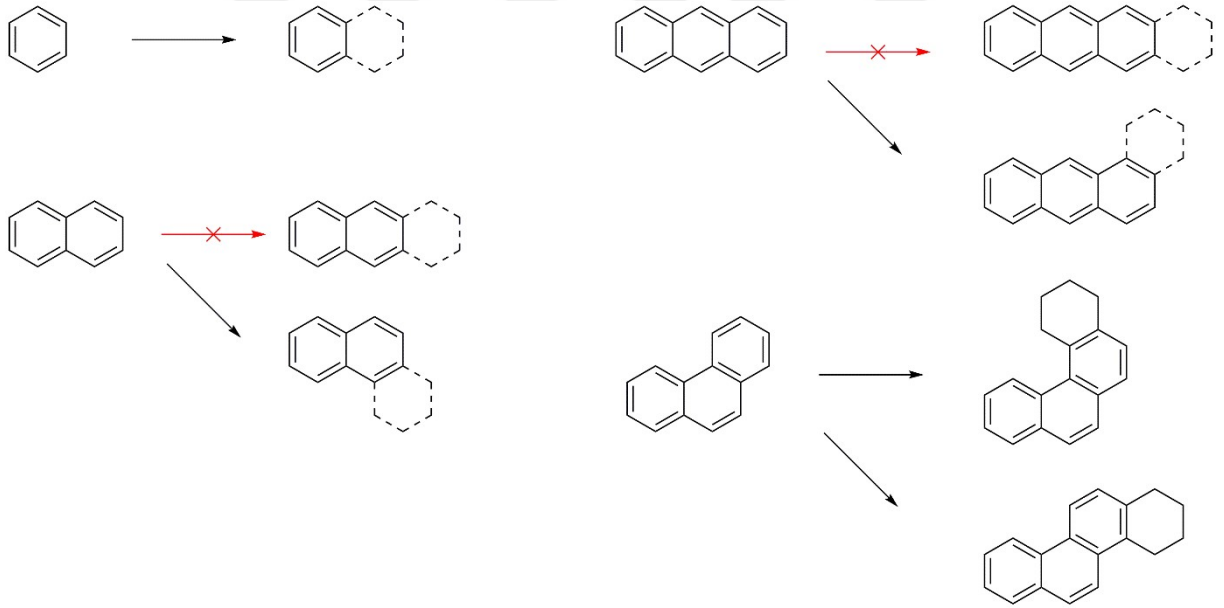
**Şekil 4-28 : Aromatik halka sayısına karşılık gelen izomer sayısı denklemi grafiği.**

Bu denkleme göre yirmi aromatik halka için  $1.1 \times 10^{10}$  adet olasılık bulunmaktadır. Bu aşamadan sonra naftenlerin eklenmesine geçilebilir.

#### 4.5.5. Yeni Otomatik Nafto-Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması

Orijinal otomatik aromatik ve naften temel molekül jenerasyonu algoritması naftenlerin aromatik merkez etrafında herhangi bir noktaya eklenebileceği üzerine kurulmuştur. Öncelikle aromatik merkez diye bir konsept doğru değildir. Naftenler pek ala merkezin içerisinde bulunabilir. Bu tür temel molekül örneklerini daha önce tezin ilgili yerlerinde göstermiştik. Bu bilgiye ilaveten naftenlerin temel moleküllerin genellikle neresinde bulunduğu çeşitli çalışmalarla (Strausz O. P., ve diğerleri, 2010) (Otto P. Strausz, 2011) ortaya çıkmıştır.

Tezin bu kısmında geliştirdiğim algoritmadan bahsedilecektir. Öncelikle en basit mono nafto aromatikler üretimi anlatılacaktır. Görselleştirmek için örnek olarak bir adet benzen halkası düşünelim. Benzen molekülünün herhangi bir kenarına naftenik halka bağlanabilir. Bu durumda dört adet çevresel aromatik karbon, iki adet içsel aromatik karbon ve dört adet naftenik çevresel atom oluşacaktır. Bir aromatik bir naften için herhangi bir problem veya seçenek yoktur.

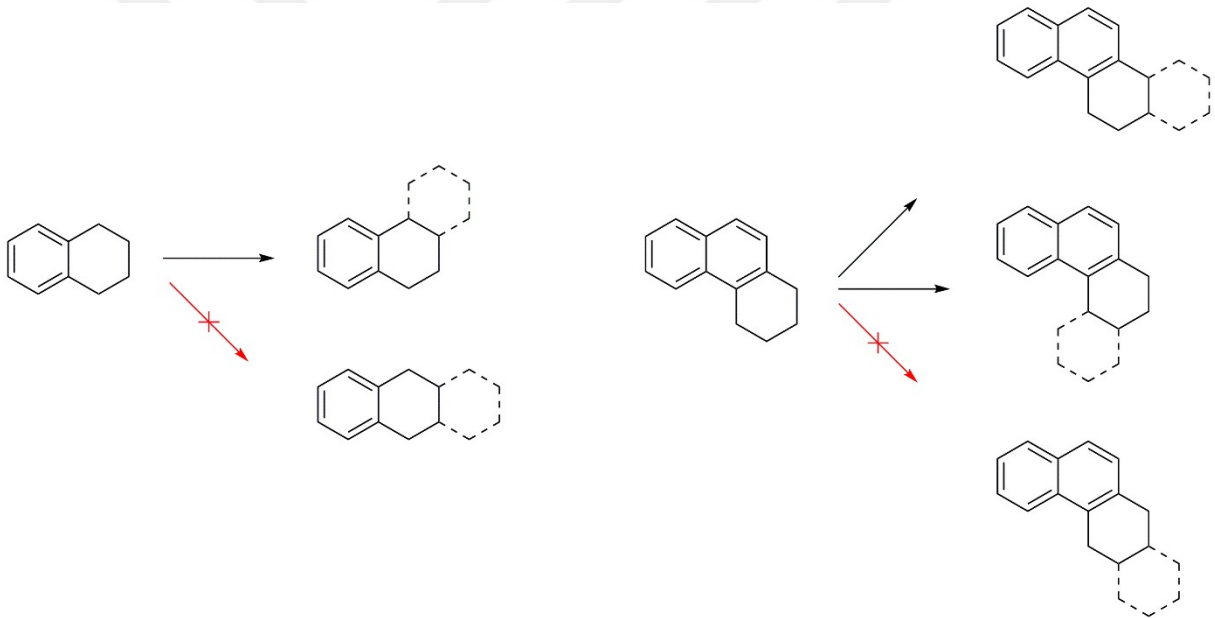


**Şekil 4-29 : Aromatik temel moleküle mono naften halkası eklenmesi**

İki aromatik, bir naften için iki ihtimal vardır. İlk ihtimalde naften Şekil 4-29'da görüldüğü gibi naftalin molekülünün doğu tarafına eklenebilir. Bu durumda çevresel aromatik karbonlardan komşusunda en az bir iç karbonu olan seçilir kuralı sağlanmaz. Çünkü bağlanılan iki karbonunda komşusu dışsal karbondur. Hâlbuki güney doğu yönüne bağlandığında bu kurala uyulmuş olunur. Burada şu vurgulanmalıdır ki, aslında doğu tarafına naften halkası gelmesi

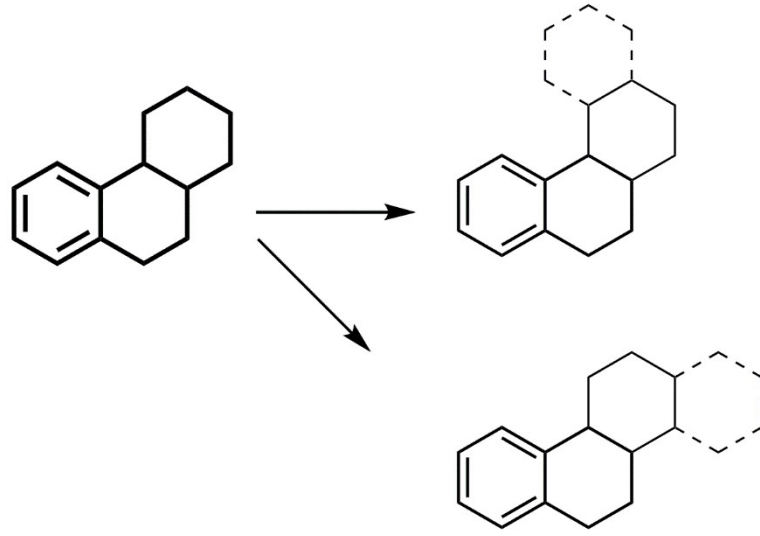
kimya açısından sıkıntılı değildir. Burada tamamen model yaklaşımı ile bir kural oluşturulmaktadır. Doğru yönü jeneratörü petrolde özellikle yüksek halka sayısında olmadığı düşünülen maksimum çevresel karbon miktarına yönelmektedir. Ben modelin bu yönde ilerlemesini doğru bulmadığım için bu kuralı oluşturdum. Farklı bir modelci bu seçeneği serbest bırakabilir.

Bir sonraki aşama di nafto aromatiklerin oluşturulmasıdır. İki naftenli aromatikler mono naften temel molekülleri üzerine çoğalır. İkinci kural “temel molekülde çevresel aromatik ve çevresel naftenik karbon birlikte var ise komşusunda en az bir iç aromatik karbonu olan iki çevresel naftenik karbondan eklenir” kuralıdır. Bu kurala göre oluşturulabilen en küçük iki naftenik halkalı aromatikler Şekil 4-30’da gösterilmiştir.



**Şekil 4-30 : Aromatik temel moleküle di naften halkası eklenmesi**

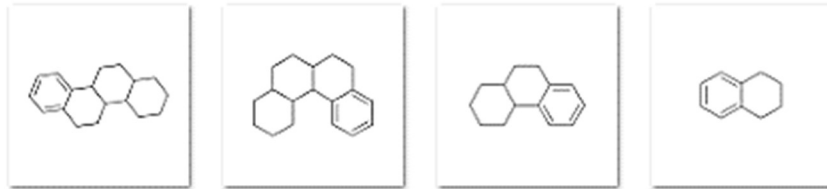
Bir sonraki ve aromatikteki naftenler için son aşama tri nafto aromatiklerdir. Modelimizde aromatiklerde bulunabilecek naften halkası sayısı üç ile sınırlandırıldığı için üçlü naftenlerin oluşturulması sırasında karşılaşılabilecek sıkıntılar için son bir kural tanımlanmalıdır. Şimdi üçlü naften içeren aromatiklerin oluşumunu basit bir şekilde inceleyelim. Burada tekrar hatırlamakta fayda vardır ki elenen olasılıklar kimyasal olarak yanlış değildir. Ancak pek olası olmayan yapıları üretmektedir. Bilgisayar kaynaklarının verimli kullanımı için bu kurallar tanımlanmıştır.



**Şekil 4-31 : Aromatik temel moleküle tri naften halkası eklenmesi**

Üçüncü kural temel molekül hem naftenik çevresel hem de aromatik çevresel ihtiva ediyorsa, yeni naftenik halka naftenik çevresellere eklenir. Bu iki çevresel naften halkasının komşularında en az bir iç aromatik var ise yeni halka bu iki karbonu kullanarak oluşturulamaz. Bu üçüncü kural ile naften ekleme algoritması tamamlanmıştır. Şimdi bu algoritmaya göre oluşturulabilecek temel moleküllere bir göz atılmalıdır.

Naftenlerin birleşimleri olasılıkları artırmaktadır. Örneğin benzen halkasına birleşik bir naften teorik olarak tek koşulda mümkündür. Bu modelde de böyledir. İkili naften ve üçlü naften teorik olarak daha fazla olmalarına rağmen modelde kurduğum kurallara göre sırası ile bir ve iki tane dir. Benzen molekülünün tohum olarak kullanılması ile model çerçevesinde oluşturulabilen seçenekler Şekil 4-32’de gösterilmiştir.



**Şekil 4-32 : Benzen temel molekülünün naften birleşimleri.**

Bu kural takip edildiğinde ikili, üçlü ve daha büyük aromatiklerde saf aromatik halkalara nazaran çok daha yüksek sayıda temel molekül oluşmaktadır.

**Tablo 4-14 : Altı elemanlı hidrokarbon nafto-aromatikler için yapısal izomer sayısı tablosu**

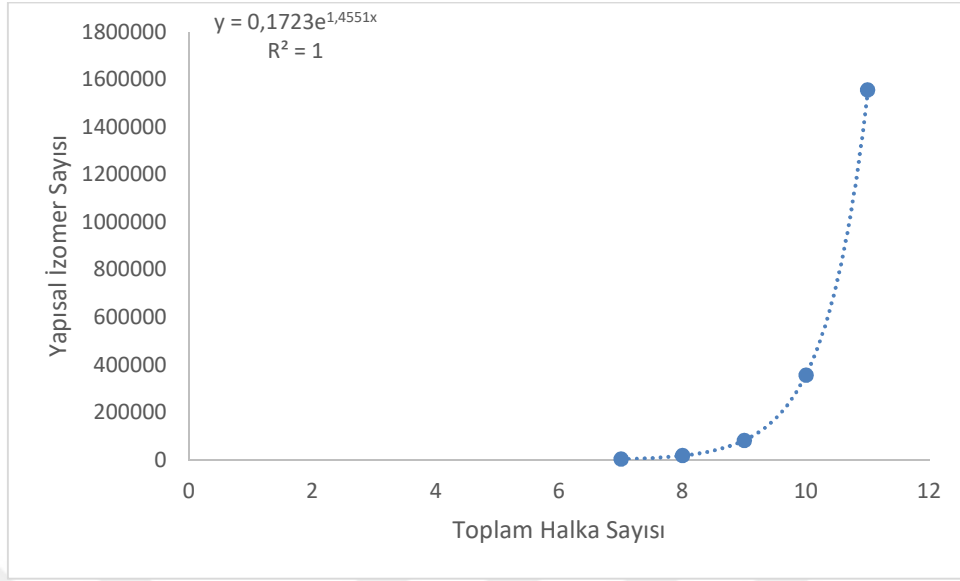
Toplam Halka Sayısı	Yapısal İzomer Sayısı
1	4
2	7
3	20
4	71
5	267
6	1,080
7	4,452
8	18,820
9	80,483
10	347,699
11	1,513,147

Tablo 4-14'de gösterilen sayılar Şekil 4-32'de gösterildiği gibi sadece hem naften hem de aromatik halka içeren temel molekülleri göstermektedir. Yani Tablo 4-13'de bulunan değerler Tablo 4-14'deki değerlere ilave edildiğinde bu tez ile kurulan modelin hidrokarbon sınıfı için üretebildiği miktar belli olacaktır.

**Tablo 4-15 : Altı elemanlı hidrokarbon aromatikler ve nafto-aromatikler için toplam yapısal izomer sayısı tablosu**

Toplam Halka Sayısı	Yapısal İzomer Sayısı
1	5
2	8
3	22
4	77
5	281
6	1,128
7	4,619
8	19,463
9	83,014
10	358,074
11	1,555,466

Tablo 4-15 tez konusu petrol kalıntısının moleküler düzeyde temsili problemini daha doğru ifade etmektedir. Sadece saf hidrokarbon düşünüldüğünde, yan zincirler olmadan, naften mevki olasılıkları azaltılmış, beşli ve daha küçük naftenler ihmal edilmiş, aromatik diziliminde kurallar dikte edilmiş durumda bile on bir aromatiğe kadar olan kısım için toplamda iki milyon yirmi iki bin yüz elli yedi olasılık bulunmuştur.

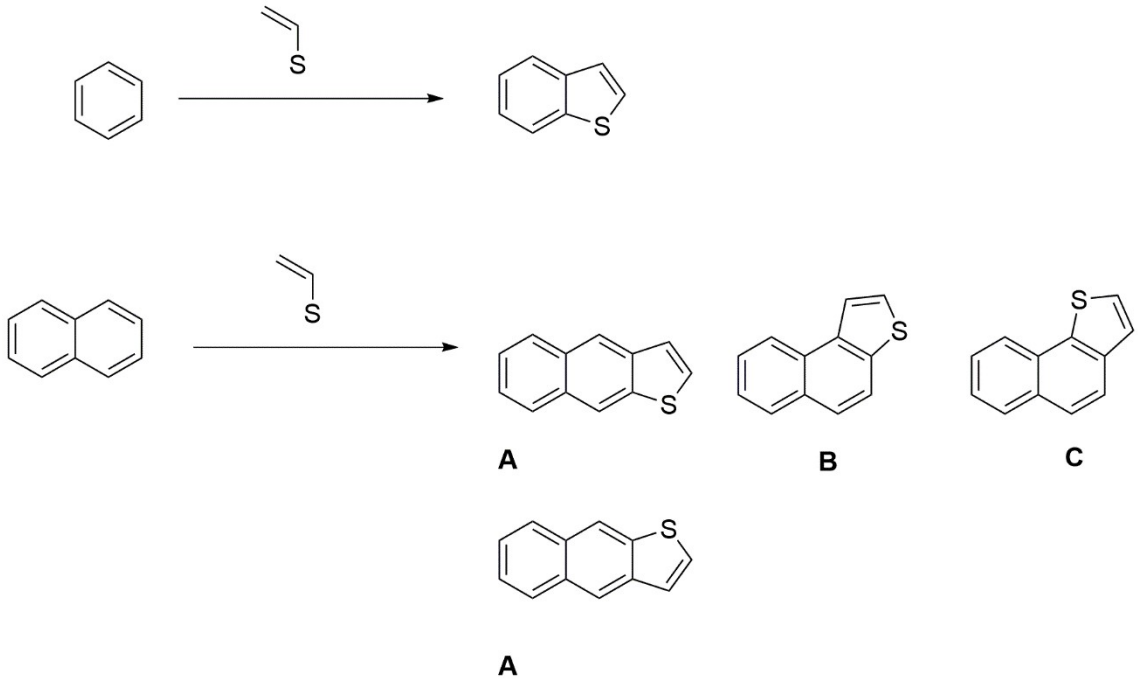


**Şekil 4-33 : Toplam halka sayısına karşılık gelen izomer sayısı denklemi grafiği.**

Üstelik bu sayı henüz kükürtlü temel moleküller düşünülmeden öncedir. Kükürtlü temel moleküller için kurallar bir sonraki başlıkta tanıtılacaktır. Azotlu ve oksijenli yapılar benzer olduğundan fazla yer işgal etmemesi düşünülerek bu teze konmamıştır.

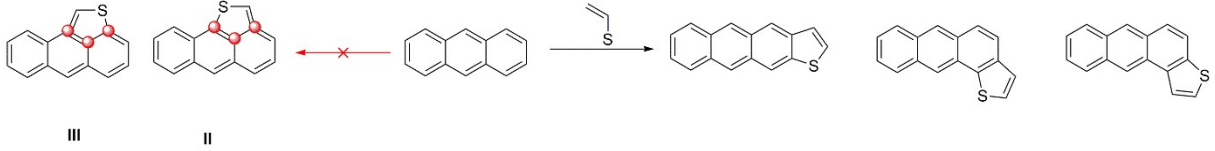
#### 4.5.6. Yeni Otomatik Kükürtlü Aromatik Temel Molekül Jenerasyonu Algoritması

Kükürtlü temel moleküllerin de otomatik olarak oluşturulması gerekmektedir. Kükürt petrol kalıntısında oldukça yoğun bir şekilde bulunur. Kükürt halkalı yapılarda sadece tiyofen halkası biçiminde bulunmaktadır. Tezde kükürtlü temel moleküllerin oluşturulması için çeşitli kurallar oluşturulmuştur. Bunlar sırası ile şu şekildedir. Birinci kural yan yana herhangi ikili çevresel aromatik karbona vinyl- $\lambda^1$ -sulfane eklenerek tiyofen yapısı üretilebilir. Tiyofen halkası eklenirken iki adet çevresel aromatik atomun bulunduğu yüze eklenmesi oldukça doğaldır ve buna modelde izin verilmiştir. İkinci kural üretilen tiyofen yapısının tam simetrik olmayan bir yapısı olduğundan S atomunun baktığı yöne göre birbirinden farklı yapılar üretilebilir. Bu durum Şekil 4-34'te B ve C durumları olarak gösterilmiştir. Şeklen farklı anca yapı olarak aynı olan iki durum da A olarak belirtilmektedir. Burada model sadece bir tane A'yı üretir diğerini tekrar etmez.



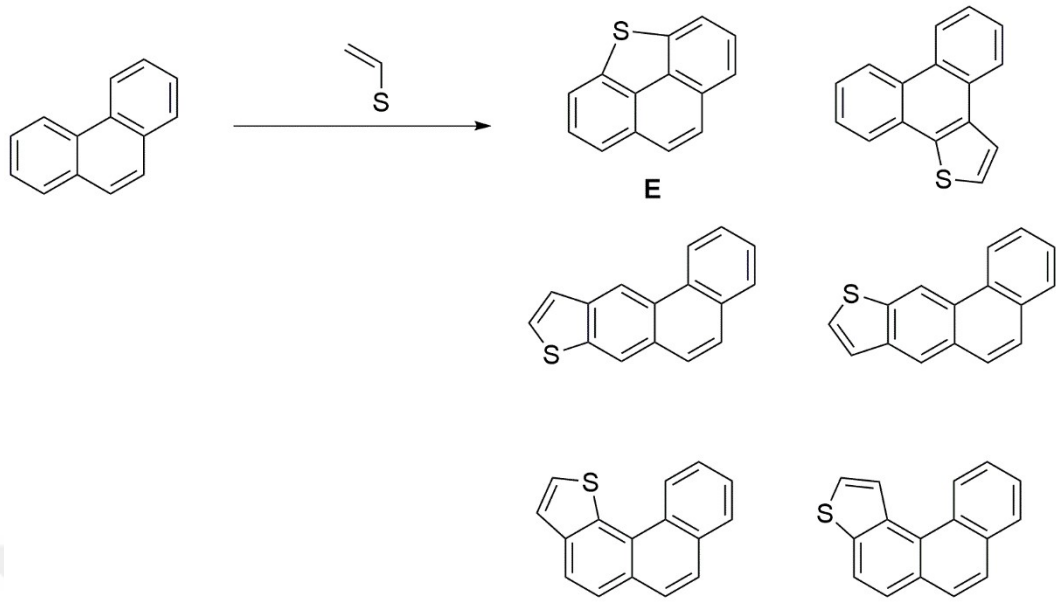
**Şekil 4-34 : Benzen, naftalin ve antrasene tiyofen eklenmesi**

Üçüncü kural temel molekülde sırasıyla çevresel-içsel-çevresel aromatik dizilimi var ise bu atomlar kullanılarak tiyofen yapısı üretilemezdir. Bu durum Şekil 4-35'te II ve III durumları olarak gösterilmiştir.



**Şekil 4-35 : Üçlü aromatlara tiyofen eklenmesi**

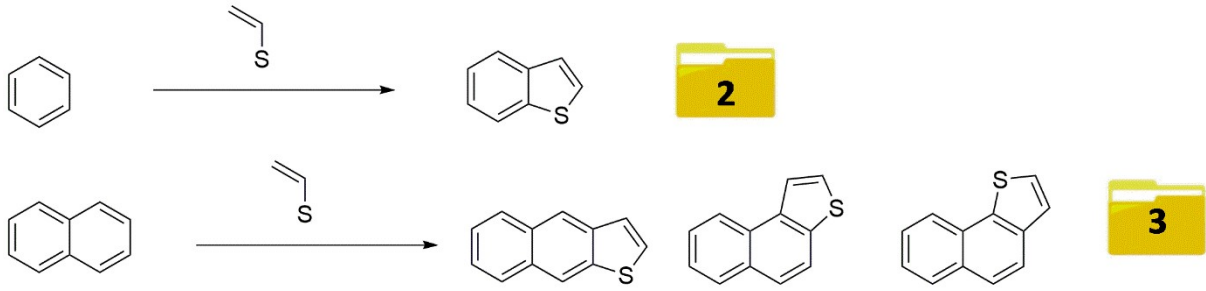
Alan yazından (Deniz C. U., 2017) (Trauth, 1993) farklı olarak temel molekülde sırasıyla çevresel – içsel – içsel – çevresel aromatik atom dizilimi var ise de bu körfez bölgesine tiyofen halkası eklenebilir. Bu tür moleküllerin varlığı deneyler ile ispat edilmiştir. Bu teze özgü bu yapılar Şekil 4-36'da gösterilmektedir.



**Şekil 4-36 : Çevresel – içsel – içsel – çevresel aromatik atom dizilimi bölgesine tiyofen yapısı eklenmesi.**

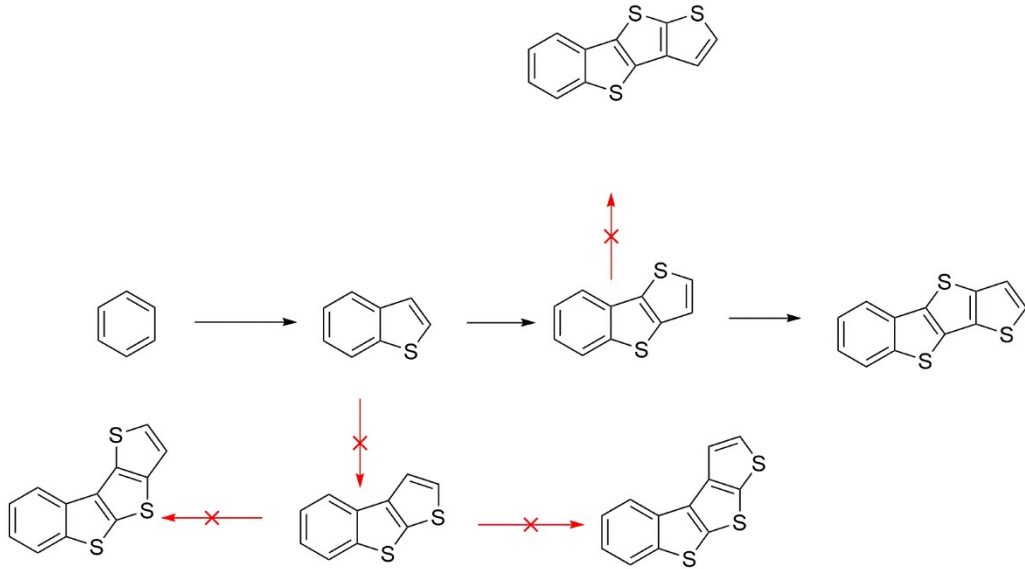
Bu kurallar takip edilerek tiyofen halkası içeren aromatik temel moleküller otomatik olarak oluşturulmuştur. Daha önce aromatik ve nafto-aromatikler için bahsedildiğinden sayısal değerler bu bölümde tekrarlanmayacaktır. Ancak birkaç önemli nokta bu esnada açıklayıcı olması bakımından vurgulanmalıdır. Öncelikle alan yazından farklı olarak (Deniz C. U., 2017) (Trauth, 1993) önce aromatik sayısı belirlenip daha sonra tiyofen eklenmemektedir. Örneğin önceki örneklerde önce aromatik sayısı belirlenmekte misal beşli aromatik daha sonra tiyofen halka eklenip eklenmeyeceği sorulmaktadır. Bu durumda oluşan aromatik altılı veya üstü bir aromatik olmaktadır. Bunun sebebi tiyofen halkasının aromatik olmasıdır. Tiyofen LC’de benzen ile aynı davranmaktadır. Bu sebeple bu tezde üretilen tiyofenli yapı bu olgu düşünülerek kütüphaneye eklenmiştir. Takip eden şekilde bu teze özgü kütüphane oluşturma yöntemi de gösterilmiştir.





**Şekil 4-37 : Tiyofen içeren moleküllerin kütüphane yerleşimleri**

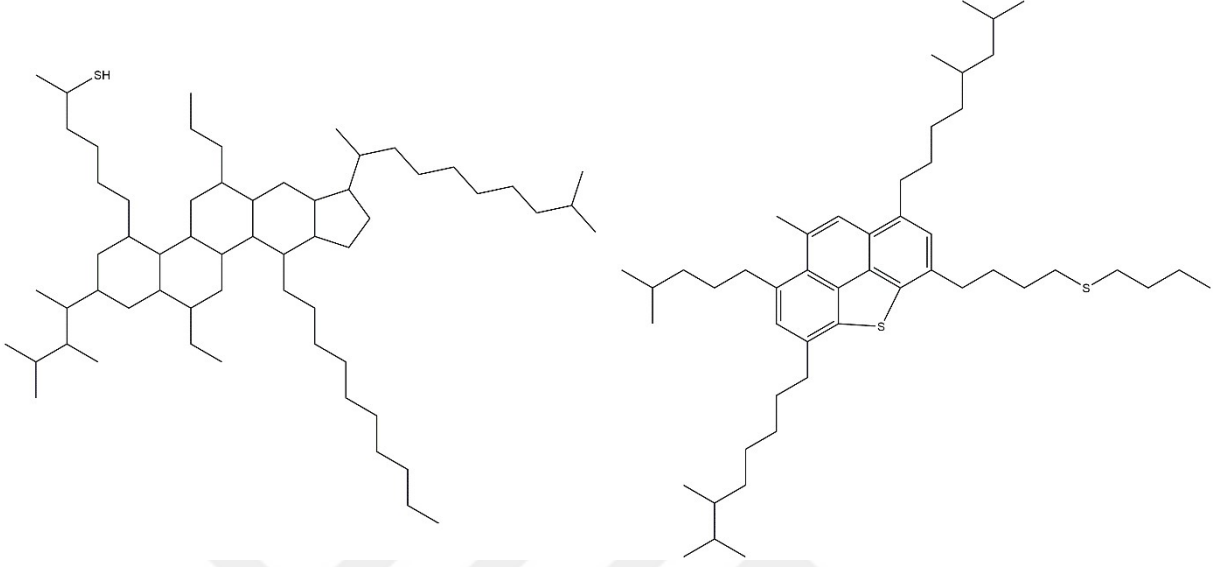
Kükürtlü temel moleküllerin oluşturulmasında bir sonraki adım iki ve üç adet kükürt içeren moleküllerin oluşturulmasıdır. Şu ana kadar oluşturulan kurallara ek kurallar tanımlanması gereklidir, çünkü di- ve tri- tiyofenler kükürt atomlarının birbirlerini çeşitli pozisyonlarda oldukça güçlü itmesi sonucunda sadece kararsız bir şekilde ancak laboratuvar ortamında oluşturulabilir. Bu durumda ancak belirli bir pozisyonda bulunabilmeleri olasıdır, bu alan yazında çeşitli deneyler ile gösterilmiştir. Bu tür argümanlar ile di- ve tri- tiyofen halkası içeren temel moleküller için çeşitli kurallar oluşturulmuştur.



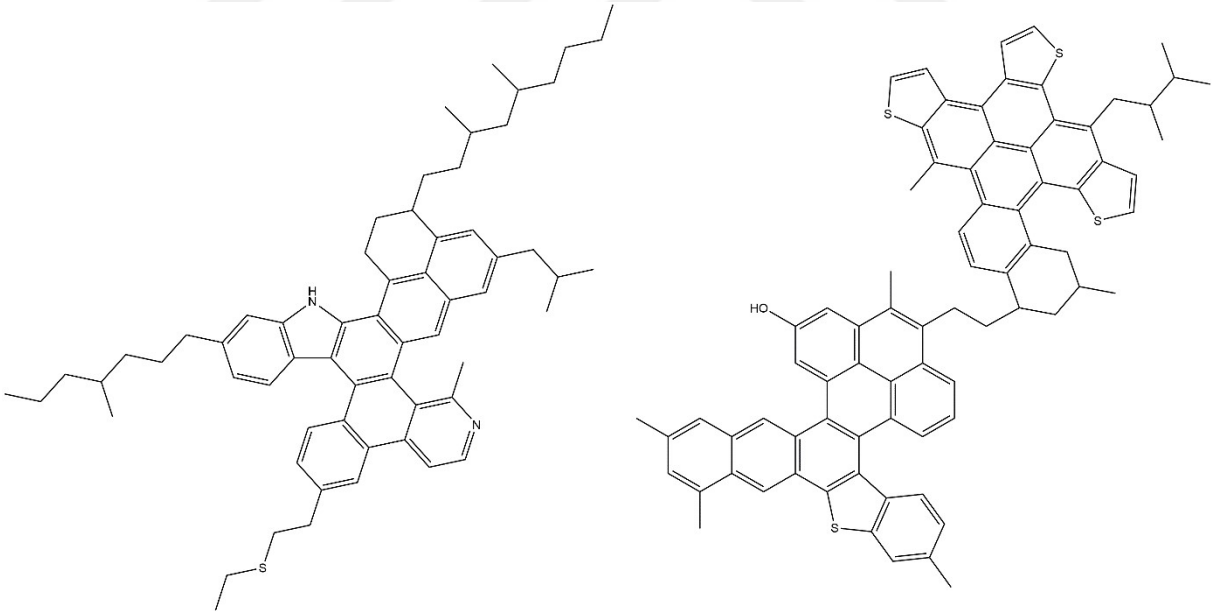
**Şekil 4-38 : Di ve Tri tiyofen halkası içeren aromatikler için otomatik oluşturma algoritması kuralları.**

Di ve tri tiyofenler için ilk kural tiyofen sayısı sınırı ile ilgilidir. Maksimum 3 adet tiyofen halkası oluşturulabilir. Di tiyofen ancak üç aromatik ve üstü yapılar için düşünülmektedir. Ha keza tri tiyofen de dört aromatik ve üstü yapılar için düşünülmektedir. Son kural birden fazla tiyofen var ise Şekil 4-38’de gösterildiği gibi bunlar daima birbirlerine bitişik ve S atomları ters istif şeklinde yerleştirilmektedir.

Petrol kalıntısı yapısının optimize edilmiş naften / aromatik / reçine ve çoklu aromatik moleküllerinden örnekler Şekil 4-39 ve 4-40'da verilmiştir.



**Şekil 4-39 : Modellenen petrol kalıntısından rastgele seçilmiş naftenik ve aromatik molekül örnekleri**



**Şekil 4-40 : Modellenen petrol kalıntısından rastgele seçilmiş reçine ve çoklu merkez aromatik örnekleri**

#### 4.6. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARININ MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ

Petrol kalıntısı reaksiyonlarının moleküler düzeyde modellenmesi için daha önceki bölümlerde bahsedilen KMC uygulamasında yararlanılır. KMC benzetimlerinin petrol kalıntılarına uyarlanması için petrol kalıntılarının verdiği reaksiyonlar anlaşılmalıdır. Petrol kalıntılarının verdiği reaksiyonlardan tezin önceki bölümlerinde bahsedilmişti. Moleküler düzeyde modelleme aşamasına geçmeden önce KMC algoritmalarının nasıl çalıştığı üzerine çeşitli bulguların anlatılacaktır. Öncelikle kümeli modeller kısmında bahsedilen 2.3 numaralı denklemin petrol kalıntısı reaksiyonu için yeterli olduğunu düşünelim. Tepkimeye giren şarj,  $\text{Ş}$  ile gösterilirken oluşan ürün de  $\text{Ü}$  ile gösterilsin.



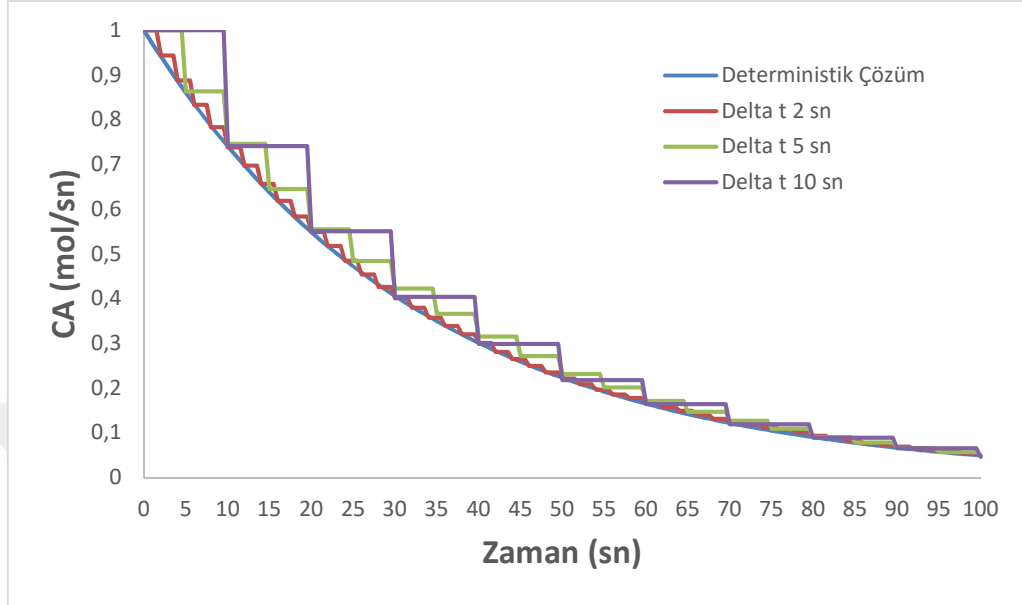
Ayrıca hız sabitimizin sabit olduğu (hatırlarsak petrol kalıntılarının kümeli modellerinde hız sabiti zaman ile değişmekte idi) ve  $0,03 \text{ s}^{-1}$  değerinde olduğunu düşünelim. Bu durumda birinci dereceden reaksiyon için  $C(\text{Ş})$  denklemi şu şekilde olacaktır:

$$C(\text{Ş}) = C(\text{Ş}_0) \times e^{(-k \times t)} \quad (4.2)$$

Bu durumda şarjın konsantrasyonun bir olduğu  $t = 0$  anından itibaren zamana bağlı konsantrasyon kaybı bir grafik ile gösterilebilir. Bu aşağıdaki Şekil 4.41'de deterministik çözüm olarak ifade edilmiştir. Şimdi KMC algoritmasının sabit zaman temelli ve olay temelli iki farklı durumundan bahsedeceğiz. Öncelikle sabit zaman temelli çözümden bahsedelim.

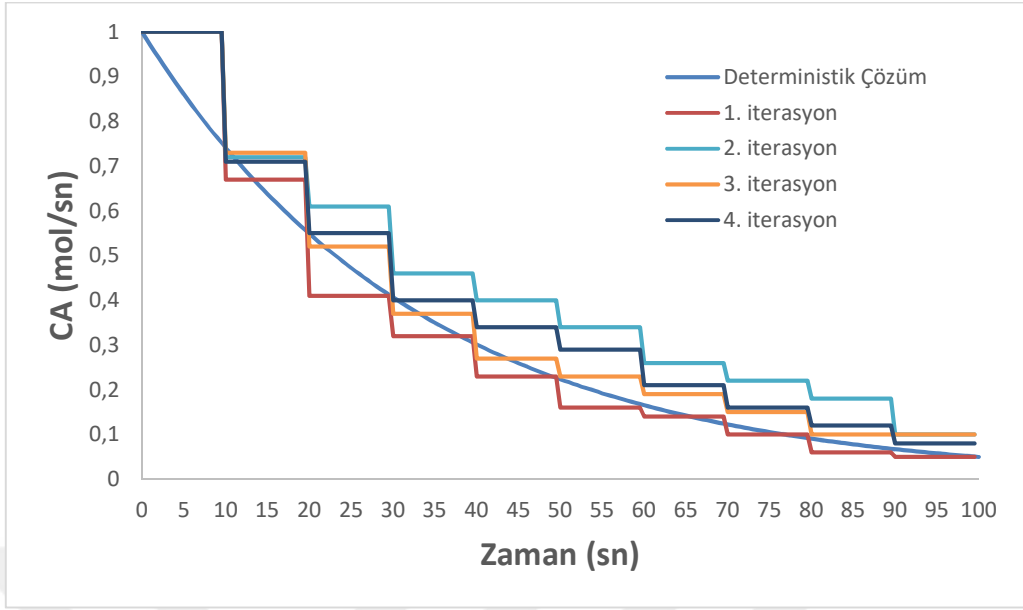
Öncelikle KMC yapmanın ilk koşulu olan nüfus belirlemesine geçelim. Farz edelim ki ortamda on bin adet  $\text{Ş}$  molekülü olsun. Bu  $\text{Ş}$  moleküllerinin her biri belirli bir zaman içinde belirli bir olasılık dâhilinde  $\text{Ü}$  molekülüne dönüşebilir. Bu olasılık 2.6. denkleminde ifade edilmiştir. Şimdi  $k$  sabitini kullanıp bu on bin molekülün kaderini her on saniyede bir bulmaya çalışalım. Onuncu saniyeye kadar sistem gözlemlenmediğinden on bin molekül ortamda durmaktadır. Onuncu saniyede iki bin beş yüz seksen sekiz  $\text{Ü}$  üretilmiştir. Bu şekilde reaksiyon sistemi yüz saniye için benzetilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek molekül sayısı sayesinde deterministik çözüme çok yakın değerler elde edilmektedir. Delta  $t$  beş ve ikiye azaltıldığında yine deterministik sisteme yakın sonuçlar üretilmektedir. Süre kısaltıldıkça sistem daha çok gözlemlendiği için daha çok veri

üretilmektedir. On saniye için on, beş için yirmi, iki için elli veri noktası bulunmaktadır. Bu durum bilgisayar kaynaklarının daha çok zorlanması anlamına gelmektedir.



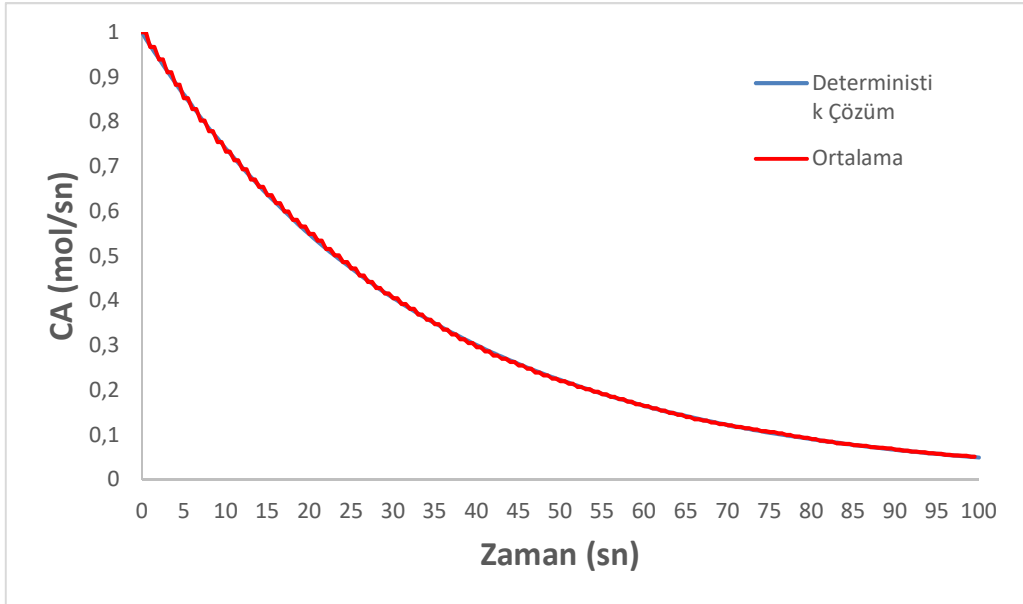
**Şekil 4-41 : Şarj konsantrasyonunun zamana bağlı azalışı: deterministik çözüm (mavi), stokastik çözüm on bin nüfus, sabit zaman adımı delta t = 2 sn (kırmızı), 5 sn (yeşil) ve 10 sn (mor).**

Delta t anlaşıldığında göre bir sonraki araştırma nüfus sayısı hakkında olmalıdır. Bu durumda daha önce ifade edilen Monte Carlo simülasyonlarının en az on bin tekrarlı olması gerekliliğini inceleyelim. Deneme için nüfusu yüze indirelim, bu durumda stokastik çözüm değerden şaşmaktadır. Bu Şekil 4-42'de açıkça görülebilir. Yüz sayısı az olduğu için her bir denemede analitik çözümün bir miktar yukarısında veya aşağısında dalgalanmaktadır. Bu durumda aslında nüfus sayısı yetersiz ise çoklu tekrar yapmanın gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bir sonraki denemede düşük nüfus çoklu tekrar ile deterministik çözümün elde edilebileceğini göstereceğiz.



**Şekil 4-42 : Şarj konsantrasyonunun zamana bağlı azalışı: deterministik çözüm (mavi), stokastik çözüm yüz nüfus, sabit zaman adımı delta t = 10 sn 1. iterasyon (kırmızı), 2. iterasyon (turkuaz), 3. iterasyon (turuncu), 4. iterasyon (lacivert).**

Yüz molekülü iki saniye delta t ile yüz kere itere edersek deterministik çözüme yaklaşabiliriz. Yani aslında yüz molekülün yüz tekrarı, on bin molekülün bir tekrarına eş çözüme vermektedir. Bu sonuç Şekil 4-43'de görülebilir.

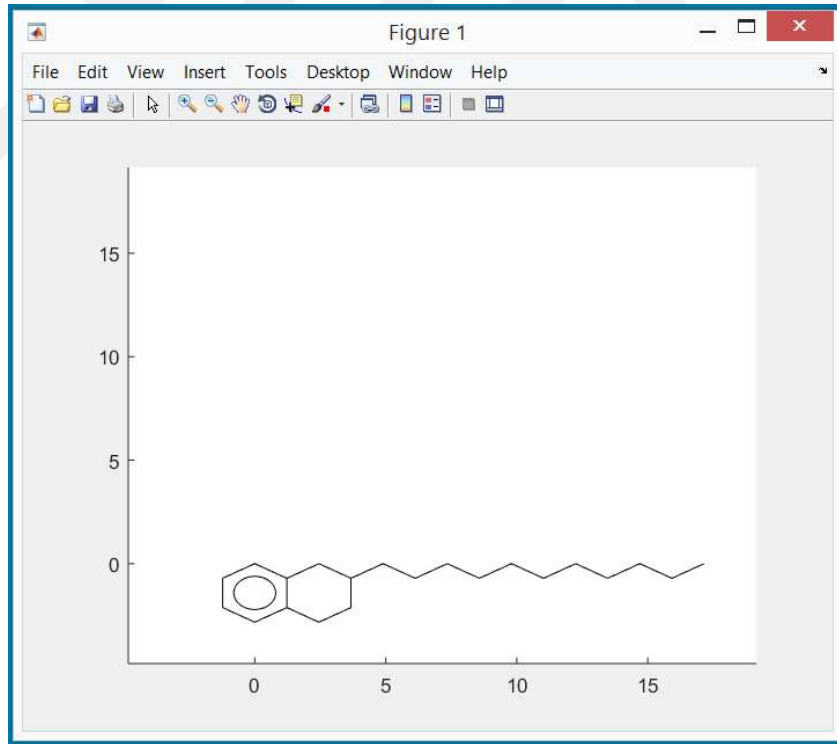


**Şekil 4-43 : Şarj konsantrasyonunun zamana bağlı azalışı: deterministik çözüm (mavi), stokastik çözüm yüz nüfus, sabit zaman adımı delta t = 2 sn, yüz iterasyon ortalaması (kırmızı).**

#### 4.6.1. Petrol Kalıntısı Molekülünün Reaksiyonlarının KMC ile Moleküler Düzeyde Simülasyonu

Petrol kalıntıları büyük moleküllerden oluştuğu için çok sayıda fonksiyonel grup içerir. Dolayısı ile çoklu noktadan reaksiyon vermesi mümkündür. Stokastik yaklaşımı kullanmak için, her bir molekülün olası tüm tepkime yerleri belirlenmelidir. Her bir olası reaksiyon için hız sabitleri, bir nicel yapı reaktivite ilişkisi (NYRİ) kullanılarak belirlenir. NYRİ'ler, belirli bir molekülün reaksiyonu için hız sabiti ve bazı referans model bileşiği arasındaki matematiksel ilişkiyi verir.

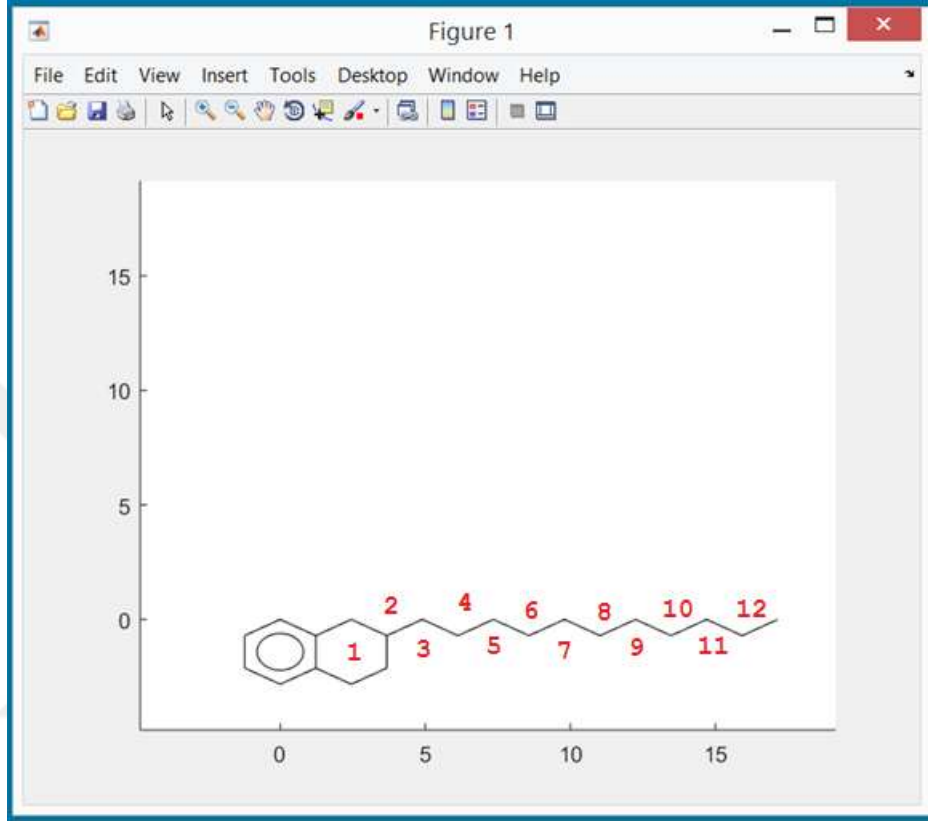
Denklem 2.9 kullanılarak zaman bulunmaktadır, denklem 2.10 kullanılarak da belirlenen zamanda hangi reaksiyonun gerçekleşeceği bulunabilir. Buraya kadar anlatılanları bir örnek ile açıklayalım. Başlangıç molekülü olarak yüz bin molekül arasından 2-undecyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene'inin rastgele seçildiğini var sayalım.



Şekil 4-44: KMC benzetiminde rastgele seçilen bir molekül.

Yukarıdaki şekilde açık yapısı çizilen bu molekülün reaksiyon vereceği noktalar naftenik halkanın kendisi ve yan zincirdeki her bir bağıdır. Petrol kalıntısını temsil eden bu molekülün bin saniye boyunca ısı parçalanma süreci şartlarında reaksiyon benzetimini takip edelim.

Başlangıç anında ( $t = 0$ ) ortamda sadece 2-undecyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene molekülü mevcuttur. Bu molekül için toplamda on iki adet reaksiyon noktası tanımlıdır. Bu reaksiyon noktalarını şekil üzerinde gösterilmiştir.



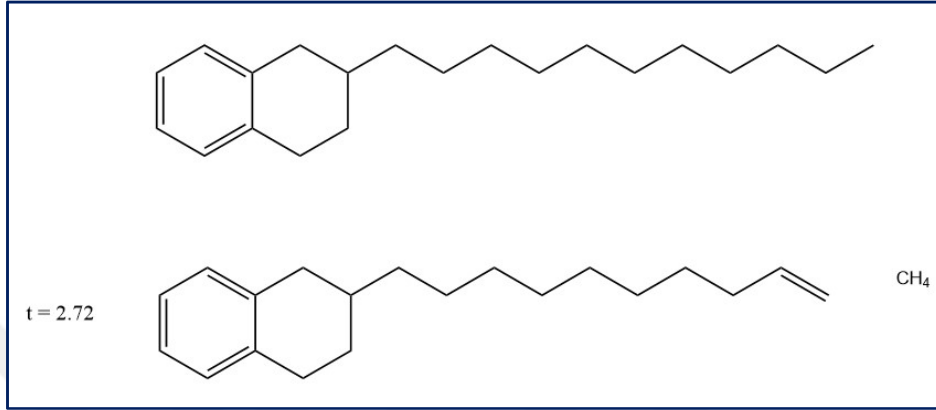
**Şekil 4-45: KMC benzetimi örnek molekülünün reaksiyona girme noktaları**

Reaksiyon noktaları belirlendikten sonra, her bir noktaya reaksiyona girme isteği için sözde birinci dereceden hız sabit atanır. Bu sabitler takip eden tabloda ikinci sütunda sıralanmıştır.

**Tablo 4-16: Başlangıç zamanı KMC benzetimi tablosu.**

Reaksiyon Noktası	Reaksiyon İsteği
1	0.0063
2	0
3	3.75E-06
4	1.83E-05
5	0.071375
6	0.071375
7	0.071375
8	0.071375
9	0.071375
10	0.071375
11	0.071375
12	0.071375

Denklemler 2.9 kullanılarak hesaplanan ilk reaksiyon anı 2.72'inci saniyedir. Bir sonraki aşama bu reaksiyonun hangi noktada gerçekleştiğinin belirlenmesi olacaktır. Hesaplara göre reaksiyon veren nokta on ikinci noktadır. Bu durumda yan zincirden bir adet metan molekülü kopmuş, ana molekül 2-(dec-9-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene'e dönüşmüştür.



**Şekil 4-46: KMC benzetimi ilk ürünler.**

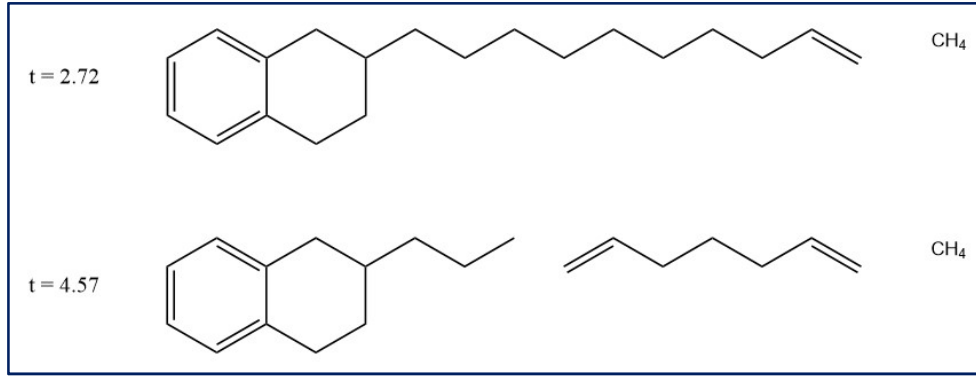
Metan kararlı bir molekül olduğundan bu zamandan sonra reaksiyon vermeyecektir ve reaksiyon sonuna kadar reaktörde bu formda kalacaktır. Bu durumda bu andan sonra geriye kalan on bir noktada reaksiyon olabilir. Güncellenmiş reaksiyona girme istekleri tablosu aşağıdadır.

**Tablo 4-17: İlk reaksiyonun ardından KMC benzetimi tablosu.**

Reaksiyon Noktası	Reaksiyon İsteği
1	0.0063
2	0
3	3.41E-06
4	1.66E-05
5	0.081571429
6	0.081571429
7	0.081571429
8	0.081571429
9	0.081571429
10	0.081571429
11	0.081571429

Simülasyona devam ettiğimizde 1.85 saniye sonra yani toplam reaksiyon zamanı düşünüldüğünde 4.57. saniyede bir tepkime daha gerçekleşmiştir. Bu tepkimenin noktası beşinci noktadır.





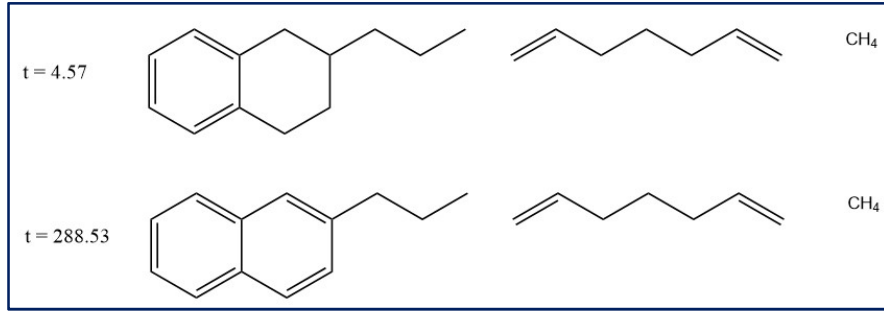
**Şekil 4-47: KMC benzetimi ikinci ürünler**

Tepkime sonrası reaktör ortamında toplamda üç molekül bulunmaktadır. Ana molekül 2-propyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene'e dönüşürken, hepta-1,6-diene molekülü de oluşmuştur. Reaksiyon ortamında bir hidroaromatik, bir parafin, bir de diolefin yapısı vardır. Bu anda ortamda bulunan reaktanların tepkimeye girme istekleri şu şekilde güncellenmiştir.

**Tablo 4-18: İkinci reaksiyonun ardından piroliz benzetimi tablosu**

Reaksiyon Noktası	Reaksiyon İsteği
1	0.0063
2	0
3	1.02E-06
4	4.99E-06
7	7.09E-05
8	7.09E-05
9	7.09E-05
10	7.09E-05
11	7.09E-05

Moleküller küçüldüğünden ve daha büyük moleküllerin tepkimeye girme yatkınlığı daha fazla olduğundan bir sonraki tepkime süresi 283.96 saniye sonra olacaktır. Bu tepkimenin yeri ise naften halkasıdır. Bu durumda molekül sayısı değişmemiş, naftenin aromatiğe dönüşümü reaksiyonu gerçekleşmiştir.



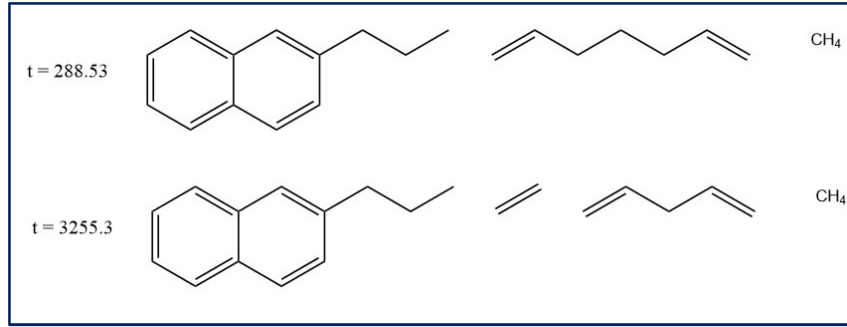
**Şekil 4-48: KMC benzetimi üçüncü ürünler.**

Ana molekülümüz 2-propylnaphthalene'e dönüşmüştür. Aromatik halkalar piroliz şartlarında kararlıdırlar, bu durumda 1 numaralı nokta da artık reaksiyon vermeyecektir. Yenilenmiş tepkime noktalarına göre güncellenen tablo şu şekildedir:

**Tablo 4-19: Üçüncü reaksiyonun ardından KMC benzetimi tablosu.**

Reaksiyon Noktası	Reaksiyon İsteği
2	0
3	1.41E-05
4	1.41E-05
7	7.09E-05
8	7.09E-05
9	7.09E-05
10	7.09E-05
11	7.09E-05

Bir sonraki reaksiyon 2966.8 saniye sonra gerçekleşmiştir. Tepkimenin noktası 7'inci noktadır. Reaksiyonların başlangıcından bu yana geçen toplam süre 3255.3 saniye olmuştur. Reaksiyon benzetimi bu anda 1000 saniyenin üzerindeki ilk an olarak durdurulmuştur.



**Şekil 4-49: KMC benzetimi son ürünler.**

Reaksiyon ürünleri son durumda 2-propylnaphthalene, etilen, penta-1,4,diene ve metan'dır.

#### 4.6.2. Petrol Kalıntısındaki Moleküllerin KMC ile Moleküler Düzeyde Benzetimi Sonuçları

Bir önceki bölümde tanımlanan benzetimi tüm moleküllere birer birer uygulandığında petrol kalıntısı reaksiyonlarının moleküler düzeyde modellenmesi tamamlanmış olur. Bu durumda elimizde başlangıç reaktan sayısı yüz bin çarpı altı gibi bir molekül sayısı olmuş olur. Altı yüz bin civarındaki molekülün sonuç olarak gösterilmesi hem anlamlı hem de mümkün değildir. Bu sebeple oluşan tüm moleküller gerçek ünite ürünleri temelli kümelere toplanmalıdır. Kaynama noktası bu ürünlerin belirlenmesinde başlıca etken olduğu için bu moleküller kaynama noktasına göre sınıflandırılmalıdır. Temiz gaz, H<sub>2</sub>S, LPG ve naftanın ince kısımları için moleküllerin kaynama noktaları kütüphaneye eklenmiştir. Naftanın ağır kısımları, LCGO, HCGO ve kok için ise kaynama noktası için bir korelasyon kullanılmalıdır. Bu tezde Joback yöntemi (Joback & Reid, 1987) ilgileşimi kullanılmaktadır.

Benzetim ile elde edilen verimler, model günü fiiliyatta gerçekleşen verimler ile karşılaştırılmış ve bir tablo haline getirilmiştir. Tablo ile gözlemlenen durum gaz ile AKGY ve kok gibi en hafif ve en ağır ürünlerde gerçek değerlere göre az bir fazlalık, buna karşılık diğer ürünlerde ise az bir eksiklik göze çarpmaktadır. Ancak genel olarak bakıldığında moleküler reaksiyon modeli sonuçları şaşırtıcı derecede kalitelidir. Çünkü en basit modellerde yüzde kırık yüzde elli gibi farklar bulunabilmekte bu ise kontrol açısından kabul edilebilir değerler olmaktan çok uzaktır. Hâlbuki moleküler modeldeki tüm hata payları % 10'un altındadır.

**Tablo 4-20 : Petrol Kalıntısı Reaksiyonlarının Moleküler Düzeyde Modellenmesi Ardından Oluşan Ürün Verimleri ve Gerçek Değerler ile Karşılaştırması**

Ürün	Deneysel	Moleküler Model	Hata
Temiz Gaz	3,6	3,8	+ 5,6
H <sub>2</sub> S	1,1	1,0	- 9,1
LPG	3,1	3,2	+ 3,2
Nafta	9,8	9,4	- 4,1
HKGY	24,9	23,0	- 7,6
AKGY	31,6	32,7	+ 3,5
Kök	25,9	26,9	+ 3,9

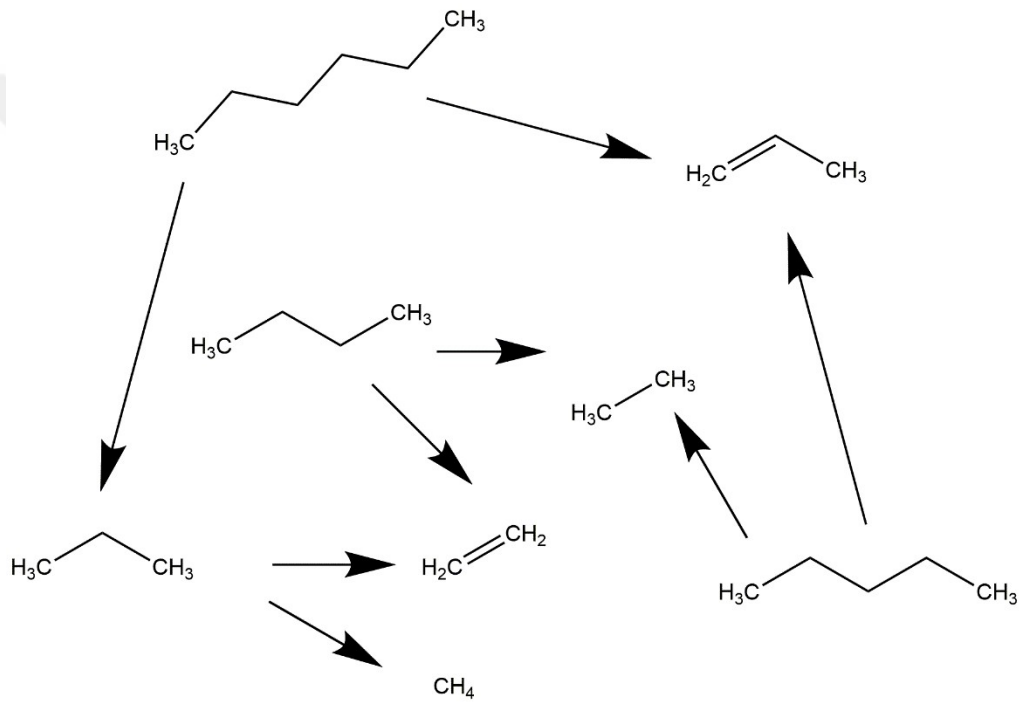
Her ne kadar molekül temelli reaksiyon modeli oldukça iyi sonuçlar verse de işlem süresi oldukça uzun sürmektedir. Model günü petrol kalıntısı için işlem süreleri Intel ® Core™ i7-7600 U CPU @ 2.80 GHz işlemciye ve 16 GB RAM değerlerine sahip bir dizüstü bilgisayarda sadece reaksiyon ve sonrasındaki ürün kümeleme işlemi için toplamda altmış dört saat sürmektedir. Bu süre yüz bin molekül için elde edilmiştir. Yaklaşık olarak üç gün süren benzetim süresi endüstriyel ünite kullanım hedefine uygun değildir. Bu durumda çok daha hızlı çözüm verecek ancak moleküler modelin sahip olduğu kimya bilgisini de kaybetmeyecek bir yöntem bulunmalıdır. Daha önceden de bahsettiğimiz gibi bu soruna bir çözüm önerisi nitelik temelli reaksiyon modelidir. Şimdi bir sonraki başlıkta aynı petrol kalıntısı reaksiyonları bu sefer nitelik düzeyinde modellenecektir.

#### **4.7. PETROL KALINTISI REAKSİYONLARININ NİTELİK DÜZEYİNDE MODELLENMESİ**

Nitelik reaksiyon modeli için reaktanlar tezin önceki bölümlerinde tanımlanmıştır. Bu bölümde ilk olarak nitelik düzeyindeki modelde hangi reaksiyonlara izin verildiğinin tasarımı anlatılacaktır. Akla ilk gelen fikir tüm reaksiyonları göz önüne almaktır. Ancak bu durumda reaksiyon modeli devasa ve takip edilemez olur. Bu sebeple çeşitli mantıksal varsayımlar yapılması ve olası reaksiyonların sayısının makul bir değere sınırlandırılması gerekmektedir. Mantıksal varsayımlardan ilki reaksiyonları benzeyen yapıların birlikte düşünülmesidir. Bu kavram aslında Mobil firmasının on kümeli modeline benzemektedir. Nitelik düzeyindeki modelde de benzer yapılar kümelenebilir.

Öncelikle ilk nitelik olan parafin uzunluğunu düşünelim. Normal şartlarda hidrokarbon normal parafinlerde, en uçta bulunan metil metilen bağı hariç diğer tüm bağların eşit kuvvettedir. Ancak kolaylık olması için tüm bağların eşit olduğunu düşünelim. Parafinlerin sayısı yine de

oldukça fazladır: otuz beş ile yüz arası toplamda altmış altı adettir. Her noktadan kırılmanın gerçekleşebildiği düşünüldüğünde çok büyük bir reaksiyon ağı oluşur. Nitelik düzeyinde modeller deterministik olarak çözüldüğünden bu kadar büyük bir reaksiyon ağı mantıklı değildir. Kolaylık olması açısından orijinal yöntemde önerildiği gibi (Campbell, 1998) parafinlerin sadece zincirin orta yerinden kırılabileceği düşünülmüştür. Bu durumda ortaya çıkan reaksiyon ağının gösterilmesi oldukça faydalıdır. Ancak altmış altı adet ilk reaktan hala kolay anlaşılır bir reaksiyon ağı için çoktur. Bu sebeple üç ile altı arasında toplamda dört adet n-parafin ile başladığımızı düşünelim ve bu şekilde reaksiyon ağını görselleştirelim.



**Şekil 4-50 : Nitelik düzeyinde oluşturulan örnek bir reaksiyon ağı.**

Şimdi modelin anlaşılabilirliğinin artması için Şekil 4-50 üzerinden reaksiyon ağını inceleyelim. En küçük başlangıç molekülümüz propandır. Propan ortadan kırılarak etilen ve metanı oluşturmuştur. Metan ve etilen daha fazla reaksiyona uğrayamayacağı için propandan itibaren ağ oluşturulmuştur. Şimdi bütana geçelim, bütan tam ortadan ikiye bölününce daha önceden tanımlanan etilen ve etana dönüşmektedir. Propilen ve daha küçük moleküllerin kırılmadığı kabul edildiği için bu kol için de reaksiyonlar tamamlanmıştır. Şimdi pentan molekülünü düşünelim, pentan ortadan kırıldığında propilen ve etana dönüşmektedir. Burada mantıken şu soru akla gelecektir, pentan pek ala etilen ve propana da dönüşebilirdi bu ihtimal niye düşünülmedi? Bu noktada yine moleküler modele göre sadeleştirme olması açısından tek

karbonlu moleküllerde büyük parçanın olefin olduğu küçük parçanın olefinik olduğu düşünülmüştür. Bu konuda tek özel durum propandır ancak orada aksi durum kimyasal olarak zaten mümkün değildir. Bir sonraki molekül hekzandır, hekzan da bu kuralları takip ederek propan ve propilene kırılmaktadır. Propanın yolu belli olduğundan reaksiyon ağı tamamlanmış olur. Modelde yüz karbona kadar ağ bilgisayar tarafından takip edilmektedir. Aslında bu Şekil bize bu kadar sadeleştirmeden sonra bile ağın ne kadar karmaşık olabileceği hakkında fikir vermektedir.

Moleküler modelleme yerine nitelik modellemesi yapılmasının arkasındaki en büyük motivasyon işlem süresinin kısaltılmasıdır. Bu sebeple bir önceki paragrafta da anlatıldığı gibi kümeleme işlemi yapılmaktadır. Ancak şimdi düşünülmesi gereken bir sonraki adım hetero atom içeren parafinlerin nasıl kırılması gerektiğidir. Tezin önceki bölümlerinde hetero atomların molekül içerisinde rastgele bir şekilde dağıtıldığından bahsetmiştik. Bu Şekil 4-50'de de basitçe gösterildiği gibi ağ oldukça karıştırılabilir. Reaksiyonların nitelik düzeyinde modellenmesine geldiğimizde kolaylık olması açısından hetero atomlara sahip parafinlerin bu hetero atomlara sadece zincirin ortasında sahip olabileceği varsayılmıştır. Petrol kalıntısı yapısı oluşturulurken yaptığımız parafinlerin ancak bir adet hetero atom içerebileceği olgusu burada potansiyel bir karmaşayı kaldırmaktadır. Bu durumda hetero atom S, N veya O olarak var ise zincirin ortasında olacaktır. Yine hatırlatmakta fayda vardır ki, nitelik düzeyinde modellemede izo-parafinler düşünülmemiştir. Bu da en son sadeleştirmeyi sağlamaktadır.

Yan zincirler parafinlere benzer bir şekilde kümelenmiştir. Ancak yan zincirlerin aromatik ve naftenik zincirlere bağlanması, veya benzonaftenik pozisyonda olup olmadığı model için fark etmektedir. Yan zincirlerin parafinlerden farklı olmasının sebebi bağlı oldukları halkadan etkilenmeleridir. Örneğin aromatik halka yan zincirin en çok birinci, ikinci ve üçüncü karbonunu etki altına almaktadır. Diğer karbon atomlarına etkisi sınırlı kalmaktadır, bu durumda ilk üç karbon atomu harici diğer tüm karbon atomları bir kümede toplanabilir. Daha açık bir anlatım için örnek vermek gerekirse, on karbonlu bir yan zincirin aromatik halkaya bağlı olduğunu düşünelim. Bu durumda reaksiyon sonucu on karbonlu bir olefin, dokuz karbonlu bir olefin veya parafin, sekiz karbonlu bir olefin veya parafin ile beş karbonlu bir olefin veya parafin oluşumuna izin verilmiştir. Bunun haricinde hiçbir ürün oluşamaz kuralı konmuştur. Bu durum ilk başta bir sıkıntıya sebep verecek gibi dursa bile, yan zincir sayısı o kadar çoktur ki sonuçta tüm karbon sayılarından ürünler oluşur. Naftenik yan zincirler de

aromatikler gibi kümelenmiştir. Ancak burada nafteniklere ait Arrhenius sabitleri kullanılmaktadır. Böylelikle parafinler, naftenler ve aromatikler için reaksiyonlar tanımlanmıştır. Petrol kalıntısı modelinde kullanılan çoklu merkezli aromatikler ise nitelik düzeyindeki reaksiyon modelinde sadeleştirme adına düşünülmemiştir.

#### 4.7.1. Nitelik Düzeyinde Reaksiyon için Başlangıç Kompozisyonunun Belirlenmesi

Bir önceki başlıkta reaksiyon ağı belirlenmiştir, ancak bu ağda bulunan reaktanların miktarları bilinmemektedir. Deterministik bir çözüm için ODE'ler çözülmeli, bunun içinde her bir reaktanın miktarı bilinmelidir. Diğer bir deyişle başlangıç kompozisyonu belirlenebilirse, nitelik düzeyinde reaksiyon modeli rahatlıkla çözülebilir.

Peki bu bilgiler yani reaktanlar ve miktarları nereden elde edilebilir? Başlangıç koşullarını belirlemek için gerekli bilgiler, en uygun şekilde sokulmuş petrol kalıntısı nitelik PDF'lerinde bulunur. En uygun şekilde sokulmuş PDF'ler tezde 4.4.1 başlığında bulunabilir. Şimdi bu bilgiden yola çıkarak konsantrasyonların nasıl elde edildiğini açıklayıcı örnekler ile anlatalım.

Öncelikle en basit nitelik olan parafinlerden başlayalım. Parafin konsantrasyonlarının hesaplanması için şu bilgileri hatırlamak gerekmektedir. Öncelikle nitelik dağılımları grafiklerinde y eksenini frekansı vermektedir. Yani misal  $C_{35}$ 'in bar uzunluğu bir birim  $C_{36}$ 'nın bar uzunluğu iki birimse  $C_{36}$ 'nın her iki molekülüne karşı bir  $C_{35}$  molekülü vardır denilebilir. Bu durumda parafinlerin konsantrasyonu için tek bilinmeyen toplam parafin mol kesridir. Bu değer DARA deneysel verisinden elde edilebilir. Doymuş kesim hem parafinleri hem de naftenleri içerdiği için parafinler ile naftenler arasında bir oran belirlenmelidir. Bu oran bu tezde 0.20 olarak belirlenmiştir. Bu durumda parafin konsantrasyonu için şu denklem elde edilir:

$$\text{Doymuş mol sayısı} \times 0.20 \times \text{ilgili parafinin bar uzunluğu} \quad (4.3)$$

Reaksiyon ağından parafinlerden hariç merkaptanlar ve sülfidler de bulunmaktadır. Bu moleküllerin başlangıç konsantrasyonları aynen parafinler gibi bulunur. Fakat bu moleküllerde bir de toplam parafinler içindeki kükürt miktarı ve ayrıca merkaptan/sülfid oranı gibi ilgili moleküle ait oranlar bulunmaktadır. Reaksiyonlar ilerlerken ayrıca ortamda olefinik moleküllerde üreyecektir. Bu moleküllerin üremesi Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Aynı argümanlar bu moleküllerin olefinik karşılıkları için de geçerlidir.

Yan zincirlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi sadece tek bir nitelik ile tanımlanan moleküllerden çok daha karmaşıktır. Yan zincirler bağlandıkları her bir temel moleküle göre değişen konsantrasyon değerleri alacaklardır. Bu durum her bir temel molekülün kendine has çevresel naftenik, benzonafteik ve aromatik sayısına sahip olması dolayısı iledir. Örnek vermek gerekirse sikloheksan temel molekülünü dikkate alalım. Sikloheksan için yan zincirlerin konsantrasyonu şu denklem ile hesaplanabilir:

$$\text{Doymuş mol sayısı} \times 0.80 \times \text{sikloheksanın kesri} \times \text{ortalama yan zincir sayısı} \quad (4.4)$$

Bu denklem ortalama yan zincir sayısının biliniyor olmasını beklemektedir. Bu değer her bir temel molekül için farklı bir şekilde hesaplanacaktır. Sikloheksanın toplamda altı adet çevresel karbon atomu bulunmaktadır. Bu atomlar naftenler için iki adet ikame alabilmelerine rağmen modelde her bir çevresel atom için bir adet yan zincir ikamesi kuralı olduğu hatırlanırsa, toplamda altı adet yan zincir alabilirler. Bu durumda sikloheksan örneğinde ortalama yan zincir sayısı şu şekilde hesaplanabilir:

$$1 \text{ adet yan zincir} \times 1 \text{ adet yan zincir sayısının olasılığı} + 2 \text{ adet yan zincir} \times 2 \text{ adet yan zincir sayısının olasılığı} \dots + 6 \text{ adet yan zincir} \times 6 \text{ adet yan zincir sayısının olasılığı} \quad (4.5)$$

Bu andan itibaren artık her bir temel molekül için yan zincirlerin konsantrasyonu belirlenmiş olur. Şimdi sıra bu yan zincirlerin uzunluklarını belirlemektir. Yani yan zincirlerin uzunluklarının konsantrasyonu belirlemektir. Bu konsantrasyon şu şekilde hesaplanabilir:

$$\text{İlgili yan zincir uzunluğunun olasılığı} \times \text{sikloheksanın yan zincir konsantrasyonu} \quad (4.6)$$

Aromatik temel moleküller için yan zincir konsantrasyonlarının hesaplanması, sikloheksan örneği ile benzerdir. Bu hesaplar aromatik temel moleküllerin, naftenik, benzonafteik, aromatik, tiyofenik pozisyonları içermesi sebebi ile görece biraz daha zor olmaktadır. Ancak temel mantık değişmez. Bu işlem tüm temel moleküller için yapıldığında reaksiyon modeli başlamaya hazırdır.

#### 4.7.2. Nitelik Düzeyinde Reaksiyonlar için Hız Sabitleri

Reaksiyon ağının tamamlanması, reaktan konsantrasyonlarının belirlenmesi ile nitelik düzeyinde reaksiyon modelinin ODE çözümü önünde sadece bir tek bilinmeyen işlem kalmıştır, o da hız sabitlerinin belirlenmesidir. Bu konuda akla gelen ilk yöntem Şekil 4-50'de görülen



reaksiyon ağındaki gibi bütan, pentan, hekzan gibi moleküller için bu moleküllerin her bir ürüne dönüşümü reaksiyonu için k sabitlerini alan yazından bulmak ve bulunan bu hız sabitlerini bilgisayarda bir kütüphanede saklamaktır. Bu fikir uygulanabilir fakat oldukça fazla işgücü ve zaman gerektirir. Bir sadeleştirme önerisi olarak bu tezde daha önceki bölümlerde bahsedilen reaksiyon ailesi uygulaması düşünülebilir. Bu mantıkta benzer yapıların benzer reaksiyonlar ile benzer geçiş konumlarından geçeceği ve aslında birbirleri ile alakalı hız sabitlerine sahip olacakları düşünülmektedir. Daha basit bir anlatım ile söz gelimi kırk sekiz karbon atomlu bir normal parafinin elli karbon atomlu bir normal parafinden çok da farklı hız sabitine sahip olması beklenmemektedir, çünkü bu iki benzer yapı da aynı geçiş konumlarını kullanacaktır. Böylelikle her bir parafin için farklı bir hız sabiti belirlemektense karbon sayısının bir parametre olduğu bir hız sabiti denklemi kullanmak ihtiyaç duyulan yaklaşık yüz adet ayrı hız sabitini tek bir denklemde toplamış olacaktır. Arzu edildiği takdirde düşük karbon sayılı parafinler için k sabitleri alan yazından elde edilip kütüphanede tutulabilir. Mantıken bu yol izlenirse n-oktana kadar tutulması doğru olacaktır, çünkü bu molekülden sonra metilen serisi oldukça baskın hale gelmekte kenarda bulunan metil grupların etkisi sönümlenmektedir. Bu kısımda da moleküler modelleme başlığında bahsedilen NYRI'leri kullanılmıştır.

#### **4.7.3. Nitelik Düzeyinde Reaksiyon Çözümü Sonrası Moleküllerin İnşası**

Nitelik düzeyinde reaksiyonlar çözümlendiğinde elimizde aynen petrol kalıntısı nitelik düzeyi modelinde olduğu gibi bir takım dağılımlar bulunur. Ancak bu dağılımların doğru olup olmadığı kontrol edilemez. Elimizde bulunan tek kontrol verisi petrol kalıntısı dönüşüm reaksiyonları sonucu elde edilen gerçek ürün verimleri ve ürünlere ait bir takım kalite değerleridir. Reaksiyonların sonuçlarını tasdiklemek için bu dağılımlardan aynen petrol kalıntısının moleküler düzeyde modellenmesinde yaptığımız gibi moleküllerin üretiminin tamamlanması gerekmektedir.

Bu durumda yine bazı dağılımların konsantrasyonlarının bulunması oldukça kolay olacaktır. Örneğin parafinlerin dağılımı aslında parafinlerin konsantrasyon dağılımına eşit olacaktır. Burada sadece toplam mol sayısına ihtiyaç olacaktır. Bir kere toplam sayı ortaya çıktığında parafinlerin konsantrasyonlarının elde edilmesi oldukça kolaydır.

Temel moleküllere gelindiğinde temel molekülün değişmiş olması olasıdır. Bu durum bu tezdeki model için naftenik halkanın aromatik halkaya dönüşmüş olması konusunda olabilir.

Temel moleküller sırası ile yan zincirler olarak moleküllere dönüştürülür. Tüm moleküller oluşturulduğunda moleküllerin molekül ağırlıkları ve toplam sayısı hesaplanır.

Reaksiyon sonrası ortamda reaksiyon başlangıcına nazaran yaklaşık altı ila yedi kat molekül bulunur. Bu moleküller olefinleri de içerir, ayrıca metan, etan, etilen, H<sub>2</sub>S gibi gazlardan başlayarak tüm kaynama noktalarını içeren tam bir spektrum oluşur. Bu esnada bir sorun daha ortaya çıkar. Bu sorun reaksiyon sonucu elde edilen moleküllerin hangi ürünlere dahil olacağıdır. Bu soru gazlar ve LPG için kolay iken sıvı yakıtlar için daha zordur. Burada ürünleri belirleyen asıl özellik kaynama noktası olduğu için kaynama noktası tahmini için bir fonksiyon gereklidir. Bu fonksiyon Joback metodu (Joback & Reid, 1987) göz önüne alınarak yazılmıştır.

#### 4.6.2. Petrol Kalıntısındaki Molekülleri Reaksiyonlarının Nitelik Düzeyinde Benzetimi

##### Sonuçları

Moleküler düzeyde reaksiyon modellemesine benzer bir şekilde nitelik düzeyinde reaksiyon sonunda elimizde başlangıç reaktan sayısının yaklaşık altı katı bir molekül sayısı olmuş olur. Joback metoduna göre ürünlere kümelenen moleküller sonuç olarak ağırlıkları ile molekül verimlerini vermiştir. Benzetim ile elde edilen verimler, model günü fiiliyatta gerçekleşen verimler ile karşılaştırılmış ve bir tablo haline getirilmiştir. Bu tabloda gözlemlenen ilk durum nitelik düzeyinde benzetimin moleküler düzeyinde benzetime nazaran daha kötü sonuçlar verdiği görülmüştür.

Tablo incelendiğinde ilk fark edilen LPG ve kok ürünü haricinde tüm ürünlere hatanın %10'unun üzerinde olduğu görülmüştür. Bunun haricinde ürünlerin azlığı ve çokluğu rastgele gerçekleşmiştir, model hafif ürünleri fazla ağır ürünleri az tahmin ediyor gibi bir genelleme yapılamamaktadır. Temiz gaz fazla, H<sub>2</sub>S ve LPG ise az tahmin edilmiştir. Nafta yüksek tahmin edilmiş, gaz yağlarında ise hafif az, ağır çok tahmin edilmiştir. Kok verimi düşük tahmin edilmiştir. Bu hali ile ünite kontrol için kullanıma ancak hata payı düşük ürünler (H<sub>2</sub>S, LPG, AKGY, Kok) için uygundur. Diğer ürünlerde iyileştirme gereklidir.

**Tablo 4-21 : Petrol Kalıntısı Reaksiyonlarının Nitelik Düzeyinde Modellenmesi Ardından Oluşan Ürün Verimleri ve Gerçek Değerler ile Karşılaştırması**

Ürün	Deneyysel	Nitelik Modeli	Hata
Temiz Gaz	3,6	4,0	11,1
H <sub>2</sub> S	1,1	1,0	-9,1
LPG	3,1	2,9	-6,5
Nafta	9,8	11,3	15,3

HKGY	24,9	21,9	-12,0
AKGY	31,6	35,0	10,8
Kok	25,9	23,9	-7,7

Nitelik düzeyinde reaksiyon modelinin asıl başarısı ise işlem süresinin oldukça kısa sürmesidir. Model günü petrol kalıntısı için işlem süreleri Intel ® Core™ i7-7600 U CPU @ 2.80 GHz işlemciye ve 16 GB RAM değerlerine sahip bir dizüstü bilgisayarda sadece reaksiyon ve sonrasındaki ürün kümeleme işlemi için toplamda sadece otuz üç saniye sürmektedir.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez ile petrol kalıntılarının petrol rafinerilerinde işlenmeleri sırasında kullanılmak üzere yenilikçi bir kinetik modelleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem ile nitelik ve moleküler seviyede hem kalıntının kompozisyonunu hem de işlenme süreci esnasında gerçekleşen en önemli reaksiyonlar modellenmiştir.

Özellikleri petrol kalıntısı içeriğine yakın olan yüz binlerce molekülün bir araya getirilmesi ile bir karışım oluşturulur ve bu yöntem ile petrol kalıntısı kompozisyonu modellenir. Bu molekül karışımı oluşturulması, önce petrol kalıntısına ait niteliklerin dağılımlarının en uygun şekilde getirilmesi ile buna müteakip de bu dağılımlardan olasılıksal Monte Carlo olarak adlandırılan bir molekül inşa yöntemi ile başarılır.

Petrol kalıntısı inşa yöntemi nitelik ve moleküler olarak iki aşamadan oluşuyor gibi gözükse de aslında birbirine göbekten bağlı iki yöntemdir. Nİ'de nitelikler petrol kalıntısına özgü moleküler niteliklerin birçok olasılık dağılımının en uygun şekilde sokulması ile oluşturulur. Bu dağılımlar daha sonra Mİ yöntemi ile moleküllerin yapısını elde etmek için birleştirilen yapısal blokları belirlemek için örneklenir.

Bu tez ile nitelik ve moleküler düzeyde petrol kalıntısı yapısal modeli için sıfırdan bir MatLab programı kodlanmıştır. Bu program kodlanırken alan yazında bulunan tezlerden (Campbell, 1998) (Neurock M. , 1992) (Trauth, 1993) (Yaşar, 1993) faydalanılmıştır. Bu tezlerde fikri verilen yöntem birçok yönden iyileştirilmiştir. Öncelikle bu tezler ile ortaya konan yöntem 1970 yılında Hirsch ve Altgelt (Hirsch & Altgelt, 1970) tarafından önerilen petrol kalıntısının tek bir moleküle indirgenmesini sağlayan matematiksel bir dizi denklemden feyz alarak oluşturulan otomatik bir jenerasyon algoritmasına dayanır. Bu da bu algoritmaya göre üretilen moleküllerin ciddi bir biçimde sınırlanmasına sebep olur. Bu sınırlama o kadar fazladır ki, petrol kalıntısında varlığı deneysel olarak kanıtlanmış bir çok yapı otomatik jenerasyon ile üretilemediğinden bu yöntemde kapsam dışında kalmıştır.

Bu tezde ilk yenilik otomatik jenerasyon algoritması ile üretilmeyen ancak petrol kalıntısında bulunduğu bilimsel çalışmalar ile deneysel olarak kanıtlanmış bir çok molekülün yazılan kod ile kapsam içine alınmasıdır. Bunun için öncelikle tez içerisinde anlatılan ve otomatik jenerasyon algoritması tarafından otomatik olarak üretilen ve reaksiyonların takibi için

gerekli olan molekülleri ve içerdiği atomların çetelesini tutan molekül, fonksiyonel grup ve atom veri dosyaları bu yeni moleküller için el ile yazılmıştır. Toplamda iki yüz elli altı adet molekül bu şekilde kütüphaneye eklenmiştir. Bu moleküller ile petrol kalıntısının temsili çok daha gerçekçi olmuştur.

Tezde ikinci yenilik hetero atom içeren moleküller ile ilgilidir. Alan yazında bulunan algoritmalar temel molekülde bulunan halkaları benzen, sikloheksan ve tiyofen ile sınırlandırmıştır. Bu tezde ise bahsi geçen halkaların yanı sıra pirol, piridin ve furan halkaları da temel moleküllere eklenmiştir. Bu şekilde petrol kalıntısını temsil eden moleküller zenginleşmiştir.

Tezde üçüncü yenilik hetero atom içeren temel moleküllerin konfigürasyonu ile ilgilidir. Alan yazında daha önce sadece benzen halkalarının birleşimi ile ortaya çıkartılan merkez yapısına tiyofen en dıştan eklenebiliyordu. Ancak bu durum tiyofen halkasının aromatik bir molekülde sadece halkanın dış kısmında durmasına neden olmaktadır. Hâlbuki ileri petrol karakterizasyon çalışmalarında tiyofenin daha çok benzen halkalarının arasında olduğu ortaya çıkmıştır. Nitekim daha hafif yapılara sahip dizel numunelerinde dibenzotiyofen yapıları sıklıkla belirmektedir. Bu sebeple bu tezde ilk defa bu yapılar manuel olarak kütüphaneye eklenmiştir. Böylelikle bu yapılar reaksiyonlarda da kullanılabilir hale gelmiştir.

Tezde dördüncü yenilik olarak merkez yapıdaki tiyofen, pirol, piridin ve furan halkalarının sayılarının sınırlandırılması ile ilgilidir. Alan yazındaki hiçbir örnekte bir molekülün alabileceği hetero halka için bir sınır belirtilmemiştir. Sadece IFP grubu araştırmacıları (Verstraete, Schnongs, Dulot, & Hudebine, 2010) bir moleküle gelebilecek aynı tür için 2 sınırını koymuştur. Ancak bu çalışma aynı moleküle iki ayrı türün gelebilmesini imkânsız kılar. Fakat tezde ilgili kısımlarda bahsedildiği gibi bu mümkündür. Bu durumda IFP'nin yöntemi doğru değildir. Hetero halkaların tamamen serbest bırakılması ise bazı molekülleri hetero atom ile doldurup, bazılarını saf hidrokarbon bırakacaktır. Üstelik tamamen serbest bırakıldığı takdirde bu tezde de görüldüğü gibi olası olmayan veya varlığı kanıtlanmamış  $S_4N_3O_2$  gibi yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple ilk defa koda bir "molekül eleği" eklenmiştir. Bu kod parçası ile sadece varlığı kanıtlanmış türlerin oluşmasına izin verilmektedir. Böylece petrol kalıntısı reaksiyonlarının çok daha gerçekçi moleküller ile başlaması sağlanmıştır.

Oluşturulan petrol kalıntısı karışımı her aşamada deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar hem alan yazından (Yaşar, 1993) hem de bu tez ile elde edilen deneysel veriler ile yapılmıştır. Bu süreç şu şekilde işlemiştir. Öncelikle sadece hidrokarbon yapılar düşünülmüş, yapı ağacı da bu durumda en sade şekli ile ortaya çıkmıştır. Bu ağaç sadece n-parafin, naftenler ve dokuz halkaya kadar olan aromatikleri içermektedir. Bu hali ile en uygun şekle koyma koşulları yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre kod iyileştirmeleri yapılmıştır.

Bu koşullarda fark edilen eksikliklerden ilki tüm petrol kalıntısının en uygun şekle sokma hedef fonksiyonundaki yüksek sayıdır. Bu sayının yüksek olması üzerine ilk iş olarak DARA kesimleri ayrı ayrı modellenmiştir. Sadece hidrokarbon olarak doymuş kesim modellendiğinde ilk fark edilen durum modelin bu hali ile  $^1\text{H-NMR}$   $\gamma$  bölgesinin her zaman model limitlerinin dışında kaldığıdır. Doymuş kesim için saf hidrokarbonunda bu problemin giderilmesinin tek olasılığı dallanmanın tanımlanması iledir. Bu sebeple dallanma bu andan itibaren tanımlanmıştır. Böylelikle  $^1\text{H-NMR}$   $\gamma$  bölgesinin modellenmesi mümkün kılınmıştır.

Daha sonra bu dallanma diğer tüm yapılara eklenmiştir. Böylelikle hedef fonksiyonu daha iyi bir noktaya gelmiştir. Bir sonraki adım olarak kükürtlü yapıların eklenmesine geçilmiştir. Öncelikle kükürt temel moleküllere eklenmiş daha sonra ise yan zincirlere eklenmiştir. Bu durumda hedef fonksiyonunda çok ciddi bir düşüş olmuştur. Bu aslında bize modelin doğru yönde iyileştiğine dair bize bilgi vermiştir. Böylelikle daha zengin yapılar elde edilmiştir, bu yapıların elde edilmesi için her seferinde yapı ağacı zenginleştirilmiştir.

Tezde beşinci yenilik ise olası yapılarda bulunan zenginliğin artırılması için azot ve oksijen atomlarının hem temel moleküllerde hem de yan zincirlerde bulunmasının sağlanmasıdır. Bu durum da bir yeniliktir. Her ne kadar petrol kalıntısında genellikle azotlu ve oksijenli yapılar temel molekülde bulunsa bile yan zincirlerde de bulunabilirler. Yan zincirde bulunan azot veya oksijen atomu özellikle düşük kaynama noktasına sahip petrol kesimlerinde gözlemlenmektedir. Bu tezde oluşturulan model de bu yapılar dışlanmamış, böylelikle modele çok zengin bir yapı oluşturma yeteneği kazandırılmıştır.

Tezde altıncı yenilik ise modelin azotlu yapılar için bazik ve nötr ayrımı yapabilmesidir. Azotlu yapının bazik veya nötr olması reaksiyonları oldukça fazla etkilediğinden bu ayrımın model tarafından yapılması önemlidir. Eğer bu ölçüm bir analiz ile elde edilirse model kendini bu yönde adapte edip yapıları bu özelliği sağlayacak şekilde oluşturacaktır. Bu ayrımın bir oran

olarak parametre şeklinde tanımlanması aslında sınırlı sayıdaki analitik veriye oldukça fazla iş yüklemek olduğundan bu kısım ileriki dönemlerde iyileştirilebilecek noktalardan bir tanesidir.

Tüm bu yeniliklerden sonra çoklu merkez oluşturma aşamasına geçilmiştir. Çoklu merkez oluşturma aşaması yine bir ihtiyaç sonrası eklenmiştir. Bu başlık altında bahsedildiği gibi DARA kesimleri her model iyileştirmesi sonrası tekrar modellenmiştir. Tüm iyileştirmelerden sonra bile asfalten kısmında sıkıntılar çıkmıştır. Çıkan sıkıntılardan ilki DBE konusunda olmuştur. DBE değerleri ileri analiz değerleri ile karşılaştırıldığında modelin en fazla yirmi dört DBE değeri üretebildiği görülmüştür. Hâlbuki deneysel değerler incelendiğinde otuzlu değerlerin ölçüldüğü görülmüştür. Bu değerlerin elde edilmesinin iki yöntemi olduğu düşünülmüştür. İlk akla gelen çoklu merkezli moleküllerin üretiminin mümkün kılınması olmuştur.

Çoklu merkezli moleküllerin üretilmesinin kodlanması oldukça zorlu bir süreçtir. Çoklu merkezli moleküller tekli merkezli yapıların alkil zincirler ile birbirine bağlanması sayesinde oluşturulur. Burada birçok seçenek ortaya çıkmaktadır. Öncelikle alan yazındakine benzer bir şekilde bağlantı için tek bir zincir ayrılmıştır. Aslında çoklu zincir seçilmesi mümkündür ancak işleri karıştırmaktadır. Bu sebeple bu sadelik muhafaza edilmiştir. İkinci düşünülmesi gereken kaç adet merkezin birbirine bağlanacağıdır. Alan yazında özellikle ilk zamanlarda bu sayı on merkez ile sınırlandırılmıştır. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar bu sayının daha çok iki veya üç olabileceği dört ve üstünün ise neredeyse hiç gözükmediğini düşündürmektedir.

Bu sebeple bir diğer yenilik olarak çok merkezli yapılar üç ile sınırlandırılmıştır. Ve bu yapıların toplam petrol kalıntısındaki molekül sayısı da yüzde on beşi geçemeyecek şekilde model kurulmuştur. Özellikle bağlantı noktaları oldukça karmaşık olduğundan bu yapıların molekül, fonksiyonel grup, atom veri dosyaları oluşturulurken ekstra dikkat edilmiştir. Bu moleküller oluşturulurken yaşanan sıkıntılar sebebi ile moleküllerin iki boyutlu çizimlerinin yapılmasına karar verilmiştir.

Böylelikle tüm moleküller için MatLab ortamında iki boyutlu çizimler yapılmış ve kontroller yapılmıştır. Eğer herhangi bir sebepten dolayı çizimde sıkıntı yaşıyorsa bu sıkıntının giderilmesi için öncelikle molekül, fonksiyonel grup, atom veri dosyaları incelenmiş ve düzeltilmiştir. Bazı zamanlarda kodlama ile ilgili yanlışlar ortaya çıkmıştır. Bu yanlışlar da birer

birer çizimlerden elde edilen görüntülere göre düzeltilmiştir. Bu işlem çok kere tekrarlanıp kodun hatasız olması garantilenmiştir.

DBE probleminin aşılmasının bir başka yöntemi de otomatik temel molekül jenerasyon algoritmasının kodlanmasıdır. Bu algoritmanın orijinali (Neurock M. , 1992) detaylı olarak incelenmiştir. Alan yazında sıklıkla kullanılan bu algoritmada bariz hatalar bulunmuştur. Bu hatalardan tez içinde bahsedildiği için burada tekrar edilmeyecektir. Ancak otomatik temel molekül jeneratörü birçok yönden iyileştirilmiştir. Bu iyileştirmeler tamamen özgün yeni bir algoritmayı kimya mühendisliği camiasının kullanımına sunmuştur.

Tüm bu aşamalardan geçen kod petrol kalıntısının nitelik düzeyinde modellenmesine hazır hale gelmiştir. Petrol kalıntısının modellenmesi için TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Plant-177 ünitesi ile iletişime geçilmiş, bu üniteden numune ve süreç verisi temin edilmiştir. Bu numunelere tez içerisinde bahsedilen birçok deney uygulanmış ve ölçümler yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler model için bir karşılaştırma noktası oluşturmuştur. Modelin başarı kistası olarak alan yazında bulunan basit modeller de kullanılmış ve tahmin yetenekleri kaydedilmiştir. Nitelik düzeyinde modelleme ardından moleküler düzeyde modelleme tamamlanmış ve model günü için elde edilen deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar oldukça yakın bulunmuştur. Moleküler düzeyde modellerde sıkıntı modelleme başarısının direkt olarak ölçülememesidir. Sade modeller için geçerli olan “ölçebiliyorsam modelleyebilirim” anlayışı burada geçerli değildir. Bu sebeple tek kıstas sınırlı analitik veriye olan yakınlıktır. Ancak burada hem analitik verinin doğasından gelen ölçüm hataları hem de bilgisayarda oluşturulan moleküllere fiziksel ve kimyasal değerler atanırken kullanılan korelasyonların getirdiği belirsizlikler devreye girmektedir. Bu sebeple sadece hedef fonksiyonunda bulunan hata değerine bakarak daha iyi bir model yaptım demek tam olarak doğru olmayacaktır. Bu alan yazında bu konuda sıkça yapılan bir hatadır. (Verstraete, Schnongs, Dulot, & Hudebine, 2010) (de Oliveira, Vazquez, Verstrate, & Kolb, 2013)

Bu işlemten sonra sıra reaksiyonların modellenmesine gelmiştir. Reaksiyonların modellenmesinin doğruluğunun tasdik edilmesi daha kolay ve doğrudur. Petrol kalıntısı reaksiyonlar sonucunda çeşitli ürünlere dönüşmektedir. Bu ürünlerin verimlerinin doğru tahmin edilmesi ancak reaktanların doğru belirlenmesi ve ana reaksiyonların mümkün merteye modele yansıtılması sonucu olabilir. Buradaki asıl kritik nokta reaktan kompozisyonunun doğru belirlenmesidir. Basit korelasyonlar ve kümeli modellerde sıklıkla rastlanan olgu kötü şarj



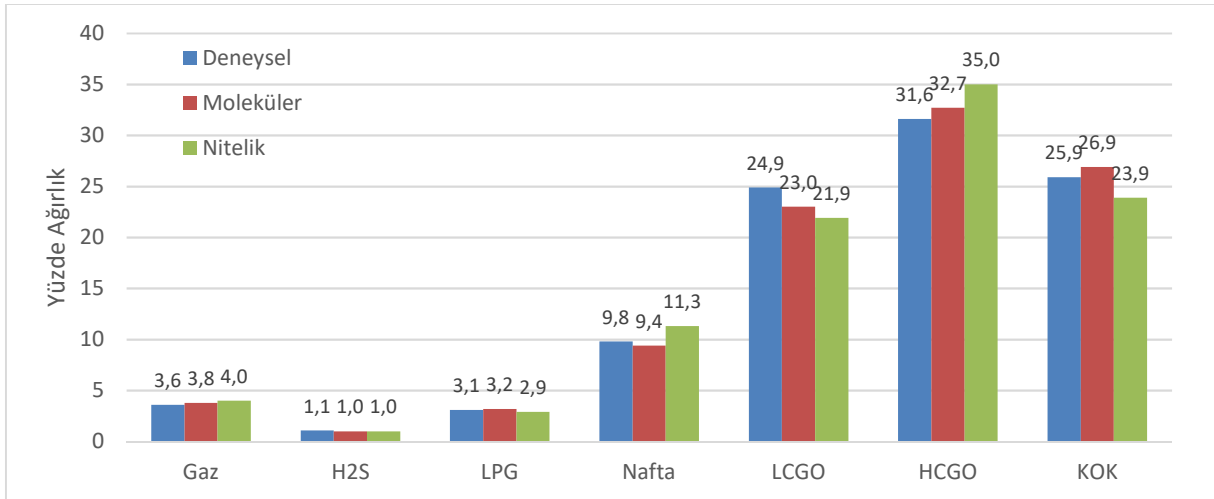
karakterizasyonu ile ilgilidir. Bu sebeple petrol kalıntısının ne kadar iyi bir şekilde modellendiği aslında reaksiyonlar sonucu ortaya çıkacaktır. Reaksiyonların modellenmesi ilk önce moleküler düzeyde başarılmıştır.

Reaksiyonların modellenmesi şu şekilde tasarlanmıştır. Moleküler model sonunda oluşturulan tüm moleküller dosyalar halinde tutulmaktadır. Molekül, fonksiyonel grup ve atom veri dosyaları oluşturulmak istenen nüfus sayısına göredir. En az on bin, en çok yüz bin molekül dosyası tutulabilmektedir. Bu dosyalar birer birer reaksiyon fonksiyonu tarafından çağrılır. Reaksiyon fonksiyonu içinde parafin kırılması, olefin kırılması, yan zincir kırılması, naften dehidrojenasyonu ve son olarak da çoklu merkez kırılması kod parçaları bulunmaktadır. Seçilen molekül için öncelikle hangi fonksiyonel gruplara sahip olduğu araştırılır. Bu veri zaten fonksiyonel grup dosyası içerisinde bulunmaktadır. Daha sonra ilgili tüm fonksiyonel gruplar sayılır. Bu aşamada Arrhenius parametrelerine ihtiyaç duyulmuştur. Arrhenius parametreleri için alan yazın araştırılmış buradan elde edilen deneysel verilerden (Savage & Klein, 1987) (Savage & Klein, Asphaltene Reaction Pathways. 4. Pyrolysis of Tridecylcyclohexane and 2-Ethyltetralin, 1988) k sabitleri güncel yöntemler ile tekrar hesaplanmıştır.

Reaksiyon kodları hem hız sabitleri hem de ilk ürün dağılımlarına ihtiyaç duyar. Alan yazından bu bilgiler elde edildikten sonra reaksiyon kodlarının ilgili kısımlarına bu veriler eklenmiştir. Bu verilerin ışığında reaksiyon koşulları başlatılmıştır. Bu aşamada en büyük sıkıntı yeni oluşan moleküllerin nasıl saklanacağı olmuştur. Bu sorunu basit bir şekilde anlatmak gerekirse reaksiyona giren reaktanın söz gelimi seksen adet atomu, dört adet fonksiyonel grubu ve tek bir merkezi olsun. Reaksiyon başlangıcından bitişine kadar atom sayısında bir değişiklik olmayacaktır, yani atomlar korunacaktır. Ancak fonksiyonel grup ve molekül (dolayısı ile merkez) sayısı artacaktır. Bu durumda yeni oluşan moleküllere, diğer bir deyişle ürünlere ait molekül, fonksiyonel grup ve atom bilgisi daima güncellenmelidir. Bu güncellenmenin nasıl yapılacağı bu işin zor kısmını oluşturur. Reaksiyon belirli bir süre içinde bitirilir. Süre dolunca elde edilen ürünler bir dosyada toplanır. Daha sonra bir sonraki moleküle geçilir. Bu şekilde süreç her bir molekül için tekrarlanır. Reaksiyonlar genellikle zincir kırılması olduğu için birbirine benzemektedir. Sadece naftenleri dehidrojenasyonu temel molekülün kimyasını etkilemektedir. Süreç tüm moleküller için tamamlandığında program kümeleme fonksiyonunu çağırır.

Yenilik olarak hem reaksiyon algoritması hem de kümeleme işlemi bu teze özgüdür. Bu kısımlar hakkında alan yazında yapı oluşturma kısmına nazaran geniş bir bilgi yoktur. Bu sebeple oluşturulan kodlar tamamen bu teze özgüdür. Reaksiyonların moleküler modellemesi tamamlandıktan sonra reaksiyonların nitelik düzeyinde modellemesine geçilmiştir.

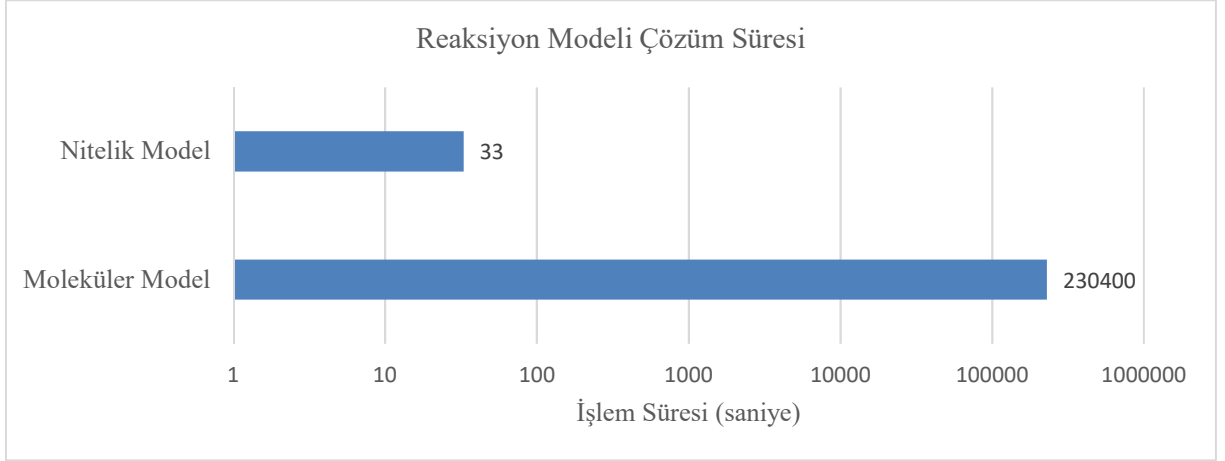
Nitelik düzeyinde reaksiyon modellemesi bu tezin gerçekleştirilmesi en zor kısmıdır. Moleküler düzeyde modelleme her ne kadar başlangıç aşamasında zor olsa da, bir kere moleküllerin oluşturulması ardından matematiksel olarak kurgulanması tek düzedir. Ancak nitelik düzeyinde reaksiyonlar için hem reaktanlar hem de reaksiyon ağı tanımlanmalıdır. Reaktanların tanımlanması başlı başına bir zorluktur; reaksiyon ağı ise ancak reaktanlar tanımlandıktan sonra gerçekleştirilebilir. Reaktanların tanımlanmasında birçok sadeleştirme yapılmıştır. Gelecek dönemki çalışmalarda bu sadeleştirmeler azaltılabilir. Benzer şekilde ağ oluşturma sırasında da yapı oluşumu sırasında oluşturulan birçok farklı hetero atom çeşidi yok sayılmıştır. Bunlardan önemli bir tanesi de çoklu aromatiklerdir. Gelecek dönem yapılacak çalışmalarda bu kısımlar geliştirilebilir. Tez tasarlanırken moleküler reaksiyon modellerinin daha iyi sonuçlar vereceği ancak çok daha uzun süreceği düşünülmüştü. Bu tezin elde ettiği sonuçlar bu teoriyi doğrulamaktadır.



**Şekil 5-1 : Moleküler ve Nitelik düzeyindeki modellerin benzetim sonuçlarının deneysel veriler ile karşılaştırılması**

Şekil 5-1’de iki model arasındaki verim tahminlerindeki hata payları gösterilmektedir. Neredeyse tüm ürün grubunda moleküler modelleme tahminleri daha iyidir. Ancak ilerideki dönemlerde nitelik düzeyi modelinde yapılabilecek zenginleştirme adımları sayesinde bu farkın kapanacağı tahmin edilmektedir. Tez ile üretilen MatLab programının bir diğer önemli

kriteri işlem süresidir. İşlem süreleri arasındaki fark muazzamdır, bu fark x eksenini logaritmik ölçü ile ilerleyen Şekil 5-2’de bariz bir şekilde görülmektedir.



**Şekil 5-2 : Petrol Kalıntısı Reaksiyonları Benzetimlerinin Çözüm Süreleri Karşılaştırması.**

Şekil 5-1 ve Şekil 5-2 aslında tez ile oluşturulan bu iki türdeki modelin ne zaman ve nerede kullanılacağına dair işaret vermektedir.

**KAYNAKLAR**

- Altgelt, K. H., & Boduszynski, M. M. (1992). Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling Point-Molecular Weight Relation. *Energy & Fuels*, 68-72.
- American Society for Testing Materials. (2002). Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography. West Conshocken, PA, United States of America.
- API. (1987). API Procedure 2B2.1 for estimating the molecular weight of a petroleum fraction. A. P. Institute içinde, *API Technical Handbook*; . Washington D C: American Petroleum Institute.
- Bennett, C. A. (2009). User-controlled kinetic network generation with ingen. *PhD Dissertation*. Rutgers University.
- Blanding, F. H. (1953). Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum . *Industrial and Engineering Chemistry*, 1186-1197.
- Boduszynski, M. M. (1987). Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 F (760 C). *Energy & Fuels*, 2-11.
- Boduszynski, M. M. (1988). Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. *Energy & Fuels*, 597-613.
- Boduszynski, M. M., & Altgelt, K. H. (1992). Composition of Heavy Petroleums. 4. Significance of the Extended Atmospheric Equivalent Boiling Point (AEBP) Scale. *Energy & Fuels* , 72-76.
- Boduszynski, M. M., McKay, J. F., & Latham, D. R. (1980). Asphaltenes, Where art thou? *Asphalt Paving Technology*, 123-143.
- Brown, J. M., Sundaram, A., Saeger, R. B., Wellons, H. S., Kennedy, C. R., & Jaffe, S. B. (2009). *WO Patent No. 2009051742*.

- Campbell, D. M. (1998). Stochastic Modeling of Structure and Reaction in Hydrocarbon Pyrolysis. *Ph.D. Thesis*. Newark, DE: University of Delaware.
- Chawla, B., & Green, L. A. (2010). *US Patent No. 2010218585*.
- Chawla, B., & Green, L. A. (2010). *WO Patent No. 2010114587*.
- Coleman, H. J., Hirsch, D. E., & Dooley, J. E. (1969). Separation of Crude Oil Fractions by Gel Permeation Chromatography. *Analytical Chemistry*, 800-804.
- de Oliveira, L. P., Hudebine, D., Guillaume, D., & Verstraete, J. J. (2016). A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes. *Oil & Gas Science and Technology*, 1-49.
- de Oliveira, L. P., Vazquez, A. T., Verstrate, J. J., & Kolb, M. (2013). Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins. *Energy & Fuels*, 3622-3641.
- de Oliveira, L. P., Verstraete, J. J., & Kolb, M. (2014). Simulating vacuum residue hydroconversion by means of Monte-Carlo techniques. *Catalysis Today*, 208-220.
- Deniz, C. U. (2017). Ağır Petrol Fraksiyonlarının Yapay Sinir Ağları ile Moleküler Düzeyde Modellenmesi . *Doktora Tezi*. İstanbul Üniversitesi.
- Deniz, C. U., Yaşar, M., & Klein, M. T. (2017). Stochastic Reconstruction of Complex Heavy Oil Molecules Using an Artificial Neural Network. *Energy & Fuels*, 11932-11938.
- Dutriez, T., Courtiade, M., Thiebaut, D. D., Bertocini, F., Vial, J., & Hennion, M.-C. (2009). High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils. *Journal of Chromatography A*, 2905-2912.
- Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2000). *Petroleum Refining: Technology and Economics, 4th ed.* New York: Marcel Dekker.
- Gillespie, D. T. (1976). A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics*, 403-434.

- Hirsch, E., & Altgelt, K. H. (1970). Integrated Structural Analysis. A Method for the Determination of Average Structural Parameters of Petroleum Heavy Ends. *Analytical Chemistry*, 1330-1339.
- Horton, S. R., Zhang, L., Hou, Z., Bennett, C. A., Klein, M. T., & Zhao, S. (2014). Molecular-Level Kinetic Modeling of Resid Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 4226-4235.
- Hou, Z. (2011). Software Tools for Molecule-Based Kinetic Modeling of Complex Systems. *Ph.D. Dissertation*. New Brunswick, New Jersey: Rutgers University.
- Jacob, S. M., Gross, B., Voltz, S. E., & Weekman Jr., V. W. (1976). A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *AIChE Journal*, 701-713.
- Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of Pure Component Properties from Group Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 233-243.
- Klein, M. T., & Virk, P. S. (1983). Model pathways in lignin thermolysis. 1. Phenethyl phenyl ether. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 35-45.
- Klein, M. T., Hou, G., Bertolacini, R. J., Broadbelt, L. J., & Kumar, A. (2006). *Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions*. Boca Raton, FL.: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Liguras, D. K., & Allen, D. T. (1989). Structural Models for Catalytic Cracking. 1. Model Compound Reactions. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 665-673.
- Liguras, D. K., & Allen, D. T. (1989). Structural Models for Catalytic Cracking. 2. Reactions of Simulated Oil Mixtures. *Industrial and Engineering Research*, 674-683.
- Maples, R. E. (1993). *Petroleum Refinery Process Economics, 2nd ed.* Tulsa, OK: Penn Well Publishing.
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2008). Petroleomics: Chemistry of the underworld. *PNAS*, 18090-18095.

- McKenna, A. M., Blakney, G. T., Xian, F., Glaser, P. B., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2010). Heavy Petroleum Composition 2. Progression of Boduszynski Model to the Limit of Distillation by Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 2939-2946.
- Moir, M. E. (2018). Asphaltenes, What Art Thou? Asphaltenes and Boduszynski Continuum. M. Ovalles içinde, *The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum* (s. 3-24). Washington, D. C.: ACS Symposium Series.
- Mondello, L., Tranchida, P. Q., Dugo, P., & Dugo, G. (2008). Comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry: a review. *Mass Sepctrom. Rev.*, 101-124.
- Neurock, M. (1992). A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems. *Ph.D. Dissertation*. University of Delaware.
- Neurock, M., Nigam, A., Trauth, D. M., & Klein, M. (1994). Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms. *Chemical Engineering Science*, 4153-4177.
- Nigam, A. (1992). Early and late lumping strategies in modeling heavy hydrocarbon pyrolysis. *Ph.D. Dissertation*. University of Delaware.
- Otto P. Strausz, E. M.-I. (2011). Chemical Composition of Athabasca Bitumen: The Distillable Aromatic Fraction. *Energy & Fuels*, 4552-4579.
- P., T. B., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag.
- Petti, T. F., Trauth, D. M., Stark, S. M., Neurock, M., Yaşar, M., & Klein, M. T. (1994). CPU Issues in the Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization, Reaction, and Monte Carlo Modeling . *Energy & Fuels*, 570-575.
- power-scale-47. (2018, 12 10). imagenes: <https://www.imagenesmy.com/imagenes/power-scale-47.html> adresinden alındı

- Qian, K., Olmstead, W. N., English, J. B., Green, L. A., Saeger, R. B., & Jaffe, S. B. (2009). *US Patent No. 7598487*.
- Quann, R. J., & B., J. S. (1992). Structure-Oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2483-2497.
- Quann, R. J., & Jaffe, S. B. (1996). Building Useful Models of Complex Reaction Systems in Petroleum Refining. *Chemical Engineering Science*, 1615-1635.
- Rodgers, R. P., & McKenna, A. M. (2011). Petroleum Analysis. *Analytical Chemistry*, 4665-4687.
- Savage, P. E., & Klein, M. T. (1987). Asphaltene Reaction Pathways. 2. Pyrolysis of n-Pentadecylbenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 488-494.
- Savage, P. E., & Klein, M. T. (1987). Asphaltene Reaction Pathways. 2. Pyrolysis of n-Pentadecylbenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 488-494.
- Savage, P. E., & Klein, M. T. (1988). Asphaltene Reaction Pathways. 4. Pyrolysis of Tridecylcyclohexane and 2-Ethyltetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1348-1356.
- Savage, P. E., & Klein, M. T. (1988). Asphaltene Reaction Pathways. 4. Pyrolysis of Tridecylcyclohexane and 2-Ethyltetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1348-1356.
- Savage, P. E., & Klein, M. T. (1989). Asphaltene Reaction Pathways-V. Chemical and Mathematical Modeling. *Chemical Engineering Science*, 393-404.
- Savage, P. E., Klein, M. T., & Kukes, S. G. (1985). Asphaltene Reaction Pathways. 1. Thermolysis. *Industrial and Engineering Process Design and Development* , 1169-1174.
- Smith, A., Frow, M., Quddus, J., Howell, D., Reed, T., Landrum, C., & Clifton, B. (2006). *Refinery Modeling, Advanced Chemical Engineering Design*. Norman, OK: University of Oklahoma.
- Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Laramie, Wyoming: CRC Press.



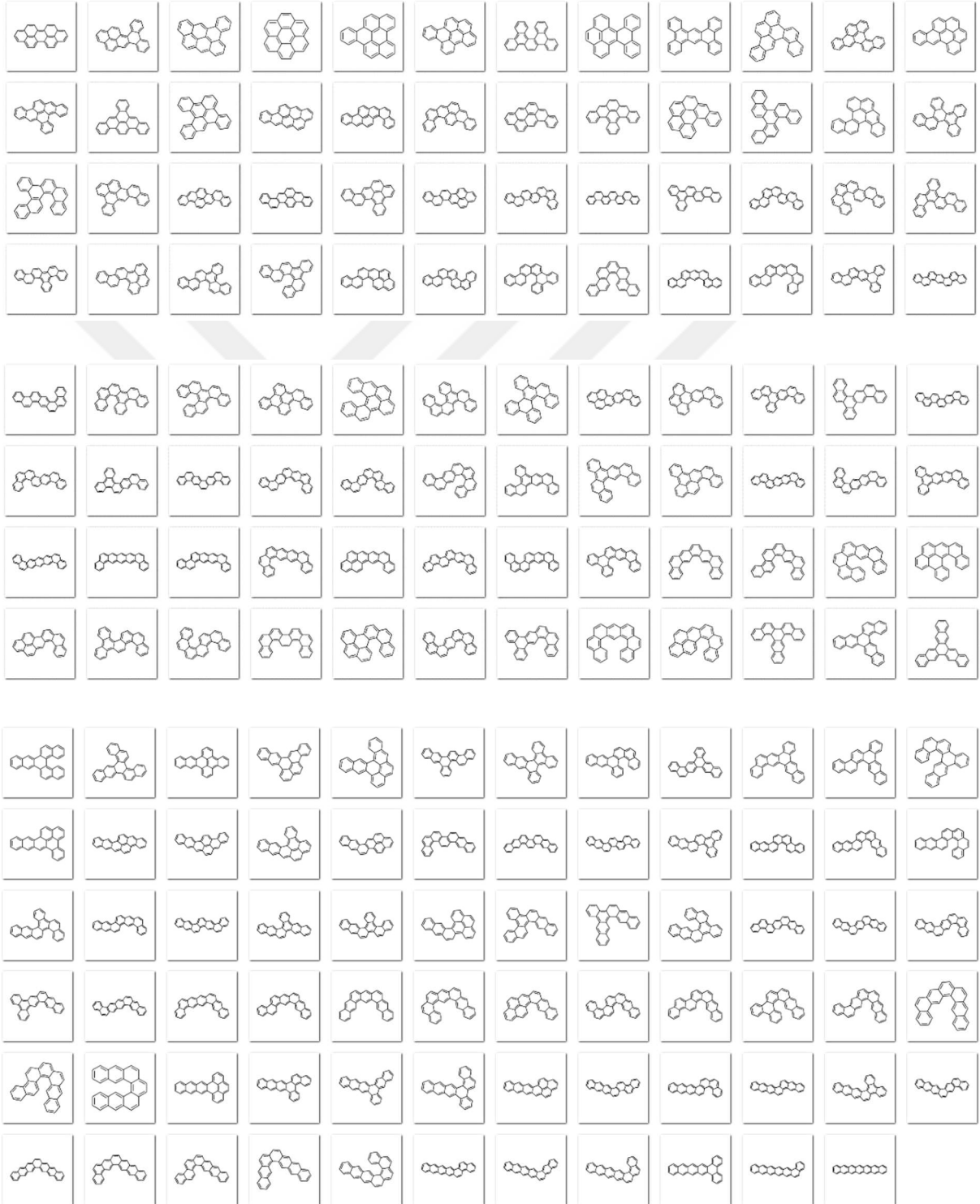
- Strausz, O. P., Morales-Izquierdo, A., Kazmi, N., Montgomery, D. S., Payzant, J. D., Safarik, I., & Murgich, J. (2010). Chemical Composition of Athabasca Bitumen: The Saturate Fraction. *Energy & Fuels*, 5053-5072.
- Strausz, O. P., Morales-Izquierdo, A., Kazmi, N., Montgomery, D. S., Payzant, J. D., Safarik, I., & Murgich, J. (2010). Chemical Composition of Athabasca Bitumen: The Saturate Fraction. *Energy & Fuels*, 5053-5072.
- Strausz, O. P., Morales-Izquierdo, A., Kazmi, N., Montgomery, D. S., Payzant, J. D., Safarik, I., & Murgich, J. (2010). Chemical Composition of Athabasca Bitumen: The Saturate Fraction. *Energy & Fuels*, 5053-5072.
- Teng, S. T., Williams, A. D., & Kjell, U. (1994). Detailed hydrocarbon analysis of gasoline by GC-MS (SI-PIONA). *Journal of High Resolution Chromatography*, 469-475.
- Trauth, D. M. (1993). Structure of complex mixtures through characterization, reaction, and modeling. *Ph.D. Dissertation*. University of Delaware.
- Verstraete, J. J., Schnongs, P., Dulot, H., & Hudebine, D. (2010). Molecular Reconstruction of Heavy Petroleum Residue Fractions. *Chemical Engineering Science*, 304-312.
- Volk, M., Wisecarver, K., & Sheppard, C. (2002). *Fundamentals of Delayed Coking Joint Industry Project*. Tulsa, OK: Department of Chemical Engineering, University of Tulsa.
- Voorhies, J. A. (1945). Carbon Formation in Catalytic Cracking. *Industrial and Engineering Chemistry*, 318-322.
- Weekman Jr., V. W. (1968). A Model of Catalytical Cracking Conversion in Fixed, Moving, and Fluid-Bed Reactors. *I&EC Process Design and Development*, 90-95.
- Weekman Jr., V. W., & Nace, D. M. (1970). Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors. *AIChE Journal*, 397-404.
- Weekman, V. W. (1979). Lumps, Models, and Kinetics in Practice. *American Institute of Chemical Engineers*, s. 3-29.

- Wei, J., & Kuo, J. C. (1969). A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems - Analysis of Exactly Lumpable System. *I & EC Fundamentals*, 114-123.
- Wiwel, P., Hinnemann, B., Hidalgo-Vivas, A., Zeuthen, P., Petersen, B. O., & Duus, J. O. (2010). Characterization and Identification of the most Refractory Nitrogen Compounds in Hydroprocessed Vacuum Gas Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 3184-3193.
- Yaşar, M. (1993). *Asfalten ve Ağır Yağların Reaksiyonlarının Temel Katalitik Reaksiyon Mühendisliği Analizi* . İstanbul : İstanbul Üniversitesi .

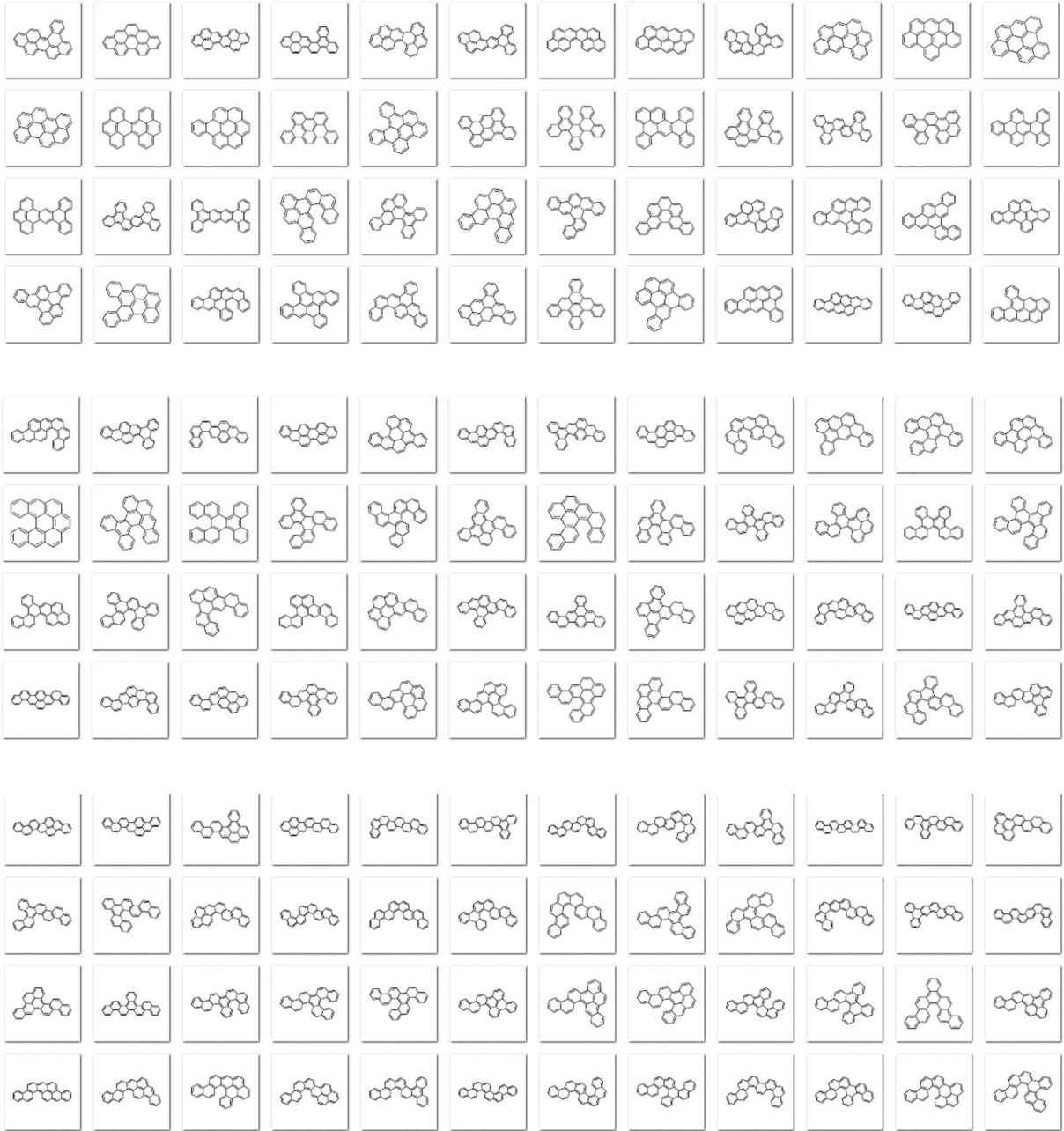


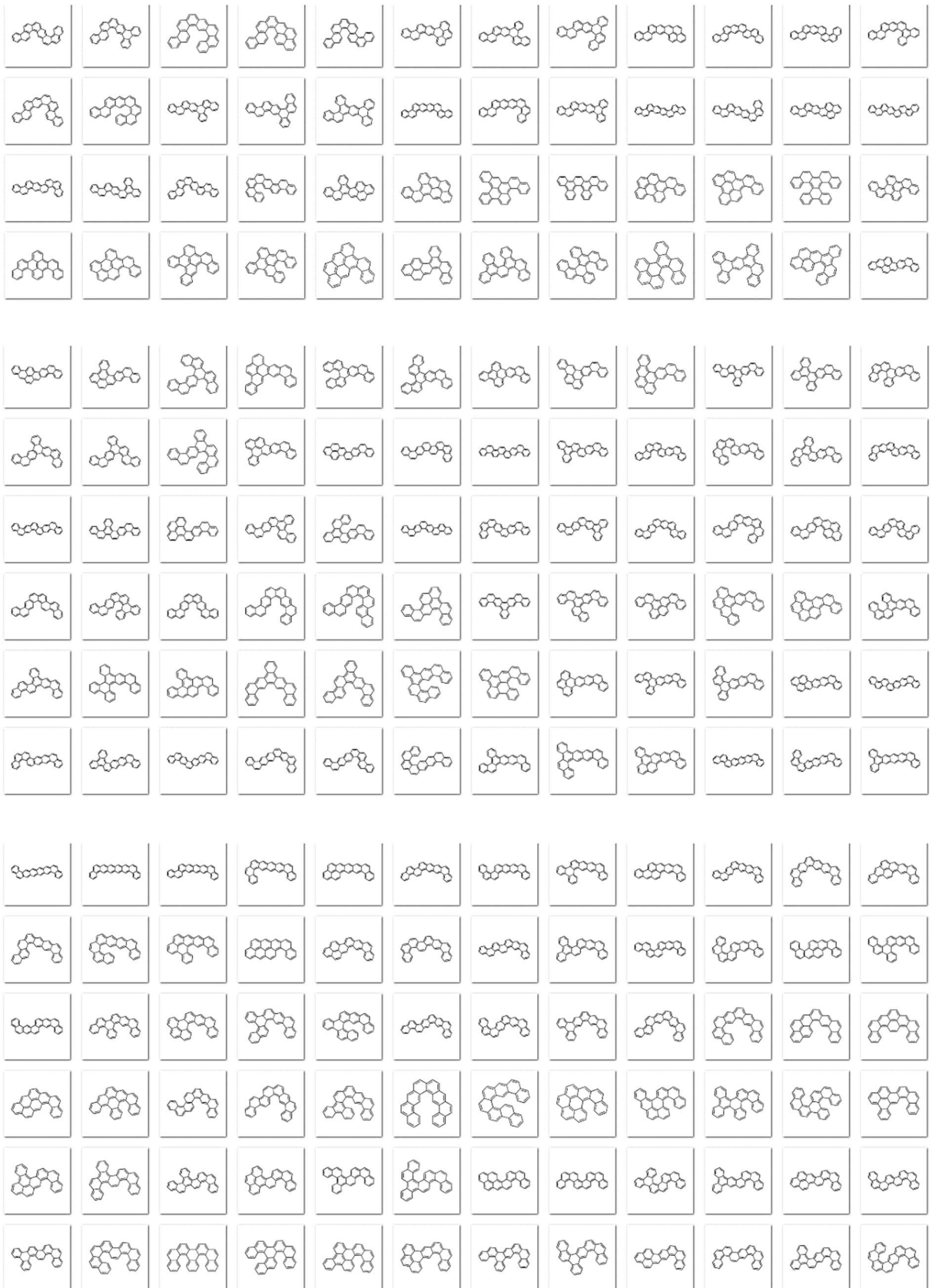
## EKLER

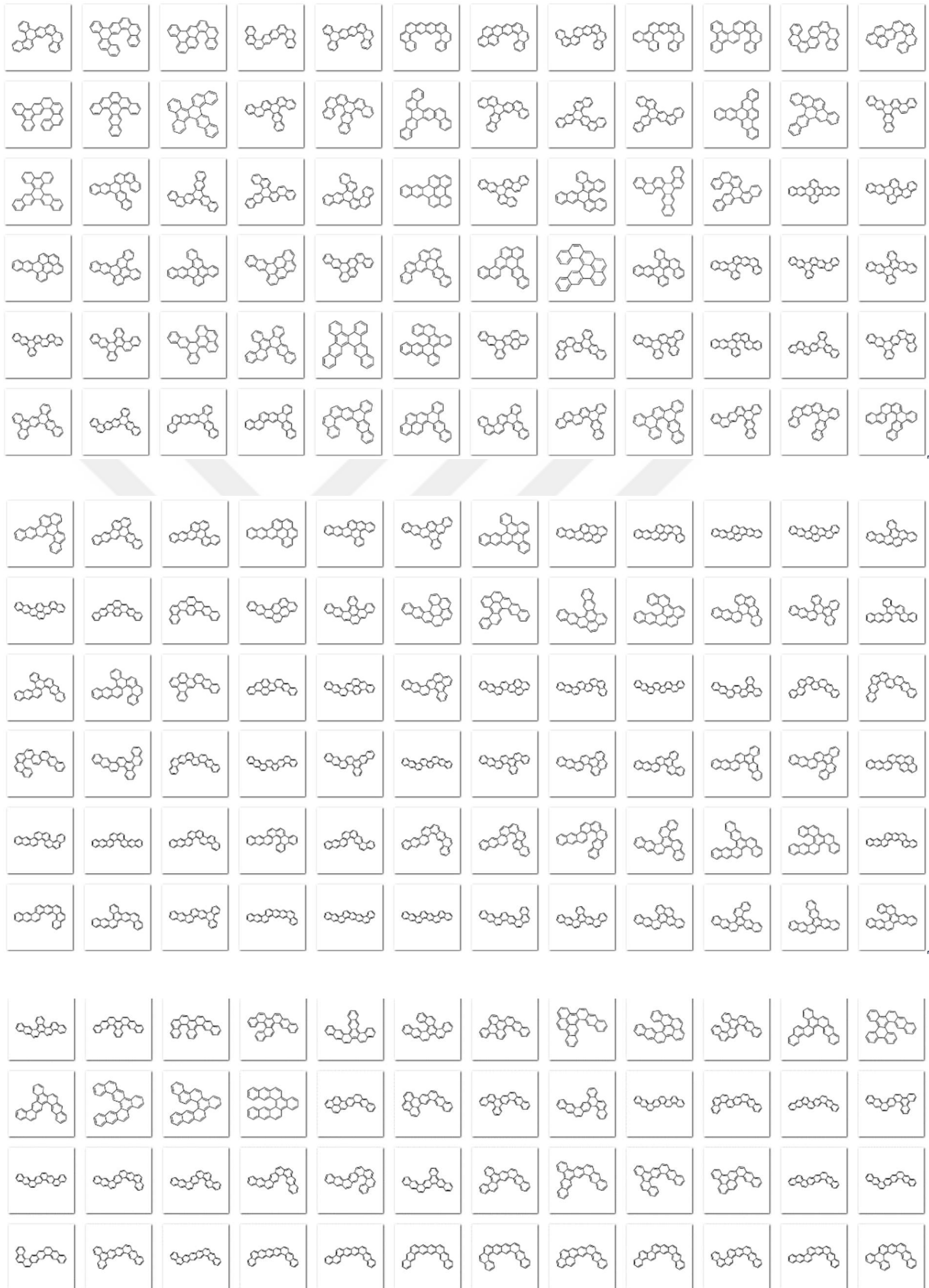
## EK 1. Yedi aromatik halkalı yapısal izomerler tam liste

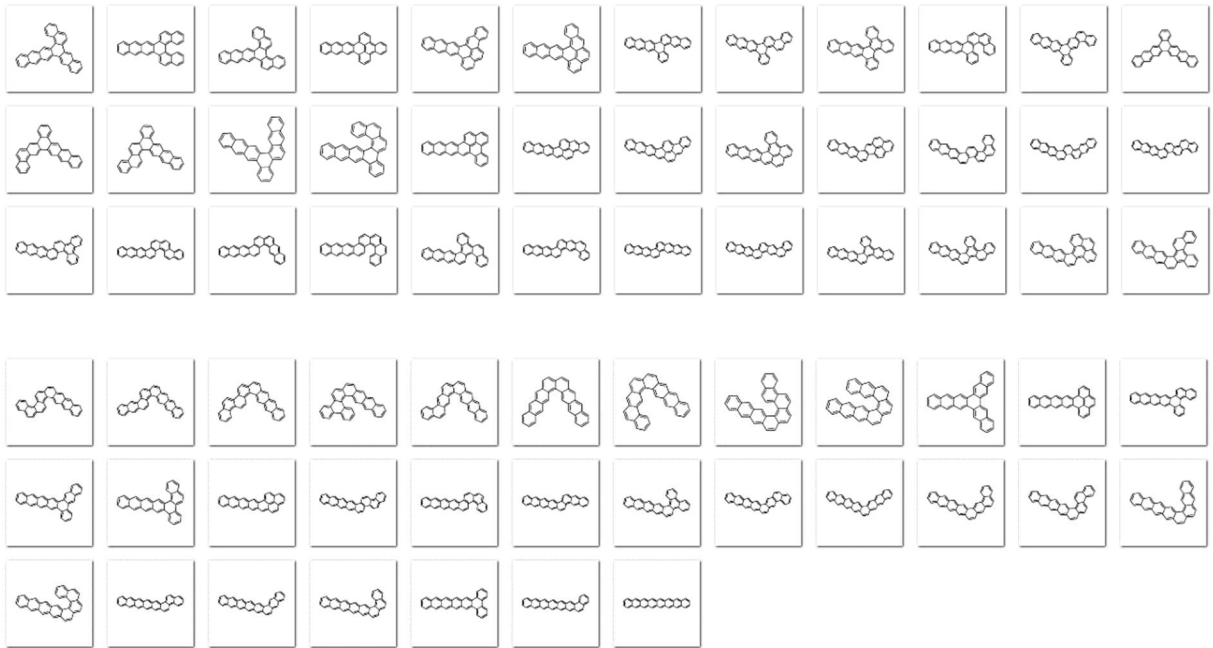


**EK 2. Sekizli aromatik halkalı yapısal izomerler tam liste**









## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı Mert HAKTANIR  
 Doğum Yeri İstanbul  
 Doğum Tarihi 27.07.1980  
 Uyruğu  T.C.  Diğer:  
 Telefon 0 532 767 83 32  
 E-Posta Adresi mert\_haktanir@yahoo.com\_  
 Web Adresi



### Eğitim Bilgileri

#### Lisans

Üniversite Boğaziçi Üniversitesi  
 Fakülte Mühendislik Fakültesi  
 Bölümü Kimya Mühendisliği  
 Mezuniyet Yılı 04.07.2003

#### Yüksek Lisans

Üniversite Purdue University  
 Enstitü Adı Graduate School  
 Anabilim Dalı Chemistry  
 Programı Biochemistry  
 Mezuniyet Yılı 07.08.2006

#### Doktora

Üniversite İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
 Enstitü Adı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
 Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
 Programı Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

### Makale ve Bildiriler