T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL KALINTISI DOYMUŞ ve AROMATİK KESİMLERİNİN MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşe Ceyda ALPAK

DANIŞMAN
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Solmaz AKMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 24.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

Prof. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakülte

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversite
Kimya-Metalurji 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 abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 27538 numaralı projesi ile desteklenmiştir..

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca gösterdikleri her türlü destek ve yardımlarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Muzaffer Yaşar ve Doç.Dr. Solmaz Akmaz'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım ve çalışmalarımı destekleyen İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü borç bilirim.

Son olarak hayatımın her döneminde olduğu gibi, yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019 Ayşe Ceyda ALPAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1 PETROL 2
2.1.1. Petrolün Bileşimi 3
2.1.1.1. Hidrokarbon Bileşikler *4*
2.1.1.2. Hidrokarbon olmayan bileşikler *6*
2.1.2. Petrolün Özellikleri 7
2.1.2.1. API gravite *7*
2.1.2.2. Kükürt İçeriği *8*
2.1.3. Hafif Petroller 8
2.1.4. Ağır Petroller 9
2.1.4.1. Ağır Petrol Kalıntısı *9*
2.2. HAM PETROL ANALİZLERİNDE KROMATOGRAFİ UYGULAMALARI 11
2.2.1. Size Exclusion Kromatografi (SEK) 11
2.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) 12
2.2.3. Kolon Kromatografisi 12
2.2.4. Gaz Kromatografisi (GC) 13
2.2.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) 14
3. MALZEME VE YÖNTEM **20**
3.1. MALZEME 20
3.2. YÖNTEM 20
3.2.1. Yoğunluk Tayini 20
3.2.2. Ham Petrolden Malten Eldesi 20

3.2.3. Maltenden Doymuş, Aromatik ve Reçine Eldesi 23
3.2.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Fraksiyonlandırma 24
3.3.YAPI ANALİZ ÇALIŞMALARI İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER 25
3.3.1. Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) Spektrometresi 25
3.3.2. SIMDIS Analizi.....26
4. BULGULAR.....27
4.1. MALTEN ELDESİNDE KULLANILAN PETROLLERİN ÖZELLİKLERİ 27
4.1.1. Ham Petrollerin API Graviteleri.....27
4.1.2. Ham Petrollerin Asfalten İçerikleri 27
4.1.3. Ağır Petrol Kalıntısından Elde Edilen Maltenlerin DARA Analizi Sonuçları.....28
4.2. AROMATİK VE DOYMUŞ FRAKSİYONLARIN HPLC İLE ALT FRAKSİYONLARA AYRILMASI.....28
4.2.1. Beşikli Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması 28
4.2.2. Beşikli Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması 30
4.2.3. Irak Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması 31
4.2.4. Irak Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması 32
4.2.5. Çelikli Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması 33
4.2.6. Çelikli Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması 35
4.3. ^{1}H-NMR SONUÇLARI 36
4.3.1. Beşikli Petrolü ^{1}H-NMR Sonuçları 37
4.3.2. Irak Petrolü ^{1}H-NMR Sonuçları 43
4.3.3. Çelikli petrolü ^{1}H-NMR sonuçları.....49
4.4. SIMDIS ANALİZİ SONUÇLARI 55
4.4.1. Beşikli Ham Petrolü SIMDIS Analiz Sonuçları.....55
4.4.2. Irak Ham Petrolü SIMDIS Analiz Sonuçları.....59
4.4.3. Çelikli Ham Petrolü SIMDIS Analiz Sonuçları 63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 68
KAYNAKLAR.....72
ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Hidrokarbon Bileşikleri Arasındaki İlişki [3]**.....5**

Şekil 2.2: Ağır Petrolün Çözücüler Yardımıyla DARA Kesimlerine Ayrılması [10] **.....9**

Şekil 2.3: Destilasyon Ünitesi [2]**……..10**

Şekil 2.4: Vakum Destilasyonu Ünitesi [1]**……...11**

Şekil 2.5: Kolon Kromatografisi Ünitesi[9]**…….....13**

Şekil 2.6: Gaz Kromatografisi Ünitesi [6]**……14**

Şekil 2.7: Yüksek Performanslı Likit Kromatografisi Ünitesi [3] **.....16**

Şekil 2.8: Silika Jel Yüzeyi [15]**……...17**

Şekil 2.9: UV Dedektör Ünitesi [3]**……...18**

Şekil 2.10: Refraktif İndex Dedektör Ünitesi [3]**.....19**

Şekil 3.1: Ham Petrolün Atmosferik Destilasyonu**.....21**

Şekil 3.2: Atmosferik Destilasyon Düzeneği**…….....21**

Şekil 3.3: Petrol Kalıntısının Malten ve Asfalten Fraksiyonlarına Ayrılması **.....22**

Şekil 3.4: Sokslet Düzeneği**……...23**

Şekil 3.5: Dara Düzeneği**……...24**

Şekil 3.6: Yüksek Performanslı Likit Kromatograifisi Düzeneği**.....25**

Şekil 4.1: Ham Petrollerin DARA Analiz Sonuçları **.....28**

Şekil 4.2: Beşikli Petrolü Aromatik Fraksiyonunun HPLC Analizi **.....29**

Şekil 4.3: Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları Dağılımı **.....29**

Şekil 4.4: Beşikli Petrolü Doymuş Fraksiyonunun HPLC Analizi**.....30**

Şekil 4.5: Beşikli Petrolü Doymuş Alt Fraksiyonları % Dağılımı**.....30**

Şekil 4.6: Irak Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC Analizi **.....31**

Şekil 4.7: Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları % Dağılımı**..... .....32**

Şekil 4.8: Irak Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC Analizi**.....33**

Şekil 4.9: Irak Petrolü Doymuş Alt Fraksiyonları Dağılımı **33**

Şekil 4.10: Çelikli Petrolü Aromatik Fraksiyonunun HPLC Analizi **34**

Şekil 4.11: Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları Dağılımı **34**

Şekil 4.12: Çelikli Petrolü Doymuş Fraksiyonunun HPLC Analizi **35**

Şekil 4.13: Çelikli Petrolü Doymuş Alt Fraksiyonları Dağılımı **36**

Şekil 4.14: Beşikli Ham Petrolü, Ham Petrol Kalıntısı ve Malten Fraksiyonu H NMR Spektrumu **37**

Şekil 4.15: Beşikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Spektrumu **39**

Şekil 4.16: Beşikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu **40**

Şekil 4.17: Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu **42**

Şekil 4.18: Irak Petrolü, Petrol Kalıntısı ve Malteni H NMR Spektrumu **44**

Şekil 4.19: Irak Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Spektrumu **45**

Şekil 4.20: Irak Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu **47**

Şekil 4.21: Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu **48**

Şekil 4.22: Çelikli Petrolü, Petrol Kalıntısı ve Malten H NMR Spektrumu **50**

Şekil 4.23: Çelikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Spektrumu **51**

Şekil 4.24: Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonu H NMR Spektrumu **53**

Şekil 4.25: Çelikli Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları **54**

Şekil 4.26: Beşikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu **56**

Şekil 4.27: Beşikli Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu **57**

Şekil 4.28: Beşikli Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu **58**

Şekil 4.29: Irak Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu **60**

Şekil 4.30: Irak Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu **61**

Şekil 4.31: Irak Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu **62**

Şekil 4.32: Çelikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu **64**

Şekil 4.33: Çelikli Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu **65**

Şekil 4.34: Çelikli Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu **67**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Petrolün Elementel Bileşimi [1]..... 2

Tablo 2.2: Petroldeki Hidrokarbon ve Heteroatom Bileşikleri [1].....4

Tablo 2.3: Petrollerin Yapısına göre Sınıflandırılması [3].....5

Tablo 2.4: Ham Petrollerin API Gravitelerine göre Sınıflandırılması[21].....8

Tablo 4.1: Ham Petrollerin API Graviteleri ve Asfalten Yüzdeleri 27

Tablo 4.2: H NMR Bant Aralıkları……..…….36

Tablo 4.3: Beşikli Petrolü H NMR Sonuçları…….....37

Tablo 4.4: Beşikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonları H NMR Spektrumu 38

Tablo 4.5: Beşikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları.....40

Tablo 4.6: Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Analizi Sonuçları 41

Tablo 4.7: Irak Petrolü, Petrol Kalıntısı ve Malteni H NMR Sonuçları.....43

Tablo 4.8: Irak Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Sonuçları.....45

Tablo 4.9: Irak Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları 46

Tablo 4.10: Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları.....48

Tablo 4.11: Çelikli Petrolü, Ham Petrol Kalıntısı ve Malten H NMR Sonuçları.....49

Tablo 4.12: Çelikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Sonuçları 51

Tablo 4.13: Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonu H NMR Sonuçları.....52

Tablo 4.14: Çelikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonu H NMR Sonuçları 53

Tablo 4.15: Beşikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analizi Sonucu.....55

Tablo 4.16: Beşikli Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu.....56

Tablo 4.17: Beşikli Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu.....58

Tablo 4.18: Irak Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu.....59

Tablo 4.19: Irak Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu.....60

Tablo 4.20: Irak Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu.....62

Tablo 4.21: Çelikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu 63

Tablo 4.22: Çelikli Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu.....**64**

Tablo 4.23: Çelikli Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu.....**66**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C	: Karbon
H	: Hidrojen
S	: Kükürt
SiO_2	: Silika Jel
C_7H_{16}	: N-heptan
C_7H_8	: Toluen
C_6H_{14}	: Petrol Eteri
CH_3OH	: Metanol
H_2S	: Hidrojen Sülfür

Kısaltmalar	Açıklama
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
GC	: Gas Chromatography
HPLC	: High Performence Liquid Chromatography
DARA	: Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten
SIMDIS	: Simulated Distillation
SEK:	:Size Exclusion Kromatografi
TLC:	:Thin Layer Chromatography

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL KALINTISI DOYMUŞ ve AROMATİK KESİMLERİNİN MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşe Ceyda ALPAK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

II. Danışman : Doç. Dr. Solmaz AKMAZ

Dünyadaki hafif ham petrol kaynaklarının azalmasıyla birlikte ağır petrollerden yakıt ve petrokimyasal ham madde ihtiyacını karşılamak gün geçtikçe daha önemli hale gelmiştir. Benzer olarak, petrolün kalıntısının da bu ihtiyaç doğrultusunda önemi artmıştır. Daha önceleri petrol kalıntısı için proses seçenekleri azdı ve petrol kalıntısı sadece asfalt üretiminde, koklaştırmada veya rafineri yakıtı olarak kullanılmaktaydı. Akaryakıt fiyatlarının artması ve çevresel sebepler yeni jenerasyon proses alternatiflerine ve petrol kalıntısının etkili bir şekilde geliştirilmesine sebep oldu. Petrol kalıntısını oluşturan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürülmesi ve ağır petrollerin belirli kaynama noktası aralığında fraksiyonlara dönüştürülebilmesi için bu maddelerin kimyasal, fiziksel ve termodinamik özelliklerinin ve uygun dönüşüm proseslerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu bağlamda bu çalışmada ağır petrol doymuş ve alt kesimlerinin ayrılmasını açıklamak ve moleküler özelliklerini belirlemek amaçlanmıştır.

Çalışma süresince Türkiye'de Beşikli ve Çelikli bölgelerinden ve Irak Kerkük'te Tawke bölgesinden çıkarılmış olan ham petrollerin atmosferik kalıntılarının moleküler yapısı incelenmiştir. Bu inceleme ilk önce ham petrollerin malten fraksiyonunun destilasyon, ekstraksiyon, karıştırma ve süzme işlemleri sonucunda elde edilmesiyle başlamıştır. Elde edilen malten fraksiyonları DARA analiziyle aromatik, doymuş ve reçine fraksiyonlarına ayrılmıştır. DARA analizinde elde edilen aromatik ve doymuş petrol fraksiyonları HPLC cihazında alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Her bir fraksiyonun ^{1}H NMR analizleriyle hidrojen atomlarının türlerine göre dağılımları incelenmiştir. SIMDIS analiziyle de her bir petrol kalıntısının kaynama noktası değişimi saptanmıştır. Tüm analizlerin sonucunda detaylı moleküler inceleme yapılmıştır.

Haziran 2019, 89 sayfa.

Anahtar kelimeler: Petrol, Petrol Kalıntısı, Malten, Asfalten, Doymuş, Aromatik, Reçine, Dara Fraksiyonları, HPLC, H NMR, SIMDIS, Fraksiyonlandırma, Destilasyon, Sokslet

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DETERMINATION of MOLECULAR PROPERTIES of PETROLEUM RESIDUE and ITS SATURATE and AROMATIC FRACTIONS

Ayşe Ceyda ALPAK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Solmaz AKMAZ

With the decrease in light crude oil resources in the world, it has become more and more important to meet the need for fuel and petrochemical raw materials from heavy oils. Similarly, the importance of oil residues has increased in line with this need. Previously, the process options for oil residues were scarce and oil residues were used only in asphalt production, coking or refinery fuel. The rise in fuel prices and environmental factors have led to new generation process alternatives and the efficient development of oil residues. Chemical, physical and thermodynamic properties and suitable conversion processes of these substances need to be known in order to convert the high molecular weight compounds constituting the petroleum residue into lower molecular weight compounds and to convert heavy oils into fractions within a certain boiling point range. In this context, the aim of this study is to explain

the separation of saturated and aromatic sub-segments of heavy petroleum and to determine their molecular properties.

During the study, molecular properties of atmospheric residues that gained from Turkey's Celikli and Besikli region and Iraq Kirkuk Tawke region was examined. This investigation was first started with the distillation, extraction, mixing and filtration of the maltenes fraction of crude oils. Maltenes fractions were separated into aromatic, saturated and resin fractions by DARA analysis. The aromatic and saturated petroleum fractions which obtained in DARA analysis were subdivided on HPLC. The distribution of hydrogen atoms according to their species was examined by 1H NMR analysis of each fraction. SIMDIS analysis determined the change of boiling point of each oil residue. As a result of all analyzes, detailed molecular examination was performed.

June 2019, 89 pages.

Keywords: Petroleum, Petroleum Residue, Maltenese, Asphaltene, Saturated, Aromatic, Resins, SARA Fractions, HPLC, H-NMR, SIMDIS, Fractination, Distillation Soxhlet

1. GİRİŞ

Günümüzde enerjinin elde edilmesi ve kullanımı ülkelerin en önemli gelişmişlik göstergelerinden biridir. Enerjinin elde edildiği kaynaklar her geçen gün çeşitlense bile kullanılan farklı birincil enerji kaynakları içerisinde petrol kullanımı hala önemli bir yer tutmaktadır. Dünyadaki hafif ham petrol kaynaklarının gün geçtikçe azalması, yakıt ve petrokimyasal ham madde ihtiyacını karşılamak için ağır petrolleri daha önemli hale getirmektedir. Benzer olarak, petrolün destilasyon kalıntısının da bu ihtiyaç doğrultusunda önemi artmıştır. Daha önceleri destilasyon kalıntısı sadece asfalt üretiminde, koklaştırmada veya rafineri yakıtı olarak kullanılırken yakıt fiyatlarının artması ve çevresel sebepler yeni proses alternatiflerine ve kalıntıların etkili bir şekilde geliştirilmesine sebep olmuştur.

Ağır petrol ve petrol kalıntılarının yararlanılabilir ürünlere dönüştürülebilme potansiyelleri hafif petrollere göre daha kısıtlıdır. Kalıntıların daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürülmesi için kimyasal, fiziksel ve termodinamik özelliklerinin ve uygun dönüşüm proseslerinin bilinmesi gerekir.

Bu çalışmada üç farklı petrol türünün atmosferik kalıntılarının doymuş ve aromatik alt kesimlerinin moleküler düzeyde incelenmesi hedeflenmiştir. Ağır petrollerden atmosferik destilasyon sonrası elde edilen petrol kalıntıları DARA (Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten) tekniğiyle doymuş, aromatik, reçine ve asfalten fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu işlemden sonra örneklerin daha ileri fraksiyonlanması Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ile yapılarak, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve SIMDIS analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Böylece petrol kalıntısı için ileri bir tanımlama ile daha fazla kullanım alanı oluşturulması planlanmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 PETROL

Petrol, modern toplumda tüketilen en önemli maddelerden biridir. Her alanda kullanılan plastikler ve diğer ürünler için sadece hammadde değil aynı zamanda enerji, sanayi, ısıtma ve ulaşım için de yakıt sağlar. Petrol, genellikle az miktarda azot, oksijen ve kükürt içeren bileşiklerin yanı sıra eser miktarda metal içeren bileşikler bulunduran son derece kompleks bir hidrokarbon karışımıdır. Petrol, çıkarıldığı bölgeye bağlı olarak, uçucu madde bileşimi, özgül ağırlık ve viskozite bakımından büyük ölçüde değişebilen özelliklere sahiptir. Petrol, geniş ölçüde değişken bileşenlerin ve oranların bir karışımı olduğu için rengi de açık sarıdan siyaha kadar farklılık gösterebilir [1].

Petrolün oluşumu hakkında birçok teori ileri sürülmüştür. Bu teoriler arasında en çok kabul göreni "foraminifera" teorisidir. Bu teoriye göre, denizlerde yaşayan foraminifera isimli mikroorganizmalar, karalardan kopan parçalar ile birlikte sürüklenerek deniz diplerinde birikirler. Burada, yüksek basınç, sıcaklık ve aneorobik bakteriler etkisi ile değişikliğe uğrayarak yağ ve gaz haline dönüşürler. Bu olay ham petrolün oluşmasını sağlar. Bu teorinin mantıksal yönü ise petrol içinde bulunan vanadyumdur. Çünkü karalardaki canlıların kanı içerisinde bulunan demire karşılık deniz canlılarında vanadyum bulunmaktadır [2].

Tablo 2.1: Petrolün Elementel Bileşimi[1]

Element	**% (Ağırlıkça)**
C	84-87
H	11-14
O	0,1-0,5
N	0,1-2
S	0,5-6
Metaller (Ni ve V)	0-0,1

Tablo 2.1'de de belirtildiği gibi ham petroller başlıca karbon, hidrojen, kükürt, azot, oksijen ve organometalik bileşiklerden oluşur. Ham petrol içerikleri kaynaklarına bağlı olarak birbirlerinden farklılık gösterir.

Petroller;

-Parafin (alkanlar, doymuş hidrokarbonlar)

-Naften (sikloalkan, sikloparafin)

-Aromatik

-Asfalten ve reçine bileşikleri içerir.

2.1.1. Petrolün Bileşimi

Petrol içinde moleküler çeşitlilik o kadar fazladır ki, tek bir ham petrol için bile tam bir bileşen tanımı mümkün değildir. Petrol bileşimi, her bir kuyunun derinliği ile ortaya çıkan herhangi bir varyasyona ek olarak alanın konumu ve yaşı ile de değişebilir.

Çok genel anlamda (ve temel analizlerden gözlemlendiği gibi) petrol, bitüm ve petrol kalıntısı; hidrokarbonlar, azot bileşikleri, oksijen bileşikleri, kükürt bileşikleri ve metalik bileşenlerin karmaşık bir bileşimi olmaktadır. Petrolün moleküler bileşimi üç bileşik sınıfı olarak tarif edilebilir: doymuşlar, aromatikler ve heteroatomları (sülfür, oksijen veya azot) içeren bileşikler [1].

2.1.1.1. Hidrokarbon Bileşikler

Tablo 2.2: Petroldeki Hidrokarbon ve Heteroatom Bileşikleri [1]

Petroldeki Hidrokarbon ve Heteroatom Bileşikleri	
Sınıf	**Bileşen Yapısı**
Doymuş Hidrokarbonlar	n-parafinler izo-parafiler sikloparafinler alkil yan zincirli halkalı yapılar
Doymamış hidrokarbonlar	
Aromatik hidrokarbonlar	Benzenler Aromatik yapılar Aromatik-Sikloalkiller Halkalı yapıdaki alkiller
Doymuş heteroatomlar	Alkil sülfidler Siklo sülfidler Halkalı yapıdaki alkiller
Aromatik heteroatomlar	Furanlar Tiyofenler Piroller Piridinler Amfoterik (asit-baz) yapılar Halkalı yapıdaki alkiller

Petrolün hidrokarbon bileşiklerini 3 sınıfta inceleyebiliriz;

1.Parafinler; Düz veya dallı zincirli doymuş hidrokarbonlar olan, ancak herhangi bir halka yapısı olmayan bileşikler

2. Naftenler; Her biri bir veya daha fazla parafinik yan zincire (alisiklik hidrokarbonlar) sahip olabilen ve birden fazla halka içerebilen doymuş hidrokarbon bileşikler

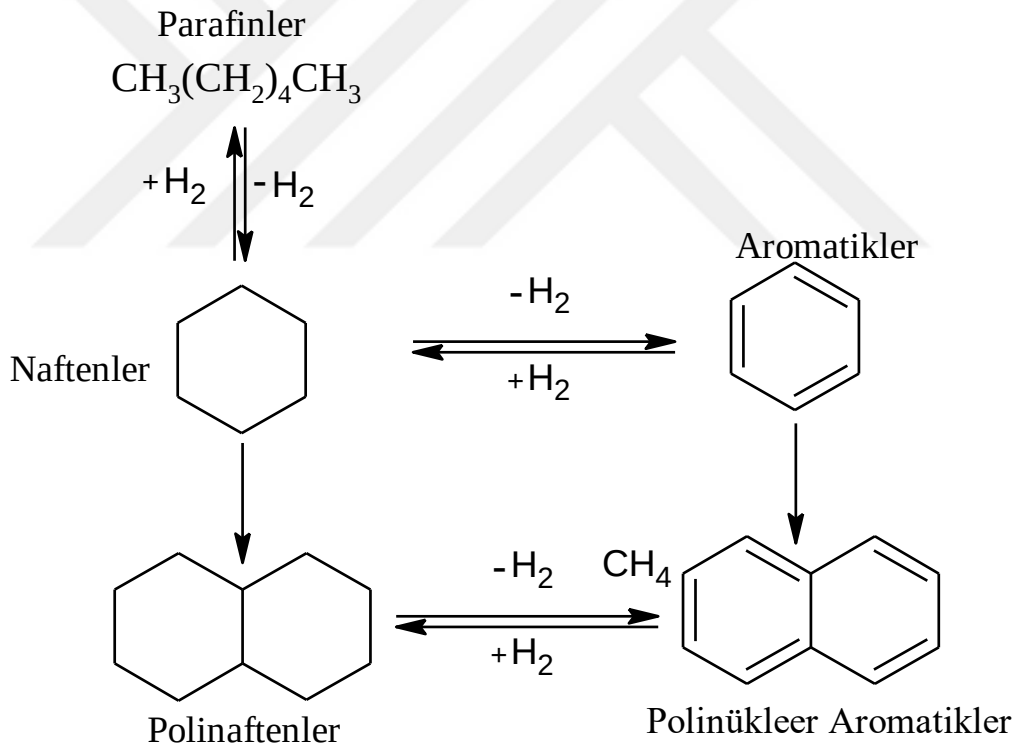
3. Aromatikler; Naften halkaları ve / veya parafinik yan zincirler ile bağlantılı olabilen benzen, naftalen ve fenantren halka yapıları gibi bir veya daha fazla aromatik çekirdek içeren hidrokarbon bileşikler

Tablo 2.3: Petrollerin Yapısına göre Sınıflandırılması [3]

Petrol Sınıfı	250-300°c arası fraksiyon bileşenleri, %ağırlık				
	Parafin	**Naften**	**Aromatik**	**Reçine**	**Asfalten**
Parafinik	46-61	22-32	12-25	1.5-10	0-6
Parafinik-Naftenik	42-45	38-39	16-20	1-6	-6
Naftenik	15-26	61-76	8-13	eser miktar	0-6
Parafinik-Naftenik-Aromatik	27-35	36-47	26-33	0.5-1	0-10
Aromatik	0-8	57-78	20-25	0-0.5	0-20

Parafinik Hidrokarbonlar

Ham petrolde parafinlerin oranı petrol türüne göre değişir ve herhangi bir ham petrolün içinde parafinik hidrokarbonların oranı genellikle artan molekül ağırlığıyla azalır.



Şekil 2.1: Hidrokarbon Bileşikleri Arasındaki İlişki [3]

Naftenler (sikloparafinik hidrokarbonlar)

Şimdiye kadar çok az sayıda naften yapısı izole edilmiş olsa da, sikloheksan türevleri, siklopentan türevleri ve dekahidronaftalen (dekalin) türevleri büyük ölçüde petrol

fraksiyonlarında bulunmaktadır. Petrol ayrıca terpenler gibi polisiklik naftenleri de içerir ve bu tür moleküller kaynama noktası 150 ˚C-200 ˚C olan benzin fraksiyonlarında bile bulunabilir. Petrol fraksiyonunun molekül ağırlığı (veya kaynama noktası) arttıkça, fraksiyondaki sikloparafinik (naftenik) türlerin miktarında da bir artış olur [1].

Aromatik Hidrokarbonlar

Naftenik hidrokarbonlarda olduğu gibi aromatik bileşiklerde de bazı karbon atomları birbirlerine aromatik bağlarla bağlanmışlardır. Aromatik yapının genel formülü C_nH_{2n-6}'dır, en basit aromatik bileşik benzenin formülü C_6H_6'dır. Polinükleer (polisiklikaromatik hidrokarbonlar, PCA veya PAH) en karmaşık yapılı aromatik hidrokarbonlardır ve ham petrolün ağır fraksiyonlarında bulunurlar. Aromatik halkalara bağlı alifatik ve/veya naftenik zincirler, azot, kükürt, oksijen atomları ve vanadyum, nikel kompleksleri bulunabilir [4].

2.1.1.2. Hidrokarbon olmayan bileşikler

Ham petrol; kükürt, azot ve oksijen içeren bileşikler olmak üzere kayda değer miktarda organik non-hidrokarbon bileşenleri ve daha küçük miktarlarda, organometalik bileşikler ve kolloidal süspansiyondaki inorganik tuzları içerir. Bu bileşenler, ham petrolün tüm kaynama aralığı boyunca görünürler, fakat esas olarak daha ağır fraksiyonlar ve uçucu olmayan petrol kalıntısında yoğun şekilde bulunurlar. Bazı fraksiyonlardaki konsantrasyonları oldukça küçük olsa da etkileri önemlidir.

Kükürtlü Bileşikler

Kükürt bileşiklerinin tipi ve miktarı ham petrolün çıkarıldığı yere göre değişir. Ham petrolün yoğunluğu ne kadar yüksekse, kükürt içeriği o kadar yüksek olur; ham petrol içindeki toplam kükürt, hafif petrollerde % 0.04'den ağır petrollerde % 5.0'e kadar değişiklik gösterebilir [1]. Kükürt, ham petrolde hidrojen sülfür (H_2S) olarak veya merkaptanlar, tiofenoller, sikloalkanetioller tiyofen, benzotiyofen, alkilbenzotiyofenler gibi bileşikler halinde veya elemental kükürt olarak bulunur [2]. Petrol rafinasyonundan elde edilen son üründeki kükürt bileşiklerinin varlığı genellikle zararlı etkiler yaratır. Hidrojen sülfür, merkaptan ve elementel kükürt rafineri proses ünitelerinde korozyona sebep olurlar.

Oksijenli Bileşikler

Organik bileşiklerdeki oksijen, doğada çeşitli biçimlerde (R-OH, Ar-OH, R-O-R', R-$C0_2$H, Ar-$C0_2$H, R-$C0_2$R, Ar-$C0_2$R, R_2C=O) bulunabilir; bu nedenle, oksijen içeren bileşiklerin petrolde bulunması şaşırtıcı değildir. Ham petrolün toplam oksijen içeriği genellikle % 2'den daha azdır.

Azotlu Bileşikler

Genel olarak, ham petrolün azot içeriği düşüktür ve % 0.1-% 0.9 arasındadır.

Metalik Bileşikler

Tüm ham petrollerde metaller (ağır metaller dahil) bulunur. Bileşimleri, % 0,01 ila % 0,04 arasında değişir. Ham petrollerde yaklaşık otuz farklı metal bulunur. En yaygın olanları vanadyum, nikel, demir, çinko, civa, bor, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyumdur [2]. Petrolün yakıta dönüştürülebilmesi için metal konsantrasyonlarının azaltılması gerekir [1].

2.1.2. Petrolün Özellikleri

Ham petrol, 1'den 60'a kadar karbon atomu içeren hidrokarbon moleküllerin karışımıdır. Hidrokarbonların özellikleri, moleküllerindeki karbon ve hidrojen atomlarının sayısına ve dizilimine bağlıdır. Ham petrollerin bileşimi ve buna bağlı olarak yoğunluğu, viskozitesi ve rengi çıkarıldıkları bölgeye göre değişiklik gösterir.

Petrolün rafinerilerde işlenmesi sırasında en uygun proses şartlarının belirlenmesi amacıyla petrollerin başlıca spesifik özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Bunlardan en önemlileri yoğunluk, spesifik gravite ve API (American Petroleum Institute) gravitesidir [5]. Çıkarılan ham petrol, API gravite değerinin yüksekliği ve içerdiği kükürt azlığı oranında değerlidir.

2.1.2.1. API gravite

API ham petrolü yoğunluklarına göre sınıflandıran uluslararası bir sistemdir. API gravite değeriyle ham petrolün hafifliği arasında ters orantı vardır. Hafif petroller düşük karbonlu, yüksek hidrojenli bir yapıda olmaları nedeniyle spesifik graviteleri düşüktür ve API graviteleri yüksektir. Bu tip hafif petrollerin yapısında daha çok parafin molekülleri bulunur ve bu petrollerden benzin ve hafif petrol ürünlerinin eldesi daha kolaydır. Yüksek karbonlu, düşük

hidrojenli, naftenik ve aromatik molekülleri daha fazla bulunduran petrollerde ise API gravite derecesinin düşük olduğu görülür [4]. API gravite aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$\text{API} = \frac{141.5}{spes.gravite(15°)} - 131.5$$

Tablo 2.4: Ham Petrollerin API Gravitelerine göre Sınıflandırılması[21]

Ham Petrol Türü	API Gravite
Hafif Petroller	API>38
Orta Ağırlıkta Petroller	38>API>29
Ağır Petroller	29>API>8.5
Çok Ağır Petroller	API<8.5

2.1.2.2. Kükürt İçeriği

Ağır ham petroller yüksek kükürt ve metal miktarından dolayı düşük kaliteli olarak sınıflandırılır ve akışkan hale gelebilmeleri için ısıtılmaları gerekir. Önemli miktarlarda hidrojen sülfür veya diğer reaktif sülfür bileşikleri içeren ham petrollere 'sour' (acı), az kükürtlü olanlara "sweet" (tatlı) ham petrol denir.

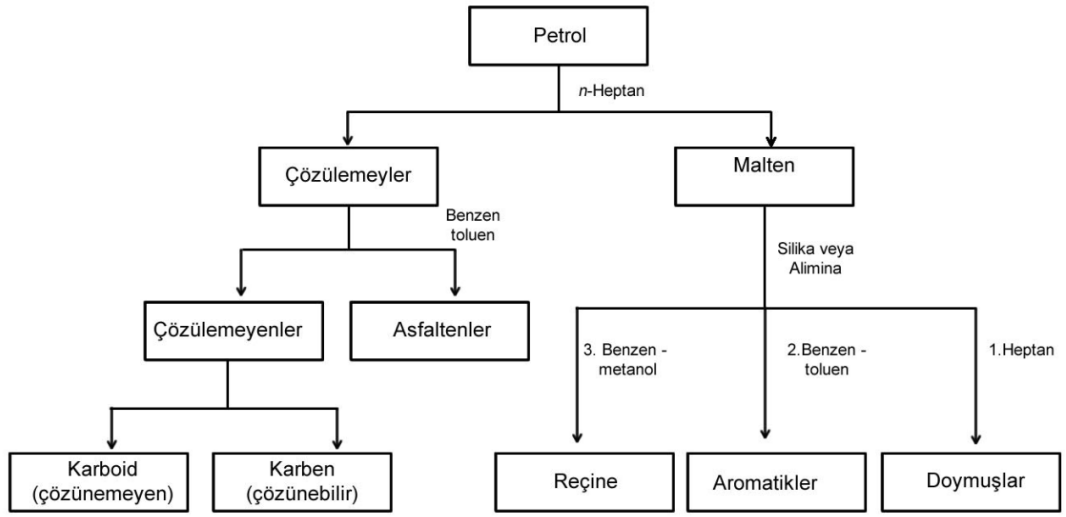
Hidrojen sülfür, rafineri proses ünitelerinde korozyona neden olan koşullardan en önemlisidir. Diğer korozif bileşikler elementel kükürt ve merkaptanlardır. Korozif kükürt bileşikleri kötü kokuludur. Rafineri ekipmanları, boru sistemleri ve tankların yapımında kullanılan demir ve çelik malzemeye kükürtlü bileşiklerin korozif etkisiyle piroforik demir sülfat oluşur. Kükürtlü bileşikler içeren petrol ürünlerinin yanmasıyla, SOx gibi istenmeyen maddeler açığa çıkar [4].

2.1.3. Hafif Petroller

Hafif ham petroller daha az metal ve kükürt bileşenleri ihtiva eder. Renkler açık olur, hafif kıvamlıdırlar ve vizkoziteleri düşüktür. API gravitesi 20°'nin üzerinde olan hafif petrollerin kükürt içeriği ağırlıkça % 2'nin altındadır. Renkleri ise koyu kahve-yeşilimsidir. Hafif petroller, ağır fraksiyonlara göre daha değerli olan hafif ve orta destilat ürünleri verirler ve daha yüksek fiyata satılırlar.

2.1.4. Ağır Petroller

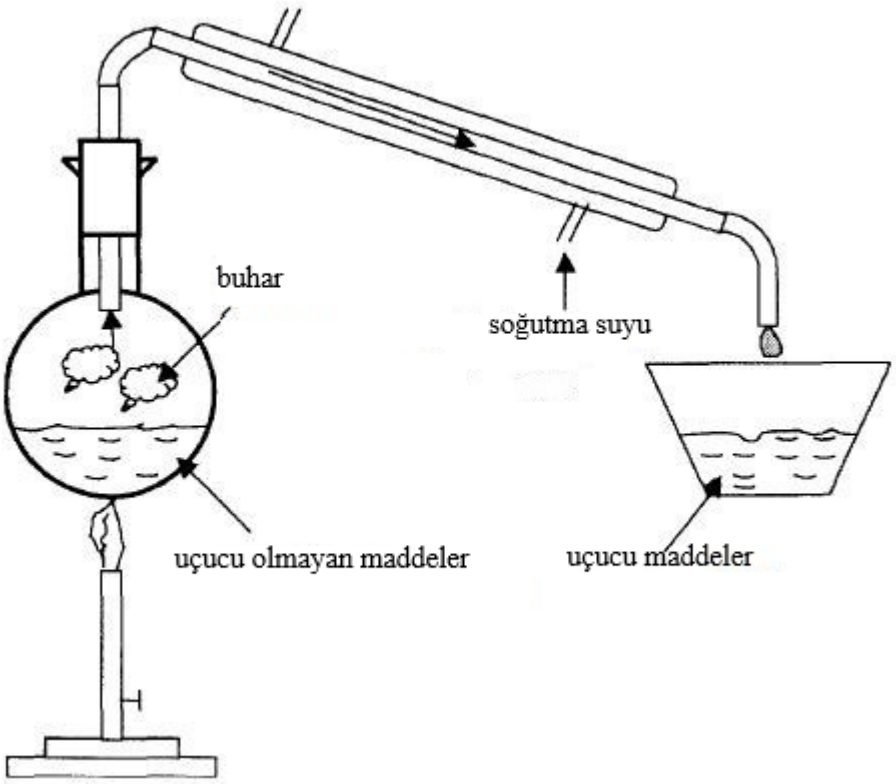
Ağır petroller, hafif petrollerden çok daha yüksek bir viskoziteye ve daha düşük API gravitesine sahiptir. Genel olarak ağır petrol terimi API gravitesi 20°'nin altında olan ve kükürt içeriği ağırlıkça %2'den fazla olan petroller için kullanılır [1]. Hafif petrollere kıyasla daha koyu renklerde ve daha viskoz olurlar.



Şekil 2.2: Ağır Petrolün Çözücüler Yardımıyla DARA Kesimlerine Ayrılması [10]

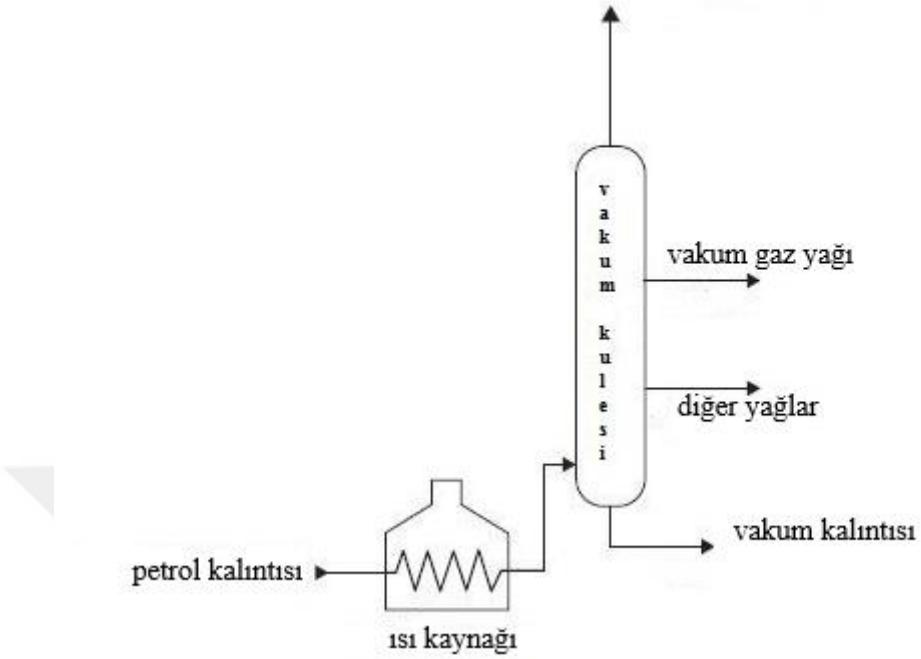
2.1.4.1. Ağır Petrol Kalıntısı

Petrol kalıntısı, destilasyon işlemi sonrası petrolün belli sıcaklığa kadar kaynayabilen uçucularının uzaklaştırılmasından sonra elde edilen kısmına denir. Petrol kalıntısı siyah, viskoz malzemelerdir ve ham petrolün atmosferik basınç altında (atmosferik kalıntı) veya azaltılmış basınç altında (vakum kalıntısı) damıtılmasıyla elde edilir. Atmosferik destilasyon sonrasında atmosferik kalıntı, atmosferik destilasyon kalıntısının vakum destilasyon kulesinde işlenmesi sonrasında da vakum destilasyonu kalıntısı elde edilir. Ham petrolün yapısına bağlı olarak oda sıcaklığında sıvı (genellikle atmosferik kalıntı) veya neredeyse katı (genellikle vakum kalıntı) olabilirler. Atmosferik destilasyonda sıcaklık genellikle 350 °C'nin altında tutulur, çünkü petrol bileşenlerinin termal ayrışma oranı bu sıcaklığın altındadır.



Şekil 2.3: Destilasyon Ünitesi [2]

Vakum destilasyonunun en önemli avantajı, daha ağır materyallerin atmosferik basınçta gerekenden daha düşük sıcaklıklarda destilasyonuna imkan sağlamasıdır. Böylece bileşenlerin termal krakingi önlenmiş olur. Vakum kulesine atmosferik kalıntının giriş sıcaklığı genellikle 425 °C'yi aşmazken destilasyon kulesinin altından alınan petrol fraksiyonlarının kaynama noktası 535˚C'nin üstündedir.



Şekil 2.4: Vakum Destilasyonu Ünitesi [1]

2.2. HAM PETROL ANALİZLERİNDE KROMATOGRAFİ UYGULAMALARI

2.2.1. Size Exclusion Kromatografi (SEK)

Kolon dolgusu ve numune bileşenleri arasında spesifik etkileşimler olmadıkça, moleküler büyüklük veya kolon dolgusunun ortalama gözenek boyutuna göre hidrodinamik hacmi, SEK veya jel geçirgenlik kromatografisindeki tutunma süresini belirler. Bu yöntemde ilk önce yüksek moleküler ağırlıklı malzemeler ayrışır ve daha sonra küçük moleküllerin ayrışması gerçekleşir. Bileşen moleküllerinin büyüklüğe dayalı olarak ayrılması, SEK tarafından moleküler ağırlık dağılımının belirlenmesinin temelini oluşturur. SEK düşük çözünürlüklü bir tekniktir. Bazı durumlarda iyi ayrılmış pikler görülebilmesine rağmen, fosil veya fosil yakıtından türetilen örnekler için SEK kromatogramları genellikle moleküler büyüklüğe dayalı analitlerin dağılımını yansıtan geniş ve sürekli ayrılma profili göstermektedir. Genel olarak, SEK, ham petrollerin atmosferik veya vakum kalıntısı ve asfaltenler gibi yüksek moleküler ağırlıklı kömür ve petrokimya örneklerinin moleküler ağırlık dağılımlarını elde etmek için kullanılır. Moleküler ağırlık (sayı-ortalama Mn ve ağırlık-ortalama Mw) dağılımı verileri, bu ürünlerin işlenmek üzere kalitesini ve uygunluğunu değerlendirmek, kimyasal işlem sırasında

değişiklikleri izlemek ya da destilasyon ve kolon kromatografisi ile elde edilen fraksiyonları değerlendirmek için kullanılmaktadır [6].

2.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

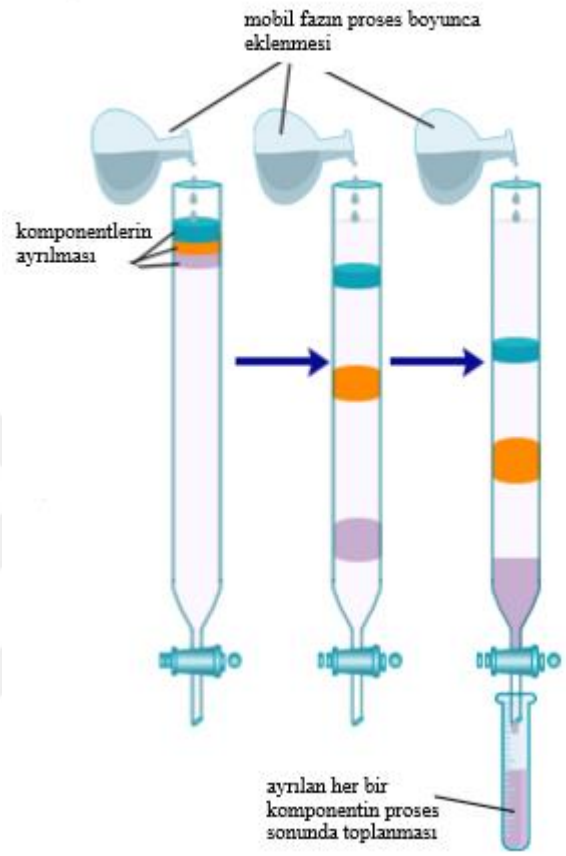
İTK basit, hızlı, sağlam ve ucuz bir tekniktir, ancak genellikle kantitatif veya yeterince duyarlı olarak kabul edilmemiştir [7]. Petrol analizi için İTK'nin avantajları; yüksek numune verimi, standartların ve örneklerin eş zamanlı olarak işlenmesi ve tüm fraksiyonlar plakada kaldığı ve tespit edilebildiği için fraksiyonlanma veya asfaltlaşma olmaksızın tüm numunenin analiz edilebilmesidir [18]. Sabit faz olarak silika jel (SiO_2), alüminyumoksit(Al_2O_3) ve toz selüloz gibi dolgu malzemeleri kullanılan bu kromatografi tekniğinde adsorbsiyonla ayırma gerçekleştirilir. İTK en iyi orta ve ağır destilatların analizi için uygundur ve HPLC ve GC ile tamamlayıcı olarak kullanılır. Daha hafif destilatların analizinde kullanılabilmesi gelişme ve kurutma aşamalarında bileşiklerin buharlaşmasının kontrol altına alınmasıyla sağlanabilir [7].

2.2.3. Kolon Kromatografisi

Silika jel veya alümina gibi adsorbanlar kullanılan açık kolon sıvı kromatografisi (OCLC), fosil yakıtların ve ham petrollerin hidrokarbon grup tiplerine ayrılması için yoğun olarak kullanılır. Ham petroller bu teknik kullanılarak doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, reçineler ve asfaltenler olarak fraksiyonlarına ayrılabilirler [8]. Bu ayrımlar, iyi bilinen tutulma ve elüsyon mekanizmalarına dayanır ve uygun adsorbanlar ve çözücüler veya çözücü karışımları kullanılarak gerçekleştirilir. Genel olarak polarite farklılıklarından kaynaklanan adsorban ve numune, çözücü ve numune ile çözücü ve adsorban arasındaki etkileşimler örneğin tutulma sürecini belirler. Uygun adsorban ve çözücü ile, polariteleri farklı olan bileşenler polariteleri ile zıt bir şekilde hareket ederler [6].

Kolon ayrılacak örneğe uygun olarak seçilen çok ince, adsorban partiküllerle doldurulur. Tüm deney boyunca kolonun üstü açık bırakılır. Örnek kolona yüklenmeden önce küçük miktarda çözücü ile çözülür. Bundan sonra çözücü devamlı şekilde ilk fraksiyon ayrılana kadar eklenmeye devam edilir. İlk fraksiyon ayrıldıktan sonra diğer fraksiyonları ayıracak çözücüler

aynı şekilde eklenmeye devam eder ve böylece ayırma işlemi tamamlanmış olur. Bu metodda çözücü sadece yer çekimi etkisiyle hareket eder ve bu sebepten dolayı bu işlemin sürmesi saatler alabilir bu da kolon kromatografisinin en büyük dezavantajıdır.

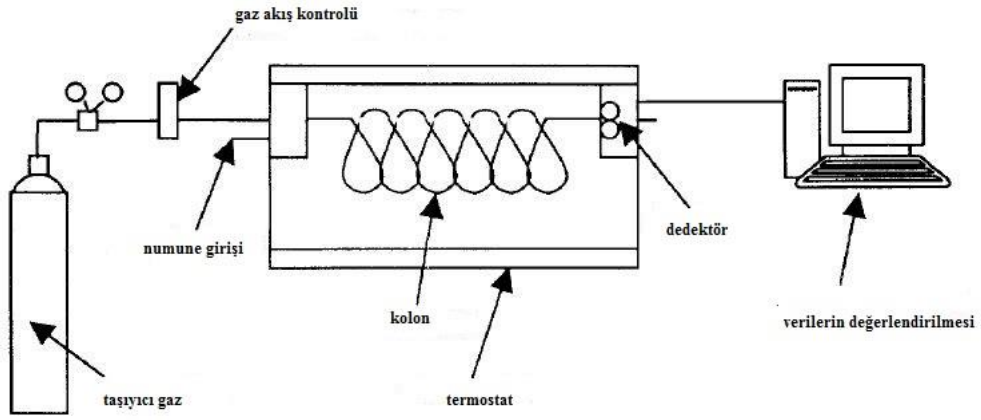


Şekil 2.5: Kolon Kromatografisi Ünitesi [9]

2.2.4. Gaz Kromatografisi (GC)

Gaz kromatografi metotları şu anda ham petrol içindeki hidrokarbonların ölçümü için tercih edilen laboratuar metotlarından biridir, çünkü hassasiyet ve seçimlilik sağlayarak geniş hidrokarbon aralığında analize olanak sağlar. Ayrıca, hidrokarbon kompleks karışımlarının bileşenlerinin belirlenmesi mümkündür [1]. Gaz kromatografisi, çok boyutlu kolon değiştirme sistemi ve hibrit gaz kromatografisi tekniklerinin geliştirilmesiyle; proses kontrolü, proses geliştirme, ürün kalitesinin izlenmesi ve spesifikasyonların belirlenmesi ve atık ve kirlilik analizlerinde endüstri için vazgeçilmez bir teknik olduğunu kanıtlamıştır [11]. Gaz kromatografisinde mobil faz gaz, sabit faz sıvı veya özel durumlarda katıdır. Bu teknikte çok küçük miktarda örneklerin analizi mümkündür, bu da gaz kromatografisinin tercih edilmesindeki en büyük etkenlerden biridir. En büyük dezavantajı analiz edilecek numunelerin

buharlaşarak gaz fazına geçebilmesi gerekliliğidir [3]. Ancak geniş bir sıcaklık aralığında (-50 °C - 430 °C) çalıştırılabildikleri için gazdan, yüksek kaynama noktalı ham petrol kalıntılarına kadar değişen numuneler için analiz yapmayı mümkün kılar. Yüksek sıcaklığa dayanıklı kolonlar, enjeksiyon portları ve yüksek sıcaklıklarda (430 °C'ye kadar) çalışan dedektörler, uçucu hale getirilmesi zor olan malzemelerin analiz edilmesinde yardımcı olur. Analiz sırasında enjektörle cihaza verilen numune enjeksiyon bölümünde buharlaşarak gaz fazına geçer ve gaz mobil fazla kolon boyunca taşınır. Bu taşınma sırasında her bir bileşik kaynama noktasına, moleküler büyüklüğüne ve kolondaki sabit faz ile etkileşimine göre kolon içinde farklı hızlarda taşınarak birbirlerinden ayrılır ve farklı zamanlarda kolondan çıkar. Kolonda alıkonma zamanlarına bağlı olarak bileşenler dedektörde belirlenir ve buna bağlı grafikler çıkar.



Şekil 2.6: Gaz Kromatografisi Ünitesi [6]

2.2.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle (HPLC), gaz kromatografisi arasındaki ana fark, yüksek kaynama noktalı buharlaşmayan örneklerin bu yöntemle analiz edilebilmesidir. Bu fark aynı zamanda yüksek performanslı sıvı kromatografisinin en büyük avantajıdır [16]. Bunun sebebi ağırlığının %80'i kadarı ağır fraksiyonlardan oluşan bazı ham petrollerin 400 ˚C'nin altında buharlaşmamasıdır. HPLC ile analiz edilen numunelerin, analiz için mobil faz olarak seçilen çözücü içinde çözünür olmaları gerekmektedir. Klasik kolon kromatografisine kıyasla HPLC'nin en büyük avantajı kısa sürede çok kesin sonuçlar vermesidir [17].

HPLC cihazında 4 farklı mekanizmayla ayırma yapılabilir;

1)Adsorbsiyon kromatografisi

2)Dağılma kromatografisi
3)İyon değiştirme kromatografisi
4)Jel geçirgenlik kromatografisi

HPLC ile hafif destilatların ayrılması;

İki farklı HPLC tekniği hafif ve ağır benzin destilatlarını; doymuş, aromatik ve olefinik bileşenlere ayırmak için kullanılabilir. Birincisi, silika kolon kullanarak adsorbsiyon kromatografisi tekniğiyle yapılan analiz, ikinci metod silika jel dolgulu veya gümüş kaplı yüklü transfer kromatografisi metodu ve bu teknikte mobil faz olarak n-C_5 kullanılır. Suatoni ve arkadaşları benzinin doymuş, aromatik ve olefinlere ayrılmasını silika kolonda mobil faz olarak perflorokarbon kullanarak yapmışlardır [13].

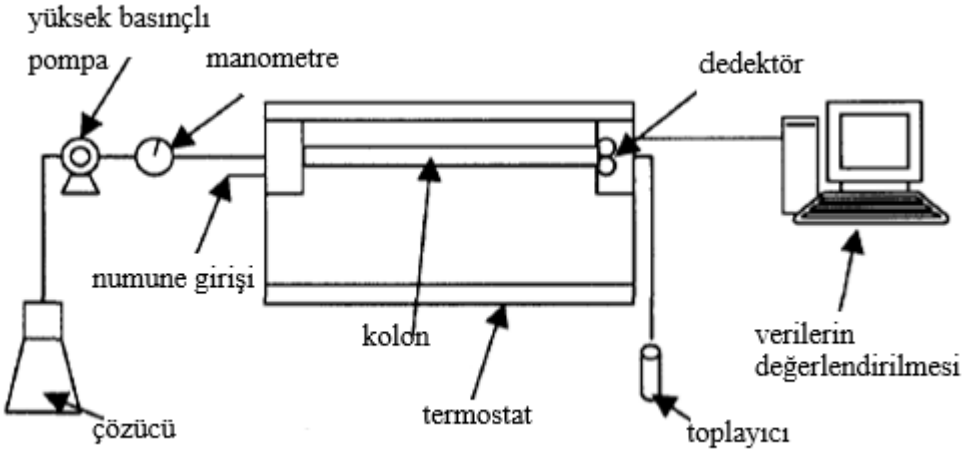
HPLC ile orta destilatların ayrılması; (Jet yakıtı ve dizel yakıtı)

Hidrokarbon grup tip analizinin yapılması dizel yakıtları için oldukça önemlidir. Yapı içindeki olefinlerin belirlenmesi dizel yakıtların kararlılığının saptanması için gereklidir. Aromatiklerin ölçümleri, yanma özelliklerine sahip yapısal özelliklerin korelasyonu için önemlidir. Hayes ve arkadaşları yaptıkları analizde olefin seçici dedektörde mobil faz olarak Freon 123 kullanarak kaynama noktası 400 ˚C'ye kadar olan destilatları doymuş, aromatik ve olefin fraksiyonlarına ayırmayı başarmışlardır [14].

HPLC ile Ham petrolün, bitümün ve petrol kalıntısının ayrılması;

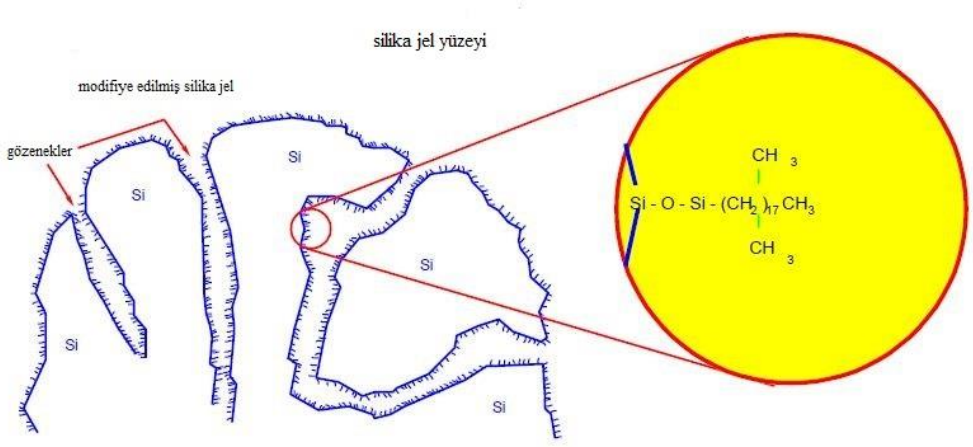
Ham petrollerin, bitümün ve petrol kalıntısının alt fraksiyonlara ayrılması veya aromatik halka sayısına göre ayrılması için hızlı bir semi-preperatif yöntem geliştirilmiştir. Besleme ve ürünler için hidrojenizasyon, katalitik kraking, ekstraksiyon ve ağır destilatların iyileştirilmesi için koklaştırma işlemleri, HPLC ile elde edilen kantitatif hidrokarbon tipi veriler kullanılarak optimize edilebilir. Ağır destilatlar için HPLC metodu hafif destilatlar için kullanılan metoda benzerlik gösterir ancak hidrokarbon tipleri arasındaki düzgün ayrılma, örnekler daha kompleks yapılar olduğundan dolayı daha zordur. Hatta, ağır ve polar bileşenler geri dönüşü olmayacak şekilde sabit faz tarafından absorblanıp kolon bozulmasına sebebiyet verebilir. Ağır petrol

destilatları siklo hekzan gibi düşük polariteli çözücüler içinde çözünebilirler. Bununla birlikte, son derece polar çözücülerde bile, düşük çözünürlükleri nedeniyle asfaltenler ve kömür türevli ürünlerde problem yaşanabilir. Ağır petrol destilatlarının ayrılmasında tek bir kolon genellikle yeterli gelmez. Geniş polarite aralıkları için ayırma işlemleri genellikle birden fazla kolon ve çözücü kullanılmasıyla elde edilir [6].



Şekil 2.7: Yüksek Performanslı Likit Kromatografisi Ünitesi [3]

Hidrokarbonların HPLC ile hem analitik ve hem de preparative ayrılmalarında aminopropilsiloksan bağlı silika, 2-4-dinitroanilinpropilsiloksan bağlı silika veya siyanopropilsiloksan bağlı silika kolonları kullanılır[19]. Amino ve siyanopropilsiloksan kolonlar ham petrolün ve diğer fosil yakıtların grup tip ayrılmalarında yaygın bir şekilde kullanılmıştır [8]. Kolon dolgu malzemeleri genellikle çok incedir (3µm- 50µm). Gözenekler küçüldükçe yüzey alanı artacağından tutunma kapasitesi artar [15].

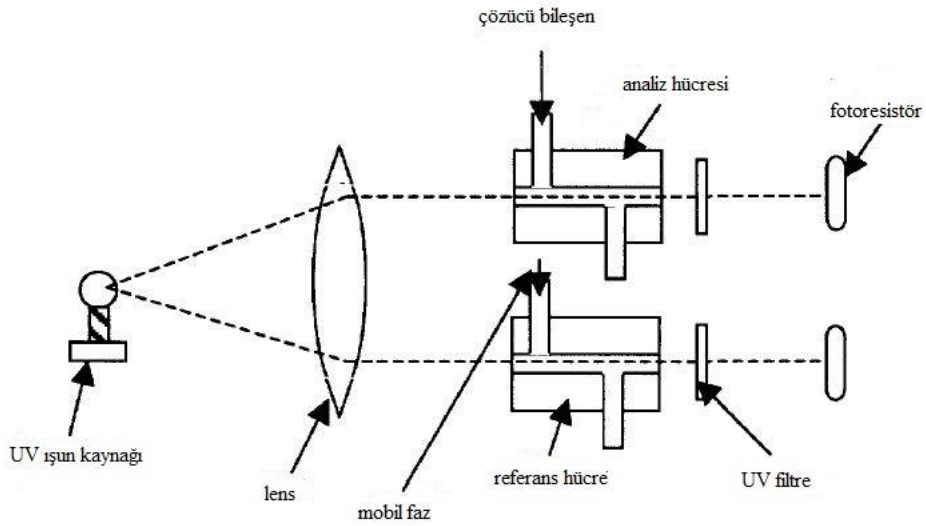


Şekil 2.8: Silika Jel Yüzeyi [15]

UV dedektör

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde en çok kullanılan dedektörlerden biri UV dedektördür. UV ışınlarını absorblayabilen bileşenler bu dedektörle tayin edilebilir. UV dedektörleri nispeten büyük bir dinamik aralığa sahiptir. UV dedektörlerin en büyük avantajları analiz sırasında oluşacak sıcaklık değişikliklerine minimum derecede duyarlı olmalarıdır.

Analiz sırasında mobil faz kolondan çıktıktan sonra analiz hücresi olan kuartz hücreye gider. Analiz hücre ve referans hücre (sadece mobil fazın olduğu hücre) aynı kaynaktan gelen UV ışınlarına maruz kalırlar. Düşük basınçlı civalı lamba veya deteryum lambası UV ışın kaynağı olarak kullanılır. UV ışınlarının şiddeti fotorezistörlerle ölçülür. Analiz sırasında örnek karışım içindeki bileşen kolondan dedektöre geçer ve UV ışınını absorblar bu da fotorezistörün direncinin değişmesine sebep olur. Analiz fotorezistörün ve referans fotorezistörün arasındaki direnç farkı dedektör sinyalini yaratır ve pik olarak ekrana yansıtılır.

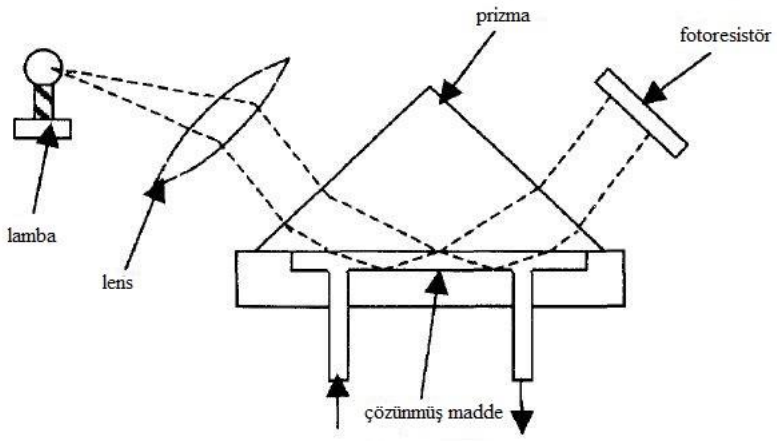


Şekil 2.9: UV Dedektör Ünitesi [3]

Refraktif index dedektör

Bu dedektör, ışığı bükmek veya kırmak için numune moleküllerinin özelliğini kullanır. UV dedektöre kıyasla dezavantajı UV dedektörler kadar hassas olmamasıdır. Refraktif index dedektör numune sıcaklığına oldukça bağlı şekilde analiz yapar. Bu nedenle refraktif indeks dedektörünün termal olarak iyi yalıtılması gerekir. Refraktif index dedektörü UV dedektörlerde olduğu gibi 2 tane hücre içerir: bir tanesi referans hücresi diğeri de analiz hücresidir.

Analiz sırasında lambadan gelen ışık analiz hücreden ve referans hücreden aynı zamanlarda geçer. Saf mobil faz referans hücreden geçerken, içinde örnek çözülmüş mobil faz analiz hücresinden geçer. Eğer analiz hücresinden geçen ışık referans hücreden geçene göre farklı şekilde kırılım gösterirse dedektör sinyal yaratır ve böylece pik oluşur.



Şekil 2.10: Refraktif İndex Dedektör Ünitesi [3**]**

Süperkritik akışkan kromatografisi

Kromatografiye yeni bir yaklaşım, HPLC ayırmalarının seçiciliğini, GC detektörlerinin gücü ile birleştiren süperkritik akışkan kromatografisi (SFC) ile ortaya çıkmıştır. SFC ile HPLC ve GC için zor olan kompleks örneklerin analizi yapılabilir. Petrol endüstrisinde SFC, GC ile analiz edilebilen hidrokarbon aralığını genişletir. SFC, hidrokarbon ve diğer bileşenlerden oluşan karmaşık karışımları analiz etmek için gerekli seçiciliği ve hassasiyeti göstererek hidrokarbon grup ayrımlarını başarıyla yapar [20]. Yüksek kaynama noktalı ve kompleks karışımlar, GC'de kullanılandan daha düşük sıcaklıkta, alev iyonizasyon dedektörü kullanılarak hızlı bir şekilde analiz edilebilir. SFC, ASTM D-5186 yöntemini kullanarak UV detektörü ile dizel yakıtlarındaki aromatik içeriğini belirler. Moleküler ağırlığı 5000 g/mol'a kadar çıkan büyük moleküllerin SFC ile ayrılması mobil faz olarak CO_2 kullanılarak 100 °C ve altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. [14]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Bu çalışmada kullanılan ham petrol numuneleri Türkiye Petrol Anonim Ortaklığı (TPAO) aracılığıyla Batman Çelikli ve Beşikli'den ve Irak Kuzey Petrol Şirketi aracılığıyla Irak Cumhuriyeti Kerkük ilinden gelmiştir. Petroller herhangi bir ön kimyasal işlemden geçirilmeden doğrudan kullanılmıştır. Malten eldesi için Sigma-Aldrich marka % 99 saflıkta n-heptan (C_7H_{16}) kullanılmıştır. Asfalteni ayırmak için Sigma- Aldrich firmasına ait en az % 99,7 saflıkta toluen (C_7H_8) kullanılmıştır. Sokslet ekstraksiyonu için 28 x 80 mm Macherey-Nagel marka selüloz kartuşlar kullanılmıştır. DARA prosesinde maltenden doymuş fraksiyonların ayrılması için n-heptan (C_7H_{16}) aromatik fraksiyonların ayrılması için %50 toluen (C_7H_8)+ %50 n-heptan (C_7H_{16}) karışımı, reçine fraksiyonunun ayrılması için %50 metanol (CH_3OH)+ %25 toluen (C_7H_8) +%25 petrol eteri (C_6H_{14}) karışımı kullanılmıştır. Kolon dolgusunda kullanılan silika jelin gözenek çapı 90 Å ve 70/230 meshtir. Yüksek Performanslı Likit Kromatografisi (HPLC) analizlerinde mobil faz olarak HPLC saflığında n-heptan (C_7H_{16}) kullanılmıştır. Kullanılan HPLC ZORBAX NH_2 kolonu 5 µm, 4,6x250mm boyutundadır ve amin içerikli propilaminosilan fazı içermektedir. 0,20 µm şırınga ucu filtresi kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

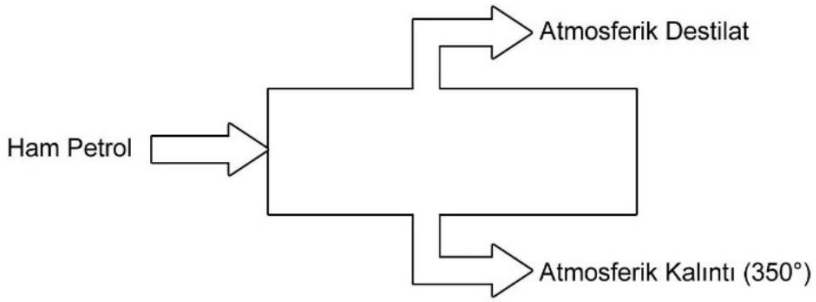
3.2.1. Yoğunluk Tayini

Ham petrollerin yoğunlukları 25 ml hacimli termometreli piknometre kullanılarak 15 ˚C'de ölçülmüştür.

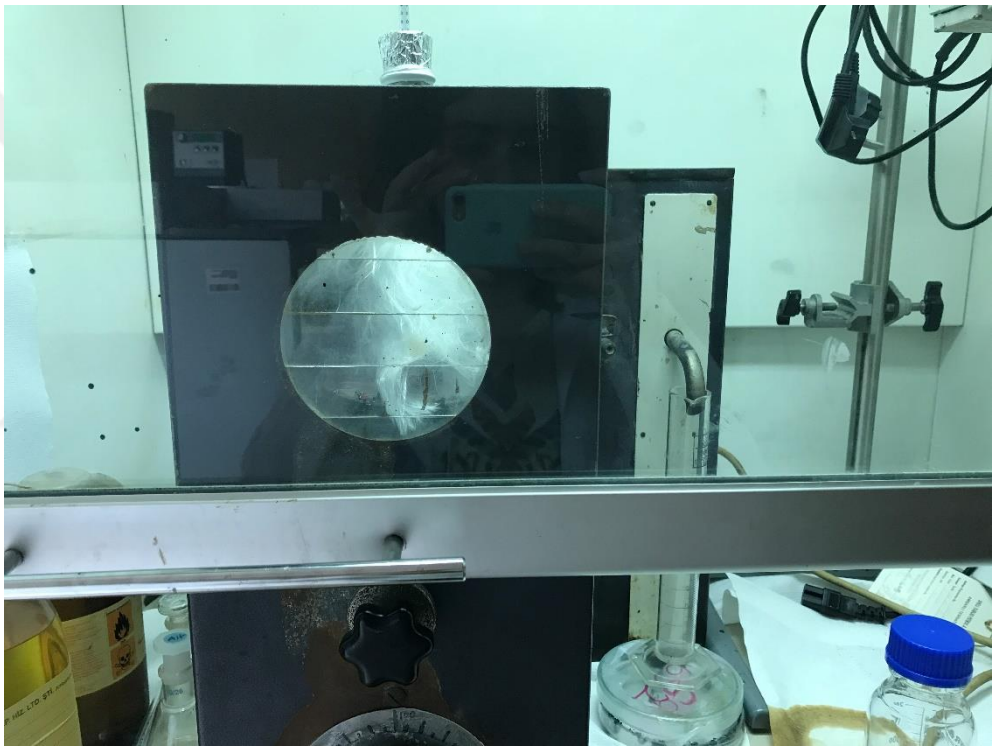
3.2.2. Ham Petrolden Malten Eldesi

Petrolün atmosferik destilasyonu

Ham petrolün, atmosferik basınç altında yaklaşık 350˚C'ye kadar yapılan destilasyonu sonrası uçucu fraksiyonlarının uzaklaştırılmasıyla elde edilen kısmı atmosferik kalıntıdır. Malten bu atmosferik kalıntıdan elde edilmiştir.



Şekil 3.1: Ham Petrolün Atmosferik Destilasyonu



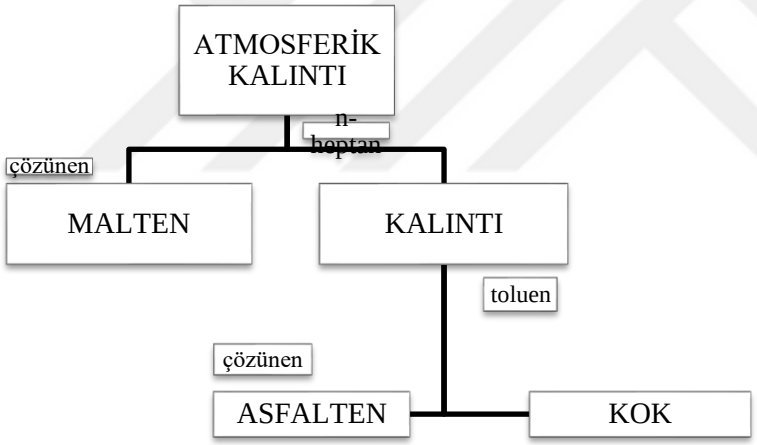
Şekil 3.2: Atmosferik Destilasyon Düzeneği

Malten Eldesi

Ham petrolün uçucu kesimleri uzaklaştırıldıktan sonra asfaltenin çöktürülmesiyle ham petrol kalıntısından malten elde edilmiştir. Atmosferik basınçla ayrılan petrol dip ürünleri tartılıp miktarının 40 katı kadar n-heptanla ısıtıcı üzerinde karıştırılarak sıcaklığının 60˚C'ye gelmesi sağlandıktan sonra 60˚C'de 1 saat karıştırılmış ve sonrasında oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Böylece asfaltenin, n-heptanda çözünmeyip dibe çökmesi ile

petrol dip ürününden ayrılması sağlanmıştır. Bu işlem sonrasında petrol dip ürününde malten ve asfaltenin ayrılması için mavi bantı süzgeç kağıdı ile vakumlu süzme yapılmıştır. Böylelikle maltenin heptanda çözünerek ayrılması sağlanmıştır.

Süzme işlemi sonrasında Şekil 3.4 ’de görülen sokslet ekstraksiyon düzeneği ile asfalten yapısında kalabilecek maltenin daha iyi ayrılması sağlanmıştır. Bu düzenekte cam balona konulan n-heptan ısıtılarak buharlaştırıldıktan sonra kartuş içinde bulunan filtre kağıdında kalan malten, n-heptanda çözünerek cam balonda toplanmıştır. Bu işlem sonrasında kartuş içindeki filtre kağıdında sadece asfalten kalmıştır. Daha sonra asfaltenin eldesi için de aynı işlem n-heptan yerine toluen kullanılmasıyla yapılmıştır. Bu sefer sokslet düzeneğinde cam balon içine toluen konulmuştur ve kartuş içindeki asfalten cam balonda toplanmıştır. Son olarak asfalten ve malten fraksiyonları vakum buharlaştırıcı kullanılarak çözücülerinden uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.3: Petrol Kalıntısının Malten ve Asfalten Fraksiyonlarına Ayrılması



Şekil 3.4: Sokslet Düzeneği

3.2.3. Maltenden Doymuş, Aromatik ve Reçine Eldesi

DARA Düzeneğinin Hazırlanması

İçi 90 Å 70-230 mesh özellikli silika jel ile doldurulmuş 88 cm cam kolon içinden, silikanın hazırlanması için n-heptan geçirilmiştir. N-heptan geçirilip, silika jel ayrıştırma için hazırlandıktan sonra 10 gram maltenin 100 ml n-heptanla hazırlanan çözeltisi kolona beslenmiştir.

Maltenden Doymuş Eldesi

Ayırma işlemi için hazırlanan kolona devamlı n-heptan ilave edilerek sarı renkli doymuş fraksiyonunun eldesi gerçekleştirilmiştir

Maltenden Aromatik Eldesi

Doymuş fraksiyonlarının ayrılması bittikten sonra aromatik fraksiyonlarının ayrılması için kolona % 50 n-heptan % 50 toluen karışımı ilave edilmeye başlanmıştır. Böylelikle açık kahve renkli aromatik fraksiyonları ayrılmıştır.

Maltenden Reçine Eldesi

Aromatik fraksiyonlarının da ayrılmasından sonra reçine fraksiyonu için kolona % 50 metil alkol % 25 toluen % 25 petrol eteri karışımı ilave edilerek reçine fraksiyonunun ayrılması sağlanmıştır. Reçine fraksiyonu da alındıktan sonra maltenin fraksiyonlarına ayrışması işlemi tamamlanmıştır. Sonrasında ayrılan fraksiyonlar vakum buharlaştırıcıdan geçirilerek çözücülerinden uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.5: Dara Düzeneği

3.2.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Fraksiyonlandırma

3 farklı petrolün atmosferik destilasyon dip ürününden elde edilen maltenin dara fraksiyonlarına ayrılması sonucu elde edilen doymuş ve aromatik fraksiyonları yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazıyla analiz edilerek bu fraksiyonların daha küçük fraksiyonlara ayrılması sağlanmıştır.

Bunun için önce 3 farklı petrolün doymuş ve aromatik fraksiyonlarının ayrılmasını sağlayacak HPLC kolonu belirlenmiş ve temin edilmiştir. Bu işlem için ZORBAX 5 μm, 4.6 x 250 mm Amin kolon tercih edilmiştir. HPLC analizleri mobil faz olarak n-heptan kullanılarak 3 ml/dk hızla UV dedektör ile yapılmıştır. Fraksiyonlandırıcı devreye alınmadan önce cihazın gecikme zamanı belirlenmiştir. Doymuş ve aromatik fraksiyonların piklerinde ayrılmak istenen fraksiyonların yerleri belirlenmiştir. Buna uygun olarak pikler istenen şekilde bölünmüş ve fraksiyonlandırma işlemi tamamlanmıştır. Bu işlemler ileri analiz için yeterli miktarda madde toplanması amacıyla defalarca yapılmıştır.



Şekil 3.6: Yüksek Performanslı Likit Kromatograifisi Düzeneği

3.3.YAPI ANALİZ ÇALIŞMALARI İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) Spektrometresi

Batman Çelikli, Beşikli, Kerkük Tawke bölgelerine ait ham petrolleri, bu ham petrollerden elde edilmiş malten örnekleri, maltenlerden elde edilmiş doymuş ve aromatik fraksiyonları ve HPLC cihazıyla fraksiyonlandırma işlemi sonrası elde edilmiş alt fraksiyonların ^{1}H-NMR analizleri İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuarında yer alan Varian UNITY INOVA 500MHz

NMR Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Analizler için 5-10 mg örnek, 0,5 ml civarında kloroform ($CDCl_3$) kullanılmıştır.

3.3.2. SIMDIS Analizi

Batman Çelikli, Beşikli, Kerkük Tawke bölgelerine ait ham petrolleri, bu ham petrollerden elde edilmiş malten örnekleri, maltenlerden elde edilmiş doymuş ve aromatik fraksiyonlarının SIMDIS analizleri GC cihazıyla yapılmıştır, ASTM 86'ya göre sonuçlar elde edilmiş ve yorumlanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. MALTEN ELDESİNDE KULLANILAN PETROLLERİN ÖZELLİKLERİ

4.1.1. Ham Petrollerin API Graviteleri

Ham petrollerin yoğunluk ölçümlerinden yararlanılarak hesaplanan API graviteleri Tablo 4.1'de görülmektedir. Bu hesaplamalara göre Batman Çelikli petrolünün orta ağırlıkta petrol Irak Tawke ve Beşikli petrollerinin de ağır petroller olduğu sonucuna varılmıştır.

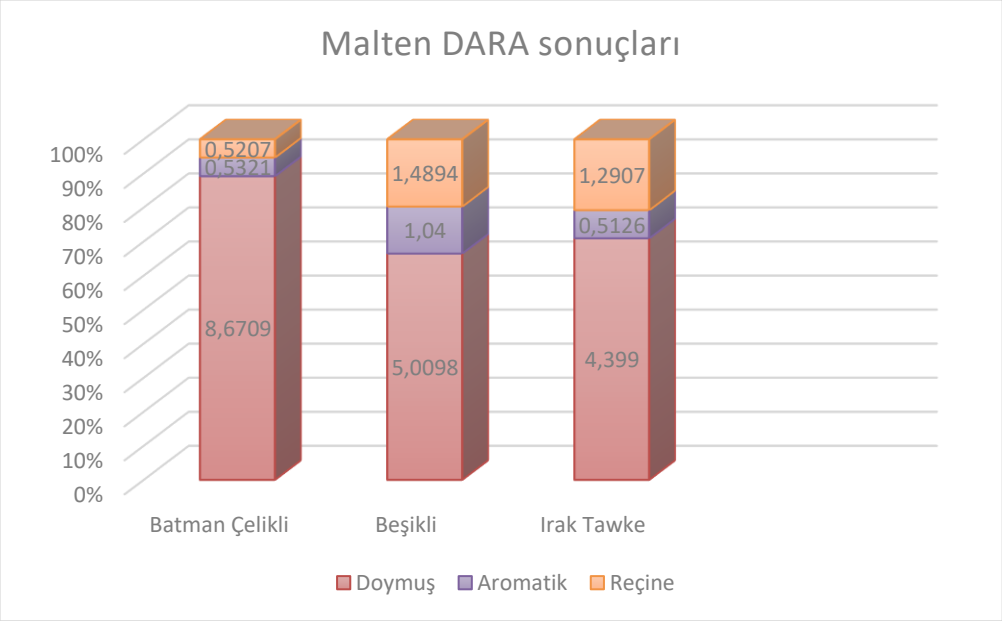
4.1.2. Ham Petrollerin Asfalten İçerikleri

Buradan en fazla asfalteni Beşikli petrolünün içerdiği, en az asfalteni ise Irak Tawke petrolünün içerdiği belirlenmiştir. Bu değerler API gravite değerleri sonucu belirlenen Beşikli Petrolünün ağır petrol, Batman Çelikli petrolünün orta ağırlıkta petrol olduğu sonucunu desteklemektedir.

Tablo 4.1: Ham Petrollerin API Graviteleri ve Asfalten Yüzdeleri

PETROL TÜRÜ	API GRAVİTESİ	%ASFALTEN
Batman Çelikli	25,9	%0,9
Irak Tawke	21,2	%0,64
Beşikli	18,1	%7,5

4.1.3. Ağır Petrol Kalıntısından Elde Edilen Maltenlerin DARA Analizi Sonuçları



Şekil 4.1: Ham Petrollerin DARA Analiz Sonuçları

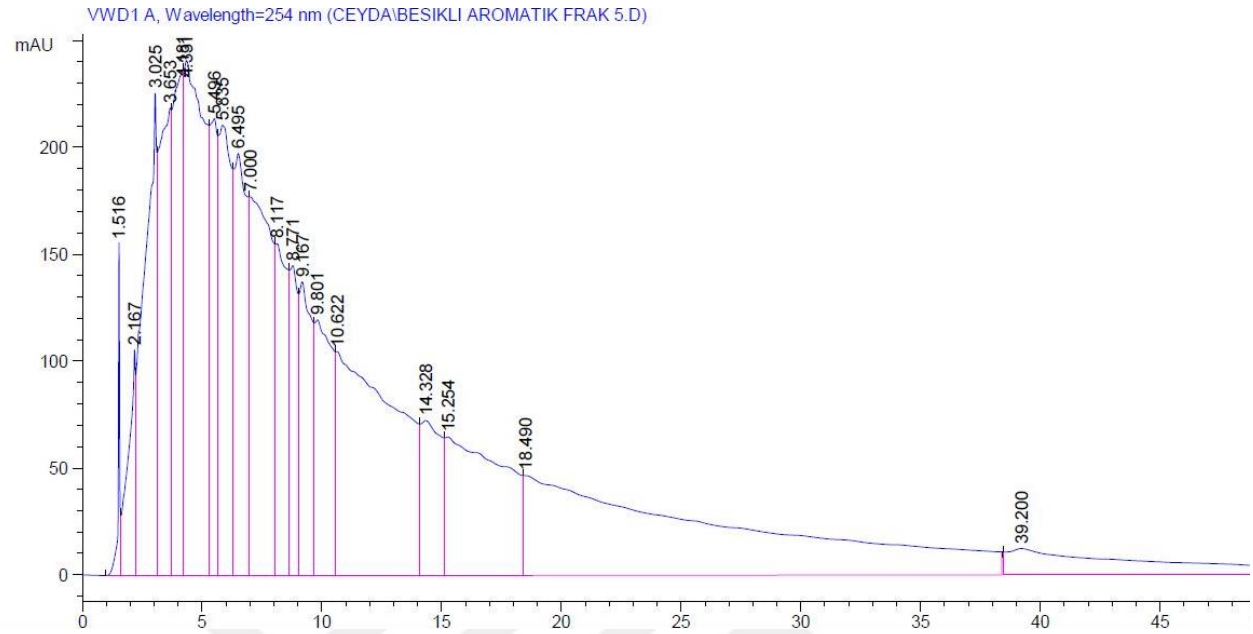
Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 3 farklı ham petrol kalıntısından elde edilen malten fraksiyonlarının DARA analizi sonucunda Batman Çelikli malteni % 89 doymuş, % 5,5 aromatik, %5,4 reçine; Beşikli malteni, % 66,5 doymuş, % 13,8 aromatik, % 19,8 reçine; Irak Tawke malteni % 70,9 doymuş, % 8,3 aromatik, % 20,8 reçine yapılarını içermektedir.

4.2. AROMATİK VE DOYMUŞ FRAKSİYONLARIN HPLC İLE ALT FRAKSİYONLARA AYRILMASI

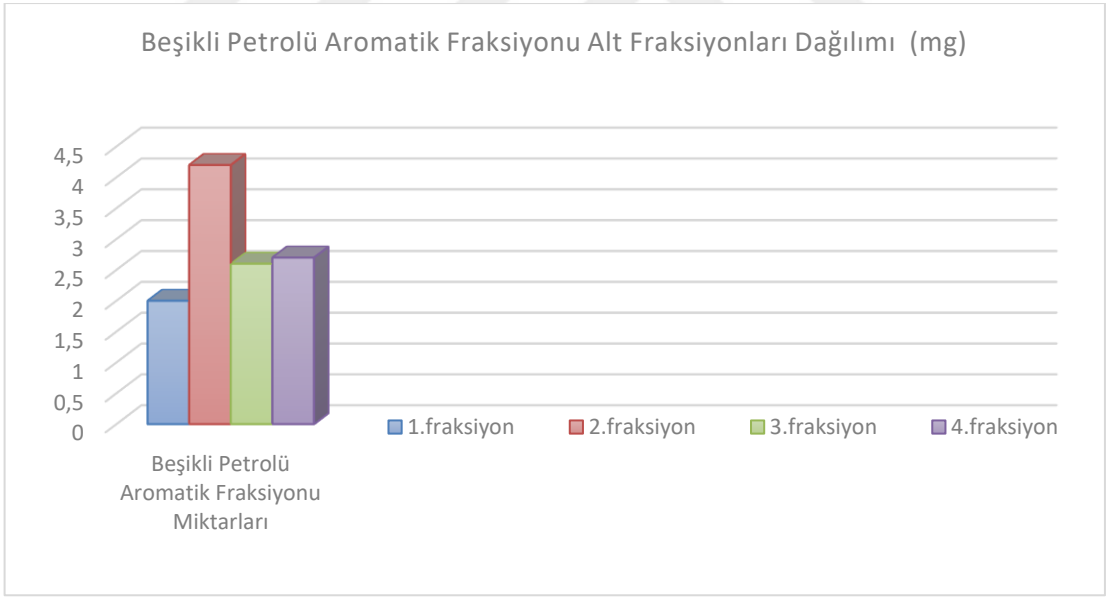
DARA analizi sonucunda 3 farklı ham petrol kalıntısının malten fraksiyonundan elde edilen doymuş ve aromatik fraksiyonlarının HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen pikler saptanmış ve pik alan yüzdeleri hesaplanmıştır.

4.2.1. Beşikli Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Beşikli Petrolü Aromatik Fraksiyonu için fraksiyonlandırma aralıkları şöyle belirlenmiştir; 1.fraksiyon 0-2,9 dakikaları arasında, 2.fraksiyon 2,9-10,5 dakikaları arasında, 3.fraksiyon 10,5-15,5 dakikaları arasında ve 4.fraksiyon ise 15,5-45 dakikaları arasında ayrılmıştır.



Şekil 4.2: Beşikli Petrolü Aromatik Fraksiyonunun HPLC Analizi

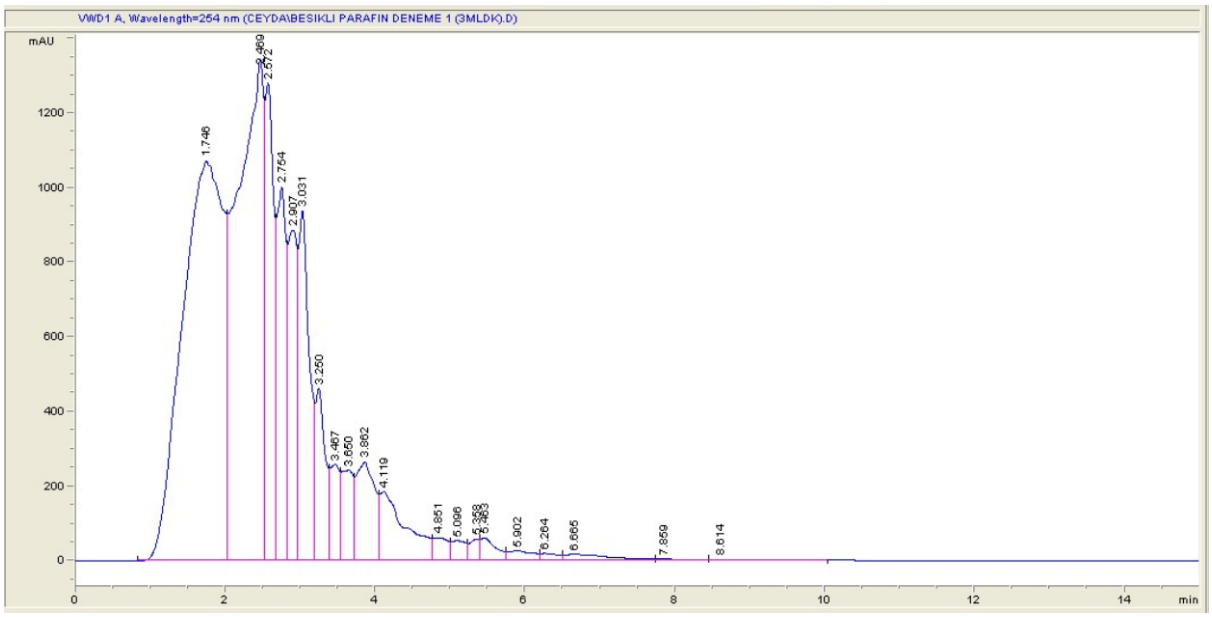


Şekil 4.3: Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları Dağılımı

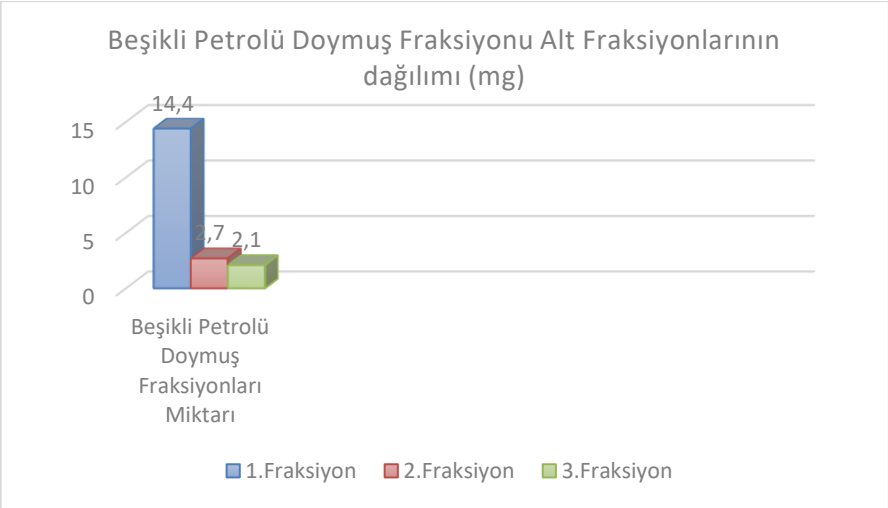
Beşikli petrolü aromatik fraksiyonu HPLC cihazıyla 4 ayrı alt fraksiyona ayrılmış ve alt fraksiyonların % dağılımı Şekil 4.3'de verilmiştir. Aromatik fraksiyonunun %17,4'ü 1.fraksiyonda, %36,5'i 2.fraksiyonda, %22,6'sı 3.fraksiyonda, %23,5'i 4.fraksiyonda ayrıldığı görülmüştür.

4.2.2. Beşikli Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Beşikli Petrolü Parafin Fraksiyonu için fraksiyonlandırma aralıkları şöyle belirlenmiştir; 1.fraksiyon 0-2,1 dakikaları arasında, 2.fraksiyon 2,1-3,5 dakikaları arasında, 3.fraksiyon 3,5-10 dakikaları arasında ayrılmıştır.



Şekil 4.4: Beşikli Petrolü Doymuş Fraksiyonunun HPLC Analizi

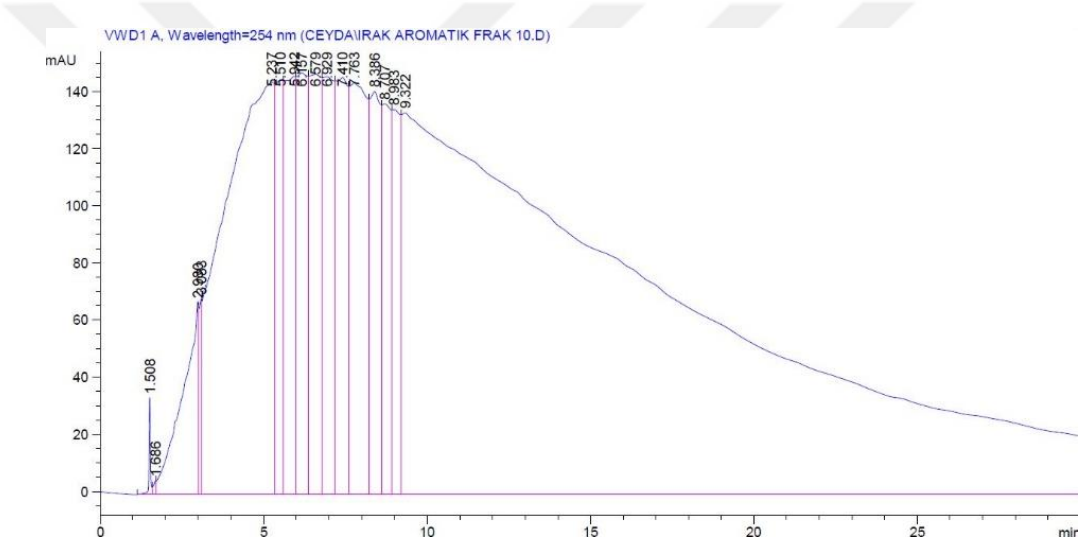


Şekil 4.5: Beşikli Petrolü Doymuş Alt Fraksiyonları Dağılımı

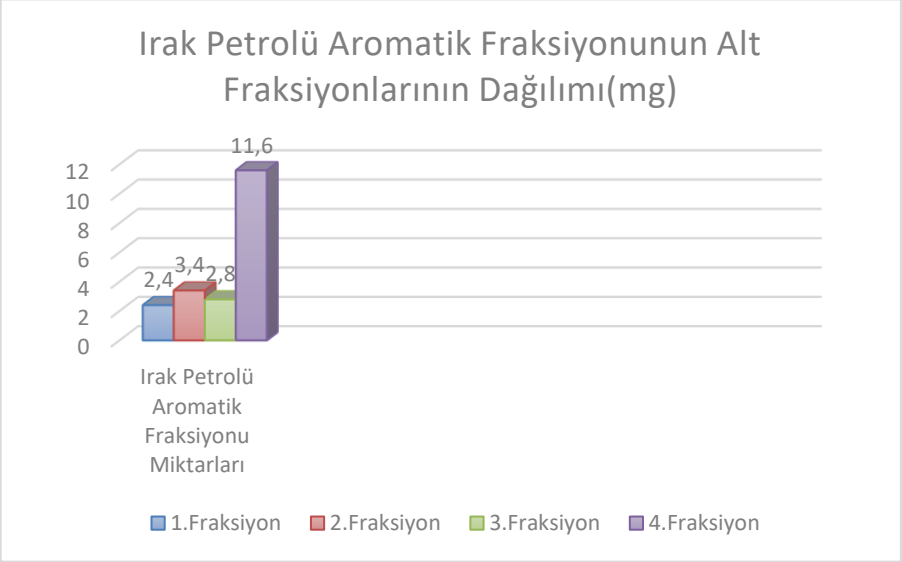
Beşikli petrolü doymuş fraksiyonu 3 ayrı alt fraksiyona ayrılmış ve alt fraksiyonların % dağılımı Şekil 4.5'de verilmiştir. Parafin fraksiyonunun %75'inin 1.fraksiyonda, %10,9'unun 2.fraksiyonda, 14,1'inin de 3.fraksiyonda ayrıldığı gözlemlenmiştir.

4.2.3. Irak Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Irak Petrolü Aromatik Fraksiyonu için fraksiyonlandırma aralıkları şöyle belirlenmiştir; 1.fraksiyon 0-3,3 dakikaları arasında, 2.fraksiyon 3,3-5,7 dakikaları arasında, 3.fraksiyon 5,7-8,7 dakikaları arasında ve 4.fraksiyon ise 8,7-30 dakikaları arasında ayrılmıştır.



Şekil 4.6: Irak Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC Analizi

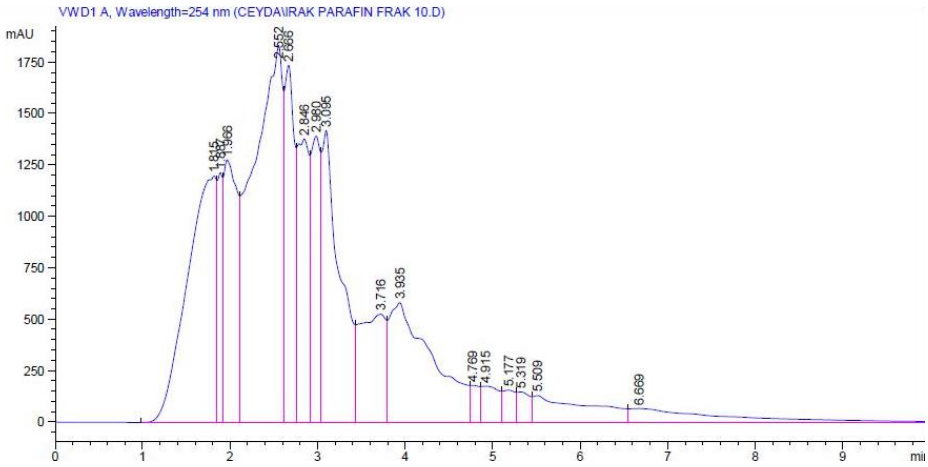


Şekil 4.7: Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları Dağılımı

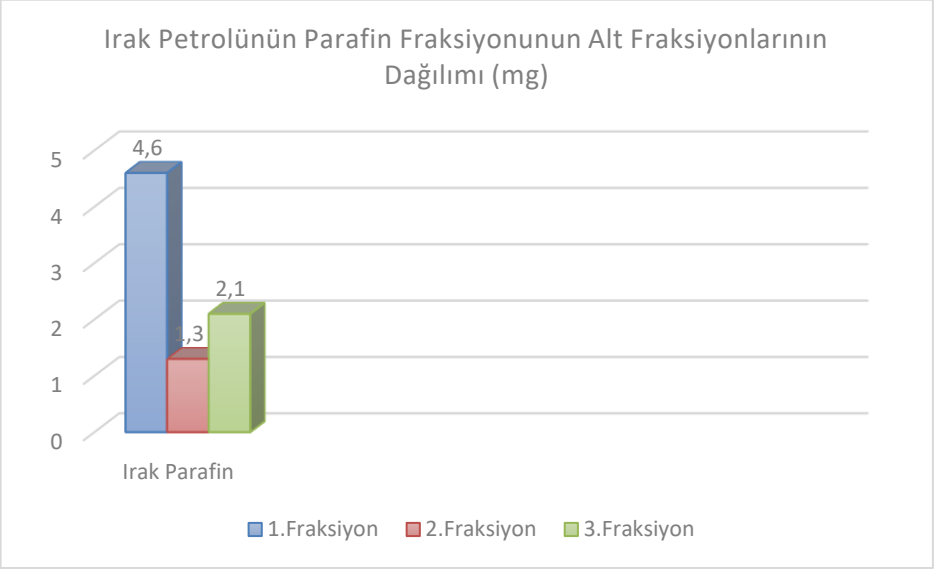
Irak petrolü aromatik fraksiyonu HPLC cihazıyla 4 ayrı alt fraksiyona ayrılmış ve alt fraksiyonların % dağılımı Şekil 4.7'de verilmiştir. Aromatik fraksiyonunun %11,8'i 1.fraksiyonda, %16,8'i 2.fraksiyonda, %13,9'u 3.fraksiyonda, %58,4'ü 4.fraksiyonda ayrılmıştır.

4.2.4. Irak Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Irak Petrolü Aromatik Fraksiyonu için fraksiyonlandırma aralıkları şöyle belirlenmiştir; 1.fraksiyon 0-2,2 dakikaları arasında, 2.fraksiyon 2,2-3,4 dakikaları arasında, 3.fraksiyon 3,4-9 dakikaları arasında ayrılmıştır.



Şekil 4.8: Irak Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC Analizi



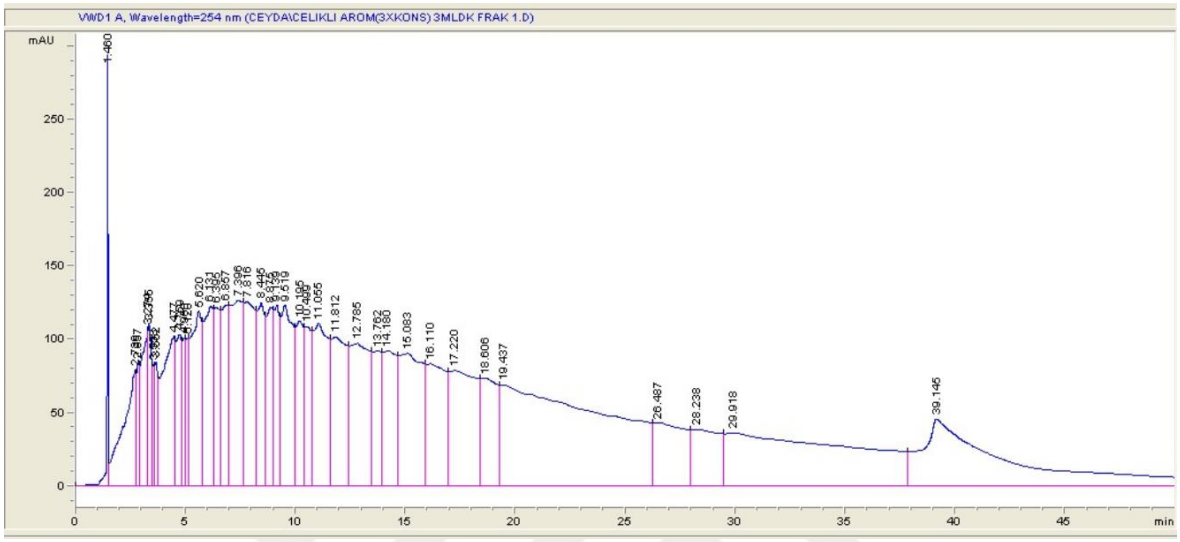
Şekil 4.9: Irak Petrolü Doymuş Alt Fraksiyonları Dağılımı

Irak petrolü Doymuş fraksiyonu HPLC cihazıyla 3 farklı alt fraksiyona ayrılmış ve alt fraksiyonların % dağılımı Şekil 4.9'de verilmiştir. Parafin fraksiyonunun %57,5'i 1.fraksiyonda, %16,3'ü 2.fraksiyonda, %26,2'si 3.fraksiyonda ayrılmıştır

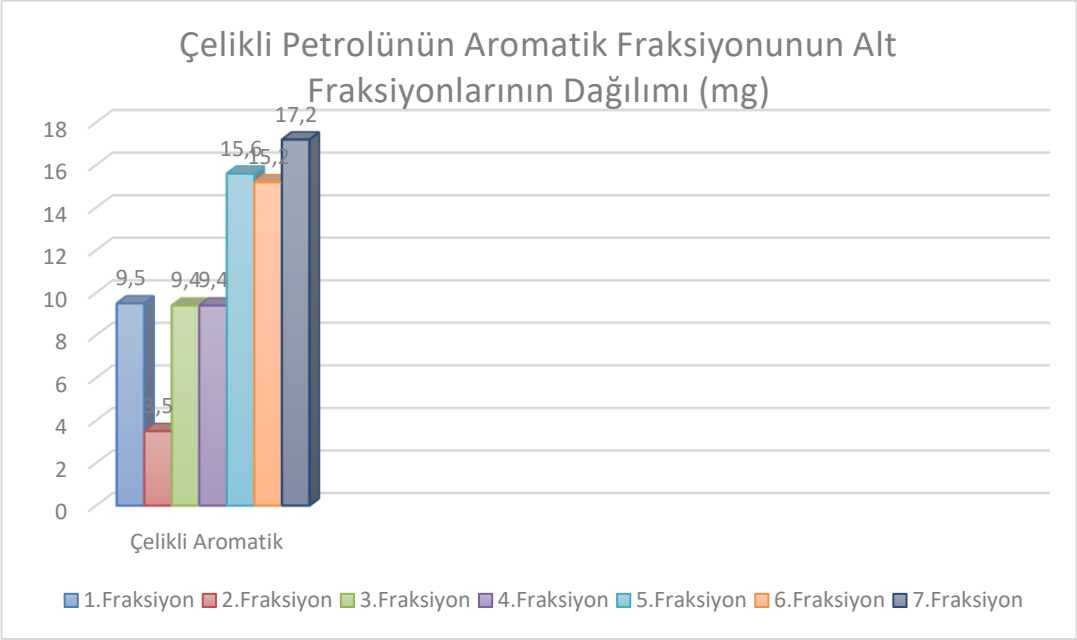
4.2.5. Çelikli Petrolünün Aromatik Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Çelikli Petrolü Aromatik Fraksiyonu için fraksiyonlandırma aralıkları şöyle belirlenmiştir; 1.fraksiyon 2-6 dakikaları arasında, 2.fraksiyon 6-8,25 dakikaları arasında, 3.fraksiyon 8,25-14,6 dakikaları arasında, 4.fraksiyon 14,6-21,2 dakikaları arasında, 5.fraksiyon 21,2-38

dakikaları arasında, 6. fraksiyon 38-58 dakikaları arasında ve 7.fraksiyon 73,4-81 dakikaları arasında ayrılmıştır.



Şekil 4.10: Çelikli Petrolü Aromatik Fraksiyonunun HPLC Analizi

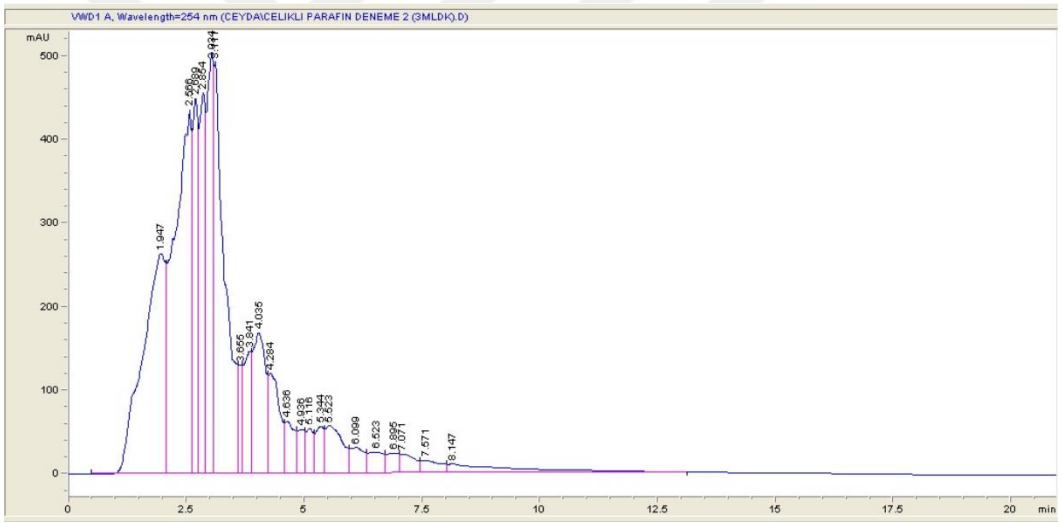


Şekil 4.11: Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları Dağılımı

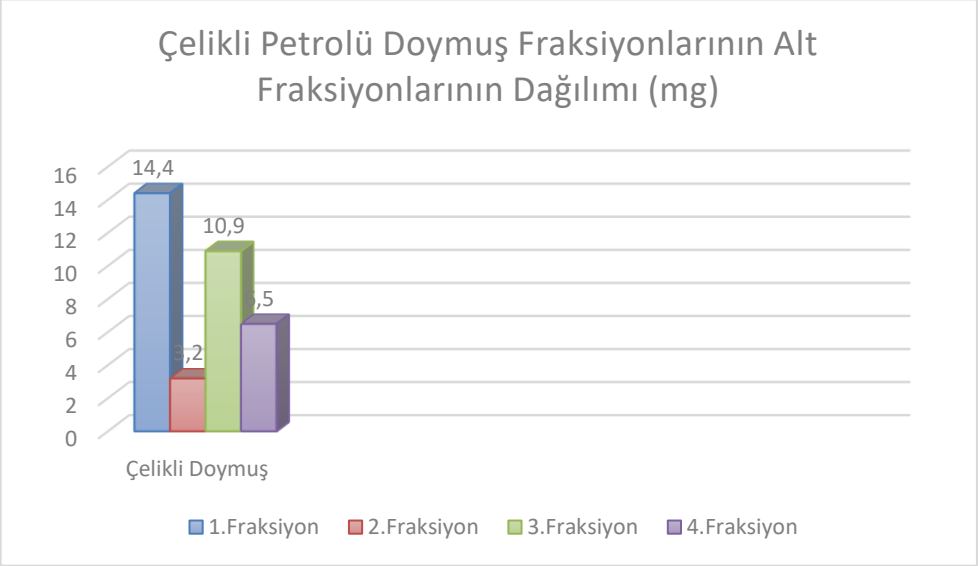
Çelikli petrolü aromatik fraksiyonu HPLC cihazıyla 7 ayrı alt fraksiyona ayrılmış ve alt fraksiyonların % dağılımı Şekil 4.11'de verilmiştir. Aromatik fraksiyonunun %6,4'ü 1. Fraksiyonda, %7,5'i 2.fraksiyonda, %20,0'si 3.fraksiyonda, %15,8'i 4.fraksiyonda, %26,5'i 5. Fraksiyonda, %10,3'ünün 6.fraksiyonda ve %9,5'nin 7.fraksiyonda ayrıldığı görülmüştür.

4.2.6. Çelikli Petrolünün Doymuş Fraksiyonunun HPLC ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Çelikli Petrolü Doymuş Fraksiyonu için fraksiyonlandırma aralıkları şöyle belirlenmiştir; 1.fraksiyon 0-2,2 dakikaları arasında, 2.fraksiyon 2,2-3,7 dakikaları arasında, 3.fraksiyon 3,7-4,7 dakikaları arasında ve 4.fraksiyon ise 4,7-15 dakikaları arasında ayrılmıştır.



Şekil 4.12: Çelikli Petrolü Doymuş Fraksiyonunun HPLC Analizi



Şekil 4.13: Çelikli Petrolü Doymuş Alt Fraksiyonları Dağılımı

Çelikli petrolü doymuş fraksiyonu 4 ayrı alt fraksiyona ayrılmış ve alt fraksiyonların % dağılımı Şekil 4.13'de verilmiştir. Parafin fraksiyonunun %20,4'ünün 1.fraksiyonda, %52,1'inin 2.fraksiyonda, %13,2'sinin 3.fraksiyonda ve %14,3'ünün 4.fraksiyonda ayrıldığı görülmüştür.

4.3. ^{1}H-NMR SONUÇLAR

Beşikli, Irak ve Çelikli ham petrollerine ve alt fraksiyonlarına ait ^{1}H-NMR analizlerinin değerlendirmeleri aşağıdaki tabloya göre yapılmıştır;

Tablo 4.2: H NMR Bant Aralıkları

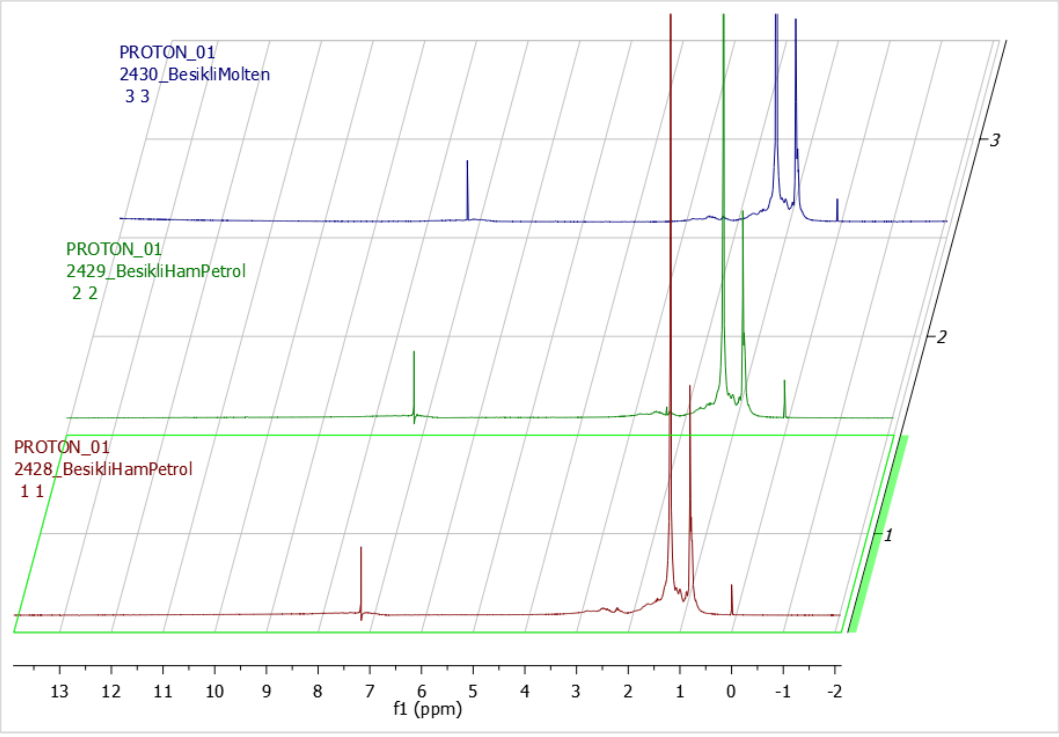
	Başlangıç (ppm)	**Bitiş (ppm)**
H metil	0	1
H metilen	1	1,7
H naftenik	1,7	1,9
H alfa	2,1	3,5
Toplam Alifatik H	0	3,5
Monoaromatik CH	6,4	7,25
Diaromatik CH	7,5	8
Triaromatik CH	8	9
Toplam Aromatik H	6,4	9

4.3.1. Beşikli Petrolü ^{1}H-NMR Sonuçları

Beşikli ham petrolü, ham petrol kalıntısı ve malten fraksiyonu H NMR sonuçları;

Tablo 4.3: Beşikli Petrolü H NMR Sonuçları

Beşikli Petrolü	Ham Petrol	Ham Petrol Kalıntısı	Malten
H metil (%)	26,1	25,4	26,7
H metilen (%)	56,5	56,5	59,7
H naftenik (%)	2,2	2,2	1,8
H alfa (%)	8,9	9,2	6,8
Toplam Alifatik H (%)	**93,7**	**93,3**	**95,0**
Monoaromatik CH (%)	1,1	1,2	2,2
Diaromatik CH (%)	3,2	3,4	2,3
Triaromatik CH (%)	2,0	2,1	0,5
Toplam Aromatik H (%)	**6,3**	**6,7**	**5,0**



Şekil 4.14: Beşikli Ham Petrolü, Ham Petrol Kalıntısı ve Malten Fraksiyonu H NMR Spektrumu

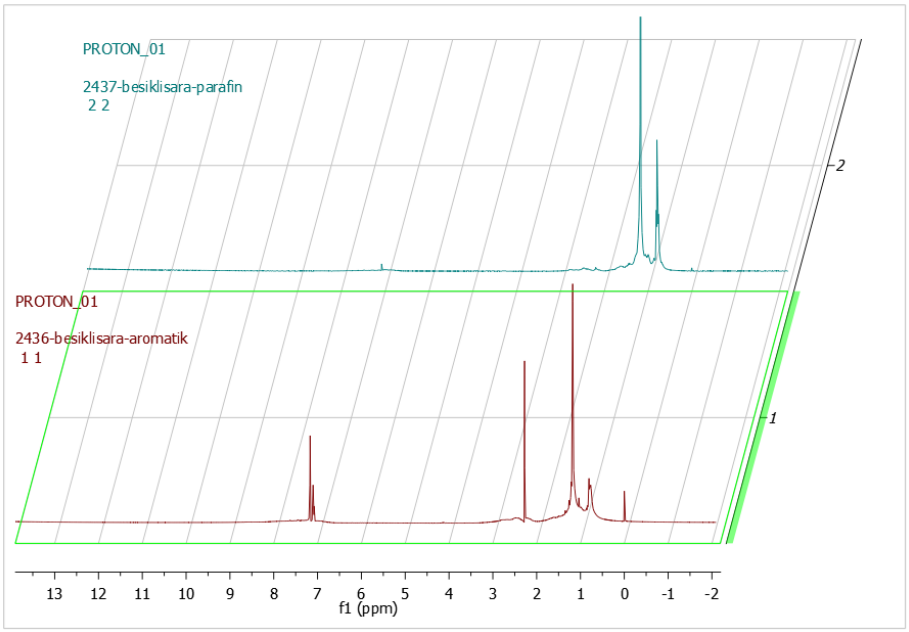
Tablo 4.3 ve Sekil 4.14'teki ^{1}H-NMR sonuçları incelendiğinde, Beşikli ham petrolü için 1 ppm'e kadar görülen alan, %26,1 oranında metil gruplarının varlığını göstermektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %56,5 oranında metilen gruplarının olduğu görülmektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %2,2 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 3,5 ppm arasında görülen alan α-metil dallanmasını göstermektedir, bu alanda, %8,9 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH_2, metilen yapılarının bulunduğunu gösterilmektedir. 6 ,4 ile 7,25 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapıların %1,1 alanında olduğu görülmektedir.7,5 ile 8 ppm arasında görülen alanda %3,2 oranında 2 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir. 8 ppm ile 9 ppm arasında görülen alanda %2,0 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

Beşikli ham petrolü ve kalıntısının hidrojen atomu dağılımının benzer olduğu, malten fraksiyonunda ise alifatik hidrojen oranının daha yüksek, aromatik hidrojen oranının ise daha düşük olduğu görülmüştür. Aromatik hidrojen türü bakımından incelendiğinde ham petrol ve kalıntısında ikili aromatik ve üçlü aromatik türlerin tekli aromatik türe göre daha yüksek olduğu, maltende ise tekli aromatik ve ikili aromatik hidrojen türünün hemen hemen yakın fakat üçlü aromatik türüne göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Beşikli petrolü malten fraksiyonu DAR analizi sonucunda elde edilen aromatik ve parafin fraksiyonları NMR sonuçları;

Tablo 4.4: Beşikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonları H NMR Spektrumu

Beşikli Petrolü	**Aromatik**	**Parafin**
H metil (%)	29,0	28,5
H metilen (%)	42,0	62,5
H naftenik (%)	2,1	1,2
H alfa (%)	14,0	4,0
Toplam Alifatik H (%)	**87,1**	**96,2**
Monoaromatik CH (%)	4,7	1,6
Diaromatik CH (%)	6,2	1,8
Triaromatik CH (%)	2,0	0,3
Toplam Aromatik H (%)	**12,9**	**3,7**



Şekil 4.15: Beşikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Spektrumu

Tablo 4.4 ve Şekil 4.15'teki Beşikli malteninin aromatik fraksiyonu incelendiğinde %29 oranında metil gruplarının varlığı, %42 oranında metilen gruplarının olduğu, %2,1 oranında naftenik halkanın varlığı %14 oranında α-metil dallanması olduğu görülmektedir. Aromatik fraksiyon içindeki aromatik halka dağılımına bakıldığında ise; tek halkalı yapıların %4,7 oranında olduğu %6,2 oranında 2 halkalı yapıların varlığı, %2 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

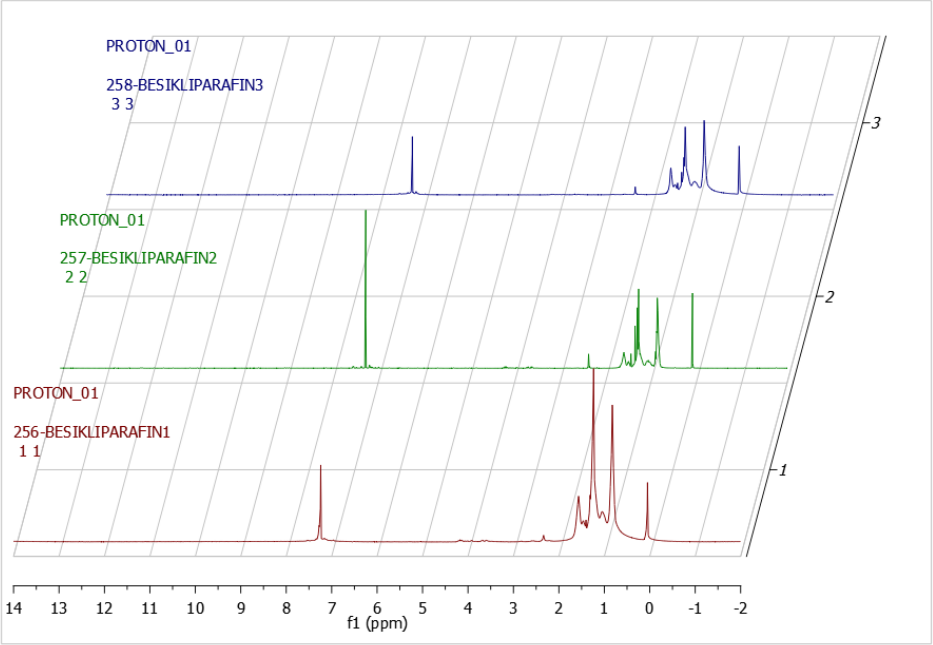
Tablo 4.5 ve Şekil 4.15'teki Beşikli malteninin parafin fraksiyonu incelendiğinde %1,6 tek halkalı, %1,8 çift halkalı ve %0,3 3 halkalı yapılar olmak üzere toplam %3,7 oranında aromatik halka içerdiği, %28,5 oranında metil grupların, %62,5 oranında metilen gruplarının olduğu, %1,2 oranında naftenik yapıların, %4 oranında ise α-metil dallanması olduğu görülmektedir.

Beklendiği üzere Beşikli malteninin parafin yapısının daha çok alifatik hidrojen içerdiği, daha düşük oranda aromatik hidrojen içerdiği belirlenmiştir. Aromatik hidrojen türleri de daha çok tekli ve ikili aromatik yapıda bulunmaktadır. Aromatik fraksiyonda ise dallanmış hidrojen yapısının daha fazla miktarda olduğu, ikili aromatik hidrojen türünün de diğer aromatik türlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Beşikli malteninin parafin fraksiyonunun HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen fraksiyonların NMR analizi sonuçları;

Tablo 4.5: Beşikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları

Beşikli Petrolü	Parafin fr.1	Parafin fr.2	Parafin fr.3
H metil (%)	40,3	37,6	41,0
H metilen (%)	54,8	58,9	51,0
H naftenik (%)	1,0	0,5	0,8
H alfa (%)	1,1	0,6	2,0
Toplam Alifatik H (%)	**97,2**	**97,6**	**94,8**
Monoaromatik CH (%)	1,3	1,2	1,6
Diaromatik CH (%)	1,1	0,9	2,6
Triaromatik CH (%)	0,3	0,3	1,0
Toplam Aromatik H (%)	**2,7**	**2,4**	**5,2**



Şekil 4.16: Beşikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu

Tablo 4.5. ve Şekil 4.16'deki Beşikli malteninin parafin alt fraksiyonları incelendiğinde, alifatik hidrojen oranının son fraksiyonda düştüğü görülmüştür, bununla orantılı olarak da aromatik fraksiyonlarda artış görülmüştür. Son fraksiyonda saptanan toplam aromatik halka içeren

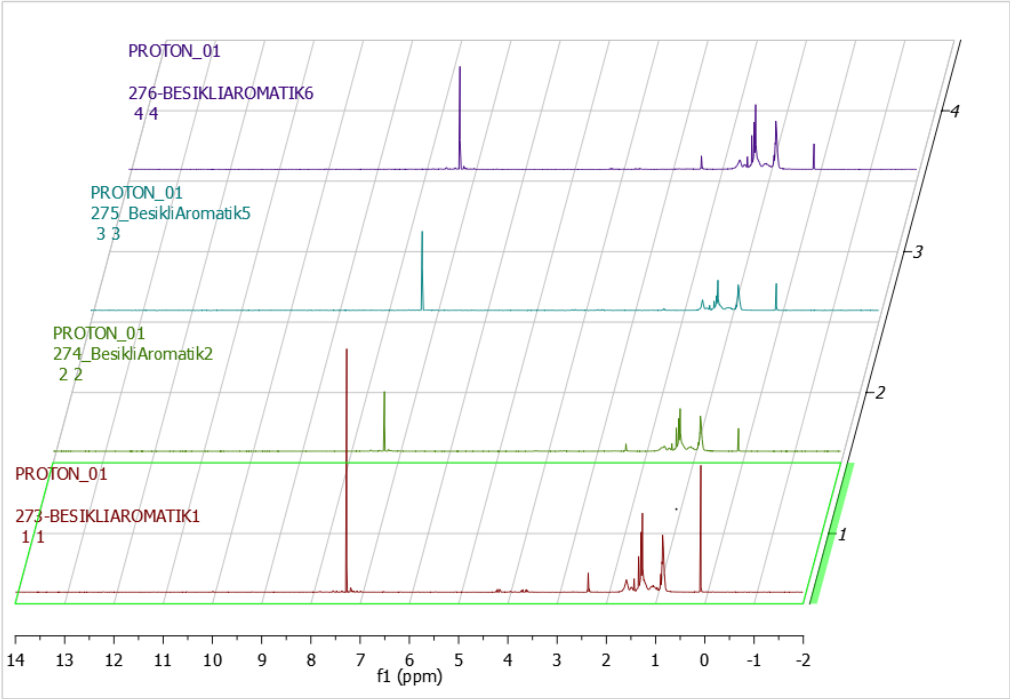
bileşik oranı %5,2 iken, ilk fraksiyonda bu oran %2,7 olarak görülmüştür. Yine son fraksiyonda α-metil dallanması %2,03 oranında görülürken ilk fraksiyonda bu oran %1,1, 2.fraksiyonda ise %0,6dir. Metil grupları 3.fraksiyonda %41, 2.fraksiyonda %37,6, ilk fraksiyonda %40,3 oranında görülmektedir. Metilen grupları ilk fraksiyonda %54,8, 2.fraksiyonda %58,6 ve 3. Fraksiyonda %51 olarak saptanmıştır.

Bu sonuçlara göre Beşikli doymuş fraksiyonunun HPLC kolonundan en son ayrılan alt fraksiyonunun diğer fraksiyonlara göre aromatik yapısının özellikle ikili aromatik yapısının arttığı, alifatik yapısının da diğer fraksiyonlara göre biraz azaldığı görülmüştür.

Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonunun HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen fraksiyonların NMR analizi sonuçları;

Tablo 4.6: Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Analizi Sonuçları

Beşikli Petrolü	**Aromatik fr.1**	**Aromatik fr.2**	**Aromatik fr.3**	**Aromatik fr.4**
H metil (%)	37,7	35,4	36,9	32,7
H metilen (%)	57,7	56,8	60,4	58,2
H naftenik (%)	0,4	1,3	0,3	1,3
H alfa (%)	1,1	2,6	0,5	3,4
Toplam Alifatik H (%)	**96,9**	**96,1**	**98,1**	**95,6**
Monoaromatik CH (%)	1,9	1,7	0,8	1,5
Diaromatik CH (%)	0,9	1,6	0,7	2,0
Triaromatik CH (%)	0,2	0,5	0,3	0,8
Toplam Aromatik H (%)	**3,0**	**3,8**	**1,8**	**4,3**



Şekil 4.17: Beşikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu

Tablo 4.6. ve Sekil 4.17'deki Beşikli malteninin aromatik fraksiyonları incelendiğinde; toplam aromatik bileşen oranının son fraksiyonda en yüksek, ilk fraksiyonda en düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte son fraksiyonda aromatik halka sayısında da artış görüldüğü gözlenmiştir.

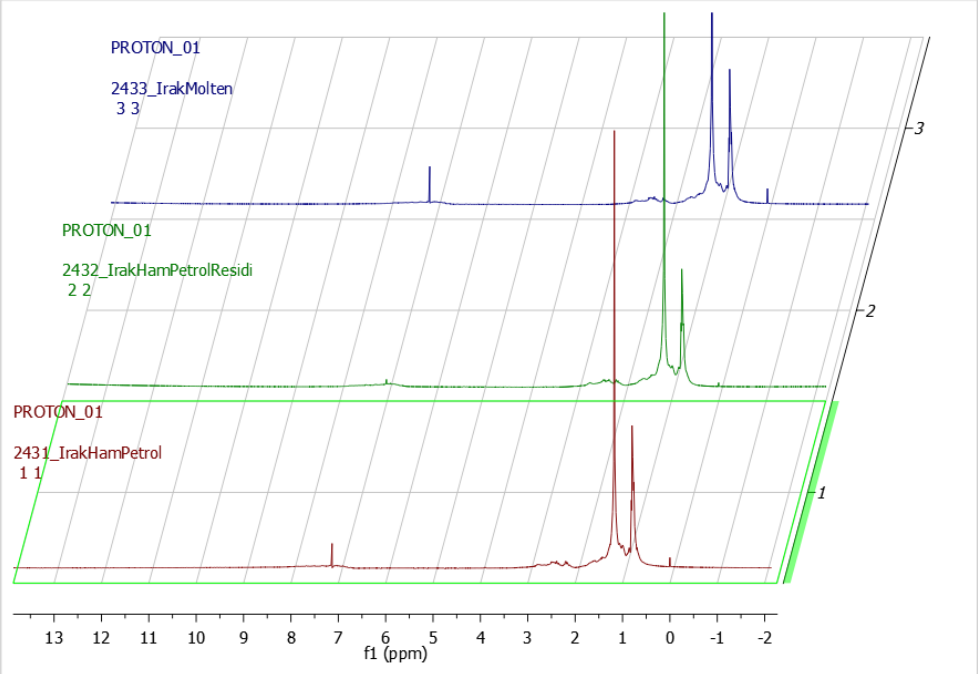
Sonuç olarak Beşikli aromatik fraksiyonunun HPLC kolonundan ayrılan son fraksiyonun diğer alt fraksiyonlara göre aromatik yapı bakımından daha ağır olduğu ve özellikle tekli ve ikili aromatik yapısının oranının diğer alt fraksiyonlara göre daha yüksek oranda olduğu görülmüştür.

4.3.2. Irak Petrolü ^{1}H-NMR Sonuçları

Irak ham petrolü, ham petrol kalıntısı ve malten fraksiyonu NMR sonuçları;

Tablo 4.7: Irak Petrolü, Petrol Kalıntısı ve Malteni H NMR Sonuçları

Irak Petrolü	**Ham Petrol**	**Ham Petrol Kalıntısı**	**Malten**
H metil (%)	34,4	30,0	30,5
H metilen (%)	48,7	51,9	50,6
H naftenik (%)	1,4	1,7	1,6
H alfa (%) **Toplam Alifatik H (%)**	8,8	9,4	9,4
	93,3	**93,0**	**92,1**
Monoaromatik CH (%)	1,3	3,9	2,9
Diaromatik CH (%)	3,6	2,6	3,6
Triaromatik CH (%)	1,8	0,4	1,5
Toplam Aromatik H (%)	**6,7**	**6,9**	**8,0**



Şekil 4.18: Irak Petrolü, Petrol Kalıntısı ve Malteni H NMR Spektrumu

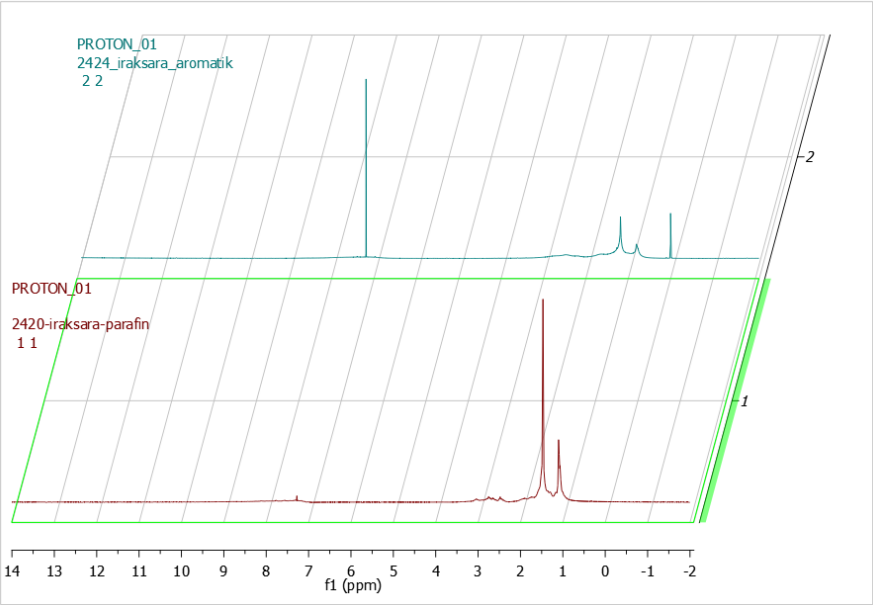
Tablo 4.7. ve Şekil 4.18'deki Irak Tawke ham petrolü için ^{1}H NMR sonuçları incelendiğinde; 1 ppm'e kadar görülen alanda %34,4 oranında metil gruplarının varlığı görülmektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %48,7 oranında metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %1,4 oranında naftenik halkanın varlığı göstermektedir. 2,1 ile 3,5 ppm arasında %8,8 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH_2, metilen yapılarının bulunduğunu gösterilmektedir. 6 ,4 ile 7,25 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapıların %1,3 alanında olduğu görülmektedir.7,5 ile 8 ppm arasında görülen alanda %3,6 oranında 2 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir. 8 ppm ile 9 ppm arasında görülen alanda %1,8 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

Genel olarak Beşikli ve Irak Petrolleri karşılaştırıldığında Irak Petrolü aromatik hidrojen yapılarının Beşikli Petrolüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Irak Petrolünde de ikili aromatik yapıların diğer aromatik yapılara göre daha yüksek oranda olduğu gözlenmiştir.

Irak petrolü malten fraksiyonu SAR analizi sonucunda elde edilen aromatik ve parafin fraksiyonları NMR sonuçları;

Tablo 4.8: Irak Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Sonuçları

Irak Petrolü	Aromatik	Parafin
H metil (%)	19,5	7,6
H metilen (%)	42,6	69,1
H naftenik (%)	4,3	4,4
H alfa (%)	20,1	11,6
Toplam Alifatik H (%)	**86,5**	**92,7**
Monoaromatik CH (%)	3,7	0,1
Diaromatik CH (%)	7,2	4,7
Triaromatik CH (%)	2,6	2,7
Toplam Aromatik H (%)	**13,5**	**7,5**



Şekil 4.19: Irak Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Spektrumu

Tablo 4.8. ve Şekil 4.19'daki Irak malteninin aromatik fraksiyonu incelendiğinde, %19,5 oranında metil gruplarının varlığı, %42,6 oranında metilen dallanmasının olduğu, %4,3 oranında naftenik halkanın varlığı %20,1 oranında α-metil dallanması olduğu görülmektedir.

Aromatik fraksiyon içindeki aromatik halka dağılımına bakıldığında ise; tek halkalı yapıların %3,7 oranında olduğu %7,2 oranında 2 halkalı yapıların varlığı, %2,6 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

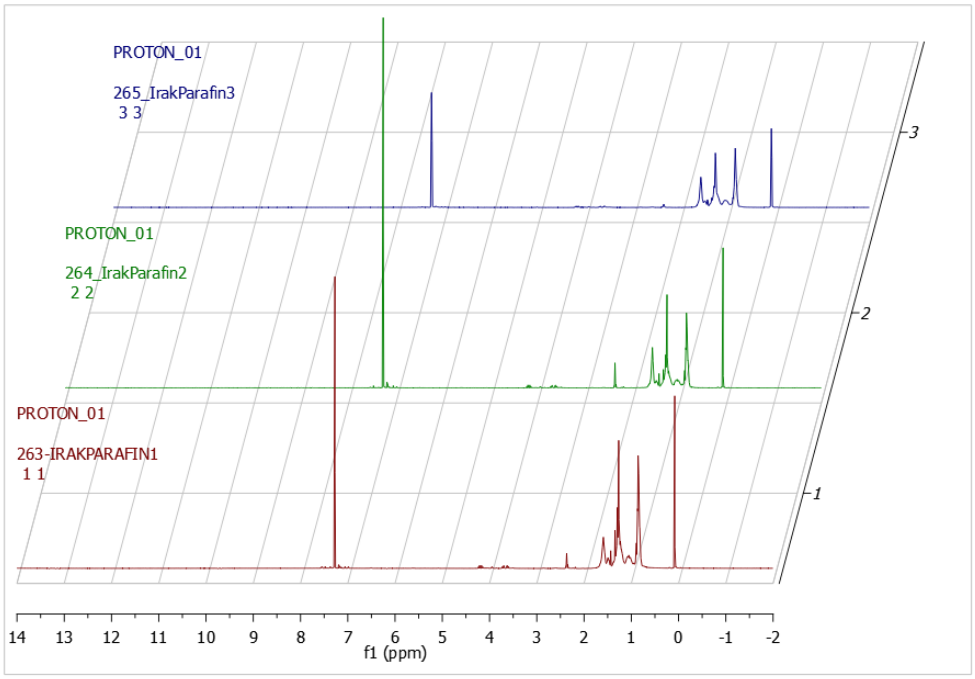
Tablo 4.9. ve Sekil 4.19'daki Irak malteninin parafin fraksiyonu incelendiğinde ise %69,1 oranında metilen dallanması olduğu, %7,6 oranında metil gruplarının varlığı, %4,4 naftenik yapılar bulundurduğu ve %11,6 oranında α-metil dallanması olduğu saptanmıştır. Bunlarla birlikte diaromatik bileşikler yapı içinde daha fazla görülmüştür ve toplam aromatik bileşik oranı %7,5 olarak hesaplanmıştır.

Beklendiği üzere Irak malteninin parafin yapısının da daha çok alifatik hidrojen içerdiği, daha düşük oranda aromatik hidrojen içerdiği belirlenmiştir. Parafin fraksiyonunda Aromatik hidrojen türleri içinde tekli ve ikili aromatik yapılar daha ağırlıklı bulunmaktadır. Aromatik fraksiyonda ise dallanmış hidrojen yapısının parafin fraksiyonuna göre daha fazla miktarda olduğu, ikili ve üçlü aromatik hidrojen türlerinin de tekli aromatik türüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Irak Petrolü Parafin Alt Fraksiyonunun HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen fraksiyonların H NMR analizi sonuçları;

Tablo 4.9: Irak Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları

Irak Petrolü	**Parafin fr.1**	**Parafin fr.2**	**Parafin fr.3**
H metil (%)	39,4	36,2	36,8
H metilen (%)	57,9	59,7	55,4
H naftenik (%)	0,3	0,4	0,2
H alfa (%)	0,3	1,4	0,9
Toplam Alifatik H (%)	**97,9**	**97,7**	**93,3**
Monoaromatik CH (%)	1,0	1,8	5,8
Diaromatik CH (%)	0,8	0,5	0,6
Triaromatik CH (%)	0,3	0,1	0,3
Toplam Aromatik H (%)	**2,1**	**2,4**	**6,7**



Şekil 4.20: Irak Petrolü Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu

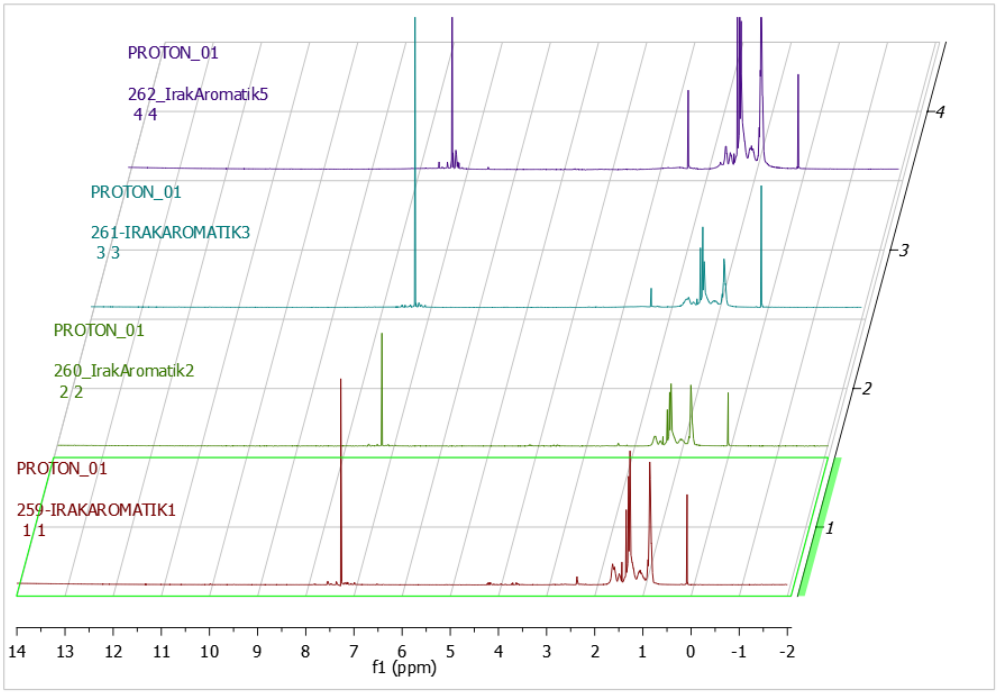
Tablo 4.9 ve Sekil 4.20'deki Irak Petrolü Parafin alt fraksiyonları incelendiğinde, ilk fraksiyonda toplam alifatik hidrojen oranı % 97,9'ken, 2.fraksiyonda bu oranın % 97,7'ye, 3.fraksiyonda ise % 93,3'e düştüğü görülmüştür. Bununla orantılı olarak aromatik hidrojen oranı 3.fraksiyonda % 6,7, 2. Fraksiyonda % 2,3 ve 1.fraksiyonda % 2,1 olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlara göre Irak doymuş fraksiyonunun da HPLC kolonundan en son ayrılan alt fraksiyonunun diğer fraksiyonlara göre aromatik yapısının özellikle tekli aromatik yapısının arttığı, alifatik yapısının da diğer fraksiyonlara göre azaldığı görülmüştür.

Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonunun HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen fraksiyonların NMR analizi sonuçları;

Tablo 4.10: Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları

Irak Petrolü	Aromatik fr.1	Aromatik fr.2	Aromatik fr.3	Aromatik fr.4
H metil (%)	37,2	44,1	32,9	37,2
H metilen (%)	59,0	52,8	51,5	49,4
H naftenik (%)	0,6	0,00	2,5	1,4
H alfa (%)	1,0	0,7	6,2	4,4
Toplam Alifatik H (%)	**97,8**	**97,6**	**93,1**	**92,4**
Monoaromatik CH (%)	1,7	1,0	2,5	2,8
Diaromatik CH (%)	0,4	1,1	3,3	3,2
Triaromatik CH (%)	0,2	0,3	1,2	1,6
Toplam Aromatik H (%)	**2,3**	**2,4**	**7,0**	**7,6**



Şekil 4.21: Irak Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonları H NMR Spektrumu

Tablo 4.10. ve Şekil 4.21'deki Irak aromatik fraksiyonunun alt fraksiyonları incelendiğinde; toplam aromatik hidrojen oranının ilk fraksiyondan son fraksiyona doğru artış gösterdiği saptanmıştır. 4. , 3. ve 2. fraksiyonlarda 2 halkalı yapılar daha fazla görülürken, 1.fraksiyonda daha çok tek halkalı yapıların bulunduğu görülmüştür. Bunun yanısıra α-metil dallanması ve naftenik hidrojen varlığı son fraksiyonlarda daha yüksek miktarlarda görülürken, metilen dallanmasının 1.fraksiyondan 4.fraksiyona doğru düşüş gösterdiği saptanmıştır.

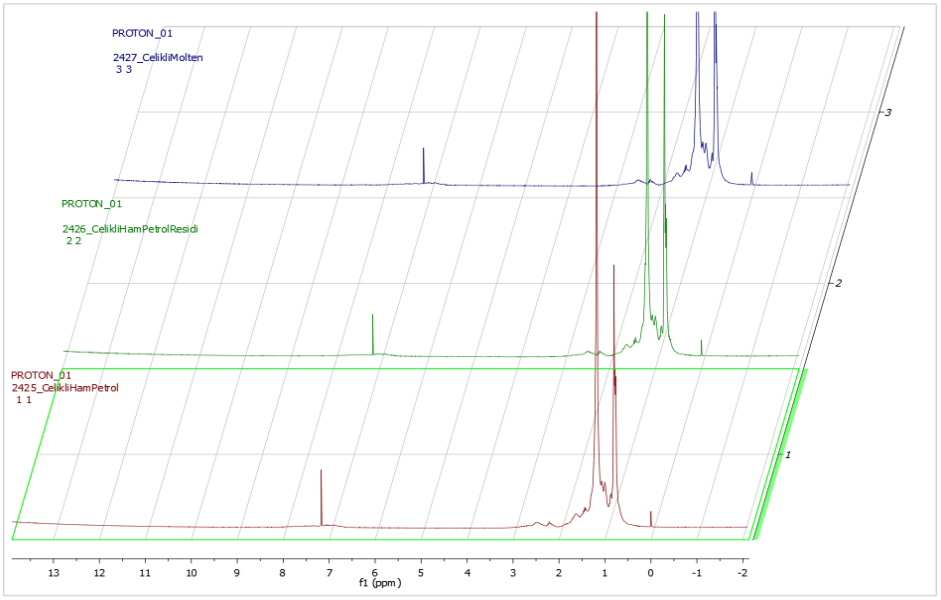
Genel olarak aromatik alt fraksiyonları değerlendirildiğinde HPLC kolonundan ayrılan son iki alt fraksiyonun ilk iki fraksiyona göre özellikle tekli ve ikili aromatik yapısının daha yüksek olduğu, alifatik yapısının da daha düşük oranda olduğu görülmüştür. Bu da aromatik alt fraksiyonların gittikçe ağırlaştığını göstermektedir.

4.3.3.Çelikli Petrolü H-NMR Sonuçları

Çelikli ham petrolü, ham petrol kalıntısı ve malten fraksiyonu ^{1}H-NMR sonuçları;

Tablo 4.11: Çelikli Petrolü, Ham Petrol Kalıntısı ve Malten H NMR Sonuçları

Çelikli Petrolü	Ham Petrol	Ham Petrol Kalıntısı	Malten
H metil (%)	30,0	29,1	28,7
H metilen (%)	61,5	62,8	63,4
H naftenik (%)	1,4	1,2	1,2
H alfa (%) **Toplam Alifatik H (%)**	3,1	3,1	3,1
	96,0	**96,2**	**96,4**
Monoaromatik CH (%)	1,7	1,5	1,6
Diaromatik CH (%)	1,7	1,7	1,7
Triaromatik CH (%)	0,5	0,4	0,4
Toplam Aromatik H (%)	**3,9**	**3,6**	**3,7**



Şekil 4.22: Çelikli Petrolü, Petrol Kalıntısı ve Malten H NMR Spektrumu

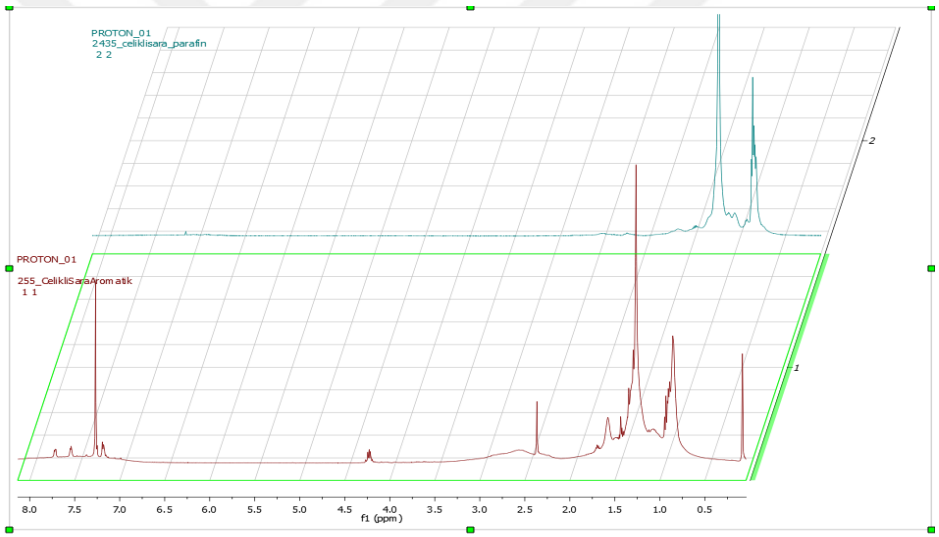
Tablo 4.11 ve Şekil 4.22'deki ^{1}H-NMR sonuçları incelendiğinde Çelikli ham petrolü için 1 ppm'e kadar görülen alan, %30 oranında metil gruplarının varlığını göstermektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %61,5 oranında metilen grubunun olduğu görülmektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %1,4 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 3,5 ppm arasında görülen alan α-metil dallanmasını göstermektedir, bu alanda, %3,1 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH_2, metilen yapılarının bulunduğunu gösterilmektedir. 6,4 ile 7,25 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapıların %1,7 oranında olduğu görülmektedir.7,5 ile 8 ppm arasında görülen alanda %1,7 oranında 2 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir. 8 ppm ile 9 ppm arasında görülen alanda %0,5 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

Çelikli ham petrolü, petrol kalıntısı ve malten fraksiyonunun hidrojen dağılımının genel olarak benzer olduğu söylenebilir.

Çelikli petrolü malten fraksiyonu SAR analizi sonucunda elde edilen aromatik ve parafin fraksiyonları NMR sonuçları;

Tablo 4.12. Çelikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Sonuçları

Çelikli Petrolü	Aromatik	Parafin
H metil (%)	24,8	28,7
H metilen (%)	46,3	65,3
H naftenik (%)	2,4	1,1
H alfa (%)	12,4	2,0
Toplam Alifatik H (%)	**85,9**	**97,1**
Monoaromatik CH (%)	3,7	1,2
Diaromatik CH (%)	6,7	1,3
Triaromatik CH (%)	3,7	0,3
Toplam Aromatik H (%)	**14,1**	**2,8**



Şekil 4.23: Çelikli Petrolü Aromatik ve Parafin Fraksiyonu H NMR Spektrumu

Tablo 4.12 ve Şekil 4.23'deki ^{1}H NMR analizi sonuçları incelendiğinde Çelikli malteninin aromatik fraksiyonu için 1 ppm'e kadar görülen alan, %24,8 oranında metil gruplarının varlığını göstermektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %46,3 oranında metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %2,4 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 3,5 ppm arasında görülen alan α-metil dallanmasını göstermektedir, bu alanda, %12,4 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH_2, metilen yapılarının bulunduğunu gösterilmektedir. 6,4 ile 7,25 ppm arasında görülen alanda, köprü ile

bağlı tek halkalı yapıların %3,7 oranında olduğu görülmektedir.7,5 ile 8 ppm arasında görülen alanda %6,7 oranında 2 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir. 8 ppm ile 9 ppm arasında görülen alanda %3,7 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

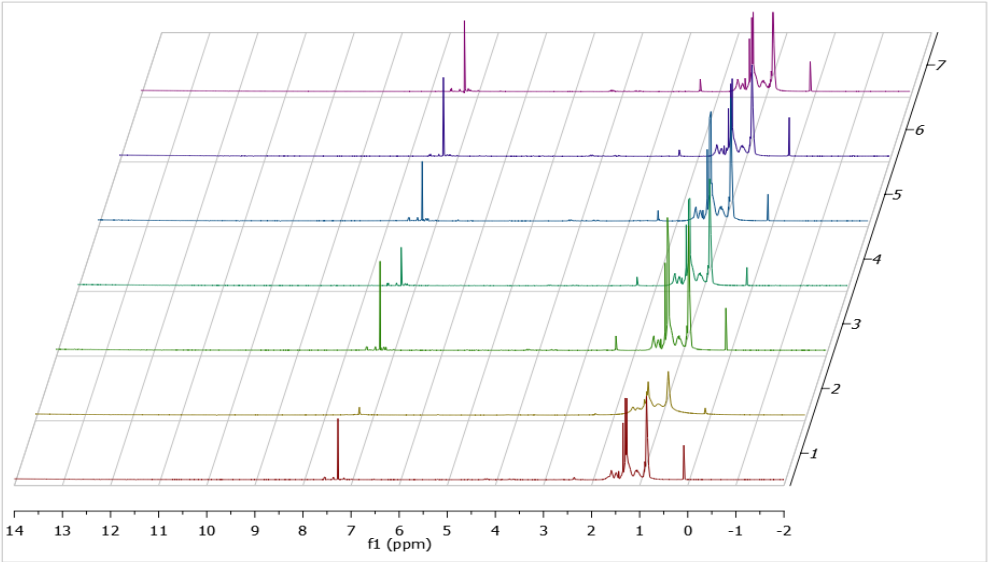
Çelikli malteninin parafin fraksiyonu incelendiğinde ise; 1 ppm'e kadar görülen alanda, %28,7 oranında metil gruplarının varlığını görülmektedir. 1 ile 1,7 ppm arasında görülen alanda, %65,3 oranında metilen dallanmasının olduğu görülmektedir. 1,7 ile 1,9 ppm arasında görülen alanda, %1,1 oranında naftenik halkanın varlığını göstermektedir. 2,1 ile 3,5 ppm arasında görülen alan α-metil dallanmasını göstermektedir, bu alanda, %2,0 oranında aromatik halkanın etrafında CH, CH_2, metilen yapılarının bulunduğunu gösterilmektedir. 6,4 ile 7,25 ppm arasında görülen alanda, köprü ile bağlı tek halkalı yapıların %1,2 oranında olduğu görülmektedir.7,5 ile 8 ppm arasında görülen alanda %1,3 oranında 2 halkalı yapıların varlığı gösterilmektedir. 8 ppm ile 9 ppm arasında görülen alanda %0,3 oranında 3 halkalı yapıların varlığı görülmektedir.

Yine diğer petrol türlerinde de olduğu gibi Çelikli malteninin parafin fraksiyonunun alifatik hidrojen dağılımı, aromatik fraksiyona göre daha yüksek ve aromatik hidrojen yapısının daha düşük olduğu ve ayrıca tüm petrol türleri içinde en yüksek alifatik hidrojen yapısının ve en düşük aromatik hidrojen yapısının Çelikli malteninin parafin fraksiyonunda bulunduğu görülmüştür.

Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonunun HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen fraksiyonların NMR analizi sonuçları;

Tablo 4.13: Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonu H NMR Sonuçları

Çelikli Petrolü	**Aromatik fr.1**	**Aromatik fr.2**	**Aromatik fr.3**	**Aromatik fr.4**	**Aromatik fr.5**	**Aromatik fr.6**	**Aromatik fr.7**
H metil (%)	41,1	44,0	41,6	41,2	40,1	41,0	41,0
H metilen (%)	56,7	51,4	55,4	56,1	55,4	56,3	56,1
H naftenik (%)	0,5	1,8	0,1	0,2	0,6	0,1	0,1
H alfa (%)	0,00	0,5	0,6	0,1	1,0	0,0	0,1
Toplam Alifatik H (%)	**98,3**	**97,7**	**97,7**	**97,6**	**97,1**	**97,4**	**97,3**
Monoaromatik CH (%)	0,7	1,0	0,9	1,1	0,7	1,2	1,7
Diaromatik CH (%)	0,8	1,0	1,2	0,8	1,5	0,5	0,7
Toplam Aromatik H (%)	**1,7**	**2,3**	**2,4**	**2,1**	**2,9**	**2,4**	**2,6**



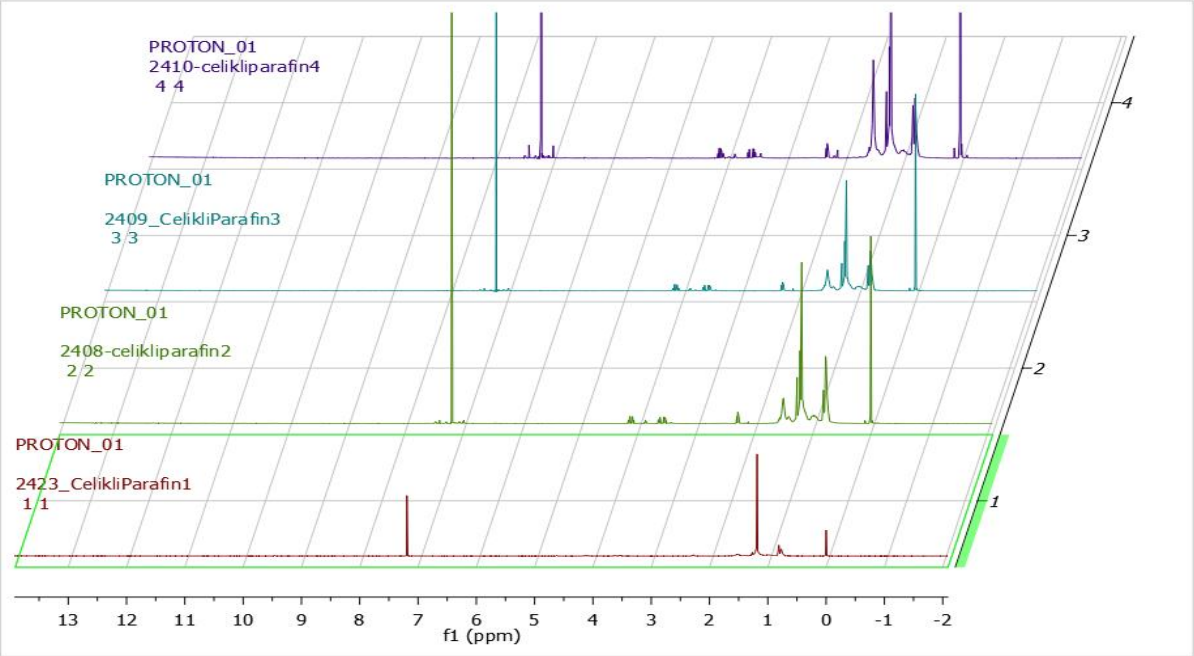
Şekil 4.24: Çelikli Petrolü Aromatik Alt Fraksiyonu H NMR Spektrumu

Tablo 4.13. ve Şekil 4.24.'deki ^{1}H NMR analizi sonuçları incelendiğinde Çelikli malteni aromatik alt fraksiyonların HPLC kolonundan çıkış sıralaması yükseldiğinde toplam alifatik hidrojen oranında hafif bir azalma olduğu, bununla orantılı olarak da toplam aromatik oranında da ufak bir artış olduğu görülmüştür. Çelikli malteninin aromatik alt fraksiyonlarında daha çok tek halkalı yapıların bulunduğu da saptanmıştır.

Çelikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonunun HPLC ile fraksiyonlandırılması sonucu elde edilen fraksiyonların NMR analizi sonuçları;

Tablo 4.14: Çelikli Petrolü Parafin Alt Fraksiyonu H NMR Sonuçları

Çelikli Petrolü	**Parafin fr.1**	**Parafin fr.2**	**Parafin fr.3**	**Parafin fr.4**
H metil (%)	30,0	37,7	35,7	28,7
H metilen (%)	68,3	59,4	62,6	66,2
H naftenik (%)	0,4	0,1	0,2	0,5
H alfa (%)	0,2	0,9	0,4	2,0
Toplam Alifatik H (%)	**98,9**	**98,1**	**98,9**	**97,4**
Monoaromatik CH (%)	0,5	0,8	0,5	1,3
Diaromatik CH (%)	0,4	0,7	0,4	0,9
Triaromatik CH (%)	0,2	0,2	0,2	0,4
Toplam Aromatik H (%)	**1,1**	**1,7**	**1,1**	**2,6**



Şekil 4.25: Çelikli Parafin Alt Fraksiyonları H NMR Sonuçları

Tablo 4.14. ve Şekil 4.25'deki ^{1}H NMR analizi sonuçları incelendiğinde Çelikli malteni parafin alt fraksiyonların HPLC kolonundan çıkış sıralaması yükseldiğinde toplam alifatik hidrojen oranında son fraksiyon haricinde pek değişmediği, son fraksiyonda hafif bir azalma olduğu, bununla orantılı olarak da toplam aromatik oranında da ufak bir artış olduğu görülmüştür. Çelikli malteninin parafinik son alt fraksiyonunda da daha çok tek halkalı yapıların bulunduğu saptanmıştır.

4.4. SIMDIS ANALİZİ SONUÇLARI

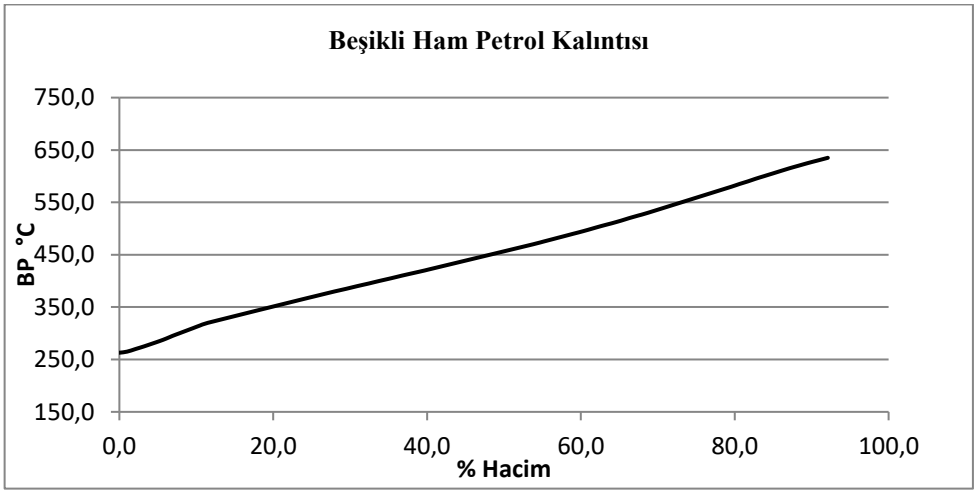
4.4.1. Beşikli Ham Petrolü SIMDIS Analiz Sonuçları

Beşikli Ham Petrol Kalınrısı SIMDIS Analiz Sonucu

Tablo 4.15'de görüldüğü gibi Beşikli Ham Petrol kalıntısı SIMDIS analiz sonuçlarına göre petrol kalıntısı 262,9 ºC'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 9,6'lık kısmı 310 ºC'de, yaklaşık petrol kalıntısının yarı fraksiyonu (% 51,1) 460 ºC'de, % 90,8'lik kısmı ise 630 ºC'de toplanmaktadır. Kalıntının son kaynama noktası ise 660 ºC olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.15: Beşikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analizi Sonucu

Beşikli Ham Petrol Kalıntısı			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
262,9	0,0	470,0	53,8
270,0	2,1	480,0	56,4
280,0	4,2	490,0	59,0
290,0	6,1	500,0	61,5
300,0	7,8	510,0	64,0
310,0	9,6	520,0	66,3
320,0	11,5	530,0	68,7
370,0	25,2	580,0	79,6
380,0	28,0	590,0	81,7
390,0	30,9	600,0	83,8
400,0	33,8	610,0	86,0
410,0	36,7	620,0	88,3
420,0	39,7	630,0	90,8
460,0	51,1	650,0	96,7
		660,0	>SKN



Şekil 4.26: Beşikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu

Beşikli Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

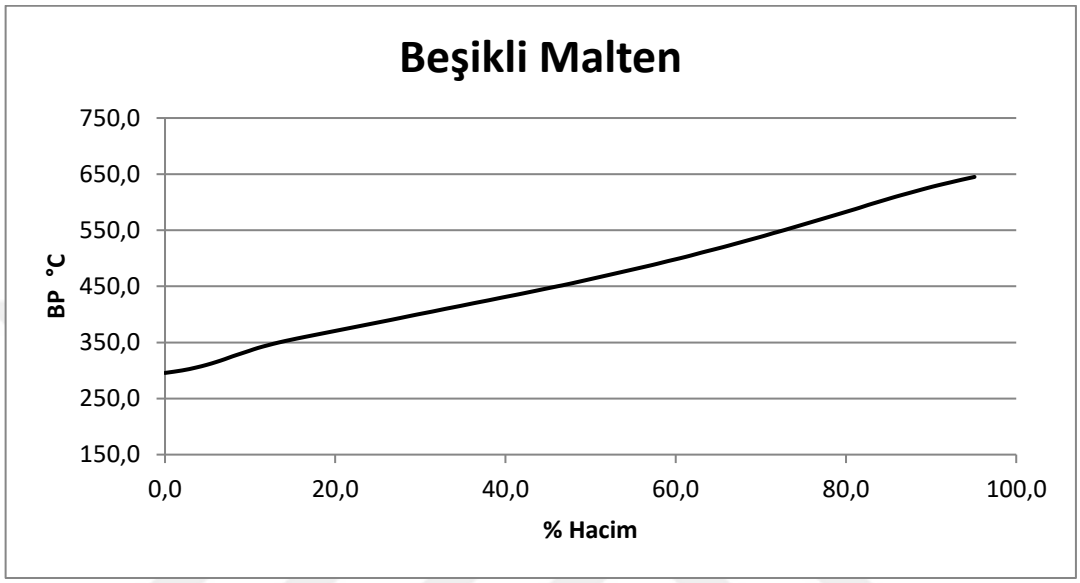
Tablo 4.16'de görüldüğü gibi Beşikli Malteninin SIMDIS analiz sonuçlarına göre malten 295,6 ^{o}C'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 10,9'luk kısmı 340 ^{o}C'de, yaklaşık malten yarı fraksiyonu (% 49,2) 460 ^{o}C'de, % 96,7'lik kısmı ise 650 ^{o}C'de toplanmaktadır. Maltenin son kaynama noktası ise 660 ^{o}C olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.16: Beşikli Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Beşikli Malten			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
295,6	0,0	485,0	56,4
300,0	2,0	490,0	57,8
310,0	4,9	500,0	60,5
320,0	7,0	510,0	63,0
330,0	8,9	520,0	65,6
340,0	10,9	530,0	68,0
350,0	13,4	540,0	70,4
360,0	16,5	550,0	72,7
390,0	26,5	580,0	79,4
400,0	29,7	590,0	81,6
410,0	33,0	600,0	83,7
420,0	36,3	610,0	85,9
430,0	39,6	620,0	88,3
440,0	42,9	630,0	90,8
450,0	46,1	640,0	93,6

460,0	49,2	650,0	96,7
		660,0	>SKN

Tablo 4.16 (devamı): Beşikli Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu



Şekil 4.27: Beşikli Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

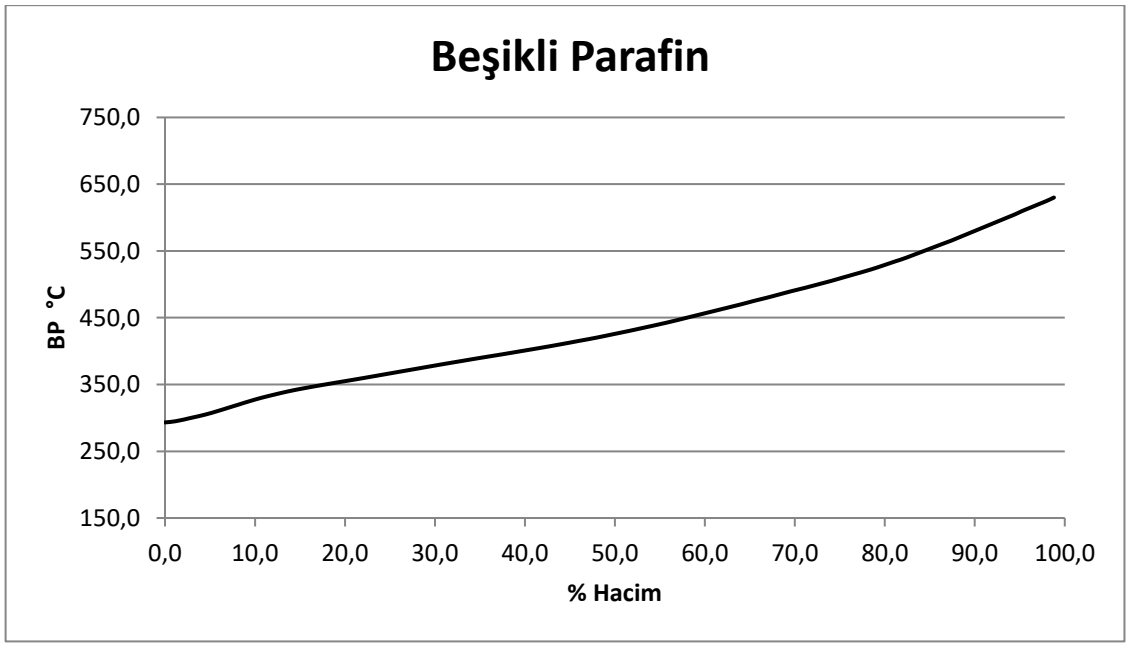
Beşikli Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu;

Tablo 4.17.'de görüldüğü gibi Beşikli Malten fraksiyonunun parafin alt fraksiyonunun SIMDIS analiz sonuçlarına göre parafin fraksiyonu 293,2 ^{o}C'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 10,7'lik kısmı 330 ^{o}C'de, yaklaşık malten yarı fraksiyonu (% 51,5) 430 ^{o}C'de, % 98,8'lik kısmı ise 630 ^{o}C'de toplanmaktadır. Parafin fraksiyonunun son kaynama noktası ise 636,7 ^{o}C olarak belirlenmiştir.

Beşikli petrol kalıntısının ve malten fraksiyonunun yarı fraksiyonlarının toplandığı sıcaklık ve son kaynama noktası birbirine çok yakın, parafin fraksiyonunun ise yarı fraksiyonunun toplandığı sıcaklık ve son kaynama noktası daha düşüktür.

Tablo 4.17: Beşikli Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Beşikli Parafin			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
293,2	0,0	470,0	64,0
300,0	2,9	480,0	66,9
310,0	5,8	490,0	69,7
320,0	8,2	500,0	72,6
330,0	10,7	510,0	75,3
340,0	13,8	520,0	77,9
350,0	17,8	530,0	80,2
360,0	22,2	540,0	82,4
380,0	30,7	560,0	86,3
390,0	35,1	570,0	88,2
400,0	39,6	580,0	90,0
410,0	43,9	590,0	91,8
420,0	47,9	600,0	93,6
430,0	51,5	610,0	95,3
440,0	54,9	620,0	97,1
450,0	58,0	630,0	98,8
		636,7	>SKN



Şekil 4.28: Beşikli Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

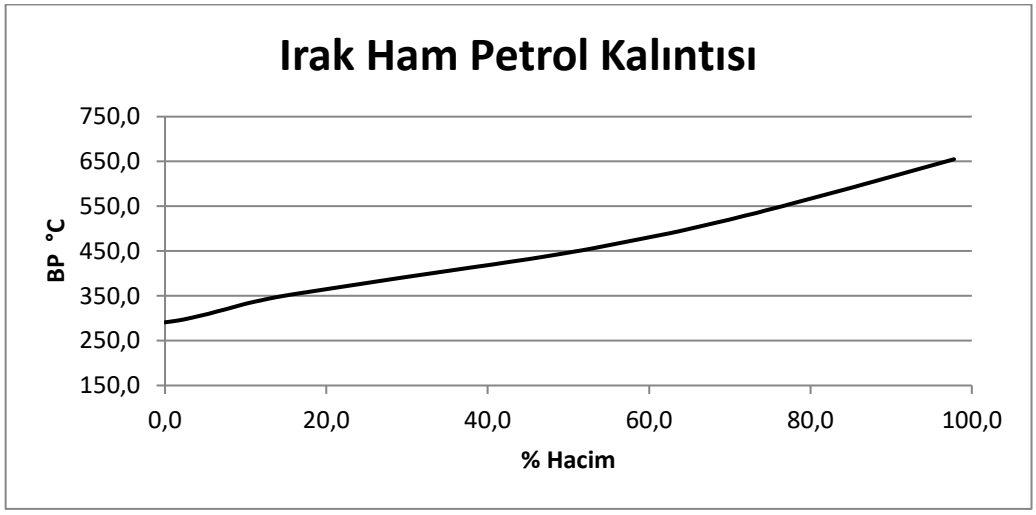
4.4.2. Irak Ham Petrolü SIMDIS Analiz Sonuçları

Irak Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS analiz sonuçları;

Tablo 4.18'de görüldüğü gibi Irak Ham Petrol kalıntısı SIMDIS analiz sonuçlarına göre petrol kalıntısı 291,0 ºC'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 9,5'lik kısmı 330 ºC'de, yaklaşık petrol kalıntısının yarı fraksiyonu (% 51,1) 450 ºC'de, % 90,8'lik kısmı ise 620 ºC'de toplanmaktadır. Kalıntının son kaynama noktası ise 666,1 ºC olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.18: Irak Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu

Irak Ham Petrol Kalıntısı			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
291,0	0,0	490,0	62,6
300,0	3,0	500,0	65,1
310,0	5,4	510,0	67,5
320,0	7,5	520,0	69,9
330,0	9,5	530,0	72,1
340,0	11,9	540,0	74,3
350,0	14,7	550,0	76,5
390,0	29,1	590,0	84,8
400,0	32,9	600,0	86,8
410,0	36,7	610,0	88,8
420,0	40,6	620,0	90,8
430,0	44,3	630,0	92,8
440,0	47,8	640,0	94,8
450,0	51,1	650,0	96,8
470,0	57,2	666,1	>SKN



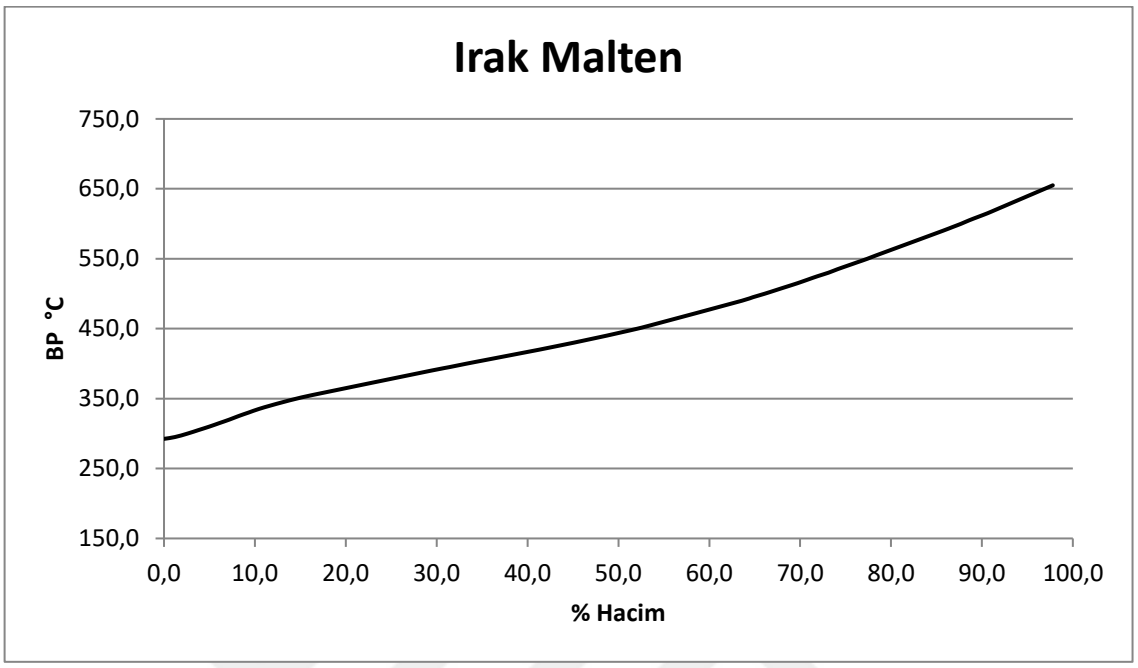
Şekil 4.29: Irak Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu

Irak Ham Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Sonuçları;

Tablo 4.19.'de görüldüğü gibi Irak Malteninin SIMDIS analiz sonuçlarına göre malten 292,4 ºC'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 10,9'luk kısmı 340 ºC'de, yaklaşık malten yarı fraksiyonu (% 48,7) 440 ºC'de, % 96,9'luk kısmı ise 650 ºC'de toplanmaktadır. Maltenin son kaynama noktası ise 667,3 ºC olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.19: Irak Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Irak Malten			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
292,4	0,0	490,0	63,6
300,0	2,6	500,0	66,1
310,0	5,0	510,0	68,5
320,0	7,2	520,0	70,8
330,0	9,3	530,0	73,1
340,0	11,7	540,0	75,2
350,0	14,6	550,0	77,4
390,0	29,4	590,0	85,7
400,0	33,3	600,0	87,7
410,0	37,3	610,0	89,6
420,0	41,3	620,0	91,5
430,0	45,1	630,0	93,3
440,0	48,7	640,0	95,1
450,0	52,1	650,0	96,9
470,0	58,1	667,3	>SKN



Şekil 4.30: Irak Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

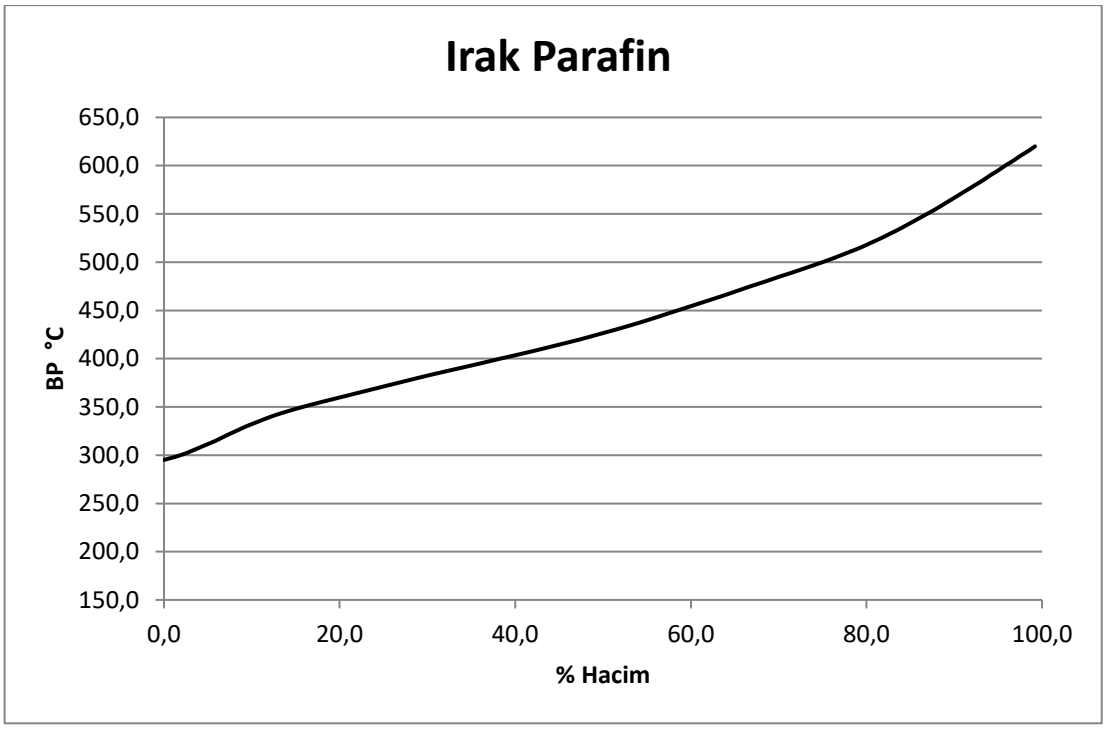
Irak Ham Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Tablo 4.20 ’de görüldüğü gibi Irak Malten fraksiyonunun parafin alt fraksiyonunun SIMDIS analiz sonuçlarına göre parafin fraksiyonu 295,1 ºC’de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 9,4’lük kısmı 330 ºC’de, yaklaşık malten yarı fraksiyonu (% 51,4) 430 ºC’de, % 99,2’lik kısmı ise 620 ºC’de toplanmaktadır. Parafin fraksiyonunun son kaynama noktası ise 624,8 ºC olarak belirlenmiştir.

Irak petrol kalıntısının ve malten fraksiyonunun yarı fraksiyonlarının toplandığı sıcaklık ve son kaynama noktası birbirine yakın, parafin fraksiyonunun ise yarı fraksiyonunun toplandığı sıcaklık ve son kaynama noktası daha düşüktür.

Tablo 4.20: Irak Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Irak Parafin			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
295,1	0,0	465,0	63,6
300,0	1,9	470,0	65,2
310,0	4,6	480,0	68,5
320,0	7,0	490,0	71,8
330,0	9,4	500,0	75,0
340,0	12,2	510,0	77,9
350,0	15,8	520,0	80,5
360,0	20,1	530,0	82,8
380,0	28,9	550,0	86,9
390,0	33,6	560,0	88,8
400,0	38,3	570,0	90,6
410,0	43,0	580,0	92,4
420,0	47,4	590,0	94,1
430,0	51,4	600,0	95,8
440,0	55,1	610,0	97,5
450,0	58,5	620,0	99,2
		624,8	>SKN



Şekil 4.31: Irak Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

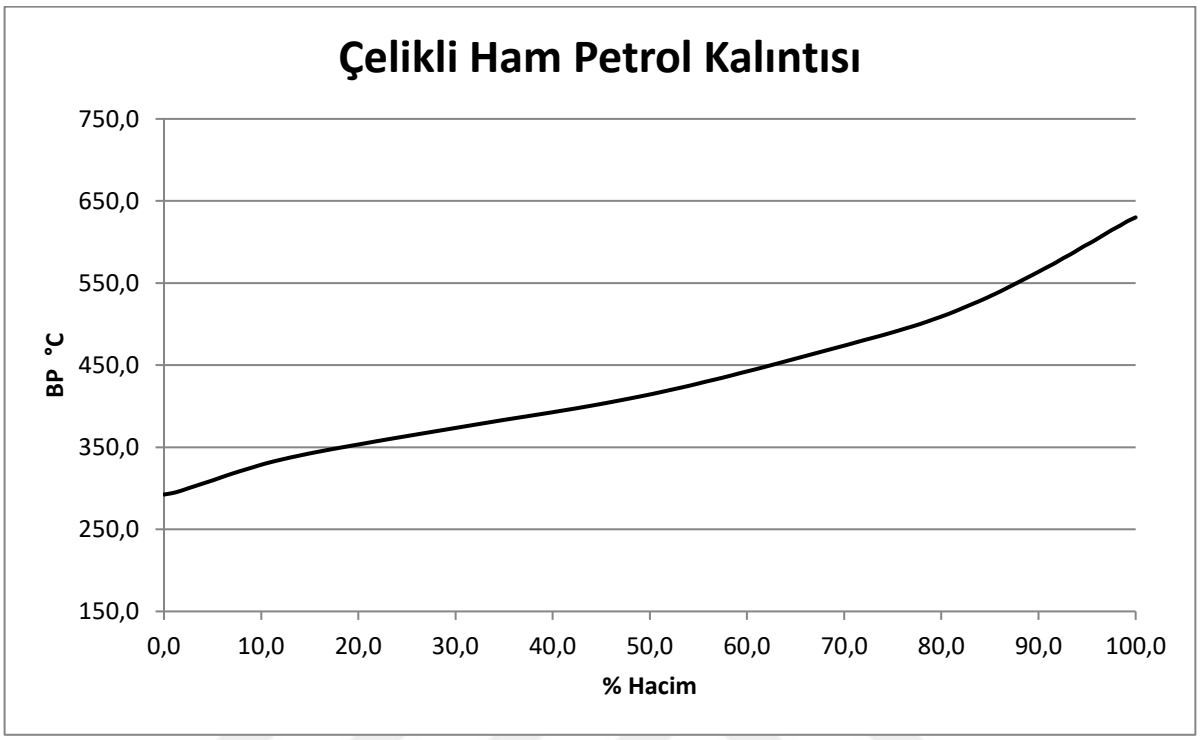
4.4.3. Çelikli Ham Petrolü SIMDIS Analiz Sonuçları

Çelikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu

Tablo 4.21.'de görüldüğü gibi Çelikli Ham Petrol kalıntısı SIMDIS analiz sonuçlarına göre petrol kalıntısı 292,4 ºC'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 10,4'lük kısmı 330 ºC'de, yaklaşık petrol kalıntısının yarı fraksiyonu (% 52,2) 420 ºC'de, % 98,4'lük kısmı ise 620 ºC'de toplanmaktadır. Kalıntının son kaynama noktası ise 631,4 ºC olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.21: Çelikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu

Çelikli Ham petrol kalıntısı			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
292,4	0,0	470,0	68,8
300,0	2,5	480,0	71,9
310,0	5,1	490,0	75,0
320,0	7,6	500,0	77,8
330,0	10,4	510,0	80,2
340,0	14,0	520,0	82,3
350,0	18,4	530,0	84,3
360,0	23,2	540,0	86,1
380,0	33,3	560,0	89,4
390,0	38,6	570,0	91,0
400,0	43,7	580,0	92,5
410,0	48,2	590,0	94,0
420,0	52,2	600,0	95,5
430,0	55,8	610,0	96,9
440,0	59,2	620,0	98,4
450,0	62,5	631,4	➢ SKN



Şekil 4.32: Çelikli Ham Petrol Kalıntısı SIMDIS Analiz Sonucu

Çelikli Ham Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

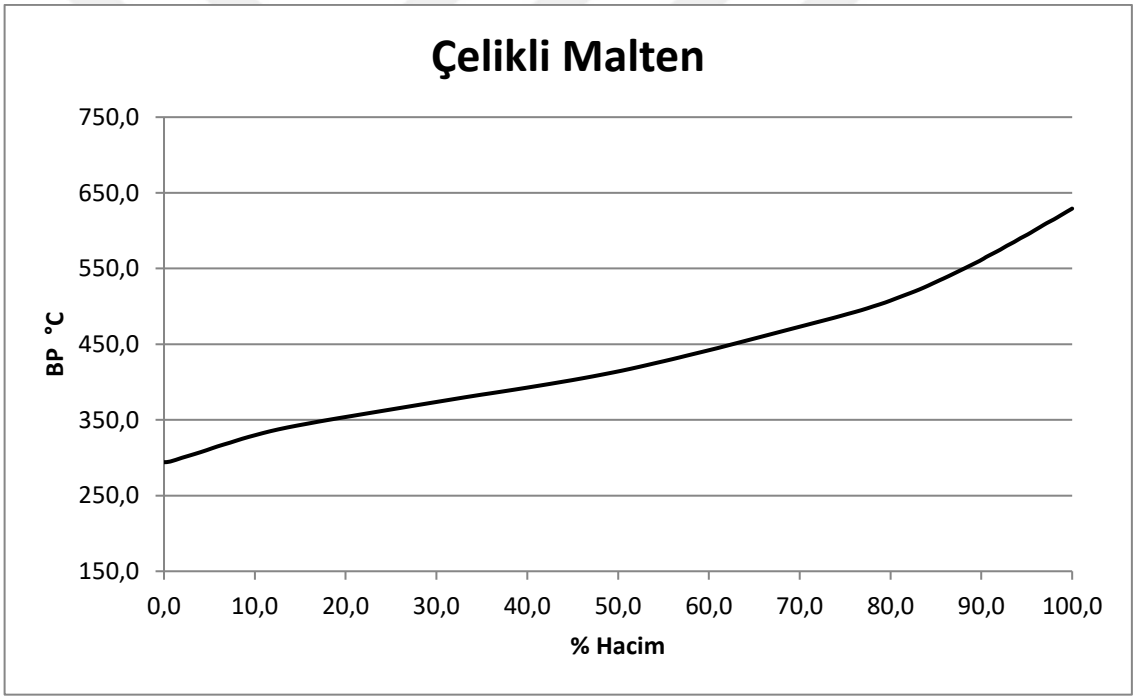
Tablo 4.22'te görüldüğü gibi Çelikli Malteninin SIMDIS analiz sonuçlarına göre malten 294,1 ºC'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 10,1'lik kısmı 330 ºC'de, yaklaşık malten yarı fraksiyonu (% 48,3) 410 ºC'de, % 98,7'lik kısmı ise 620 ºC'de toplanmaktadır. Maltenin son kaynama noktası ise 629,2 ºC olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.22: Çelikli Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Çelikli Malten			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
294,1	0,0	470,0	69,0
300,0	2,0	480,0	72,2
310,0	4,7	490,0	75,3
320,0	7,3	500,0	78,1
330,0	10,1	510,0	80,5

340,0	13,6	520,0	82,7
350,0	18,1	530,0	84,6
360,0	23,1	540,0	86,4
380,0	33,2	560,0	89,8
390,0	38,6	570,0	91,3
400,0	43,7	580,0	92,8
410,0	48,3	590,0	94,3
420,0	52,3	600,0	95,8
430,0	55,9	610,0	97,2
440,0	59,3	620,0	98,7
450,0	62,6	629,2	➢ SKN

Tablo 4.22 (devamı) : Çelikli Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu



Şekil 4.33: Çelikli Petrolü Malten Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Çelikli Ham Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu;

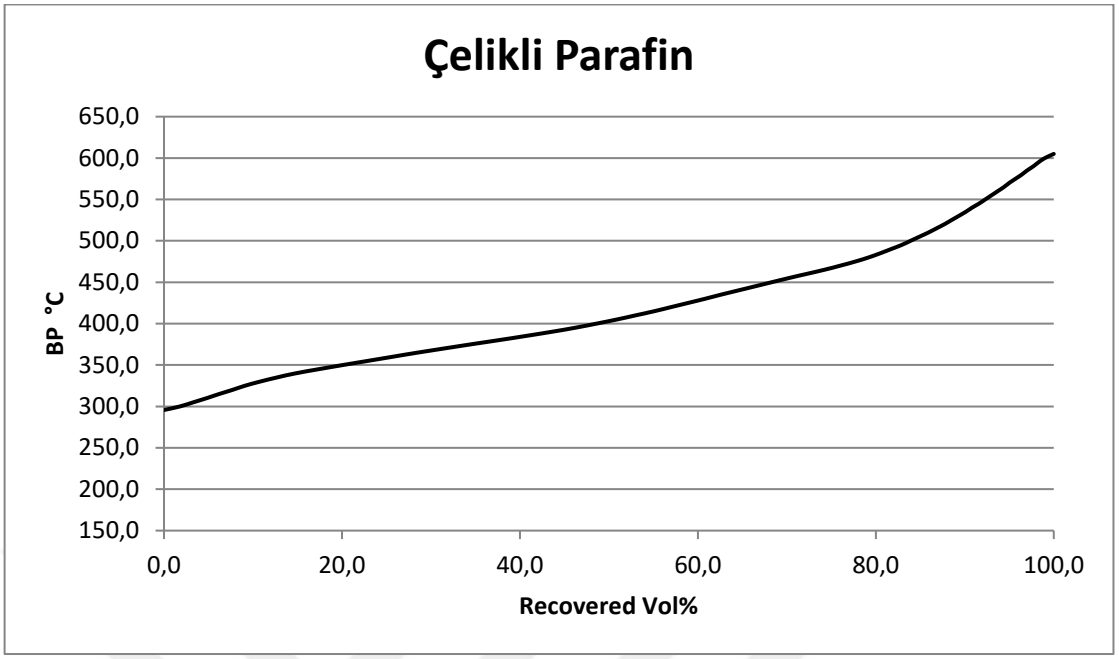
Tablo 4.23'de görüldüğü gibi Çelikli Malten fraksiyonunun parafin alt fraksiyonunun SIMDIS analiz sonuçlarına göre parafin fraksiyonu 295,7 ºC'de kaynamaya başlamakta ve hacimce % 10,8'lik kısmı 330 ºC'de, yaklaşık malten yarı fraksiyonu (% 48,6) 400 ºC'de, % 99'luk kısmı

ise 600 ºC'de toplanmaktadır. Parafin fraksiyonunun son kaynama noktası ise 605 ºC olarak belirlenmiştir.

Çelikli petrol kalıntısının ve malten fraksiyonunun yarı fraksiyonlarının toplandığı sıcaklık ve son kaynama noktası birbirine yakın, parafin fraksiyonunun ise yarı fraksiyonunun toplandığı sıcaklık ve son kaynama noktası daha düşüktür. Ayrıca Çelikli petrolünün kalıntı, malten ve parafin fraksiyonlarının kaynama noktaları dağılımının diğer petrol türlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Tablo 4.23: Çelikli Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

Çelikli Parafin			
Kaynama Noktası°C	**Hacim%**	**Kaynama Noktası°C**	**Hacim%**
295,7	0,0	455,0	70,2
300,0	1,8	460,0	72,2
310,0	4,8	470,0	76,0
320,0	7,7	480,0	79,2
330,0	10,8	490,0	81,7
340,0	14,8	500,0	83,9
350,0	20,1	510,0	85,9
360,0	25,7	520,0	87,7
380,0	37,6	540,0	90,8
390,0	43,5	550,0	92,3
400,0	48,6	560,0	93,7
410,0	53,0	570,0	95,0
420,0	57,0	580,0	96,4
430,0	60,8	590,0	97,7
440,0	64,5	600,0	99,0
445,0	66,4	605,0	➢ SKN



Şekil 4.34: Çelikli Petrolü Parafin Fraksiyonu SIMDIS Analiz Sonucu

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Batman Çelikli, Batman Beşikli ve Kerkük Tawke bölgelerine ait ham petrollerin kalıntılarının aromatik ve doymuş kesimlerinin HPLC cihazıyla fraksiyonlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta her bir petrol kalıntısından asfalten fraksiyonu ayrıldıktan sonra kimyasal karakterizasyonu için, (DAR) doymuş, aromatik, reçine fraksiyonları elde edilmiştir. Batman Çelikli petrolünün malten fraksiyonu %89 doymuş, %5,5 aromatik, %5,4 reçine; Beşikli petrolünün malten fraksiyonunun, %66,5 doymuş, %13,8 aromatik, %19,8 reçine; Irak Tawke petrolünün malten fraksiyonu %70,9 doymuş, %8,23 aromatik, %20,8 reçine yapılarını içerdiği görülmüştür. En yüksek doymuş oranını ve en düşük aromatik ve reçine oranını API gravitesi en yüksek olan Beşikli malteninin içerdiği görülmüştür. API gravitesi birbirine yakın olan Beşikli ve Irak Tawke petrolünün doymuş, aromatik ve reçine içerikleri de birbirine yakındır.

Doymuş ve Aromatik fraksiyonları kolon kromatografisiyle elde edildikten sonra HPLC analiziyle alt fraksiyonlara ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu ayırmalar Çelikli, Beşikli ve Irak Tawke petrollerinin malten fraksiyonlarının doymuş ve aromatik alt kesimlerine uygulanmıştır.

Çelikli petrolü aromatik fraksiyonu HPLC cihazıyla 7 ayrı alt fraksiyona ayrılmıştır. Aromatik fraksiyonunun %6,4'ü 1. Fraksiyonda, %7,5'i 2.fraksiyonda, %20,0'si 3.fraksiyonda, %15,8'i 4.fraksiyonda, %26,5'i 5. Fraksiyonda, %10,3'ünün 6.fraksiyonda ve %9,5'inin 7.fraksiyonda ayrıldığı görülmüştür. Çelikli petrolü parafin fraksiyonu 4 ayrı alt fraksiyona ayrılmıştır. Parafin fraksiyonunun %20,4'ünün 1.fraksiyonda, %52,1'inin 2.fraksiyonda, %13,2'sinin 3.fraksiyonda ve %14,28'inin 4.fraksiyonda ayrıldığı görülmüştür. Beşikli petrolü aromatik fraksiyonu HPLC cihazıyla 4 ayrı alt fraksiyona ayrılmıştır. Aromatik fraksiyonunun %17,4'ü 1.fraksiyonda, %36,5'i 2.fraksiyonda, %22,6'sı 3.fraksiyonda, %23,5'i 4.fraksiyonda ayrıldığı görülmüştür. Beşikli petrolü parafin fraksiyonu 3 ayrı alt fraksiyona ayrılmıştır. Parafin fraksiyonunun %75'inin 1.fraksiyonda, %10,9'unun 2.fraksiyonda, 14,1'inin de 3.fraksiyonda ayrıldığı gözlemlenmiştir. Irak petrolü aromatik fraksiyonu HPLC cihazıyla 4 ayrı alt fraksiyona ayrılmıştır. Aromatik fraksiyonunun %11,8'i 1.fraksiyonda, %16,8'i 2.fraksiyonda, %13,9'u 3.fraksiyonda, %58,4'ü 4.fraksiyonda ayrılmıştır. Parafin fraksiyonu HPLC cihazıyla

3 farklı alt fraksiyona ayrılmıştır. Parafin fraksiyonunun %57,5'i 1.fraksiyonda, %16,3'ü 2.fraksiyonda, %26,3'ü 3.fraksiyonda ayrılmıştır.

^{1}H NMR analizleri Irak Tawke petrolünün ve kalıntısının diğer petrollere göre daha fazla aromatik hidrojen içerdiğini göstermektedir. En az aromatik hidrojeni ise Çelikli petrolü içermektedir. Çelikli petrolünün aromatik içeriği daha çok tekli aromatik yapılardan oluşmaktayken, Beşikli ve Irak petrollerinin aromatik içeriklerinin daha çok ikili aromatik yapılar içerdiği görülmüştür. En fazla alfa hidrojenin Beşikli petrolünde bulunması ise Beşikli petrolünün yapısında dallanmanın fazla olduğunu göstermiştir. En fazla metil hidrojeni Irak petrolü içermekte, en az metil hidrojeni ise Beşikli petrolü içermektedir. Naftenik yapılar en fazla Beşikli petrolünde bulunmaktayken ve en az Irak petrolünde bulunmaktadır. Beşikli malteninin parafin yapısının daha çok alifatik hidrojen içerdiği, daha düşük oranda aromatik hidrojen içerdiği belirlenmiştir. Aromatik hidrojen türleri de daha çok tekli ve ikili aromatik yapıda bulunmaktadır. Aromatik fraksiyonda ise dallanmış hidrojen yapısının daha fazla miktarda olduğu, ikili aromatik hidrojen türünün de diğer aromatik türlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Irak malteninin parafin yapısının da daha çok alifatik hidrojen içerdiği, daha düşük oranda aromatik hidrojen içerdiği belirlenmiştir. Parafin fraksiyonunda aromatik hidrojen türleri içinde tekli ve ikili aromatik yapılar daha ağırlıklı bulunmaktadır. Aromatik fraksiyonda ise dallanmış hidrojen yapısının parafin fraksiyonuna göre daha fazla miktarda olduğu, ikili ve üçlü aromatik hidrojen türlerinin de tekli aromatik türüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yine diğer petrol türlerinde olduğu gibi Çelikli malteninin parafin fraksiyonunun alifatik hidrojen dağılımının, aromatik fraksiyona göre daha yüksek ve aromatik hidrojen yapısının daha düşük olduğu ayrıca tüm petrol türleri içinde en yüksek alifatik hidrojen yapısının ve en düşük aromatik hidrojen yapısının Çelikli malteninin parafin fraksiyonunda bulunduğu görülmüştür. Bu sonuçlar Çelikli petrol türünün diğer petrol türleri içinde en hafif tür olduğu sonucunu desteklemektedir.

Çelikli petrolü aromatik alt fraksiyonları incelendiğinde, toplam aromatik hidrojen oranının son fraksiyona doğru artış gösterdiği, tekli aromatik içeriğinin bütün fraksiyonlarda daha yüksek olduğu görülmüştür. Beşikli petrolünün alt aromatik fraksiyonlarında son fraksiyona doğru aromatik hidrojen oranı artarken, ağırlıklı olarak tekli aromatik bileşenlerin varlığı görülmüştür. Irak petrolünün alt aromatik fraksiyonlarında ise ikili aromatik yapının daha yüksek oranda olduğu saptanmıştır. Naftenik yapılar Irak petrolü alt aromatik fraksiyonlarında daha çok

görülürken, en az Çelikli petrolünde görülmüştür. Dallanmaya bağlı alfa hidrojen varlığının aromatik fraksiyonlarda her 3 petrolde de son fraksiyonlarda artış gösterdiği görülmüştür.

Her 3 petrolün de HPLC Parafin alt fraksiyonları incelendiğinde metil gruplarının en çok Beşikli petrolü parafin alt fraksiyonlarında görüldüğü en azsa Çelikli petrolünde görüldüğü belirlenmiştir. Metilen dallanması ise en yüksek oranda Çelikli petrolünde görülürken, en düşük oranda Beşikli petrolünde görülmüştür. Bunların dışında her üç petrolde de α-metil dallanması, naftenik yapılardan daha fazla görülmüştür. Toplam aromatik halka içeren bileşik oranı Irak petrolünde en yüksek iken, Çelikli petrolünde en az olarak görülmüştür. Bu da Çelikli petrolünün daha hafif petrol olduğunu kanıtlar niteliktedir. Beşikli petrolünde daha çok ikili aromatik yapılar bulunurken, Irak ve Çelikli petrollerinde tekli aromatik yapıların oranının daha yüksek olduğu görülmüştür.

SIMDIS analizlerine göre Irak ham petrol kalıntısının %50'si 445 °C'de kaynama noktasına ulaşırken, Çelikli ham petrolünün kalıntısının %50'sinin kaynama noktasına ulaşma sıcaklığı 415°C'dedir. Irak ham petrol kalıntısının tamamının kaynama noktasına ulaşması 666 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Çelikli ham petrol kalıntısının tamamını kaynama noktasına ulaşması ise 631 °C'de olmuştur. Bunların yanında Irak ham petrolünden elde edilen malten fraksiyonunun %50'si 445°C'de %100'ünün 667°C'de, Çelikli ham petrolünden elde edilen malten fraksiyonunun %50'si 415°C'de %100'ünün 629°C'de ve Beşikli ham petrolünden elde edilen malten fraksiyonunun %50'si 465°C'de ve %100'ünün 660°C'de kaynama noktasına ulaştığı görülmüştür. Parafin fraksiyonlarında ise Irak petrolünden elde edilen parafin fraksiyonun %50'sinin 425°C'de, %100'ünün 624°C'de, Çelikli petrolünden elde edilen parafin fraksiyonunun %50'sinin 405°C'de %100'ünün 605°C'de ve Beşikli petrolünden elde edilen parafin fraksiyonunun %50'sinin 425°C'de ve %100'ünün 636°C'de kaynama noktasına ulaştığı saptanmıştır. SIMDIS sonuçlarından yola çıkarak Çelikli petrolünün daha fazla uçucu bileşen içerdiğini, Irak petrolünün Çelikli petrolüne kıyasla daha az, Beşikli petrolüne kıyasla daha fazla uçucu bileşen içerdiğini ve Beşikli petrolünün bu 3 petrol arasında en az uçuculuğa sahip petrol olduğu çıkarımını yapabiliriz.

Sonuç ve Öneriler:

Tez kapsamında farklı yoğunluk değerine sahip iki adet Türk petrolü ve bir adet Kerkük Tawke petrolünün atmosferik kalıntısı DARA yöntemiyle doymuş, aromatik, reçine ve asfalten fraksiyonlarına ayrılmıştır. Doymuş ve aromatik fraksiyonlar HPLC cihazında alt fraksiyonlara ayrılarak her bir fraksiyonun ^{1}H NMR analizleriyle hidrojen atomlarının türlerine göre dağılımları incelenmiştir. Çalışmada genel olarak fraksiyonların alifatik yapılarının ve aromatik yapılarınının değişimi ortaya koyulmuştur. Petrol içerik olarak binlerce molekülden oluşması sebebiyle moleküler incelemeleri de ancak fraksiyonel olarak gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle son yıllarda hafif petrol yataklarının tükenmekte olması ağır petrol kullanımının artması sebep olmuştur. Petrol kalıntılarını daha detaylı tanımlama çalışmaları ile bu tür petrollerin daha verimli bir şekilde değerlendirilme aşamaları için kaynak oluşturulması planlanmıştır.

Çalışmalar farklı özelliklerdeki model bileşiklerin HPLC analizleri ile desteklenerek petrol fraksiyonlarının analizleri daha da derinleştirilebilir. Ayrıca, her bir alt fraksiyonun kütle spektrometresi cihazıyla tanımlanabilmesi durumunda da daha detaylı bilgiler elde edilme olanağının ortaya çıkacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. SPEIGHT J., G., 1991, *The Chemistry And Technology Of Petroleum,* Marcel Dekker Inc., New York,

2. AYDENİZ İ, *Enerji Teknolojileri*

3. SIMANZHENKOV, V., IDEM, R., 2003, *Crude Oil Chemistry,* Marcel Dekker Inc., New York, 0-8247-4098

4. BEŞERGİL B, 2008, *Petrol, Petrol Kimyası*

5. AKMAZ S., 2006, *Asfaltenlerin Moleküler Yapısının ve Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi,* Doktora Tezi

6. BARMAN BHAJENDRA N., 2000, *Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products Critical Reviews in Analytical Chemistry*

7. CEBOLLA VL, MEMBRADO L, 2013, *Petroleum Products, Liquid Chromatography*

8. BARMAN, B. N., 2000, *Crude Oıl: Lıquıd Chromatography* Equilon Enterprises, LLC, Houston, TX, USA

9. MERAL, Ö, *Biyoteknolojide Kullanılan Yöntemler*

10. SPEIGHT J., G., 2014, *Handbook Of Petroleum Product Analysis,* 2nd Edition

11. BHAGAT, S.D., *Applıcatıon Of Chromatography In Petroleum Fıeld* Indian Institute of Petroleum, Dehradun-248 005

13. SUATONI, J.C, GARBER, DEVIS, RE, 1975, *Application Of Chromatography İn Petroleum Field,* J.Chromatogr. Sci. 13,367

14. HAYES, P.C., ANDERSON, S.D, 1986, *Application Of Chromatography İn Petroleum Field* Anal. Chem., 58, 2384

15. UÇAN, S, 2016, *Hplc Kolonları ve Ayrım Mekanizması,* SEM

16. SHARMA, B.K.,2002, *Characterization Of High-Boiling Petroleum Fractions Using HPLC And HTGC* Fuel Chemistry Division Preprints 47(2), 642

17. FERRER, C.B.,2006, *Development Of A Methodology To Determine The Aromatic Structural Distribution In Light And Medium Petroleum FractİOns By Hplc*

18. TIANGUANG, Fan SPE, 2002, *Evaluating Crude Oils by SARA Analysis*

19. MATSUAGA, A, *A Comparative Study of HPLC Column Packings for the Separation of Aromatic and Polar Compounds in Fossil Fuel Liquids*

20. QIANG, D., 1997, *Hydrocarbon group-type analysis of high boiling petroleum distillates by HPLC*

21. FAHIM, M. A. *Fundamentals of Petroleum Refining*

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ayşe Ceyda Alpak
Doğum Yeri	Fatih/İSTANBUL
Doğum Tarihi	24.10.1991
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0532 338 3142
E-Posta Adresi	ceyda.alpak@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı

Makale ve Bildiriler