

**PETROL ÜRETİMİNİ ARTTIRMA YÖNTEMLERİNDEN YERİNDE
YANMA TEKNİKLERİNİN UYGULANMASI AMACIYLA
ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN PETROLLERİN SARA
FRAKSİYONLARININ İSİSAL ANALİZİ**

**Proje No: 110M419
(01.07.2012 - 01.07.2014)**

Prof.Dr. Mustafa Verşan KÖK
Araş. Gör. Kıymet Gizem GÜL

**HAZİRAN 2014
ANKARA**

ÖNSÖZ

Bu rapor Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 110M419 no'lu *“Petrol Üretimini Arttırma Yöntemlerinden Yerinde Yanma Tekniklerinin Uygulanması Amacıyla Ülkemizde Üretilen Petrollerin SARA Fraksiyonlarının Isısal Analizi”* adlı projenin çalışmaları sırasında elde edilen bilgi ve sonuçları kapsamaktadır.

Bu proje kapsamında ülkemizde üretilen farklı özellikteki petrolerin ve SARA fraksiyonlarının analizleri ısısal yöntemlerle termogravimetri (TG-DTG) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC)] hava ortamında ve farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Bu araştırma sonucunda yerinde yanma yönteminin modellenmesi için gereken tüm kinetik veriler farklı modellerle belirlenmiştir.

Proje ekibi adına, bu projenin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan ve projeyi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) içten teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla...

Prof.Dr. Mustafa Verşan KÖK
Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

TABLolar LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
KISALTMALAR VE SEMBOLLER LİSTESİ	viii
ÖZ	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	1
<i>2.1 Ham Petrollerin Isısal Analizleri</i>	1
<i>2.2 Ham Petrollerin SARA Fraksiyonlarının Isısal Analizleri</i>	3
3. PETROL NUMUNELERİNİN ÖZELLİKLERİ VE DENEYSEL YÖNTEMLER	8
<i>3.1 Petrol Numuneleri</i>	8
<i>3.2 Isısal Analiz Uygulamaları</i>	10
<i>3.3 Türevsel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı ve Deney Şartları</i>	10
<i>3.4 Termogravimetri (TGA) Cihazı ve Deney Şartları</i>	11
4. ISISAL ANALİZ VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	11
<i>4.1 Türevsel Taramalı Kalorimetre (DSC) Deney Sonuçlarının Analizleri</i>	11
<i>4.2 Termogravimetri (TG) ve Türevsel Taramalı Termogravimetri (DTG) Deney Sonuçlarının Analizleri</i>	18
5. KİNETİK ANALİZLER	24
<i>5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Deney Sonuçlarının Kinetik Analizi</i>	24
<i>5.1.1 Borchardt ve Daniels Metodu</i>	24
<i>5.1.2 ASTM E698 Metodu</i>	27
<i>5.2 Termogravimetri (TGA) Deney Sonuçlarının Kinetik Analizi:</i>	29
<i>5.2.1 Ozawa – Flynn – Wall (OFW) Metodu:</i>	30
<i>5.2.2 Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) Metodu:</i>	33
6. SONUÇLAR	36
KAYNAKÇA	36
EK-1 (Petrollerin ve SARA Fraksiyonlarının 5 ve 15 °C/dk Isıtma Hızındaki DSC Yanma Eğrileri)	41
EK-2 (Petrollerin ve SARA Fraksiyonlarının 5 ve 15 °C/dk Isıtma Hızındaki TG/DTG Yanma Eğrileri)	50
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	63

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. Ham petrolerin özellikleri	9
Tablo 2. Ham petrolerin SARA fraksiyon analizleri	9
Tablo 3. Ham petroler için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları	13
Tablo 4. Tokaris ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları	14
Tablo 5. Çaylarbaşı ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları	15
Tablo 6. Doğu Beşikli ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları	15
Tablo 7. Çemberlitaş ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları	16
Tablo 8. Ham petroler için TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları	20
Tablo 9. Çaylarbaşı ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları	22
Tablo 10. Doğu Beşikli ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları	22
Tablo 11. Tokaris ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları	23
Tablo 12. Çemberlitaş ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları	23
Tablo 13. Borchardt and Daniels metoduna göre Doğu Beşikli ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti	25
Tablo 14. Borchardt and Daniels metoduna göre Çaylarbaşı ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti	26
Tablo 15. Borchardt and Daniels metoduna göre Tokaris ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti	27
Tablo 16. Borchardt and Daniels metoduna göre Çemberlitaş ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme n enerjisi ve Arrhenius sabiti	27
Tablo 17. ASTM E698 metodu için D' ye $x=E/RT$ değerleri	28
Tablo 18. ASTM E698 metoduna göre ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti	29
Tablo 19. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	30
Tablo 20. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	31
Tablo 21. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	31
Tablo 22. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	32
Tablo 23. Ham petroler ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile ortalama etkinleşme enerjileri	32
Tablo 24. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	33
Tablo 25. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	33
Tablo 26. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	34

Tablo 27. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)	34
Tablo 28. Ham petroller ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile ortalama etkinleşme enerjileri	35

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Dört farklı ham petrolün 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	14
Şekil 2. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	16
Şekil 3. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	17
Şekil 4. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma	17

hızındaki DSC yanma eğrileri	
Şekil 5. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	18
Şekil 6. Çaylarbaşı petrolünün 5 °C/dk ile TG/DTG eğrisi	19
Şekil 7. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk' da TGA/DTG yanma eğrileri	21
EKLER	
Ek Şekil 1. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	42
Ek Şekil 2. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	43
Ek Şekil 3. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	44
Ek Şekil 4. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	45
Ek Şekil 5. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	46
Ek Şekil 6 Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	47
Ek Şekil 7. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	48
Ek Şekil 8. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri	49
Ek Şekil 9. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	51
Ek Şekil 10. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	52
Ek Şekil 11. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	53
Ek Şekil 12. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	54
Ek Şekil 13. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	55
Ek Şekil 14. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	56
Ek Şekil 15. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	57
Ek Şekil 16. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	58
Ek Şekil 17. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	59
Ek Şekil 18. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	60
Ek Şekil 19. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	61
Ek Şekil 20. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 15 °C/dk. ısıtma hızındaki TG/DTG yanma eğrileri	62

KISALTMALAR VE SEMBOLLER LİSTESİ

KISALTMALAR

DSC - Türevsel Taramalı Kalorimetre

SARA - Doymuş Hidrokarbon, Aromatik Hidrokarbon, Polar, Asfalten

TGA - Termogravimetrik Analiz

ASTM – American Society of Testing Materials

API – American Petroleum Institute

HOC – Isıl değer

NMR – Nükleer Magnetik Rezonans

HPLC – Yüksek basınçlı sıvı kromatografi

TLC – İnce tabaka kromatografisi

SEMBOLLER

A - Arrhenius sabiti (1/dk)

C – Karbon (%)

E - Etkinleşme enerjisi (Activation energy) (kJ/mol)

H – Hidrojen (%)

N – Azot (%)

R - Gaz sabiti (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹)

S – Sülfür (%)

T - Sıcaklık (°K, °C, °F)

dw/dt - Zamana bağlı ağırlık kaybı oranı

α - Dönüşüm derecesi (Conversion degree)

β - Isıtma hızı (°C/dk)

μ - Akmazlık (cp)

n - Reaksiyon sabiti

T_p – Tepe sıcaklığı (°K, °C, °F)

H – Reaksiyon ısısı (J/g)

ÖZ

**Petrol Üretimini Arttırma Yöntemlerinden Yerinde Yanma Tekniklerinin Uygulanması
Amacıyla Ülkemizde Üretilen Petrollerin SARA Fraksiyonlarının Isısal Analizi**

Ağır petrol içeren petrol rezervlerinden birincil kurtarım mekanizmalarıyla petrol üretimi yerinde petrol miktarına oranla çok az olmaktadır. Bu rezervlerden daha fazla petrol üretmek için tek yöntem gerekli enerjiyi yeryüzünden rezervuara iletmektir. Bu amaçla değişik üretimi arttırıcı yöntemler (EOR) uygulanmaktadır. Ülkemizdeki petrol rezervlerinin çoğunluğu kireçtaşı formasyonu içerisindeki ağır petroleri içermektedir. Bu rezervlerden birincil kurtarım mekanizmalarıyla petrol üretim oranı yerinde petrol oranına göre çok düşük seviyelerdedir. Bu nedenle ülkemizde üretilen petrolerin ve SARA (Saturate-doymuş hidrokarbon, aromatics -aromatik, resin-polar, asphaltene-asfaltin) fraksiyonlarının analizleri büyük önem taşımaktadır.

Bu proje kapsamında ülkemizde üretilen farklı özellikteki petrolerin ve SARA fraksiyonlarının ısıl yöntemlerle analizi gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında, ısıl analiz yöntemlerinden termogravimetri (TG/DTG) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) gibi farklı ısıl analiz yöntemleriyle, yanma ortamında ve farklı ısıtma hızlarında petrolerin ve SARA fraksiyonlarının analizi ve karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde petrolerin ve SARA fraksiyonlarının yanma sıcaklıkları, reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları, tepe (peak) ve yanma bitiş sıcaklıkları ısı akış hızları farklı ısıtma hızlarında belirlenmiştir. Aynı zamanda bu araştırma sonucunda yerinde yanma yönteminin modellenmesi için gereken tüm kinetik veriler (etkinleşme enerjisi, Arrhenius sabiti ve reaksiyon katsayısı) geliştirilen bir yazılımla ve farklı modeller kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Petrol, Petrol üretimini arttırma, yerinde yanma, SARA fraksiyonlar, ısıl analiz, kinetik

ABSTRACT

Thermal Characterization of Turkish Crude Oils and Their SARA Fractions for the Purpose of In-situ Combustion Enhanced Oil Recovery Technique

Large quantities of heavy oil reservoirs cannot be produced economically with primary drive mechanisms; therefore different enhanced oil recovery (EOR) techniques must be applied to this type of reservoirs to recover the large quantities of heavy oils. One of the EOR techniques, known as in-situ combustion, it is important to determine the thermal properties of crude oils and their SARA fractions and kinetic parameters.

In this research, the crude oils (from different oil fields in Turkey) and their SARA fractions is determined using different thermal analysis techniques known as; thermogravimetry (TG/DTG), differential scanning calorimeter (DSC). Experiments were performed in air atmosphere and at different heating rates. At the end of the experiments, ignition temperatures, reaction intervals, mass loss, peak and burn-out temperatures and heat flow rates of crude oils and their SARA fractions are determined.

In the final stage of this project, the thermal properties of crude oils and their SARA fractions and all the parameters required for the implementation of in-situ combustion process will be determined. Finally kinetic parameters (activation energy, Arrhenius constant and reaction order) of the samples are determined using software developed in the content of this project.

Keywords: Crude oil, enhanced oil recovery, in-situ combustion, SARA fractions, thermal analysis, kinetics

1. GİRİŞ

Gözenekli ortamda yer alan hidrokarbonların, rezervuardan üretim kuyusuna akması için belli bir enerji gerekmektedir. Bu enerji seviyesi belli bir oranın altına düştüğü zaman rezervuardaki mevcut hidrokarbonların üretim kuyusuna akışını sağlamak için tek yöntem, gerekli enerjiyi yeryüzünden rezervuara iletmektir. Bu amaçla değişik üretimi arttırıcı yöntemler (EOR) uygulanmaktadır.

Bu yöntemler, karışabilen gaz öteleme yöntemleri, karışmayan gaz öteleme yöntemleri, kimyasal ve ısısal yöntemler olmak üzere dört ana grupta toplanır. Bunlar içinde en önemlilerinden biri olan ısısal yöntemlerin, buhar enjeksiyonu ve yerinde yanma olmak üzere genelde iki çeşit uygulaması vardır. Yerinde yanma yönteminde kuyu cidarı yeterli sıcaklığa

getirildikten sonra hava basılarak yanma cephesi oluşturulur ve bunun yaymış olduğu ısı, petrolün akma hızını azaltarak petrolü üretilebilir hale getirir.

Bu proje kapsamında çalışılan yerinde yanma yönteminde ise, formasyon içerisindeki petrol yakılmakta ve yanma yüzeyinin oluşmasından sonra devamlı hava enjeksiyonu ile yanma yüzeyi rezervuar boyunca hareket ettirilmektedir. Bu nedenle bu yöntemin gerçekleştirilmesi için petrolerin ve SARA fraksiyonlarının ısısal analizler büyük önem taşımaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Ülkemizdeki petrol rezervlerinin çoğunluğunu kireçtaşı formasyonu içerisindeki ağır petroler oluşturmaktadır. Bu rezervlerden birincil kurtarım mekanizmalarıyla petrol üretim oranı yerinde petrol oranına göre çok düşük seviyelerdedir. Bu amaçla değişik üretimi artırıcı yöntemlerin (EOR) uygulanması ve özellikle ülkemizde üretilen petrolerin ve SARA fraksiyonlarının analizleri yerinde yanma teknolojisinin uygulanması açısından büyük önem taşımaktadır.

2.1 Ham Petrollerin Isısal Analizleri

Ham petrolerin ısısal analiz yöntemleriyle araştırılmasında kullanılan ilk ısı analitik ekipman "türevsel ısı analiz" cihazı (DTA)'dır. Daha sonraları termogravimetri (TG/DTG) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak yapılan çalışmaların çoğu numunelerin ısı davranışlarıyla kinetik analizlerinin arasında bağıntı kurabilmeyi amaçlamıştır. Öte yandan metalik katkı maddelerinin petrolün yanma özelliklerini ne şekilde değiştirdiği de araştırılan konular arasındadır.

Bae (1977) termogravimetri kullanarak farklı petrol numunelerinin ısı-oksitleme davranışlarını ve yakıt oluşturma özelliklerini araştırdı. Sonuçlar, petrolün oksitleme özelliklerine göre sınıflandırılabilirliğini gösterdi. Petrolün akışkanlığı, kompozisyonu ve yoğunluğu ile ısı-oksitleme özellikleri arasında doğrudan bir bağıntı kurulamadı.

Drici ve Vossoughi (1977) metal oksit maddelerini içeren ve içermeyen petrol numunelerine, türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetri analizlerini uyguladılar. Vanadyum, nikel ve demir oksidin endotermik reaksiyonları tetiklemede aynı etkiyi gösterdiği anlaşıldı. Silika gibi geniş yüzeylerde yüzey tepkimelerinin baskın olduğu ve ortamda az miktarda bulunan metal oksitten etkilenmedikleri anlaşıldı.

Vossoughi ve Bartlett (1982) termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetreden elde edilen veriler üzerine çalışmalar yaparak yerinde yanma konusunda kinetik modellemeler geliştirdiler. Bu kinetik modellemeyi kullanarak yanma tüplerindeki yakıt oluşumu ve yanma hızı konularında tahminlerde bulundular. Tahmin edilen ve gözlemlenen değerlerin birbirine çok yakın olduğu sonucuna ulaştılar.

Verkocy ve Kamal (1986) termogravimetri ve basınçlı türevsel taramalı kalorimetre (PDSC) cihazlarını kullanarak kuyulardan alınan ham petrolü birincil üretim, buhar itişim, yanma sonucu üretim dönemlerinde ayrı ayrı incelediler. Düşük sıcaklıktaki oksitlenme ve yanma tepkimelerinin, kinetik ve ısıl parametreleri üzerinde çalıştılar ve bu parametrelerin ısıtma hızıyla doğrusal olmayan bir şekilde değiştiği sonucuna vardılar.

Ranjbar ve Pusch (Yan1991) termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetre ile petrolün kompozisyonun, petrolün yanma ve piroliz kinetiğine olan etkisini araştırdılar. Araştırmalarının sonuçları petrolün koloidal yapısının ve kompozisyonunun yakıt oluşumuna ve bileşimine etkisinin olduğunu ortaya çıkardı.

Ranjbar (1991) gözenekli bölgede rezervuar kayaç kompozisyonunun, petrolün piroliz ve yanma davranışlarına olan etkisini araştırdılar. Piroliz ve yanma testleri, kilin yakıt miktarını ve reaktifliğini nasıl değiştirdiğini gözlemek için yapıldı. Gözenekli bölgede bulunan minerallerin, piroliz sırasında yakıt oluşumunu ve yakıtın oksitlenmesini tetiklediği sonucuna varıldı.

Kök (1993) iki farklı ham petrolün piroliz ve yanma özelliklerini araştırdı. Hava ile yanma tepkimesinde üç farklı tepkime dizisinin olduğu ifade edildi. Bunlar düşük sıcaklıktaki oksitlenme, yakıt oluşumu ve yüksek sıcaklıktaki oksitlenme tepkimeleridir. DSC ve TG/DTG verileri kullanılarak ham petrolün ısıl değerleri ve tepkime parametreleri tanımlandı. Ham petrolün °API değeri azaldıkça etkinleşme enerjisinin arttığı gözlemlendi.

Kök ve Karacan (1998) altı farklı petrol numunesi üzerinde türevsel taramalı kalorimetri ve termogravimetri analizleri yapıp, elde ettikleri piroliz ve kinetik verileri incelediler. Ham petrolün piroliz verileriyle, kütle kaybının gerçekleştiği iki temel sıcaklık bölgesinin olduğunu gözlemladiler. Ayrıca petrol ağırlaştıkça etkinleşme enerjisinin azaldığını, cracking etkinleşme enerjisinin petrolün asfalt içeriğiyle doğrudan bir ilişkisi olduğunu gözlemladiler.

Sonibare et. al. (2003) izotermal olmayan termogravimetri ve türevsel ısıl analiz cihazlarını kullanarak petrolü bitümün ısıl davranışlarını hava ortamında incelediler. Kütle kaybına karşılık gelen üç farklı reaksiyon dizisi olduğunu belirlediler. Bunlar düşük sıcaklık oksitlenmesi, yakıt depolama ve yüksek sıcaklık oksitlenmesidir. Isıtma hızındaki artış ile reaksiyon bölgelerinin değiştiği ve tepe sıcaklıkların daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görüldü.

Isıtma hızı arttırıldıkça reaksiyonların ısı verme miktarlarının arttığı gözlemlendi. Bu çalışmanın sonuçları, ısıtma hızındaki değişimin ve kumun ortamda bulunmasının bitümün ısıl-oksitlenmesi üzerine büyük etkilerinin olduğunu gösterdi.

Li et. al. (2006) basınçlı türevsel taramalı kalorimetre (PDSC) kullanarak farklı basınçlı ortamlarda üç farklı petrol numunesinin oksitlenme davranışını incelediler. Çalışmada saf hidrokarbon aromatiklerini ve parafin numunelerini de kullandılar. Deneyler artan basıncın, oksitlenme reaksiyon hızını ve açığa çıkan ısıyı arttırdığını gösterdi. PDSC ısı akışı eğrileri ile numunelerin kimyasal yapısının oksitlenme davranışlarına olan etkilerini gözlemlendi.

2.2 Ham Petrollerin SARA Fraksiyonlarını Isısal Analizleri

Farklı özellikteki petrolerin ve SARA fraksiyonlarının ısısal yöntemlerle, termogravimetri (TG-DTG), termogravimetri-kütle spektrometre (TG-MS), termogravimetri-kütle dağınık yansıtımlı ftir spektroskopisi (TG-FTIR) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri konularında çalışmalar son dönemlerde artış kazanmıştır.

Kök ve Karacan (1997) termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetre kullanarak ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının piroliz davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmanın amacı, karmaşık davranışı olan ham petrolün daha az karmaşık olan bileşenlerine ayrılıp incelenmesidir. Bu çalışmayla, fraksiyonların kimyasal özelliklerinin piroliz mekanizmasını etkilediğini ve ham petroldeki her bir fraksiyonun diğer fraksiyonlardan bağımsız olarak hareket ettiğini gözlemlenmiştir.

Kök ve Karacan (2000) termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetre kullanarak hava ortamında iki farklı ham petrolün ve fraksiyonlarının ısısal davranışlarını incelemiştir. İki ham petrolle yapılan deneyler doymuş hidrokarbonların düşük sıcaklık oksidasyonunda (LTO), aromatik ve polarların orta sıcaklık oksidasyonunda (MTO), polarların ise yüksek sıcaklık oksidasyonunda (HTO) kütlelerinin çoğunu kaybettiğini göstermiştir. Öte yandan, doymuş hidrokarbonlar düşük sıcaklık oksidasyonunda, aromatik ve polarlar orta sıcaklık oksidasyonunda, asfaltenler ise yüksek sıcaklık oksidasyonunda yüksek miktarda ısı vermişlerdir.

Al-Saffar et. al. (2001) hafif petrolerinin ve SARA fraksiyonlarının oksidasyon davranışlarını termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetre kullanarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar, rezervuar koşullarında hafif ham petrolün yanma için yeterince reaktif olduğunu göstermiştir. Yakılan yakıt konsantrasyonu ham petrolün SARA fraksiyonlarından tespit edilmiştir. Hafif petroler genellikle doymuş hidrokarbonlardan oluştuğu için, düşük sıcaklıklarda yakıt

depolama ve oksijen tüketimine katkıda bulunarak son derece reaktif olduğu sonucuna varılmıştır.

Li et. al. (2004) termogravimetri (TG/DTG) kullanarak saf parafinik bileşen ve ham petrol saf parafinik bileşen karışımının davranışını incelemiştir. Saf bileşenlerin C₁₂ ve C₂₆ fraksiyonları düşük sıcaklık bölgesinde belirgin olarak distile edilmiştir. Ağır bileşenleri ise belirgin olarak yüksek sıcaklık bölgesinde distile edilmiştir. Molekül ağırlığı arttıkça düşük ve yüksek oksidasyon bölgesindeki tepe sıcaklıklar da artmıştır. Ağır parafin ham petrol karışımlarının düşük sıcaklık bölgesinde ısı değerini attığı görülmüştür. Bu nedenle bazı parafinlerin rezervuarda ateşleyici olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Kuppe et. al. (2008) termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetre kullanarak üç farklı ham petrol ve SARA fraksiyonları için yanma ısısını hesaplamışlardır. Araştırma sonucunda, doymuş hidrokarbonların ve aromatiklerin kalorifik değerlerinin polar ve asfaltinlerden daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

Castro ve Vazquez (2009) dört farklı ham petrolün ve SARA fraksiyonlarının ısısal davranışlarını termogravimetri ve türevsel taramalı kalorimetre teknikleriyle incelemiştir. TG/DTG tekniği ham petrolerde uçma ve ayrışma sıcaklığını karakterize etmek için kullanıldı. Ham petrolerin ortalama moleküler ağırlığı arttıkça ayrışma sıcaklığının da arttığı gözlemlenmiştir. DSC deneyleri ise SARA fraksiyonlarının geçiş bölgelerini göstermektedir.

Goncalves et. al. (2001) petrolünün asfalt bileşiminin ısısal davranışlarını incelemek için ısı analiz tekniklerini araştırdılar. Bu çalışma termogravimetri, türevsel taramalı kalorimetre, gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin türevsel taramalı analiz aletleriyle birleştirilmesiyle (TG-DTA/GC/MS), koşullar kontrol altına alınarak asfaltın ısı ayrışmasının kinetiğinin araştırılmasını ve uçucu bileşenlerinin karakterize edilmesini amaç edinmiştir. Oksitlenme sonucu küçük parçalara ayrılan kok'da incelenmiştir.

Dong et. al. (2005) ham petrolün asfaltının piroliz kinetiğini araştırmak için termogravimetri kullandılar. Dağıtılmış etkinleşme enerjisi modeli kullanılarak bu karmaşık yapı analiz edildi. Belirli dönüşüm oranlarında Arrhenius sabitinin logaritmik değerlerine karşılık gelen etkinleşme enerjisi grafiklerinden aralarında doğrusal bir ilişkinin olduğu sonucuna varıldı. Bu yaklaşım sıkıştırılma etkisi (*compensation effect*) olarak bilinmektedir ve NMR'dan elde edilen kimyasal yapı sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

Freitag ve Verkocy (2005) iki farklı ham petrol numunesinin doğal ortamlarında 130 ve 230 °C arasında ayrıştırılarak elde edilen SARA bileşimlerinin düşük sıcaklıktaki oksitlenme reaksiyonlarını araştırdılar. Sonuçlar düşük sıcaklık oksitlenmesi modellemesinin, gözlemlenen

reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesinde kullanılamayacağını gösterdi. Bunun yerine bazı reaksiyon parametrelerine ihtiyaç olduğunu gösterdi. Bu parametreler; artan sıcaklık ortamında oksijen konsantrasyonunun 0,5'ten 1'e arttırıldığında reaksiyonun derecesindeki değişim; doymuş bileşenlerin oksitlenme reaksiyonlarının diğer bileşenler tarafından baskılanması ve doymuş bileşenlerin göze çarpan indüklenme periyotlarıdır. LTO reaksiyonlarının ürün kompozisyonları ve verimlilikleri ölçüldü ve yüksek oksijen kompozisyonlarında artık maddenin daha kararlı bir yapıda olduğu gözlemlendi.

Gaspar et. al. (2012) ağır petrolü çözünürlük ve polariteye göre SARA fraksiyonlarına ayırdılar. Fraksiyonlar, atmosferik basınç lazer iyonizasyonu (APLI) ile bağlantılı Fourier dönüşümü iyon siklotron rezonans kütle spektrometresi (FT-ICR MS) ile analiz edildi. APLI-FT-ICR MS sonuçlarına dayanılarak, moleküler formüller ve bunlara karşılık gelen aromatiklik (aromaticity) ham petrol ile karşılaştırılmıştır. Malteneler (maltenes) ham petrol ile neredeyse aynı bileşik sınıf dağılımı gösterirken, maltenelerin alt fraksiyonları, bileşik sınıf ve aromatiklikte farklı bir dağılım göstermiştir. Fraksiyonların aromatiklik dağılımları beklentiler ile bir uyum içinde iken, polar fraksiyonu aromatik fraksiyonundan daha fazla aromatiklik göstermiştir.

Cho et. al. (2012) fraksiyonlama yöntemi ile SARA fraksiyonlarına ayrılan ağır ham petrolü, atmosferik basınç lazer iyonizasyonu (APLI) ile donatılmış Fourier dönüşümü iyon siklotron rezonans kütle spektrometresi (FT-ICR MS) ile analiz etmişlerdir. SARA fraksiyon, ham petrolü polarite ve çözünürlüğe göre dört ana sınıfa ayırır. FT-ICR MS, her bir fraksiyonun ham petrolden farklı bir spektrum verip vermediğini analiz eder. Bununla birlikte, aromatik fraksiyondan elde edilen spektrum ham petrolünkine benzemektedir. Her bir fraksiyon için elde edilen sınıf, karbon sayısı ve çift bağ denkliliği dağılımı beklenen ile uyum göstermektedir.

Alvarez et. al. (2011) ağır ham petrolden ve SARA fraksiyonlarından elde edilen atmosferik kalıntının termal analizi ve her fraksiyonun kok oluşturma eğilimini belirlemiştir. Atmosferik kalıntı için ağırlıkça %16.3, asfalt için %41.3, polar için %4.6, aromatik için %3.8, doymuş hidrokarbon için %0.3 kok elde edilmiştir. Kalıntıların ve fraksiyonlarının (asfalten, polar ve aromatiklerin) piroliz kinetiği araştırılmıştır. TG deneylerini, üç farklı ısıtma hızıyla (8, 12 ve 16 °C/dk), nitrojen atmosferi altında ağırlık değişimini saptamak için gerçekleştirmişlerdir. Verinin uyuşması için birinci dereceden kinetik (first order kinetics) kabul ederek eş dönüşümsel (isoconversional) analiz kullanılmıştır. Asfalten, yüksek miktarda kok üreten, 41.0 – 58.6 kcal/mol etkinleşme enerjisine sahip bir fraksiyon olmasına rağmen atmosferik kalıntı için etkinleşme enerjisi 11.5 ile 30.0 kcal/mol arasında değişmiştir.

Mukherjee et. al. (2011) petrol kompozisyonunun dispersiyon verimliliği ve damlacık-boyut dağılımına olan etkilerini baffled-flask karıştırma sistemi kullanarak incelemiştir. SARA fraksiyonlarının konsantrasyonunu göreceli olarak değiştirerek, dispersiyon deneylerinde kullanılan petrol numunelerinin kompozisyonu manipüle edilmiştir. Petrol kompozisyonunun kimyasal dispersiyona olan etkilerini değerlendirebilmek için, ana etkileri ve iki-faktörlü etkileşimler dâhil genelleştirilmiş doğrusal model, ileri aşamalı doğrusal regresyon ile birlikte kullanılmıştır. Sınırlı duyarlılık analizi, bu deneylerin tepkilerinde gözlenen belirli bir kombinasyona güçlü bir şekilde bağlı olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır. Aromatik fraksiyon konsantrasyonu ve doymuş hidrokarbon-polar etkileşimi, istatistiksel olarak önemli olup ve dispersiyon verimliliği ($p < 0.05$) üzerinde pozitif etkiye sahiptir.

Akmaz et. al. (2011) Batı Raman petrolünün yapısal karakterizasyonunu incelemiştir. Bu çalışmada Batı Raman ham petrolü SARA fraksiyonlarına ayrılmıştır. Ham petrolü n-heptan ile işleme, asfaltinin ham petrolden ayrılmasını sağlar. Filtrattan n-heptanı buharlaştırarak maltene toplanır. Daha sonra, maltene kolon kromatografi ile SARA fraksiyonlarına ayrılır. SARA fraksiyonları ağırlık yüzdesi olarak ölçülür. Batı Raman ham petrolü fraksiyonları, proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H NMR}$) analizi, elektro spre yonizeysen kütle spektrometresi (ESI-MS) ve Fourier trans form kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi gibi element analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Murugan et. al. (2009) rezervuar kumu ile ham petrol (Fostern) asfaltin karışımının termal davranışını, farklı ısıtma hızlarıyla, azot ve hava atmosferlerinde termogravimetri analiz yöntemi kullanarak incelemiştir. Bu çalışmada, Fostern asfaltinlerin ve bu asfaltinlerden elde edilen kokun termal davranışını incelemek için dört TGA deneyi yapıldı. İncelenen parametreler; ısıtma hızı (10, 15 ve 10 °C/dk) ve asfaltinlerin termal bozulma işlemi için kullanılan gaz temizleme tipidir (azot ve hava). Asfaltinlerin piroliz kinetiğini incelemek için dağılmış etkinleşme enerji modeli (DAEM) uygulanmıştır. Etkinleşme enerjisinin, 0.1 – 0.4 dönüşüm aralığı (conversion range) için 46.16 – 72.17 kJ/mol arasında dağıldığı gözlemlenmiştir.

TGA verilerinden elde edilen kok oksidasyon reaksiyonunun kinetik parametreleri, n. dereceden reaksiyonun genel modeli için kullanılmıştır. Kok yanması için modelden hesaplanan etkinleşme enerjisi (E) 93.46 kJ/mol ve pre-exponential factor 9.59×10^5 1/dk dir.

Kuppe at. al. (2008) petrolerin yanma ısısını daha iyi anlayabilmek için üç farklı ham petrol ve bunların SARA fraksiyonları üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Bu araştırmanın sonuçlarından biri, doymuş hidrokarbon ve aromatiklerin (herhangi bir ham petrol için) ısıtma değerleri birbirlerine yakın iken, polarlardan ve asfaltinlerden daha yüksek ısıtma değerlerine

sahip olduğunu göstermiştir. Polar ve asfaltenlerin ısıtma değerleri birbirlerine yakın fakat doymuş hidrokarbonlardan ve aromatiklerden düşüktür. Üç farklı petrolün yanma ısısını tahmin etmek için doğrusal karışım kuralı uygulanmıştır. Maltene ve asfalten fraksiyonları için HOC (ısı değer) değerleri matematiksel olarak birleştirilmiş maltene/asfalten karışımının gerçek gözlenen HOC değerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Bu kural incelenen tüm ham petroler için geçerli değildir ancak yanma ısısının diğer fraksiyonların varlığından bağımsız olmadığını düşündürmektedir.

Fan ve Buckley (2002) ham petrolerin bileşimsel olarak bir dizi yöntem ile tarif edilebileceğini göstermişlerdir. SARA analiz, ham petrolü polarizebilitelerine (polarizability) ve ilgili analitik teknikler kullanarak polaritelerine göre bileşenlerine ayırmak için yaygın olarak kullanılır. Analitik teknikler her zaman aynı sonuçları üretmediği için problemler çıkmaktadır. Yaygın olarak kullanılan metotlarla üretilen SARA fraksiyon değerlerinin değiştirilebilir olduğunu varsayarak veri kullanıcıları farklı teknikleri ayırt etmek için kullanabilir. Bu varsayımı orta ağırlıklı ham petroler ve üç SARA analiz metodu: ağırlık dayalı kromatografi ayrılması (gravity-driven chromatographic separation), ince tabaka kromatografisi (TLC) (thin-layer chromatography) ve yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) (high-pressure liquid chromatography) için incelediler. Altı ham petrol numunelerinin sonuçları, doymuş hidrokarbonlar ve aromatikleri içeren önemli miktarda uçucu maddenin TLC analizinde kayıp olduğunu göstermektedir. ASTM tarafından önerilen kromatografi metot ile karşılaştırılabilir gelişmiş HPLC metot, TLC analizi için gerekli olan zamandan daha az zamana gereksinim duymaktadır. Bir iç tutarlılık testi, SARA fraksiyonu verilerinin değerlendirilmesi için tavsiye edilir.

Yaşar et. al. (2000) doymuş hidrokarbonların piroliz reaksiyon kinetiğini ve asfaltenlerin, doymuş hidrokarbonların kinetiği üzerindeki etkiyi incelemişlerdir. İki Türk ham petrolü (Yeniköy ve Lüleburgaz) SARA tekniği kullanılarak doymuş hidrokarbon, aromatik, polar ve asfaltenlerine ayrılmıştır. Örnekler, element analizi ve proton NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) ile karakterize edilmiştir. Piroliz reaksiyonları 400, 450 ve 500 °C lerde 30 ila 300 dakikaya kadar değişen reaksiyon süresi içinde kesik tüp reaktörlerde yürütülmüştür. Solvent ekstraksiyonu dizisi kullanılarak doymuş hidrokarbon, kok ve asfalten fraksiyonları elde edilmiştir. Ürünlerin verimindeki varyasyon, reaksiyon hız sabitini hesaplamada, doymuş hidrokarbon/asfalten karışımının piroliz etkinleşme enerjisini hesaplamada kullanılır. Doymuş hidrokarbonların aktifliği asfaltenlerin varlığından güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Deney sonuçları, ağır petrolerin piroliz reaksiyon kinetiği ve kok formasyonuna bilgi sağlamaktadır.

Bu proje kapsamında, ülkemizde üretilen farklı özellikteki petrolerin ve SARA fraksiyonları ısısal analiz yöntemlerinden termogravimetri (TG-DTG) , termogravimetri-kütle spektrometre (TG-MS), termogravimetri-kütle dağınık yansıtımlı *FTIR* spektroskopisi (TG-FTIR) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) gibi farklı yöntemlerle yanma ortamında petrolerin ve SARA fraksiyonlarının analizi ve karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir.

3. PETROL NUMUNELERİNİN ÖZELLİKLERİ VE DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Petrol Numuneleri

Proje kapsamında ilk olarak, ülkemiz ham petrol sahalarından farklı özelliklere sahip petrol numuneleri temin edilmiştir. Belirtilen ham petrol numuneleri **Çaylarbaşı, Doğu Beşikli, Tokaris** ve **Çemberlitaş** sahalarından temin edilmiştir.

Proje kapsamında çalışılan tüm petroler Adıyaman bölgesi sahalarından alınmıştır. Bölgenin litolojisi genel olarak kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşından oluşmaktadır. Sahaların üretime başlama tarihleri Çaylarbaşı, Doğu Beşikli, Tokaris ve Çemberlitaş sahaları için sırasıyla, 1993, 1991, 1990 ve 1982 yıllarıdır. Çaylarbaşı sahasında şu an için aktif olan 7 kuyu olup günlük üretim yaklaşık 154 varil' dir. Doğu Beşikli sahasında aktif 5 kuyu (günlük üretim 175 varil), Tokaris sahasında 12 kuyu (günlük üretim 276 varil) ve Çemberlitaş sahasında ise 21 kuyu (günlük üretim 273 varil) vardır (TPAO, 2013).

Proje kapsamında, öncelikli olarak bu petrolerin °API graviteleri, akma hızı değerleri ve element analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Ham petrolerin özellikleri

Ham Petrol	°API Gravite	Akmazlık (cp)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Çaylarbaşı	12	420	81.87	10.72	0.59	4.96
Doğu Beşikli	19	28	84.84	11.27	0.54	3.87
Tokaris	24	7	81.50	11.23	0.36	2.16
Çemberlitaş	31	2	84.43	12.02	0.38	1.31

Ham petroler, birçok hidrokarbondan oluşan karmaşık bir yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında, moleküler yapılarında geri dönüşü olmayan kalıcı

değişiklikler meydana gelen, birbirlerini takip eden ardışık ve paralel birçok tepkimeye girerler. Bu değişiklikler reaksiyon ortamının moleküler yapısına da bağlıdır.

Ham petroler, farklı fiziksel özelliklere sahip çok karmaşık yapıya sahip olsalar da, ısıtıldıklarında hepsi aynı reaksiyonları gerçekleştirirler. Ham petrolerin bu karmaşık yapısının sonuçlarını azaltmak için, petroleri oluşturan dört ana bileşenine ayırmak daha mantıklıdır. Bu dört birleşen doymuş hidrokarbon, aromatik, polar ve asfaltendir (SARA).

Dolayısıyla bu proje kapsamında, ikinci aşamada ise ham petrolerin SARA fraksiyonlarına ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Asfaltin giderme işlemi n-pentan ile yapılmış ve n-pentan ile çözünen kısım kolon kromatografisi yöntemi ile doymuş hidrokarbon, aromatik hidrokarbon, polar fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Analizler paralel iki set halinde gerçekleştirilmiş ve analizler sonucunda ayrılan asfaltin, doymuş hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve polar fraksiyonlarının yüzdelerinin ortalama ve standart sapma değerleri belirlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Ham petrolerin SARA fraksiyon analizleri

Ham Petrol	Asfaltin Ortalama (%)	Fraksiyon Standart Sapma (%)	Doymuş Ortalama (%)	Hidrokarbon Standart Sapma (%)	Aromatik Ortalama (%)	Hidrokarbon Standart Sapma (%)	Polar Ortalama (%)	Fraksiyon Standart Sapma (%)
Çaylarbaşı	24.95	0.19	18.67	0.31	48.76	0.12	7.63	0.00
Doğu Beşikli	18.86	0.76	23.33	0.32	49.59	0.98	8.22	0.09
Tokaris	10.15	0.37	38.22	1.52	45.46	1.42	6.18	0.48
Çemberlitaş	3.51	0.17	48.82	0.96	43.79	0.61	3.87	0.18

3.2 Isısal Analiz Uygulamaları

Gözenekli ortamda yer alan hidrokarbonların rezervuardan üretim kuyusuna akması için belli bir enerjiye gereksinimi vardır. Bu enerji seviyesi belli bir oranın altına düştüğü zaman, rezervuardaki mevcut hidrokarbonların üretim kuyusuna akışını sağlamak için tek çare, gerekli enerjiyi yeryüzünden rezervuara iletmektir. Bu amaçla değişik üretimi arttırıcı yöntemler (*Enhanced Oil Recovery*, EOR) uygulanmaktadır.

Ağır petrolerin üretimini arttırmak için uygulanan ısısal kurtarım tekniklerinin genelde iki çeşit uygulaması vardır. Birincisinde ısı yüzeyde üretildikten sonra rezervuara enjekte edilir. Diğerinde ise ısı yerinde (*in-situ*) yani ilgili formasyonda oluşturulmaktadır (*in-situ combustion*, *yerinde yanma*). Yerinde yanma yönteminde kuyu cidarı, yeterli sıcaklığa getirildikten sonra hava basılarak yanma cephesi oluşturulur ve bunun yaymış olduğu ısı petrolün akmazlığını azaltarak üretilebilir hale getirir. Bu nedenle özellikle yanma sıcaklığının olduğu bölge ve sıcaklık aralığı

ile bu sırada açığa çıkan ısı miktarı ve ısı akış hızı türevsel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimeter, DSC), bu sıcaklıklarda kütle kayıpları, sıcaklık bölgesinin ulaştığı tepe sıcaklıklar ve yanma reaksiyonun bitiş sıcaklığı (burn-out temperature) termogravimetri (thermogravimetry, TG-DTG) yöntemleri ile belirlenir. Bu sonuçlar herhangi bir sahanın yerinde yanma teknoloji ile geliştirilmesi durumunda bu veriler kullanılmaktadır. Bu çalışmaların farklı ısıtma hızlarında yapılmasında amaç ise reaksiyonların kinetik parametrelerinin (etkinleşme enerjisi, reaksiyon sabiti ve Arrhenius sabiti) belirlenmesi için gereklidir.

Farklı özellikteki petrolerin ve SARA fraksiyonlarının ısısal yöntemlerle; termogravimetri (TG-DTG), termogravimetri-kütle spektrometre (TG-MS), termogravimetri-kütle dağınık yansıtımlı FTIR spektroskopisi (TG-FTIR) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri konularında çalışmalar son dönemlerde artış kazanmıştır.

Bu projenin amacı' da farklı özellikteki ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının termogravimetri (TG-DTG) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) cihazlarıyla yanma etkinliklerini belirlemektir.

3.3 Türevsel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı ve Deney Şartları

Oda sıcaklığı ile 600 °C arasında hava ortamında gerçekleştirilen türevsel taramalı kalorimetre (DSC) deneylerinde kullanılan ham petrol numunelerinin ve SARA fraksiyonlarının öncelikli olarak belli bir sıcaklık hızında ısıtılırken ortaya çıkan enerji miktarları belirlenmiştir. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak elde edilir. Aynı zamanda kullanılan numunelere bağlı olarak distilasyon ve akmazlık değişim bölgeleri 'de belirlenmiştir.

Türevsel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri *TA Instruments DSC Q200* cihazı ile hava ortamında, üç farklı ısıtma hızında (5, 10 ve 15 °C/dk.) bakır pan' lerle 20 - 600 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce DSC cihazının tüm kalibrasyonları gerçekleştirilmiş olup, tekrarlanabilirliklerini belirlemek amacıyla bazı deneyler aynı şartlarda iki kez yapılmıştır.

3.4 Termogravimetri (TGA) Cihazı ve Deney Şartları

Oda sıcaklığı ile 900 °C arasında hava ortamında gerçekleştirilen termogravimetri (TG-DTG) deneylerinde kullanılan ham petrol numunelerinin ve SARA fraksiyonlarının öncelikli olarak belli bir sıcaklık hızında ısıtılırken kaybolan kütle miktarları belirlenmiştir. Aynı zamanda kullanılan numunelere bağlı olarak distilasyon ve akmazlık değişim bölgeleri 'de belirlenmiştir.

Termogravimetri (TGA) deneyleri *TA Instruments TGA Q500* cihazı ile hava ortamında, üç farklı ısıtma hızında (5, 10 ve 15 °C/dk.) platin pan'lerle 20 - 900 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce TGA cihazının tüm kalibrasyonları gerçekleştirilmiş olup, tekrarlanabilirliklerini belirlemek amacıyla bazı deneyler aynı şartlarda iki kez yapılmıştır.

4. ISISAL ANALİZ VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

API standartlarına göre °API gravitesi 22.3' den düşük olan petroler ağır, 22.3 ve 31.1 arasındakiler orta ağırlıkta, 31.1' den büyük olanlar ise hafif petrol olarak sınıflandırılabilir (Chopra et. al. 2010). API gravitesi arttıkça petroler hafifleşmekte ve kaliteleri artmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre Çaylarbaşı ve Doğu Beşikli petroleri ağır, Tokaris ve Çemberlitaş ise orta ağırlıktaki petrolerdir. Çaylarbaşı ve Doğu Beşikli' nin akma zılgınının yüksek olmasının sebebi de ağır petrol olmalarıdır.

4.1 Türevsel Taramalı Kalorimetre (DSC) Deney Sonuçlarının Analizleri

Dört farklı özellikteki ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının, yanma deneyleri sonucunda türevsel taramalı kalorimetre (DSC) eğrilerinde genel olarak iki farklı reaksiyon bölgesi gözlemlenmiştir. Bunlar genel olarak bu alanda düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) olarak bilinen yanma bölgeleridir.

Düşük sıcaklık oksidasyonun' da (LTO) , ham petrolerin hafif, uçucu kısımları yanar ve geriye yüksek moleküler ağırlıkta, karmaşık bileşenler kalır (Kok ve Karacan, 1998). LTO reaksiyonu sonunda, çok az miktarda karbon monoksit, aldehitler, ketonlar, alkoller ve hidrojen peroksit formunda oksijenli bileşikler oluşur (Razzaghi et. al., 2008). Bu oksijenli bileşikler, orijinal ham petrole göre, daha az uçucu, daha ağır ve daha yoğundur. Oluşan bu ağır kısım, yanma reaksiyonlarının ilerlemesi için gerekli olan yakıttır (Kök ve İscan, 2001). Sonuç olarak, LTO reaksiyonları yerinde yanmanın devamı için gerekli olan yakıtın oluştuğu kısımdır.

Yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) reaksiyonunda ise LTO' da oluşan yakıt yakılır. Reaksiyonun bu kısmı ekzotermik reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısının en çok olduğu kısımdır. Bu reaksiyon boyunca sürekli olarak hidrokarbonların başka hidrokarbonlara dönüşümü vardır. Bu da yanma tepkimelerini daha karmaşık bir hale getirmektedir. HTO reaksiyonları, oksijen ve yakıtın reaksiyonundan sorumlu, sonunda karbon dioksit ve su oluşan heterojen tepkimelerdir (Şekil 1-4).

Proje kapsamında çalışılan farklı özelliklerdeki ham petrolerin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısıları, tepe sıcaklıkları ve ısı akış hızları Tablo-3' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, petroler hafifleştikçe yani °API graviteleri arttıkça reaksiyon aralıklarının arttığı ve reaksiyonların başlama ve bitişlerinin daha düşük sıcaklıklarda olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise, hafif petrolerin doymuş hidrokarbon oranının fazla olması, doymuş hidrokarbonların düşük sıcaklıklarda aktive olması olarak belirtilmektedir (Kök ve Karacan, 2000; Crnkovic et. al., 2007).

Çaylarbaşı (12 °API) çalışılan dört ham petrol içinde en ağırı, Çemberlitaş (31 °API) ise en hafifidir. Tablo-3' den de anlaşıldığı gibi Çemberlitaş ham petrolü diğerlerine göre en hafif petrol olduğu için LTO ve HTO reaksiyonlarına düşük sıcaklıkta başlayıp düşük sıcaklıkta bitirmiştir. Aynı zamanda petroler ağırlaştıkça, reaksiyon ısılarının, ısı akışlarının ve tepe sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir. Sonuçlar aynı zamanda ısıtma hızı arttıkça tepe sıcaklıklarının ve ısı akışının arttığı, reaksiyon ısısının ise azaldığını göstermektedir.

Tablo 3. Ham petroler için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısıları, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları

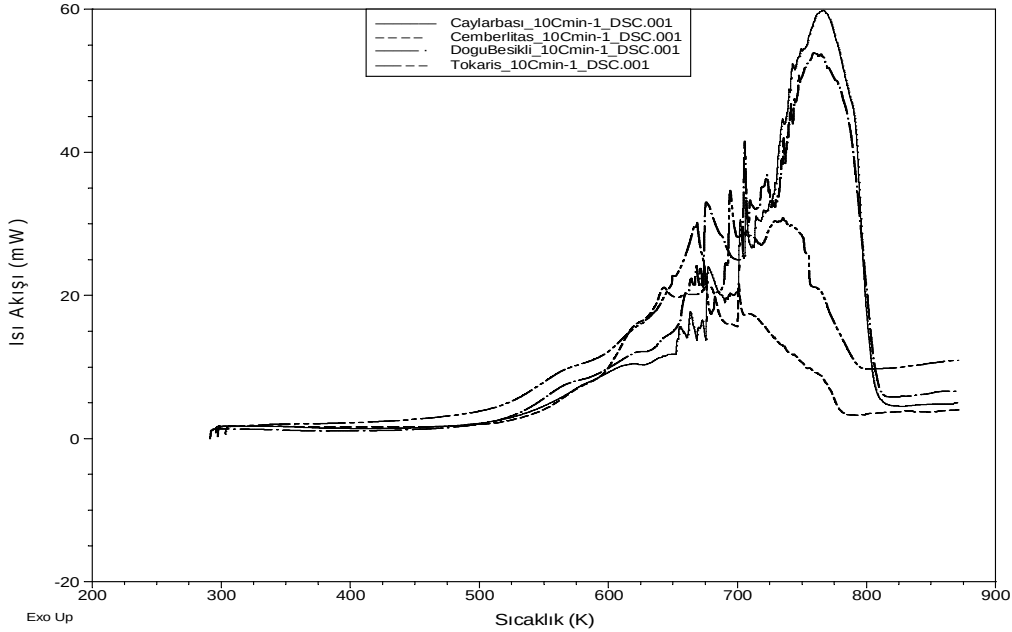
Ham Petrol	β (°C/dk.)	I. Bölge	II. Bölge	Reaksiyon Isısı (J/g)	T_p (K)	Isı Akışı (mW)
Çaylarbaşı	5	481-586	586-796	14685	733	17.01
	10	484-638	638-827	12420	766	29.75
	15	488-649	649-842	11550	785	41.55
Doğu Beşikli	5	473-580	580-790	11185	727	11.30
	10	480-627	627-825	12268	762	26.44
	15	486-645	645-841	10649	779	33.43
Tokaris	5	472-581	581-773	7665	693	12.38
	10	478-597	597-804	6521	733	15.09
	15	480-596	596-825	6077	756	20.27
Çemberlitaş	5	406-586	586-723	4765	666	8.90
	10	471-591	591-790	5056	677	10.49
	15	478-595	595-797	4271	713	13.56

Doymuş hidrokarbonların petrolün en hafif kısmı, asfaltenler ise en ağır kısmı olduğu bilinmektedir (Mahinpey et. al., 2010). Doymuş hidrokarbonlar oksijen ile düşük sıcaklıklarda tepkimeye girip, HTO reaksiyonu için gerekli olan yakıtın oluşturulmasında bu yüzden de yerinde yanmanın devamının sağlanmasında çok önemli rolü vardır. Asfaltenler ise petrolün en ağır kısmı olup, oksijenden yüksek sıcaklıklarda etkilenirler (Gui et. al., 2010; Kök et. al., 1998). Tokaris ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının DSC analizinde görüldüğü gibi doymuş hidrokarbonların tepkime başlangıç ve bitişleri diğer fraksiyonlardan düşüktür.

Aynı zamanda doymuş hidrokarbonlar hafif olduklarından reaksiyon ısısı, ısı akışları, tepe sıcaklıkları da diğer fraksiyonlardan düşüktür. Aromatik ve polar fraksiyonların reaksiyon ısısı, ısı akışları, tepe sıcaklıkları, reaksiyon başlama ve bitişleri birbirlerine yakın olup polarların ki genellikle aromatiklerden yüksektir. Asfaltenlerin ise reaksiyon ısısı, ısı akışları, tepe sıcaklıkları, reaksiyon başlama ve bitişleri açık bir şekilde diğer bütün fraksiyonlardan yüksektir.

Ham petrolün reaksiyon ısısı, ısı akışları, tepe sıcaklıkları, reaksiyon başlama ve bitişleri ise bu dört fraksiyonun arasında yer almaktadır (Tablo 4). Diğer ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları Tablo 4-7' de verilmiştir.

Şekil 1' de de görüldüğü gibi petroler ağırlaştıkça ısı akışı, tepe sıcaklıkları, reaksiyon aralıkları ve reaksiyonların başlama ve bitiş sıcaklıkları artmaktadır.



Şekil 1. Dört farklı ham petrolün 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri

Tablo 4. Tokaris ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları

Ham Petrol	β (°C/dk.)	I. Bölge	II. Bölge	Reaksiyon Isısı (J/g)	T_p (K)	Isı Akışı (mW)
Tokaris	5	472-581	581-773	7665	693	12.38
	10	478-597	597-804	6521	733	15.09
	15	480-596	596-825	6077	756	20.27
Tokaris Doymuş Hidrokarbon	5	419-473	413-619	619	584	2.88
	10	419-467	467-646	1676	605	10.77
	15	430-482	482-667	2139	612	15.37
Tokaris Aromatik	5	481-597	597-775	8719	712	16.27
	10	494-656	656-798	4900	734	23.45
	15	501-649	649-804	2984	753	20.24
Tokaris Polar	5	463-643	643-816	14022	767	17.82
	10	504-651	651-833	9975	793	20.85
	15	507-664	664-855	10429	810	34.88
Tokaris Asfalten	5	504-736	736-834	9874	786	27.62
	10	561-757	757-864	14843	808	71.37
	15	586-763	763-870	10984	820	72.50

Tablo 5. Çaylarbaşı ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları

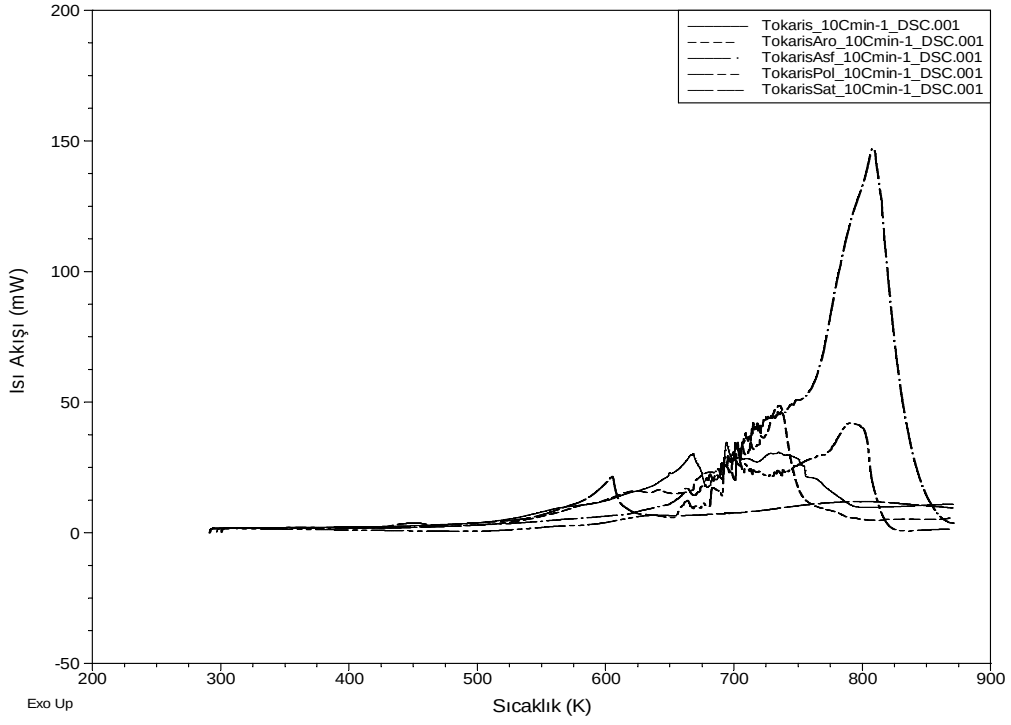
Ham Petrol	β (°C/dk.)	I. Bölge	II. Bölge	Reaksiyon Isısı (J/g)	T_p (K)	Isı Akışı (mW)
Çaylarbaşı	5	481-586	586-796	14685	733	17.01
	10	484-638	638-827	12420	766	29.75
	15	488-649	649-842	11550	785	41.55
Çaylarbaşı Doymuş Hidrokarbon	5	413-461	461-639	2048	588	6.23
	10	423-474	474-663	2429	604	11.52
	15	429-481	481-663	2281	619	17.22
Çaylarbaşı Aromatik	5	500-602	602-785	12796	709	28.28
	10	502-627	627-806	8912	723	31.11
	15	509-638	638-821	8830	737	32.69
Çaylarbaşı Polar	5	503-628	628-808	14599	746	17.25
	10	505-644	644-822	8304	755	23.34
	15	-	-	-	-	-
Çaylarbaşı Asfalten	5	570-725	725-817	9209	758	38.04
	10	585-736	736-832	10414	777	70.22
	15	612-750	750-856	13237	794	11.80

Tablo 6. Doğu Beşikli ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları

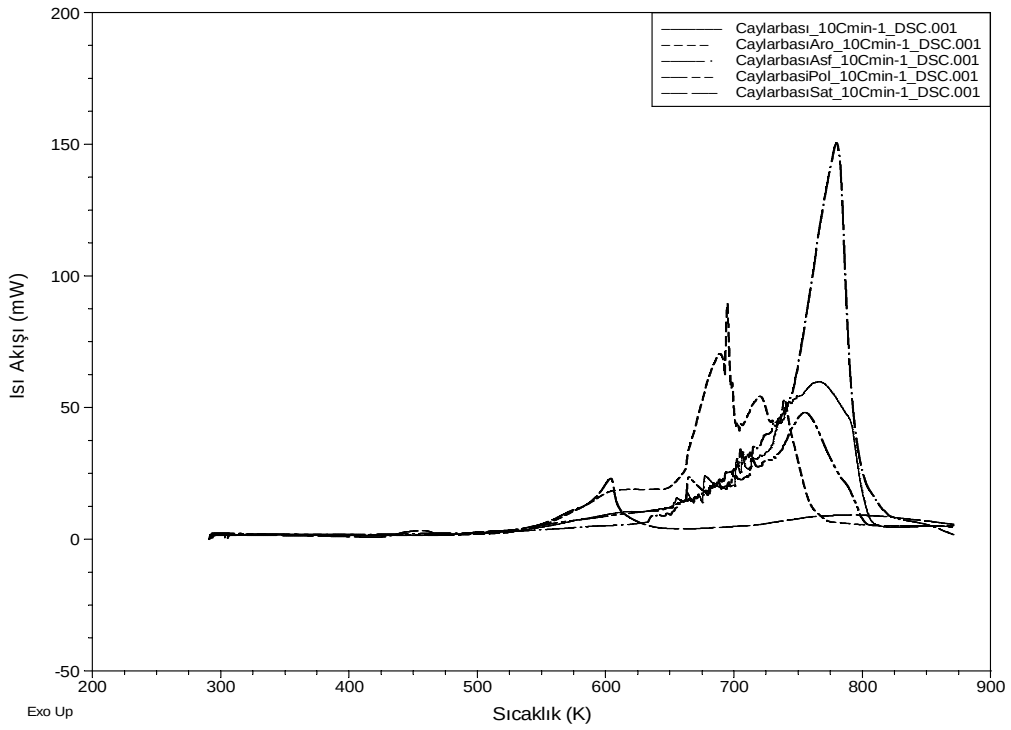
Ham Petrol	β (°C/dk.)	I. Bölge	II. Bölge	Reaksiyon Isısı (J/g)	T_p (K)	Isı Akışı (mW)
Doğu Beşikli	5	473-580	580-790	11185	727	11.30
	10	480-627	627-825	12268	762	26.44
	15	486-645	645-841	10649	779	33.43
Doğu Beşikli Doymuş Hidrokarbon	5	412-462	462-636	1915	579	5.10
	10	422-472	472-658	1731	601	8.89
	15	425-479	479-658	1207	611	10.36
Doğu Beşikli Aromatik	5	480-595	595-779	10661	705	19.33
	10	514-642	642-792	7391	726	26.16
	15	507-663	663-808	9429	746	52.99
Doğu Beşikli Polar	5	488-627	627-806	13418	728	15.03
	10	471-624	624-809	6177	691	12.63
	15	489-655	655-842	11761	780	29.40
Doğu Beşikli Asfalten	5	524-727	727-819	8301	771	26.93
	10	579-745	745-848	21470	791	52.40
	15	568-757	757-870	19144	802	66.76

Tablo 7. Çemberlitaş ham petrolünün ve SARA fraksiyonları için DSC yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, reaksiyon ısı, tepe sıcaklıkları ve ısı akışları

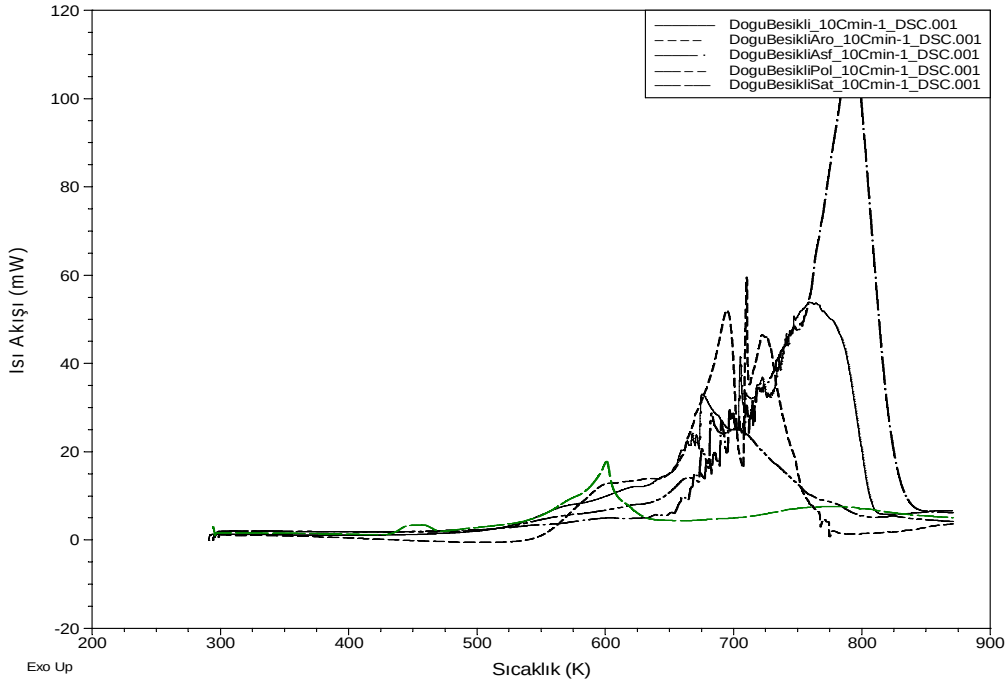
Ham Petrol	β (°C/dk.)	I. Bölge	II. Bölge	Reaksiyon Isısı (J/g)	T_p (K)	Isı Akışı (mW)
Çemberlitaş	5	406-586	586-723	4765	666	8.90
	10	471-591	591-790	5056	677	10.49
	15	478-595	595-797	4271	713	13.56
Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	5	404-459	459-641	1930	585	5.92
	10	422-469	469-658	1975	606	10.46
	15	423-485	485-674	2617	616	18.48
Çemberlitaş Aromatik	5	499-637	637-783	7739	710	14.43
	10	514-638	638-788	6181	730	29.69
	15	519-657	657-812	5285	750	32.69
Çemberlitaş Polar	5	464-574	574-781	6250	689	6.19
	10	504-642	642-821	7864	746	17.92
	15	507-645	645-822	678.9	691	7.64
Çemberlitaş Asfalten	5	499-737	737-839	5093	782	19.41
	10	585-749	749-861	8392	799	43.45
	15	597-759	759-870	3436	813	27.75



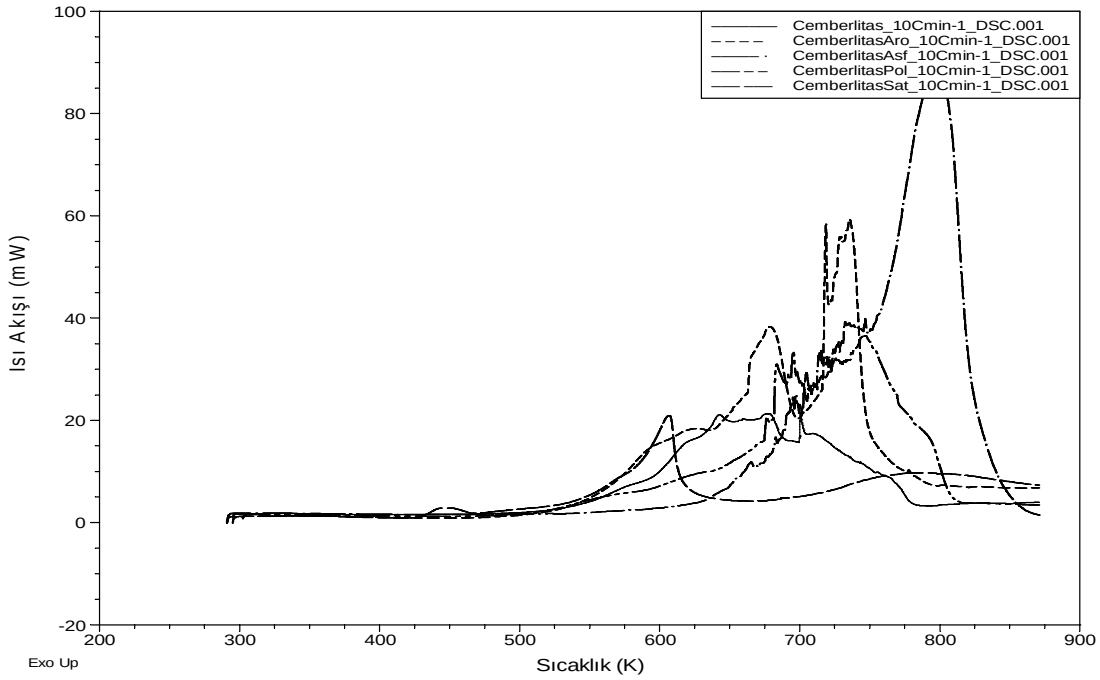
Şekil 2. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri



Şekil 3. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri



Şekil 4. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri



Şekil 5. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 10 °C/dk. ısıtma hızındaki DSC yanma eğrileri

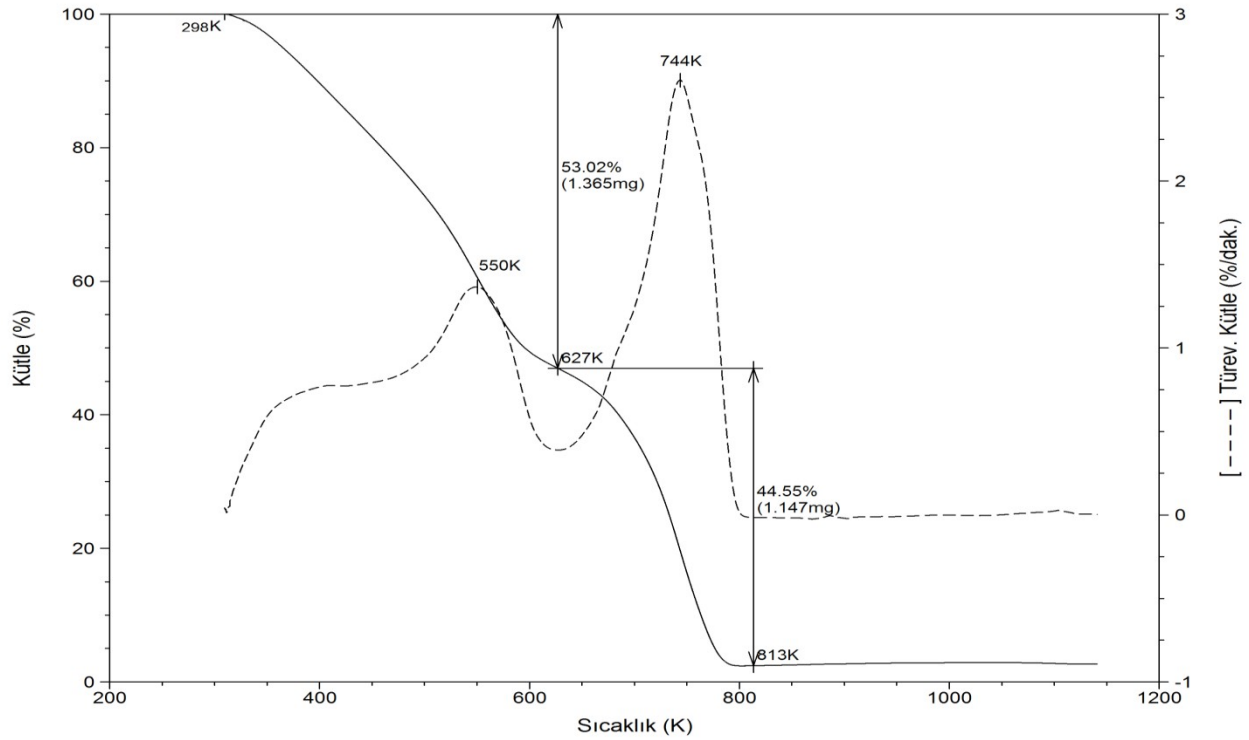
4.2 Termogravimetri (TG) ve Türevsel Taramalı Termogravimetri (DTG) Deney Sonuçlarının Analizleri

Dört farklı özellikteki ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının, yanma deneyleri sonucunda termogravimetri (TG) ve türevsel taramalı termogravimetri (DTG) eğrilerinde genel olarak iki farklı reaksiyon bölgesi tespit edilmiştir. İlk reaksiyon bölgesinde düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO) reaksiyonları, ikinci sıcaklık bölgesinde ise yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) reaksiyonları gerçekleşmiştir.

Düşük sıcaklık oksidasyonun (LTO)' da, ham petrolerin hafif, uçucu kısımları yanar ve geriye yüksek moleküler ağırlıkta, karmaşık bileşenler kalır (Kök ve Karacan, 1998). Oluşan bu ağır kısım, yanma reaksiyonlarının ilerlemesi için gerekli olan yakıttır. Sonuç olarak, LTO reaksiyonları yerinde yanmanın devamı için gerekli olan yakıtın oluştuğu kısımdır.

Yüksek sıcaklık oksidasyonu reaksiyonunda ise LTO' da oluşan yakıt yakılır. Reaksiyonun bu kısmı ekzotermik reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısının en çok olduğu kısımdır. Bu reaksiyon boyunca sürekli olarak hidrokarbonların başka hidrokarbonlara dönüşümü vardır. Bu da yanma tepkimelerini daha karmaşık bir hala getirmektedir [12]. HTO reaksiyonları, oksijen ve yakıtın reaksiyonundan sorumlu, sonunda karbon dioksit ve su oluşan heterojen tepkimelerdir (Bae, 1977).

Şekil 6 de Çaylarbaşı ham petrolünün 5 °C/dk ile TG/DTG yanma eğrileri, reaksiyon aralıklarının, kütle kaybı oranlarının ve tepe sıcaklıklarının nasıl belirlendiğini göstermek için örnek olarak verilmiştir. Reaksiyon aralıkları, TG eğrisindeki eğim değişiminden ve DTG eğrisindeki tümseklerden belirlenebilir. TG eğrisindeki eğim değişimlerini bulmak, DTG eğrisindeki tepeleri bulmaktan daha zor olduğu için reaksiyon aralıklarını bulmada DTG eğrisini kullanmak daha kolay bir yol olabilir. Reaksiyon aralıkları belirlendikten sonra bu reaksiyon aralığında kaybolan kütle miktarı veya oranı bulunur. Tepe sıcaklıkları DTG eğrilerindeki tümseklerin tepe noktalarıdır. Tepe sıcaklıkları, maksimum dekompozisyon oranını gösterir.



Şekil 6. Çaylarbaşı petrolünün 5 °C/dk ile TG/DTG eğrisi

Şekil 6' de gösterilen Çaylarbaşı ham petrolünün TG/DTG eğrisine inceleyerek reaksiyon aralıklarını belirlersek, 627 K' e kadar TG eğrisinin sabit bir eğimi olduğunu ve DTG eğrisinde bir tepe oluştuğunu gözlemleyebiliriz. Birinci reaksiyon Aralığı, 298 - 627 K sıcaklıkları arasında olup LTO reaksiyonları gerçekleşmiştir ve kütlein %53.02' si bu aralıkta yanmıştır. Bu reaksiyon aralığında ham petrolün uçucu bileşenleri kaybolmuş, ham petrolün hafif olan bileşenleri yanmış ve yanma deneyinin devamı için gerekli olan bileşenler açığa çıkmıştır. LTO' da oluşan yakıt yanma deneylerinin devamlılığı için gereklidir. İkinci reaksiyon aralığı ise 627 - 613 K sıcaklıkları arasındadır. Bu aralıkta ana yanma reaksiyonları olarak bilinen HTO reaksiyonları gerçekleşmiş ve kütlein %44.55' lik kütle bu kısımda yanmıştır.

Tablo 8' de ham petrolerin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları (T_p) gösterilmiştir. Bu tabloya göre, petroler hafifleştikçe yani °API graviteleri arttıkça, kütle kayıplarının birinci reaksiyon bölgesinde çok, ikinci reaksiyon bölgesinde ise diğer petrolere göre daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Bunun nedeni ise, hafif petrolerin daha hafif bileşenlerden oluşması ve bu bileşenlerin düşük sıcaklıklarda aktive olmasıdır (Kök ve Karacan, 2000; Crnkovic et. al., 2007). Ağır petroler ise hafif petrolere göre daha ağır bileşenlerden oluştuğu için ağır petroler kütlelerinin büyük bir kısmını ikinci reaksiyon bölgesinde kaybetmektedir. Çaylarbaşı (12 °API) var olan dört ham petrol içinde en ağırı Çemberlitaş (31 °API) ise en hafifidir. Tablo 8'den de anlaşıldığı gibi

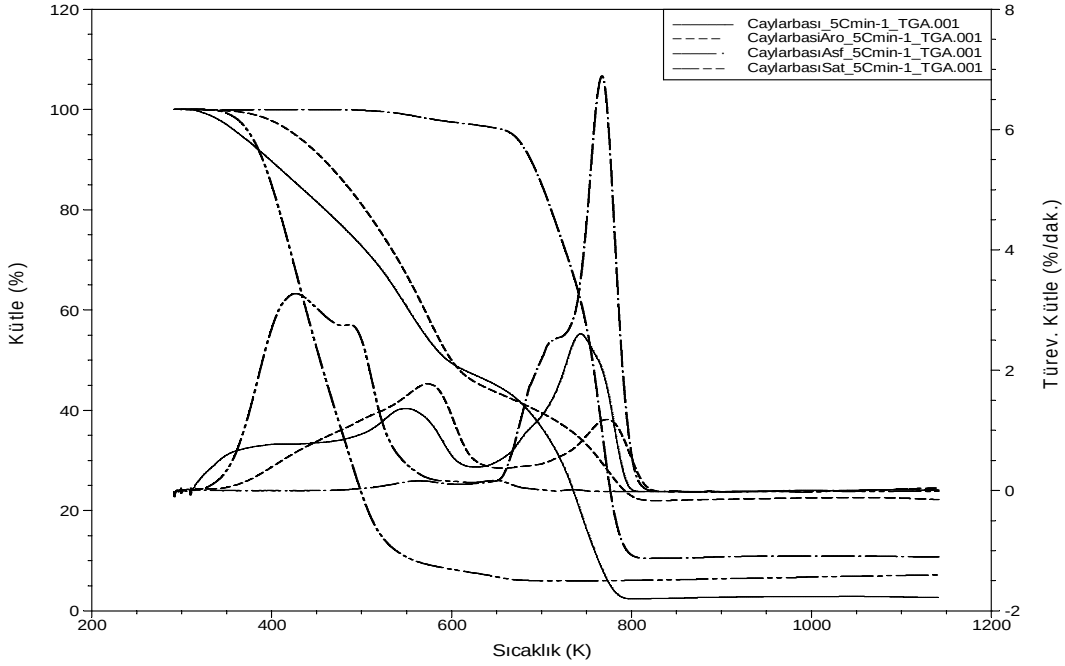
Çemberlitaş diğerlerine göre en hafif petrol olduğu için LTO reaksiyonunda en fazla, HTO reaksiyonunda ise en az oranla kütle kaybetmiştir.

Tablo 8. Ham petroler için TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları

	β (°C/dk)	I. Bölge			II. Bölge		
		LTO			HTO		
		T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)	T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)
Çaylarbaşı	5	298-627	53.02	550	627-813	44.55	744
	10	298-641	51.24	582	641-848	46.65	770
	15	298-660	52.74	587	660-884	44.93	787
Doğu Beşikli	5	298-622	53.54	567	622-794	28.55	717
	10	298-652	61.18	579	652-855	36.10	762
	15	298-667	46.87	580	667-875	26.58	778
Tokaris	5	298-627	70.58	423	627-809	20.52	762
	10	298-658	77.49	441	658-853	23.18	783
	15	298-670	77.52	464	670-882	21.52	791
Çemberlitaş	5	298-629	87.40	422	629-810	11.28	754
	10	298-655	80.97	439	655-853	8.88	780
	15	298-666	85.48	460	666-879	11.61	791

Ham petroler dört ana bileşenden oluşur. Bunlar doymuş hidrokarbon, aromatik, polar ve asfalten 'dir. Bu dört bileşenden en dayanıklı olan asfalten bileşendir ve oksijenden oldukça yüksek sıcaklıklarda etkilenirler. Asfalten bileşenin LTO reaksiyonunda katkısı oldukça azdır. Kütlelerinin büyük bir kısmını HTO reaksiyon aralığında kaybederler. Bunun tam aksi ise doymuş hidrokarbonlardır. Doymuş hidrokarbonlar ise oksijenden oldukça düşük sıcaklıklarda etkilenir ve kütlelerinin büyük bir kısmını LTO reaksiyon aralığında kaybeder (Kök et. al., 1998).

Şekil 7' de Çaylarbaşı ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TG/DTG eğrileri gösterilmiştir. Şekil 7' den de görüldüğü gibi doymuş hidrokarbonlar düşük sıcaklıklarda oldukça aktif olduğu gibi kütlelerinin büyük bir kısmını da LTO reaksiyon aralığında hızla kaybederler. İkinci reaksiyon bölgesinde ise, daha az aktif olup kütlelerinin daha az bir kısımlarını kaybederler. Bunun tam aksine asfalten fraksiyonu HTO reaksiyonunda kütlelerinin büyük bir oranını kaybedip yüksek sıcaklıklarda daha aktiftir. Aromatik ve polar bileşenler bu iki uç nokta arasında yer almaktadırlar.



Şekil 7. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonlarının 5 °C/dk' da TGA/DTG yanma eğrileri

Tablo 9-12' de ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları görülmektedir. Bu Tabloda da görüldüğü gibi doymuş hidrokarbonların reaksiyonlara başlama ve bitiş sıcaklıkları diğer fraksiyonlara göre daha düşüktür. Kütlelerinin büyük bir kısımlarını ise daha aktif oldukları düşük sıcaklık oksidasyonu reaksiyon aralığında kaybetmişlerdir.

Asfalten fraksiyonunun ise reaksiyonlara başlama ve bitiş sıcaklıkları daha yüksek olup daha aktif oldukları yüksek sıcaklık oksidasyonun da kütlelerinin büyük bir oranını kaybetmişlerdir. Asfalten bileşenlerin diğer birleşenlere oranla reaksiyon aralıklarının da daha geniş olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 9. Çaylarbaşı ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları

Ham Petrol	β (°C/dk)	LTO			HTO		
		T (K)	Kütle Kaybı (%)	T_p (K)	T (K)	Kütle Kaybı (%)	T_p (K)
Çaylarbaşı	5	298-627	53.02	550	627-813	44.55	744
	10	298-641	51.24	582	641-848	46.65	770
	15	298-660	52.74	587	660-884	44.93	787
Çaylarbaşı Doymuş Hidrokarbon	5	298-569	90.59	427	569-686	3.38	651
	10	298-590	83.46	444	590-787	5.63	667
	15	298-605	92.21	466	605-748	3.20	686

Çaylarbaşı Aromatik	5	298-641	55.74	573	641-829	22.25	773
	10	298-656	68.02	586	656-846	24.93	784
	15	298-671	71.70	591	671-876	25.58	799
Çaylarbaşı Polar*	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-
Çaylarbaşı Asfalten	5	298-726	28.02	709	726-812	61.47	766
	10	298-742	30.05	718	742-856	61.54	788
	15	298-742	28.79	726	742-879	68.09	795

*Çaylarbaşı petrolünün TG-DTG analizler için yapılan SARA analizlerinde gerekli Polar oluşmamıştır.

Tablo 10. Doğu Beşikli ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları

Ham Petrol	β (°C/dk)	LTO			HTO		
		T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)	T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)
Doğu Beşikli	5	298-622	53.54	567	622-794	28.55	717
	10	298-652	61.18	579	652-855	36.10	762
	15	298-667	46.87	580	667-875	26.58	778
Doğu Beşikli Doymuş Hidrokarbon	5	298-569	94.22	425	569-669	4.25	640
	10	298-588	89.63	435	588-696	3.07	645
	15	298-604	91.22	465	604-732	3.35	658
Doğu Beşikli Aromatik	5	298-629	68.08	563	629-799	22.19	729
	10	298-651	75.49	577	651-826	22.75	757
	15	298-667	71.88	574	667-847	19.87	766
Doğu Beşikli Polar*	5	298-632	25.00	589	632-825	53.92	779
	10	298-649	30.46	602	649-856	56.46	797
	15	-	-	-	-	-	-
Doğu Beşikli Asfalten	5	298-736	32.73	718	736-828	64.69	777
	10	298-746	28.23	723	746-866	62.47	794
	15	298-749	36.89	709	749-903	60.80	812

*Doğu Beşikli petrolünün TG-DTG analizler için yapılan SARA analizlerinde gerekli Polar oluşmamıştır.

Tablo 11. Tokaris ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları

Ham Petrol	β (°C/dk)	LTO			HTO		
		T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)	T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)
Tokaris	5	298-627	70.58	423	627-809	20.52	762
	10	298-658	77.49	441	658-853	23.18	783
	15	298-670	77.52	464	670-882	21.52	791
Tokaris Doymuş Hidrokarbon	5	298-572	90.12	424	572-776	3.21	742
	10	298-585	84.30	436	585-787	2.57	748
	15	298-616	86.21	455	616-815	2.64	757
Tokaris	5	298-643	66.61	575	643-830	15.96	741

Aromatik	10	298-665	81.42	591	665-864	15.32	778
	15	298-685	83.53	593	685-889	14.45	798
Tokaris Polar	5	298-628	21.99	588	628-838	57.55	786
	10	298-649	29.13	603	649-868	65.50	801
	15	298-666	22.87	607	666-899	56.48	815
Tokaris Asfalten	5	298-744	27.38	718	744-851	64.19	795
	10	298-762	29.64	736	762-901	67.33	816
	15	298-769	31.76	733	769-930	64.92	828

Tablo 12. Çemberlitaş ham petrolünün ve SARA fraksiyonlarının TGA yanma deneylerinin reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları ve tepe sıcaklıkları

Ham Petrol	β (°C/dk)	LTO			HTO		
		T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)	T (K)	Kütle Kaybı (%)	T _p (K)
Çemberlitaş	5	298-629	87.40	422	629-810	11.28	754
	10	298-655	80.97	439	655-853	8.88	780
	15	298-666	85.48	460	666-879	11.61	791
Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	5	298-581	88.79	417	581-753	3.34	723
	10	298-599	87.11	437	599-789	3.21	739
	15	298-603	90.89	444	603-799	3.25	740
Çemberlitaş Aromatik	5	298-635	82.29	561	635-824	16.32	769
	10	298-660	84.96	572	660-846	13.43	785
	15	298-669	80.91	571	669-859	12.16	782
Çemberlitaş Polar*	5	298-629	27.24	578	629-832	42.70	779
	10	298-653	35.59	591	653-855	40.41	780
	15	-	-	-	-	-	-
Çemberlitaş Asfalten*	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
	15	298-770	26.69	739	770-924	69.34	837

*Çemberlitaş petrolünün TG-DTG analizler için yapılan SARA analizlerinde gerekli Polar ve Asfalten oluşmamıştır.

Bütün ham petroler ve fraksiyonları için ısıtma hızı arttıkça reaksiyonların bitiş sıcaklıklarının ve tepe sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tepe sıcaklıkları doymuş hidrokarbonlar için en düşük, asfaltenler için ise en yüksek çıkmıştır.

5. KİNETİK ANALİZLER

Fosil ve bio-kütle yakıtların içindeki kompleks yapıların ve bunların karmaşık reaksiyonlarının nedeniyle bu yakıtların yanma etkinliklerinin kinetik çalışmaları oldukça karmaşıktır. DSC ve TG-DTG kinetik verilerinin analizi ile öngörülen modellerin; temel olarak reaksiyon değişim sabiti ve sıcaklığa bağlı olduğu bilinmektedir.

Kinetik verilerin analizinde tarafımızdan geliştirilen bir yazılım kullanılacaktır. Bu yazılımda “3rd Party Telerik RadControls for WinForms” desteği kullanılmıştır (Telerik RadControls mimarisi birçok yuvalanmış eleman düzeyiyle karmaşık kullanıcı ara yüzü senaryolarının oluşturulmasına ve oluşturulan şekillerde döndürme, ölçekleme, animasyonlar ve saydamlık sağlıyor).

Proje kapsamında çalışılan numunelerin kinetik analizleri Borchardt & Daniels, ASTM, Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metotları kullanılarak gerçekleştirilecektir.

5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Deney Sonuçlarının Kinetik Analizi

5.1.1 Borchardt ve Daniels Metodu

Borchardt ve Daniels (1957) metodu ile etkinleşme enerjisi (E), reaksiyon ısısı (ΔH) ve Arrhenius sabiti (A) hesaplanabilir. Bu metotta, ekzotermik DSC eğrisin altındaki toplam alanın kısmi alana oranı kullanılır. Bu metottun dezavantajı, endotermik piroliz eğrilerinde çalışmamasıdır fakat bu sorun referans ve numune kevelerinin yerleri değiştirilip deney yapıldığında ortadan kalkar. Metot, reaksiyonun n. dereceden kinetik takip ettiğini varsayar ve aşağıdaki denkleme dayanır;

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0}$$

(1)

$d\alpha/dt$, belirli bir sıcaklıktaki tepe yüksekliğinin (dH/dt), toplam reaksiyon ısısına (ΔH_0) bölünmesi ile elde edilir.

Borhardt&Daniels metodu için, TA Instruments'ın TA Specialty Library yazılım paketi kullanılmıştır. Etkinleşme enerjisi, Arrhenius sabiti ve reaksiyon ısısı her bir numune ve her farklı ısıtma hızı için hesaplanmıştır.

Ham petrolerin ayrılan fraksiyonların en hafif kısım doymuş hidrokarbon, en ağır kısmının ise asfalten olduğu bilinmektedir (Kök et. al., 1997). Buna göre yanma deneyleri sırasında doymuş hidrokarbon fraksiyonun en az enerji açığa çıkaracağı bilinmektedir. En ağır kısım olan asfalten ise en fazla enerjii açığa çıkaracaktır.

Bütün ham petrolerde asfalten fraksiyonunun etkinleşme enerjisi ve reaksiyon ısısı en yüksek çıkmıştır. Aromatik ve polarların etkinleşme enerjisi ve reaksiyon ısısı birbirlerine yakın

çıkışmıştır. Doymuş hidrokarbonların etkinleşme enerjisi aromatik ve polar fraksiyonlarından beklenilenin aksine yüksek çıkmıştır.

Tablo 13. Borchardt and Daniels metoduna göre Doğu Beşikli ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti

	β (°C/dk)	E (kJ/mol)	A (1/dk)	Reaksiyon Isısı (J/g)
Doğu Beşikli	5	66.1	5.13E+03	13641.8
	10	56.1	1.00E+03	16494.1
	15	63.0	4.07E+03	14165.2
Doğu Beşikli - Doymuş Hidrokarbon	5	44.7	5.50E+02	2105.0
	10	46.6	1.35E+03	1872.3
	15	46.5	1.41E+03	1309.6
Doğu Beşikli - Aromatik	5	47.4	2.00E+02	15794.3
	10	62.1	6.17E+03	14577.6
	15	71.6	4.57E+04	13682.8
Doğu Beşikli - Polar	5	70.3	8.71E+03	18222.5
	10	63.5	6.92E+03	6250.4
	15	65.0	5.37E+03	11758.9
Doğu Beşikli - Asfalten	5	108.5	3.47E+06	23492.8
	10	104.8	1.91E+06	21252.9
	15	108.8	4.07E+06	19153.7

Tablo 14. Borchardt and Daniels metoduna göre Çaylarbaşı ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti

	β (°C/dk)	E (kJ/mol)	A (1/dk)	Reaksiyon Isısı (J/g)
Çaylarbaşı	5	62.7	2.24E+03	19141.6
	10	61.2	2.14E+03	16344.0
	15	70.3	1.17E+04	14472.5
Çaylarbaşı - Doymuş Hidrokarbon	5	130.0	8.91E+10	2106.0
	10	117.8	6.61E+09	2594.6
	15	131.6	9.77E+10	2295.5
Çaylarbaşı - Aromatik	5	48.0	2.45E+02	19008.1
	10	71.0	3.39E+04	17517.9
	15	75.3	1.00E+05	13333.2

Çaylarbaşı - Resin	5	66.5	3.89E+03	19216.3
	10	65.2	5.01E+03	11500.2
	15	-	1.00E+00	-
Çaylarbaşı - Asfaltın	5	126.2	8.32E+07	25874.8
	10	128.8	1.41E+08	22168.4
	15	133.6	2.34E+08	24739.9

Tablo 15. Borchardt and Daniels metoduna göre Tokaris ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti

	β (°C/dk)	E (kJ/mol)	A (1/dk)	Reaksiyon Isısı (J/g)
Tokaris	5	53.5	6.76E+02	10201.2
	10	52.4	9.12E+02	9365.0
	15	51.5	9.33E+02	8426.5
Tokaris - Doymuş Hidrokarbon	5	161.7	1.05E+14	658.8
	10	127.7	5.37E+10	1740.1
	15	128.5	5.75E+10	2190.3
Tokaris - Aromatik	5	41.0	6.76E+01	14766.4
	10	45.1	2.40E+02	10651.4
	15	67.0	2.45E+04	7603.0
Tokaris - Polar	5	60.8	1.12E+03	19213.1
	10	73.9	1.86E+04	12591.9
	15	71.2	1.35E+04	13700.2
Tokaris - Asfaltın	5	118.3	1.20E+07	22847.7
	10	95.0	3.02E+05	32093.2
	15	92.7	2.24E+05	19795.3

Tablo 16. Borchardt and Daniels metoduna göre Çemberlitaş ham petrolünün ve fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti

	β (°C/dk)	E (kJ/mol)	A (1/dk)	Reaksiyon Isısı (J/g)
Çemberlitaş	5	61.5	7.24E+03	8045.0
	10	74.1	1.00E+05	7532.7
	15	80.7	4.47E+05	6282.5
Çemberlitaş - Doymuş Hidrokarbon	5	143.5	1.78E+12	1903.9
	10	120.3	1.02E+10	2146.2
	15	130.5	7.08E+10	2870.1
Çemberlitaş - Aromatik	5	53.8	6.76E+02	13339.2
	10	74.4	1.00E+05	9163.6
	15	65.1	1.38E+04	13929.3
Çemberlitaş - Polar	5	64.9	8.71E+03	8286.0

	10	61.0	2.88E+03	11633.9
	15	62.8	1.07E+04	2843.9
	5	105.0	1.82E+06	22099.9
Çemberlitaş - Asfaltın	10	94.7	3.63E+05	21286.7
	15	104.3	1.91E+06	8816.5

5.1.2 ASTM E698 Metodu

ASTM E698 metodunu (1974) kullanarak etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanabilir. Kinetik parametreleri hesaplamak için iterasyon yapılır. İterasyon yöntemi aşağıda belirtildiği gibidir;

1. $\log \beta$ 'ya $1/T_p$ grafiği çizilir. T_p , her bir ısıtma hızı için Kelvin cinsinden tepe sıcaklığıdır.
2. $\log \beta$ 'ya $1/T_p$ grafiğinin eğimi ($d(\log \beta)/d(1/T_p)$) hesaplanır.
3. Aşağıdaki denklemi kullanarak yaklaşık bir etkinleşme enerjisi hesaplanır.

$$E = -2.19 R \left(\frac{d \log \beta}{d \frac{1}{T_p}} \right)$$

4. etkinleşme enerjisi değiştirilir;
 - a. E/RT değeri hesaplanır.
 - b. D değeri Tablo - 17 hesaplanır.
 - c. Yeni etkinleşme enerjisi aşağıdaki denklem kullanılarak tekrar hesaplanır.

$$E = \left(\frac{-2.303 R}{D} \right) \left(\frac{d \log \beta}{d \frac{1}{T_p}} \right)$$

5. İki etkinleşme enerjisi birbirine yakın çıkana kadar yukarıdaki işlem devam ettirilir.
6. Arrhenius sabiti aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$A = \frac{\beta E}{R T_m^2} \left(e^{\frac{E}{R T_m}} \right)$$

T_m var olan ısıtma hızlarında ortadaki ısıtma hızının tepe sıcaklığıdır. Yani bu çalışma için üç farklı ısıtma hızı olduğundan 10 °C /dk 'daki tepe sıcaklıklarıdır. Üç ısıtma hızındaki (5, 10 ve

15 °C/dk) tepe sıcaklıkları kullanılarak, etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmıştır. Tablo 18’de de görüldüğü gibi bütün ham petrolerde asfalten fraksiyonunun etkinleşme enerjisi ve reaksiyon ısısı en yüksek çıkmıştır. Aromatik ve polarların etkinleşme enerjisi ve reaksiyon ısısı birbirlerine yakın çıkmıştır. Doymuş hidrokarbonların etkinleşme enerjisi diğer fraksiyonlardan düşük çıkmıştır.

Tablo 17. ASTM E698 metodu için D’ ye $x=E/RT$ değerleri [38]

$X = E/RT$	D	$X = E/RT$	D
5	1.4000	40	1.0500
6	1.3333	41	1.0488
7	1.2857	42	1.0476
8	1.2500	43	1.0465
9	1.2222	44	1.0455
10	1.2000	45	1.0444
11	1.1818	46	1.0435
12	1.1667	47	1.0426
13	1.1538	48	1.0417
14	1.1429	49	1.0408
15	1.1333	50	1.0400
16	1.1250	51	1.0392
17	1.1176	52	1.0385
18	1.1111	53	1.0377
19	1.1053	54	1.0370
20	1.1000	55	1.0364
21	1.0952	56	1.0357
22	1.0909	57	1.0351
23	1.0870	58	1.0345
24	1.0833	59	1.0339
25	1.0800	60	1.0333
26	1.0769	61	1.0328
27	1.0741	62	1.0323
28	1.0714	63	1.0317
29	1.0690	64	1.0312
30	1.0667	65	1.0308
31	1.0645	66	1.0303
32	1.0625	67	1.0299
33	1.0606	68	1.0294
34	1.0588	69	1.0290
35	1.0571	70	1.0286
36	1.0556	71	1.0282
37	1.0541	72	1.0278
38	1.0526	73	1.0274
39	1.0513	74	1.0270

^A $D = -d \ln \rho(x)/dx$, assuming $\rho(x) = (x+2)^{-1}(x^{-1})(e^{-x})$

Tablo 18. ASTM E698 metoduna göre ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının etkinleşme enerjisi ve Arrhenius sabiti

E (kJ/mo l)	A (1/dk)	E (kJ/mo l)	A (1/dk)
--	--------------------------------------	--	--------------------------------------

Çaylarbaşı	88.8	2.06E +05	Doğu Beşikli	86.3	1.47E +05
Çaylarbaşı - Doymuş Hidrokarbon	98.1	9.88E +07	Doğu Beşikli - Doymuş Hidrokarbon	89.8	1.90E +07
Çaylarbaşı - Aromatik	159.2	1.15E +11	Doğu Beşikli - Aromatik	106.2	1.05E +07
Çaylarbaşı - Polar	-	-	Doğu Beşikli - Polar	-	-
Çaylarbaşı - Asfaltan	141.1	8.58E +08	Doğu Beşikli - Asfaltan	168.7	4.49E +10
	E	A		E	A
	(kj/mo	(1/dk		(kj/mo	(1/dk
	l))		l))
Tokaris	59.8	2.26E +03	Çemberlitaş	70.8	5.37E +04
Tokaris - Doymuş Hidrokarbon	102.3	2.28E +08	Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	95.1	4.94E +07
Tokaris - Aromatik	108.5	1.28E +07	Çemberlitaş - Aromatik	110.3	1.96E +07
Tokaris - Polar	119.7	1.77E +07	Çemberlitaş - Polar	-	-
Tokaris - Asfaltan	159.4	5.89E +09	Çemberlitaş - Asfaltan	175.6	9.98E +10

5.2 Termogravimetri (TGA) Deney Sonuçlarının Kinetik Analizi

Numunelerin ısıtılmasından kaynaklanan reaksiyonların kinetiğinin analizinde termoanalitik yöntemler kullanılır. Ham petrolerin, eş ısıl olmayan kinetik analizleri oldukça zordur. Çünkü ham petrolerin ısıtılması sırasında ardışık ve paralel birçok reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu karmaşık yapıyı çözmek için farklı varsayımlarla birçok kinetik metot geliştirilmiştir. Belirlenen kinetik parametreler, sadece karmaşık reaksiyonları temsil eden değerlerdir (Kök, 2009).

Ham petroler ve SARA fraksiyonlarının kinetik parametreleri eş dönüşümsel metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Ham petrolerde ve SARA fraksiyonlarında iki farklı reaksiyon aralığı belirlenmiştir. Bunlar düşük sıcaklık oksidasyonu ve yüksek sıcaklık oksidasyonudur. Bu iki reaksiyon aralığı için kinetik analiz yöntemleri uygulanmış ve bütün numuneler için etkinleşme enerjisi (E) belirlenmiştir.

Eş dönüşümsel metotların uygulanması için en az üç farklı ısıtma hızına ihtiyaç vardır. Bütün eş dönüşümsel metotlar, sabit dönüşüm derecesindeki (α) reaksiyon hızının sadece sıcaklığa bağlı olduğu varsayımına dayanır. etkinleşme enerjisi, herhangi bir reaksiyon modeli bulmadan ya da varsayımı yapmadan bulunabilir (Vyazovkin et. al., 2011). TG/DTG verilerinin kinetik analizi için Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) eş

dönüşümsel kinetik metotları kullanılmıştır.

5.2.1 Ozawa – Flynn – Wall (OFW) Metodu

Ozawa (1965), Flynn and Wall (1996), ısısal analizlerde kullanılmak üzere bir integral metodu geliştirmişlerdir. Etkinleşme enerjisini, dönüşüm derecesine bağlı olarak reaksiyon modeli belirlemeden sıcaklık integraline Doyle yaklaşımı (Doyle, 1962) geliştirerek hesaplamışlardır.

Etkinleşme enerjisini, herhangi bir dönüşüm derecesinde farklı ısıtma hızlarında belirlemek için aşağıdaki formülü geliştirmişleridir.

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}$$

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f}$$

Bu denkleme göre, farklı ısıtma hızlarında ki sabit dönüşüm derecesinde $\ln \beta$ ' ya $1/T$ grafiğinin eğiminden etkinleşme enerjisi hesaplanabilir. α değeri deneyin dönüşüm derecesini gösterir ve hesaplanışı yukarıdaki denklemle gösterilmiştir. Deneye ilk başlanılan sıcaklıktaki numunenin ağırlığının herhangi bir sıcaklıktaki numunenin ağırlık farkının, deneye ilk başlanılan ağırlıktaki numuneden deney tamamlandıktan sonra kalan ağırlık farkının oranıyla bulunur. Bu yüzden α değerleri 0 ile 1 arasında değişmektedir. Bu çalışmada α değerleri literatürde kullanılan değerler temel alınarak 0 ile 1 arasında farklı α değerleri seçilmiştir.

Tablo 19-22' da ham petroler ve SARA fraksiyonları için her bir dönüşüm derecesi için OFW metoduna göre hesaplanmış etkinleşme enerjileri gösterilmiştir.

Tablo 19. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Tokaris	I. Bölge	78	77	79	81	85	89	94	103	106
	II. Bölge	92	107	128	136	139	137	132	124	111
Tokaris Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	90	79	74	73	74	76	81	87	80
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tokaris Aromatik	I. Bölge	78	77	80	82	84	91	97	99	95

	II. Bölge	105	122	133	125	114	106	102	104	106
Tokaris Polar	I. Bölge	73	87	94	99	100	101	102	100	100
	II. Bölge	189	215	204	187	174	164	154	144	132
Tokaris Asfaltın	I. Bölge	185	178	170	161	151	142	132	122	111
	II. Bölge	234	208	296	306	298	277	257	238	216

Tablo 20. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Çaylarbaşı	I. Bölge	84	87	101	119	131	126	108	97	92
	II. Bölge	113	119	134	136	132	127	123	119	113
Çaylarbaşı Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	86	76	72	72	74	79	85	88	84
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çaylarbaşı Aromatik	I. Bölge	108	98	98	101	108	116	119	118	114
	II. Bölge	127	132	144	157	165	167	164	157	146
Çaylarbaşı Polar	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çaylarbaşı Asfaltın	I. Bölge	224	212	198	183	169	157	145	133	121
	II. Bölge	271	264	311	306	300	287	273	258	246

Tablo 21. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Doğu Beşikli	I. Bölge	47	47	50	55	61	71	85	94	90
	II. Bölge	72	74	77	79	79	78	77	76	76
Doğu Beşikli Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	93	80	77	78	83	89	92	89	89
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Doğu Beşikli Aromatik	I. Bölge	46	52	56	65	80	96	102	100	94
	II. Bölge	83	58	43	36	31	28	26	23	19
Doğu Beşikli Polar	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Doğu Beşikli Asfaltın	I. Bölge	296	241	203	178	159	144	132	121	109
	II. Bölge	177	157	129	117	139	196	285	362	391

Tablo 22. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Çemberlitaş	I. Bölge	42	46	52	58	64	70	78	89	100
	II. Bölge	95	94	102	113	120	123	122	119	112
Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	199	182	176	177	170	164	159	150	132
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çemberlitaş Aromatik	I. Bölge	199	182	176	177	170	164	159	150	132
	II. Bölge	126	150	184	214	231	234	227	213	191
Çemberlitaş Polar	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çemberlitaş Asfaltın	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 23' de ise her bir ham petrol ve SARA fraksiyonları için ortalama etkinleşme enerjileri gösterilmiştir.

Tablo 23. Ham petroler ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile ortalama etkinleşme enerjileri

	I. Bölge	II. Bölge
Çaylarbaşı	105	124
Çaylarbaşı Doymuş Hidrokarbon	80	-
Çaylarbaşı Aromatik	109	151
Çaylarbaşı Polar	-	-
Çaylarbaşı Asfaltın	171	280

	I. Bölge	II. Bölge
Tokaris	88	123
Tokaris Doymuş Hidrokarbon	79	-
Tokaris Aromatik	87	113
Tokaris Polar	95	174
Tokaris Asfaltın	150	259

	I. Bölge	II. Bölge
Doğu Beşikli	67	76
Doğu Beşikli Doymuş Hidrokarbon	86	-
Doğu Beşikli Aromatik	77	39
Doğu Beşikli Polar	-	-
Doğu Beşikli Asfaltın	176	217

	I. Bölge	II. Bölge
Çemberlitaş	67	111
Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	168	-
Çemberlitaş Aromatik	168	197
Çemberlitaş Polar	-	-
Çemberlitaş Asfaltın	-	-

5.2.2 Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) Metodu

Kissinger-Akahira-Sunose –KAS- (Akahira ve Sunose, 1971), etkinleşme enerjisini hesaplamak için aşağıdaki denklemi çıkarmıştır;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT}$$

Bu denklem kullanılarak farklı ısıtma hızlarında sabit conversion derecelerinde $\ln \beta/T^2$ 'e $1/T$ grafiğinin eğiminden etkinleşme enerjisi hesaplanmaktadır. Tablo 24-27' da ham petroler ve SARA fraksiyonları için her bir dönüşüm derecesi için etkinleşme enerjileri hesaplanmıştır.

Tablo 24. Tokaris ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Tokaris	I. Bölge	76	74	76	78	81	86	90	99	102
	II. Bölge	85	101	122	131	133	132	126	117	104
Tokaris Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	88	76	71	70	70	73	77	83	75
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tokaris Aromatik	I. Bölge	76	74	76	78	80	86	93	94	89
	II. Bölge	99	117	128	119	107	98	94	96	98
Tokaris Polar	I. Bölge	69	82	90	94	95	97	97	95	95
	II. Bölge	188	214	202	184	170	159	149	138	125
Tokaris Asfalten	I. Bölge	181	174	166	156	145	135	125	115	103
	II. Bölge	215	208	300	310	301	280	258	238	214

Tablo 25. Çaylarbaşı ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Çaylarbaşı	I. Bölge	82	85	99	117	130	124	104	92	87
	II. Bölge	107	114	127	131	127	121	116	112	106
Çaylarbaşı Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	84	73	69	68	71	75	82	85	79
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çaylarbaşı Aromatik	I. Bölge	107	96	94	97	105	112	116	114	110
	II. Bölge	122	127	139	153	161	163	159	152	141
Çaylarbaşı Polar	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çaylarbaşı Asfaltın	I. Bölge	224	210	196	180	165	152	140	127	114
	II. Bölge	264	267	316	310	303	290	276	260	247

Tablo 26. Doğu Beşikli ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Doğu Beşikli	I. Bölge	44	42	45	50	56	66	80	90	85
	II. Bölge	65	66	69	71	70	69	68	67	67
Doğu Beşikli Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	92	77	73	74	79	86	88	85	85
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Doğu Beşikli Aromatik	I. Bölge	41	47	51	60	75	92	97	95	89
	II. Bölge	77	50	34	26	21	18	15	12	
Doğu Beşikli Polar	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Doğu Beşikli Asfaltın	I. Bölge	299	241	200	174	154	139	126	113	101
	II. Bölge	270	154	124	112	134	194	288	368	399

Tablo 27. Çemberlitaş ham petrolü ve SARA fraksiyonları için KAS metodu ile sabit dönüşüm derecelerinde etkinleşme enerjileri (E, kJ/mol)

		α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Çemberlitaş	I. Bölge	39	43	48	54	60	66	73	84	96
	II. Bölge	88	88	95	107	114	117	116	112	105
Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	I. Bölge	203	184	178	178	171	163	158	148	129
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çemberlitaş Aromatik	I. Bölge	203	184	178	178	171	163	158	148	129
	II. Bölge	121	146	181	213	230	234	226	211	187
Çemberlitaş Polar	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Çemberlitaş Asfaltın	I. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II. Bölge	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 28' de ise her bir ham petrol ve SARA fraksiyonları için ortalama etkinleşme enerjileri gösterilmiştir.

Tablo 28. Ham petroler ve SARA fraksiyonları için OFW metodu ile ortalama etkinleşme enerjileri

	I. Bölge	II. Bölge		I. Bölge	II. Bölge
Çaylarbaşı	102	118	Tokaris	85	117
Çaylarbaşı Doymuş Hidrokarbon	76	-	Tokaris Doymuş Hidrokarbon	76	-
Çaylarbaşı Aromatik	106	146	Tokaris Aromatik	83	106
Çaylarbaşı Polar	-	-	Tokaris Polar	90	170
Çaylarbaşı Asfalten	168	281	Tokaris Asfalten	144	258

	I. Bölge	II. Bölge		I. Bölge	II. Bölge
Doğu Beşikli	62	68	Çemberlitaş	63	105
Doğu Beşikli Doymuş Hidrokarbon	82	-	Çemberlitaş Doymuş Hidrokarbon	168	-
Doğu Beşikli Aromatik	72	32	Çemberlitaş Aromatik	168	194
Doğu Beşikli Polar	-	-	Çemberlitaş Polar	-	-
Doğu Beşikli Asfalten	172	227	Çemberlitaş Asfalten	-	-

Sonuçlardan anlaşılacağı gibi etkinleşme enerjisi dönüşüm derecesi ile değişmektedir. Bu 'da ham petrolün yanması sırasındaki karmaşık reaksiyon mekanizmasının bir göstergesidir.

Eş dönüşümsel metotların etkinleşme enerji sonuçlarından, doymuş hidrokarbonların her bir dönüşüm derecesi için düşük etkinleşme enerjisi verdiği görülmüştür. Doymuş hidrokarbonlar, ikinci bölgede makul etkinleşme enerjisi değerleri vermemiştir. Bu sonuç doymuş hidrokarbonların ham petrolün en hafif kısmı olması ve ikinci reaksiyon bölgesinde kütlelerinde çok fazla kayıp olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden doymuş hidrokarbonların ikinci reaksiyon bölgesinde etkinleşme enerjileri hesaplanmamıştır. Ham petrolün en ağır kısmı olan asfaltenlerin ise birinci ve ikinci reaksiyon bölgesinde en fazla etkinleşme enerjisine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aromatik ve polar bileşenlerin etkinleşme enerjisi ise asfalten ve doymuş hidrokarbonların arasında çıkmıştır.

Bu araştırmada yapılan analizler sonucunda çalışılan dört farklı ham petrol sahası göz önünde bulundurulduğunda, gerek sahalardan üretilen ham petrolerin °API graviteleri ve almazlıkları, gerekse 'de ham petroler ve SARA fraksiyonlarının aktivasyon enerji değerleri Doğu Beşikli ve Tokaris sahalarının diğer sahalara göre "yerinde yanma" teknolojisinin uygulanabilirliği açısından daha uygun olduğu sonucuna varılmaktadır. Ancak "yerinde yanma" teknolojisinin uygulanabilmesi için bazı farklı parametrelerinde (derinlik, sıcaklık, basınç, vb.) göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

6. SONUÇLAR

Dört farklı özellikteki ham petrolerin ve SARA fraksiyonlarının, yanma deneyleri sonucunda termogravimetri (TG-DTG) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) eğrilerinde genel olarak iki farklı reaksiyon bölgesi tespit edilmiştir. İlk reaksiyon bölgesi düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO), ikinci sıcaklık bölgesi ise yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) olarak belirlenmiştir.

Yapılan TG-DTG ve DSC analizleri sonucunda petrolerin °API graviteleri arttıkça, reaksiyon aralıklarının arttığı ve reaksiyonların başlama ve bitişlerinin daha düşük sıcaklıklarda olduğu gözlemlenmiştir. Bütün ham petroler ve fraksiyonları için ısıtma hızı arttıkça reaksiyonların bitiş sıcaklıklarının ve tepe sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tepe sıcaklıkları doymuş hidrokarbonlar için en düşük, asfaltenler için ise en yüksek çıkmıştır.

Kinetik analizlerde ise, bütün ham petrolerde asfalten fraksiyonunun etkinleşme enerjisi ve reaksiyon ısısı en yüksek çıkmıştır. Aromatik ve polarların etkinleşme enerjisi ve reaksiyon ısısı birbirlerine yakın çıkmıştır. Doymuş hidrokarbonların etkinleşme enerjisi diğer fraksiyonlardan düşük çıkmıştır.

KAYNAKÇA

Akahira T., Sunose T. 1971. "Method of Determining Activation Deterioration Constant of Electrical Insulating Materials", Research Report of Chiba Institute of Technology, 16, 22-31.

Akmaz S., Iscan O., Gurkaynak M. A., Yasar M. 2011. "The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batı Raman Crude Oil", Petroleum Science and Technology, 29 (2), 160-171.

Al-Saffar H.B., Hasanin H., Price D, Hughes R. 2001. "Oxidation Reactions of a Light Crude Oil and Its SARA Fractions in Consolidated Cores", Energy & Fuels, 15 (1), 182-188.

Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz J. A. I. 2011. "Pyrolysis Kinetics of Atmospheric Residue and Its SARA Fractions", Fuel, 90 (12), 3602-3607.

ASTM. "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method".

Bae J. H. 1977. "Characterization of Crude Oil for Fireflooding Using Thermal Analysis Methods", Soc. Pet. Eng. AIME, 211-218.

Borchardt H. ve Daniels F. 1957. "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics", Journal of American Society, 5, 41.

Castro L. V., Vazquez F. 2009. "Fraction and Characterization of Mexican Crude Oils", Energy & Fuels, 6 (2), 1603-1609.

Cho Y.J., Na J.G., Nho N.S., Kim S. 2012. "Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization", Energy & Fuels, 26 (5), 2558-2565.

Chopra S., Lines L. R., Schmitt D. R., Batzle M. L. 2010. Sayfa 8. Heavy Oils: Reservoir Characterization and Production Monitoring. Tulsa: Society of Exploration Geophysicists.

Crnkovic P. M., Leiva C. R., Santos A. M. ve Milioli F. E. 2007. "Kinetic Study of the Degradation of Brazilian Fuel Oils", 51-5, 3415-3419.

[Dong X.G., Lei Q.F., Fang W.J. and Yu Q.S. 2005. "Thermogravimetric Analysis of Petroleum Asphaltenes Along with Estimation of Average Chemical Structure by Nuclear Resonance Spectroscopy", Thermochimica Acta, 427 \(1\), 149-154.](#)

Doyle C. D. 1962. "Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data", Journal of Applied Polymer Science, 6.

Drici D., Vossoughi S. 1977. "Catalytic Effects of Heavy Metal Oxides on Crude Oil Combustion", SPE Reservoir Eng., 591-595.

Fan T.G., Buckley J. S. 2002. "Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils" Energy & Fuels, 12 (6), 1571-1575.

Flynn J. H., Wall L. A. 1996. "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers", Journal of Research of the National Bureau Standards, 70A-6, 487-523.

[Freitag N.P., Verkoczy B. 2005. "Low-Temperature Oxidation of Oils in Terms of SARA Fractions: Why Simple Reaction Models Don't Work", Journal of Canadian Petroleum Technology, 44 \(3\), 64-69.](#)

[Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W. 2012. "Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", Energy & Fuels, 26 \(6\), 3481-3487.](#)

Goncalves M.L.A, Teixeira M.A., Matos J.R. 2001. "Contribution of Thermal Analysis for Characterization of Asphaltenes from Brazilian Crude Oil", J. Therm. Analysis and Calorimetry, 64 (2), 697-706.

Gui B., Yang Y., Wu H. J., Zhang X. ve Lu Y. 2010. "Study the Effect of Low-Temperature Oxidation on the Chemical Composition of a Light Crude Oil", Energy&Fuels, 24, 1139-1145.

Karacan O., Kok M. V. 1997. "Pyrolysis Analysis of Crude Oils and Their Fractions", Energy & Fuels, 11, 385-391.

Kok M.V. 1993. "Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils", Thermochemica Acta, 214, 315-327.

Kok M. V. 2009. "Influence of Reservoir Rock Composition on the Combustion Kinetics of Crude Oils", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97-2, 397-401.

Kok M.V., Karacan O. 1998. "Pyrolysis Analysis and Kinetics of Crude Oils, J. Therm. Analysis and Calorimetry", 52, 781-788.

Kok M. V., Karacan C.O. 2000. "Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil During Combustion", 3, 380-385.

Kok M.V., Karacan O., Pamir R. 1998. "Kinetic Analysis of Oxidation Behavior of Crude Oil SARA Constituents", *Energy & Fuels*, 12-3, 580-588.

Kok M. V. ve Iscan A. G. 2001. "Catalytic Effects of Metallic Additives on the Combustion Properties of Crude Oils by Thermal Analysis Techniques", 64, 1311-1318.

Kuppe G. J. M., Mehta S.A., Moore R.G., Ursenbach M. G., Zalewski E. 2008. "Heats Of Combustion of Selected Crude Oils and Their Sara Fractions", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47 (1), 38-42.

[Li J., Mehta S.A., Moore R.G. 2006. "Investigation of the Oxidation Behavior of Hydrocarbon and Crude Oil Samples Utilizing DSC Thermal Techniques", J. of Canadian Petr. Tech., 45\(1\), 48-53.](#)

[Li J., Ferguson H., Okazawa N. E. 2004. "The Research of Oxidation and Ignition Behavior of Saturated Hydrocarbon Sample with Crude Oils Using TG/DTG and DTA Thermal Analysis Techniques", Canadian Petroleum Technology, 43 \(7\), 45-49.](#)

Mahinpey N., Murugan P. ve Mani T. 2010. "Comparative Kinetics and Thermal Behavior: the Study of Crude Oils Derived from Fostern and Neilburg Fields of Saskatchewan", *Energy&Fuels*, 24, 1640-1645.

Mendez Kuppe G. J., Metha S. A., Moore R. G., Ursenbach M. G., Zalewski E. 2008. "Heats of Combustion of Selected Crude Oils and Their SARA Fractions", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47, 38-42.

Mukherjee B., Turner J., Wrenn B. A. 2011. "Effect of Oil Composition on Chemical Dispersion of Crude Oil, *Environmental Engineering Science*", 497-506.

Murugan P., Mahinpey N., Mani, T. 2009. "Thermal Cracking and Combustion Kinetics of Asphaltenes Derived From Fosterton Oil", *Fuel Processing Technology*, 90 (10), 1286-1291.

Ozawa T. 1965. "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Bulletin of the Chemical*

Society of Japan, 38-11, 1881-1886.

Ranjbar M., Pusch G., J. 1991. "Pyrolysis and Combustion Kinetics of Crude Oils, Asphaltenes and Resin in Relation to Thermal Recovery Process", Anal. Appl. Pyrolysis, 20, 185-191.

Ranjbar M. 1993. "Influence of Reservoir Rock Composition on Crude Oil Pyrolysis and Combustion", J. Anal. Appl. Pyrolysis, 27, 87-93.

[Sonibare](#) O.O., [Egashira](#) R., [Adedosu](#) T.A. 2003. "Thermo oxidative Reactions of Nigerian Oil Sand Bitumen", Thermochemica Acta, 405 (2), 195-199.

Razzaghi S., Kharrat R., Shapour V. ve Rashtchian D. 2008. "Feasibility Study of the Auto Ignition in In Situ Combustion Process", 51-5, 287-297.

TPAO Üretim. "Yurtiçi Ham Petrol". <http://www.tpao.gov.tr/tp5/>, Son Erişim Tarihi: 5 Kasım 2013.

Verkocy J., Kamal N.J., Can J. 1986. "TGA/DSC Investigation of Saskatchewan Heavy Oils and Cores", Pet. Technol., 47-57.

Vossoughi S., Bartlett G. W. 1982. "Development of a Kinetic Model for In-situ Combustion and Prediction of the Process Variables Using TGA/DSC Techniques", Soc. Pet. Eng. AIME, 11073, 1-12.

Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C. ve Sbirrazzuoli N. 2011. "ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data", Thermochemica Acta, 520, 1-19.

Yasar M., Cerci F. E., Gulensoy H. 2000. "Effect of Asphaltenes on Pyrolysis Kinetics of Saturates", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 56 (2), 219-228.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUSTAFA VERŞAN KÖK
Proje No:	110M419
Proje Başlığı:	Petrol Üretimini Arttırma Yöntemlerinden "Yerinde Yakma" Tekniklerinin Uygulanması Amacıyla Ülkemizde Üretilen Petrollerin SARA Fraksiyonlarının Isısal Analiz
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. PETROL VE DOĞAL GAZ MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/07/2012 - 01/07/2014
Onaylanan Bütçe:	58420.0
Harcanan Bütçe:	42605.82
Öz:	Proje kapsamında, ısısal analiz yöntemlerinden termogravimetri (TG/DTG) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) gibi farklı ısısal analiz yöntemleriyle, yanma ortamında ve farklı ısıtma hızlarında petrolerin ve SARA fraksiyonlarının analizi ve karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde petrolerin ve SARA fraksiyonlarının yanma sıcaklıkları, reaksiyon aralıkları, kütle kayıpları, peak ve yanma bitiş sıcaklıkları ısı akış hızları farklı ısıtma hızlarında belirlenmiştir. Aynı zamanda bu araştırma sonucunda yerinde yakma yönteminin modellenmesi için gereken tüm kinetik veriler (aktivasyon enerjisi, Arrhenius sabiti ve reaksiyon katsayısı) geliştirilen bir yazılımla ve farklı modeller kullanılarak belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Petrol, petrol üretimini arttırma, yerinde yanma, SARA fraksiyonlar, ısısal analiz, kinetik analiz
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Combustion Characteristics and Kinetic Analysis of Turkish Crude Oils and Their SARA Fractions by DSC (Bildiri)