

Enerji Kaynağı Olarak Petrollerin Isısal Karakterizasyonu

Proje No: 103M046

Prof.Dr. Mustafa Verşan KÖK

**KASIM 2008
ANKARA**

ÖNSÖZ

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği bölümünde 01/01/2007 - 01/01/2009 tarihleri arasında gerçekleştirilen 103M046 no'lu ve "Enerji Kaynağı Olarak Petrollerin Isısal Karakterizasyonu" konulu araştırma projesi kapsamında ham petrollerin yanma etkinlikleri türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetri (TG/DTG) ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada farklı orijin ve °API gravitede petroller kullanılarak 20-600 °C (DSC) ve 20-900 °C (TG/DTG) arasında hava ortamında 10 °C/dak. lık ısıtma hızlarında çalışılan petrollerin reaksiyon bölgeleri, peak ve burn-out sıcaklıkları belirlenmiştir. Üç farklı modelle (Arrhenius, Coats & Redfern ve Ingraham & Marrier) yapılan kinetik çalışmaları sonucunda petrollerin düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık oksidasyonu bölgelerindeki aktivasyon enerjileri belirlenmiştir.

Bu projenin gerçekleştirilmesi için destek veren TÜBİTAK ve projenin yürütüldüğü Mühendislik (MAG) ve Çevre-Atmosfer Yer ve Deniz Araştırma (ÇAYDAG) Gruplarına çok teşekkür ederim.

Prof.Dr. Mustafa Verşan KÖK
Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
-Özet	6
-Abstract	7
-Giriş	8
-Literatür Araştırmaları	8
-Deney Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar	13
<i>Deney Yöntemi</i>	13
<i>Kullanılan Cihazlar</i>	13
-Petrol Sahaları	14
-Bulgular ve Sonuçlar	15
<i>DSC Deneyleri</i>	15
<i>TG/DTG Deneyleri</i>	17
<i>Kinetik Analiz</i>	19
-Kaynakça	26

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo-1 Ham Petrollerin Özellikleri	13
Tablo-2 Petrollerin Reaksiyon Bölgeleri ve Pik Sıcaklıkları (DSC)	17
Tablo-3 Petrollerin Reaksiyon Bölgeleri ve Pik Sıcaklıkları (TG/DTG)	19
Tablo-4 Petrollerin Aktivasyon Enerjisi Değerleri	21

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil-1 Petrollerin DSC Termogramları	15-16
Şekil-2 Petrollerin TG/DTG Termogramları	18-19
Şekil-3 Batı Raman Petrolünün Kinetik Analizi	22
Şekil-4 Raman Petrolünün Kinetik Analizi	23
Şekil-5 Garzan Petrolünün Kinetik Analizi	24
Şekil-6 Karakuş Petrolünün Kinetik Analizi	25

ÖZET:

Bu çalışmada enerji kaynağı olarak ham petrolerin yanma etkinlikleri kireçtaşı ortamında türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetri (TG/DTG) ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada farklı orijin ve °API gravitede petroler kullanılarak 20-600 °C (DSC) ve 20-900 °C (TG/DTG) arasında hava ortamında 10 °C/dak. lık ısıtma hızlarında çalışılan petrolerin reaksiyon bölgeleri, peak ve burn-out sıcaklıkları belirlenmiştir. Türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen deneylerde literatürde düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) olarak bilinen iki farklı reaksiyon bölgesi belirlenmiştir. Hava ortamında gerçekleştirilen deneylerde petrol numunelerinde literatürde düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO), yakıt depolaması (FD) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) olarak bilinen üç farklı reaksiyon bölgesi belirlenmiştir. Aynı zamanda reaksiyon pik ve "burn-out" sıcaklıkları da belirlenmiştir. Üç farklı modelle (Arrhenius, Coats & Redfern ve Ingraham & Marrier) yapılan kinetik çalışmaları sonucunda petrolerin düşük sıcaklık (LTO) ve yüksek sıcaklık (HTO) oksidasyonu bölgelerindeki aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Bu değerlerin petrolerin gravitelerine bağlı olarak düşük sıcaklık oksitlenmesi (LTO) bölgesinde 2.40 - 10.62 kJ/mol; yüksek sıcaklık oksitlenmesi (HTO) bölgesinde ise 42.3 - 181.9 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ham petrol, ısıl analiz, türevsel taramalı kalorimetre, termogravimetri, kinetik analiz

ABSTRACT:

In this research the combustion characteristics of different origin crude oils in limestone matrix are determined by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetry (TG/DTG). Experiment were performed at 10 °C/min in the temperature range of 20-600 °C (DSC) and 20-900 °C (TG/DTG) under air atmosphere. In DSC experiments, two different reaction regions were observed known as low temperature oxidation (LTO) and high temperature oxidation (HTO). On the other hand in TG/DTG experiments, three different reaction regions were observed known as low temperature oxidation (LTO), fuel deposition (FD) and high temperature oxidation (HTO). Reaction intervals, peak and burn-out temperatures of the samples were also determined. Three different kinetic models (Arrhenius, Coats & Redfern and Ingraham & Marrier) were used to determine the activation energies of the samples in LTO and HTO regions. It was observed that, the activation energy values were in the range of 2.40 - 10.62 kJ/mol in LTO region, and 42.3 - 181.9 kJ/mol in HTO region respectively.

Key words: crude oil, differential scanning calorimeter, thermogravimetry, kinetics

Giriş:

Fosil yakıtların ısısal analiz yöntemleriyle karakterizasyonu ve kinetik çalışmalar son yıllarda araştırmacılar arasında oldukça yoğunluk kazanmış olup, hem ekonomik hem de endüstriyel açıdan çok geniş bir çalışma alanı oluşturmuştur. Sabit ısıtma hızında sıcaklığına göre (dinamik ölçüm) veya sabit sıcaklıkta zamana göre (statik ölçüm) yapılan ısısal analiz uygulamaları maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin araştırılması amacıyla yapılmaktadır. Termogravimetri, (TG), türevsel ısısal analiz (DTA), türevsel taramalı kalorimetre (DSC) en çok kullanılan ısısal analiz yöntemleridir.

Ham petrolün ısısal analiz yöntemleriyle araştırılmasında kullanılan ilk ısısal analitik cihazlar türevsel ısısal analiz cihazı (DTA) ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) 'dir. Bu alanda yapılan çalışmaların çoğu farklı ortamlarda (hava, nitrojen, v.b.) numunelerin ısısal analizleri, kinetik çalışmalar ve bu analizler arasında bağlantıları oluşturmayı amaçlamıştır. Metalik katkı maddelerinin petrolün ısısal özelliklerini ne şekilde değiştirdiği de araştırılan konular arasındadır.

Literatür Araştırmaları

Ham petrolün ısısal analiz yöntemleriyle araştırılmasında kullanılan ilk ısısal analitik alet türevsel ısısal analiz cihazı (DTA)'dır. Yapılan çalışmaların çoğu numunelerin ısısal davranışlarıyla kinetik analizlerinin arasında bağlantı kurabilmeyi amaçlamıştır. Metalik katkı maddelerinin petrolün yanma özelliklerini ne şekilde değiştirdiği de araştırılan konular arasındadır.

Abu-Khamsin ve çalışma arkadaşları (2001) hafif petrolün doğal tutuşma potansiyelini adiabatik ve packed-bed reaktöründe incelediler. Reaktörün ilk sıcaklığı, oksitlenmiş geri dönüşüm gazı, oksit gazındaki oksijen miktarı, reaktörün basıncı gibi parametreleri değiştirerek kum-petrol karışımlarının kendiliğinden tutuşmasını etkileyen koşulları araştırdılar. Petrolün tutuşması için sağlanan bütün koşullar başarılı sonuç vermedi. Bu başarısız durumun hafif petrolün doymamış aromatik ve asfalt bileşiminin az olmasından kaynaklandığı düşünüldü. *Al-Saffar* ve çalışma arkadaşları (2001) kuzey deniz petrolünün oksitlenme davranışlarını ve bileşimindeki doymuş, aromatik, resin ve asfalt yüzdelelerini incelediler. Bu araştırmalar derin petrol rezervlerine hava enjeksiyonunun

yeterli olup olmadığını ve petrolün bileşimindeki maddelerin birbirleriyle olan etkileşimlerini anlamak amacıyla yapıldı. Yüksek basınç ve sabit ısıtma hızı koşulları altında, açığa çıkan CO_2 , CO ve kullanılan O_2 gaz konsantrasyonları kontrol edilerek reaktör oksitlenme hücresi kullandılar ve ham petrolün oksitlenme reaksiyonlarını ve kinetiğini araştırdılar. Bu işlemin diğer bir amacı ise petrolün hafif ve ağır gibi tanımlamaları yerine SARA (doymuş, aromatik, resin ve asfalt) bileşenleriyle tanımlanmasını sağlamaktır. *Goncalves* ve çalışma arkadaşları (2001) petrolünün asfalt bileşiminin ısı davranışlarını incelemek için ısı analiz tekniklerini araştırdılar. Bu çalışma termogravimetri (TG), türevsel taramalı analizin 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 incelendi. *Kök* (2002) eş zamanlı TG-DTA kullanarak metal oksidin bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda hafif ham petrolün yanma davranışlarını karakterize etti. Ham petrol-kireç taşı karışımında üç temel geçiş basamağı belirlendi, bunlar; damıtma, düşük sıcaklıkta oksitlenme (LTO) ve yüksek sıcaklıkta oksitlenme (HTO)'dir. Demir-klorlu deneylerde TG-DTA eğrilerinin şekilleri belirgin şekilde değişime uğradı. Kinetik parametreler ASTM metoduyla belirlendi. Aktivasyon enerjisindeki azalmanın katkı maddelerinin katalitik etkisinden kaynaklandığı düşünüldü. *Kök* (2003) yerinde yanma prosesine ait reaksiyon hızlarını ve ham petrolün çeşidinin ve ısıtma hızının reaksiyon hızına olan etkilerini araştırdı. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen kinetik deneyler konsolide olmayan kireç taşı içerisinde üç farklı ham petrol numunesi kullanılarak sabit basınç ve sabit hava akışı koşullarında iki farklı ısıtma hızlarıyla yapıldı. Ham petrolün gözenekli yapısının oksitlenmesinin bir dizi reaksiyon sonucunda gerçekleştiği gözlemlendi. Bu reaksiyon dizisi üç farklı bölüme ayrılabilir; düşük sıcaklık oksitlenmesi, yakıt depolama ve yüksek sıcaklık oksitlenmesidir. Açığa çıkan gazların analizi numunelerin aktivasyon enerjilerini belirlemede kullanıldı. Deneyler termogravimetri (TG/DTG) ile yapıldı ve sonuçları tartışıldı. *Sonibare* ve çalışma arkadaşları (2003) izotermal olmayan termogravimetrik analiz (TG) ve türevsel ısı analiz (DTA) cihazlarını kullanarak petrolü bitümün ısı davranışlarını hava ortamında

incelediler. Kütle kaybına karşılık gelen üç farklı reaksiyon dizisi olduğu belirlendi; bunlar, düşük sıcaklık oksitlenmesi, yakıt depolama ve yüksek sıcaklık oksitlenmesi'dir. Isıtma hızındaki artış reaksiyon bölgelerinin değişmesine ve peak sıcaklığın daha yüksek sıcaklıklara kaymasına sebep oldu. Gazın akış hızının reaksiyona etkisinin olmadığı gözlemlendi. Petrol-kum karışımının, eş gelen bitümlü bölümlerine oranla daha düşük peak sıcaklıklarına ve aktivasyon enerjisine sahip olduğu sonucuna varıldı. 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. *Kök ve Bağcı (2004)* TG ve DTA ile hafif petrolün yanma davranışlarını ve kinetiklerini bakır-klorür ve magnezyum-klorür ile araştırdılar. Magnezyum-klorürle yapılan deneylerde üç farklı reaksiyon bölgesi gözlemlendi; bunlar, damıtma, düşük sıcaklıkta oksitlenme (LTO) ve yüksek sıcaklıkta oksitlenmesidir (HTO). Bakır-klorürle yapılan deneylerde ise iki temel geçiş basamağı gözlemlendi; bunlar, damıtma ve yüksek sıcaklıkta oksitlenmesidir (HTO). Ayrıca magnezyum-klorürün mol yüzdesinin arttıkça, yüksek sıcaklık oksitlenme peak'inin daha düşük sıcaklıklarda oluşarak daha homojen katı artığının varlığına dikkat çekildi. Reaksiyon hücresi deneylerinde, CO_2/CO oranının metalik tuzların eklenmesiyle arttığı, artan sıcaklıklarla ise atomik H/C oranının azaldığı sonucuna varıldı. *Kök ve çalışma arkadaşları (2004)* kireç taşında ham petrolün yanma özelliklerini termogravimetri (TG/DTG) ile araştırdılar. Ham petrol-kireç taşı karışımlarının hava ile yanma deneylerinde üç farklı reaksiyon bölgesi belirlendi; bunlar, düşük sıcaklık oksitlenmesi (LTO), yakıt depolama (FD) ve yüksek sıcaklık oksitlenmesidir (HTO). Bu reaksiyon bölgelerinin aktivasyon enerjileri bağımsız incelendiğinde farklı reaksiyon bölgelerinin varlığını kanıtı olabilirdi ancak ham petrolün genel reaktivitesine katkısı olmadığı anlaşıldı. Numunelerin ortalama aktivasyon enerjisi çeşidine bağlı olmakla beraber 50.3 ve 55.8 kJ/mol arasında değişkenlik göstermektedir. *Goncalves ve çalışma arkadaşları (2005)* ham petrolünün atmosferik damıtmasıyla elde edilen beş farklı rafineri ürününün ısıl davranışlarını araştırmak için termogravimetri (TG) kullandılar. Numunelerin asfalt bileşenlerini ayrıştırdılar ve kok oluşumuna olan etkilerini araştırdılar. *Dong ve çalışma arkadaşları (2005)* ham petrolünün asfaltının piroliz kinetiğini araştırmak için

thermogravimetry kullandılar. Dağıtılmış aktivasyon enerjisi modeli kullanılarak bu karmaşık yapı analiz edildi. Sonuçlar asfaltın piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisinin peak değerinin 245 kJ/mol, Arrhenius sabitinin $5.88 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ olduğunu gösterdi. Belirli dönüşüm oranlarında Arrhenius sabitinin logaritmik değerlerine karşılık gelen aktivasyon 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 bileşimlerini düşük sıcaklıktaki oksitlenme reaksiyonlarını araştırdılar. Sonuçlar sıradan LTO 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. Çünkü LTO reaksiyonlarının hava enjeksiyonu ile geliştirilmiş petrol elde edilme tekniklerinde önemli rol oynamaktadır ve yukarıda verilen bilgiler bu proseslerin anlaşılmasında oldukça önemlidir. *Kök* (2006) kilin kireç taşı içeren bir ortamda petrolün yanma özelliklerine ve kinetik davranışlarına olan etkilerini araştırdı. Bu amaçla TG-DTG deneylerini üç farklı ısıtma hızlarında (10,15 ve 20 °C/dak.) gerçekleştirdi. Kilin eklenmesiyle aktivasyon enerjisinde düzenli azalma gözlemlendi. Kilin yüzey alanının Arrhenius sabitini etkilediği ve kilin katalitik özelliklerinin reaksiyonların aktivasyon enerjilerini düşürdüğü sonucuna varıldı. *Ambalae ve çalışma arkadaşları* (2006) termogravimetri (TG/DTG) kullanarak ham petrolün ve asfaltının rezerv kumuyla olan karışımlarının piroliz ve yanma davranışlarını incelediler. Elde edilen doymuş, aromatik, resin ve asfalt bileşimleri arasında en çok asfaltın kok oluşumuna etkisi olduğunu anladılar. Asfalt ve petrol numunelerinde yapılan izotermal piroliz deneylerinde kok oluşumunun hangi sıcaklıklarda maksimum olduğunu gözlemlədiler. Ayrıca numunelerin analizlerinden elde edilen

izotermal yanma eğrilerini kullanarak reaksiyonların kinetiklerini hesapladılar. Klasik Arrhenius modelini uyguladılar ve asfalttan ve petrolden elde edilen kokun yanma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini hesapladılar. Sonuçlar Arrhenius modelinin yapılan deneylerden elde edilen verilere uygun olduğunu gösterdi. Asfaltın aktivasyon enerjisi 117.7 kJ/mol, petrolün 129.5 kJ/mol olarak hesaplandı. Asfaltın kokunun 375 °C için 0.4 olarak belirlenen yanma reaksiyonunun derecesi 525 °C'de 0.9 olarak hesaplandı. Petrol için 375 °C'de 0.4 olarak belirlenen reaksiyon derecesi 500 °C'de 0.7'ye yükseldi. *Kök ve Acar* (2006) kireç taşı içindeki hafif petrolünün kinetiğini ve ısıl davranışlarını araştırdılar. TG/DTG kullanılarak ham petrol numuneleri kullanarak 20-900 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak. ısıtma hızında, 20 ml/dak.'lık hava akışı hızında deneyler yaptılar. Hava ile yanmanın üç farklı reaksiyon dizisiyle gerçekleştiği sonucuna vardılar; düşük sıcaklıkta oksitlenme (LTO), yakıt depolama ve yüksek sıcaklıkta oksitlenmesidir (HTO). TG/DTG verilerini analiz etmek için beş farklı kinetik modelleme kullandılar ve aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti parametrelerini hesapladılar. Öte yandan literatürden bulunan f (a) modellemesini de kullanarak karşılaştırma yaptılar. Yüksek sıcaklıkta oksitlenme (HTO) aktivasyon enerjilerinin 54.1 kJ/mol ile 86.1kJ/mol, düşük sıcaklıkta oksitlenme (LTO) aktivasyon enerjilerinin 6.9 kJ/mol ile 8.9 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlendi. *Li ve çalışma arkadaşları* (2006) basınçlı türevsel taramalı kalorimetre (PDSC) kullanarak 110-6894 kPa aralığındaki basınç ortamında üç farklı petrol numunesinin (hafif petrol, orta petrol ve Athabasca bitümü) oksitlenme davranışlarını incelediler. Çalışmada saf hidrokarbon aromatiklerini ve parafin numunelerini de kullandılar. Deneyler artan basıncın oksitlenme reaksiyonunun hızının ve açığa çıkan ısının artmasına sebep olduğunu gösterdi. PDSC ısı akışı eğrileri numunelerin kimyasal yapısının oksitlenme davranışlarına olan etkilerini gösterdi. *Goncalves ve çalışma arkadaşları* (2006) farklı Brezilya petrollerinin damıtılmış ağır ürünlerini belirlemek için thermogravimetry kullandılar. Numunelerin ısıl özellikleri tek bir deney yardımıyla belirlendi. TG/DTG eğrilerinden elde edilen verilerle metodolojiden elde edilen sonuçlar arasında doğrusal bir ilişki kurmanın mümkün olacağı ileri sürüldü.

Deney Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar

Deney Yöntemi:

Proje kapsamında *Garzan, Raman, Batı Raman* ve *Karakuş* ham petroleri ile çalışılmış olup, ham petrol numuneleri üretim yapılan formasyondan alınan kireçtaşı ile karıştırılarak % 15 oranında petrol doymuşluğu içeren numuneler hazırlanmıştır. Türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve ısıl analiz cihazlarıyla (TG-DTG) ham petrolerin yanma reaksiyonları, yaklaşık 8-10 mg. numune kullanılarak, 10 °C/dak. ısıtma hızı ve 50 ml/dak. hava akış hızında 20-600 °C (DSC) ve 20-900 °C (TG/DTG) sıcaklık aralıklarında araştırılmıştır. Deneylerden önce cihazların tüm kalibrasyonları gerçekleştirilmiş ve deneylerin tekrarlanabilirliklerini belirlemek amacıyla bazı deneyler aynı şartlarda tekrar gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında çalışılan petrolerin özellikleri Tablo-1'de verilmiştir.

Tablo-1 Ham Petrollerin Özellikleri

Ham Petrol	°API Gravite (°API)	Akmazlık -20 °C 'de- (cp)	Kalorifik Değer (cal/gr)
B.Raman	13.0	52,000	9900
Raman	18.0	2,260	10400
Garzan	26.7	37	11300
Karakuş	30.1	87	9670

Kullanılan Cihazlar:

(*Türevsel Taramalı Kalorimetre - DSC*): Oda sıcaklığı ile 600 °C arasında hava (yanma) ortamında gerçekleştirilen türevsel taramalı kalorimetre (DSC) deneylerinde kullanılan numunelerin öncelikli olarak belli bir sıcaklık hızında ısıtılırken ortaya çıkan enerji miktarları ölçülecektir. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak elde edilir.

(*Termogravimetri - TG-DTG*): Oda sıcaklığı ile 900 °C arasında hava (yanma) ortamında gerçekleştirilecek termogravimetri deneyleri ile programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek olan numunelerin kütlelerinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir.

DSC ve TG/DTG ile yapılan tüm deneylerde çalışılan tüm numunelerin reaksiyon bölgeleri belirlenecek ve bu reaksiyon bölgelerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi, reaksiyon katsayısı ve Arrhenius sabiti) kinetik modellerle hesaplanacaktır.

Petrol Sahaları

Petrol sıvı halinde, genellikle kahverengi, koyu yeşil veya siyah renktedir. Yoğunluğu kimyasal bileşimine ve viskozitesine bağlıdır. Kimyasal yönden oldukça karmaşık bir hidrokarbon (hidrojen ve karbon) karışımı olup, nitrojen, oksijen ve kükürt bileşenlerini içerir [www.tpao.gov.tr].

Ülkemizin önemli petrol sahalarından olan **Batı Raman** petrol sahasında formasyon kireçtaşı olup, orijinal rezervuar basıncı ortalama 1750 psi'dir. Ortalama gözeneklilik ve geçirgenlik değerleri 18 % ve 58 md 'dir. Sahanın ortalama sondaj derinliği 1,300 m. olup petrollü alan yaklaşık 52,160 km²'dir. Yerinde petrol miktarı 1.850.000.000 stb olup, üretilebilir petrol 185.000.000 stb'dir. Sahada bulunan toplam kuyu 304 olup bugün için çalışan petrol kuyusu 259 tane'dir. Bugünkü verilere göre sahadan alınan aylık üretim 194,600 stb'dir.

Raman petrol sahasında formasyon kireçtaşı olup, orijinal rezervuar basıncı ortalama 1300 psi'dir. Ortalama gözeneklilik ve geçirgenlik değerleri 14 % ve 50 md 'dir. Sahanın ortalama sondaj derinliği 1,360 m. olup petrollü alan yaklaşık 26,140 km²'dir. Yerinde petrol miktarı 600.000.000 stb olup, üretilebilir petrol 120.000.000 stb'dir. Sahada bulunan toplam kuyu 229 olup bugün için çalışan petrol kuyusu 131 tane'dir. Bugünkü verilere göre sahadan alınan aylık üretim 163,000 stb'dir.

Garzan petrol sahasında formasyon kireçtaşı olup, orijinal rezervuar basıncı ortalama 1420 psi'dir. Ortalama gözeneklilik ve geçirgenlik değerleri 13 % ve 16 md 'dir. Sahanın ortalama sondaj derinliği 1,435 m. olup petrollü alan yaklaşık 4,856 km²'dir. Yerinde petrol miktarı 196.000.000 stb olup, üretilebilir petrol 29.400.000 stb'dir. Sahada bulunan toplam kuyu 36 olup bugün için çalışan petrol kuyusu 19 tane'dir. Bugünkü verilere göre sahadan alınan aylık üretim 15,430 stb'dir.

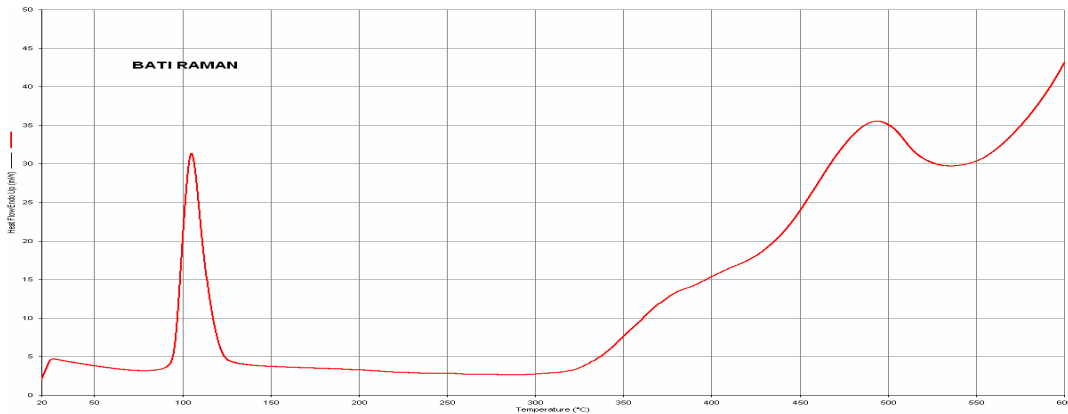
Karakuş petrol sahasında formasyon kireçtaşı olup, orijinal rezervuar basıncı ortalama 3100 psi'dir. Ortalama gözeneklilik ve geçirgenlik değerleri 6 % ve 100 md 'dir. Sahanın ortalama sondaj derinliği 2,700 m. olup petrolü alan yaklaşık 50,500 km²'dir. Yerinde petrol miktarı 213.000.000 stb olup, üretilebilir petrol 58.000.000 stb'dir. Sahada bulunan toplam kuyu 30 olup bugün için çalışan petrol kuyusu 25 tane'dir. Bugünkü verilere göre sahadan alınan aylık üretim 71,100 stb'dir.

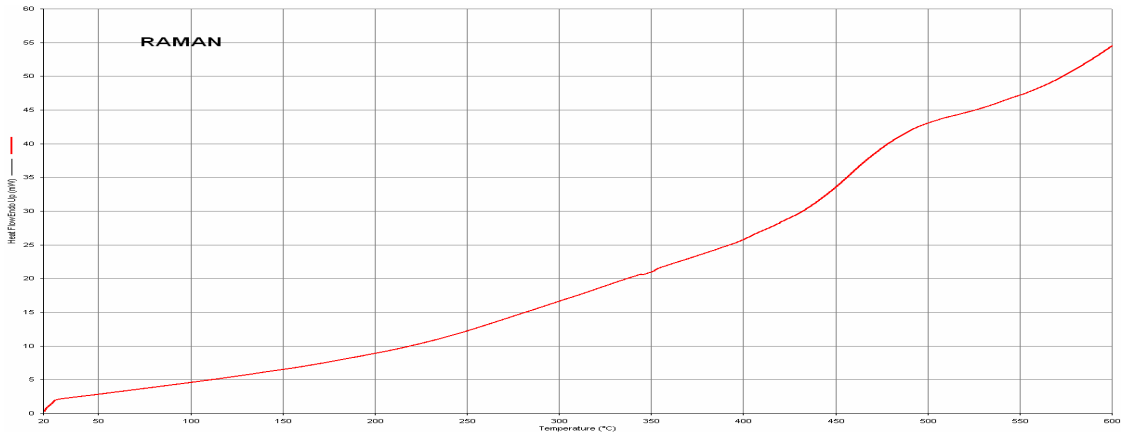
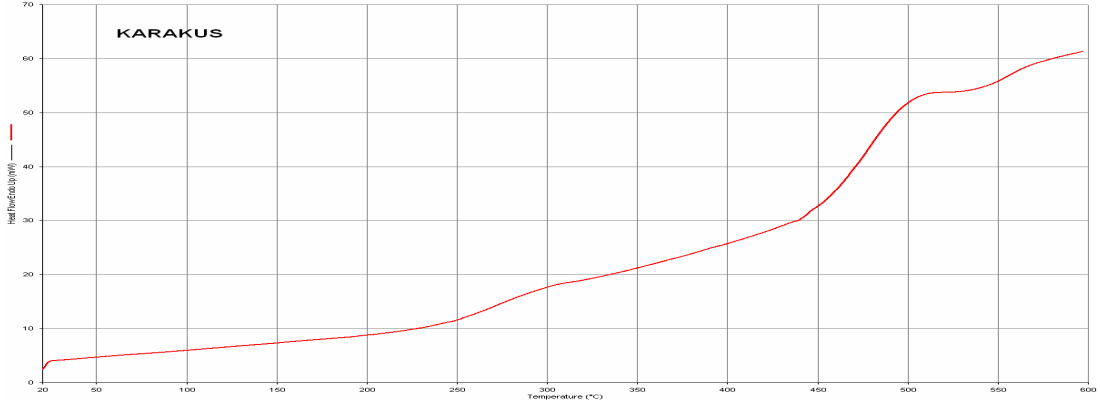
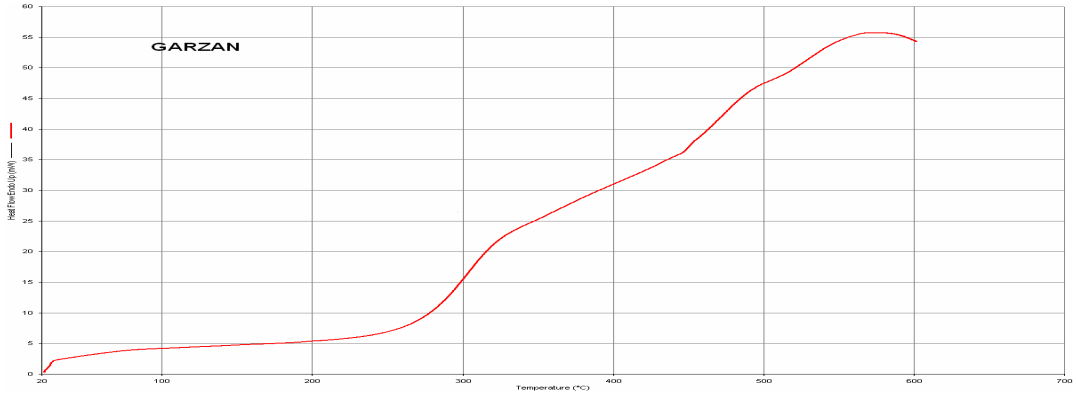
Bulgular ve Sonuçlar

Ham petrolerin ısısal yöntemlerle analizi ve karakterizasyonu konularındaki araştırmalarda, sabit ısıtma hızında sıcaklığına göre (dinamik ölçüm) veya sabit sıcaklıkta zamana göre (statik ölçüm) gerçekleştirilen uygulamalar numunelerin kimyasal ve/veya fiziksel özelliklerinin araştırılması amacıyla yapılmaktadır.

DSC Deneyleri:

Petrolerin (*B.Raman, Raman, Garzan ve Karakuş*) türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen yanma deneyleri 10 °C/dak. ısıtma ve 50 ml/dak. hava akış hızında 20-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil-1). Yanma deneylerinde yakıt ile havanın ya'da oksijenin teması yanma olayını başlatır. Ancak yakıt türü ve hava akış hızı reaksiyon oluşumlarını etkiler.





Şekil-1 Petrollerin DSC Termogramları

Türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen deneylerde literatürde düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) olarak bilinen iki farklı reaksiyon bölgesi belirlenmiştir (Tablo-2). Aynı zamanda yapılan analizlerde ağır petrolerin (düşük °API gravite) yüksek sıcaklık bölgesinde daha fazla ısı akışı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedenini ise bu reaksiyon bölgesinde yanma için daha fazla "coke" oluşması olarak açıklanabilir.

Tablo-2 Petrollerin Reaksiyon Bölgeleri ve Pik Sıcaklıkları (DSC)

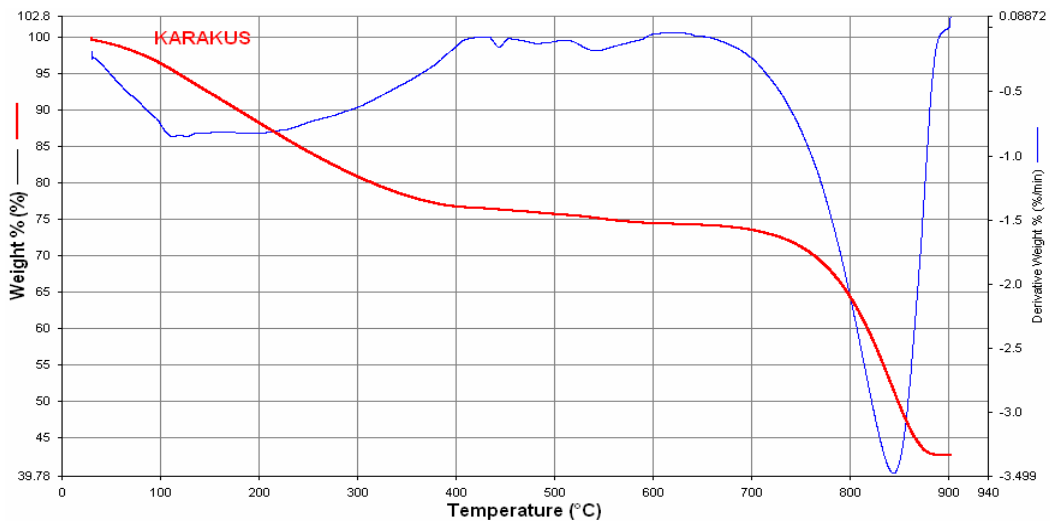
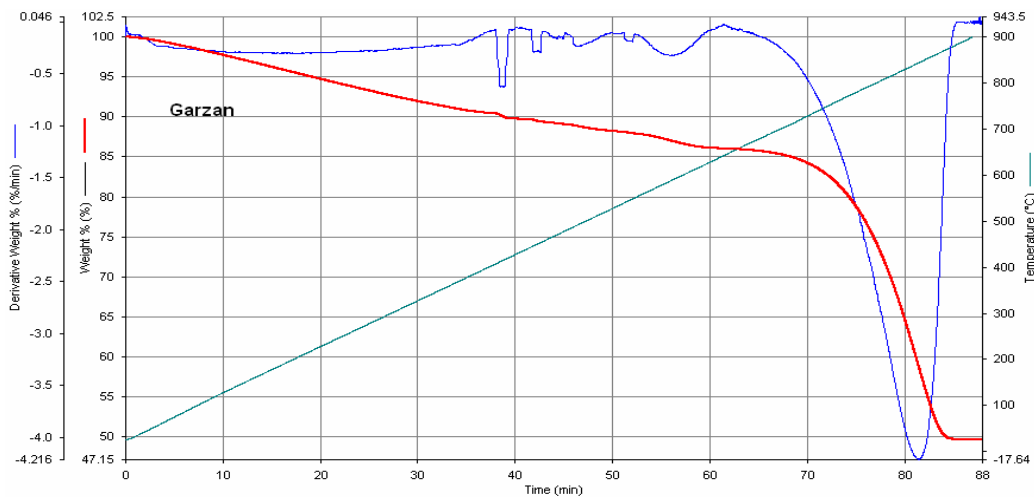
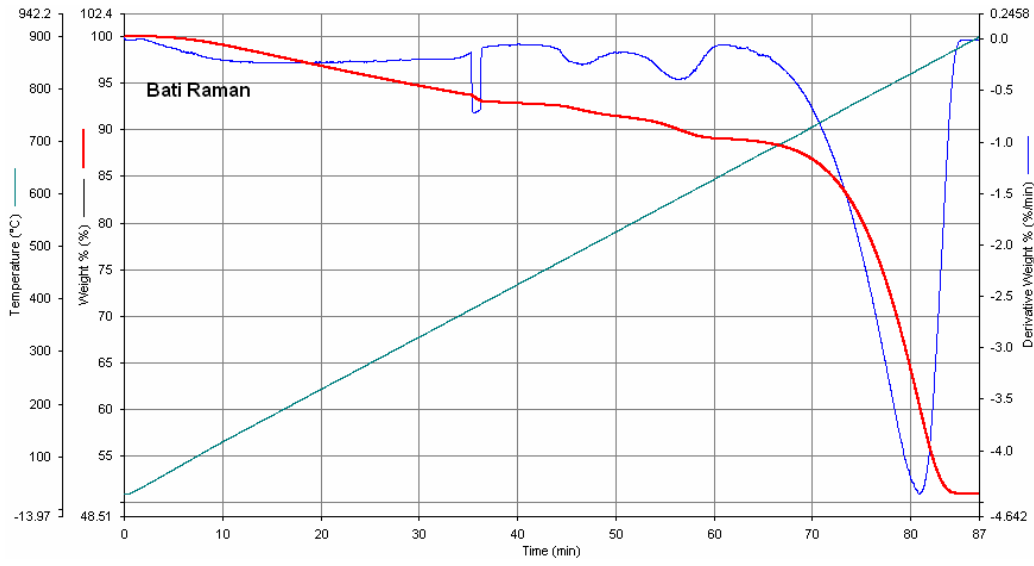
Petrol	Düşük Sıcaklık Bölgesi (°C)	Pik Sıcaklık (°C)	Yüksek Sıcaklık Bölgesi (°C)	Pik Sıcaklık (°C)	Isı Akış hızı (mcal/dak.)
B.Raman	50-150	105	400-540	485	35.2
Raman	50-200	110	400-550	495	25.8
Garzan	n.a	n.a	400-580	560	15.2
Karakuş	n.a	n.a	400-600	570	14.6

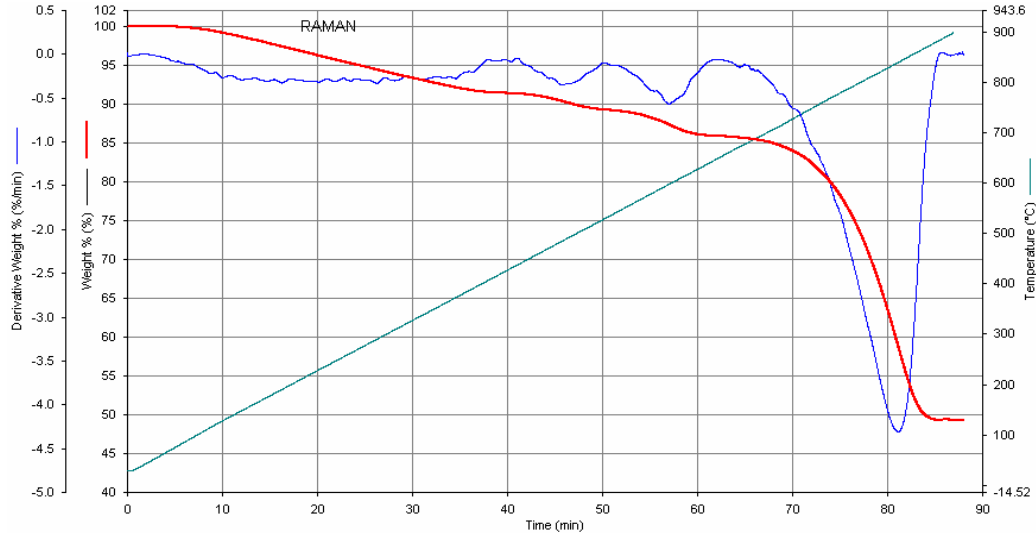
TG/DTG Deneyleri:

Petrollerin (*B.Raman, Raman, Garzan ve Karakuş*) termogravimetre (TG/DTG) ile gerçekleştirilen yanma deneyleri 10 °C/dak. ısıtma ve 50 ml/dak. hava akış hızında ancak türevsel taramalı kalorimetre deneylerinden farklı olarak 20-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil-2). Türevsel taramalı kalorimetre deneylerinde olduğu gibi yakıt türü ve hava akış hızları yanma olayına etki eden faktörlerdir.

Hava ortamında gerçekleştirilen deneylerde petrol numunelerinde literatürde düşük sıcaklık oksidasyonu (LTO), yakıt depolaması (FD) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu (HTO) olarak bilinen üç farklı reaksiyon bölgesi belirlenmiştir. Aynı zamanda reaksiyon pik ve "burn-out" sıcaklıkları da belirlenmiştir (Tablo-3).

Isıl bozunma sonucu gerçekleşen toplam ağırlık kayıpları, numunelerin karbonat içeriklerine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, numunelerin içerdiği karbonat bileşiklerinin cinsi ve miktarı TG eğrisinin şeklini belirlemektedir. Kireçtaşı numunelerinin MgCO₃ içerikleri genelde düşüktür, bu nedenle, kireçtaşlarının TG eğrilerinde CaCO₃'ün bozunmasına karşı gelen tek bir ağırlık kayıp bölgesi vardır ve (Şekil-2). Bu çalışmada kullanılan kireçtaşı numunesinin ağırlık kaybı bölgesi yaklaşık 640-900 °C arasında gerçekleşmiştir.





Şekil-2 Petrollerin TG/DTG Termogramları

Tablo-3 Petrollerin Reaksiyon Bölgeleri ve Pik Sıcaklıkları (TG/DTG)

Petrol	LTO (°C)	Pik Sıcak. (°C)	FD (°C)	Pik Sıcak. (°C)	HTO (°C)	Pik Sıcak. (°C)	"Burn-out" (°C)
B.Raman	25-400	120	400-500	470	500-600	570	610
Raman	25-400	130	400-500	460	500-610	565	620
Garzan	25-400	120	400-510	450	510-600	560	610
Karakuş	25-420	110	420-520	440	520-600	545	620

Kinetik Analiz

Proje kapsamında çalışılan petrolerin (*Garzan, Raman, Batı Raman ve Karakuş*) kinetik analizleri Arrhenius (KOK, 1993), Coats & Redfern (1964) ve Ingraham & Marrier (1965) kinetik modelleri kullanılarak belirlenmiştir. Kinetik denklemlere bağlı olarak elde edilen kinetik verilen aşağıda temel denklem temel alınarak hesaplanır.

$$d\alpha / dt = k \alpha^n \quad (1)$$

Sıcaklığa bağlı olarak k değeri Arrhenius denklemi kullanılarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$k = A \exp (-E / RT) \quad (2)$$

Arrhenius kinetik modelinde; toplam madde kayıp oranı, oran sabitine, kalan madde miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bu geliştirilen modelde reaksiyon sabiti 1 olarak kabul edilmiştir. Modelle ilgili denklemler aşağıda verilmiştir.

$$dW/dt = k.W^n \quad (3)$$

Birinci derece denklem kabul edersek (n=1),

$$dW/dt = A_r \exp(-E/RT)W \quad (4)$$

$$[(dW/dt) \times 1/W] = A_r \exp(-E/RT) \quad (5)$$

Denklemin her iki tarafının logaritmasını alırsak;

$$\log [(dw / dt) / w] = \log A - E / 2.303 RT \quad (6)$$

Coats and Redfern tarafından geliştirilen entegral modelinde ise farklı reaksiyon katsayıları kullanılarak çözümler gerçekleştirilmektedir. Kinetik veri analizlerinde kullanılan modelle ilgili denklemler aşağıda verilmiştir.

$$d\alpha/dt = k (1-\alpha)^n \quad (7)$$

α yanda verildiği şekilde tanımlanmıştır. $\alpha = (W_{initial} - W_T) / (W_{initial} - W_{final})$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (8)$$

Sabit ısıtma hızında; $\beta = dT/dt$

7 ve 8. denklemleri biraya getirilip entegrali alınır;

$$d\alpha/(1-\alpha)^n = A/\beta e^{-E/RT} dT \quad (9)$$

9. denklemin sağ tarafının belirlenmiş bir entegrali yoktur, gerekli yerleştirme ve entegrasyon ile denklem aşağıdaki şekli alır.

$$1-(1-\alpha)^{1-n}/(1-n) = ART^2/\beta E (1-2RT/E) e^{-E/RT} \quad (10)$$

Denklemin her iki tarafının logaritmasını alırsak;

$$\log((1-(1-\alpha)^{1-n})/(T^2 (1-n))) = \log((AR/\beta E)(1-2RT/E)) - [E/(2.303RT)] \quad (11)$$

elde edilir. Bu denklem reaksiyon katsayısının 1'den farklı olduğu her durum için geçerlidir. Reaksiyon katsayısının 1 olduğu durumlarda aşağıdaki denklem geçerlidir.

$$\log(-\log(1-\alpha)^{1-n}/T^2) = \log [(AR/\beta E)(1-2RT/E) - (E/(2.303RT))] \quad (12)$$

Ingraham & Marrier kinetik modelinde ise reaksiyon katsayısı bir olarak kabul edilmiş olup; toplam madde kayıp oranı, oran sabitine, kalan madde miktarına ve ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir. Analizlerde kullanılan denklemin son hali aşağıda verilmiştir.

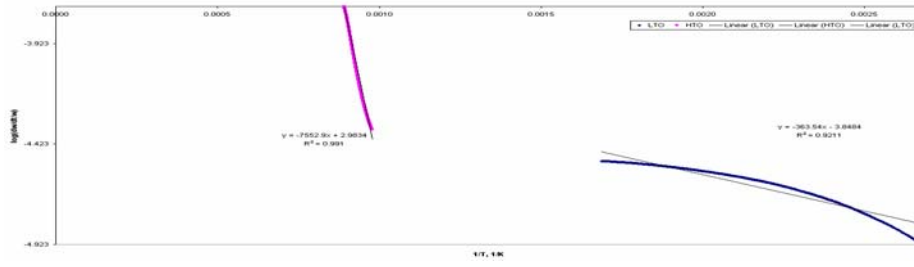
$$\log(dw/dT) = \log T - \log \beta + \log A - (E/2.303RT) \quad (13)$$

Bu denklemlerde: α = çözünen madde oranı (%), T = sıcaklık (K), A = eksponansiyal sabit (s^{-1}), R = gaz sabiti ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), E = aktivasyon enerjisi (kJmol^{-1}), β = ısıtma hızı ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), dw/dt = zamana bağlı ağırlık kaybı oranı, n = reaksiyon sabiti'dir.

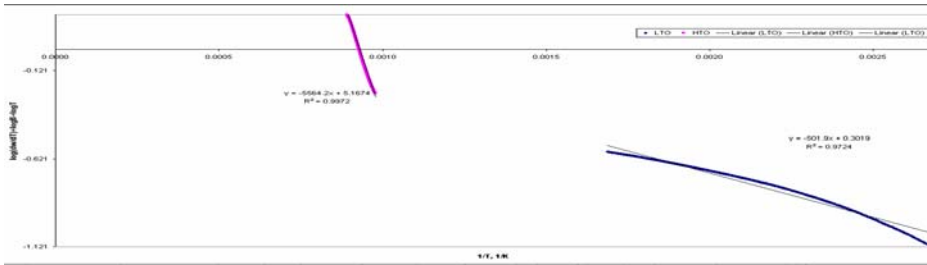
Üç farklı modelle yapılan kinetik çalışmaları sonucunda petrolerin farklı düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık oksidasyonu bölgelerindeki aktivasyon enerjileri belirlenmiştir (Tablo-4). Bu değerlerin petrolerin gravitelerine bağlı olarak düşük sıcaklık oksitlenmesi (LTO) bölgesinde 2.40 - 10.62 kJ/mol; yüksek sıcaklık oksitlenmesi (HTO) bölgesinde ise 42.3 - 181.9 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 3-6). Bu farklılık gerek kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan denklemlerden; gerekse de modellerin oluşturulması esnasındaki varsayımlardan oluşmaktadır.

Tablo-4 Petrolerin Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol) Değerleri

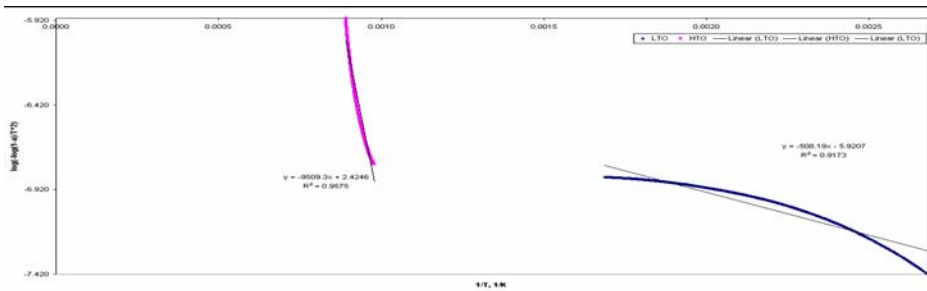
Petrol	LTO (Arrhenius)	HTO (Arrhenius)	LTO (C & R)	HTO (C & R)	LTO (I & M)	HTO (I & M)
B.Raman	6.96	144.5	9.73	181.9	9.61	106.4
Raman	7.94	129.6	10.27	174.1	10.62	91.8
Garzan	2.40	128.5	5.36	168.6	5.30	92.3
Karakuş	3.92	87.6	5.73	42.3	5.46	54.8



Şekil-3a Arrhenius Model

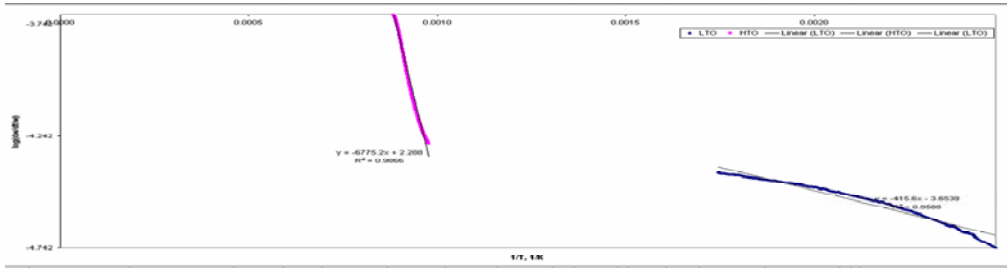


Şekil-3b Ingraham & Marrier Model

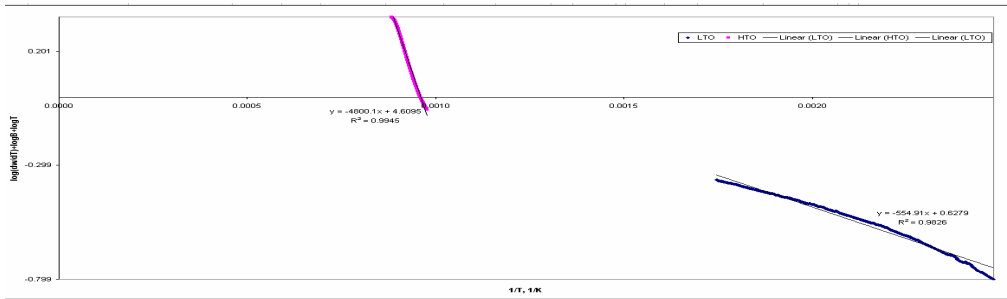


Şekil-3c Coats & Redfern Model

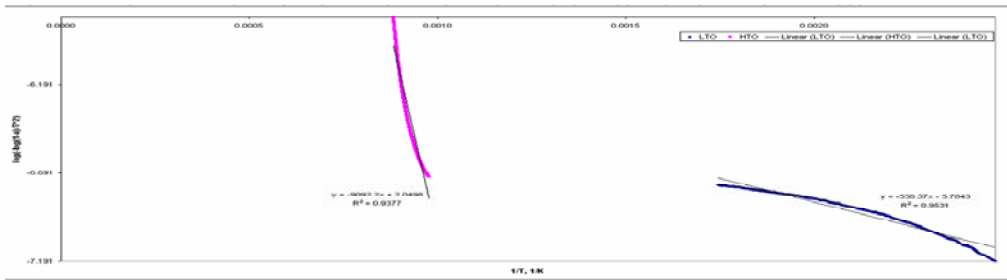
Şekil-3 Batı Raman Petrolünün Kinetik Analizi



Şekil-4a Arrhenius Model

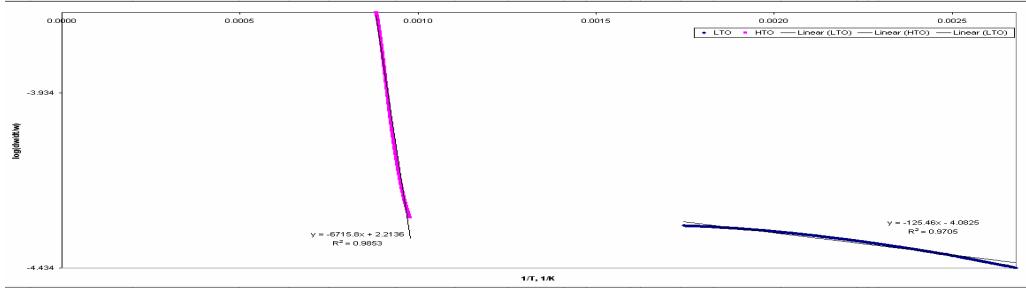


Şekil-4b Ingraham & Marrier Model

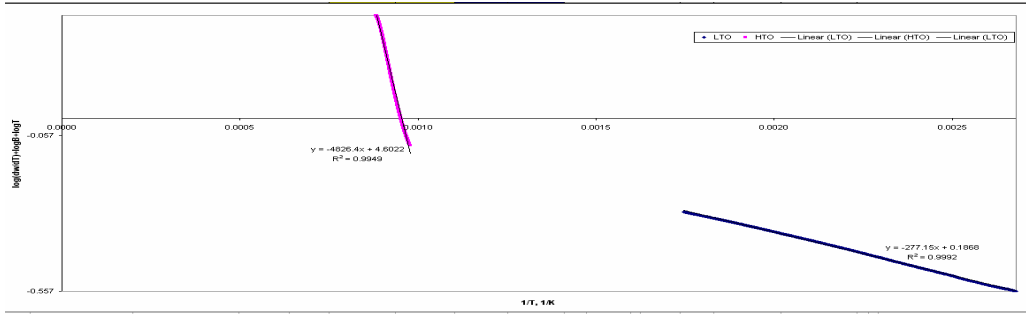


Şekil-4c Coats & Redfern Model

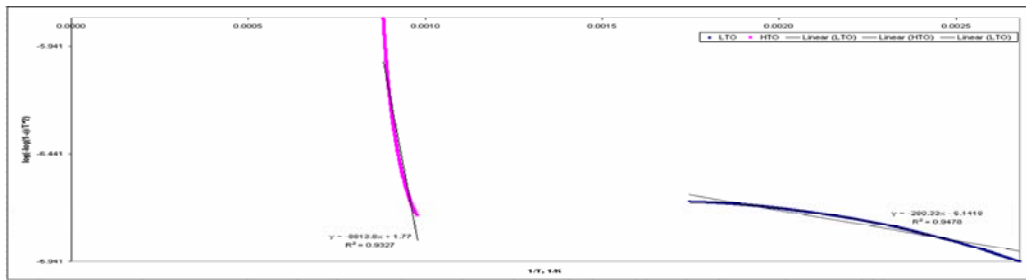
Şekil-4 Raman Petrolünün Kinetik Analizi



Şekil-5a Arrhenius Model

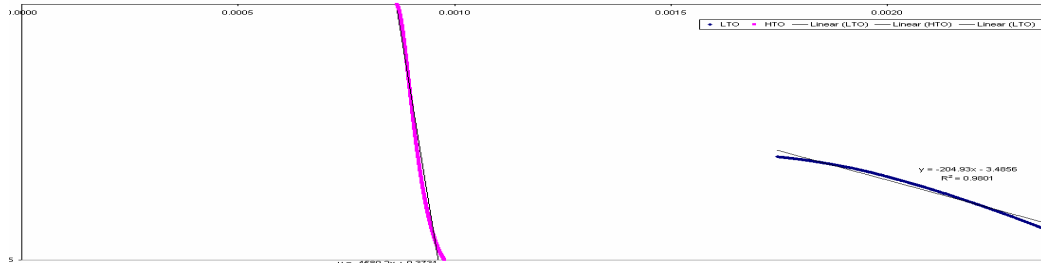


Şekil-5b Ingraham & Marrier Model

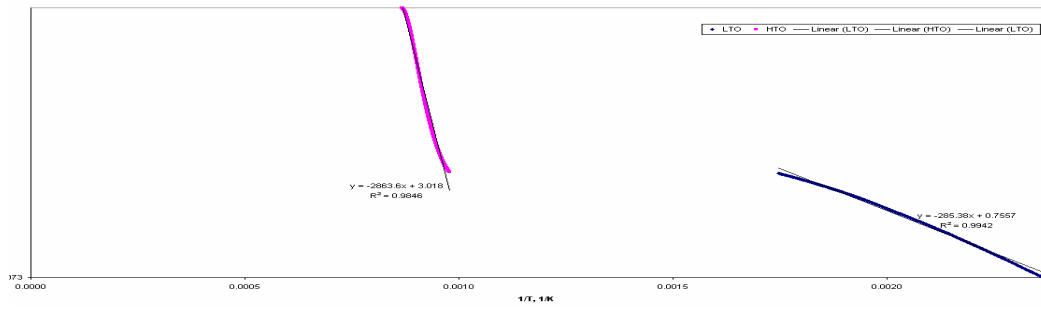


Şekil-5c Coats & Redfern Model

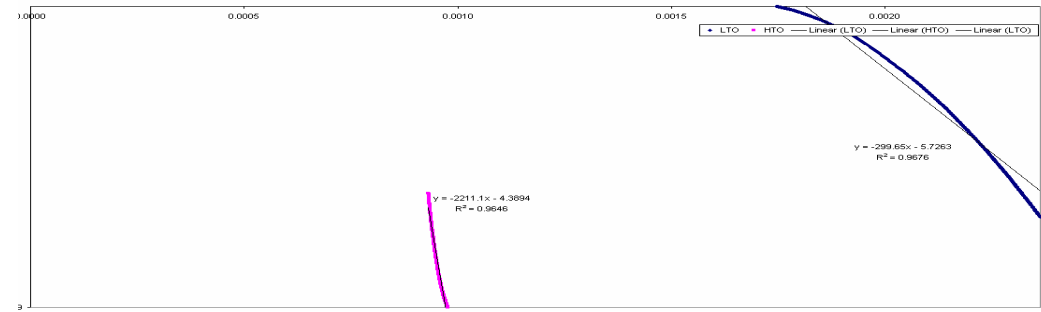
Şekil-5 Garzan Petrolünün Kinetik Analizi



Şekil-6a Arrhenius Model



Şekil-6b Ingraham & Marriar Model



Şekil-6c Coats & Redfern Model

Şekil-6 Karakuş Petrolünün Kinetik Analizi

Kaynakça:

ABU-KHAMSIN SA., Iddris A., Aggour MA., The spontaneous ignition potential of a super-light crude oil, *Fuel*, 80-10,1415-1420 (2001).

AL-SAFFAR HB, Hasanin H, Price D, Hughes R. Oxidation reactions of a light crude oil and its SARA fractions in consolidated cores, *Energy and Fuels*, 15-1, 182-188 (2001).

AMBALEA A., Mahinpey N., Freitag N., Thermogravimetric studies on pyrolysis and combustion behavior of a heavy oil and its asphaltenes, *Energy and Fuels*, 20-2, 560-564 (2006).

COATS A., Redfern J., Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, 201, 68-69, (1964).

DONG XG., Lei QF., Fang WJ., Yu QS., Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Thermochimica Acta*, 427-1, 149-153 (2005).

FREITAG NP., Verkoczy B., Low-temperature oxidation of oils in terms of SARA fractions: Why simple reaction models don't work, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 44-3, 64-61 (2005).

GONCALVES MLA., Teixeira MAG., Pereira RCL., Mercury RLP., Matos JR., Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil, *J. Therm. Analysis and Calorimetry* 64-2: 697-706 (2001).

GONCALVES MLA., Ribeiro DA., da Mota DAP., Teixeira AMRF., Teixeira MAG., Thermal behavior of refinery atmospheric residue from some different oils, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 80-2, 387-391 (2005).

GONZALVES ML., Mota DAP., Teixeira MAG., Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry, *Fuel* 85-7, 1151-1155, (2006).

INGRAHAM TR., Marrier P., Activation energy calculation from a linearly-increasing temperature experiment, *Can. J. Chem. Eng.*, 43, 354-356, (1965).

KOK MV. Combustion kinetics of crude oils, *Energy Sources*, 24-1, 1-7 (2002).

KOK MV., Effect of metal oxide on light oil combustion - TA and kinetic analysis, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 73-1, 241-246 (2003).

KOK MV., Bagci S., Characterization and kinetics of light crude oil combustion in the presence of metallic salts, *Energy and Fuels*, 18-3, 858-865 (2004).

KOK MV., Pokol G., Keskin C., Madarasz J., Light crude oil combustion in the presence of limestone matrix, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 75-3, 781-786 (2004).

KOK MV. Effect of clay on crude oil combustion by thermal analysis techniques, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 84-2, 361-366 (2006).

KOK MV., Acar C., Kinetics of crude oil combustion, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 83-2, 445-449 (2006).

KOK MV., Use of thermal equipment to evaluate crude oils, *Thermochim. Acta*, 214, 315-324, (1993).

LI J., Mehta SA., Moore RG., Zalewski E., Ursenbach MG., Van Fraassen K., Investigation of the oxidation behaviour of pure hydrocarbon components and crude oils utilizing PDSC thermal technique, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 45-1, 48-53 (2006).

SONIBARE OO., Egashira R., Adedosu TA., Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen, *Thermochimica Acta*, 405-2, 195-205 (2003).

www.tpao.gov.tr

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 103M046
Proje Başlığı: Characterization of Crude Oils as Energy Sources (Enerji Kaynağı Olarak Petrollerin Isısal Karakterizasyonu)
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü : Prof.Dr. Mustafa Verşan KÖK
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531, Ankara.
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/01/2007 - 01/01/2009
Öz (en çok 70 kelime) : Bu çalışmada enerji kaynağı olarak ham petrolerin yanma etkinlikleri türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetri (TG/DTG) ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada farklı orijin ve °API gravitede petroler kullanılarak 20-600 °C (DSC) ve 20-900 °C (TG/DTG) arasında hava ortamında 10 °C/dak. ılık ısıtma hızlarında çalışılan petrolerin reaksiyon bölgeleri, peak ve burn-out sıcaklıkları belirlenmiştir. Üç farklı modelle (Arrhenius, Coats & Redfern ve Ingraham & Marrier) yapılan kinetik çalışmaları sonucunda petrolerin düşük sıcaklık (LTO) ve yüksek sıcaklık (HTO) oksidasyonu bölgelerindeki aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Bu değerlerin petrolerin gravitelerine bağlı olarak düşük sıcaklık oksitlenmesi (LTO) bölgesinde 2.40 - 10.62 kJ/mol; yüksek sıcaklık oksitlenmesi (HTO) bölgesinde ise 42.3 - 181.9 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Ham petrol, ısısal analiz, türevsel taramalı kalorimetre, termogravimetri, kinetik analiz
Projeden Yapılan Yayınlar: -

