

Garzan Petrolünün Gaz Kromatografik Analizi

Ernest Weingaertner
Prof. Dr.— Ing.

Dr. Turgut Gür
Kimya Y. Müh.

Owais Bayunus
Kimya Y. Müh.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği
Bölümü

I. GİRİŞ

Doğu Anadolu'nun Batman yöresinde bulunan petrol yataklarının tipik örneklerinden biri Garzan petrolüdür. Garzan petrolünün özeti Tablo 1'de verilen tipik fiziksel özellikleri bilinmekle birlikte, içerdiği değişik tür hidrokarbonların neler olduğu hakkında yeterli bilgi literatürde bulunmamaktadır. Bu araştırmanın amacı Garzan petrolünü oluşturan hidrokarbon türlerinin gaz kromatografi yöntemi ile belirlenmesidir.

II ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI VE ÖLÇÜMLERE İLİŞKİN AYRINTILAR

Gaz kromatografik analiz çalışmalarının polar olmayan bir dolgulu kolonda yapılabilmesi için öncelikle asfaltinlerin ham petrolden ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla ham petrol örnekleri arıncılmal heksan fazlası ile karıştırılmıştır. Önceleri 1/4 oranında kullanılan ham petrol/heksan oranı, çöktürülen asfaltinlerin normal heksanla yıkanarak

TABLO 1. GARZAN PETROLÜNÜN ÖZELLİKLERİ

Yoğunluk, g/cm ³	0,894
API derecesi	26,7
ASTM Damıtması	
Hacim Yüzdesi	Sıcaklık, °C
0	44,5
5	106
10	133,5
20	200
30	257
40	311
50	351
60	360
Kükürt ağırlık %	66,7
Azot, ağırlık %	— 7
Anilin noktası, °C	66,7
Akma noktası, °C	— 7
Viskosite	
Sıcaklık °C	Kinematik viskosite est
7	106
15	54
38	19,1
55	11,0

Karbon kalıntısı, Ramsbottom, ağırlık %	8,2
Karbon kalıntısı, Conradson, ağırlık %	8,3
U.O.P. Karakterizasyon faktörü	11,0
Asfaltinler, ağırlık %	8,4
İçerdiği metaller, ppm	
Ni	18
V	31
Cu	1,2
Fe	0,07

Gerçek Ürün	Kaynama Noktası Sıcaklık, °C	Damıtma Hacim %	Ürünleri Ağırlık %
Benzin	< 160	13	9,3
Jet yakıtı - gazyağı	160 - 210	8	6,4
Hafif			
dizel yağı	210 - 250	7	5,8
Ağır yağ	210 - 250	22	19,0
Kalıntı	360	24	21,5

asfaltin olmayan bileşiklerden ayrılabilmesi için 1/20'ye kadar çıkartılmıştır. Özgün ham petrol örneğinin normal heksanla karıştırılıyor olması sonucu, doğal olarak ham petroldeki normal heksan oranının belirlenmesine olanak bulunamamıştır. Çöktürülen asfaltınler özgün ham petrol örneğinin % 12'sini oluşturmıştır. Asfaltınleri çöktürülerek ayrılmış ham petrole «indirgenmiş petrol» diyeceğiz. İndirgenmiş petrol örneğindeki normal heksan fazlasının buharlaştırılarak azaltılması sonucu elde edilen örnek üzerinde de gaz kromatografik ölçümler yapılmıştır.

Özgün ham petrol örneği Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığından bir varil büyüklüğünde alınmıştır. Örneğin alımı, ortalama özellikte Garzan ham petrolü bulunduran bir tanktan pompalama yoluyla yapılmıştır.

Ölçümler için Perkin - Elmer Model F 20 H gaz kromatografisi kullanılmıştır. 2 m. boyunda, 2,7 mm. iç çapında, Kromosorb G AW-DMCS üzerine % 4 oranında DC silikon yağı emdirilerek hazırlanmış ve dengelenmiş (compensated) kolon kullanılmıştır. (Perkin - Elmer S-11,56 kolonu). Sıcaklık sınırları 25°C ile 280°C arasında tutulmak üzere 3°C/dakika ısıtma hızı ile sıcaklık programlanması yöntemi uygulanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak hidrojen kullanılmış ve ölçümler ısı geçirgenlik hücresiyle yapılmıştır. Sıvı örnekler kolona 5 - 8 mikrolitre büyüklüklerinde verilmiştir. Isı geçirgenlik hücresinde köprü voltajı, hidrojenin taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı durumlarda öngörülen 5 numaralı konumda tutulmuş ve «duyarlık» basamaklarından 1 ile 32 arasında olanlarından yararlanılmıştır. Yazıcı hızı genellikle dakikada 1 cm. olarak seçilmiştir. Şekil 1'de indirgenmiş ham petrol örneğinin tipik bir gaz kromatogramı görülmektedir. Tablo 2'de de aynı koşullar altında iki kez analizi yapılan indirgenmiş ham petrol örneğindeki piklerin konumları ve kaynama noktası yöntemiyle tanımları sunulmuştur.

III. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Kromatografik piklerin ayırım ve tanımlanabilmesi için ilk olarak Kovats'ın (1) dizin yöntemi uygulanmış, ancak tüm piklerin doğru olarak tanımlanması için gerekli veriler literatürde yeterli olarak bulunamamıştır. Yaklaşık olarak 25 hidrokarbon pikinin tanımlanması, indirgenmiş ham petrol örneğinin bu hidrokarbonlardan biriyle karıştırılıp birlikte kolona verilmesiyle ve kolondaki tutulma sürelerinin ölçümüyle yapılmıştır. Böylece kaynama noktası - tutulma süresi ilişkisine dayanan özgün bir yöntem geliştirilmiştir (2). Bu yöntemde tutulma süresi (TS) ile kaynama noktası (KN) arasındaki bağıntı

$$(TS) = A (KN)^m$$

olarak alınmıştır. Bu ilişkide A ve m bölgesel sa-

bitler olup deneysel olarak bulunmaları gerekmektedir. Tutulma süresi dakika ve kaynama noktası °C olarak kullanılmaktadır. Garzan petrolü temelinde parafinik olduğundan, normal parafin pikleri kromatogramda belirgin aralıklarda tanımlanabilmiştir. İki komşu normal parafin piki arasındaki hidrokarbonlar da kaynama noktalarına göre belirlenmişlerdir. Bu yöntemin güvenilirliği, ham petrol örneğine tanımlanan hidrokarbonların ketilmesiyle hazırlanan örneklerin kromatogramlarında, eklenen hidrokarbon pikinde gözlenen artışlarla kanıtlanmıştır.

Kaynama noktalarına göre verilerin değerlendirilmesi aynı koşullar altında hazırlanan iki örnek üzerinde yapılmıştır. Deney 1 ve Deney 2'nin sonuçları Tablo 2'de ayrı ayrı verilmiş, Deney 2'nin kromatogramı da Şekil 1'de gösterilmiştir. Tablo 2'de belirtilen değişik hidrokarbonların ağırlık yüzdeleri, pik alanlarının planimetre ile ölçülmesi sonucunda bulunmuştur. İki deney arasındaki ayırım, kaynama noktalarına göre genellikle $\pm 0,5^\circ\text{C}$ 'den az bulunmuştur. Tanımlamada ancak belirgin pik ve oruzlar gözönüne alınmıştır. Ender durumlarda bir pik için iki - üç hidrokarbonun kaynama noktası kullanılan yöntemin hata sınırları içersine girdiğinden tanımlamada belirsizliğe neden olmuştur. Bu durumlarda kapiler gaz kromatografisi yöntemi, daha ileri derecede bir ayırımı için gerekli olacaktır.

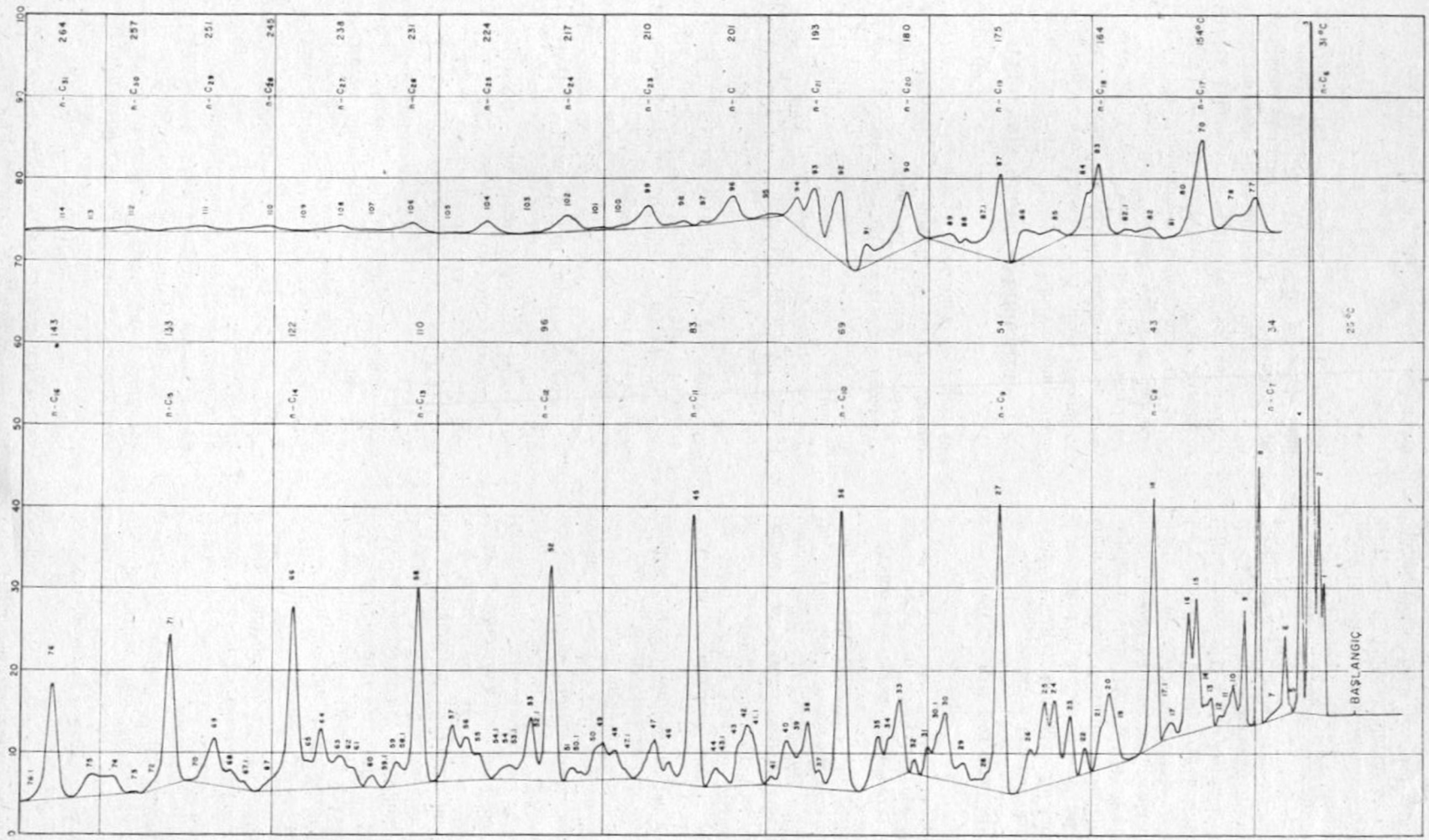
Garzan petrolündeki normal parafinlerin dağılımı Şekil 2 ve 3'de kaynama noktasına karşı ağırlık ve mol yüzdeleri olarak gösterilmiştir. İndirgenmiş ham petrol örneğinde bulunması beklenen normal pentan kromatogramda gözlenememiştir. Bu durum, örnek hazırlama sırasında normal pentanın da buharlaşarak kaybı yüzünden olabilir.

Tablo 2'de ayrıca (TS) = A (KN)^m denklemindeki A ve m sabitlerinin değerleri de gösterilmiştir.

IV. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Kromatogramlarda belirgin olarak 131 pik ve omuz gözlenmiş, bunlardan 116 tanesi bir ya da daha çok hidrokarbon türü olarak tanımlanmıştır. Özellikle yüksek kaynama noktalı 15 pikin tanımlanması yapılamamıştır. Ham petrol örneğinde daha çok türde hidrokarbonların bulunacağı doğaldır. Ancak miktarlarının azlığı dolayısıyla bunlar büyük piklerce kapatıldıklarından gözlenememişlerdir. Tanımlanamayan 15 pikin hepsinin de örnek içersinde düşük oranlarda bulunan maddelere ait olduklarını ayrıca belirtmek gerekir.

Normal parafinlerin Garzan petrolünün ağırlıkça % 18'sini oluşturduğu bulunmuştur. Deneyde örnek hazırlanması sırasında kaybedilen n-C₅ ve n-C₆ da düşünülecek olursa, bu oranın biraz daha yüksek olması beklenir. İso - parafinlerin ağırlık



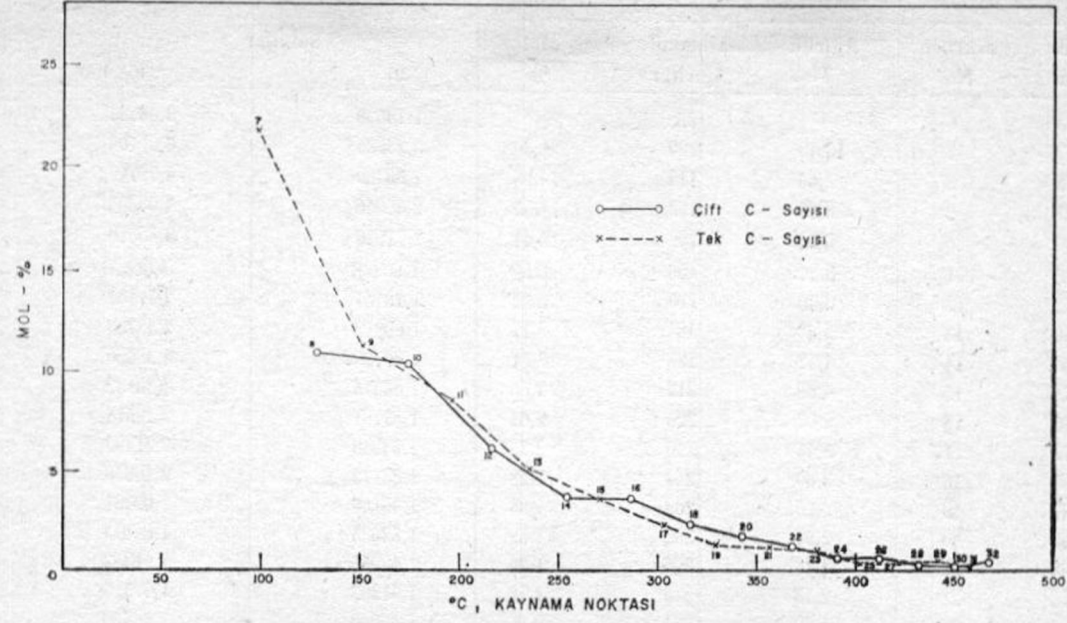
Şekil 1. İndirgenmiş Garzan Petrolünün Kromatogramı. Deney No. 2, Perkin Elmer Kolon s. 11, 56. sıcaklık Programlama Hızı : 3°C/dak. Min. 28°C, Max. 280°C. Duyarlık 32 - 1. Taşıyıcı gaz : H₂.

TABLO:II

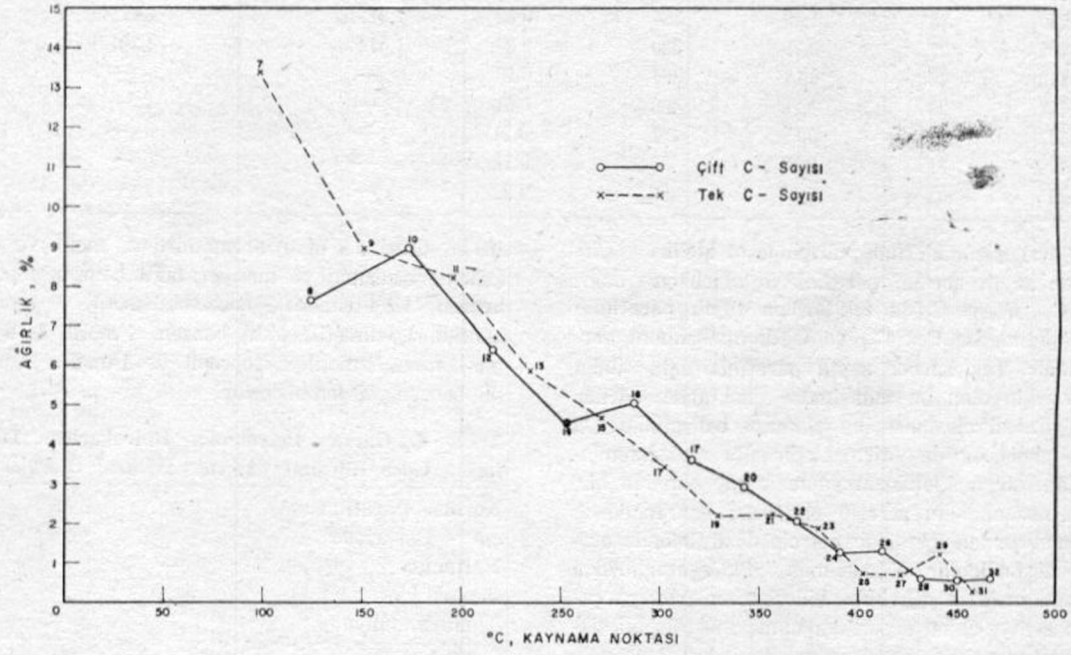
Gazsan petrolünün içerdği hidrokarbonların kaynama noktası yöntemi verilerine göre tanımlanmaları

Pik No:	Hesaplanmış Kaynama Noktası °C				Kaynama noktasına göre tanımlı	Ağırlık yüzdesi
	1.deney	2.deney	Fark	Ort.		
1	57,99	57,99	0,00	57,99	2,3-Di-M-C ₄	10,9
2	60,27	60,27	0,00	60,27	2-M-C ₅	25,0
3	68,74	68,74	0,00	68,74	n-C ₆	-
4	75,27	76,07	- 0,80	75,67	M-Cy-C ₅ ; 2,2-Di-M-C ₅	24,2
5	82,79	82,84	- 0,05	82,82	Benz.; 2,4-Di-M-C ₅ ; Cy-C ₆ ; 2,2,3-Tri-M-C ₄	0,64
6	85,97	86,06	- 0,09	86,02	3,3-Di-M-C ₅	6,03
6.1	90,19	-	-	90,19	2-M-C ₆	0,64
7	98,427	98,427	0,00	98,427	n-C ₇	2,20
8	101,41	100,36	- 1,05	100,89	M-Cy-C ₆	0,92
9	105,71	104,66	- 1,05	105,19	1,1,3-Tri-M-Cy-C ₅	0,35
10	109,04	108,21	- 0,89	108,63	2,5-Di-M-C ₆	0,12
11	110,33	109,60	- 0,73	109,96	2,4-Di-M-C ₆ ; 2,2,3-Tri-M-C ₅ ; Tol.	0,06
12	112,30	111,35	- 0,99	111,83	3,3-Di-M-C ₆	0,04
13	114,40	113,75	- 0,65	114,08	2,2,3-Tri-M-C ₅	0,11
14	115,56	115,05	- 0,51	115,31	2,3-Di-M-C ₆ ; 2,2,3-Tri-M-C ₅ ; 2-M-C ₇	0,09
15	117,40	116,84	- 0,56	117,12	1,cis-2, tr-3, Tri-M-Cy-C ₅ ; 2-M-C ₇	0,58
16	119,25	118,64	- 0,61	118,95	3-M-C ₇	0,54
17	122,40	122,11	- 0,29	122,26	2,2,4,4-Tetra-M-C ₅	0,12
17.1	123,45	123,13	- 0,32	123,29	tr-1,2-Di-M-Cy-C ₆	-
18	125,665	125,665	+ 0,00	125,665	n-C ₈	1,26
19	132,63	-	-	132,63	2,2-Di-M-C ₇	0,14
20	133,40	133,87	+ 0,47	133,63	2,4-Di-M-C ₇ ; 2,2,3-Tri-M-C ₆	0,05
21	135,10	135,34	+ 0,24	135,22	4,4-Di-M-C ₇ ; 2,6-Di-M-C ₇	0,15
22	137,40	137,96	+ 0,56	137,68	2,2,5,5-Tetr.-M-C ₆ ; 2,3,3-Tri-M-C ₆	0,13
23	139,59	140,33	+ 0,74	139,96	m-Xyl.; cis-1,3,5-Tri-M-Cy-C ₆	0,52
24	142,39	142,76	+ 0,37	142,58	4-M-C ₈	0,46
25	143,92	144,34	+ 0,42	144,13	3-M-C ₈ ; o-Xyl.	0,57
26	146,26	146,39	+ 0,13	146,33	3,3-Di-Eth.-C ₅	0,34
27	150,61	150,81	+ 0,00	150,61	n-C ₉	1,47
28	152,56	152,79	+ 0,23	152,68	cis-1-Eth,4-M-Cy-C ₆ ; 2,5,5-Tri-M-C ₇	0,03
29	156,24	156,89	+ 0,65	156,57	n-But-Cy-C ₅ ; n-Prop-Cy-C ₆	0,13
30	159,08	159,61	+ 0,53	159,35	n-Prop-B.; 2,2,3,4,4-Pent-M-C ₅	0,28
30.1	159,92	160,63	+ 0,71	160,26	2,2,3,3-Tetr-M-C ₆	0,16
31	161,59	162,33	+ 0,74	161,96	4,5-Di-M-C ₈ ; 3,4-Di-Et-C ₆ ; 4-n-Prop-C ₇	0,15
32	163,69	164,30	+ 0,61	163,96	3-M,3-Et-C ₇ ; 2,4-Di-M,4-Et-C ₆ etc.	0,05
33	165,91	166,42	+ 0,51	166,17	2,2,2,3,4-Pent.-M-C ₅	0,52
34	168,58	168,12	- 0,46	168,35	3-Et-C ₈ ; 4-Et-C ₇ ; 3-Et,2,2,3-Tri-M-C ₆	0,21
35	169,07	169,61	+ 0,54	169,34	tert-But-B.; 1,2,4-Tri-M-B.	0,37
36	174,123	174,123	+ 0,00	174,123	n-C ₁₀	1,49
37	177,62	177,64	+ 0,02	177,63	1-M,4-i-Prop-B	0,07
38	179,54	179,58	+ 0,04	179,56	1-M,2-i-Prop-B	0,31
39	180,54	180,41	- 0,13	180,46	n-But-Cy-C ₆ ; n-Pent-Cy-C ₅	0,13
40	182,77	182,79	+ 0,02	182,78	1-M,3-n-Prop-B; n-But-B	0,30
41	185,02	184,93	- 0,09	184,96	1-M,2-n-Prop-B	0,36
41.1	187,58	187,53	- 0,05	187,56	tr.-Decalene	0,10
42	188,05	189,21	+ 0,16	189,13	3-M,2-Phen-C ₄ ; 1,3-Di-M,4-et-B	0,38
43	189,20	189,43	+ 0,23	189,32	1,2-Di-M,4-Et-B	} 0,20
43.1	191,36	191,95	+ 0,59	191,66	3-Phen-C ₅ ; 1-Et,3-i-Prop-B	
44	192,76	192,76	0,00	192,76	4-tert-But,1-M-B	0,13
45	195,89	195,89	+ 0,00	195,89	n-C ₁₁	1,35
46	199,50	199,51	+ 0,01	199,51	3-M-Indene	0,11
47	201,58	201,67	+ 0,09	201,63	1,2-Di-M,4-i-Prop-B	0,22
47.1	206,17	206,16	- 0,01	206,17	3-M,3-Phen-C ₅ ; 1,3-Di-M,5-Tert-But, B	0,09
48	207,13	207,68	+ 0,55	207,41	Tetralene	0,23
49	208,95	209,29	+ 0,34	209,12	1,2-Di-M,5-n-Prop-B; 2-M,3-Phen-C ₅	0,15
50	210,00	210,08	+ 0,08	210,04	1,4-Di-i-Prop-B	} 0,13
50.1	-	212,45	-	212,45	2-Et,1,3,5-Tri-M-B	

51	213,21	213,48	+ 0,27	213,35	3-Et,4-i-Prop,1-M-B, etc.	0,17
52	216,278	216,278	+ 0,00	216,278	n-C ₁₂	1,05
53	219,24	219,36	+ 0,12	219,30	1-M,1,2,3,4-TH-Napht	0,29
53.1	-	221,88	-	221,88	1,4-Di-n-Prop-B;3-M,1-Phen-C ₅ etc.	
54	222,55	222,75	+ 0,20	222,65	1-M,3-n-Pent-B	0,09
54.1	-	223,61	-	223,61	4-tert-But,1-i-Prop-B;n-Hex-Cy-C ₆	
55	226,60	227,03	+ 0,43	226,82	3-Phen-C ₇	0,19
56	228,40	228,59	+ 0,19	228,50	2,6-Di-i-Prop,1-M-B etc.	0,25
57	230,40	230,61	+ 0,21	230,51	2,2-Di-M,1,2,3,4-TH-N;2-Phen-C ₇	0,39
58	235,44	235,44	+ 0,00	235,44	n-C ₁₃	0,96
58.1	237,79	237,78	- 0,01	237,79	2,7-Di-M,1,2,3,4-TH-N	0,09
59	238,62	238,56	- 0,06	238,59	1,4-Di-s-But-B;1,5-Di-M,1,2,3,4-TH-N	
59.1	-	240,48	-	240,48	2-M-Napht	0,10
60	241,91	242,12	+ 0,21	242,01	5-Et,1,2,3,4-TH-N	
61	244,88	244,79	- 0,09	244,84	1-M-Napht	0,06
62	245,74	245,69	- 0,05	245,72	?	0,05
63	246,74	246,93	+ 0,19	246,84	?	0,13
64	249,40	249,56	+ 0,16	249,48	?	0,20
65	251,65	251,57	- 0,08	251,61	5,6,-Di-M,1,2,3,4-TH-N;6,7-Di-M..	0,05
66	253,57	253,57	0,00	253,57	n-C ₁₄	0,74
67	256,79	255,84	- 0,95	256,32	2-Et-Napht	0,05
67.1	259,92	260,91	+ 0,99	260,42	1-Et-Napht	0,04
68	262,18	262,94	+ 0,76	262,56	2,7-Di-M-N;n-Nonyl-Cy-C ₅	0,07
69	264,56	265,26	+ 0,70	264,91	2,3-Di-M-N;Di-Phen-M	0,33
70	267,41	267,98	+ 0,57	267,70	1-i-Prop-Napht	0,03
71	270,63	270,63	0,00	270,63	n-C ₁₅	0,77
72	272,82	273,35	+ 0,53	273,09	2-n-Prop-Napht	0,05
73	275,66	275,34	- 0,32	275,50	1-n-Prop-Napht	0,03
74	278,47	278,60	+ 0,13	278,54	Acenaphthene	0,19
75	281,51	281,37	- 0,14	281,44	n-Nonyl-Cy-C ₆ ;n-Nonyl-B etc.	0,18
76	286,793	286,793	0,00	286,793	n-C ₁₆	0,83
76.1	288,73	289,01	- 0,28	288,87	1-Tert-But-Napht	0,05
77	294,61	294,39	- 0,22	294,50	Fluorene	0,28
78	297,18	297,53	+ 0,35	297,34	n-Undec-Cy-C ₅ ;n-Dec-Cy-C ₆	0,11
79	301,82	301,82	0,00	301,82	n-C ₁₇	0,57
80	303,33	302,96	- 0,37	303,15	?	0,28
81	306,06	306,20	+ 0,14	306,13	1-n-Pentyl-Napht	0,04
82	309,33	309,04	+ 0,29	309,19	2-n-Pentyl-Napht	0,17
82.1	312,09	311,92	- 0,17	312,01	n-Dodecyl-Cy-C ₅	0,07
83	316,12	316,12	0,00	316,12	n-C ₁₈	0,59
84	317,14	317,61	+ 0,47	317,38	?	0,28
85	322,14	322,14	0,00	322,14	1-n-Hexyl-Napht	0,14
86	325,27	326,67	- 1,40	325,97	2-n-Hexyl-Napht	0,13
86.1	328,99	-	-	328,99	n-Tri-Decyl-Cy-Napht	0,14
87	329,7	329,7	0,00	329,7	n-C ₁₉	0,36
87.1	332,02	332,22	+ 0,22	332,12	n-Dodecyl-B;n-Dodecyl-Cy-C ₆	0,05
88	335,51	334,52	- 0,99	335,02	1-Penyl-Napht	0,08
89	337,72	336,75	- 0,97	337,24	?	0,13
90	342,7	342,7	0,00	342,7	n-C ₂₀	0,48
90.1	344,90	-	-	344,90	2-Phenyl-Napht	0,05
91	348,50	348,83	+ 0,33	348,67	?	0,06
92	351,24	352,71	+ 1,47	351,98	?	0,13
93	356,5	356,5	0,00	356,5	n-C ₂₁	0,37
93.1	357,87	-	-	357,87	2-n-Octyl-Napht	0,04
94	361,53	359,18	- 2,35	360,36	1,1'-Di-N-M	0,07
95	364,45	363,67	- 0,78	364,06	?	0,06
96	368,6	368,6	0,00	368,6	n-C ₂₂	0,35
96.1	369,75	-	-	369,75	?	0,11
97	373,03	373,03	0,00	373,03	1-n-Nonyl-Napht	0,06
98	375,81	375,59	- 0,22	375,70	2-n-Nonyl-Napht	0,09
99	380,20	380,20	+ 0,00	380,20	n-C ₂₃	0,31
100	384,29	383,34	- 0,95	383,82	Pyrene	0,04
101	386,78	386,14	- 0,64	386,46	1-Decyl-Napht	0,05
102	391,3	391,3	0,00	391,3	n-C ₂₄	0,27
103	394,65	-	-	394,65	?	0,05
103.1	398,25	-	-	398,25	?	0,05
104	401,9	401,9	0,00	401,9	n-C ₂₅	0,13
105	405,41	-	-	405,41	?	0,07
105.1	408,31	-	-	408,31	?	0,02
106	412,2	412,2	0,00	412,2	n-C ₂₆	0,23
107	417,50	-	-	417,50	1,2-Benzfluorene	0,04
108	422,1	422,1	0,00	422,1	n-C ₂₇	0,13
109	426,00	-	-	426,00	?	0,09
110	431,6	431,6	0,00	431,6	n-C ₂₈	0,11



Şekil 2. Normal Parafinlerin Garzan Petrolünde Dağılımı. Deney No. 1.
(Ağırlık Yüzdesi olarak)



Şekil 3. Normal Parafinlerin Garzan Petrolünde Dağılımı. Deney No. 1.
(Mol Yüzdesi olarak)

yüzdesi olarak Garzan petrolünün % 50'sini oluşturduğu, sikloparafinlerin ise % 18 oranında olduğu saptanmıştır. Aromatlar az olup toplamın ancak % 6'sını oluşturmaktadırlar ve özellikle yüksek molekül ağırlıklı olup parafinlerin yan grupları oldukları gözlenmiştir. Geri kalan ise kısmen hidrojene olmuş hidronaftalin benzeri aromatlardır.

Özet olarak Garzan petrolünün temelde parafinik olduğu, bir ölçüde naftanikleri de içerdiği, ancak aromatik oranının çok düşük olduğunu belirtmek gerekir.

Normal parafinlerin 32 karbon sayısından da-

ha ağır olanları gözlenememiş olmakla birlikte, karbon sayısı 40'a kadar olanların zenginleştirme yöntemleri ile gözlenebilir hale getirilmesi beklenir. Ancak örnek içerisindeki oranlarının çok düşük olduğu açıktır. Gözlenebilen normal parafinlerin üst sınırının 32 karbon sayısı olması, kolon dolgu maddesinin dayanıklı olduğu sıcaklık üst sınırından ileri gelmiştir.

Normal parafinlerin karbon sayılarına göre dağılımının kaynama noktalarına göre grafiklenmesi ilginç sonuçlar göstermiştir. Dağılım eğrisi tek ve çift karbon sayılı normal parafinler için

Tablo 3. Garzan Petrolünde Normal Parafinlerin Dağılımı

Pik No.	Karbon No.	Ağırlık %	Molekül Ağırlığı	Mol %	Sabitler m	-logA
3	6	—	86	—	1,78629	3,06433
7	7	13,40	100	21,80	3,26685	6,01704
18	8	7,68	114	10,96	2,68480	4,79716
27	9	8,96	128	11,39	2,35656	4,08205
36	10	9,08	142	10,41	2,11926	3,55028
45	11	8,24	156	8,59	1,90886	3,06806
52	12	6,40	170	6,22	1,78167	2,77107
58	13	5,85	184	5,17	1,68312	2,53732
66	14	4,52	198	3,71	1,60795	2,35660
71	15	4,69	212	3,60	1,58515	2,30132
76	16	5,07	226	3,65	1,53787	2,18514
79	17	3,48	240	2,35	1,54948	2,21393
83	18	3,60	254	2,23	1,53173	2,16956
87	19	2,20	268	1,33	1,46186	1,99361
90	20	2,93	282	1,69	1,32635	1,65012
93	21	2,26	296	1,24	1,42956	1,91352
96	22	2,13	310	1,18	1,41382	1,87316
99	23	1,89	324	0,95	1,40240	1,84369
102	24	1,28	338	0,62	1,39190	1,81647
104	25	0,79	352	0,37	1,39162	1,81574
106	26	1,40	366	0,62	1,31748	1,62189
108	27	0,79	380	0,34	1,57246	2,29141
110	28	0,67	394	0,28	—	—
111	29	1,28	408	0,51	—	—
112	30	0,55	422	0,21	—	—
114	31	0,30	436	0,11	—	—
115	32	0,60	450	0,22	—	—

ayrı ayrı çizildiklerinde düzgünleşmektedir. Çift karbon sayılı normal parafinlerin ağırlıkça dağılımı C_{10} , C_{16} ve C_{26} 'da tek karbon sayılı parafinlerin dağılımı ise C_{11} , C_{21} ve C_{30} 'da maksimum vermektedir. Tek karbon sayılı parafinler için daha az belirgin olan bu maksimum noktaları, eğriler mol yüzdesi cinsinden hazırlanırsa belirginliklerini daha geniş ölçüde yitirmektedir. Bu maksimumlarla tam bir açıklamasını yapmak güç olmakla birlikte, nedeni ham petrolü oluşturan baz maddede ve onun zaman içerisinde petrole dönüşümünde aramak düşünülebilir. Dönüşümün ilk aşamalarında yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonların parçalanması ve daha düşük kaynama noktalı bileşiklerin oluşması, öte yandan da yüksek kaynama noktalı bileşiklerin sentetik olarak oluşmaları bu duruma neden olabilir.

Normal parafinler dışında gözlenen takılı parafinlerle aromatik hidrokarbonlardan önemli olanları şunlardır: (Parantez içersinde oktan sayıları gösterilmiştir) 2,3- dimetilpentan (93); 2,3- dimetilbütan (>100); metilsiklopentan (91); 2,2,3- trimetilbütan (112,1); 2,2,3- trimetilpentan (109,6); 2,2,4,4- tetrametilpentan (>100); 2,2,3,3- tetrametilpentan (112,8); 2,2,3,4,4- pentametilpentan (>100); 2,2,3,3,4- pentametilpentan (>100). Ayrıca oktan sayıları

100'ün üzerinde olan aromatlardan, meta ve orto ksilenler, normal ve tersiyer bütıl benzen, n-propil benzen, 1,2,4-trimetil benzen, 1-metil, 2-n-propil benzen, 1,3-dimetil, 4-etil benzen, 1-metil, 3-n-propil benzen, 1-metil, 2-isopropil ve 1-metil, 4-isopropil benzen, gözlenmişlerdir.

Tablo 4. Garzan Petrolünün Hidrokarbon Türlerine Göre Bileşimi (Ağırlık Yüzdesi Olarak)

Normal Parafinler	16,4
İsr. - Parafinler	50,4
Naftenler	18,3
Aromatikler	6,0
Tanımlanamayan	8,9

KAYNAKLAR

- (1) E. Kovats, Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958; 42 2709 (1959); Z. Anal. Chem. 169, 362 (1959).
- (2) E. Weingaertner, T. Gür, O. Bayunus, Z. Anal. Chem. 254, 28 (1971).
- (3) Rappoport, «Handbook of Tables for Organic Compound Determination», 3. ed., Hebrew Univ., Jerusalem (1967).

TEZ ÖZETLERİ

ÜNİVERSİTELERİMİZDE YAPILAN ARAŞTIRMALAR

Kimya Mühendisliği Dergisi bu sayıdan itibaren Türk Üniversitelerinde yapılan, mesleğimizle ilgili akademik ve diğer araştırmaları duyurmaya başlamıştır. Bu bölümün geliştirilmesinde sayın üyelerimizin de katkısını bekliyoruz.

Bu sayıda Hacettepe Üniversitesi Kimya Fakültesinde son yıllarda yapılan doktora ve doçentlik tezlerinin kısa özetleri verilmiştir.

POLİAKRİLAMİD JELİNDE TUTUKLANMIŞ GLÜKOZ OKSİDAZIN KİNETİĞİ

Arif ÇAĞLAR
H. Ü. Kimya Müh. Bölümü

(Doçentlik Tezi (1975))

Glükoz oksidaz enziminin, serbest ve poliakrilamid jelinde tutuklanmış halde iken glükozu glukonik aside dönüştürmesinin kinetiği incelendi. Kuramsal çalışmada, kinetik bağıntılarla yayınma denklemi birleştirilerek sistemdeki olayları kimyasal tepkimeli kütle aktarımı olarak tanımlayan denklemler elde edildi. Duruma, çok - evreli katalizleme açısından bakarak, bu denklemlerin çeşitli sınır koşullarındaki çözümleri «etkinlik katsayısı» (effectiveness factor) olarak verildi. Deneysel çalışmalarda, kullanılacak jel - enzim sisteminin en uygun hazırlama yolları incelendi. Tutuklamanın, enzimi kayma gerilimine, köpürerek bozunmaya ve aşırı pH değişmelerine karşı koruduğu fakat ısıyla bozunmaya karşı etkisiz olduğu saptandı. Tutuklanmış enzimin K_M değerlerinin tane boyu ile değiştiği ve küçük tane boyları için çözünür enzimin K_M değerlerine yaklaştığı görüldü. Tutuklanmış enzimin daha kararlı olup, aktivite yarı ömrünün ise serbest enziminkinin bir kaç katı olduğu bulundu.

GRAFİT ELEKTROD YARDIMIYLA SIVI BAKIRIN OKSİJENDEN ARITILMASI

Turgut ARISOY
H. Ü. Kimya Fakültesi

(Doçentlik Tezi (1975))

Endüstride, sıvı bakır içindeki oksijen, bakırı yüksek sıcaklıkta yağ odunla yakmak suretiyle elimine edilir. Böylece, yağ odundaki indirgen gazlardan yararlanıldığı düşünülür. Metan kullanılarak yapılan araştırmada, metan yüksek sıcaklıkta karbon ve hidrojene dönüştü. Hidrojen, sıvı bakırı örten katı karbon tabakası nedeniyle oksijen ile temas edemedi ortamdan uzaklaştı. Yine de indirgeme reaksiyonu devam etti ve dışarı çıkan gazın CO ve CO₂ içerdiği görüldü. Bu nedenle grafit elektrodlar kullanılarak indirgeme işlemi yapıldı. İndirgeme reaksiyonu hızının grafitin sıvıya dalan kısmının yüzey alanı, gözenekliliği, grafitte emdirilen geçiş metali iyonları miktarı ve sıcaklıkla doğru orantılı olduğu sonucu çıkarıldı. Endüstride uygulanan yağ odunla yakma işlemi yerine, odunların yakma ortamına dikey çakılarak indirgemenin yürütülmesinin daha uygun olacağı yargısına varıldı.

KATI YAKITLARIN DÜŞÜK SICAKLIK KARBONİZASYONLARININ MEKANİZMASI

Yuda YÜRÜM
H. Ü. Kimya Fakültesi

Doktora Tezi (1974)
Tez Yöneticisi : Alec GAINES

Kömürlerin düşük sıcaklık karbonizasyon tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek amacıyla, ılımlı koşullarda kömürleri hidrojenlemek için geliştirilen yöntemle Zonguldak taşkömürü ve Seyit Ömer linyiti döteryumla indirgendiler.

Döteryumla etiketlenen yakıtların karbonizasyon ürünleri infrared, kütle spektrometrisi ve nmr spektrometrisi yöntemleri ile incelendi. Döteryumlama ile yakıtlarda oluşan hidro (dötero) aromatik yapıların kırılarak katran ve gazları oluşturdıkları saptandı. Karbonizasyon tepkimeleri sırasında hidroaromatik yapılardaki hidrojen atomlarının yeniden - dağılırarak (re - distribution) gaz ve katran moleküllerine geçtiği gözlemlendi. Metan, etan ve suyun oluşma mekanizmaları önerildi.

AKIŞKANLAŞTIRILMIŞ YATAKTA GAZ FAZINDAKİ KARIŞMANIN İNCELENMESİ

Aysel ATIMTAY
H. Ü. Kimya Müh. Bölümü

Doktora Tezi (1975)
Tez Yöneticisi : Temel ÇAKALOZ

Ortalama çapı 0,715 mm. olan küresel reçine taneciklerinin dolgu maddesi olarak kullanıldığı, hava ile akışkanlaştırılan, 10 cm. çapında ve 9,2 cm. yüksekliğinde bir yatakta gaz fazındaki karışma, bu çalışmada geliştirilen yeni bir ölçme yöntemi (Şerit Lekeleme) ile deneysel olarak incelenmiştir. İzleyici olarak brom buharı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, iki - boyutlu difüzyon modelinden bulunan kuramsal sonuçlarla karşılaştırılmış, radyal yöndeki dağılım katsayısının akışkan hızı, yarıçap ve ızgaradan olan uzaklıkla değişimi incelenmiştir.

FENİL TRİKLOROMETİL CİVANIN BOZUNMA KİNETİĞİ

Aygen YÜCEL
H. Ü. Kimya Fakültesi

Doktora Tezi (1975)
Tez Yöneticisi : Alec GAINES

Organik bileşiklere diklorokarben veren $Ph Hg C Cl_2$ 'ün eldesi ve kristal yapısı öncelikle incelenmiş, daha sonra katı bileşiğin uygun çözücünde bozunma kinetiği üzerinde çalışılmış, bozunma reaksiyonunun derecesi ve mekanizması saptanmış, ara ürünlerin ve son ürünlerin neler olduğu hakkında önerilerde bulunulmuştur.

KILCAL BORULARDA KAN REOLOJİSİNE ÇEŞİTLİ PARAMETRELERİN ETKİSİ VE KAN AKIŞININ MATEMATİK MODELLENMESİ

Ahmet R. ÖZDURAL
H. Ü. Kimya Müh. Bölümü

Doktora Tezi (1975)
Tez Yöneticisi : Oktay BEŞKARDEŞ

Kanın, bir akışkan olarak çeşitli akış parametrelerinin değiştirilmesi ile kılcal damarlardaki reolojisi deneysel olarak saptanmış ve matematik modeli çıkarılmıştır.

Araştırmanın teorik aşamasında Newtonian davranış görülen borularda hemotokrit ve viskoziteyi birbirine bağlayan bir denklem türetilmiştir.

Deney verilerinin matematik analizi ile non - Newtonian davranış görülen borularda kanın akış modeli tespit edilmiş ve akış parametreleri bir denklemle birbirine bağlanmıştır.

**GELİŞTİRİLMİŞ UYARI - CEVAP TEKNİĞİ İLE İNORGANİK FOSFATIN CANLI
KÖPEK BÖBREĞİNDE TRANSFER FONKSİYONUNUN BULUNMASI VE
GLOMERULAR FİLTRASYONUN MATEMATİK MODELİ**

Erhan PIŞKIN
H. Ü. Kimya Müh. Bölümü

Doktora Tezi (1975)
Tez Yöneticisi : **Oktay BEŞKARDEŞ**

Bu araştırmada geliştirilen Uyarı - Cevap tekniği ile (P - 32) ile etiketli NaH_2PO_4 'ın canlı köpek böbreğinde transfer fonksiyonu zamana 3. dereceden bağlı bir polinom olarak bulunmuş ve böbrekte tutulma zamanı dağılımını karakterize edecek ortalama ve varyans değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, bilgisayar simülasyonu ile idrar oluşumunda en önemli basamak olan glomerular filtrasyonun matematik modeli kurulmuştur.

**POLİAKRİLAMİD JELİNDE TUTUKLANMIŞ GLÜKOZ OKSİDAZIN KİNETİĞİNİN
KESİKLİ VE SÜREKLİ TEPKİME KAPLARINDA İNCELENMESİ**

Hayri Sonaer
Doktora Tezi (1976)
H.Ü. Kimya Müh. Bölümü

Poliakrilamid jelinde tutuklanmış glükoz oksidazın glükozu glukonik aside dönüştürmesinin kinetiği kesikli ve sürekli tepkime kaplarında incelendi. Referans olarak da kesikli tepkime kaplarında serbest glükoz oksidazın kinetiği araştırıldı. Kuramsal çalışmada, sisteme katalizleyicini deaktivasyonu açısından bakılarak kesikli tepkime kapları için deaktivasyon kinetiği bağıntısı bulundu.

Çeşitli nedenlerle Odamızla haberleşmeleri kesilen, aşağıda Oda Sicil No. ve isimleri yazılı üyelerimizin adreslerini Odamıza bildirmelerini veya bu üyelerimizin adreslerini bilen diğer üyelerimizin bu konuda yardımcı olmalarını önemle rica ederiz. Saygılarımızla.

Kimya Mühendisleri Odası

2539	Fikret	ÖZERÇETİN	2595	İlknur	SOYGAN
2551	Cahit	ECESÖY	2598	Metin	AYDOĞMUŞ
2561	İzzet	ÇİMEN	2606	Tuğrul	ARMAĞAN
2571	Vecdet	ÇORAPÇI	2629	Kirkor	UZUNPAPAZYAN
2579	Ali	ÖZER	2640	Haluk	SANVER
2585	Ali	ÇINAR	2643	Mehmet	GÜN
2592	Nermin	UYŞAL	2652	Lemi	SÜMER
2596	Engin	DİNÇOL	2668	Behiç	ÖNGÖREN
2604	Fatih	GÜÇ	2671	Çetin	DEMİRCİOĞLU
2613	Faruk	KISTAN	2681	Naime	ÇULHACI
2622	Gülseren	AKDER	2685	Birkan	TURAN
2631	Necle	SARICA	2693	Gürkan	TÜRKER
2642	Nüket	SEYMEN	2697	Güngör	GÜNDÜZ
2647	Yalçın	ÇAKMAK	2702	Rahmi	ÖZKAN
2663	Ayşe	DERELİ	2716	İsmet	TEKER
2670	Orhan	ÇORUH	2724	Ali	YAŞAR
2673	Özer	SEVER	2733	Ümit	ŞİŞMANOĞLU
2684	Bahri	DEMİRKURT	2767	Serafettin	BAL
2686	Özcan	BEYGU	2787	Adem	UYAN
2696	Ufuk	ÖZGELEN	2799	Meral	YENİŞERİ
2701	Behiye	BÜYÜKDÖĞERLİ	2808	Nermin	KANAT
2720	Süleyman	DOĞRUEL	2810	Ahmet	AKAR
2730	Abdülkerim	AKGÜL	2825	Coşkun	DUMAN
2736	Kemal	DENİZ	2827	Salim	YAYLA
2775	Meral	KIRIMLI	2855	Orhan	GÜLKARA
2797	Okay	ERDOĞAN	2857	Hasan	GÜRCAN
2802	Oktay	ARTIK	2875	Ünal	KÖKLÜ
2807	Necdet	ERTEKİN	2881	Müjgan	POLAT
2809	Aristakis	İPEKYAN	2892	Savaş	ÖNDÜL
2812	Naci	KUYBEK	2897	Hasan	GALİ
2826	Bora	ALPUGAN	2906	Selçuk	GÜRANİ
2833	Zeki	YILMAZ	2916	Ahmet	ÖZYER
2856	Hami	ERDEM	2919	Feridun	ARAS
2868	Alpaslan	SÜTÇÜ	2927	Ziya	SİDDİKİ
2877	Reyhan	MUTLU	2932	Kemal	HAYMANALI
2896	Belkıs	OCAKLIOĞLU	2943	Orhan	TOKCAN
2903	Rezzan	FATOZOĞLU	2945	Süleyman	ÇETİN
2918	Emin	BAŞARAN	2949	Nurcan	TUNCER
2926	Cevdet	ALİ	2977	Mevlut	BAYINDIR
2928	Naim	ALEMDAROĞLU	2993	Ali	AYANLAR
2944	Sıtkı	KIĞLI	2994	Halil	ERKONAK
2946	Aysun	SOĞANLI	3014	Mehmet	ÇALIŞKANTÜRK
2957	Kenan	GÜNAYDIN	3046	Faruk	MERMERCİOĞLU
2983	Fahir	BORAK	3082	Yakup	HAZER
2547	Edip	ORAL	3106	Kâzım	TOZOĞLU
2560	Bülent	OZAKDA	3122	Niyazi	DEMİRCAN
2564	Zehra	ÖNAL	3131	Doğan	PIRLAK
2577	Mehmet	BAYKAL	3137	Viktor	BARUHI
2580	Faruk	PEKİN	3163	Ekrem	SUALP
2589	Berrin	KAŞAPSEÇKİN			

3167	Sevil	ADEM	3114	Cengiz	İNAL
3200	Güray	TOSUN	3125	Elizer	MERANDA
3217	Abdurrahman	TÜZÜ	3136	Nesin	BARUHI
3233	Sema	KARABONCUK	3139	Cemil	GEZMEN
3236	Yusuf	HEKİM	3164	Hanefi	YURTSEVEN
3240	Fahrettin	ATASOY	3177	Halis	IŞIK
3257	Zühtü	UYSAI	3212	Parsih	AKÇATEL
3262	Mehmet	PARLAR	3230	Gedik	ATASEVER
3265	Azıvaz	BORTMAN	3235	Hanefi	KUTLU
3276	Viktor	GÜCEL	3239	Cahit	ÖZCAN
3283	Gülşen	ŞENER	3249	Gülgün	TÜMER
3292	Metin	ÖZKAN	3260	Hayrettin	YÜCEL
3298	Mükerrem	TOPÇU	3263	Seyhun	AĞAR
3306	Ayhan	ALTINKAYA	3266	Rengin	GÜRERİ
3317	Turan	SÜRÜCÜ	3279	Aziz	ÜNGÜT
3323	Ümit	YALÇIN	3285	Ramazan	CEYLAN
3334	Tanaş	AKSİYOPULÖZ	3293	Hasan	ÇÜRÜKSULU
3368	Neclâ	AÇIKGÖZ	3301	Sevinç	TARHAN
3382	Şener	AYKAN	3314	Zeki	GÜRBÜZ
3394	İrfan	ERTEN	3320	Remziye	ÇINAR
3401	Seyun	ÇORAK	3324	Kaya	ŞENER
3412	Tevfik	BİLGE	3364	Ferhat	GÜNER
3417	Mustafa	AKSU	3370	Nihat	TOPÇUOĞLU
3423	Hasan	CENGİZ	3393	Müzeyyen	ÇETİNKAYA
3434	Halit	KUNDAKÇI	3400	İlhan	ÇAMUR
3012	Behruz	AZİM	3409	Abdülbaki	ERDEM
3026	Ruşen	OMAK	3413	İbrahim	ŞEKERCİOĞULLARI
3066	Mehmet	AĞIROĞLU	3418	Ragıp	TEZER
3089	Rifat	ARAT	3431	Yüksel	MÜEZZİNOĞLU
			3446	Betül	AKINCI

MEA DEVİR HIZINI KOLAYCA BULABİLİRSİNİZ

Çeşitli gaz temizleme işlemlerinde CO₂, ortamdaki monoetanolamin (MEA) ile uzaklaştırılır. Genellikle MEA çözeltisinin derişimi (Ağ. %) temizlenecek asit gazın miktarı (Nm³/gün) ve yükleme oranı (Mol CO₂/Mol MEA) bilinir.

İşlemin verimi ve ekonomisi en uygun MEA devir hızının derişimi (Ağ. %) temizlenecek (asit) gazın devir hızını işletme mühendisi için gereklidir.

Örnek : Ağırlıkça % 19 MEA içeren çözeltinin yoğunluğu 0,9855 kg/litredir. Yükleme oranı 0,45 Mol CO₂/Mol MEA olduğu halde günde 500 bin Nm³ gaz temizlemek isteniyor. Asit gazdaki CO₂ miktarı % 10 dur. MEA-çözeltisinin devir hızını bulun.

Çözüm :

1. Çözeltideki MEA çizgisinde 19 u bulun. Çözeltinin yoğunluğu çizgisinde bulduğumuz 0,9855 ile birleştirin. Bu çizginin Birinci Temel Çizgi'yi kestiği noktayı (K) işaretleyin.
2. K noktasını Yükleme çizgisindeki 0,45 ile birleştirip ikinci Temel Çizgi'ye kadar uzatın. Kesim noktasını (M) işaretleyin.
3. M noktasını Gaz Miktarı çizgisindeki 500 ile birleştirin ve uzatın. Bu çizginin üçüncü Temel Çizgiyi kestiği noktayı (N) işaretleyin.
4. N noktasını Gazdaki CO₂ çizgisindeki 10 ile birleştirip uzatın ve MEA Devir Hızı çizgisinde 1020 litre/dakika'yı okuyun.