



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



[DOKTORA TEZİ]

[TÜRK ROKET SINIFI KEROSEN YAKITI GELİŞTİRİLMESİ]

[Hasan KÖMÜRCÜ]

**[DANIŞMAN
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR]**

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Proses ve Reaktör Tasarımı Programı]

[İSTANBUL-2022]

Bu çalışma, 4.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

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

Prof. Dr. Ahmet Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FBA-2021-35480 numaralı projesi ile desteklenmiştir.|

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde destek sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR'a, bu zamana kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu zamana kadar üzerimde emeği olan tüm Hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Doktora çalışmalarım esnasında yardımları ve arkadaşlıkları ile yanımda olan Arş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA, Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZDEMİR, Öğr. Gör. Dr. Savaş GÜRDAL ve Öğr. Gör. Kadir YILMAZ'a çok teşekkür ederim. Bana destek oldukları için çalıştığım kurum olan İstanbul Teknokent'teki tüm mesai arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi Doktora eğitimim boyunca desteklerini yanımda hissettiğim babam Selahattin KÖMÜRCÜ ve annem Ayşe KÖMÜRCÜ'ye, ailemin diğer üyelerine ve her zaman yanımda olan eşim Yeşim KÖMÜRCÜ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2022

[Hasan KÖMÜRCÜ]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	7
2.1. KEROSEN HAVACILIK VE UZAY YAKITLARI	7
2.1.1. Kerosen Havacılık Yakıtları	7
2.1.2. Roket Sınıfı Kerosen Yakıtları	10
2.1.3 Roket Sınıfı Kerosen Yakıtları ve Kerosen Havacılık Yakıtlarının Karşılaştırılması	12
2.1.4 RP-1 ve RP-2'nin Özellikleri	15
2.2. KEROSEN'DEN AROMATİK FRAKSİYONLARIN VE KÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN AZALTILMASI.....	18
2.2.1. Doymuş Fraksiyonların Aromatik Fraksiyonlardan Ayrılması	18
2.2.2. Kükürt Bileşiklerinin Azaltılması.....	21
2.2.3. Hidrojenasyon.....	24
2.3. PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN SİLİKA ELDESİ	27
2.3.1 Pirinç Kabuğu	27
2.3.2 Pirinç Kabuğu Külü (RHA).....	28
2.3.3 Pirinç Kabuğundan Külünden Silika Eldesi	28
2.4. YAKITLARDA KİMYASAL BİLEŞİM - ÖZELLİK İLİŞKİSİ	31
2.6 GENETİK ALGORİTMA	36
2.6 KEROSEN HAVACILIK VE UZAY YAKITLARINDA TEMSİLİ YAKIT KARIŞIMI KAVRAMI.....	37
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	46
3.1. KULLANILAN MALZEMELER	46

3.2. YÖNTEM.....	47
3.2.1 Pirinç Kabuğu Külünden Silika Eldesi.....	47
3.2.2 Kolon İle Ham Kerosen İçerisinden Aromatik Fraksiyonların Azaltılması.....	51
3.2.2.1 Ham Kerosen İle Ticari Silika Jel Denemesi.....	52
3.2.2.2 Ham Kerosen İle γ -Alümina Denemesi.....	54
3.2.2.3 Ham Kerosen + n-Heptan (Çözücü) İle Ticari Silika Jel Denemesi	55
3.2.2.4 Ham Kerosen İle Pirinç Kabuğu Külünden Elde Edilen Silika Numunelerinin Denemeleri	56
3.2.3 Çinko Emprenye Edilmiş Montmorillonit Hazırlanması	58
3.2.4 Ticari Silika Jel Dolu Kolondan Geçirilmiş Kerosenden Kükürt Giderme Çalışmaları.....	60
3.2.4.1 Montmorillonit, Asit Modifikasyonlu Montmorillonit Ve Çinko Emprenye Edilmiş Montmorillonit İle Kükürt Giderme.....	61
3.2.4.2 Sonikatörde Sodyum Hidroksit İle Kükürt Giderme	63
3.2.5 Hidrojenasyon İle Aromatik Fraksiyonların Doyurulması.....	64
3.2.6 Yapı Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler	66
3.2.6.1 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi	67
3.2.6.2 Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı Ölçümleri	67
3.2.6.3 X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri	67
3.2.6.4 Termal Analiz (TGA-DTA)	68
3.2.6.5 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR).....	68
3.2.7 Yakıt Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler	68
3.2.7.1 Distilasyon	69
3.2.7.2 Floresan İndikatör Adsorpsiyonu İle Hidrokarbon Tipleri Dağılımı Belirleme	69
3.2.7.3 Yoğunluk Ölçümü.....	70
3.2.7.4 Kinematik Viskozite Ölçümü.....	70
3.2.7.5 Parlama Noktası Tayini	70
3.2.7.6 Donma Noktası Tayini	70
3.2.7.7 Net Yanma Isısı Belirleme	71
3.2.7.8 Kükürt Tayini	71
3.2.7.9 Merkaptan Kükürt Tayini	72
3.2.8 Genetik Algoritma İle Temsili Yakıt Karışım Modelleri Oluşturma	72
3.2.8.1 Kodlama.....	73
3.2.8.2 Başlangıç Popülasyonu Oluşturma	75

3.2.8.3 Seçim İşlemi	77
3.2.8.4 Çaprazlama ve Mutasyon	78
3.2.8.5 Bitirme Koşulu	79
4. BULGULAR.....	81
4.1. ¹ H-NMR ANALİZLERİ	82
4.2. BET YÜZEY ALANI VE GÖZENEK DAĞILIMI SONUÇLARI	101
4.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VE DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ SONUÇLARI	106
4.4. XRD ANALİZİ SONUÇLARI	114
4.5. FT-IR ANALİZİ SONUÇLARI.....	118
4.6. YAKIT ANALİZLERİ.....	123
4.6.1. Hidrokarbon Tipleri Dağılımı Sonuçları	123
4.6.2. Distilasyon Testi Sonuçları.....	124
4.6.3. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları.....	126
4.6.4. Kinematik Viskozite Ölçümleri.....	127
4.6.5. Parlama Noktası Ölçümü Sonuçları	127
4.6.6. Donma Noktası Ölçümü Sonuçları.....	128
4.6.7. Net Yanma Isısı Tayini Sonuçları	128
4.6.8. Kükürt Miktarı Ölçümü Sonuçları.....	129
4.6.9. Merkaptan Kükürt Miktarı Ölçümleri	131
4.7. GENETİK ALGORİTMA İLE OLUŞTURULAN TEMSİLİ YAKIT KARIŞIM MODELLERİ.....	132
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	153
KAYNAKLAR.....	173
EKLER	185
EK 1 - Literatürdeki RP-1 ve RP-2 Numunelerinin Analizlerinden Oluşturulan Bileşik Kütüphanesi.....	185
EK 2 - Çözücü Belirleme Çalışmaları.....	187
EK 3 - Proton NMR Analizi Öncesinde Kerosen Numunelerin Aromatik Fraksiyonları Takibi.....	188
EK 4 - Ham Kerosene Yapılan Diğer Proton NMR Analizi.....	189
ÖZGEÇMİŞ	191

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Çeşitli kerosen yakıtları, dizel ve avgas için karbon sayısı dağılımı.	7
Şekil 2.2: JP-8'in aromatik içeriğindeki değişim.	14
Şekil 2.3: Kerosen ve dizelden farklı adsorbanlar ile kükürt giderme yüzdesi.	23
Şekil 2.4: Farklı sulu iyonik çözeltilerin kükürt giderme yüzdesi.	24
Şekil 2.5: Pirinç kabuğu külünden (RHA) sodyum silikat çözeltisinin oluşumu.	30
Şekil 2.6: Sodyum silikat çözeltisinden silika elde etmek için kullanılan prosedür.	30
Şekil 3.1: Pirinç kabuğunun kül fırınına yüklenmesi (a), 700 °C'de 4 saat işlem görmesi (b) ve 700 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külü numunesi (c).	47
Şekil 3.2: Pirinç kabuğunun kül fırınına yüklenmesi (a), 1100 °C'de 4 saat sonraki durum (b) ve 1100 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külü numunesi (c).	47
Şekil 3.3: 700 °C'de elde edilen pirinç kabuğu külü numunesinin sodyum hidroksit ile geri soğutucuda 4 saat ısıtılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen sodyum silikat çözelti numunesi (c).	48
Şekil 3.4: 1100 °C'de elde edilen pirinç kabuğu külü numunesinin sodyum hidroksit ile geri soğutucuda 4 saat ısıtılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen sodyum silikat çözelti numunesi (c).	49
Şekil 3.5: 700 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinin; 90 °C'ye ısıtılması (a), pH 7'ye kadar sülfürik asit eklenmesi (b), jel benzeri çözelti oluşumu (c), vakum altında süzülmesi (d), 80 °C'de 24 saat kurutulması (e) ve toz haline getirilen silika numunesi (f).	50
Şekil 3.6: 1100 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinin; 90 °C'de pH 7'ye kadar sülfürik asit eklenerek jel benzeri çözelti oluşumu (a), vakum altında süzülmesi (b), 80 °C'de 24 saat kurutma işleminden sonra toz haline getirilen silika numunesi (c).	51
Şekil 3.7: 1100 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinin; 90 °C'de pH 2'ye kadar sülfürik asit eklenerek jel benzeri çözelti oluşumu (a), vakum altında süzülmesi sonrası 80 °C'de 24 saat kurtulması (b) ve toz haline getirilen silika numunesi (c).	51
Şekil 3.8: Silika jel (Sigma-Aldrich) dolu kolona damla damla ham kerosen yüklemesi yapılması (a), cam erlenmeyere kolondan numune akışı olmayana kadar beklenmesi	

(b) ve aromatik fraksiyonları uzaklaştırılmış kerosenin numune şişesine alınması (c).....	53
Şekil 3.9: Silika jel (Sigma-Aldrich) dolu kolona 2. kez 500 ml ham kerosen yüklemesi yapılması (a), elde edilen kerosen numunesi (b), 3. kez 500 ml ham kerosen yüklemesi yapılması (c) ve elde edilen kerosen numunesi (d).....	53
Şekil 3.10: γ -Alümina dolu kolona damla damla ham kerosen yüklemesi yapılması (a) ve elde edilen aromatik fraksiyonları uzaklaştırılmış kerosen numunesi (b).	54
Şekil 3.11: Silika jel (Sigma-Aldrich) dolu kolondan önce n-heptan geçirilmesi (a), sonra ham kerosen yüklemesi yapılması (b), tekrar n-heptan geçirilmesi (c), kullanılan vakum evaporatör (d) ayırma sonrası elde edilen kerosen numunesi (e).	55
Şekil 3.12: 700 °C oluşan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 7'ye gelene kadar sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesi dolu kolona ham kerosen yüklemesi (a), işlemden sonra kolonun durumu (b) ve elde edilen kerosen numunesi (c).	57
Şekil 3.13: 1100 °C'de oluşan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 7'ye gelene sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin kullanıldığı kolona ham kerosen yüklemesi (a), işlemden sonra kolonun durumu (b) ve elde edilen kerosen numunesi (c).	57
Şekil 3.14: 1100 °C'de oluşan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 2'ye gelene sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin kullanıldığı kolona ham kerosen yüklemesi (a), işlemden sonra kolonun durumu (b) ve elde edilen kerosen numunesi (c).	58
Şekil 3.15: 250 ml HCl çözeltisine 50 g montmorillonit ilave edildi (a), 2 saat geri soğutucuda karıştırıldı (b), oluşan kil bulamacı vakum altında süzüldü (c), süzüntü 6 saat 120 °C'de fırında kurutuldu (d), kurutulmuş kil ince bir toz haline getirildi (e) ve kül fırınında 600 °C'de 5 saat tutularak asit modifikasyonlu montmorillonit elde edildi (f).	59
Şekil 3.16: 0,2 M çinko nitrat çözeltisi 12 gr asit modifikasyonlu montmorillonit üzerine eklenerek 4 saat 80 °C'de karıştırılması (a), elde edilen bulamaç (b), 24 saat 90 °C'de kurutulduktan sonra toz haline getirilmesi (c), 750 °C'de 4 saat kalsine işlemiyle elde edilen çinko emprenye edilmiş montmorillonit (d).	60
Şekil 3.17: Kerosen numunesi ile montmorillonitin 1 saat boyunca karıştırılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen numune (c).	61
Şekil 3.18: Kerosen numunesi ile asit modifikasyonlu montmorillonitin 1 saat boyunca karıştırılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen numune (c).....	62
Şekil 3.19: Kerosen numunesi ile çinko emprenye edilmiş montmorillonitin 1 saat boyunca karıştırılması (a), karıştırma sonrası (b) ve vakum altında süzülmesinden sonra elde edilen numune (c).....	62

Şekil 3.20: Silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosen numunesi ve NaOH çözeltisi üç boyunlu cam balona alınarak sonikatörde sabitlenmesi (a), 30 dk aralıklarla sanikasyon gerçekleştirilmesi (b), karışım ayırma hunisine alınarak faz ayrılması için beklenmesi (c), iki fazın oluşması (d) ve ayrılan kerosen numunesi (e).....	63
Şekil 3.21: Çinko emprenye edilmiş montmorillonit ile işlem görmüş kerosen numunesi ve NaOH çözeltisinin üç boyunlu cam balonda sanikasyonu sonucu oluşan karışım (a), faz ayrımının oluşması (b) ve ayrılan kerosen numunesi (c).	64
Şekil 3.22: Hidrojenasyonun yapıldığı reaktör (a) ve kullanılan ısıtıcı (b).....	65
Şekil 3.23: Reaktöre; katalizör ve ham kerosenin yüklenmesi (a), 5 bar hidrojen gazı basılıp ısıtılmaya başlanması (b) ve basınç değişikliğinin izlenmesi (c).	65
Şekil 3.24: 20 ml (a) ve 40 ml (b) ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile hidrojenasyonu sonucu elde edilen numuneler, 20 ml (c) ve 40 ml (d) ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile hidrojenasyonu sonucu elde edilen numuneler.	66
Şekil 3.25: Ham kerosen (AA) ve kolon denemelerinde elde edilen kerosen numuneleri.	67
Şekil 3.26: Yakıt analizi yapılacak kerosen numuneleri (TT-2 ve TT-3 numunelerinin sadece ¹ H-NMR analizi yapılmıştır).	68
Şekil 3.27: Oluşturulan genetik algoritmanın akış şeması.	72
Şekil 3.28: Örnek bir kromozom yapısı.	73
Şekil 3.29: T ₁₀ ve T ₉₀ değerlerinin belirlenmesinde kullanılan MATLAB kodu.....	74
Şekil 3.30: T ₁₀ ve T ₉₀ değerlerinin sınır şartlarına uygunluğunu kontrol etmek amacıyla yazılan MATLAB kodu.....	75
Şekil 3.31: Başlangıç popülasyonu oluşturmak için geliştirilen MATLAB kodu.	76
Şekil 3.32: Oluşturulan Rulet Çemberi Seçim Operatörü MATLAB kodu.	77
Şekil 3.33: Mutasyon işlemi için oluşturulan MATLAB kodunun bir kısmı.	79
Şekil 4.1: Ham kerosene ait ¹ H NMR spektrumu.	83
Şekil 4.2: BB numunesine ait ¹ H NMR spektrumu.	84
Şekil 4.3: CC numunesine ait ¹ H NMR spektrumu.	85
Şekil 4.4: DD numunesine ait ¹ H NMR spektrumu.	86
Şekil 4.5: EE numunesine ait ¹ H NMR spektrumu.	87
Şekil 4.6: FF numunesine ait ¹ H NMR spektrumu.	88

Şekil 4.7: HH numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	89
Şekil 4.8: LL numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	90
Şekil 4.9: TT numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	91
Şekil 4.10: TT-1 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	92
Şekil 4.11: TT-2 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	93
Şekil 4.12: NN numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	94
Şekil 4.13: MM numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	95
Şekil 4.14: MM-2 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	96
Şekil 4.15: P-11 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	97
Şekil 4.16: P-12 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	98
Şekil 4.17: P-21 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	99
Şekil 4.18: P-22 numunesine ait ^1H NMR spektrumu.	100
Şekil 4.19: Silika-A numunesinin BJH yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği.	103
Şekil 4.20: Silika-A numunesine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	103
Şekil 4.21: Silika-B numunesinin BJH yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği.	104
Şekil 4.22: Silika-B numunesine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	104
Şekil 4.23: Silika-C numunesinin BJH yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği.	105
Şekil 4.24: Silika-C numunesine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	105
Şekil 4.25: Kullanılan pirinç kabuğunun TGA grafiği.	106
Şekil 4.26: Kullanılan pirinç kabuğunun DTA grafiği.	107
Şekil 4.27: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün TGA grafiği.	107
Şekil 4.28: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün DTA grafiği.	108
Şekil 4.29: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün TGA grafiği.	108

Şekil 4.30: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün DTA grafiği.	109
Şekil 4.31: Silika-A numunesinin TGA grafiği.	109
Şekil 4.32: Silika-A numunesinin DTA grafiği.	110
Şekil 4.33: Silika-B numunesinin TGA grafiği.	110
Şekil 4.34: Silika-B numunesinin DTA grafiği.	111
Şekil 4.35: Silika-C numunesinin TGA grafiği.	112
Şekil 4.36: Silika-C numunesinin DTA grafiği.	112
Şekil 4.37: Ticari silika numunesinin TGA grafiği.....	113
Şekil 4.38: Ticari silika numunesinin DTA grafiği.....	113
Şekil 4.39: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün X-ışını kırınım (XRD) deseni.	114
Şekil 4.40: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün XRD deseni.....	114
Şekil 4.41: Silika-A numunesinin XRD deseni.	115
Şekil 4.42: Silika-B numunesinin XRD deseni.....	116
Şekil 4.43: Silika-C numunesinin XRD deseni.....	116
Şekil 4.44: Ticari Silika numunesinin XRD deseni.	116
Şekil 4.45: Silika destekli nikel katalizörün XRD deseni.	117
Şekil 4.46: Kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün XRD deseni.....	117
Şekil 4.47: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi.....	118
Şekil 4.48: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi.....	119
Şekil 4.49: Silika-A numunesinin FT-IR analizi.....	120
Şekil 4.50: Silika-B numunesinin FT-IR analizi.....	120
Şekil 4.51: Silika-C numunesinin FT-IR analizi.....	121
Şekil 4.52: Ticari Silika numunesinin FT-IR analizi.	122

Şekil 4.53: Silika destekli nikel katalizörünün (kırmızı) ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün (siyah) FT-IR analizi.	122
Şekil 5.1: Kerosen numunelerinin karşılaştırmalı kükürt analizi sonuçları.	167



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: MIL-DTL-25576E şartnamesine göre Roket Sınıfı Kerosenin kimyasal ve fiziksel özellikleri.	3
Tablo 2.1: Tipik kerosen havacılık yakıtları özellikleri.....	9
Tablo 2.2: Tipik roket sınıfı kerosen yakıtların bazı özellikleri.	11
Tablo 2.3: Kerosen havacılık ve uzay yakıtları için teknik özellik gereksinimleri.	12
Tablo 2.4: Kerosen havacılık ve uzay yakıtlarının tipik hidrokarbon sınıfı kompozisyon karşılaştırması.	13
Tablo 2.5: GC-FIMS'e göre RP-1 numunesi bileşimi.	15
Tablo 2.6: Literatürdeki RP-1 yakıtlarının hidrokarbon sınıfı kompozisyonu.	16
Tablo 2.7: GC-MS ile tanımlanmış RP-1 numunesinin bileşenleri.	17
Tablo 2.8: GC-MS ile tanımlanmış RP-2 numunesinin bileşenleri.	17
Tablo 2.9: Bazı hidrojenasyon reaksiyonları.	25
Tablo 2.10: Literatürde incelenmiş çeşitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri.....	28
Tablo 2.11: Kerosen havacılık yakıtlarının özellik tahminleri için, kullanılan tekniğe göre oluşturulan korelasyon girişimleri.	32
Tablo 2.12: Kerosen havacılık yakıtlarının bileşim-özellikleri için çoklu doğrusal korelasyonlar.	34
Tablo 2.13: Shi ve diğ. [118]'nin analiz ettikleri bir havacılık kerosen yakıtı için temsili bileşen matrisi.	35
Tablo 2.14: Shi ve diğ. [118]'nin çalışmaları kapsamında elde ettikleri yakıt bileşimi-özellik korelasyonlarının model katsayıları.....	36
Tablo 2.15: Huber ve diğ. [120] roket sınıfı kerosen yakıtları için geliştirdiği temsili yakıt karışımların kompozisyonu.	39
Tablo 2.16: Huber ve diğ. [120] roket sınıfı kerosen yakıtları için geliştirdiği temsili yakıt karışımların bazı hesaplanmış özellikleri.	39
Tablo 2.17: Huber ve diğ. [123] kerosen havacılık yakıtı Jet-A için geliştirdiği temsili yakıt karışımların kompozisyonu.	40

Tablo 2.18: Huber ve diğ. [123] kerosen havacılık yakıtı Jet-A için geliştirdiği temsili yakıt karışımların bazı hesaplanmış özellikleri.	41
Tablo 2.19: Yi ve diğ. [128] ve Zheng ve diğ. [127] Çin kerosen havacılık yakıtı RP-3 kerosen için geliştirdiği temsili yakıt karışımların kompozisyonu.....	42
Tablo 2.20: Wood ve diğ. [134] JP-4 ve JP-5 için geliştirdiği temsili yakıt karışımları.	43
Tablo 2.21: Schulz'un [135] JP-8 için geliştirdiği temsili yakıt karışımı.....	44
Tablo 2.22: Farmer ve diğ. [136] roket sınıfı kerosen RP-1 için geliştirdiği temsili yakıt karışımı.	45
Tablo 3.1: Hidrojenasyon süresince gerçekleşen basınç değişimi.....	66
Tablo 3.2: Geliştirilen algoritmadaki örnek bir çaprazlama işlemi.	78
Tablo 3.3: Geliştirilen genetik algoritmanın parametreleri.	80
Tablo 4.1: Numunelerin isimlendirilmesi.....	81
Tablo 4.2: ¹ H-NMR bant aralıkları ve karşılık gelen hidrojen türleri.	83
Tablo 4.3: Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan numunelerin ve hidrojenasyon katalizörlerinin; BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sonuçları.	102
Tablo 4.4: Floresan indikatör adsorpsiyonuna göre hidrokarbon tipleri dağılımı.	123
Tablo 4.5: Distilasyon testi sonuçları.	125
Tablo 4.6: Yoğunluk ölçümü sonuçları.	126
Tablo 4.7: Kinematik viskozite ölçümü sonuçları.	127
Tablo 4.8: Parlama noktası ölçümü sonuçları.	127
Tablo 4.9: Donma noktası ölçümü sonuçları.	128
Tablo 4.10: Net yanma ısısı tayini sonuçları.	129
Tablo 4.11: Kerosen numunelerinin kükürt analizi sonuçları.	129
Tablo 4.12: RP-1, RP-2, JP-5 ve JP-8'in kükürt miktarı limitleri.	131
Tablo 4.13: Kerosen numunelerinin merkaptan kükürt analizi sonuçları.....	131
Tablo 4.14: 1. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	134
Tablo 4.15: 2. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	136
Tablo 4.16: 3. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	138

Tablo 4.17: 4. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	140
Tablo 4.18: 5. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	142
Tablo 4.19: 6. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	144
Tablo 4.20: 7. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	146
Tablo 4.21: 8. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	148
Tablo 4.22: 9. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	150
Tablo 4.23: 10. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.	152
Tablo 5.1: Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının 6 bölgedeki yüzde değerleri.	157
Tablo 5.2: Hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numunelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının 8 bölgedeki yüzde değerleri.	161
Tablo 5.3: Kerosen numunelerinin yakıt analizi sonuçları.	164
Tablo 5.4: Kodun elde ettiği en iyi 10 sonuç.	170

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

C_n	: n-Parafin bileşiğin kütle fraksiyonu
C_{iso}	: İzoparafın bileşiğin kütle fraksiyonu
C_{cycl}	: Sikloparafın bileşiğin kütle fraksiyonu
C_{ar}	: Aromatik bileşiğin kütle fraksiyonu
D	: Yoğunluk
H_{nc}	: Net yanma ısısı
T_{fl}	: Parlama noktası
T_{fr}	: Donma noktası
T₁₀	: Distilat hacminin % 10'nun kaynadığı sıcaklık
T₉₀	: Distilat hacminin % 90'nın kaynadığı sıcaklık

Kısaltmalar

Açıklama

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
GA	: Genetik Algoritma
GC-FIMS	: Gas Chromatography-Field Ionization Mass Spectrometry
GC-MS	: Gas Chromatography Mass Spectrometry
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
IR	: Infrared
ISP	: Spesifik İtki
JP	: Jet Propellant
MIL-DTL	: Military Detail
MIL-P	: Military Specification Propellant
MLR	: Çoklu Doğrusal Regrasyon
MMT	: Montmorillonit
NASA	: Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PIONA	: Parafinler, İzoparafinler, Olefinler, Naftenler ve Aromatikler
PLS	: Kısmi En Küçük Kareler

RG-1	: Rus Roket Sınıfı Kerosen
RHA	: Pirinç Kabuğu Külü
RP-1	: Rocket Propellant-1
RPM	: Revolutions Per Minute
SAP	: Doymuş, Aromatik, Polar
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
SARA	: Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TLC-FID	: Thin-Layer Chromatography And Flame Ionization Detection
TUA	: Türkiye Uzay Ajansı
TÜPRAŞ	: Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-ışını Floresans
YSA	: Yapay Sinir Ağı

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[TÜRK ROKET SINIFI KEROLEN YAKITI GELİŞTİRİLMESİ]

[Hasan KÖMÜRCÜ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Danışman : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR]

Roketlerde gerekli itme gücünü sağlamak için son 60 yıldır, kerosenden üretilen sıvı yakıtlar kullanılmaktadır. Roket motorlarındaki sınırlamalar, RP-1'in gelişmesine yol açmıştır. MIL-P-25576 olarak üretilen bu sıvı genel türbin havacılık yakıtlarına göre; çok daha dar yoğunluk ve uçuculuk aralığına, çok daha düşük kükürt, olefin ve aromatik içeriğe sahiptir. RP-1 gibi yakıtların; kükürt, olefin ve aromatik içeriği önemli ölçüde azaltılabilir. Bu azaltma, metal korozyonu ve erozyon etkilerini belirgin şekilde düşürür ve bu nedenle çok kullanımlı roket motorlarına daha uygundur. Kükürt içeriğinde yapılan düşürme ile RP-2 oluşturulmuştur. RP-1 ve RP-2'nin aromatik içeriği sınırı şartnamelerde aynı olmasına rağmen, RP-2'de genellikle daha düşük aromatik içerik bulunur.

RP-1 günümüzde de itici sistemlerde yaygın olarak kullanılmaya devam eden bir hidrokarbon yakıttır. Elon Musk'ın uzay keşif teknolojileri şirketi SpaceX'in geliştirdiği Falcon 1, Falcon 9 ve Falcon Heavy uzay fırlatma araç/roket sistemleri tekrar kullanılabilir olarak tasarlanmıştır. Ve bu sistemlerde kullanılan Merlin motorlarında roket itici olarak RP-1 ve sıvı oksijen kullanılmaktadır.

Türkiye, havacılık ve uzay araştırmalarını yönetmek amacıyla 13 Aralık 2018'de Türkiye Uzay Ajansı'nı (TUA) kurmuş ve 9 Şubat 2021 tarihinde Milli Uzay Programını kamuoyuna tanıtmıştır. Programa göre Türkiye'nin uzay hedefleri arasında 2023 yılında Ay'a sert iniş ve 2028 yılında yumuşak iniş yapmak bulunmaktadır. Bu faaliyetler kapsamında sıvı roket yakıtı,

savunma sanayi ve uzay teknolojisinin geliştirilmesi için en önemli sarf malzemelerinden biridir. Tüm gelişmiş ülkeler kendi sıvı roket yakıtını geliştirmişlerdir (Amerika Birleşik Devletleri RP-1 ve RP-2'yi, Rusya RG-1'i, Çin RP-3'ü). Savunma sanayi açısından büyük yol kat eden Türkiye'nin kerosen bazlı ya da farklı yapıda kendi sıvı roket yakıtını geliştirmesi kritik önemdedir.

Kerosen havacılık yakıtları jet motorlu uçaklarda kullanılan yakıtlardır. Bu yakıtlar jet yakıtları olarak da bilinir. Kerosen havacılık yakıtları, sivil jet yakıtları ve askeri jet yakıtları olarak ikiye ayrılabilir. Askeri jet yakıtı olarak her devletin askeri amaçlı jet yakıtı şartnamesi vardır. Çeşitli jet yakıtı şartnameleri oluşturulmuş, bunlardan bazıları gelişen teknolojilere paralel olarak iptal edilmişlerdir. Halen en fazla kullanılmakta olan askeri jet yakıtları JP-5 ve JP-8'dir.

Tez kapsamında Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı geliştirilmesi çalışmalarına katkı sağlanması amacıyla Türk petrollerinden elde edilmiş ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğinin azaltılmasının; roket sınıfı kerosenler olan RP-1, RP-2'nin ve havacılık kerosenleri olan JP-5, JP-8'in şartname özelliklerine etkisi ve şartname sınırlarına yakınlığı incelenmiştir. Çalışmada; SARA analizi ya da kromatografik analiz yöntemlerinden farklı olarak kolon ile çözücü kullanılmaksızın ya da çok düşük miktarda çözücü kullanılarak ayırma yapılmış, böylece ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriği azaltılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak Ticari Silika Jel, γ -Alümina, pirinç kabuğu külünden elde edilen Silika-A, Silika-B, Silika-C numuneleri kullanılmıştır. Bu kolon dolgu maddelerinin ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğini azaltma kapasitesi incelenmiştir. Ayrıca ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile ham kerosen beraber geçirilerek elde edilmiş kerosen numunesi; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile, sonikatörde NaOH ile işlem gördürülmüştür. Bu işlemlerin aromatik fraksiyonlara ve kükürt içeriğine etkisi incelenmiştir.

Kerosenden aromatik yapıların doyurulması amacıyla kesikli bir çelik reaktörde farklı miktarlarda ham kerosen ile, silika destekli nikel ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörleri kullanılarak hidrojenasyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen numunelerin aromatik fraksiyonları ve parafin yapıları içeriği incelenmiştir.

Ham kerosene uygulanan işlemlerle elde edilen numunelerin ^1H NMR analizi ve yakıt analizleri yapılmıştır. ^1H NMR ile hidrojen miktarı ve bu hidrojenlerin moleküler yapılar içerisinde bulundukları mevkiler belirlenmiştir. Böylece numunelerin doymuş, naftenik ve aromatik hidrojen değişimleri tespit edilmiştir. Yakıt analizleri kapsamında kerosen numunelerine; Hidrokarbon Tipleri Dağılımı, Distilasyon, Yoğunluk, Kinematik Viskozite, Parlama Noktası, Donma Noktası, Net Yanma Isısı, Merkaptan Kükürt Miktarı ve Toplam Kükürt Miktarı ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlara göre kolon dolgu maddelerinin yakıt analizi kapsamındaki özelliklere etkisi belirlenmiştir. Kullanılan kolon dolgu maddelerine ve hidrojenasyon katalizörlerine; BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı, XRD, FT-IR analizleri yapılmıştır. Bunlara ek olarak pirinç kabuğu küllerine ve silika numunelerine Termal Analiz (TGA-DTA) gerçekleştirilmiştir.

Kerosen numunelerinin ^1H NMR ve kükürt analizi sonuçlarına göre; BB, LL, TT, MM, MM-2 ve NN numunelerinin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriği Ham Kerosen'e göre daha düşüktür. ^1H NMR spektrumu belirlenen 14 kerosen numunesi içerisinde en düşük % aromatik hidrojen yapılarına MM-2 numunesi sahiptir. TT numunesinin proton NMR spektrumunda tüm alan içerisinde 2 ppm'den sonraki alan % 8,74'tür, MM-2 numunesi için bu durum % 6,78'tir. MM-2 numunesi, TT numunesinin hidrokarbon tipleri dağılımı analizi sonucu belirlenen %

13,6 hacimce aromatik fraksiyonlarından daha düşük bir değere sahiptir. MM-2'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 3130 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-C dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 74,3'lük azalma olmasını sağlamıştır.

1100 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisinin pH 2'ye gelene kadar 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen Silika-C numunesi, aromatik fraksiyonlar ve kükürt bileşiklerinin azaltılması açısından en iyi sonuçları vermiştir. İkinci en iyi sonuç, çözücü kullanılmaksızın Ticari Silika Jel dolu kolon uygulaması ile elde edilmiştir. En iyi sonuçların elde edildiği MM-2 ve TT kerosen numuneleri yine de RP-1 ve RP-2 yakıt sınırları içerisinde değildir. Fakat JP-8 sınırları içerisinde olduğu söylenebilir. Ham Kerosenin, aromatik fraksiyonlarının ve kükürt içeriğinin RP-1, RP-2 değerlerine düşürülmesi için kolonun polaritesini artırıcı uygulamalar üzerinde çalışmalar sürdürülebilir.

Hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numunelerin genel olarak parafinik grupları ham kerosene göre artmıştır. 20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyonu sonucu elde edilen numune olan P-21, en yüksek artış olan numunedir. Proton NMR sonuçlarına göre P-21 numunesinin; parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen grupların % oranı ham kerosene göre 4,5 kattan daha fazladır ve aromatik hidrojen yapıları % oranı 2 kat daha düşüktür. Ayrıca, hidrojenasyon sonunda elde edilen parafin yapıları yoğun numunelerin hepsi oda sıcaklığında katı haldedir. Bu nedenle devam eden araştırmaların kapsamı, Stanford Tahrik ve Uzay Keşif Grubu gibi çalışma takımlarının üzerinde yoğunlaştığı hibrit roket motorlarında kullanılan parafin yapılı hibrit roket yakıtlarına (SP-1) genişletilebilir.

Tez çalışmasının diğer kısmında MATLAB programında net yanma ısısı optimize Temsili Roket Yakıtı Karışım Modelleri oluşturmak için genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. RP-1 ve RP-2 gibi yakıtlar yüzlerce bileşenin kompleks karışımlarıdır ve bu yakıtların termofiziksel özelliklerinin modellenmesi için her bir bileşenin modellenmesi uygulanabilir değildir. Bunun yerine, temsili yakıt karışım kavramını kullanılmaktadır. Literatürdeki farklı RP-1 ve RP-2 numunelerin analizlerinden belirlenen bileşikler listelenmiş, listelenen bileşikler n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin olarak gruplara ayrılmış, gruplara ayrılan bu bileşiklerin özellikleri genetik algoritmada veri seti olarak kullanılarak Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri elde edilmiştir.

Kodun 100 kez çalıştırılması ile oluşan tüm sonuçlar içerisinde en yüksek net yanma ısısı değeri 18.681,53 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edilmiştir. Net yanma ısısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1274 n-pentadekan, 0,4832 2,6-dimetildekan, 0,3831 1-heksil-3-metilsiklopentan, 0,0036 1-metilnaftalin ve 0,0026 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8002 (60/60 °F), parlama noktası 63,60 °C, donma noktası -78,36 °C, T₁₀ sıcaklığı 198,00 °C ve T₉₀ sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen en yüksek net yanma ısısı değerine sahip temsili yakıt karışımı ya da kodun 5 grup için en fazla atadığı bileşikler içeren karışım, Türk Roket Sınıfı Kerosen için temsili yakıt karışımı olarak denenebilir. Özgül ağırlığı, parlama noktasını ve donma noktasını optimum değerler veren karışım; ihtiyaca göre özel yakıt uygulamaları için denenebilir. |

Şubat 2022, [191] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Roket sınıfı kerosen yakıtı, RP-1, RP-2, temsili yakıt karışım modelleri, genetik en iyileştirme]



SUMMARY

Ph.D. THESIS

TURKISH ROCKET GRADE KEROSENE PROPELLANT DEVELOPMENT

Hasan KÖMÜRCÜ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

For the last 60 years, liquid fuels produced from Kerosene have provided the necessary thrust in rockets. Limitations in rocket engines led to the development of the RP-1. According to this general liquid turbine, aviation fuels produced as MIL-P-25576 have a much narrower density and volatility range and lower sulfur, olefin, and aromatic content. The sulfur, olefin, and aromatic content of fuels such as RP-1 can be significantly reduced. Therefore, this reduction substantially reduces metal corrosion and erosion effects and is better suited to multi-use rocket engines. RP-2 was formed by reducing the sulfur content. Although the aromatic content limit of RP-1 and RP-2 is the same in the specifications, RP-2 usually has a lower aromatic content.

Falcon 1, Falcon 9, and Falcon Heavy space launch rocket systems developed by SpaceX, the space exploration technologies company, are designed to be reusable. And in the Merlin engines used in these systems, RP-1 and liquid oxygen are used as rocket fuels. RP-1 is a hydrocarbon fuel that continues to be widely used in propulsion systems today.

Recently, the Turkish State established the Turkish Space Agency (TUA) in 2018 to manage aviation and space research and introduced the Turkish National Space Program to the public in 2021. According to the program, Turkey's space goals include a hard landing and soft landing on the Moon by 2023 and 2028. Within the scope of these activities, liquid rocket fuel is one of the most critical consumables for developing the defense industry and space technology. It is

vital that Turkey, which has come a long way in the defense industry, build its liquid rocket fuel based on Kerosene. All developed countries have developed their liquid rocket fuel (United States RP-1 and RP-2, Russia RG-1, China RP- 3). Kerosene aviation fuels are used in jet-powered airplanes. These fuels are also known as jet fuels, divided into civilian and military jet fuels. The most widely used military jet fuels at present are JP-5 and JP-8. Every developed country has an army jet fuel specification as military jet fuel.

The scope of this thesis is to develop a unique Turkish Rocket Grade Fuel with a modified Kerosene. The chemical and physical properties of rocket grade kerosene RP-1, RP-2, and aviation kerosene JP-5, JP-8 on specification properties and their proximity to specification limits were investigated. In the study, unlike SARA analysis or chromatographic analysis methods, separation was made by column without using a solvent or using a very low amount of solvent, thus reducing the aromatic fractions and sulfur content of crude Kerosene. Silica-A, Silica-B, Silica-C samples produced from rice husk ash and Commercial Silica Gel, γ - Alumina were used as an adsorbent for removing the aromatic content of the Kerosene. The aromatic fractions of crude Kerosene and these column fillers' sulfur content reduction capacity were investigated.

The aromatic molecules of the kerosene samples were also adsorbed in a column filled with commercial silica gel. Then, the de-aromatized Kerosene was treated with montmorillonite, acid modification montmorillonite, zinc-montmorillonite (with acid modification), NaOH in a sonicator. The effects of the treatment processes on aromatic fractions and sulfur content were investigated by analytical chemistry techniques such as ^1H NMR and XRF.

The Kerosene was also subjected to hydrogenation in a batch steel reactor with silica-supported nickel and kieselguhr-supported nickel-sulfur catalysts, to saturate the aromatics and hydroaromatic molecule rings further, After the reaction was completed, the aromatic and paraffin content of the hydrogenated Kerosene were examined with ^1H NMR.

^1H NMR analysis and fuel analyzes of the samples obtained by the processes applied to raw Kerosene were performed. Within the scope of fuel analysis, kerosene samples; Hydrocarbon Types Distribution, Distillation, Density, Kinematic Viscosity, Flash Point, Freezing Point, Net Heat of Combustion, Mercaptan Sulfur Amount, and Total Sulfur Amount were measured. The hydrogen amount and the locations of these hydrogens in the molecular structures were determined by ^1H NMR. Thus, the samples' saturated, naphthenic, and aromatic hydrogen changes were determined.

Therefore, the effect of column fillers on the properties within the scope of fuel analysis was determined. BET Surface Area and Pore Distribution, XRD, FT-IR analyses were performed to the column fillers and hydrogenation catalysts used. In addition, Thermal Analysis (TGA-DTA) was performed on rice husk ashes and silica samples.

According to the ^1H NMR and sulfur analysis of the kerosene samples, aromatic fractions and sulfur content of BB, LL, TT, MM, MM-2, and NN samples are lower than Crude Kerosene.

The Proton NMR spectrum of 14 kerosene samples was determined. Among them, the MM- 2 sample has the lowest percent aromatic hydrogen structures. In the proton NMR spectrum of the TT sample, the area after two ppm in the whole area is 8.74%; for the MM-2 sample, this is 6.78%. The MM- 2 sample has a lower value than the 13.6% vol.% aromatic fractions determined due to the hydrocarbon types of distribution analysis of the TT sample. The sulfur

content of MM-2 is 3130 ppm lower than Crude Kerosene. Passing Crude Kerosene through a Silica-C filled column resulted in a 74.3% reduction in sulfur content. Silica-C samples gave the best results in terms of the reduction of aromatic fractions and sulfur compounds

The second-best result was obtained with commercial Silica Gel-filled column application without using a solvent. The best results of MM-2 and TT kerosene samples are still not within the RP-1 and RP-2 fuel limits. But it can be said that it is within the limits of JP-8. To reduce the crude Kerosene, aromatic fractions, and sulfur content to RP-1, RP-2 values, studies can be continued on applications that increase the polarity of the column. The paraffinic content of Kerosene increased after hydrogenation. P-21, the sample obtained from the 20 ml crude kerosene hydrogenation with kieselguhr supported nickel-sulfur catalyst at 5 bar H₂ initial pressure, is the sample with the highest increase. According to proton NMR results, P-21 sample; % ratio of paraffinic methylene, beta methyl, epsilon methylene groups is more than 4.5 times compared to Crude Kerosene and % ratio of aromatic hydrogen structures is two times lower. In addition, all samples with dense paraffin structures obtained at the end of hydrogenation are solid at room temperature. For this reason, the scope of ongoing research can be extended to hybrid rocket propellants (SP-1) used in hybrid rocket engines, which work teams such as the Stanford Propulsion and Space Exploration Group are focusing on.

In the other part of the thesis, a genetic algorithm code was developed in MATLAB to generate net heat of combustion optimized Surrogate Rocket Fuel Mixture Models. Fuels such as RP-1 and RP-2 are complex mixtures of hundreds of components, and it is not feasible to model each component for modeling the thermophysical properties of these fuels. Instead, the concept of surrogate fuel mixture is used.

The compounds determined from the analyzes of different RP- 1 and RP-2 samples in the literature are listed, and the listed compounds are divided into groups as n-paraffin, iso-paraffin, naphthene, aromatic, and olefin.

Using these compound class and their properties as a data set in the genetic algorithm, quintuple surrogate fuel mixture models with optimized net combustion heat have been obtained for Turkish Rocket Grade Kerosene Fuel.

Among all the results obtained by running the code 100 times, the surrogate fuel mixture with the highest net heat of combustion value of 18,681.53 BTU/lb was obtained. The representative fuel mixture with the highest net heat of combustion; It has mass fractions of 0.1274 n-pentadecane, 0.4832 2,6-dimethyldecane, 0.3831 1-hexyl-3- methyl cyclopentane, 0.0036 1-methylnaphthalene, and 0.0026 4-methyl-4-undecene. For this representative fuel mixture, the specific gravity is 0.8002 (60/60 °F), flash point 63.60 °C, freezing point -78.36 °C, T₁₀ temperature 198.00 °C, and T₉₀ temperature 266.85 °C was calculated as.

The surrogate fuel mixture with the highest net heat of combustion value obtained, or the mixture containing the compounds assigned by the code for the five groups at most, can be tried as a representative fuel mixture for Turkish Rocket Grade Kerosene. The mixture gives optimum values of specific gravity, flash point, and freezing point; It can be tried for special fuel applications according to need. |

February 2022, |191| pages.

Keywords: Rocket grade kerosene propellant, RP-1, RP-2, surrogate mixture models for fuels, genetic optimization



1. GİRİŞ

Roket, momentum prensibine göre çalışan yüksek enerjili yakıtlar ile itki oluşturan motorlara verilen isim olarak adlandırılmaktadır [1]. Modern roket motorları sıvı ya da katı yakıt paketiyle çalışabilir, ancak sıvı yakıt paketi daha kolay kontrol edilebilir ve daha esnektir [2]. İlk roket uçuşu testinde oksijen ve benzinden oluşan bir sıvı yakıt paketi kullanılmıştır. O zamandan beri başlıca; sıvı oksijen ile alkol/su, oksijen ile hidrojen ya da oksijen ile kerosen bazlı pratik sıvı yakıt paketleri kullanılmaktadır [3, 4]. Oksijen ile hidrojen yakıt paketi, spesifik itki açısından yaygın olarak kullanılan en yüksek performanslı itici karışım olmasına rağmen sıvı hidrojen ile ilişkili tehlikeler vardır ve kerosene kıyasla çok düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Geliştirilen ilk oksijen ile kerosen yakıt paketlerinde, kerosen bileşeni olarak JP-4 gibi türbin havacılık yakıtlarını kullanılmıştır. Ancak havacılık yakıtları, efektif roket iticiler için yeterince dar özellik seti (yoğunluk, uçuculuk, kimyasal bileşenler, yanma entalpisi gibi) ile üretilmemiştir.

Roketlerde gerekli itme gücünü sağlamak için son 60 yıldır, kerosenden üretilen sıvı yakıtlar kullanılmaktadır. Sıvı roket yakıtları, katı yakıtlara göre kullanımı ve yönetimi daha kolaydır. Roketlerde kullanılan sıvı yakıt, akış hızı kontrol edilerek motor gücü ayarlanabilir. Katı yakıtlarda ise, yanma başladığı andan sonra durdurulamaz ve katı yakıt bitene kadar yanmaya devam eder. Sıvı yakıtlı roket motorlarında, yakıt sıvı oksijen bakımından zengin bir ortamda yakılır. Roketlerde yakıt, yanma odasına girmeden önce yüksek sıcaklıklara karşılaşır. Yüksek sıcaklık etkisi sıvı yakıtta kısmen piroliz (ısı parçalanma ve kondenzasyon reaksiyonları) sonucu kurum oluşabilir. Bu nedenle, roket yakıtları yüksek ısı kararlılığına sahip moleküllerden oluşturulmalıdır.

Roket motorlarındaki sınırlamalar, RP-1'in (Roket İtici-1 ya da Roket Yakıtı-1) gelişmesine yol açmıştır. MIL-P- 25576 olarak üretilen bu sıvı genel türbin havacılık yakıtlarına göre; çok daha dar yoğunluk ve uçuculuk aralığına, çok daha düşük kükürt, olefin ve aromatik içeriğe sahiptir [5]. Ayrıca yüksek yoğunluklu, temiz yanma, kolay kullanım özellikleri ile jet yakıtlarına göre daha yüksek itici gücüne sahiptir. RP-1'in önceki analizleri; parafin, olefin ve aromatik içeren bileşiklerin kompleks bir karışımı olduğunu ve kükürt içeriğinin 30 ppm'den düşük olduğunu göstermiştir. Son yıllarda roket motorlarını tek seferlik yerine defalarca kullanma isteği, sıvı roket iticilerinin kerosen bileşeninde yeniden düzenleme yapılmasına

neden olmuştur. RP-1 gibi yakıtların; kükürt, olefin ve aromatik içeriği önemli ölçüde düşürebilir. Ortaya çıkan yakıtlar, metal korozyonu ve erozyon etkilerini belirgin şekilde düşürür ve bu nedenle çok kullanımlı roket motorlarına daha uygundur. Kükürt içeriğinde yapılan düşürme ile RP-2 oluşturulmuştur. RP-1 ve RP-2'nin aromatik içeriği sınırı şartnamelerde aynı olmasına rağmen, RP-2'de genellikle daha düşük aromatik içerik bulunmaktadır [5, 6].

RP-1 günümüzde de itici sistemlerde yaygın olarak kullanılmaya devam eden bir hidrokarbon yakıttır. Elon Musk'ın uzay keşif teknolojileri şirketi SpaceX'in geliştirdiği Falcon 1, Falcon 9 ve Falcon Heavy uzay fırlatma araç/roket sistemleri tekrar kullanılabilir olarak tasarlanmıştır. Ve bu sistemlerde kullanılan Merlin motorlarında roket itici olarak RP-1 ve sıvı oksijen kullanılmaktadır [7].

Amerika Birleşik Devletleri Hava Kuvvetleri ve uzay teknolojisinden sorumlu kuruluşu olan NASA, RP-1 ve RP-2 standartlarını yeni gereksinimlere göre farklılaştırmaktadır. Güncel olarak Roket Sınıfı Kerosen için Tablo 1.1'de olan MIL-DTL-25576E şartnamesi [8] kullanılmaktadır. Bu şartname tüm dünyada takip edilen ve uygulanan temel standarttır. Bu şartnameye uyan hidrokarbon karışımları Roket Sınıfı Kerosen olarak kabul edilmektedir.

Türkiye, havacılık ve uzay araştırmalarını yönetmek amacıyla 13 Aralık 2018'de Türkiye Uzay Ajansı'nı (TUA) kurmuş ve 9 Şubat 2021 tarihinde Milli Uzay Programını kamuoyuna tanıtmıştır. Programa göre Türkiye'nin uzay hedefleri arasında 2023 yılında Ay'a sert iniş ve 2028 yılında yumuşak iniş yapmak bulunmaktadır [9]. Türkiye'nin ilerleyen yıllarda roket fırlatma teknolojisi geliştirmek amacıyla atacağı adımlar için sıvı roket yakıtı gerekmektedir. Bu faaliyetler kapsamında sıvı roket yakıtı, savunma sanayi ve uzay teknolojisinin geliştirilmesi için en önemli sarf malzemelerinden biridir. Ve sıvı roket yakıtının uluslararası sözleşmeler gereği serbest ticareti yapılmamaktadır. Bundan dolayı tüm gelişmiş ülkeler kendi sıvı roket yakıtını geliştirmişlerdir (Amerika Birleşik Devletleri RP-1 ve RP-2'yi, Rusya RG-1'i, Çin RP-3'ü). Savunma sanayi açısından büyük yol kat eden Türkiye, sıvı roket yakıtı bakımından dışa bağımlıdır. Bu amaçla, Türkiye'nin kerosen bazlı ya da farklı yapıda kendi sıvı roket yakıtını geliştirmesi kritik önemdedir.

Tablo 1.1: MIL-DTL-25576E şartnamesine göre Roket Sınıfı Kerosenin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Özellik	Limitler		ASTM Test Metodu
	RP-1	RP-2	
Distilasyon			D 86
İlk Kaynama Noktası, °F	-	-	
Buharlaştırma Aralığı, 10 %, °F	365-410	365-410	
Buharlaştırma Aralığı, 50 %, °F	-	-	
Buharlaştırma Aralığı, 90 %, °F	-	-	
Sonlanma Noktası, °F	≤ 525	≤ 525	
Kalıntı, %Hacim	≤ 1,5	≤ 1,5	
Distilasyon Kayıpları, %Hacim	≤ 1,5	≤ 1,5	
Özgül Ağırlık, 60/60 °F	0,799-0,815	0,799-0,815	D 1298
Mevcut Gum, mg/100ml	≤ 1	≤ 1	D 381
Kükürt, Toplam, mg/Kg	≤ 30	≤ 0,1	D 5623
Merkaptan Kükürt, mg/Kg	≤ 3	-	D 3227
Donma Noktası, °F	-60 maksimum	-60 maksimum	D 2386
Isı Değeri: Yanma net Isısı, BTU/lb	≥ 18.500	≥ 18.500	D 240
Viskozite, -30°F, cSt	≤ 16,5	≤ 16,5	D 445
Aromatikler, %Hacim	≤ 5,0	≤ 5,0	D 1319
Olefinler, %Hacim	≤ 2,0	≤ 1,0	D 1319
Hidrojen İçeriği, %Kütle	≥ 13,8	≥ 13,8	D 3343
Bakır Şerit Korozyonu	≤ 1	≤ 1	D 130
Su Reaksiyon Arayüzü	-	-	D 1094
Parlama Noktası, °F	≥ 140	≥ 140	D 93
Termal Kararlılık (JFTOT)			D 3241
JFTOT, 5 saat içinde basınç düşüşünde değişim, mm Hg	-	-	
JFTOT, delta TDR Spun	-	-	
Katı Parçacık, mg/gal	≤ 1,0	≤ 1,0	D 5452

Kerosen havacılık yakıtları jet motorlu uçaklarda kullanılan yakıtlardır. Bu yakıtlar jet yakıtları olarak da bilinir. Jet yakıtındaki hidrokarbonların hemen hepsi parafin, naften veya aromatik yapıdadır. Aynı tipteki jet yakıtlarının değişik bazı özellikleri, bu üç gruptaki hidrokarbonların farklı oranlarda bulunmasından ileri gelir; bu farklılıklar yakıtın özelliklerini ve bir türbin motorundaki performansını etkiler. Kerosen havacılık yakıtları, sivil jet yakıtları ve askeri jet yakıtları olarak ikiye ayrılabilir. Sivil jet yakıtları; Amerika’da ASTM D 1655 (Jet A and Jet A-1 ve Jet B), İngiltere’de DERD 2494 (Jet A-1), Kanada’da CGSB (Jet B), Rusya’da GOST (TS-1, T-1, T-2, RT) şartnamelerini sağlayan yakıtlardır. Askeri jet yakıtı olarak her devletin

askeri amaçlı jet yakıtı şartnamesi vardır. Çeşitli jet yakıtı şartnameleri (JP-1*, JP-2*, JP-3*, JP-4, JP-5, JP-6*, JPTS, JP-7, JP-8) oluşturulmuş, bunlardan bazıları (*) gelişen teknolojilere paralel olarak iptal edilmişlerdir. Halen en fazla kullanılmakta olan askeri jet yakıtları JP-5 ve JP-8'dir [10].

Tez kapsamında Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı geliştirilmesi çalışmalarına katkı sağlanması amacıyla Türk petrollerinden elde edilmiş ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğinin azaltılmasının; roket sınıfı kerosenler olan RP-1, RP-2'nin ve havacılık kerosenleri olan JP-5, JP-8'in şartname özelliklerine etkisi ve şartname sınırlarına yakınlığı incelenmiştir.

Ham petrol bileşenlerini polarizasyonlarına ve polaritelerine göre ayıran SARA (Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten) analizinde ya da kromatografik analiz yöntemlerinde kolon içerisinde sabit faz ile yüksek miktarda çözücü (genelde 40:1 oranında) kullanılarak sadece petrol fraksiyonlarının varlığı ve miktarı tespit edilmektedir. Bu analiz yöntemlerinden farklı olarak tez çalışmasında, kolon ile çözücü kullanılmaksızın ya da çok düşük miktarda çözücü kullanılarak ayırma yapılmış, böylece ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriği azaltılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak Ticari Silika Jel, γ -Alümina, pirinç kabuğu külünden elde edilen Silika-A, Silika-B, Silika-C numuneleri kullanılmıştır. Bu kolon dolgu maddelerinin ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğini azaltma kapasitesi incelenmiştir. Ayrıca ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile ham kerosen beraber geçirilerek elde edilmiş kerosen numunesi; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile, sonikatörde NaOH ile işlem gördürülmüştür. Bu işlemlerin aromatik fraksiyonlara ve kükürt içeriğine etkisi incelenmiştir.

Kerosenden bazı çift bağ ve aromatik halkaların doyurulması, hetero-atomların uzaklaştırılması için hidrojenasyon işlemleri yapılmaktadır. Hidrodearomatizasyon aromatikleri doyurmak amacıyla üstün yanma özelliklerine sahip yakıt üretmek için oldukça aktif soy metal katalizörleri kullanılarak reaksiyonların hafif koşullarda gerçekleşmesine izin verir [11]. Çalışma kapsamında kesikli bir çelik reaktörde farklı miktarlarda ham kerosen ile, silika destekli nikel ve kizelgur (diatomit) destekli nikel-sülfür katalizörleri kullanılarak hidrojenasyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen numunelerin aromatik fraksiyonları ve parafin yapıları içeriği incelenmiştir.

Kerosenden elde edilen numunelerin ^1H NMR analizi ve yakıt analizleri yapılmıştır. ^1H NMR ile hidrojen miktarı ve bu hidrojenlerin moleküler yapılar içerisinde bulundukları mevkiler belirlenmiştir. Böylece numunelerin doymuş, naftenik ve aromatik hidrojen değişimleri tespit edilmiştir. Yakıt analizleri kapsamında kerosen numunelerine; Hidrokarbon Tipleri Dağılımı, Distilasyon, Yoğunluk, Kinematik Viskozite, Parlama Noktası, Donma Noktası, Net Yanma Isısı, Merkaptan Kükürt Miktarı ve Toplam Kükürt Miktarı ölçümleri yapılmıştır. Böylece kolon dolgu maddelerinin yakıt analizi kapsamındaki özelliklere etkisi belirlenmiştir. Kullanılan kolon dolgu maddelerine ve hidrojenasyon katalizörlerine; BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı, XRD, FT-IR analizleri yapılmış, bunlara ek olarak pirinç kabuğu küllerine ve silika numunelerine Termal Analiz (TGA-DTA) gerçekleştirilmiştir.

Kolon dolgu maddesi olarak silika numuneleri; atık konumundaki pirinç kabuğundan elde edilebilmesi, yerli imkanlarla temin edilebilmesi, işlem gördükten sonra çözücü ile temizlenip tekrar kullanılabilmesi açılarından tercih edilmiştir. Atık konumundaki pirinç kabuklarından elde edilen silika numunelerinin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğini azaltma kapasitesi, ham kerosenin katma değeri yüksek roket sınıfı kerosene dönüştürmede maliyet açısından da büyük avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

Kerosen yakıtların kimyasal bileşimi karmaşıktır ve bileşimdeki değişikliklerin yakıt özelliklerini ve performansını etkilediği literatürdeki bazı çalışmalarda gösterilmiştir [12-14]. Yakıt bileşiminin değişkenliğinin nedenlerinin değerlendirilmesi, yakıt performansının kontrolü gibi noktalarda bileşimi daha iyi anlamak gerekmektedir [15-20]. Yakıt özelliklerinin ölçülmesi çok zaman alan ve maliyetli bir süreçtir. Bu nedenle; yakıtın kimyasal bileşimini kullanarak az miktarda yakıtı dayalı, yakıt özelliklerini tahmin edebilen algoritmalar geliştirmek çalışmaları yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Yakıt özelliklerinin, yakıtın kimyasal bileşiminden doğrudan etkilendiği gerçeği iyi bilinmektedir. Kimyasal bileşim-özellik ilişkilerini anlamak, istenen bileşime sahip yakıtlar elde etmek için yakıt üretimi sırasında geri bildirim mekanizması olarak hizmet edebilir. Bu amaçla Liu ve diğ. [21], 80 kerosen havacılık yakıtın bileşim ve fiziksel özelliklerini inceleyerek bileşim-özellik korelasyonları oluşturdular. Bu korelasyon denklemleri; yoğunluğu 0,8766, parlama noktasını 0,7484, donma noktasını 0,8958 ve net yanma ısısını 0,8932 güvenirlilik katsayısı değerlerinde tahmin edebilmektedir.

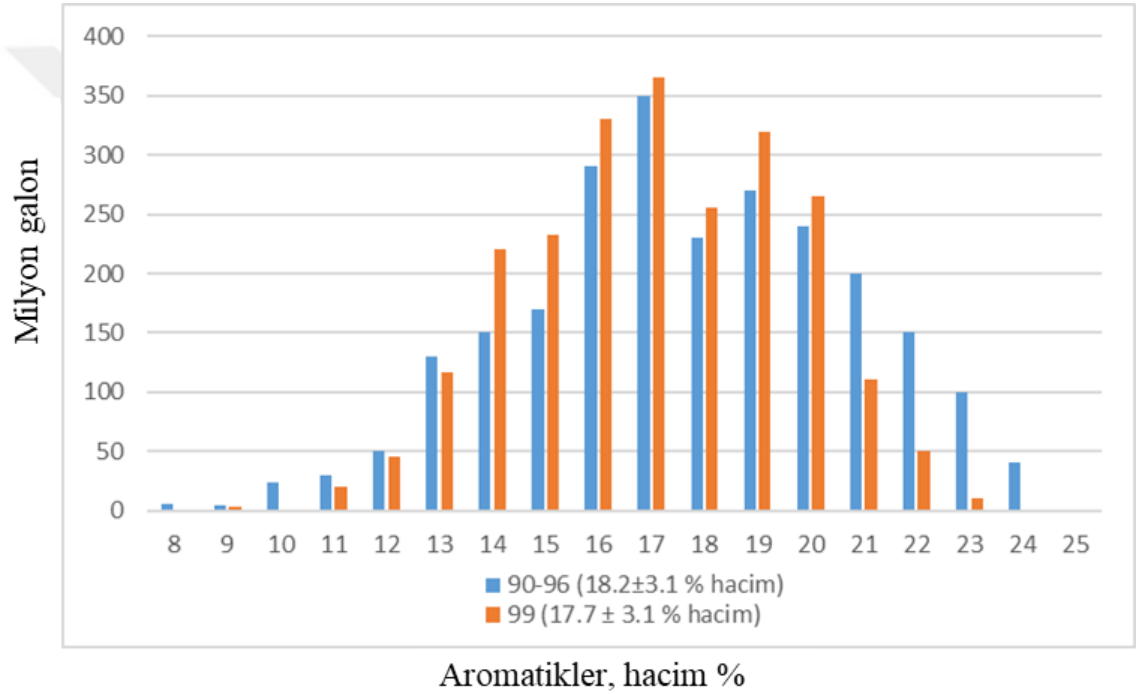
RP-1 ve RP-2 gibi yakıtlar yüzlerce bileşenin kompleks karışımlarıdır ve bu yakıtların termofiziksel özelliklerinin modellenmesi için her bir bileşenin modellenmesi uygulanabilir değildir. Bunun yerine, temsili yakıt karışım kavramını kullanılmaktadır. Genel ilke, gerçek kompleks yakıtın davranışını temsil etmek için genellikle 20'den az sayıda bileşenin karışımı kullanılmaktadır. Temsili yakıt karışımları bileşen sayısı bakımından farklılık gösterir ve çoğu özel amaçlar için tasarlanmıştır [22].

Tez çalışmasının diğer kısmında MATLAB programında net yanma ısısı optimize Temsili Roket Yakıtı Karışım Modelleri oluşturmak için genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. Meta sezgisel yöntemlerden biri olan genetik algoritma, kısa sürede optimuma yakın ya da optimum sonuca ulaşmayı sağladığı için tercih edilmiştir. Kod geliştirilirken, Liu ve diğ. [21] kerosen havacılık yakıtları için oluşturdukları bileşim-özellik korelasyon denklemlerinden faydalanılmıştır. Literatürdeki farklı RP-1 ve RP-2 numunelerin analizlerinden belirlenen bileşikler listelenmiş, listelenen bileşikler n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin olarak gruplara ayrılmış, gruplara ayrılan bu bileşiklerin özellikleri genetik algorithmada veri seti olarak kullanılarak Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri elde edilmiştir. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KEROSEN HAVACILIK VE UZAY YAKITLARI

Kerosen yakıtları, türbin motor uygulamaları (kerosen havacılık yakıtları) ve sıvı roket uygulamaları (roket sınıfı kerosen yakıtları) olarak ikiye ayrılabilir. Kerosen terimi, kaynama aralığı kabaca 150-300 °C (300-570 °F) arasında olan petrolün damıtılmış bir fraksiyonunu tarif etmek için kullanılır. Hidrokarbonların çeşitli yakıtlarda ortaya çıkan dağılımının bir örneği Şekil 2.1'de gösterilmektedir [23].



Şekil 2.1: Çeşitli kerosen yakıtları, dizel ve avgas için karbon sayısı dağılımı.

2.1.1. Kerosen Havacılık Yakıtları

Gaz türbini gelişiminin ilk öncüleri İngiltere'deki Whittle ve Almanya'daki Von Ohain, gaz türbinleri için yakıt seçiminde çok çeşitli seçeneklerle karşılaştılar. Whittle, dizel yakıtı kullanmayı düşünmesine rağmen dizelden daha düşük donma noktası gereksinimi nedeniyle kerosen kullanmıştır. Von Ohain ise başlangıçta hidrojen kullanmaya karar vermesine rağmen, ancak ihtirak sisteminin gelişimsel zorlukları sıvı yakıtı geçişe neden olmuştur [24]. Dünyanın ilk turbojet motorlu uçuşu 27 Ağustos 1939'da Heinkel 178 uçaklarında havacılık benzini kullanan bir uçakla yapılmış ve Whittle motorunun ilk uçuşu 15 Mayıs 1941'de yakıt olarak

kerosen kullanan bir Gloster Meteor uçağında gerçekleşmiştir. Turbo jetli motor geliştirmeye başlamasına rağmen Almanya; yüksek oktanlı yakıt sıkıntısı ve jet motorunun dizel yakıtla çalışabileceği düşüncesi nedeniyle 1943 yılına kadar jet motorlu uçak üretmemiştir [25].

II. Dünya Savaşı sona ermeden önce geliştirilen jet motorlarının çoğunda yakıt olarak konvansiyonel kerosen kullanılmıştır. Motorlar ve spesifikasyonlar geliştikçe, jet yakıt karakteristiklerinin zarfını sınırlamak için çeşitli yakıt özelliklerinin kilit önem taşıdığı anlaşılmıştır. Yüksek irtifa çalışmalarında (-65 F mertebesinde ortam sıcaklıklarında), yakıt donma noktasının dikkate alınması gerekiyordu. Ancak, donma noktası ne kadar düşükse uygun olan ham petrol çeşidi o kadar düşük olmaktaydı. Bu nedenle donma noktasının, kullanılabilirliğe karşı dengelenmesi gerekiyordu. Atomizasyon ve yüksek irtifada motoru çalıştırma, yakıt tanklarından kaynama ve sürüklenme kayıplarına karşı irtifada işlem görmesi gereken daha yüksek yakıt uçuculuğu (buhar basıncı) yardımı ile yapılmıştır [26]. 1940'ların sonunda ve 1950'lerin başında bu durumdan; ABD'de JP-4 (1950'de MIL-F-5624) olarak adlandırılan "geniş kesimli" benzin/kerosen karışımı, İngiltere'de DERD-2494 (ABD'de ASTM D 1655 şartnamesinde Jet A-1) olarak belirtilen -50 °C (-58 °F) donma noktasına sahip kerosen olarak iki yakıt ortaya çıkmıştır. Bu uygun donma noktasına sahip yakıtlara önemli bir araştırma çabasıyla ulaşılmıştır. Sivil havacılıkta tüm dünyada genellikle Jet A-1 veya eş değeri kullanılmaktadır. Askeri uçaklarda 1980'lere kadar JP-4 kullanılmış, daha sonra JP-8'e dönüştürülerek kullanılmaya devam edilmiştir. Bu dönüşüm, öncelikle uçakların güvenliğini artırmak için gerçekleşmiştir. Aslında JP-8 (MIL-T-83133), askeri olarak belirtilen üç katkı maddesi eklenmiş (yakıt sistemi buzlanma önleyici, korozyon önleyici/yağlama geliştirici ve statik dağıtıcı) Jet A-1'dir.

1950'lerin sonlarından günümüze kadar mevcut jet yakıtlarının değişimi; jet yakıt tedarikinin bütünlüğünü korumak, güvenliği arttırmak ve operasyonel sorunları düzeltmek amaçlı yapılmıştır. 20. yüzyılın ikinci yarısında çeşitli uygulamalar için özel yakıtlar geliştirilmiştir. JP-5 (MIL-F-5624'e dahil), güvenliği artırmak için ABD Donanma gemilerinde kullanılan yüksek parlama noktalı (140 °F) bir kerosendir. Daha yüksek Mach uçaklarının geliştirilmesi farklı özel yakıtlara yol açmıştır. Mach 2.2 Concorde, Jet A-1 kullanırken; Mach 3 XB-70 ve SR-71'de özel yakıtlar kullanılmıştır. JP-6 (MIL-F-25656), Mach 2+ XB-70 için geliştirilmiş düşük uçuculukta bir kerosendir [27]. Mach 3 SR-71 için; düşük uçuculuk, yüksek termal kararlılık, yüksek oranda işlenmiş (düşük kükürt ve aromatik) kerosen olan JP-7 (MIL-T-

38219) geliştirilmiştir [24]. U-2 yüksek irtifa keşif uçağı; yüksek irtifa, uzun süreli seyir nedeniyle yakıtında hem gelişmiş termal stabilite hem de düşük donma noktası (JP-TS, MIL-T-25524) gerektirmiştir. Bu özel yakıtlar; geleneksel havacılık kerosen yakıtlardan daha yüksek performansa sahip olmasına rağmen, daha yüksek yakıt geliştirme maliyeti ve daha yüksek lojistik maliyetler oluşturmuştur [28]. Tipik kerosen havacılık yakıt özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir [23].

Aynı dönemlerde Rus tipi jet yakıtları da paralel bir değişim geçirmiştir. Çoğu özellik açısından Rus yakıtlar TS-1, RT ve GOST 10227 spesifikasyonu; Jet A-1 / JP-8 ile yer değiştirebilir. TS-1 ve RT yakıtları arasındaki temel fark, termal kararlılık alanındadır. RT hidrojen ile işlem görmüşken, TS-1 düz bir yakıttır. Jet A-1 / JP-8, TS-1 ve RT ile karşılaştırıldığında; daha düşük başlangıç kaynama noktasına, daha düşük parlama noktasına ve donma noktasına sahiptir. Diğer Rus yakıtlar T-8V ve T-6'dır. T-8V daha yüksek yoğunluklu ve daha yüksek parlama noktasına sahip bir kerosendir. T-6, Avrupa'da veya ABD'de ticari veya askeri karşılığı olmayan yüksek yoğunluklu bir kerosendir [29, 30].

Tablo 2.1: Tipik kerosen havacılık yakıtları özellikleri.

Özellik	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8	T-6
Yaklaşık Formül	$C_{8,5}H_{17}$	$C_{12}H_{22}$	$C_{12}H_{25}$	$C_{11}H_{21}$	$C_{16}H_{33}$
H/C Oranı	2,00	1,92	2,07	1,91	1,91
Kaynama Aralığı, °F	140-460	360-495	370-480	330-510	350-600
Donma Noktası, °F	-80	-57	-47	-60	-77
Parlama Noktası, °F	-10	147	140	127	178
Net Yanma Isısı, BTU/lb	18.700	18.500	18.875	18.550	18.560
Özgül Ağırlık, 60 °F	0,76	0,81	0,79	0,81	0,84
Kritik T, °F	620	750	750	770	
Kritik P, psia	450	290	305	340	

RP-3 kerosen havacılık yakıtı, Çin'de en yaygın kullanılan sivil ve askeri havacılık kerosen yakıtıdır ve performansı genel uçakların gereksinimlerini karşılayabilir [31]. Çin RP-3'ün ana bileşenleri; parafinler, siklo-parafinler ve aromatiklerdir. Zheng ve diğ. [32] yaptığı çalışma

kapsamındaki gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizinde, Çin RP-3 keroseni numunesinin kabaca; % 53 parafin, % 37.7 naftenler, % 4.6 aromatik, % 2 olefin ve % 2.7 alkolden (hacim oranı) oluştuğunu tespit etmiştir.

2.1.2. Roket Sınıfı Kerosen Yakıtları

Roketlerde gerekli itme gücünü sağlamak için son 60 yıldır, kerosenden üretilen sıvı yakıtlar, kullanılmaktadır. Sıvı roket yakıtlar, katı yakıtlara göre kullanımı ve yönetimi daha kolaydır. Roketlerde kullanılan sıvı yakıt akış miktarı kontrol edilerek motor hızı ayarlanabilir. Katı yakıtlarda ise, yanma başladığı anda durdurulamaz, katı yakıt bitene kadar yanmaya devam eder. Sıvı yakıtlı roket motorunda, yakıt zengini bir ortamda yakılır. Roketlerde sıvı yakıtlar için oksidan olarak sıvı oksijen kullanılır. Roketlerde yakıt, yanma odasına girmeden önce yüksek sıcaklıklara karşılaşır. Yüksek sıcaklık etkisi sıvı yakıtta kısmen piroliz (ısıl parçalanma ve kondensasyon reaksiyonları) sonucu kurum oluşabilir. Bu nedenle, roket yakıtlarını oluşturan moleküller iyi bir ısı kararlılığı göstermelidir.

Spesifik itki (the specific impulse, ISP), roketler ve jet motorlarının verimlilik ölçüsüdür. ISP bir roket motorunda, birim zamanda tüketilen birim itici ağırlığı başına, egzoz gazlarının çıkışı sırasında üretilen itme gücüne denktir. Spesifik itki hesaplamalarında zaman saniye cinsinden ölçülür. ISP, bir roketin yörüngeye taşıyabileceği yükü belirlemek için kullanılır. Roketlerde kullanılan yakıtların, bir yükü istenen bir yörüngeye en az maliyetle iletilmesi istenir. Ayrıca, sıvı yakıtın temiz bir şekilde yanması yanında, yakıtın roket motoruna aktarılması sırasında içinden geçtiği boru, pompa, türbin ve egzoz çıkışında kurum oluşturmamalıdır. Sıvı roket yakıtlarının tasarlanmasında amaç en yüksek ISP değerine ulaşacak molekül bileşimini belirlemektir. Bunu sağlamanın yolu sıvı yakıtın, yüksek yanma ısısı ile yüksek sıcaklık oluşturmaktır. Diğer önemli bir konuda, roket yakıtının, yanma reaksiyonları sonucunda oluşacak ürünlerinin de seçimli olarak en düşük molekül ağırlıklı egzoz bileşimini verecek molekül bileşimine sahip olması gerekir. Bunu sağlamak için yanma reaksiyon adımlarının yönetilmesi gerekir. Yakıtlar içinde en yüksek ISP veren molekül sıvı hidrojenidir. Sıvı hidrojen, oksijen ile reaksiyonunda, yanma ürünü sadece H_2O verir. Oysa, sıvı bir hidrokarbon yakıtının yanma ürünleri CO_2 , CO ve H_2O dur. Sıvı yakıtlarda, ISP'yi artırma için hidrokarbon yakıtın yüksek hidrojen içeriğine (yüksek H/C oranı) sahip olmalıdır. Yüksek, ISP için hidrokarbon yanma reaksiyonunda seçimliliğin en az CO_2 ve en çok CO oluşumu sağlaması gerekir. Ayrıca egzoz gazı bileşiminde yanmamış hidrokarbonları en aza indirecek yanma şartları

sağlanmalıdır. Egzoz gazlarında CO₂ oluşumunu en aza indirmek ve CO oluşumunu yükseltmek için roket motoru, yakıt bakımından zengin koşullar altında yakılır.

Roket Sınıfı Kerosen olarak Roket İtici 1 (RP-1), 1950'li yıllarda ABD'de ilk olarak geliştirilen kerosen bazlı yakıt olup yeterli ISP üretme özelliğine sahiptir. RP-1 özellikleri MIL-P-25576 olarak askeri amaçlar için geliştirilmiştir ve daha yüksek yoğunluklu, daha temiz yanma, kolay kullanım ve kerosen jet yakıtına göre yüksek performansa sahip itici özellikleri için tercih edilmiştir.

Jet yakıtı ile karşılaştırıldığında RP-1'in, çok daha dar yoğunluk aralığına ve yakıt bileşenlerinde daha düşük limitleri bulunmaktadır. Kükürt, olefinler ve aromatikler gibi rejeneratif soğutma sırasında tortulara neden olduğu düşünülen yakıt bileşenleri için de daha düşük sınırlara sahiptir. Roket motorlarındaki, metal korozyonu ve erozyon etkilerini düşürmek amacıyla RP-2 geliştirilmiştir. RP-2'nin kükürt içeriği RP-1'e göre daha düşüktür. Bir diğer yakıt Rus roket sınıfı keroseni (RG-1), RP-1'den daha yüksek yoğunlukla farklılık gösterir [33]. Tipik roket sınıfı kerosen yakıtların bazı özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmektedir [23].

Tablo 2.2: Tipik roket sınıfı kerosen yakıtların bazı özellikleri.

Özellik	RP-1	RG-1
Formül (Yaklaşık)	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₂ H _{23,4}
H/C oranı	1,98	1,946
Kaynama Aralığı, °F	350-525	380-525
Donma Noktası, °F	-56	-52
Parlama Noktası, °F	155	160
Net Yanma Isısı, BTU/lb	18.650	18.560
Özgül Ağırlık, 70 °F	0,806	0,832
Kritik T, °F	770	
Kritik P, psia	315	

Yakıt bileşimi kaynak malzemeye ve üretim yöntemlerine, özellikleri ise kimyasal bileşime ve bir ölçüde analiz yöntemine bağlıdır. Belirli bir sevk sistemi için yakıt performansı ve uygunluğu kesin olarak belirtilmemiştir, ancak kantitatif özellik ve kompozisyon sınırları ile ima edilir. Örneğin, RP-1 / RP-2 için havacılık yakıtlarına kıyasla nispeten dar bir yoğunluk aralığı; roket motorunun ve fırlatma aracı performansının, yoğunluk dalgalanmalarına duyarlılığını yansıtır. Benzer şekilde, bakır bazlı rejeneratif soğutma kanallarında tortu birikmesine yol açan aşındırıcı bakır-kükürt reaksiyonları nedeniyle yüzey kirlenmesini en aza indirmek için roket sınıfı kerosenin nispeten düşük kükürt seviyelerine izin verilir [34]. Buhar basıncı gereklilikleri ve JP-7 için damıtma sıcaklığı sınırları, süpersonik uçuşa eşlik eden yüksek ısı yükleri altında güvenli yakıt sisteminin çalışmasına izin verirken; gemide depolama güvenliği endişeleri JP-5 için, yerde depolanan karşılığı olan JP-8'den daha yüksek bir parlama noktası oluşturur. Bileşim gereklilikleri büyük ölçüde belirli bileşenler (örneğin merkaptan kükürt) üzerindeki sınırlamalar yoluyla yapılmaktadır; düz zincir (n-), dallanmış (izo-) ve siklik parafinler gibi hidrokarbon sınıfları açısından yakıt bileşimi belirtilmemektedir. Bu anlamda nihai ürün bileşimi, şartname gerekliliklerinin karşılanması koşuluyla kısıtlanmamıştır.

Belirli uygulamalar için üretilmiş kerosen yakıtları arasındaki bileşimsel farklılıklar vardır. Tablo 2.4'te kerosen havacılık ve uzay yakıtlarının tipik hidrokarbon sınıfı kompozisyon karşılaştırması mevcuttur.

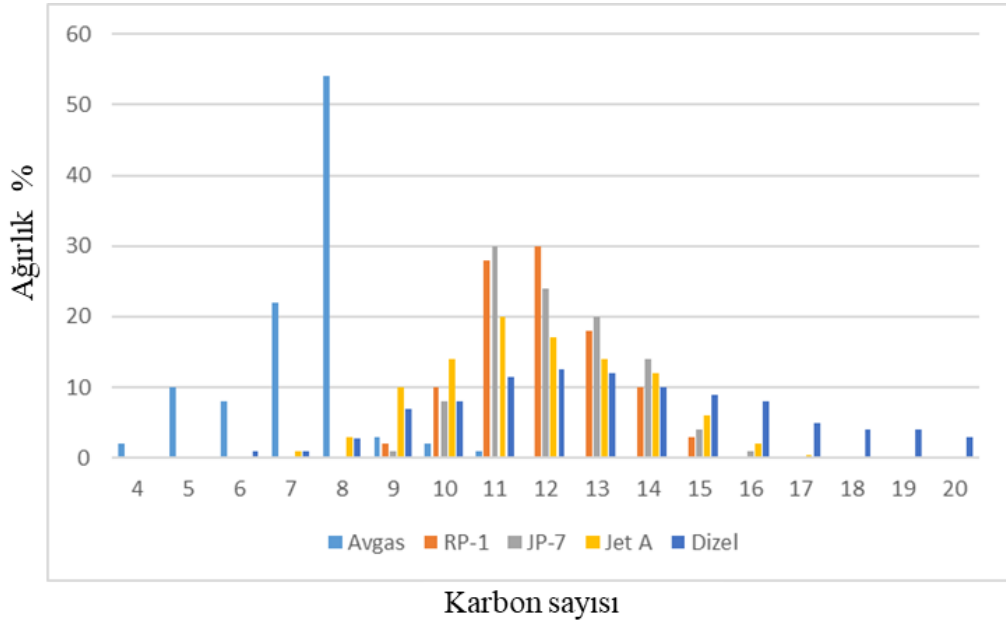
Tablo 2.4: Kerosen havacılık ve uzay yakıtlarının tipik hidrokarbon sınıfı kompozisyon karşılaştırması.

Hidrokarbon Tipi	Dünya Araştırması Ort, Jet A, Jet A-1, JP-8	Kompozit Jet A Karışımı POSF-4658	JP-8 n = 10	JP-5 n = 2	JP-7 POSF-3327	RP-1 POSF-4572
	ASTM D 2425 ^a , hacim %					
Parafinler (n- + izo-)	53	48	54	41	59	49
Sikloparafinler (nc) ^b	19	26	18	22	31	36
Disikloparafinler (c) ^b	8	6	7	12	8	11
Trisikloparafinler (c) ^b	1	<1	2	2	<1	2
Alkilbenzenler	13	13	14	12	0,7	2,4
İndanlar + Tetralinler	4,6	4,6	4,8	6,7	<0,5	<0,5
İndenler + C _n H _{2n-10}	<0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5
Naftalin	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Substituted Naftalinler	1,6	1,4	1,6	2,8	<0,5	<0,5

Tablo 2.4 (devam): Kerosen havacılık ve uzay yakıtlarının tipik hidrokarbon sınıfı kompozisyon karşılaştırması.

	ASTM D 6379, hacim %					
Mono-aromatikler	18,1	17,5	19,1	19,2	0,9	2,8
Di-aromatikler	1,9	1,6	1,9	3,2	<0,1	0,7
Toplam Aromatikler	19,9	19,1	21	22,4	0,9	3,5
Toplam Doymuşlar	80,1	80,9	79	77,6	99,1	96,5
Notlar: ^a Teknik; asenaftenleri, asenaftalenleri ve trisiklik aromatikleri de ölçer, ancak bunlar her durumda saptama sınırlarının altındadır. ^b nc, yoğunlaşmamış anlamına gelir; c yoğunlaştırılmış anlamına gelir.						

Kerosen havacılık ve uzay yakıtları arasındaki bileşimsel farklılıkların yanı sıra, çoğu yakıt için parti-parti değişim de mevcuttur. RP-1 için daha sıkı şartname gereksinimleri varyasyonun boyutunu sınırlar. Ama yine de kerosen yakıtlarının bileşimi şartnameler ile sabitlenmemiştir. Genellikle, yakıtlar temsili kimyasal sınıflara ayrılır. Her durumda genellikle öne sürülen basitleştirme, yakıtı ortalamaya yaklaştırmaktır. Amerikan Savunma Enerjisi Tedarik Merkezi'nin PQIS veritabanı tarafından verilen JP-8'deki değişikliklere bir örnek Şekil 2.2'de gösterilmektedir [35].



Şekil 2.2: JP-8'in aromatik içeriğindeki değişim.

2.1.4 RP-1 ve RP-2'nin Özellikleri

Amerika Birleşik Devletleri Hava Kuvvetleri ve uzay teknolojisinden sorumlu kuruluşu olan NASA, RP-1 ve RP-2 için güncel olarak Tablo 1.1'de olan MIL-DTL-25576E şartnamesini kullanmaktadır. Bu şartname tüm dünyada takip edilen ve uygulanan temel standarttır. Bu şartnameye uyan hidrokarbon karışımları Roket Sınıfı Kerosen olarak kabul edilmektedir.

RP-1 şartnameleri incelendiğinde; ağırlıkça yaklaşık % 13,8'e kadar hidrojen içeriğine, 2' den daha düşük H/C oranı ve 18.5 KBtu/ lb' den daha yüksek yanma ısısı değerine, hacimce % 5'e kadar aromatik, % 2'ye kadar olefin fraksiyonlarına ve 30 ppm'e kadar kükürt içeriğine sahip olabildiği görülmektedir. Son yıllarda roket motorlarını tek seferlik yerine defalarca kullanma isteği, sıvı roket iticilerinin kerosen bileşeninde yeniden düzenleme yapılmasına neden olmuştur. RP-1 gibi yakıtların; kükürt, olefin ve aromatik içeriği önemli ölçüde düşürebilir. Ortaya çıkan yakıtlar, metal korozyonu ve erozyon etkilerini belirgin şekilde düşürür ve bu nedenle çok kullanımlı roket motorlarına daha uygundur. Kükürt içeriğinde yapılan düşürme ile RP-2 oluşturulmuştur. RP-1 ve RP-2'nin aromatik içeriği sınırı şartnamelerde aynı olmasına rağmen, RP-2'de genellikle daha düşük aromatik içerik bulunur [5, 6].

Edwards [23] kerosen havacılık ve uzay yakıtların kimyasal sınıflarını ayırt etmek amacıyla GC-FIMS kullanılarak bazı yakıt analizleri yapmıştır. Çalışma kapsamında RP-1 numunesi için ayrıntılı GC-FIMS sonuçları Tablo 2.5'te bulunmaktadır.

Tablo 2.5: GC-FIMS'e göre RP-1 numunesi bileşimi.

	İzo parafinler	n-Parafinler	1 Halkalı siklo parafinler	2 Halkalı siklo parafinler	3 Halkalı siklo parafinler	Alkil benzenler	Benzo siklo alkanlar	Benzo disiklo alkanlar	Naftalinler
C7	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000
C8	0.000	0.011	0.030	0.002	0.002	0.350	0.000	0.000	0.000
C9	0.044	0.063	0.697	0.135	0.013	1.149	0.009	0.000	0.000
C10	0.590	0.244	4.154	2.372	0.113	1.848	0.132	0.000	0.003
C11	4.810	0.817	11.525	7.590	0.607	1.807	0.372	0.005	0.327
C12	8.058	0.687	10.637	6.514	1.167	1.205	0.496	0.014	0.041
C13	7.902	0.052	5.855	3.427	1.117	0.372	0.180	0.006	0.011
C14	4.465	0.136	2.580	1.585	0.608	0.048	0.018	0.000	0.000
C15	1.099	0.039	0.736	0.651	0.150	0.005	0.003	0.000	0.000
C16	0.158	0.016	0.056	0.041	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Toplam	27.127	2.064	36.274	22.316	3.778	6.806	1.210	0.025	0.384

RP-1 için daha sıkı şartname gereksinimleri olmasına rağmen diğer kerosen yakıtlarında olduğu gibi RP-1'in bileşiminde de parti-parti değişim mevcuttur. Yakıt bütünlüğünü korumak, fırlatma uygulamaları için evrensel olarak önemlidir; çünkü özellikle insanlı görevler için, araç ve yük geliştirme süresi ve maliyeti paha biçilmezdir. Yeni motorların geliştirilmesi için yakıt bileşimindeki değişkenliğin, özellikler ve performans üzerindeki etkisinin incelenmesi önemlidir. Karşılaştırma için literatürde bulunan RP-1 hidrokarbon sınıfı bileşimleri Tablo 2.6'da özetlenmiştir [33, 23, 36].

Tablo 2.6: Literatürdeki RP-1 yakıtlarının hidrokarbon sınıfı kompozisyonu.

Hidrokarbon Tipi	Kaynak / Yöntem				
	Referans 33	Referans 36	Referans 23		D 2425
	hacim %	hacim %	kütle %	hacim %	hacim %
Parafinler					
n-			2,1		7
izo-			27,1		42
Toplam Parafinler	39	42	29,2	39	49
Naftenler					
Sikloparafinler (nc) ^c	41	25	36,3		36
Disikloparafinler (c) ^c	14	20	22,3		11
Trisikloparafinler (c) ^c	3	4	3,8		2
Toplam Naftenler	58	49	62,4	58	49
Aromatikler					
Alkilbenzenler		3,1			2,4
İndanlar + Tetralinler		1,7			<0,5
Naftalin		0			<0,5
Naftalinler		4,2			<0,5
Toplam Aromatikler	3^a	9	8,4^b	3	3,5^d
Notlar: ^a Rapor edilme şekli: Toplam Aromatikler/Saptanabilir Naftalin (2,00/1,50) ^b ASTM D1319 analizi hacimce % 2,3 toplam aromatik verir. ^c nc yoğunlaşmamış anlamına gelir; c yoğunlaştırılmış anlamına gelir. ^d ASTM D6379 ile elde edildi.					

Lovestead ve Bruno'nun [37] yaptığı çalışmada, temel termofiziksel özellikler açısından JP-7 ile RP-1 ve RP-2 yakıtları arasında karşılaştırma yapılmıştır. Çalışma kapsamında yakıtlar, GC-

MS ile analiz edilmiştir. RP-1 ve RP-2 yakıt numunelerinin yüzde % 1'i aşan alana sahip bileşenleri içeren GC-MS sonuçları Tablo 2.7 ve Tablo 2.8'de sunulmaktadır.

Tablo 2.7: GC-MS ile tanımlanmış RP-1 numunesinin bileşenleri.

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik	CAS Numarası	RMM	Alan %
8,268	2,6-dimetil nonan	17302-28-2	156,19	1,8
8,759	x, y-dipropil siklopentan	NA	154,17	1,1
9,286	trans-dekahidro naftalin	493-02-7	138,14	1,5
9,598	2-metil dekan	6975-98-0	156,19	1,6
9,813	3-metil dekan	13151-34-3	156,19	1,3
10,824	n-undekan	1120-21-4	156,19	2,6
11,128	2-metil-trans-dekalin	1000152-47-3	152,16	1,4
11,373	2,6-dimetil dekan	13150-81-7	170,20	1,2
11,671	2-syn-metil dekalin	1000155-85-6	152,16	2,0
11,931	1,3-dimetilbutil sikloheksan	61142-19-6	168,19	1,4
12,703	5-metil undekan	1632-70-8	170,20	1,7
13,000	2-metil undekan	7045-71-8	170,20	2,3
13,223	5-etil dekan	17302-36-2	170,20	1,4
13,714	1-metil-1,2-pentil sikloheksan	54411-01-7	168,19	1,1
14,278	n-dodekan	112-40-3	170,20	2,4
14,754	2,6-dimetil undekan	17301-23-4	184,22	2,0
16,262	4-metil dodekan	6117-97-1	184,22	1,5
16,447	2-metil dodekan	1560-97-0	184,22	1,8
16,782	7-metil tridekan	26730-14-3	198,24	1,7
17,710	n-tridekan	629-50-5	184,22	2,6
17,978	1-metil naftalin	90-12-0	142,08	1,2
18,253	6-metil tridekan	13287-21-3	198,24	1,0
19,790	2-metil tridekan	1560-96-9	198,24	1,1

Tablo 2.8: GC-MS ile tanımlanmış RP-2 numunesinin bileşenleri.

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik	CAS Numarası	RMM	Alan %
5,528	2,6-dimetil nonan	17302-28-2	156,31	1,48
5,855	3,7-dimetil nonan	17302-32-8	156,10	1,10
6,279	trans-dekalin	493-02-7	138,25	2,80
6,370	2-metil dekan	6975-98-0	156,31	1,90
7,425	2-metil dekalin	295-87-61	152,28	1,80
7,480	2,6-dimetil dekan	13150-81-7	170,33	1,50
7,771	1-metil dekalin	2958-75-0	152,28	1,80
7,892	pentilsiklohekzan	4292-92-6	154,29	1,10

Tablo 2.8 (devam): GC-MS ile tanımlanmış RP-2 numunesinin bileşenleri.

8,292	5-metil undekan	1632-70-8	170,33	2,20
8,389	4-metil undekan	2980-69-0	170,33	1,50
8,480	2-metil undekan	7045-71-8	170,33	2,10
8,620	3-metil undekan	1002-43-3	170,33	2,40
9,087	1-metil 2-pentil sikloheksan	54411-01-7	168,32	1,30
9,547	x, y-dimetil undekan	N/A	184,36	2,30
9,857	2-etil dekalın	66660-42-2	166,30	1,00
10,087	heksilsikloheksan	4292-75-5	168,32	1,10
10,384	x, y-dimetil undekan	N/A	184,36	1,40
10,481	4-metil dodekan	6117-97-1	184,36	1,10
10,584	2-metil dodekan	1560-97-0	184,36	2,30
10,718	3-metil dodekan	17312-57-1	184,36	1,10
10,772	4,6-dimetil dodekan	61141-72-8	168,15	2,30
11,688	6-metil tridekan	13287-21-3	198,39	1,30
12,221	heptilsikloheksan	5617-41-4	182,35	1,20
12,506	4-metil tridekan	26730-12-1	198,39	1,20
12,603	2-metil tridekan	1560-96-9	198,39	1,60
12,737	3-metil tridekan	6418-41-3	198,39	1,10
12,864	2,6,10-trimetil dodekan	3891-98-3	212,41	2,10
14,501	heksadekan	544-76-3	226,44	1,10

2.2. KEROSEN'DEN AROMATİK FRAKSİYONLARIN VE KÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN AZALTILMASI

2.2.1. Doymuş Fraksiyonların Aromatik Fraksiyonlardan Ayrılması

Petrol endüstrisinde petrolden yüksek kimyasal homojenliğe sahip doymuş, aromatik ve polar fraksiyonlar (SAP) elde edilmeye çalışılırken, bu fraksiyonlar arasındaki bulaşma olağan bir durumdur. Fakat bu bulaşmanın minimuma indirilmesi önemlidir. Sayısız çalışma, endüstriyel ilgi alanına giren farklı türdeki ham petrolerin davranışlarını ve özelliklerini daha iyi anlamak ve tahmin etmek için minimum çapraz kontaminasyona sahip fraksiyonlar elde etmeye çalışmıştır. Ayırma teknikleri arasında kromatografi, çoğunlukla kimyasal olarak benzer fraksiyonlar oluşturma maksadıyla kullanılmaktadır [38]. Snyder [39], petrolü bileşik gruplarına ayırmak için silika jel ve alümina üzerinde klasik kolon kromatografisi yöntemini kurdu. Petrol ürünlerini ayırmada uygulanan kromatografinin kullanımına odaklanan çalışmalar arasında, Jewell ve diğ. [40] çalışmaları önemlidir. Bu araştırmacılar petrolden doymuş ve aromatik fraksiyonları elde etmek için kolon kromatografisini uygulamışlardır.

Kromatografi; ham petrolü doymuş, aromatik ve polar gibi benzer kimyasal fraksiyonlara ayırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem, ham petrol doğrudan fraksiyonlamaya tabi tutulduğunda yaygın olarak SAP olarak adlandırılmıştır. Çoğu polar bileşiğin çökmesinin fraksiyonasyondan önce meydana geldiği ve ikinci aşama için doymuş, aromatiklerin ve reçinelerin (SAR) ayrılmasını bıraktığı zaman SARA olarak adlandırılmıştır [38].

Doymuş fraksiyonlar; n-parafinler, izo-parafinler ve naftenler gibi bileşiklerden oluşan en değerli ham petrol sınıfını temsil eden hidrokarbonlardır. Aromatikler, bir veya daha fazla benzen halkası içeren hidrokarbonlardır. Polar fraksiyon ise, hidrokarbon olmayan bileşikler olan ve nitrojen, oksijen veya sülfür gibi hetero atomlar içeren reçineler ve asfalttenlerden oluşmaktadır [41,42].

Silika jel ve alümina gibi kromatografik fraksiyonlamalarda, sabit fazın polaritesi genellikle yüksek polariteli bileşiklerin tutulmasıyla sınırlayıcı bir faktördür. Polar olmayan fazlar, elüsyon için büyük hacimlerde çözücüler gerektiren polar olmayan bileşikler tutma eğilimindedir. Sabit fazın polaritesi, moleküler ayırma mekanizmalarında son derece önemlidir. Polar fazlar, doymuş ve aromatik bileşikler gibi polar olmayan bileşiklerin petrolden ayrılmasında kullanılır. Her iki fraksiyonu minimum çapraz kontaminasyonla elde etmek için mobil fazın ayarlanması gereklidir. Bununla birlikte, oldukça polar bileşikler için çoğunlukla silika jele bağlı polar olmayan grupları içeren polar olmayan sabit fazlar, geniş kimyasal karakterizasyonu amaçlayan polar fraksiyonlar oluşturmak için kullanılabilir [43].

Bastow ve diğ. [44] tarafından ham petrolün SAR ayrılması için hızlı küçük ölçekli bir teknik geliştirilmiştir. Silika jel sıvı kromatografisi ve GC-MS tekniğinin kombinasyonuna dayalı tam ayırma; 20 mg'a kadar numune miktarı, pastör pipetleri, minimum miktarda çözücü ve silika jel kullanılarak gerçekleştirilebilir. Jiang ve diğ. [45], ham petrolden ve kaya özlerinden doymuş grupların ve aromatiklerin izolasyonu için iki farklı açık kolon kromatografisi prosedürünü karşılaştırmıştır. İlk yöntem sabit silika jel/alümina fazına [46], ikincisi ise sadece alüminaya [47] dayanıyordu. Ve çalışmaları kapsamında, doymuş grupların monoaromatikler tarafından ihmal edilebilir kontaminasyona uğradığını gözlemlemişlerdir.

Carbognani ve diğ. [48] asfalttan türetilen mumsu yapıların SAR ile ayrılması için bir silika jel kolon kullandılar. Yüksek moleküler ağırlıklı doymuşların kolon üzerinde tutulmasını önlemek için kolonu 60 °C'ye ısıttılar. Ayrıca sonraki çalışmalarında [49], parafinik birikintilerin

depolama tanklarının dibinden ve parafinik vakum kalıntısından izole edilen mumlardan SAR ile ayrılması için 75-80 °C aralığında sıcaklıkların kullanılmasını tavsiye ettiler.

Yaygın olarak kullanılan silika/alümina kromatografik sistemler, oldukça yüksek parafinik numunelerinin ayrılması durumunda sınırlandırılabilir. Bu amaçla, sıvı kromatografi için modifiye edilmiş sabit faz (örneğin, siyano-bağlı veya gümüş nitrat modifiye edilmiş silika jel) kullanılabilir. Carbognani ve Izquierdo [50], maltenik fraksiyonun petrol vakum kalıntılarından SAR ile ayrılması için bir HPLC yöntemi geliştirmiş ve test etmiştir. Yöntem, silika jel ve siyano-bağlı silika jel kolonlarının bir kombinasyonuna dayanıyordu ve elüent olarak siklopentan, kloroform-etanol ve kloroform kullanıldı. Doymuş ve aromatiklerin izolasyonunun iyileştirilmesi, gümüş nitrat modifiyeli silika jel ile kromatografi kullanılarak da sağlanabilir. Bu "argentasyon" kromatografisi, koordinasyon-kovalent bağlar yoluyla gümüş iyonları ve doymamış organik bileşikler kompleksinin oluşumuna dayanır. Doymamış organik bileşik, π -elektron vericisi ve gümüş iyonları alıcı olarak işlev görür [51].

Fan ve Buckley [52] orta ağırlıktaki ham petrollerin SARA ayrımı için HPLC ve TLC-FID'yi karşılaştırdılar. TLC-FID tekniğinin, 250 °C'ye kadar kaynama noktalarına sahip hafif bileşenler içeren numuneler için uygun olmadığını bulmuşlardır. Bennett ve Larter [53], ham petrollerden ve kaya özlerinden alifatik ve aromatik hidrokarbonların izolasyonu için katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanmıştır. Bu ayırmada, adsorban olarak gümüş nitrat ile modifiye edilmiş bir silika jel ile alifatik hidrokarbonların elüsyonu için n-heksan ve aromatiklerin elüsyonu için diklorometan kullanmışlardır.

Yüksek moleküler ağırlıklı doymuşların; yüksek oranda parafinik ham petrollerden, ham petrol yataklarından, yüksek derecede kaynayan petrol fraksiyonlarında, damıtma kalıntılarından ve mumsu yapılardan sıvı kromatografi kullanılarak hızlı, basit ve kantitatif izolasyonu için Straka ve diğ. [54] bir yöntem geliştirdiler. Alümina ile birleştirilmiş gümüş nitrat modifiyeli silika jelin, yüksek moleküler ağırlıklı doymuş fraksiyonun aromatiklerle kontaminasyon olmaksızın izolasyonu için mükemmel bir sabit faz olduğunu bulmuşlardır.

Zaki ve diğ. [55] tarafından yapılan araştırmalar, γ -alümina malzemelerin petrol örneklerinden aromatik ve kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılmasında yüksek etkinliği olduğunu göstermiştir. Yaptıkları çalışmada bazı numunelerde, di-aromatik bileşiklerin tamamen uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Alzaga ve diğ. [56]; silika jelin, sabit faz olarak tercih edilmesine ve SAP

fraksiyonlarını elde etmek için en çok kullanılmasına rağmen, naftalin ve alkile edilmiş türevleri gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH'ları doymuş fraksiyondan ayırma kapasitesinin daha düşük olduğu sonucuna varmıştır.

2.2.2. Kükürt Bileşiklerinin Azaltılması

Sıvı yakıtların kükürtten arındırılması, petrol içerisindeki kükürt bileşiklerinin istenmeyen etkileri nedeniyle rafineriler için zorlu bir iştir, bu sadece rafinaj işlemlerini engellemekle kalmaz aynı zamanda ciddi çevresel bozulmaya da neden olur. Dünya çapındaki mevcut çevre düzenlemeleri, ultra düşük sülfür seviyelerine sahip sıvı yakıtları üretmeye daha fazla yoğunlaşmaktadır [57]. Ham petroldeki kükürdü azaltmak için; oksidatif kükürt giderme, adsorptif kükürt giderme, ekstraksiyon yoluyla kükürt giderme, hidro kükürt giderme, alkilasyon kükürt giderme, biyo kükürt giderme, kloroliz bazlı kükürt giderme, radyasyon kükürt giderme, süperkritik su kükürt giderme ve kostik kükürt giderme gibi çeşitli yöntemlerin uygulandığı bilinmektedir [58].

Katalitik hidro kükürt giderme (HDS), petrol ürünlerinin kükürtten arındırılması için ticari olarak kullanılan en genel işlemdir. Bununla birlikte HDS; yüksek sıcaklık, yüksek basınçlı hidrojen gazı ve pahalı katalizörün kullanılması açısından pahalı bir işlemdir ve ayrıca sterik olarak engellenmiş kükürt bileşiklerini ortadan kaldırmak için yetersizdir. Bu nedenle ürün yakıtlarında ultra düşük kükürt seviyelerine ulaşamaz [59]. HDS işlemine bir alternatif, adsorpsiyon yoluyla kükürt gidermedir. Burada kükürt bileşikleri, geride kükürtsüz yakıt bırakarak katı adsorban üzerinde adsorpsiyon yoluyla seçici olarak çıkarılır. Ancak süreç olgunlaşma aşamasındadır ve ticari olarak kabul edilebilir bir süreç olarak tanınmak için araştırmacılar verimliliğini artırmaya çalışmaktadır. Bu amaçla modifiye edilmiş kompozit oksitler [60], aktif karbon [61], mezo ve mikro gözenekli zeolitler SBA-15, MCM-41, Fojasit [62, 63], 5-A, 13-X, ZSM-5 ve Y-Zeolit vb. [64, 65, 66] gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Ayrıca metal oksit kullanılarak reaktif adsorpsiyonla ham petrolden, kerosen ve dizelden kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılması çalışmaları da yapılmıştır.

Son çalışmalarda reaktif adsorpsiyonun sıradan fiziksel adsorpsiyondan daha üstün olduğunu, çünkü van der waals etkileşiminden daha güçlü olan, aromatik kükürt bileşikleri ile adsorban arasındaki π kompleksasyonu içerdiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte π kompleksasyonu,

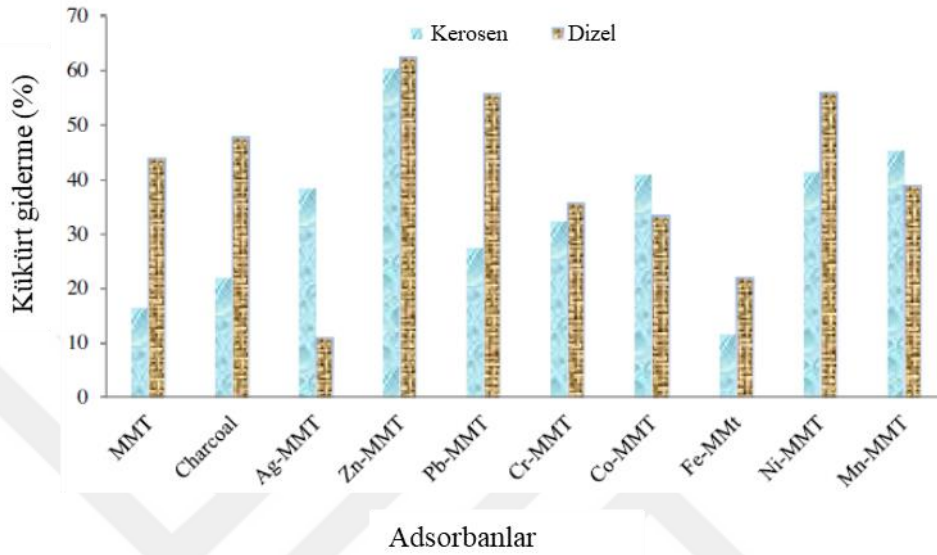
ısıtma veya basınç düşürme ile kolayca kırılabilir; böylelikle adsorbanın rejenere edilmesi kolaydır [67].

Sıvı yakıtların kükürtten arındırılması için reaktif adsorban olarak çeşitli destekler üzerinde desteklenen farklı metal katyonlar kullanılmıştır. Aktif karbon üzerinde desteklenen metal halojenürler, CuCl_2 ve PdCl_2 ile SBA-15, MCM-41 üzerinde desteklenen PdCl_2 de jet yakıtının kükürt gidermede etkili olduğu bulunmuştur [68, 69, 70]. Jet fuel oil'in kükürtten arındırılması da SBA-15 ve MCM-41 destekli Cu_2O ile çalışılmış olup, MCM-41 ile adsorbanın SBA-15 destekli olandan daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, adsorban havada ısıtılarak rejenere edilebilir ve yeniden kullanılabilir [71].

Mineral killer, petrol endüstrisinde çeşitli ayırma ve adsorpsiyon işlemleri için hızlı popülerlik kazanan bir adsorban grubudur. Madeni yağdan sakıncalı renklerin uzaklaştırılması, farklı hidrokarbon gruplarının ayrılması ve petrol ürünlerinden kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır [72]. Mikhail ve diğ. [73]; asitle etkinleştirilen kaolinit, asitle etkinleştirilen bentonit, odun kömürü, petrol kok ve çimento fırın tozu kullanılarak sikloheksandan dimetil disülfidin seçici adsorpsiyonunu araştırdılar. Asitle aktive olan bentonit ve odun kömürünün adsorpsiyon etkinliğinin, incelenen diğer tüm adsorbanlardan üstün olduğunu bildirmişlerdir [74]. Li Shi ve diğ. [75]; Cu^{+2} , Cu^{+1} , Fe^{+3} ve MnO_4^{-1} ile modifiye edilmiş bentonit kullanarak adsorptif kükürt giderme yoluyla model petrolden merkaptanların uzaklaştırılmasını araştırdılar. Bulgularından Fe^{+3} ve MnO_4^{-1} ile modifiye edilmiş bentonitin yüksek kükürt giderme kapasitesinin, merkaptanların oksidasyonuna bağlanabileceği; Cu emdirilmiş bentonitinki ise π kompleksasyonundan kaynaklandığı sonucuna vardılar.

Ahmad ve diğ. [76], ticari kerosen ve dizelde yaygın olan kükürt bileşiklerinin asitle modifiye edilmiş montmorillonit kili ile yüklenmiş farklı metaller üzerinde seçici adsorpsiyonunu araştırdılar. Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Pb, Zn ve Ag içeren yaş emdirme yöntemi ile montmorillonit (MMT) üzerine farklı metaller emdirdiler. Ticari kerosen ve dizelin kükürtten arındırılmasını, metal emdirilmiş montmorillonit kil yoluyla seçici adsorpsiyonla gerçekleştirmişler. Ayrıca; zaman, sıcaklık ve konsantrasyon gibi çeşitli değişkenlerin adsorptif kükürt gidermenin verimliliği üzerindeki etkisi de incelemişler. Ahmad ve diğ. [76] tarafından kerosen ve dizelin çeşitli metallerle emprenye edilmiş MMT'nin kükürt giderme verimliliği Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Kerosende, işlenmemiş MMT ve odun kömürü sırasıyla yaklaşık % 16 ve % 21,98 kükürt giderme etkinliği gösterir. Metal emdirilmiş killerden en yüksek kükürt giderme

Zn-MMT (% 60) tarafından gösterilmiştir, ardından Mn-MMT (% 45,33), Co-MMT (% 40) ve Ni-MMT (% 41), diğer adsorbanlar için kükürt giderme verimliliği oldukça düşüktür. Sonuçlar MMT kilinin kükürt giderme etkinliğinin metal emdirme ile arttığını göstermektedir.

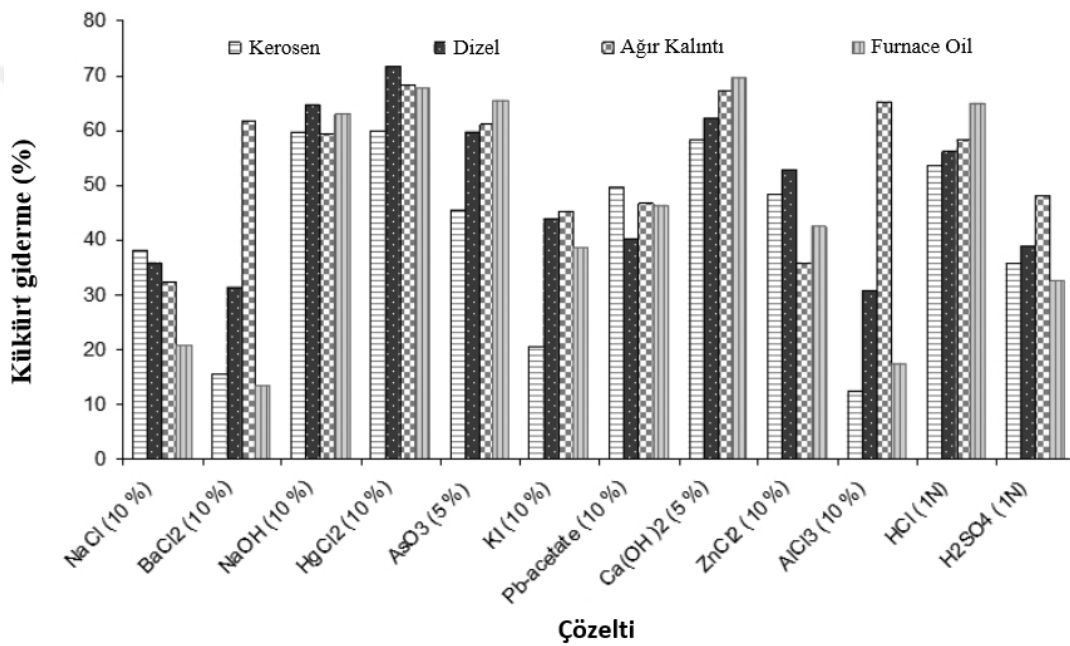


Şekil 2.3: Kerosen ve dizelden farklı adsorbanlar ile kükürt giderme yüzdesi.

Yeni yöntemlerden biri olan iyonik çözeltilerle desülfürizasyonda, hidrojen tüketimi yoktur ve çok daha az zorlu koşullara ihtiyaç duyulmaktadır. İşlem, hafif petrol ürünlerinin kükürtten arındırılmasıyla sınırlıdır [77, 78]. Yüksek kaynama noktalı fraksiyonlarda, bu fraksiyonların ara yüzey özelliklerini ve çözünürlüğünü değiştiren viskozitedeki artış nedeniyle sadece küçük derecede desülfürizasyon elde edilir [79].

Shakirullah ve diğ. [80], çeşitli petrol fraksiyonlarının desülfürizasyonu için bazı iyonik çözeltilerin uygulanmasını araştırdılar. Kerosen, dizel, ağır kalıntı ve ticari fırın yağının kükürt giderme işlemini; sodyum klorür, baryum klorür, sodyum hidroksit, cıva klorür, arsenik trioksit, potasyum iyodür, kurşun asetat, kalsiyum hidroksit, çinko klorür, alüminyum klorür, hidroklorik asit ve sülfürik asit çözeltileri ile ekstraksiyon yoluyla gerçekleştirdiler. Kerosene yapılan kükürt giderme işlemlerinde; $HgCl_2$ (% 10), HCl (1N), $Ca(OH)_2$ (% 5) ve $NaOH$ (% 10) ile elde edilen en yüksek desülfürizasyon verimleri sırasıyla % 60,11, % 53,65, 58,36 ve % 59,61'dir. Şekil 2.4'te uygulanan iyonik sıvıların desülfürizasyon performansını karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Kerosende çoğunlukla hakim olan kükürt bileşikleri arasında merkaptanlar, sülfidler, disülfidler ve tiyofenler bulunur [81]. NaOH; kostik arıtma, merox işlemi, şelat sweetening, inhibitör tatlandırma vb. gibi çeşitli sweetening işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu, NaOH'nin petrol fraksiyonlarındaki kükürt bileşiklerine daha büyük afiniteye sahip olduğunu gösterir. Muhtemelen, petrol fazından NaOH'nin alkali katmanına kolayca dağılan ve sülfidlere dönüşen merkaptanlar gibi belirli kükürt bileşiklerinin asidik karakterinden kaynaklanmaktadır [82]. Benzer şekilde, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile elde edilen yüksek desülfürizasyon verimi de aynı temelde açıklanabilir.



Şekil 2.4: Farklı sulu iyonik çözeltilerin kükürt giderme yüzdesi.

2.2.3. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon, bir kimyasal reaksiyon sınıfıdır ve organik bileşiklere hidrojen (H_2) eklenmesi işlemidir. Genellikle basınç altında katalizörler yardımı ile doğrudan hidrojen eklemesi ile gerçekleştirilir. Hidrojenasyon için en klasik örnek, alkenlerdeki doymamış karbon kimyasal bağına hidrojen ekleyerek, alkene alkana dönüştürmektir [83].

Petrol endüstrisinde gerçekleştirilen hidro-işlemler, hidrojenasyon reaksiyonlarının olduğu dönüşüm prosesleridir. Prosesin amacı hetero-atomların (S, N, O) uzaklaştırılması, bazı çift bağ ve aromatik halkaların hidrojenlendirilmesidir. Reaksiyon, işlenen ham petrole bağlı olarak jet yakıtında safsızlıkların tür ve derecelerine göre orta ve şiddetli koşullarda uygulanır. Doymamış

hirokarbonlar hidrojenle doymuş bileşiklere dönüştürülür. Sülfürlü bileşikler parçalanarak hidrojen sülfür halinde ortmadan uzaklaştırılır. Böylece, son ürünlerdeki asidik bileşikler azaltır, daha sonraki proseslerde kullanılan katalizörleri korur, koku, renk, kararlılık, korozyon özelliklerini ıslah eder. Proseslerde karışık metal sülfür katalizörler kullanılır (Al_2O_3 üzerinde CoS ve MoS, veya NiS ve WS_2 gibi) [84]. Tablo 2.9 hidrojen tüketimi ve ısı salınımının nispi miktarlarını gösteren bazı hidrojenasyon reaksiyonlarını göstermektedir [85].

Tablo 2.9: Bazı hidrojenasyon reaksiyonları.

Reaksiyon tipi	Örnek	ΔH_R^*
Minimum C-C bağı kırılması		
Hidrodesülfürizasyon (HDS)	$\text{R-S-R} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{R}_2\text{H} + \text{H}_2\text{S}$	2,5–3,0
Hidrogenitrojenasyon (HDN)	$\text{R} = \text{N-R} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{RH} + \text{NH}_3$	2,5–3,0
Hidrodeoksijenasyon (HDO)	$\text{R-O-R} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{RH} + \text{H}_2\text{O}$	2,5–3,0
Hidrodemetalizasyon (HDM)	$\text{R-M} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{A} \rightarrow \text{RH} + \text{M-A}$	3
Aromatiklerin doyurulması	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$	3
Olefinlerin doyurulması	$\text{R} = \text{R} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HR-RH}$	5,5
İzomerizasyon	$n\text{-RH} \rightarrow i\text{-RH}$	n/a
Önemli C-C bağı kırılması		
Aromatik halkaların dealkilasyonu	$\Phi\text{-CH}_2\text{-R} + \text{H}_2 \rightarrow \Phi\text{-CH}_3 + \text{RH}$	-1,3–1,7
Naften halkalarının açılması	$\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$	-1,3–1,7
Parafinlerin hidrokrakingi	$\text{R-R} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{RH}$	-1,3–1,7
Diğer reaksiyonlar		
Kok oluşumu	$2 \Phi\text{H} \rightarrow \Phi\Phi + 2 \text{H}_2$	3
Merkaptan oluşumu	$\text{R} = \text{R} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS-R-RH}$	3
*Tüketilen standart m3 H2 başına kilojoule. Ekzotermik reaksiyonlar için ΔH_R negatiftir. R = alkil; Φ = aromatik; M = Fe, Ni veya V; A = metalleri adsorbe eden malzeme		

Kerosenin hidro-işleminin amacı; kerosen ve jet yakıtı olarak pazarlamaya uygun spesifikasyonlu ürünler üretmek için ham kerosen distilatını geliştirmektir. Ham damıtma ünitesinden gelen ham kerosen kesimlerindeki kükürt ve merkaptanlar, uçak motorlarında ve yakıt taşıma ve depolama tesislerinde korozyon sorunlarına neden olabilir. Bazı ham petrolden gelen ham kerosen beslemesindeki azot, üründe renk stabilitesi sorunlarına neden olabilir. Havacılık türbin yakıtları için damıtma, parlama noktası ve hidro-işlenmiş kerosen kesiminin donma noktası, katı gereksinimleri karşılamak için titizlikle kontrol edilmelidir. Bu; gazları, hafif uçları ve ağır kerosen fraksiyonlarını çıkarmak için bir dizi kolonda damıtma yoluyla yapılır. Özellikleri iyileştirilmiş kerosen; hidrojenin, kükürt ve nitrojen bileşiklerinin hidrojen sülfür ve amonyaka dönüştürüldüğü bir katalizör varlığında işlenmesiyle elde edilir [86].

Çok katı ürün spesifikasyonları nedeniyle, havacılık türbin yakıtı yalnızca distilat ürünü kerosen veya hidro-işlenmiş karışım bileşenlerine sahip olabilir. Havacılık türbin yakıtının bir diğer önemli özelliği de kesimdeki aromatik tip hidrokarbonların bir fonksiyonu olan dumanlanma noktasıdır. Daha yüksek aromatik içerik, havacılık türbini yakıt spesifikasyonunu karşılamayabilecek daha düşük dumanlanma noktası kerosen kesintileri sağlar. Hidro-işlemenin şiddetine bağlı olarak, kerosenin dumanlanma noktası, aromatiklerin naftenlere doyurulmasıyla iyileştirilebilir [86].

Kerosenden istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması, hava kirliliği kontrolü gereksinimlerinin karşılanması içinde gereklidir. Hidrodesülfürizasyon (HDS) kükürt içeriğini azaltmak için uygulanır ve hidrodearomatizasyon (HDA) aromatikleri doyurmak için üstün yanma özelliklerine sahip yakıt üretmek için oldukça aktif soy metal katalizörleri kullanılarak reaksiyonların hafif koşullarda gerçekleşmesine izin verir. Refrakter (ısıya dayanıklı/inatçı) kükürt aromatik bileşiklerinin uzaklaştırılması için derin kükürt giderme gereklidir. Bununla birlikte bu bileşikler, ürünlerdeki H_2S 'nin yanı sıra beslemede birlikte bulunan poliaromatikler ve azot bileşiklerinin inhibe edici etkilerinden dolayı geleneksel hidrodesülfürizasyon işleminde kalmaktadır. Çevresel hedefleri karşılamak için aromatik halkaları hidrojene etmek (aromatik doyurma) ve ardından aromatikleri parafine dönüştürerek aromatik içeriği azaltmak için halka açılması da gerekli olabilir [11].

Hidrojenasyon katalizörü olarak; nikel sülfür, nikel tiyo-molibdat, tungsten, nikel sülfid, vanadyum oksit gibi katalizörler kullanılmaktadır. Alümina bazlı kobalt ve molibden sülfid katalizörleri ise oldukça seçici olmaları, yeniden kazanılmalarının kolay oluşu ve kirliliklere karşı dirençli olmaları nedeniyle yaygın kullanılmaktadır. Bu katalizörler kükürdü uzaklaştırmak için kullanılan ekonomik katalizörlerdir. Azotun uzaklaştırılmasının önem arz ettiği durumlarda, alümina üzerinde desteklenen Ni-Co-Mo veya Ni-Mo bileşiklerinden oluşan katalizörler daha etkilidir. Ni-Mo katalizörleri, kobaltmolibdenden daha yüksek bir hidrojenasyon aktivitesine sahiptir ve bu durum aynı çalışma koşullarında, aromatik halkaların daha fazla doyurulmasına sağlamaktadır [87].

Geçiş metalli katalizörler ile yüksek kükürt içeriğine sahip petrol beslemelerinin hidrodearomatizasyon ve hidrodesülfürizasyonu tek aşamada yapılabilir. Domínguez-Crespo ve diğ. [88] Al_2O_3 üzerinde desteklenen dört NiMo katalizörün etkinliğini; Meksika doğrudan destilasyon ürünü benzine 613 K, 633 K ve 653 K sıcaklıklarında tek aşamada

gerçekleştirdikleri hidrodesülfürizasyon, hidrodenitrojenasyon ve hidrodearomatizasyon değerlerine göre incelediler. Bu malzemelerin katalitik aktivitesinin sonuçları, dağılmış MoS₂ parçacıklarına ve nihai katalizörlerdeki gözenek dağılımına bağlı olarak değiştiğini gözlemlediler.

Flessner [89] ve Sapre [90, 91]'nin çalışmalarında petrol beslemelerin HDS'sinden sonra soy metal katalizörler kullanılarak aromatik indirgeme elde etmek için iki aşamalı proseste Pt-Pd/USY katalizörü kullandılar. Bu katalizörlerin hidrojenasyon aktivitesi kükürt bileşikleri tarafından azalttığı; bu nedenle bu tip katalizörlerin, sadece aromatiklerin indirgendiği ikinci bir reaktörde uygulanmasının etkili olduğunu belirttiler.

Hussein ve diğ. [11] çalışmalarında, yüksek metal oksitler içeren aktif NiW/Al₂O₃ hidro-işlem katalizörleri hazırladılar. Bu katalizörlerin, tek aşamalı hidro-işlem yapmak için zor polinükleer aromatiklerin doyurulması (HDA) ve kükürt moleküllerinin HDS'sinde etkinliğini incelediler. Çalışmalarında, % 95,6'ya kadar kükürt giderimi ve %12,8'e kadar aromatik doyurma verimi elde ettiler.

2.3. PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN SİLİKA ELDESİ

2.3.1 Pirinç Kabuğu

Çeltik bitkisi, yeryüzünde buğdaydan sonra en fazla üretilen tahıldır. Çeltik fabrikalarında işlenerek pirinç elde edilir ve işleme sırasında çeltiğin % 9–10'u kepek, % 20'si kavuz olarak ayrılır. Pirinç üretiminin atığı olan kabukların tanelerden ayrılması sırasında iki kabuk oluşur. Birinci kabuk; pirinç tanesinin etrafını saran ince bir zar şeklinde olup buna kepek denir. Besleyici yönden zengin olduğu için hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. İkinci kabuk ise; bir pirinç tanesinin en dışındaki kabuktur. İçteki kabuğa göre daha serttir ve bu kabuğa da kavuz veya kapçık denmektedir. Kavuz, silis ve karbon içerir. Yapısındaki silis kabukların iskeletini oluşturur ve amorf haldedir [92].

Pirinç kabuğu, dünya genelinde yıllık 649,7 milyon tonluk pirincin % 20'sini oluşturan tarımsal bir atıktır. Kabuk, organik ve inorganik bileşikler içerir [93]. Kabuğunun kimyasal kompozisyonu; çeltik çeşidi, mahsul yılı, iklim ve coğrafi şartlardaki değişikliklere göre farklılık göstermektedir. Bu değişkenlere bağlı olarak pirinç kabukları yaklaşık % 40-45 selüloz, % 25-30 lignin, % 15-20 kül, % 8-15 nem içermektedir [94].

2.3.2 Pirinç Kabuğu Külü (RHA)

Pirinç kabuğu; yüksek kalorifik değerinden dolayı, pirinci kurutmak için ısı üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu yanmada pirinç kabuğu külü (RHA) üretilir. Pirinç kabuğu külünün silis içeriği ortalama % 80-90 oranındadır. Tablo 2.10'da literatürde incelenmiş çeşitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri verilmektedir [95, 96, 97]. Pirinç kabuğunun havada yanması ile inorganik safsızlıklara ve yanmamış karbon miktarlarına bağlı olarak griden siyaha değişen silis külü oluşumuna neden olur [95].

Tablo 2.10: Literatürde incelenmiş çeşitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri.

Bileşen	İçerik %		
	Referans 94	Referans 96	Referans 97
SiO ₂	85,0-97,0	86,9-97,3	96,2
K ₂ O	0,5-0,3	0,58-2,5	0,69
Na ₂ O	2	0,0-1,75	0,034
CaO	2	0,2-1,5	0,36
MgO	2	0,12-1,96	0,16
Fe ₂ O ₃	Eser-0,7	Eser-0,54	0,041
P ₂ O ₅	0,2-3,0	0,2-2,85	0,57
Cl	Eser-0,5	Eser-0,42	--
Al ₂ O ₃	--	--	0,025
SO ₃	0,1-1,5	--	--

Kontrollü yanma, silisin pirinç kabuğundan salınması için kullanılan bir yöntemdir. Fakat kalıntıdaki silika ve SiO/C oranı, büyük ölçüde yanma sırasında geçerli olan koşullara bağlıdır. Kabuğu, 800 °C'nin altındaki kontrollü sıcaklıkta belirli bir süre yakmak, amorf formda silika içeren kül üretilmesini sağlar. Yakma sıcaklığının ve yanma süresinin etkisini incelemek amacıyla yapılan bir çalışmada, numunelerin 500 °C veya 700 °C'de, 12 saatten daha uzun bir süre boyunca yandığını, önemli miktarda kristalli malzeme olmadan yüksek reaktiviteye sahip kül üretildiği belirtilmiştir [98].

2.3.3 Pirinç Kabuğundan Külünden Silika Eldesi

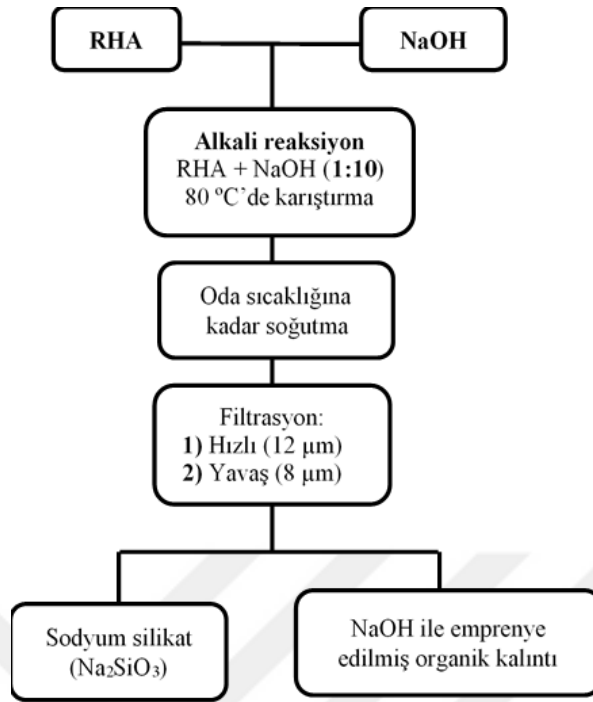
Silika hammaddesi olarak sıklıkla kullanılan, sodyum silikat, yüksek sıcaklıklarda kuvars kumu ile sodyum karbonat (Na₂CO₃) reaksiyonu sonucu elde edildiğinden ticari silika üretimi için yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca bu yöntem neticesinde, karbondioksit ve atık su

üretilmekte, yüksek seviyede oluşan kirlilik ise doğaya zarar vermektedir. Bu nedenle, silika bakımından zengin içerikli yenilenebilir tarımsal atıklardan daha düşük enerji tüketimi, uygun maliyet ve kolay bir yöntem ile silika hammaddesi elde etmek oldukça cezbedicidir. Farklı özelliklere sahip silikalar (nanosilika ve mezo/makro gözenekli silika vb.), özel uygulamasına göre pirinç kabuğundan kolayca üretilebilir [99].

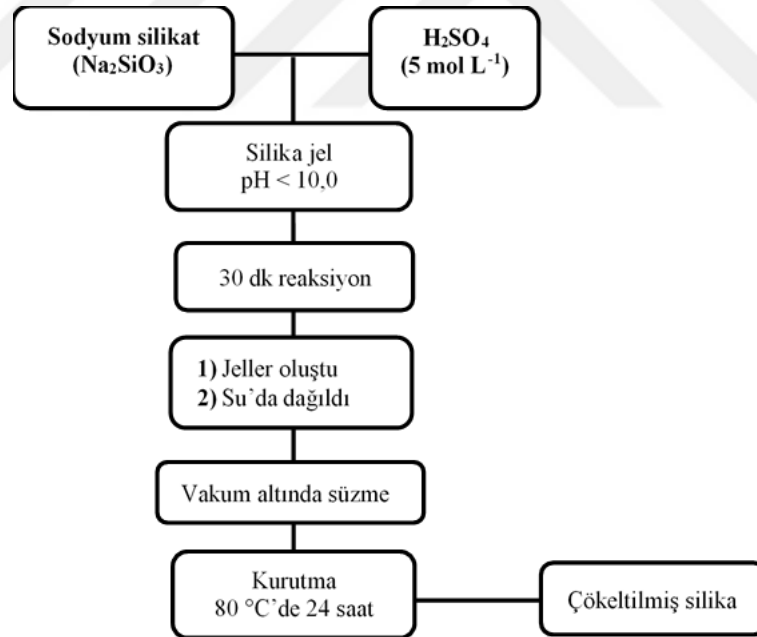
Pirinç kabuğu külünden silika üretimi için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Amorf silikanın çözünürlüğü, ortam pH'ı 10'un altındayken çok düşüktür, fakat 10'un üstüne çıktığında çözünürlük de büyük oranda artmaktadır. Silikanın çözünürlüğe karşı gösterdiği bu davranış sayesinde, silika pirinç kabuğu külünden alkali ortamda ekstrakte edilebilir. Amorf silikanın alkali koşullarda çözünürlüğüne dayanan bu düşük enerjili metod, şu anda uygulanan yüksek enerjili metotlara karşı uygulanabilir bir alternatif olabilir [100].

Muniandy ve diğ. [101] yıkanmamış pirinç kabuğundan elde ettikleri pirinç kabuğu külünde yaklaşık % 96 (ağırlık / ağırlık) silika ve bazı organik bileşikler, alkali oksit ve safsızlıklar içerdiğini analiz etmişler. Ve pirinç kabuğunun uygun şekilde yıkanmasıyla külün, >% 99 (ağırlık / ağırlık) silika içerebileceğini tespit etmişler. Bu nedenle RHA silikon bazlı malzemeler üretmek için; teknolojik açıdan ilgi çekici, ucuz alternatif amorf silis kaynağı olarak kullanılabilir [102].

Santana Costa ve Paranhos [103] çalışmalarında, agulhinha (Hint menşeli) ve cateto (Japon menşeli) pirinç çeşitlerinin RHA'larından amorf silika elde ettiler. RHA'ları elde etmek için kalsinasyon süresi ve sıcaklık parametreleri çalışmış, pirinç kabuğunda elde edilen RHA'lardan amorf silikanın ekstraksiyonu için ekstraktör konsantrasyonu ve reaksiyon süresini değerlendirmişler. Kullandıkları pirinç kabuklarında elde edilen RHA'ların, 4 mol L⁻¹ NaOH konsantrasyonu ve 4 saatlik reaksiyon süresi ile en iyi ekstraksiyon ve verim sonuçlarını verdiğini bulmuşlardır. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da ekstraksiyon işlemlerinde kullandıkları yöntemlerin şeması mevcuttur.



Şekil 2.5: Pirinç kabuğu külünden (RHA) sodyum silikat çözeltisinin oluşumu.



Şekil 2.6: Sodyum silikat çözeltisinden silika elde etmek için kullanılan prosedür.

2.4. YAKITLARDA KİMYASAL BİLEŞİM - ÖZELLİK İLİŞKİSİ

Yakıt özelliklerinin, yakıtın kimyasal bileşiminden doğrudan etkilendiği gerçeği iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, kimyasal bileşiminden yakıt özelliklerinin tahmini, birçok araştırmacının ilgisini çeken, çok zorlayıcı ancak potansiyel olarak ödüllendirici bir prosedürdür. Kimyasal bileşim-özellik ilişkilerini anlamak, alternatif yakıtların piyasaya sürülmesiyle daha da önemli hale gelmiştir. Yakıt sertifikasyon süreci, dağıtımdan önce tüm havacılık yakıtları için gerekli bir adımdır. Bu onay sürecinde, fizyokimyasal özelliklerden (örneğin, yoğunluk, viskozite, parlama noktası, donma noktası vb.) yakıt özelliklerinin ölçülmesi çok zaman alan ve maliyetli bir süreçtir. Ve bazı kuruluşlar yakıt kalite değerlendirmesi için hızlı bir mekanizmaya ihtiyaç duyar. Her yakıt özelliğini ölçmenin aksine yakıtın kimyasal bileşimini ölçmenin büyük bir avantajı, yalnızca az miktarda yakıt gerekmesidir. Bu nedenle kimyasal bileşimden yakıt özelliklerinin tahminleri, yakıt gerekliliklerini onay sürecini başarılı şekilde tahmin etme potansiyelini getirir. Ayrıca bu tür tahminler, istenen bileşime sahip yakıtlar elde etmek için yakıt üretimi sırasında büyük bir geri bildirim mekanizması olarak hizmet edebilir. Sonuç olarak yakıt kimyasal bileşimi ve özellikleri arasındaki ilişkileri anlamak; yakıt kalitesi değerlendirmesi için uygun fiyatlı, hızlı ve basit yollara erişim potansiyeli getirir [104].

Analitik cihazların kapasitesi, son yirmi yılda hızla gelişmiştir. Bu ilerleme, havacılık ve uzay yakıtlarının kimyasal bileşimini çok detaylı bir şekilde incelenebilmesini sağlamaktadır. Güncel olarak yakıtların kontrol süreci yalnızca fiziksel özelliklere dayalı olarak onaylanmaya devam etmektedir ve bu çok zaman alan bir süreçtir. Yakıt son kullanıcıları, hızlı ve basit yakıt kalitesi test özelliğine ihtiyaç duyar. Bu nedenle, kimyasal bileşimi kullanarak az miktarda yakıta dayalı yakıt özelliklerini tahmin edebilen bir araca sahip olmak çok değerlidir. Bunu başarmanın ilk adımı, ayrıntılı kimyasal bileşimi keşfetmektir. Bir sonraki adım, yakıtın kimyasal bileşimini yakıtın fizyokimyasal özellikleriyle ilişkilendiren tahmin modellerinin geliştirilmesidir. Tablo 2.11 kerosen havacılık yakıtlarının özellik tahminleri için, kullanılan tekniğe göre oluşturulan korelasyon girişimlerini özetlemektedir. Tablo'da belirtilen (x) işareti, korelasyonun denendiğini; (o) işareti korelasyonun denenmediğini ama mümkün olduğunu ifade etmektedir [104].

Tablo 2.11: Kerosen havacılık yakıtlarının özellik tahminleri için, kullanılan tekniğe göre oluşturulan korelasyon girişimleri.

	NMR	NMR + LC	NMR + GC	NIR	FTIR	Raman	GC	GC × GC
Duman noktası (mm)	×	×	×					
Hidrojen içeriği (ağırlıkça %)	×	0	×	×	×		×	×
Net yanma ısısı (MJ / kg)	×	×	×		×		×	×
Donma noktası (°C)	×	0	×	×	×	×	×	×
Yoğunluk 15 °C (kg / m ³)	×	×	×	×	×	×	×	×
İlk kaynama noktası (°C)		×		×	×	×	×	×
% 10 geri kazanıldı (°C)		×		×	×	×	×	×
% 20 geri kazanıldı (°C)				×			×	×
% 50 geri kazanıldı (°C)		×		×	×	×	×	×
% 90 geri kazanıldı (°C)		×		×	×		×	×
Nihai kaynama noktası (°C)		×		×	×	×	×	×
Damıtma kalıntısı (%)								
Damıtma kaybı (%)								
Parlama noktası (°C)		×		×	×	×	×	×
Viskozite -20 °C (mm ² / s)				×		×	×	0
Viskozite -40 °C (mm ² / s)				×		×	×	0
FSII (hacim %)				×			×	0
Hesaplanan setan indeksi				×	×			
Bakır şerit, 100 ° C'de 2 saat								
Toplam asitlik (mg KOH / g)				×		×	×	0
Termal kararlılık (mm Hg)				×		×	×	0
Elektriksel iletkenlik (pS / m)				×		×	×	0
Partikül madde (mg / 100 mL)							×	0
Mevcut sakız (mg / 100 mL)							×	0

Son kırk yılda literatürde kerosen/dizel yakıtların bazı önemli bileşim-özellik ilişkileri bildirilmiştir. Cookson ve diğ. [105] HPLC ve ¹³C NMR kullanarak 18 dizel ve 21 kerosen yakıttaki; n-alkanlar, izoalkanlar, doymuş sikloalkanlar, tek halkalı aromatikler, çift halkalı aromatikler ve çok halkalı aromatiklerin ağırlık yüzde bileşimlerini belirlemiş ve bu yakıtların özellik-bileşim ilişkilerini bildirmişler.

Cookson ve diğ. [106-111] farklı çalışmalarında, 100'den fazla kerosen ve dizel yakıtın GC, ¹H NMR ve ¹³C NMR ile kimyasal bileşimlerini incelediler. Yakıtların özelliklerinin, aromatik karbon (C_{ar}) ve n-alkil karbon (C_n) fraksiyonları ile korelasyonları olduğunu kantitatif ¹³C NMR ile buldular. Oluşturdukları korelasyon, HPLC + NMR veya HPLC + GC'ye dayanan kompleks modeller kadar etkiliydi. Ve daha genel bir bileşim-özellik ilişkisi elde etmek için kaynama

aralıklarını korelasyonlara dahil etmenin çok önemli olduğunu ortaya çıkardılar. Ayrıca kaynama noktası aralıkları ve farklı hidrokarbon sınıflarını dikkate alan birkaç basit doğrusal bileşim-özellik ilişkisi sağlamışlardır.

Caswell ve diğ. [112] deneysel olarak elde ettikleri LC / ^1H NMR verilerinden orta distilat (örneğin, Jet ve dizel) yakıtların 17 fiziksel özelliğini tahmin etmek için bir grup özellik yaklaşımı geliştirdiler. Fodor ve Kohl [113], orta damıtılmış yakıt bileşimlerini ölçmek için FTIR'ın $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesindeki spektrumlara dayalı bir analitik yöntem geliştirdiler. Ve yakıt özelliklerini (yanma ısısı, yoğunluk, viskozite ve setan indeksi vb.), farklı spektral bölgelerde spektral yoğunluklarla temsil edilen farklı hidrokarbon sınıflarının içerikleri ile birlikte ilişkilendirdiler.

Gomez-Carracedo ve diğ. [114], kerosen havacılık yakıtı bileşimlerini karakterize etmek için üretilen buhar fazının FTIR spektrumlarını uyguladı ve sekiz fizikokimyasal özelliği (damıtma eğrisi, parlama noktası, donma noktası, aromatiklerin yüzdesi ve viskozite) tahmin etmek için kısmi en küçük kare regresyon yöntemini kullandılar. Yang ve diğ. [115], LC ve GC – MS ile belirlenen on iki hidrokarbon grubu açısından 69 dizel yakıt bileşimini incelediler. Dizel yakıtların setan sayısı ve yoğunluğunu 12 hidrokarbon grubuyla ilişkilendirmek için iki genel regresyon sinir ağı uyguladılar.

Yang ve diğ. [116] dizel yakıttaki; izoparafinler, n-parafinler, monosikloparafinler, disikloparafinler, polisikloparafinler, alkilbenzenler, benzosikloalkanlar, benzodisikloalkanlar, diaromatikler, triaromatikler, tetraaromatikler ve aromatik sülfürlerde dahil olmak üzere 12 kimyasal bileşim grubunu belirlemek için GC-FIMS ve PIONA'yı kullandılar. Önceki çalışmalarında bildirilen YSA korelasyonlarında önemli bir iyileşme ile yoğunluk ve setan sayısı için yapay sinir ağı korelasyonları oluşturdular.

Liu ve diğ. [21] çalışmalarında 80 kerosen havacılık yakıtın bileşim-özellik ilişkileri; kimyasal bileşimler ve çeşitli şartname özellikleri (yoğunluk, parlama noktası, donma noktası, anilin noktası ve net yanma ısısı gibi) arasında incelediler. GC-MS kullanarak yakıtların; izoparafinler, n-parafinler, izoparafinler, monosikloparafinler, disikloparafinler, alkilbenzenler, naftalenler, tetralinler, hidroaromatikler gibi 8 hidrokarbon bileşik grubu bileşimlerini belirlediler. Kerosen havacılık yakıtları için izoparafin içeriğinin ve kaynama aralıklarının etkilerini içeren çeşitli YSA bileşim-özellik korelasyonları oluşturdular. Çalışma kapsamında

geliştirilen iki çoklu doğrusal regresyon (MLR) korelasyonu ile önceden Cooksan ve diğ. [105, 106, 109] tarafından geliştirilen üç MLR korelasyonunu karşılaştırdılar. Tablo 2.12’de bu MLR korelasyonlarını göstermektedir.

Tablo 2.12: Kerosen havacılık yakıtlarının bileşim-özellikleri için çoklu doğrusal korelasyonlar.

Eşitlik	Özellikler	Korelasyonlar	r^2	Ref,
1 ^a	T_a (°C)	$6,1C_n - 33,45C_{ar} + 73,9$	0,6058	[96]
	D (g/cm ³)	$-0,0561C_n - 0,0075C_{ar} + 0,8307$	0,5791	
	T_{fi} (°C)	$-2,0C_n - 55,4C_{ar} + 0,47$	0,4739	
	T_{fr} (°C)	$77,58C_n + 17,07C_{ar} - 73,76$	0,8673	
	H_{nc} (MJ/kg)	$0,63C_n - 0,64C_{ar} + 43,31$	0,4956	
2 ^b	T_a (°C)	$8,66C_n + 3,03C_{bc} - 30,79C_{ar} + 71,16$	0,6063	[97]
	D (g/cm ³)	$-0,1242C_n - 0,0810C_{bc} - 0,0783C_{ar} + 0,9030$	0,6029	
	T_{fi} (°C)	$-34,5C_n - 38,6C_{bc} - 89,2C_{ar} + 115,2$	0,4906	
	T_{fr} (°C)	$72,7C_n - 5,8C_{bc} + 12,0C_{ar} - 68,6$	0,8674	
	H_{nc} (MJ/kg)	$1,34C_n + 0,85C_{bc} + 0,10C_{ar} + 42,55$	0,615	
3 ^c	T_a (°C)	$-0,3C_n + 0,15C_{ar} + 8,45T_{10} - 55,11T_{90} + 101,8$	0,7273	[100]
	D (g/cm ³)	$0,0013C_n - 0,0001C_{ar} - 0,0454T_{10} + 0,0964T_{90} + 0,5593$	0,7822	
	T_{fi} (°C)	$0,91C_n - 0,076C_{ar} + 4,1837T_{10} + 15,66T_{90} - 97,92$	0,7472	
	T_{fr} (°C)	$0,65C_n - 0,25C_{ar} + 75,26T_{10} + 64,57T_{90} - 152,7$	0,8939	
	H_{nc} (MJ/kg)	$-0,017C_n + 0,0039C_{ar} + 0,5977T_{10} - 1,9372T_{90} + 46,04$	0,6861	
4 ^d	T_a (°C)	$29,14C_n + 32,15C_{iso} + 8,57C_{cycl} - 13,61C_{ar} + 51,86$	0,9083	[21]
	D (g/cm ³)	$-0,1713C_n - 0,148C_{iso} - 0,0937C_{cycl} - 0,1178C_{ar} + 0,9473$	0,7267	
	T_{fi} (°C)	$-46,14C_n - 55,21C_{iso} - 41,77C_{cycl} - 98,96C_{ar} + 126,25$	0,514	
	T_{fr} (°C)	$53,88C_n - 32,53C_{iso} - 10,91C_{cycl} - 3,79C_{ar} - 50,86$	0,8823	
	H_{nc} (MJ/kg)	$2,18C_n + 2,04C_{iso} + 1,07C_{cycl} + 0,80C_{ar} + 41,76$	0,8238	
5 ^e	T_a (°C)	$28,5C_n + 31,0C_{iso} + 8,6C_{cycl} - 17,8C_{ar} - 0,0498T_{10} + 0,0182T_{90} + 58,8$	0,9102	[21]
	D (g/cm ³)	$-0,0614C_n - 0,0403C_{iso} + 0,0193C_{cycl} + 0,0359C_{ar} + 0,0006T_{10} + 0,0003T_{90} + 0,6203$	0,8766	
	T_{fi} (°C)	$12,82C_n + 8,94C_{iso} + 11,09C_{cycl} + 23,01C_{ar} + 0,8836T_{10} - 0,0479T_{90} - 108,86$	0,7484	
	T_{fr} (°C)	$59,2C_n - 21,14C_{iso} - 13,04C_{cycl} + 41,99C_{ar} + 0,557T_{10} - 0,212T_{90} - 124,56$	0,8958	
	H_{nc} (MJ/kg)	$1,36C_n + 1,23C_{iso} + 0,25C_{cycl} - 0,43C_{ar} - 0,0059T_{10} - 0,0021T_{90} + 44,32$	0,8932	
$a\ P = a1C_n + a2C_{ar} + k0$, burada C_{ar} , sınıf 7 ve 8'in toplamına eşittir,				
$b\ P = a1C_n + a2C_{bc} + a3C_{ar} + k0$, burada C_{bc} , sınıf 2, 3, 4 ve 5'in toplamına eşittir,				
$c\ P = a1C_n + a2C_{ar} + k1T_{10} + k2T_{90} + k0$, burada T_{10} ve T_{90} , sırasıyla % 10 ve % 90 çekirdek kaynama aralığıdır,				
$d\ P = a1C_n + a2C_{iso} + a3C_{cycl} + a4C_{ar} + k0$, burada C_{cycl} , sınıf 3, 4 ve 5'in toplamına eşittir,				
$e\ P = a1C_n + a2C_{iso} + a3C_{cycl} + a4C_{ar} + k1T_{10} + k2T_{90} + k0$,				

Kehimkar ve diğ. [117]; on adet RP-1 örneğini analiz etmek için uçuş-zaman kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş kapsamlı iki boyutlu gaz kromatografisini (GCxGC-MS) kullandı ve numune bileşenlerini beş hidrokarbon sınıfına (alkanlar, sikloalkanlar, di- ve tri - sikloalkanlar, monoaromatikler ve di-aromatikler) ayırdılar. Ve bu grupları kısmi en küçük

kareler (PLS) yöntemi kullanarak yoğunluk, net yanma ısısı ve kinematik viskozite arasında korelasyon oluşturdular. Algoritma; yoğunluk ve net yanma ısısını tatmin edici bir şekilde tahmin edilmesini sağlarken, kinematik viskoziteyi tahminde iyi değildi.

Shi ve diğ. [118] çalışmalarında on yedi havacılık hidrokarbon yakıt numunesi, GCxGC-MS ile niteliksel olarak ve GCxGC-FID ile nicel olarak analiz ettiler. Belirlenen tüm hidrokarbonları, hidrokarbon sınıflarına (normal parafinler, izoparafinler, sikloparafinler ve substituted sikloparafinler gibi) ve kütle yüzdelerinin bir dizi bileşim matrisini oluşturan karbon sayılarına (C7-C19) göre sınıflandırdılar. Tablo 2.13’de bir yakıt için oluşturdıkları temsili bileşen matrisi mevcuttur. Ayrıntılı bileşim ile, ölçülen yoğunluk, donma noktası, parlama noktası ve kerosen bazlı hidrokarbon yakıtların net yanma ısısı arasındaki ilişkiyi; özellik matrisleri ve geliştirdikleri korelasyon algoritmalarını kullanarak oluşturdular.

Tablo 2.13: Shi ve diğ. [118]’nin analiz ettikleri bir havacılık kerosen yakıtı için temsili bileşen matrisi.

	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19
Sınıf 1													
Sınıf 2													
Sınıf 3													
Sınıf 4													
Sınıf 5													
Sınıf 6													
Sınıf 7													
Sınıf 8													
Sınıf 9													
Sınıf 10													

Ayrıca Tablo 2.14’te, Shi ve diğ. [118] çalışmaları kapsamında elde ettikleri yakıt bileşimi-özellik korelasyonlarının model katsayıları verilmiştir. Önceki çalışmalarıyla karşılaştırıldığında; modifiye edilmiş ağırlıklı ortalama yöntemine dayanan nicel kompozisyon-özellik ilişkisinin, yoğunluk ve diğer şartname özelliklerinin öngörülmesinde daha iyi performans sağladığını bulmuşlardır.

Tablo 2.14: Shi ve diğ. [118]'nin çalışmaları kapsamında elde ettikleri yakıt bileşimi-özellik korelasyonlarının model katsayıları.

Modeller	Özellikler	Katsayılar	R ²
WA (Ağırlıklı ortalama yöntemi)	D (g/cm ³)	Yoğunluk matrisi D	0,9623
	T _f (°C)	Parlama noktası matrisi F	—
	T _m (°C)	Erime noktası matrisi M	—
	H _{nc} (MJ/kg)	Net yanma ısısı matrisi H	—
PLS (Kısmi en küçük kareler yöntemi)	D (g/cm ³)	A=[0.0075,0.0075,0.0077,0.0075,0.0076,0.0091,0.0170,0.0081,0.0044,0.0082]'	0,9999
	T _f (°C)	A=[4.6004,1.9376,4.4304,1.6464,2.3920,4.0295,0.9345,2.2819,9.8623,5.0133]'	0,9581
	T _m (°C)	A=[1.0981,-1.3802,-0.1525,-2.1972,-0.7087,-0.5874,8.5522,-2.9162,7.1976,0.0212]'	0,879
	H _{nc} (MJ/kg)	A=[0.3694,0.4906,0.4076,0.4888,0.4230,0.4365,0.2351,0.4694,0.6054,0.3242]'	0,9944
GA (Genetik Algoritma)	D (g/cm ³)	L=[-0.18,0.09,-0.23,-0.23,-0.06,-0.07,0.09,0.08,0.15,-0.48] K=[-0.60,-0.09,0.33,-0.13,-0.21,0.04,-0.11,-0.09,-0.22,-0.34,0.10,-0.11,0.14]'	0,8254
	T _f (K)	L=[3.02,2.22,-1.75,-1.41,2.60,3.31,-10.00,1.54,-9.99,2.79] K=[9.99,2.98,4.77,2.80,-1.40,5.19,-3.29,5.30,6.69,0.08,8.52,9.98,-0.32]'	0,9379
	T _m (°C)	L=[-0.53,0.95,0.96,0.43,0.88,0.88,1.00,1.00,1.00,1.00] K=[-1.00,-0.95,-0.99,-1.00,-0.99,-0.41,-0.90,-0.89,0.38,-1.00,-1.00,-1.00,-1.00]'	0,9584
	H _{nc} (MJ/kg)	L=[0.46,0.74,0.82,0.67,0.71,0.62,0.93,0.52,0.67,0.74] K=[0.23,1.00,0.30,0.74,0.65,0.74,0.48,0.83,0.15,0.76,1.00,0.51,0.01]'	0,8668
MWA (Modifiye ağırlıklı ortalama yöntemi)	D (g/cm ³)	M=[0.9509,1.0300,0.9783,1.0965,0.9741,1.0362,1.0406,1.0718,0.3653,0.8153]	0,9975
	T _f (K)	M=[-1.0978,1.9496,0.4752,1.1457,0.8571,1.7976,-0.6740,1.7006,29.2301,16.6297]	0,9968
	T _m (°C)	M=[1.1152,0.7507,0.9061,1.3029,0.8388,1.0600,-4.851,1.4785,1.6361,1.1350]	0,9866
	H _{nc} (MJ/kg)	M=[0.8410,1.1060,0.9341,1.1136,0.9729,1.0236,0.6680,1.1369,1.2419,0.8131]	0,9993

2.6 GENETİK ALGORİTMA

Meta sezgisel algoritmalar; arama uzayında araştırma için biyolojik sistemlerden, doğa bilimleri ve pozitif bilimlerden gelen farklı kavramları zeki bir şekilde birleştirerek alt seviye sezgisellere rehberlik eden iteratif üretim sürecidir. Meta sezgisel yöntemler optimum sonuç bulmayı garanti etmezken makul sürede optimuma yakın ya da optimum sonuçlar üretmelerinden dolayı tercih edilirler. Genetik algoritma, parçacık sürü optimizasyonu, tabu arama sezgiseli, karınca kolonisi, arılar algoritması gibi doğadan esinlenen birçok meta sezgisel yöntem vardır [119].

Meta sezgisel algoritmaların avantajları; karmaşık hesaplamalar konusunda başarılı, kısa sürede optimum seviye ya da optimuma yakın çözümler bulma, dinamik ve çok dönemli olmasıdır. Dezavantajları ise; problem için spesifik bilgi/tekniklere gereksinim duyar, optimallik garanti

edilmeyebilir, aynı probleme farklı aramalar, farklı çözümler oluşturabilir (stokastik), çok sayıda arama parametresi içerebilir.

Algoritma, bir problemin çözümünde tekrarlanan kurallar kümesidir. En popüler meta sezgisellerden biri olan Genetik algoritma ilk olarak Holland tarafından 1975 yılında ortaya konulmuştur. Genetik algoritma bir optimizasyon probleminde biyolojik süreçlerini taklit eder. Güçlü olanın hayatta kalması fikrine dayanan yöntemde karmaşık ve iyi adapte edilmiş türlerin geliştirilmesinde başarılı olması yöntemin temelinde yatan sebeptir [119]. Adaptasyonu en yüksek biyolojik organizmanın hayatta kalması ve üremesi sürecini taklit eder. Genetik algoritma iteratif (tekrarlı) bir prosedürdür, aday çözümler genlerden oluşan kromozomlar ile ifade edilmektedir. Genellikle çözüm uzayı çok büyük olduğunda genetik algoritma uygulanır.

Genetik algoritmada kullanılan bazı önemli kavramlar; gen, alel, kromozom, popülasyon, uygunluk değeri olarak özetlenebilir. Gen, her bir çözümün yapısında probleme ait en küçük bilgiyi taşıyan ve çözümün karakterini ortaya koyan kalıtsal birimlerdir. Alel, genlerin taşıdığı değerlerdir. Kromozom, birden fazla genin bir araya gelmesi ile oluşan dizi, olası çözümleri gösteren her bir bireydir. Popülasyon, bir problemin olası çözümlerini gösteren kromozomların oluşturduğu topluluktur. Uygunluk değeri, her bir kromozomun uygunluk fonksiyonu kullanılarak (çoğu zaman amaç fonksiyonu) değerlendirilmesi elde edilen performans skorudur.

Genetik algoritmanın işlemleri; seçim, çaprazlama ve mutasyon olarak üç kısımda incelenebilir. Seçim, uygunluk değerine bağlı olarak bir popülasyonda bulunan en başarılı çözümlerin bir seçim algoritması ile üreme işlemi için seçilmesidir. Çaprazlama, iki farklı çözümün parçalarının rassal şekilde karıştırılarak yeni çözümlerin türetilmesidir. Mutasyon, rassal olarak aday bir çözümün gen yapısının değiştirilmesidir. Tez kapsamında meta sezgisel yöntemlerden biri olan genetik algoritma, kabul edilebilir makul sürede ve kabul edilebilir derecede iyi bir çözüme ulaşmayı sağladığı için tercih edilmiştir.

2.6 KEROSEN HAVACILIK VE UZAY YAKITLARINDA TEMSİLİ YAKIT KARIŞIMI KAVRAMI

Kerosen havacılık ve uzay yakıtları, genel fiziksel özellik şartnamalarını karşılayan yüzlerce hidrokarbon bileşenin kompleks karışımlarıdır. Yakıtlar için operasyonel şartnameler, çeşitli türlerin göreceli oranlarının özellik gerekleri tarafından kısıtlanmasına rağmen, çok farklı çeşitlilikteki hidrokarbon karışımları ile karşılanabilir. Bu yakıtların termofiziksel ve kinetik

özelliklerinin modellenmesi için her bir bileşenin modellenmesi uygulanabilir değildir. Bu amaçla yakıtların termofiziksel ve kinetik özellikleri, uygun temsili yakıt karışımı üzerinden modellenenilmektedir. Genel ilke, gerçek kompleks yakıtın davranışını temsil etmek için nispeten az sayıda bileşenin (genellikle 20'den az) bir karışımını kullanmaktır [120].

Temsili yakıt karışımları karmaşıklık bakımından farklılık gösterir ve çoğu özel amaçlar için tasarlanmıştır. Tek bileşenli temsili yakıtlar, yanma verimliliğini değerlendirme gibi basit uygulamalar için yeterli olabilir [121]. Bununla birlikte, yakıt kimyasına bağımlı uygulamalar (kurum oluşumu, emisyonlar, radyasyon yüklemesi, yanma evrelemesi gibi) için daha karmaşık çok bileşenli temsili yakıt karışımları gereklidir. Belirli bir amaç için tasarlanmış bir temsili yakıt karışımı, alternatif görevler için yeterli olmayabilir.

Edwards ve Maurice [122], temsili yakıt karışımı türlerini “Fiziksel Temsili Karışım” ve “Kimyasal Temsili Karışım” olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Fiziksel Temsili Karışımı; incelenecek havacılık veya roket yakıtı ile genel olarak aynı fiziksel özelliklere sahip bir karışım olarak tanımlarlar. Örneğin, dodekan 200–1200 °F sıcaklık aralığında JP-7'ye benzer fiziksel özelliklere (yoğunluk, viskozite, termal iletkenlik, ısı kapasitesi gibi) sahiptir. Bununla birlikte, yakıt uçuculuğu/buharlaşıma davranışının eşleşmesinin önemli olduğu çalışmalar için çok bileşenli bir temsili yakıt karışımı gerekli olacağını belirtirler. Kimyasal Temsilli Karışımı; aromatiklerin, naftenlerin ve parafınların doğru oranı gibi, çalışılacak havacılık veya roket yakıtı ile genel olarak aynı kimyasal sınıf bileşimi ve ortalama moleküler ağırlığa sahip bir karışım olarak tanımlarlar. Teoride bu tür temsili yakıt karışımını, yanma özellikleri gibi çok bileşenli yakıtla benzer brüt kimyasal özelliklere sahip olacağını fakat eser türlere bağlı olan yakıt kimyasını yeterince simüle edemeyeceğini belirtirler. Örneğin yakıtın termal-oksidatif stabilitesi, ppm seviyesinde eser heteroatom ve metal türlerine bağlıdır; bu yapıların olmadığı bir temsili yakıt karışımı, birikme davranışı üretmeyecektir.

Huber ve diğ. [120], RP-1 ve RP-2 olmak üzere iki kerosen roket yakıtının termofiziksel özelliklerini temsil eden, temsili yakıt karışım modelleri geliştirdiler. Temsili karışımları; iki yakıt numunesi için yoğunluk, ses hızı, viskozite, termal iletkenlik ve gelişmiş damıtma eğrilerinin deneysel verilerini içeren bir prosedürle geliştirdiler. RP-1 temsili yakıt karışımı dört bileşen (α -metildekalin, n-dodekan, 5-metilnonan ve heptilsikloheksan) ve RP-2 temsili yakıt karışımı beş bileşen (α -metildekalin, n-dodekan, 5-metilnonan, 2,4-dimetilnonan ve heptilsikloheksan) içermiştir. Tablo 2.15, geliştirdikleri temsili yakıt karışımlarını oluşturan

bileşiklerin mol fraksiyonlarını göstermektedir. Deneysel verilerle yaptıkları karşılaştırmalar, modellerin; her iki yakıtın yoğunluğunu, ses hızını, viskozitesini ve termal iletkenliğini % 95 güven seviyesinde temsil edebildiğini gösterdiler. Ayrıca, geliştirdikleri her iki temsili yakıt karışımı için Tablo 2.16’da verilen bazı özellikleri hesaplamışlardır. Hesaplanan yoğunluk, 238.7 K’da (-30 °F) kinematik viskozite, hidrojen, aromatik ve olefin içeriği ve yanma ısısı ile temsili yakıt karışımlarının; RP-1 ve RP-2’nin şartnamalarına uygun olduğunu buldular.

Tablo 2.15: Huber ve diğ. [120] roket sınıfı kerosen yakıtları için geliştirdiği temsili yakıt karışımların kompozisyonu.

Bileşik	Kompozisyon, mol fraksiyonu	
	RP-1 Temsili Karışım	RP-2 Temsili Karışım
α -metildekalin	0,354	0,354
5-metilnonan	0,150	0,084
2,4-dimetilnonan	0,000	0,071
n-dodekan	0,183	0,158
heptilsikloheksan	0,313	0,333

Tablo 2.16: Huber ve diğ. [120] roket sınıfı kerosen yakıtları için geliştirdiği temsili yakıt karışımların bazı hesaplanmış özellikleri.

Özellik	RP-1 Temsili Karışım	RP-2 Temsili Karışım
Moleküler ağırlık	163,5	164,6
Formül	$C_{11,66}H_{23,32}$	$C_{11,74}H_{23,40}$
H/C	2	1,99
Yanma ısısı, J/mol	$-7,18 \times 10^6$	$-7,23 \times 10^6$
Yoğunluk* 288,7 K’de (60 °F), kg/m ³	808,1	809,5
Sesin Hızı* 288,7 K’de, m/s	1330,9	1330,3
Termal iletkenlik 288,7 K’de, mW/m•K	112,76	111,34
Viskozite* 288,7 K’de, mPa•s	1,9	1,98
Kaynamaya başlama noktası (K)	475,6	476,7
Kinematik viskozite* 238,7 K’de (-30 °F), cm ² /s	0,098	0,106
T_c (K)	677	678
p_c (kPa)	2210	2204
ρ_c (kg/m ³)	235	240
* 101,325 kPa’da		

Huber ve diğ. [123] başka bir çalışmada kerosen havacılık yakıtı Jet-A'nın iki örneğinin termofiziksel özelliklerini temsil eden, temsili yakıt karışım modelleri geliştirdiler. Örneklerden biri, farklı üreticilerden çok sayıda partinin bir bileşimi idi. İkinci numune; yakıt şartnamelerini karşılar, normalden daha düşük aromatik içeriğe sahipti ve farklı Jet-A yakıt partileri arasında görülen bileşimsel değişkenliğin bir kısmını göstermek için seçildi. İki yakıt numunesinin; yoğunluk, ses hızı, viskozite, termal iletkenlik, setan sayısı ve uçuculuk (gelişmiş damıtma eğrileriyle gösterildiği gibi) özelliklerinin deneysel verilerini içeren bir prosedürle her yakıt için temsili yakıt karışımı geliştirdiler. Tablo 2.17'de geliştirdikleri temsili yakıt karışımlarını oluşturan bileşiklerin mol fraksiyonlarını göstermektedir.

Tablo 2.17: Huber ve diğ. [123] kerosen havacılık yakıtı Jet-A için geliştirdiği temsili yakıt karışımların kompozisyonu.

Bileşik	Kompozisyon, mol fraksiyonu	
	Jet-A-4658 Temsili Karışım	Jet-A-3638 Temsili Karışım
n-heksilsikloheksan	0,000	0,268
n-heptilsikloheksan	0,279	0,000
1-metildekalin	0,013	0,064
5-metilnonan	0,165	0,130
2-metildekan	0,154	0,284
n-tetradekan	0,057	0,035
n-heksadekan	0,033	0,000
orto-ksilen	0,071	0,094
tetralin	0,228	0,125

Huber ve diğ. [123] deneysel verilerle yaptıkları karşılaştırmalar, temsili yakıt karışım modellerin; her iki yakıtın yoğunluğunu, ses hızını, viskozitesini, termal iletkenliğini ve setan sayısını % 95 güven seviyesinde temsil edebildiğini gösterdiler. Ayrıca, geliştirdikleri her iki temsili yakıt karışımı için Tablo 2.18'de verilen bazı özellikleri hesaplamışlardır.

Tablo 2.18: Huber ve diğ. [123] kerosen havacılık yakıtı Jet-A için geliştirdiği temsili yakıt karışımların bazı hesaplanmış özellikleri.

Özellik	Jet-A-3638 Temsili Karışım	Jet-A-4658 Temsili Karışım
Bağıl Moleküler Kütle	151,19	156,86
Formül	$C_{10,8}H_{20,9}$	$C_{11,3}H_{21,1}$
H/C	1,93	1,87
Yanma ısısı, J/mol	$-6,55 \times 10^6$	$-6,76 \times 10^6$
T_c (K)	662,3	676,2
p_c (kPa)	2474	2399
ρ_c (kg/m ³)	249,4	250,5
Setan Sayısı	41,6	45,6
Aromatiklerin Hacim Fraksiyonu	14	20

Huber ve diğ. [120, 123], temsili yakıt karışımı geliştirmek için oluşturdukları prosedür aşağıdaki şekilde özetlenebilir. İlk olarak, yakıt numunesinin bileşimini tanımlamak için kimyasal analiz yapılır. Bu analizden, numunede bulunan çeşitli kimyasal aileleri (dallanmış veya lineer parafinler, alkenler, aromatikler, mono- veya polisiklik parafinler vb.) temsil eden bileşikler de dahil olmak üzere aday sıvıların listesi oluşturulur. Bu olası saf-akışkan bileşenlerinin her biri için durum denklemi, viskozite yüzeyi ve termal iletkenlik yüzeyi geliştirilir ve hem termodinamik hem de taşıma özellikleri için saf-akışkan denklemlerini içeren bir karışım modeli kullanılır. Daha sonra temsili karışımdaki sıvılar ve bunların bileşimleri, damıtma eğrisi, yoğunluk, ses hızı, viskozite ve termal iletkenlik için tahmin edilen ve deneysel veriler arasındaki farkı en aza indiren bileşimin belirlenmesiyle seçilir.

Hedeflenen özelliklere bağlı olarak, farklı araştırma grupları farklı uygulamalar için çeşitli temsili yakıt karışım modelleri geliştirmiştir. Slavinskaya ve diğ. [124], Jet-A için çok bileşenli temsili karışımların buharlaşma özelliklerini (damıtma eğrisi, iki fazlı diyagram) değerlendirdiler. Fan ve Yu [125], Çin RP-3 havacılık yakıtının termofiziksel özelliklerini (özellik ısı, yoğunluk ve faz diyagramı) incelemek için çok bileşenli bir temsili karışım kullandılar. Basitleştirilmiş bir reaksiyon mekanizması kullanılarak yanmayı modellemek için Liu ve diğ. [126] tarafından önerilen kimyasal üç bileşenli (% 73 n-dodekan, % 14,7 1,3,5-3 trimetilsikloheksan ve % 12,3 n-propilbenzen) bir RP-3 temsili yakıt karışımı uygulandı. Zheng ve diğ. [127], RP-3'ün ateşleme gecikmesini ve laminar alev hızını incelemek için yarı yarıya kinetik bir mekanizma ve çok bileşenli bir temsili yakıt karışımı geliştirdiler.

Yi ve diğ. [128] çalışmalarında, RP-3 yakıtı için JI-3 adlı bir temsili yakıt karışımı geliştirdiler (Tablo 2.19’da bileşik içeriği ve mol fraksiyonları gösterilmiştir). Temsili yakıt JI-3’ün fiziksel, kimyasal ve kinetik özelliklerini deneysel sonuçlarla doğruladılar. RP-3 havacılık yakıtı için temsili yakıtın önerilen kimyasal türlerinin bileşimini belirlemek için deneysel damıtma eğrisi ve laminar alev hızı kısıtlamaları altındaki simülasyon güdümlü yaklaşım kullandılar. On fizikokimyasal özelliği (H/C oranı, MW, LHV, uçuculuk, yoğunluk, özgül ısı, kinematik viskozite, termal iletkenlik, yüzey gerilimi ve gizli ısı) ve iki yanma özelliği (ateşleme gecikmesi ve alev yayılımı) taklit ettiler. Deneysel verilerle yaptıkları karşılaştırmada, geliştirdikleri temsili yakıt JI-3’ün hedeflenen özellikleri, önerilen temsili yakıt geliştirme metodolojisinin performansını doğrular şekilde tahmin ettiğini gösterdiler.

Tablo 2.19: Yi ve diğ. [128] ve Zheng ve diğ. [127] Çin kerosen havacılık yakıtı RP-3 kerosen için geliştirdiği temsili yakıt karışımların kompozisyonu.

Yi ve diğ. [119] oluşturduğu temsili yakıt karışımı		Zheng ve diğ. [118] oluşturduğu temsili yakıt karışımı	
Bileşik	Mol Fraksiyonu	Bileşik	Mol Fraksiyonu
izo-setan	0,070	n-dodekan	0,420
n-dekan	0,591	n-dekan	0,400
trans-dekalin	0,189	etilsikloheksan	0,130
toluen	0,150	p-ksilen	0,050

Luning Prak ve diğ. [129] çalışmalarında, bir sikloalkanın (metilsikloheksan veya etilsikloheksan) lineer bir alkan (n-dodekan veya n-heksadekan) ile ikili karışımlarının yoğunluğunu, viskozitesini, parlama noktasını, ses hızını ve yüzey gerilimini ölçtüler. Ve bu karışımların jet veya dizel yakıt için uygulanabilir temsili yakıt karışımları olup olmadığını araştırdılar. Çalışmaları sonunda petrol bazlı yakıtlarla yaptıkları karşılaştırmada; etilsikloheksan/n-heksadekan karışımlarının jet yakıtı ile en iyi eşleşen özelliklere sahip olduğunu ve jet yakıtı için bir temsili yakıt karışımı olarak kullanılabileceğini gösterdiler. Dizel yakıtın fiziksel özelliklerinin, yaptıkları karışımların hiçbirisi ile eşleşmediğini gördüler ve dizel yakıtı daha uygun bir temsili yakıt oluşturmak için farklı bileşen ya da bileşenlerin eklenmesi gerektiği sonucuna vardılar.

Wu ve diğ. [130], Jet A-1’in ve önerdikleri temsili yakıt karışımının (n-dekan, n-propil benzen ve propil sikloheksan) laminar alev hızı ölçümünü araştırdılar ve sonuçları, temsili yakıtın

makul olup olmadığını doğruladılar. Kundu ve Deur [131], temsili yakıt olarak $C_{12}H_{23}$ 'ü incelediler ve Jet A yakıtının yanmasını simüle etmek için 16 bileşen ve 23 reaksiyon içeren basitleştirilmiş bir mekanizma önerdiler. Basitleştirilmiş mekanizma kullanılarak hesaplanan sıcaklık, NO_x konsantrasyonu ve diğer ürünlerin deneysel verilerle karşılaştırılması; önerdikleri basitleştirilmiş mekanizmanın Jet A yakıtı yanmasının sayısal simülasyonuna uygulanabileceğini göstermiştir. Wang [132], RP-3 keroseni için tek bileşenli bir temsili yakıt olarak n-dodekanı kullanmış ve n-dodekan için 11 bileşen, 17 temel reaksiyon içeren reaksiyon modeli önermiştir. Patterson ve diğ. [133], deneysel ve mekanik araştırmalar yapmak için Jet A-1 için % 89 n-dekan ve % 11 metilbenzen içeren bir temsili karışım geliştirdi. Diğer birçok araştırmacı kerosen yakıtların temsili yakıt karışımı için iskelet mekanizmalarını azaltmayı araştırmıştır.

Wood ve diğ. [134] JP-4 ve JP-5 için geliştirdikleri temsili yakıt karışımları ile deneysel yanma çalışmaları yaptılar. Tablo 2.20'de listelenen bu temsili yakıt karışımları; 10-15 hidrokarbon bileşik sınırı içinde olması, yakıttaki bileşik sınıfına uyum, yakıtın damıtma eğrisiyle eşleşme, yüksek saflık ve minimum maliyet olarak beş kritere göre seçtiler.

Tablo 2.20: Wood ve diğ. [134] JP-4 ve JP-5 için geliştirdiği temsili yakıt karışımları.

JP-4'ün temsili yakıt karışımı		JP-5'in temsili yakıt karışımı, % Hacim		
Bileşik	% Hacim	Bileşik	Karışım 1	Karışım 2
n-hekzan	5,5	n-dekan	2,5	2,5
Siklohekzan	8,0	Dekalin	11,5	11,5
n-heptan	8,0	n-undekan	0,0	5,0
Metil siklohekzan	8,0	n-pentilsiklohekzan	11,0	0,0
Toluen	8,0	1,3-di-izopropilbenzen	3,0	3,0
n-oktan	8,0	Tetralin	9,5	9,5
n-nonan	10,0	n-dodekan	25,0	31,0
Siklo-oktan	8,0	1-fenil hekzan	5,0	5,0
n-dekan	10,0	n-tridekan	10,0	15,0
Dekalin	5,0	n-heptilsiklohekzan	11,0	0,0
Tetralin	1,0	1-metil naftalin	1,5	1,5
n-dodekan	10,0	n-tetradekan	5,0	11,0
1-metil naftalin	0,5	n-pentadekan	5,0	5,0
n-tetradekan	10,0			

JP-5 için oluşturulan temsili karışım 1 oldukça pahalıydı, bu nedenle pahalı sikloparafinlerin n-parafinlerle değiştirilmesiyle alternatif bir temsili yakıt karışımı (karışım 2) geliştirdiler. Temsili karışımlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, dumanlanma noktası dışında gerçek yakıtınkine oldukça yakın olduğunu bildirdiler. Temsili karışımların; soğuk akış atomizasyon testlerinde karşılık gelen distile yakıttan ayırt edilemediğini ve yanma testlerinde, kurum konsantrasyonları dahil olmak üzere disitile yakıtların yanma özelliklerini temsil edebildiğini bildirdiler.

Schulz [135] JP-8 ile yaptığı temsili karışım testlerinde, damıtma eğrisini ve bileşik sınıflarını eşleştirmeye çalışmıştır. Amacı, bir beher içerisinde yakıt termal oksidasyon çalışmaları için daha basit temsili yakıt karışımı bulmaktır. JP-8 için oluşturduğu temsili yakıt karışımı Tablo 2.21'de gösterilmektedir. Temsili karışımın, JP-8'in genel oksidasyon davranışını yeniden ürettiğini ancak distile yakıtın birikme seviyesini yeniden üretmediğini bildirdi. Bunun nedenin, metaller ve heteroatomlar gibi eser türlerin biriktirme sürecinde oynadığı kilit rol olduğunu belirtti.

Tablo 2.21: Schulz'un [135] JP-8 için geliştirdiği temsili yakıt karışımı.

Bileşik	% Ağırlık
izo-oktan	5,0
Metil sikloheksan	5,0
m-ksilen	5,0
Siklooktan	5,0
Decane	15,0
Butil benzen	5,0
1,2,4,5 tetrametil benzen	5,0
Tetralin	5,0
Dodekan	20,0
1-metil naftalin	5,0
Tetradekan	15,0
Heksadekan	10,0

Farmer ve diğ. [136] tarafından RP-1 için Tablo 2.22'de gösterilen temsili yakıt karışımı önerilmiştir. Bu temsili karışımı, modelleme amacıyla geliştirdiler ve ayrıntılı RP-1 analizinden türettirler. Aromatik içeriğinin pratikte gözlemlenenden daha yüksek olduğunu ve muhtemelen bazı bisikloparafinlerin aromatik olarak yanlış tanımlanmasından kaynaklandığını bildirdiler.

Çalışmaları sonunda, oluşturdıkları temsili yakıt karışımının kritik özelliklerinin RP-1'inkilerle yeterince eşleştiği gösterdiler.

Tablo 2.22: Farmer ve diğ. [136] roket sınıfı kerosen RP-1 için geliştirdiği temsili yakıt karışımı.

Bileşik	% Hacim
n-undekan	4,7
n-dodekan	6,0
n-tridekan	18,8
n-tetradekan	12,5
n-heksilsiklopentan	2,7
n-heptilsiklopentan	3,6
n-oktil siklopentan	11,2
n-nonilsiklopentan	7,5
Bisikloparafin 1 $C_{11}H_{20}$	11,3
Bisikloparafin 2 $C_{12}H_{22}$	14,7
Pentametil benzen	1,3
Hekzametilbenzen	1,7
Dimetilnaftalen	4,0

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmadaki tüm kerosen denemelerinde Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. (TÜPRAŞ)'tan 17.08.2018 tarihinde temin edilen ham kerosen kullanılmıştır. Pirinç kabuğu külünden silika eldesi çalışmalarında Anka Sadova Yem Firması'dan (Arifiye/Sakarya) temin edilen pirinç kabukları kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan diğer tüm kimyasal maddeler aşağıda listelenmiştir.

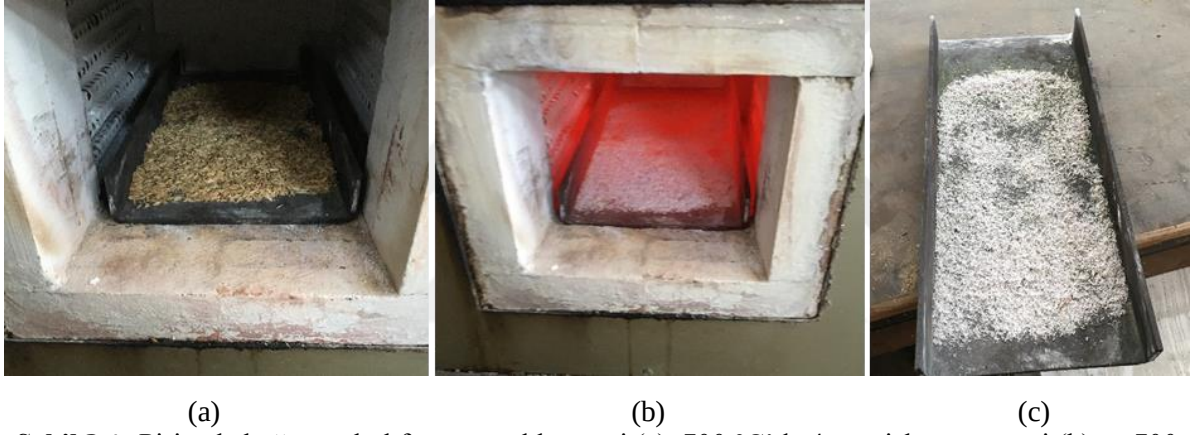
Silika jel (SiO_2) (yüksek saflık derecesi, 90Å, 70-230 mesh)	(Sigma-Aldrich)
Toluen (C_7H_8) ($\geq$ % 99,5)	(Sigma-Aldrich)
n-Heptan (C_7H_{16}) ($\geq$ % 99)	(Riedel-de Haen)
Sülfürik asit (H_2SO_4) (% 95-97)	(Riedel-de Haen)
Çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (% 99)	(Alfa Aesar)
γ -Alüminyum oksit ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (üretici kodu 1.01095.1000)	(Merck)
Hidroklorik Asit (HCl) (% 37)	(Merck)
Sodyum hidroksit (NaOH) ($\geq$ % 99)	(Merck)
Montmorillonite	(Sigma-Aldrich)

Ayrıca, Türk roket sınıfı kerosen yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri genetik algoritma kullanılarak elde edilmiştir. Tez kapsamında Intel(R) Core™ i7 işlemci, 8 GB RAM özellikli bilgisayarda MATLAB R2019b programı kullanılarak genetik algoritma kodu geliştirilmiştir.

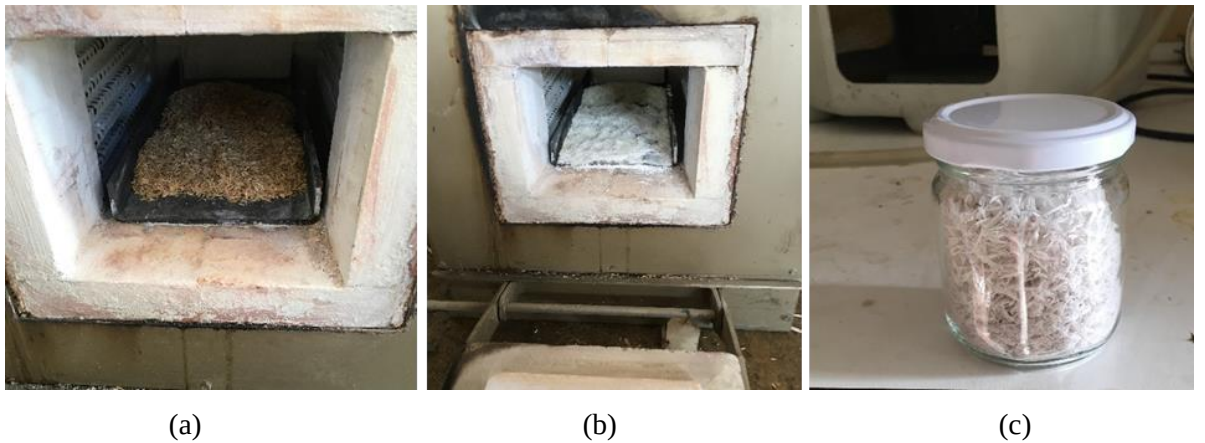
3.2. YÖNTEM

3.2.1 Pirinç Kabuğu Külünden Silika Eldesi

Pirinç kabuğundan silika eldesinde genel olarak Santana Costa ve Paranhos [103]'ün çalışmalarındaki yöntem baz alınmıştır. İki farklı pirinç kabuğu külü numunesi, pirinç kabukları herhangi bir ön işlem olmaksızın kül fırınında 700 °C'de 4 saat boyunca tutularak (Şekil 3.1) ya da 1100 °C'de 4 saat boyunca tutularak (Şekil 3.2) elde edildi. Kül fırınına her bir yüklemede üst üste birikmeyecek şekilde 30 – 35 gr pirinç kabuğu kondu ve 4 saat sonunda 5-6 gr arası pirinç kabuğu külü numesi elde edildi. Elde edilen pirinç kabuğu külü numuneleri ağzı kapalı bir şişede saklanarak biriktirildi.



Şekil 3.1: Pirinç kabuğunun kül fırınına yüklenmesi (a), 700 °C'de 4 saat işlem görmesi (b) ve 700 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külü numunesi (c).



Şekil 3.2: Pirinç kabuğunun kül fırınına yüklenmesi (a), 1100 °C'de 4 saat sonraki durum (b) ve 1100 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külü numunesi (c).

3.1'deki kimyasal eşitlikte gösterilen tepkime stokiyometrisine uygun olacak şekilde, 60 gr sodyum hidroksit 400 mL saf suda çözüldü ve üzerine 40 gr pirinç kabuğu külü eklenerek 500 mL'lik üç boyunlu cam balonda 4 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Sıcaklık

termometre ile takip edilerek, ısıtma işlemiyle 90 °C üzerinde tutuldu. 4 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine ılık saf su ilave edilip birkaç defa vakum altında süzme işlemi gerçekleştirildi. Alta biriken sıvı sodyum silikat çözeltisi, ağzı kapalı bir şişeye alındı.

3.1'deki kimyasal eşitlikte gösterilen tepkime stokiyometrisine uygun olacak şekilde, 60 gr sodyum hidroksit 400 mL saf suda çözülür ve üzerine 40 gr pirinç kabuğu külü eklenerek 500 mL'lik üç boyunlu cam balonda 4 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Sıcaklık termometre ile takip edilerek, ısıtma işlemiyle 90 °C üzerinde tutuldu. 4 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine ılık saf su ilave edilip birkaç defa vakum altında süzme işlemi gerçekleştirildi. Alta biriken sıvı sodyum silikat çözeltisi, ağzı kapalı bir şişeye alındı.



Sodyum silikat çözeltisi numuneleri; 700 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak elde edilen pirinç kabuğu külünden (Şekil 3.3) ve 1100 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak elde edilen pirinç kabuğu külünden (Şekil 3.4) ayrı ayrı elde edilmiştir.

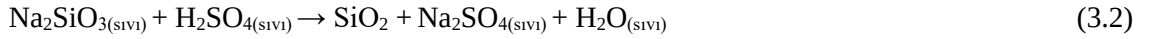


(a) (b) (c)
Şekil 3.3: 700 °C'de elde edilen pirinç kabuğu külü numunesinin sodyum hidroksit ile geri soğutucuda 4 saat ısıtılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen sodyum silikat çözelti numunesi (c).



(a) (b) (c)
Şekil 3.4: 1100 °C’de elde edilen pirinç kabuğu külü numunesinin sodyum hidroksit ile geri soğutucuda 4 saat ısıtılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen sodyum silikat çözelti numunesi (c).

Sodyum Silikat çözeltisi 1 litrelik beher içerisinde 90 °C’ye ısıtıldı. Ardında pH 7’ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi yapılarak beherde jel benzeri bir çözelti elde edildi (3.2 kimyasal eşitliği). Çözelti soğuduktan sonra ılık saf su ile vakum altında süzüldü. Filtre kağıdı üzerinde biriken süzüntü, bir fırın içerisinde 80 °C’de 24 saat boyunca kurutuldu. Kuruma işleminden sonra elde edilen beyaz silika, toz haline getirilerek kapalı bir şişede saklandı.

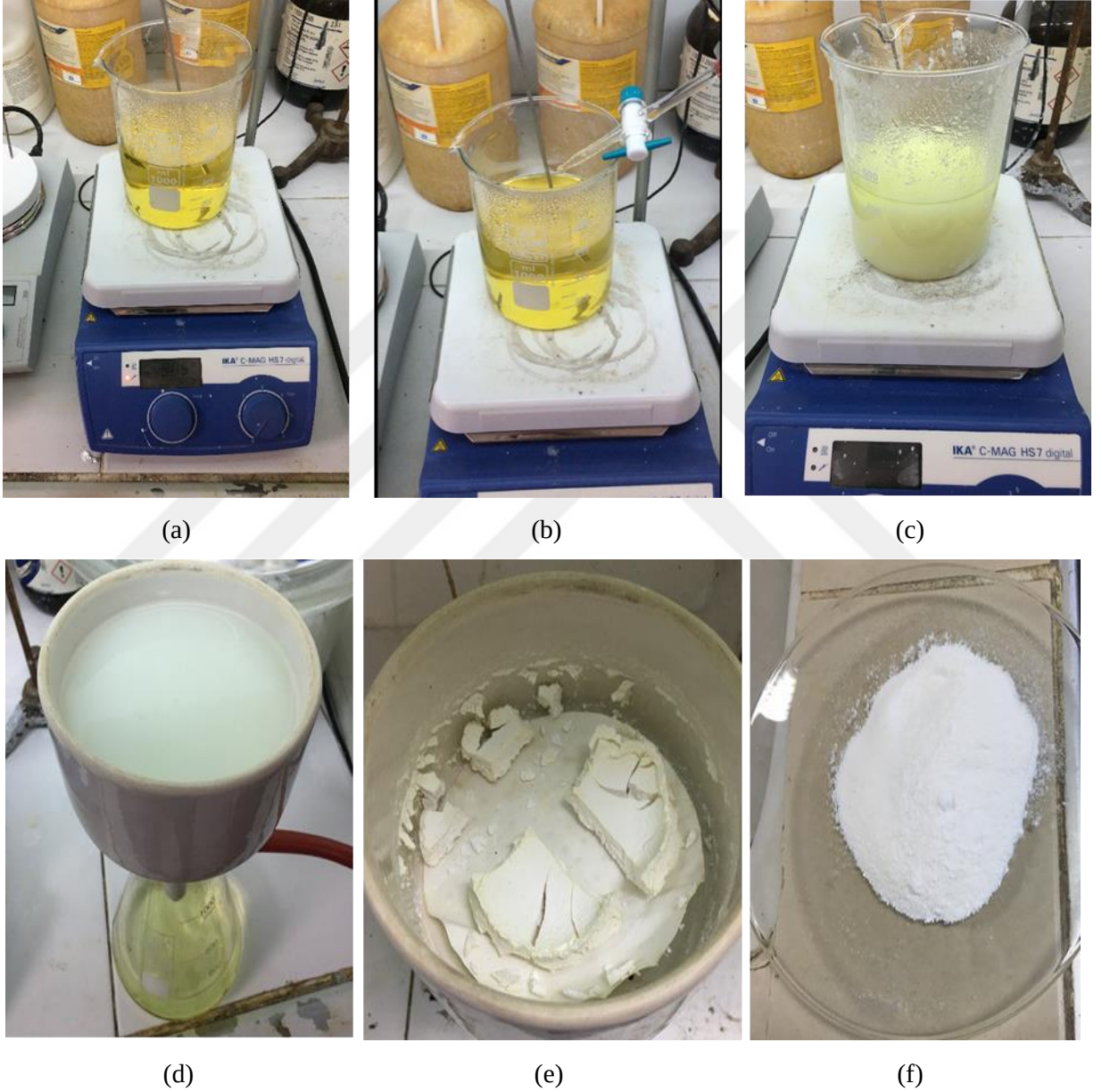


Üç farkı silika numunesi;

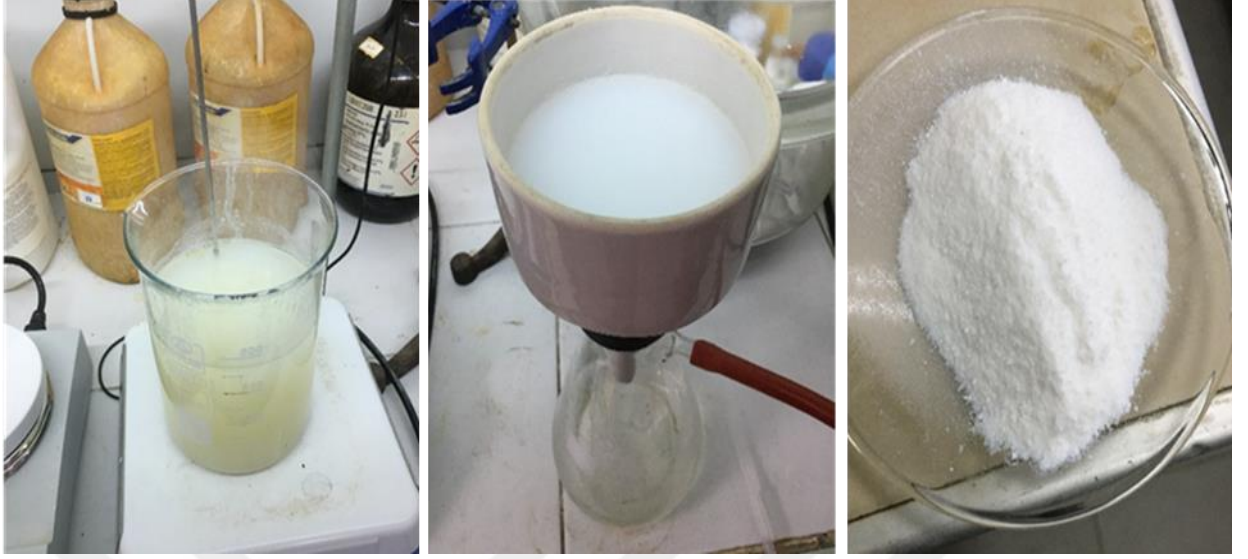
- 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş Sodyum Silikat çözeltisinin pH 7’ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi ile (Şekil 3.5),
- 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş Sodyum Silikat çözeltisinin pH 7’ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi ile (Şekil 3.6),

- 1100 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş Sodyum Silikat çözeltisinin pH 2'ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi ile (Şekil 3.7),

ayrı ayrı elde edilmiştir.



Şekil 3.5: 700 °C'de işlem görmüş pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinin; 90 °C'ye ısıtılması (a), pH 7'ye kadar sülfürik asit eklenmesi (b), jel benzeri çözelti oluşumu (c), vakum altında süzülmesi (d), 80 °C'de 24 saat kurutulması (e) ve toz haline getirilen silika numunesi (f).



(a)

(b)

(c)

Şekil 3.6: 1100 °C’de işlem görmüş pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinin; 90 °C’de pH 7’ye kadar sülfürik asit eklenerek jel benzeri çözelti oluşumu (a), vakum altında süzülmesi (b), 80 °C’de 24 saat kurutma işleminden sonra toz haline getirilen silika numunesi (c).



(a)

(b)

(c)

Şekil 3.7: 1100 °C’de işlem görmüş pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinin; 90 °C’de pH 2’ye kadar sülfürik asit eklenerek jel benzeri çözelti oluşumu (a), vakum altında süzülmesi sonrası 80 °C’de 24 saat kurtulması (b) ve toz haline getirilen silika numunesi (c).

3.2.2 Kolon İle Ham Kerosen İçerisinden Aromatik Fraksiyonların Azaltılması

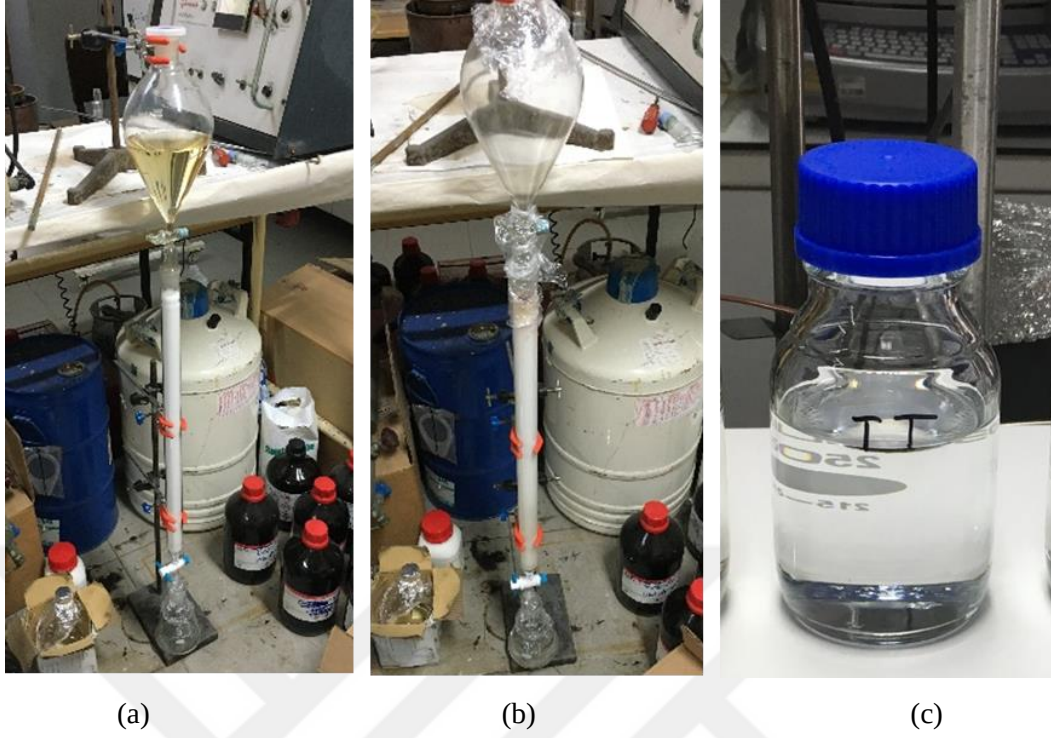
Ham kerosenden aromatik fraksiyonların uzaklaştırılması için kolon ayırma denemeleri yapılmıştır. Sadece ham kerosenin kolondan geçirildiği kolon ayırma denemelerinde; ticari silika jel, ticari γ -alümina ve tez kapsamında oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş üç farklı silika numuneleri absorban olarak kullanılmıştır. Ayrıca, ticari silika dolu kolondan

ham kerosen ve çözücü (n-heptan) beraber geçirilmiştir. Elde edilen son kerosen numunelerindeki aromatik fraksiyonların oranları karşılaştırılmış ve RP-1'in şartname sınırları içerisinde olup olmadıklarını kontrol etmek amacıyla bazı jet yakıtı analizleri yapılmıştır.

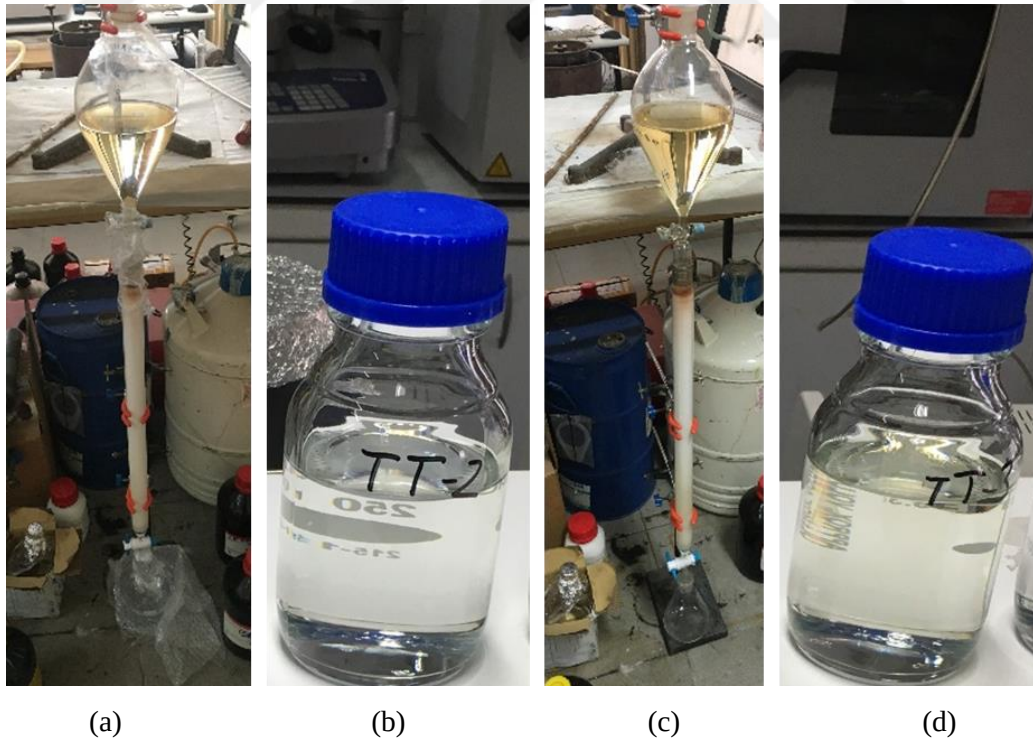
Sadece ham kerosenin kolondan geçirildiği ticari silika jel, ticari γ -alümina denemelerinde ve ticari silika jelin absorban olarak kullanıldığı ham kerosen-çözücünün (n-heptan) beraber kolondan geçirildiği denemelerde 60 cm boyunda ve 3 cm çapındaki ISOLAB Kromotografi Kolonu kullanılmıştır. Tez kapsamında oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş üç farkı silika numunesinin absorban olarak kullanıldığı denemeler 10 ml'lik dereceli pipetlerde yapılmıştır. Gerçekleştirilen tüm denemelerde izlenen yöntemler aşağıda detaylı açıklanmıştır.

3.2.2.1 Ham Kerosen İle Ticari Silika Jel Denemesi

Ticari silika jel (yüksek saflık derecesi, 90Å, 70-230 mesh) minimum 1 saat 110-120°C'de etüvde tutularak olası nemin alınması sağlandı. Silika jel sıcakken 60 cm boyunda ve 3 cm çapındaki ISOLAB Kromotografi Kolonu'na aralıklarla dolduruldu. Silika jel taneciklerini kolona sıkıca yerleştirmek amacıyla doldurma esnasında kolona yavaşça vuruldu. Aralıklarla doldurma işlemi sonunda kolona 180 gr silika jel yüklenmiştir. 1000 ml'lik Borucam Cam Musluklu Armudi Damlatma Hunisi içerisine 500 ml ham kerosen konarak kapağı kapatılmış ve kolonun üzerine yerleştirilmiştir. Ham kerosenin damla damla kolona akacağı şekilde armudi damlatma hunisinin musluğu ayarlanarak açılmıştır. Böylece armudi damlatma hunisi içerisindeki tüm ham kerosen numunesinin kolondan geçmesi sağlanmıştır. Kolonun altına yerleştirilen 500 ml'lik cam erlenmeyere kolondan numune akışı olmayana kadar beklenmiştir. Cam erlenmeyerde biriken aromatik fraksiyonları azaltılmış kerosen numunesi yakıt analizleri yapılana kadar ağzı kapalı bir numune şişesine alınarak saklanmıştır. Şekil 3.8'da bu deneme kapsamında kurulan kolon ve elde edilen kerosen numunesi gösterilmektedir. Aynı kolondan 2 kez daha 500'er ml ham kerosen geçirildi ve elde edilen kerosen numuneleri kapalı numune şişelerine alınmıştır. Ve ilk oluşan kerosen numunesi ile aralarındaki yüzde aromatik fraksiyon farkı araştırılmıştır. Şekil 3.9'da bu denemelerin görselleri mevcuttur.



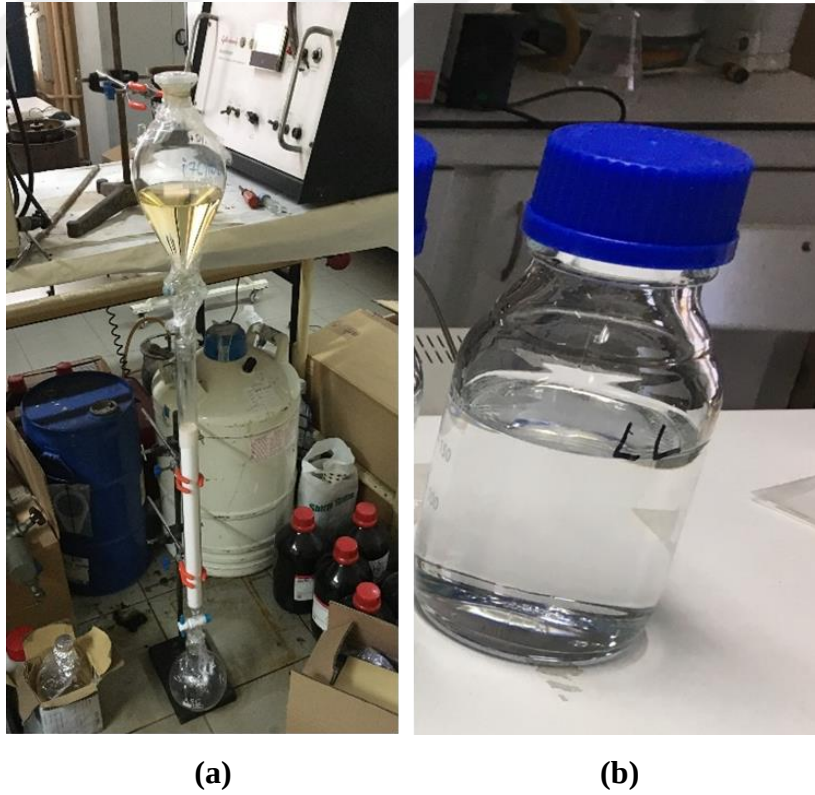
Şekil 3.8: Silika jel (Sigma-Aldrich) dolu kolona damla damla ham kerosen yüklemesi yapılması (a), cam erlenmeyere kolondan numune akışı olmayana kadar beklenmesi (b) ve aromatik fraksiyonları uzaklaştırılmış kerosenin numune şişesine alınması (c).



Şekil 3.9: Silika jel (Sigma-Aldrich) dolu kolona 2. kez 500 ml ham kerosen yüklemesi yapılması (a), elde edilen kerosen numunesi (b), 3. kez 500 ml ham kerosen yüklemesi yapılması (c) ve elde edilen kerosen numunesi (d).

3.2.2.2 Ham Kerosen İle γ -Alümina Denemesi

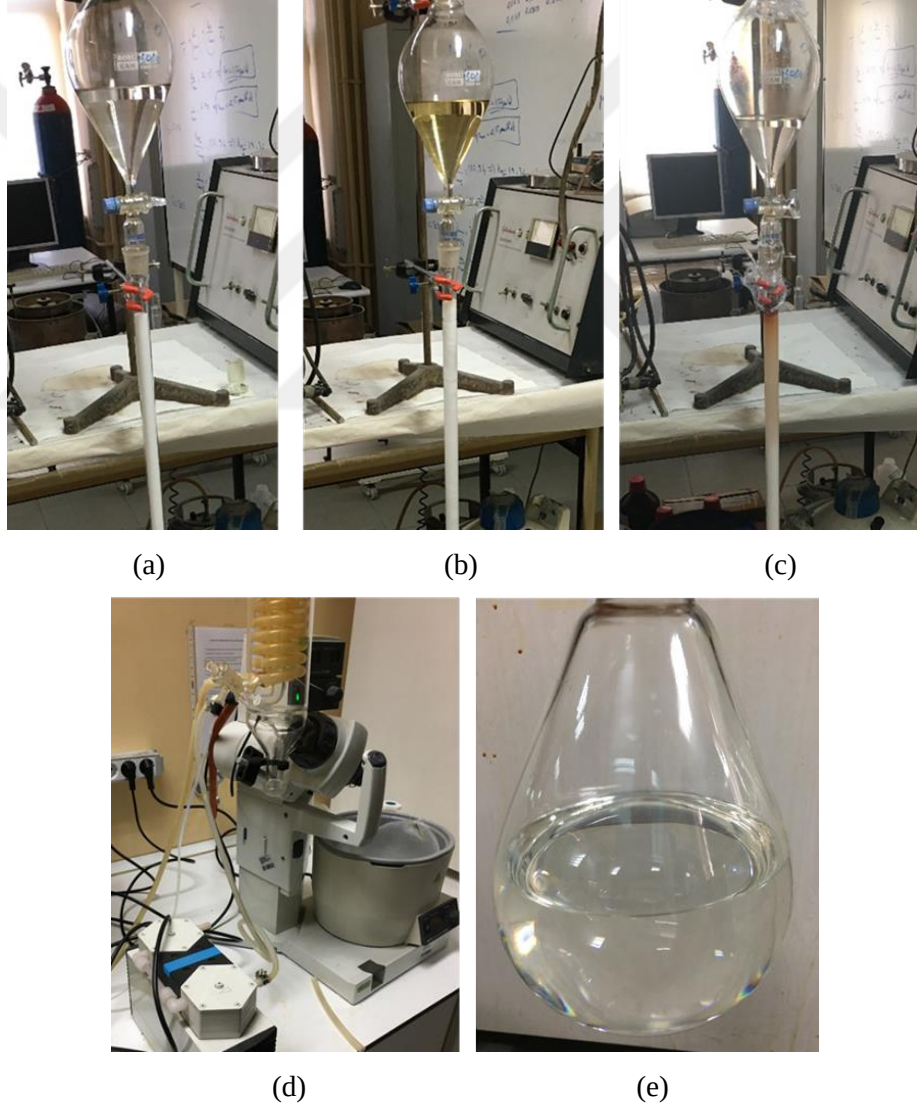
γ -Alümina minimum 1 saat 110-120°C’de etüvde tutularak olası nemin alınması sağlandı. γ -Alümina sıcakken 60 cm boyunda ve 3 cm çapındaki ISOLAB Kromotografi Kolonu’na aralıklarla dolduruldu. γ -Alümina taneciklerini kolana sıkıca yerleştirmek amacıyla doldurma esnasında kolona yavaşça vuruldu. Aralıklarla doldurma işlemi sonunda kolona 180 gr γ -Alümina yüklenmiştir. 1000 ml’lik Borucam Cam Musluklu Armudi Damlatma Hunisi içerisine 500 ml ham kerosen konarak kapağı kapatılmış ve kolonun üzerine yerleştirilmiştir. Ham kerosenin damla damla kolona akacağı şekilde armudi damlatma hunisinin musluğu ayarlanarak açılmıştır. Böylece armudi damlatma hunisi içerisindeki tüm ham kerosen numunesinin kolondan geçmesi sağlanmıştır. Kolonun altına yerleştirilen 500 ml’lik cam erlenmeyere kolondan numune akışı olmayana kadar beklenmiştir. Cam erlenmeyerde biriken aromatik fraksiyonları azaltılmış kerosen numunesi yakıt analizleri yapılana kadar ağzı kapalı bir numune şişesine alınarak saklanmıştır. Şekil 3.10’da bu deneme kapsamında kurulan kolon ve elde edilen kerosen numunesi gösterilmektedir.



Şekil 3.10: γ -Alümina dolu kolona damla damla ham kerosen yüklemesi yapılması (a) ve elde edilen aromatik fraksiyonları uzaklaştırılmış kerosen numunesi (b).

3.2.2.3 Ham Kerosen + n-Heptan (Çözücü) İle Ticari Silika Jel Denemesi

Ticari silika jel (yüksek saflık derecesi, 90Å, 70-230 mesh) minimum 1 saat 110-120°C’de etüvde tutularak olası nemin alınması sağlandı. Silika jel sıcakken 60 cm boyunda ve 3 cm çapındaki kolonu aralıklarla dolduruldu. Silika jel taneciklerini kolona sıkıca yerleştirmek amacıyla doldurma esnasında kolona yavaşça vuruldu. Aralıklarla doldurma işlemi sonunda kolona 180 gr silika jel yüklenmiştir. 1000 ml’lik Borucam Cam Musluklu Armudi Damlatma Hunisi içerisine 500 ml n-heptan konarak kapağı kapatılmış ve kolonun üzerine yerleştirilmiştir.



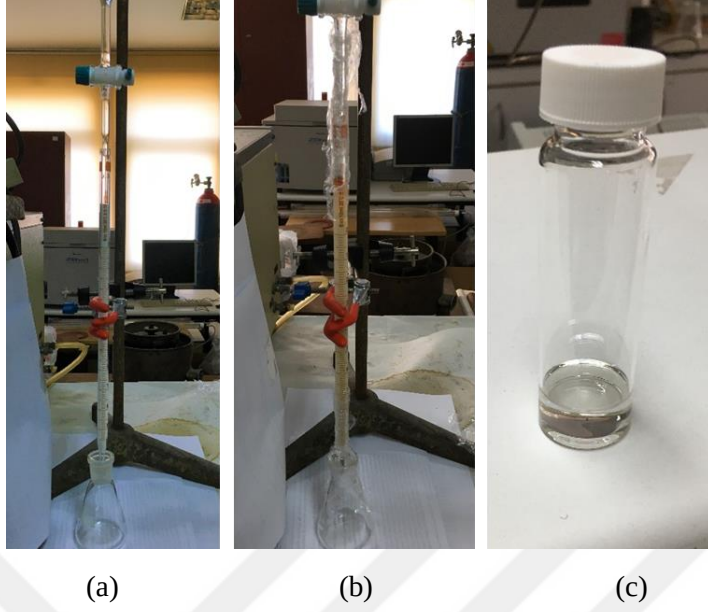
Şekil 3.11: Silika jel (Sigma-Aldrich) dolu kolondan önce n-heptan geçirilmesi (a), sonra ham kerosen yükleme yapılmaması (b), tekrar n-heptan geçirilmesi (c), kullanılan vakum evaporatör (d) ayırma sonrası elde edilen kerosen numunesi (e).

n-Heptanın damla damla kolona akacağı şekilde armudi damlatma hunisinin musluğu ayarlanarak açılmıştır. Böylece armudi damlatma hunisi içerisindeki tüm n-heptanın kolondan geçmesi sağlanmıştır. Sonra damlatma hunisine içerisine 500 ml ham kerosen konarak damla damla kolona akacağı şekilde musluğu ayarlanarak açılmıştır. Böylece armudi damlatma hunisi içerisindeki tüm ham kerosen numunesinin kolondan geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra kolondan tekrar n-heptan geçirildi ve kolonun altına yerleştirilen cam erlenmeyerde biriken numune Buchi Rotavapor R-205 marka bir vakum evaporatöre alınmıştır. Vakum evaporatör 90 °C'nin üstünde çalıştırılarak, çözücü (n-heptan) ve kerosen numunesinin ayrılması sağlanmıştır. Kerosen numunesi yakıt analizleri yapılana kadar ağzı kapalı bir numune şişesine alınarak saklanmıştır. Şekil 3.11'da bu deneme kapsamında yapılanların görselleri mevcuttur. Daha sonra kolonun sarımtırak-turuncu olan rengi şeffafa dönene kadar % 50 n-heptan + %50 toluen karışımı geçirildi. Ve kolonun altındaki yeni cam erlenmeyerde biriken numune vakum evaporatöre alındı. Vakum evaporatör 90 °C'nin üstünde çalıştırılarak, çözücü (n-heptan + toluen) ve aromatik fraksiyonları içeren numunenin ayrılması sağlandı.

3.2.2.4 Ham Kerosen İle Pirinç Kabuğu Külünden Elde Edilen Silika Numunelerinin Denemeleri

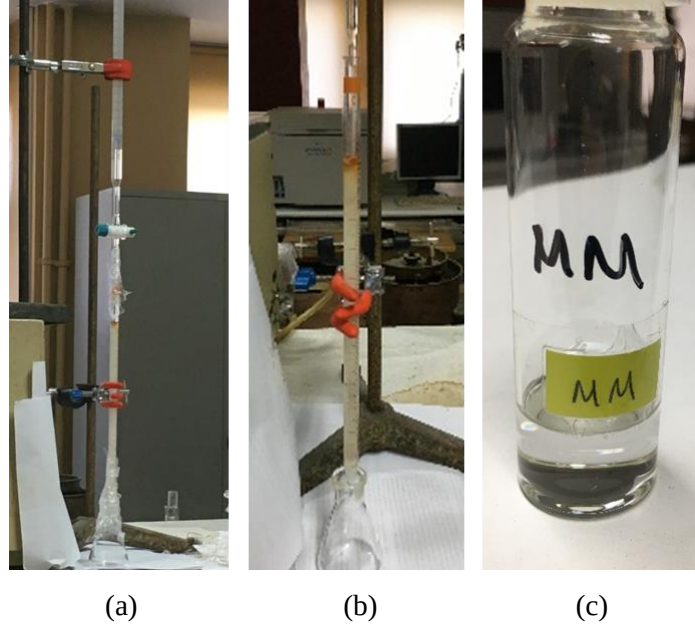
Tez kapsamında oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş üç farklı silika numunesinin absorban olarak kullanıldığı denemelerde şu prosedür takip edilmiştir. Silika numunesi minimum 1 saat 110-120°C'de etüvde tutularak olası nemin alınması sağlandı. Kolon olarak kullanılan 10 ml'lik dereceli bir pipetin uç kısmına pamuk konarak toz tanecik çıkışı kapatıldı ve silika numunesi sıcakken aralıklarla dolduruldu. Silika jel taneciklerini kolana sıkıca yerleştirmek amacıyla doldurma esnasında pipete yavaşça vurularak 5 gr silika numunesi yüklendi. 50 ml'lik bir büret içerisine ham kerosen konarak üstü kapatılmış ve kolonun üzerine yerleştirilmiştir. Ham kerosen damla damla akıtılarak kolondan geçmesi sağlanmıştır. Kolonun altına yerleştirilen 50 ml'lik cam erlenmeyere kolondan numune akışı olmayana kadar beklenmiştir. Cam erlenmeyerde biriken aromatik fraksiyonları azaltılmış kerosen numunesi ağzı kapalı bir numune şişesine alınarak saklanmıştır.

700 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 7'ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin absorban olarak kullanıldığı denemenin görselleri şekil 3.12 gösterilmektedir.



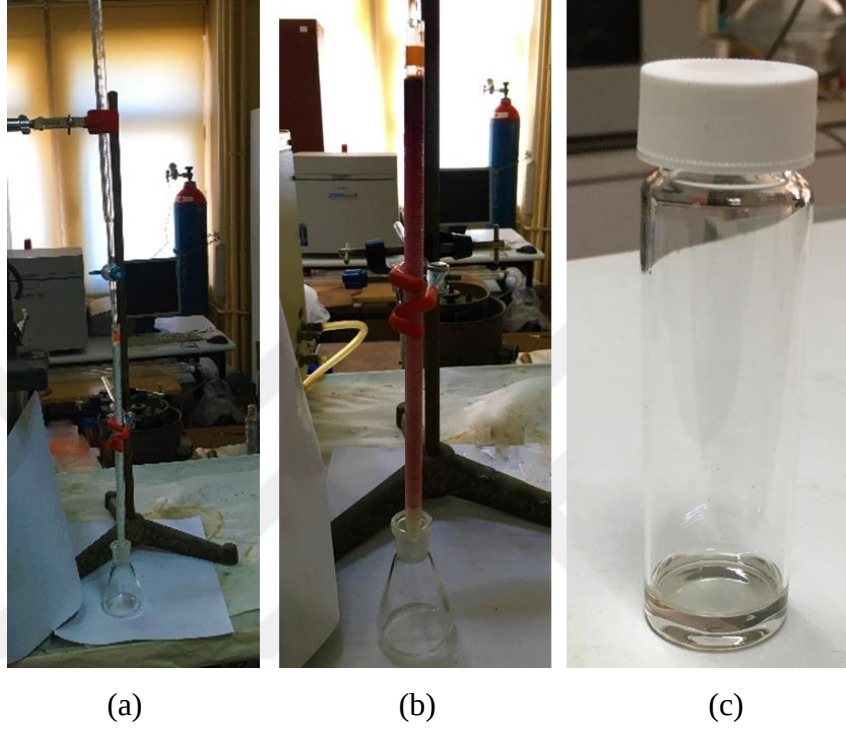
Şekil 3.12: 700 °C oluşan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 7'ye gelene kadar sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesi dolu kolona ham kerosen yüklemesi (a), işlemden sonra kolonun durumu (b) ve elde edilen kerosen numunesi (c).

1100 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 7'ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin absorban olarak kullanıldığı denemenin görselleri şekil 3.13 gösterilmektedir.



Şekil 3.13: 1100 °C'de oluşan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 7'ye gelene sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin kullanıldığı kolona ham kerosen yüklemesi (a), işlemden sonra kolonun durumu (b) ve elde edilen kerosen numunesi (c).

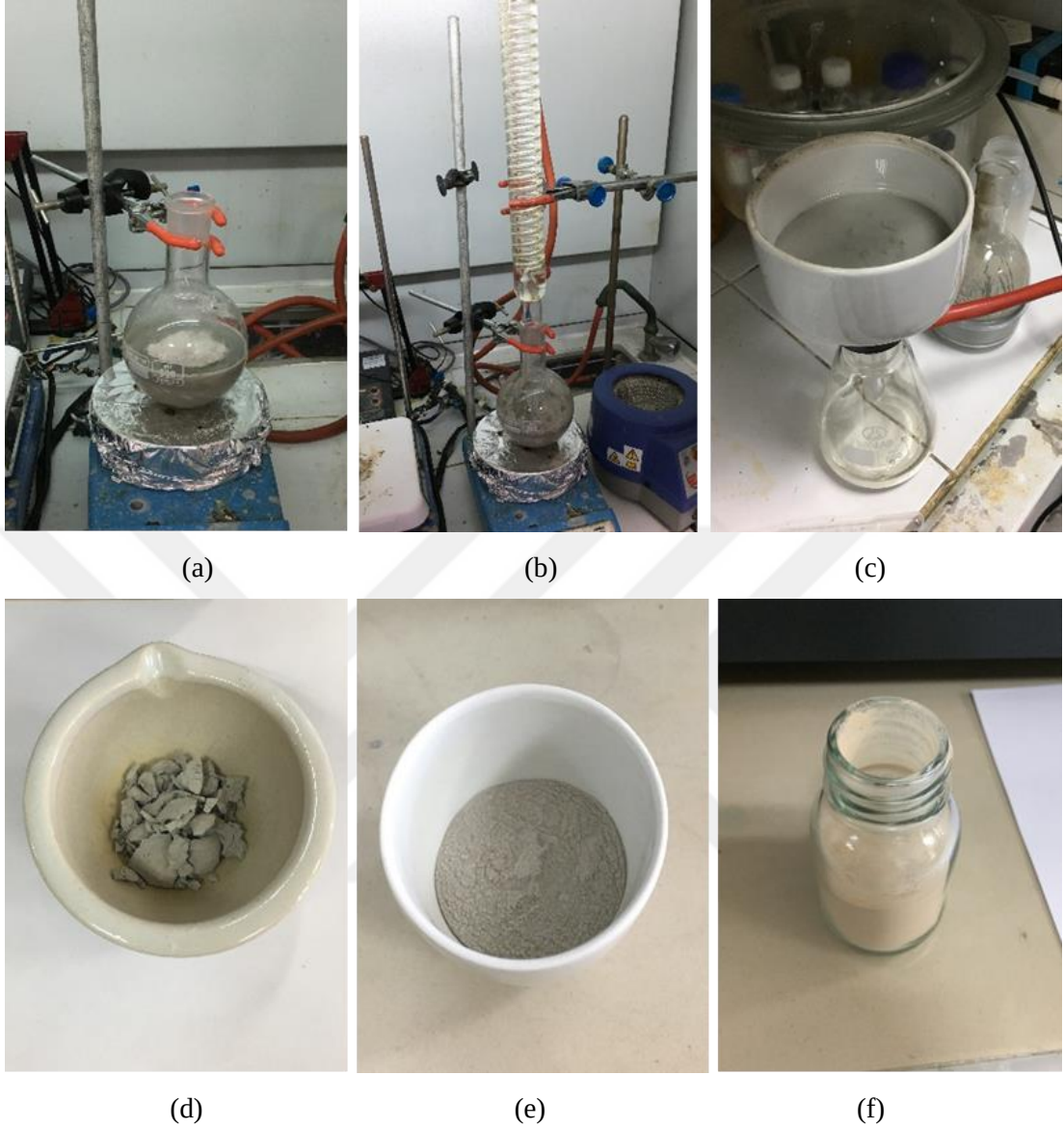
1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 2’ye gelene kadar damla damla 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin absorban olarak kullanıldığı denemenin görselleri şekil 3.14 gösterilmektedir.



Şekil 3.14: 1100 °C’de oluşan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisine pH 2’ye gelene sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesinin kullanıldığı kolona ham kerosen yüklemesi (a), işlemten sonra kolonun durumu (b) ve elde edilen kerosen numunesi (c).

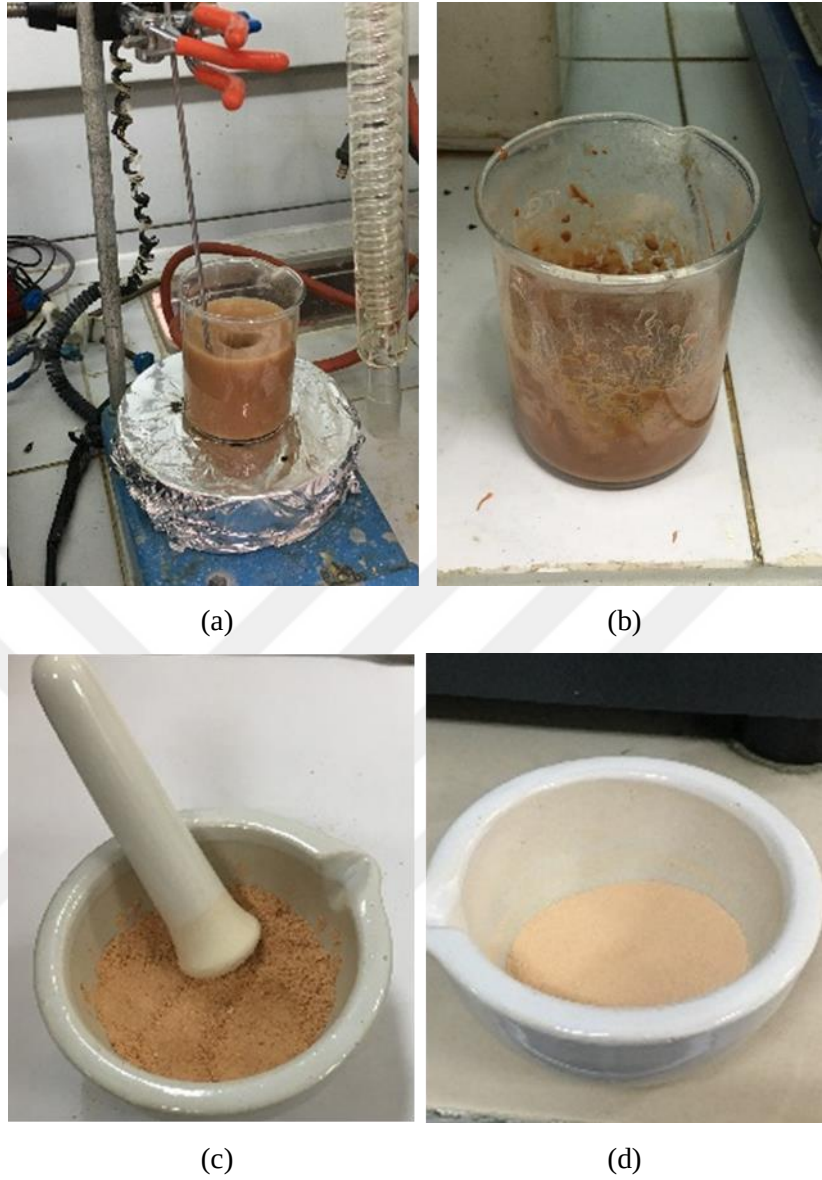
3.2.3 Çinko Emprenye Edilmiş Montmorillonit Hazırlanması

Çinko emprenye edilmiş montmorillonit hazırlanmasında Mikhail ve diğ. [73] çalışmalarındaki yöntem genel olarak takip edilmiştir. 500 ml’lik cam balon içerisinde 250 ml 0,1 N HCl çözeltisi kondu ve 50 g montmorillonit ilave edilerek 2 saat geri soğutucuda karıştırıldı. Oluşan kil bulamacı deiyonize su ile yıkanarak vakum altında süzüldü. Daha sonra süzüntü 6 saat 120 °C’de fırında kurutuldu. Kurutulmuş kil, ince bir toz haline getirildi ve daha sonra 300 mikron gözenekli bir elekten elendi. Son olarak kil numunesi kül fırınında 600 °C’de 5 saat ısıtılarak asit modifikasyonlu montmorillonit elde edildi ve vakumlu kurutucuda saklandı. Şekil 3.15’te bu kapsamda yapılanlar gösterilmektedir.



Şekil 3.15: 250 ml HCl çözeltisine 50 g montmorillonit ilave edildi (a), 2 saat geri soğutucuda karıştırıldı (b), oluşan kil bulamacı vakum altında süzüldü (c), süzöntü 6 saat 120 °C'de fırında kurutuldu (d), kurutulmuş kil ince bir toz haline getirildi (e) ve kül fırınında 600 °C'de 5 saat tutularak asit modifikasyonlu montmorillonit elde edildi (f).

Çinko nitrat çözeltisi 0,2 M olacak şekilde 11 gr çinko nitrat hekzahidrat 185 ml distile suda çözüldü ve 12 gr asit modifikasyonlu montmorillonit üzerine eklendi ve manyetik karıştırıcı ile 4 saat 80 °C'de karıştırıldı. Elde edilen bulamaç 24 saat 90 °C'de bir fırında kurutuldu ve 300 mikron gözenekli elek ile taranarak ince bir toz haline getirildi. Daha sonra 750 °C'de 4 saat süreyle kalsine işlemiyle çinko emprenye edilmiş montmorillonit elde edildi ve sonra vakum altında saklandı. Şekil 3.16'da bu kapsamda yapılanlar gösterilmektedir.



Şekil 3.16: 0,2 M çinko nitrat çözeltisi 12 gr asit modifikasyonlu montmorillonit üzerine eklenerek 4 saat 80 °C'de karıştırılması (a), elde edilen bulamaç (b), 24 saat 90 °C'de kurutulduktan sonra toz haline getirilmesi (c), 750 °C'de 4 saat kalsine işlemiyle elde edilen çinko emprenye edilmiş montmorillonit (d).

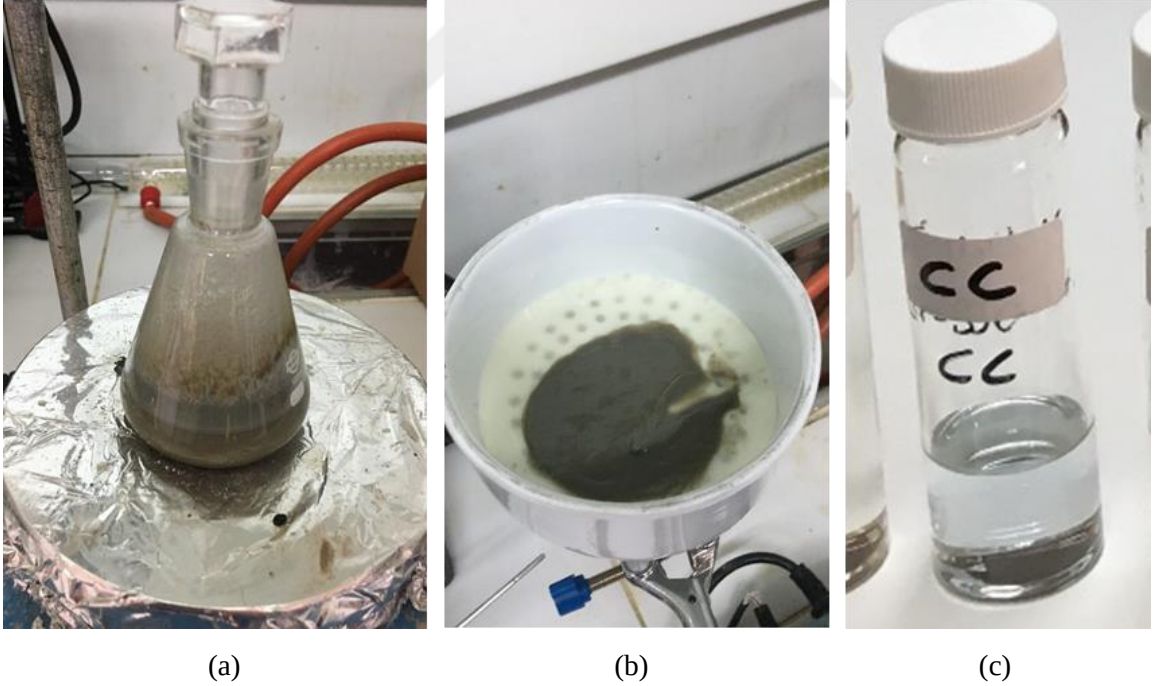
3.2.4 Ticari Silika Jel Dolu Kolondan Geçirilmiş Kerosenden Kükürt Giderme Çalışmaları

Ticari Silika jel dolu kolondan önce çözücü (n-heptan) sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosen numunesindeki kükürt miktarına etkisini görmek amacıyla; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko emprenye edilmiş montmorillonit ile ve sonikatörde NaOH ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerden sonra

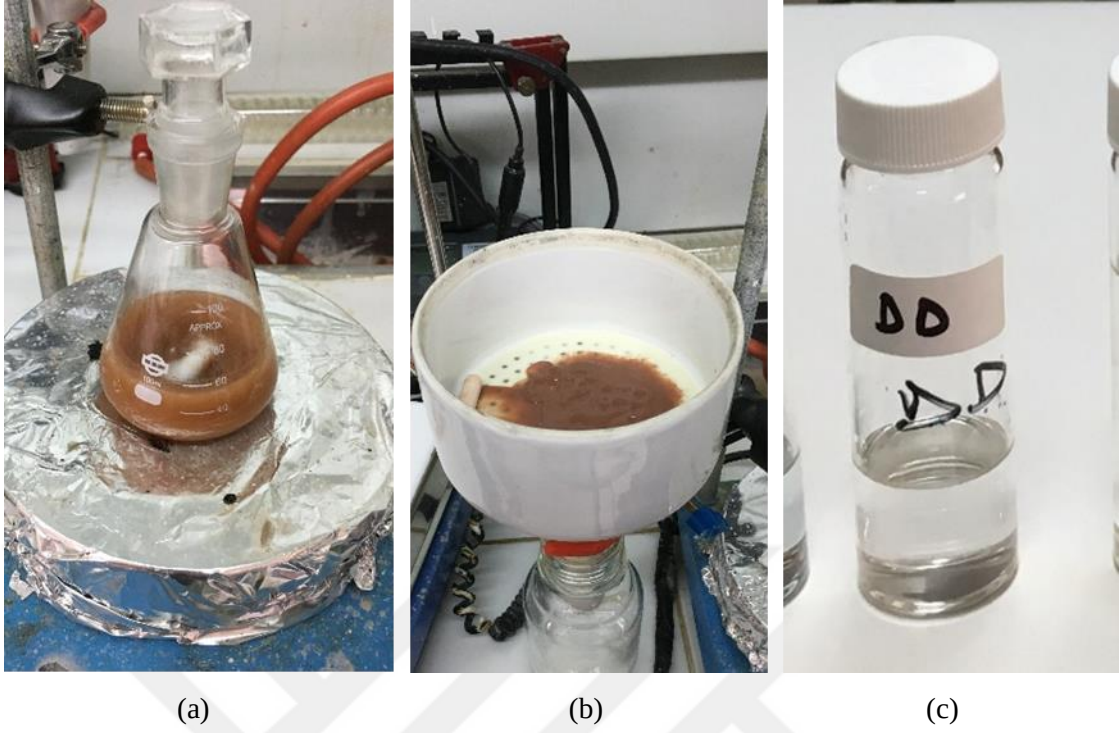
numunelerdeki kükürt miktarı ölçülmüş, silika jel dolu kolondan geçirildikten sonraki kükürt miktarı ile karşılaştırılmıştır.

3.2.4.1 Montmorillonit, Asit Modifikasyonlu Montmorillonit Ve Çinko Emprenye Edilmiş Montmorillonit İle Kükürt Giderme

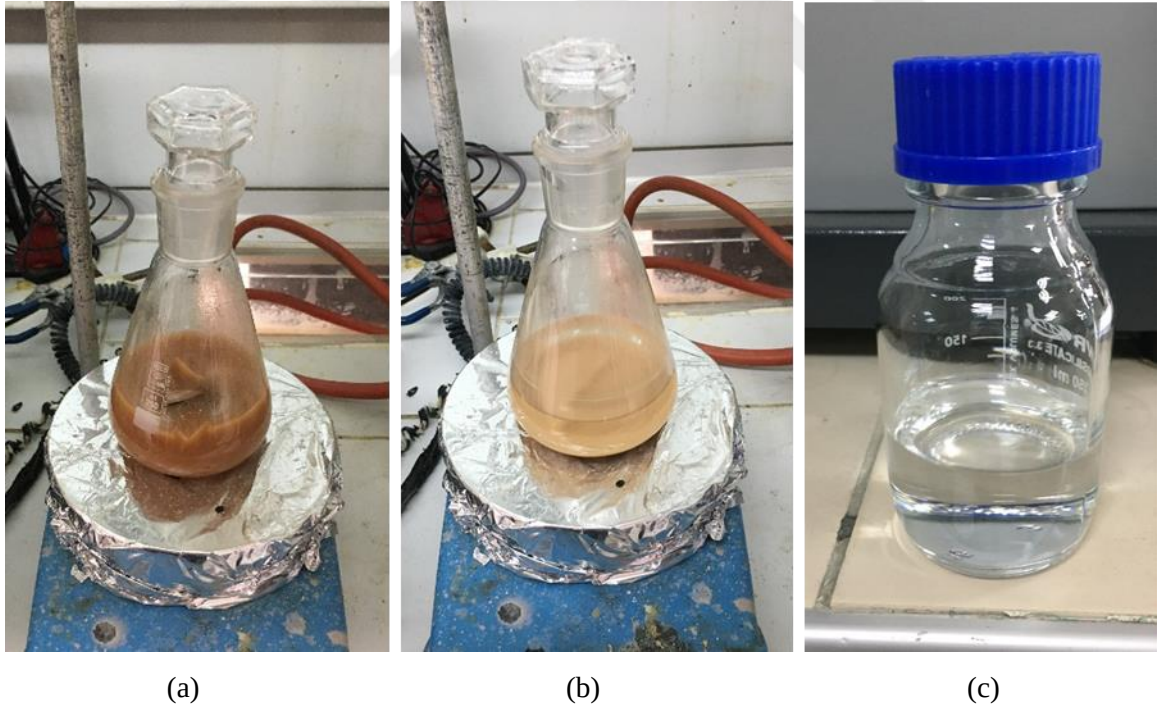
Adsorpsiyon işlemleri; montmorillonit (Şekil 3.17), asit modifikasyonlu montmorillonit (Şekil 3.18) ve çinko emprenye edilmiş montmorillonit (Şekil 3.19) ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Denemeler, Ahmad ve diğ. [76] çalışmalarında belirtilen optimize prosedüre göre yapılmıştır. Adsorpsiyon kesikli işlemde oda sıcaklığında bir saat süreyle gerçekleştirildi. Cam erlenmeyer şişesine 40 ml kerosen numunesi alınmış ve buna 3 gr kil eklenmiştir. Karışım manyetik bir karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında, 10 dakikalık aralıklarla karıştırmaya 2 dakika ara verilerek bir saat karıştırıldı. Karışım daha sonra 110 mm kantitatif - beyaz bant filtre kağıdı kullanılarak vakum altında süzüldü. Elde edilen süzüntü kükürt analizi yapmak amacıyla kapalı şişeye alınarak saklandı.



Şekil 3.17: Kerosen numunesi ile montmorillonitin 1 saat boyunca karıştırılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen numune (c).



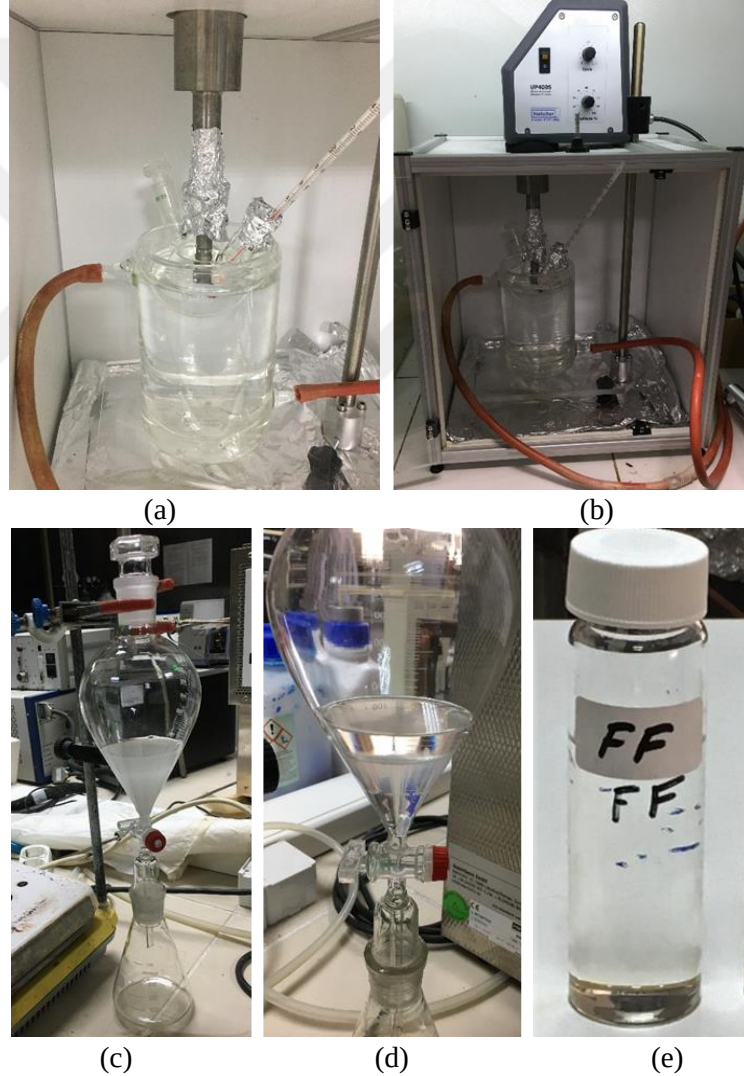
Şekil 3.18: Kerosen numunesi ile asit modifikasyonlu montmorillonitin 1 saat boyunca karıştırılması (a), vakum altında süzülmesi (b) ve elde edilen numune (c).



Şekil 3.19: Kerosen numunesi ile çinko empenye edilmiş montmorillonitin 1 saat boyunca karıştırılması (a), karıştırma sonrası (b) ve vakum altında süzülmesinden sonra elde edilen numune (c).

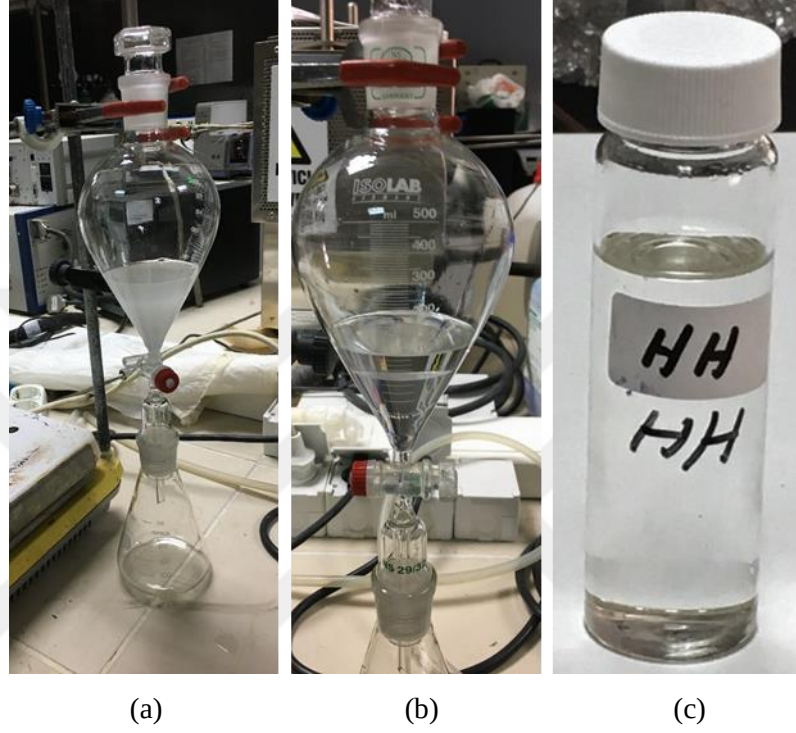
3.2.4.2 Sonikatörde Sodyum Hidroksit İle Kükürt Giderme

Silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş 50 ml kerosen numunesi ve 50 ml %10'luk NaOH çözeltisi üç boyunlu cam balona alındı. Balon sonikatörde sabitlendi ve sıcaklık 40 °C'de civarında tutuldu. Karışım, 5 dakikalık ardışık sonikasyon arasında 2 dakika dinlenerek 30 dakika çalkalandı. Toplam 30 dakikalık bir sonikasyonun ardından, karışım bir ayırma hunisine aktarıldı ve oluşan iki fazın tamamen ayrılması için beklendi. Daha sonra iki faz ayrıldı ve kerosen numunesi kükürt analizi yapmak amacıyla kapalı bir şişeye alınarak saklandı. Şekil 3.20'de bu deneme kapsamında yapılanlar gösterilmektedir.



Şekil 3.20: Silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosen numunesi ve NaOH çözeltisi üç boyunlu cam balona alınarak sonikatörde sabitlenmesi (a), 30 dk aralıklarla sanikasyon gerçekleştirilmesi (b), karışım ayırma hunisine alınarak faz ayrılması için beklenmesi (c), iki fazın oluşması (d) ve ayrılan kerosen numunesi (e).

Kükürt oranını azaltmak için çinko emprenye edilmiş montmorillonit ile işlem yaptığımız kerosen numunesine %10'luk NaOH çözeltisi ile de kükürt giderme işlemi yapılmış. Ve bu işlemin etkisi incelenmiştir. Yukarıda anlattığımız sodyum hidrosit ile kükürt giderme işlemi Şekil 3.21’de gösterildiği şekilde bu kerosen numunesine de uygulanmıştır.



Şekil 3.21: Çinko emprenye edilmiş montmorillonit ile işlem görmüş kerosen numunesi ve NaOH çözeltisinin üç boyunlu cam balonda sanikasyonu sonucu oluşan karışım (a), faz ayrımının oluşması (b) ve ayrılan kerosen numunesi (c).

3.2.5 Hidrojenasyon İle Aromatik Fraksiyonların Doyurulması

Ham kerosene uygulanan hidrojenasyon işlemleri 170 ml hacimli kesikli bir çelik reaktörde Nevola marka bir pota fırına yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22’de reaktör ve ısıtıcı gösterilmektedir. Çalışma kapasında, silika destekli nikel ve kizelgur (diatomit) destekli nikel-sülfür olmak üzere iki katalizör kullanılmıştır. Hidrojenasyon denemeleri, iki farklı katalizör ile farklı ham kerosen miktarlarında ve eşit başlangıç basıncında (5 bar hidrojen) gerçekleştirilmiştir.

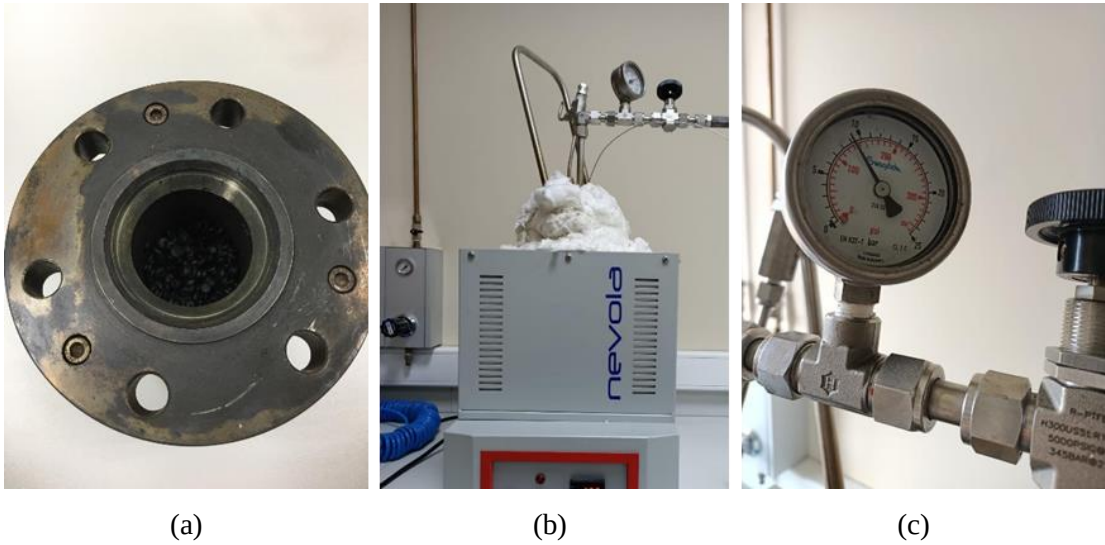


(a)

(b)

Şekil 3.22: Hidrojenasyonun yapıldığı reaktör (a) ve kullanılan ısıtıcı (b).

Her bir hidrojenasyon işleminde reaktörün % 70'i dolacak şekilde 90 gr katalizör ve 20 ml ya da 40 ml ham kerosen reaktöre yüklendi (Şekil 3.23). Sonra reaktör kapatılarak içerisine 5 bar hidrojen gazı basıldı. Ardından ısıtıcı açılarak reaktörün 200 °C sıcaklığa çıkması sağlandı ve 200 – 220 °C arasında 2 saat bekletildi. Bu süre zarfında reaktör basıncı değişiminin takip edilmesi amacıyla her 10 dakikada bir reaktör basıncı ölçülüp not edildi (Tablo 3.1). 2 saat sonunda ısıtıcı kapatıldı ve reaktör soğuduktan sonra içindeki numune alınarak analiz edildi. Elde edilen numuneler Şekil 3.24 gösterilmektedir.



(a)

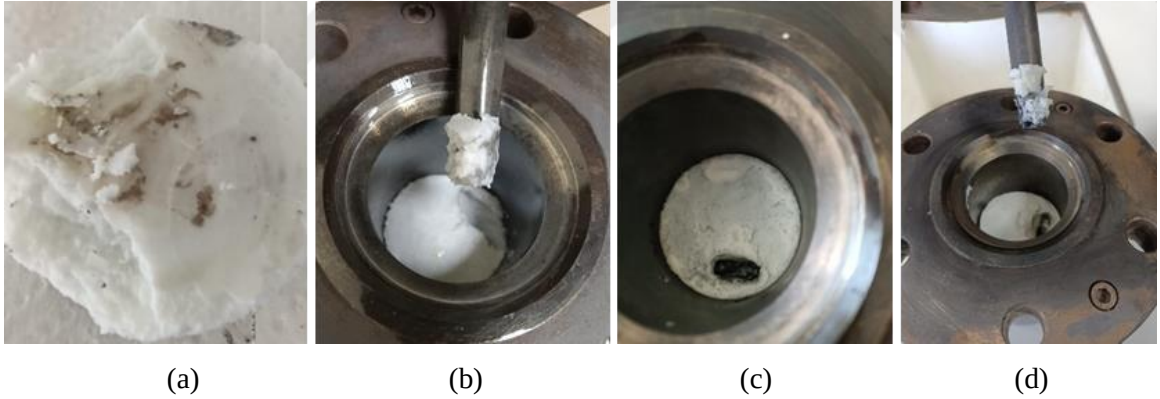
(b)

(c)

Şekil 3.23: Reaktöre; katalizör ve ham kerosenin yüklenmesi (a), 5 bar hidrojen gazı basılıp ısıtılmaya başlanması (b) ve basınç değişikliğinin izlenmesi (c).

Tablo 3.1: Hidrojenasyon süresince gerçekleşen basınç değişimi.

	Silika Destekli Nikel				Kizelgur Destekli Nikel-Sülfür			
	20 ml Kerosen		40 ml Kerosen		20 ml Kerosen		40 ml Kerosen	
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)
10	200	16,9	200	10,5	200	8,6	200	9,0
20	203	18,7	212	12,0	208	8,9	207	9,4
30	206	19,7	217	15,2	211	9,1	213	9,9
40	205	19,9	220	15,2	213	9,4	215	10,2
50	203	19,9	220	16,4	214	9,8	217	10,5
60	201	19,8	220	17,1	214	9,9	216	10,7
70	199	19,7	220	17,5	213	9,9	216	10,7
80	206	20,0	220	17,6	212	9,9	214	10,7
90	215	20,8	218	17,6	210	9,9	213	10,6
100	216	21,0	216	17,5	208	9,8	211	10,4
110	216	21,0	214	17,3	207	9,8	209	10,3
120	214	21,0	211	17,1	207	9,7	206	10,0

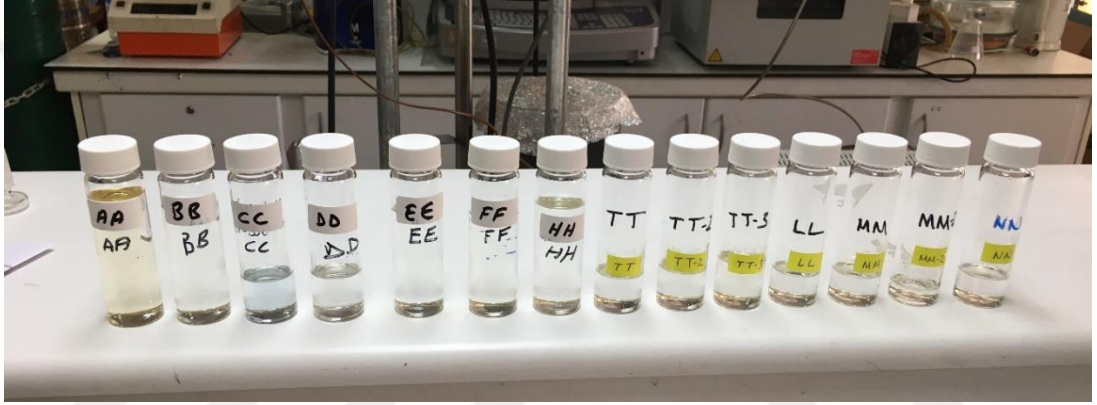
**Şekil 3.24:** 20 ml (a) ve 40 ml (b) ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile hidrojenasyonu sonucu elde edilen numuneler, 20 ml (c) ve 40 ml (d) ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile hidrojenasyonu sonucu elde edilen numuneler.

3.2.6 Yapı Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler

Kolon denemelerinde elde edilen tüm kerosen numunelerinin ve hidrojenasyon sonucu elde edilen numunelerin aromatik ve doymuş yapılar içeriği için ^1H -NMR analizleri yapıldı. Elde edilen silika numunelerine ve katalizörlere; BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı, XRD, FT-IR analizleri yapıldı. Bunlara ek olarak silika numunelerine Termal Analiz (TGA-DTA) gerçekleştirildi.

3.2.6.1 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi

Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin ^1H -NMR analizleri TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde yer alan Bruker Avance NEO 400 MHz NMR spektrometresi cihazı ile, hidrojenasyon sonucu elde edilen numunelerin ^1H -NMR analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nde yer alan JEOL ECX-400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında çözücü olarak 0,5 ml civarında kloroform-d ve çok düşük miktarlarda (5 ml'den az) numune kullanılmıştır. Kolon denemelerinde elde edilen ve ^1H -NMR analizi yapılan kerosen numuneleri Şekil 3.25'te gösterilmektedir.



Şekil 3.25: Ham kerosen (AA) ve kolon denemelerinde elde edilen kerosen numuneleri.

3.2.6.2 Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı Ölçümleri

Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi, N_2 gibi genellikle korozif olmayan gazların çok katmanlı adsorpsiyonu ile relatif basınç arasında ilişki kurarak malzemelerin hassas bir şekilde yüzey alanı ölçümüne olanak sağlamaktadır. Pirinç kabuğundan elde edilen silika numunelerinin ve hidrojenasyon katalizörlerinin BET yüzey alanı ölçümleri, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Araştırma Laboratuvarı II'de bulunan Quantachrome marka Nova 3200e Model otomatik yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.3 X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri

Pirinç kabuğu külünden elde edilen silika numunelerinin ve hidrojenasyon katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni incelemeleri için İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip $\text{Cu}/\text{K}_\alpha$ ışını altında, 2θ 10-90° arasında çekim yapılmıştır.

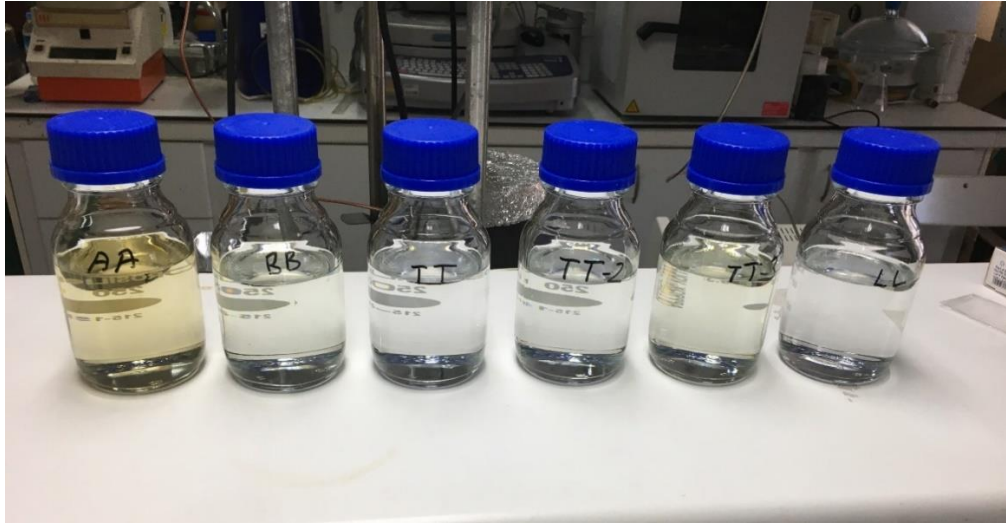
3.2.6.4 Termal Analiz (TGA-DTA)

Pirinç kabuğunun ve pirinç kabuğu külünden elde edilen silika numunelerinin Termogravimetrik Analizi (TGA) ve Diferansiyel Termal Analizi (DTA) için İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Araştırma Laboratuvarı II’de bulunan Seiko SII Exstar 6000 TGA cihazı kullanılmıştır. İnceleme oda sıcaklığından 1000 °C’ye kadar hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.5 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi spektroskopi tekniğinde Infrared ışının soğurulması ile moleküle özgü titreşimler meydana gelir. Bunun sonucu olarak belirli frekans değerlerinde moleküle ait karakteristik sinyaller (bantlar) oluşur. Pirinç kabuğu külünden elde edilen silika numunelerinin ve hidrojenasyon katalizörlerinin FT-IR analizleri İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Merkez Laboratuvarı’nda bulunan JASCO FT/IR 4700 cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 Yakıt Analiz Çalışmaları İçin Kullanılan Yöntemler



Şekil 3.26: Yakıt analizi yapılacak kerosen numuneleri (TT-2 ve TT-3 numunelerinin sadece ¹H-NMR analizi yapılmıştır).

Şekil 3.26’deki gibi kapılı numune şişelerinde muhafaza edilen ham kerosenin, silika dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilmesiyle elde edilen numunenin, silika dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen numunenin ve γ -alümina dolu

kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen numunenin yakıt analizleri yapılmıştır. Yakıt analizleri, NASA'nın roket sınıfı kerosen yakıtları için kullandığı MIL-DTL-25576E şartnamesine uygun olacak şekilde TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Sıvı Yakıt Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kerosen numunelerin aşağıda belirtilen yakıt analizleri, roket sınıfı kerosen şartnamesinde belirtilen Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM)'nin standartlarına [137] uygun şekilde yapılmıştır.

3.2.7.1 Distilasyon

Kerosen numunelerinin distilasyon davranışı, Herzog marka HDA 627 model distilasyon cihazında “ASTM D 86 Petrol Ürünlerinin Atmosferik Basıncıta Distilasyonu İçin Standart Test” metoduna göre analiz edildi. Distilasyon testi için 100 mL kerosen numunesi termokupl sensörlü özel bir damıtma şişesine aktarıldı ve distilasyon oranını 4 ile 5 mL dk⁻¹ arasında tutmak için ısıtıldı. Numune buharı yoğunlaştırıldı ve soğutulmuş bir beherde (13–18 °C) toplandı ve geri kazanılan hacim bir dijital hacim sensörü ile ölçülmüştür. Distilasyon eğrileri (geri kazanılan hacme göre damıtma sıcaklığı), atmosferik basınçtaki sıcaklık okumalarını 760 mmHg'ye düzelttikten sonra ve hacim kaybı dikkate alınarak ASTM D 86'ya göre elde edildi.

3.2.7.2 Floresan İndikatör Adsorpsiyonu İle Hidrokarbon Tipleri Dağılımı Belirleme

Kerosen numunelerinin hidrokarbon tipleri dağılımı (aromatik, olefin ve doymuş fraksiyonlar), Stanhope-Seta marka 14060-0 T model test cihazında “ASTM D 1319 Sıvı Petrol Ürünlerinde Hidrokarbon Türleri İçin Floresan İndikatör Adsorpsiyonu ile Standart Test Yöntemi”ne göre belirlendi. Az miktarda kerosen numune (0,75 – 1,0 mL), aktive edilmiş silika jel ve floresan indikatör boyalı küçük silika jel tabakası ile paketlenmiş özel bir cam adsorpsiyon kolonuna aktarılır. Numunenin tamamı jel üzerine adsorbe edildiğinde, numuneyi kolondan aşağı doğru dezorbe etmek için alkol eklenir. Hidrokarbonlar polaritelerine göre aromatikler, olefinler ve doymuş fraksiyonlar olarak ayrılır. Floresan boyalar da hidrokarbon türleri ile seçici olarak ayrılır ve aromatik, olefin, doymuş fraksiyon bölgelerin sınırlarını ultraviyole ışık altında görünür hale getirir. Her hidrokarbon tipinin hacim yüzdesi, kolondaki karşılık gelen bölge uzunluğundan belirlenir.

3.2.7.3 Yoğunluk Ölçümü

Kerosen numunelerinin yoğunluğu, “ASTM D 4052 Sıvıların Yoğunluğu ve Bağıl Yoğunluğu İçin Dijital Yoğunluk Ölçer ile Standart Test” metoduna göre Anton Paar marka DMA 4500 dijital yoğunluk ölçer kullanılarak 15 °C’de belirlendi. Yaklaşık 0,7 mL kerosen, kuru ve temiz bir şırınga kullanılarak salınımlı numune tüpüne konuldu. Cihazın çalışma prensibi olan tüpün kütleindeki değişikliğin neden olduğu salınım frekansındaki değişiklikten yoğunluk kg/m^3 olarak belirlenmiştir.

3.2.7.4 Kinematik Viskozite Ölçümü

Numunelerin kinematik viskozite ölçümleri, Herzog marka HVU 482 model otomatik soğuk viskozite tayin cihazında “ASTM D 445 Şeffaf ve Opak Sıvıların Kinematik Viskozitesi İçin Standart Test Yöntemi (ve Dinamik Viskozitenin Hesaplanması)”ne göre yapıldı. NASA’nın roket sınıfı kerosen yakıtları için kullandığı MIL-DTL-25576E şartnamesinde verilen viskozite sıcaklık şartına uygun şekilde -34 °C’de (-30 °F) viskozite ölçümleri yapılmıştır. Ve mm^2/s olarak belirlenen ölçümler şartnamedeki cSt birimine çevrilerek viskozite değerlendirmeleri yapılmıştır.

3.2.7.5 Parlama Noktası Tayini

Parlama noktası, yakıtın bir kıvılcım veya aleve maruz kaldığında yakıt buharının tutuşacağı en düşük sıcaklıktır. Kerosen numunelerinin parlama noktaları, Herzog marka HFP 360 model otomatik Pensky-Martens kapalı kap parlama noktası analizörü ile “ASTM D 93 Pensky-Martens Kapalı Kap Test Cihazı İle Parlama Noktası için Standart Test Yöntemi”ne göre belirlendi. Yaklaşık 70 mL numune termokupl sensörlü bir test kabına aktarıldı ve 5–6 °C dk^{-1} ısıtılarak 90-120 rpm aralıklarla karıştırıldı. Tahmin edilen parlama noktasının 23-28 °C altında başlayacak şekilde 1 °C’lik düzenli aralıklarla test kabına bir ateşleme kaynağı uygulandı. Sistemdeki ateşleme, belirgin bir parlama algılandıktan sonra kesildi. Parlama noktası, 101,3 kPa’lık barometrik basınçta düzeltilmiş en düşük sıcaklık olarak rapor edilmiştir.

3.2.7.6 Donma Noktası Tayini

Donma noktası terimi, ne kadar soğuk olursa olsun yakıtın sıvı fazda olacağı sıcaklık olan yakıtın geri kazanım sıcaklığını tanımlar. Kersonen yakıtın donması, belirli uygulamalar için

kullanımının en düşük sıcaklığının bir endeksidir. Çünkü katı hidrokarbon kristalleri, yakıt sistemindeki akışı kısıtlayabilir. Yakıtın donma noktası her zaman minimum çalışma yakıt sıcaklığından düşük olmalıdır.

Kerosen numunelerin donma noktası tayini Kerman marka ADN model donma noktası analizörü ile yapıldı. “ASTM D 2386 Havacılık Yakıtlarının Donma Noktası İçin Standart Test Yöntemi”ne göre yapılan ölçümlerde numune, termometre ve karıştırıcı içeren ceketli bir numune tüpüne yerleştirilir. Tüp, soğutma ortamını içeren bir vakumlu şişeye yerleştirilir. Soğutucu olarak aseton, metil-, etil- veya izo-propil alkoller, katı karbon dioksit veya sıvı nitrojen kullanılabilir. Numune soğurken sürekli karıştırılır. Hidrokarbon kristallerinin görüldüğü sıcaklık kaydedilir. Ceketli numune soğutucudan çıkarılır ve sürekli karıştırılarak ısınmasına izin verilir. Kristallerin tamamen kaybolduğu sıcaklık kaydedilir.

3.2.7.7 Net Yanma Isısı Belirleme

Net yanma ısısı, kerosen havacılık ve uzay yakıtlarının performansında bir faktördür. Ağırlığı sınırlandırılmış yüksek performanslı uçaklar için; birim kütle başına net yanma ısısı ve yüklenen yakıtın kütlesi, toplam güvenli menzili belirler. Uçak motorunun ya da uzay aracının düzgün çalışması, teslim edilen yakıtın birim hacmi başına belirli bir minimum net yanma enerjisi gerektirir. Net yanma ısısı “ASTM 3338 Havacılık Yakıtlarının Net Yanma Isısının Tahmini İçin Standart Test Yöntemi”ne göre yerçekimi, aromatik içerik ve yakıtın ortalama uçuculuğu arasındaki korelasyona dayalı şekilde belirlendi.

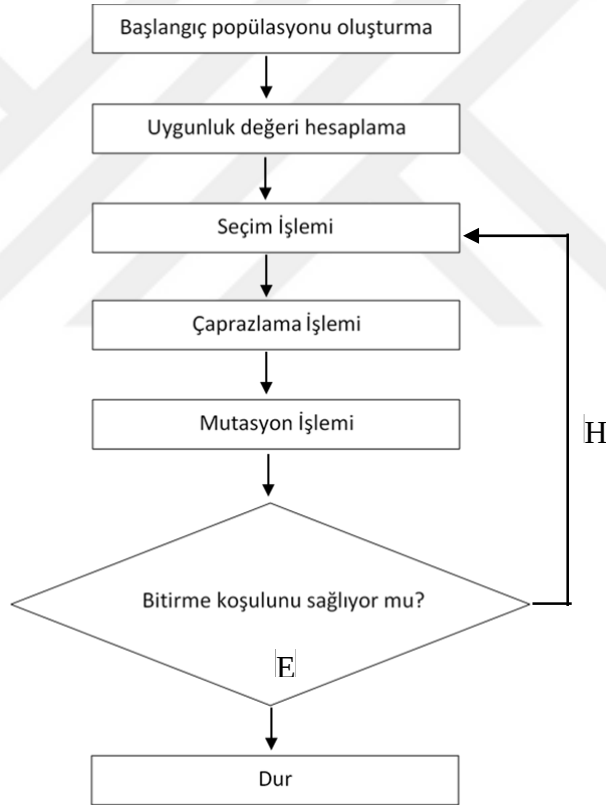
3.2.7.8 Kükürt Tayini

Kerosen numunelerdeki kükürt miktarı enerji ayırmalı X-ışını floresans spektrometri (ED-XRF) yöntemi ile OXFORD Twin-X cihazı kullanılarak belirlendi. “EN ISO 8754 Petrol Ürünleri Kükürt İçeriğinin Belirlenmesi İçin Enerji Ayırmalı X-ışını Floresan Yöntemi”ne göre yapılan ölçümlerde numune, X-ışını kaynağından yayılan ışına yerleştirilir. Ortaya çıkan uyarılmış karakteristik X radyasyonu ölçülür ve biriken sayı, kükürt konsantrasyonunu elde etmek için önceden hazırlanmış kalibrasyon standardından alınan sayımlarla karşılaştırılır.

3.2.7.9 Merkaptan Kükürt Tayini

Merkaptan kükürtün hoş olmayan bir kokusu vardır, yakıt sistemi elastomerleri üzerinde olumsuz etkiye sahiptir ve yakıt sistemi bileşenlerini aşındırır. Kerosen numunelerindeki merkaptan kükürt miktarı tayini için Mettler Toledo T50 titratörü kullanıldı. “ASTM D 3227 Benzin, Kerosin, Uçak Türbini ve Distile Yakıtlarda (Tiyol Merkaptan) Kükürt İçin Standart Test Yöntemi” ne göre numune içindeki merkaptan kükürt içeriği, 2-propanol içinde gümüş nitrat kullanılarak sulu olmayan çözücü içinde çökeltme titrasyonu ile belirlenir. İçerik kükürt S2- olarak ifade edilir.

3.2.8 Genetik Algoritma İle Temsili Yakıt Karışım Modelleri Oluşturma



Şekil 3.27: Oluşturulan genetik algoritmanın akış şeması.

Tez kapsamında oluşturulan genetik algoritmanın akış şeması Şekil 3.27’deki gibidir. Çalışmada, Intel(R) Core™ i7 işlemci, 8 GB RAM özellikli bilgisayarda MATLAB R2019b programı kullanılarak genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. Literatürdeki farklı RP-1 ve RP-2 numunelerin analizlerinden belirlenen bileşiklerden, Türk roket sınıfı kerosen yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri genetik algoritma kullanılarak elde edilmiştir. Öncelikle detaylı bir literatür araştırması yapıldı ve literatürdeki farklı RP-1 ve RP-

2 numunelerinin analizlerinde belirtilen bileşikler listelendi. Listelenen bileşikler; n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin olarak gruplara ayrıldı. Liu ve diğ. [21] kerosen havacılık yakıtları için oluşturdukları bileşim-özellik korelasyon denklemleri kullanılarak genetik algoritma ile listelene bileşiklerden oluşacak beşli temsili yakıt karışım modelleri oluşturuldu.

3.2.8.1 Kodlama

Algoritmanın temelini oluşturan kromozomların yapısı 5 genden oluşmaktadır. Genler sırasıyla n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin grupları arasından belirlenen bileşiklerin kütle fraksiyonlarını temsil etmektedir. Kodlamada gerçek sayılar kullanılmıştır ve rastgele atama yapılmaktadır. Şekil 3.28’de örnek bir kromozom yapısı gösterilmiştir. Ele alınan 5 grubun kütle fraksiyon sınır değerleri dikkate alınarak toplamı 1 olacak şekilde rastgele atama yapılmaktadır.

Grup adı	N-parafin	İzoparafin	Naften	Aromatik	Olefin	
Kromozom	0,1878	0,3512	0,3962	0,0488	0,016	= 1.00
Kütle fraksiyon sınırı	< 0,75	< 0,75	< 0,75	< 0,05	< 0,02	

Şekil 3.28: Örnek bir kromozom yapısı.

Sonra her bir gen için rastgele atanan bileşiklerin kaynama noktaları, oluşturulan bileşik kütüphanesinden atanmaktadır. Bileşiklerin isimlerini, CAS numaralarını ve kaynama noktalarını içeren bileşik kütüphanesi Ek 1’de yer almaktadır. Daha sonra bu veriler, Liu ve diğ. [21] kerosen havacılık yakıtları için oluşturdukları aşağıda gösterilen bileşim-özellik korelasyon denklemlerinde yerine konulmuştur.

$$D = -0,0614C_n - 0,0403C_{iso} + 0,0193C_{cycl} + 0,0359C_{ar} + 0,0006T_{10} + 0,0003T_{90} + 0,6203 \quad (3.3)$$

$$T_{fl} = 12,82C_n + 8,94C_{iso} + 11,09C_{cycl} + 23,01C_{ar} + 0,8836T_{10} - 0,0479T_{90} - 108,86 \quad (3.4)$$

$$T_{fr} = 59,2C_n - 21,14C_{iso} - 13,04C_{cycl} + 41,99C_{ar} + 0,557T_{10} - 0,212T_{90} - 124,56 \quad (3.5)$$

$$H_{nc} = 1,36C_n + 1,23C_{iso} + 0,25C_{cycl} - 0,43C_{ar} - 0,0059 T_{10} - 0,0021 T_{90} + 44,32 \quad (3.6)$$

Denklemlerin sol tarafındaki; D yoğunluğu (g/cm^3), T_{fl} parlama noktasını ($^{\circ}C$), T_{fr} donma noktasını ($^{\circ}C$) ve H_{nc} net yanma ısısını (MJ/kg) ifade etmektedir. Bu korelasyonlar yoğunluğu 0,8766, parlama noktasını 0,7484, donma noktasını 0,8958 ve net yanma ısısını 0,8932 güvenilirlik katsayısı değerlerinde tahmin edebilmektedir. Denklemlerin sağ tarafındaki; C_n n-

parafin bileşiğın kütle fraksiyonunu, C_{iso} izoparafın bileşiğın kütle fraksiyonunu, C_{cycl} sikloparafın (naften) bileşiğın kütle fraksiyonunu, C_{ar} aromatik bileşiğın kütle fraksiyonunu, T_{10} distilat hacminin % 10'nun kaynadığı sıcaklığı ve T_{90} distilat hacminin % 90'nın kaynadığı sıcaklığı belirtmektedir.

Kodlama işleminde T_{10} belirlerken rastgele atanan bileşiklerin kaynama noktalarının, küçükten büyüğü sıralaması yapılır. Kaynama noktası en düşük olan bileşikten başlanarak kütle fraksiyonunun 0,1 üzerinde olup olmadığı bileşiklerin toplam kütle fraksiyonlarına da bakılarak kontrol edilir. Kütle fraksiyonu 0,1'in üzerinde olduğunda o bileşiğın kaynama noktası, T_{10} değeri olarak belirlenir. T_{90} belirlenirken aynı şekilde rastgele atanan bileşiklerin kaynama noktalarının, küçükten büyüğü sıralaması yapılır. Kaynama noktası en düşük olan bileşikten başlanarak kütle fraksiyonunun 0,9 üzerinde olup olmadığı bileşiklerin toplam kütle fraksiyonlarına da bakılarak kontrol edilir. Kütle fraksiyonu 0,9'un üzerinde olduğunda o bileşiğın kaynama noktası, T_{90} değeri olarak belirlenir. Şekil 3.29'da T_{10} ve T_{90} değeri belirlenmesinde kullanılan MATLAB kodu gösterilmektedir.

```

95 %T10'U BELİRLEME
96 if kaynama(2,1)>0.10
97     T10=kaynama(1,1);
98 elseif kaynama(2,1)+kaynama(2,2)>0.10
99     T10=kaynama(1,2);
100 elseif kaynama(2,1)+kaynama(2,2)+kaynama(2,3)>0.10
101     T10=kaynama(1,3);
102 elseif kaynama(2,1)+kaynama(2,2)+kaynama(2,3)+kaynama(2,4)>0.10
103     T10=kaynama(1,4);
104 else
105     T10=kaynama(1,5);
106 end
107 % disp('T10');
108 % disp(T10);
109
110 %T90'I BELİRLEME
111 if kaynama(2,1)>0.90
112     T90=kaynama(1,1);
113 elseif kaynama(2,1)+kaynama(2,2)>0.90
114     T90=kaynama(1,2);
115 elseif kaynama(2,1)+kaynama(2,2)+kaynama(2,3)>0.90
116     T90=kaynama(1,3);
117 elseif kaynama(2,1)+kaynama(2,2)+kaynama(2,3)+kaynama(2,4)>0.90
118     T90=kaynama(1,4);
119 else
120     T90=kaynama(1,5);
121 end
122 % disp('T90');
123 % disp(T90);

```

Şekil 3.29: T_{10} ve T_{90} değeri belirlenmesinde kullanılan MATLAB kodu.

Belirlenen T_{10} ve T_{90} değerlerinin NASA'nın roket sınıfı kerosen için kullandığı MIL-DTL-25576E şartnamesindeki sınır şartlarına uygunluğu kontrol edilir. Belirlenen T_{10} değeri, 185'ten büyük ve 210'dan küçükse denklemlerde T_{10} değeri olarak atanır. Eğer bu şartlara uymuyorsa yeni bir T_{10} değeri belirlemek için döngünün başına dönlür. Belirlenen T_{90} değeri 273'ten küçükse denklemlerde T_{90} değeri olarak atanır. Eğer bu şartlara uymuyorsa yeni bir T_{10} değeri belirlemek için döngünün başına dönlür. Şekil 3.30'da, T_{10} ve T_{90} değerlerinin sınır şartlarına uygunluğunu kontrol etmek amacıyla yazılan MATLAB kodu gösterilmektedir.

```

125 - formull(a,1)=(-0.0614*kromozom(1,1)-0.0403*kromozom(1,2)+0.0193*kromozom(1,3)+0.0359*kromozom(1,4)+0.0006*T10+0.0003*T90+0.6203)/0.99898;
126 % disp('formull1');
127 % disp(formull1);
128 - formull2(a,1)=12.82*kromozom(1,1)+8.94*kromozom(1,2)+11.09*kromozom(1,3)+23.01*kromozom(1,4)+0.8836*T10-0.0479*T90-108.86;
129 % disp('formull2');
130 % disp(formull2);
131 - formull3(a,1)=59.2*kromozom(1,1)-21.14*kromozom(1,2)-13.04*kromozom(1,3)+41.99*kromozom(1,4)+0.557*T10-0.212*T90-124.56;
132 % disp('formull3');
133 % disp(formull3);
134 - formull4(a,1)=(1.36*kromozom(1,1)+1.23*kromozom(1,2)+0.25*kromozom(1,3)-0.43*kromozom(1,4)-0.0059*T10-0.0021*T90+44.32)*429.9226139;
135 % disp('formull4');
136 % disp(formull4);
137 %T10 ve T90 ve FORMÜL SINIR KONTROLÜ
138 - if T10<210.0 && T10>185.0 && T90<273.0 && formull(a,1)>0.799 && formull(a,1)<0.815 && formull2(a,1)>60.00 && formull3(a,1)<=-51.1 && formull4(a,1)>1
139 -     baslangickromozomu(a,1:5)=kromozom(1,1:5);
140 -     kaynamanoktaları(a,1:5)=kaynama(1,1:5);
141 -     kaynamanoktaları2(a,1:5)=kaynama(3,1:5);
142 - else
143 - end
144 - end
145 - end

```

Şekil 3.30: T_{10} ve T_{90} değerlerinin sınır şartlarına uygunluğunu kontrol etmek amacıyla yazılan MATLAB kodu.

3.2.8.2 Başlangıç Popülasyonu Oluşturma

N-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin grupları için rastgele seçilen bileşiklerin kütle fraksiyonları (kromozom) ve bu bileşiklerin kaynama noktaları arasından atanan T_{10} ve T_{90} değerleri; yoğunluk denkleminde yerine yazılır. Çıkan sonucun, MIL-DTL-25576E şartnamesindeki özgül ağırlık sınır şartları arasında olduğunu kontrol etmek amacıyla suyun 60 °F (15,56 °C) yoğunluğu olan 0,99898 (gr/cm³)'e bölünür. Elde edilen değer 0,799 ile 0,815 arasında ise kromozom bu şartı sağlıyor demektir. Eğer 0,799 ile 0,815 arasında bir değer elde edilmiyorsa kromozom silinir ve yeni bir kromozom oluşturulur.

Özgül ağırlık sınır şartları içerisinde bir değer oluşturan kromozom; parlama noktası denkleminde yerine yazıldığında MIL-DTL-25576E şartnamesindeki parlama noktası (≥ 60 °C) şartı olan 60'a eşit ya da 60'tan büyük bir değer oluşturuyorsa, parlama noktası şartını da sağlıyor demektir. Eğer kromozom 60'a eşit ya da 60'tan büyük bir değer oluşturamıyorsa silinir ve yeni bir kromozom oluşturulur.

Parlama noktası sınır şartı içerisinde de bir değer oluşturan kromozom; donma noktası denkleminde yerine yazıldığında MIL-DTL-25576E şartnamesindeki donma noktası (maksimum -51,1 °C) şartı olan -51,1'den küçük bir değer oluşturunca, donma noktası şartını da sağlıyor demektir. Eğer kromozom -51,1'den küçük bir değer oluşturmıyorsa silinir ve yeni bir kromozom oluşturulur.

Donma noktası sınır şartı içerisinde de bir değer oluşturan kromozom; net yanma ısı denkleminde yerine yazılır. Çıkan sonucun MIL-DTL-25576E şartnamesindeki net yanma ısı sınır şartı (≥ 18500 BTU/lb) birimine dönüştürmek amacıyla 429,9226139 ile çarpılır. Elde edilen değer sınır şartı olan 18500'e eşit ya da 18500'den büyük bir değer oluşturunca, net yanma ısı şartını da sağlıyor demektir. Eğer kromozom 18500'e eşit ya da 18500'den büyük bir değer oluşturmıyorsa silinir ve yeni bir kromozom oluşturulur

```

8 %SINIR KOŞULLARI TANIMLAMA
9 for a=1:popsiz
10 while baslangickromozomu(a,:) == ones(1,5)
11 kromozom=zeros(1,5);
12 random_aromatik=0+0.0500*rand();
13 kromozom(1,4)=random_aromatik;
14 random_olefin=0+0.0200*rand();
15 kromozom(1,5)=random_olefin;
16 random_naften=0+0.7500*rand();
17 kromozom(1,3)=random_naften;
18 random_izoparafın=0+0.7500*rand();
19 if random_aromatik+random_olefin+random_naften+random_izoparafın<=1.0000
20 kromozom(1,2)=random_izoparafın;
21 else
22 while random_aromatik+random_olefin+random_naften+random_izoparafın>1.0000
23 random_izoparafın=0+0.7500*rand();
24 end
25 kromozom(1,2)=random_izoparafın;
26 end
27 random_n_parafın=1-(random_aromatik+random_olefin+random_naften+random_izoparafın);
28 kromozom(1,1)=random_n_parafın;
29 %disp(['kromozom' ' ' num2str(a)]);
30 %disp(kromozom);

```

Şekil 3.31: Başlangıç popülasyonu oluşturmak için geliştirilen MATLAB kodu.

Yukarıda belirtilen şartların hepsini sağlayan; n-parafin, izoparafın, naften, aromatik ve olefin grupları için rastgele seçilen bileşiklerin kütle fraksiyonları genetik algoritmada bir bireyi oluşturur. Başlangıç popülasyonu için 50 birey oluşturulmuştur. Çünkü başlangıç popülasyonunda çeşitliliğin fazla olması genetik algoritmanın performansı etkiler. Her nesilde popülasyon büyüklüğü 50 bireydir. Başlangıç popülasyonu oluşturmak için gerekli 50 bireyin tanımlanması için geliştirilen MATLAB kodu Şekil 3.31'de gösterilmektedir. Oluşturulan her

bir birey için amaç; tüm sınır şartlarını sağlayan, net yanma ısı denklemini maksimize eden bileşiklerin ve kütle fraksiyonlarının bulunmasıdır.

3.2.8.3 Seçim İşlemi

Genetik algorithmada rastgele seçilen bireyler ile yeni nesiller oluşturularak birey çeşitliliğinin artması sağlanır [110]. Yukarıda da tanımlandığı gibi; n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin grupları içerisinde rastgele seçilen bileşiklerin kütle fraksiyonlarından genetik algorithmada bir birey oluşturulur. Geliştirilen algorithmada bir nesil 50 bireyden oluşmaktadır. Daha sonra bu bireyler içerisinde çeşitliliği artırmak için yeni nesiller oluşturulur.

```

226 %rulet çemberi ile secilme olasiliklari hesaplandı formül4'de (net yanma ısısı)
227 %büyük olan uygunluk degerinin secilme olasiligi en fazladır
228 uygdegeritoplamlam=0;
229 for m=1:popsize
230     uygdegeritoplamlam=uygdegeritoplamlam+formul4(m);
231     m=m+1;
232 end
233 % disp('uygunluk degerleri toplami');
234 % disp(uygdegeritoplamlam);
235 for m=1:popsize
236     oran(m)=formul4(m)/uygdegeritoplamlam;
237     m=m+1;
238 end
239 toplamlam=0;
240 for m=1:popsize
241     toplamlam=toplamlam+oran(m);
242     m=m+1;
243 end
244 secilmeolasiligi=zeros(1,popsize);
245 for m=1:popsize
246     secilmeolasiligi(m)=100*oran(m)/toplamlam;
247     kopya(m)=100*oran(m)/toplamlam;
248     m=m+1;
249 end
250 % disp('kromozomların seçilme olasılıkları');
251 % disp(secilmeolasiligi);

```

Şekil 3.32: Oluşturulan Rulet Çemberi Seçim Operatörü MATLAB kodu.

Geliştirilen algorithmada; seçim işlemi için sıklıkla kullanılan bir yöntem olan Rulet Çemberi Seçim Operatörü kullanılmıştır. Rulet Çemberi Seçim Operatörü'nde, popülasyondaki tüm bireylerin seçilme olasılığı vardır. Fakat en iyi net yanma ısısı değerine sahip çözümün (bireyin) seçilme olasılığı daha fazlayken, en kötü net yanma ısısı değerine sahip çözümün seçilme olasılığı daha düşüktür. En iyi net yanma ısısı değerine sahip çözüme daha fazla şans verilmesi, bir sonraki nesilde iyi değere sahip çözümün seçilme ihtimalini artırır. Net yanma ısısı değerinin yüksekliğine göre her bir çözüme 0 ile 1 arasında seçilme olasılığı değeri verilir. Çalışma kapsamında en iyi net yanma ısı çözüm değerlerine sahip 25 birey bir sonraki nesle

aktarılır. Bir sonraki neslin diğer yeni 25 bireyi oluşturulana kadar Rulet Çemberi ile birey seçimi yapılır. Şekil 3.32’de oluşturulan Rulet Çemberi Seçim Operatörü MATLAB kodu gösterilmektedir.

3.2.8.4 Çaprazlama ve Mutasyon

Çaprazlama sonunda yeni oluşan bireyler (yeni oluşan çözümler) önceki nesildeki bireylerin (algoritmanın önceki çalışmasında oluşan çözümlerin) genetik özelliklerini taşır. Tez çalışması kapsamında kısıtları sağlayabilen kromozom üretebilmesi sebebiyle birleşim çaprazlama kullanılmıştır. Bu çaprazlama türünde birey 1 ve birey 2’de aynı genlerde (hidrokarbon gruplarında) aynı değerler varsa o değerler bir sonraki nesilde oluşturulacak bireylere (çözümlere) doğrudan aktarılır. Aynı genlerde (hidrokarbon gruplarında) farklı değerler bulunması durumunda, birey 1 ile birey 2’nin değerleri bir sonraki nesilde oluşturulacak bireylere (çözümlere) rastgele aktarılır. Toplamın 1 olması koşulu ve kütle fraksiyon sınırı koşulunun sağlanmaması durumunda ise koşulları sağlayan birey değerlerinden bağımsız rastgele değer oluşturulup bir sonraki nesilde oluşturulacak bireylere (çözümlere) aktarılır.

Tablo 3.2: Geliştirilen algoritmadaki örnek bir çaprazlama işlemi.

Birey (Çözüm)	1. Gen (n-parafin)	2. Gen (isoparafin)	3. Gen (naften)	4. Gen (aromatik)	5. Gen (olefin)
Birey 1	0,1082	0,4832	0,5331	0,0153	0,0102
Birey 2	0,1571	0,2966	0,5094	0,0444	0,0125
Yeni Oluşturulan Nesil					
Birey 1	0,1571	0,4832	0,3319	0,0153	0,0125
Birey 2	0,1082	0,2966	0,5331	0,0444	0,0177

Tablo 3.2’de örnek bir çaprazlama gösterilmektedir. N-parafin grubu için birey 1’in geni (0,1082) bir sonraki nesilde oluşturulan birey 2’ye, birey 2’nin geni (0,1571) ise bir sonraki nesilde oluşturulan birey 1’e aktarılmıştır. 2. gen olan izoparafin için 1’e ulaşma kontrolü yapılarak aynı şekilde atama yapılmıştır. 3. genin temsil ettiği naften için; birey 2’nin geni (0,3831) bir sonraki nesilde oluşturulan birey 2’ye atanmıştır, fakat birey 1’in geni (0,5094) ise bir sonraki nesilde oluşturulan birey 1’e genlerin toplamı biri geçeceği için atanmamıştır ve farklı rastgele bir sayı üretilip (0,3319) atanmıştır. 4. genin temsil ettiği aromatik gruplarda koşul kontrolü yapıp bireylerden rastgele atama yapılmıştır. Olefin grubunu gösteren 5. gende

ise toplamın bir olması koşuluna göre atamalar yapılmıştır. Şekil 3.33’de 1. genin temsil ettiği n-parafin değerleri için oluşturulan çaprazlama işlemi MATLAB kodu gösterilmektedir.

```

396 %farklı genler için
397 %nparafin için rastgele atama yap
398 - if ebeveyn1(1,1)~=ebeveyn2(1,1)
399 -     ran=round(1+1*rand(1)); %1 ya da 2 sayısını üretiyor
400 -     if ran==1
401 -         C1(1,1)=ebeveyn1(1,1);
402 -         C2(1,1)=ebeveyn2(1,1);
403 -     else
404 -         C1(1,1)=ebeveyn2(1,1);
405 -         C2(1,1)=ebeveyn1(1,1);
406 -     end
407 - end
408 - toplamC1=toplamC1+C1(1,1);
409 - toplamC2=toplamC2+C2(1,1);
410 %izoparafin ve naften için toplam 1'e ulaşma kontrolü yap
411 - for i=2:3
412 -     if ebeveyn1(1,i)~=ebeveyn2(1,i)
413 -         if toplamC1+ebeveyn1(1,i)<=1 && toplamC1+ebeveyn2(1,i)<=1 && toplamC2+ebeveyn1(1,i)>1 && top
414 -             C1(1,i)=ebeveyn1(1,i);
415 -             C2(1,i)=ebeveyn2(1,i);
416 -             toplamC1=toplamC1+C1(1,i);
417 -             toplamC2=toplamC2+C2(1,i);
418 -             %birinci elseif
419 -         elseif toplamC1+ebeveyn1(1,i)<=1 && toplamC1+ebeveyn2(1,i)<=1 && toplamC2+ebeveyn1(1,i)<=1 &
420 -             C1(1,i)=ebeveyn2(1,i);
421 -             C2(1,i)=ebeveyn1(1,i);

```

Şekil 3.33: Mutasyon işlemi için oluşturulan MATLAB kodunun bir kısmı.

Yeni nesil için oluşturulan iki bireyden hangisi daha iyiye önceki popülasyondaki değerler ile kıyaslanır ve oluşturulan önceki elli net yanma ısısı değerlerinin en az birinden daha iyi değerde ise popülasyonun yeni bireyi (yeni çözümü) olarak dahil edilir.

3.2.8.5 Bitirme Koşulu

Bitirme koşulu belirli bir iterasyon sayısı, belirlenen bir zaman dilimi ya da belirli bir eşik değeri olabilir. Algoritma çalışmayı bitirdiğinde mevcut popülasyondaki en iyi net yanma ısısı değerine sahip kromozom en iyi çözüm olur. İterasyon sayısı 100 olarak belirlenmiştir. 3 saatin sonunda kaçınıcı iterasyonda olduğuna bakılmaksızın algoritma durdurulur ve sonlandırılır. Algoritma 3 saatten daha kısa sürede 100. iterasyona gelirse de sonlanır.

Çalışma kapsamında 100 koşum (çalıştırma) yapılmıştır. En yüksek amaç fonksiyonu değerini bulan 10 koşumun sonuçları incelenmiştir. Geliştirilen genetik algoritma parametre bilgileri Tablo 3.3’teki gibidir.

Tablo 3.3: Geliştirilen genetik algoritmanın parametreleri.

Genetik Algoritma Parametreleri	
Popülasyon Sayısı	50
Çaprazlama Yöntemi	Birleşim Çaprazlama
Mutasyon Oranı	%1
İterasyon Sayısı	100
Değişim Oranı	En Kötü %50 Birey
Durdurma Kriteri	3 saat

4. BULGULAR

Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin, hidrojenasyon sonucu elde edilen numunelerin ve kolon dolgu maddesi olarak kullanılan numunelerin analizleri yapılmıştır. Analizler yapılan numuneler, Tablo 4.1’deki gibi isimlendirilmiştir.

Tablo 4.1: Numunelerin isimlendirilmesi.

NUMUNE ADI	NUMUNE KODU
Ham kerosen	AA
Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi	BB
Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine montmorillonit ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesi	CC
Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine asit modifikasyonlu montmorillonit ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesi	DD
Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesi	EE
Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosene sonikatörde naoh ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesi	FF
Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ve sonikatörde naoh ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesi	HH
Ticari silika jel dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi (1. yükleme)	TT
Ticari silika jel dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi (2. yükleme)	TT-2
Ticari silika jel dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi (3. yükleme)	TT-3
γ -Alümina dolu kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi	LL
Pirinç kabuğu külünden elde edilmiş silika ile doldurulmuş kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi (700 °C’de oluşan pirinç kabuğu külü ve pH 7’ye kadar çöktürme)	NN
Pirinç kabuğu külünden elde edilmiş silika ile doldurulmuş kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi (1100 °C’de oluşan pirinç kabuğu külü ve pH 7’ye kadar çöktürme)	MM
Pirinç kabuğu külünden elde edilmiş silika ile doldurulmuş kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi (1100 °C’de oluşan pirinç kabuğu külü ve pH 2’ye kadar çöktürme)	MM-2

Tablo 4.1 (devam): Numunelerin isimlendirilmesi

NUMUNE ADI	NUMUNE KODU
20 ml ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile 5 bar H ₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune	P-11
40 ml ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile 5 bar H ₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune	P-12
20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H ₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune	P-21
40 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H ₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune	P-22
700 °C’de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş Sodyum Silikat çözeltisinin pH 7’ye gelene kadar 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesi	Silika-A
1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş Sodyum Silikat çözeltisinin pH 7’ye gelene kadar 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesi	Silika-B
1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş Sodyum Silikat çözeltisinin pH 2’ye gelene kadar 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen silika numunesi	Silika-C
Silika jel (Sigma-Aldrich, yüksek saflık derecesi, 90Å, 70-230 mesh)	Ticari Silika
γ-Alüminyum oksit, (Merck, üretici kodu 1.01095.1000)	γ-Alümina

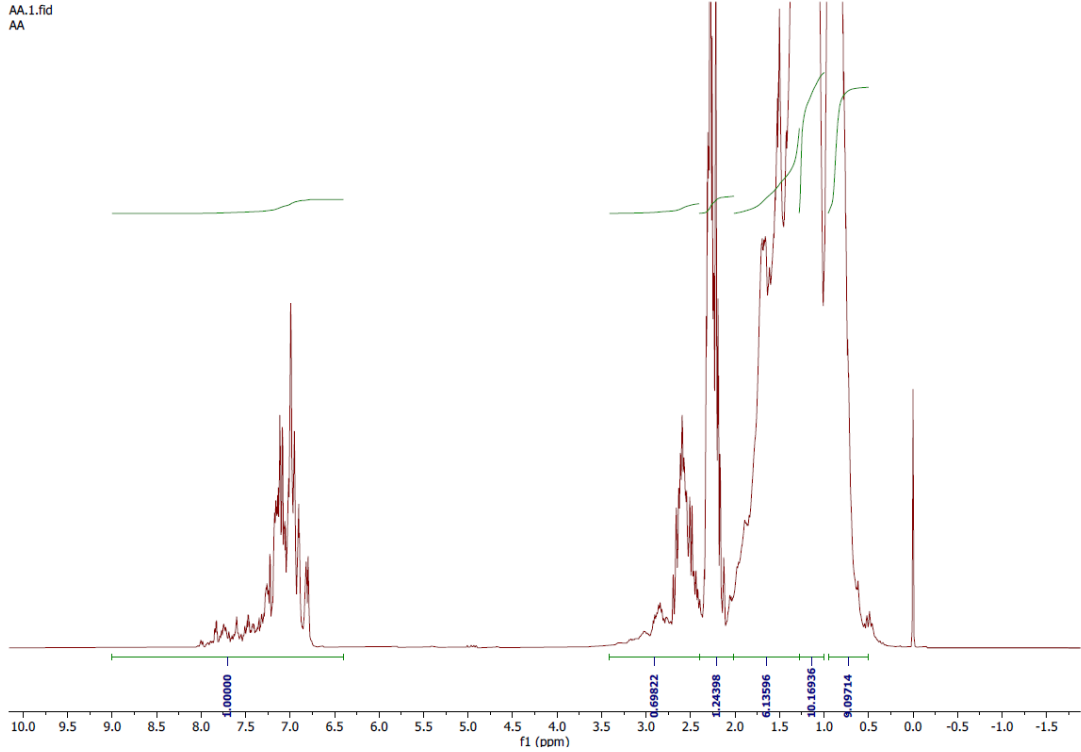
4.1. ¹H-NMR ANALİZLERİ

Proton (¹H) NMR ile petrolde ve petrol ürünlerinde hidrojen miktarı ve bu hidrojenlerin moleküler yapılar içerisinde bulundukları mevkiler belirlenebilmektedir. ¹H-NMR Spektrumunda yer alan pik genel olarak bir proton hakkında iki temel bilgi içerir. İlk bilgi pikin geldiği ppm değeri hidrojenin çevresi (elektron yoğunluğu/ komşu proton/ komşu protona bağlı fonksiyonel grup) hakkında bilgi verirken pikin yarıma şekli (tek, çift, üçlü vb.) komşu karbonların sahip oldukları proton sayısı hakkında bilgi verir. Pikin alanı ise bu hidrojenin toplam hidrojene göre görece miktarını verir [138]. Tez kapsamında ¹H-NMR spektrumları Edwards’ın [139] belirttiği Tablo 4.2’de gösterilen bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Kolon denemelerinde elde edilen numuneler (6 bölgede pik bulunduğundan) Tablo 4.2’de siyah ile belirtilen 6 bölgeye ayrılarak ve hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numuneler kırmızı ile belirtilen 2 bölgede dahil 8 bölgeye ayrılarak incelenmiştir.

Tablo 4.2: ^1H -NMR bant aralıkları ve karşılık gelen hidrojen türleri.

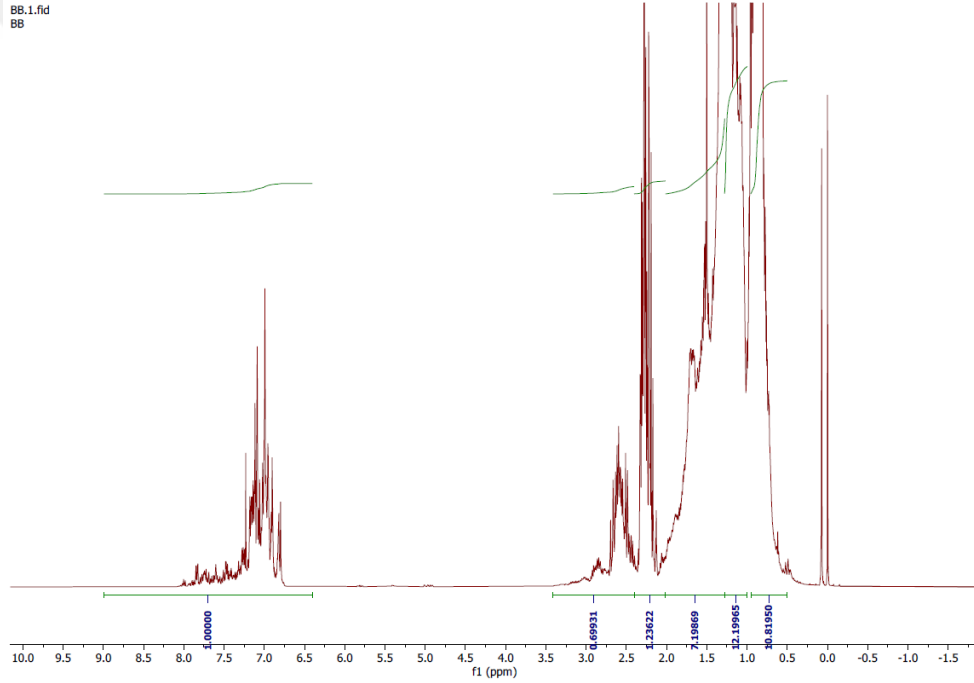
Bölge	Bant Aralığı (ppm)	Hidrojen Türü
1	6,40–9,00	Aromatik (Monoaromatik CH, Diaromatik CH, Triaromatik CH)
2	4,50-6,40	Olefinik CH/CH ₂
3	3,40-4,50	CH ₂ Alfa'dan 2 Aromatiklere
4	2,40–3,40	Alfa-CH, Alfa-CH ₂
5	2,00–2,40	Alfa-CH ₃
6	1,28–2,00	Beta Parafinik CH/CH ₂ ve Naftenik CH/CH ₂
7	1,00–1,28	Parafinik CH ₂ ve Beta CH ₃ , Epsilon CH ₂ (Uzun Zincir)
8	0,50–0,95	CH ₃ (Gama)

Ham kerosene ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Buna göre; parafinik yapıların ağırlıkta olduğu, naftenik grupların mevcut olduğu, aromatik yapıların tek ve iki halkalı arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

**Şekil 4.1:** Ham kerosene ait ^1H NMR spektrumu.

Ham kerosenin ^1H -NMR spektrumu 6 bölgeye ayrılarak detaylı incelendiğinde; 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,09 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 35,88 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları

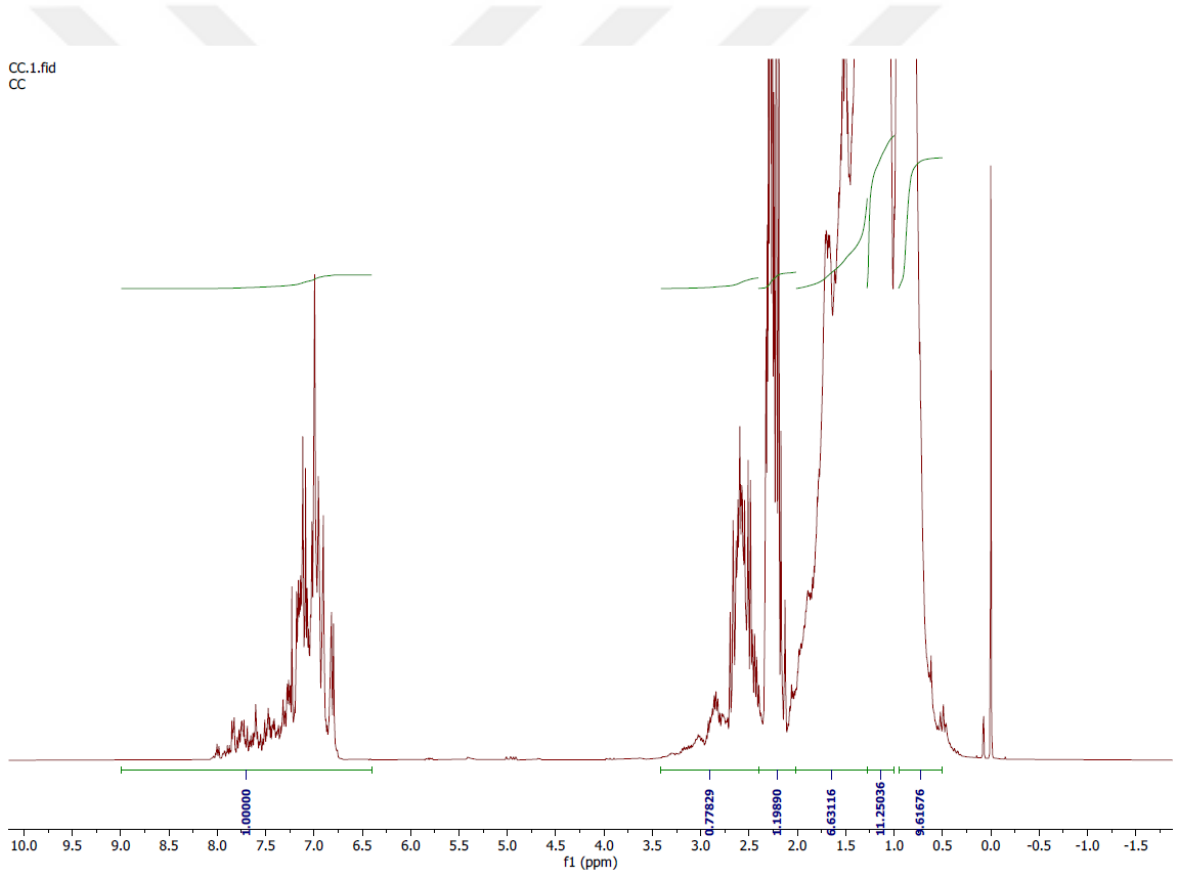
olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,65 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 4,39 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,46 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,53 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. Ayrıca aromatik hidrojenlerin olduğu bölge içerisinde; 6,40 ile 7,25 ppm arasındaki alanın daha fazla olduğu dolayısıyla aromatik yapılar içerisinde monoaromatik CH yapıların daha fazla olduğu, 7,25 ile 8,00 ppm arasında piklerden dolayı diaromatik CH yapıların var olduğu, 8,00 ile 9,00 ppm arasında pik bulunmadığından dolayı triaromatik CH yapılarının bulunmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2: BB numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,63 oranında gama metil gruplarının varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,80 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,71 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,73 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,11 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının

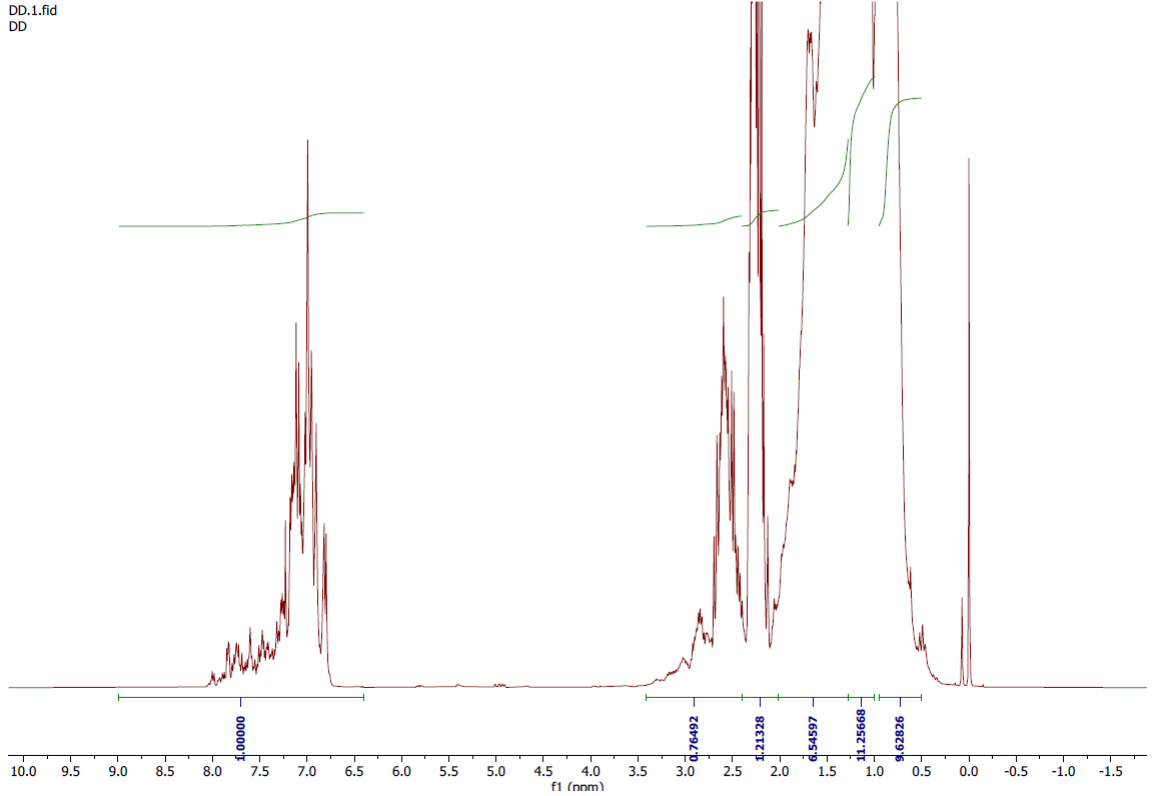
bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,02 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. BB numunesinin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile beraber yapılan uygulamanın aromatik yapıların bir kısmını tuttuğunu göstermektedir. BB numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. Ayrıca BB numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ¹H-NMR spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3: CC numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine montmorillonit ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.3’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 31,56 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,92 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupların

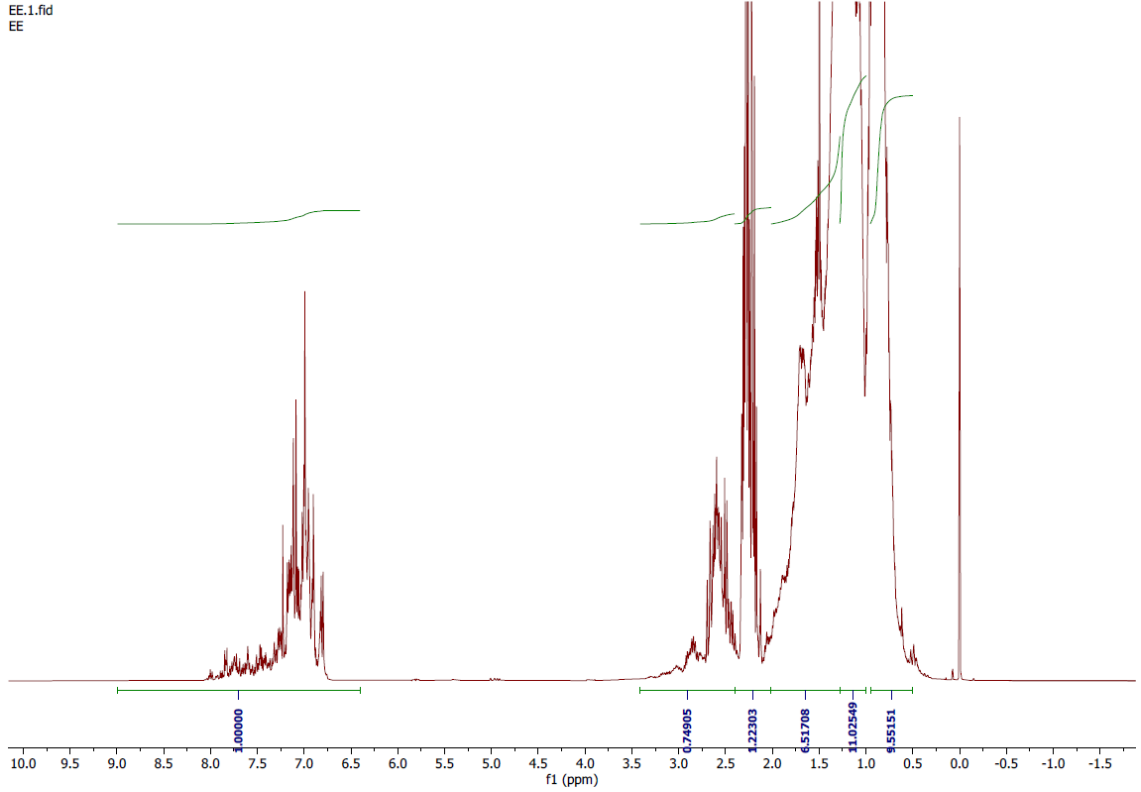
varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,76 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,93 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,55 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,28 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. CC numunesi ile BB numunesinin ¹H-NMR spektrumları karşılaştırıldığında; aromatik hidrojen, aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranında düşüş olmadığı ve dolayısıyla montmorillonit ile yapılan işlemin olumlu katkısının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.4: DD numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine asit modifikasyonlu montmorillonit ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.4'te gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 31,66 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 37,02 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupların varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,53 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,99 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40

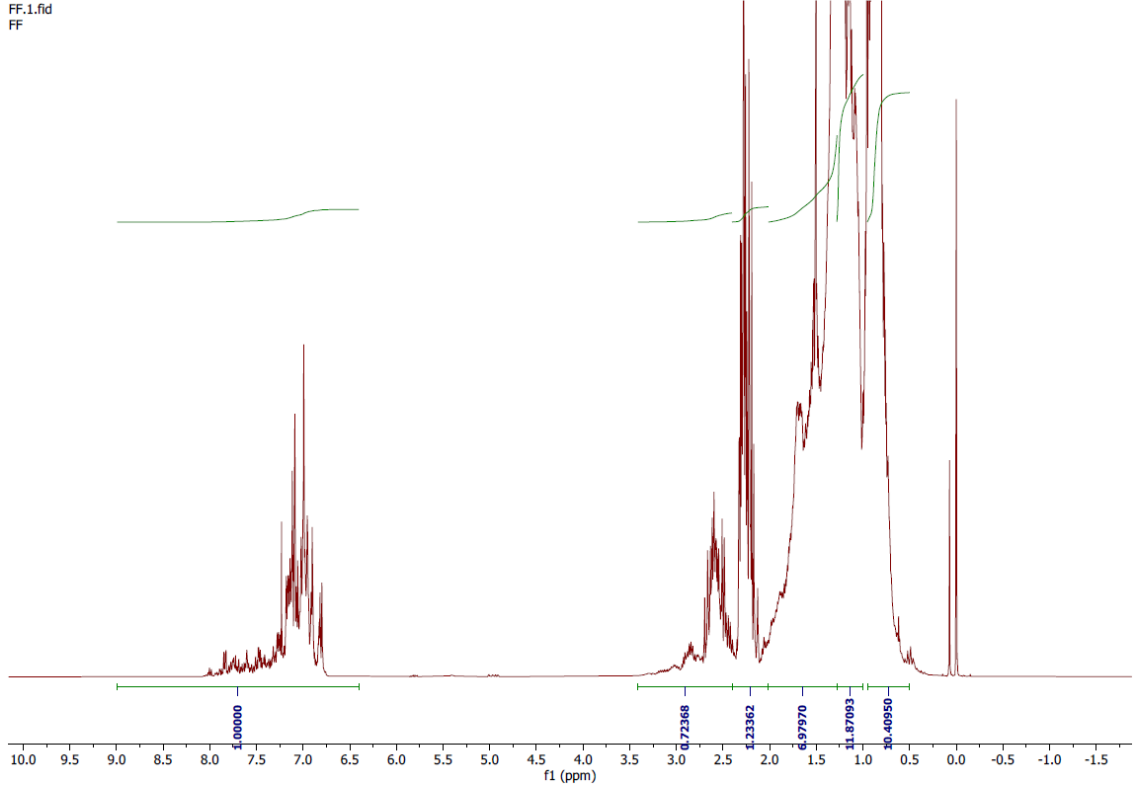
ppm arasındaki alan % 2,52 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,29 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. DD numunesi ile BB numunesinin ¹H-NMR spektrumları karşılaştırıldığında; aromatik hidrojen, aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranında düşüş olmadığı ve dolayısıyla asit modifikasyonlu montmorillonit ile yapılan işlemin olumlu katkısının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.5: EE numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine Çinko-Montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.5'te gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 31,77 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,67 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupların olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,68 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 4,07 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,49 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂

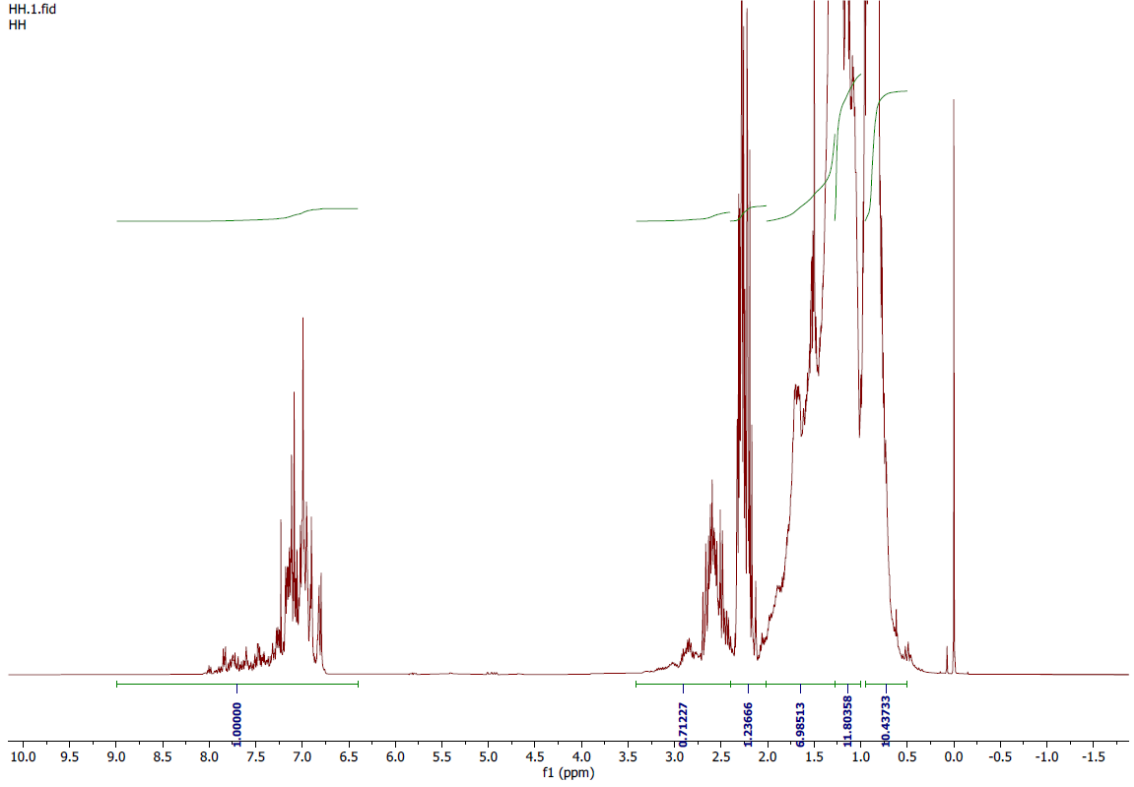
yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,33 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. EE numunesi ile BB numunesinin ^1H -NMR spektrumları karşılaştırıldığında; aromatik hidrojen, aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranında düşüş olmadığı ve dolayısıyla Çinko-Montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile yapılan işlemin olumlu katkısının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.6: FF numunesine ait ^1H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosene sonikatörde NaOH ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.6’da gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,31 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,85 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupların varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,66 oranında beta parafinik CH/CH_2 ve naftenik CH/CH_2 grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,83 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,25 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,10 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. FF numunesi ile BB numunesinin ^1H -NMR spektrumları karşılaştırıldığında;

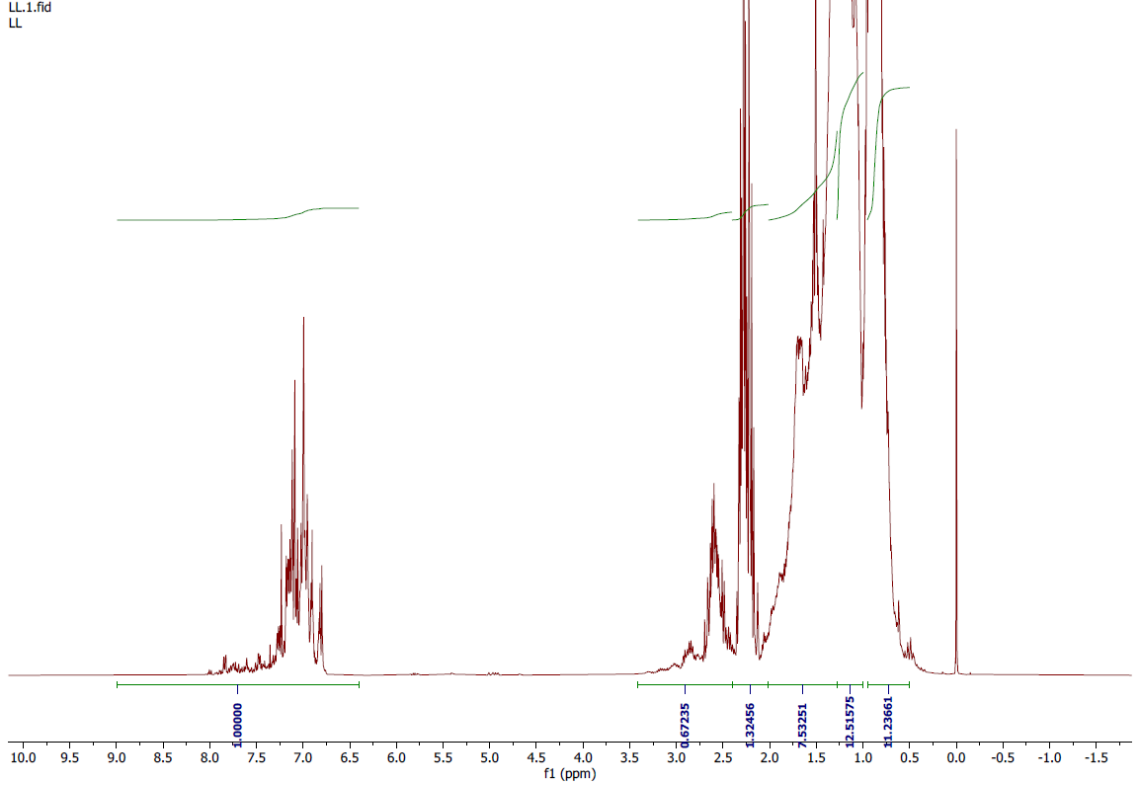
aromatik hidrojen, aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranında düşüş olmadığı ve dolayısıyla sonikatörde NaOH ile yapılan işlemin olumlu katkısının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.7: HH numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş kerosenin üzerine Çinko-Montmorillonit (asit modifikasyonlu) ve sonikatörde NaOH ile kükürt giderme uygulanması sonucu oluşan kerosen numunesine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.7’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,44 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,69 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupların olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,71 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,84 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,21 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,11 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. HH numunesi ile BB numunesinin ¹H-NMR spektrumları karşılaştırıldığında; aromatik hidrojen, aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranında

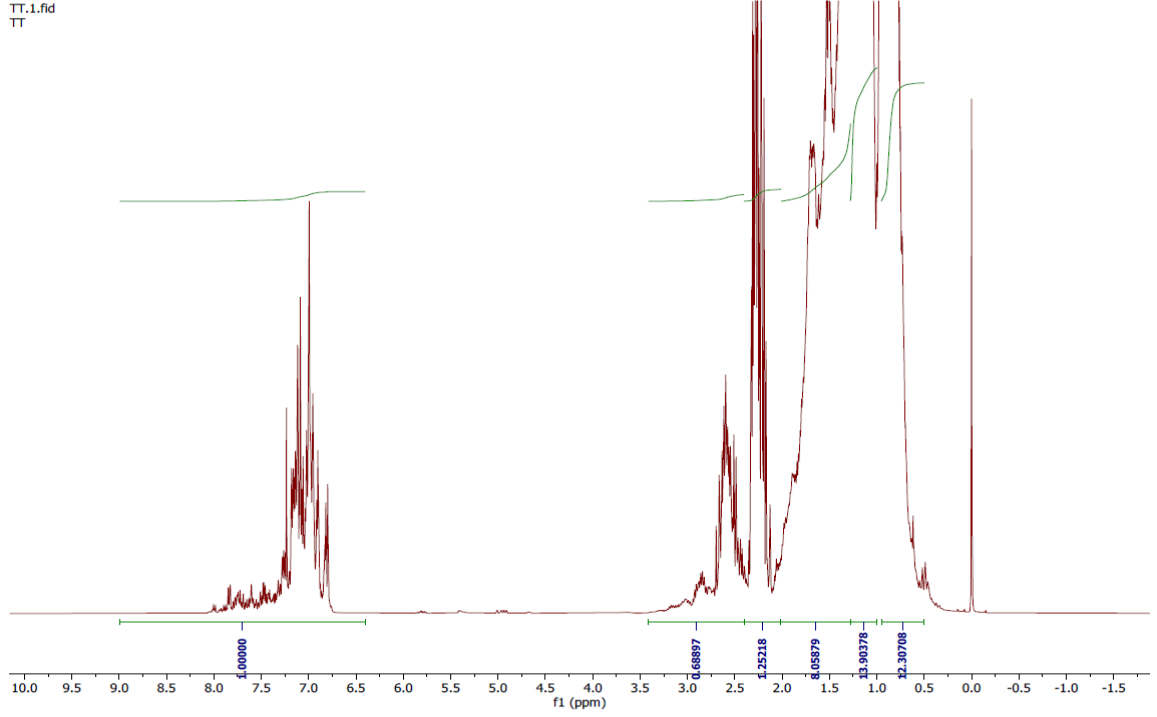
düşüş olmadığı gözlemlenmektedir. Bu nedenle Çinko-Montmorillonit (asit modifikasyonlu) ve sonikatörde NaOH ile yapılan işlemin olumlu katkısının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.8: LL numunesine ait ^1H NMR spektrumu.

γ -Alümina dolu kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.8’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,78 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,51 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,97 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,86 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,96 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,92 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. LL numunesinin, ham kerosene ve BB numunesine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması γ -alümina dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıları daha fazla tuttuğunu göstermektedir. LL numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. Ayrıca LL numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm

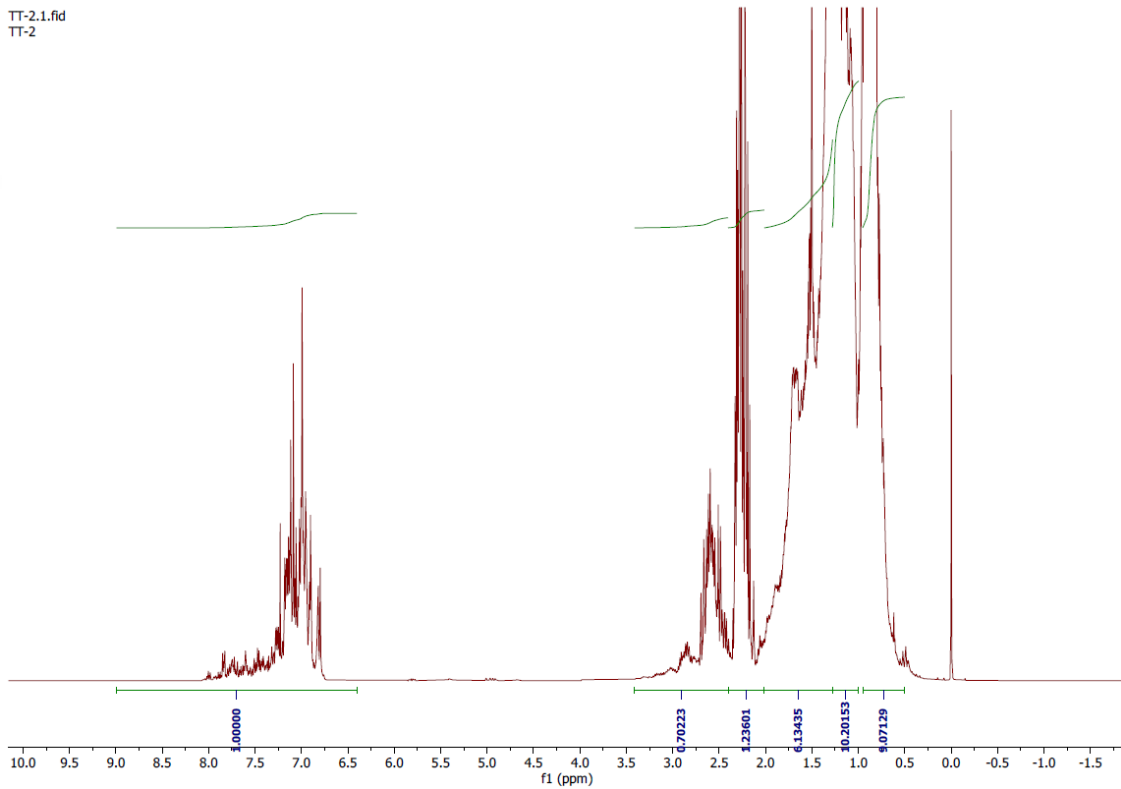
arasında kalan ^1H -NMR spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9: TT numunesine ait ^1H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesine (1. yükleme) ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.9’da gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 33,07 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 37,36 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,66 oranında beta parafinik CH/CH_2 ve naftenik CH/CH_2 grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,37 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,85 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,69 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. TT numunesinin; ham kerosene, BB ve LL numunesine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması ticari silika dolu kolondan sadece ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıları daha fazla tuttuğunu göstermektedir. TT numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil

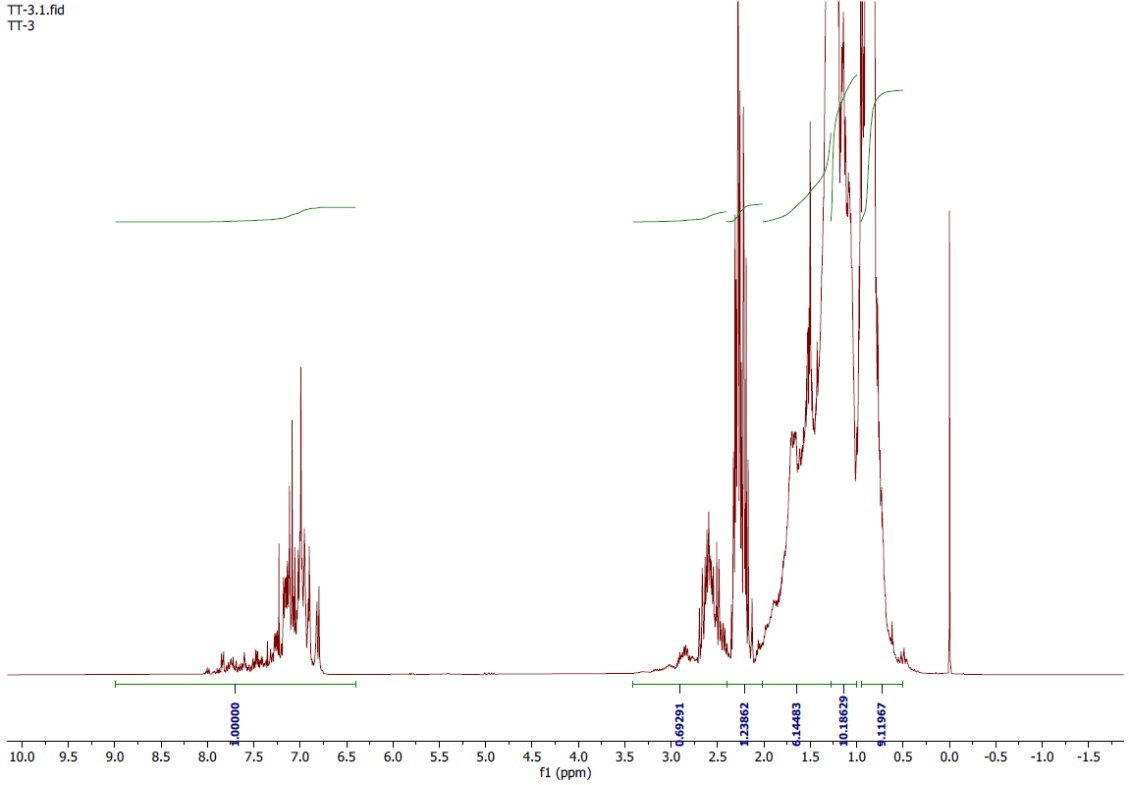
dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte diğer numunelerden daha fazladır. Ayrıca TT numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ¹H-NMR spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10: TT-1 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesine (2. yükleme) ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.10'da gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,00 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 35,99 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,64 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların olduğunu, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 4,36 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması varlığını, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,48 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,53 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. TT-1 numunesinin ham kerosene göre aromatik

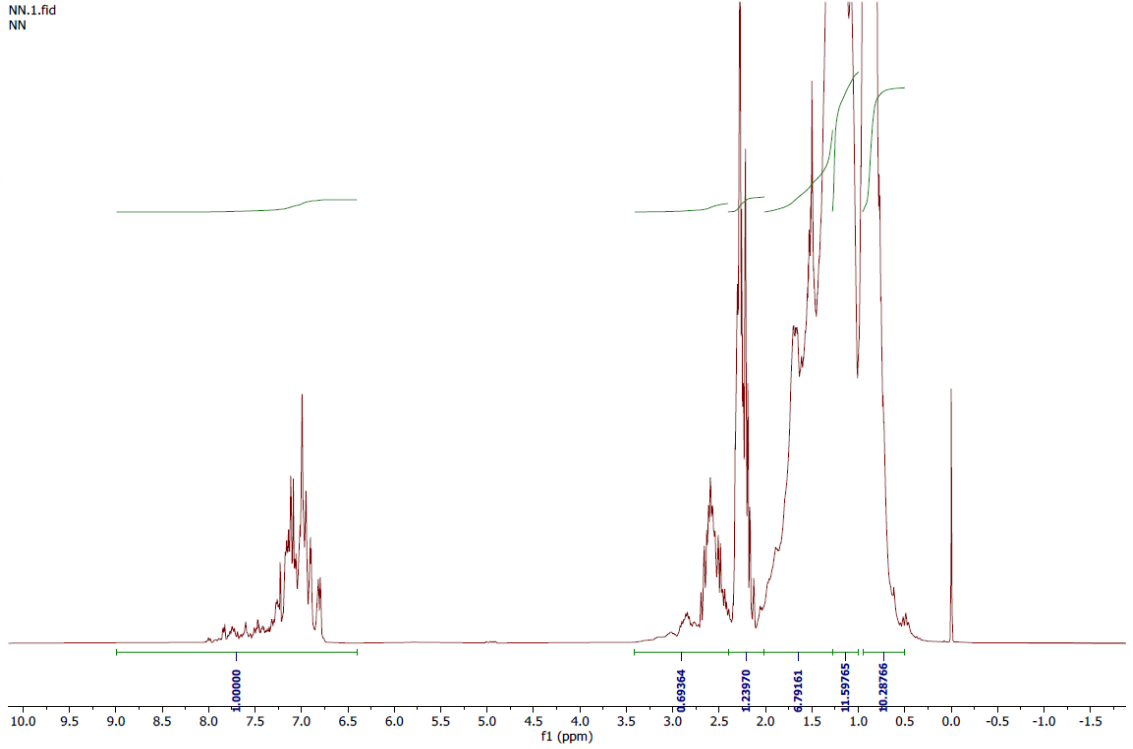
hidrojen yapılarının % oranının değişmemesi aynı ticari silika dolu kolondan 2. defa ham kerosen geçirilmesinde aromatik yapıların kolonda tutunmadığını göstermektedir. TT-1 numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranında da değişim olmaması bu durumu doğrular niteliktedir. Aynı şekilde, TT-1 numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ¹H-NMR spektrumu alanı ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile benzer değerlere sahiptir ve değişim olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.11: TT-2 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Ticari silika jel dolu kolondan sadece ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesine (3. yükleme) ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.11’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,13 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 35,89 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,65 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların olduğunu, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 4,36 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması varlığını, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,44 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,52 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. TT-2 numunesinin ham kerosene göre aromatik

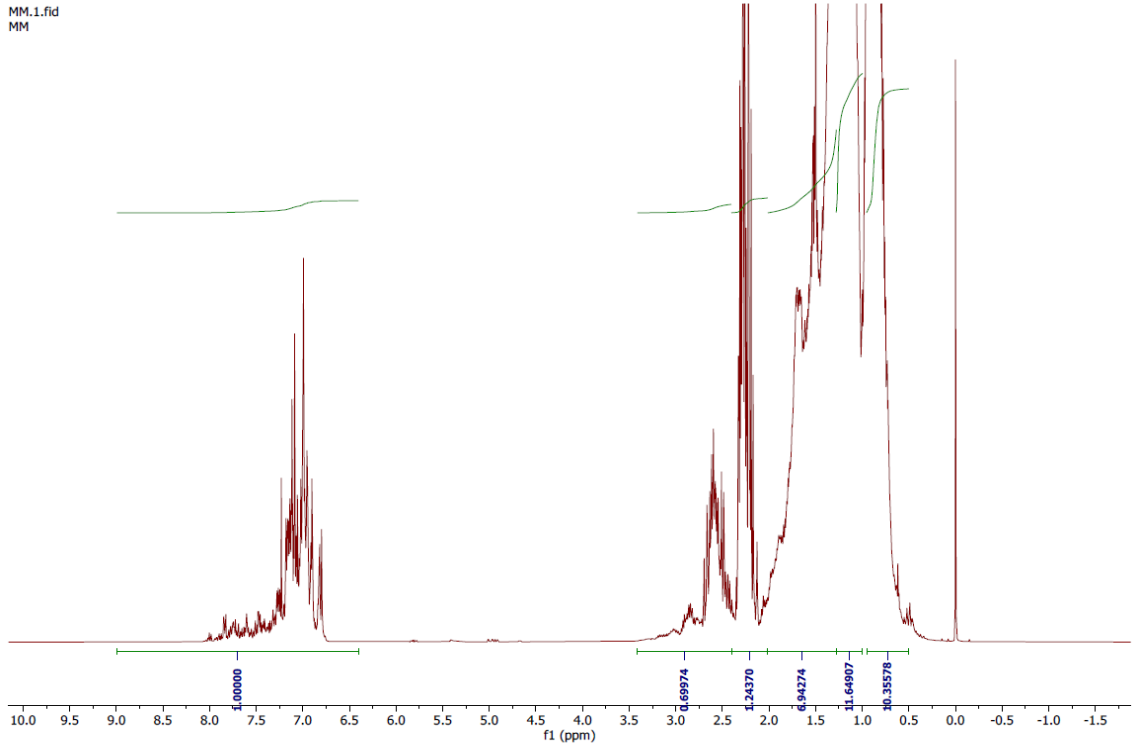
hidrojen yapılarının % oranının değişmemesi aynı ticari silika dolu kolondan 3. defa ham kerosen geçirilmesinde aromatik yapıların kolonda tutunmadığını göstermektedir. TT-2 numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranında da değişim olmaması bu durumu doğrular niteliktedir. Aynı şekilde, TT-2 numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ¹H-NMR spektrumu alanı ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile benzer değerlere sahiptir ve değişim olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.12: NN numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Silika-A dolu kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.12’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,55 oranında gama metil gruplarının varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,69 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,49 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,92 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,19 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,16 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. NN numunesinin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması Silika-A dolu kolondan ham kerosen geçirilerek

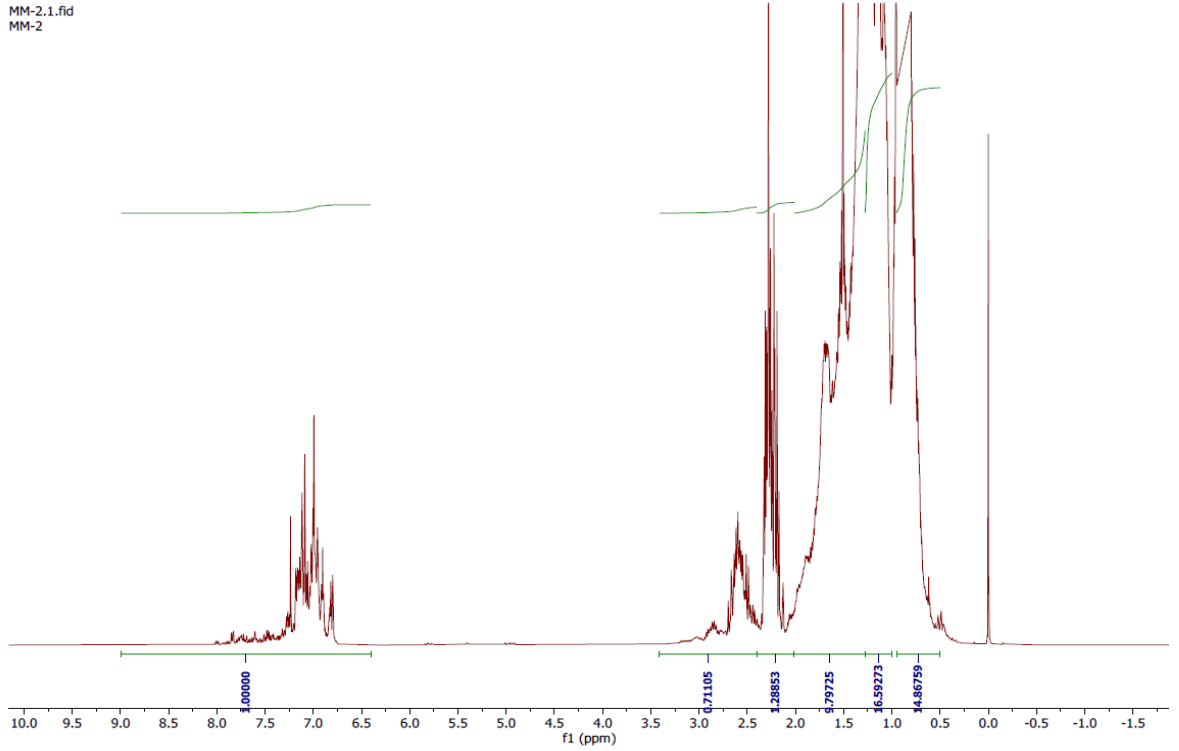
yapılan uygulamanın aromatik yapıların bir kısmını tuttuğunu göstermektedir. NN numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. NN numunesi aromatik hidrojen yapıları açısından BB, LL ve TT numuneleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek % orana sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, Silika-A dolu kolunun aromatik fraksiyonları daha düşük oranda tuttuğunu göstermektedir.



Şekil 4.13: MM numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Silika-B dolu kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.13’de gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,47 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 36,53 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,77 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,90 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,19 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,14 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. MM numunesinin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması Silika-B dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın

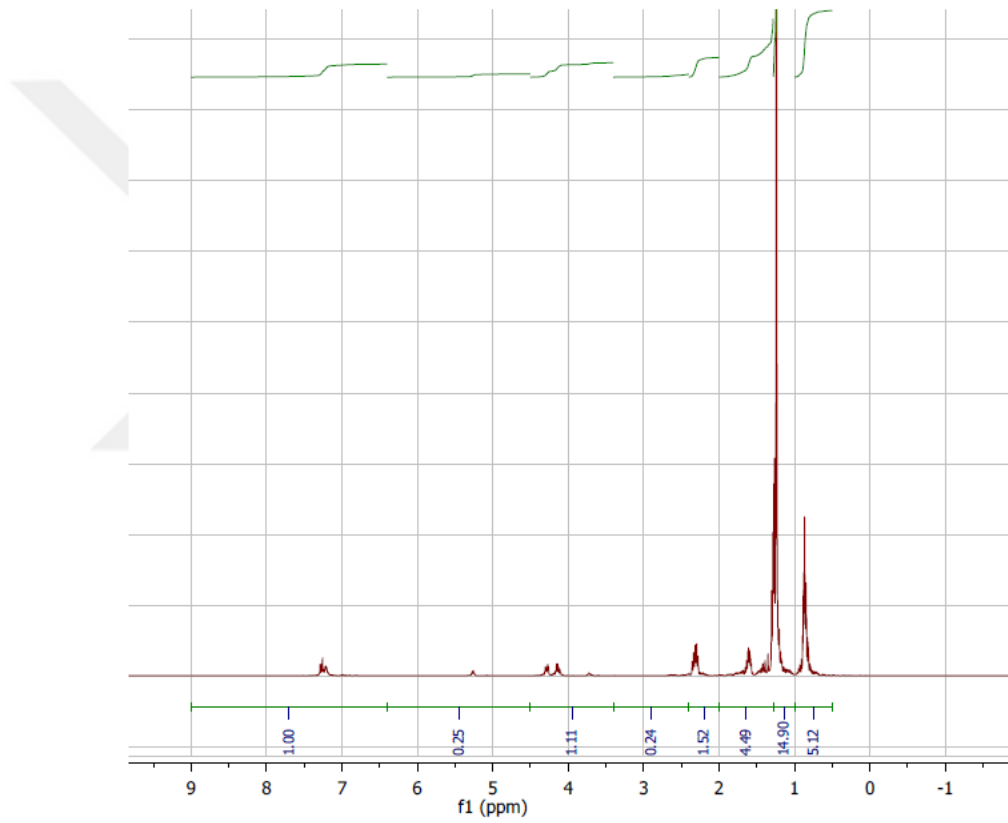
aromatik yapıların bir kısmını tuttuğunu göstermektedir. MM numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. MM numunesi aromatik hidrojen yapıları açısından BB, LL ve TT numuneleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek % orana sahip olduğu görünmektedir. Bu durum, Silika-B dolu kolunun aromatik fraksiyonları daha düşük oranda tuttuğunu göstermektedir. MM numunesi, NN numunesi ile karşılaştırıldığında ¹H-NMR spektrumunun 6 bölgesinde de hemen hemen benzer değerlere sahip olduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.14: MM-2 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

Silika-C dolu kolondan ham kerosen geçirildikten sonra elde edilen kerosen numunesi ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.14'te gösterilmektedir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 33,59 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 37,49 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 22,14 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 2,91 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,61 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,26 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. MM-2 numunesinin; ham kerosene, BB, LL, TT, NN ve MM numunelerine

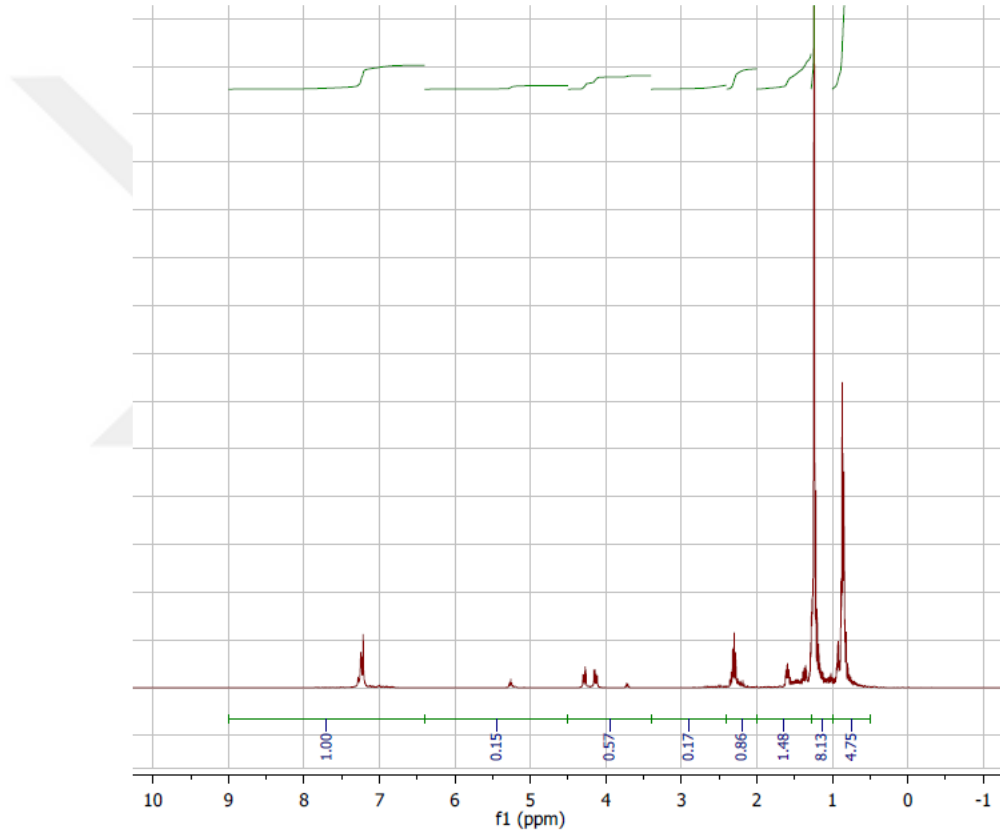
göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması Silika-C dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıları daha fazla tuttuğunu göstermektedir. MM-2 numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte diğer numunelerden daha fazladır. Ayrıca MM-2 numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ¹H-NMR spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15: P-11 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

20 ml ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numuneye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.15'te gösterilmektedir. Spektruma göre; parafinik yapıların yoğun olduğu, naftenik grupların olduğu, olefinik ve aromatik grupların çok düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 17,88 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 52,04 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 15,68 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan %

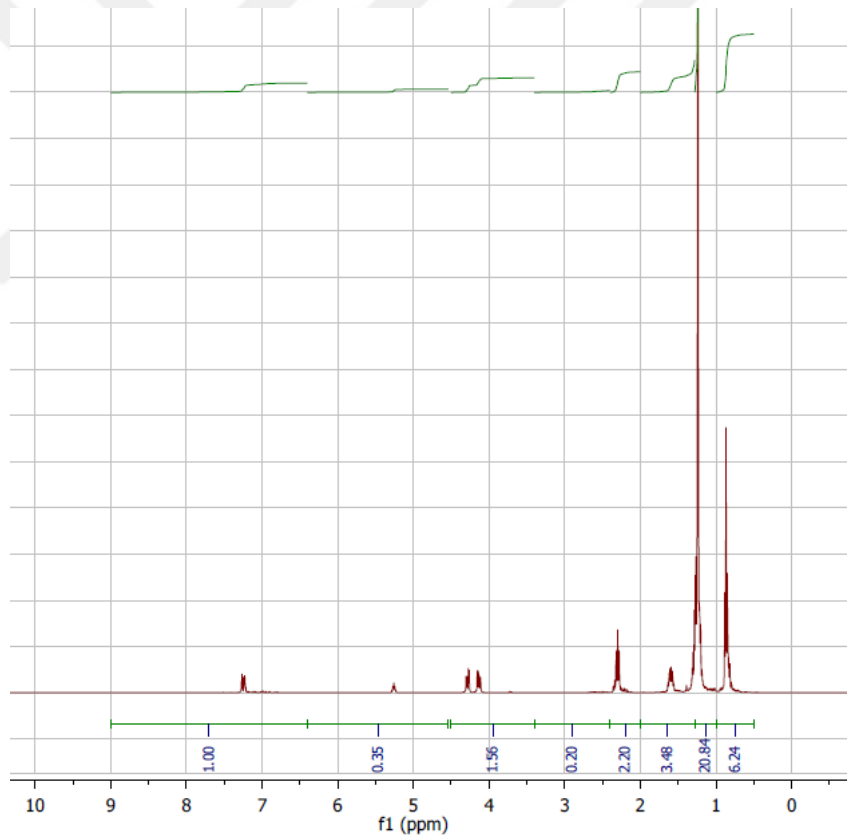
5,31 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 0,84 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,87 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,49 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. P-11 numunesinin; ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranının daha yüksek olması hidrojenasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.16: P-12 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

40 ml ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numuneye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Spektruma göre; parafinik yapıların yoğun olduğu, naftanik grupların olduğu, olefinik ve aromatik grupların çok düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 27,76 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 47,52 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 8,65 oranında beta parafinik

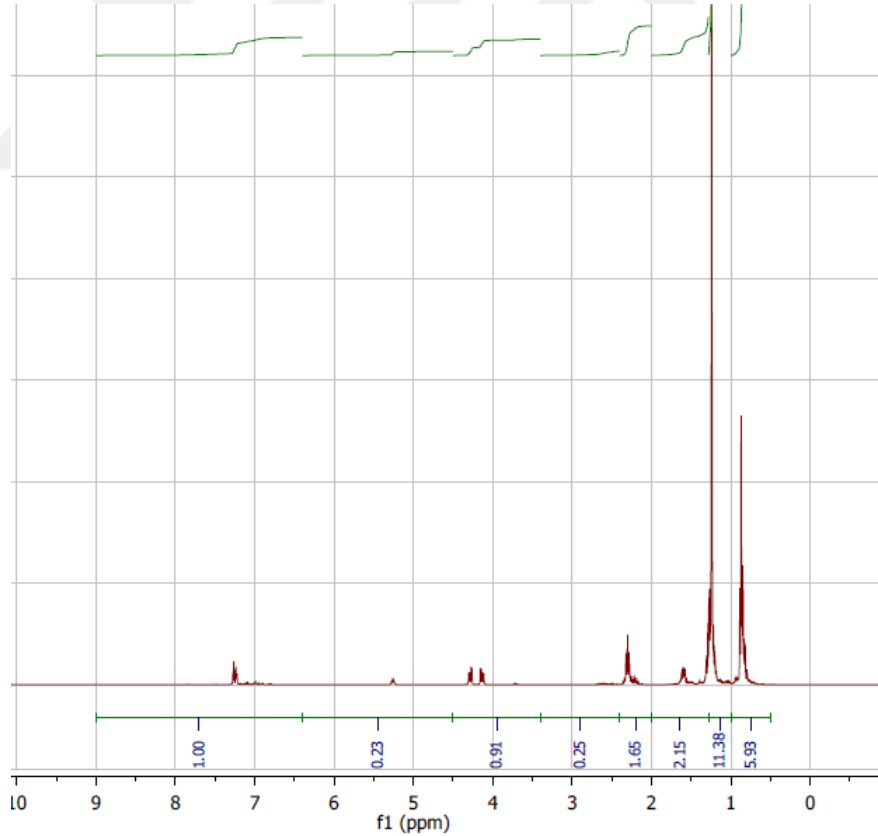
CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 5,03 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 0,99 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,88 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 5,84 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. P-12 numunesinin; ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı daha düşük ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha yüksektir. Fakat P-11 numunesine göre aromatik hidrojen yapıları % oranı daha yüksek ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha düşüktür. Silika destekli nikel katalizör ile yapılan hidrojenasyonda ham kerosenin miktarını 2 katına çıkarmanın hidrojenasyon oranını düşürdüğü söylenebilir.



Şekil 4.17: P-21 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numuneye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.17’de gösterilmektedir. Spektruma göre; parafinik yapıların yoğun olduğu, naftenik grupların olduğu, olefinik ve aromatik grupların çok düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir. 0,50 ile 0,95 ppm

arasında görülen alan % 17,35 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 58,11 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 9,70 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 5,13 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 0,56 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,98 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,82 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. P-21 numunesinin; ham kerosene, P-11 ve P-12 numunelerine göre aromatik hidrojen yapıları % oranı daha düşük ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha yüksektir. Bu durum, 20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile yapılan hidrojenasyonunun daha etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18: P-22 numunesine ait ¹H NMR spektrumu.

40 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numuneye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.18’de

gösterilmektedir. Spektruma göre; parafinik yapıların yoğun olduğu, naftenik grupların olduğu, olefinik ve aromatik grupların çok düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir. 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 25,23 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 48,43 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 9,15 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 7,02 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,06 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,98 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 4,26 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. P-22 numunesinin; ham kerosene ve P-12 numunesine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı daha düşük ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha yüksektir. Fakat P-21 ve P-11 numunelerine göre aromatik hidrojen yapıları % oranı daha yüksek ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha düşüktür. Kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörü ile yapılan hidrojenasyonda ham kerosenin miktarını 2 katına çıkarmanın hidrojenasyon oranını azalttığı görülmektedir.

4.2. BET YÜZEY ALANI VE GÖZENEK DAĞILIMI SONUÇLARI

Silika numunelerinin, γ -Alüminanın ve hidrojenasyonda kullanılan katalizörlerin; yüzey alanlarını, gözenek hacimlerini ve gözenek çaplarını ölçmek için adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, numune tabakasının tek bir moleküler yapı ile kaplanması için mevcut gaz miktarının belirlenmesi prensibine dayanır. Analiz işleminden önce numuneler degas ünitesine yerleştirilerek 300°C'ye kadar ısıtma yapılarak saflaştırılır ve sudan arıtma işlemi yapılır. Ardından numuneler sıvı azot gazı kullanılarak analiz edilir. Bu yapılan deneyler ile numunenin ne kadar miktarda azot adsorpladığını gösteren adsorpsiyon izotermi ve sonrasında desorpsiyon izotermi tespit edilmektedir. Daha sonrasında numunelerin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek çapı değerleri ve adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri gözlemlenmektedir [140].

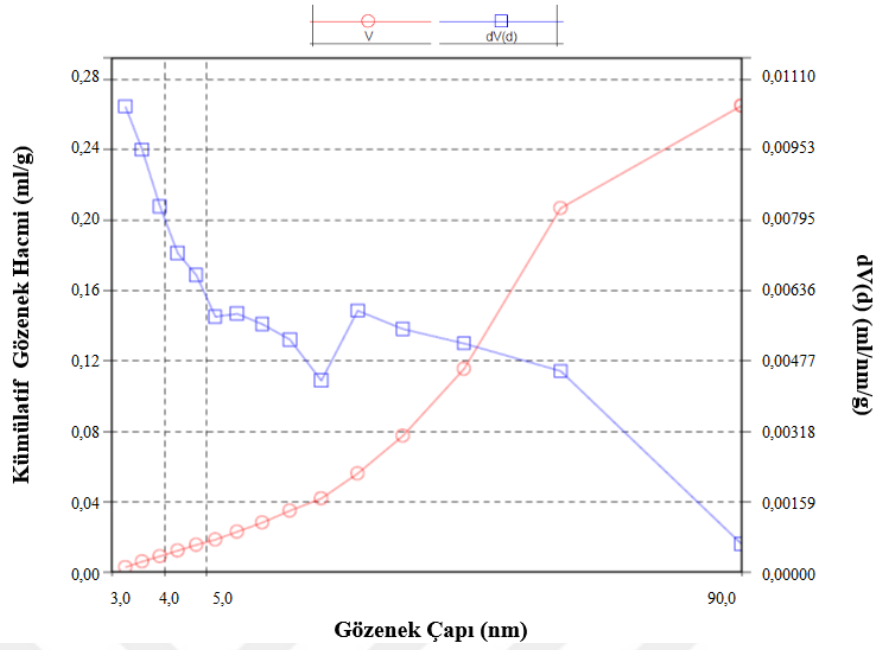
Silika-A, Silika-B, Silika-C, Ticari Silika Jel, γ -Alümina numunelerine ve hidrojenasyon katalizörlerine ait 11 farklı noktadan adsorbsiyon verileri kullanılarak BET yüzey alanı sonuçları elde edilmiş, 25 farklı noktadan desorpsiyon verileri kullanılarak gözenek hacmi ve

ortalama gözenek çapı sonuçları elde edilmiştir. Ve sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. Ticari Silika Jel numunesinin en yüksek BET yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Silika-C numunesinin gözenek çapı diğer numunelere göre daha büyük olduğu görülmüş, bu durumun Silika-C numunesi ile düşük pH değerlerine kadar çalışılmasından dolayı silika taneciklerinde oluşabilecek aşınma kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan numuneler içerisinde Silika-A numunesinin BET yüzey alanının diğer numunelere göre daha düşük olduğu, γ -Alümina numunesinin gözenek hacminin diğer numunelere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Hidrojenasyon katalizörlerinden silika destekli nikel katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çapının, kizelgur destekli nikel-sülfür katalizöre göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

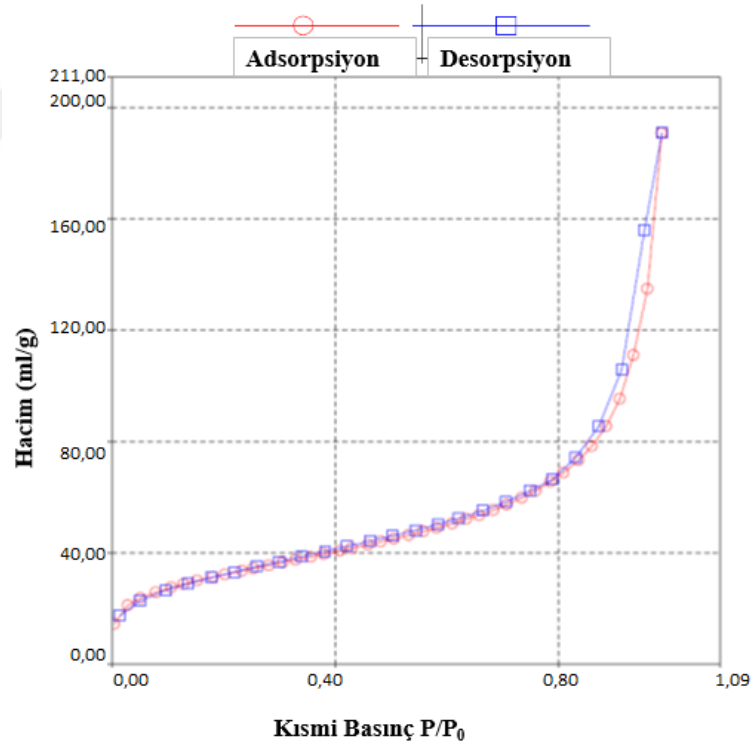
Tablo 4.3: Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan numunelerin ve hidrojenasyon katalizörlerinin; BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sonuçları.

Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (ml/g)	Gözenek Çapı (nm)
Silika-A	113,448	0,265	3,237
Silika-B	147,613	0,348	3,185
Silika-C	164,991	0,587	20,111
Ticari Silika Jel	337,462	0,779	6,960
γ -Alümina	131,023	0,203	5,928
Silika Destekli Nikel Katalizörü	3,777	0,003	4,082
Kizelgur Destekli Nikel-Sülfür Katalizörü	2,781	0.004	3,515

Silika-A numunesine ait BJH Metodu kullanılarak desorpsiyon verileri ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Ve Silika-A numunesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.20'de sunulmuştur. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre Silika-A numunesinin tipik mezo gözenekli (2-50 nm) yapılara ait Tip IV izoterme sahip olduğu belirlenmiştir.



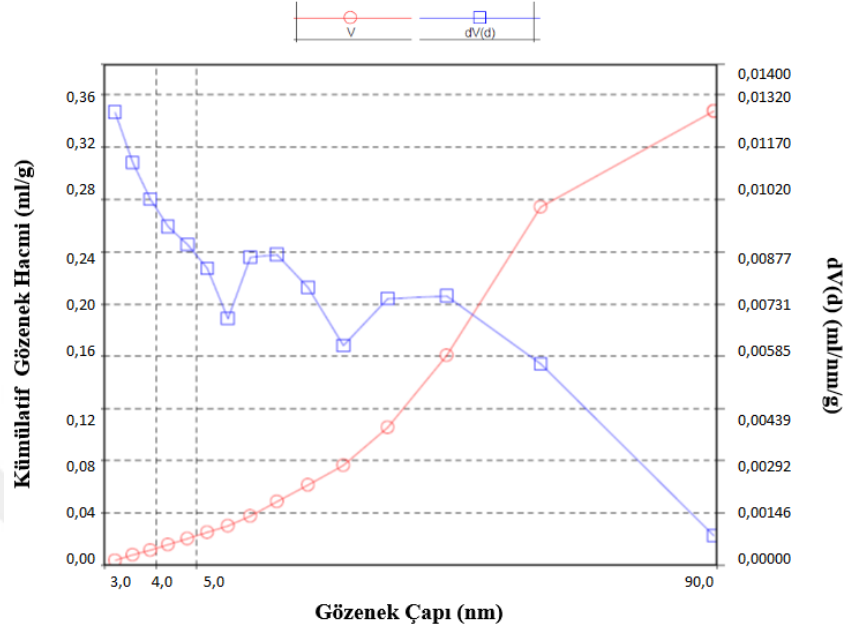
Şekil 4.19: Silika-A numunesinin BJH yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği.



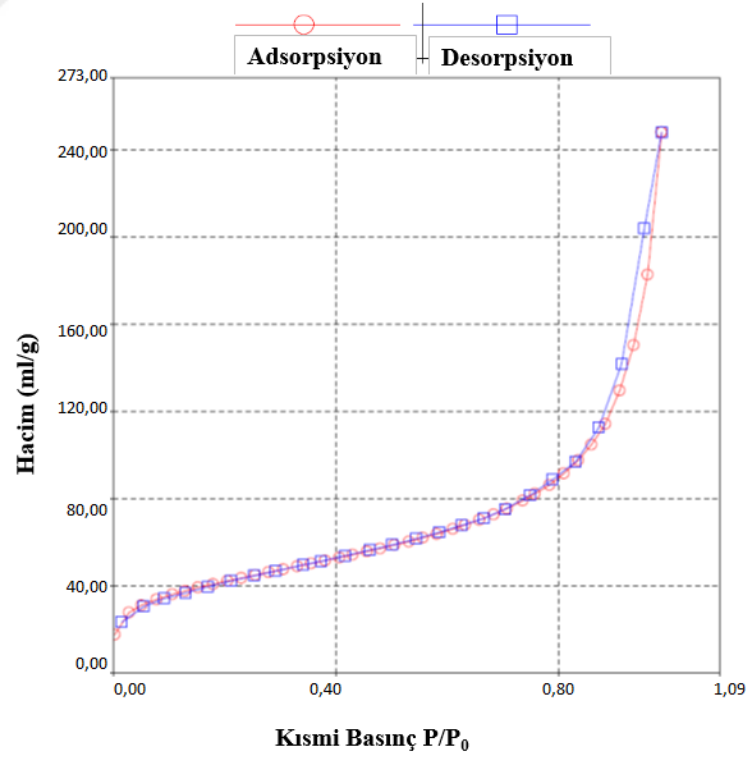
Şekil 4.20: Silika-A numunesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Silika-B numunesine ait BJH Metodu kullanılarak desorpsiyon verileri ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği Şekil 4.21’de gösterilmektedir. Ve Silika-B numunesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.22’de sunulmuştur. IUPAC sınıflandırmasına göre

Silika-B numunesinin tipik mezo gözenekli yapılara ait Tip IV izoterme sahip olduğu tespit edilmiştir.

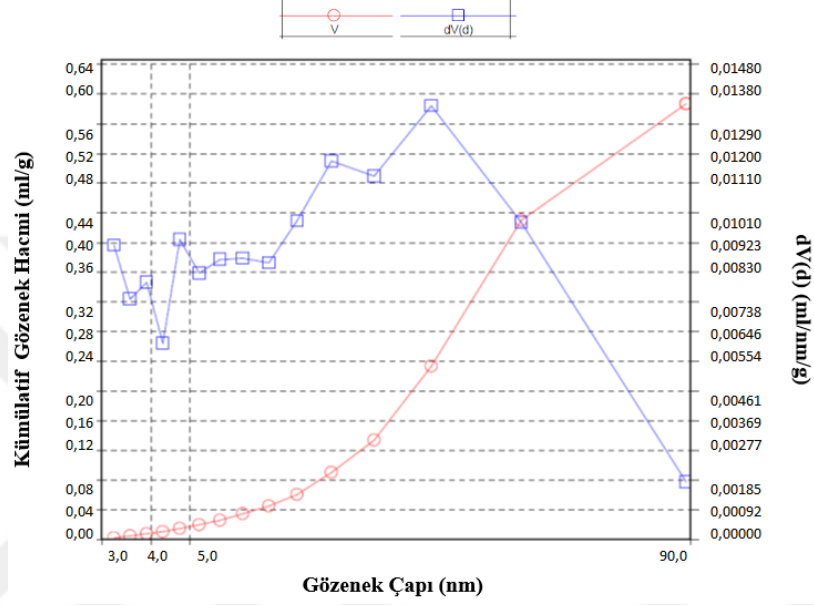


Şekil 4.21: Silika-B numunesinin BJH yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği.

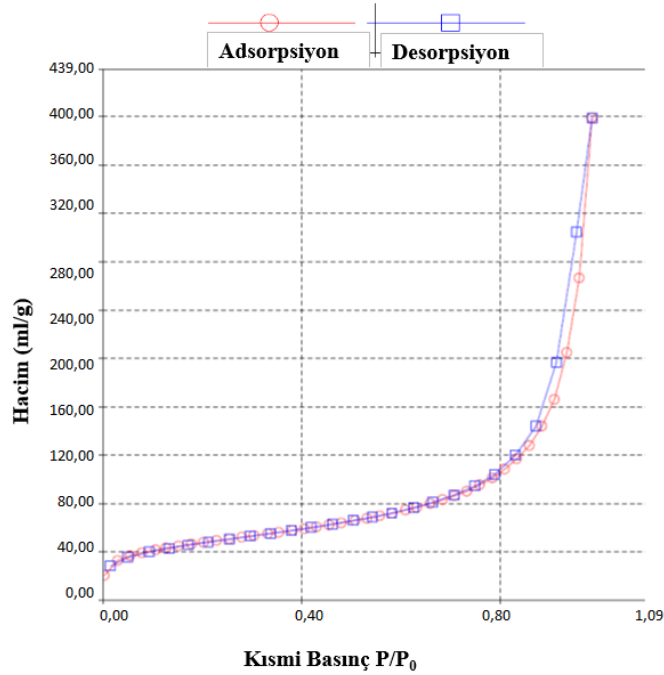


Şekil 4.22: Silika-B numunesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Silika-C numunesine ait BJH Metodu kullanılarak desorpsiyon verileri ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği Şekil 4.23’de gösterilmektedir. Ve Silika-C numunesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.24’te sunulmuştur. IUPAC sınıflandırmasına göre Silika-C numunesinin tipik mezo gözenekli yapıya ait Tip IV izoterme sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.23: Silika-C numunesinin BJH yöntemi ile elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafiği.

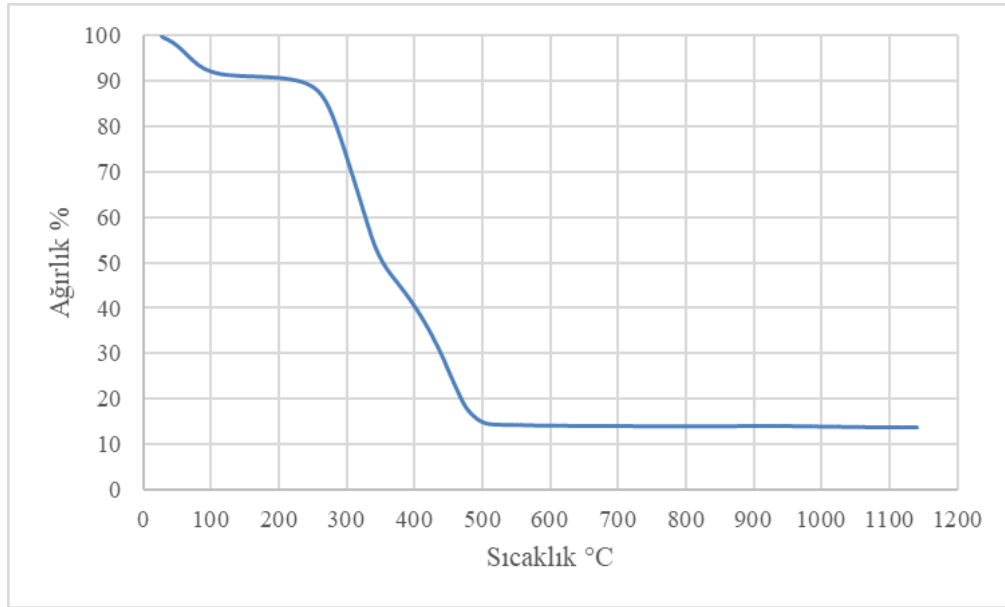


Şekil 4.24: Silika-C numunesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

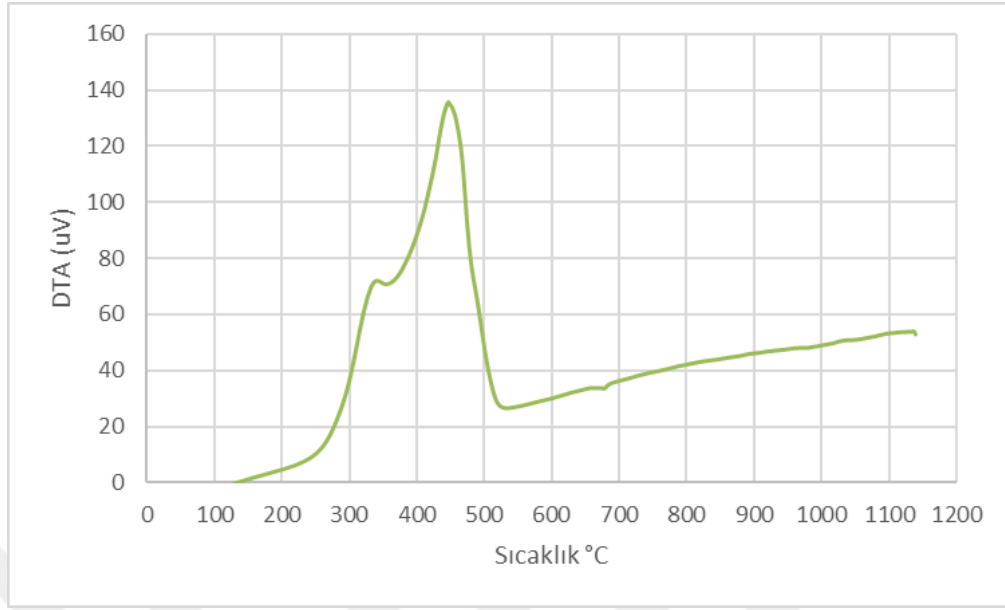
4.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VE DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ SONUÇLARI

Termal analiz kapsamında; kullanılan pirinç kabuğunun, farklı sıcaklıklarda elde edilen pirinç kabuğu küllerinin, Silika-A, Silika-B, Silika-C ve Ticari Silika numunelerinin sıcaklıkla fiziksel özelliklerinde ortaya çıkan değişim incelenmiştir. Termogravimetrik Analiz (TGA) ile numunelerin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığı ve bu kaybın miktarı tespit edilmiştir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile numunelerin hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimleri tespit edilmiştir.

Şekil 4.25'deki pirinç kabuğunun TGA grafiği incelendiğinde, ilk aşamadaki ağırlık kaybının (110 °C'ye kadar olan kısım) yapıda absorblanan suyun kaybı olarak değerlendirilebilir. 110 °C ile 250 °C arasında ağırlık kaybının olmadığı ve 250 °C'den sonra büyük oranda % ağırlık kaybı olmaya başladığı görülmektedir. 250 °C ile 510 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybı, selüloz ve ligninin ayrışmasına atfedilebilir [141]. Şekil 4.26'daki DTA grafiği TGA grafiği ile beraber incelendiğinde 700 °C civarındaki endotermik pikin artık organik maddenin oksidasyonuna kaynaklı olduğu söylenebilir [142].

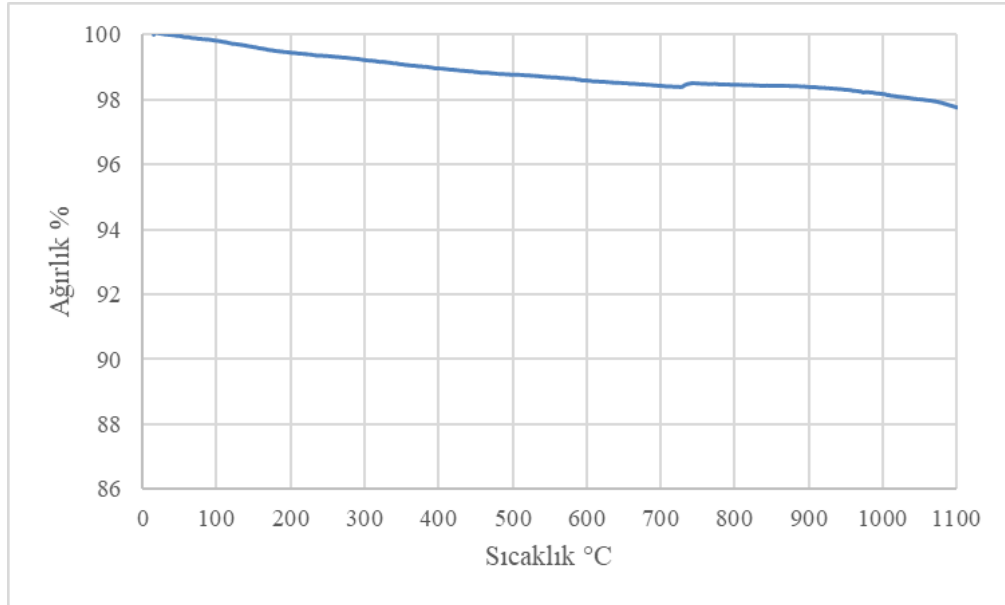


Şekil 4.25: Kullanılan pirinç kabuğunun TGA grafiği.

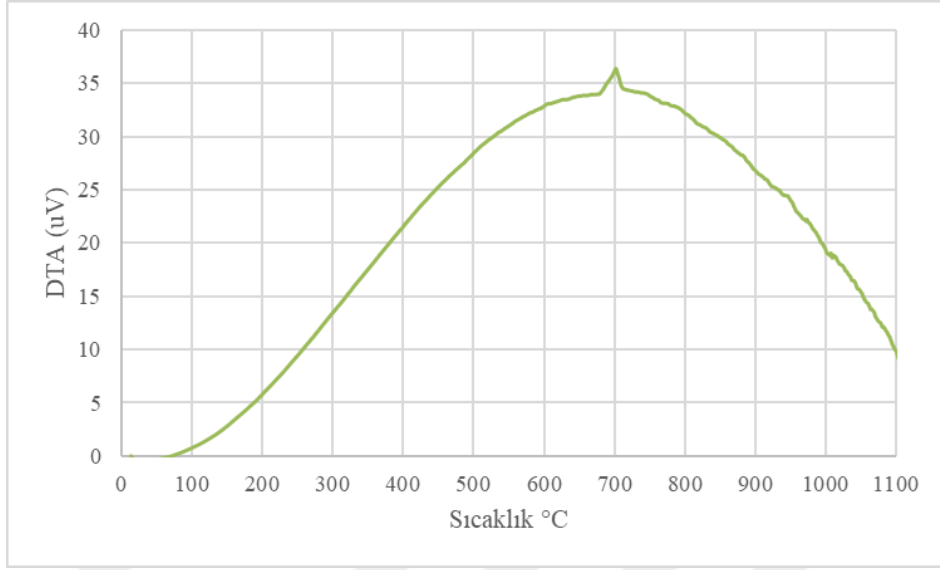


Şekil 4.26: Kullanılan pirinç kabuğunun DTA grafiği.

Şekil 4.27’de 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün TGA grafiği ve Şekil 4.28’de DTA grafiği bulunmaktadır. İki grafik beraber incelendiğinde; ilk kısımdaki düşük ağırlık kaybının su moleküllerinden kaynaklandığı, daha sonrasında ağırlık kaybının olmadığı ve 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf yapıdan kristal yapıya geçiş kaynaklı olduğu söylenebilir.

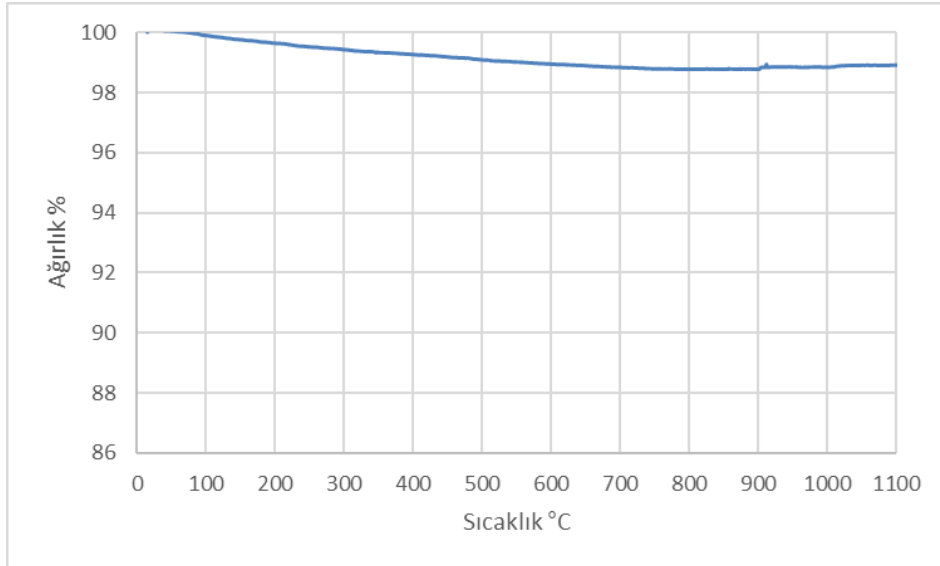


Şekil 4.27: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün TGA grafiği.

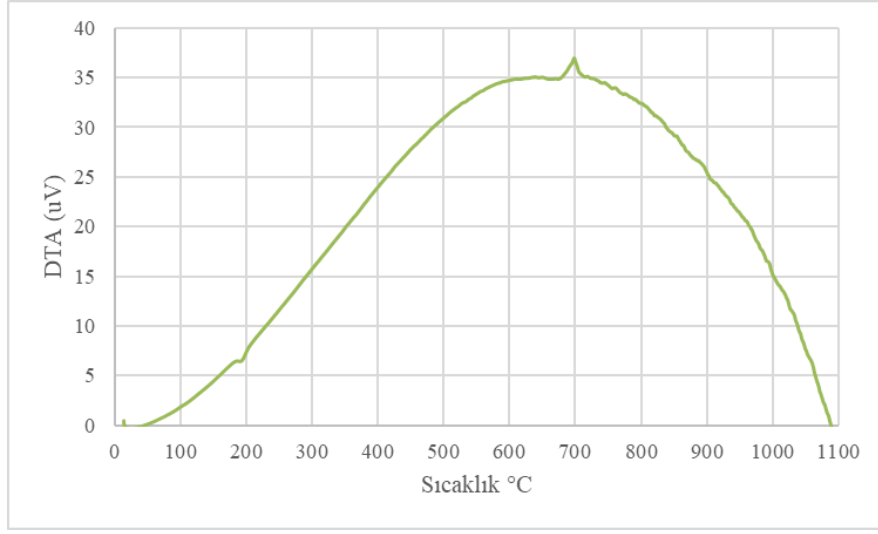


Şekil 4.28: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün DTA grafiği.

Şekil 4.29’da 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün TGA grafiği ve Şekil 4.30’da DTA grafiği bulunmaktadır. TGA ve DTA grafikleri incelendiğinde; 700 °C elde edilen pirinç kabuğu külüne benzer şekilde ilk kısımdaki düşük ağırlık kaybının su moleküllerinden kaynaklandığı, daha sonrasında ağırlık kaybının olmadığı ve 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf yapıdan kristal yapıya geçiş kaynaklı olduğu söylenebilir.

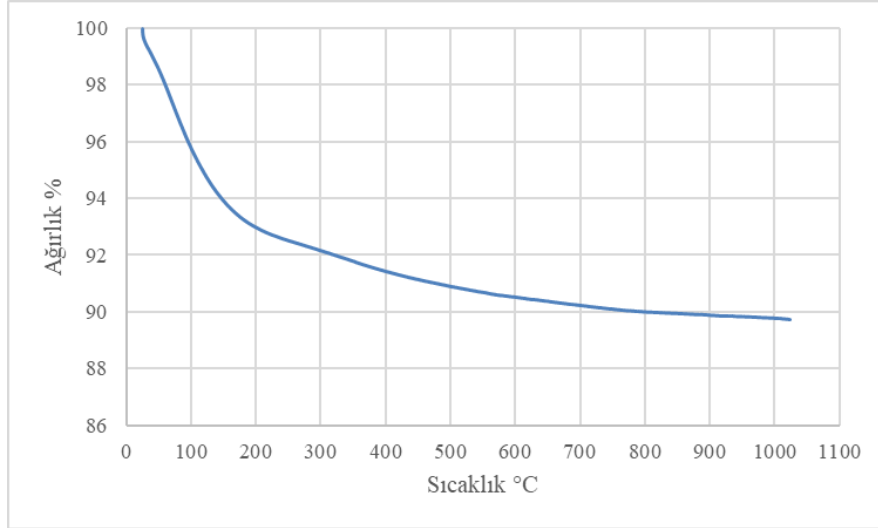


Şekil 4.29: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün TGA grafiği.



Şekil 4.30: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün DTA grafiği.

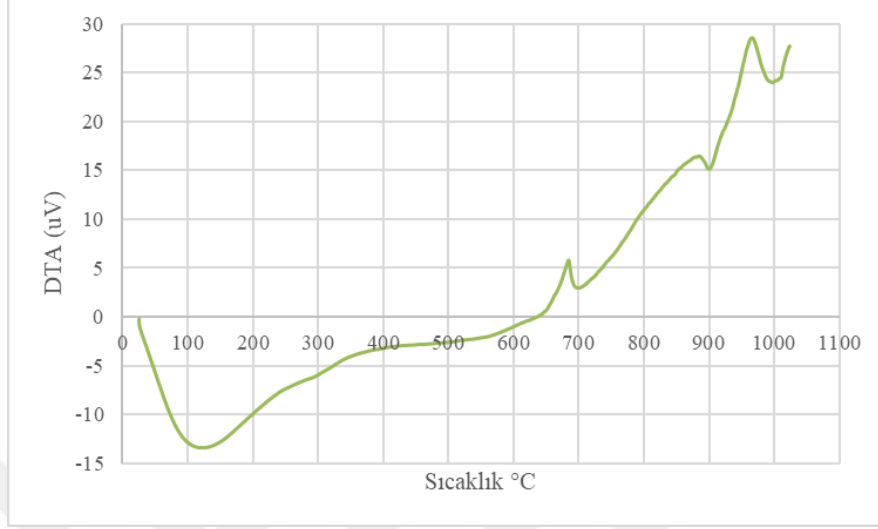
Şekil 4.31’deki Silika-A numunesinin TGA grafiği incelendiğinde, başlangıçtaki ağırlık kaybının (100 – 150 °C arasında kadar) yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin açığa çıkmasından kaynaklı ağırlık kaybı olduğu değerlendirilebilir. 200 °C’den 700 °C’ye yakın aralıkta gerçekleşen ağırlık kaybı dehidroksilasyondan [143] ve kalıntı organiklerin oksidasyonundan [144] kaynaklı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.31: Silika-A numunesinin TGA grafiği.

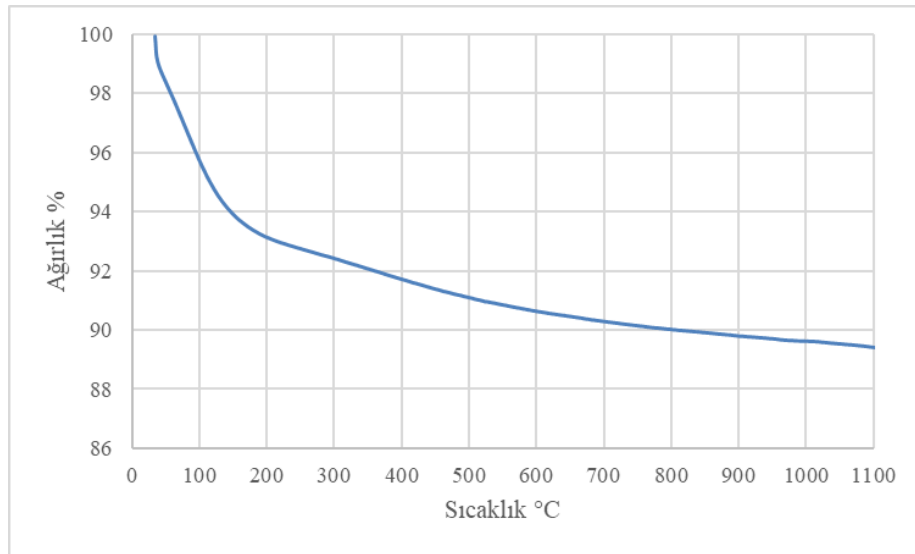
Silika-A numunesinin Şekil 4.32’deki DTA grafiği, TGA grafiği ile beraber incelendiğinde; 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf silika yapısından kristal silika yapısına geçişi temsil ettiği, daha sonraki sıcaklıklarda gerçekleşen ekzotermik ve endotermik piklerin farklı

kristalleşme yapılarına geçişi ifade ettiği şeklinde değerlendirilebilir [145]. 900 °C'ye yakın bölgedeki endotermik pik, kalıntı sodyum sülfatın erimesinden kaynaklı pik olabilir.



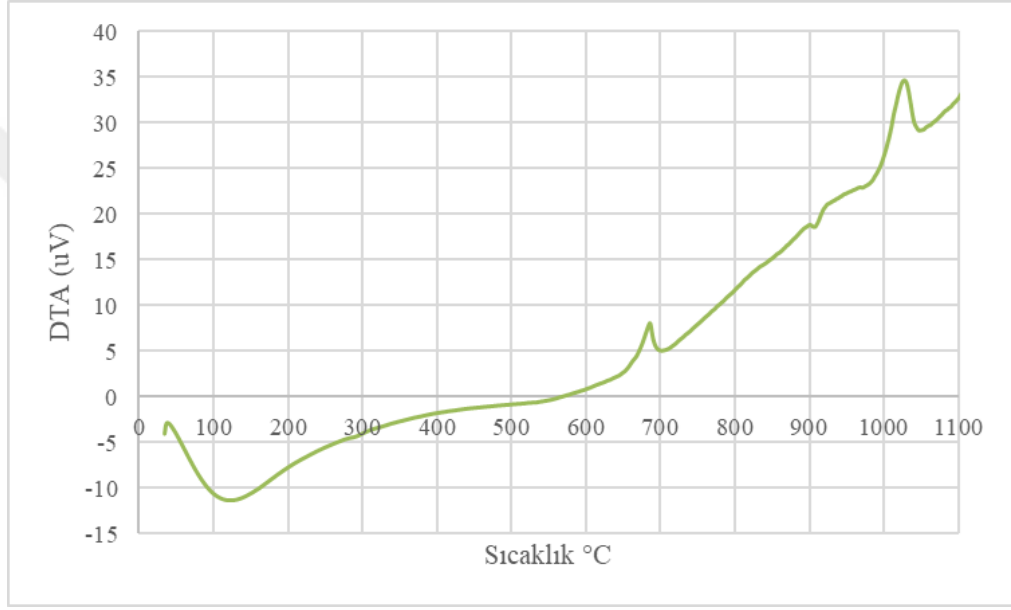
Şekil 4.32: Silika-A numunesinin DTA grafiği.

Silika-B numunesinin TG analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Termogramda görülen başlangıçtaki ağırlık kaybının (100 – 150 °C arasında kadar) yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin açığa çıkmasından kaynaklı ağırlık kaybı olduğu değerlendirilebilir. Silika-A numunesine benzer şekilde 200 °C'den 700 °C'ye kadar olan aralıkta ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu aralıktaki ağırlık kaybının, dehidroksilasyondan [143] ve kalıntı organiklerin oksidasyonundan [144] kaynaklı olduğu değerlendirilebilir.



Şekil 4.33: Silika-B numunesinin TGA grafiği.

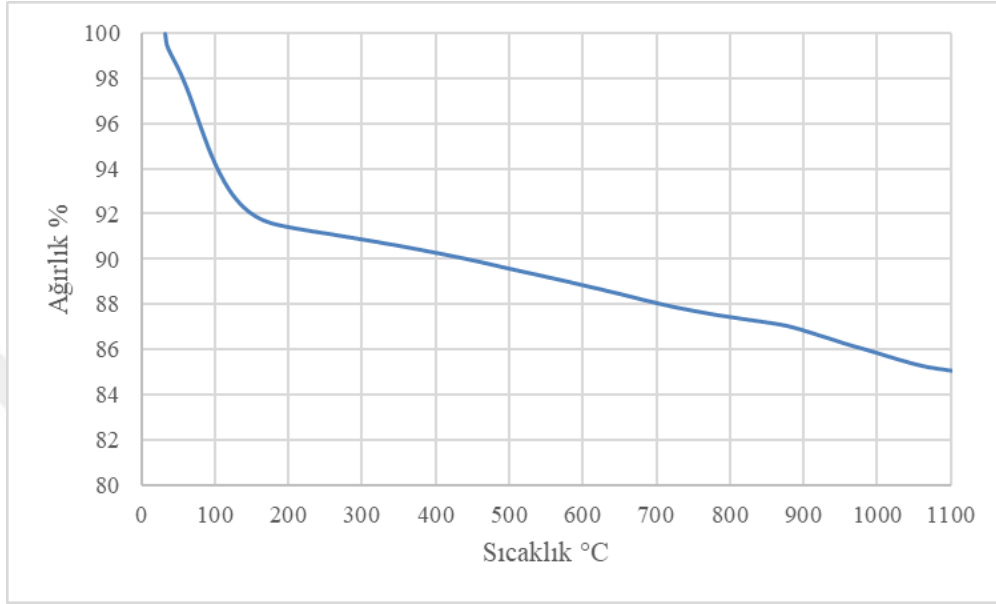
Silika-B numunesinin Şekil 4.34'te gösterilen DTA grafiği Silika-A numunesinin DTA grafiği ile benzerdir. Silika-B numunesinin DTA grafiği, TGA grafiği ile beraber incelendiğinde 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf silikaya karşılık geldiği, daha sonraki sıcaklıklarda gerçekleşen ekzotermik ve endotermik piklerin farklı kristalleşme yapıları sonucu olduğu değerlendirilebilir [145]. 900 °C'ye yakın bölgedeki endotermik pik, silika numunesinin yeterince yıkanmaması kaynaklı uzaklaştırılamayan sodyum sülfatın erimesinden kaynaklı pik olabilir.



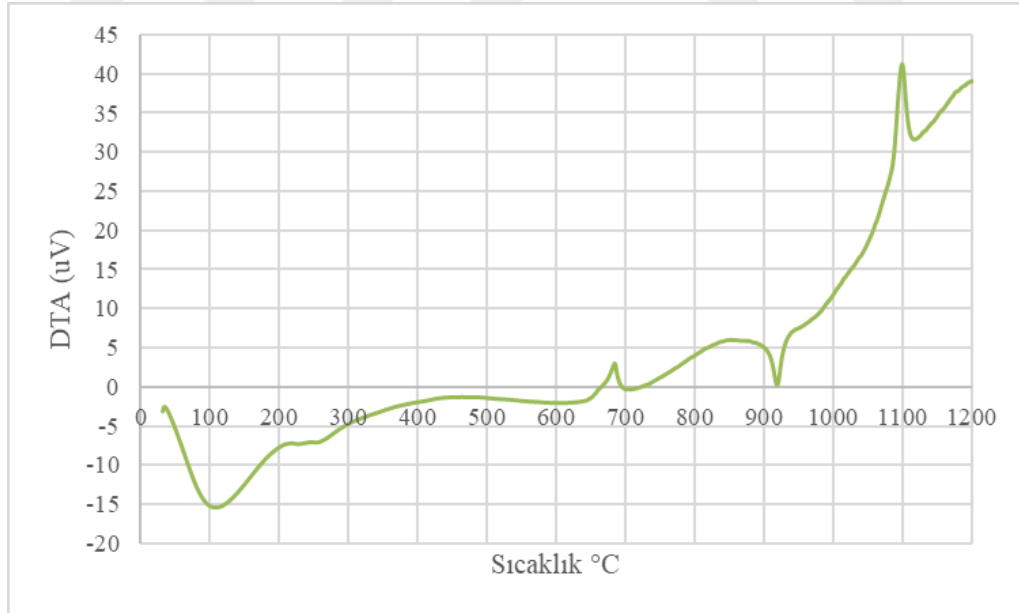
Şekil 4.34: Silika-B numunesinin DTA grafiği.

Silika-C numunesinin TGA grafiği Şekil 4.35'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde başlangıçtaki ağırlık kaybının (100 – 150 °C arasında kadar) diğer numunelerde belirtildiği gibi yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin açığa çıkmasından kaynaklı ağırlık kaybı olduğu değerlendirilebilir. Diğer silika numunelerinde olduğu gibi Silika-C numunesinde de 200 °C'den 700 °C'ye kadar olan aralıkta ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu aralıktaki ağırlık kaybının, dehidroksilasyondan [143] ve kalıntı organiklerin oksidasyonundan [144] kaynaklı olduğu değerlendirilebilir. 700 °C'den sonra gerçekleşen düşük ağırlık kaybı yüzeydeki hidroksillerin desorpsiyonundan kaynaklı ya da cihazdan kaynaklı hata nedeniyle olabileceği düşünülmektedir. Silika-C numunesinin Şekil 4.36'da gösterilen DTA grafiği diğer silika numunelerinin DTA grafiği ile benzerdir. Silika-C numunesinin DTA grafiği, TGA grafiği ile beraber incelendiğinde; 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf silika yapısından kristal silika yapısına geçişi temsil ettiği, daha sonraki sıcaklıklarda gerçekleşen ekzotermik ve

endotermik piklerin farklı kristalleşme yapılarına geçişi ifade ettiği şeklinde değerlendirilebilir [145]. Ayrıca, 900 °C'ye yakın bölgedeki endotermik pik kalıntı sodyum sülfatın erimesi nedeniyle ortaya çıkmış olabilir.



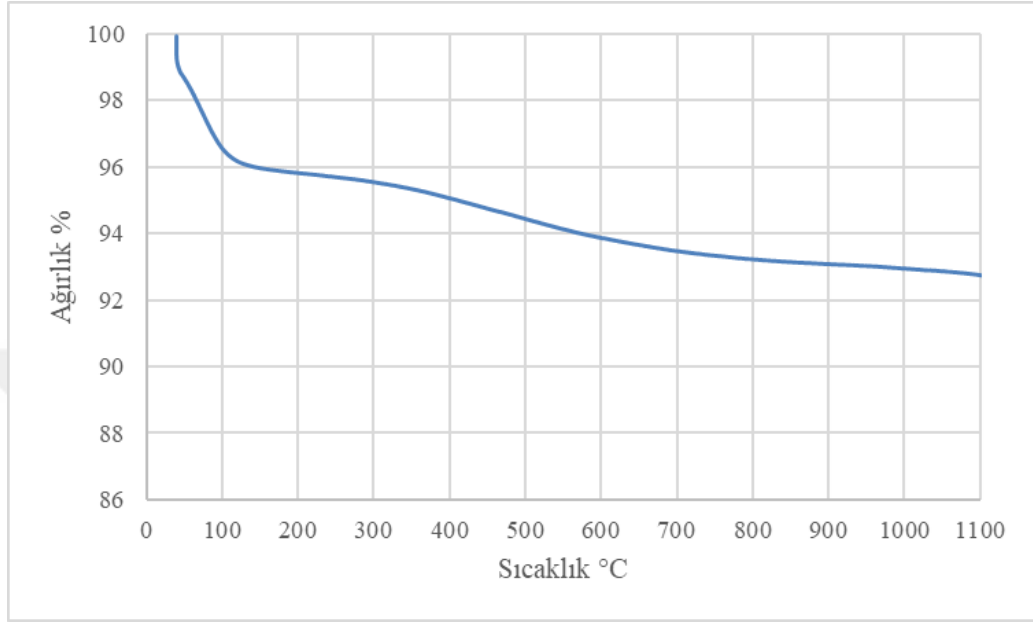
Şekil 4.35: Silika-C numunesinin TGA grafiği.



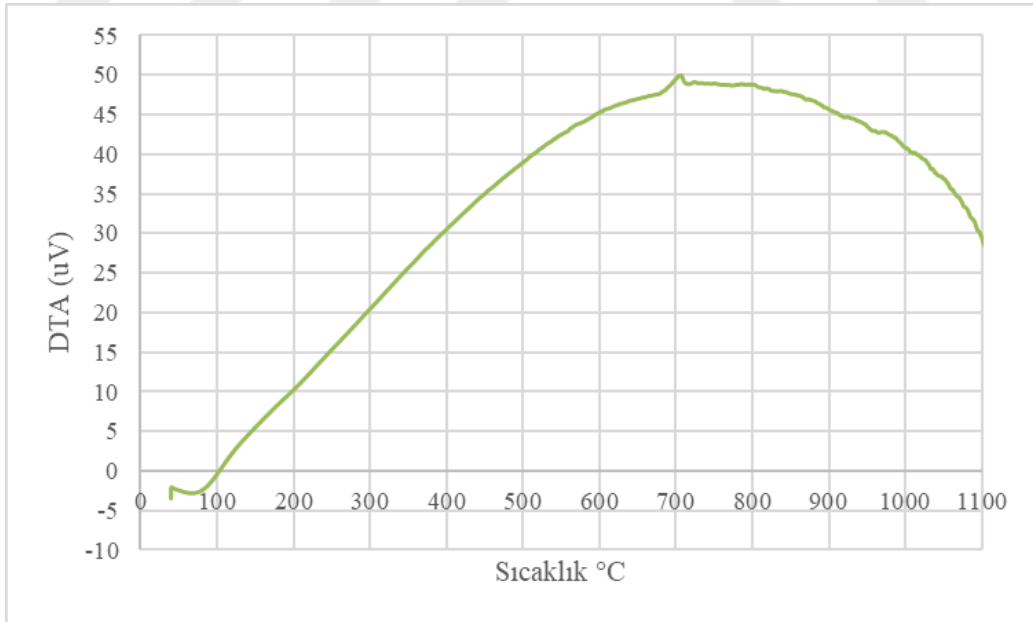
Şekil 4.36: Silika-C numunesinin DTA grafiği.

Şekil 4.37'deki Ticari Silika numunesine ait TGA grafiği incelendiğinde, başlangıçtaki ağırlık kaybının (100 – 150 °C arasında kadar) yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin açığa çıkmasından kaynaklı ağırlık kaybı olduğu söylenebilir. 200 °C'den 700 °C'ye yakın aralıkta gerçekleşen ağırlık kaybı dehidroksilasyondan [143] ve kalıntı organiklerin oksidasyonundan

[144] kaynaklı olduğu şeklinde değerlendirilebilir. Ticari Silika numunesinin Şekil 4.38'deki DTA grafiği, TGA grafiği ile beraber incelendiğinde 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf silika yapısından kristal yapıya geçiş olmasına atfedilebilir.



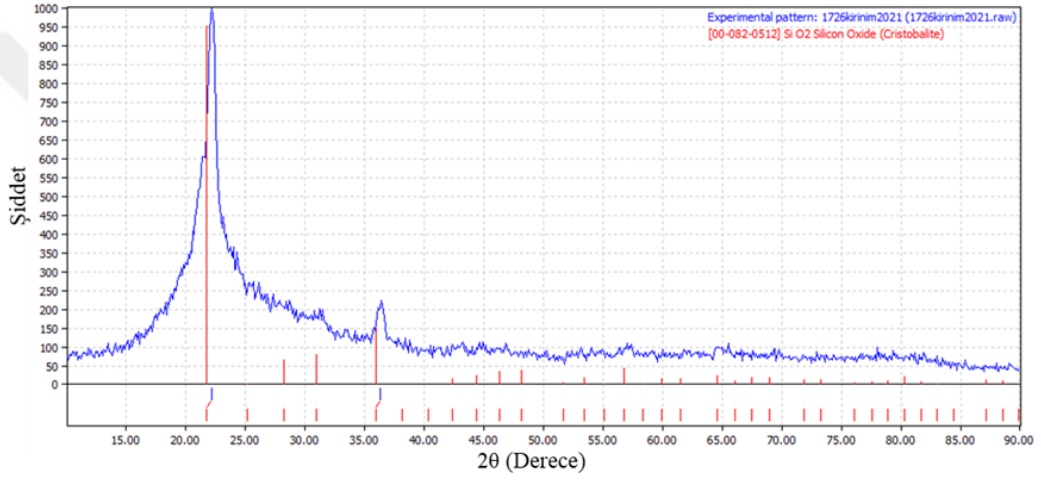
Şekil 4.37: Ticari silika numunesinin TGA grafiği.



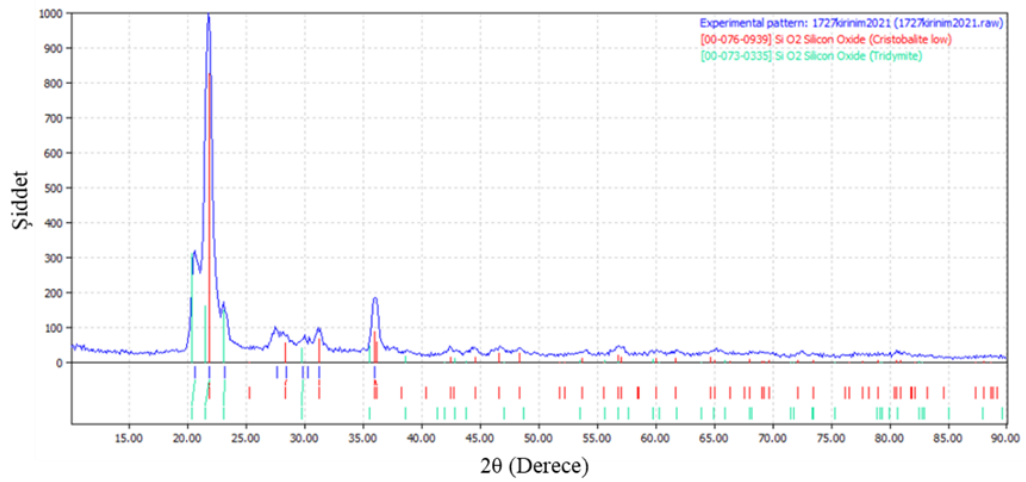
Şekil 4.38: Ticari silika numunesinin DTA grafiği.

4.4. XRD ANALİZİ SONUÇLARI

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır [140]. Bu analiz uygulanarak pirinç kabuğu küllerinin, pirinç kabuğu külünden elde edilen silika numunelerinin ve hidrojenasyon katalizörlerinin kristal/amorf yapısı belirlenmiştir. 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün X-ışını kırınım (XRD) deseni Şekil 4.39’da gösterilmektedir. Bu pirinç kabuğu külünün XRD deseninin silisyum oksitin (silikanın) kristobalit formu pikleri (JCDPS 82-0512) ile örtüştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.39: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün X-ışını kırınım (XRD) deseni.

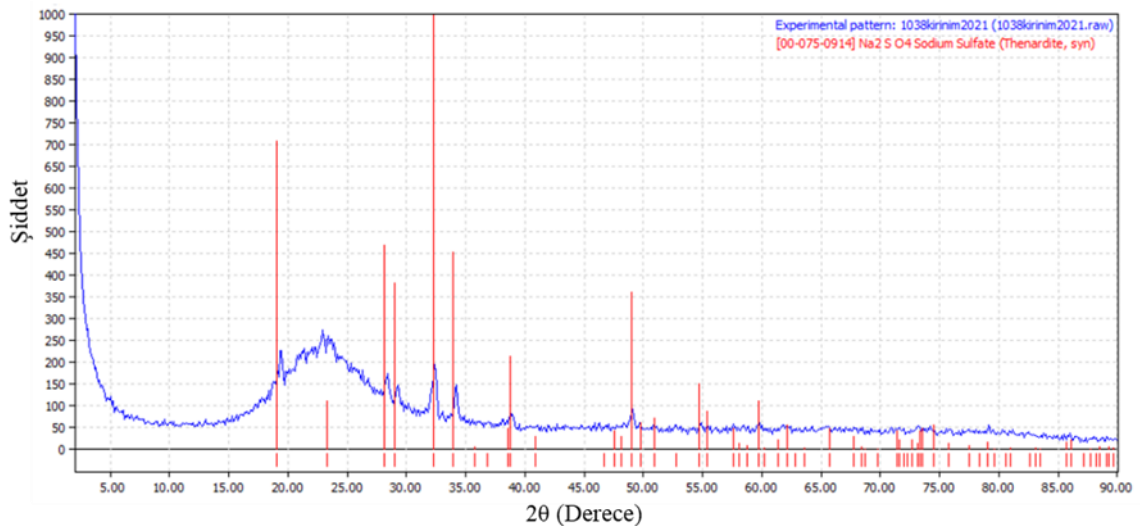


Şekil 4.40: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün XRD deseni.

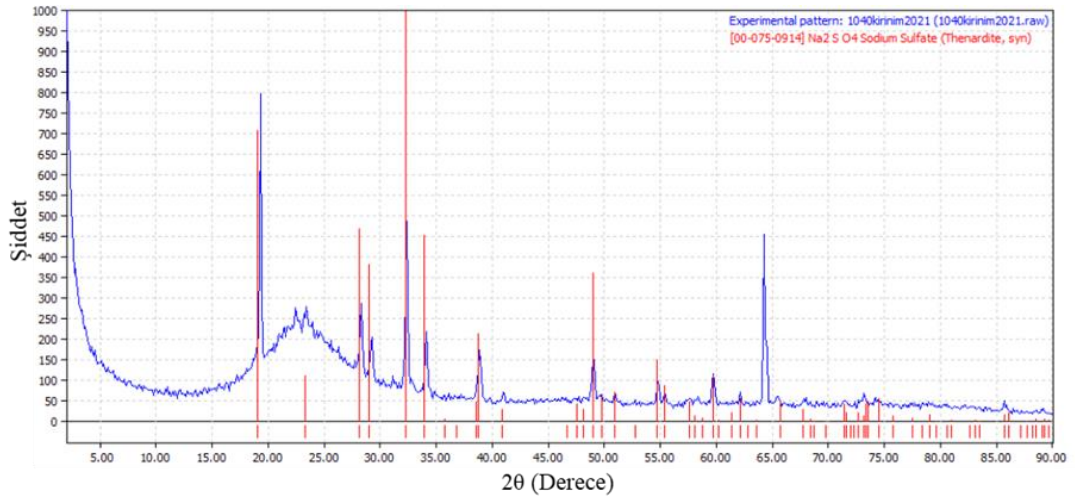
1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün X-ışını kırınım (XRD) deseni Şekil 4.40’ta gösterilmektedir. Bu pirinç kabuğu külünün XRD deseni incelendiğinde, silisyum oksitin kristobalit formu pikleri (JCDPS 76-0939) ve tridimit formu pikleri (JCDPS 73-0335) mevcut olduğu gözlemlenmiştir.

Silika-A, Silika-B, Silika-C ve Ticari Silika numunelerinin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’te gösterilmektedir. Tüm silika numunelerini için yapılan XRD analizlerinde; $2\theta=20^\circ$ ile $2\theta=30^\circ$ aralığında elde edilen geniş pik, amorf silikayı karakterize etmektedir. Silika ile ilgili literatürdeki çalışmalarda bu aralıktaki dereceleri işaret edilmektedir. Shen ve diğ. [146] atmosfer basıncında kurutma ile sentezledikleri silika tozlarının XRD analizinde $2\theta=22^\circ$ ’de amorf yapı gözlemler, Zhou ve diğ. [147] SiCl_4 başlangıç maddesi kullanarak elde ettikleri silika tozlarının XRD analizinde yaklaşık $2\theta=23,2^\circ$ ’de belirgin amorf silika yapısını analiz ettiler ve Saraç [140] çalışmasında, silika esaslı doğal hammadde ve atıklardan elde ettikleri silika aerojel tozlarının XRD analizinde $2\theta=20^\circ$ ila $2\theta=30^\circ$ aralığında oluşan geniş pikin amorf silika aerojel tozlarına tekabül ettiğini belirttiler.

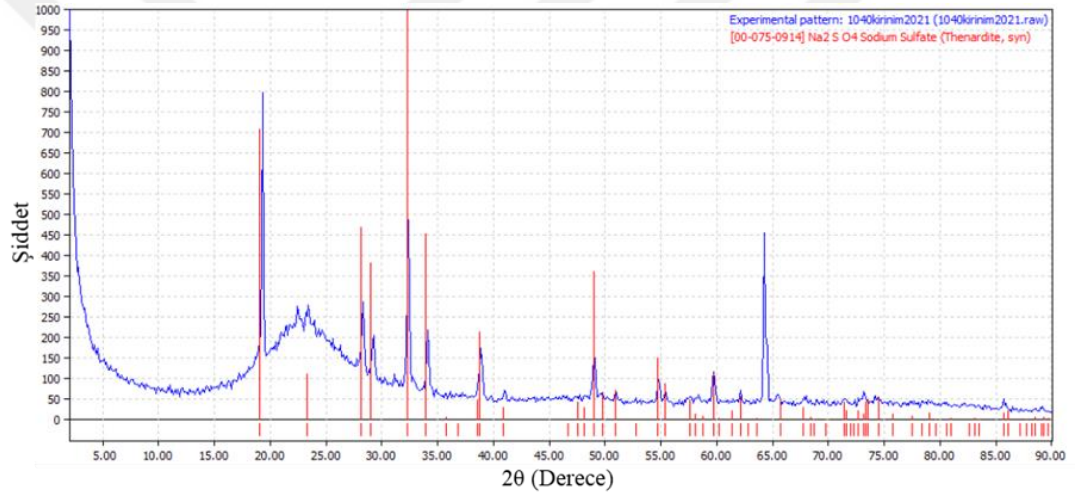
Ayrıca, pirinç kabuğu küllerinden elde edilen tüm silika numunelerinin XRD desenlerinde sodyum sülfat pikleri (JCDPS 75-0914) gözlemlenmiştir. Bu pikler, sülfat asidi ile çöktürme işleminden sonra distile su ile yeteri kadar yıkama işleminin yapılmadığını göstermektedir.



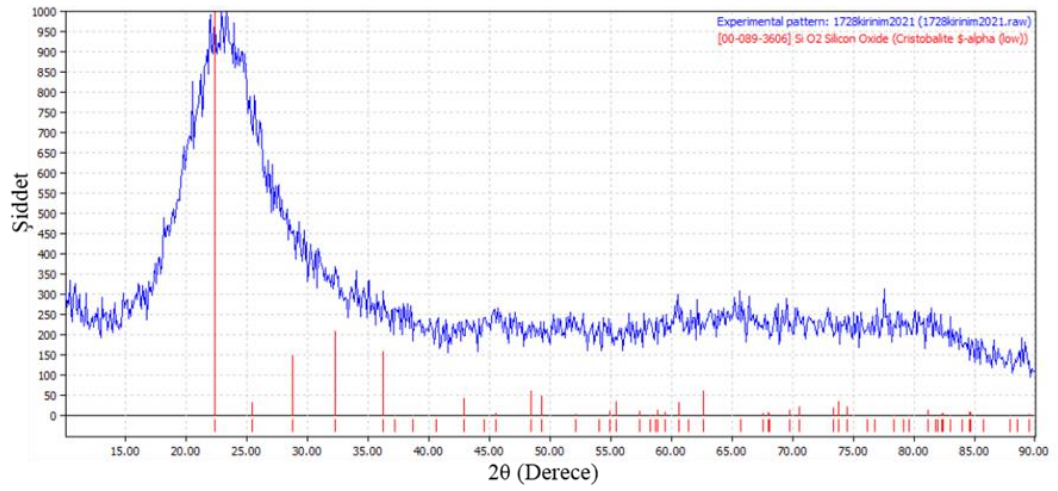
Şekil 4.41: Silika-A numunesinin XRD deseni.



Şekil 4.42: Silika-B numunesinin XRD deseni.

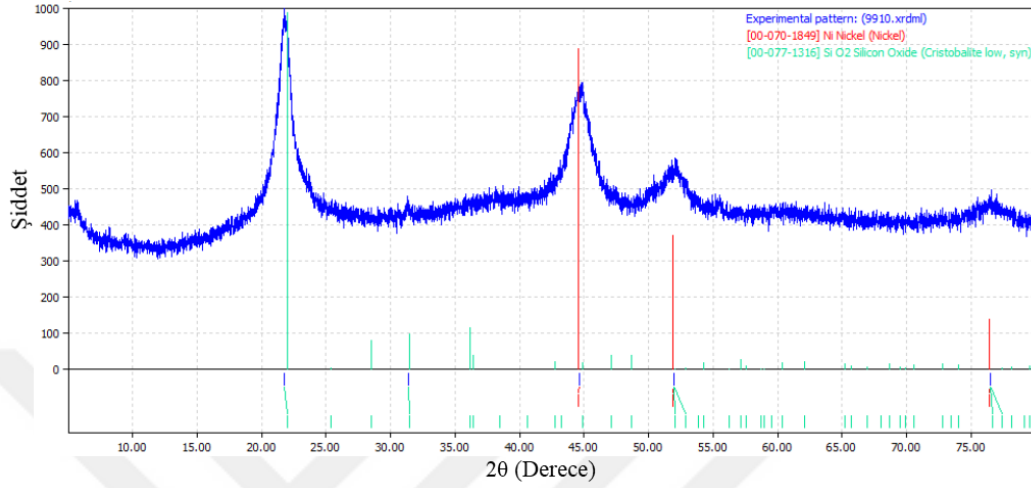


Şekil 4.43: Silika-C numunesinin XRD deseni.



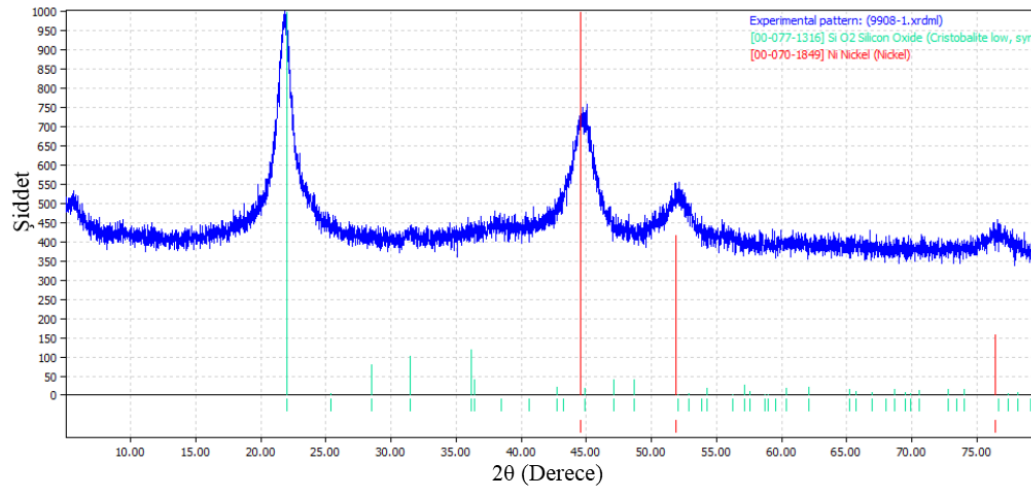
Şekil 4.44: Ticari Silika numunesinin XRD deseni.

Silika destekli nikel katalizörün XRD deseni şekil 4.45'te gösterilmektedir. Katalizörün XRD deseni incelendiğinde; nikel pikleri (JCDPS 70-1849) ve silisyum oksitin kristobalit formu pikleri (JCDPS 77-1316) mevcut olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.45: Silika destekli nikel katalizörün XRD deseni.

Kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün XRD deseni şekil 4.46'da gösterilmektedir. Bu katalizörün XRD deseni incelendiğinde; silika destekli nikel katalizör ile aynı yapıda olduğu ve nikel pikleri (JCDPS 70-1849) ile silisyum oksitin kristobalit formu piklerinin (JCDPS 77-1316) birlikte bulunduğu tespit edilmiştir.

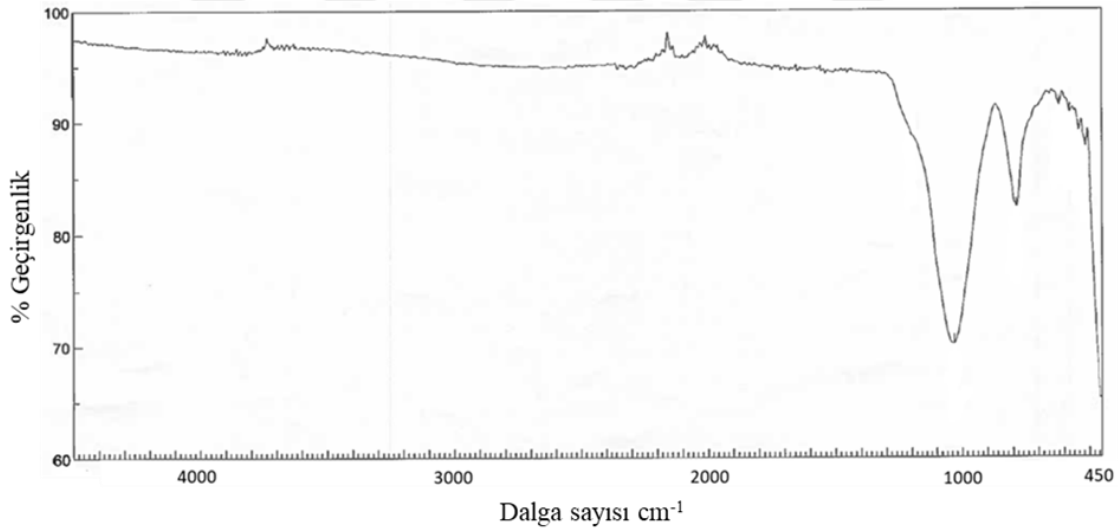


Şekil 4.46: Kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün XRD deseni.

4.5. FT-IR ANALİZİ SONUÇLARI

Farklı sıcaklıklarda elde edilen pirinç kabuğu küllerinin, Silika-A, Silika-B, Silika-C, Ticari Silika numunelerinin ve kullanılan hidrojenasyon katalizörlerinin yapılarındaki farklı bağların titreşim frekanslarını ölçerek fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olmak ve kimyasal bağlarını belirlemek için FT-IR analizleri yapılmıştır.

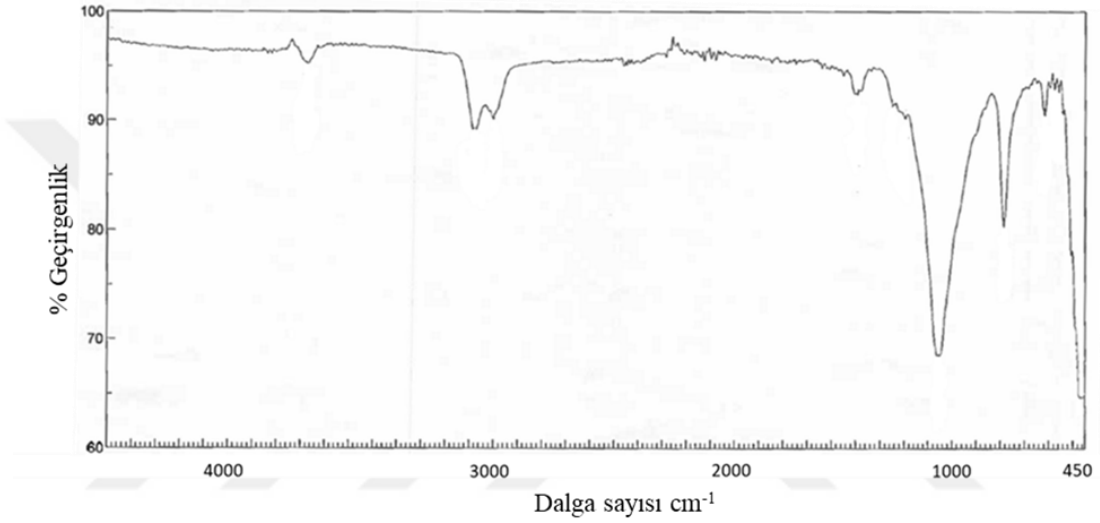
Şekil 4.47’de 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi verilmiştir. Şekil 4.47 incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik silika bantları görülmektedir. 458 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 543 cm⁻¹ ve 571 cm⁻¹’deki bantlar Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 786 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 1031 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (TO, enine optik) titreşimlerini ve 1205 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (LO, boyuna optik) titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.47: 700 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi.

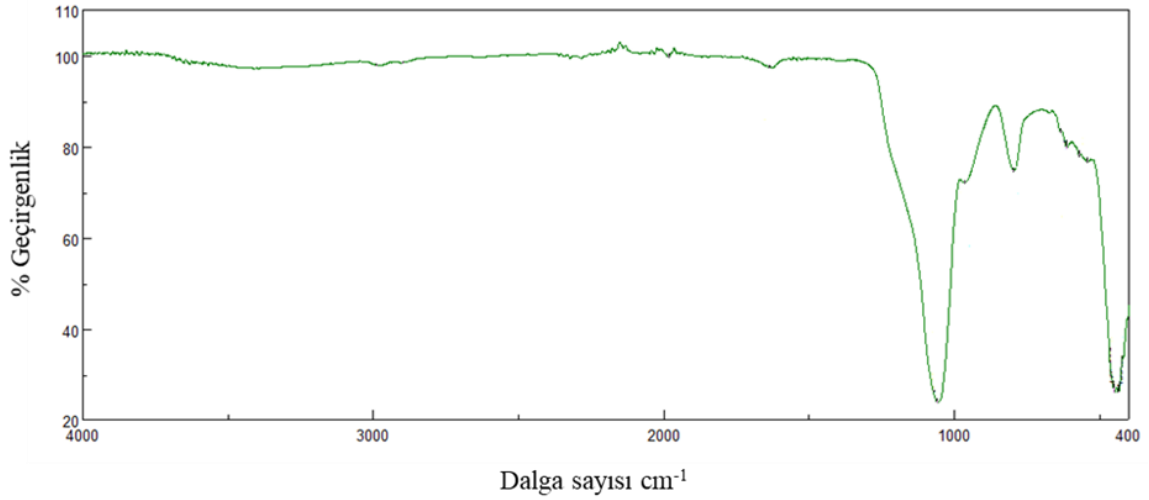
Şekil 4.48’deki 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi incelendiğinde karakteristik silika bantları görülmektedir. 459 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 560 cm⁻¹ ve 578 cm⁻¹’deki bantlar Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 787 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 1055 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (TO, enine optik) titreşimlerini ve 1196 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (LO, boyuna optik) titreşimlerini [150] ifade

etmektedir. Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturmuştur. Ayrıca literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında; 1251 cm^{-1} deki bant Si-R yapısına bağlı C-H bağı simetrik bükme titreşimleri [151], 1394 cm^{-1} deki bant $-\text{CH}_2$ yapısına bağlı C-H bağı simetrik bükme titreşimleri [152], 2900 cm^{-1} deki bant $-\text{CH}_3$ yapısına bağlı C-H bağı asimetrik germe titreşimleri [152], 2969 cm^{-1} ve 2987 cm^{-1} deki bantlar $-\text{CH}_3$ yapısına bağlı C-H bağı simetrik germe titreşimleri [152], 3673 cm^{-1} deki bant su kaynaklı O-H ve SiO-H germe titreşimleri [153] ile eşleşmektedir.

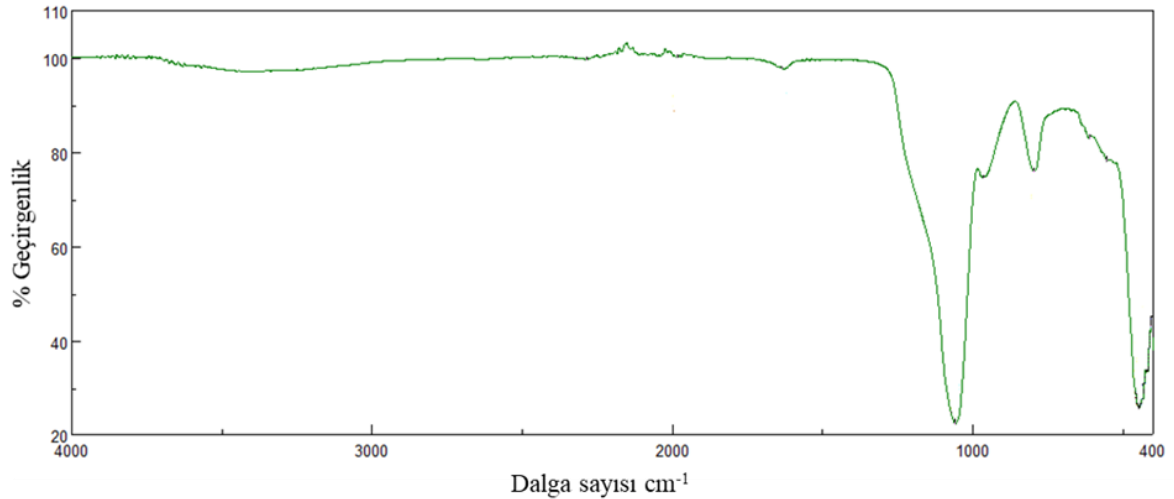


Şekil 4.48: 1100 °C’de 4 saat kül fırınında tutulan pirinç kabuğundan elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizi.

Şekil 4.49’da Silika-A numunesinin FT-IR analizi verilmiştir. Şekil 4.49 incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik silika bantları görülmektedir. 450 cm^{-1} deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 571 cm^{-1} deki bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 796 cm^{-1} deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 966 cm^{-1} deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1058 cm^{-1} deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturmuşlardır. 1637 cm^{-1} deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini göstermektedir [151]. Ayrıca, 613 cm^{-1} ve 636 cm^{-1} deki pikler sodyum sülfat kaynaklı SO_4 grubunun asimetrik bükme titreşimlerine aittir [154]. Bu pikler, sülfat asidi ile çöktürme işleminden sonra distile su ile yeteri kadar yıkama işleminin yapılmadığını ve yapıda eser miktarda sodyum sülfat olduğunu göstermektedir.



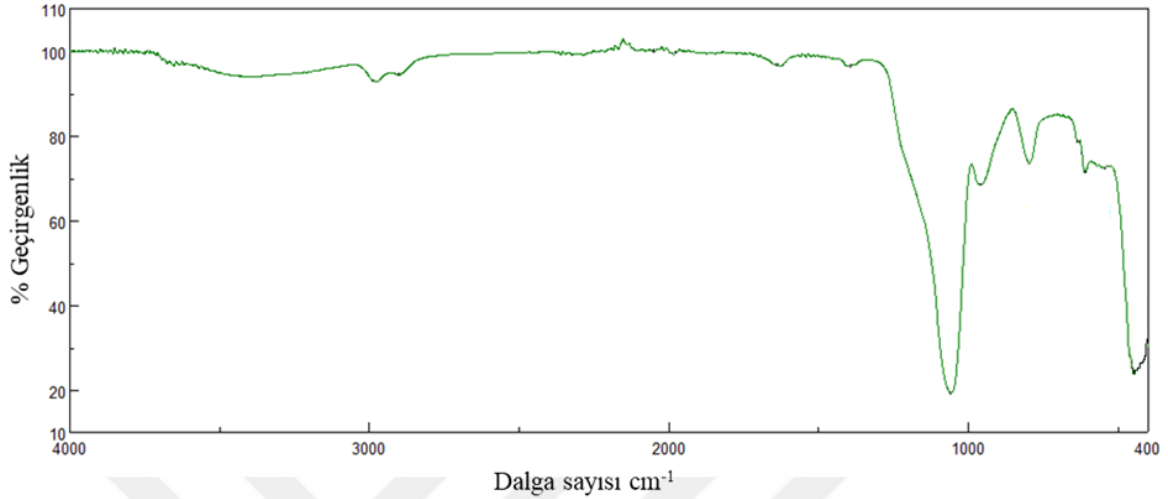
Şekil 4.49: Silika-A numunesinin FT-IR analizi.



Şekil 4.50: Silika-B numunesinin FT-IR analizi.

Şekil 4.50'deki Silika-B numunesinin FT-IR analizi incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik silika bantları görülmektedir. 449 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 555 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 796 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 966 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1059 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Silika-A numunesinde olduğu gibi Silika-B numunesinde de, Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturmuşlardır. 1636 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini göstermektedir [151]. Ayrıca, 612 cm^{-1} bant sodyum sülfat kaynaklı SO_4 grubunun asimetrik bükme titreşimlerine aittir [154]. Bu bant, sülfat asidi ile çöktürme

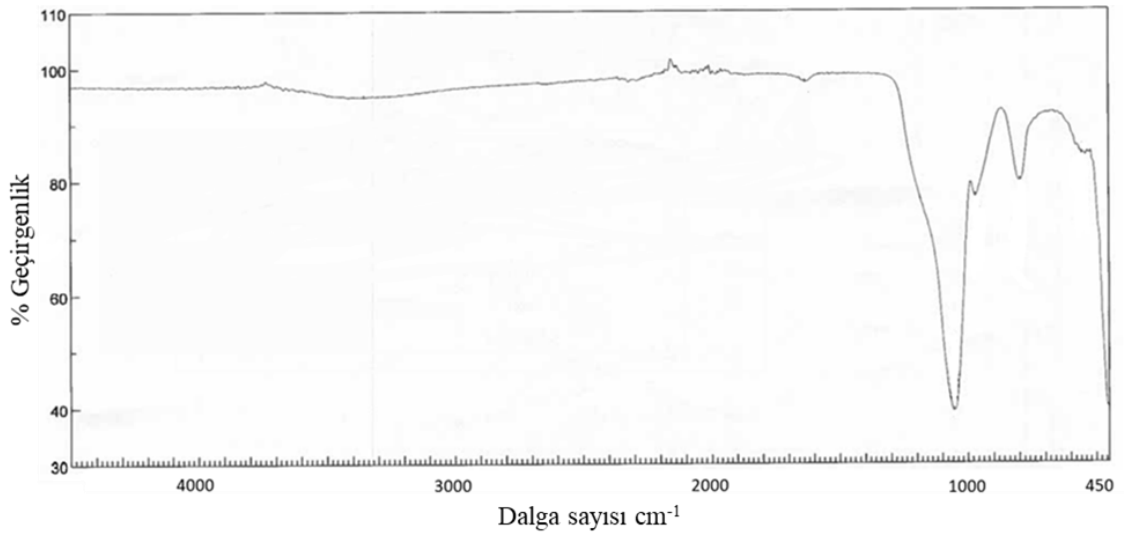
işleminden sonra distile su ile yeteri kadar yıkama işleminin yapılmadığını ve yapıda eser miktarda sodyum sülfat olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.51: Silika-C numunesinin FT-IR analizi.

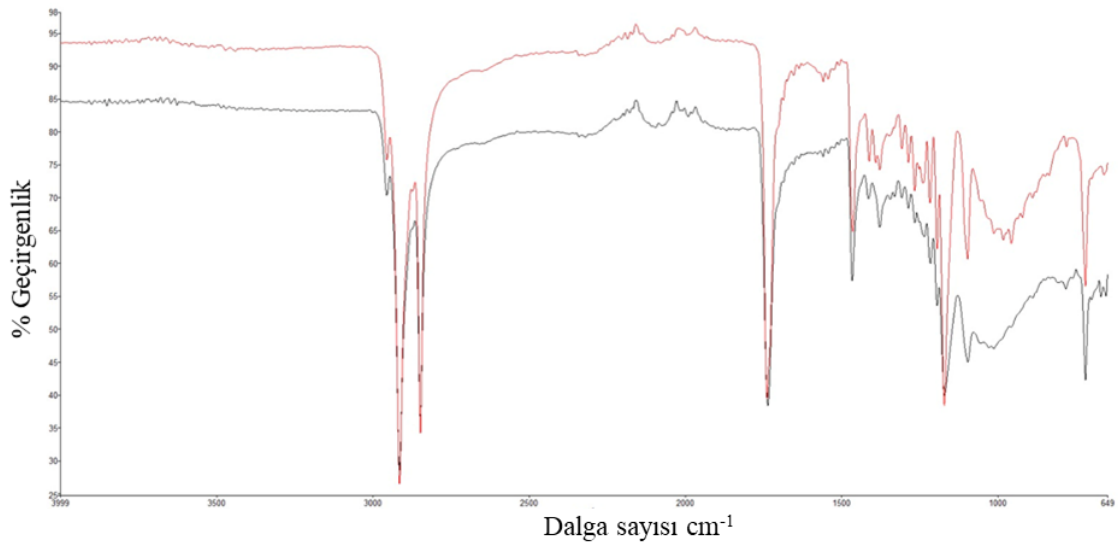
Şekil 4.51’de Silika-C numunesinin FT-IR analizi gösterilmektedir. Şekil 4.51 incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik silika bantları görülmektedir. 446 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 543 cm⁻¹’deki bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 798 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 958 cm⁻¹’deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1058 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Silika-C numunesinde de Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturmuşlardır. 1637 cm⁻¹’deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini göstermektedir [151]. Ayrıca, 611 cm⁻¹ ve 634 cm⁻¹’deki pikler sodyum sülfat kaynaklı SO₄ grubunun asimetrik bükme titreşimlerine aittir [154]. Bu pikler, sülfat asidi ile çöktürme işleminden sonra distile su ile yeteri kadar yıkama işleminin yapılmadığını ve yapıda eser miktarda sodyum sülfat olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.52’de Ticari Silika numunesinin FT-IR analizi incelendiğinde karakteristik silika bantları görülmektedir. 556 cm⁻¹ bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 797 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 970 cm⁻¹’deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153] 1055 cm⁻¹’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (TO, enine optik) titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Ayrıca, 1633 cm⁻¹’deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini [151] ve 3673 cm⁻¹’deki bant su kaynaklı O-H ve SiO-H germe titreşimleri [153] göstermektedir.



Şekil 4.52: Ticari Silika numunesinin FT-IR analizi.

Silika destekli nikel katalizörünün (kırmızı) ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün (siyah) FT-IR spektrumları Şekil 4.53'te beraber verilmiştir. İki spektrumda incelendiğinde benzer değerlerde olduğu görülmektedir. 795 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 950 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1058 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150], 1398 cm^{-1} 'deki bant $-\text{CH}_2$ yapısına bağlı C-H bağı simetrik bükme titreşimlerini [152], 1745 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini [151] ve 2910 cm^{-1} 'deki bant $-\text{CH}_3$ yapısına bağlı C-H bağı asimetrik germe titreşimlerini [152] göstermektedir.



Şekil 4.53: Silika destekli nikel katalizörünün (kırmızı) ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün (siyah) FT-IR analizi.

4.6. YAKIT ANALİZLERİ

4.6.1. Hidrokarbon Tipleri Dağılımı Sonuçları

Ham Kerosenin, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin hidrokarbon tipleri dağılımı (aromatik, olefin ve doymuş fraksiyonlar) floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Tablo 4.4'te bu numunelerin hidrokarbon tipleri dağılımı sonuçları ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının hidrokarbon tipi dağılımı limitleri verilmiştir. Ham Kerosen; hacimce % 18,7 aromatik, % 1,0 olefin ve % 80,3 doymuş fraksiyonlara sahiptir. BB kerosen numunesi; hacimce % 14,7 aromatik, % 1,1 olefin ve % 84,1 doymuş fraksiyonlara sahiptir. LL kerosen numunesi; hacimce % 23,9 aromatik, % 1,3 olefin ve % 74,8 doymuş fraksiyonlara sahip olduğu görülmektedir. TT Kerosen Numunesi; hacimce % 13,6 aromatik, % 1,0 olefin ve % 85,4 doymuş fraksiyonlara sahiptir.

Ham Kerosen, BB numunesi ve TT numunesinin hidrokarbon tipleri dağılımı analizi sonuçları, bu numunelerin proton NMR spektrumlarını destekler niteliktedir. BB numunesinin proton NMR spektrumuna göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı ham kerosenin spektrumuna göre daha düşüktür. TT numunesinin proton NMR spektrumuna göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı ham kerosenin ve BB numunesinin proton NMR spektrumlarına göre daha düşüktür. Bu durum floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi sonuçlarını destekler niteliktedir. LL numunesinin proton NMR sonucu, ham kerosen ve BB numunesinin proton NMR sonucu ile karşılaştırıldığında aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Fakat LL numunesinin floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi analizi sonucu ile belirlenen hacimce % aromatik fraksiyonları, ham kerosen ve BB numunesinden fazla çıkmıştır. Bu durum proton NMR sonucu ile örtüşmemektedir. Bu nedenle LL numunesi floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi analizi sonucunun hatalı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.4: Floresan indikatör adsorpsiyonuna göre hidrokarbon tipleri dağılımı.

Hidrokarbon Tipleri Dağılımı	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Aromatikler, % Hacim	5,0 max	5,0 max	25 max	25 max	18,7	14,8	23,9	13,6
Olefinler, % Hacim	2,0 max	1,0 max	-	-	1,0	1,1	1,3	1,0
Doymuşlar, % Hacim	-	-	-	-	80,3	84,1	74,8	85,4

Hidrokarbon tipleri dağılımı analizi yapılan 4 numuneden, yüzde aromatik fraksiyonları sonucu en düşük olan numune TT numunesidir. Proton NMR spektrumu belirlenen 14 kerosen numunesi içerisinde en düşük % aromatik hidrojen yapıları sahip MM-2 numunesidir. TT numunesinin proton NMR spektrumunda tüm alan içerisinde 2 ppm'den sonraki alan % 8,74'tür, MM-2 numunesi için bu durum % 6,78'tir. Yani MM-2 numunesi, TT numunesinin hidrokarbon tipleri dağılımı analizi sonucu belirlenen hacimce aromatik fraksiyonları % 13,6'dan daha düşük hacimce aromatik fraksiyonlara sahiptir.

Hidrokarbon tipleri dağılımı analizi sonuçları RP-1 yakıtının limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin olefin fraksiyonları RP-1 limitleri içerisinde kaldığı, aromatik fraksiyon limiti içerisinde olmadığı görülmektedir. Önceki paragrafta yapılan proton NMR analizi karşılaştırması da göz önünde tutularak, RP-1'in hacimce aromatik fraksiyonları limitine en yakın numuneler TT ve MM-2 olduğu söylenebilir. Sonuçlar RP-2 yakıtının limitleri ile karşılaştırıldığında; ham kerosen ve TT numunesi olefin fraksiyonları limitleri içerisinde kaldığı, tüm numunelerin aromatik fraksiyon limiti içerisinde olmadığı görülmektedir. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 kerosen yakıtlarını limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin aromatik fraksiyon limitleri içerisinde olduğu görülmektedir.

4.6.2. Distilasyon Testi Sonuçları

ASTM D 86 Standardına göre gerçekleştirilen distilasyon testi sonuçları Tablo 4.5'de gösterilmektedir. Ham Kerosen'in distilasyon testi sonucuna göre; ilk kaynama noktası 154,5 °C, % 10'luk kısmının buharlaşma sıcaklığı 174,6 °C, % 50'lik kısmının buharlaşma sıcaklığı 202,0 °C, % 90'lık kısmının buharlaşma sıcaklık 249,9 °C, kaynamanın sonlandığı sıcaklık 271,4 °C'dir. Ayrıca, % 1,1'lik kalıntı hacmi ve % 0,5'lik distilasyon kayıpları oluşmuştur.

BB numunesinin distilasyon testi sonucuna göre; ilk kaynama noktası 109,7 °C, % 10'luk kısmının buharlaşma sıcaklığı 142,6 °C, % 50'lik kısmının buharlaşma sıcaklığı 198,6 °C, % 90'lık kısmının buharlaşma sıcaklık 248,5 °C, kaynamanın sonlandığı sıcaklık 277,6 °C'dir. Ayrıca, % 0,8'lik kalıntı hacmi ve % 0,4'lük distilasyon kayıpları oluşmuştur. Ham kerosenin ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile beraber geçirilmesi ile elde edilen BB numunesinin aromatik yüzdesi % 14,8'e kadar düşmüştür. Bu düşüşün ilk kaynama noktası, diğer buharlaşma sıcaklıklarını artırması beklenmektedir. Fakat BB numunesinde kaynamanın sonlandığı sıcaklık noktasındaki artış hariç diğer sıcaklık noktalarında azalma olmuştur. Bunun nedenin

çözücü kontaminasyonu olduğu düşünülmektedir. Bu durumu önlemek için numune evaporatör de daha fazla süre tutulabilir.

Tablo 4.5: Distilasyon testi sonuçları.

Distilasyon	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
İlk Kaynama Noktası, °C	-	-	-	-	154,5	109,7	158,3	158,8
Buharlaşma Aralığı, 10 %, °C	185 - 210	185 - 210	205 max	205 max	174,6	142,6	176,0	176,1
Buharlaşma Aralığı, 50 %, °C	-	-	-	-	202,0	198,6	202,5	202,7
Buharlaşma Aralığı, 90 %, °C	-	-	-	-	249,9	248,5	249,7	249,8
Sonlanma Noktası, °C	273 max	273 max	300 max	300 max	271,4	277,6	281,5	274,4
Kalıntı, %Hacim	1,5 max	1,5 max	1,5 max	-	1,1	0,8	0,8	0,9
Distilasyon Kayıpları, %Hacim	1,5 max	1,5 max	1,5 max	-	0,5	0,4	0,6	0,7

LL numunesinin distilasyon testi sonucuna göre; ilk kaynama noktası 158,3 °C, % 10'luk kısmının buharlaşma sıcaklığı 176,0 °C, % 50'lik kısmının buharlaşma sıcaklığı 202,5 °C, % 90'lık kısmının buharlaşma sıcaklık 249,7 °C, kaynamanın sonlandığı sıcaklık 281,5 °C'dir. Ayrıca, % 0,8'lik kalıntı hacmi ve % 0,6'lık distilasyon kayıpları oluşmuştur. Ham kerosenin γ -alümina dolu kolondan geçirilmesi ile elde edilen LL numunesinin aromatik fraksiyonlar yüzdesinde düşüş olmuştur. LL numunesinin aromatik fraksiyonlarındaki bu azalma; ham kerosene göre buharlaşma sıcaklıklarında genelde artış olmasına neden olmuştur.

TT numunesinin distilasyon testi sonucuna göre; ilk kaynama noktası 158,8 °C, % 10'luk kısmının buharlaşma sıcaklığı 176,1 °C, % 50'lik kısmının buharlaşma sıcaklığı 202,7 °C, % 90'lık kısmının buharlaşma sıcaklık 249,8 °C, kaynamanın sonlandığı sıcaklık 274,4 °C'dir. Ayrıca, % 0,9'luk kalıntı hacmi ve % 0,7'lik distilasyon kayıpları oluşmuştur. Ham kerosenin ticari silika dolu kolondan geçirilmesi elde edilen TT numunesi, aromatik fraksiyonlar açısından hacimce % 13,6 'ya kadar düşmüştür. TT numunesinin aromatik fraksiyonlarındaki bu azalma; ham kerosene göre buharlaşma sıcaklıklarında genelde artış olmasına neden olmuştur.

Distilasyon testi sonuçları RP-1 ve RP-2 yakıtlarını limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin % 10'luk kısımlarının buharlaşma sıcaklığı limitler arasında olmadığı, TT numunesinin kaynamasının sonlandığı sıcaklık limite çok yakın olduğu fakat diğer numunelerin değerleri limitin biraz üstünde olduğu, tüm numunelerin distilasyon kalıntıları ve distilasyon kayıpları % hacimleri limitlerin içinde olduğu görülmektedir. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 kerosen yakıtlarının limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin % 10'luk kısımlarının buharlaşma sıcaklığı, kaynamalarının sonlandığı sıcaklık, distilasyon kalıntıları ve distilasyon kayıpları % hacimleri değerleri limitlerin içinde olduğu görülmektedir.

4.6.3. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Ham Kerosen'in, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin yoğunluğu ASTM D 4052 Standardına göre belirlenmiştir. Tablo 4.6'da bu numunelerin belirlenen yoğunlukları ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının yoğunluk limitleri verilmiştir. Ham Kerosen'in, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin 15 °C'deki yoğunlukları sırasıyla; 801,3 kg/m³, 786,1 kg/m³, 796,0 kg/m³, 794,2 kg/m³'tür.

Tablo 4.6: Yoğunluk ölçümü sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Yoğunluk (15 °C), kg/m ³	798,5 - 814,5	788 - 845	775-840		801,3	786,1	796,0	794,2

Ham Kerosen'e göre; BB, LL ve TT numunelerindeki aromatik fraksiyonların azalması bu numunelerin yoğunluklarında belli ölçüde düşüş olmasına neden olmuştur. Numunelerin yoğunlukları RP-1 ve RP-2 yakıtlarının yoğunluk limitleri ile karşılaştırıldığında; Ham Kerosen'in yoğunluk değerinin sınırlar içerisinde olduğu, diğer numunelerin yoğunluk değerlerinin sınırlar içinde olmadığı, ama LL ve TT numunelerinin yoğunluk değerlerinin sınıra çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 kerosen yakıtlarının yoğunluk limitleri ile karşılaştırıldığında; BB numunesinin yoğunluğunu JP-5 sınırları içerisinde olmadığı ama JP-8 limitlerinde olduğu, diğer tüm numunelerin yoğunluk değerlerinin hem JP-5 hem de JP-8 sınır değerleri içerisinde olduğu görülmektedir.

4.6.4. Kinematik Viskozite Ölçümleri

ASTM D 445 Standardına göre gerçekleştirilen kinematik viskozite ölçümü sonuçları ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının kinematik viskozite limitleri Tablo 4.7’de gösterilmektedir. Ham Kerosen’in, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin -34 °C’deki kinematik viskoziteleri sırasıyla; 6,384 mm²/s, 6,742 mm²/s, 6,974 mm²/s, 6,961 mm²/s’dir. Ham Kerosen’e göre; BB, LL ve TT numunelerindeki aromatik fraksiyonların azalması bu numunelerin kinematik viskozitelerinde belli ölçüde artış olmasına neden olmuştur. Numunelerin kinematik viskoziteleri RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının kinematik viskoziteleri limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin ölçülen kinematik viskozite değerleri yakıtların viskozite limit değerleri içerisinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7: Kinematik viskozite ölçümü sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Kinematik Viskozite (-34 °C), mm ² /s	16,5 max		8,5	8,0	6,384	6,742	6,974	6,961

4.6.5. Parlama Noktası Ölçümü Sonuçları

Tüm kerosen numunelerinin parlama noktası tayini ASTM D 93 Standardına göre gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.8’de numunelerin belirlenen parlama noktası değerleri ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının parlama noktası limitleri verilmiştir. Ham Kerosen’in, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin parlama noktaları sırasıyla; 51,5 °C, 25 °C, 47,5 °C, 49,5 °C’dir. Ham Kerosene göre, BB, LL ve TT numunelerinin parlama noktası değerleri düşüş göstermiştir. BB numunesindeki aşırı düşüş çözücü kontaminasyonu atfedilebilir.

Tablo 4.8: Parlama noktası ölçümü sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Parlama Noktası, °C	60 min	60 min	60 min	38 min	51,5	25,0	47,5	49,5

Numunelerin parlama noktası değerleri RP-1, RP-2, JP-5 kerosen yakıtlarının parlama noktası limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin parlama noktası ölçümü değerlerinin bu sınırlar içerisinde olmadığı görülmektedir. Sonuçlar JP-8 limitleri ile karşılaştırıldığında, BB

numunesi hariç diğer numunelerin parlama noktası değerlerinin sınır şartını sağladığı görülmektedir.

4.6.6. Donma Noktası Ölçümü Sonuçları

ASTM D 2386 Standardına göre gerçekleştirilen donma noktası ölçümü sonuçları 4.9'da gösterilmektedir. Ham Kerosen'in, LL numunesinin ve TT numunesini donma noktaları -46,0 °C, BB numunesinin donma noktası -48,0 °C'dir. Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT numunelerindeki aromatik fraksiyonların azalması; LL ve TT numunelerinin donma noktalarında herhangi bir değişikliğe yol açmamış ama BB numunesinin donma noktasında düşüşe sebep olmuştur.

Tablo 4.9: Donma noktası ölçümü sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Donma Noktası, °C	< -51,1	< -51,1	< -46,0	< -47,0	-46,0	-48,0	-46,0	-46,0

Tüm kerosen numunelerinin donma noktası değerleri RP-1, RP-2, JP-5 kerosen yakıtlarının donma noktası limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin donma noktası ölçümü değerlerinin bu sınırlar içerisinde olmadığı görülmektedir. Sonuçlar JP-8 limitleri ile karşılaştırıldığında, BB numunesi hariç diğer numunelerin donma noktası değerlerinin sınır şartını sağladığı görülmektedir.

4.6.7. Net Yanma Isısı Tayini Sonuçları

Ham Kerosen'in, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin belirlenen net yanma ısısı değerleri ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının net yanma ısısı limitleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Ham Kerosen'in, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin net yanma ısısı değerleri; 18.530,0 BTU/lb, 18.701,6 BTU/lb 18.572,6 BTU/lb 18.658,6 BTU/lb'dir. Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT numunelerindeki aromatik fraksiyonların azalması; BB, LL ve TT numunelerinin net yanma ısısı değerlerinde artış olmasını sağlamıştır.

Kerosen numunelerinin net yanma ısısı değerleri RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının net yanma ısısı limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin net yanma ısısı değerlerinin tüm yakıtların limit şartlarını karşıladığı gözükmemektedir.

Tablo 4.10: Net yanma ısısı tayini sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Net Yanma Isısı, BTU/lb	18500 min		18350 min	18400 min	18530,0	18701,6	18572,6	18658,6

4.6.8. Kükürt Miktarı Ölçümü Sonuçları

Enerji Ayırmalı X-Işını Floresan Yöntemi ile EN ISO 8754 standardına göre Ham Kerosen dahil 12 numunenin kükürt miktarı belirlenmiştir. Tablo 4.11, numunelerin kükürt analizi sonucu belirlenmiş kükürt miktarını (ppm) göstermektedir. Analiz sonuçlarına göre; Ham Kerosen 4210 ppm, BB numunesi 2690 ppm, CC numunesi 2690 ppm, DD numunesi 2660 ppm, EE numunesi 2770 ppm, FF numunesi 2650 ppm, HH numunesi 2770 ppm, LL numunesi 2547 ppm, TT numunesi 1450 ppm, MM numunesi 2390 ppm, MM-2 numunesi 1080 ppm ve NN numunesi 2500 ppm kükürt içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.11: Kerosen numunelerinin kükürt analizi sonuçları.

Numune	Kükürt Miktarı (ppm)	Numune	Kükürt Miktarı (ppm)
Ham Kerosen	4210	HH	2770
BB	2690	LL	2547
CC	2690	TT	1450
DD	2660	MM	2390
EE	2770	MM-2	1080
FF	2650	NN	2500

Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan BB'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1520 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile beraber geçirilmesi kükürt içeriğinde % 36,1'lik bir azalma olmasını sağlamıştır.

BB numunesinin montmorillonit ile işlem görmesi sonucu elde edilen CC numunesinin, BB numunesinin asit modifikasyonlu montmorillonit ile işlem görmesi sonucu elde edilen DD numunesinin, BB numunesinin çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile işlem görmesi

sonucu elde edilen EE numunesinin, BB numunesinin sonikatörde NaOH ile işlem görmesi sonucu elde edilen FF numunesinin, BB numunesinin önce çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile sonra sonikatörde NaOH ile işlem görmesi sonucu elde edilen HH numunesinin kükürt içerikleri; BB numunesinin kükürt içeriği ile benzer değerlerdedir.

BB numunesinin; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile, sonikatörde NaOH ile işlem görmesi kükürt içeriğinde kayda değer bir değişim oluşturmadağı görülmüştür.

γ -Alümina dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan LL'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1663 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin γ -alümina dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 39,5'lik azalma olmasını sağlamıştır.

Ticari silika dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan TT'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 2760 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin ticari silika dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 65,5'lik azalma olmasını sağlamıştır.

Silika-A dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan NN'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1710 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-A dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 40,6'lık azalma olmasını sağlamıştır.

Silika-B dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan MM'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1820 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-B dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 43,2'lik azalma olmasını sağlamıştır.

Silika-C dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan MM-2'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 3130 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-C dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 74,3'lük azalma olmasını sağlamıştır. Ham Kerosen'e göre kükürt içeriğinde en fazla düşüş Silika-C numunesi dolu kolonda gerçekleşmiştir.

Kerosen numunelerinin proton NMR sonuçları ile kükürt analizi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT, MM, MM-2 ve NN numunelerinin aromatik fraksiyonların azalması; Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT, MM, MM-2 ve NN numunelerinin kükürt içeriğinin azalmasını sağlamıştır.

Tablo 4.12: RP-1, RP-2, JP-5 ve JP-8'in kükürt miktarı limitleri.

Özellik	Limitler			
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8
Toplam Kükürt, ppm	< 30	< 0,1	< 3000	< 3000

RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının kükürt miktarı limitleri Tablo 4.12'de gösterilmektedir. Kerosen numunelerinin kükürt miktarı değerleri RP-1 ve RP-2 kerosen yakıtlarının kükürt miktarı limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin kükürt miktarı değerlerinin bu sınırlar içerisinde olmadığı görülmektedir. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 kerosen yakıtlarının limitleri ile karşılaştırıldığında; BB, LL, TT, MM, MM-2 ve NN numunelerinin kükürt içeriği değerleri JP-5 ve JP-8'in sınır şartlarını sağladığı görülmektedir.

4.6.9. Merkaptan Kükürt Miktarı Ölçümleri

ASTM D 3227 Standardına göre gerçekleştirilen merkaptan kükürt miktarı ölçümü sonuçları ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 kerosen yakıtlarının merkaptan kükürt içeriği limitleri Tablo 4.13'te gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre; Ham Kerosen 102 ppm, BB numunesi 64 ppm, LL numunesi 9 ppm ve TT numunesi 59 ppm merkaptan kükürt içerdiği tespit edilmiştir. Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT numunelerindeki aromatik fraksiyonların azalması; BB, LL ve TT numunelerinin merkaptan kükürt içeriklerinin de azalmasını sağlamıştır.

Tablo 4.13: Kerosen numunelerinin merkaptan kükürt analizi sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
Merkaptan Kükürt, ppm	< 3	0	< 20	< 20	102	64	9	59

Kerosen numunelerinin merkaptan kükürt miktarı ölçümü sonuçları RP-1 ve RP-2 kerosen yakıtlarının merkaptan kükürt miktarı limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm numunelerin merkaptan kükürt miktarı değerlerinin bu sınırlar içerisinde olmadığı görülmektedir. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 kerosen yakıtlarının limitleri ile karşılaştırıldığında; LL numunesinin merkaptan kükürt içeriği sınır değerleri içerisinde olduğu, BB ve TT numunelerinin ise limitler içerisinde olmadığı görülmektedir.

4.7. GENETİK ALGORİTMA İLE OLUŞTURULAN TEMSİLİ YAKIT KARIŞIM MODELLERİ

RP-1 ve RP-2 gibi yakıtlar yüzlerce bileşenin kompleks karışımlarıdır ve bu yakıtların termofiziksel özelliklerinin modellenmesi için her bir bileşenin modellenmesi uygulanabilir değildir. Bunun yerine, temsili yakıt karışım kavramını kullanılmaktadır. Tez kapsamında MATLAB programında net yanma ısısı optimize Temsili Roket Yakıtı Karışım Modelleri oluşturmak için genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. Kod geliştirilirken, Liu ve diğ. [21] kerosen havacılık yakıtları için oluşturdukları bileşim-özellik korelasyon denklemlerinden faydalanılmıştır. Liu ve diğerleri, 80 kerosen havacılık yakıtın bileşim ve fiziksel özelliklerini inceleyerek bileşim-özellik korelasyonları oluşturdular. Bu korelasyon denklemleri; yoğunluğu 0,8766, parlama noktasını 0,7484, donma noktasını 0,8958 ve net yanma ısısını 0,8932 güvenirlilik katsayısı değerlerinde tahmin edebilmektedir.

Öncelikle literatürdeki farklı RP-1 ve RP-2 numunelerin analizlerinden belirlenen bileşikler listelenmiş, sonra listelenen bileşikler n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin olarak gruplara ayrılmış, gruplara ayrılan bu bileşiklerin özellikleri genetik algoritmada veri seti olarak kullanılarak Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri elde edilmiştir.

Meta sezgisel yöntemlerden biri olan genetik algoritma, kısa sürede optimuma yakın ya da optimum sonuç verir. Bu nedenle oluşturulan kod 100 kez çalıştırılarak sonuçlar kaydedilmiştir. Her koşum sonunda 50 farklı çözüm elde edilmiş ve bu çözümler içerisinde en iyi 10 çözüm incelenmiştir. En yüksek amaç fonksiyonu değerini bulan 10 koşumun sonuçları Tablo 4.14 ile Tablo 4.23 arasında verilmektedir.

Tablo 4.14, 1. Koşum'da elde edilen 50 sonuç içerisinde en iyi 10 sonucu göstermektedir. 1. Çalıştırmanın bu en iyi 10 sonucu incelendiğinde en yüksek net yanma ısısı değeri 18.666,94 BTU/lb olan iki temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısısı en yüksek ilk temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8021 (60/60 °F), parlama noktası 64,04 °C, donma noktası -78,74 °C, T₁₀ sıcaklığı 198,48 °C ve T₉₀ sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

Aynı net yanma ısısı değerindeki ikinci temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 siklododekan, 0,0153 1-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8021 (60/60 °F), parlama noktası 64,04 °C, donma noktası -78,74 °C, T₁₀ sıcaklığı 198,48 °C ve T₉₀ sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

1. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 6'sında n-pentadekan 3'ünde n-dodekan ve 1'inde tridekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 3'ünde 2-metilundekan 2'sinde 7-metiltridekan ve 2'sinde 2,7,10-trimetil-dodekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 4'ünde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin 2'sinde siklododekan ve 2'sinde dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin) bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 6'sında 2-metilnaftalin 4'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 4'ünde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten 2'sinde 1-tridesen 2'sinde 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien bileşiklerinin atandığı,
- 0,8058 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,2734 n-pentadekan, 0,2734 4-metildodekan, 0,3099 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0121 2-metilnaftalin ve 0,0125 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 74,95 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,0753 n-dodekan, 0,4957 2,7,10-trimetil-dodekan, 0,4050 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0209 1-metilnaftalin ve 0,0031 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -79,43 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,0241 n-pentadekan, 0,4285 7-metiltridekan, 0,5012 1-etil-2-propilsikloheksan, 0,0370 1-metilnaftalin ve 0,0091 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.14: 1. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
2	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	siklododekan	1-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
3	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1657	0,4237	0,3596	0,0430	0,0079
4	Bileşik	n-pentadekan	7-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0285	0,0012
5	Bileşik	n-pentadekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,3598	0,2075	0,3764	0,0404	0,0159
6	Bileşik	n-pentadekan	4-metildodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3922	0,0121	0,0125
7	Bileşik	n-dodekan	2,7,10-trimetil-dodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,0753	0,4957	0,4050	0,0209	0,0031
8	Bileşik	tridekan	2,10-di-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	5-metil-2-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,3634	0,5002	0,0036	0,0081
9	Bileşik	n-pentadekan	7-metiltridekan	1-etil-2-propilsikloheksan	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,0241	0,4285	0,5012	0,0370	0,0091
10	Bileşik	n-dodekan	2-metilundekan	siklododekan	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1571	0,2966	0,5094	0,0244	0,0125
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
2	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
3	18665,04	0,7990	70,25	-65,62	203,82	247,90
4	18653,77	0,8051	69,03	-74,56	203,82	266,85
5	18649,34	0,8017	70,03	-53,90	203,82	266,85
6	18644,75	0,8058	74,63	-59,26	209,79	266,85
7	18642,99	0,8057	74,95	-70,94	209,79	249,10
8	18642,73	0,8015	70,43	-67,63	203,82	235,47
9	18641,39	0,7993	60,84	-79,43	192,81	234,20
10	18639,92	0,7990	66,27	-65,84	198,48	232,30

2. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonuç Tablo 4.15'de gösterilmektedir. Tablo 4.15 incelendiğinde en yüksek net yanma ısı değeri 18.676,14 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1082 tetradekan, 0,4957 2,6-dimetilundekan, 0,3831 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0110 1-metilnaftalin ve 0,0020 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,7995 (60/60 °F), parlama noktası 69,59 °C, donma noktası -72,61 °C, T_{10} sıcaklığı 203,82 °C ve T_{90} sıcaklığı 249,85 °C olarak hesaplanmıştır.

2. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 3'ünde tetradekan 3'ünde n-pentadekan 2'sinde n-dodekan ve 2'sinde tridekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 2'sinde 5-metilundekan 2'sinde 2-metilundekan ve 2'sinde 3-metiltridekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 5'inde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin ve 3'ünde dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin) bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 6'sında 2-metilnaftalin 4'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 4'ünde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten 2'sinde 1-tridesen ve 2'sinde 4-metil-4-undesen bileşiklerinin atandığı,
- 0,8037 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4957 5-metilundekan, 0,3722 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0036 1-metilnaftalin ve 0,0121 siklodeken olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 75,54 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 tridekan, 0,4832 2-metildodekan, 0,3831 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,74 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin, 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15: 2. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	tetradekan	2,6-dimetilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4957	0,3831	0,0110	0,0020
2	Bileşik	tetradekan	7-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3831	0,0023	0,0165
3	Bileşik	tetradekan	5-metilundekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4957	0,3722	0,0068	0,0089
4	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0244	0,0053
5	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
6	Bileşik	tridekan	2-metildodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
7	Bileşik	n-dodekan	3-metiltridekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4957	0,3722	0,0068	0,0089
8	Bileşik	tridekan	3-metiltridekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4957	0,3722	0,0072	0,0085
9	Bileşik	n-pentadekan	5-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	siklodeken
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4957	0,3722	0,0036	0,0121
10	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1657	0,4237	0,3596	0,0430	0,0079
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18676,14	0,7995	69,59	-72,61	203,82	249,85
2	18675,11	0,7993	69,37	-72,19	203,82	249,85
3	18674,98	0,8000	71,40	-70,94	206,00	249,85
4	18668,06	0,8018	64,22	-77,70	198,48	266,85
5	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
6	18666,58	0,7995	75,54	-65,79	209,79	235,47
7	18666,42	0,8019	74,80	-68,59	209,79	248,70
8	18666,33	0,8019	74,81	-68,57	209,79	248,70
9	18665,75	0,8037	68,59	-75,90	203,82	266,85
10	18665,02	0,7990	70,25	-65,62	203,82	247,90

Tablo 4.16, 3. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonucu göstermektedir. 3. Çalıştırmanın sonuçları incelendiğinde en yüksek net yanma ısı değeri 18.680,30 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4957 2,6-dimetildekan, 0,3722 heksilsikloheksan, 0,0048 2-metilnaftalin ve 0,0109 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8002 (60/60 °F), parlama noktası 63,47 °C, donma noktası -79,09 °C, T₁₀ sıcaklığı 198,00 °C ve T₉₀ sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

3. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 5'inde n-pentadekan 3'ünde tetradekan ve 2'sinde n-dodekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 3'ünde 2-metilundekan 2'sinde 2,6-dimetildekan ve 2'sinde 2-metiltridekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 7'sinde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 6'sında 2-metilnaftalin 4'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 4'ünde 4-metil-4-undesen 2'sinde 1-tridesen ve 2'sinde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten bileşiklerinin atandığı,
- 0,8016 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan), 0,0153 1-metilnaftalin ve 0,0020 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 69,80 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 tetradekan, 0,4817 3-metilundekan, 0,3722 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0265 1-metilnaftalin ve 0,0032 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -79,09 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı, net yanma ısı değeri en yüksek hesaplanan temsili yakıt karışımı olduğu,
- T₁₀ sıcaklığı olarak 3 kez 203,82 °C, 3 kez 198,48 °C ve 2 kez 198,00 °C atandığı,
- T₉₀ sıcaklığı olarak 5 kez 266,85 °C ve 3 kez 249,85 °C atandığı görülmektedir.

Tablo 4.16: 3. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafin	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	heksilsikloheksan	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4957	0,3722	0,0048	0,0109
2	Bileşik	tetradekan	5-etildekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3922	0,0121	0,0043
3	Bileşik	n-dodekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	5-metil-2-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,4050	0,0015	0,0021
4	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan)	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3831	0,0153	0,0020
5	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3722	0,0121	0,0161
6	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
7	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3831	0,0229	0,0108
8	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3722	0,0229	0,0053
9	Bileşik	tetradekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0076	0,0179
10	Bileşik	tetradekan	3-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0265	0,0032
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18680,30	0,8002	63,47	-79,09	198,00	266,85
2	18674,94	0,7992	67,99	-73,43	202,00	249,85
3	18674,25	0,7999	69,56	-72,85	203,85	249,10
4	18671,71	0,8016	64,15	-78,26	198,48	266,85
5	18671,14	0,8013	63,95	-78,25	198,48	266,85
6	18670,50	0,7996	69,67	-71,75	203,82	247,90
7	18670,46	0,7992	64,78	-64,98	198,48	266,85
8	18670,36	0,8014	63,78	-78,07	198,00	266,85
9	18670,17	0,7999	69,40	-72,49	203,82	249,85
10	18669,47	0,7999	69,80	-71,04	203,82	249,85

4. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonuç Tablo 4.17'de gösterilmektedir. Tablo 4.17 incelendiğinde en yüksek net yanma ısısı değeri 18.676,87 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1164 tridekan, 0,4817 2,7,10-trimetil-dodekan, 0,3922 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0018 1-metilnaftalin ve 0,0079 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,7992 (60/60 °F), parlama noktası 69,49 °C, donma noktası -72,18 °C, T_{10} sıcaklığı 203,82 °C ve T_{90} sıcaklığı 249,10 °C olarak hesaplanmıştır.

4. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 3'ünde tetradekan 3'ünde n-pentadekan ve 3'ünde tridekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 2'sinde 5-metilundekan, 2'sinde 5-etildekan ve 1'er kez 2,7,10-trimetil-dodekan, 2-metilundekan, 2-metiltridekan, 6-metiltridekan, 5-metildodekan, 2,6-dimetildekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 7'sinde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin ve 1'er kez 2,9-dimetildekan, 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin) bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 5'inde 2-metilnaftalin ve 5'inde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 3'ünde 4-metil-4-undesen 2'sinde 1-tetradesen ve 2'sinde 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien bileşiklerinin atandığı,
- 0,8013 (60/60 °F) olarak en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4817 2-metilundekan, 0,3922 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0010 2-metilnaftalin ve 0,0087 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- Kodun özgül ağırlık değeri en yüksek hesaplanan temsili yakıt karışımı, aynı zamanda 63,91 °C olarak en yüksek parlama noktası değeri ve -78,95 °C olarak en düşük donma noktası değeri hesaplamasını sağladığı,
- T_{10} sıcaklığı olarak 8 kez 203,82 °C ve 2 kez 198,00 °C atandığı,
- T_{90} sıcaklığı olarak 4 kez 249,10 °C, 3 kez 266,85 °C ve 2 kez 247,90 °C atandığı görülmektedir.

Tablo 4.17: 4. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	tridekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3922	0,0018	0,0079
2	Bileşik	n-pentadekan	5-metilundekan	2,9-dimetildodekan	1-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2968	0,3099	0,3831	0,0010	0,0092
3	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3922	0,0010	0,0087
4	Bileşik	tridekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3764	0,0153	0,0102
5	Bileşik	n-dodekan	6-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1062	0,4817	0,3922	0,0057	0,0142
6	Bileşik	tetradekan	5-metildodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	siklodeken
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3831	0,0153	0,0035
7	Bileşik	tetradekan	5-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0118	0,0179
8	Bileşik	tetradekan	5-etildekan	2-metil-trans-dekalin / 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1062	0,4817	0,3831	0,0118	0,0172
9	Bileşik	tridekan	5-etildekan	2-metil-trans-dekalin / 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1062	0,4817	0,3922	0,0018	0,0181
10	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0121	0,0176
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18676,87	0,7992	69,49	-72,18	203,82	249,10
2	18674,64	0,8002	69,30	-61,54	203,82	266,85
3	18674,53	0,8013	63,91	-78,95	198,48	266,85
4	18673,76	0,7990	69,69	-71,15	203,82	247,90
5	18672,89	0,7991	69,59	-71,99	203,82	246,13
6	18672,71	0,7997	69,67	-71,65	203,82	249,85
7	18672,21	0,7994	69,46	-71,66	203,82	249,85
8	18667,43	0,8002	69,45	-72,40	203,82	249,85
9	18672,01	0,7995	69,42	-72,52	203,82	247,90
10	18671,56	0,8010	63,51	-78,49	198,00	266,85

Tablo 4.18, 5. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonucu göstermektedir. 5. Çalıştırmanın sonuçları incelendiğinde en yüksek net yanma ısısı değeri 18.667,05 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 siklododekan, 0,0147 2-metilnaftalin ve 0,0108 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8021 (60/60 °F), parlama noktası 64,03 °C, donma noktası -78,77 °C, T10 sıcaklığı 198,48 °C ve T90 sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

5. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 5'inde n-pentadekan 2'sinde tetradekan ve 1'er kez n-dodekan, n-undekan, tridekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 2'sinde 5-metilundekan 2'sinde 2-metilundekan ve 2'sinde 5-etildekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 3'ünde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin, 3'ünde dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin) ve heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan) bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 6'sında 2-metilnaftalin 4'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 5'inde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten ve 1'er kez siklodekan, 1-tridesen, 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien, siklodekan, 4-metil-4-undesen bileşiklerinin atandığı,
- 0,8036 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 tetradekan, 0,4832 5-metilundekan, 0,3831 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0118 1-metilnaftalin ve 0,0137 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 75,40 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,2734 tridekan, 0,3099 3-metiltridekan, 0,3922 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0076 1-metilnaftalin ve 0,0169 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,77 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı, net yanma ısısı değeri en yüksek hesaplanan temsili yakıt karışımı olduğu,
- T10 sıcaklığı olarak 3 kez 209,79 °C 2 kez 198,48 °C ve 2 kez 202,00 °C atandığı,
- T90 sıcaklığı olarak 5 kez 266,85 °C ve 2 kez 249,85 °C atandığı görülmektedir.

Tablo 4.18: 5. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	siklododekan	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0147	0,0108
2	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
3	Bileşik	n-pentadekan	5-etildekan	heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan)	2-metilnaftalin	siklodeken
	Kütle Fraksiyonu	0,2743	0,3099	0,3922	0,0076	0,0160
4	Bileşik	tetradekan	2-metildodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,4832	0,3831	0,0036	0,0054
5	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin / 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1657	0,4237	0,3596	0,0430	0,0079
6	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	2-metil-trans-dekalin / 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,2966	0,3922	0,0265	0,0113
7	Bileşik	n-pentadekan	5-etildekan	2-metil-trans-dekalin / 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3922	0,0147	0,0098
8	Bileşik	tetradekan	5-metilundekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0118	0,0137
9	Bileşik	n-undekan	5-metilundekan	heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan)	1-metilnaftalin	siklodeken
	Kütle Fraksiyonu	0,0753	0,4957	0,4050	0,0209	0,0031
10	Bileşik	tridekan	3-metiltridekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3922	0,0076	0,0169
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T₁₀ (°C)	T₉₀ (°C)
1	18667,05	0,8021	64,03	-78,77	198,48	266,85
2	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
3	18665,87	0,8009	67,66	-63,73	202,00	266,85
4	18665,38	0,8023	74,79	-68,35	209,79	249,85
5	18665,04	0,7990	70,25	-65,62	203,82	247,90
6	18664,95	0,7998	64,43	-64,93	198,00	266,85
7	18664,02	0,8012	67,81	-63,48	202,00	266,85
8	18654,26	0,8036	74,77	-68,99	209,79	249,85
9	18663,66	0,7997	72,19	-70,45	206,00	236,85
10	18661,96	0,8002	75,40	-55,60	209,79	248,70

6. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonuç Tablo 4.19'da gösterilmektedir. Tablo 4.19 incelendiğinde en yüksek net yanma ısı değeri 18.673,47 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1082 tetradekan, 0,4832 5-etildekan, 0,3831 heksilsikloheksan, 0,0147 1-metilnaftalin ve 0,0108 siklodekan olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,7991 (60/60 °F), parlama noktası 67,95 °C, donma noktası -73,20 °C, T₁₀ sıcaklığı 202,00 °C ve T₉₀ sıcaklığı 249,85 °C olarak hesaplanmıştır.

6. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 4'ünde tetradekan 4'ünde n-pentadekan ve 2'sinde n-dodekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 3'ünde 4-metildodekan ve 1'er kez 5-etildekan, 2-metilundekan, 2-metiltridekan, 2,6-dimetildekan, 5-metilundekan, 2,7,10-trimetil-dodekan, 7-metiltridekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 3'ünde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin, 2'sinde pentilsikloheksan ve 2'sinde dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin) bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 6'sında 2-metilnaftalin 4'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 2'sinde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten 2'sinde 1-tridesen 2'sinde 1-dodesen ve 2'sinde 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien bileşiklerinin atandığı,
- 0,8051 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4817 7-metiltridekan, 0,3722 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0285 2-metilnaftalin ve 0,0012 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 75,11 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-dodekan, 0,4817 2,7,10-trimetil-dodekan, 0,3722 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0264 2-metilnaftalin ve 0,0033 1-dodesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,74 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı, 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.19: 6. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	tetradekan	5-etildekan	heksilsikloheksan	1-metilnaftalin	siklodeken
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0147	0,0108
2	Bileşik	tetradekan	4-metildodekan	pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0076	0,0179
3	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
4	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1657	0,4237	0,3596	0,0430	0,0079
5	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,2966	0,3922	0,0330	0,0048
6	Bileşik	tetradekan	5-metilundekan	cis-dekahidronaftalin	1-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,3098	0,1810	0,5002	0,0036	0,0054
7	Bileşik	n-dodekan	2,7,10-trimetil-dodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0264	0,0033
8	Bileşik	n-pentadekan	7-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0285	0,0012
9	Bileşik	tetradekan	4-metildodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
10	Bileşik	n-pentadekan	4-metildodekan	pentilsikloheksan	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,2966	0,3922	0,0244	0,0134
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18673,47	0,7991	67,95	-73,20	202,00	249,85
2	18670,09	0,7999	69,42	-72,47	203,85	249,85
3	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
4	18665,04	0,7990	70,25	-65,62	203,82	247,90
5	18663,76	0,8000	64,58	-64,66	198,00	266,85
6	18669,40	0,7952	60,79	-61,97	192,85	249,85
7	18655,04	0,8033	75,11	-67,56	209,79	249,10
8	18653,77	0,8051	69,03	-74,56	203,82	266,85
9	18653,60	0,8038	74,85	-68,84	209,79	249,85
10	18650,50	0,8032	69,55	-61,76	203,85	266,85

Tablo 4.20, 7. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonucu göstermektedir. 7. Çalıştırmanın sonuçları incelendiğinde en yüksek net yanma ısısı değeri 18.671,76 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4832 2,6-dimetildekan, 0,3722 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0153 1-metilnaftalin ve 0,0129 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8011 (60/60 °F), parlama noktası 63,60 °C, donma noktası -78,38 °C, T10 sıcaklığı 198,00 °C ve T90 sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

7. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinden;

- N-parafin olarak 8'inde n-pentadekan, 1'er kez n-dodekan ve tridekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 3'ünde 2-metilundekan 3'ünde 2,6-dimetildekan ve 1'er kez 5-etildekan, 7-metilridekan, 2,7,10-trimetil-dodekan, 3-metilridekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 3'ünde 1-heksil-3-metilsiklopentan 2'sinde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin ve 2'sinde dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin) bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 5'inde 2-metilnaftalin ve 5'inde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 4'ünde 1-tridesen 2'sinde 5-metil-2-undesen ve 2'sinde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten bileşiklerinin atandığı,
- 0,8028 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1247 n-pentadekan, 0,4832 5-etildekan, 0,3831 1-heksil-3-metilsiklopentan, 0,0036 2-metilnaftalin ve 0,0054 5-metil-2-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 75,70 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 tridekan, 0,4832 7-metilridekan, 0,3722 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0229 2-metilnaftalin ve 0,0053 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,98 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2,6-dimetildekan, 0,3831 siklododekan, 0,0159 2-metilnaftalin ve 0,0096 1-tetradesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.20: 7. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafin	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3722	0,0153	0,0129
2	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3831	0,0229	0,0108
3	Bileşik	n-pentadekan	5-etildekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	2-metilnaftalin	5-metil-2-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,4832	0,3831	0,0036	0,0054
4	Bileşik	tridekan	7-metiltridekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3722	0,0229	0,0053
5	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	1-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0285	0,0012
6	Bileşik	n-pentadekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2968	0,2966	0,3922	0,0036	0,0108
7	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	siklododekan	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0159	0,0096
8	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
9	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
10	Bileşik	n-dodekan	3-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	5-metil-2-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3722	0,0285	0,0079
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18671,76	0,8011	63,60	-78,38	198,00	266,85
2	18670,46	0,7992	64,78	-64,98	198,48	266,85
3	18669,80	0,8028	67,09	-76,30	202,00	266,85
4	18668,79	0,7990	75,70	-64,85	209,79	235,47
5	18668,53	0,8016	63,89	-77,80	198,00	266,85
6	18668,11	0,8010	69,34	-61,27	203,82	266,85
7	18668,05	0,8018	63,63	-78,98	198,00	266,85
8	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
9	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
10	18666,18	0,8001	69,81	-71,23	203,82	248,70

8. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonuç Tablo 4.21'de gösterilmektedir. Tablo 4.21 incelendiğinde en yüksek net yanma ısı değeri 18.681,53 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1274 n-pentadekan, 0,4832 2,6-dimetildekan, 0,3831 1-heksil-3-metilsiklopentan, 0,0036 1-metilnaftalin ve 0,0026 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8002 (60/60 °F), parlama noktası 63,60 °C, donma noktası -78,36 °C, T_{10} sıcaklığı 198,00 °C ve T_{90} sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

8. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 5'inde n-pentadekan 3'ünde tetradekan ve 2'sinde n-dodekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 4'ünde 2,6-dimetildekan 2'sinde 4-metildodekan ve 1'er kez 2-metiltridekan, 2-metilundekan, 6-metiltridekan, 2,9-dimetildekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 3'ünde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin, 2'sinde pentilsikloheksan ve 2'sinde 1-heksil-3-metilsiklopentan bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 6'sında 2-metilnaftalin 4'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 3'ünde 4-metil-4-undesen 3'ünde 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien ve 2'sinde 1-tridesen bileşiklerinin atandığı,
- 0,8021 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 81,54 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 tetradekan, 0,4832 4-metildodekan, 0,3831 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0153 1-metilnaftalin ve 0,0102 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,74 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı, özgül ağırlık değeri en yüksek hesaplanan temsili yakıt karışımı olduğu,
- T_{10} sıcaklığı olarak 3 kez 198,00 °C ve 3 kez 203,82 °C atandığı,
- T_{90} sıcaklığı olarak 5 kez 266,85 °C ve 3 kez 249,85 °C atandığı görülmektedir.

Tablo 4.21: 8. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafin	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	1-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1274	0,4832	0,3831	0,0036	0,0026
2	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,4817	0,3722	0,0036	0,0178
3	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0285	0,0012
4	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3722	0,0229	0,0053
5	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0244	0,0053
6	Bileşik	tetradekan	4-metildodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
7	Bileşik	tetradekan	4-metildodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0229	0,0026
8	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
9	Bileşik	n-dodekan	6-metiltridekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1274	0,4817	0,3722	0,0129	0,0057
10	Bileşik	tetradekan	2,9-dimetildekan	heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan)	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0244	0,0010
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T₁₀ (°C)	T₉₀ (°C)
1	18681,53	0,8002	63,60	-78,36	198,00	266,85
2	18677,98	0,8002	63,43	-78,35	198,00	266,85
3	18670,88	0,7994	69,94	-70,54	203,82	247,90
4	18670,36	0,8014	63,78	-78,07	198,00	266,85
5	18910,09	0,7214	76,58	-21,42	198,00	266,85
6	18894,22	0,7252	81,54	-19,22	203,82	249,85
7	18667,34	0,8005	69,75	-71,85	203,82	249,85
8	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
9	18666,68	0,8012	75,09	-66,84	209,79	246,13
10	18666,60	0,8006	69,94	-71,68	204,00	249,85

Tablo 4.22, 9. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonucu göstermektedir. 9. Çalıştırmanın sonuçları incelendiğinde en yüksek net yanma ısı değeri 18.666,94 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8021 (60/60 °F), parlama noktası 64,04 °C, donma noktası -78,74 °C, T_{10} sıcaklığı 198,48 °C ve T_{90} sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

9. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinden;

- N-parafin olarak 8'inde n-pentadekan ve 2'sinde n-dodekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafın olarak 2'sinde 5-metilundekan 2'sinde 3-metiltridekan ve 1'er kez 2-metilundekan, 2-metiltridekan, 2,7,10-trimetil-dodekan, 5-etildekan, 2,6-dimetilundekan, 2-metildodekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 3'ünde pentilsikloheksan 3'ünde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-sym-metildekalin bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 5'inde 2-metilnaftalin ve 5'inde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 2'sinde 1-tridesen 2'sinde 3-etil-4,4-dimetil-2-penten ve 1'er kez siklodeken, 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien, 1-dodesen, 5-metil-2-undesen, 1-tetradesen bileşiklerinin atandığı,
- 0,8052 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2,6-dimetilundekan, 0,3831 pentilsikloheksan, 0,0118 1-metilnaftalin ve 0,0137 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 75,01 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-dodekan, 0,4832 3-metiltridekan, 0,3831 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0020 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,74 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; net yanma ısı değeri en yüksek hesaplanan temsili yakıt karışımı olduğu,
- T_{10} sıcaklığı olarak 3 kez 203,82 °C ve 3 kez 203,85 °C atandığı,
- T_{90} sıcaklığı olarak 8 kez 266,85 °C atandığı görülmektedir.

Tablo 4.22: 9. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
2	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1657	0,4237	0,3596	0,0430	0,0079
3	Bileşik	n-pentadekan	5-metilundekan	pentilsikloheksan	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2743	0,3099	0,3922	0,0121	0,0115
4	Bileşik	n-pentadekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	siklodeken
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3922	0,0121	0,0125
5	Bileşik	n-dodekan	3-metiltridekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3831	0,0153	0,0020
6	Bileşik	n-pentadekan	5-etildekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,2966	0,3922	0,0244	0,0134
7	Bileşik	n-pentadekan	5-metilundekan	heksilsikloheksan	2-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3922	0,0076	0,0169
8	Bileşik	n-pentadekan	3-metiltridekan	pentilsikloheksan	1-metilnaftalin	5-metil-2-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0076	0,0179
9	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetilundekan	pentilsikloheksan	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0118	0,0137
10	Bileşik	n-pentadekan	2-metildodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0285	0,0012
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T₁₀ (°C)	T₉₀ (°C)
1	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
2	18665,04	0,7990	70,25	-65,62	203,82	247,90
3	18660,35	0,8022	69,39	-62,51	203,85	266,85
4	18659,89	0,8022	69,36	-62,58	203,82	266,85
5	18659,40	0,8029	75,01	-68,11	209,79	248,70
6	18655,19	0,8021	67,91	-62,79	202,00	266,85
7	18655,19	0,8033	71,18	-61,56	206,00	266,85
8	18654,74	0,8050	68,61	-76,07	203,85	266,85
9	18653,97	0,8052	68,71	-75,90	203,85	266,85
10	18653,77	0,8051	69,03	-74,56	203,82	266,85

10. Koşum'da elde edilen en iyi 10 sonuç Tablo 4.23'te gösterilmektedir. Tablo 4.23 incelendiğinde en yüksek net yanma ısı değeri 18.676,14 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı elde edildiği görülmektedir. Net yanma ısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1247 tetradekan, 0,4817 7-metiltridekan, 0,3722 pentilsikloheksan, 0,0163 2-metilnaftalin ve 0,0051 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,7991 (60/60 °F), parlama noktası 69,70 °C, donma noktası -70,96 °C, T₁₀ sıcaklığı 203,85 °C ve T₉₀ sıcaklığı 249,85 °C olarak hesaplanmıştır.

10. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 temsili yakıt karışımı içerisinde;

- N-parafin olarak 5'inde n-pentadekan 2'sinde tetradekan 2'sinde tridekan ve 1'inde n-dodekan bileşiklerinin atandığı,
- İzoparafin olarak 3'ünde 7-metiltridekan 2'sinde 5-etildekan ve 1'er kez 2,7,10-trimetildodekan, 2-metilundekan, 4-metildodekan, 2-metiltridekan, 4-metildodekan bileşiklerinin atandığı,
- Naften olarak 3'ünde pentilsikloheksan ve 2'sinde 2-metil-trans-dekalin ya da 2-sym-metildekalin bileşiklerinin atandığı,
- Aromatik olarak 7'sinde 2-metilnaftalin 3'ünde 1-metilnaftalin bileşiklerinin atandığı,
- Olefin olarak 3'ünde 1-tridesen 3'ünde 4-metil-4-undesen ve 1'er kez 5-metil-2-undesen, 1-tetradesen, 1-dodesen, pentilsikloheksan bileşiklerinin atandığı,
- 0,8050 (60/60 °F) ile en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1164 n-pentadekan, 0,4817 7-metiltridekan, 0,3722 pentilsikloheksan, 0,0256 1-metilnaftalin ve 0,0041 pentilsikloheksan olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- 75,54 °C ile en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 tridekan, 0,4832 4-metildodekan, 0,3831 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0153 1-metilnaftalin ve 0,0102 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu,
- -78,74 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı; 0,1082 n-pentadekan, 0,4832 2-metilundekan, 0,3831 1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin), 0,0153 2-metilnaftalin ve 0,0102 3-etil-4,4-dimetil-2-penten olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.23: 10. Koşum sonunda elde edilen en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
		n-Parafin	İzoparafın	Naften	Aromatik	Olefin
1	Bileşik	tetradekan	7-metiltridekan	pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,4817	0,3722	0,0163	0,0051
2	Bileşik	tridekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	5-metil-2-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0247	0,0050
3	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
4	Bileşik	tridekan	4-metildodekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
5	Bileşik	n-dodekan	2-metiltridekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1657	0,4237	0,3596	0,0430	0,0079
6	Bileşik	n-pentadekan	5-etildekan	heksilsikloheksan	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3922	0,0121	0,0125
7	Bileşik	n-pentadekan	5-etildekan	1-metil-2-pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	1-tetradesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0255	0,0042
8	Bileşik	n-pentadekan	7-metiltridekan	pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,2734	0,3099	0,3831	0,0153	0,0183
9	Bileşik	tetradekan	4-metildodekan	cis-dekahidronaftalin	2-metilnaftalin	1-dodesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,3634	0,5012	0,0036	0,0071
10	Bileşik	n-pentadekan	7-metiltridekan	pentilsikloheksan	1-metilnaftalin	pentilsikloheksan
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3722	0,0256	0,0041
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1	18676,14	0,7991	69,70	-70,96	203,85	249,85
2	18670,49	0,7997	69,80	-70,95	203,82	249,10
3	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
4	18666,58	0,7995	75,54	-65,79	209,79	235,47
5	18665,04	0,7990	70,25	-65,62	203,82	247,90
6	18664,51	0,8011	67,75	-63,60	202,00	266,85
7	18658,94	0,8039	67,36	-75,70	202,00	266,85
8	18658,24	0,8022	69,36	-62,31	203,85	266,85
9	18657,68	0,7993	60,06	-76,80	192,85	249,85
10	18654,22	0,8050	69,00	-74,66	203,85	266,85

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı geliştirilmesi çalışmalarına katkı sağlanması amacıyla Türk petrollerinden elde edilmiş ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğinin azaltılmasının; roket sınıfı kerosenler olan RP-1, RP-2'nin ve havacılık kerosenleri olan JP-5, JP-8'in şartname özelliklerine etkisi ve şartname sınırlarına yakınlığı incelenmiştir. Çalışmada; SARA analizi ya da kromatografik analiz yöntemlerinden farklı olarak kolon ile çözücü kullanılmaksızın ya da çok düşük miktarda çözücü kullanılarak ayırma yapılmış, böylece ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriği azaltılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak Ticari Silika Jel, γ -Alümina, pirinç kabuğu külünden elde edilen Silika-A, Silika-B, Silika-C numuneleri kullanılmıştır. Bu kolon dolgu maddelerinin ham kerosenin aromatik fraksiyonları ve kükürt içeriğini azaltma kapasitesi incelenmiştir. Ayrıca ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile ham kerosen beraber geçirilerek elde edilmiş kerosen numunesi; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile, sonikatörde NaOH ile işlem gördürülmüştür. Bu işlemlerin aromatik fraksiyonlara ve kükürt içeriğine etkisi incelenmiştir.

Kerosenden aromatik yapıların doyurulması amacıyla kesikli bir çelik reaktörde farklı miktarlarda ham kerosen ile, silika destekli nikel ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörleri kullanılarak hidrojenasyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen numunelerin aromatik fraksiyonları ve parafin yapıları içeriği incelenmiştir.

Tez çalışmasının diğer kısmında MATLAB programında net yanma ısısı optimize Temsili Roket Yakıtı Karışım Modelleri oluşturmak için genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. Kod geliştirilirken, Liu ve diğ. [21] kerosen havacılık yakıtları için oluşturdukları bileşim-özellik korelasyon denklemlerinden faydalanılmıştır. Literatürdeki farklı RP-1 ve RP-2 numunelerin analizlerinden belirlenen bileşikler listelenmiş, listelenen bileşikler n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin olarak gruplara ayrılmış, gruplara ayrılan bu bileşiklerin özellikleri genetik algorithmada veri seti olarak kullanılarak Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri elde edilmiştir.

Silika-A, Silika-B, Silika-C, Ticari Silika Jel, γ -Alümina numunelerine ve hidrojenasyon katalizörlerine ait 11 farklı noktadan adsorbsiyon verileri kullanılarak BET yüzey alanı sonuçları elde edilmiş, 25 farklı noktadan desorpsiyon verileri kullanılarak gözenek hacmi ve

ortalama gözenek çapı sonuçları elde edilmiştir. Sonuçlara göre; Ticari Silika Jel numunesi 337,462 m²/g ile en yüksek BET yüzey alanına ve 0,779 ml/g ile gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Silika-C numunesi 20,111 nm ile en yüksek gözenek çapına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, Silika-C numunesi ile düşük pH değerlerine kadar çalışılmasından dolayı silika taneciklerinde oluşabilecek aşınma kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Silika-A numunesi 113,448 m²/g ile en düşük BET yüzey alanına ve γ -Alümina numunesi 0,203 ml/g ile en düşük gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre; Silika-A, Silika-B ve Silika-C'nin tipik mezo gözenekli (2-50 nm) yapılara ait Tip IV izoterme sahip olduğu belirlenmiştir. Hidrojenasyon katalizörlerinden silika destekli nikel katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çapının, kizelgur destekli nikel-sülfür katalizöre göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Pirinç kabuğunun, farklı sıcaklıklarda elde edilen pirinç kabuğu küllerinin, Silika-A, Silika-B, Silika-C numunelerinin ve Ticari Silika Jel'in Termogravimetrik Analizi ve Diferansiyel Termal Analizi yapılmıştır. Pirinç kabuğunun analiz sonuçları incelendiğinde; ilk aşamadaki ağırlık kaybının yapıda absorblanan suyun kaybı olduğu, 250 °C ile 510 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybının selüloz ve ligninin ayrışması sebebiyle olduğu [141], DTA grafiğindeki 700 °C civarındaki endotermik pikin artık organik maddenin oksidasyonu nedeniyle olduğu [142] düşünülmektedir. 700 °C'de ve 1100 °C'de elde edilen pirinç kabuğu küllerinin TGA ve DTA grafikleri incelendiğinde; ilk kısımdaki düşük ağırlık kaybının su moleküllerinden kaynaklandığı, daha sonrasında ağırlık kaybının olmadığı ve 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf yapıdan kristal yapıya geçiş kaynaklı olduğu söylenebilir.

Silika-A, Silika-B, Silika-C numunelerinin ve Ticari Silika Jel'in termal analiz sonuçlarının benzer olduğu görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde; başlangıçtaki ağırlık kaybının yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin açığa çıkmasından kaynaklı ağırlık kaybı olduğu, 200 °C'den 700 °C'ye yakın aralıkta gerçekleşen ağırlık kaybı dehidroksilasyondan [143] ve kalıntı organiklerin oksidasyonundan [144] kaynaklı olduğu, DTA grafiğindeki 700 °C civarındaki ekzotermik pikin amorf silika yapısından kristal silika yapısına geçişi temsil ettiği, daha sonraki sıcaklıklarda gerçekleşen ekzotermik piklerin farklı kristalleşme yapılarına geçişi ifade ettiği [145] ve 900 °C'ye yakın bölgedeki endotermik pikin kalıntı sodyum sülfatın erimesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

700 °C’de elde edilen pirinç kabuğu külünün XRD deseninin silisyum oksitin kristobalit formu pikleri (JCDPS 82-0512) ile örtüştüğü gözlemlenmiştir. 1100 °C’de elde edilen pirinç kabuğu külünün XRD deseninde, silisyum oksit’in kristobalit formu pikleri (JCDPS 76-0939) ve tridimit formu pikleri (JCDPS 73-0335) mevcut olduğu görülmüştür. Silika-A, Silika-B, Silika-C numunelerinin ve Ticari Silika Jel’in XRD analizlerinde; $2\theta=20^\circ$ ile $2\theta=30^\circ$ aralığında elde edilen geniş pik, amorf silikayı karakterize etmektedir. Silika ile ilgili literatürdeki çalışmalarda bu aralıktaki dereceleri işaret edilmektedir. Ayrıca, pirinç kabuğu küllerinden elde edilen tüm silika numunelerinin XRD desenlerinde sodyum sülfat pikleri (JCDPS 75-0914) gözlemlenmiştir. Bu pikler, sülfat asidi ile çöktürme işleminden sonra distile su ile yeteri kadar yıkama işleminin yapılmadığını göstermektedir. Silika destekli nikel katalizörü ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün XRD desenlerinin aynı yapıda olduğu görülmüş ve nikel pikleri (JCDPS 70-1849) ile silisyum oksitin kristobalit formu piklerinin (JCDPS 77-1316) birlikte bulunduğu tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen pirinç kabuğu küllerinin, Silika-A, Silika-B, Silika-C numunelerinin, Ticari Silikanın ve hidrojenasyon katalizörlerinin FT-IR analizi sonuçları incelendiğinde literatürde belirtilen karakteristik silika bantları tespit edilmiştir. 700 °C’de elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizinde; 458 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 543 cm^{-1} ve 571 cm^{-1} ’deki bantlar Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 786 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 1031 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (TO, enine optik) titreşimlerini ve 1205 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (LO, boyuna optik) titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturduğu gözlemlenmiştir.

1100 °C’de elde edilen pirinç kabuğu külünün FT-IR analizinde; 459 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [139], 560 cm^{-1} ve 578 cm^{-1} ’deki bantlar Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 787 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 1055 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (TO, enine optik) titreşimlerini ve 1196 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (LO, boyuna optik) titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Ayrıca, 3673 cm^{-1} ’deki bant su kaynaklı O-H ve SiO-H germe titreşimleri [153] ile eşleşmektedir.

Silika-A numunesinin FT-IR analizinde; 450 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 571 cm^{-1} ’deki bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 796 cm^{-1} ’deki bant Si-O-Si

simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 966 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1058 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150] ifade etmektedir. 1637 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini göstermektedir [151].

Silika-B numunesinin FT-IR analizinde; 449 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 555 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 796 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 966 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1059 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150] ifade etmektedir. 1636 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini göstermektedir [151].

Silika-C numunesinin FT-IR analizinde; 446 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si bağ bükme titreşimlerini [148], 543 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 798 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 958 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1058 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150] ifade etmektedir. 1637 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini göstermektedir [151].

Silika-A, Silika-B ve Silika-C numunesinin FT-IR analizlerinde; Si-O-Si bağ bükme titreşimleri ve Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimleri güçlü ve belirgin pikler oluşturmuşlardır. Ayrıca, 613 cm^{-1} ve 636 cm^{-1} 'deki pikler sodyum sülfat kaynaklı SO_4 grubunun asimetrik bükme titreşimlerine aittir [154]. Bu pikler, sülfat asidi ile çöktürme işleminden sonra distile su ile yeteri kadar yıkama işleminin yapılmadığını ve yapıda eser miktarda sodyum sülfat olduğunu göstermektedir.

Ticari Silika Jel'in FT-IR analizinde; 556 cm^{-1} bant Si-O bağ germe titreşimlerini [149], 797 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si simetrik bağ germe titreşimlerini [149], 970 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153] 1055 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe (TO, enine optik) titreşimlerini [150] ifade etmektedir. Ayrıca, 1633 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini [151] ve 3673 cm^{-1} 'deki bant su kaynaklı O-H ve SiO-H germe titreşimleri [153] göstermektedir.

Silika destekli nikel katalizörünün ve kizelgur destekli nikel-sülfür katalizörünün FT-IR spektrumlarının benzer değerlerde olduğu görülmüştür. 795 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si simetrik

bağ germe titreşimlerini [149], 950 cm^{-1} 'deki bant Si-O bağ düzlem içi germe titreşimlerini [153], 1058 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si asimetrik bağ germe titreşimlerini [150], 1398 cm^{-1} 'deki bant $-\text{CH}_2$ yapısına bağlı C-H bağı simetrik bükme titreşimlerini [152], 1745 cm^{-1} 'deki bant fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklanan O-H bağ bükme titreşimlerini [151] ve 2910 cm^{-1} 'deki bant $-\text{CH}_3$ yapısına bağlı C-H bağı asimetrik germe titreşimlerini [152] göstermektedir.

Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin ^1H -NMR spektrumları TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde ve hidrojenasyon sonucu elde edilen numunelerin ^1H -NMR spektrumları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Ham kerosenin proton NMR analizi denemelerde oluşan değişimi doğru tespit edebilmek amacıyla iki yerde de yapılmıştır (EK-4). Proton NMR spektrumları Edwards'ın [139] belirttiği şekilde; kolon denemelerinde elde edilen numuneler (6 bölgede pik bulunduğundan) 6 bölgeye ayrılarak ve hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numuneler 8 bölgeye ayrılarak incelenmiştir.

Tablo 5.1: Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin ^1H -NMR spektrumlarının 6 bölgedeki yüzde değerleri.

Numune Adı	^1H NMR Bölgesi Yüzde Değeri					
	0,50–0,95 ppm arası	1,00–1,28 ppm arası	1,28–2,00 ppm arası	2,00–2,40 ppm arası	2,40–3,40 ppm arası	6,40–9,00 ppm arası
Ham Kerosen	32,09	35,88	21,65	4,39	2,46	3,53
BB Numunesi	32,63	36,80	21,71	3,73	2,11	3,02
CC Numunesi	31,56	36,92	21,76	3,93	2,55	3,28
DD Numunesi	31,66	37,02	21,53	3,99	2,52	3,29
EE Numunesi	31,77	36,67	21,68	4,07	2,49	3,33
FF Numunesi	32,31	36,85	21,66	3,83	2,25	3,10
HH Numunesi	32,44	36,69	21,71	3,84	2,21	3,11
LL Numunesi	32,78	36,51	21,97	3,86	1,96	2,92
MM Numunesi	32,47	36,53	21,77	3,90	2,19	3,14
MM-2 Numunesi	33,59	37,49	22,14	2,91	1,61	2,26
NN Numunesi	32,55	36,69	21,49	3,92	2,19	3,16
TT Numunesi	33,07	37,36	21,66	3,37	1,85	2,69
TT-1 Numunesi	32,00	35,99	21,64	4,36	2,48	3,53
TT-2 Numunesi	32,13	35,89	21,65	4,36	2,44	3,52

Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin ^1H -NMR spektrumlarının 6 bölgedeki yüzde değerleri Tablo 5.1'de gösterilmektedir. Numunlerin sonuçlarına bakıldığında; genel olarak parafinik yapıların ağırlıkta olduğu, naftanik grupların mevcut olduğu, aromatik

yapıların tek ve iki halkalı arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Ham kerosene ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 32,09 oranında gama metil grupların varlığını, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 35,88 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları olduğunu göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 21,65 oranında beta parafinik CH/CH_2 ve naftenik CH/CH_2 grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 4,39 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,46 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,53 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. Ayrıca aromatik hidrojenlerin olduğu bölge içerisinde; 6,40 ile 7,25 ppm arasındaki alanın daha fazla olduğu dolayısıyla aromatik yapılar içerisinde monoaromatik CH yapıların daha fazla olduğu, 7,25 ile 8,00 ppm arasında piklerden dolayı diaromatik CH yapıların var olduğu, 8,00 ile 9,00 ppm arasında pik bulunmadığından dolayı triaromatik CH yapılarının bulunmadığı gözlemlenmiştir.

BB numunesinin ^1H -NMR spektrumunun 6,40 ile 9,00 ppm arasındaki alan % 3,02 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. BB numunesinin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile beraber yapılan uygulamanın aromatik yapıların bir kısmını tuttuğunu göstermektedir. BB numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. Ayrıca BB numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ^1H -NMR spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.

CC, DD, EE, FF ve HH numunelerinin ^1H -NMR spektrumları BB numunesinin ^1H -NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında; aromatik hidrojen, aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranında düşüş olmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla BB numunesinin; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile, sonikatörde NaOH ile işlem görmesi aromatik fraksiyonlarında bir değişim oluşturmamıştır.

LL numunesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun 6,40 ile 9,00 ppm arasındaki alan % 2,92 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. LL numunesinin, ham kerosene ve BB numunesine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması γ -alümina dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıları daha fazla tuttuğunu göstermektedir. LL numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. Ayrıca LL numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.

TT numunesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,37 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,85 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,69 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. TT numunesinin; ham kerosene, BB ve LL numunesine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması ticari silika dolu kolondan sadece ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıları daha fazla tuttuğunu göstermektedir. TT numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranındaki düşüşte diğer numunelerden daha fazladır. Ayrıca TT numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.

TT-1 ve TT-2 numunelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ham kerosenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile karşılaştırıldığında aromatik hidrojen yapılarının % oranının değişmediği görülmektedir. Aynı ticari silika dolu kolondan 2. defa ve 3. defa ham kerosen geçirilmesinin aromatik yapıların kolonda tutunmadığını göstermektedir. Numunelerin içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranında da değişim olmaması bu durumu doğrular niteliktedir. Aynı şekilde, numunelerin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan $^1\text{H-NMR}$

spektrumu alanı ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile benzer değerlere sahiptir ve değişim olmadığını göstermektedir.

NN numunesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,92 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,19 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,16 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. NN numunesinin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması Silika-A dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıların bir kısmını tuttuğunu göstermektedir. NN numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. NN numunesi aromatik hidrojen yapıları açısından BB, LL ve TT numuneleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek % orana sahip olduğu görünmektedir. Bu durum, Silika-A dolu kolunun aromatik fraksiyonları daha düşük oranda tuttuğunu göstermektedir.

MM numunesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 3,90 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,19 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,14 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. MM numunesinin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması Silika-B dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıların bir kısmını tuttuğunu göstermektedir. MM numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH_2 yapılarının % oranındaki düşüşte bu durumu doğrular niteliktedir. MM numunesi aromatik hidrojen yapıları açısından BB, LL ve TT numuneleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek % orana sahip olduğu görünmektedir. Bu durum, Silika-B dolu kolunun aromatik fraksiyonları daha düşük oranda tuttuğunu göstermektedir. MM numunesi, NN numunesi ile karşılaştırıldığında $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun 6 bölgesinde de hemen hemen benzer değerlere sahip olduğu gözükmemektedir.

MM-2 numunesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 2,91 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,61 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH_2

yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,26 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. MM-2 numunesinin; ham kerosene, BB, LL, TT, NN ve MM numunelerine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması Silika-C dolu kolondan ham kerosen geçirilerek yapılan uygulamanın aromatik yapıları daha fazla tuttuğunu göstermektedir. MM-2 numunesi içindeki aromatik halkaların etrafındaki metil dallanması, alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının % oranındaki düşüşte diğer numunelerden daha fazladır. Ayrıca MM-2 numunesinin 0,50 ile 2,00 ppm arasında kalan ¹H-NMR spektrumu alanının ham kerosenin belirtilen aralıktaki alanı ile karşılaştırıldığında % oran olarak artış olduğu gözükmemektedir. Bu durum, aromatik fraksiyonların bir kısmının kolonda tutulması ile doğal olarak numune içerisindeki parafinik ve naftenik yapıların % oranında artış olmasına neden olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2: Hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numunelerinin ¹H-NMR spektrumlarının 8 bölgedeki yüzde değerleri.

¹ H NMR Bölge Yüzdesi	Ham Kerosen	P-11	P-12	P-21	P-22
0,50–0,95 ppm arası	38,76	17,88	27,76	17,35	25,23
1,00–1,28 ppm arası	12,62	52,04	47,52	58,11	48,43
1,28–2,00 ppm arası	33,19	15,68	8,65	9,70	9,15
2,00–2,40 ppm arası	6,88	5,31	5,03	6,13	7,02
2,40–3,40 ppm arası	2,27	0,84	0,99	0,56	1,06
3,40–4,50 ppm arası	0,12	3,88	3,33	4,35	3,87
4,50–6,40 ppm arası	0,18	0,87	0,88	0,98	0,98
6,40–9,00 ppm arası	5,98	3,49	5,84	2,82	4,26

Hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numunelerin ¹H-NMR spektrumlarının 8 bölgedeki yüzde değerleri Tablo 5.2’de gösterilmektedir. Numunelerin sonuçlarına bakıldığında; genel olarak parafinik yapıların yoğun olduğu, naftenik grupların olduğu, olefinik ve aromatik grupların çok düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir.

P-11 numunesinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 17,88 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 52,04 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 15,68 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve

naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 5,31 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 0,84 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,87 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 3,49 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. 20 ml ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune olan P-11'in ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olması ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranının daha yüksek olması hidrojenasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

P-12 numunesinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 27,76 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 47,52 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 8,65 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 5,03 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 0,99 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,88 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 5,84 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. 40 ml ham kerosenin silika destekli nikel katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune olan P-12'nin ham kerosene göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı daha düşük ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha yüksektir. Fakat P-11 numunesine göre aromatik hidrojen yapıları % oranı daha yüksek ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha düşüktür. Silika destekli nikel katalizör ile yapılan hidrojenasyonda ham kerosenin miktarını 2 katına çıkarmanın hidrojenasyon oranını düşürdüğü gözükmektedir.

P-21 numunesinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 17,35 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 58,11 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 9,70 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 5,13 oranında

aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 0,56 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,98 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 2,82 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. 20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune olan P-21'in; ham kerosene, P-11 ve P-12 numunelerine göre aromatik hidrojen yapıları % oranı daha düşük ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha yüksektir. Bu durum, 20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile yapılan hidrojenasyonunun daha etkili olduğunu göstermektedir.

P-21 numunesinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 25,23 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 48,43 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 9,15 oranında beta parafinik CH/CH₂ ve naftenik CH/CH₂ grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 7,02 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40 ile 3,40 ppm arasındaki alan % 1,06 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,98 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 4,26 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. 40 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune olan P-22'nin; ham kerosene ve P-12 numunesine göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı daha düşük ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha yüksektir. Fakat P-21 ve P-11 numunelerine göre aromatik hidrojen yapıları % oranı daha yüksek ve parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen gruplarının % oranı daha düşüktür.

Ham Kerosenin, BB, LL ve TT kerosen numunelerinin yakıt analizi sonuçları ve RP-1, RP-2, JP-5, JP-8 yakıtlarının limitleri Tablo 5.3'te gösterilmektedir. Ham Kerosen, BB numunesi ve TT numunesinin hidrokarbon tipleri dağılımı analizi sonuçları, bu numunelerin proton NMR spektrumlarını destekler niteliktedir. BB numunesinin proton NMR spektrumuna göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı ham kerosenin spektrumuna göre daha düşüktür. TT numunesinin proton NMR spektrumuna göre aromatik hidrojen yapılarının % oranı ham

kerosenin ve BB numunesinin proton NMR spektrumlarına göre daha düşüktür. Bu durum floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi sonuçlarını destekler niteliktedir. LL numunesinin proton NMR sonucu, ham kerosen ve BB numunesinin proton NMR sonucu ile karşılaştırıldığında aromatik hidrojen yapılarının % oranının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Fakat LL numunesinin floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi analizi sonucu ile belirlenen hacimce % aromatik fraksiyonları, ham kerosen ve BB numunesinden fazla çıkmıştır. Bu durum proton NMR sonucu ile örtüşmemektedir. Bu nedenle LL numunesi floresan indikatör adsorpsiyonu yöntemi analizi sonucunun hatalı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.3: Kerosen numunelerinin yakıt analizi sonuçları.

Özellik	Limitler				Ham Kerosen	BB Numunesi	LL Numunesi	TT Numunesi
	RP-1	RP-2	JP-5	JP-8				
İlk Kaynama Noktası, °C	-	-	-	-	154,5	109,7	158,3	158,8
Buharlaşma Aralığı, 10 %, °C	185 - 210		205 max		174,6	142,6	176,0	176,1
Buharlaşma Aralığı, 50 %, °C	-	-	-	-	202,0	198,6	202,5	202,7
Buharlaşma Aralığı, 90 %, °C	-	-	-	-	249,9	248,5	249,7	249,8
Sonlanma Noktası, °C	273 max		300 max		271,4	277,6	281,5	274,4
Kalıntı, %Hacim	1,5 max		1,5 max	-	1,1	0,8	0,8	0,9
Distilasyon Kayıpları, %Hacim	1,5 max		1,5 max	-	0,5	0,4	0,6	0,7
Aromatikler, % Hacim	5,0 max		25 max		18,7	14,8	23,9	13,6
Olefinler, % Hacim	2,0 max	1,0 max	-	-	1,0	1,1	1,3	1,0
Doymuşlar, % Hacim	-	-	-	-	80,3	84,1	74,8	85,4
Yoğunluk (15 °C), kg/m ³	798,5 - 814,5		788 - 845	775 - 840	801,3	786,1	796,0	794,2
Kinematik Viskozite (-34 °C), mm ² /s	16,5 max		8,5	8,0	6,384	6,742	6,974	6,961
Parlama Noktası, °C	60 min		60 min	38 min	51,5	25,0	47,5	49,5
Donma Noktası, °C	< -51,1		< -46,0	< -47,0	-46,0	-48,0	-46,0	-46,0
Net Yanma Isısı, BTU/lb	18500 min		18350 min	18400 min	18530,0	18701,6	18572,6	18658,6
Toplam Kükürt, ppm	< 30	< 0,1	< 3000	< 3000	4210	2690	2547	1450
Merkaptan Kükürt, ppm	< 3	0	< 20	< 20	102	64	9	59

Hidrokarbon tipleri dağılımı analizi yapılan 4 numuneden, yüzde aromatik fraksiyonları sonucu en düşük olan numune TT numunesidir. Proton NMR spektrumu belirlenen 14 kerosen numunesi içerisinde en düşük % aromatik hidrojen yapıları sahip MM-2 numunesidir. TT

numunesinin proton NMR spektrumunda tüm alan içerisinde 2 ppm'den sonraki alan % 8,74'tür, MM-2 numunesi için bu durum % 6,78'tir. Yani MM-2 numunesi, TT numunesinin hidrokarbon tipleri dağılımı analizi sonucu belirlenen hacimce aromatik fraksiyonları % 13,6'dan daha düşük hacimce aromatik fraksiyonlara sahiptir.

Ham kerosenin ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile beraber geçirilmesi ile elde edilen BB numunesinin aromatik yüzdesi % 14,8'e kadar düşmüştür. Bu düşüşün, ham kerosene göre distilasyon testi değerlerinde artış oluşturmaları beklenmektedir. Fakat BB numunesinde kaynamanın sonlandığı sıcaklık noktasındaki artış hariç diğer sıcaklık noktalarında azalma olmuştur. Bunun nedenin çözücü kontaminasyonu olduğu düşünülmektedir. BB numunesinin aromatik fraksiyonlardaki düşüş ham kerosene göre; yoğunlukta azalmaya, kinematik viskozitede artmaya, parlama noktası değerinde aşırı azalmaya, donma noktası değerinde azalmaya, net yanma ısısında artmaya, merkaptan kükürt ve toplam kükürt miktarında azalmaya neden olmuştur. Parlama noktasındaki aşırı düşüş, çözücü kontaminasyonundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

BB numunesinin yakıt analizi sonuçları RP-1 ve RP-2 yakıtlarının limitleri ile karşılaştırıldığında; % hacim kalıntı distilasyon değeri, distilasyon kayıpları değeri, kinematik viskozite ve net yanma ısısı değerleri sınırlar içerisinde olduğu diğer özellik sonuçlarının limitler içerisinde olmadığı görülmüştür. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm distilasyon değerlerinin, aromatik fraksiyonları içeriğinin, kinematik viskozite, donma noktası, net yanma ısısı değerlerinin ve toplam kükürt içeriğinin sınırlar içerisinde olduğu, yoğunluk, parlama noktası değerlerinin ve merkaptan kükürt içeriğinin limitler içerisinde olmadığı görülmüştür.

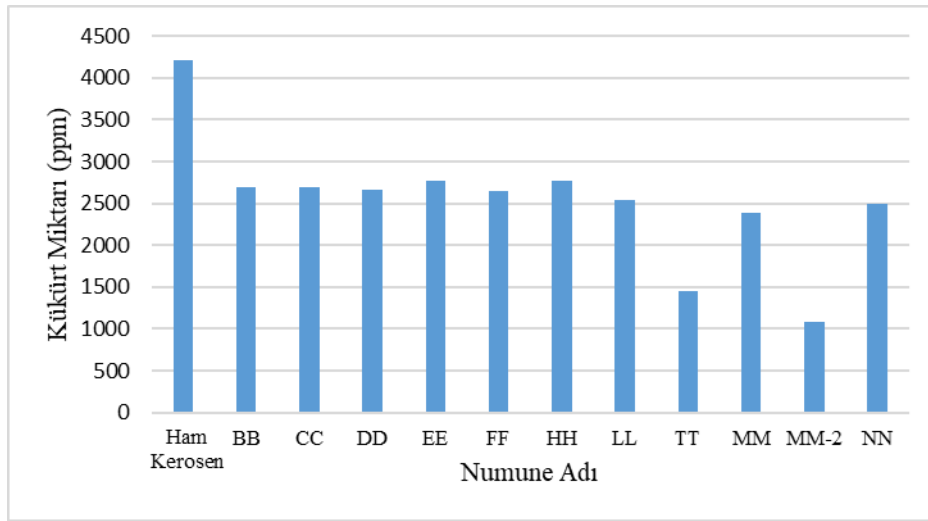
Ham kerosenin γ -alümina dolu kolondan geçirilmesi ile elde edilen LL numunesinin aromatik fraksiyonlar yüzdesinde (proton NMR sonuçları ile beraber değerlendirildiğine) düşüş olmuştur. LL numunesinin aromatik fraksiyonlarındaki bu azalma; ham kerosene göre buharlaşma sıcaklıklarında genelde artış olmasına neden olmuştur. LL numunesinin aromatik fraksiyonlardaki düşüş ham kerosene göre; yoğunlukta azalmaya, kinematik viskozitede artmaya, parlama noktası değerinde azalmaya, net yanma ısısında artmaya, merkaptan kükürt ve toplam kükürt miktarında azalmaya neden olmuştur. Aromatik fraksiyonlardaki azalma; donma noktası değerinde değişiklik oluşturmamıştır.

LL numunesinin yakıt analizi sonuçları RP-1 ve RP-2 yakıtlarının limitleri ile karşılaştırıldığında; % hacim kalıntı distilasyon değeri, distilasyon kayıpları değeri, kinematik viskozite değeri, net yanma ısısı değeri ve merkaptan kükürt içeriği (RP-1 için) sınırlar içerisinde olduğu diğer özellik sonuçlarının limitler içerisinde olmadığı görülmüştür. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm distilasyon değerlerinin, aromatik fraksiyonları içeriğinin, kinematik viskozite, yoğunluk, parlama noktası (sadece JP-8 için), net yanma ısısı değerlerinin, merkaptan kükürt ve toplam kükürt içeriğinin sınırlar içerisinde olduğu, donma noktası değerinin limitler içerisinde olmadığı görülmüştür.

Ham kerosenin ticari silika dolu kolondan geçirilmesi elde edilen TT numunesi, aromatik fraksiyonlar açısından hacimce % 13,6 'ya kadar düşmüştür. TT numunesinin aromatik fraksiyonlarındaki bu azalma, ham kerosene göre buharlaşma sıcaklıklarında genelde artış olmasına neden olmuştur. TT numunesinin aromatik fraksiyonlardaki düşüş ham kerosene göre; yoğunlukta azalmaya, kinematik viskozitede artmaya, parlama noktası değerinde azalmaya, net yanma ısısında artmaya, merkaptan kükürt ve toplam kükürt miktarında azalmaya neden olmuştur. Aromatik fraksiyonlardaki azalma; donma noktası değerinde değişiklik oluşturmamıştır.

TT numunesinin yakıt analizi sonuçları RP-1 ve RP-2 yakıtlarının limitleri ile karşılaştırıldığında; % hacim kalıntı distilasyon değeri, distilasyon kayıpları değeri, olefin fraksiyonları içeriği, kinematik viskozite ve net yanma ısısı değerleri sınırlar içerisinde olduğu diğer özellik sonuçlarının limitler içerisinde olmadığı görülmüştür. Sonuçlar JP-5 ve JP-8 limitleri ile karşılaştırıldığında; tüm distilasyon değerlerinin, aromatik fraksiyonları içeriğinin, kinematik viskozite, yoğunluk, parlama noktası (sadece JP-8 için), net yanma ısısı değerlerinin ve toplam kükürt içeriğinin sınırlar içerisinde olduğu, donma noktası değerinin ve merkaptan kükürt içeriğinin limitler içerisinde olmadığı görülmüştür.

Şekil 5.1'deki grafik tüm kerosen numunelerinin kükürt analizi sonucu belirlenen kükürt miktarını (ppm) karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Ticari silika jel dolu kolondan önce çözücü sonra ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan BB'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1520 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin ticari silika jel dolu kolondan çözücü ile beraber geçirilmesi kükürt içeriğinde % 36,1'lik bir azalma olmasını sağlamıştır.



Şekil 5.1: Kerosen numunelerinin karşılaştırmalı kükürt analizi sonuçları.

BB numunesinin montmorillonit ile işlem görmesi sonucu elde edilen CC numunesinin, BB numunesinin asit modifikasyonlu montmorillonit ile işlem görmesi sonucu elde edilen DD numunesinin, BB numunesinin çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile işlem görmesi sonucu elde edilen EE numunesinin, BB numunesinin sonikatörde NaOH ile işlem görmesi sonucu elde edilen FF numunesinin, BB numunesinin önce çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile sonra sonikatörde NaOH ile işlem görmesi sonucu elde edilen HH numunesinin kükürt içerikleri; BB numunesinin kükürt içeriği ile benzer değerlerdedir. BB numunesinin; montmorillonit ile, asit modifikasyonlu montmorillonit ile, çinko-montmorillonit (asit modifikasyonlu) ile, sonikatörde NaOH ile işlem görmesi kükürt içeriğinde kayda değer bir değişim oluşturmadığı görülmüştür.

Ticari silika dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan TT'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 2760 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin ticari silika dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 65,5'lik azalma olmasını sağlamıştır. γ -Alümina dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan LL'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1663 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin γ -alümina dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 39,5'lik azalma olmasını sağlamıştır.

Silika-A dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan NN'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1710 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-A dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 40,6'lık azalma olmasını sağlamıştır.

Silika-B dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan MM'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 1820 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-B dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 43,2'lik azalma olmasını sağlamıştır.

Silika-C dolu kolondan ham kerosen geçirilerek elde edilmiş numune olan MM-2'nin kükürt içeriği, Ham Kerosen'e göre 3130 ppm daha düşüktür. Ham kerosenin Silika-C dolu kolondan geçirilmesi kükürt içeriğinde % 74,3'lük azalma olmasını sağlamıştır. Ham Kerosen'e göre kükürt içeriğinde en fazla düşüş Silika-C numunesi dolu kolonda gerçekleşmiştir.

Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin proton NMR sonuçları ile kükürt analizi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT, MM, MM-2 ve NN numunelerinin aromatik fraksiyonların azalması; Ham Kerosen'e göre BB, LL, TT, MM, MM-2 ve NN numunelerinin kükürt içeriğinin azalmasını sağlamıştır.

Kolon denemelerinde; pirinç kabuklarının 1100 °C'de 4 saat kül fırınında tutularak oluşturulan pirinç kabuğu külünden elde edilmiş sodyum silikat çözeltisinin pH 2'ye gelene kadar 1 M sülfürik asit ilavesi ile elde edilen Silika-C numunesi, aromatik fraksiyonlar ve kükürt bileşiklerinin azaltılması açısından en iyi sonuçları vermiştir. İkinci en iyi sonuç, çözücü kullanılmaksızın Ticari Silika Jel dolu kolon uygulaması ile elde edilmiştir. En iyi sonuçların elde edildiği MM-2 ve TT kerosen numuneleri yine de RP-1 ve RP-2 yakıt sınırları içerisinde değildir. Fakat JP-8 sınırları içerisinde olduğu söylenebilir. Ham Kerosenin, aromatik fraksiyonlarının ve kükürt içeriğinin RP-1, RP-2 değerlerine düşürülmesi için kolonun polaritesini arttırıcı uygulamalar üzerinde çalışmalar sürdürülebilir.

Hidrojenasyon denemelerinde elde edilen numunelerin genel olarak parafinik grupları ham kerosene göre artmıştır. 20 ml ham kerosenin kizelgur destekli nikel-sülfür katalizör ile 5 bar H₂ başlangıç basıncında yapılan hidrojenasyon sonucu elde edilen numune olan P-21 en yüksek artış olan numunedir. Proton NMR sonuçlarına göre P-21 numunesinin; parafinik metilen, beta metil, epsilon metilen grupların % oranı ham kerosene göre 4,5 kattan daha fazladır ve aromatik hidrojen yapıları % oranı 2 kat daha düşüktür.

Ayrıca, hidrojenasyon sonunda elde edilen parafin yapıları yoğun numunelerin hepsi oda sıcaklığında katı haldedir. Bu nedenle devam eden araştırmaların kapsamı, Stanford Tahrik ve Uzay Keşif Grubu gibi çalışma takımlarının üzerinde yoğunlaştığı hibrit roket motorlarında kullanılan parafin yapıları hibrit roket yakıtlarına (SP-1) genişletilebilir.

Tez çalışmasının diğer kısmında MATLAB programında net yanma ısısı optimize Temsili Roket Yakıtı Karışım Modelleri oluşturmak için genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. Kod geliştirilirken, Liu ve diğ. [21] kerosen havacılık yakıtları için oluşturdukları bileşim-özellik korelasyon denklemlerinden faydalanılmıştır. Literatürdeki farklı RP-1 ve RP-2 numunelerin analizlerinden belirlenen bileşikler listelenmiş, sonra listelenen bileşikler n-parafin, izoparafin, naften, aromatik ve olefin olarak gruplara ayrılmış, gruplara ayrılan bu bileşiklerin özellikleri genetik algorithmada veri seti olarak kullanılarak Türk Roket Sınıfı Kerosen Yakıtı için net yanma ısısı optimize beşli temsili yakıt karışım modelleri elde edilmiştir. Meta sezgisel yöntemlerden biri olan genetik algoritma, kısa sürede optimuma yakın ya da optimum sonuç verir. Bu nedenle oluşturulan kod 100 kez çalıştırılarak sonuçlar kaydedilmiştir. En yüksek amaç fonksiyonu değerini bulan 10 koşumun en iyi sonuçları Tablo 5.4'te gösterilmektedir.

Kodun elde ettiği tüm sonuçlar içerisinde en yüksek net yanma ısısı değeri 18.681,53 BTU/lb olan temsili yakıt karışımı 8. Koşum sonucu elde edilmiştir. Net yanma ısısı en yüksek temsili yakıt karışımı; 0,1274 n-pentadekan, 0,4832 2,6-dimetildekan, 0,3831 1-heksil-3-metilsiklopentan, 0,0036 1-metilnaftalin ve 0,0026 4-metil-4-undesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir. Bu temsili yakıt karışımının; özgül ağırlığı 0,8002 (60/60 °F), parlama noktası 63,60 °C, donma noktası -78,36 °C, T_{10} sıcaklığı 198,00 °C ve T_{90} sıcaklığı 266,85 °C olarak hesaplanmıştır.

0,8058 (60/60 °F) en yüksek özgül ağırlık değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı 1. Koşum sonunda elde edilmiştir. Bu temsili yakıt karışımı; 0,2734 n-pentadekan, 0,2734 4-metildodekan, 0,3099 dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 0,0121 2-metilnaftalin ve 0,0125 1-tridesen olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir.

81,54 °C en yüksek parlama noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı 8. Koşum sonunda elde edilmiştir. Bu temsili yakıt karışımı; 0,1082 tetradekan, 0,4832 4-metildodekan, 0,3831 2-metil-trans-dekalin/2-syn-metildekalin, 0,0153 1-metilnaftalin ve 0,0102 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir.

-79,43 °C en düşük donma noktası değeri hesaplanan temsili yakıt karışımı 1. Koşum sonunda elde edilmiştir. Bu temsili yakıt karışımı; 0,0241 n-pentadekan, 0,4285 7-metiltridekan, 0,5012 1-etil-2-propilsikloheksan, 0,0370 1-metilnaftalin ve 0,0091 2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien olacak şekilde kütle fraksiyonlarına sahiptir.

Tablo 5.4: Kodun elde ettiği en iyi 10 sonuç.

Temsili Yakıt Karışımları						
Koşum		n-Parafin	İzoparafin	Naften	Aromatik	Olefin
1.	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
2.	Bileşik	tetradekan	2,6-dimetilundekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4957	0,3831	0,0110	0,0020
3.	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	heksilsikloheksan	2-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4957	0,3722	0,0048	0,0109
4.	Bileşik	tridekan	2,7,10-trimetil-dodekan	2-metil-trans-dekalin/ 2-syn-metildekalin	1-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4817	0,3922	0,0018	0,0079
5.	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	siklododekan	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0147	0,0108
6.	Bileşik	tetradekan	5-etildekan	heksilsikloheksan	1-metilnaftalin	siklodekan
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0147	0,0108
7.	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin)	1-metilnaftalin	2,2-dimetil-dekadi-3,5-dien
	Kütle Fraksiyonu	0,1164	0,4832	0,3722	0,0153	0,0129
8.	Bileşik	n-pentadekan	2,6-dimetildekan	1-heksil-3-metilsiklopentan	1-metilnaftalin	4-metil-4-undesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1274	0,4832	0,3831	0,0036	0,0026
9.	Bileşik	n-pentadekan	2-metilundekan	1-metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2-metilnaftalin	3-etil-4,4-dimetil-2-penten
	Kütle Fraksiyonu	0,1082	0,4832	0,3831	0,0153	0,0102
10.	Bileşik	tetradekan	7-metiltridekan	pentilsikloheksan	2-metilnaftalin	1-tridesen
	Kütle Fraksiyonu	0,1247	0,4817	0,3722	0,0163	0,0051
Temsili Yakıt Karışımların Özellik Değerleri						
Koşum	Net Yanma Isısı (BTU/lb)	Özgül Ağırlık (60/60 °F)	Parlama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
1.	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
2.	18676,14	0,7995	69,59	-72,61	203,82	249,85
3.	18674,25	0,7999	69,56	-72,85	203,85	249,10
4.	18673,76	0,7990	69,69	-71,15	203,82	247,90
5.	18672,89	0,7991	69,59	-71,99	203,82	246,13
6.	18673,47	0,7991	67,95	-73,20	202,00	249,85
7.	18671,76	0,8011	63,60	-78,38	198,00	266,85
8.	18681,53	0,8002	63,60	-78,36	198,00	266,85
9.	18666,94	0,8021	64,04	-78,74	198,48	266,85
10.	18676,14	0,7991	69,70	-70,96	203,85	249,85

Kodun 100 kez çalıştırılması ile elde edilen temsili yakıt karışımları içerisinde;

- N-parafin olarak en fazla n-pentadekan, 2. olarak tetradekan ve 3. olarak n-dodekan bileşiğinin atandığı,
- İzoparafin olarak en fazla 2-metilundekan, 2. olarak 5-metilundekan ve 3. olarak 2,6-dimetildekan bileşiğinin atandığı,
- Naften olarak en fazla 2-metil-trans-dekalin ya da 2-syn-metildekalin, 2. olarak dekahidro-2-metilnaftalin (2-metildekalin), 3. olarak pentilsikloheksan bileşiğinin atandığı,
- Aromatik olarak en fazla 2-metilnaftalin, 2. olarak 1-metilnaftalin bileşiğinin atandığı,
- Olefin olarak en fazla 3-etil-4,4-dimetil-2-penten, 2. olarak 1-tridesen, 3. olarak 4-metil-4-undesen bileşiğinin atandığı görülmüştür.

Kodun elde ettiği en yüksek net yanma ısısı değerine sahip temsili yakıt karışımı, Türk Roket Sınıfı Kerosen için temsili yakıt karışımı olarak denenebilir. Ya da kodun 5 grup için en fazla atadığı bileşikler içeren karışım, Türk Roket Sınıfı Kerosen için temsili yakıt karışımı olarak denenebilir. Özgül ağırlığı, parlama noktasını ve donma noktasını optimum değerler veren karışım; ihtiyaca göre özel yakıt uygulamaları için denenebilir.

Roket sınıfı hidrokarbon yakıtların içindeki doymuş moleküllerin (parafin ve naftenler) miktarlarının artırılması için, kerosenin yüksek H/C oranına olması gerekir. Roket sıvı yakıtlarının H/C oranı 2'ye ne kadar yakın olursa oluşturduğu spesifik itki (ISP) o kadar yüksek olur. Bu amaca ulaşmak için, tez kapsamında yapılan çalışmalar gerçekleşen özgün çıktılar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Tez çalışmaları kapsamında, ticari petrol rafineri uygulamalarından farklı olarak ham kerosen silika jel üzerinden geçirilerek içerisinde bulunan ve rafineri proseslerinde tamamen giderilemeyen, yapısında kükürt içeren parafinik zincir dallanmış 2-3 halkalı aromatik ve/veya hidroaromatik moleküller uzaklaştırılmıştır. Bu işlem için farklı silika yapıları sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalarımızda üretilen Silika-C ile ham kerosen içinde bulunan çok halkalı aromatik halkalı moleküllerin oranı % 36 oranında azaltılmıştır.
- Ticari petrol rafineri prosesleri ile uzaklaştırılması çok zor olan, dibenzotiyofen ve kükürt içeren diğer bileşikler, ham kerosenden farklı silika yapıları kullanılarak

adsorpsiyonla uzaklaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarımızla geliştirilen Silika-C numunesi en iyi sonucu vermiş ve bu silika numunesi ile yapılan uygulama ham kerosenin toplam kükürt miktarında % 74,3'lük azalma olmasını sağlamıştır.

- Silika-C numunesi ile yapılan kolon uygulaması ham kerosenin aromatik fraksiyonlar ve kükürt bileşiklerinin azaltılması açısından en iyi sonuçları vermiştir. Bu uygulama ile elde edilen kerosen numunesi MM-2, JP-8 askeri jet yakıtı sınır şartlarını sağlamaktadır.
- Kiselgur destekli nikel-sülfür katalizörü ile yapılan hidrojenasyon denemeleri sonucunda, ham kerosene içindeki aromatik hidrojen yapıları %52 oranında düşürülmüştür.
- Yapılan hidrojenasyon deneyleri ile, kerosenin toplam H/C oranının artması sağlanmıştır.
- MATLAB programında Türk Roket Sınıfı Kerosen için net yanma ısısı optimize Temsili Roket Yakıtı Karışım Modelleri oluşturmak amacıyla genetik algoritma kodu geliştirilmiştir. |

KAYNAKLAR

- [1] Ward, T.A., 2010, *Eerospace Propultion Systems*, John Wiley & Sons, Singapore, ISBN: 978-0-470-82497-9.
- [2]Anonim, 2004, *Brief History of Rockets*, http://www.grc.nasa.gov/WWW/K-12/TRC/Rockets/history_of_rockets.html, [Ziyaret tarihi: 1 Kasım 2020].
- [3] Nichols, R., McKelvey, T.A., Rodgers, S.L., 1997, High-energy rocket propellants, *U.S. Patent No.* 5,616,882.
- [4] Oefelein, J.C., Yang, V.J., 1993, Comprehensive review of liquid-propellant combustion instabilities in F-1 engines, *Journal of Propulsion and Power*, 9 (5) 657– 77.
- [5]Federal Business Opportunities, 2003, *Purchase Description RP-1*, <http://fs2.eps.gov/EPSTData/DLA/Synopses/12671/SP0600-03-R-0322/rp-1sol.pdf>, [Ziyaret tarihi: 1 Şubat 2020].
- [6] Ott, L.S., Hadler, A., Bruno, T.J., 2008, Variability of The Rocket Propellants RP-1, RP-2, and TS-5: Application of a Composition- and Enthalpy-Explicit Distillation Curve Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (23), 9225– 9233.
- [7] SpaceX, 2020, *Falcon User's Guide*, <https://www.spacex.com/vehicles/falcon-9/>, [Ziyaret tarihi: 06.06.2021].
- [8]Anonim, 2006, *Detail Specification Propellant-Rocket Grade Kerosene*, http://everyspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-DTL/MIL-DTL-25576E_16072/ [Ziyaret tarihi: 30.05.2018].
- [9] Türkiye Uzay Ajansı, 2021, *Milli Uzay Programı*, <https://tua.gov.tr/tr/milli-uzay-programi>, [Ziyaret tarihi: 29.05.2021].
- [10] Beşergil, B., 2009, *Yakıtlar Yağlar*, Ege Üniversitesi Yayını, İzmir.
- [11] Hussein, Q.H., Salah, M.A., Ban, A.A., Sattar, J.H., Yazan, M.A., Saad, K.I., Saba, A. Y., 2018, Hydrodesulfurization and Hydrodearomatization of Kerosene over high metal loading Ni w/ γ -Al₂O₃ Catalyst, *Journal of Petroleum Research & Studies*, Volume, Issue 21, 28-46.
- [12] Liu, G., Wang, L., Qu, H., Shen, H., Zhang, X., Zhang, S., & Mi, Z., 2007, Artificial neural network approaches on composition–property relationships of jet fuels based on GC–MS, *Fuel*, 86 (16), 2551–2559.
- [13] Huber, M.L., Lemmon, E.W., Bruno, T.J., 2009, Effect of RP-1 Compositional Variability on Thermophysical Properties, *Energy & Fuels*, 23, 5550-5555.
- [14] DeWitt, M.J., Edwards, T., Shafer, L., Brooks, D., Striebich, R., Bagley, S.P., Wornant, M.J., 2011, Effect of Aviation Fuel Type on Pyrolytic Reactivity and Deposition

Propensity under Supercritical Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 10434–10451.

- [15] Billingsley, M.C., Edwards, J.T., Shafer, L.M., Bruno, T.J., 2010, Extent and Impacts of Hydrocarbon Fuel Compositional Variability for Aerospace Propulsion Systems, *46th American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA) Joint Propulsion Conference and Exhibit*, TN, AIAA 2010-6824.
- [16] Lovestead, T.M., Windom, B.C., Riggs, J.R., Nickell, C., Bruno, T.J., 2010, Assessment of the Compositional Variability of RP-1 and RP-2 with the Advanced Distillation Curve Approach, *Energy & Fuels*, 24 (10), 5611-5623.
- [17] Gough, R.V. and Bruno T.J., 2013, Composition-Explicit Distillation Curves of Alternative Turbine Fuels, *Energy & Fuels*, 27 (1) , 294-302.
- [18] Burger, J.L., Bruno, T.J., 2012, Application of the Advanced Distillation Curve Method to the Variability of Jet Fuels, *Energy & Fuels*, 26 (6), 3661-3671.
- [19] Begue, N.J., Cramer, J.A., Von Bargaen, C., Myers, K.M., Johnson, K.J., Morris, R.E., 2011, Automated method for determining hydrocarbon distributions in mobility fuels, *Energy & Fuels*, 25 (4) 1617-1623.
- [20] Bruno, T.J., Ott, L.S., Lovestead, T.M., Huber, M.L., 2010, The composition-explicit distillation curve technique: Relating chemical analysis and physical properties of complex fluids, *Journal of Chromatography A*, 1217 (16), 2703-2715.
- [21] Liu, G., Wang, L., Qu, H., Shen, H., Zhang, X., Zhang, S., & Mi, Z., 2007, Artificial neural network approaches on composition–property relationships of jet fuels based on GC–MS, *Fuel*, 86 (16), 2551–2559.
- [22] Dagaut, P., Reuillon, M., Boettner, J., Cathonnet, M., 1994, Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: Experimental study and detailed chemical kinetic modeling, *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion*, 1994 Orleans, France, The Combustion Institute, 919–926.
- [23] Edwards, T., 2002, “Kerosene” fuels for aerospace propulsions - Composition and properties, *38th AIAA/ASME/ASE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 7-10 July 2002 Indianapolis, Indiana, AIAA 2002-3874.
- [24] Martel, C.R., 1987, *Military Jet Fuels, 1944-1987*, AFWAL-TR-87-2062, Summary Report, Aero Propulsion Laboratory, Wright Patterson AFB, OHIO.
- [25] Dukek, W.G., Winans, D.R., and Ogston, A.R., 1969, Milestones in Aviation Fuels, *AIAA Aircraft Design and Operations Meeting*, AIAA Paper No. 69-779, Los Angeles.
- [26] Maurice, L.Q., Lander, H., Edwards, T., Harrison, W.E., 2001, Advanced Aviation Fuels: A Look Ahead Via a Historical Perspective, *Fuel*, 80, 747-756.
- [27] Freschl, E., Steele, E.S., 1966, Development of the XB-70A Propulsion System, *Journal of Aircraft*, 3(2), 147–153.

- [28] Croswell, T. M., Biddle, T. B., 1992 , High Temperature Fuel Requirements and Payoffs, Aviation Fuel: Thermal Stability Requirements, ASTM STP 1138, Perry W. Kirklin and Peter David, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [29] Pustыrev, O., 1993, Aviation Fuel in the Russian Federation, Proceedings of the Second International Symposium on Aviation Turbine Fuel Specifications, May 1993.
- [30] Ragozin, N. A., 1961, *Jet Propulsion Fuels*, Pergamon Press, New York.
- [31] Yin, Y., Zhu, Y., Xiong, C., Pan, Y., 2012, Preparation and performance evaluation of the RP-3 modified aviation fuel, *Chemical Engineering*. 6, 10–24.
- [32] Zheng, D., Yu, W., Zhong, B., 2015, RP-3 Aviation Kerosene Surrogate Fuel and the Chemical Reaction Kinetic Model, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 31 (4), 636–642.
- [33] Mehta, G., Stone, W., Ingram, C., Bai, S.D., Sanders, T., 1995, Comparative Testing of Russian Kerosene and RP-1, *31st AIAA/ASMUSAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 10-12 July 1995 San Diego, CA, AIAA 95-2962.
- [34] Irvine, S.A., Schoettmer, A.K., Bates, R.W., 2004, History of Sulfur Content Effects on the Thermal Stability of RP-1 Under Heated Conditions, *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 11-14 July 2004 Fort Lauderdale, FL, AIAA-2004-3879.
- [35] Defense Energy Supply Center, "Survey of Jet Fuels (1990-1996)," June 1998.
- [36] Farmer, R.C., Anderson, P.G., Cheng, G.C., Myruski, B.L., Pike, R.W., 1997, *Propulsion Chemistry for CFD Applications, Final Report SECA-FR-97-08*, SECA Inc., Huntsville, AL.
- [37] Lovestead, T.M., Bruno, T.J., 2009, A Comparison of the Hypersonic Vehicle Fuel JP-7 to the Rocket Propellants RP-1 and RP-2 with the Advanced Distillation Curve Method, *Energy & Fuels*, 23 (7), 3637 - 3644.
- [38] Ferreira, P. S., Madeira, N. C. L., Folli, G. S., Romão, W., Filgueiras, P. R., & Kuster, R. M., 2020, SAP fractions from light, medium and heavy oils: Correlation between chemical profile and stationary phases, *Fuel*, 274, 117866.
- [39] Snyder, L. R., 1961, Applications of Linear Elution Adsorption Chromatography to the Separation and Analysis of Petroleum. I. Compound Class Separations over Alumina and Silica, *Analytical Chemistry*, 33 (11), 1527–1534.
- [40] Jewell, D. M., Weber, J. H., Bunger, J. W., Plancher, H., & Latham, D. R., 1972, Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates, *Analytical Chemistry*, 44(8), 1391–1395.
- [41] Riazi M.R., 2007, *Characterization and properties of petroleum fractions*, ASTM International, West Conshohocken, PA.

- [42] Speight J.G., 2002, *Handbook of petroleum product analysis*, 3th ed., Wiley-Interscience, New York.
- [43] Yashin Y. I., 1982, Selectivity of liquid-adsorption chromatography. on hydroxylated silica gel with nonpolar and polar eluents, *Chromatographia*, 16 (1), 368–731.
- [44] Bastow, T.P., Van Aarssen, B.G., Lang, D., 2007, Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum, *Organic Geochemistry*, 38 (8), 1235–1250.
- [45] Jiang, C., Li, M., Van Duin, A.C., 2000, Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography, *Organic Geochemistry*, 31 (7-8), 751–756.
- [46] Fowler, M., Stasiuk, L., Hamblin, A., Hawkins, D., Knight, I., 1995. Petroleum geochemistry and hydrocarbon potential of Cambrian and Ordovician rocks of western Newfoundland, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 43 (2), 187–213.
- [47] Later, D.W., Lee, M.L., Bartle, K.D., Kong, R.C., Vassilaros, D.L., 1981, Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels, *Analytical Chemistry* 53 (11), 1612–1620.
- [48] Carbognani, L., Duarte, D., Rosales, J., Villalobos, J., 1998, Isolation and characterization of paraffinic components from Venezuelan asphalts: effects of paraffin dopants on rheological properties of some asphalts, *Petroleum Science and Technology*, 16 (9-10), 1085–1111.
- [49] Carbognani, L., Orea, M., 1999, Studies on large crude oil alkanes. I. High temperature liquid chromatography, *Petroleum Science and Technology*, 17 (1-2), 165–187.
- [50] Carbognani, L., Izquierdo, A., 1989, Preparative and automated compound class separation of Venezuelan vacuum residua by high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 484, 399–408.
- [51] Davankov, V.A., Semechkin, A.V., 1977, Ligand-exchange chromatography, *Journal of Chromatography A*, 141 (3), 313–353.
- [52] Fan, T., Buckley, J.S., 2002, Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils, *Energy & Fuels*, 16 (6), 1571–1575.
- [53] Bennett, B., Larter, S., 2000, Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion-silica solid-phase extraction, *Analytical Chemistry*, 72 (5), 1039–1044.
- [54] Straka, P., Maxa, D., & Staš, M., 2018, A novel method for the separation of high-molecular-weight saturates from paraffinic petroleum based samples, *Organic Geochemistry*, 128, 63-70.
- [55] Zaki, T., Mohamed, N. H., Nessim, M. I., & El Salam, H. A., 2013, Characterization and application of nano-alumina sorbents for desulfurization and dearomatization of Suez crude petrolatum, *Fuel Processing Technology*, 106, 625–630.

- [56] Alzaga, R., Montuori, P., Ortiz, L., Bayona, J. M., & Albaigés, J., 2004, Fast solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry procedure for oil fingerprinting, *Journal of Chromatography A*, 1025(1), 133–138.
- [57] Gang, W., Yaoshun, W., Jingxin, F., Chunming, X., Jinsen, G., 2011, Reactive characteristics and adsorption heat of Ni/ZnO, SiO₂, Al₂O₃ adsorbent by reactive adsorption desulfurization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (22), 12449–12459.
- [58] Javadli, R., De Klerk, A., 2012, Desulfurization of heavy oil, *Applied Petrochemical Research*, 1, 3–19.
- [59] Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, M.C., Perez-Presas, P., Fierro, J.L.G., 2010, Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (7), 879–890.
- [60] Seredych, M., Bandosz, T.J., 2010. Adsorption of dibenzothiophenes on nanoporous carbons: identification of specific adsorption sites governing capacity and selectivity, *Energy & Fuels*, 24 (6), 3352–3360.
- [61] Marin-Rosas, C., Rami' rez-Verduzco, L.F., Murrieta-Guevara, F.R., Herna' ndez-Tapia, G., Rodriguez-Otal, L.M., 2010, Desulfurization of low sulfur diesel by adsorption using activated carbon: adsorption isotherms, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (9), 4372–4376.
- [62] McKinley, S.G., Angelici, R.J., 2003, Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on Ag⁺/SBA-15 and Ag⁺/SiO₂, *Chemical Communications*, 20, 2620–2621.
- [63] Salem, A.B.S.H., 1994, Naphtha desulfurization by adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (2), 336–340.
- [64] Salem, A.B.S.H., Hamid, H.S., 1997, Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents, *Chemical Engineering & Technology*, 20 (5), 342–347.
- [65] Weitkamp, J., Schwark, M., Ernst, S., 1991, Removal of thiophene impurities from benzene by selective adsorption in zeolite ZSM-5, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 1133–1134.
- [66] Velu, S., Ma, X., Song, C., 2003, Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (21), 5293–5304.
- [67] Hernandez, M., Ralph, T.Y., 2003, Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (1), 123–129.
- [68] Wang, Y., Yang, F.H., Yang, R.T., Heinzl, J.M., Nickens, A.D., 2006, Desulfurization of high-sulfur jet fuel by π -complexation with copper and palladium halide sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (22), 7649–7655.

- [69] Wang, Y., Yang, R.T., 2007, Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration, *Langmuir*, 23 (7), 3825–3831.
- [70] Wang, Y., Yang, R.T., Heinzl, J.M., 2008, Desulfurization of jet fuel by π -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials, *Chemical Engineering Science*, 63 (2), 356–365.
- [71] Wang, Y., Yang, R.T., Heinzl, J.M., 2008, Desulfurization of jet fuel JP-5 light fraction by MCM-41 and SBA-15 supported cuprous oxide for fuel cell applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (1), 142–147.
- [72] Mikhail, S., 1970, *Evaluation of Egyptian clays in petroleum refining by adsorption*, Cairo University, Cairo.
- [73] Mikhail, S., Zaki, T., Khalil, L., 2002, Desulphurization by economically adsorption technique, *Applied Catalysis A: General*, 227 (1-2), 265–278.
- [74] Occelli, M.L., Landau, S.D., Pinnavaia, T.J., 1984, Cracking selectivity of a delaminated clay catalyst, *Journal of Catalysis*, 90 (2), 256–260.
- [75] Tang, X., Meng, X., Shi, L., 2011, Desulfurization of model gasoline on modified bentonite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (12), 7527–7533.
- [76] Ahmad, W., Ahmad, I., Ishaq, M., & Ihsan, K., 2013, Adsorptive desulfurization of kerosene and diesel oil by Zn impregnated montmorillonite clay. *Arabian Journal of Chemistry*. 10, 3263–3269.
- [77] Wang, W., Wang, S., Wang, Y., Liu, H., Wang, Z., 2007, A new approach to deep desulfurization of gasoline by electrochemically catalytic oxidation and extraction, *Fuel Processing Technology*, 88 (10), 1002–1008.
- [78] Lo, W.-H., Yang, H.-Y., & Wei, G.-T., 2003, One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids, *Green Chemistry*, 5 (5), 639-642.
- [79] L. Z. Pilon, 2007, *Interfacial Properties of Petroleum Products*, CRC Press, Boca Raton.
- [80] Shakirullah, M., Ahmad, I., Ahmad, W., & Ishaq, M., 2010. Desulphurization study of petroleum products through extraction with aqueous ionic liquids, *Journal of the Chilean Chemical*, 55 (2), 179-183.
- [81] Changlong, Y., Genquan, Z., Daohong, X., D., 2002, A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline fraction produced in China: Part 2. The distribution of sulfur compounds in full-range FCC and RFCC naphthas, *Fuel Processing Technology*, 79 (2), 135-140.
- [82] Si-Hyun, L., Cheong, S. C., 2000, Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds, *Fuel Processing Technology*, 64 (1-3), 141-153.

- [83] Anonim, 2021, *Hidrojenasyon*, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojenasyon>, [Ziyaret Tarihi: 10 Mart 2021].
- [84] Beşergil, B., 2007, *Hampetrolden Petrokimyasallara El Kitabı*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 9789750176203.
- [85] Hsu, C.S. and Robinson, P.R., 2006, *Practical Advances in Petroleum Processing Vol I and II*, Springer, New York.
- [86] Parkash, S., 2003, *Refining Processes Handbook*, Elsevier, Burlington MA, ISBN: 0-7506-7721-X.
- [87] Şuşoğlu, İ., 2019, *Kullanılmış Kobalt-Molibden Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizörünün Nitrik Asitli Çözeltilerde Çözüldürülmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü,
- [88] Domínguez-Crespo, M.A., Díaz-García, L., Arce-Estrada, E.M., Torres-Huerta, A.M., & Cortéz-De la Paz, M.T., 2006, Study to improve the quality of a Mexican straight run gasoil over NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Surface Science*, 253 (3), 1205–1214.
- [89] Flessner, U., Integrated hydroprocessing solutions in refinery operations, *6th International Downstream Technology Conference & Exhibition*, Geneva, 9-10 March 2005.
- [90] Sapre, A.V., ExxonMobil Advanced Catalyst Technology: a key to future clean fuels and Premium lubricants, *6th International Downstream Technology Conference & Exhibition*, Geneva, 9-10 March 2005.
- [91] Sapre, A.V., Advanced distillate hydroprocessing technology, *4th Oil Refining & Petrochemicals in the Middle East Conference*, Abu Dhabi, 28 Jan 2003.
- [92] Yıldız, S., Balaydın, İ. ve Ulucan, Ç., 2007, Pirinç kabuğu külünün beton dayanımına etkisi, *Firat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19, 85-91.
- [93] Mazlum, F., 1989, Pirinç kabuğu külünün puzzolanik özellikleri ve külün çimento harcının dayanıklılığına etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [94] Kuşkonmaz N., 1993, Pirinç kabuğundan silisyum nitrür tozunun sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [95] Della, V.P., & Ku, I., 2002, Rice Husk Ash As An Alternate Source For Active Silica Production, *Materials Letters*, 57, 818–821.
- [96] Sun, L., & Gong, K., 2001, Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (25), 5861–5877.
- [97] Bakırcıoğlu, D., 2004, Pirinç kabuğu ve külü üzerinde bazı eser elementlerin adsorpsiyonun ve desorpsiyonun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

- [98] Nair, D.G., Fraaij, A., Klaassen, A.A.K., & Kentgens, A.P.M., 2008, A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes, *Cement and Concrete Research*, 38 (6), 861–869.
- [99] Yapıcı, E., 2019, Pirinç kabuğu silikasından magnezyum ve alüminyum-potasyum katkılı silika aerojellerin üretimi, karakterizasyonu, optimizasyonu ve gıda katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [100] Kalapathy, U., 2000, A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Bioresource Technology*, 73 (3), 257–262.
- [101] Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., & Ng, E.-P., 2014, The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 316–323.
- [102] Zhang, M.-H., Malhotra, V.M., 1996, High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. *ACI Materials Journal*, 93, 629–636.
- [103] Santana Costa, J.A., & Paranhos, C.M., 2018, Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes, *Journal of Cleaner Production*, 192, 688–697.
- [104] Petr, V., Gozdem, K., 2020, A review of aviation turbine fuel chemical composition-property relations, *Fuel*, 268, 117391.
- [105] Cookson, D. J., Latten, J. L., Shaw, I. M., & Smith, B. E., 1985, Property-composition relationships for diesel and kerosene fuels, *Fuel*, 64 (4), 509–519.
- [106] Cookson, D.J., Lloyd, C.P., Smith, B.E., 1987, Investigation of the chemical basis of kerosene (jet fuel) specification properties, *Energy & Fuel*, 1 (5), 438–447.
- [107] Cookson, D.J., Lloyd, C.P., Smith, B.E., 1988, Investigation of the chemical basis of diesel fuel properties, *Energy & Fuel*, 2 (6), 854–860.
- [108] Cookson, D.J., Smith, B.E., & Johnston, R.R.M., 1993, Relationships between diesel fuel ignition quality indicators and composition, *Fuel*, 72 (5), 661–664.
- [109] Cookson, D.J., Iliopoulos, P., & Smith, B.E., 1995, Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling range, *Fuel*, 74 (1), 70–78.
- [110] Cookson, D.J., & Smith, B.E., 1990, Calculation of jet and diesel fuel properties using carbon-13 NMR spectroscopy, *Energy & Fuels*, 4 (2), 152–156.
- [111] Cookson, D.J., & Smith, B.E., 1992, Observed and predicted properties of jet and diesel fuels formulated from coal liquefaction and Fischer-Tropsch feedstocks, *Energy & Fuels*, 6 (5), 581–585.
- [112] Caswell, K.A., Glass, T.E., Swann, M., & Dorn, H.C., 1989, Rapid prediction of various physical properties for middle distillate fuels utilizing directly coupled liquid

- chromatography/proton nuclear magnetic resonance, *Analytical Chemistry*, 61 (3), 206–211.
- [113] Fodor, G.E., & Kohl, K.B., 1993, Analysis of middle distillate fuels by midband infrared spectroscopy, *Energy & Fuels*, 7 (5), 598–601.
- [114] Gómez-Carracedo, M.P., Andrade, J.M., Calviño, M., Fernández, E., Prada, D., & Muniategui, S., 2003, Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry☆, *Fuel*, 82 (10), 1211–1218.
- [115] Yang, H., Ring, Z., Briker, Y., McLean, N., Friesen, W., & Fairbridge, C., 2002, Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC–MS, *Fuel*, 81 (1), 65–74.
- [116] Yang, H., Briker, Y., Szykarczuk, R., Ring Z., 2004, Prediction of density and cetane number of diesel fuel from GC-FIMS and PIONA hydrocarbon composition by neural network, *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49, 81–83.
- [117] Kehimkar, B., Hoggard, J.C., Marney, L.C., Billingsley, M.C., Fraga, C.G., Bruno, T.J., & Synovec, R.E., 2014, Correlation of rocket propulsion fuel properties with chemical composition using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry followed by partial least squares regression analysis, *Journal of Chromatography A*, 1327, 132–140.
- [118] Shi, X., Li, H., Song, Z., Zhang, X., & Liu, G., 2017, Quantitative composition-property relationship of aviation hydrocarbon fuel based on comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detector, *Fuel*, 200, 395–406.
- [119] Goldberg, D.E., 1989, *Genetic algorithms in Search, Optimization & Machine Learning*, Addison Wesley, Boston, ISBN-13: 978-0201157673.
- [120] Huber, M.L., Lemmon, E.W., Ott, L.S., & Bruno, T.J., 2009, Preliminary Surrogate Mixture Models for the Thermophysical Properties of Rocket Propellants RP-1 and RP-2, *Energy & Fuels*, 23 (6), 3083–3088.
- [121] Dagaut, P., Reuillon, M., Boettner, J.-C., & Cathonnet, M., 1994, Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: Experimental study and detailed chemical kinetic modeling, *Symposium (International) on Combustion*, 25 (1), 919–926.
- [122] Edwards, T., & Maurice, L.Q., 2001, Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels, *Journal of Propulsion and Power*, 17 (2), 461–466.
- [123] Huber, M.L., Lemmon, E.W., & Bruno, T.J., 2010, Surrogate Mixture Models for the Thermophysical Properties of Aviation Fuel Jet-A, *Energy & Fuels*, 24 (6), 3565–3571.
- [124] Slavinskaya, N.A., Zizin, A., & Aigner, M., 2010, On Model Design of a Surrogate Fuel Formulation, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 132 (11), 111501–111512.

- [125] Fan, X., Yu, G., 2006, Analysis of thermophysical properties of Daqing RP-3 aviation kerosene, *Journal of Propulsion Technology*, 27 (2), 187–192.
- [126] Liu, Y., Liu, Y., Chen, D., Fang, W., Li, J., Yan, Y., 2018, A Simplified Mechanistic Model of Three-Component Surrogate Fuels for RP-3 Aviation Kerosene, *Energy & Fuels*, 32 (9), 9949–9960.
- [127] Zheng, D., Yu, W.-M., Zhong, B.-J., 2015, RP-3 aviation kerosene surrogate fuel and the chemical reaction kinetic model, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 31(4), 636–642.
- [128] Yi, R., Chen, X., & Chen, C.P., 2019, A Surrogate for Emulating Physicochemical and Kinetics Characteristics of RP-3 Aviation Fuel, *Energy & Fuels*, 33 (4), 2872–2879.
- [129] Luning Prak, D.J., Mungan, A.L., Cowart, J.S., & Trulove, P.C., 2018, Densities, Viscosities, Speeds of Sound, Bulk Moduli, Surface Tensions, and Flash Points of Binary Mixtures of Ethylcyclohexane or Methylcyclohexane with n-Dodecane or n-Hexadecane at 0.1 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63 (5), 1642–1656.
- [130] Wu, Y., Modica, V., Yu, X., & Grisch, F., 2018, Experimental Investigation of Laminar Flame Speed Measurement for Kerosene Fuels: Jet A-1, Surrogate Fuel, and Its Pure Components, *Energy & Fuels*, 32 (2), 2332–2343.
- [131] Kundu, P., Deur, J., 1993, A simplified reaction mechanism for calculation of emissions in hydrocarbon (Jet-A) combustion, *29th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, June 28–30 1993 Monterey, CA, AIAA-93-2341.
- [132] Wang, T.-S., 2001, Thermophysics Characterization of Kerosene Combustion, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 15 (2), 140–147.
- [133] Patterson, P.M., Kyne, A.G., Pourkashanian, M., Williams, A., & Wilson, C.W., 2001, Combustion of Kerosene in Counterflow Diffusion Flames, *Journal of Propulsion and Power*, 17 (2), 453–460.
- [134] Wood, C.P., McDonell, V.G., Smith, R.A., and Samuelson, G.S., 1989, Development and Application of a Surrogate Distillate Fuel, *Journal of Propulsion and Power*, 5 (4), 399–405.
- [135] Schulz, W.D., 1993, Oxidation Products of a Surrogate JP-8 Fuel, *Journal of Propulsion and Power*, 9 (1), 5–9.
- [136] Farmer, R.C., Anderson, P.G., Cheng, G.C., Myruski, B.L., Pike, R.W., 1997, *Propulsion chemistry for CFD applications*, Contract No. NAS8-40574 Final Report, SECA Inc., Huntsville, AL.
- [137] Nadkarni, R.A.K., 2007, *Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants 2nd Edition*, ASTM International, West Conshohocken (PA), ISBN 978-0-8031-4274-9

- [138] Haktanır, M., 2019, *Petrol Kalıntısının Yapı ve Dönüşüm Reaksiyonlarının Nitelik ve Moleküler Düzeyde Modellenmesi*, Doktora, T.C. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- [139] Edwards, J.C., 2011, A Review of applications of NMR spectroscopy in the Petroleum Industry, *Spectrosc. Anal. Pet. Prod. Lubr*, 16, 423 – 472.
- [140] Saraç, N., 2018, *Silika Esaslı Doğal Hammadde ve Atıklardan Aerojel Tozu Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, T.C. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [141] Carmona, V.B., Oliveira, R.M., Silva, W.T.L., Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M., 2013, Nanosilica from rice husk: extraction and characterization, *Ind. Crop. Prod.* 43, 291-296.
- [142] Raabe, J., De Souza Fonseca, A., Bufalino, L., Ribeiro, C., Martins, M.A., Marconcini, J.M., Tonoli, G.H.D., 2014, Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers, *Carbohydr. Polym.*, 114, 424- 431.
- [143] Zhuravlev, L.T., 2000, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces*, 173, 1-38.
- [144] Gui-Mei, G., Da-Rui, L., Hai-Feng, Z., Lian-Chun, Z., Shu-Cai, G., 2010, Preparation of silica aerogel from oil shale ash by fluidized bed drying, *Powder Technology*, 283-287.
- [145] Ramadhansyah, P.J., Mahyun, A.W., Salwa, M.Z., Abu Bakar, B.H., Megat Johari, M.A. ve Won İbrahim, M.H., 2012, Thermal Analysis and Pozzolanı Index of Rice husk Ash at Different Grinding Time, *International Conference on Advances Science and Contemporary Engineering*, Jakarta, Endonezya, 24-25 October.
- [146] Xiaodong, W., Maohong, F., Gang, T., Xiaodong, S., 2018, A novel low-cost method of silica aerogel fabrication using fly ash and trona ore with ambient pressure drying technique, *Powder Technology*, 310-322.
- [147] Ting, Z., Lunlun, G., Xudong, C., Yueleı, P., Congcong, L., Heping, Z., 2018, Preparation and characterization of silica aerogels from by-product silicon tetrachloride under ambient pressure drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387-393.
- [148] Bertoluzza, A., Fagnano, C., Antonietta Morelli, M., Gottardi, V., & Guglielmi, M., 1982, Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48 (1), 117–128.
- [149] Brinker, C. J., Scherer, G. W., 1990, *Sol–gel Science*, The Physics and Chemistry of Sol–gel Processing, Academic, New York, 581–585.
- [150] Duran, A., Fernandez Navarro, J. M., Casariego, P., & Joglar, A., 1986, Optical properties of glass coatings containing Fe and Co, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82 (1-3), 391–399.
- [151] Socrates, G., 2001, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, third ed., Wiley.

- [152] Günzler, H., Gremlich, H. U., 2002, *IR spectroscopy: An Introduction*, Wiley-VCH, Berlin, pp. 178–183.
- [153] Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V., Rao, J. L., 2004, EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (11), 2441–2448.
- [154] Periasamy, A., Muruganand, S., and Palaniswamy, M., 2009, Vibrational studies of Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaHSO_4 and KHSO_4 crystals, *Rasayan Journal of Chemistry*, 2(4), 981–989.



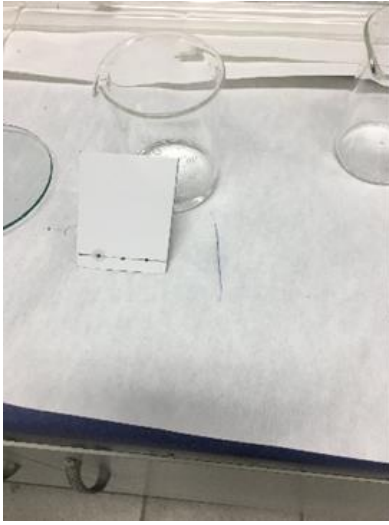
EKLER**EK 1 - Literatürdeki RP-1 ve RP-2 Numunelerinin Analizlerinden Oluşturulan Bileşik Kütüphanesi.**

	Bileşik	CAS Numarası	Grup	Kaynama Noktası (°C)
1	Nonan	111-84-2	n-Parafin	150,76
2	N-Undekan	1120-21-4	n-Parafin	195,93
3	N-Dodekan	112-40-3	n-Parafin	215,85
4	Tridekan	629-50-5	n-Parafin	235,47
5	N-Dekan	124-18-5	n-Parafin	174,05
6	Hekzadekan	544-76-3	n-Parafin	280,85
7	N-Pentadekan	629-62-9	n-Parafin	266,85
8	Tetradekan	629-59-4	n-Parafin	249,85
9	2,7-Dimetiloktan	1072-16-8	İzoparafin	159,88
10	3-Metildekan	13151-34-3	İzoparafin	190,00
11	5-Metilundekan	1632-70-8	İzoparafin	206,00
12	2-Metildekan	6975-98-0	İzoparafin	189,19
13	2-Metiltridekan	1560-96-9	İzoparafin	247,90
14	3-Metiltridekan	6418-41-3	İzoparafin	248,70
15	4-Metildodekan	6117-97-1	İzoparafin	227,67
16	2-Metildodekan	1560-97-0	İzoparafin	229,50
17	2-Metilundekan	7045-71-8	İzoparafin	198,48
18	3-Metilundekan	1002-43-3	İzoparafin	210,80
19	5-Metildodekan	17453-93-9	İzoparafin	226,54
20	2,4-Dimetilnonan	17302-24-8	İzoparafin	178,00
21	5-Metilnonan	15869-85-9	İzoparafin	165,15
22	2-Metilnonan	871-83-0	İzoparafin	167,00
23	2,6-Dimetilnonan	17302-28-2	İzoparafin	179,00
24	2,6-Dimetildekan	13150-81-7	İzoparafin	198,00
25	6-Metiltridekan	13287-21-3	İzoparafin	246,13
26	2,6-Dimetilundekan	17301-23-4	İzoparafin	222,81
27	2,9-Dimetildekan	1002-17-1	İzoparafin	204,00

	Bileşik	CAS Numarası	Grup	Kaynama Noktası (°C)
28	7-Metiltridekan	26730-14-3	İzoparafin	234,20
29	5-Etildekan	17302-36-2	İzoparafin	202,00
30	2,7,10-Trimetildodekan	74645-98-0	İzoparafin	249,10
31	2,10-Dimetilundekan	17301-27-8	İzoparafin	218,25
32	Pentilsikloheksan	4292-92-6	Naften	203,85
33	Heksilsikloheksan	4292-75-5	Naften	224,71
34	Heptilsikloheksan (1-Sikloheksilheptan)	5617-41-4	Naften	236,85
35	1,3,5-Trimetilsikloheksan	1795-26-2	Naften	140,55
36	Trans-Dekahidronaftalin	493-02-7	Naften	186,85
37	Cis-Dekahidronaftalin	493-01-6	Naften	192,85
38	Siklododekan	294-62-2	Naften	232,30
39	1-Metildekahidronaftalin (1-Metildekalin)	2958-75-0	Naften	210,00
40	1-Metil-2-Pentilsikloheksan	54411-01-7	Naften	217,25
41	1-Etil-2-Propilsikloheksan	62238-33-9	Naften	192,81
42	1-Heksil-3-Metilsiklopentan	61142-68-5	Naften	215,20
43	Dekahidro-2-Metilnaftalin (2-Metildekalin)	2958-76-1	Naften	209,79
44	2-Metil-Trans-Dekalin	1000152-47-3	Naften	203,82
45	2-Syn-Metildekalin	1000155-85-6	Naften	203,82
46	1-Metilnaftalin	90-12-0	Aromatik	241,85
47	2-Metilnaftalin	91-57-6	Aromatik	240,85
48	1-Dodesen	112-41-4	Olefin	213,05
49	1-Tetradesen	1120-36-1	Olefin	251,05
50	1-Tridesen	2437-56-1	Olefin	231,85
51	3-Etil-4,4-Dimetil-2-Penten	53907-59-8	Olefin	134,14
52	2,2-Dimetil-Dekadi-3,5-Dien	55638-50-1	Olefin	210,60
53	5-Metil-2-Undesen	56851-34-4	Olefin	207,40
54	4-Metil-4-Undesen	61142-40-3	Olefin	211,40
55	Siklodeken	3618-12-0	Olefin	193,30

EK 2 - Çözücü Belirleme Çalışmaları.

Aşağıda gösterildiği şekilde ince tabaka kromatografisi ile tez kapsamında kullanılacak uygun çözücü belirlenmiştir. Sabit faz olarak Silika Jel kaplı ince tabakanın işaretli kısmına ham kerosen damlatıldı (a) ve sonra mobil faz içerisine yerleştirildi (b). Daha sonra florasan analizi için UV kaynağı (c) ile mobil faz performansı gözlemlendi. Mobil faz olarak kloroform (d), hekzan (e) ve n-heptan (f) kullanıldı. Faz ayırmını en iyi n-heptanın yaptığı görüldü ve n-heptan tez çalışmasında çözücü olarak belirlendi.



(a)



(b)



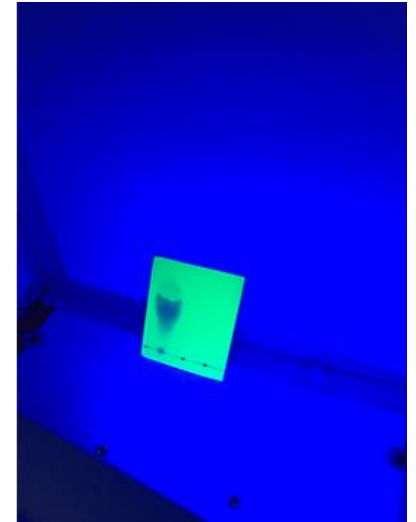
(c)



(d)



(e)



(f)

EK 3 - Proton NMR Analizi Öncesinde Kerosen Numunelerin Aromatik Fraksiyonları Takibi.

Proton NMR analizi öncesinde, kerosen numunelerinin aromatik fraksiyonlarındaki azalma aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi IROX 2000 Yakıt Analizörü (MiD-FTIR spektrometresi) ile yapılmıştır. IROX 2000, C₇-C₁₀ arası bileşiklerin değişimini tespit ettiğinden benzin ve dizel yakıtlar için uygun bir analizördür. Bu analizör; kerosen numunelerin aromatik fraksiyonlarında gerçekleşen değişimin yönü (azalma olup olmadığı) hakkında hızlı ve pratik olarak fikir verdiğinden proton NMR analizleri öncesinde kullanılmıştır.



(a)



(b)



(c)



(f)



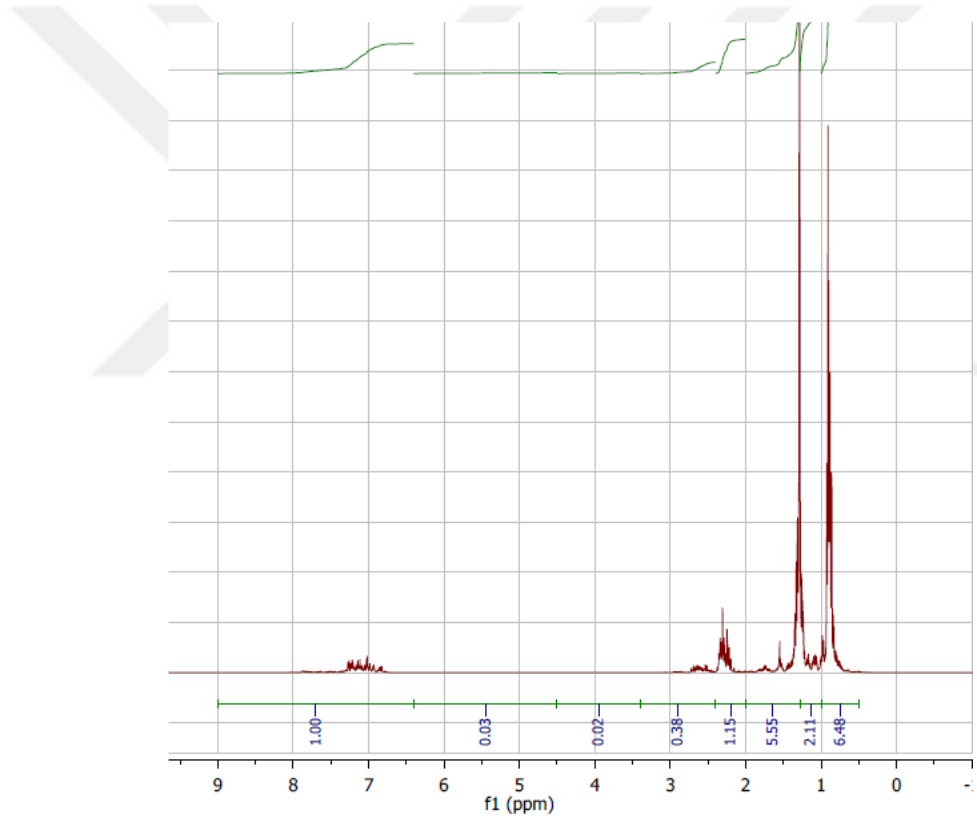
(d)



(e)

EK 4 - Ham Kerosene Yapılan Diğer Proton NMR Analizi.

Kolon denemelerinde elde edilen kerosen numunelerinin ^1H -NMR spektrumları TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde ve hidrojenasyon sonucu elde edilen numunelerin ^1H -NMR spektrumları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Ham kerosenin proton NMR analizi, denemelerde oluşan değişimi doğru tespit edebilmek amacıyla iki yerde de yapılmıştır. Ham kerosenin TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde yapılan proton NMR analizi sonuçları tezin bulgular kısmında verilmiştir. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılan analiz sonucu aşağıda gösterilmektedir.



Ham kerosene ait şekildeki ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde;

0,50 ile 0,95 ppm arasında görülen alan % 38,76 oranında gama metil grupların olduğunu, 1,00 ile 1,28 ppm arasında görülen alan % 12,62 oranında parafinik metilen, beta metil ve epsilon metilen grupları varlığını göstermektedir. 1,28 ile 2,00 ppm arasındaki alan % 33,19 oranında beta parafinik CH/CH_2 ve naftenik CH/CH_2 grupların varlığını, 2,00 ile 2,40 ppm arasında görülen alan % 6,88 oranında aromatik halkanın etrafında alfa metil dallanması olduğunu, 2,40

ile 3,40 ppm arasındaki alan % 2,27 oranında aromatik halkanın etrafında alfa CH ve alfa CH₂ yapılarının varlığını, 4,50 ile 6,40 ppm arası görülen alan % 0,18 oranında olefinik CH/CH₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 6,40 ile 9,00 ppm arası görülen alanda % 5,98 oranında toplam aromatik hidrojen olduğunu göstermektedir. |

