



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**AĞIR PETROL FRAKSİYONLARININ YAPAY SİNİR AĞLARI İLE
MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ**

Celal Utku DENİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

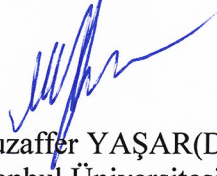
**DANIŞMAN
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR**

Mayıs, 2017

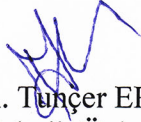
İSTANBUL

Bu çalışma 22.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



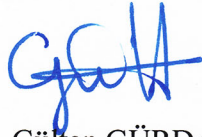
Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Ali ATA
Gebze Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 41216 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Geriye dönüp baktığımda akademik hayatım boyunca sayısız değerli, saygın ve samimi insanla tanışma fırsatı yakalamış olduğum için şanslı olduğumun farkına varıyorum ve biliyorum ki hayatımızın her anında yanımızda olduğunu hissettiren kişilere karşı duyulan gönül borcunun dile getirilmesi her zaman zor olmuştur. Her birine en içten teşekkürlerimi sunmak isterim.

İlk olarak, bu eğlenceli ve bir o kadar da zorlu olan lisansüstü eğitim hayatım boyunca önce yüksek lisansta ve sonrasında doktorada sabırlı rehberliği ve olumlu teşvikleri için danışmanım ve çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR' a içtenlikle teşekkür ediyorum. Moleküler modelleme konusundakiengin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşması ile tez çalışmam ilerleme gösterip sonuçlanabilmiştir. Kendisine ne kadar teşekkür etsem yine de azdır.

On yıla yakın süredir samimiyeti, yardımseverliği ve dostluğu ile iyi ve kötü zamanlarda yanımda olan değerli arkadaşım Öğr. Gör. Barış KİRİŞ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik çalışma hayatına başladığım yer olan Hitit Üniversitesi' ndeki değerli meslektaşım ve arkadaşım Araş. Gör. Beytullah ÖZ' e, lisans öğrenciliğimden beri sadece bilimsel anlamda değil her zaman destek ve tecrübelerini paylaşarak dost elini uzatan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ' ye teşekkür ederim.

Doktora tez dönemimde bir yıl boyunca, yardımsever ve dostane yaklaşımlarına minnet duyduğum Prof. Dr. Ali ELKAMEL ve Dr. Chandramouli R. MADHURANTHAKAM' ın değerli fikirlerinden yararlanmama ve akademik bakış açımın gelişmesine olanak sağlayan 2214/A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı desteği için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Akademik çalışma hayatımın ikinci durağı olan İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde görevli olan ve bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Solmaz AKMAZ' a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ' e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI' ya, Sayın Araş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA' ya ve Sayın Arş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR' e teşekkür ederim.

Sabır ve şefkatle bugünkü kimliğimi kazanmam için çabalamış ve her an düşüncelerinde olduğumu bildiğim babam Mustafa DENİZ' e, annem Fatma DENİZ' e ve kız kardeşim Duygu DENİZ' e destekleri ve karşılıksız sevgileri için teşekkür ederim.

Ve son olarak değerli hayat arkadaşım Arş. Gör. Merve DENİZ' e desteği ve sevgisi için teşekkür ederim.

Mayıs 2017

Celal Utku DENİZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xxii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xxvi
ÖZET.....	xxvii
SUMMARY	xxx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	8
2.1. PETROL VE KESİMLERİ.....	8
2.2. MOLEKÜLER YAPI TANIMLAMA	16
2.3. YAPISAL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ.....	16
2.3.1. James Speight Yöntemi.....	17
2.3.2. Hirsch & Altgelt (HA) Yöntemi	19
2.4. OLASILIK YOĞUNLUK BAĞINTILARI	21
2.5. SANAL YAPISAL ÖZELLİK ÖRNEKLEME YAKLAŞIMI	24
2.6. UÇ KATKI YÖNTEMLERİ	29
2.6.1. Joback Yöntemi.....	30
2.6.2. Gani Yöntemi.....	32
2.6.3. Nannoolal Yöntemi	35
2.7. YOĞUNLUK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	36
2.7.1. SRK (Soave – Redlich – Kwong) Hal Eşitliği.....	38
2.7.2. PR (Peng – Robinson) Hal Eşitliği	39
2.7.3. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli SRK Hal Eşitliği.....	41
2.7.4. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği	43
2.7.5. Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği	44
2.7.6. Yen – Woods Yöntemi.....	45
2.7.7. Satou – Nemoto Yöntemi.....	46

2.7.8. Satou – Nakamura Yöntemi	48
2.8. ÇÖZÜNÜRLÜK KESİMLERİNİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	49
2.8.1. Savage – Klein Yöntemi	49
2.8.2. Faz Dengesi Yaklaşımı	50
2.8.3. Çift Bağ Eşdeğeri – Karbon Sayısı Yaklaşımı	52
3. MALZEME VE YÖNTEM	53
3.1. YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BİLEŞİK KÜTÜPHANESİ	53
3.2. FİZİKSEL ÖZELLİKLER VE KULLANILAN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	54
3.2.1. Uç Katkı Yöntemleri	55
3.2.1.1. Pentilbenzen molekülü için örnek hesaplama	56
3.2.1.2. Dekan-1-amin molekülü için örnek hesaplama	59
3.2.1.3. Benzotiyofen molekülü için örnek hesaplama	61
3.2.1.4. Tetralin molekülü için örnek hesaplama	63
3.2.2. Yoğunluk Hesaplama Yöntemleri	66
3.2.2.1. SRK hal eşitliği	66
3.2.2.2. PR Hal eşitliği	68
3.2.2.3. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli SRK Hal Eşitliği	69
3.2.2.4. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği	71
3.2.2.5. Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği	72
3.2.2.6. Yen – Woods Yöntemi	74
3.2.2.7. Satou – Nemoto Yöntemi	75
3.2.2.8. Satou – Nakamura Yöntemi	76
3.3. ORTALAMA YAPISAL ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI	77
3.3.1. Hirsch & Altgelt Yöntemi	77
3.3.2. Hirsch & Altgelt Yönteminin Matlab Ortamında Uygulanması	106
3.4. MOLEKÜL TANIMLAMA VEKTÖRLERİ VE KOORDİNAT TABLOLARININ OLUŞTURULMASI	110
3.4.1. Moleküllerin gösteriminde kullanılan vektörler	110
3.4.1.1. Ana molekül vektörü	111
3.4.1.2. Halka sıklığı vektörü	122
3.4.1.3. İzo-parafinik molekül vektörü	126
3.5. UÇ KATKISI YÖNTEMLERİ İÇİN ATOM – BAĞ TABLOLARININ OLUŞTURULMASI	133
3.5.1. Hidrokarbon moleküllerinde bulunan yapısal uçlar	134

3.5.1.1. Karbon atomları için tanımlanan uçlar	135
3.5.1.2. Azot ve kükürt ve oksijen atomları için tanımlanan uçlar.....	138
3.5.2. Bağlantı tabloları kullanılarak Matlab ortamında yapısal uçların belirlenmesi	140
3.6. MOLEKÜLLERİN OLUŞTURULMASINDA KULLANILAN TEMEL YAPISAL PARAMETRELER	155
3.6.1. Tabaka Sayısı	155
3.6.2. Aromatik halka sayısı.....	155
3.6.3. Naftenik Halka sayısı	155
3.6.4. Halka sıklığı	155
3.6.5. Naftenik halka komşuluğu	156
3.6.6. Yan zincir / aromatik dış karbonlar.....	157
3.6.7. Benzilik metil	157
3.6.8. Yan zincir / naftenik dış karbonlar.....	158
3.6.9. Yan zincir uzunluğu	158
3.6.10. Zincirler üzerindeki metil dalları.	159
3.6.11. Kükürt	159
3.6.12. Azot.....	160
3.6.13. Oksijen	160
3.7. SANAL MOLEKÜL OLUŞTURMA.....	160
3.8. GELİŞTİRİLMİŞ TABAKA OLUŞTURMA	163
3.9. TABAKALARIN BİRLEŞTİRİLMESİ.....	166
3.10. UÇ KATKISI HESAPLAMA	168
3.11. ÖZELLİK BELİRLEME (HESAPLAMA).....	171
3.12. YAPISAL PARAMETRE SETİ ENİYİLEŞTİRMESİ.....	173
3.13. YAPAY SİNİR AĞI KULLANARAK YAPISAL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ.....	176
4. BULGULAR	182
4.1. UÇ KATKI YÖNTEMLERİ	182
4.2. YOĞUNLUK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	188
4.3. HIRSCH & ALTGELT YÖNTEMİ İLE HESAPLANAN ORTALAMA YAPISAL ÖZELLİKLER	196
4.3.1. Adıyaman Asfaltı	197
4.3.2. Batıraman Asfaltı	200
4.3.3. Beşikli Asfaltı.....	202
4.3.4. Çelikli Asfaltı	205

4.3.5. Garzan Asfaltı	208
4.3.6. Yeniköy Asfaltı	211
4.4. SANAL MOLEKÜL OLUŞTURMA YÖNTEMİ KULLANILARAK BELİRLENEN ORTALAMA YAPISAL ÖZELLİKLER.....	214
4.4.1. Adıyaman Asfaltı	215
4.4.2. Batı Raman Asfaltı	223
4.4.3. Beşikli Asfaltı.....	231
4.4.4. Çelikli Asfaltı	239
4.4.5. Garzan Asfaltı	247
4.4.6. Yeniköy Asfaltı	255
4.4.7. Ağır Gaz Yağı Örneği	264
4.4.8. Vakum Gaz Yağı Örneği.....	271
4.5. YAPAY SİNİR AĞLARI KULLANILARAK YAPISAL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ.....	278
4.5.1. Yolak A için Kullanılan Nöron Sayısının Öğrenme Başarımı Üzerine Etkisi.....	278
4.5.2. Yolak B için Kullanılan Nöron Sayısının Öğrenme Başarımı Üzerine Etkisi.....	280
4.5.3. Yolak A Kullanılarak Belirlenen Yapısal Parametreler.....	282
4.5.4. Yolak B Kullanılarak Belirlenen Yapısal Parametreler	290
4.6. KULLANILAN YOLAKLARA VE HESAPLAMA YÖNTEMLERİNE GÖRE ÇÖZÜNÜRLÜK SINIFLARI.....	298
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	307
KAYNAKLAR	327
EKLER.....	332
EK 1. Bileşik kütüphanesinde yer alan bileşikler.	332
EK 2. Matlab temel bilgiler ve işlemler.	346
ÖZGEÇMİŞ.....	366

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Molekül tabanlı kinetik modelleme stratejisi.	5
Şekil 2.1: Ham petrolün damıtma ile ayrılan temel kesimleri.	14
Şekil 2.2: Petrol ve petrol kalıntılarının çözücülerle ayrılan temel kesimleri.	15
Şekil 2.3: Olasılık dağılımının f değerine göre değişimi.	23
Şekil 2.4: Birikimli dağılımın f değerine göre değişimi.	24
Şekil 2.5: Sanal örnekleme ile bir yapısal özelliğin değerinin belirlenmesi.....	25
Şekil 2.6: Örnekleme ile oluşturulan sanal molekül.	29
Şekil 2.7: Satou – Nemoto yönteminde tanımlanan uçlar.	47
Şekil 2.8: Satou - Nakamura yöntemi için birleşme ve iç aromatik karbon tanımı.....	48
Şekil 2.9: Çift bağ eşdeğeri ve karbon sayısı kullanılarak tanımlanmış olan içerik sınırları.	52
Şekil 3.1: Pentilbenzen molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.....	56
Şekil 3.2: Dekan-1-amin molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.	59
Şekil 3.3: Benzotiyofen molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.....	61
Şekil 3.4: Tetralin molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.....	63
Şekil 3.5: SRK hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.	67
Şekil 3.6: PR hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.	68
Şekil 3.7: Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli SRK hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.	70
Şekil 3.8: Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli PR hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.	71
Şekil 3.9: Hacim Düzeltmeli PR hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.....	73

Şekil 3.10: Yen – Woods yöntemiyle yoğunluk hesaplanması için kullanılan Matlab yazılımı.....	74
Şekil 3.11: Satou – Nemoto yöntemiyle yoğunluk hesaplanması için kullanılan Matlab yazılımı.	75
Şekil 3.12: Satou – Nakamura yöntemiyle yoğunluk hesaplanması için kullanılan Matlab yazılımı.	76
Şekil 3.13: Hidrojen türlerinin temsili molekül üzerinde gösterimi.	78
Şekil 3.14: Karbon türlerinin temsili molekül üzerinde gösterimi.	80
Şekil 3.15: Karbon ve hidrojen türleri dışındaki yapısal değişkenlerin temsili molekül üzerinde gösterimi.....	82
Şekil 3.16: Tabakların sahip olduğu toplam dış karbonların gösterimi.....	94
Şekil 3.17: Tabakların sahip olduğu toplam iç karbonların gösterimi.....	95
Şekil 3.18: Benzilik, aromatik ve metil formunda olmayan hidrojen grupları.	96
Şekil 3.19: Halka sıklığı, iç ve dış karbon atomları.....	100
Şekil 3.20: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan yolak.	106
Şekil 3.21: Hirsch & Altgelt yönteminde yüzer parametrelerin tanımlanması için kullanılan Matlab yazılımı.	107
Şekil 3.22: Hirsch & Altgelt yönteminde bilinmeyen değişkenlerin hesaplanması için kullanılan denklemlerin tanımlanmasında kullanılan Matlab yazılımı.	108
Şekil 3.23: Hirsch & Altgelt yönteminde bilinmeyen değişkenlerin hesaplanması için kullanılan denklemlerin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.....	108
Şekil 3.24: Hirsch & Altgelt yönteminde yapısal özellik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan Matlab yazılımı.	109
Şekil 3.25: Hirsch & Altgelt yönteminde pozitif gerçek sayı olmayan özellik değerlerinin çözüm kümesinden çıkartılmasında kullanılan Matlab yazılımı.	109
Şekil 3.26: Ana molekül vektörünün kısımları.....	111
Şekil 3.27: Ana molekül vektörü ile temsil edilen bazı moleküller.	112
Şekil 3.28: Ana molekül vektörünün kısımlara ayrılması için geliştirilen Matlab yazılımı.....	113
Şekil 3.29: Düzlem üzerinde merkez ve bağlı atom koordinatlarının tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.	114

Şekil 3.30: Düzlemde altılı elemanlı halkalı yapıların tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.	116
Şekil 3.31: Tanımlanan atomlara koordinatlarına göre tanımlayıcı numaralar verilmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.	118
Şekil 3.32: Altıgen yapıları oluşturan atomlar arasındaki bağlantıların tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.....	119
Şekil 3.33: Atomlar arasındaki bağ sayılarının tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.....	120
Şekil 3.34: İlk oluşturulan halkanın referans alınarak sonraki halkanın bağlantı tablosunun dönüştürülmesi.	121
Şekil 3.35: Benzen ve Naftalin molekülleri için örnek bağlantı tabloları.	122
Şekil 3.36: Ana molekül vektörüne halka sıklığı vektörünün etkisi.....	123
Şekil 3.37: Halka sıklığı değeri ile oluşturulan yapının uyumunun sorgulanması için geliştirilen Matlab yazılımı.	124
Şekil 3.38: Ana zincir uzunluğu ve dallanma oranı ilişkisi.	127
Şekil 3.39: Ana zincir ve yan dal uzunluğu ilişkisi.	128
Şekil 3.40: n-parafinik ve izo-parafinik moleküllerin bağlantı tablolarının tanımlanması için geliştirilen örnek Matlab yazılımı.	129
Şekil 3.41: İzo-parafinik molekül vektörünün etkisi.	130
Şekil 3.42: İzo-parafinik molekül vektörünün oluşturulması için geliştirilen Matlab yazılımı.....	130
Şekil 3.43: Ana zincir üzerindeki dal uzunluklarının belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.	131
Şekil 3.44: Ana zincir üzerine yan dalların yerleştirilmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.....	132
Şekil 3.45: Bağlantı tablosu kullanılarak temel yapısal değişkenlerin belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.	140
Şekil 3.46: Naftalin molekülü için bağlantı tabloları arasındaki ilişki.	142
Şekil 3.47: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.	144
Şekil 3.48: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).....	145

Şekil 3.49: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).....	146
Şekil 3.50: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).....	147
Şekil 3.51: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).....	149
Şekil 3.52: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).....	150
Şekil 3.53: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).....	151
Şekil 3.54: Azot atomlarının hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.	152
Şekil 3.55: Kükürt atomlarının hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.	153
Şekil 3.56: Aynı sayıda aromatik halka ile oluşturulabilen iki farklı molekül.....	156
Şekil 3.57: Tetralin molekülü çevresindeki aromatik ve naftenik komşuluklar.....	157
Şekil 3.58: Toplam zincir sayısı ve benzilik metil parametresi arasındaki ilişki.	158
Şekil 3.59: Zincir metil dalları parametresinin örnek üzerinde gösterimi.	159
Şekil 3.60: Asfaltın oluşturma hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.	162
Şekil 3.61: Tabaka/Molekül oluşturma hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.....	165
Şekil 3.62: Tabaka birleştirme hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.....	167
Şekil 3.63: Uç katkısı hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.....	170
Şekil 3.64: Özellik belirleme hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.	172
Şekil 3.65: Yapısal parametre setinin en iyileştirilmesinde kullanılan genetik yolak..	174
Şekil 3.66: Hidrojen türlerinin örnek molekül üzerinde gösterimi.....	175
Şekil 3.67: Yapay sinir ağı eğitiminde kullanılan yolak A.....	178
Şekil 3.68: Yapay sinir ağı eğitiminde kullanılan yolak B.....	180
Şekil 4.1: Kaynama noktaları için deneysel ve Joback U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.....	182

Şekil 4.2: Kaynama noktaları için deneysel ve Gani U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.	183
Şekil 4.3: Kaynama noktaları için deneysel ve Nannoolal U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.	184
Şekil 4.4: Erime noktaları için deneysel ve Joback U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.	186
Şekil 4.5: Erime noktaları için deneysel ve Gani U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.	187
Şekil 4.6: Satou – Nakamura & SRK hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.	192
Şekil 4.7: Satou – Nakamura & PR hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.	193
Şekil 4.8: Satou – Nakamura & T-VTSRK hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.	193
Şekil 4.9: Satou – Nakamura & T-VTPR hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.	194
Şekil 4.10: Satou – Nakamura & VTPR hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.	194
Şekil 4.11: Satou – Nakamura & Yen – Woods yöntemi ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.	195
Şekil 4.12: Adıyaman asfaltı için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.	199
Şekil 4.13: Batıraman asfaltı için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.	202
Şekil 4.14: Beşikli asfaltı için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.	205
Şekil 4.15: Çelikli asfaltı için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.	208
Şekil 4.16: Garzan asfaltı için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.	211
Şekil 4.17: Yeniköy asfaltı için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.	214
Şekil 4.18: Adıyaman asfaltı elementel dağılım için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.	216
Şekil 4.19: Adıyaman asfaltı hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.	216
Şekil 4.20: Adıyaman asfaltı elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.	217

Şekil 4.21: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	217
Şekil 4.22: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	218
Şekil 4.23: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	218
Şekil 4.24: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	219
Şekil 4.25: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	219
Şekil 4.26: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	220
Şekil 4.27: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	220
Şekil 4.28: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	221
Şekil 4.29: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması	221
Şekil 4.30: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	224
Şekil 4.31: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	224
Şekil 4.32: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	225
Şekil 4.33: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	225
Şekil 4.34: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	226
Şekil 4.35: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	226
Şekil 4.36: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	227
Şekil 4.37: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması	227

Şekil 4.38: Batı Raman asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	228
Şekil 4.39: Batı Raman asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması	228
Şekil 4.40: Batı Raman asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	229
Şekil 4.41: Batı Raman asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması	229
Şekil 4.42: Beşikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	232
Şekil 4.43: Beşikli asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	232
Şekil 4.44: Beşikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	233
Şekil 4.45: Beşikli asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	233
Şekil 4.46: Beşikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	234
Şekil 4.47: Beşikli asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	234
Şekil 4.48: Beşikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	235
Şekil 4.49: Beşikli asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	235
Şekil 4.50: Beşikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	236
Şekil 4.51: Beşikli asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	236
Şekil 4.52: Beşikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	237
Şekil 4.53: Beşikli asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	237
Şekil 4.54: Çelikli asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	240

Şekil 4.55: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	240
Şekil 4.56: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	241
Şekil 4.57: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	241
Şekil 4.58: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	242
Şekil 4.59: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	242
Şekil 4.60: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	243
Şekil 4.61: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	243
Şekil 4.62: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	244
Şekil 4.63: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	244
Şekil 4.64: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	245
Şekil 4.65: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	245
Şekil 4.66: Garzan asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	248
Şekil 4.67: Garzan asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	248
Şekil 4.68: Garzan asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	249
Şekil 4.69: Garzan asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	249
Şekil 4.70: Garzan asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	250
Şekil 4.71: Garzan asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	250

Şekil 4.72: Garzan asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	251
Şekil 4.73: Garzan asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	251
Şekil 4.74: Garzan asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	252
Şekil 4.75: Garzan asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	252
Şekil 4.76: Garzan asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	253
Şekil 4.77: Garzan asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	253
Şekil 4.78: Yeniköy asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	256
Şekil 4.79: Yeniköy asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	256
Şekil 4.80: Yeniköy asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	257
Şekil 4.81: Yeniköy asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	257
Şekil 4.82: Yeniköy asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	258
Şekil 4.83: Yeniköy asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	258
Şekil 4.84: Yeniköy asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	259
Şekil 4.85: Yeniköy asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	259
Şekil 4.86: Yeniköy asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	260
Şekil 4.87: Yeniköy asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	260
Şekil 4.88: Yeniköy asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	261

Şekil 4.89: Yeniköy asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.....	261
Şekil 4.90: Ağır gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	265
Şekil 4.91: Ağır gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması...	265
Şekil 4.92: Ağır gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Joback yöntemi kullanıldığında).....	266
Şekil 4.93: Ağır gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	267
Şekil 4.94: Ağır gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	267
Şekil 4.95: Ağır gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Gani yöntemi kullanıldığında).	268
Şekil 4.96: Ağır gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması. .	269
Şekil 4.97: Ağır gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	269
Şekil 4.98: Ağır gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Nannoolal yöntemi kullanıldığında).	270
Şekil 4.99: Vakum gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	272
Şekil 4.100: Vakum gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması...	272
Şekil 4.101: Vakum gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Joback yöntemi kullanıldığında).....	273
Şekil 4.102: Vakum gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	274
Şekil 4.103: Vakum gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	274

Şekil 4.104: Vakum gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Gani yöntemi kullanıldığında).....	275
Şekil 4.105: Vakum gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması ..	276
Şekil 4.106: Vakum gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	276
Şekil 4.107: Vakum gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Nannoolal yöntemi kullanıldığında).	277
Şekil 4.108: Yolak A’da kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (MSE) üzerine etkisi.	279
Şekil 4.109: Yolak A’da kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (Amaç Fonsiyonu) üzerine etkisi.	280
Şekil 4.110: Yolak B’de kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (MSE) üzerine etkisi.	281
Şekil 4.111: Yolak B’de kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (Amaç Fonsiyonu) üzerine etkisi	282
Şekil 4.112: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	283
Şekil 4.113: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.	283
Şekil 4.114: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	284
Şekil 4.115: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.	284
Şekil 4.116: Beşikli asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	285
Şekil 4.117: Beşikli asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	285
Şekil 4.118: Çelikli asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	286
Şekil 4.119: Çelikli asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	286

Şekil 4.120: Garzan asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	287
Şekil 4.121: Garzan asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	287
Şekil 4.122: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	288
Şekil 4.123: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	288
Şekil 4.124: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	291
Şekil 4.125: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması	291
Şekil 4.126: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması	292
Şekil 4.127: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması	292
Şekil 4.128: Beşikli asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	293
Şekil 4.129: Beşikli asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması	293
Şekil 4.130: Çelikli asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	294
Şekil 4.131: Çelikli asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	294
Şekil 4.132: Garzan asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	295
Şekil 4.133: Garzan asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması	295
Şekil 4.134: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.....	296
Şekil 4.135: Yeniköy asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması	296
Şekil 4.136: Adıyaman asfaltini için a)Temel ps, b)Genişletilmiş ps, c)Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.....	303

Şekil 4.137: Batıraman asfaltini için a)Temel ps, b)Genişletilmiş ps, c)Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.....	303
Şekil 4.138: Beşikli asfaltini için a)Temel ps, b)Genişletilmiş ps, c)Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.....	304
Şekil 4.139: Çelikli asfaltini için a)Temel ps, b)Genişletilmiş ps, c)Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.....	304
Şekil 4.140: Garzan asfaltini için a)Temel ps, b)Genişletilmiş ps, c)Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.....	305
Şekil 4.141: Yeniköy asfaltini için a)Temel ps, b)Genişletilmiş ps, c)Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.....	305
Şekil 5.1: Temsili molekül sayısı, amaç fonksiyonu standart sapması ve işlem süresi arasındaki ilişki.	309
Şekil 5.2: Nesil sayısı ve amaç fonksiyonu değeri arasındaki ilişki.....	310
Şekil 5.3: Yapısal parametre seti ve amaç fonksiyonu arasındaki ilişki.....	311
Şekil 5.4: Temel ve geniş yapısal parametre setlerinin ve YSA yolaklarının ortalama molekül ağırlığı ve elementel bileşim üzerine etkileri.....	314
Şekil 5.5: Temel ve geniş yapısal parametre setlerinin ve YSA yolaklarının hidrojen türü dağılımı üzerine etkisi.	316
Şekil 5.6: Halka sıklığı parametresinin yapısal sınıflandırma açısından önemi.	321

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Temel hidrokarbon türleri ve bu türlere ait bileşik tipleri.	9
Tablo 2.2: Doymuş hidrokarbon tipleri ve örnek bileşikler.	10
Tablo 2.3: Doymamış hidrokarbon tipleri ve örnek bileşikler.	11
Tablo 2.4: Aromatik hidrokarbonlar tipleri ve örnek bileşikler.	12
Tablo 2.5: Heteroatom içeren hidrokarbon tipleri ve örnek bileşikler.	13
Tablo 2.6: Speight yönteminde kullanılan yapısal özellik denklemleri.	18
Tablo 2.7: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan yapısal özellik denklemleri.	20
Tablo 2.8: Hirsch & Altgelt yönteminde bilinmeyenler değişkenler için tanımlanan denklemler.	21
Tablo 2.9: Sanal bir molekülün örneklenme adımları.	27
Tablo 2.10: Gani yöntemi için evrensel sabitler.	35
Tablo 2.11: Satou – Nemoto yönteminde tanımlanan uçlar ve katkıları.	47
Tablo 2.12: Savage ve Klein çözünürlük sınıflandırma koşulları.	49
Tablo 3.1: Uç Katkı ve Yoğunluk hesaplama yöntemlerinin değerlendirilmesinde kullanılan bileşik kütüphanesinin özellikleri.	54
Tablo 3.2: Fiziksel özellikler ve hesaplama yöntemleri.	55
Tablo 3.3: Pentilbenzen için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	56
Tablo 3.4: Pentilbenzen için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	57
Tablo 3.5: Pentilbenzen için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	58
Tablo 3.6: Dekan-1-amin için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	59
Tablo 3.7: Dekan-1-amin için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	60
Tablo 3.8: Dekan-1-amin için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	60
Tablo 3.9: Benzotiyofen için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	61

Tablo 3.10: Benzotiyofen için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	62
Tablo 3.11: Benzotiyofen için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	62
Tablo 3.12: Tetralin için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	63
Tablo 3.13: Tetralin için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	64
Tablo 3.14: Tetralin için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.	64
Tablo 3.15: Pentilbenzen, dekan-1-amin, benzotiyofen ve tetralin için deneysel ve hesaplanan kaynama noktası sıcaklıkları.	65
Tablo 3.16: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan hidrojen türleri.	77
Tablo 3.17: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan karbon türleri.	79
Tablo 3.18: Hirsch & Altgelt yönteminde karbon ve hidrojen türleri dışında kalan diğer yapısal değişkenler.	81
Tablo 3.19: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan yüzey parametreleri.	83
Tablo 3.20: Karbon atomları için tanımlanan gruplar.	136
Tablo 3.21: Karbon atomları için tanımlanan gruplar(devam).	137
Tablo 3.22: Karbon atomları için tanımlanan gruplar(devam).	138
Tablo 3.23: Azot atomları için tanımlanan uç gruplar.	139
Tablo 3.24: Kükürt atomları için tanımlanan uç gruplar.	139
Tablo 3.25: Oksijen atomları için tanımlanan uç gruplar.	139
Tablo 3.26: Hidrojen tipleri ve ppm aralıkları.	175
Tablo 4.1: Uç katkı yöntemleriyle hesaplanan ve deneysel kaynama noktaları arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar.	185
Tablo 4.2: Uç katkı yöntemleriyle hesaplanan ve deneysel erime noktaları arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar.	188
Tablo 4.3: Uç katkısı yöntemlerinin hal eşitliği ve Yen – Woods yöntemi ile hesaplanan sıvı yoğunlukları üzerine etkisi.	189
Tablo 4.4: Yöntemlerin oda koşullarında sıvı bileşiklerin yoğunluklarını hesaplamadaki başarıları.	190
Tablo 4.5: Yöntemlerin oda koşullarında katı bileşiklerin yoğunluklarını hesaplamadaki başarıları.	191
Tablo 4.6: Adıyaman asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.	197

Tablo 4.7: Adıyaman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.	198
Tablo 4.8: Batıraman asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.	200
Tablo 4.9: Batıraman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.	201
Tablo 4.10: Beşikli asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.....	203
Tablo 4.11: Beşikli asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.	204
Tablo 4.12: Çelikli asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.	206
Tablo 4.13: Çelikli asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.	207
Tablo 4.14: Garzan asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.	209
Tablo 4.15: Garzan asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.	210
Tablo 4.16: Yeniköy asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.	212
Tablo 4.17: Yeniköy asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.	213
Tablo 4.18: Adıyaman asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	222
Tablo 4.19: Batı Raman asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	230
Tablo 4.20: Beşikli asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	238
Tablo 4.21: Çelikli asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	246
Tablo 4.22: Garzan asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	254
Tablo 4.23: Yeniköy asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	262
Tablo 4.24: Kullanılan parametre setine göre amaç fonksiyonu değerleri.	263
Tablo 4.25: Yolak A kullanılarak elde edilen yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	289

Tablo 4.26: Yolak B kullanılarak elde edilen yapısal parametrelerin ortalama değerleri.	297
Tablo 4.27: Temel yapısal parametre seti kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan molekül sınıflarının oranları.	298
Tablo 4.28: Genişletilmiş yapısal parametre seti kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan kesimlerin oranları.	299
Tablo 4.29: Yolak A kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan kesimlerin oranları.	300
Tablo 4.30: Yolak B kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan kesimlerin oranları.	301
Tablo 5.1: Farklı yöntemler kullanılarak hesaplanan amaç fonksiyonu değerleri	324

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

K	: Kelvin
P	: Basınç
R²	: Belirlilik Katsayısı
V_m	: Molar Hacim

Kısaltmalar

Açıklama

BOAG	: Bağlı Olunan Atom Grubu
BOAN	: Bağlı Olunan Atom Numarası
CPU	: Central Processing Unit (Merkezi İşlem Birimi)
ÇBE	: Çift Bağ Eşdeğeri
HA	: Hirsch & Altgelt
KPAHK	: Kondense Poliaromatik Hidrokarbon
KS	: Karbon Sayısı
MA	: Molekül Ağırlığı
MSE	: Mean Squared Error (Ortalama Hata Karesi)
OMYH	: Ortalama Mutlak Yüzde Hata
PR	: Peng - Robinson
SRK	: Soave – Redlich – Kwong
TBS	: Toplam Bağ Sayısı
T-VTPR	: Temperature Dependent Volume Translated Peng – Robinson
T-VTSRK	: Temperature Dependent Volume Translated Soave – Redlich – Kwong
UK	: Uç Katkısı
VTPR	: Volume Translated Peng - Robinson

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AĞIR PETROL FRAKSİYONLARININ YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MOLEKÜLER DÜZEYDE MODELLENMESİ

Celal Utku DENİZ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

Ağır petrol fraksiyonlarının modellenmesi son kırk yıldır farklı araştırma grupları tarafından çalışılan bir konudur. Ayrıntılı modeller geliştirilmeden önce, ilk çalışmalarda petrol içindeki molekülleri kaynama noktası gibi genel özelliklere dayanarak sınıflandıran küme modelleri geliştirilmiştir. Oluşturulan bu modeller, genel özelliklere bağlı olarak oluşturuldukları için her bir küme farklı özellikteki molekülleri içeren bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla moleküler yapısı birbirine benzemeyen moleküller, genel özellikleri benzer olduğu için aynı küme içerisinde yer alır. Ayrıca küme yaklaşımı, kümeyi tanımlayan özellik dışında, moleküllerin kimyasal yapıları hakkında ayrıntılı bilgi içermezler. Küme modelleri moleküller hakkında ayrıntılı yapısal bilgi içermemeleri nedeniyle genelleştirilebilir değildir.

Hidrokarbon karışımlarının moleküler düzeyde modellenmesi ise güncel bir konudur. Mevcut analitik teknikler, moleküler düzeyde kinetik modellerin geliştirilmesi için gerekli olan ağır petrol kesimlerinin moleküler ayrıntılarını tam olarak tanımlamak için yetersizdir. Sanal molekül oluşturma yaklaşımı bu zorluğun üstesinden gelmeye yardımcı olmaktadır. Eski sanal molekül oluşturma yaklaşımı, hafif ve orta fraksiyonlar için kabul edilebilir molekül kümeleri üretse de, ağır petrol fraksiyonları için aynı başarıyı gösterememektedir. Bunun arkasındaki temel neden, oluşturulan sanal moleküllerin, halka ve zincir yapılarının tanımlanması için gerekli yapısal parametrelerin eksikliğidir. Bu çalışmada halka ve yan zincir yapılarının tanımlanması için önerilen yeni yapısal

parametreleri içeren bir sanal molekül oluşturma yolağı geliştirilmiş ve Matlab® ortamında uygulanmıştır.

Bununla birlikte oluşturulan sanal molekül kümeleri ve deneysel veriler arasında güçlü bir yapısal bağlantı sağlamak amacıyla ¹H-NMR spektrumu altı farklı bölgede incelenmiş ve bu hidrojen türleri amaç fonksiyonlarında kullanılmıştır. Önerilen sanal molekül oluşturma yolağı altı farklı petrol asfaltine uygulanarak başarımları incelenmiştir. Genişletilmiş parametreler, temel parametrelere kıyasla amaç fonksiyonu değerinde % 45 ile 85 arasında bir iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca, genişletilmiş parametre seti, üretilen sanal moleküllerin yapısal içerik alanından ödün vermeksizin sanal molekül oluşturma yönteminin uyum yeteneğini arttırmıştır.

Temel yapısal parametrelere eklenen yeni parametreler sırasıyla; aromatik halka sıklığı, aromatik dallanmaların benzilik metil oranı, yan zincirlerin metil dallanma oranı ve aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametreleridir. Olasılık yoğunluk fonksiyonlarını, temel olarak geliştirilen yolaklar, halka yapısının sıklığı hakkında herhangi bir bilgi içermemektedir. Halka sıklığı düşük halka sayısına sahip moleküller için önemli olmamasına rağmen, moleküllerdeki halka sayısı arttığında önemi artmaktadır. Aromatik halka sıklığı parametresi amaç fonksiyonu üzerinde kayda değer bir iyileşme sağlamamasına rağmen oluşturulan moleküllerin çift bağ eşdeğeri – karbon sayısı grafiği üzerinde asfaltin yapısal bölgesinde kalmalarını sağlamıştır.

Aromatik dış karbonlara bağlı olan metil ve metilen türleri aynı küme içerisinde gösterildiğinde bu yapısal uçların hangisinin baskın olduğu bilgisi kaybedilmektedir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için bu tez çalışmasında aromatik halkaların alfa konumunda yer alan yapılar metil ve metilen olmak üzere farklı gruplar altında değerlendirilmiştir. Bu yaklaşımla analitik verinin, oluşturulan sanal moleküllerin yapılarına aktarılması hedeflenmiştir. Aromatik dallanmaların benzilik metil oranı parametresi, benzilik metil hidrojeni yüzdesinin amaç fonksiyonunun değerinde %50'ye varan iyileşmeler sağlamıştır. Aromatik dallanmaların benzilik metil oranı parametresi sayesinde, benzilik metil gruplarını temsil eden analitik veri oluşturulan sanal moleküllere yansıtılmış ve karmaşık karışımın sanal moleküllerle temsil başarımları arttırılmıştır.

Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresi ise sanal molekül yapısının inşası sırasında naftenik halkaların aromatik halkaya veya başka bir naftenik halkaya bağlanmasını kontrol etmektedir. Aromatik halkalara komşu konumlara yerleştirilen naftenik halkalar aromatik hidrojen sayılarının azalmasına yol açmaktadır. Naftenik halkalara komşu olarak yerleştirilen naftenik halkalar ise naftenik hidrojen sayısının azalmasına neden olmaktadır. Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresi sayesinde aromatik hidrojen ve naftenik hidrojen sayıları üzerinde bir kontrol sağlanmıştır. Bu parametre sayesinde temel parametre setine kıyasla amaç fonksiyonu değerinde %80'e varan iyileşmeler sağlanmıştır.

Yan zincirlerin metil dallanma oranı parametresinin sayısal değerleri farklı asfaltinler için %1 ile 3 aralığındadır. Dallanma oranlarının bu derece küçük olması aromatik ve naftenik halkalara bağlı zincirler üzerinde yer alan dallanmaları son derece sınırlı olduğuna işaret etmektedir. Yan zincirler üzerindeki dallanma oranının oldukça az olması bu parametrenin amaç fonksiyonu üzerindeki etkisinin de küçük olmasını sağlamıştır. Halkalı yapılara bağlı olan yan zincirler üzerindeki dallanmaların ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görülmüştür.

Ağır petrol kesimleri geliştirilen yeni sanal molekül oluşturma yolağı ve genişletilmiş yapısal parametreler ile başarılı şekilde temsil edilmiştir. Ancak bu yolağın en zayıf yönü yapısal parametrelerin en iyileştirilmesi ihtiyacıdır. Genetik en iyileştirme yolağı kullanılarak yapısal parametre setlerinin iyileştirilmeleri oldukça yüksek işlem gücü ve dolayısıyla yüksek hesaplama süresine ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde sıradan bir bilgisayar kullanıldığında 10000 sanal molekül için yapısal parametre setinin en iyileştirilmesi yaklaşık bir hafta sürmektedir. Yüksek hesaplama süresi, moleküler düzeyde modellemenin uygulanabilirliğini düşürmektedir. Yapısal parametre setinin çok daha kısa sürede belirlenmesi için yapay sinir ağlarının öğrenme yeteneğinden faydalanılmıştır.

Bu amaçla kullanılması hedeflenen yapay sinir ağı bağımsız giriş ve bağımlı çıkış değerleri ile eğitilmesi gerekmektedir. Burada adı geçen giriş değişkeni deneysel veriler, çıkış değişkeni ise yapısal parametrelerdir. Yapay sinir ağının eğitilmesi için gerekli sayıda giriş ve çıkış verisi gerek pratik gerekse ekonomik açıdan mümkün görünmemektedir. Bu nedenle, giriş ve çıkış verileri iki farklı yolak kullanılarak elde edilmiştir.

Bu yolakların ilki sanal molekül oluşturma yolağının doğrudan kullanılmasına dayanmaktadır. Sanal molekül oluşturma yolağı belirli aralıklarda oluşturulan rastgele yapısal parametre setleri kullanılarak işletilmiş ve elde edilen sonuçlar (Ortalama molekül ağırlığı, element yüzdeleri, proton tipleri ve yüzdeleri) kaydedilmiştir. Bu giriş ve çıkış değerleri kullanılarak eğitilen yapay sinir ağının başarımının oldukça düşük olduğu görülmüştür. Amaç fonksiyonları açısından değerlendirilirse, farklı asfalt örnekleri için en düşük hata değerinin 52 en yüksek hata değerinin ise 84 olduğu görülmüştür. Yolak A olarak adlandırılan ilk yapay sinir ağı eğitim yolağı yapısal parametrelerin hesaplanması için uygun değildir.

İkinci yolak ise deneysel veri kullanılarak genetik yolak ile yapısal parametre seti en iyileştirmesine dayanmaktadır. Çaprazlama, mutasyon ve seçkinlik yaklaşımlarıyla türetilen her bir parametre seti için hesaplanan sonuç setleri kaydedilir ve yapay sinir ağı eğitiminde kullanılır. Yapay sinir ağı kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre seti ile oluşturulan sanal moleküllerin yığın özellikleri deneysel sonuçlar ile kıyaslanarak eğitilen yapay sinir ağının uygunluğu değerlendirilmiştir. Yolak B olarak adlandırılan yapay sinir ağı eğitim yolağı için ortalama amaç fonksiyonu değeri yaklaşık 22'dir.

Tez çalışması kapsamında genişletilmiş parametre setine dayanan sanal molekül oluşturma yolağının, temel yapısal parametre setine kıyasla gerek elementel gerekse yapısal bileşim ölçütlerinde üstün bir başarı göstermiştir. Bu yüksek başarıda örneklerin ayrıntılı yapısal bileşimini sanal moleküllere yansıtmak için, hidrojen türlerinin altı farklı grup altında incelenmesi ve her bir grubun amaç fonksiyonunda kullanılmasının katkısı büyüktür.

Mayıs 2017, 366 sayfa.

Anahtar kelimeler: Moleküler model, ağır petrol fraksiyonu, yapısal parametre seti, genetik en iyileştirme, yapay sinir ağı

SUMMARY

Ph.D. THESIS

ARTIFICIAL NEURAL NETWORK MODELING OF THE HEAVY PETROLEUM FRACTIONS AT MOLECULAR LEVEL

Celal Utku DENİZ

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR

The modeling of heavy petroleum is a topic that has been studied by several research groups for last four decades. Prior to the development of detailed models, lump models were developed that classifies the molecules based on their general properties, such as boiling point. These models were created based on general properties, so each lump contains molecules with different properties. Therefore, molecules that has different molecular structure are included in the same lump because of their general characteristics are similar. In addition, the lump approach does not contain detailed information about the chemical structures of the molecules except that the defining feature of lump. Lump models cannot be generalized because of their lack of detailed structural information about molecules.

Common analytical techniques are insufficient to fully characterize the molecular details of the heavy petroleum fractions which is required to develop kinetic models at the molecular level. The stochastic reconstruction algorithm helps to overcome this disadvantage. While the classical stochastic reconstruction algorithm produces acceptable stochastic molecules for light and medium fractions, it does not show the same performance for heavy petroleum fractions. The main reason behind this is the lack of the structural parameters required in order to define the ring and chain structures of the generated stochastic molecules. In this work, a stochastic reconstruction algorithm

including new structural parameters proposed for defining ring and side chain structures was developed and applied in Matlab[®].

In order to provide a strong structural link between the generated stochastic molecule sets and the experimental data, the ¹H-NMR spectrum was examined in six different regions and these hydrogen species were used in the objective functions. The proposed stochastic reconstruction algorithm was applied to six different petroleum asphaltens and their performance was examined. The extended parameter set provides an improvement from 45% to 85% in the objective function value compared to the basic parameter set. In addition, the extended parameter set has increased the adaptability of the stochastic reconstruction algorithm without compromising the structural composition of the stochastic molecules.

The new parameters added to the basic parameter set are, the aromatic ring compactness, the benzylic methyl, the methyl branches on chains and the naphthenic ring neighborhood, respectively. The algorithms developed based on the probability density functions did not contain any information about the compactness of the ring structure. Although the ring compactness is not important for molecules with a low number of rings, it has been gaining importance when the number of rings in the molecules increases. Despite the aromatic ring compactness parameter did not provide a significant improvement on the objective function, it ensured that the generated molecules remain in the asphaltene structural zone on the double bond equivalent-carbon number graph.

When both of the methyl and methylene species attached to peripheral aromatic carbons have represented in the same cluster, it is impossible to know which specie is dominant. In order to resolve this problem, the structures connected to the alpha position of the aromatic rings were evaluated under the methyl and methylene groups in this thesis. With this approach, it is aimed to transfer the analytic data to the structures of the generated stochastic molecules. The benzylic methyl ratio parameter provided 50% improvement in the value of the objective function. By means of the benzylic methyl parameter, the analytical data representing the benzylic methyl groups have been reflected in the generated stochastic molecules. So the reconstruction performance of the complex mixture with the stochastic molecules is increased.

The naphthenic ring neighborhood parameter controls the attachment of the naphthenic rings. A naphthenic ring can be positioned to the aromatic ring or another naphthenic ring during the construction of the stochastic molecule structure. Naphthenic rings placed in adjacent positions to aromatic rings lead to a decrease in the number of aromatic hydrogens. Naphthenic rings placed adjacent to naphthenic rings cause a decrease in the number of naphthenic hydrogens. By favour of the The naphthenic ring neighborhood parameter, a control over the number of aromatic hydrogen and naphthenic hydrogen was provided. With this parameter, up to 80% improvement in the value of the objective function was achieved compared to the basic parameter set.

The value of methyl branches on chains parameter differs from 1 to 3% for different asphaltenes. The fact that branching ratios are so small and indicates that the branches on the aromatic and naphthenic ring-linked chains are extremely limited. The branching ratio on the side chains is very small, so this parameter has a small effect on the objective function. It has been seen that the branching on the side chains connected to the ring structure is negligible.

Heavy petroleum fractions have been successfully reconstructed by a new stochastic reconstruction algorithm and an extended set of structural parameters. However, the weakness of this algorithm is the time needed to optimize the structural parameters. Optimization of the structural parameter set using a genetic algorithm requires a very high processing power and therefore a high computation time. Today, optimization of the structural parameter set takes about one week for 10000 stochastic molecules. The high computation time lowers the applicability of the model. The learning ability of artificial neural networks has been imposed in order to determine the values of structural parameters in a short time.

The artificial neural network targeted for this purpose should be trained with independent input and dependent output values. Wherein said input variable is experimental data, the output variables are structural parameters. The number of inputs and outputs required to train the artificial neural network does not seem to be practical and economically feasible. For this reason, input and output data were obtained using two different algorithm.

These algorithms are based on the direct use of the stochastic reconstruction algorithm. The stochastic reconstruction algorithm was operated using randomly generated structural parameter sets and the obtained results (average molecular weight, element percentages, proton types and percentages) were recorded. It is seen that the performance of the artificial neural network trained using these input and output values is poor. When the objective functions are evaluated, it can be seen that the lowest error value for different asphalten samples was 52 and the highest error value was 84. The first artificial neural network training algorithm, called Algorithm A, is not suitable for the calculation of structural parameters.

The second algorithm is based on the optimization of the structural parameter set by the genetic algorithm using experimental data. Result sets calculated for each set of parameters derived from the crossover, mutation, and selection approaches are recorded and used in artificial neural network training. The suitability of the artificial neural network trained was evaluated by comparing the bulk properties of the stochastic molecules formed by the average structural parameter set calculated using the artificial neural network and the analytical results. The average objective function value for the artificial neural network training algorithm, called Algorithm B, was about 22.

In the thesis study, the stochastic reconstruction algorithm based on the extended parameter set has shown superiority in both elemental and structural composition criteria compared to the basic structural parameter set. This high success is due to the fact that hydrogen species are examined under six different groups and each group is used in the objective function to reflect the detailed structural composition of the samples to the stochastic molecules.

May 2017, 366 pages.

Keywords: Molecular model, heavy petroleum fraction, structural parameter set, genetic optimization, artificial neural network

1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacını karşılayan kaynaklar arasında petrolün payının büyük olması, petrol işleme süreçlerinde gerçekleştirilebilecek küçük iyileştirmelerin bile çevresel ve ekonomik olarak büyük sonuçları olmasını sağlamaktadır. Petrol rafinerilerinde en çok karşılaşılan sorunlar ağır hidrokarbonların dönüşüm süreçlerindedir. Katalitik kraking, ısı kraking ve hidrokraking gibi hafif kesimlerin yüzdelerinin arttırılmaya çalışıldığı süreçler besleme akımının özelliklerine ve işletme koşullarına karşı oldukça duyarlı süreçlerdir. Bu süreçlerden alınacak ürün özelliklerinin ve işletme şartlarının ön görülebilmesi, rafineriler için istenilen ürün özelliklerinin sağlanabilmesi ve maliyeti düşük seviyede tutabilmek açısından oldukça önemlidir.

Hafif petrol kaynaklarının giderek azalması, ağır petrolerin kullanımını gündeme getirmektedir. Ağır petrolerin işlenmesi ise içerdiği karmaşık yapıli bileşenlerin miktarının fazla olmasından ötürü daha zordur. Rafinasyon sırasında karşılaşılan temel sorunlar ise bu petrollerde bulunan asfaltin yapılarının üzerinde etkisi olduğu katalizör zehirlenmesi ve yüksek kok oluşumudur.

Petrolün damıtma kalıntısının (resid) daha uçucu kesimlere (fraksiyonlara) dönüştürülmesi günümüzde rafinerilerin temel hedeflerindendir. Ağır petrolerin damıtma kalıntısının miktarı ve içerdiği bileşenlerin yapılarının karmaşıklığı hafif petrolere göre daha büyüktür.

Günümüz analitik cihaz teknikleri ile kalıntının içerdiği karmaşık bileşenlerin yapıları tam olarak aydınlatılamamaktadır. Kimyasal yapıları hakkında ayrıntılı bilgiye sahip olunamadığı için bu bileşenlerin reaksiyonları ve bu reaksiyonların ürünleri hakkında da ayrıntılı bilgiye sahip olunamamaktadır. Ayrıca reaksiyonların kinetiğine ait ayrıntılı bilgiye sahip olunmaması süreç donanım değişkenlerinin yönetimini zorlaştırmaktadır.

Ağır petrolerin işlenmesi yalnızca rafineriler için değil çevre içinde sorun oluşturmaktadır. Hafif petrolere oranla yapılarında daha büyük miktarlarda heteroatom bulundurdukları için çevre kirliliği üzerindeki etkileri de hafif petrolerinkinden daha

fazladır. Dünyanın farklı ülkelerinde hükümetler halk sağlığını korumak ve çevre kirliliğini kontrol elde edebilmek amacıyla rafineri atıklarının imhası veya deşarjı konusunda yeni sınırlamalar getirmekte ve mevcut sınırlamaları arttırmaktadır. Bu sınırlamaların karşılanması içinse işlenmekte olan kesimi oluşturan bileşiklerin yapısı hakkında moleküler seviyede bilgi sahibi olunması gerekmektedir.

Damıtma kalıntısı gibi ağır kesimlerin girdiği reaksiyonlar ve bu reaksiyonların ürünleri moleküler düzeyde bilginin eksikliğinden dolayı ancak yüzeysel olarak incelenebilmektedir. Fakat bu düzeydeki çalışmalar, meydana gelen reaksiyonların esaslarının anlaşılmasını sağlayacak bilgiler sunamamaktadır.

Karmaşık karışımların ayrıntılı olarak modellenmesi günümüzde farklı araştırma grupları tarafından çalışılan bir konudur. Bu ayrıntılı modellerden önce, kaynama noktası gibi özelliklere dayanan küme modelleri geliştirilmiştir. Petrol gibi karmaşık karışımlar ifade edilirken geleneksel olarak karışımı oluşturan moleküller kaynama noktaları veya çözünürlüklerine göre alt kümeler ayrılmaktadır. Alt kümeler, kaynama noktaları veya çözünürlük gibi genel özelliklere göre oluşturulduğundan, her bir küme farklı türdeki çok molekülü bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla moleküler yapısı birbirine benzemeyen moleküller, kaynama noktaları veya çözünürlükleri benzer olduğu için aynı küme içerisinde yer alır.

Kümeleme yaklaşımı, kümeyi tanımlayan tek bir özellik dışında, kimyasal yapı hakkında ayrıntılı bilgi veremez. Bundan dolayı küme esaslı modelleme sonuçları, moleküler özelliklerden yoksundur. Küme modellerinin kimyasal yapı hakkında ayrıntılı bilgiden yoksun olmaları nedeniyle genelleştirilmeleri pek mümkün olamamıştır.

Weekman'ın 1979'da[1], Jacob ve arkadaşlarının 1976'da[2] sundukları çalışmalar, karışımların kaynama noktası sıcaklık aralıklarını temel alınarak oluşturulan kümeler için öncülük etmektedir. Bu modeller sadece kaynama noktalarına dayandığı için farklı karışımlar için sapmalar göstermektedirler. Dolayısıyla küme modelleri üzerine inşa edilen kinetik modellerde bu sapmalardan etkilenmektedirler. Bu durumun en basit açıklaması kimyasal yapıları tamamen farklı iki molekülün kaynama noktalarının yakın olması nedeniyle aynı küme içerisinde yer almaları ve bu iki farklı molekülden kinetik olarak benzer davranış göstermelerinin beklenmesidir.

Karmaşık karışımların kinetik olarak modellenmesine dair gerçekleştirilen sonraki çalışmalar, karışımı oluşturan moleküllerin kimyasal yapılarının da dikkate alınmasının gerekliliğini göstermiştir. Jaffe 1974 yılında “bağ kinetiği” kavramı üzerinde duran ilk araştırmacılardandır[3]. Jaffe, çalışmasında petrolün hidrojenlenmesi sırasında açığa çıkan enerjiyi açıklamak için C–C ve H–H bağlarının kırılarak C–H bağlarının oluşması temeline dayanan bir model geliştirmiştir. Gray tarafından, 1990 yılında “Yapısal Uçlara (YU)” dayanan bir kinetik model geliştirilmiştir[4]. Daha ayrıntılı yapısal uçlara dayanan bir başka çalışma ise 1992 yılında “Yapı Odaklı Küme (YOK)” kavramıyla Quann ve Jaffe tarafından paylaşılmıştır[5]. Bu modellerde karışımlar analitik yöntemler kullanılarak, sahip oldukları moleküllerin içerdiği yapısal uçlar cinsinden ifade edilmektedir.

Yukarıda adı geçen kinetik modeller dışında 1999 yılında, Peng tarafından geliştirilen bir modelde ise önceden tanımlanmış model moleküller cinsinden karışımların ifade edilmesi önerilmiştir[6]. Bu yöntem ise karışımların belirli çeşitlilikteki molekül tarafından tanımlanabilmesi, özellikle petrolün ağır kesimlerinde yer alan fiziksel ve kimyasal özellikleri deneysel olarak çok iyi belirlenmemiş karmaşık moleküllerin önceden tanımlanmasının mümkün olmaması açısından oldukça sınırlıdır.

Yukarıda tartışılan çeşitli küme ve ön tanımlı moleküllere dayanan modeller dışında Klein ve çalışma grupları tarafından 20 yılı aşkın süredir geliştirilmekte olan “olasılık yoğunluk fonksiyonu” kullanımı üzerine kurulmuş olan modeller, moleküler seviyede geliştirilen modeller arasında en ümit verici olanlarıdır[7–13]. Bu modellerde karışımların ortalama yapısal özellikleri analitik yöntemler ile belirlendikten sonra bu özellikleri yansıtacak belli sayıda molekülün gama dağılımları kullanılarak sanal (stochastic) olarak oluşturulması temel hedeftir. Karışımı ifade eden molekül kümesinin oluşturulması tamamlandıktan sonra kümedeki bu moleküller belirli kurallar ile hesaplanan reaksiyon sabitleri aracılığıyla ürünlere dönüştürülmektedir. Bu yöntem diğer yöntemlere göre moleküler düzeyde daha ayrıntılı bilgi içermesine rağmen oluşturulan moleküllerdeki halka yapılanmalarının bir başka deyişle halka sıklığı bakımından bir değerlendirme içermemektedir. Halka sıklığı (ring compactness) özellikle dört ve daha fazla sayıda halkalı yapıya sahip moleküllerin bulunduğu petrolün ağır kesimleri için önemli bir kavramdır. Ayrıca bu yöntemde hafif kesimlerin içerdiği parafinik, izomerik,

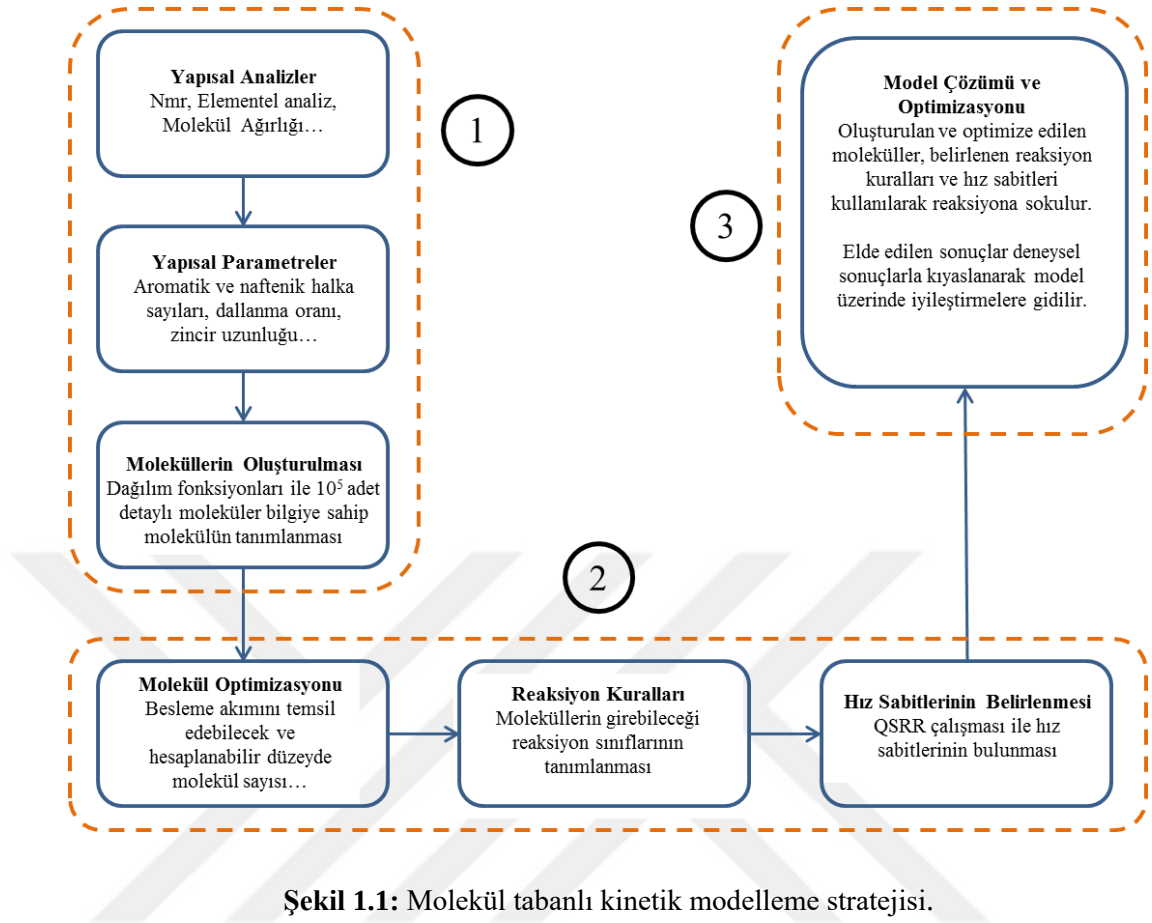
naftenik ve aromatik kümeler için oluşturulacak moleküllerin en iyileştirilmesi (optimizasyonu) sırasında her bir kümenin amaç fonksiyonuna dahil edilmesi gerekmektedir. Bu durumda büyük sayıda molekül ile ifade edilecek karışımların iyileştirilmesi için gereken işlem süresi artmaktadır. Bununla birlikte bu yöntemde karışımı oluşturan moleküllerin yoğunluğu tek bir yöntem ile hesaplanmaktadır. Karışımı oluşturan moleküllerin normal şartlar altında bulunduğu haller ve heteroatom içerip içermedikleri gibi ayrıntılara bağlı olarak yoğunluk hesaplamalarında sapmalar görülmektedir. Yoğunluk hesaplamalarının geliştirilmesinin gerekliliği Hou ve Klein'in 2011 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında da belirtilmiştir[14].

Kaynaklarda mevcut çalışmalar, beslemeyi oluşturan moleküllerin kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olmanın ürünlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgiye sahip olmanın ilk adımı olduğunu göstermektedir.

Günümüzde bilgisayarların işlemci (CPU) gücünün gelmiş olduğu nokta karmaşık sistemlerin davranışlarının ifade edilmesinde büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Ayrıca analitik kimya yöntemleri sayesinde besleme akımını oluşturan moleküler yapılar doğrudan ya da dolaylı bir biçimde analiz edilebilmektedir. Bu ilerlemeler karmaşık yapıları molekülleri hedef alan süreçler için molekül tabanlı modellerin geliştirilebilmesinin önünü açmıştır.

Bu çalışmada petrolün ağır kesimlerinin moleküler düzeyde modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Tezde ağır petrol kesimlerinin deneysel veriler ile uyum içerisinde olan, molekül seviyesinde ayrıntılı bilgi içeren ve karışımı istatistiksel olarak temsil edebilecek sayıda bileşiğin oluşturulmasını sağlayan moleküler düzeyde bir modelin geliştirilmesi ve uygulanması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, geliştirilen bu model ile yapay sinir ağı eğitilerek, yapısal parametrelerin en iyileştirilmesi için gereken oldukça uzun sürenin azaltılması sağlamıştır.

Moleküler düzeydeki kinetik modellemenin içerdiği adımlar Şekil 1.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu çalışma kinetik modellerin en temel ögesi olan, ilgili petrol kesimini temsil etmek için kullanılan ve Şekil 1.1'de 1 numara ile gösterilen sanal moleküllerin oluşturulması adımı kapsamında.



Molekül tabanlı kinetik modellemenin ilk adımı H-NMR, GPC, Elementel Analiz, yoğunluk gibi temel analitik kimya teknikleri ile besleme akımının yapısal özellikleri hakkında bilgi edinilmesidir. Ardından bu bilgiler kullanılarak karmaşık karışımların yapısal parametrelerinin (tabaka sayısı, tabakalardaki aromatik ve naftenik halka sayıları, bu halkalı yapıların oluşturduğu bütünün biçimi, parafinik zincirlerin halkaların dış karbonlarına bağlanma sıklığı, düz zincirlerin uzunlukları vb.) ortalama değerleri sayısal yöntemler kullanılarak belirlenir. Yapısal parametrelerinin ortalama sayısal değerleri belirlenen besleme akımının her bir yapısal parametresi uygun dağılım fonksiyonları ile ifade edilir. Sanal olarak bu dağılım fonksiyonlarından üretilen yapısal parametreler ile her bir molekül iki boyutlu düzlemde ayrı ayrı oluşturulur. Çeşitli uç katkısı yöntemleriyle her bir molekülün sahip olduğu özellikler (kaynama sıcaklığı, kritik sıcaklık, kritik basınç, moleküler hacim vb.) belirlenir.

Moleküler düzeydeki modellemenin bir sonraki adımı ise besleme akımının istatistiksel olarak uygun ve hesaplanabilir sayıda molekül ile temsil edilmesidir. Moleküllerin

oluşturulması işlemi tamamlandığında, bu moleküllerin ilgili rafinasyon sürecinde verebilecekleri reaksiyon türleri (Aromatik halkaların doyurulması, hidrojen çıkarımı, yan dalların ayrılması, düz zincirlerin kırılması vb.) tanımlanır. Reaksiyon türleri tanımlandıktan sonra bu reaksiyonlarla ilişkili hız parametrelerinin ve kinetik modelin belirlenmesi aşamasına geçilir. Bu aşamada çeşitli reaksiyonlar için kaynaklardaki hız parametrelerinden ve deneysel verilerden faydalanılmıştır.

Son aşamada ise sanal olarak oluşturulan moleküller, tanımlanan reaksiyon türü ve hız parametreleri kullanılarak, reaksiyonlar bilgisayar ortamında yürütülür. Zamana bağlı olarak elde edilen veriler, deneysel sonuçlarla kıyaslanarak model üzerinde (Yapısal parametreler, reaksiyon sınıfları ve kinetik parametreler) iyileştirmelere gidilir.

Molekül tabanlı kinetik modellemenin ilk adımı üzerinde ilerleyen bölümlerde çeşitli yollar (algoritmalar), örnek yazılımlar ve program çıktıları ile ayrıntılı olarak durulmuştur.

“Molekül Esaslı Kinetik (MEK)” modellerin çalıştırılması yüksek miktarlarda bilgisayar işlemci gücüne ihtiyaç duymaktadır. Bu durum da MEK modelin çözüm süresini uzatır. Dolayısıyla gerektiğinde hızlı kararlar verilmesi gereken rafineri süreçlerinde doğrudan MEK modellerinin uygulanması, zaman kısıtlamalarından dolayı her durumda uygun değildir. Bu nedenle iyileştirilmiş molekül seviyesindeki model ile farklı tiplerdeki besleme akımlarının model girdileri ve çıktıları ile yapay sinir ağı eğitilerek, moleküler seviyedeki model ile birlikte daha hızlı sonuç üreten bir yapay sinir ağı modeli de geliştirilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında “olasılık yoğunluk fonksiyonu” temeline dayanan karmaşık karışımları ifade etmekte kullanılacak yollar geliştirilmiş ve Matlab® ortamında uygulanmıştır. Bu yeni yolların, kaynaklarda mevcut olan yollardan farkları ve kaynaklara katacağı özgün değerleri şöyle özetlenebilir:

1. Küme (lump) modellerinden farklı olarak karışımı oluşturan her bir molekül tek tek tanımlanmaktadır, böylelikle kimyasal yapısı tamamen farklı bir alt kümede yer alan molekülün sadece kaynama noktası gibi bir özelliğinden ötürü ait olmadığı bir alt kümeye yerleştirilmesinin önüne geçilmiştir.

2. Olasılık yoğunluk fonksiyonlarını, temel olarak geliştirilen yollar, halka yapısının sıklığı hakkında herhangi bir bilgi içermemektedir. Halka sıklığı düşük halka sayısına sahip moleküller için önemli olmamasına rağmen, moleküllerdeki halka sayısı arttığında önemi artmaktadır. Halka sıklığı terimi molekül oluşturma yolağına dâhil edilerek yapısal olarak deneysel veriler ile daha uyumlu moleküllerin oluşturulması sağlanmıştır.

3. Daha önce geliştirilen yöntemler molekül oluşturma sırasında molekül kümelerini dikkate almamakta bu kümelerin deneysel sonuçlarına ulaşmaya çalışırken iyileştirme yolağını kullanmaktadır. Geliştirilen yöntemde alt kümelerin deneysel sonuçları dikkate alınarak her molekül kendisine ait alt küme aracı ile oluşturulmaktadır. Geri beslemeli bir yolak sayesinde deneysel sonuçların oluşturulan molekül kümesine en iyi şekilde yansıtılması sağlanmıştır.

4. Organik kimyada molekül türleri sahip oldukları yapısal uçlara göre benzer seriler oluştururlar. Kaynaklarda moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hesaplanması için geliştirilen birçok uç katkı (group contribution) yöntemi bulunmaktadır. Bu uç katkı yöntemleri farklı moleküller için farklı doğruluk değerleri sunmaktadır. Çalışma kapsamında çeşitli uç katkısı ve korelasyon yöntemlerinin başarımları oluşturulan bileşik kütüphanesi kullanılarak değerlendirilmiştir. Böylece hangi yöntemlerin sanal moleküllerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

5. Karışımların yoğunluklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerin farklı moleküller için farklı doğruluk değerleri sunması nedeniyle iyileştirme sürecinde hesaplanan karışım yoğunluğunun deneysel yoğunluk ile uyum sağlamaması bilinen bir durumdur. Karışım yoğunlukları genellikle hal eşitlikleri ve deneysel bağıntılar ile hesaplanmaktadır ve bu yöntemler farklı moleküller için farklı doğruluklar sunmaktadırlar. İyileştirme sürecinde ilgili molekülün yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan yöntemlerin oluşturulan moleküle göre seçilmesi ile hem hafif hem de ağır kesimlerinin yoğunluklarının hesaplanmasında kazanımlar sağlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PETROL VE KESİMLERİ

Petrol milyonlarca yıl önce yaşamış sucul bitki ve hayvanların kalıntılarından meydana gelmiştir. Bu kalıntılar çamur ve kum ile binlerce yıl boyunca katmanlı birikintiler oluşturmuş ve jeolojik olarak tortul (sedimenter) kayalara dönüşmüştür. Organik madde yavaşça bozularak petrolü meydana getirmiştir. Ardından petrol ana yatağından daha geçirgen (kumtaşı ve siltaşı gibi) kayalara göç etmiş ve birikim göstermiştir. Petrolün yeraltındaki birikintilerine rezervuar adı verilmektedir. Kayaç yapısı içerisindeki birçok rezervuar ya da birbirlerinden ayrılmış birçok rezervuarın komşuluğundan oluşan yapı petrol sahası olarak isimlendirilir. Bir grup petrol sahası genellikle tek bir jeolojik ortamda bulunur ve bu ortamlara tortul havzaları ya da bölgeleri denir[15].

Hidrokarbonlar, hidrojen ve karbon atomlarının birbirleriyle oluşturdukları çok geniş çeşitliliğe sahip moleküller olup petrolün ana bileşenleridir. Temel hidrokarbon türleri ve bu türlere ait genel bileşik tipleri Tablo 2.1'de verilmiştir. En basit hidrokarbonlar parafinler olarak adlandırılan zincir yapılı moleküllerdir. Halka yapılı bileşiklerin bir kısmı naftenler olarak adlandırılmaktadır. Nafta gibi uçuculuğu yüksek kesimlerde bulunduğu gibi asfaltın gibi yüksek molekül ağırlığına sahip uçucu olmayan kesimlerde de bulunabilmektedir. Halkalı yapıya sahip bileşiklerden oluşan bir diğer grup ise aromatikler olarak adlandırılmaktadır. Bu grubun en temel üyesi olan benzen çoğunlukla petrokimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Petrol içerisindeki hidrokarbon olmayan bileşenler ise azot, oksijen ve kükürdün organik türevleri ve nikel, vanadyum gibi metallerdir. Bu safsızlıkların büyük bir kısmı rafinasyon esnasında uzaklaştırılmaktadır[15].

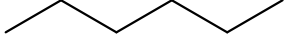
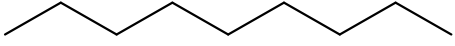
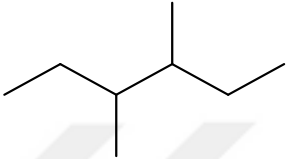
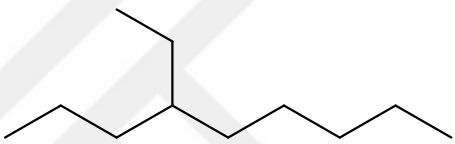
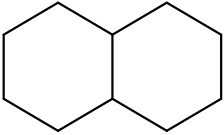
Tablo 2.1: Temel hidrokarbon türleri ve bu türlere ait bileşik tipleri.

Hidrokarbon Türü	Bileşik Tipleri
Doymuş	n-Parafinler i-Parafinler ve diğer dallanmış parafinler Sikloparafinler (Naftenler)
Doymamış	Ham petrolde bulunmamasına rağmen ısıtılma reaksiyonların ürünlerinde bulunmaktadır.
Aromatik	Tek halkalı Aromatik Kaynaşmış Aromatik Kaynaşmış Aromatik – Naftenik
Heteroatom içeren doymuş	Alkil Sülfürler
Heteroatom içeren aromatik	Tiyofenler Piroller Piridinler

Parafinler doymuş hidrokarbonlardır, düz zincirler ya da dallanmış zincirlerden oluşmaktadırlar, halkalı yapıya sahip bileşikler bu tür içerisinde yer almamaktadır. Doymuş hidrokarbonların halkalı yapıya sahip olanları naftenik bileşikler olarak adlandırılır. Naftenik bileşikler bir veya daha fazla sayıda halkalı yapı içerebilecekleri gibi bu halkalar üzerinde bir veya daha fazla sayıda parafinik yan zincirlere de sahip olabilirler. Aromatik bileşikler ise en az bir adet benzen halkasına sahiptir. Bu benzen halkalarında parafinik yan zincirler bulunabileceği gibi naftenik halkalı yapılarla da kaynaşabilirler. Birden fazla sayıda benzen halkası içeren aromatik bileşikler kaynaşmış (kondense) aromatik bileşikler yada çoklu (poli) aromatik bileşikler olarak adlandırılır.

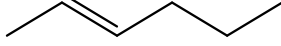
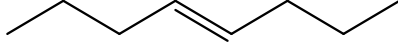
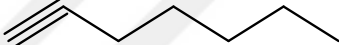
Hidrokarbonlar, karbon ve hidrojen atomları dışında kükürt ve azot gibi atomlarda içerebilirler. Karbon ve hidrojen dışında atomlar bulunduran bu bileşikler ise heteroatom içeren hidrokarbonlar olarak adlandırılır. Bu tür içerisinde alkil sülfürler, tiyofenler, piroller ve piridinler bulunmaktadır.

Tablo 2.2: Doymuş hidrokarbon tipleri ve örnek bileşikler.

Bileşik Tipleri	Örnek Bileşikler
n-Parafin	 Hekzan (hexane)
	 Nonan (nonane)
i-Parafin	 3,4-Dimetil Hekzan (3,4-dimethylhexane)
	 4-Etil Nonan (4-ethylnonane)
Sikloparafin (Naften)	 Siklo Hekzan (cyclohexane)
	 Dekalin (decalin)

Normal parafinler, izoparafinler ve sikloparafinler doymuş hidrokarbonlardır. Normal parafinler genellikle n-parafinler olarak adlandırılırlar ve yalnızca düz zincirlerden oluşurlar. İzoparafinik bileşikler ise zincir yapısına sahip bir diğer parafinik bileşik grubudur. Bu bileşikler genellikle i-parafinler olarak adlandırılırlar. İzoparafinik bileşikler, normal parafinik bileşiklerden zincirleri üzerinde yan dallara sahip olmasıyla ayrılmaktadır. Sikloparafinler ise bir diğer doymuş hidrokarbon türü olup, halkalı yapıya sahiptirler. Sikloparafinik bileşiklere en temel örnek sikloheksan bileşiğidir. Doymuş hidrokarbon tipleri ve bu tiplere ait örnek bileşikler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Doymamış hidrokarbon tipleri ve örnek bileşikler.

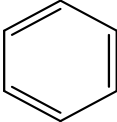
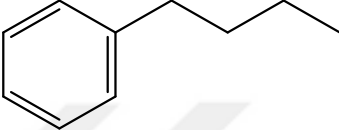
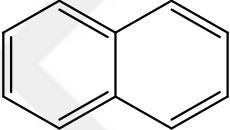
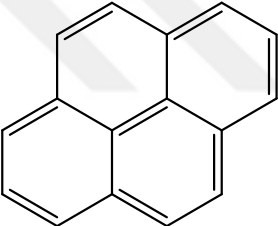
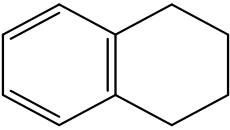
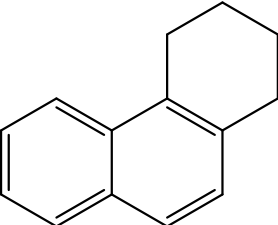
Bileşik Tipleri	Örnek Bileşikler
Alken	 2-Hekzen (2-hexen)
	 4-Okten (4-octene)
Alkin	 3-Hekzin (3-hexine)
	 1-Heptin (1-heptyne)

Doymamış hidrokarbonlar, ham petrolün içerisinde bulunmamasına rağmen rafinasyon sürecinde ısıtma reaksiyonları sonucunda oluşmaktadırlar. Bu nedenle ham petrol içerisinde bulunan hidrokarbonlar parafinik (n-parafin ve i-parafin), naftenik ve aromatik olmak üzere üç grup altında toplanır[15].

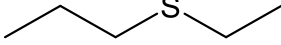
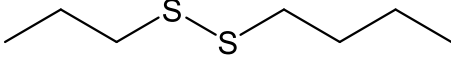
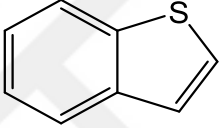
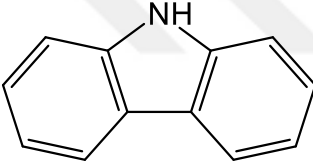
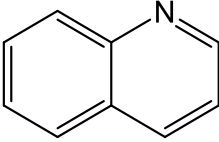
Doymamış hidrokarbonlar genellikle olefinler olarak adlandırılmaktadırlar. Alkenler ve Alkinler doymamış hidrokarbonlardır. Alkenler en az bir adet çift bağ içeren, alkinler ise en az bir adet üçlü bağ içeren zincir yapısına sahip bileşiklerdir. Doymamış hidrokarbon tipleri ve bu tiplere örnek bazı bileşikler Tablo 2.3'de verilmiştir.

Aromatik bileşikler tek halkaya (mono siklik) sahip olabileceği gibi iki veya daha fazla sayıda halkaya da (poli siklik) sahip olabilirler. Ayrıca aromatik halkalar, yan zincirlere sahip olabilmekte ve naftenik halkalarla kaynaşabilmektedirler. Aromatik hidrokarbon tipleri ve bazı örnek bileşikler Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Aromatik hidrokarbonlar tipleri ve örnek bileşikler.

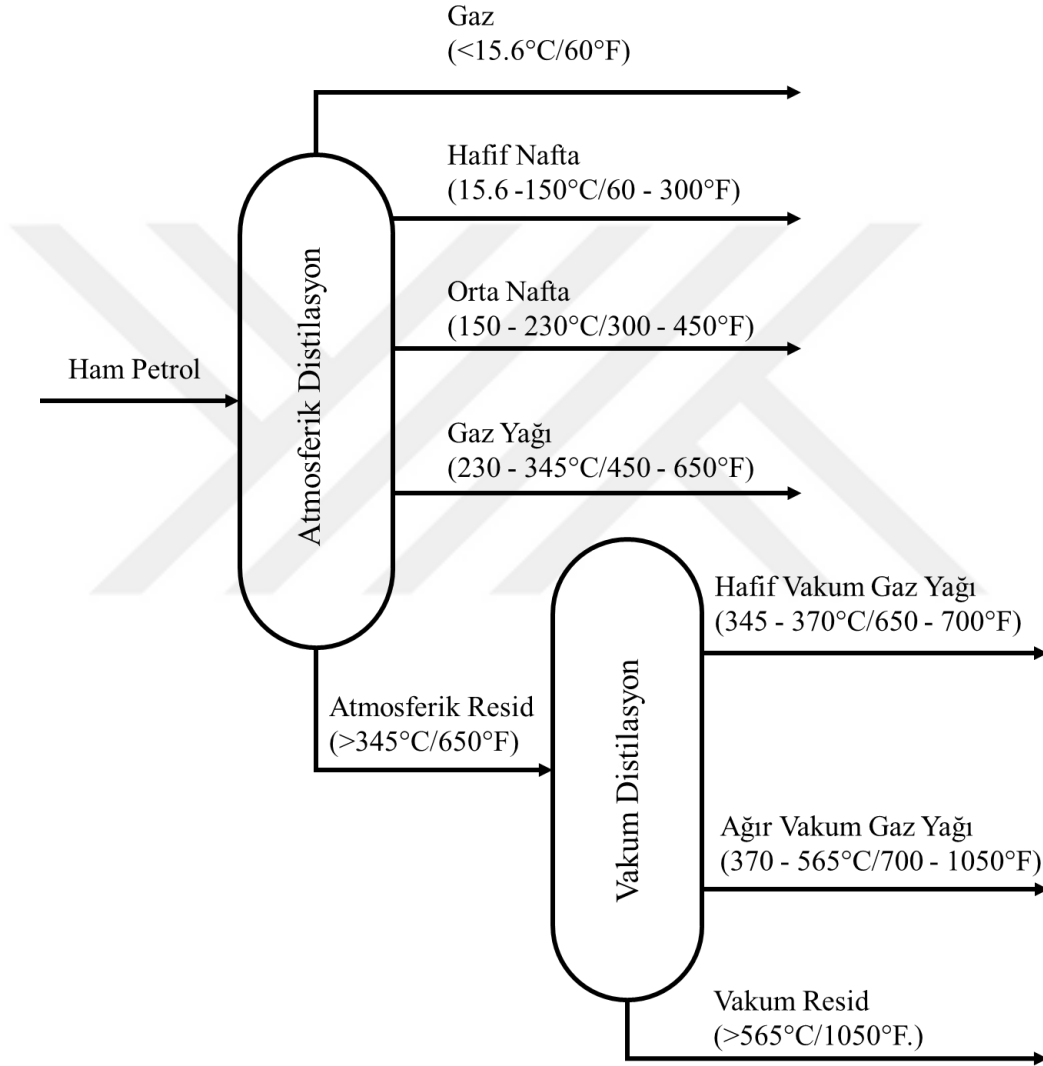
Bileşik Tipleri	Örnek Bileşikler
Aromatik	 Benzen (Benzene)  Bütil Benzen (butylbenzene)
Kaynaşmış Aromatik	 Naftalen (naphthalene)  Piren (pyrene)
Kaynaşmış Aromatik - Naftenik	 Tetralin (tetraline)  1,2,3,4-Tetrahidro Fenantren (1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene)

Tablo 2.5: Heteroatom içeren hidrokarbon tipleri ve örnek bileşikler.

Bileşik Tipleri	Örnek Bileşikler
Alkil Sülfürler	 Etil n-Propil Sülfür (ethyl n-propyl sulfide)
	 1-Bütil 1-Propil disülfür (1-butyl 1-propyl disulfide)
Tiyofenik	 Benzotiyofen (benzothiophene)
Pirolik	 Karbazol (carbazole)
Piridinik	 Kuinolin (quinoline)

Petrol içerisinde bulunan bileşikler karbon ve hidrojenden farklı atomlarda içerebilirler. Kükürt ve azot içeren bileşiklerde petrolün yapısında bulunmaktadır. Kükürt genellikle zincir yapısında ve tiyofen bileşikleri olarak bulunurken, azot ise pirol ve piridin bileşikleri olarak bulunmaktadır[16]. Heteroatom içeren bazı hidrokarbon tipleri ve bu tiplere örnekler Tablo 2.5'de verilmiştir.

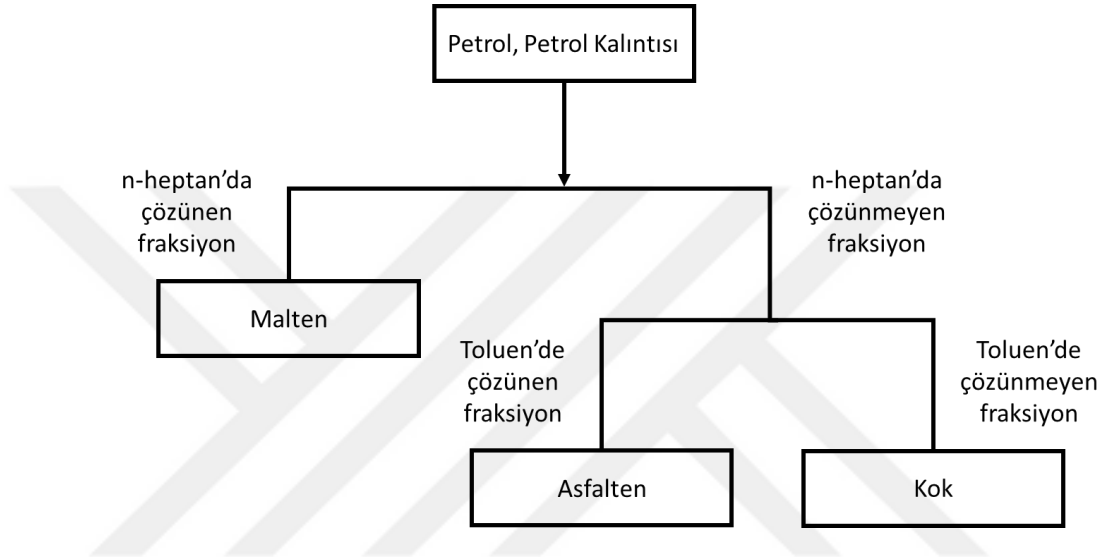
Yapısında farklı türlerde ve çok sayıda hidrokarbon içeren petrolün belirli kesimlere ayrılmasında kullanılan en temel rafineri süreci, ham petrol içerisindeki bileşenleri uçuculuklarına göre kesimlerine ayıran damıtma sürecidir. Ham petrolün atmosferik ve vakum damıtılmasından elde edilen temel uçucu kesimler ve bu kesimlerin kaynama sıcaklık aralıkları Şekil 2.1’de verilmiştir[17].



Şekil 2.1: Ham petrolün damıtma ile ayrılan temel kesimleri.

Damıtma işleminden sonra karışımları ayırmak için absorpsiyon, adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyonu ve kristallendirme gibi yöntemlerden faydalanılır. Ayrılan bu kesimlere ısı ve katalitik parçalanma gibi dönüşüm süreçleri uygulanır. Genel olarak bu parçalama işlemlerinde ağır kesimler içerisindeki büyük moleküller daha küçük ve hafif kesimlere

(ekonomik olarak daha değerli naftaya) dönüştürülmek istenmektedir. Parçalanma süreçleri dışında petrol içerisindeki moleküler yapının değiştirilmesinde kullanılan bir diğer süreç ise reformingdir. Özellikle parafinik ham petrolerin damıtılması ile elde edilen benzinin oktan sayısının artırılmasında kullanılan bu süreçte düz zincirli parafinik moleküller dallanmış zincirli izo-parafiniklere ve aromatik halka yapılarına dönüştürülmektedir[15].



Şekil 2.2: Petrol ve petrol kalıntılarının çözücülerle ayrılan temel kesimleri.

Ham petrolün bileşenlerinin sınıflandırılmasında kullanılan bir diğer yöntem ise Şekil 2.2’de gösterilen çözücü özütlemesidir. Bu yöntemde ağır petroler hacmen 40 katı fazlası parafinik çözücüde, çözünebilir ve çözünemeyen kesim olmak üzere ikiye ayrılır. Çözücü olarak genellikle n-heptan kullanılmaktadır. Hacmen 40 kat fazla çözücü kullanılmasının sebebi ise, yapılan deneysel çalışmalarda bu oranın petrol içerisinde ayrılması istenilen sınıfın tamamının ayrılmasına yeterli olmasıdır. Parafinde çözünebilir kesimin miktarının bulunması için çözelti miktarından çözücü miktarı çıkartılır. Bu kesim “Malten” olarak adlandırılmaktadır. Parafinde çözünemeyen kısım ise aromatik bir çözücü ile muamele edilir. Aromatik çözücü olarak genellikle tolüen kullanılmaktadır. Aromatik çözücüde çözünebilir bu kısım “Asfalten” olarak adlandırılır[17]. Hem parafinik hem de aromatik çözücü içerisinde çözünemeyen kesim ise “Kok” olarak tanımlanır. Çözünürlük kesimleri kullanılan çözücüye, zamana ve basınca göre farklılık göstermektedir[15].

2.2. MOLEKÜLER YAPI TANIMLAMA

Karmaşık bir karışım olan ham petrolün hafif kesimleri analitik kimya alanında yaşanan gelişmeler sayesinde moleküler seviyede neredeyse tamamen tanımlanabilmektedir. Orta nafta ve daha uçucu olan kesimlerin moleküler seviyedeki tanımlanması gaz kromatografisi (GC) ve kütle spektroskopisinin (MS) birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemde gaz kromatografisi ile moleküler seviyede ayırma işlemi gerçekleştirilirken kütle spektroskopisinde ise ayrılmış olan bu bileşenlerin parça desenleri belirlenerek her bir bileşen tanımlanmaktadır. Fakat gaz yağı, yağlama yağları ve vakum kalıntısı gibi daha ağır kesimlerin tanımlanması daha zordur. Bu zorluğun temel sebebi ağır kesimler içerisindeki bileşenlerin GC/MS analizi için yeterince uçucu olmamalarıdır. Bir diğer zorluk ise yeterince uçucu olan bileşiklerin de molekül boyutu büyüdükçe parça desenlerinin giderek karmaşık hale gelmesidir[9].

Ağır kesimlerin analizi farklı analitik ayırma teknikleri ile spektral analizlerin birlikte kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Boduszynski, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve alan iyon kütle spektroskopisini birlikte kullanarak çeşitli ağır petrolerin ayrıntılı analizlerini gerçekleştirmiştir[18].

Yüksek ve düşük uçuculuğa sahip bazı kesimlerin ayrıntılı analizleri yukarıda adı geçen yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Ancak damıtma kalıntısı ve asfaltın gibi uçucu olmayan kesimlerin analizleri yüksek molekül ağırlıkları ve kaynama noktalarından ötürü bu yöntemlerle mümkün olamamaktadır.

2.3. YAPISAL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

Uçucu olmayan karmaşık karışımların moleküler seviyedeki analizi, ayırma ve saptama süreçlerindeki zorluklardan dolayı, daha uçucu ve düşük molekül ağırlığına sahip moleküllerden oluşan kesimlerin analizlerinden farklılıklar göstermektedir. Uçucu kesimler, moleküler düzeyde analiz edilebilirken, kalıntı (resid) ve asfaltın gibi ağır kesimler yapısal özellikleri ile ifade edilebilmektedirler. Ortalama molekül ağırlığı,

elementel analiz ve nükleer manyetik rezonans gibi analiz teknikleri kullanılarak bu ağır kesimlerin fiziksel ve yapısal bazı özellikleri analiz edilebilir. Bu analiz sonuçları ve temel kimya kuralları birlikte kullanılarak, kesimi oluşturan moleküllerin sahip olduğu tabaka sayısı, aromatik ve naftenik halka sayısı, dallanma oranları ve zincir uzunlukları gibi yapısal özellikler için ortalama değerler hesaplanabilir. Bu hesaplamalar için Speight[19] ve Hirsch & Altgelt[20] tarafından geliştirilen yöntemler kullanılmaktadır. Bu iki yöntem ilerleyen kısımlarda ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Kesim için tanımlanan bu yapısal özelliklerin kesimi temsil edebilmesi için olasılık yoğunluk fonksiyonları ile ifade edilmeleri gerekmektedir. Bunun temel sebebi ise hesaplanan yapısal özelliklerin ortalama değerler olmasıdır. Kesim içerisinde bulunan moleküllerin sahip olduğu bu özellikler (örneğin aromatik halka sayısı) sayısal farklılıklar göstermektedir. Belli sınırlar içerisinde istatistiki olarak farklı değerlere sahip olan bir olasılık yoğunluk fonksiyonu kullanılması ise kesimin ilgili özelliği için tek bir ortalama değer kullanılmasından daha doğru bir yaklaşımdır.

2.3.1. James Speight Yöntemi

James Speight tarafından geliştirilen yöntem; ağır petrol kesimlerinden, kömürden elde edilen sıvılaştırma ürünlerine ve diğer karmaşık hidrokarbon karışımlarının ortalama yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilen bir yöntemdir[19]. Yöntem ile ilgili denklemler Tablo 2.6'da özetlenmiştir. Önce, toplam karbon sayısı, toplam hidrojen sayısı ve ortalama molekül ağırlığı kullanılarak H/C oranı hesaplanır. Her bir karbon tipinin miktarı ise toplam karbon sayısı ve H-NMR analizi ile belirlenen farklı hidrojen tiplerinin bağıl oranları kullanılarak hesaplanır. Örneğin, toplam doymuş karbon sayısı, toplam aromatik hidrojen (H_{Ar}) dışındaki hidrojen türleri kullanılarak hesaplanmaktadır (H_a , H_{My} , H_{Me} , H_N). Her bir karbon tipinin sayısının belirlenmesinin ardından ilgili denklemler kullanılarak; aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, aromatik halkadan dallanma sayısı, naftenik halkadan dallanma sayısı, zincir uzunlukları gibi yapısal özellikler belirlenir.

Tablo 2.6: Speight yönteminde kullanılan yapısal özellik denklemleri.

$C_s = H_t \left(\frac{H_\alpha}{2} + \frac{H_n}{2} + \frac{H_r}{2} + \frac{H_m}{3} \right)$	Her bir moleküldeki doymuş karbon atomu sayısı
$C_{sa} = H_t \times \frac{H_\alpha}{2}$	Doğrudan aromatik halkaya bağlı doymuş karbon atomu sayısı
$C_a = C_t - C_s$	Her bir moleküldeki aromatik karbon atomu sayısı
$C_p = H_t \left(H_a + \frac{H_\alpha}{2} \right)$	Dış aromatik karbon sayısı
$C_i = C_a - C_p$	İç aromatik karbon sayısı
$C_r = H_t \left(\frac{H_r}{2} + \frac{H_m}{3} \right)$	Her bir moleküldeki aromatik halkalara bağlı düz zincirlerdeki karbon sayısı (Doğrudan aromatik halkaya bağlı doymuş karbonlar hariç).
$C_n = C_s - (C_{sa} + C_r)$	Her bir moleküldeki naftenik karbon atomu sayısı
$R_a = \left(\frac{C_i + 2}{2} \right)$	Her bir moleküldeki aromatik halka sayısı
C_{sa}/C_p	Aromatik tabakaların ortalama dallanma oranı
C_s/C_{sa}	Her bir dallanmanın içerdiği karbon sayısı
C_p/C_a	Aromatik tabakanın şeklini belirleyen oran

- C_t : Her bir moleküldeki toplam karbon atomu sayısı
 H_t : Her bir moleküldeki toplam hidrojen atomu sayısı
 H_a : Her bir moleküldeki aromatik hidrojen sayısı
 H_α : Her bir moleküldeki benzilik (alfa konumundaki) hidrojen sayısı
 H_n : Her bir moleküldeki naftenik hidrojen sayısı
 H_r : Doymuş zincirlerdeki CH_2 hidrojeni sayısı
 H_m : Doymuş zincirlerdeki CH_3 hidrojeni sayısı

2.3.2. Hirsch & Altgelt (HA) Yöntemi

Ham petrol ve kesimlerinin, kömür ve diğer fosil kaynaklı organik karışımların yapısal özelliklerinin hesaplanması için kullanılan diğer yöntem ise Hirsch & Altgelt yöntemidir. Bu matematiksel yöntem kullanılarak petrolün ağır kesimlerinin sahip olduğu birçok yapısal parametre hesaplanabilmektedir. Yöntem için gerekli analitik veriler ise Speight'in yöntemine benzer şekilde H-NMR, elementel analiz, yoğunluk ve molekül ağırlığıdır. Yöntem bütün yapısal özelliklerin kendi arasında uyumlu olmasını sağlar ve karmaşık karışımlara başarıyla uygulanır[20].

HA yöntemin deneysel olarak başarılı olmasının temel nedeni içermiş olduğu bağımsız denklemlerde bulunan ve sabit olmayan özelliklerdir. Yüzer parametreler de denilen bu özellikler, belli bir aralık içerisinde farklı değer alabilir ve bu sayede birçok karmaşık karışıma uygulanabilir.

Bu yüzer özellikler; halka sıklığı (ϕ), benzonafenik karbonlara bağlı dış aromatik karbonların oranı (α), kaynaşmış halka yapısındaki benonaftenik karbonların ortalama sayısı (b), alifatik zincire bağlantısı bulunan naftenik karbonların oranı (ξ veya ψ) olarak tanımlanmaktadır.

Tablo 2.7: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan yapısal özellik denklemleri.

R: Toplam halka sayısı $R = \frac{1}{2}C_I + n$	C_{PA} : Dış aromatik karbon sayısı $C_{PA} = \frac{1}{2-a} \left(2H_A + \frac{2}{3}H_{B3} + H_B - bn \right)$
S_C : Doymuşluğa ulaşmak için gerekli hidrojen sayısı $S_C = 2C - H + 2$	f_N : Alifatik zincire bağlı naftenik dış karbon oranı $f_N = \xi - \frac{(\xi - \psi)H_A}{(1-a)C_{PA}}$
T_{RL} : Toplam alifatik zincir sayısı $T_{RL} = (1-a)C_{PA} - H_A + f_N C_{PN}$	C_{L1} : Alifatik CH karbon sayısı $C_{L1} = \frac{1}{3}(H_{B3} + H_{L3}) - T_{RL} + 2n - 2$
C_{L2} : Alifatik CH ₂ karbon sayısı $C_{L2} = C + 2 - \frac{2}{3}H_{L3} - \frac{1}{3}H_{B3} + (a-1)C_{PA} + (f_N - 1)C_{PN} - C_I - (2+b)n$	C_{IA} : İç aromatik karbon sayısı $C_{IA} = S_C - C_{PA} - C_I - 2n$
C_{B3} : Aromatik halkaya doğrudan bağlı CH ₃ karbon sayısı $C_{B3} = \frac{1}{3}H_{B3}$	C_{B2} : Aromatik halkaya doğrudan bağlı CH ₂ karbon sayısı $C_{B2} = \frac{1}{2}(H_B - aC_{PA} - bn)$
C_{PB} : Benzonaftenik CH ₂ karbon sayısı $C_{PB} = bn$	C_{IB} : Benzonaftenik CH karbon sayısı $C_{IB} = aC_{PA} - bn$
C_B : Aromatik halkanın dış karbonlarına doğrudan bağlı karbon sayısı $C_B = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3}H_{B3} + H_B + aC_{PA} - bn \right)$	C_{IN} : İç naftenik karbon sayısı $C_{IN} = (1-2a)C_{PA} + 2C_I + (2+b)n - S_C$
R_A : Aromatik halka sayısı $R_A = \frac{1}{2}(S_C - C_{PA} - C_I)$	R_N : Naftenik halka sayısı $R_N = C_I + n + \frac{1}{2}(C_{PA} - S_C)$
T_{AL} : Aromatik halkaya bağlı zincir sayısı $T_{AL} = (1-a)C_{PA} - H_A$	T_{NL} : Naftenik halkaya bağlı zincir sayısı $T_{NL} = f_N C_{PN}$
T_{EL} : Toplam CH ₃ sayısı $T_{EL} = \frac{1}{3}(H_{B3} + H_{L3})$	L : Toplam alifatik zincir sayısı $L = T_{RL} + 1 - n$
C_P : Bütün halkalardaki dış karbon sayısı $C_P = (1 - \Phi)C_I + (6 - 2,4866\Phi)n + \Phi(6,7303n^2 + 5,9948C_I n)^{1/2}$	

Tablo 2.8: Hirsch & Altgelt yönteminde bilinmeyenler değişkenler için tanımlanan denklemler.

$F_1(C_I, C_{PN}, n) = (1 - \Phi)C_I + (6 - b - 2,4866\Phi)n + (a - 1)C_{PA} - C_{PN}$ $+ \Phi(6,7303n^2 + 5,9948C_I n)^{1/2} = 0$
$F_2(C_I, C_{PN}, n) = (1 - a)(2C_I + 2n + C_{PA} - S_C)C_{PA}$ $- (C_{PN} + bn)(S_C - C_{PA} - C_I) = 0$
$F_2(C_I, C_{PN}, n) = 32,1006(1 - a)C_{PA} + 14,1761C_I + 15,8396C_{PN}$ $+ (15,8396b - 25,1292)n + 3,8869T_{RL}$ $+ 16,261(C_{L1} + C_{L2} - H_A) + 5,4203H_{L3} - 4,2645S_C + 32,837$ $+ Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 - VX = 0$
$Q_1 = 3,1812 \frac{n^2}{R^2} [(1 - a)C_{PA} + C_I + C_{PN} + bn]$
$Q_2 = 14,1215 \left[\frac{S_C - C_I - 2n}{(1 - a)C_{PA} + C_I + C_{PN} + bn} \right]^4$ $\times [(1 - a)C_{PA} + 2C_I + C_{PN} + (b + 2)n - S_C]$
$Q_3 = 0,153310 \frac{T_{RL}}{T_{RL} + 1 - n} \times \left[(1 - a)C_{PA} + C_{L1} + C_{L2} + \frac{1}{3}H_{L3} - H_A \right]$

F₁, F₂ ve F₃ eşitliklerinin kökleri olan C_I (Toplam iç karbon sayısı), C_{PN} (Aromatik halkaya bağlı olmayan dış naftenik karbon sayısı) ve n (Her bir ortalama moleküldeki bağlantılı halka sistemi sayısı) değişkenleri Tablo 2.8’de verilmiştir. Bu eşitlikler Tablo 2.7’de verilen denklemler ve tanımlanan aralıklarıyla kullanılan yüzer değişkenlerin iyileştirilmesi ile belirlenir. C_I, C_{PN}, n değişkenleri ve yüzer parametreler belirlendiğinde, ilgili karmaşık karışımı ifade eden parametreler yukarıdaki denklemler aracılığı ile kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

2.4. OLASILIK YOĞUNLUK BAĞINTILARI

Petrol gibi karmaşık karışımlar fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre kesimlere ayrılarak tanımlanır. Bu kesimler genellikle kaynama sıcaklığı aralıklarıyla birbirinden ayrılır. Kaynama sıcaklığı aralığıyla birbirinden ayrılan kesimler farklı türlerdeki (parafinik, naftenik, hidroaromatik, aromatik, reçine, asfalten) moleküllerden oluşmaktadır. Bu moleküllerin her birinin kendine ait fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Bu çeşitlilikten

dolayı karışımı oluşturan her bir molekülün tek tek belirlenmesi ve ifade edilmesi oldukça güçtür.

Çeşitli yöntemlerle ortalama yapısal özellikleri belirlenen karmaşık bir moleküler sistem, çeşitli dağılım fonksiyonlarıyla ifade edilebilir. Dağılım fonksiyonu olarak genellikle normal ve gama fonksiyonları kullanılmasına rağmen teorik ve deneysel bulgular petrol numunelerinin davranışlarının gama fonksiyonuna daha yakın olduğunu göstermektedir. Petrol numunelerini oluşturan moleküler yapılar analitik olarak incelendiğinde gama benzeri davranış sergiledikleri Shibata ve arkadaşları tarafından 1987 yılında gösterilmiştir[21]. Buna ek olarak petrol numunelerini oluşturan bileşiklerin lipidler, proteinler ve ligninler gibi organik makromoleküllerin depolimerizasyonu ve bozulması ile oluştuğu göz ardı edilmemelidir.

Karmaşık karışımların farklı özelliklerinin gama fonksiyonu ile ifade edilebileceği birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir[21–23]. Bununla birlikte Nigam ve Neurock tarafından her bir yapısal özelliğin, “ortalama”, “en küçük” ve “en büyük” değerleri kullanılarak hidrokarbonların yapısal özelliklerinin de, üç parametrelili bir gama fonksiyonu ile ifade edilebileceği gösterilmiştir[8,9].

$$f(x) = \frac{(x - \gamma)^{\alpha-1}}{\beta^{\alpha}\Gamma\alpha} \exp\left(-\frac{x - \gamma}{\beta}\right) \quad (2.1)$$

Burada x tanımlanan değişkeni α , β ve γ ise dağılımı tanımlayan üç bağımsız sabit sayıyı gösterir. Olasılık yoğunluk fonksiyonları ihtiyaç duyulması halinde birikimli dağılım fonksiyonu ile de ifade edilebilir. Birikimli dağılım fonksiyonu γ ile L aralığındaki bir olayın meydana gelme sıklığını göstermektedir.

$$F(L) = \int_{\gamma}^L f(x)dx \quad (2.2)$$

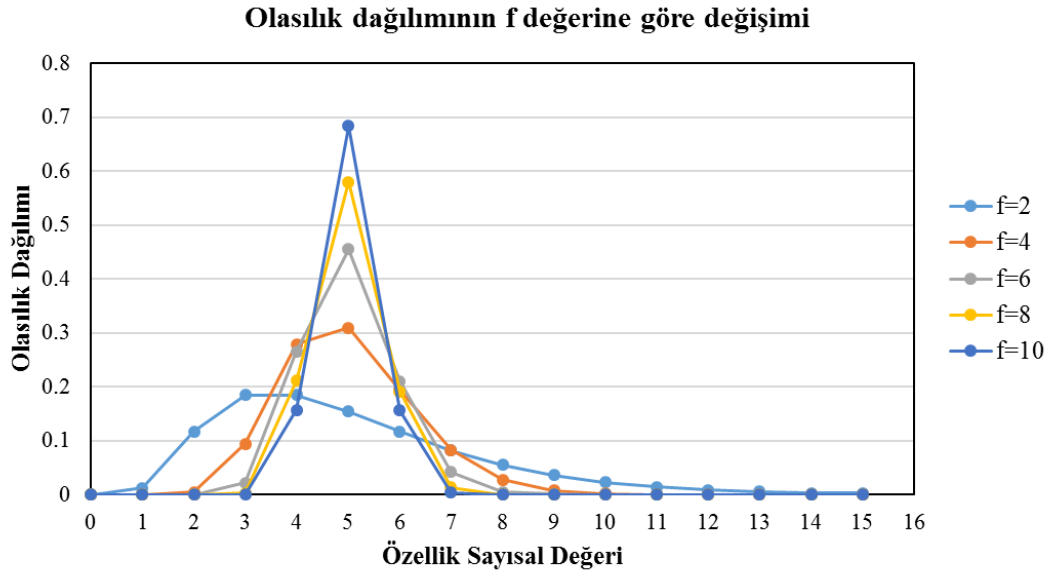
Karmaşık bir karışımın belli sayıda kesime ayrılması ve analitik olarak incelenmesi sonucu kesimler matematiksel bir dağılım ile ifade edilebilmektedir. Ağır petrol ürünlerinin kesimlere ayrılması zor olmasına rağmen çoğu zaman yapısal özelliklerinin alt ve üst sınırlarının belirlenmesi mümkündür.

$$\gamma = I_{min} \quad (2.3)$$

$$\beta = \left[\frac{I_{ort} - I_{min}}{a} \right] \quad (2.4)$$

$$a = \left[\frac{I_{ort} - I_{min}}{I_{maks} - I_{ort}} \times f \right]^2 \quad (2.5)$$

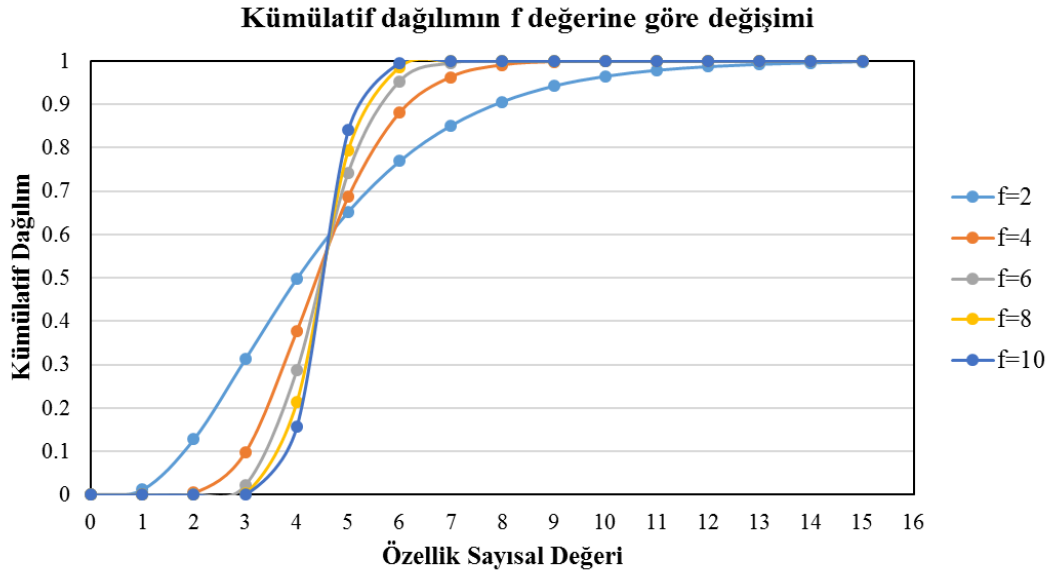
Bu alt ve üst sınırlar, James Speight (JS) ve Hirsch & Altgelt (HA) tarafından geliştirilen yöntemlerle elde edilen ortalama yapısal özelliklerle birleştirildiğinde iki veya üç sabitli gama fonksiyonları kullanılarak karışımın yapısal özelliklerini ifade eden fonksiyonlar türetilabilmektedir [19,20]. I_{maks} , I_{min} ve I_{ort} bilindiğinde yukarıdaki bağıntılarla α ve β parametreleri hesaplanabilmektedir[8,9].



Şekil 2.3: Olasılık dağılımının f değerine göre değişimi.

Gerçek karışımlar ortalama yapısal özelliklerinden (aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, halkalara ait dallanma sayıları ve bu dallardaki zincirlerin uzunlukları) yola çıkılarak çeşitli dağılım fonksiyonları kullanılarak oluşturulabilmektedirler[9]. Fakat kullanılan dağılımın temsil ettiği parametre ortalama yapısal özellikler bakımında gerçek hidrokarbon karışımı ile aynı olsa da yığın özellikleri bakımından her zaman aynı olması beklenemez. Bunun temel sebebi dağılım fonksiyonlarının farklı parametreler ile aynı

ortalama değerleri oluşturabilecek şekilde tanımlanabilmeleridir. Denklem 2.5'deki f değeri değiştirilerek farklı parametreler hesaplanabilmektedir. Bu durum aynı zamanda yöntemin birçok farklı karışımı temsil edebilecek esnekliğe sahip olmasını da sağlamaktadır. Aynı ortalama, en küçük ve en büyük değerleriyle (1 ile 10 aralığında değişen ve ortalaması 5 olan) farklı f değerleri ile oluşturulan gama olasılık dağılımları Şekil 2.3'de ve birikimli olasılık dağılımları Şekil 2.4'de görülmektedir.



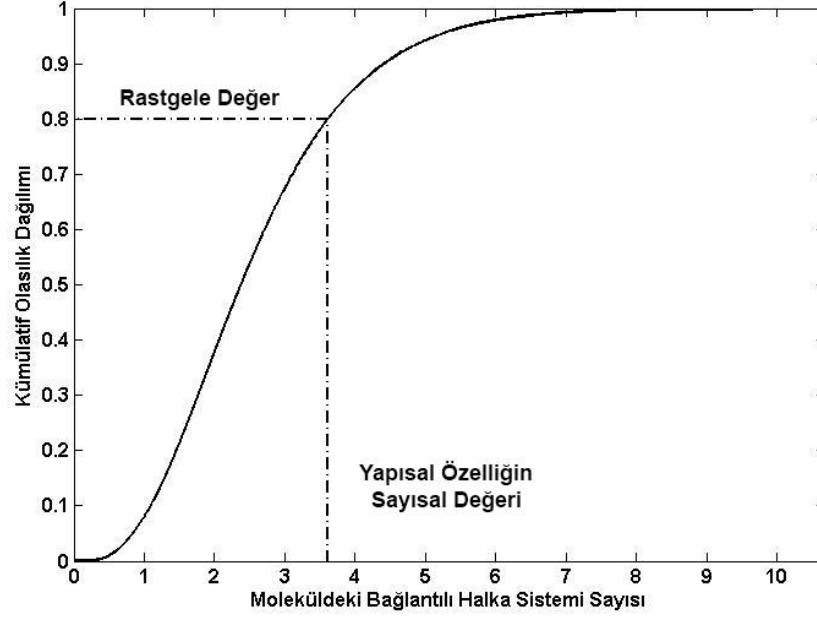
Şekil 2.4: Birikimli dağılımın f değerine göre değişimi.

2.5. SANAL YAPISAL ÖZELLİK ÖRNEKLEME YAKLAŞIMI

Karışımların moleküler düzeyde tanımlanması için, öncelikle yapısal özelliklerin ortalama değerleri belirlenir, ardından bu yapısal özellikler olasılık yoğunluk fonksiyonları kullanılarak birikimli (cumulative) dağılımlar olarak ifade edilir. Dağılım fonksiyonları elde edildikten sonra, sanal örnekleme yöntemiyle moleküller oluşturulur.

Olasılık yoğunluk fonksiyonları $0 < x < \infty$ aralığında integre edilip, olasılıklar 0 ile 1 aralığında normalize edildiğinde birikimli olasılık dağılımları elde edilir. Sanal örnekleme 0 ile 1 aralığındaki normal bir dağılımdan rastgele bir değer seçilmesiyle başlar. 0 ile 1 arasında seçilen bu rastgele değer birikimli olasılık dağılımına karşı ilgili yapısal özellik grafiğinin y- ekseninde işaretlenir bu değer y- eksenine dik olacak şekilde eğri ile birleştirilir, eğri ile birleşme noktasından x- eksenine dik olarak inilir. x-

ekseninden okunan değer seçili rastgele değere karşılık gelen yapısal özellik değerini göstermektedir. Bu süreç şekil 2.5’de gösterilmektedir.



şekil 2.5: Sanal rnekleme ile bir yapısal özelliğin değerinin belirlenmesi.

şekil 2.5 incelendiğinde y-ekseni için üretilen 0 ile 1 arasındaki rastgele sayılara karşılık gelecek moleküllerdeki bağlantılı halka sayısının yaklaşık %95’inin 5’ten küçük olduğu görülmektedir. x- eksenindeki değerlerin 10’a ulaştığı görülse de normal dağılımındaki rastgele üretilen sayıların yani birikimli olasılık dağılımındaki sayıların oldukça küçük bir kısmının bu değerlere çıkabileceği görülmektedir.

Neurock ve arkadaşları yapısal özelliklerin olasılık yoğunluk dağılım fonksiyonlarından yola çıkılarak elde edilen birikimli dağılımlarını temel alan bir yolak kullanarak, karmaşık karışımlar içerisindeki moleküllerin rneklenebileceğini göstermişlerdir [9]. Bu yaklaşımla moleküllerin rneklenebilmesi için ihtiyaç duyulan yapısal özellikler şunlardır:

- Moleküldeki bağlantılı tabaka sayısı
- Her bir halka sistemindeki aromatik halka sayısı
- Her bir halka sistemindeki naftenik halka sayısı

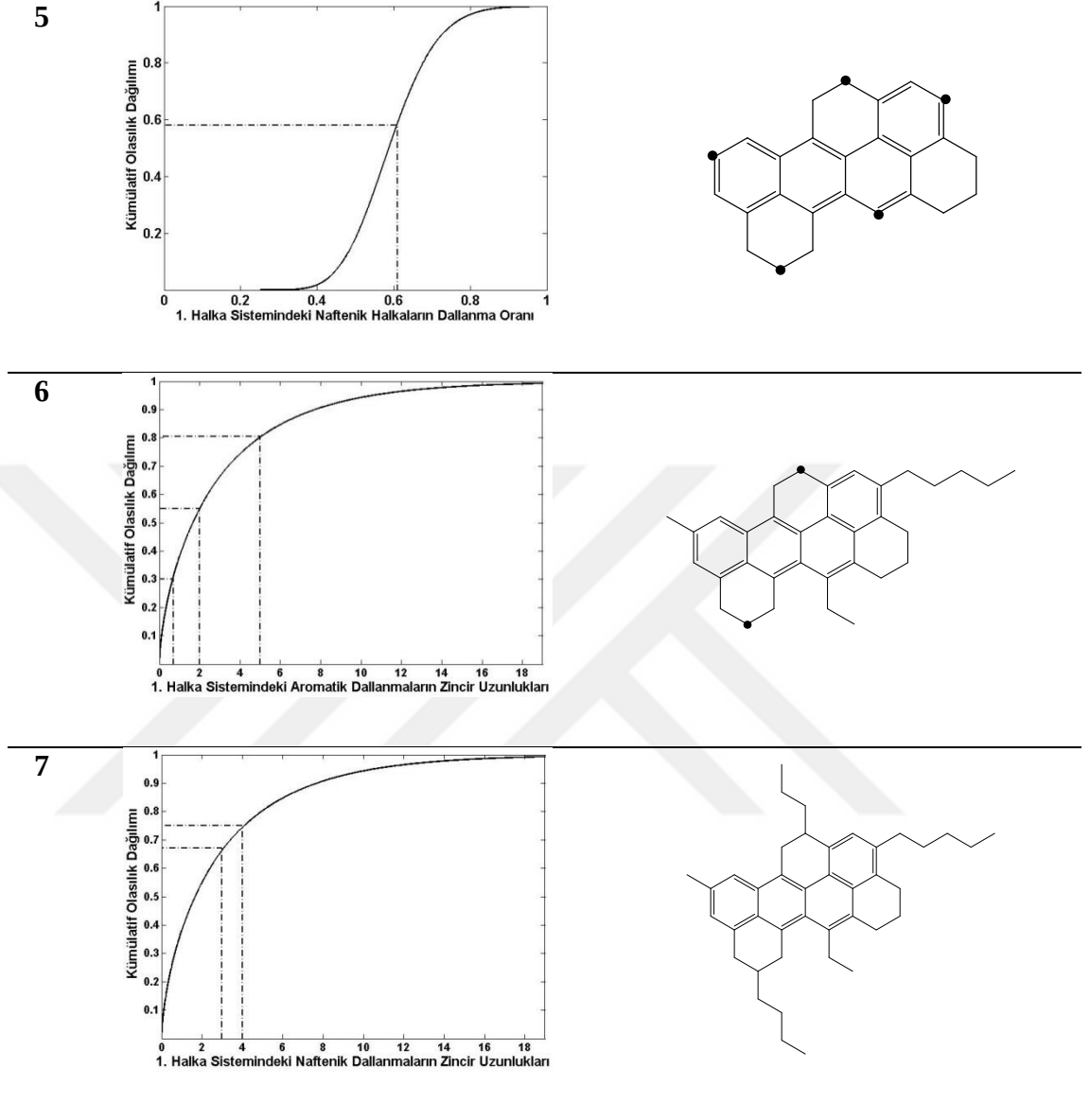
- Aromatik halkalardaki dallanma sayısı
- Naftenik halkalardaki dallanma sayısı
- Aromatik ve Naftenik halkaların her bir dalındaki zincir uzunluğu

Bu yapısal özellikler kullanılarak Şekil 2.5'deki gibi bir yaklaşımla moleküllerin nasıl örneklenebileceği Tablo 2.9'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, bu yaklaşımla üretilecek olan yaklaşık $10^3 - 10^5$ molekülün karmaşık bir karışımı başarılı bir şekilde temsil etmesi beklenmektedir [9,11].

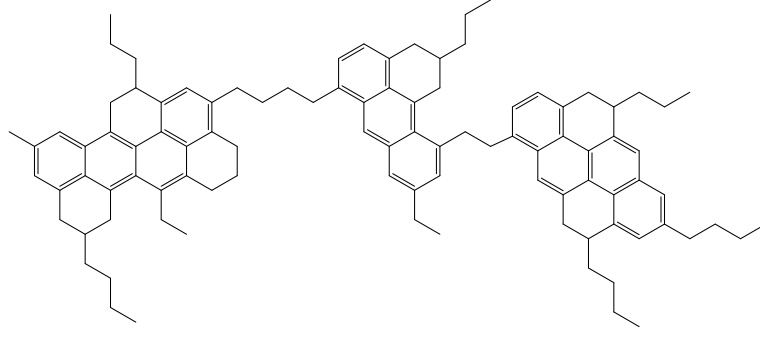


Tablo 2.9: Sanal bir molekülün örneklenme adımları.

1		
2		
3		
4		

Tablo 2.9: Sanal bir molekülün örneklenme adımları(devam).

Tablo 2.9'un "1." adımı bir kez uygulandığında "2." adımdan "7." adıma kadar bütün basamaklar, "1." Adımda belirlenen "bağlantılı tabaka sayısı" kadar tekrarlanır ve moleküller örneklenir. Bu yöntemle örneklenen bir molekül Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6: Örnekleme ile oluşturulan sanal molekül.

Şekil 2.6’da görülen molekül, örneklenebilecek moleküllerden sadece bir tanesini temsil etmektedir.

Bu tez kapsamında analitik ölçümlerden yola çıkılarak hesaplanan ortalama yapısal özellikler ve bu özellikler için belirlenen alt ve üst sınırlar kullanılarak karmaşık karışımları temsil edebilecek yeterli sayıda molekül örneklenmesi Matlab® ortamında geliştirilen bir yazılım ile gerçekleştirilmiştir.

2.6. UÇ KATKI YÖNTEMLERİ

Herhangi bir kimyasal sürecin benzetimi, sürece dâhil olan kimyasal moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesini gerektirir. Ancak bu özelliklere ulaşmak her zaman kolay değildir, genellikle zaman almaktadır ve ekonomik değildir. Bu gibi durumlarda kimyasal bileşiklerin yapısal özelliklerinden yola çıkılarak bazı özellikleri hesaplanabilmektedir. Oldukça büyük ölçüde zaman tasarrufu sağlayan bu yöntemler ihtiyaç duyulan bazı özellikleri belirli hata paylarıyla hesaplayabilmektedirler. Molekülün yapısında bulundurduğu ayırt edici uçlar ve bu uçların tekrarlama sayısını kullandığı için bu yöntemlere UÇ KATKI yöntemleri denilmektedir.

Kaynaklarda saf bileşiklerin kaynama noktalarının ve kritik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan birçok uç katkı yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları Joback, Gani ve Nannoolal Uç Katkı yöntemleridir. Joback yöntemi diğer yöntemler ile kıyaslandığında en basit olanıdır, bu yöntemde sadece 41 farklı yapısal uç bulunmaktadır[24]. Nannoolal ve Gani yöntemleri sırasıyla 133 ve 370 yapısal uç

barındırmaktadırlar[25,26]. Bu yöntemlerin tamamı deneysel veriler ile yapısal uçlar arasındaki regresyon analizine dayalıdır. Joback veri tabanında 400 farklı bileşik bulunurken, Gani veri tabanında 2000, Nannoolal veri tabanında ise 2850 bileşik bulunmaktadır[24–26].

Nannoolal yöntemi normal kaynama noktalarının hesaplanması odaklı bir yöntem olmasına rağmen Joback ve Gani yöntemleri ile kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim, standart oluşum entalpisi, standart buharlaşma entalpisi, standart Gibbs enerjisi, normal erime noktası ve standart füzyon entalpisi özellikleri hesaplanabilmektedir. Bu özelliklere ek olarak Joback yöntemi ile viskozite ve ısı kapasitesi özellikleri de hesaplanabilmektedir. Ayrıca hal eşitliklerin de kullanılan asentrik faktörlerin hesaplanması için Constantinou[27] yöntemi kullanılabilmektedir.

2.6.1. Joback Yöntemi

Joback yöntemi moleküllerin temel yapı uçlarını kullanarak normal kaynama noktası, normal donma noktası, kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim, oluşma entalpisi, Gibbs oluşma entalpisi, ısı kapasitesi, buharlaşma entalpisi, füzyon entalpisi ve sıvı viskozitelerinin hesaplanmasında kullanılan bir “Uç Katkı” yöntemidir. Joback ve Reid tarafından paylaşılan bu çalışmada yazarlarında değindiği gibi hesaplanan özellikler için yüksek doğruluk iddia edilmemiş ancak çalışmanın yayınlandığı tarihte kaynaklarda yer alan diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında deneysel sonuçlara daha yakın değerler elde edildiği belirtilmiştir[24].

Bu yöntemde toplamda 41 adet farklı uç olup, bu uçların katkıları ilgili ucun halkalı yapı içerisinde olup olmamasına göre değişiklik göstermektedir. Farklı uçlar ve bu uçların tekrar sayıları dikkate alınarak gerçekleştirilen çoklu doğrusal regresyon tekniğiyle her bir özellik için ilgili yapısal karşılık gelen sabitler hesaplanmıştır. Çalışmada farklı özelliklerin yapısal uç sabitlerinin hesaplanabilmesi için mevcut kaynaklardaki deneysel verilere bağlı olarak değişen sayılarda bileşik kullanılmıştır. Örneğin kaynama noktasının regresyonunda 438 adet bileşik kullanılırken füzyon entalpisinin regresyonunda 155 adet bileşik kullanılmıştır. Farklı özellikler için, kullanılan kütüphaneler göz önünde bulundurularak hata terimleri de hesaplanmıştır. Kaynama noktası hesaplamalarında

ortalama mutlak hata 12,9 °C standart sapma 17,9 °C ve ortalama yüzde hata 3,6 iken kritik sıcaklık için ortalama mutlak hata 4,8 °C standart sapma 6,9 °C ve ortalama yüzde hata 0,8 olarak hesaplanmıştır[24].

Aşağıda Joback yöntemi ile bazı fiziksel özelliklerin hesaplanması için gerekli formüller verilmiştir.

Normal kaynama noktası

$$T_b[K] = 198,2 + \sum T_{b,i} \quad (2.6)$$

Normal donma noktası

$$T_f[K] = 122,5 + \sum T_{f,i} \quad (2.7)$$

Kritik sıcaklık

$$T_c[K] = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum T_{c,i} - \left(\sum T_{c,i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.8)$$

Kritik basınç

$$P_c[bar] = \left(0,113 + 0,0032T_{AS} - \sum P_{c,i} \right)^{-2} \quad (2.9)$$

Kritik hacim

$$V_c \left[\frac{cm^3}{mol} \right] = 17,5 + \sum V_{c,i} \quad (2.10)$$

Oluşma entalpisi (298K)

$$\Delta H_{form,298}^0 \left[\frac{kJ}{mol} \right] = 68,29 + \sum \Delta H_{form,i}^0 \quad (2.11)$$

Gibbs oluşma entalpisi (298K)

$$\Delta G_{form,298}^0 \left[\frac{kJ}{mol} \right] = 53,88 + \sum \Delta G_{form,i}^0 \quad (2.12)$$

Isı kapasitesi

$$\begin{aligned} C_p^0 \left[\frac{J}{molK} \right] = & \sum a_i - 37,93 + \left[\sum b_i + 0,210 \right] T \\ & + \left[\sum c_i - 3,91 \times 10^{-4} \right] T^2 \\ & + \left[\sum d_i + 2,06 \times 10^{-7} \right] T^3 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Buharlaşıma entalpisi (T=T_b)

$$\Delta H_{Buhar @T_b} \left[\frac{kJ}{mol} \right] = 15,30 + \sum \Delta H_{Buhar,i} \quad (2.14)$$

Füzyon entalpisi

$$\Delta H_{Füzyon} \left[\frac{kJ}{mol} \right] = -0,88 + \sum \Delta H_{Füzyon,i} \quad (2.15)$$

Viskozite (T_f ≤ T ≤ 0,7T_c)

$$n_L \left[\frac{Ns}{m^2} \right] = MW x e^{\frac{[\sum n_{A,i} - 597,82]}{T} + \sum n_{b,i} - 11,202} \quad (2.16)$$

2.6.2. Gani Yöntemi

Saf organik bileşiklerin özelliklerinin bulunması için geliştirilen Gani yöntemi temel olarak üç farklı seviyede yapısal uç içeren bir yöntemdir. Birinci seviyede tanımlanan yapısal uçlar çok geniş çeşitlilikteki organik molekülün tanımlanmasında kullanılmaktadır. İkinci ve üçüncü seviyede tanımlanan yapısal uçlar ise polifonksiyonel uçlar ve birinci seviyedeki yapısal uçlar ile tanımlanması mümkün olmayan küçük moleküler uçların ifade edilmesinde kullanılmaktadır. Gani metodu ile kaynama noktası, kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim, standart oluşum entalpisi, standart buharlaşma entalpisi, standart Gibbs enerjisi, normal erime noktası ve standart füzyon entalpisi özellikleri hesaplanabilmektedir[26].

3 ile 60 karbon aralığında değişen, büyük ve karmaşık çok halkalı molekülleri de içeren 2000'den fazla bileşiğin oluşturduğu bir veri tabanının regresyonuyla farklı seviyelerdeki yapısal uç katkıları tabloları elde edilmiştir. Kaynaklarda kullanılmakta olan mevcut yöntemler ile kıyaslandığında doğruluk ve uygulanabilirlik açısından belirgin geliştirmeler sunan bu yöntem toplamda 370 adet farklı yapısal uç içermektedir[26].

Marrero ve Gani tarafından farklı sayılarda bileşik ile yöntemin sunduğu hata payları hesaplanmıştır. Örneğin 1794 farklı molekül kullanılarak hesaplanan kaynama noktası değerlerinde ortalama mutlak hatanın yalnızca birinci seviyelerdeki uçların kullanılmasıyla 7,9 °C olduğu belirtilmiştir. İkinci seviyedeki uçların dâhil edilmesiyle 6,38 °C ve üçüncü seviyedeki uçların dâhil edilmesiyle 5,8 °C olduğu görülmüştür. Benzer şekilde farklı seviyelerde uçlar kullanılarak yapılan kaynama noktası hesaplamalarında, ortalama bağıl hata birinci seviye için %1,8 ikinci seviye için %1,4 ve üçüncü seviye için yine %1,4 olarak belirlenmiştir. Kritik sıcaklık için yapılan değerlendirmede ise 783 farklı molekül kullanılmış farklı seviyelerdeki uçların kullanılmasıyla ortalama mutlak hata birinci seviye için 5,75 °C, ikinci seviye için 5,67 °C ve üçüncü seviye için 4,93 °C olarak bulunmuştur. Ortalama bağıl hatalar ise birinci seviye için %1,4 ikinci seviye için %0,9 ve üçüncü seviye için %0,8 olarak hesaplanmıştır[26].

Gani yöntemi ile bazı fiziksel özelliklerin hesaplanması için gerekli formüller aşağıda verilmiştir. Bu formüllerdeki evrensel sabitler Tablo 2.10'da yer almaktadır.

Normal Erime noktası (K)

$$e^{T_m/T_{m0}} = \sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k} \quad (2.17)$$

Normal kaynama noktası (K)

$$e^{T_b/T_{b0}} = \sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k} \quad (2.18)$$

Kritik sıcaklık (K)

$$e^{T_c/T_{c0}} = \sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k} \quad (2.19)$$

Kritik basınç (bar)

$$(P_c - P_{c1})^{-0,5} - P_{c2} = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k} \quad (2.20)$$

Kritik hacim (cm³/mol)

$$V_c - V_{c0} = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k} \quad (2.21)$$

Standart Gibbs enerjisi (298K – kJ/mol)

$$G_f - G_{f0} = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k} \quad (2.22)$$

Standart oluşma entalpisi (298K – kJ/mol)

$$H_f - H_{f0} = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k} \quad (2.23)$$

Standart buharlaşma entalpisi (298K – kJ/mol)

$$H_v - H_{v0} = \sum_i N_i H_{v1i} + \sum_j M_j H_{v2j} \quad (2.24)$$

Standart füzyon entalpisi (298K – kJ/mol)

$$H_{fus} - H_{fus0} = \sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k} \quad (2.25)$$

Tablo 2.10: Gani yöntemi için evrensel sabitler.

Evrensel Sabit	Değer
T_{m0}	147,450 K
T_{b0}	222,543 K
T_c	231,239 K
P_{c1}	5,9827 bar
P_{c2}	$0,108998 \text{ bar}^{-0,5}$
V_{c0}	$7,95 \text{ cm}^3/\text{mol}$
G_{f0}	$-34,967 \text{ kJ/mol}$
H_{f0}	$5,549 \text{ kJ/mol}$
H_{v0}	$11,733 \text{ kJ/mol}$
H_{fus0}	$-2,806 \text{ kJ/mol}$

2.6.3. Nannoolal Yöntemi

Elektrolit olmayan organik bileşiklerin sadece normal kaynama noktalarının hesaplanması için geliştirilen bu yöntem önceki kısımlarda üzerinde durulan Joback ve Gani yöntemlerinden bu yönü ile ayrılmaktadır. Diğer yöntemlerle saf bileşiklerin çok sayıda özelliği hesaplanabilirken Nannoolal ve arkadaşları yalnızca normal kaynama noktalarının daha düşük hata paylarıyla hesaplanması üzerinde durmuşlardır. Çalışmalarında Dortmund veri bankasında[28] bulunan yaklaşık 2850 bileşiğe ait deneysel normal kaynama noktalarını kullanmışlardır[25].

Nannoolal ve arkadaşları geliştirdikleri yöntem ile hesaplanan kaynama noktalarının deneysel olarak belirlenen değerlere ne derecede yakın olduğunu göstermek amacıyla bazı çalışmalar yapmışlardır. Uç Katkı parametrelerinin regresyonu sırasında kullanılmamış olan 199 farklı bileşenin kaynama noktalarını geliştirmiş oldukları

yöntemle hesaplayarak bu bileşiklerin deneysel kaynama noktalarıyla karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırma sonucunda ortalama mutlak sapmanın bu 199 bileşen için 6,37 K olduğunu belirtmişlerdir. Aynı kontrol grubunu Joback ve Reid[24] yöntemiyle test ettiklerinde ortalama mutlak sapmanın 20,31 K, Stein ve Brown[29] yöntemiyle 8,28 K, Constantinuonu ve Gani[27] yöntemiyle 13,02 K, Marrero ve Pardillo[30] yöntemiyle 12,03 K ve Ericksen ve arkadaşları[31] tarafından geliştirilen yöntemle 14,40 K olduğunu belirtmişlerdir[25].

Nannoolal yöntemi ile normal kaynama noktasının hesaplanması için gerekli formül aşağıda verilmiştir.

Normal kaynama noktası

$$T_B [K] = \frac{\sum N_i C_i}{n^a + b} + c \quad (2.26)$$

Denklem 2.26'da $a = 0,6583$, $b = 1,6868$, $c = 84,3395$ ve n moleküldeki hidrojen dışındaki atomların sayısıdır.

2.7. YOĞUNLUK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Petrol ve kesimlerinin tanımlanması için en yaygın olarak kullanılan belirleyici özelliklerden birisi yoğunluktur. Herhangi bir saf bileşik için yoğunluk değeri temel olarak iki farklı yöntemle hesaplanabilmektedir. Bu yöntemlerden birisi maddelerin kritik özelliklerinden yola çıkarak P-V-T ilişkisini tanımlamakta kullanılan hal eşitlikleridir. Diğer yöntem ise korelasyon yöntemleridir. Soave – Redlich – Kwong (SRK)[32] ve Peng – Robinson (PR)[33] tarafından geliştirilmiş olan hal eşitlikleri endüstride en çok uygulananlarıdır. Korelasyon yöntemlerinden ise Yen – Woods[34] tarafından geliştirilen, saf maddelerin kritik özelliklerini temel alan yöntem en çok uygulananlarındandır.

Saf bileşiklerin yoğunluklarının hesaplanmasında hal eşitlikleri kullanılabilir. Öncelikle saf bir bileşiğin molekül ağırlığı hesaplanır ardından bileşiğin molekül hacmi

hal eşitlikleri kullanılarak hesaplanır. Molekül ağırlığının, molekül hacmine bölünmesi ile yoğunluk değeri elde edilir. Molar hacimlerin hesaplanması için Soave – Redlich – Kwong (SRK)[32], Peng – Robinson (PR)[33], ve bu hal eşitliklerinin sıcaklığa bağımlı hacim düzeltmesi terimini içeren TVT-SRK[35] ve TVT-PR[36] hal eşitlikleri kullanılabilir. Ayrıca sıcaklığa bağımlı olmayan hacim düzeltmesi içeren VTPR hal eşitliği de kaynaklarda yer almaktadır[36]. Bu hal eşitliklerindeki kritik değerler Gani[26], Joback[24] ve Constantinou[27] gibi uç katkısı yöntemleri kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Hal eşitlikleri genellikle iki farklı basınç teriminin toplamıyla ifade edilmektedir. Bu basınçlardan ilki iki taneciğin birbirini itmesi (repulsiyon) basıncı (P_R) terimi, ikincisi ise iki taneciğin birbirini çekmesi (atraksiyon) basıncı (P_A) terimidir. Böylelikle basınç terimi Denklem 2.27'deki gibi ifade edilebilir.

$$P = P_R + P_A \quad (2.27)$$

Burada itki basıncı genellikle van der Waals sert küre eşitliği ile tanımlanmaktadır.

$$P_R = \frac{RT}{v - b} \quad (2.28)$$

Çekme basıncı ise genel olarak aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır.

$$P_A = \frac{a}{f(v)} \quad (2.29)$$

Denklem 2.29'da a (çekim parametresi) terimi molekül içi çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür. Van der Waals, Redlich – Kwong, Soave – Redlich – Kwong ve Peng – Robinson hal eşitliklerinde $f(v)$, v molar hacmi ile sert kürelerin boyutunun bir göstergesi olan b (yardımcı hacim) terimi ile ilişkili bir fonksiyondur. Hacim düzeltmeli hal eşitliklerinde ise molar hacim ayrıca c (hacim düzeltme) faktörüyle de ilişkilendirilmiştir. Yardımcı hacim parametresi olan b teriminin genellikle sıcaklıktan bağımsız olarak düşünülmektedir. Çekim parametresi a ise yalnızca van der Waals hal eşitliğinde sabittir diğer hal eşitliklerinde bu parametre sıcaklığın bir fonksiyonudur.

2.7.1. SRK (Soave – Redlich – Kwong) Hal Eşitliği

1949 yılında geliştirilen Redlich – Kwong[37] hal eşitliği 1971 yılına kadar geliştirilmiş olan en iyi iki parametrelili hal eşitliği olarak kabul görmüştür[32]. Saf bileşiklerin ve karışımların ısı ve hacimsel özelliklerinin belirlenmesinde kabul edilebilir doğruluklar sunmasına rağmen buhar – sıvı dengesi hesaplamalarında sıklıkla hatalı sonuçlar sunduğu belirtilmiştir. Soave bu hatanın temel sebebinin çekim parametresi a ile sıcaklık arasındaki ilişkinin yeterince güçlü tanımlanmamış olmasına bağlamıştır. Aşağıda orijinal Redlich – Kwong hal eşitliği verilmiştir[37].

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v + b)} \quad (2.30)$$

Bu nedenle Soave tarafından a parametresi ile sıcaklık arasında daha genel bir ilişki tanımlanmıştır. Bu genel ilişkiyi gösteren hal eşitliği Soave – Redlich – Kwong hal eşitliği olarak bilinmektedir. SRK hal eşitliği ve eşitlikte kullanılan parametrelerin formülleri aşağıda verilmiştir[32].

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (2.31)$$

Denklem 2.31’de tanımlanan P fonksiyonunun kritik koşullar altında V hacmine göre birinci ve ikinci türevleri sıfıra eşitlenir ve bu üç denklem birlikte çözülürse,

$$a_i(T_c) = a_{ci} = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.32)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.33)$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{1}{3} \quad (2.34)$$

Denklemleri elde edilir. Bu parametrelerden b ’nin sıcaklıkla değişmediğinin kabul edildiği daha önce belirtilmiştir. Fakat a parametresi sıcaklıkla değişmektedir. Denklem

2.32’de görülen a fonksiyonu yalnızca kritik sıcaklık değeri için geçerlidir. Kritik sıcaklık dışındaki sıcaklıklar içinse Denklem 2.35’deki şekilde tanımlanabilir.

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (2.35)$$

Denklem 2.35’in sağ tarafındaki ikinci terim $\alpha_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklıklar ($T_R=T/T_C$) arasındaki aşağıdaki ilişki deneysel olarak belirlenmiştir[32].

$$\alpha_i(T) = \left(1 + k_i(1 - \sqrt{T_R})\right)^2 \quad (2.36)$$

Denklem 2.36’de yer alan k sabiti ile w (asentrik faktör) arasındaki Soave tarafından deneysel olarak belirlenen ilişki Denklem 2.37’de verilmiştir[32].

$$k_i = 0,480 + 1,574w_i - 0,176w_i^2 \quad (2.37)$$

2.7.2. PR (Peng – Robinson) Hal Eşitliği

RK ve SRK hal eşitlikleri buhar sıvı denge hesaplamalarında kabul edilebilir sonuçlar üretmelerine rağmen bu iki eşitliğin zayıf noktaları ortaktır. Bu modeller kullanılarak hesaplanan buhar yoğunlukları genellikle kabul edilebilir olsa bile sıvı yoğunlukları genellikle hatalıdır. SRK modeli ile hesaplanan spesifik sıvı hacimleri n-bütan molekülü için kaynak değerlerinden daha yüksektir ve bu sapma düşük indirgenmiş sıcaklıklarda %7 civarındayken kritik sıcaklığa yaklaşıldığında %27’ye kadar yükselmektedir ayrıca farklı hidrokarbon molekülleri kullanılarak da benzer sonuçlar elde edildiği kaynaklarda belirtilmektedir[33].

V_m molar hacmi ile sert kürelerin boyutunun bir göstergesi olan b (yardımcı hacim) terimi arasındaki ilişkinin daha uygun bir fonksiyon kullanılarak tanımlanması ile Z_c kritik sıkıştırılabilirlik değerinin daha gerçekçi bir değere yaklaşacağı Peng – Robinson tarafından ileri sürülmüştür[33]. Peng – Robinson hal eşitliği aşağıdaki denklemler ile ifade edilmektedir.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.38)$$

Yukarıda tanımlanan P fonksiyonunun kritik koşullar altında V hacmine göre birinci ve ikinci türevleri sıfıra eşitlenir ve bu üç denklem birlikte çözümlerse aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$a_i(T_c) = a_{ci} = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.39)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.40)$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 0,307 \quad (2.41)$$

Denklem 2.39’da görülen a fonksiyonu yalnızca kritik sıcaklık değeri için geçerlidir. Kritik sıcaklık dışındaki sıcaklıklar içinse aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (2.42)$$

Yukarıdaki denklemin sağ tarafındaki ikinci terim $\alpha_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklıklar ($T_R = T/T_c$) arasındaki aşağıdaki ilişki deneysel olarak belirlenmiştir[32].

$$\alpha_i(T) = (1 + k_i(1 - \sqrt{T_R}))^2 \quad (2.43)$$

$$k_i = 0,37464 + 1,54226w_i - 0,26992w_i^2 \quad (2.44)$$

Peng – Robinson yaptıkları çalışmada, Soave’nin Redlich – Kwong eşitliğinde yapmış olduğu a çekim parametresi için sıcaklık düzeltmesinin belirgin ölçüde faydalı olduğunu belirtmişlerdir. Soave tarafından belirlenen k parametresi yalnızca kritik sıcaklık noktası ve indirgenmiş sıcaklık değerinin 0,7’ye eşit olduğu durumlardaki buhar basınçlarının asentrik faktör ile ilişkilendirilmesine dayanırken, Peng – Robinson bu ilişkinin kritik sıcaklık noktası ve kaynama noktasından kritik noktaya kadar olan sıcaklıklardaki buhar basınçlarının asentrik faktör ile ilişkilendirilmesine dayalıdır[33].

2.7.3. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli SRK Hal Eşitliği

Hal eşitliklerinin iyileştirilmesi için sıkıştırılabilirlik faktörüne dayanan bir hacim düzeltme parametresinin modele eklenmesinin gerekliliği Martin tarafından önerilmiştir[38]. Bu parametrenin sıcaklıkla ilişkilendirilmesinin daha iyi bir matematiksel model sağlayacağı fikri ise Ji ve Lempe tarafından ortaya atılmıştır[39]. Sıcaklığa bağlı hacim düzeltme faktörü c 'nin dâhil edilmesiyle elde edilen SRK-TVT hal eşitliği aşağıdaki gibidir. Ayrıca bu denklem için tanımlanan parametrelerin formülleri de verilmiştir.

$$P = \frac{RT}{(v - b + c)} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + b + c)} \quad (2.45)$$

Bu hal eşitliğinin birinci ve ikinci türevleri kritik noktada sıfıra eşitlenerek aşağıdaki eşitlikler elde edilir,

$$a_i(T_c) = a_{ci} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.46)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.47)$$

Hacim düzeltme faktörü c ise, SRK modeli ile hesaplanan kritik hacim ile gerçek kritik hacim arasındaki fark olarak tanımlanmıştır,

$$c_c = v_c^{SRK} - v_c \quad (2.48)$$

Kritik hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$V_c = \frac{Z_c RT_c}{P_c} \quad (2.49)$$

Sıcaklık düzeltme faktörü c , kritik nokta için tekrar düzenlenirse Denklem 2.52 elde edilir,

$$c_c(T_c) = \left(\frac{1}{3} - Z_c \right) \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.50)$$

Denklem 2.46 ve 2.52’de görülen a ve c fonksiyonları yalnızca kritik sıcaklık değeri için geçerlidir. Kritik sıcaklıklar dışındaki sıcaklıklar içinse bu iki denklem aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (2.51)$$

$$c_i(T) = c_{ci} \beta_i(T) \quad (2.52)$$

Denklem (2.51’nin sağ tarafındaki ikinci terim $\alpha_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklıklar ($T_R=T/T_C$) arasındaki aşağıdaki ilişki deneysel olarak belirlenmiştir[32].

$$\alpha_i(T) = (1 + k_i(1 - \sqrt{T_R}))^2 \quad (2.53)$$

Denklem 2.53’de yer alan k sabiti ile asentrik faktör w arasındaki ilişki ise deneysel olarak belirlenerek Denklem 50’de verilmiştir[39].

$$k_i = 0,480 + 1,574w_i - 0,176w_i^2 \quad (2.54)$$

Benzer şekilde Denklem 2.52’de sıcaklığa bağımlı hacim düzeltme faktörünün ikinci terimi $\beta_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklık arasındaki Denklem 2.55’de verilen ilişki J_i ve Lempe tarafından deneysel olarak belirlenmiştir [39].

$$\beta_i(T) = \frac{0,35}{(0,35 + n|\alpha(T_R) - T_R|^\gamma)} \quad (2.55)$$

$$n = 23,010e^{-38,267(\frac{1}{3}-Z_c)} + 0,95 \quad (2.56)$$

$$\gamma = 15,4580e^{-57,684(\frac{1}{3}-Z_c)} + 0,635 \quad (2.57)$$

Deneysel verilerin regresyonu ile elde edilen n ve γ değişkenlerine ait denklemler ise Denklem 2.56 ve Denklem 2.57’de verilmiştir[39].

2.7.4. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği

Ji ve Lempe sıkıştırılabilirlik faktörünü hacim düzeltme faktörü olarak SRK hal eşitliğine uygulamışlardır[39]. Bu hacim düzeltme faktörü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Peng – Robinson denkleminde Ahlers ve Gmehling tarafından uygulanmıştır[36]. Sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliği ve bu eşitliğe ait değişkenlerin formülleri aşağıda verilmiştir.

$$P = \frac{RT}{(v - b + c)} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + b + c) + b(v - b + c)} \quad (2.58)$$

Bu hal eşitliğinin diğer hal eşitliklerinde olduğu gibi birinci ve ikinci türevleri kritik noktada sıfıra eşitlenerek çözülürse Denklem 2.59 ve 2.60 elde edilir,

$$a_i(T_c) = a_{ci} = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.59)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.60)$$

Hacim düzeltme faktörü c ise, PR modeli ile hesaplanan kritik hacim ile gerçek kritik hacim arasındaki fark olarak tanımlanmıştır,

$$c_c = v_c^{PR} - v_c \quad (2.61)$$

Kritik hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$V_c = \frac{Z_c RT_c}{P_c} \quad (2.62)$$

Sıcaklık düzeltme faktörü c, kritik nokta için tekrar düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir,

$$c_c(T_c) = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.63)$$

Yukarıda görülen a ve c fonksiyonları yalnızca kritik sıcaklık değeri için geçerlidir. Kritik sıcaklıklar dışındaki sıcaklıklar içinse bu iki denklem aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (2.64)$$

$$c_i(T) = c_{ci} \beta_i(T) \quad (2.65)$$

Yukarıdaki ilk denklemin sağ tarafındaki ikinci terim $\alpha_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklıklar ($T_R = T/T_C$) arasındaki aşağıdaki ilişki deneysel olarak belirlenmiştir[32].

$$\alpha_i(T) = (1 + k_i(1 - \sqrt{T_R}))^2 \quad (2.66)$$

Yukarıdaki denklemde yer alan k sabiti ile asentrik faktör w arasındaki ilişki ise deneysel olarak belirlenerek Denklem 2.67’de verilmiştir[36].

$$k_i = 0,37464 + 1,54226w_i - 0,26992w_i^2 \quad (2.67)$$

Benzer şekilde sıcaklığa bağımlı hacim düzeltme faktörünün ikinci terimi $\beta_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklık arasındaki Denklem 2.68’de verilen ilişki Ji ve Lempe tarafından deneysel olarak belirlenmiştir[39].

$$\beta_i(T) = \frac{0,35}{(0,35 + n|\alpha(T_R) - T_R|^\gamma)} \quad (2.68)$$

$$n = -74,458Z_c + 26,966 \quad (2.69)$$

$$\gamma = 246,78Z_c^2 - 107,21Z_c + 12,67 \quad (2.70)$$

Ahlers ve Gmehling tarafından deneysel verilerin regresyonu ile elde edilen n ve γ değişkenlerine ait denklemler ise Denklem 2.69 ve Denklem 2.70’de verilmiştir[36].

2.7.5. Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği

Ahlers ve Gmehling sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliğini geliştirdikten sonra, sıcaklıktan bağımsız bir hacim düzeltme faktörü içeren, hacim düzeltmeli bir PR hal eşitliği de geliştirmişlerdir [36]. Sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliği ile birçok denklemi aynı olan bu hal eşitliği Denklem 2.71’de yer alan c hacim düzeltme faktörünün hesaplanması kısmında farklılık göstermektedir. Hacim düzeltmeli PR hal eşitliği ve bu eşitliğe ait değişkenlerin formülleri aşağıda verilmiştir.

$$P = \frac{RT}{(v - b + c)} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + b + c) + b(v - b + c)} \quad (2.71)$$

Bu hal eşitliğinin diğer hal eşitliklerinde olduğu gibi birinci ve ikinci türevleri kritik noktada sıfıra eşitlenerek çözülürse Denklem 2.72 ve 2.73 elde edilir,

$$a_i(T_c) = a_{ci} = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.72)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.73)$$

Sıcaklık düzeltme faktörü c ise, aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$c = -0,252 \frac{RT_c}{P_c} (1,5448Z_c - 0,4024) \quad (2.74)$$

Yukarıda görülen a fonksiyonu yalnızca kritik sıcaklık değeri için geçerlidir. Kritik sıcaklıklar dışındaki sıcaklıklar içinse bu iki denklem aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (2.75)$$

Yukarıdaki ilk denklemin sağ tarafındaki ikinci terim $\alpha_i(T)$ ile indirgenmiş sıcaklıklar ($T_R = T/T_c$) arasındaki aşağıdaki ilişki deneysel olarak belirlenmiştir[32].

$$\alpha_i(T) = (1 + k_i(1 - \sqrt{T_R}))^2 \quad (2.76)$$

Yukarıdaki denklemde yer alan k sabiti ile asentrik faktör w arasındaki ilişki ise deneysel olarak belirlenerek Denklem 2.77’de verilmiştir[36].

$$k_i = 0,37464 + 1,54226w_i - 0,26992w_i^2 \quad (2.77)$$

2.7.6. Yen – Woods Yöntemi

Saf bileşiklerin indirgenmiş yoğunluklarının indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş basınç ile ilişkilendirilmesi temeline dayanan bir yaklaşımla Yen – Woods tarafından saf sıvı bileşiklerin yoğunluklarının hesaplanabileceği gösterilmiştir. 62 farklı saf bileşiğin

$\rho_{\text{İndirgenmiş}}$, Doygun değerlerinin $T_{\text{İndirgenmiş}}$ ve Z_{Kritik} değerleri ile arasındaki ilişki aşağıdaki denklemler kullanılarak ifade edilmiştir. Regresyon analizi yapılarak ilgili kat sayılar hesaplanmıştır[34].

$$\rho_{RS} = 1 + A(1 - T_R)^{1/3} + B(1 - T_R)^{2/3} + D(1 - T_R)^{4/3} \quad (2.78)$$

$$A = 17,4425 - 214,578Z_C + 989,625Z_C^2 - 1522,06Z_C^3 \quad (2.79)$$

$$B = f(Z_C) = \begin{cases} B_1, & Z_C \leq 0,26 \\ B_2, & Z_C > 0,26 \end{cases} \quad (2.80)$$

$$B_1 = -3,28257 + 13,6377Z_C + 107,4844Z_C^2 - 384,211Z_C^3 \quad (2.81)$$

$$B_2 = 60,2091 - 402,063Z_C + 501,0Z_C^2 + 641,0Z_C^3 \quad (2.82)$$

$$D = 0,93 - B \quad (2.83)$$

Yen ve Woods tarafından, yukarıdaki denklemler kullanılarak indirgenmiş sıcaklığın 1'den küçük olduğu durumlarda 159 yoğunluk değeri hesaplanarak deneysel değerleriyle karşılaştırılmış ve yöntemin ortalama mutlak %3'lük bir hata payı sunduğu belirtilmiştir[34].

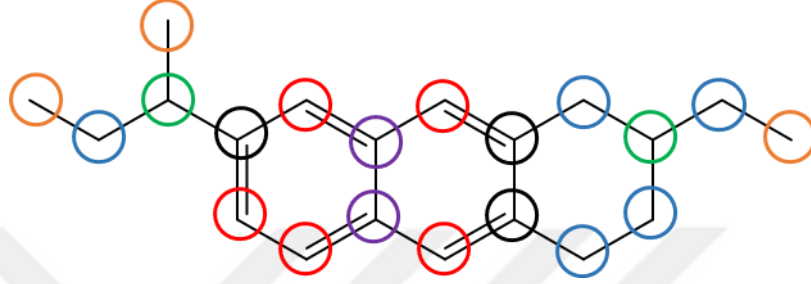
2.7.7. Satou – Nemoto Yöntemi

Hal eşitlikleri ve kaynaklardaki mevcut diğer yaklaşımlar ile saf bileşiklerin molar hacimlerinin hesaplanmasında küçük moleküllerde başarı sağlanmasına rağmen, bu yöntemler genellikle buharı fazı ile dengede bulunan düşük erime noktasına sahip sıvı bileşenler için geliştirildiklerinden, yüksek erime noktalı büyük moleküllerin molar hacimlerinin hesaplanması için uygun değildir.

Satou – Nemoto yöntemi ile heteroatom ve kondense aromatik halka içermeyen hidrokarbonların molar hacimleri hesaplanabilmektedir. Deneysel verilere bağlı olarak geliştirilen bu uç katkısı yönteminde moleküller farklı yapısal uçlara ayrılmakta ve bu yapısal uçların tekrarlanma sayıları kullanılarak molar hacim hesaplanmaktadır. Satou – Nemoto tarafından molar hacmin hesaplanması için geliştirilen bağıntı, Denklem 2.84'de verilmiştir[40].

$$V_m = \sum V_i n_i \quad (2.84)$$

Denklem 2.84’de görülen V_m , V_i ve n_i sırasıyla, bileşiğin molar hacmini, i yapısal ucunun katkısını ve i yapısal ucunun tekrar sayısını ifade etmektedir. Şekil 2.7’de bu yöntem için tanımlanan uçlar görülmektedir.



Şekil 2.7: Satou – Nemoto yönteminde tanımlanan uçlar.

Şekil 2.7’de alifatik $-CH_3$ uçları turuncu renkle, alifatik $-CH_2-$ uçları mavi renkle, alifatik $>CH-$ uçları yeşil renkle, aromatik $=CH-$ uçları kırmızı renkle, aromatik dallanmış $=C<$ uçları siyah renkle ve aromatik halkaları birbirine bağlayan $=C<$ uçları mor renk ile gösterilmiştir. Tablo 2.11’de ise her bir uç için tanımlanan katkı değerleri verilmiştir.

Tablo 2.11: Satou – Nemoto yönteminde tanımlanan uçlar ve katkıları.

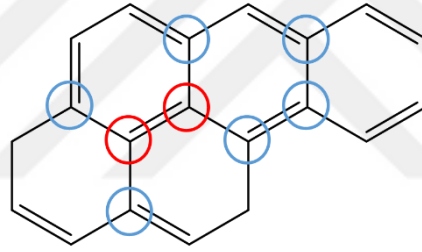
Tanımlana uç	Uç katkısı
$-CH_3$ (Alifatik)	29,68
$-CH_2-$ (Alifatik)	16,68
$>CH-$ (Alifatik)	4,24
$=CH-$ (Aromatik)	14,48
$=C<$ (Aromatik-Alifatik bağlantı)	1,35
$=C<$ (Aromatik-Aromatik bağlantı)	3,06
Naftenik Halka	7,86

2.7.8. Satou – Nakamura Yöntemi

Satou - Nakamura yöntemi ile sıkışık aromatik halkalar içeren büyük moleküllerin molar hacimleri hesaplanabilmektedir. Satou ve arkadaşları tarafından kondense poliaromatik halkalar içeren moleküllerin molar hacmin hesaplanması için geliştirilen bağıntı Denklem 2.85'de verilmiştir[41].

$$V_m = 32,8 + 16,3N_t - 39,6N_{ar} - 19,6N_{nr} + 2,8N_{ac} + 8,6N_{ai} \quad (2.85)$$

Denklem 2.85'de görülen N_t , N_{ar} , N_{nr} , N_{ac} ve N_{ai} sırasıyla molekülün sahip olduğu toplam karbon sayısı, aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, birleşme aromatik karbon sayısı ve iç aromatik karbon sayılarını ifade etmektedir. Şekil 2.8'de birleşme aromatik karbonları mavi, iç aromatik karbonlar ise kırmızı renk ile gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Satou - Nakamura yöntemi için birleşme ve iç aromatik karbon tanımı.

Satou ve arkadaşları çalışmalarında molekül ağırlıkları 124 ile 300 g/mol aralığında ve sahip oldukları aromatik halka sayısı 2 ile 7 aralığında olan 68 farklı bitişik aromatik molekül için molar hacim hesaplamaları gerçekleştirmişlerdir. Deneysel değerler ile hesaplanan değerleri karşılaştırarak belirlilik katsayısının 0,94 olduğu ayrıca hesaplanan değerler için ortalama bağıl hatanın %1,8 ve standart sapmanın 4,3 ml/mol olduğu ifade edilmiştir[41].

2.8. ÇÖZÜNÜRLÜK KESİMLERİNİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Önceki kısımlarda petrol ve petrol kalıntılarındaki bulunan moleküllerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılacakları belirtilmişti. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi besleme öncelikle n-heptan ile karıştırılarak bu çözücüde çözünebilen kısım malten olarak ayrılır. Malten kesmi ayrıldıktan sonra kalan kısım tolüenle karıştırılır. Tolüende çözünebilen kısım asfaltin çözünmeyen kısım ise kok olarak sınıflandırılır. Çözünürlük farkından yararlanılarak gerek besleme gerekse ortamda gerçekleşen reaksiyonların ürünleri sınıflandırılabilir. Reaksiyon ürünleri genellikle asfaltin, malten, gaz ve kok olarak sınıflandırılmaktadır. Gaz ürünler karbon sayılarına (karbon sayısı<4) göre kolaylıkla sınıflandırılabilirler için çözünürlük hesaplamalarına dâhil edilmezler.

2.8.1. Savage – Klein Yöntemi

Çözünürlük sınıflandırması için Savage ve Klein tarafından deneysel verilere dayanan molekül ağırlığı (MA) ve H/C oranına bağlı basit bir yöntem önerilmiştir. Asfaltin, Malten ve Kok kesimleri için yapılan sınıflandırmanın çözünürlük kesimlerini sınıflandırma koşulları ve çözünürlük tanımlamaları Tablo 2.12’de verilmiştir[42].

Tablo 2.12: Savage ve Klein çözünürlük sınıflandırma koşulları.

Çözünürlük Kesimi	Sınıflandırma Kriteri	Çözünürlük Tanımlaması
Malten	MA<300 ve H/C>1	n-heptanda çözünen
Asfaltin	MA>300 ve H/C>1	n-heptanda çözünmeyen
	MA<300 ve H/C<1	Tolüende çözünen
Kok	MA>300 ve H/C<1	n-heptanda çözünmeyen
		Tolüende çözünmeyen

Wiehe tarafından petrol kesimlerinin çözünürlüklerine bağlı olarak sınıflandırılması konusunda gerçekleştirilen çalışmada Savage ve Klein tarafından tanımlanan çözünürlük kriterlerinin MA ve H/C parametrelerine dayandırılmasının doğru bir yaklaşım olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte Savage ve Klein tarafından tanımlanan sınıflandırma

koşullarının sınırlarının hatalı sınıflandırmalara neden olabileceği üzerinde durulmuştur[43].

2.8.2. Faz Dengesi Yaklaşımı

Çözünürlük hesaplanmasında kullanılabilecek bir diğer yöntem katı ve sıvı fazlar arasında tanımlanan faz dengesi yaklaşımıdır. Bu yaklaşım sıvı ve katı fazların fugasitelerinin birbirine eşit olması temeline dayanır. Normal şartlar altında katı olan yüksek erime sıcaklığına sahip bileşiklerin sıvı çözücüler içerisindeki çözünürlük mol kesirlerinin hesaplanması için Denklem 2.86 kullanılabilmektedir[44].

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H_{fus}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] - \frac{1}{RT} \int_{T_m}^T \Delta C_p dT + \frac{1}{R} \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.86)$$

Denklem 2.86’de x_i çözünen i katısının sıvı fazdaki mol kesrini, γ_i çözünen i katısının aktiflik kat sayısını, ΔH_{fus} çözünen i katısının füzyon gizli ısısını, T_m çözünen i katısının erime sıcaklığını, ΔC_p çözünen i katısının ısı kapasitesindeki değişimi ve T hesaplamaların hangi sıcaklık için yapıldığını göstermektedir. Denklem 2.86’de bulunan ısı kapasitesi teriminin sıcaklıkla değişimi ihmal edilirse Denklem 2.87 elde edilir.

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H_{fus}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] \quad (2.87)$$

Denklem 2.87’de çözünen i katısının sıvı fazdaki mol kesrini gösteren x_i terimi yalnız bırakılırsa Denklem 2.88 elde edilir.

$$x_i = -\gamma_i - e^{\frac{\Delta H_{fus}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right]} \quad (2.88)$$

Herhangi bir i katı çözüneninin çözeltildeki mol kesrinin bulunabilmesi için aktiflik sabitinin hesaplanması gerekmektedir. Düzenli çözeltil teorisi (regular solution theory) benzer boyut ve etkileşim enerjilerine sahip moleküller için geliştirilmiştir ve hidrokarbon karışımları için aktiflik sabiti hesaplanmasında başarılı sonuçlar sunmaktadır[8]. Sıvı faz için aktiflik kat sayısının hesaplanması iki bileşenli bir karışım için Denklem 2.89 ve 2.90 kullanılarak gerçekleştirilebilir.

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1}{RT} (\phi_2)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.89)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2}{RT} (\phi_1)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.90)$$

Denklem 2.89 ve 2.90’da yer alan ϕ parametresi ilgili bileşenin sıvı faz içerisindeki hacim kesrini ifade etmektedir. Birinci ve ikinci bileşen için hacim kesirleri Denklem 2.91 ve 2.92 kullanılarak hesaplanır.

$$\phi_1 = \frac{V_1 x_1}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \quad (2.91)$$

$$\phi_2 = \frac{V_2 x_2}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \quad (2.92)$$

Denklem 2.89 - 2.92’de R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı, γ_1 ve γ_2 ilgili bileşenlerin sıvı faz aktiflik sabitini, V_1 ve V_2 ilgili bileşenlerin molar hacimlerini x_1 ve x_2 ilgili bileşenlerin sıvı fazdaki mol kesirlerini, δ_1 ve δ_2 ilgili bileşenlerin Hildebrand çözünürlük parametrelerini ifade etmektedir.

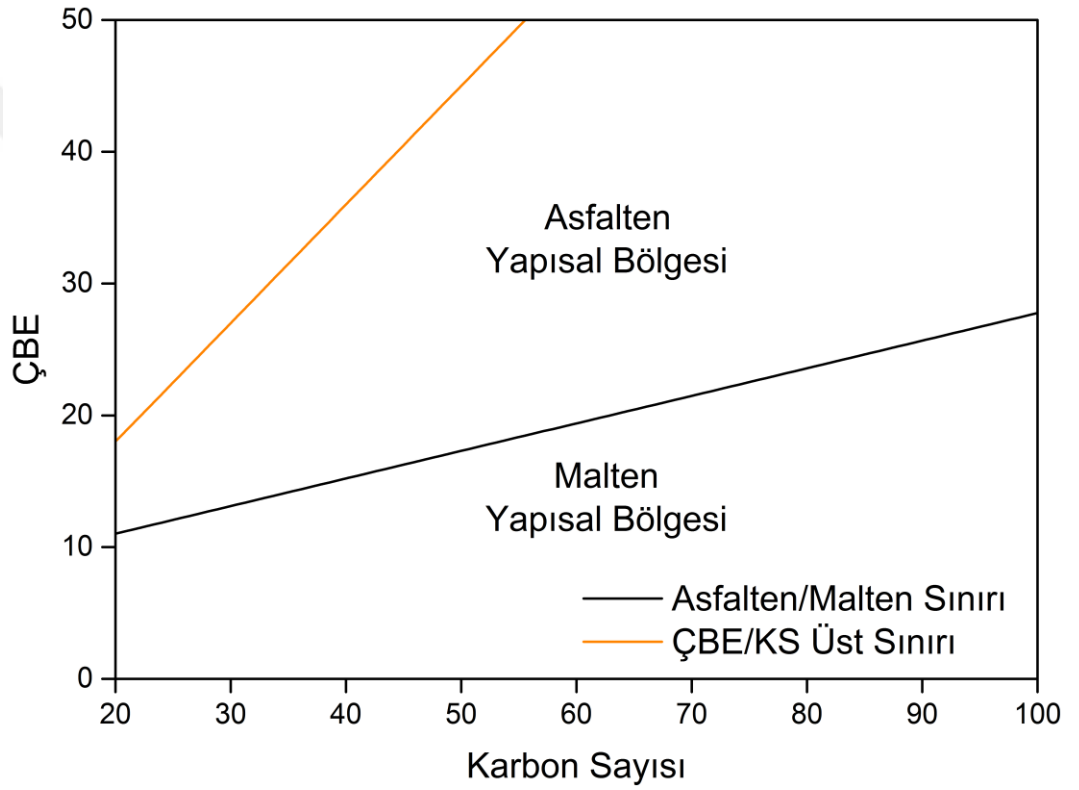
$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta U_i^{vap}}{V_i}} \quad (2.93)$$

$$\Delta U_i^{vap} = \Delta H_i^{vap} - RT \quad (2.94)$$

Herhangi bir i bileşeni için Hildebrand çözünürlük parametresi Denklem 2.93 kullanılarak hesaplanabilir. Bu denklem de ΔU_i^{vap} i bileşeninin buharlaşma iç enerjisini V_i ise i bileşeninin molar hacmini göstermektedir. Herhangi bir i bileşeni için buharlaşma iç enerjisinin, ΔH_i^{vap} buharlaşma entalpisi ile arasındaki ilişki Denklem 2.94’da verilmiştir.

2.8.3. Çift Bağ Eşdeğeri – Karbon Sayısı Yaklaşımı

Son dönemde yapılan çalışmalar, fosil yakıtların ağır kesimlerinin içerik alanlarını tanımlamak için çift bağ eşdeğeri (ÇBE) ve karbon sayısı (KS) kavramlarına odaklanmaktadır[45–49]. Bu yaklaşıma göre, asfaltlenler ve maltenler ÇBE - KS sayılarına göre farklı bölgelere ayrılabilir[49]. Kaynaklarda yer alan çalışmalarda belirlenmiş olan bu sınırlar Şekil 2.9'da görülmektedir. Oluşturulan sanal moleküller Şekil 2.9'da verilen grafik üzerinde ÇBE ve KS'lerine göre yerleştirilerek hangi yapısal bölge içerisinde yer aldıkları belirlenebilmektedir.



Şekil 2.9: Çift bağ eşdeğeri ve karbon sayısı kullanılarak tanımlanmış olan içerik sınırları.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BİLEŞİK KÜTÜPHANESİ

Kaynaklarda saf bileşiklerin bazı fiziksel özelliklerinin hesaplanması için geliştirilmiş olan birçok uç katkı yöntemi bulunmaktadır[24–26]. Bu özellikler genellikle kaynama noktası, kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim ve asentrik faktördür. Uç katkı yöntemleri kullanılarak bu özellikler hesaplanabilmektedir. Ayrıca yukarıda adı geçen özellikler kullanılarak hal eşitlikleri, Yen-Woods ve Satou yöntemleri aracılığıyla yoğunluk gibi bazı özelliklerin hesaplanması da mümkündür[33,34,39–41].

Uç katkı yöntemleri oldukça kapsayıcı yöntemler olup, hesaplama yetenekleri genellikle organik bileşiklerle sınırlı değildir. Bu çalışma kapsamında çeşitli özellikleri hesaplanacak olan moleküllerin temel olarak hidrokarbon bileşikler olduğu göz önünde bulundurulduğunda, ilgili uç katkı yöntemlerinin organik bileşikler açısından ne ölçüde tatminkâr sonuçlar ürettiğinin belirlenmesi gerekmektedir.

Benzer şekilde yoğunluk hesaplamalarında kullanılan hal eşitlikleri, Yen-Woods ve Satou – Nemoto ve Satou - Nakamura yöntemlerinin hangi moleküllerde ne ölçüde doğruluk sunduğu da öngörülememektedir.

Bu belirsizliklerin ortadan kaldırılması amacıyla molekül ağırlıkları, erime noktaları, kaynama noktaları ve yoğunlukları bilinen belirli sayıda molekülden oluşan bir bileşik kütüphanesi oluşturulmuştur. Bu bileşik kütüphanesindeki moleküllerin erime ve kaynama noktalarının deneysel değerleri ile uç katkı yöntemleri ile hesaplanan değerler kıyaslanarak uç katkı yöntemlerinin başarılarının değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Aynı amaçla bu kütüphanede yer alan bileşiklerin yoğunluk değerleri, yoğunluk hesaplama yöntemleri ile hesaplanarak deneysel değeri ile karşılaştırılıp yoğunluk hesaplama yöntemlerinin de başarılarının değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Bileşik kütüphanesinde yer alan bileşiklerin molekül ağırlığı, erime noktası, kaynama noktası ve yoğunluk özelliklerinin en düşük ve en yüksek değerleri Tablo 3.1’de

verilmiştir. Oluşturulan bu kütüphanede bulunan bütün bileşikler ve bu bileşiklerin molekül ağırlıkları, erime noktaları, kaynama noktaları ve yoğunlukları EK 1’de verilmiştir. 115 bileşik kullanılarak oluşturulan bu kütüphanenin içerdiği bileşiklerin 86 tanesi oda koşullarında (25 °C sıcaklık ve 1 atm basınç) sıvı, 39 tanesi katı halde bulunmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerden 93 tanesi sadece H ve C atomlarından oluşurken, 22 tanesi ise H ve C atomlarına ek olarak S ve N atomlarını da içermektedir.

Tablo 3.1: Uç Katkı ve Yoğunluk hesaplama yöntemlerinin değerlendirilmesinde kullanılan bileşik kütüphanesinin özellikleri.

Özellik	En Düşük	En Yüksek
Molekül Ağırlığı (g/mol)	67,9	394,761
Erime Noktası (°C)	-128,1	255
Kaynama Noktası (°C)	58	448
Yoğunluk (g/cm ³)	0,6616	1,28

3.2. FİZİKSEL ÖZELLİKLER VE KULLANILAN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Karmaşık karışımların içerdiği bileşiklerin özelliklerinin hesaplanması, karışım özelliklerinin tanımlanabilmesi için önem taşımaktadır. Kaynaklarda moleküllerin belirli özelliklerinin hesaplanabilmesi için geliştirilmiş çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak, oluşturulan sanal moleküllerin bazı özellikleri hesaplanabilir. Hesaplanabilen bu özellikler ve bu özelliklerin hesaplanmasında kullanılan yöntemler Tablo 3.2’de verilmiştir.

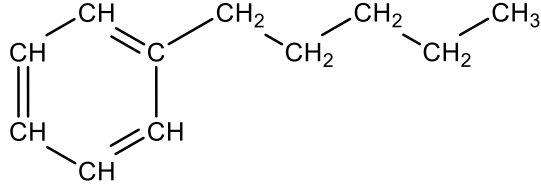
Tablo 3.2: Fiziksel özellikler ve hesaplama yöntemleri.

Özellik	Kullanılabilen Yöntem
Erime Noktası	Joback, Gani
Kaynama Noktası	Joback, Gani, Nannoolal
Kritik Sıcaklık	Joback, Gani
Kritik Basınç	Joback, Gani
Kritik Hacim	Joback, Gani
Standart Gibbs Enerjisi	Joback, Gani
Standart Oluşum Entalpisi	Joback, Gani
Standart Buharlaşma Entalpisi	Joback, Gani
Standart Füzyon Entalpisi	Joback, Gani
Isı Kapasitesi	Joback
Viskozite	Joback
Asentrik Faktör	Constantinonu
Çözünürlük	Savage & Klein, Scatchard & Hildebrand
Yoğunluk/Molar Hacim	SRK, PR, VTPR, T-VTSRK, T-VTPR, Yen-Woods, Satou, Satou KPAHK

3.2.1. Uç Katkı Yöntemleri

Moleküllerin yapısında bulunan ayırt edici uçlar ve bu uçların tekrarlama sayıları kullanılarak kaynaklarda yer alan yöntemlerle bileşiklerin bazı özellikleri hesaplanabilmektedir. Aşağıda bu yöntemler ile kaynama noktası hesaplamalarının nasıl yapıldığı örnek moleküller üzerinde gösterilmiştir.

3.2.1.1. Pentilbenzen molekülü için örnek hesaplama



Şekil 3.1: Pentilbenzen molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.

Tablo 3.3: Pentilbenzen için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
-CH ₃	1	23,58
-CH ₂ (Halka elemanı olmayan)	4	22,88
=CH- (Halka elemanı olan)	5	26,73
=C< (Halka elemanı olan)	1	31,01

Tablo 3.3 ve Denklem 2.6 kullanılarak pentilbenzen molekülü için Joback yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Joback) = 198,2 + \left(\begin{array}{l} (1 \times 23,58) + \\ (4 \times 22,88) + \\ (5 \times 26,73) + \\ (1 \times 31,01) \end{array} \right) = 477,96 \text{ K} \quad (3.1)$$

Tablo 3.4: Pentilbenzen için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
-CH ₃	1	0,8491
-CH ₂	3	0,7141
aC-CH ₂	1	1,4925
aCH	5	0,8365

Tablo 3.4 ve Denklem 2.18 kullanılarak pentilbenzen molekülü için Gani yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Gani) = 222,543 * \ln \left(\frac{(1 \times 0,8491) + (3 \times 0,7141) + (1 \times 1,4925) + (5 \times 0,8365)}{1} \right) = 480,57 K \quad (3.2)$$

Tablo 3.4 incelendiğinde Gani yöntemi için kullanılan uç sayıları toplamının, Tablo 3.3'de Joback yöntemi için tanımlanan uç sayısından farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi Gani yönteminde aromatik halkaya bağlı olan ilk CH₂ ucunun aromatik halkanın =C< ucu ile birlikte tek bir uç olarak tanımlanmasıdır.

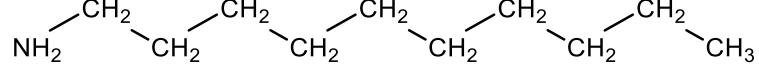
Tablo 3.5: Pentilbenzen için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
-CH ₃	1	177,3066
-CH ₂ (Zincir)	4	239,4531
=CH- (Aromatik)	5	235,3462
=C< (Aromatik)	1	315,4128

Tablo 3.5 ve Denklem 2.26 kullanılarak pentilbenzen molekülü için Nannoolal yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Nannoolal) = \frac{\left(\begin{array}{l} (1 \times 177,3066) + \\ (4 \times 239,4531) + \\ (5 \times 235,3462) + \\ (1 \times 315,4128) \end{array} \right)}{11^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 = 486,39 \text{ K} \quad (3.3)$$

3.2.1.2. Dekan-1-amin molekülü için örnek hesaplama



Şekil 3.2: Dekan-1-amin molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.

Tablo 3.6: Dekan-1-amin için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
-CH ₃	1	23,58
-CH ₂ (Halka elemanı olmayan)	9	22,88
-NH ₂	1	73,23

Tablo 3.6 ve Denklem 2.6 kullanılarak dekan-1-amin molekülü için Joback yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(\text{Joback}) = 198,2 + \left(\frac{(1 \times 23,58) + (9 \times 22,88) + (1 \times 73,23)}{11} \right) = 500,93 \text{ K} \quad (3.4)$$

Tablo 3.7: Dekan-1-amin için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
-CH ₃	1	0,8491
-CH ₂ (Halka elemanı olmayan)	8	0,7141
CH ₂ – NH ₂	1	2,7987

Tablo 3.6 ve Denklem 2.18 kullanılarak dekan-1-amin molekülü için Gani yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Gani) = 222,543 * \ln \left(\frac{(1 \times 0,8491) + (8 \times 0,7141) + (1 \times 2,7987)}{(1 \times 0,8491) + (8 \times 0,7141) + (1 \times 2,7987)} \right) = 497,72 K \quad (3.5)$$

Tablo 3.7 incelendiğinde Gani yöntemi için kullanılan uç sayıları toplamının, Tablo 3.6'da Joback yöntemi için tanımlanan uç sayısından farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi Gani yönteminde CH₂ ile bağlantılı olan NH₂ ucunun, iki ucu birden kapsayacak şekilde CH₂ – NH₂ ucu olarak tanımlanmasıdır.

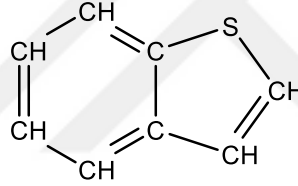
Tablo 3.8: Dekan-1-amin için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
-CH ₃	1	177,3066
-CH ₂ (Zincir)	9	239,4531
-NH ₂ (Karbon yada Silisyuma bağlı)	1	321,1759

Tablo 3.8 ve Denklem 2.26 kullanılarak dekan-1-amin molekülü için Nannoolal yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Nannoolal) = \frac{\left((1 \times 177,3066) + (9 \times 239,4531) + (1 \times 321,1759) \right)}{11^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 = 490,42 \text{ K} \quad (3.6)$$

3.2.1.3. Benzotiyofen molekülü için örnek hesaplama



Şekil 3.3: Benzotiyofen molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.

Tablo 3.9: Benzotiyofen için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
=CH- (Halka elemanı olan)	6	26,73
=C< (Halka elemanı olan)	2	31,01
-S- (Halka elemanı olan)	1	52,10

Tablo 3.9 ve Denklem 2.6 kullanılarak benzotiyofen molekülü için Joback yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Joback) = 198,2 + \left(\frac{(6 \times 26,73) + (2 \times 31,01) + (1 \times 52,10)}{1} \right) = 472,7 K \quad (3.7)$$

Tablo 3.10: Benzotiyofen için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
aCH	6	0,8365
aC (Aromatik halka ile bitişik)	2	1,7324
S (Halka elemanı)	1	2,3256

Tablo 3.10 ve Denklem 2.18 kullanılarak benzotiyofen molekülü için Gani yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Gani) = 222,543 * \ln \left(\frac{(6 \times 0,8365) + (2 \times 1,7324) + (1 \times 2,3256)}{1} \right) = 529,74 K \quad (3.8)$$

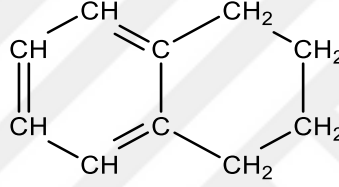
Tablo 3.11: Benzotiyofen için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
=CH- (Aromatik halka elemanı)	6	235,3462
=C< (Aromatik halka elemanı)	2	315,4128
-S- (Aromatik halka eleman)	1	304,3321

Tablo 3.11 ve Denklem 2.26 kullanılarak benzotiyofen molekülü için Nannoolal yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Nannoolal) = \frac{\left((6 \times 235,3462) + (2 \times 315,4128) + (1 \times 304,3321) \right)}{90,6583 + 1,6868} + 84,3395 = 479,85 \text{ K} \quad (3.9)$$

3.2.1.4. Tetralin molekülü için örnek hesaplama



Şekil 3.4: Tetralin molekülünün sahip olduğu ayırt edici uçlar.

Tablo 3.12: Tetralin için Joback kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
=CH- (Halka elemanı olan)	4	26,73
=C< (Halka elemanı olan)	2	31,01
-CH ₂ - (Halka elemanı olan)	4	27,15

Tablo 3.12 ve Denklem 2.6 kullanılarak Tetralin molekülü için Joback yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Joback) = 198,2 + \left(\frac{(4 \times 26,73) + (2 \times 31,01) + (4 \times 27,15)}{1} \right) = 475,74 K \quad (3.10)$$

Tablo 3.13: Tetralin için Gani kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
aCH	4	0,8365
aC (Aromatik olmayan halka ile bitişik)	2	1,1995
CH ₂ (Halka elemanı)	4	0,8234

Tablo 3.13 ve Denklem 2.18 kullanılarak tetralin molekülü için Gani yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Gani) = 222,543 * \ln \left(\frac{(4 \times 0,8365) + (2 \times 1,1995) + (4 \times 0,8234)}{1} \right) = 489,93 K \quad (3.11)$$

Tablo 3.14: Tetralin için Nannoolal kaynama noktası uçları ve uç katkıları.

Tanımlı Uçlar	Uçların Tekrar Sayısı	Uç Katkısı
=CH- (Aromatik halka elemanı)	4	235,3462
=C< (Aromatik halka elemanı)	2	315,4128
-CH ₂ - (Halka Elemanı)	4	239,4957

Tablo 3.14 ve Denklem 2.26 kullanılarak tetralin molekülü için Nannoolal yöntemiyle kaynama noktası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$KN(Nannoolal) = \frac{\left(\begin{matrix} (4 \times 235,3462) + \\ (2 \times 315,4128) + \\ (4 \times 239,4957) \end{matrix} \right)}{10^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 = 489,83 \text{ K} \quad (3.12)$$

Yukarıda pentilbenzen, dekan-1-amin, benzotiyofen ve tetralin molekülleri için Joback, Gani ve Nannoolal uç katkı yöntemleri kullanılarak kaynama noktalarının nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. Bu moleküllerin deneysel kaynama noktaları ve uç katılımı yöntemleri ile hesaplanan kaynama noktaları Tablo 3.15’de verilmiştir.

Tablo 3.15: Pentilbenzen, dekan-1-amin, benzotiyofen ve tetralin için deneysel ve hesaplanan kaynama noktası sıcaklıkları.

	Deneysel K.N. (K)	Joback U.K. (K)	Gani U.K. (K)	Nannoolal U.K. (K)
Pentilbenzen	476,15	477,96	480,57	486,39
Dekan-1-amin	493,15	468,38	490,09	489,32
Benzotiyofen	494,05	472,70	529,74	479,85
Tetralin	480,35	475,74	489,93	489,83

Tanımlanan molekül kütüphanesinde yer alan her bir bileşiğin kaynama noktaları Joback, Gani ve Nannoolal yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel kaynama noktaları ve bu uç katkı yöntemleri ile hesaplanan kaynama noktalarının karşılaştırmaları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Ayrıca bileşik kütüphanesinde yer alan

bileşikler için hesaplanan kaynama noktaları ile deneysel veriler arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar (OMYH) Tablo 4.1’de verilmiştir. Benzer şekilde kütüphanede yer alan bileşiklerin erime noktaları Joback ve Gani yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel erime noktaları ile hesaplanan erime noktalarının karşılaştırmaları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de ayrıca, ortalama mutlak yüzde hataları (OMYH) Tablo 4.2’de verilmiştir.

3.2.2. Yoğunluk Hesaplama Yöntemleri

Yoğunluk hesaplamalarında daha önceki kısımlarda da bahsedildiği gibi hal eşitlikleri, Yen-Woods yöntemi, Satou ve Satou KPAHK yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler ile molar hacimler hesaplanır ve molekül ağırlığı, molar hacme bölünerek yoğunluklara geçilir. Hal eşitlikleri sıvı buhar dengesini temel alan yöntemler olduğu için oda koşullarında yapılacak olan yoğunluk hesaplamaları için yalnızca oda koşullarında sıvı olan moleküllerin yoğunluklarının hesaplanmasında kullanılabilir. Yen-Woods yöntemi de benzer şekilde sıvı bileşiklerin yoğunluklarının hesaplanması için geliştirilen bir yöntem olduğu için oda koşullarında sıvı halde olan bileşiklerin yoğunluk hesaplamalarında kullanılabilir. Satou ve Satou KPAHK yöntemleri ise temel olarak uç katkı yöntemleridir. Sırasıyla heteroatom içermeyen hidrokarbonlar ve heteroatom içermeyen kondense poliaromatik hidrokarbonlar için geliştirilmişlerdir. Bu yöntemlerde tanımlanan uçlar sadece karbon ve hidrojen içerdikleri için, sadece saf hidrokarbonların oda koşullarındaki yoğunluk hesaplamalarında kullanılabilirler.

Tanımlanan molekül kütüphanesindeki her bir molekül; oda koşullarındaki hallerine, heteroatom ya da kondense poliaromatik hidrokarbon içerip içermediklerine göre belirli kümeler ayrılmışlardır. Bu kümelerde yer alan her bir birleşik için farklı yöntemlerle yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Yoğunluk hesaplamalarında kullanılan yöntemler için oluşturulan Matlab® yazılımları ve açıklamaları aşağıda verilmiştir.

3.2.2.1. SRK hal eşitliği

Denklem 2.31 - 2.37 de matematiksel olarak tanımlanan SRK hal eşitliğinin çözümü Matlab® ortamında hazırlanan bir yazılım ile yapılmıştır. Bu yazılım Şekil 3.5’de verilmiştir. Yazılımda kullanılan satırlar ve kullanılan değişkenler üzerinde ayrıntılı olarak durulmuştur.

```

1  function [Molar_V_SRK]=Molar_V_SRK(T,P,w,Tc,Pc)
2
3  -   R=83.14;
4
5  -   Tr=T/Tc;
6
7  -   k=0.48+1.574*w-0.176*w^2;
8  -   a=((R^2*Tc^2)/(2.3393*(Pc)))*(1+k*(1-sqrt(Tr)))^2;
9  -   b=(R*Tc)/(11.5420*(Pc));
10
11 -   syms Vm;
12 -   equ= ((R*T)/(Vm-b))-(a/(Vm*(Vm+b)))==P;
13 -   Vc=vpasolve(equ,Vm);
14
15 -   Vc(all(Vc(:,1)<0,2),:)=[];
16 -   Molar_V_SRK=min(double(Vc(Vc==real(Vc))));
17
18 -   end

```

Şekil 3.5: SRK hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.

Şekil 3.5’de verilen yazılımın ilk satırında SRK hal eşitliği hesaplama aracının giriş değişkenleri olan sıcaklık, basınç, asentrik faktör, kritik sıcaklık ve kritik basınç değerinin hesaplama aracına girişi tanımlanmıştır. Bu parametrelerden sıcaklık ve basınç değerleri kullanıcı tanımlıdır. Asentrik faktör, kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri ise ilgili molekül için uç katkı yöntemleri ile hesaplanmıştır.

Yazılımın 3. satırında ideal gaz sabiti tanımlanmıştır. Uç katkı yöntemleri ile hesaplanan sıcaklık birimi Kelvin, basınç birimi bar ve hacim birimi cm^3 olduğu için ideal gaz sabiti $83,14 \text{ cm}^3\text{barK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak tanımlanmıştır. Yazılımın 5. satırında ise kullanıcı tarafından tanımlanan hesaplamanın yapılacağı sıcaklık değeri ve kritik sıcaklık değeri kullanılarak indirgenmiş sıcaklık değeri hesaplanmaktadır. 7 numaralı satırda SRK hal eşitliğinde bulunan, k sabiti ile asentrik faktör arasındaki ilişki tanımlanmıştır. Sırasıyla 8 ve 9 numaralı satırlarda SRK hal eşitliği için kullanılan sıcaklığa bağlı çekim parametresi ile yardımcı hacim parametreleri tanımlanmıştır.

Yardımcı denklemlerin tanımlanmasından sonra SRK hal eşitliğini kullanarak molar hacmin bulunması için 11 numaralı satırda molar hacim (V_m) değişkeni sembolik değişken olarak tanımlanmıştır. Satır 12’de ise SRK temel eşitliği tanımlanmıştır. 13 numaralı satırda, 12 numaralı satırda tanımlanan SRK eşitliği molar hacim değişkenine göre çözdürülmüştür. Kübik bir denklem olan bu hal eşitliğinin tanımlanan koşullara göre

değişen üç adet kökü bulunmaktadır. 15 numaralı satırda bu köklerden eğer negatif olanı varsa çözüm kümesinden çıkarılmıştır. Hesaplanan molar hacimlerden en büyük olanı gaz faza, en küçük olanı da sıvı faza aittir bu nedenle 16 numaralı satırda gerçek köklerden en küçük olanı belirlenmiştir.

3.2.2.2. PR Hal eşitliği

PR hal eşitliğinin matematiksel tanımlaması Denklem 2.38 - 2.44'de verilmiştir. Bu hal eşitliğinin çözümü Matlab® ortamında hazırlanan bir yazılım ile gerçekleştirilmiştir. Yazılan bu yazılım Şekil 3.6'da verilmiştir. Yazılımın her satırlarında gerçekleştirilen işlemler ve kullanılan değişkenler üzerinde ayrıntılı olarak durulmuştur.

```

1  function [Molar_V_PR]=Molar_V_PR(T,P,w,Tc,Pc)
2
3  R=83.14;
4
5  Tr=T/Tc;
6  k=0.37464+1.54226*w-0.26922*w^2;
7  a=( (R^2*Tc^2)/(2.1870*(Pc)) )*(1+k*(1-sqrt(Tr)))^2;
8  b=(R*Tc)/(12.8535*(Pc));
9
10 syms Vm;
11 equ= ((R*T)/(Vm-b))-(a/(Vm*(Vm+b)+b*(Vm-b)))==P;
12 Vc=vpasolve(equ,Vm);
13
14 Vc(all(Vc(:,1)<0,2),:)=[];
15 Molar_V_PR=min(double(Vc(Vc==real(Vc))));
16
17 end

```

Şekil 3.6: PR hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.

Şekil 3.6'da verilen yazılımda, giriş değişkenleri olan sıcaklık, basınç, asentrik faktör, kritik sıcaklık ve kritik basınç değeri belirlenmiştir. Sıcaklık ve basınç değerleri kullanıcı tarafından belirlenmektedir. Asentrik faktör, kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri ise hesaplama yapılan bileşik için uç katkı yöntemleri ile hesaplanmıştır.

Yazılımın 3. satırında ideal gaz sabiti, uç katkı yöntemleri ile hesaplanan sıcaklık, basınç ve hacim parametrelerinin birimleri ile uyum sağlaması için $83,14 \text{ cm}^3\text{barK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak tanımlanmıştır. Yazılımın 5. satırında sıcaklık değeri ile kritik sıcaklık değeri kullanılarak indirgenmiş sıcaklık değeri hesaplanmaktadır. 6 numaralı satırda PR hal eşitliğinde bulunan, k sabiti ile asentrik faktör arasındaki ilişki tanımlanmıştır. 7 ve 8 numaralı

satırlarda PR hal eşitliği için kullanılan sıcaklığa bağlı çekim parametresi ile yardımcı hacim parametreleri tanımlanmıştır.

Denklemlerin tanımlanmasından sonra PR hal eşitliğini kullanarak molar hacmin bulunması için 10 numaralı satırda molar hacim (V_m) değişkeni sembolik değişken olarak tanımlanmıştır. PR hal eşitliğine ait temel eşitlik Satır 11’de tanımlanmıştır. 11 numaralı satırda tanımlanan PR eşitliğinin, molar hacim değişkenine göre çözümü 12 numaralı satırda tanımlanmıştır. Kübik bir denklem olan bu hal eşitliğinin tanımlanan koşullara göre değişen üç adet kökü bulunmaktadır. 14 numaralı satırda bu köklerden eğer negatif olanı varsa çözüm kümesinden çıkarılmıştır. Hesaplanan köklerden en küçük olanı sıvı faza ait molar hacimdir, bu nedenle 15 numaralı satırda gerçek köklerden en küçük olanı belirlenmiştir.

3.2.2.3. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli SRK Hal Eşitliği

Sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli SRK hal eşitliği için gerekli matematiksel eşitlikler Denklem 2.45 - 2.57’de verilmiştir. Bu matematiksel eşitliklerin çözümü Matlab® ortamında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli SRK hal eşitliğinin çözümü için hazırlanan yazılım Şekil 3.7’de verilmiştir. Yazılımın her satırında gerçekleştirilen işlem ve kullanılan değişkenler üzerinde ayrıntılı olarak durulmuştur.

```

1  function [Molar_V_T_VTSRK]=Molar_V_T_VTSRK(T,P,w,Tc,Pc,Zc)
2
3  -   R=83.14;
4
5  -   Tr=T/Tc;
6
7  -   k=0.48+1.574*w-0.176*w^2;
8  -   alfaTr=(1+k*(1-sqrt(Tr)))^2;
9  -   a=((R^2*Tc^2)/(2.3393*(Pc)))*alfaTr;
10 -   b=(R*Tc)/(11.5420*(Pc));
11
12 -   param1=23.010*exp(-38.267*((1/3)-Zc)) + 0.950;
13 -   param2=15.458*exp(-57.684*((1/3)-Zc)) + 0.635;
14 -   cc=((1/3)-Zc)*((R*Tc)/Pc);
15 -   betaTr=(0.35)/((0.35+(param1*abs(Tr-alfaTr))^param2));
16 -   cT=cc*betaTr;
17
18
19 -   syms Vm;
20 -   equ= ((R*T)/((Vm+cT)-b))-(a/((Vm+cT)*((Vm+cT)+b)))==P;
21 -   Vc=vpasolve(equ,Vm);
22
23 -   Vc(all(Vc(:,1)<0,2),:)=[];
24 -   Molar_V_T_VTSRK=min(double(Vc(Vc==real(Vc))));
25
26 -   end

```

Şekil 3.7: Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli SRK hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıda verilen yazılımın 1 numaralı satırında hesaplama aracına giren ve hesaplama aracından çıkan değişkenlerin tanımlamaları yapılmıştır. 3 ve 5 numaralı satırlarında sırasıyla ideal gaz sabiti ve indirgenmiş sıcaklık tanımlamaları yapılmıştır. 9 ve 10 numaralı satırlarda sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli SRK hal eşitliği için gerekli olan a çekim parametresi ile b yardımcı hacim parametreleri tanımlanmıştır. 7 ve 8 numaralı satırda ise a çekim parametresinin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılmasında kullanılan asentrik faktöre bağlı olarak tanımlanan k değişkeni ve bu parametreye bağlı katsayı tanımlanmıştır.

12 ve 13 numaralı satırlarda sıcaklığa bağımlı hacim düzeltme parametresi c için sırasıyla Denklem 2.56 ve 2.57’de verilen n ve γ değişkenleri tanımlanmıştır. 14 numaralı satırda ise kritik koşullardaki c parametresi tanımlanmıştır. 15 numaralı satırda kritik koşullarda tanımlanan c parametresi ile indirgenmiş sıcaklık arasındaki ilişkiyi tanımlayan $\beta_i(T)$ değişkeni tanımlanmıştır. 16 numaralı satırda ise sıcaklığa bağımlı hacim düzeltme

parametresi c , kritik koşullarda tanımlanmış olan c parametresi ile $\beta_i(T)$ değişkeninin çarpımı olarak tanımlanmıştır.

18 numaralı satırda sembolik bir değişken olarak molar hacim parametresi tanımlanmıştır. 19 numaralı satırda sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli SRK hal eşitliği tanımlanmış ve 20 numaralı satırda 18 numaralı satırda sembolik olarak tanımlanan molar hacim parametresine bağlı olarak çözümü yapılmıştır. 22 numaralı satırda denklem eğer negatif bir köke sahipse bu değerın çözüm kümesinden çıkarılması sağlanmıştır. 23 numaralı satırda ise pozitif gerçekte sayı olan köklerden en küçük olanı sıvı molar hacmi olarak atanmıştır.

3.2.2.4. Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği

Denklem 2.58 - 2.70'de sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliği için gerekli matematiksel eşitlikler verilmiştir. Bu matematiksel eşitlikler, bileşik kütüphanesindeki ilgili moleküller için Matlab® ortamında çözülmüştür. Sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliğinin çözümü için hazırlanan yazılım Şekil 3.8'de verilmiştir. Yazılımın içerdiği değişkenler ve hesaplama adımları ayrıntılı olarak verilmiştir.

```

1  function [Molar_V_T_VTPR]=Molar_V_T_VTPR(T,P,w,Tc,Pc,Zc)
2
3  R=83.14;
4
5  Tr=T/Tc;
6
7  m=0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2;
8  alfaTr=(1+m*(1-sqrt(Tr)))^2;
9  a=0.45724*(R^2*Tc^2)/Pc*alfaTr;
10 b=0.0778*(R*Tc)/Pc;
11
12 param1=(-74.458*Zc)+26.966;
13 param2=246.78*(Zc^2)-107.21*Zc+12.67;
14
15 cc=(0.3074-Zc)*(R*Tc)/Pc;
16 betaTr=(0.35)/((0.35+(param1*abs(Tr-alfaTr))^param2));
17 cT=cc*betaTr;
18
19 syms Vm;
20 equ= ((R*T)/(Vm+cT-b))- (a/((Vm+cT)*(Vm+cT+b)+b*(Vm+cT-b)))==P;
21 Molar_V=vpasolve(equ,Vm);
22
23 Molar_V(all(Molar_V(:,1)<0,2),:)=[];
24 Molar_V_T_VTPR=min(double(Molar_V(Molar_V == real(Molar_V))));
25
26 end

```

Şekil 3.8: Sıcaklığa Bağlı Hacim Düzeltmeli PR hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.

Şekil 3.8’de verilen yazılımın 1 numaralı satırında yazılımın giriş ve çıkış değişkenleri tanımlanmıştır. Sırasıyla sıcaklık, basınç, asentrik faktör, kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik sıkıştırılabilirlik giriş değişkenleridir. Çıkış değişkeni ise molar hacimdir. 3 ve 5 numaralı satırlarında sırasıyla ideal gaz sabiti ve indirgenmiş sıcaklık tanımlamaları yapılmıştır. 7 ve 8 numaralı satırda a çekim parametresinin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılmasında kullanılan asentrik faktöre bağlı olarak tanımlanan k değişkeni ve bu parametreye bağlı katsayı tanımlanmıştır. 9 ve 10 numaralı satırlarda sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliği için gerekli olan a çekim parametresi ile b yardımcı hacim parametreleri tanımlanmıştır.

12 ve 13 numaralı satırlarda sıcaklığa bağımlı hacim düzeltme parametresi c için sırasıyla Denklem 2.69 ve 2.70’de verilen n ve γ değişkenleri tanımlanmıştır. 15 numaralı satırda ise kritik koşullardaki c parametresi tanımlanmıştır. 16 numaralı satırda kritik koşullarda tanımlanan c parametresi ile indirgenmiş sıcaklık arasındaki ilişkiyi tanımlayan Denklem 2.68’de verilen ilişki tanımlanmıştır. 17 numaralı satırda ise sıcaklığa bağımlı hacim düzeltme parametresi c, kritik koşullarda tanımlanmış olan c parametresi ile $\beta_i(T)$ değişkeninin çarpımı olarak tanımlanmıştır.

Molar hacim, 19 numaralı satırda sembolik değişken olarak tanımlanmıştır. 20 numaralı satırda sıcaklığa bağlı hacim düzeltmeli PR hal eşitliği tanımlanmıştır. 20 numaralı satırda tanımlanan eşitlik, 19 numaralı satırda sembolik değişken olarak tanımlanan molar hacim parametresine bağlı olarak 21 numaralı satırda çözülmüştür. Molar hacim değeri negatif bir değer alamayacağı için, 23 numaralı satırda denklemin köklerinden eğer negatif işaretli olanı varsa bu değer çözüm kümesinden çıkarılması sağlanmıştır. 24 numaralı satırda ise pozitif gerçek sayı olan köklerden en küçük olanı sıvı molar hacmi olarak atanmıştır.

3.2.2.5. Hacim Düzeltmeli PR Hal Eşitliği

Hacim düzeltmeli PR hal eşitliği için gerekli matematiksel eşitlikler, Denklem 2.71 - 2.77’de verilmiştir. Bu matematiksel eşitlikler, bileşik kütüphanesindeki ilgili moleküller için Matlab® ortamında çözülmüştür. Hacim düzeltmeli PR hal eşitliği için oluşturulan yazılım Şekil 3.9’da verilmiştir. Yazılımın değişkenleri ve hesaplama adımları ayrıntılı olarak verilmiştir.

```

1  function [Molar_V_VTPR]=Molar_V_VTPR(T,P,w,Tc,Pc,Zc)
2
3  R=83.14;
4
5  Tr=T/Tc;
6
7  m=0.37464+1.54226*w-0.26992*w^2;
8  alfaTr=(1+m*(1-sqrt(Tr)))^2;
9  a=0.45724*((R^2*Tc^2)/Pc)*alfaTr;
10 b=0.0778*((R*Tc)/Pc);
11
12 c=-0.252*((R*Tc)/Pc)*(1.5448*Zc-0.4024);
13
14 syms Vm;
15 equ= ((R*T)/(Vm+c-b))-(a/((Vm+c)*(Vm+c+b)+b*(Vm+c-b)))==P;
16 Molar_V=vpasolve(equ,Vm);
17
18 Molar_V(all(Molar_V(:,1)<0,2),:)=[];
19 Molar_V_VTPR=min(double(Molar_V(Molar_V == real(Molar_V))));
20
21 end

```

Şekil 3.9: Hacim Düzeltmeli PR hal eşitliğinin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıdaki yazılımın 1 numaralı satırında giriş ve çıkış değişkenleri tanımlanmıştır. Sıcaklık, basınç, asentrik faktör, kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik sıkıştırılabilirlik giriş değişkenleridir. Molar hacim ise çıkış değişkenidir. 3 numaralı satırda ideal gaz sabiti, 5 numaralı satırda ise indirgenmiş sıcaklık tanımlamaları yapılmıştır. 7 ve 8 numaralı satırda a çekim parametresinin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılmasında kullanılan asentrik faktöre bağlı olarak tanımlanan k değişkeni ve bu parametreye bağlı katsayı tanımlanmıştır. 9 ve 10 numaralı satırlarda hacim düzeltmeli PR hal eşitliği için gerekli olan a çekim parametresi ile b yardımcı hacim parametreleri tanımlanmıştır. 11 numaralı satırda ise hacim düzeltmesi için kullanılan, sıcaklıktan bağımsız c yardımcı hacim düzeltme parametresi tanımlanmıştır.

14 numaralı satırda sembolik değişken olarak Molar hacim tanımlanmıştır. 15 numaralı satırda ise hacim düzeltmeli PR hal eşitliği tanımlanmıştır. 15 numaralı satırda tanımlanan eşitlik, molar hacim değişkeni için 16 numaralı satırda çözülmüştür. Molar hacim değeri sıfırdan küçük olamayacağı için, 18 numaralı satırda denklemin kökleri arasında sıfırdan küçük değerler var ise, bu değerlerin çözüm kümesinden çıkarılması sağlanmıştır. 19 numaralı satırda ise çözüm kümesindeki pozitif gerçek sayılardan en küçük olanı sıvı molar hacmi olarak atanmıştır.

3.2.2.6. Yen – Woods Yöntemi

Yen – Woods tarafından geliştirilen bu yönteme ait eşitlikler Denklem 2.78 - 2.83'de verilmiştir. Bu matematiksel eşitlikler kullanılarak, Matlab® ortamında Yen – Woods yöntemi ile yoğunluk hesaplanması için hazırlanmış olan yazılım Şekil 3.10'da verilmiştir. Hal eşitlikleri yöntemlerinde yazılım çıktısı olarak molar hacim hesaplanırken Yen – Woods yönteminde yazılım çıktısı olarak yoğunluk hesaplanmaktadır. Bu yazılımın değişkenleri ve her satırında yapılan işlemler ayrıntılı olarak verilmiştir.

```

1  function [Density]=Yen_Density(T,MW,Tc,Pc,Vc)
2
3  R=83.14;
4  Tr=T/Tc;
5  Zc=(Pc*Vc)/(Tc*R);
6
7  A=17.4425-214.578*Zc+989.625*(Zc^2)-1522.06*(Zc^3);
8  if Zc<=0.26
9      B=-3.28257+13.6377*Zc+107.4844*(Zc^2)-384.211*(Zc^3);
10 elseif Zc>0.26
11     B=60.2091-402.063*Zc+501.0*(Zc^2)+641.0*(Zc^3);
12 end
13
14 D=0.93-B;
15
16 Density=(1+A*((1-Tr)^(1/3))+B*((1-Tr)^(2/3))+D*((1-Tr)^(4/3)))*(MW/Vc);
17 end

```

Şekil 3.10: Yen – Woods yöntemiyle yoğunluk hesaplanması için kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıda verilen Matlab yazılımının 1 numaralı satırında Yen – Woods yöntemi ile hesaplama yapılabilmesi için gerekli olan sabitlerin hesaplama aracına girişi tanımlanmıştır. Bu satırda sıcaklık T, molekül ağırlığı MW, kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik hacim değerleri sırasıyla Tc, Pc ve Vc değişkenleri ile ifade edilmiştir. Denklemlerde kullanılacak olan ideal gaz sabiti 83,14 cm³kPaK⁻¹mol⁻¹ olarak 3 numaralı satırda tanımlanmıştır. 5 numaralı satırda kritik sıkıştırılabilirlik faktörü hesaplanmıştır.

Yen – Woods tarafından tanımlanan A değişkeninin matematiksel karşılığı 7 numaralı satırda tanımlanmıştır. 8 ile 12 numaralı satırlar arasında ise kritik sıkıştırılabilirlik değerine bağlı bir sorgu oluşturulmuştur. Bu sorguda Zc değerinin 0,26 değerine eşit veya küçük olması durumunda 9 numaralı satırda tanımlanan B denkleminin, 0,26 değerinden

büyük olması durumunda ise 11 numaralı satırda tanımlanan B denkleminin kullanılması sağlanmıştır. 14 numaralı satırda ise B değişkenine bağlı olarak hesaplanan D değeri tanımlanmıştır. 16 numaralı satırda ise Yen – Woods tarafından tanımlanan indirgenmiş doygun yoğunluk denklemi ile MW/V_c değerinin çarpımından elde edilen yoğunluk değişkeni tanımlanmıştır.

3.2.2.7. Satou – Nemoto Yöntemi

Satou – Nemoto yönteminde belirlenen uçlar Şekil 2.7’de, bu uçlar için tanımlanan katkı değerleri Tablo 2.11’de verilmiştir. Tanımlı uçlar ve katkı değerleri kullanılarak Matlab® ortamında Satou – Nemoto yöntemi ile yoğunluk hesaplanması için yazılmış yazılım Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Kodda yer alan değişkenler ve her bir satırında yapılan işlemler ayrıntılı olarak verilmiştir.

```

1      function [Density] = Satou_Nemoto(Mw,...
2                                     A_Methyl_G,...
3                                     A_Methylene_G,...
4                                     A_Methyne_G,...
5                                     Arom_CH_Carbons,...
6                                     Arom_Subs_Carbons,...
7                                     Arom_Conj_Carbons,...
8                                     Nnr)
9
10     MolarVolume      = 29.68*sum(A_Methyl_G)+ ...
11                      16.68*sum(A_Methylene_G)+ ...
12                      4.24*sum(A_Methyne_G)+ ...
13                      14.18*sum(Arom_CH_Carbons)+ ...
14                      1.35*sum(Arom_Subs_Carbons)+ ...
15                      3.06*sum(Arom_Conj_Carbons)+ ...
16                      7.86*sum(Nnr);
17
18     Density = Mw/MolarVolume;
19
20     end

```

Şekil 3.11: Satou – Nemoto yöntemiyle yoğunluk hesaplanması için kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıda verilen Matlab® yazılımının 1 ile 8 numaralı satırları arasında hesaplama aracına giriş ve çıkış yapan değişkenler tanımlanmıştır. Giriş değişkenleri sırasıyla molekül ağırlığı, alifatik $-CH_3$, alifatik $-CH_2$, alifatik $-CH$, aromatik CH, aromatik dallanmış C, aromatik-aromatik bağlantı C ve naftenik halka sayısından oluşmaktadır. Hesaplama aracının çıkış değişkeni ise yoğunluktur. 9 ile 16 numaralı satırlarda ise Tablo 2.11’de verilen katılım değerleri ve hesaplama aracına girişi yapılan uç sayılarının

çarpımlarının toplamı molar hacim olarak tanımlanmıştır. 18 numaralı satırda ise hesaplama aracının giriş değişkenlerinden olan molekül ağırlığının, hesaplanan molar hacme bölümü ile yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

3.2.2.8. Satou – Nakamura Yöntemi

Satou – Nakamura yöntemine ait molar hacim hesaplama eşitliği Denklem 2.85’de verilmiştir. Denklemde kullanılan yapısal uçlar ve katkı değerleri Matlab ortamında hazırlanan bir yazılım ile derlenmiştir. Satou – Nakamura yöntemi ile yoğunluk hesaplanması için hazırlanmış yazılım Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Kodda yer alan değişkenler ve her bir satırında yapılan işlemler ayrıntılı olarak verilmiştir.

```

1  function [Density] = Satou_Nakamura(Mw,Nt,gruplar,Nar,Nnr)
2
3  -   Nac    = gruplar.tip1 + gruplar.tip16 + gruplar.tip26 - gruplar.tip33;
4  -   Nai    = gruplar.tip33;
5
6  -   MolarVolume=32.8+16.3*Nt-39.6*Nar-19.6*Nnr+2.8*Nac+8.6*Nai;
7
8  -   Density = Mw/MolarVolume;
9
10 - end

```

Şekil 3.12: Satou – Nakamura yöntemiyle yoğunluk hesaplanması için kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıda verilen Matlab yazılımının 1 numaralı satırında hesaplama aracına giriş ve çıkış yapan değişkenler tanımlanmıştır. Giriş değişkenleri sırasıyla molekül ağırlığı, toplam karbon sayısı, uç katkısı hesaplama aracı ile hesaplanan uçlar ve sayıları, aromatik halka sayısı ve naftenik halka sayısından oluşmaktadır. Hesaplama aracının çıkış değişkeni ise yoğunluktur. 3 numaralı satırda gruplar değişkeni içerisinde yer alan tüm =C< karbonlarının sayısından iç aromatik =C< sayısı çıkartılmıştır. Bunun sebebi aromatik bağlantı =C< uçlarının ile iç aromatik =C< uçlarının farklı bir değişken olarak hesaplama denkleminde yer almasıdır. Bu farktan yararlanarak 3 numaralı satırda aromatik bağlantı =C< uçlarının sayısı, N_{ac} değişkenine atanmıştır. 4 numaralı satırda ise gruplar değişkeni içerisinde yer alan iç aromatik =C< uçları, N_{ai} değişkenine atanmıştır. 6 numaralı satırda Denklem 2.85’de verilen eşitlik ve uç sayıları kullanılarak molar hacim hesaplanır. 8 numaralı satırda, molekül ağırlığı değişkeni Mw, hesaplanan molar hacme bölünerek yoğunluk değeri hesaplanır.

3.3. ORTALAMA YAPISAL ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI

3.3.1. Hirsch & Altgelt Yöntemi

Karmaşık karışımların ayrıntılı analizi için geliştirilen bir yöntem olan Hirsch & Altgelt yöntemi ile petrol, kömür ve diğer karmaşık organik karışımların 20'den fazla yapısal özelliğin ortalama değerleri hesaplanabilmektedir. Yöntem elementel analiz, NMR, yoğunluk ve molekül ağırlığı analitik verilerini ve temel organik kimya bilgisini kullanarak bu hesaplamaları gerçekleştirmektedir. Yöntemin genelleştirilebilir olması ve analitik verinin sınırlı olmasından ötürü “yüzer parametre” tanımı geliştirilmiştir. Bu parametrelerin değerlerindeki sapmaların hesaplanan yapısal parametrelerin değerlerinde belirgin hatalara neden olmadığı görülmüştür[20].

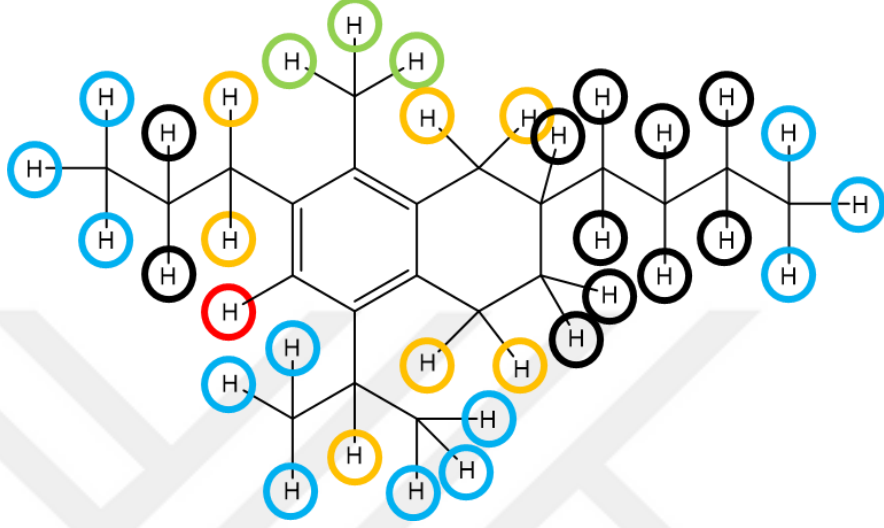
Yapısal özelliklerin hesaplanmasında kullanılan eşitliklere geçmeden önce bu eşitliklerde yer alan parametrelerin tanımlanması, kullanılan eşitliklerin daha rahat anlaşılabilir olmasını sağlayacağı için öncelikle denklemlerde yer alan parametreler ve bu parametrelerin tanımları yapılmıştır.

Tablo 3.16: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan hidrojen türleri.

Hidrojen Türü	Açıklama
H _A	Aromatik halkalarda yer alan hidrojen sayısı
H _B	Benzilik karbonlara bağlı –CH ve –CH ₂ hidrojenleri sayısı
H _{B3}	Benzilik karbonlara bağlı –CH ₃ hidrojenleri sayısı
H _{L3}	Aromatik karbonlar dışındaki karbonlara bağlı –CH ₃ hidrojenleri sayısı
H _R	Yukarıdaki tanımlara uymayan diğer hidrojenlerin sayısı
H	Toplam hidrojen sayısı

Tablo 3.16’da adı geçen hidrojen türleri Şekil 3.13’de verilen temsili molekül üzerinde farklı renklerle gösterilmiştir. Aromatik karbonlara bağlı hidrojenler kırmızı, benzilik karbonlara bağlı –CH ve –CH₂ hidrojenleri turuncu, benzilik karbonlara bağlı –CH₃

hidrojenleri yeşil, aromatik karbonlar dışındaki karbonlara bağlı $-CH_3$ hidrojenleri mavi ve bu tanımlara uymayan hidrojenler siyah renk ile işaretlenmiştir.

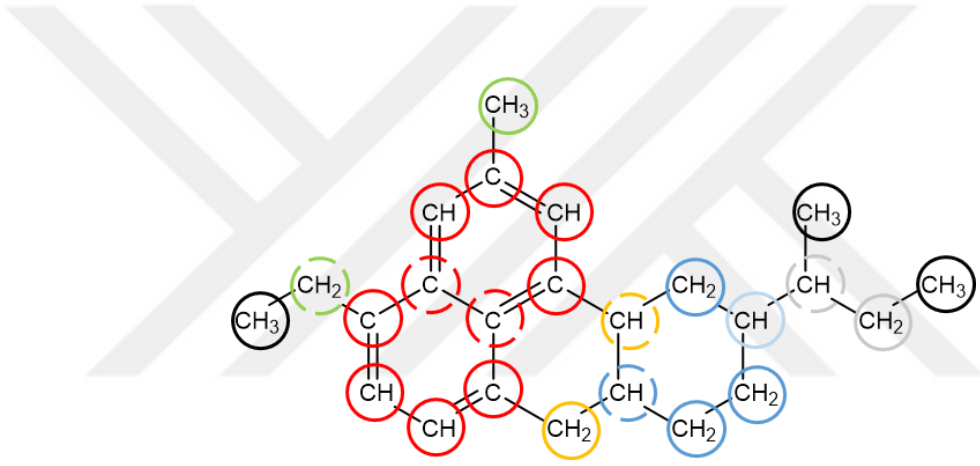


Şekil 3.13: Hidrojen türlerinin temsili molekül üzerinde gösterimi.

Tablo 3.17: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan karbon türleri.

Karbon Türü	Açıklama
C _{PA}	Dış aromatik karbonların sayısı
C _{IA}	İç aromatik karbonların sayısı
C _B	Toplam benzilik karbonların sayısı
C _{B2}	İki adet hidrojene bağlı ve zincir elemanı olan benzilik karbonların sayısı
C _{B3}	Üç adet hidrojene bağlı olan benzilik karbonların sayısı
C _{PB}	Dış benzonaftenik karbonların sayısı
C _{IB}	İç benzonaftenik karbonların sayısı
C _{PN}	Toplam dış naftenik karbonların sayısı
C _{PN1}	Bir adet hidrojene bağlı olan dış naftenik karbonların sayısı
C _{PN2}	İki adet hidrojene bağlı olan dış naftenik karbonların sayısı
C _{IN}	İç naftenik karbonların sayısı
C _P	Toplam dış karbon sayısı
C _I	Toplam iç karbon sayısı
C _{L1}	Alifatik zincirlerde yer alan ve benzilik olmayan, bir adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı (Zincirlerdeki –CH– sayısı ya da dallanma sayısı)
C _{L2}	Alifatik zincirlerde yer alan ve benzilik olmayan, iki adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı (Zincirlerdeki –CH ₂ – sayısı)
C _{L3}	Alifatik zincirlerde yer alan ve benzilik olmayan, üç adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı
C	Toplam karbon sayısı (Zincirlerdeki –CH ₃ – sayısı)

Tablo 3.17’de adı geçen karbon türleri Şekil 3.14’de verilen temsili molekül üzerinde farklı renklerle gösterilmiştir. Dış aromatik karbonlar kırmızı düz, iç aromatik karbonlar kırmızı kesikli, üç adet hidrojene bağlı olan benzilik karbonlar yeşil düz, iki adet hidrojene bağlı ve zincir elemanı olan benzilik karbonlar yeşil kesikli, dış benzonaftenik karbonlar turuncu düz, iç benzonaftenik karbonlar turuncu kesikli, bir adet hidrojene bağlı dış naftenik karbonlar açık mavi düz, iki adet hidrojene bağlı dış naftenik karbonlar açık mavi düz, iç naftenik karbonlar mavi kesikli, aromatik ya da benzilik olmayan karbonlardan; bir hidrojene bağlı olanlar kesikli gri, iki hidrojene bağlı olanlar gri ve üç hidrojene bağlı olanlar siyah renk ile işaretlenmiştir.

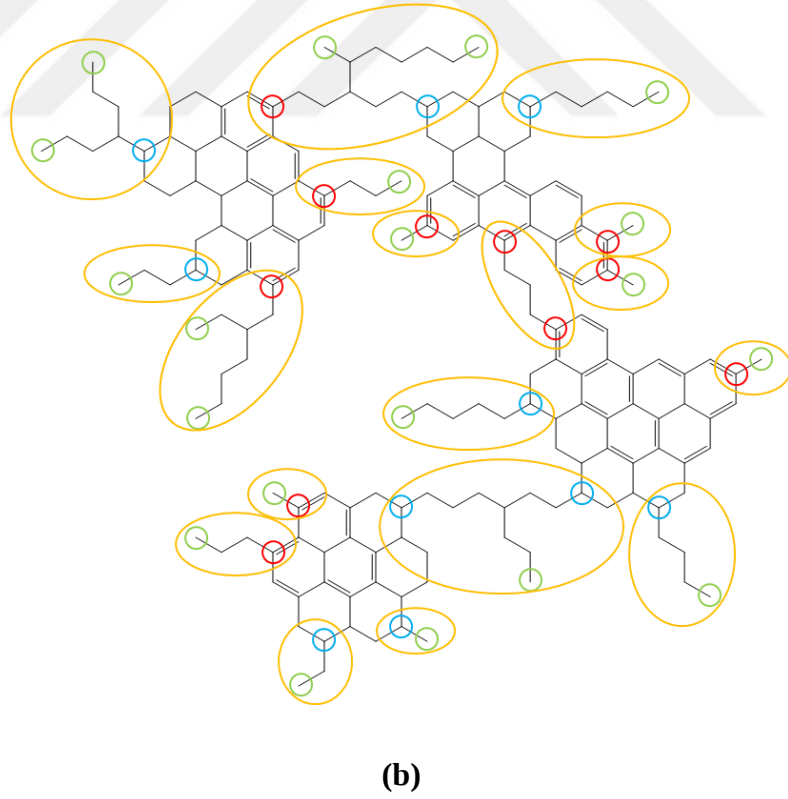
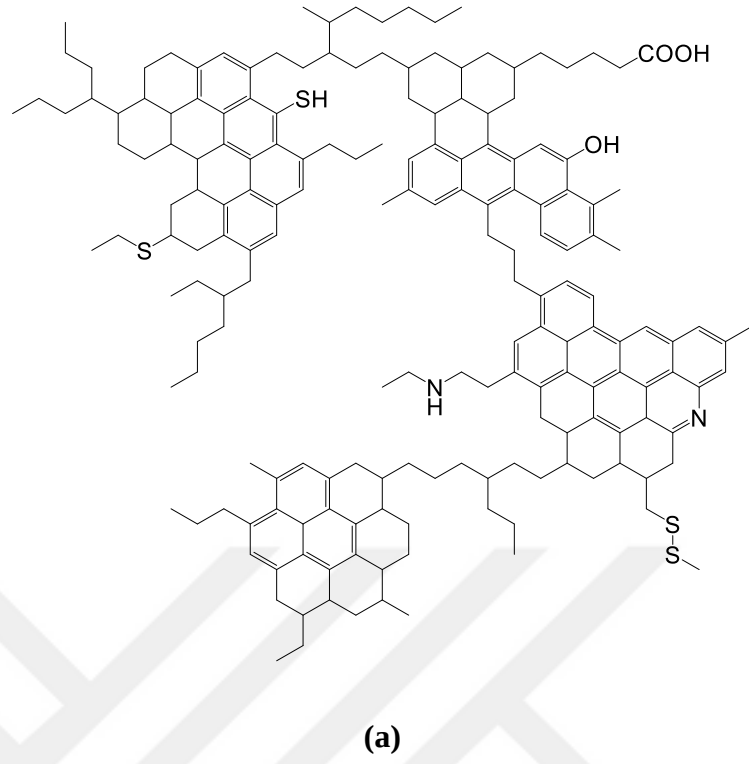


Şekil 3.14: Karbon türlerinin temsili molekül üzerinde gösterimi.

Tablo 3.18: Hirsch & Altgelt yönteminde karbon ve hidrojen türleri dışında kalan diğer yapısal değişkenler.

Yapısal Parametre	Açıklama
n	Molekülde yer alan tabaka sayısı
R	Moleküldeki toplam halka sayısı
R _A	Moleküldeki aromatik halka sayısı
R _N	Moleküldeki naftenik halka sayısı
L	Benzilik –CH ₃ yapıları dahil moleküldeki alifatik zincir sayısı
T _{RL}	Toplam halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktası sayısı
T _{AL}	Aromatik halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktası sayısı
T _{NL}	Naftenik halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktası sayısı
T _{EL}	Toplam –CH ₃ gruplarının sayısı (benzilik olanlar dahil)
P _B	Zincir başına ortalama dallanma sayısı
f _A	Zincir ile bağlantısı olan dış aromatik karbonların, naftenik halkaların bir parçası olmayan dış aromatik karbonlara oranı
f _N	Zincir ile bağlantısı olan dış naftenik karbonların tüm dış naftenik karbonlara oranı

Tablo 3.18’de adı geçen yapısal değişkenler Şekil 3.15’de verilen temsili molekül üzerinde farklı renklerle gösterilmiştir. Şekil 3.15a’da görülen molekül Hirsch & Altgelt in çalışmasında kullanılan model bileşiktir. Şekil 3.15b’de ise aynı molekülün heteroatom düzenlemeleri yapıldıktan sonraki hali verilmiştir. Benzilik –CH₃ yapıları dahil molekülün sahip olduğu alifatik zincirler turuncu, aromatik halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktaları kırmızı, naftenik halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktaları mavi, benzilik olanlar dahil bütün –CH₃ grupları yeşil renk ile işaretlenmiştir.



Şekil 3.15: Karbon ve hidrojen türleri dışındaki yapısal değişkenlerin temsili molekül üzerinde gösterimi.

Tablo 3.19: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan yüzer parametreler.

Yüzer Parametre	Açıklama
Φ	Halka sıklığı parametresi. (0 ile 1 arasında bir değer almaktadır ilerleyen kısımlarda ayrıntılı bilgi verilecektir.)
a	Benzonaftenik karbon atomlarına bağlı olan dış aromatik karbon atomlarının toplam dış aromatik karbon sayısına oranı. (0,25 ile 0,40 arasında bir değer aldığı kabul edilmiştir.)
b	Her bir tabakadaki dış benzonaftenik karbon atomlarının ortalama değeri. (1,0 ile 2,0 arasında bir değer aldığı kabul edilmiştir.)
(ξ, ψ)	Zincir bağlantısı olan dış naftenik karbon sayısının toplam dış naftenik karbon sayısına oranını tanımlamakta kullanılan iki bağımsız değişken ($\xi \approx 0,7 - 1,0$ ve $\psi \approx 0,0 - 0,3$ aralıklarında değer aldıkları kabul edilmiştir.)

Yüzer parametrelerde yapılan kabuller, temel stokiyometrik eşitlikler ve yukarıda tanımlanan yapısal değişkenlerin birbirleriyle olan ilişkileri aşağıdaki denklemlerle tanımlanmıştır.

a yüzer parametresi, iç (C_{PB}) ve dış (C_{IB}) benzonaftenik karbon atomlarına bağlı olan dış aromatik karbon atomlarının, toplam dış aromatik karbon (C_{PA}) atomlarına oranı olarak tanımlanmıştır.

$$a = \frac{C_{PB} + C_{IB}}{C_{PA}} \quad (3.13)$$

b yüzer parametresi ise tabaka (**n**) başına düşen ortalama dış benzonaftenik karbon (**C_{PB}**) atomlarının oranı olarak tanımlanmıştır.

$$b = \frac{C_{PB}}{n} \quad (3.14)$$

Üç adet hidrojene bağlı olan benzilik karbonların (**C_{B3}**) sayısı, benzilik karbonlara –CH₃ şeklinde bağlı olan hidrojen (**H_{B3}**) atomları sayısının 1/3'üne eşit olacaktır.

$$C_{B3} = \frac{H_{B3}}{3} \quad (3.15)$$

Benzilik karbon atomlarına zincir bağlı olmadığı kabulü yapılarak, toplam benzilik karbon (**C_B**) sayısı; benzilik karbonlara –CH₃ şeklinde bağlı olan hidrojen (**H_{B3}**) atomları sayısının 1/3'ü, iki adet hidrojene bağlı olan benzilik karbonların (**C_{B2}**) sayısı, dış benzonaftenik karbonların sayısı (**C_{PB}**) ve iç benzonaftenik karbonların sayısının (**C_{IB}**) toplamı şeklinde tanımlanmıştır. Hirsch & Altgelt tarafından bu kabulün büyük hatalara neden olmadığı ve bilmeyen değişken sayısını düşürdüğü belirtilmiştir.

$$C_B = \frac{H_{B3}}{3} + C_{B2} + C_{PB} + C_{IB} \quad (3.16)$$

Benzilik karbonlara bağlı –CH ve –CH₂ hidrojenleri (**H_B**) sayısı, iki adet hidrojene bağlı olan benzilik karbonların (**C_{B2}**) sayısı ve dış benzonaftenik karbonların sayısının (**C_{PB}**) her iki grubunda ikişer adet hidrojene sahip olmalarından ötürü 2 katı ile yalnızca bir adet hidrojen içeren iç benzonaftenik karbonların sayısının (**C_{IB}**) toplamı şeklinde tanımlanmıştır.

$$H_B = 2(C_{B2} + C_{PB}) + C_{IB} \quad (3.17)$$

Toplam dış aromatik karbon (C_{PA}) sayısı, aromatik karbon atomlarına bağlı olan hidrojen (H_A) sayısı ile toplam benzilik karbon (C_B) sayısının toplamı şeklinde tanımlanmıştır.

$$C_{PA} = H_A + C_B \quad (3.18)$$

Matematiksel eşitliklerin daha basit bir şekilde ifade edilebilmesi için, yapısal özelliklerden; toplam iç karbon sayısı (C_I), toplam dış naftenik karbonların sayısı (C_{PN}) ve molekülde yer alan tabaka sayısı (n) bilinmeyen değişkenler olarak seçilmiştir. Diğer bütün yapısal özellikler bu üç yapısal özellik veya bu üç yapısal özellik ile ifade edilen diğer yapısal özellikler yada analitik verilere dayanan, aromatik halkalarda yer alan hidrojen sayısı (H_A), benzilik karbonlara bağlı $-CH$ ve $-CH_2$ hidrojenleri sayısı (H_B), benzilik karbonlara bağlı $-CH_3$ hidrojenleri sayısı (H_{B3}), aromatik karbonlar dışındaki karbonlara bağlı $-CH_3$ hidrojenleri sayısı (H_L) diğer hidrojenlerin sayısı (H_R), toplam hidrojen sayısı (H), toplam karbon sayısı (C) ve yüzer parametreler kullanılarak ifade edilmiştir.

Dış benzonaftenik karbonların sayısı (C_{PB}), her bir tabakadaki dış benzonaftenik karbon atomlarının ortalama değeri (b) yüzer parametresi ile molekülde yer alan tabaka sayısının (n) çarpımı olarak tanımlanmıştır.

$$C_{PB} = bn \quad (3.19)$$

Denklem 3.18’de verilen C_{PA} eşitliğini önceden belirlenmiş olan bilinmeyen değişkenler ve analitik değişkenler cinsinden ifade etmek amacıyla; Denklem 3.13’de C_{IB} değişkeni ve Denklem 3.17’de C_{B2} değişkeni eşitliklerin sol tarafında kalacak şekilde yeniden düzenlenirse,

$$C_{IB} = a.C_{PA} - C_{PB}$$

$$C_{B2} = \frac{H_B - C_{IB}}{2} - C_{PB}$$

Yukarıdaki denklemlerde C_{PB} yerine Denklem 3.19'deki değeri yazılırsa,

$$C_{IB} = a \cdot C_{PA} - bn$$

$$C_{B2} = \frac{H_B - C_{IB}}{2} - bn$$

Yukarıdaki C_{B2} denkleminde C_{IB} yerine hemen bir üstündeki C_{IB} denklemindeki değeri yazılırsa,

$$C_{B2} = \frac{H_B - a \cdot C_{PA} + bn}{2} - bn$$

Denklem 3.18'da C_B yerine Denklem 3.16'deki değeri yazılırsa,

$$C_{PA} = H_A + \frac{H_{B3}}{3} + C_{B2} + C_{PB} + C_{IB}$$

Yukarıdaki denklemde C_{B2} ve C_{IB} yerine daha önce elde edilen denklemlerdeki C_{B2} ve C_{IB} 'ye karşılık gelen değerleri ve C_{PB} yerine Denklem 3.19'deki değeri yazılırsa,

$$C_{PA} = H_A + \frac{H_{B3}}{3} + \frac{H_B - a \cdot C_{PA} + bn}{2} - bn + bn + a \cdot C_{PA} - bn$$

Yukarıda görülen denklem de C_{PA} değişkeninin daha önceden belirlenmiş olan bilinmeyen değişkenler cinsinden ifade edilmiştir, bu denklem yeniden düzenlenirse aşağıda verilen Denklem 3.20 elde edilir.

$$C_{PA} = \frac{1}{2-a} \left(2H_A + \frac{2}{3}H_{B3} + H_B - bn \right) \quad (3.20)$$

Denklem 3.16'de verilen C_B eşitliğini önceden belirlenmiş olan bilinmeyen değişkenler veya bu bilinmeyen değişkenler cinsinden ifade edilen diğer yapısal parametreler (örneğin C_{PA}) ya da analitik değişkenler cinsinden ifade edilmelidir. Bu amaçla Denklem

3.13’de C_{IB} değişkeni eşitliğin sol tarafında kalacak şekilde yeniden düzenlenir ve C_{PB} değişkeni yerine Denklem 3.19’deki değerini yazılırsa,

$$C_{IB} = a.C_{PA} - bn \quad (3.21)$$

Denklem 3.17’de C_{B2} değişkeni eşitliğin sol tarafında kalacak şekilde yeniden düzenlenir ve C_{PB} değişkeni yerine Denklem 3.19’deki, C_{IB} değişkeni yerine de Denklem 3.21’deki değerleri yazılıp düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_{B2} = \frac{1}{2}(H_B - a.C_{PA} - bn) \quad (3.22)$$

Denklem 3.16’de yer alan C_{B2} yerine Denklem 3.22, C_{IB} yerine Denklem 3.21 ve C_{PB} yerine Denklem 3.19’deki karşılıkları yazılırsa C_B değişkeni daha önceden tanımlanan bilinmeyen değişkenler ve analitik veriler cinsinden yazılmış olur. Dikkat edilecek olursa C_{PA} değişkeni daha önce Denklem 3.20’de bilinmeyen değişkenler ve analitik veriler cinsinden yazıldığı için bu değişken Denklem 3.23’de doğrudan kullanılmıştır.

$$C_B = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{3}H_{B3} + H_B + aC_{PA} - bn\right) \quad (3.23)$$

f_A ve f_N yüzer parametreleri matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilmiştir. Burada ki temel hedef bu iki parametrenin daha önceden belirlenmiş olan bilinmeyen yapısal parametreler cinsinden ifade edilmesidir. f_A yüzer parametresinin tanımı gereği, zincir ile bağlantısı olan dış aromatik karbonların, naftenik halkaların bir parçası olmayan dış aromatik karbonlara oranını temsil etmektedir.

Zincir ile bağlantısı olan dış aromatik karbonların sayısı, iki adet hidrojene bağlı ve zincir elemanı olan benzilik karbonların sayısı C_{B2} ve benzilik karbonlarda $-CH_3$ formunda yer alan hidrojenlerin H_{B3} 1/3’ünün toplamına eşittir.

$$C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3}$$

Naftenik halkaların bir parçası olmayan dış aromatik karbonların sayısını ifade edilmesi için:

Yüzer parametre olan **a**'nın tanımı, benzonaftenik karbon atomlarına bağlı olan dış aromatik karbon atomlarının toplam dış aromatik karbon sayısına oranı şeklinde yapılmıştır. Buradan da anlaşılacağı gibi **(1 – a)** ifadesi, benzonaftenik karbon atomlarına bağlı olmayan dış aromatik karbon atomlarının toplam dış aromatik karbon sayısına oranı şeklinde yapılmıştır. Dolayısıyla **(1 – a)**'nın yüzer parametre olan **a**'nın paydası olan toplam dış aromatik karbon sayısı ile **C_{PA}** çarpımı benzonaftenik karbon atomlarına bağlı olmayan dış aromatik karbon atomlarının sayısını ifade etmektedir. Eşitliğin sağ tarafında ise iki adet hidrojene bağlı ve zincir elemanı olan benzilik karbonların sayısı **C_{B2}**, benzilik karbonlarda –CH₃ formunda yer alan hidrojenlerin **H_{B3}** 1/3'ü ve aromatik halkalarda yer alan hidrojen sayısı **H_A**'nin toplamı bulunmaktadır.

$$(1 - a)C_{PA} = C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A$$

Bu iki bağlantı tanımlandıktan sonra **f_A** parametresi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$f_A = \frac{C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3}}{C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A} = 1 - \frac{H_A}{C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A} = 1 - \frac{H_A}{(1 - a)C_{PA}} \quad (3.24)$$

Daha önce de bahsedildiği gibi **ξ** ve **ψ** yüzer parametreleri zincir bağlantısı olan dış naftenik karbon sayısının toplam dış naftenik karbon sayısına oranını **f_N** tanımlamakta kullanılan iki bağımsız değişkendir. **f_N**'in hesaplamasında yapılan temel kabul **ξ** ve **ψ** yüzer parametreleri ile **f_A** parametresinin bir fonksiyonu olduğudur. Bir diğer kabul ise iç naftenik karbon atomlarına bağlanan zincirlerin dış naftenik karbon atomlarına bağlı sayılmasıdır. Bu kabuller göz önünde bulundurularak,

$f_N \leq f_A$ olması durumunda,

ξ değişkeni $0 \leq \xi \leq 1$ aralığında olmak koşulu ile $f_N = \xi f_A$

$f_N > f_A$ olması durumunda ise,

ψ değişkeni $0 < \psi \leq 1$ aralığında olmak koşulu ile $f_N = f_A + \psi(1 - f_A)$

Yukarıdaki koşullar tek bir denklem altında birleştirilirse

$0 \leq \xi \leq 1$ olduğunda $\psi = 0$ ve $0 < \psi \leq 1$ olduğunda $\xi = 1$ koşullarına bağlı olan Denklem 3.25 elde edilir.

$$f_N = \xi f_A + \psi(1 - f_A) \quad (3.25)$$

Denklem 3.24'deki eşitliğin sağ tarafı, Denklem 3.25'de yerine yazılıp düzenlenirse Denklem 3.26'de görüldüğü gibi f_N parametresi önceden belirlenmiş olan bilinmeyen değişkenler cinsinden ifade edilmiş olur.

$$f_N = \xi - \frac{(\xi - \psi)H_A}{(1 - a)C_{PA}} \quad (3.26)$$

Molekülün sahip olduğu tüm halkalı yapıların sayısı R , toplam iç karbon sayısı C_I 'nin yarısı ile tabaka sayısı n 'nin toplamı olarak ifade edilmiştir. C_I ve n parametreleri daha önceden belirlenen bilinmeyen değişkenlerden olduğu için denklemin yeniden düzenlenmesine gerek bulunmamaktadır.

$$R = \frac{1}{2}C_I + n \quad (3.27)$$

Moleküldeki aromatik halkaların sayısı R_A da benzer şekilde moleküldeki iç aromatik karbonların sayısı C_{IA} 'nin yarısı ile toplam tabaka sayısı n 'nin toplamı olarak ifade edilmiştir. R_N ise toplam halka sayısı R ile aromatik halka sayısı R_A 'nın farkı olarak tanımlanmıştır.

$$R_A = \frac{1}{2}C_{IA} + n \quad (3.28)$$

$$R_N = R - R_A = \frac{1}{2}(C_I - C_{IA}) \quad (3.29)$$

C_{IA} önceden belirlenmiş olan bilinmeyen parametrelerden biri olmadığı için Denklem 3.28 ve 3.29 yeniden düzenlenmelidir.

Öncelikle doymuş hidrokarbonlar için hidrojen ve karbon atomları arasındaki ilişkiyi yazalım,

$$H = 2C + 2$$

Halkalı yapılarda her halka 2 adet hidrojeni elimine eder,

$$H = 2C + 2 - 2R$$

Ayrıca her bir aromatik karbon 1 adet hidrojeni elimine eder,

$$H = 2C + 2 - 2R - (C_{PA} + C_{IA})$$

Yukarıdaki denklem yeniden düzenlenirse aşağıda verilen Denklem 3.30 elde edilir.

$$2R = 2C - H + 2 - C_{PA} - C_{IA} \quad (3.30)$$

Ağır petrol kesimlerinin alifatik doymamışlık içermediği varsayıldığından yukarıdaki denklemin ağır petrol kesimleri için doğru olduğu kabul edilir. Gösterimde kolaylık sağlaması açısından basit bir sabit tanımlaması aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$$S_C = 2C - H + 2 \quad (3.31)$$

Denklem 3.30, iç aromatik karbonların sayısı C_{IA} denklemin sol tarafında yalnız kalacak şekilde yeniden düzenlenip, toplam halka sayısı R 'nin yerine Denklem 3.27'deki değeri yazıldığında ve Denklem 3.31'da belirtilen basitleştirme uygulandığında, iç aromatik karbonların sayısı C_{IA} yapısal parametresi daha önceden belirlenmiş olan bilinmeyen parametreler ve analitik veriler cinsinden ifade edilmiş olur. Bu denklem aşağıda verilmiştir.

$$C_{IA} = S_C - C_{PA} - C_I - 2n \quad (3.32)$$

Denklem 3.28'daki iç aromatik karbonların sayısı C_{IA} yerine, Denklem 3.32'de türetilmiş olan C_{IA} yazıldığında, R_A yapısal parametresi önceden belirlenmiş olan bilinmeyen değişkenler cinsinden yazılmış olur.

$$R_A = \frac{1}{2}(S_C - C_{PA} - C_I) \quad (3.33)$$

Benzer şekilde Denklem 3.29'deki iç aromatik karbonların sayısı C_{IA} yerine Denklem 3.32'de türetilmiş olan C_{IA} 'nın değeri yazıldığında R_N yapısal parametresi önceden belirlenmiş olan bilinmeyen değişkenler cinsinden yazılmış olur.

$$R_N = C_I + n + \frac{1}{2}(C_{PA} - S_C) \quad (3.34)$$

Naftenik halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktası sayısı T_{NL} , aromatik halkaların sahip olduğu zincir bağlantı noktası sayısı T_{AL} ve halkaların sahip olduğu toplam bağlantı noktası sayısı T_{RL} parametrelerinin önceden belirlenmiş olan bilinmeyen yapısal parametreler ve analitik veriler cinsinden tanımlanması,

Naftenik halkaların sahip olduğu bağlantı noktası sayısı T_{NL} daha önceden tanımlanmış olan zincir ile bağlantısı olan dış naftenik karbonların tüm dış naftenik karbonlara oranı f_N parametresi ile dış naftenik karbonların sayısı C_{PN} parametresinin çarpımına eşittir.

$$T_{NL} = f_N C_{PN} \quad (3.35)$$

Aromatik halkaların sahip olduğu bağlantı noktası sayısı T_{AL} ise, benzonafteşik karbon atomlarına bağlı olmayan dış aromatik karbon atomlarının toplam dış aromatik karbon sayısına oranını veren $(1 - a)$ ifadesi ile toplam dış aromatik karbon sayısını ifade eden C_{PA} terimlerinin çarpımıyla elde edilen benzonafteşik karbon atomlarına bağlı olmayan dış aromatik karbon atomlarının sayısından, aromatik hidrojen atomları sayısı H_A 'nın çıkartılmasıyla hesaplanır.

$$T_{AL} = (1 - a)C_{PA} - H_A \quad (3.36)$$

Halkaların sahip olduğu toplam bağlantı noktası sayısı T_{RL} , naftenik zincirlerin sahip olduğu bağlantı noktası sayısı T_{NL} ve aromatik zincirlerin sahip olduğu bağlantı noktası sayısı T_{AL} parametrelerinin toplamına eşittir.

$$T_{RL} = T_{AL} + T_{NL} \quad (3.37)$$

Ayrıca, toplam $-CH_3$ sayısı (benzilik olanlar dahil) T_{EL} parametresi ise benzilik karbonlara bağlı $-CH_3$ hidrojenleri sayısının H_{B3} üçte biri ve aromatik karbonlar dışındaki karbonlara bağlı $-CH_3$ hidrojenleri sayısının H_{L3} üçte birinin toplamına eşittir.

$$C_{B3} = \frac{1}{3}H_{B3} \quad C_{L3} = \frac{1}{3}H_{L3}$$

$$T_{EL} = \frac{1}{3}(H_{B3} + H_{L3}) \quad (3.38)$$

Moleküldeki toplam zincir sayısı L 'nin hesaplanması için moleküldeki her bir tabakanın n , bir diğeriyle tek bir alifatik zincir ile bağlandığını ve bu bağlantılar üzerinde halkalı

yapı oluşmadığı kabul edilirse, halkaların sahip olduğu toplam bağlantı noktası sayısı T_{RL} ve tabaka sayısı n ile arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki denklemle gösterilir.

$$L = T_{RL} + 1 - n \quad (3.39)$$

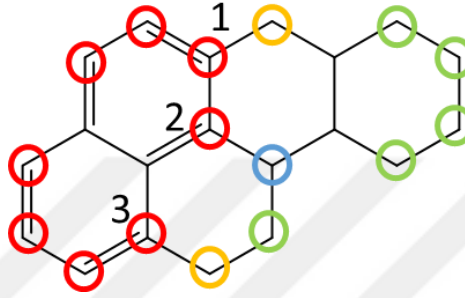
Moleküldeki zincirlerin dallanma sayısı veya diğer tanımıyla aromatik ya da benzilik olmayan ve bir adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı C_{L1} in daha önceden belirlenmiş olan bilinmeyen parametreler cinsinden yazılabilmesi için moleküldeki toplam zincir sayısı L farklı bir yolla daha tanımlanmıştır. Bu yol, moleküldeki bütün zincirlerin dallanma noktaları hariç tutulduğunda iki bağlantı noktası ya da iki uç noktası bulunduğu temeline dayanmaktadır. Bu nedenle zincirlerin bir ucun $-CH_3$ diğer ucun ise halkalı bir yapıya bağlı olduğu düşünülmüştür. Dolayısıyla halkaların sahip olduğu toplam bağlantı noktası sayısı T_{RL} ile toplam $-CH_3$ sayısı (benzilik olanlar dahil) T_{EL} parametresinin toplamından dallanma sayısı veya diğer tanımıyla aromatik ya da benzilik olmayan ve bir adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı C_{L1} in çıkartılması ile elde edilen değerin 2'ye bölünmesi (bir alifatik zincirin iki ucu bulunmasından ötürü) sonucu moleküldeki toplam zincir sayısı L değeri bulunmuştur.

$$L = \frac{T_{RL} + T_{EL} - C_{L1}}{2} \quad (3.40)$$

Daha önce de belirtildiği gibi 2 farklı toplam zincir sayısı L tanımı yapılmasının temel sebebi dallanma sayısı veya diğer tanımıyla aromatik ya da benzilik olmayan ve bir adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı C_{L1} parametresinin daha önceden tanımlanmış olan bilinmeyen parametreler cinsinden ifade edilebilmesidir. Denklem 3.39 ve 3.40 kullanılarak C_{L1} parametresi yeni denklemin sol tarafında yalnız bırakılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_{L1} = T_{EL} - T_{RL} + 2n - 2 \quad (3.41)$$

Tabakların sahip olduğu toplam dış karbon sayısı C_P , dış aromatik karbonların sayısı C_{PA} , dış naftenik karbonların sayısı C_{PN} ve dış benzilik karbonların sayısı C_{PB} toplamından, iç benzilik karbonların sayısı C_{IB} ve dış benzilik karbonların sayısının C_{PB} toplamının çıkarılmasıyla bulunabilir. Dış benzilik karbonların sayısının C_{PB} çıkartılmasının sebebi dış benzilik karbonlara bağlı olan aromatik karbonların tabakanın dış karbonlarını temsil etmemesidir. Bu durum, Şekil 3.16’da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

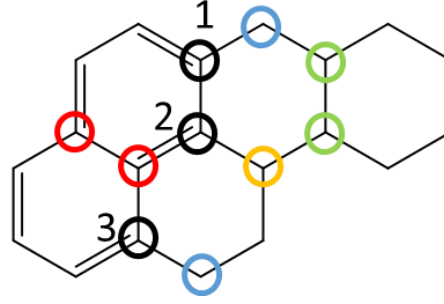


Şekil 3.16: Tabakların sahip olduğu toplam dış karbonların gösterimi.

Şekil 3.16’da kırmızı renk dış aromatik karbonları C_{PA} , yeşil renk dış naftenik karbonların C_{PN} ve turuncu renk dış benzilik karbonları temsil etmektedir. Şekilde de görülen 1, 2 ve 3 ile işaretlenmiş olan dış aromatik karbon atomları tabakanın dış karbon atomları değildir. 1 ve 3 ile işaretlenmiş olan karbon atomlarının sayısı turuncu ile işaretlenmiş olan dış benzilik karbonların sayısına eşittir, benzer şekilde 2 ile işaretlenmiş olan karbon atomu iç benzilik karbonların sayısına eşittir. Bu eşitliklerden yararlanılarak tabakların sahip olduğu toplam dış karbon parametresi olan C_P aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$C_P = C_{PA} + C_{PN} + C_{PB} - (C_{IB} + C_{PB}) = C_{PA} + C_{PN} - C_{IB} \quad (3.42)$$

Tabakların sahip olduğu toplam iç karbon sayısı C_I , iç aromatik karbon sayısı C_{PI} , iç naftenik karbon sayısı C_{IN} ve iç benzilik karbonların sayısının C_{IB} toplamına, iç benzilik karbonların sayısı C_{IB} ve dış benzilik karbonların sayısının C_{PB} toplamının eklenmesiyle hesaplanır. İç benzilik karbonların sayısının ve dış benzilik karbonların sayısının dahil edilmesinin sebebi bu karbon atomlarına bağlı olan aromatik karbonlarında tabakanın iç karbon atomlarını temsil etmesidir. Bu durum Şekil 3.17’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.17: Tabakların sahip olduğu toplam iç karbonların gösterimi.

Şekil 3.17’de kırmızı iç aromatik karbonları C_{IA} , yeşil iç naftenik karbonları C_{IN} , turuncu iç benzik karbonları C_{IB} , mavi dış benzik karbonları temsil etmektedir. 1, 2 ve 3 ile işaretlenmiş olan karbonlar da tabakanın iç karbon atomlarını temsil etmesine rağmen doğrudan tanımlaması yapılmamıştır. Bunun yerine 1 ve 3 numaralı karbonların mavi ile gösterilen dış benzik karbonlar C_{PB} sayısına ve 2 numaralı karbonların turuncu ile gösterilen iç benzik karbonların C_{IB} sayısına olan eşitliği kullanılarak tanımlanmışlardır. Bu bağlantılardan yararlanarak tabakların sahip olduğu toplam iç karbon parametresi olan C_I aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$C_I = C_{IA} + C_{IN} + C_{IB} + (C_{IB} + C_{PB}) = C_{IA} + C_{IN} + 2C_{IB} + C_{PB} \quad (3.43)$$

Denklem 3.21’da daha önceden tanımlanmış olan C_{IB} parametresi Denklem 3.42’da yerine yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_P = C_{PN} + (1 - a)C_{PA} + bn \quad (3.44)$$

Benzer şekilde Denklem 3.43’de, dış benzik karbon atomları sayısı C_{PB} yerine Denklem 3.19’deki değeri, iç benzik karbonların sayısı C_{IB} yerine Denklem 3.21’deki değeri ve iç aromatik karbon atomlarının sayısı C_{IA} yerine Denklem 3.32’deki değeri yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_{IN} = -S_C + (1 - 2a)C_{PA} + 2C_I + (2 + b)n \quad (3.45)$$

Aromatik ya da benzilik olmayan ve iki adet hidrojene bağlı olan karbonların sayısı ya da kısaca zincirlerdeki $-\text{CH}_2-$ sayısının C_{L2} daha önceden belirlenen bilinmeyen değişkenler ile ifade edilmesi amacıyla bu terimi de içerecek bir hidrojen denkliği kurulmuştur.

Zincirlerdeki $-\text{CH}_2-$ sayısı C_{L2} , aromatik halkalarda yer alan hidrojen sayısı H_A , benzilik karbonlara bağlı $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ hidrojenleri sayısı H_B , benzilik karbonlara bağlı $-\text{CH}_3$ hidrojenleri sayısı H_{B3} ve aromatik karbonlar dışındaki karbonlara bağlı $-\text{CH}_3$ hidrojenleri sayısı H_{L3} ile ilişkili olmadığı için kurulan hidrojen denkliği, diğer hidrojen atomları H_R parametresi üzerinden kurulmuştur. İlgili hidrojenlerin bağlı olduğu karbon atomları Şekil 3.18’de gösterilmiştir.



Şekil 3.18: Benzilik, aromatik ve metil formunda olmayan hidrojen grupları.

Şekil 3.18’de bir adet hidrojene bağlı olan alifatik zincir karbon atomları C_{L1} kırmızı, iki adet hidrojene bağlı olan alifatik zincir karbon atomları C_{L2} yeşil, bir adet hidrojene bağlı olan iç naftenik karbon C_{IN} atomları turuncu renk ile işaretlenmiştir. Ayrıca bir adet hidrojene bağlı olan dış naftenik karbon atomları $f_N C_{PN}$ mavi ve iki adet hidrojene bağlı olan dış naftenik karbon atomları $(1 - f_N) C_{PN}$ siyah renk ile işaretlenmiştir. Bu karbon atomlarının sayısı sahip oldukları hidrojen atomu sayılarıyla çarpılıp toplandıklarında, diğer hidrojen atomları sayısı olan H_R elde edilir.

$$H_R = C_{L1} + 2C_{L2} + C_{IN} + 2(1 - f_N)C_{PN} + f_N C_{PN}$$

Yukarıdaki denklemde, zincirlerdeki $-\text{CH}_2-$ gruplarının sayısı C_{L2} eşitliğin sol tarafında yalnız bırakılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_{L2} = \frac{1}{2}(H_R - C_{L1} - C_{IN} + (f_N - 2)C_{PN}) \quad (3.46)$$

C_{L2} parametresini daha önceden belirlenmiş olan bilinmeyen parametreler cinsinden yazmak için öncelikle diğer hidrojen atomları sayısı H_R 'yi aşağıdaki gibi tekrar tanımlanır.

$$H_R = H - H_A - H_B - H_{B3} - H_{L3}$$

Denklem 3.41'da T_{EL} ve T_{RL} parametrelerinin yerine sırasıyla Denklem 3.38 ve 3.37'deki değerleri yazılırsa,

$$C_{L1} = \frac{1}{3}(H_{B3} + H_{L3}) - (T_{AL} + T_{NL}) + 2n - 2$$

Yukarıdaki denklemde T_{AL} ve T_{NL} parametrelerinin yerine sırasıyla Denklem 3.36 ve 3.35'deki değerleri yazılırsa,

$$C_{L1} = \frac{1}{3}(H_{B3} + H_{L3}) - ((1 - a)C_{PA} - H_A + f_N C_{PN}) + 2n - 2$$

Yukarıdaki denklem düzenlenirse,

$$C_{L1} = \frac{H_{B3}}{3} + \frac{H_{L3}}{3} + (a - 1)C_{PA} + H_A - f_N C_{PN} + 2n - 2$$

Denklemini elde edilir.

Denklem 3.45'de SC parametresi yerine Denklem 3.31'deki değeri yazılıp denklem yeniden düzenlenirse,

$$C_{IN} = -2C + H - 2 + (1 - 2a)C_{PA} + 2C_I + (2 + b)n$$

Denklemini elde edilir.

Yukarıdaki $\mathbf{H_R}$, $\mathbf{C_{L1}}$ ve $\mathbf{C_{IN}}$ eşitlikleri Denklem 3.46'de yerine yazılırsa,

$$C_{L2} = \frac{1}{2} \left(H - H_A - H_B - H_{B3} - H_{L3} - \frac{H_{B3}}{3} - \frac{H_{L3}}{3} - (a-1)C_{PA} - H_A + f_N C_{PN} - 2n \right. \\ \left. + 2 + 2C - H + 2 - (1-2a)C_{PA} - 2C_I - (2+b)n + (f_N - 2)C_{PN} \right)$$

Denklemini elde edilir. Yukarıdaki denklem düzenlenirse,

$$C_{L2} = \frac{1}{2} \left(-2H_A - \frac{4H_{B3}}{3} - H_B - bn - \frac{4H_{L3}}{3} - 4n + 4 + 2C + aC_{PA} - 2C_I \right. \\ \left. + (2f_N - 2)C_{PN} \right)$$

Elde edilen eşitlikten, Denklem 3.20'de verilen $\mathbf{C_{PA}}$ terimi türetilmesi amacıyla denkleme aşağıdaki gibi $+2bn$ ve $-2bn$ terimleri eklenmiş ve $\mathbf{H_{B3}}$ terimi iki parçaya bölünmüştür

$$C_{L2} = \frac{1}{2} \left(-2H_A - \frac{2H_{B3}}{3} - H_B + bn - \frac{4H_{L3}}{3} - \frac{2H_{B3}}{3} - 4n + 4 + 2C + aC_{PA} - 2C_I \right. \\ \left. + (2f_N - 2)C_{PN} - 2bn \right)$$

Denklem 3.20 kullanılarak yukarıdaki denklem aşağıdaki şekilde tekrar düzenlenir,

$$C_{L2} = \frac{1}{2} \left((a-2)C_{PA} - \frac{4H_{L3}}{3} - \frac{2H_{B3}}{3} - 4n + 4 + 2C + aC_{PA} - 2C_I + (2f_N - 2)C_{PN} \right. \\ \left. - 2bn \right)$$

$$C_{L2} = \frac{1}{2} \left((2a-2)C_{PA} - \frac{4H_{L3}}{3} - \frac{2H_{B3}}{3} - 4n + 4 + 2C - 2C_I + (2f_N - 2)C_{PN} - 2bn \right)$$

$$C_{L2} = \left((a-1)C_{PA} - \frac{2H_{L3}}{3} - \frac{H_{B3}}{3} - 2n + 2 + C - C_I + (f_N - 1)C_{PN} - bn \right)$$

$$C_{L2} = C + 2 - \frac{2H_{L3}}{3} - \frac{H_{B3}}{3} + (a - 1)C_{PA} + (f_N - 1)C_{PN} - C_I - (2 + b)n \quad (3.47)$$

Bu kısma kadar tanımlanan eşitlikler sayesinde, önceden belirlenmiş olan bilinmeyen parametreler C_I , C_{PN} , n , analitik veriler ve yüzer parametreler kullanılarak bütün yapısal parametrelerin hesaplanması mümkündür. Bu kısımdan sonra tanımlanan eşitlikler ise önceden belirlenmiş olan bilinmeyen parametreler olan C_I , C_{PN} ve n için üç bağımsız denklem oluşturulmasıyla ilgilidir.

Halka Sıklığı İlişkisi

Tabakada yer alan iç karbonların sayısı C_I ile tabakada yer alan halka sayısı R arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır, bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$C_I = 2R - 2 \quad (3.48)$$

Fakat tabakada yer alan dış karbonların sayısı C_P parametresi tabakada yer alan halkaların sayısına ve birbirlerine bağlanma şekillerine göre en küçük ve en büyük arasında değişik farklı alabilmektedir. Belirli sayıda halkalı yapıdan oluşan bir tabakanın sahip olabileceği en büyük dış karbon sayısının $C_{P(MAX)}$, iç karbon sayısı C_I veya halka sayısı R parametresiyle arasındaki doğrusal ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir,

$$C_{P(MAX)} = C_I + 6 = 2R + 4 \quad (3.49)$$

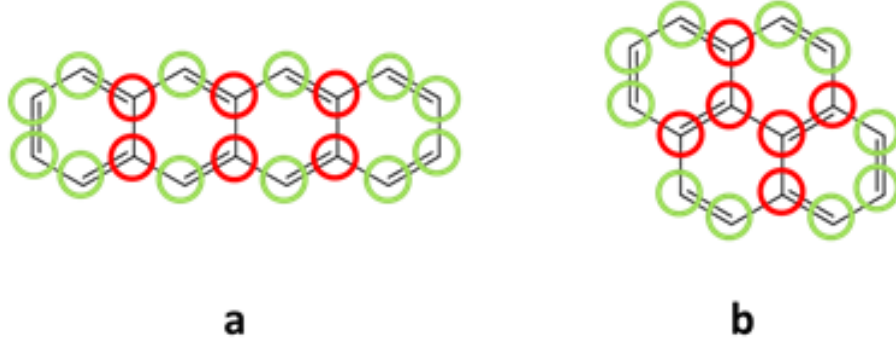
Fakat tabakanın sahip olabileceği en küçük dış karbon sayısı $C_{P(MIN)}$ ile tabakanın sahip olduğu iç karbon sayısı C_I veya halka sayısı R arasındaki ilişki doğrusal değildir. Bu nedenle Hirsch & Altgelt tarafından toplam halka sayısı 1'den 60'a kadar olan tabakalar

için iç karbon sayısı C_I ve dış karbon sayısının alabileceği en küçük değer $C_{P(MIN)}$ arasında aşağıdaki bağıntı geliştirilmiştir.

$$C_{P(MIN)} = 3,5134 + 2,9974(0,7491 + 0,66724C_I)^{1/2} \quad (3.50)$$

Yukarıdaki tanımlardan yararlanarak tabakanın sahip olduğu dış karbon atomlarının sayısı C_P ile bu sayının alabileceği en küçük $C_{P(MIN)}$ ve en büyük $C_{P(MAX)}$ değerler arasındaki ilişkiyi tanımlayan ve 0 ile 1 aralığında bir değer alabilen “halka sıklığı” Φ adı verilen bir yüzer parametre tanımlanmıştır.

$$\phi = \frac{C_{P(MAX)} - C_P}{C_{P(MAX)} - C_{P(MIN)}} \quad (3.51)$$



Şekil 3.19: Halka sıklığı, iç ve dış karbon atomları.

Şekil 3.19’da 4 adet aromatik halkadan oluşturulmuş farklı dış karbon sayılarına sahip 2 molekül görülmektedir. Bu moleküllerin iç karbonları kırmızı, dış karbonları yeşil ile işaretlenmiştir. Denklem 3.49 kullanılarak 4 adet halkadan oluşan bir molekülün sahip olabileceği en büyük dış karbon sayısı $C_{P(MAX)}$ 12 ve Denklem 3.50 kullanılarak 6 adet

iç karbonu bulunan bir molekülün sahip olabileceği en küçük dış karbon sayısı $C_{P(MIN)}$ 10 olarak hesaplanır.

Şekil 3.19’da gösterilen a ve b moleküllerinin dış karbon sayıları sırasıyla 12 ve 10’dur. Denklem 3.51’de bu değerler yerine yazılırsa a ve b molekülleri için halka sıklığı değerleri sırasıyla 0 ve 1 olarak hesaplanır.

Bir molekülün birden fazla tabakadan oluştuğu varsayılırsa C_I , C_P , $C_{P(MIN)}$ ve $C_{P(MAX)}$ parametreleri, açılı ayıraçlar her bir tabakadaki ortalama değeri ifade etmek koşuluyla aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$C_I = n\langle C_I \rangle \quad (3.52)$$

$$C_P = n\langle C_P \rangle$$

$$C_{P(MIN)} = n\langle C_{P(MIN)} \rangle$$

$$C_{P(MAX)} = n\langle C_{P(MAX)} \rangle$$

Denklem 3.49, Denklem 3.52’deki gibi ortalama değerler cinsinden tekrar yazılırsa,

$$\langle C_{P(MAX)} \rangle = \langle C_I \rangle + 6 \quad (3.53)$$

Denklem 3.50, Denklem 3.52’deki gibi ortalama değerler cinsinden tekrar yazılırsa,

$$\langle C_{P(MIN)} \rangle = 3,5134 + 2,9974(0,7491 + 0,66724\langle C_I \rangle)^{1/2} \quad (3.54)$$

Denklem 3.53 ve 3.54 moleküldeki parametreler tabakalardaki ortalama değerleri cinsinden yazılmıştır. Tabakalardaki ortalama C_I , C_P , $C_{P(MIN)}$ ve $C_{P(MAX)}$ parametreleri yerine Denklem 3.52’deki bağıntılar kullanılarak Denklem 3.53 yeniden yazılırsa,

$$\frac{C_{P(MAX)}}{n} = \frac{C_I}{n} + 6$$

$$C_{P(MAX)} = C_I + 6n \quad (3.55)$$

Benzer şekilde tabakalardaki ortalama C_I , C_P , $C_{P(MIN)}$ ve $C_{P(MAX)}$ parametreler yerine Denklem 3.52'deki bağıntılar kullanılarak Denklem 3.54 yeniden yazılırsa,

$$\begin{aligned} \frac{C_{P(MIN)}}{n} &= 3,5134 + 2,9974(0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n})^{1/2} \\ C_{P(MIN)} &= 3,5134 \times n + 2,9974 \times n \times (0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n})^{1/2} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Denklem 3.51'da dış karbon sayısı C_P eşitliğin sol tarafında yalnız bırakılıp, Denklem 3.55 ve 3.56 bu denklemde yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned} C_P &= \phi (C_{P(MIN)} - C_{P(MAX)}) + C_{P(MAX)} \\ C_P &= \phi \left(3,5134 \times n + 2,9974 \times n \times \left(0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n} \right)^{1/2} - C_I - 6n \right) + C_I \\ &\quad + 6n \\ C_P &= \phi \left(3,5134 \times n + 2,9974 \times n \times \left(0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n} \right)^{1/2} \right) - \phi C_I - \phi 6n + C_I \\ &\quad + 6n \\ C_P &= \phi \left(3,5134 \times n + 2,9974 \times n \times \left(0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n} \right)^{1/2} \right) + C_I(1 - \phi) \\ &\quad - \phi 6n + 6n \\ C_P &= \phi \left(2,9974 \times n \times \left(0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n} \right)^{1/2} \right) + 3,5134 \times n \times \phi + C_I(1 - \phi) \\ &\quad - \phi 6n + 6n \\ C_P &= \phi \left(2,9974 \times n \times \left(0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n} \right)^{1/2} \right) + (6 - 2,4866\phi) \times n + C_I(1 \\ &\quad - \phi) \end{aligned}$$

$$C_P = \phi \left(2,9974 \times n \times (0,7491 + 0,66724 \frac{C_I}{n})^{1/2} \right) + (6 - 2,4866\phi) \times n + C_I(1 - \phi)$$

Yukarıdaki denklemde $2,9974n$ teriminin karesi alınıp karekök içerisinde parantez içerisine alırsa aşağıdaki denklem elde edilir,

$$C_P = \phi (6,7303n^2 + 5,9948C_I n)^{1/2} + n(6 - 2,4866\phi) + C_I(1 - \phi) \quad (3.57)$$

Denklem 3.44 ve 3.57 kullanılarak C_I , C_{PN} ve n arasında aşağıdaki eşitlik yazılır,

$$\begin{aligned} F_1(C_I, C_{PN}, n) = & (1 - \phi)C_I + (6 - b - 2,4866\phi)n \\ & + (a - 1)C_{PA} - C_{PN} \\ & + \phi (6,7303n^2 + 5,9948C_I n)^{1/2} = 0 \end{aligned} \quad (3.58)$$

Böylece üç bilinmeyen için gereken üç denklemden ilki elde edilmiş olur.

Dış Karbon Dağılım İlişkisi

Aromatik halkaların sahip olduğu dış karbon sayısının, naftenik halkaların sahip olduğu dış karbon sayısına oranının bu iki halka türünün sayılarının oranına eşit olduğu kabulü yapılarak Hirsch & Altgelt tarafından C_I , C_{PN} ve n değişkenleri arasında başka bir denklem tanımlanmıştır,

Benzonaftenik karbonlara bağlı olmayan aromatik halkaların sahip olduğu dış karbon sayısı,

$$C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A$$

Naftenik halkaların sahip olduğu dış karbon sayısı,

$$C_{PN} + C_{PB}$$

Yukarıdaki tanımdan yola çıkılarak,

$$\frac{C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A}{C_{PN} + C_{PB}} = \frac{R_A}{R_N} \quad (3.59)$$

Yukarıdaki denklemde C_{PB} , R_A ve R_N yerine sırasıyla Denklem 3.19, 3.28 ve 3.29'deki değerleri yazılırsa,

$$\frac{C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A}{C_{PN} + bn} = \frac{\frac{1}{2}(S_C - C_{PA} - C_I)}{C_I + n + \frac{1}{2}(C_{PA} - S_C)}$$

Benzonaftenik karbonlara bağlı olmayan aromatik halkaların sahip olduğu dış karbon sayısının a yüzer parametresi ve dış aromatik karbonların sayısı C_{PA} arasındaki ilişki bilindiğinden,

$$(1 - a)C_{PA} = C_{B2} + \frac{1}{3}H_{B3} + H_A$$

$$\frac{(1 - a)C_{PA}}{C_{PN} + bn} = \frac{\frac{1}{2}(S_C - C_{PA} - C_I)}{C_I + n + \frac{1}{2}(C_{PA} - S_C)}$$

$$\frac{(1 - a)C_{PA}}{C_{PN} + bn} = \frac{(S_C - C_{PA} - C_I)}{2C_I + 2n + (C_{PA} - S_C)}$$

$$F_2(C_I, C_{PN}, n) = (1 - a)(2C_I + 2n + (C_{PA} - S_C))C_{PA} - (C_{PN} + bn)(S_C - C_{PA} - C_I) = 0 \quad (3.60)$$

Böylece üç bilinmeyen için gereken üç denklemden ikincisi elde edilmiş olur.

Yoğunluk İlişkisi

Üç bilinmeyenli denklem sisteminin çözülebilmesi için üçüncü bir bağımsız denkleme ihtiyaç olduğundan, Hirsch & Altgelt tarafından yapısal parametreler ile yoğunluk verisi arasında bağlantı kuran üçüncü bir denklem geliştirilmiştir. Bu denklemde yer alan Q1,

Q2, Q3 ve Q4 fonksiyonlarının nasıl belirlendiği Hirsch tarafından başka bir çalışmada paylaşılmıştır[50]. Söz konusu çalışmada 455 farklı hidrokarbon molekülünün sahip olduğu yapısal parametrelerle moleküllerin 20°C'daki molar hacimleri arasındaki matematiksel ilişki en küçük kareler yöntemi ile kurulmuştur. Hesaplanan molar hacimlerle, deneysel molar hacimler arasındaki ortalama sapmanın %0,59 olduğu belirtilmiştir. Bu deneye dayalı formüller aşağıda verilmiştir.

$$Q_1 = 3,1812 \frac{n^2}{R^2} (\{1 - a\}C_{PA} + C_I + C_{PN} + bn)$$

$$Q_2 = 14,1215 \left[\frac{S_C - C_I - 2n}{(1 - a)C_{PA} + C_I + C_{PN} + bn} \right]^4 \\ \times (\{1 - a\}C_{PA} + 2C_I + C_{PN} + \{b + 2\}n - S_C)$$

$$Q_3 = 0,15331 \frac{T_{RL}}{T_{RL} + 1 - n} \times \left(\{1 - a\}C_{PA} + C_{L1} + C_{L2} + \frac{1}{3}H_{L3} - H_A \right) F_2(C_I, C_{PN}, n) \\ =$$

$$Q_4 = -6,22646 \frac{(S_C - C_I - 2n)T_{RL}}{(1 - a)C_{PA} + C_I + C_{PN} + bn}$$

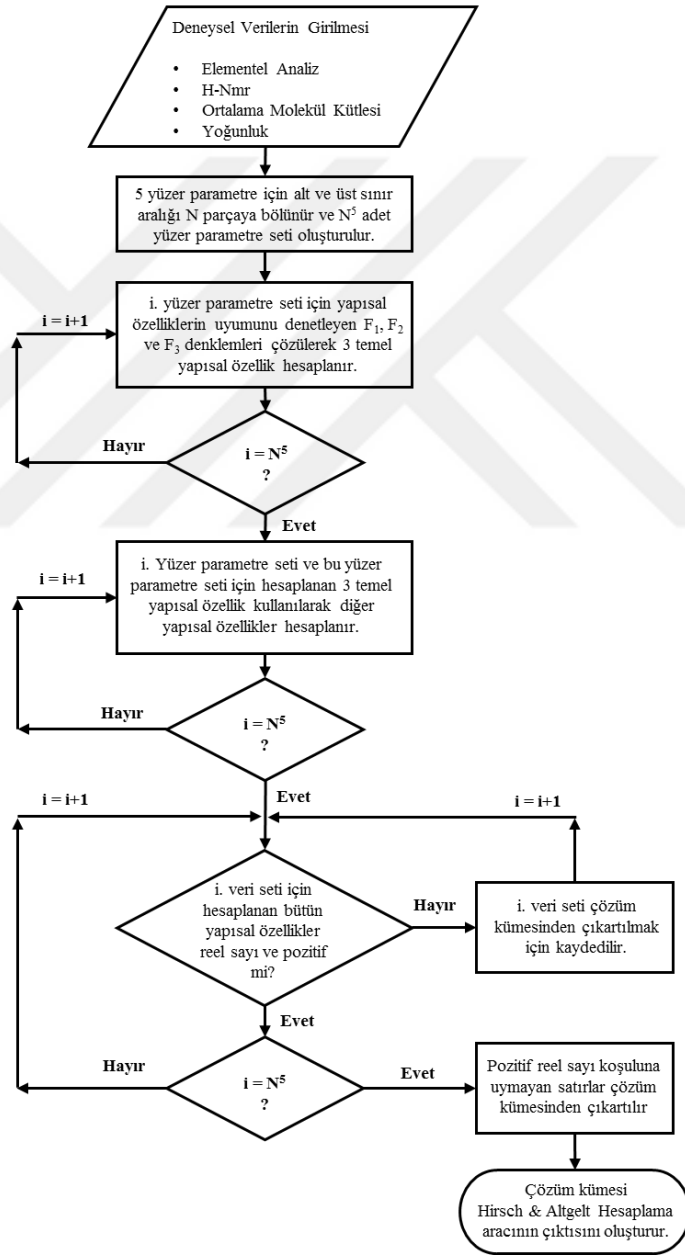
$$F_3(C_I, C_{PN}, n) = 32,1006(1 - a)C_{PA} + 14,1761C_I + 15,8396C_{PN} \quad (3.61) \\ + (15,8396b - 25,1292)n + 3,8869T_{RL} \\ + 16,261(C_{L1} + C_{L2} - H_A) + 5,4203H_{L3} \\ - 4,2645S_C + 32,837 + Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 - VX \\ = 0$$

Yapısal özelliklerden hiçbirinin negatif değer alamayacağı koşulu göz önünde bulundurularak; yüzer parametreler, analitik veriler ve üç bağımsız değişken C_I , C_{PN} ve n kullanılarak Denklem 3.58, 3.60 ve 3.61'dan oluşan denklem sisteminin çözümü ile C_I , C_{PN} ve n yapısal özelliklerinin değerleri hesaplanır. Bu üç yapısal özelliğin değerleri kullanılarak, tanımlanmış olan diğer yapısal özelliklerin değerleri hesaplanır. Böylece yapısal özellikler için ortalama değerler hesaplanmış olur.

3.3.2. Hirsch & Altgelt Yönteminin Matlab Ortamında Uygulanması

Önceki bölümde ayrıntılı olarak üzerinde durulan Hirsch & Altgelt yönteminin, Matlab ortamında nasıl uygulandığı bu bölümde yazılım örnekleri ile ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Hirsch & Altgelt yönteminin uygulanmasında kullanılan yolak Şekil 3.20’de verilmiştir.

Hirsch & Altgelt Hesaplama Aracı Algoritması



Şekil 3.20: Hirsch & Altgelt yönteminde kullanılan yolak.

```

7 - FloatsMin=[0 0.24 1 0.0 0.7];
8 - FloatsMax=[1 0.40 2 0.3 1.0];
9 - r1 = FloatsMin(1) + (FloatsMax(1)-FloatsMin(1)).*rand(n,1);
10 - r2 = FloatsMin(2) + (FloatsMax(2)-FloatsMin(2)).*rand(n,1);
11 - r3 = FloatsMin(3) + (FloatsMax(3)-FloatsMin(3)).*rand(n,1);
12 - r4 = FloatsMin(4) + (FloatsMax(4)-FloatsMin(4)).*rand(n,1);
13 - r5 = FloatsMin(5) + (FloatsMax(5)-FloatsMin(5)).*rand(n,1);
14 - for i=1:n
15 -     if mod(i,2)==1
16 -         Z(i,1:5)=[r1(i) r2(i) r3(i) 0 r5(i)];
17 -     else
18 -         Z(i,1:5)=[r1(i) r2(i) r3(i) r4(i) 1];
19 -     end
20 - end

```

Şekil 3.21: Hirsch & Altgelt yönteminde yüzer parametrelerin tanımlanması için kullanılan Matlab yazılımı.

Öncelikle Hirsch & Altgelt yönteminde tanımlanmış olan yüzer parametre kavramı üzerinde durulmuştur. Yukarıda 7 numaralı satırla sırasıyla Φ , $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, ψ ve ξ yüzer parametrelerinin Hirsch & Altgelt tarafından belirlenmiş olan alt sınırlar tanımlanmıştır. Aynı şekilde bu yüzer parametreler için belirlenmiş olan üst sınırlar ise 8 numaralı satırda tanımlanmıştır. Yüzer parametrelerin aldığı değerlerin hesaplanan parametreler üzerinden büyük bir hataya neden olmadığı bildirildiği için, bu parametreler için belirlenen aralıklar içerisinde kalmak koşulu ile seçilmiş n adet değer 9 ile 13 arasındaki satırlarda tanımlanmıştır. Ardından bu parametreler ile yüzer parametre vektörlerinin oluşturulması amacıyla 14 ile 20 satırları arasında bir döngü oluşturulmuştur. Bu döngü içerisinde ψ ve ξ yüzer parametrelerinin birbirleriyle olan ilişkileri Denklem 3.25'in koşullarında belirtildiği gibi dikkate alınmıştır. Bu parametrelerin katkılarının ortak olması amacıyla döngünün tek ve çift numaralı değerlerinde ψ ve ξ parametreleri için Denklem 3.25'ün koşullarına uygun bir düzenleme yapılmıştır. Aynı döngü içerisinde 16 ve 18 ile işaretlenmiş olan satırlarda r_1 , r_2 , r_3 , r_4 ve r_5 terimleri sırasıyla Φ , $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, ψ ve ξ yüzer parametreleri için daha önceden belirlenmiş olan değerler vektörlerini göstermektedir.

```

15 - R=(1/2)*(UNK(1))+(UNK(3));
16 - CPA=(1/(2-(Z2)))*(2*HA+(2/3)*HB3+HB-(Z3)*(UNK(3)));
17 - SC=(2*C)-H+2;
18 - FN=((Z5)-(((Z5)-(Z4))*HA)/((1-(Z2))*CPA));
19 - TRL=(1-(Z2))*CPA-HA+FN*(UNK(2));
20 - CL1=(1/3)*(HB3+HL3)-TRL+2*(UNK(3))-2;
21 - CL2=C+2-(2/3)*HL3-(1/3)*HB3+((Z2)-1)*CPA+(FN-1)*(UNK(2))-(UNK(1))-(2+(Z3))*(UNK(3));
22
23 - Q1=3.1812*(((UNK(3))^2)/(R^2))*((1-(Z2))*CPA+(UNK(1))+(UNK(2))+(Z3)*(UNK(3)));
24 - Q2=14.1215*(((SC-(UNK(1))-2*(UNK(3)))/((1-(Z2))*CPA+(UNK(1))+(UNK(2))+(Z3)*(UNK(3))))^4)*...
25 - ((1-(Z2))*CPA+2*(UNK(1))+(UNK(2))+(Z3)+2)*(UNK(3))-SC);
26 - Q3=0.153310*(TRL/(TRL+1-(UNK(3))))*((1-(Z2))*CPA+CL1+CL2+(1/3)*HL3-HA);
27 - Q4=-6.22646*(((SC-(UNK(1))-2*(UNK(3)))*TRL)/((1-(Z2))*CPA+(UNK(1))+(UNK(2))+(Z3)*(UNK(3))));
28
29 - F1=(1-(Z1))*(UNK(1))+(6-(Z3)-2.4866*(Z1))*((UNK(3)))+((Z2)-1)*CPA-(UNK(2))+(Z1)*...
30 - (6.7303*((UNK(3))^2)+5.9948*(UNK(1))*(UNK(3)))^(1/2);
31 - F2=(1-(Z2))*(2*(UNK(1))+2*(UNK(3))+CPA-SC)*CPA-((UNK(2))+(Z3)*(UNK(3)))*(SC-CPA-(UNK(1)));
32 - F3=32.1006*(1-(Z2))*CPA+14.1761*(UNK(1))+15.8396*(UNK(2))+(15.8396*(Z3)-25.1292)*...
33 - (UNK(3))+3.8869*TRL+16.261*(CL1+CL2-HA)+5.4203*HL3-4.2645*SC+32.837+Q1+Q2+Q3+Q4-Vx;

```

Şekil 3.22: Hirsch & Altgelt yönteminde bilinmeyen değişkenlerin hesaplanması için kullanılan denklemlerin tanımlanmasında kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıda görüldüğü gibi, farklı bir Matlab dosyasında ise ortak çözümü gerçekleştirilecek olan F1, F2 ve F3 denklemleri ile bu denklemlerin bilinmeyenleri olan sırasıyla UNK1, UNK2 ve UNK3 değişkenleri ile gösterilmiş olan C_I , C_{PN} ve n değişkenlerine bağlı olarak ifade edilmiş olan ilgili yapısal özelliklerin tanımı yapılmıştır.

```

28 - UNK0=[100 100 100];
29 - optsf=optimset('TolFun',1e-10,'MaxIter',1000,'Display','none');
30 - AAA=zeros(n,3);
31 - BBB=zeros(n,3);
32 - tic
33 - parfor i=1:n
34 - [AAA(i,:),BBB(i,:)] = fsolve(@HirschFonks,UNK0,optsf,Z(i,:),C,H,HA,HB,HB3,HL3,Vx);
35 - end
36 - toc

```

Şekil 3.23: Hirsch & Altgelt yönteminde bilinmeyen değişkenlerin hesaplanması için kullanılan denklemlerin çözümünde kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıdaki yazılımda ise denklemlerin çözümünde kullanılan satırlar verilmiştir. 28 numaralı satırda bilinmeyen değişkenler için başlangıç değerleri tanımlanmıştır. Bir sonraki satırda ise çözüm işlemi için fonksiyon toleransı ve iterasyon sayının üst sınırı tanımlanmıştır. 30 ve 31 numaralı satırlarda ise önceden bellek tanımlaması yapılarak, elde edilen sonuçlar için bellek giriş çıkışında vakit kaybını en aza indirilmesi sağlanmıştır. 33 ve 35 numaralı satır aralığında tanımlanan döngüde Z ile gösterilen yüzer

parametreler için oluşturulmuş olan matrisin ve analitik verilerin kullanılarak, her bir yüzer parametre vektörü için çözümün bulunması sağlanmıştır.

```

54 - parfor i=1:n
55 -     R=(1/2)*(son(i,6))+son(i,8);
56 -     CPA=(1/(2-(son(i,2))))*(2*HA+(2/3)*HB3+HB-(son(i,3))*(son(i,8)));
57 -     SC=(2*C)-H+2;
58 -     FN=((son(i,5))-(((son(i,5))-son(i,4))*HA)/((1-(son(i,2)))*CPA));
59 -     TRL=(1-(son(i,2)))*CPA-HA+FN*(son(i,7));
60 -     CL1=(1/3)*(HB3+HL3)-TRL+2*(son(i,8))-2;
61 -     CL2=C+2-(2/3)*HL3-(1/3)*HB3+((son(i,2))-1)*CPA+(FN-1)*(son(i,7))-(son(i,6))-(2+(son(i,3))*(son(i,8)));
62 -     CIA=SC-CPA-son(i,6)-2*son(i,8);
63 -     CB3=HB3/3;
64 -     CB2=(1/2)*(HB-(son(i,2))*CPA-(son(i,3))*son(i,8));
65 -     CPB=(son(i,3))*son(i,8);
66 -     CIB=(son(i,2))*CPA-CPB;
67 -     CB=(1/2)*((2/3)*HB3+HB+(son(i,2))*CPA-(son(i,3))*son(i,8));
68 -     CIN=(1-2*(son(i,2)))*CPA+2*son(i,6)+(2+(son(i,3))*(son(i,8))-SC);
69 -     RA=(1/2)*(SC-CPA-son(i,6));
70 -     RN=son(i,6)+son(i,8)+(1/2)*(CPA-SC);
71 -     TAL=(1-(son(i,2)))*CPA-HA;
72 -     TNL=FN*son(i,7);
73 -     TEL=(1/3)*(HB3+HL3);
74 -     L=TRL+1-son(i,8);
75 -     CP=(1-(son(i,1)))*son(i,6)+(6-2.4866*(son(i,1)))*son(i,8)+(son(i,1))*...
76 -         (6.7303*(son(i,8)^2)+5.9948*son(i,6)*son(i,8))^(1/2);
77 -     PARAM(i,:)=R CPA SC FN TRL CL1 CL2 CIA CB3 CB2 CPB CIB CB CIN RA RN TAL TNL TEL L CP];
78 - end

```

Şekil 3.24: Hirsch & Altgelt yönteminde yapısal özellik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan Matlab yazılımı.

Farklı bir Matlab dosyasında ise farklı yüzer parametre değerleri için F1, F2 ve F3 denklemlerinin çözümünden elde edilen C_I , C_{PN} ve n değişkenlerine bağlı olarak tanımlanmış olan diğer yapısal parametrelerin hesaplanması için yukarıda görüldüğü gibi denklemler tanımlanmıştır.

```

114 - parfor i=1:n
115 -     Temp = isreal(son(i,:));
116 -     if Temp==0 || any(son(i,:)<0);
117 -         I=[I;i];
118 -     end
119 - end
120 -
121 - son(I,:)=[];

```

Şekil 3.25: Hirsch & Altgelt yönteminde pozitif gerçek sayı olmayan özellik değerlerinin çözüm kümesinden çıkartılmasında kullanılan Matlab yazılımı.

Yukarıda 114 ile 119 satır aralığında tanımlanmış olan döngüde ise “son” değişkeni farklı yüzer parametre setleri kullanılarak hesaplanan bütün yapısal özellikleri barındıran

matristir. Daha öncede üzerinde durulduğu gibi yapısal özelliklerin pozitif reel sayılar olması gerekmektedir. Bu yüzden 115 numaralı satırda “son” matrisinin ilgili satırındaki bütün sütunların reel sayı olup olmadığı kontrol edilmektedir, eğer sütunlardan herhangi biri reel sayı değil ise geçici bir değişken olan “Temp” değişkeni “0” değeri almaktadır. Ardından 116 numaralı satırda tanımlanan koşul değerlendirmesinde Temp değişkeninin değerinin “0” olup olmadığı yani ilgili satırdaki bütün yapısal özellik değerlerinin reel sayı olup olmadığı ve bütün yapısal özellik değerlerinin pozitif olup olmadığı kontrol edilmektedir. İstenilen koşullara uymayan satırlar “I” vektörüne kayıt edilmektedir. Bu kontrol döngüsü tamamlandıktan sonra ise 121 numaralı satırda I vektöründe tanımlanmış olan “pozitif reel sayı olmayan” satırlar yapısal özellikleri barındıran “son” matrisinden silinmektedir.

3.4. MOLEKÜL TANIMLAMA VEKTÖRLERİ VE KOORDİNAT TABLOLARININ OLUŞTURULMASI

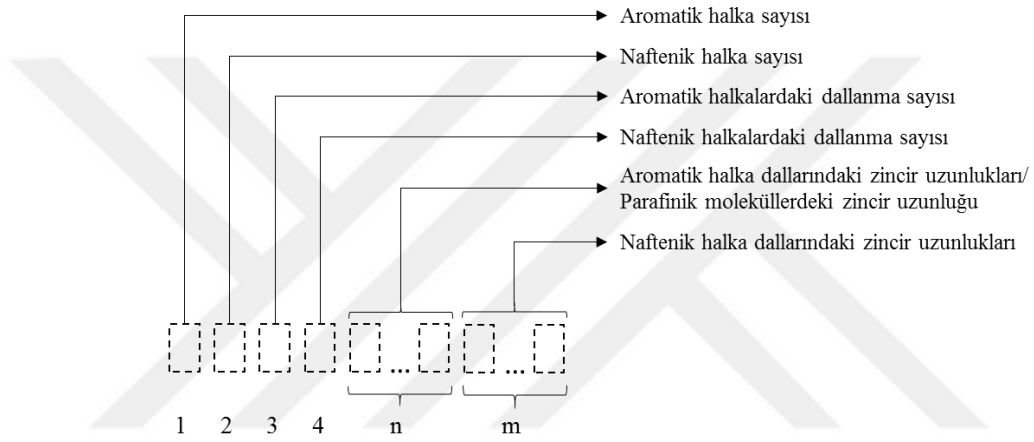
Bir hidrokarbon karışımının gama dağılımları kullanılarak nasıl oluşturulabileceği önceki bölümlerde ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu bölümde ise oluşturulan karışım içerisinde yer alan moleküllerin her birinin nasıl ifade edildiği üzerinde durulmuştur. Hidrokarbon karışımlarının farklı yapısal parametrelerin dağılımlarıyla ifade edilmesinden sonra bu dağılımlar kullanılarak karışımı oluşturan moleküllerin tek tek tanımlanması gerekmektedir. Bu tanımlama işlemi de çeşitli vektörler kullanılarak yapılmıştır. Ancak bu vektörler temsil ettikleri molekülün atomlarının birbiriyle olan bağlarını tanımlamadığı için bu vektörler uç katkısı yöntemleri için uygun değildir. Uç katkısı yöntemlerinin ihtiyaç duyduğu yapısal uçların ve sayılarının belirlenebilmesi için molekülleri oluşturan atomların birbiriyle olan bağlarının açık bir şekilde ifade edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle molekülü temsil eden vektörler bağlantı tablolarına dönüştürülmelidir.

3.4.1. Moleküllerin gösteriminde kullanılan vektörler

Bu çalışma kapsamında oluşturulan moleküllerin gösteriminde beş temel vektör kullanılmaktadır. Bu vektörler ana molekül, halka sıklığı, aromatik dallanmaların benzilik metil oranı, yan zincirlerin metil dallanma oranı ve aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı vektörleridir.

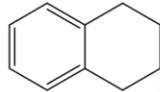
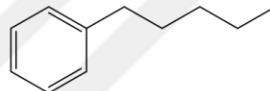
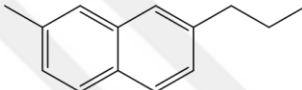
3.4.1.1. Ana molekül vektörü

Bir hidrokarbon molekül için tanımlanan ana molekül vektörü molekülü oluşturan temel moleküler grupları içermektedir. Bu gruplar aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, aromatik halkalardaki dallanma sayısı, naftenik halkalardaki dallama sayısı, aromatik halka dallarındaki zincir uzunlukları ve naftenik halka dallarındaki zincir uzunluklarıdır.



Şekil 3.26: Ana molekül vektörünün kısımları.

Şekil 3.26’da ayrıntılı olarak gösterilen ana molekül vektörü ile birçok molekül tanımlanabilmektedir. Şekil 3.26’da 1 ve 2 ile gösterilen elementler sırasıyla ilgili molekülün sahip olduğu aromatik ve naftenik halkaların sayısını ifade etmektedir. 3 ve 4 ile gösterilen elementler ise sırasıyla ilgili molekülün aromatik ve naftenik halkalarındaki dallanma sayılarını göstermektedir. Ayrıca molekülün herhangi bir halkalı yapı içermemesi durumunda dört numaralı kutu molekülün ilgili parafinik molekül için zincir uzunluğu göstermektedir. Şekilde n ile gösterilen kutuların sayısı 3 numaralı kutu ile tanımlanan aromatik halka dallama sayısına eşittir. Benzer şekilde m ile gösterilen kutuların sayısı ise 4 numaralı kutu ile gösterilen naftenik halka dallanma sayısına eşittir. Tanımlanan n ve m kutularından her biri ilgili daldaki zincirin uzunluğunu göstermektedir.

Ana Molekül Vektörü	Temsili Molekül
$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 2 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$	

Şekil 3.27: Ana molekül vektörü ile temsil edilen bazı moleküller.

Şekil 3.27’de sadece ana molekül vektörü kullanılarak tanımlanabilecek bazı örnek moleküller verilmiştir. Aşağıda ana molekül vektörünü kullanarak bağlantı tablosunu oluşturması için Matlab ortamında geliştirilen kod örnekleri verilmiştir.

```

6 - arom=Molekul(1,1);
7 - naf=Molekul(1,2);
8 - aromd=Molekul(1,3);
9 - nafd=Molekul(1,4);
10
11 - if size(Molekul,2)>4
12 -     if arom<1 && naf<1
13 -         aromdal=Molekul(1,5);
14 -     else
15 -         aromdal=Molekul(1,5:(5+aromd-1));
16 -     end
17 -     nafdal=Molekul(1,5+aromd:5+aromd+nafd-1);
18 - else
19 -     aromdal=[];
20 -     nafdal=[];
21 - end

```

Şekil 3.28: Ana molekül vektörünün kısımlara ayrılması için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.28’de verilen Matlab kodunun 6 ile 9 numaralı satırları arasında modüle girişi yapılan ana molekül vektörünün “Molekul” içermiş olduğu gruplar ilgili değişkenlere atanmıştır. Örneğin 6 numaralı satırda aromatik halka sayısı “arom” değişkeni, 7 numaralı satırda naftenik halka sayısı “naf” değişkeni ile tanımlanmıştır. Benzer şekilde aromatik dallanma sayısını gösteren “aromdal” ve naftenik dallanma sayısını gösteren “nafdal” değişkenleri sırasıyla 8 ve 9 numaralı satırlarda tanımlanmıştır. 11 ile 21 satırları aralığında tanımlanan döngü ile “Molekul” ana molekül vektörü ile tanımlanan molekülün dallanma sayılarının ilgili değişkenlere atanması amaçlanmıştır. 11 numaralı sorguda “Molekul” vektörünün herhangi bir dallanma içerip içermediği sorgulanmıştır. Bu vektörün dörtten fazla element içermesi durumunda “arom” ve “naf” değişkenlerinin birden büyük olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu değişkenlerin her ikisinin birden küçük olması durumunda Şekil 3.28’de de ifade edildiği gibi parafinik molekülün zincir uzunluğu 13 numaralı satırda görüldüğü gibi “Molekul” vektörünün beşinci elementi ile tanımlanır. “arom” ve “naf” değişkenlerinin herhangi birinin sıfırdan farklı olması durumunda ise 15 numaralı satırda görüldüğü gibi “Molekul” vektörünün beşinci elementinden başlayarak “aromd” değişkenine bağlı bir şekilde aromatik dallanmaların zincir uzunluklarını gösteren “aromdal” değişkeni tanımlanır. Benzer şekilde naftenik dallanmaların zincir uzunluklarını gösteren “nafdal” değişkeni “aromd” ve “nafd” değişkenlerine bağlı olarak 17 numaralı satırdaki gibi tanımlanır. 19 ve 20 numaralı satırlarda da görüldüğü gibi “Molekul” vektörünün yalnızca dört elementten oluşması,

ilgili molekülün aromatik veya naftenik dallanma içermediği anlamına gelmektedir dolayısıyla “aromdal” ve “nafdal” değişkenleri boş vektörler olarak tanımlanır.

Molekülü oluşturan kısımlar tanımlandıktan sonra bu değerler kullanılarak herhangi bir molekülün bağlantı tablolarının nasıl oluşturulabileceği ise aşağıda ayrıntılandırılmıştır. Temel olarak atomların iki boyutlu yapılarının oluşturulması hedeflenmiştir. Bu amaca ulaşmak için öncelikle molekülü oluşturan her bir atomun düzlemdeki konumları belirlenmiştir. Düzlemde merkez noktası, başlangıç noktası olarak seçilerek molekülü oluşturan ilk atomun koordinatları belirlenmiştir, ardından her bir atomun konumları bir önceki atomun koordinatları veya yapının merkez noktası temel alınarak düzleme yerleştirilmiştir. Bu süreç için geliştirilen örnek Matlab kodu Şekil 3.29’da verilmiştir.

```

74 - aa=[0.00 1.32 1.32 0.00 -1.32 -1.32];
75 - bb=[1.52 0.76 -0.76 -1.52 -0.76 0.76];
76 - cc=[2.64 1.32 -1.32 -2.64 -1.32 1.32];
77 - dd=[0.00 -2.28 -2.28 0.00 2.28 2.28];
78
79 - for j=1:arom
80 -     ras=[];
81 -     if j<2
82 -         m1=0;
83 -         m2=0;
84 -     else
85 -         while 1
111 -     end
112
113 - for i=1:6
114 -     m3=m1 + aa(i);
115 -     m4=m2 + bb(i);
116 -     xy(end+1,:)= [m1 m2 m3 m4 0 0 0 0 11 6];
117 - end
118
119 - end

```

Şekil 3.29: Düzlem üzerinde merkez ve bağlı atom koordinatlarının tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.

74 ve 75 numaralı satırlarda tanımlanan “aa” ve “bb” vektörleri, altıgen bir geometri ile gösterilebilecek bir yapıdaki atomların merkez noktaya olan uzaklıklarını ifade etmektedir. Bir başka deyişle merkez noktası orijin olduğu kabul edilen bir altıgenin köşelerinin x ve y koordinatlarının altıgenin merkezine olan uzaklığını göstermektedir. 76 ve 77 numaralı satırlarda tanımlanan “cc” ve “dd” vektörleri ise birbiri ile komşu olan iki altıgen yapının merkezleri arasındaki uzaklıkları ifade etmektedir.

“arom” değişkeni moleküldeki aromatik halka sayısı olarak tanımlanmıştır. 79 ile 119 numaralı satırlar arasındaki döngü kullanılarak “arom” değişkeni kadar aromatik halka koordinat sistemine yerleştirilecektir. 80 numaralı satırda boş küme olarak tanımlanan “ras” değişkeni ilk aromatik halkadan sonraki aromatik halkaların düzleme yerleştirilmesinde kullanılan bir değişkendir, ilk aromatik halkanın oluşturulmasında kullanılmamaktadır. 81 ile 111 satırları arasında tanımlanan sorgu ile tanımlanmakta olan aromatik halkanın kaçınıcı aromatik halka olduğu belirlenmektedir. Eğer tanımlanan ilk aromatik halka ise koordinat düzleminde altıgen yapının merkezini gösteren m1 ve m2 değişkenleri 82 ve 83 numaralı satırlarda görüldüğü gibi sıfır olarak tanımlanmıştır. Aromatik halkanın ilk aromatik halka olmaması durumunda 85 numaralı satırla başlayan başka bir döngü ile aromatik halka tanımlanmaktadır. Bu dönüye ilerleyen kısımda yer verilmiştir. 113 ile 117 numaralı satırlar arasında ise altıgen yapının köşelerinde yer alan atomların koordinatları oluşturulmaktadır. Daha önce m1 ve m2 ile tanımlanan değişkenlerin altıgen yapının merkezine ait koordinatlar olduğunu belirtmiştik. Bu kısımda ise “m1” ve “m2” değişkenlerine ve daha önceden tanımlanmış olan “aa” ve “bb” değişkenlerine bağlı olarak altıgen yapının köşelerindeki atomların koordinatlarını tanımlamakta kullanılan “m3” ve “m4” değişkenleri tanımlanmıştır. 114 numaralı satırda merkez noktasının x değeri olan “m1” ile “aa” değişkeninin i. elemanı kullanılarak altıgen yapının i. atomunun koordinatının x değeri belirlenmiştir. Benzer şekilde 115 numaralı satırda da merkez noktasının y değeri olan “m2” ile “bb” değişkeninin i. elemanı kullanılarak i. atomun koordinatının y değeri belirlenmiştir. 116 numaralı satırda ise “xy” ile tanımlanan bağlantı tablosuna i. atomun yerleştirilmesi görülmektedir. Bu tablonun birinci ve ikinci sütunları ilgili altıgen yapının merkez noktasının koordinatlarını, üçüncü ve dördüncü sütunları ise bu yapının atomlarının koordinatlarını göstermektedir. Tablonun beş, altı, yedi ve sekizinci sütunları daha sonra tanımlanacak olan atom – bağ ilişkisini içermektedir. Tablonun 9 numaralı sütununda görülen “11” kodu ile bu atomun aromatik bir halkanın elemanı olduğu tanımlanmaktadır. Son olarak bu tablonun 10 numaralı sütunu ilgili atomun türünü tanımlamaktadır, örneğin karbon atomu “6” kod numarası ile ifade edilmiştir. Bu bağlantı tablosunun beş ile on numaralı sütunları arasındaki bilgi kullanılarak grup katılımı modülü için gerekli olan grupların taramasının nasıl yapıldığı ilerleyen bölümlerde açıklanmıştır.

```

85 - while 1
86 -     ran=randi(6);
87 -     if isempty(ras-ran)
88 -         ras(end+1,1)=ran;
89 -     elseif min(abs(ras-ran))<0.01
90 -     else
91 -         ras(end+1,1)=ran;
92 -     end
93 -     m1y=m1+cc(ran);
94 -     m2y=m2+dd(ran);
95 -     a=find(abs(xy(1:end,1)-m1y)<0.001 & abs(xy(1:end,2)-m2y)<0.001,1);
96 -     b=size(ras,1);
97 -     if isempty(a)
98 -         m1=m1+cc(ran);
99 -         m2=m2+dd(ran);
100 -     break
101 -     elseif isscalar(a) && b==6
102 -         c=xy(6:6:end,1:2);
103 -         randa=randi(size(c,1));
104 -         m1=c(randa,1);
105 -         m2=c(randa,2);
106 -         continue
107 -     else
108 -         continue
109 -     end
110 - end

```

Şekil 3.30: Düzlemde altılı elemanlı halkalı yapıların tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.30’da verilen Matlab kodunda tanımlanan aromatik halkanın atomların koordinatlarının nasıl belirleneceği gösterilmiştir. İlk aromatik halka tanımlandıktan sonra bu aromatik halkanın çevresinde ikinci aromatik halkanın yerleşebileceği altı farklı konum bulunmaktadır ikinci aromatik halkanın yerleştirilmesinden sonra ise tekrar bir aromatik halkanın yerleşebileceği beş farklı konum kalmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurularak 86 – 92 numaralı satır aralığında öncelikle rastgele bir konum belirlenmiştir. “ran” değişkeni ile verilen bu konumun “ras” değişkeni içinde tekrar edip etmediği kontrol edilerek etmemesi durumunda “ras” değişkenine kaydedilmesi sağlanmıştır. 93 ve 94 numaralı satırlarda ilk aromatik halkanın merkez noktasını tanımlamakta kullanılan m1 ve m2 değişkenleri ve daha önceden tanımlanmış olan altıgenlerin merkezleri arasındaki uzaklığı tanımlayan “cc” ve “dd” vektörleri kullanılarak bir sonraki aromatik halkanın merkez noktaları olması beklenen “m1y” ve “m2y” tanımlanmıştır. 95 numaralı satırda bağlantı tablosu içinde “m1y” ve “m2y” merkez koordinatlarına sahip başka bir aromatik halkanın daha önceden tanımlanıp

tanımlanmadığı kontrol edilerek “a” değişkeni ile tanımlanmaktadır. 96 numaralı satıda ise “ras” değişkeni içerisindeki eleman sayısı “b” değişkeni ile tanımlanmaktadır. 97 numaralı satırla başlayan sorguda “a” ve “b” değişkenlerinin durumları sorgulanmaktadır. “a” değişkeni boş ise daha önceden “m1y” ve “m2y” merkez koordinatlarına sahip bir aromatik halka tanımlanmadığı anlamına gelmektedir. Bu durumda 98 ve 99 numaralı satırlarda görüldüğü gibi “m1” ve “m2” değişkenlerinin yeni değerleri önceden tanımlanmış olan “cc” ve “dd” vektörleri ile birlikte “ran” değişkeni kullanılarak belirlenir ve döngü sona erdirilir. Bu döngü sonra erdikten sonra daha önce tarif edildiği gibi 113 numaralı satırdaki döngü devreye girer ve “m1” ve “m2” merkez koordinatına sahip altıgenin köşelerindeki atomların koordinatları hesaplanır.

101 numaralı satırda ise “b” değişkeninin altıya eşit olması durumunda yani mümkün olan bütün komşulukların denenmesi ve “a” değişkeninin dolu olması durumunda yani bütün denenmiş komşuluklarda önceden tanımlanmış olan bir aromatik halk bulunması durumu tanımlanmıştır. Bu durumda bağlantı matrisinin ilk iki sütunu kullanılarak önceden tanımlanmış olan bütün aromatik halka merkez koordinatları “c” değişkeni içerisine tanımlanır ve bu süreç “c” molekülü içinden rastgelen bir değişken seçilmesiyle baştan başlar.

Bağlantı tablosunun beş, altı, yedi ve sekizinci sütunlarının atom – bağ ilişkisini gösterdiği belirtilmiştir. Beş numaralı sütunun birbirinden farklı atomlara verilen bir kod numarası olduğu söylenilebilir. Örneğin benzen molekülünde altı farklı karbon atomu bulunurken iki benzen halkası içeren naftalin molekülünde iki adet karbon atomunun ortak kullanılmasından ötürü on adet karbon atomu bulunmaktadır. Yukarıda tanımlanan kod kullanılarak aromatik halkalar oluşturulduğunda her bir aromatik halkanın atomları ayrı ayrı yerleştirildiği için aynı koordinatta iki veya daha fazla atom tanımlanması söz konusudur. Bu durumun çözülmesi için aynı koordinattaki atomlar bulunarak bu atomların hepsi aynı kod numarasıyla gösterilmiştir.

```

218 - for i=1:size(xy,1)
219 -     xy(i,5)=i;
220 - end
221 - AA=[];
222 - for i=1:size(xy,1)
223 -     for j=i+1:size(xy,1)
224 -         if i==j
225 -             else
226 -                 if abs(xy(i,3)-xy(j,3))<0.01 && abs(xy(i,4)-xy(j,4))<0.01
227 -                     AA=[AA; i j];
228 -                 end
229 -             end
230 -         end
231 -     end
232 - end
233 - if arom+naf>1
234 -     [~, ia, ~] = unique(AA(:,2), 'stable');
235 -     for i=1:size(ia,1)
236 -         xy(AA(ia(i),2),5)=AA(ia(i),1);
237 -     end
238 - end

```

Şekil 3.31: Tanımlanan atomlara koordinatlarına göre tanımlayıcı numaralar verilmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.31’de verilen Matlab kodunun 218 – 220 numaralı satırlarda “xy” bağlantı tablosunun beşinci sütunu ilk satırdan başlayarak son satıra kadar numaralandırılmıştır. Böylece bütün atomlara bir kod numarası verilmiştir. 221 numaralı satırda aynı koordinatı paylaşan farklı atomların kaydedileceği “AA” değişkeni tanımlanmıştır. 222 – 231 numaralı satırlarda “xy” bağlantı tablosundaki her bir satırın üçüncü ve dördüncü elementleri yani her bir atomun koordinatları tablo içindeki diğer atomların koordinatları ile karşılaştırılarak aynı koordinatları paylaşan atomların bulunduğu satır numaraları, kodun 227 numaralı satırında görüldüğü şekilde “AA” değişkeni içerisine kaydedilmiştir. Parafinik moleküllerde kaynaşabilecek halkalar bulunmadığı için aynı koordinatı paylaşabilecek atomlarda bulunmamaktadır, bu nedenle 232 numaralı satırda molekülün toplam halka sayısının birden büyük olup olmadığı koşulu aranmıştır. 233 numaralı satırda “AA” değişkeni içerisinde kaydedilen koordinatlardan tekrarlayan koordinatlara verilen farklı kodlar belirlenerek “ia” değişkenine kaydedilmiştir. “ia” değişkeninin birinci sütunu tekrarlanan koordinatına verilen ilk kod numarasını, ikinci sütunu ise bu koordinata verilen sonraki kod numaralarını içermektedir. 234 –236 numaralı satırlarda tanımlanan bir döngü ve “ia” değişkeni kullanılarak aynı koordinatta yer alan atomlara aynı kod numarası verilmiştir.

Halkalı yapıyı oluşturan atomların hepsinin koordinatları tanımlandığına ve aynı koordinatı paylaşan bütün atomlara aynı kod numarası verildikten sonra atom – bağ ilişkileri tanımlanabilir. Bu ilişkiyi tanımlamak için bağlantı tablosunun altıncı ve yedinci sütunları kullanılmıştır. Altıncı sütunda başlangıç atom kodu, yedinci sütunda ise hedef atomun kodu tanımlanmıştır. Altıgen yapıları oluşturan atomlar arasındaki bağlantıların tanımlanması için geliştirilen örnek kod Şekil 3.32’de verilmiştir.

```

242 - for i=1:(arom+naf)*6
243 -     xy(i,6)=xy(i,5);
244 -     if mod(i,6)==0
245 -         xy(i,7)=xy(i-5,5);
246 -     else
247 -         xy(i,7)=xy(i+1,5);
248 -     end
249 - end

```

Şekil 3.32: Altıgen yapıları oluşturan atomlar arasındaki bağlantıların tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.

242 ile 249 numaralı satırlar arasında oluşturulan döngü ile altılı halkaların atomları arasındaki bağlantılar tanımlanmıştır. Bağlantı tablosu oluşturulurken öncelikle altı karbonlu aromatik ve naftenik yapılar oluşturulduğu için döngü bağlantı tablosunun ilk satırından başlayıp altılı yapıların bittiği satıra yani “arom” ve “naf” değişkenlerinin toplamının altı katına eşit olan satır numarasına kadar devam etmektedir. Bağlantı tablosunun altı numaralı satırı başlangıç atomunun kendi atom numarası ile aynı olacağından, 243 numaralı satırda altı numaralı sütun değeri beş numaralı sütunda yer alan atom kodu numarasına eşit olarak tanımlanmıştır. 244 ile 248 numaralı satırlar arasında oluşturulan sorgu ile altıgen yapı oluşturulmuştur. Burada izlenen temel yol şöyledir, altıgenin ilk atomuna i kodu verilmiş ise bir sonraki atoma i+1 kodu verilecektir, böylece altıncı atoma i+5 kodu verilmiş olur. Böylelikle i. atom için altıncı sütunda i ve yedinci sütunda bu i kodlu atomun bağlı olduğu atomun kodu olan i+1 bulunur. Bu durum i+5 kodlu atoma kadar bu şekilde devam eder. Halkanın son elemanı olan i+5 kodlu atom ise halkanın oluşabilmesi için tekrar i kodlu atoma bağlanmalıdır. Bu nedenle 244 numaralı satırda ilgili i kodlu atomun altıya tam bölünüp bölünmediği kontrol

edilmektedir. Tam bölünen atomların bağlantı tablosunun yedinci sütununda 245 numaralı satırda görüldüğü gibi i-5 kodlu atom tanımlanmaktadır.

Atomlar arasındaki bağlantılar tanımlandıktan sonra, bu bağlantıların niceliği tanımlanabilir. Hangi atomlar arasında tek bağ hangi atomlar arasında çift bağ olacağının belirlenmesi ve bu değerin bağlantı tablosunun sekiz numaralı sütununa kaydedilmesi gerekmektedir. Bu amaçla referans oluşturması için ilk aromatik halkanın bağ sayıları tek atom koduna sahip atomdan başlayıp çift atom koduna sahip atomda biten bağlantılar için iki, çift atom koduna sahip atomdan başlayıp tek atom koduna sahip atomda biten bağlantılar için bir olarak tanımlanmıştır. Referans aromatik halka tanımlandıktan sonra diğer aromatik halkaların bağ sayılarının belirlenmesi için geliştirilen Matlab kodu Şekil 3.33'de verilmiştir.

```

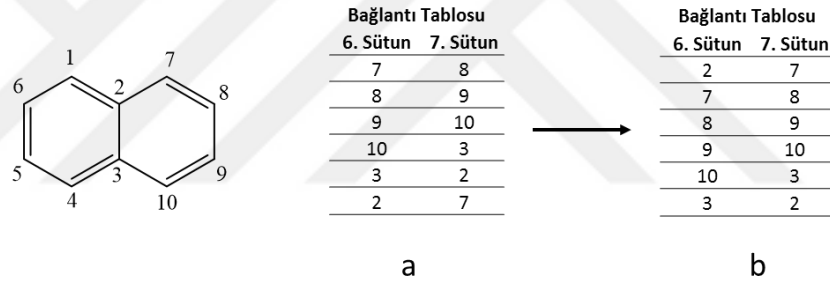
275 - for i=6:6:(arom*6-6)
276 -     temp=sortrows(xy(i+1:i+6,6:7));
277 -     temp1=temp;
278 -     for k=1:5
279 -         [row,~]=find(abs(temp(k,2)-temp1(:,1))<0.01);
280 -         temp(k+1,:)=temp1(row,:);
281 -     end
282 -     for j=1:6
283 -         a=find(abs(xy(1:i,6)-temp(j,1))<0.01 & abs(xy(1:i,7)-temp(j,2))<0.01 |...
284 -             abs(xy(1:i,6)-temp(j,2))<0.01 & abs(xy(1:i,7)-temp(j,1))<0.01);
285 -         if isempty(a)
286 -             [row,~] = find(abs(xy(1:end,6:7)-temp(j,1))<0.01);
287 -             a1=sum(xy(row,8));
288 -             [row,~] = find(abs(xy(1:end,6:7)-temp(j,2))<0.01);
289 -             a2=sum(xy(row,8));
290 -             [row,~] = find(abs(xy(1:end,6)-temp(j,1))<0.01 &...
291 -                 abs(xy(1:end,7)-temp(j,2))<0.01);
292 -             if (a1==3 && a2==0) || (a1==2 && a2==0) || (a1==2 && a2==3) ||...
293 -                 (a1==1 && a2==3) || (a1==3 && a2==3) || (a1==2 && a2==2) ||...
294 -                 (a1==3 && a2==2);
295 -                 xy(row,8)=1;
296 -             elseif (a1==1 && a2==0) || (a1==1 && a2==2) || (a1==0 && a2==0)
297 -                 xy(row,8)=2;
298 -             else
299 -                 end
300 -             else
301 -                 end
302 -             end
303 -         end

```

Şekil 3.33: Atomlar arasındaki bağ sayılarının tanımlanması için geliştirilen Matlab yazılımı.

275 ile 303 numaralı satırlar arasında tanımlanan döngü ile referans aromatik halkadan sonra gelen aromatik halkaların atomları arasındaki bağ sayıları belirlenmektedir. İlk altı

satır referans aromatik halkaya ait olduğu için bu halkanın son atomu referans alınarak 275 numaralı satırda bağlantı tablosunun altı numaralı satırında yer alan karbon atomundan itibaren bir döngü tanımlanmıştır. Bu döngü sayesinde bağlantı tablosunda yer alan i. aromatik halkanın altıncı ve yedinci sütunları geçici bir değişken olan “temp” değişkenine kaydedilmiştir. 277 numaralı satırda ise “temp” değişkeni içerisinde yer alan satırların birbiriyle kıyaslanabilmesi için “temp1” adında bir kopyası oluşturulmuştur. 278 ile 281 numaralı satırlarda “temp” değişkeni içerisindeki atom kodlarının en küçük atom kodu ile başlayarak bir altıgen oluşturacak şekilde yeniden dizilmeleri sağlanmaktadır. Burada temel hedef atom kodu daha küçük olan atom büyük atomdan daha önce tanımlandığı için sonraki atomlar için bir referans olarak alınmasının sağlanmasıdır. Şekil 3.34’de naftalin molekülü için bu süreç görülmektedir.

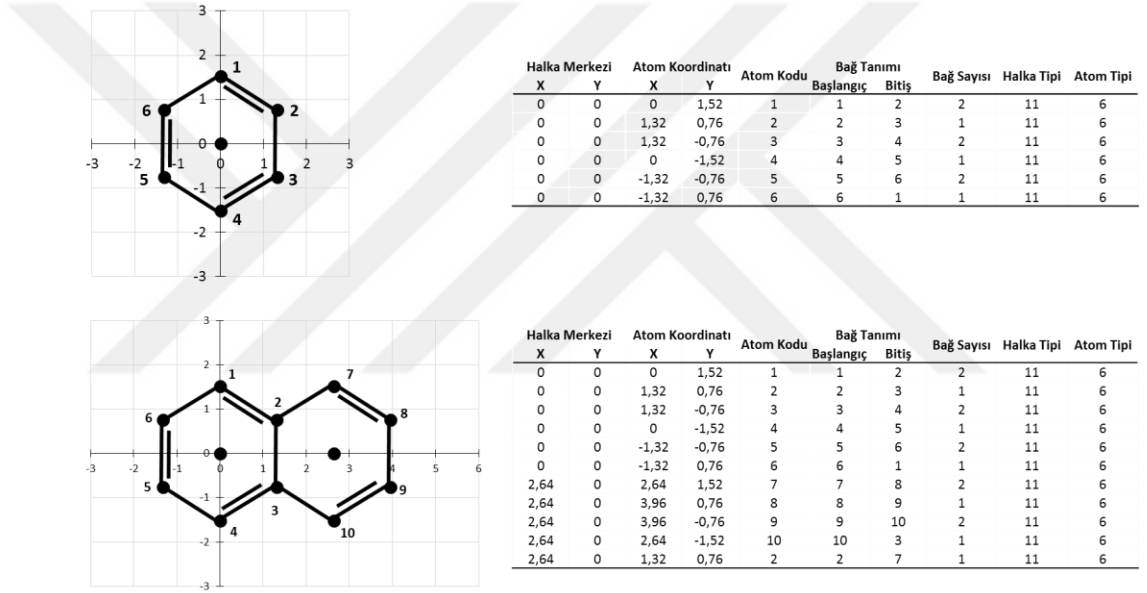


Şekil 3.34: İlk oluşturulan halkanın referans alınarak sonraki halkanın bağlantı tablosunun dönüştürülmesi.

Bu dönüştürme işleminden sonra 282 ile 302 numaralı satırlar arasında tanımlanan döngü ile bağlantılı olduğu tanımlanan atomlar arasındaki bağın sayısı belirlenmektedir. Bu döngü ile öncelikle “temp” değişkeni içerisinde tanımlanmış olan atom bağlantılarının “xy” bağlantı tablosunda önceden tanımlanıp tanımlanmadığı kontrol edilerek 283 – 284 numaralı satırlarda görüldüğü gibi “a” değişkenine kaydedilmektedir. 285 numaralı satırda ise bu “a” değişkeninin boş olup olmadığı sorgulanmaktadır. Bu değişkenin boş olması ilgili iki atom arasında önceden tanımlanan bir bağ sayısı olmadığını, bağ sayısının tamamlanması gerektiği göstermektedir. 286 ve 291 numaralı satır aralığında ise bağ sayısı tanımlanacak olan bu iki atomun diğer atomlarla aralarında tanımlanmış olan bir bağ olup olmadığı belirlenerek, eğer var ise sayılarının “a1” ve “a2” değişkenlerine

kaydedilmesi sağlanmaktadır. 292 ile 299 numaralı satır aralığında ise “a1” ve “a2” değişkenlerinin değerlerine göre, başka bir değişle aralarındaki bağ sayısı tanımlanacak olan iki atomun daha önceden sahip oldukları bağ sayılarına göre kendi aralarındaki bağ sayısı tanımlanarak “xy” bağlantı tablosunun 8 numaralı satırına kaydedilmektedir.

Yukarıda ana molekül vektörü ile aromatik halkadan oluşan moleküllerin bağlantı tablolarının nasıl tanımlandığı ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Naftenik halkalar ve parafinik zincirler içinde benzer yaklaşımlar uygulanmıştır.



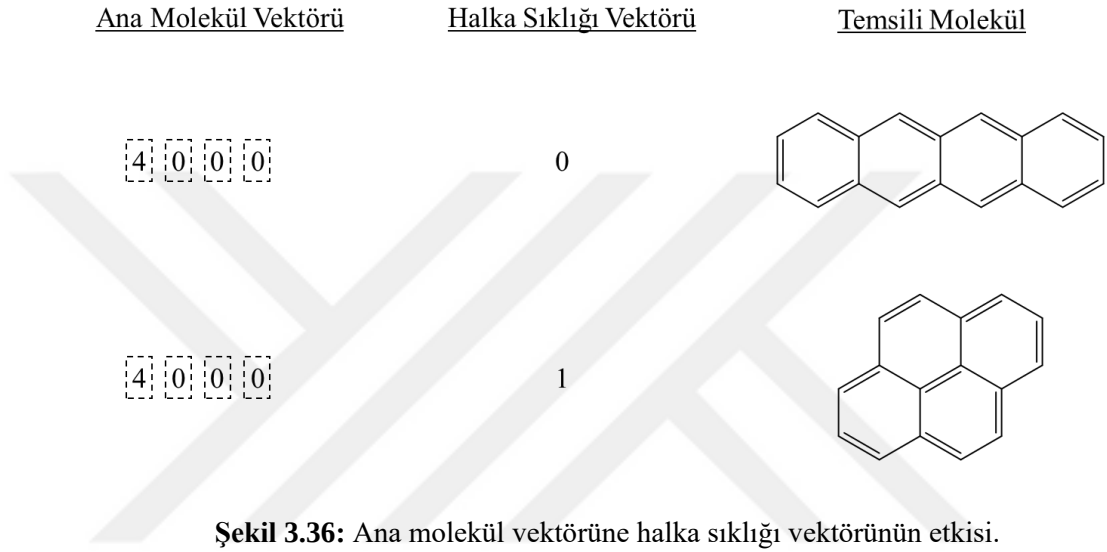
Şekil 3.35: Benzen ve Naftalin molekülleri için örnek bağlantı tabloları.

Şekil 3.35’de benzen ve naftalin molekülleri için verilen bağlantı tabloları kullanılarak moleküller Kartezyen koordinat sisteminde gösterilmiştir.

3.4.1.2. Halka sıklığı vektörü

Ana molekül vektörü birçok hidrokarbon molekülü temsil etmekte yeterli olsa da özellikle halka sayısı yüksek olan molekülleri temsil etmekte yetersiz kalmaktadır. En çok üç halkaya sahip moleküller ana molekül vektörüyle kolaylıkla ifade

edilebilmektedir, dört ve daha fazla sayıda halkaya sahip olan moleküller için ise daha önceki kısımlarda tanımlanan halka sıklığı teriminin kullanılması ilgili molekülün daha iyi tanımlanabilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmanın özgün yanlarından biri olan halka sıklığı terimi için geliştirilen yazılım ana molekül vektörünü tamamlayıcı niteliktedir. Şekil 3.36’da ana molekül vektörü birbirinin aynı olan iki molekül için farklı halka sıklığı vektörü kullanılarak oluşturulan iki farklı temsili molekül görülmektedir.



Halka sıklığı vektörü ana molekül vektörünün elementlerinde olduğu gibi gama dağılımı ile belirlenmektedir. Daha önceki bölümlerde halka sıklığı teriminin en küçük değerinin sıfır en büyük değerinin ise bir olabileceği üzerinde durulmuştur. Bu nedenle halka sıklığı terimi 0 ile 1 arasında değişen değerler alan bir gama dağılımının elemanı olarak tanımlanmıştır.

Ana molekül vektörü kullanılarak oluşturulan molekülün bağlantı tablosunun oluşturulması sırasında halkaların birbirine rastgele eklendiği belirtilmiştir. Bu rastgele eklenmenin oluşturduğu farklı molekül yapıları ile tanımlanan halka sıklığı terimi arasındaki tutarlılık sorgulanarak oluşturulan rastgele yapıya sahip olan molekülün halka sıklığı vektörü ile ifade edilen molekülü temsil edip etmediği belirlenir. Eğer oluşturulan rastgele yapı halka sıklığı terimi ile tutarlı ise molekülü oluşturan diğer yapısal grupların inşasına devam edilir. İlgili yapı halka sıklığı terimi ile tutarsız ise halkalı yapının

oluşturulması süreci baştan başlar. Bu işlem halka sıklığı terimi ile oluşturulan halkalı yapı tutarlı oluncaya kadar devam eder.

```

339 - if RCF~=2
340 -     [~, atom, ~] = unique(xy(:,5),'stable');
341 -     atom=xy(atom,:);
342 -     bond=xy;
343 -     bond(all(bond(:,8)==0,2),:)=[];
344 -     gruplar=grupkatilimi(atom, bond, xy);
345 -     peripheral=sum([gruplar.tip2 gruplar.tip3 gruplar.tip4 gruplar.tip6
346 -                   gruplar.tip15 gruplar.tip17 gruplar.tip20]);
347 -
348 -     rmins=[6 8 9 10 11 12 12 13 14 14 15 15 16 16 17 17 18 18 18 19 ...
349 -           19 29 29 29 21 21 21 22 22 22 23 23 23 24 24 24 24 25 25 25];
350 -     rmin=rmins(arom+naf);
351 -     rmax=2*(arom+naf)+4;
352 -     vektor1=(rmin:rmax);
353 -     vektor2=sort((1-0)*(vektor1-min(vektor1))/(max(vektor1)-min(vektor1)),'descend');
354 -     [~, index] = min(abs(vektor2-RCF));
355 -     if (arom+naf)<=2
356 -         rcf=0;
357 -     else
358 -         rcf=vektor1(index);
359 -     end
360 -     if peripheral~=vektor1(index)
361 -         continue
362 -     end
363 - elseif RCF==2
364 -     rcf=0;
365 - end

```

Şekil 3.37: Halka sıklığı değeri ile oluşturulan yapının uyumunun sorgulanması için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.37’de oluşturulan halkalı yapının, halka sıklığı vektörü ile arasındaki ilişkiyi kontrol etmesi için geliştirilen Matlab kodu görülmektedir.

Halka sıklığı terimi “RCF” değişkeni ile tanımlanmış olup dört ve daha fazla sayıda halkalı yapıya sahip moleküller için 0 ile 1 aralığında tanımlanmıştır. Üçten daha az sayıda halkalı yapıya sahip olan moleküller için ise “RCF” değişkeninin değeri iki olarak atanmıştır. 339 numaralı satırda da görüldüğü gibi “RCF” değişkeninin iki değerini aldığı durumlar için ilgili molekül halka sıklığı kontrolüne tabii tutulmaz. 340 numaralı satırda kodun bu kısmına kadar oluşturulmuş olan bağlantı tablosu içerisinde bulunan benzersiz moleküller belirlenerek “atom” değişkenine kaydedilmiştir. 342 ve 343 numaralı satırlarda ise bağlantı tablosu önce “bond” değişkenine kaydedilmiş ardından bu değişken

içerisinde bağlantı sayısını gösteren sekiz numaralı satırı sıfır olan satırlar bu tablodan kaldırılmıştır. 344 numaralı satırda ise kodun bu kısmına kadar oluşturulmuş molekül yapısını (sadece halkalı yapılar) temsil eden “atom”, “bond ve “xy” tabloları “Uç Katkısı Hesaplama Aracına” gönderilmiş ve halkalı yapının sahip olduğu gruplar belirlenmiştir. Bu gruplardan dış karbon sayısını temsil edenler toplanarak “peripheral” değişkeni adında kaydedilmiştir. 348 ve 349 numaralı satırlarda tanımlanan “rmin” değişkeni ise farklı sayılarda halkadan oluşan yapıların sahip olabileceği minimum dış karbon sayısını göstermektedir. Bu değişken içerisindeki her bir element farklı sayılardaki halkaları temsil etmektedir. Örneğin birinci element bir halkadan oluşan bir moleküldeki mümkün olan en küçük dış karbon sayısını gösterirken ikinci element ise iki halkadan oluşan bir moleküldeki mümkün olan en küçük dış karbon sayısını göstermektedir. 350 numaralı satırda “rmin” değişkeni içinde moleküldeki toplam halka sayısına karşılık gelen element en küçük dış karbon sayısı olarak tanımlanmıştır. Moleküllerin sahip olabileceği mümkün olan en büyük dış karbon sayısı ise toplam halka sayısına bağlı olarak matematiksel olarak ifade edilebilmektedir. 351 numaralı satırda ilgili molekül için en büyük dış karbon sayısını ifade eden matematiksel formül tanımlanmıştır. 352 numaralı satırda ise ilgili molekülün sahip olabileceği en küçük ve en büyük dış karbon sayılarını ifade eden “vektör1” tanımlanmıştır. 353 numaralı satırda ise en küçük ve en büyük dış karbon sayıları kullanılarak “vektör1” içerisindeki bütün değerler en küçüğü sıfır en büyüğü bir olacak şekilde normalleştirilerek “vektör2” değişkenine kaydedilmiştir. 354 numaralı satırda “vektör2” değişkeninin satırları ile molekül için tanımlanan “RCF” değeri karşılaştırılarak en yakın olan değeri gösteren satır “index” değişkenine kaydedilmiştir. 355 – 359 numaralı satırlar arasında tanımlanan sorgu ile molekülün sahip olduğu dış karbon sayısını gösteren “rcf” değişkeninin değeri belirlenmiştir. Halka sayısı iki ve daha küçük olan moleküller için molekülün halka sıklığı teriminden bağımsız olduğunu gösteren sıfır değeri tanımlanmıştır. Halka sayısı ikiden daha büyük olan moleküller için ise “rcf” değişkeninin değeri “vektör1” değişkeni içerisinde ilgili molekül için belirlenen “index” değişkenin barındırdığı satıra karşılık gelen dış karbon sayısı olarak tanımlanmıştır.

360 ile 362 numaralı satırlar arasında ise ana molekül vektöründe belirtilen halka sayılarına göre oluşturulan rastgele yapının dış karbon sayısını ifade eden “peripheral” değişkeni ile halka sıklığı vektörü için atanan “RCF” değişkenine ve molekülün sahip

olduğu toplam halka sayısına göre belirlenen dış karbon sayısı karşılaştırılmaktadır. Bu iki değerin birbirine eşit olmaması durumunda molekül oluşturma yolağı işleme baştan başlamakta yeni bir rastgele halka yapısı oluşturularak o halkanın “RCF” değeri ile tutarlılığını karşılaştırmaktadır. Bu süreç “RCF” değerine uygun bir halka yapısı elde edilinceye kadar devam eder. Oluşturulan halka yapısı ve “RCF” değerinin birbiriyle tutarlı olması durumunda ise molekülü oluşturan diğer yapısal grupların (aromatik ve naftenik yan dallar) inşasına devam edilir.

3.4.1.3. İzo-parafinik molekül vektörü

Ana molekül vektörü ve halka sıklığı vektörleri kullanılarak halkalı yapıya sahip olan moleküllerin bağlantı tablolarının oluşturulması ile ilgili ayrıntılar önceki bölümlerde verilmiştir. Bu bölümde ise parafinik ve izo-parafinik molekül yapıları için bağlantı tablolarının oluşturulması üzerinde durulmuştur. Ana molekül vektörü kullanılarak n-parafinik moleküller tanımlanabilse de izo-parafinik moleküller için dallanma noktalarının ve bu dallardaki zincir uzunluklarını barındıran bir vektöre daha ihtiyaç vardır. İzo-parafinik moleküller sahip oldukları en uzun zincire göre tanımlanmaktadır. Bu zincirin uzunluğu ilgili gama dağılımı ile belirlenir. Ana zincir uzunluğu belirlendikten sonra ana zincir üzerinde ki mümkün olan en büyük dallanma sayısı da belirlenmiş olur. Parafinik molekülün izo-parafinik bir molekül olarak dönüştürülmesi için gerekli olan en küçük dallanma sayısı da bir olmalıdır. Dolayısıyla bir ile en büyük dallanma sayısı aralığı, sıfır ile bir aralığında normalleştirilir ve bir gama dağılımı ile ifade edilirse en uzun düz zincir ve üzerindeki dal sayısını belirlemekte kullanılabilecek iki dağılım elde edilmiş olur. İlk dağılım zincir uzunluğunu, ikinci dağılım ise dallanma oranını göstermektedir. Ana zincir uzunluğu ile dallanma oranı arasındaki ilişki Şekil 3.38’de görülmektedir.



Dallanma Oranı	0	0.5	1
Dal Sayısı	1	2	3



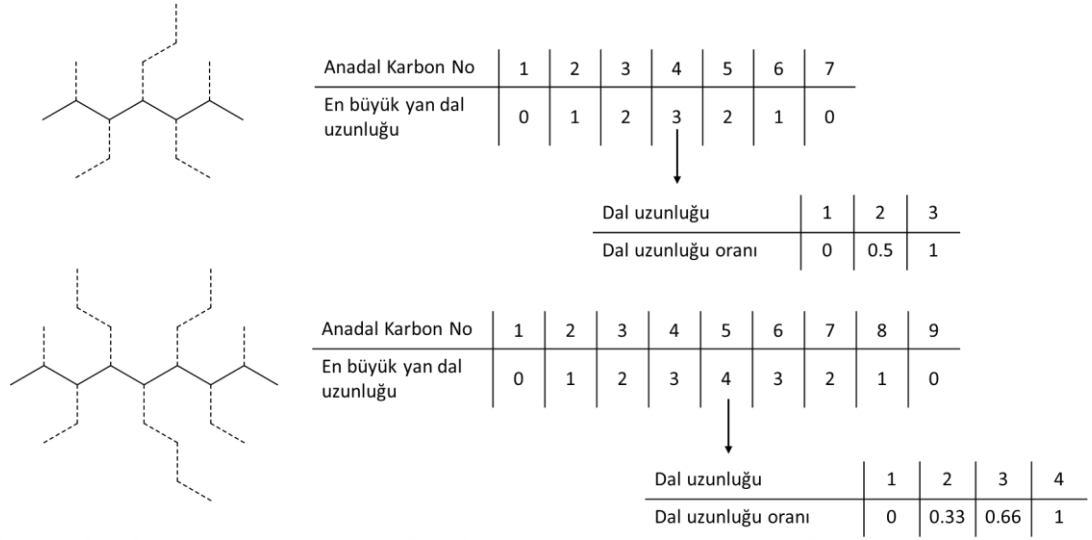
Dallanma Oranı	0	0.25	0.5	0.75	1
Dal Sayısı	1	2	3	4	5



Dallanma Oranı	0	0.16	0.33	0.5	0.66	0.83	1
Dal Sayısı	1	2	3	4	5	6	7

Şekil 3.38: Ana zincir uzunluğu ve dallanma oranı ilişkisi.

Ana zincir uzunluğu ve bu zincirin sahip olabileceği dallanma sayısı arasındaki ilişki tanımlandıktan sonra her bir dalın zincir uzunluğunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu işlem için ana zincir uzunluğunun eklenen bir dal ile değişmediği kabul edilmiştir. Yan dallardaki zincir uzunlukları serbest bırakıldığında ana zincir uzunluğunun kontrolü mümkün olmamaktadır. Bu nedenle ana zincir uzunluğu sabit tutulup yan dal sayısı ve uzunluğu değiştirilerek iso-parafinik moleküller elde edilmesi sağlanmıştır. Bu durum göz önünde bulundurularak ana zincir üzerindeki dallar için mümkün olan en büyük zincir uzunlukları belirlenmiştir. Ana zincir üzerindeki bu dalların mümkün olan en küçük uzunluğu ise bir olarak tanımlanmıştır. Dal uzunlukları, zincir üzerindeki dal sayısının belirlenmesinde benzer bir yaklaşımla en küçük ve en büyük değerleri sıfır ve bir arasında normleştirilerek ve bir gama dağılımı ile ifade edilmiştir. Farklı uzunlukta ana zincire sahip iki molekül için mümkün olan en büyük yan dal uzunlukları Şekil 3.39’da gösterilmiştir.



Şekil 3.39: Ana zincir ve yan dal uzunluğu ilişkisi.

Heptan ve Nonan moleküllerine ait karbonların sahip olabilecekleri en büyük yan dal uzunlukları Şekil 3.39’da kesikli çizgiler ile gösterilmiştir. Heptan molekülüne ait üçüncü karbonun sahip olabileceği yan dalın uzunluğu iki, dördüncü karbonun ise üçtür. Nonan molekülünün üçüncü karbonunun sahip olabileceği yan dalın uzunluğu iki, dördüncü karbonunun üç ve beşinci karbonunun dördür. Bu moleküllere belirtilen uzunluklardan daha uzun bir yan zincir eklenirse moleküller Heptan ve Nonan dışında farklı bir ana zincire sahip olur. Dallar üzerinde ki zincirlerin uzunluklarının sıfır ve bir aralığında bir değere bağlı olarak tanımlandığı belirtilmiştir. Örneğin Heptan molekülünün dördüncü karbonunun alabileceği farklı dal uzunlukları ve bunu temsil eden dal uzunluğu oranı, benzer şekilde Nonan molekülünün beşinci karbonunun sahip olabileceği farklı dal uzunlukları ve bunu temsil eden dal uzunluk oranı Şekil 3.39’da görülmektedir. Bu temel yaklaşımla n-parafinik ve izo-parafinik moleküllerin bağlantı tablolarının tanımlanması için geliştirilen örnek Matlab yazılımı Şekil 3.40’da verilmiştir.

```

686 - if arom<1 && naf<1 && aromdal(1)>0
687 - a=0;
688 - b=0;
689 - fark1=1.32;
690 - fark2=0.76;
691 - xy(end+1,:)= [0 0 a b size(xy,1)+1 0 0 0 6];
692 - for i=1:aromdal(1)-1
693 -     tekmi=mod(i,2);
694 -     if tekmi==0
695 -         xy(end+1,:)= [0 0 a+fark1 b+fark2 size(xy,1)+1 0 0 0 6];
696 -         a=a+fark1;
697 -         b=b+fark2;
698 -     elseif tekmi==1
699 -         xy(end+1,:)= [0 0 a+fark1 b-fark2 size(xy,1)+1 0 0 0 6];
700 -         a=a+fark1;
701 -         b=b-fark2;
702 -     end
703 - end
704 - for p=1:aromdal(1)-1
705 -     xy(p,6)=xy(p,5);
706 -     xy(p,7)=xy(p+1,5);
707 -     xy(p,8)=1;
708 - end
709 - end

```

Şekil 3.40: n-parafinik ve izo-parafinik moleküllerin bağlantı tablolarının tanımlanması için geliştirilen örnek Matlab yazılımı.

Ana molekül vektörü ile tanımlanan aromatik halka sayısı “arom” ve naftenik halka sayısı “naf” değişkenlerinin sıfır olması ve “aromdal” değişkeninin sıfırdan büyük olması durumunda n-parafinik molekülün bağlantı tablosu oluşturulmaya başlanmaktadır. “arom” değişkeninin sıfır olması durumunda “aromdal” değişkeninin parafinik molekülün ana zincir uzunluğunu temsil ettiği önceki kısımlarda belirtilmiştir. 686 numaralı satırdaki bu sorgu işleminden sonra 687 ve 688 numaralı satırlarda tanımlanan “a” ve “b” değişkenleri parafinik zincire ait ilk karbon atomunun x ve y koordinatlarını belirtmektedir. 689 ve 690 numaralı satırlarda belirlenen değerler ise bir sonraki karbon atomunun bir önceki karbon atomuna göre koordinat düzlemindeki yerini belirlemek için kullanılacaktır. 691 numaralı satırda “xy” bağlantı tablosuna parafinik molekülün ilk karbon atomu yerleştirilmiştir. 692 ve 703 numaralı satırlar arasında tanımlanan bir döngü ile ilk karbon atomu referans alınarak zincir oluşturulmaktadır. Döngü için tanımlanan i değişkeninin tek ve çift olması durumuna göre, daha önce tanımlanmış olan “fark1” ve “fark2” değişkenleri farklı işaretlerle kullanılarak bir önceki karbon atomunun konumuna göre bir sonraki karbon atomunun konumu belirlenmektedir. Zinciri oluşturan karbon

atomları tanımlandıktan sonra 704 ile 708 numaralı satırlar arasında tanımlanan döngü ile bu atomlar arasındaki bağlar tanımlanmaktadır.



Şekil 3.41: İzo-parafinik molekül vektörünün etkisi.

Ana molekül vektörü ve izo-parafinik molekül vektörü kullanılarak oluşturulan farklı moleküller Şekil 3.41’de görülmektedir. İzo-parafinik vektörün tanımlanması ile ana zincir üzerindeki dal sayıları ve bu dalların uzunlukları üzerinde iyi bir kontrol sağlanmaktadır. İzo-parafinik molekül vektörünün gama dağılımı kullanılarak oluşturulması için geliştirilen örnek Matlab kodu Şekil 3.42’de verilmiştir.

```

7 - ALIP = I_CDCG(randi(numel(I_CDCG),1,1));
8 - BranchRatio = I_ABP(randi(numel(I_ABP),1,1));
9 - BranchNum = round(((ALIP-2)-1)*(BranchRatio-0)/(1-0)+1);
10 - BranchLengths = sort(I_ABL(randi(numel(I_ABL),BranchNum,1)));

```

Şekil 3.42: İzo-parafinik molekül vektörünün oluşturulması için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.42’de verilen kodda “I_CDCG”, “I_ABP” ve “I_ABL” gama dağılımları kullanılarak oluşturulan yapısal parametre vektörlerini temsil etmektedir. Öncelikle ana zincir uzunluğu değişkeni olan “ALIP” değişkeni 7 numaralı satırda görüldüğü gibi ana

zincir gama dağılımı vektörü olan “I_CDCG” kullanılarak belirlenir. 8 numaralı satırda ise sıfır ile bir aralığında gama dağılımı ile tanımlanmış olan dallanma oranı vektörü “I_ABP” kullanılarak dallanma oranı belirlenir. 9 numaralı satırda 7 ve 8 numaralı satırlarda tanımlanan ana zincir uzunluğu ve dallanma oranları kullanılarak dallanma sayısı hesaplanır. 10 numaralı satırda ise 9 numaralı satırda belirlenmiş olan dallanma sayısı kadar dal uzunluğu oranı, gama dağılımına göre belirlenmiş olan sıfır ile bir aralığında değişen değerlerden oluşan “I_ABL” vektörü kullanılarak belirlenir.

Dal uzunluğu oranları kullanılarak her bir dal için zincir uzunluklarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla geliştirilen örnek Matlab kodu Şekil 3.43’de verilmiştir.

```

12 - Branch=zeros(1,ALIP);
13 - for i=1:BranchNum
14 -     if i==1
15 -         temel=isoparafiner{ALIP,2};
16 -     end
17 -     value=round((max(temel)-1)*(BranchLenghts(i)-0)/(1-0)+1);
18 -     yenitemel=temel-value;
19 -     [~,col] = find(yenitemel==0,1);
20 -     if isempty(col)
21 -         [~,col] = find(yenitemel>=0,1);
22 -     end
23 -     temel(1,col)=0;
24 -     Branch(1,col)=Branch(1,col)+value;
25 - end

```

Şekil 3.43: Ana zincir üzerindeki dal uzunluklarının belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

12 numaralı satırda uzunluğu ana zincir uzunluğu “ALIP” değişkenine eşit olan “Branch” adında bir sıfır vektörü tanımlanmıştır. 13 ile 25 numaralı satırlar arasında ise bu “Branch” vektörünün elemanları dal uzunluğu oranı “BranchLenghts” ve dal sayısı “BranchNum” değişkenlerine bağlı olarak düzenlenmiştir. Ana zincir üzerindeki karbon sayısına göre farklı değerler alan en büyük yan dal uzunluğu, “isoparafiner” adlı değişken içerisinde ana dal üzerindeki karbon sayısına göre 15 numaralı satırda görüldüğü gibi çağrılarak “temel” değişkenine kaydedilmektedir. 17 numaralı satırda dal uzunluğu oranı ve “temel” değişkeni içerisinde yer alan en uzun yan dal zincir uzunluğu, kullanılarak ilgili dal uzunluğu oranının temsil ettiği dal uzunluğu “value” değişkenine

kaydedilmektedir. 18 numaralı satırda “temel” ve “value” değişkenlerinin farkı alınarak “yenitemel” değişkenine kaydedilmektedir. 19 numaralı satırda bu fark değişkeninin sıfır olduğu sütun belirlenmektedir. Fark değişkeninin sıfır olan elemanın bulunduğu sütun “value” ile temsil edilen dal uzunluğunun yerleştirilmesi için en uygun olan ana dal karbonunu temsil etmektedir. 20 ile 22 numaralı satırlarda görüldüğü gibi, eğer fark değişkeni içerisinde sıfıra eşit olan bir eleman yok ise ilgili zincir uzunluğunu barındırabilecek olan ilk karbon atomu “value” değişkeni ile belirtilen dal uzunluğunun yerleştirilmesi için belirlenmektedir. 23 numaralı satırda “temel” değişkeni içerisindeki ana zincir karbonlarından hangisine yan dal eklenmiş ise o karbonun taşıyabileceği zincir uzunluğu sıfır rakamı ile değiştirilerek aynı karbon atomuna tekrar bir zincir yerleştirilmesi önlenmektedir. 24 numaralı satırda ise sıfır vektörü olan “Branch” değişkeni içerisindeki “col” değişkeni ile belirlenen karbon üzerinde “value” değişkeni ile belirlenen yan dal zincir uzunluğunun bulunduğu kaydedilmektedir. “Branch” değişkeni izo-parafinik molekül vektörünü temsil etmektedir.

Buraya kadar ki kısımda n-parafinik ve izo-parafinik moleküllerin ana zincirlerine ait “xy” bağlantı tablolarının nasıl oluşturulduğu ve izo-parafinik molekül vektörünün nasıl tanımlandığı üzerinde durulmuştur. Ana zincir için oluşturulan bağlantı tablosu ve izo-parafinik molekül vektörü kullanılarak yan dalların ana zincir üzerine yerleştirilmesini sağlayan örnek Matlab kodu Şekil 3.44’de verilmiştir.

```

711 - if any(Branch)>0
712 -     [~,BagNok] = find(Branch>0);
713 -     for i=BagNok
714 -         son=size(xy,1);
715 -         a=xy(i,3);
716 -         b=xy(i,4);
717 -         for j=1:Branch(i) ...
743
744 -         for p=1:Branch(i) ...
755 -     end
756 - end

```

Şekil 3.44: Ana zincir üzerine yan dalların yerleştirilmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

Ana zincir için bağlantı tablosu “xy” tanımlandıktan sonra bu zincir üzerine yerleştirilecek herhangi bir yan dal olup olmadığı 711 numaralı satırla sorgulanmaktadır.

“Branch” vektörü içerisindeki herhangi bir vektörün sıfırdan büyük olması durumunda 712 numaralı satırda görüldüğü gibi “Branch” vektörü içinde sıfırdan büyük olan elementlerin sütun numaraları yani yan dalların bağlanacakları ana zincir karbonları belirlenerek “BagNok” değişkeni adıyla kaydedilmektedir. 713 ve 755 numaralı satırlar arasında tanımlanan bir döngü kullanılarak öncelikle yan zincirin karbonlarının yerleştirileceği koordinatlar belirlenmekte ardından bu karbonlar arasındaki bağlar tanımlanmaktadır.

Yan dalların bağlanacağı ana zincir karbon numaralarını içeren “BagNok” vektörüne göre tanımlanan döngüde her i değeri bağlantı yapılacak bir karbon atomunu temsil etmektedir. Bağlantı tablosunda yer alan satır sayısı yani atom sayısı, ana zincir uzunluğuna eşittir. Bu nedenle bağlantı tablosunun i numaralı satırında yer alan karbon atomu “BagNok” değişkeni ile tanımlanan yan dalın bağlanacağı ana zincir karbonunu göstermektedir. Yan dal başlangıç koordinatları, ana zincir de bağlanacağı karbonun koordinatlarıdır. Dolayısıyla 715 ve 716 numaralı satırlarda tanımlandığı gibi yan dal başlangıç noktasının koordinatları olan “a” ve “b” değişkenleri “xy” bağlantı tablosunun i . elemanının üçüncü ve dördüncü sütunların da tanımlanmış olan koordinatlarına eşittir.

3.5. UÇ KATKISI YÖNTEMLERİ İÇİN ATOM – BAĞ TABLOLARININ OLUŞTURULMASI

Bir hidrokarbon karışımının sanal moleküller kullanılarak temsil edilebilmesi için izlenen yolda öncelikle sanal moleküllerin barındırdığı aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, aromatik dallanma sayısı, naftenik dallanma sayısı, zincir uzunluğu, halka sıklığı gibi yapısal parametreler gama dağılımları ile ifade edilmiştir. Ardından gama dağılımları kullanılarak stokastik bir yaklaşımla bu sanal molekülleri temsil eden ana molekül vektörü, halka sıklığı vektörü ve izo-parafinik molekül vektörü olmak üzere üç farklı vektör oluşturulmuştur. Bir sonraki aşamada molekülü temsil eden bu vektörler kullanılarak ilgili molekül için iki boyutlu kimyasal yapıyı tanımlayan bağlantı tabloları oluşturulmuştur.

Daha önceki bölümlerde uç katkı yöntemleri kullanılarak saf maddelerin kaynama noktaları, kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik hacim değerleri gibi bazı özelliklerinin

hesaplanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca hesaplanan bu özellikler, çeşitli hal eşitlikleri ve korelasyon yöntemleri ile birlikte kullanıldığında karışımların yoğunluk değerlerinin de nasıl hesaplanabileceği gösterilmiştir.

Sanal moleküller için uç katkı yöntemleri, korelasyon yöntemleri ve hal eşitlikleri kullanılarak bu moleküllerin oluşturduğu karışımın yoğunluk, kaynama sıcaklığı dağılımı ortalama molekül ağırlığı gibi özellikleri moleküler seviyede hesaplanabilir. Bu hesaplama için karışımı oluşturan her bir molekülün barındırdığı yapısal uçların ve bu uçların tekrar sayılarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu süreç molekülleri tanımlayan molekül vektörleri kullanılarak oluşturulan bağlantı tabloları aracılığı ile yürütülmektedir.

Atomların sahip oldukları bağ sayıları, komşu oldukları atomlar gibi özelliklere göre oluşturulan uç katkı yöntemlerinde tarif edilen yapısal uçların ve tekrar sayılarının bağlantı tabloları içerisinde taranarak bulunması uç katkı yöntemlerinin uygulanabilmesinin ilk adımıdır. Bir sonraki adım ise bu uçları, tekrarlama sayılarını ve her uç için tanımlanmış olan katkı değerlerinin kullanılarak belirli fonksiyonlar aracılığıyla moleküle ait bazı özelliklerin hesaplanmasıdır. Bu sayede karışımı oluşturan moleküllerin sahip olduğu özellikler tek tek hesaplanabilecektir. Ayrıca daha önceki bölümlerde belirtilen karışım kuralları ile karışımlar oluşturularak karışıma ait bazı özellikler de belirlenebilecektir.

3.5.1. Hidrokarbon moleküllerinde bulunan yapısal uçlar

Hidrokarbonlar temel olarak hidrojen ve karbon atomlarından oluşmasına rağmen bu iki atom ile çok sayıda farklı molekül oluşturulabilir. Moleküllerin sahip olduğu yapısal uçlar atomların birbiriyle yaptıkları bağ sayılarına, kaç farklı atomla bağ yaptıklarına, halkalı bir yapının elemanı olup olmamalarına ve hatta molekül içinde bulundukları konuma göre bile farklılık gösterebilmektedir. Azot, kükürt ve oksijen gibi farklı atomlarında moleküllerde yer almasıyla bu çeşitlilik oldukça artmaktadır. Bu bölümde, toplam 51 farklı tipte yapı, atomların birbirleriyle olan bağ ilişkileri ve molekül içindeki konumları göz önünde bulundurularak tanımlanmıştır.

Tanımlanan bu farklı tiplerdeki yapısal uçlar bazı uç katkısı yöntemlerinde aynı uç grubu içerisinde bazı uç katkısı yöntemlerinde farklı uç grupları içerisinde yer almaktadır. Örneğin Joback uç katkısı yönteminde hidrojenle aynı sayıda bağ yapan karbonlar sadece halkalı veya düz zincirli bir yapının elemanı olmasına göre ayrılırken. Gani uç katkısı yönteminde hidrojenle aynı sayıda bağ yapan karbon atomları halkalı veya düz zincirli bir yapının elemanı olması dışında komşu atomların durumlarına göre de farklılık göstermektedir.

3.5.1.1. Karbon atomları için tanımlanan uçlar

Karbon atomları için tanımlanan 40 farklı uç Tablo 3.20, Tablo 3.21 ve Tablo 3.22’de verilmiştir. Tabloda her farklı karbon uç grubu için o uç grubu bulunduran bir molekül örneği bulunmaktadır. Moleküller üzerinde tanımlanan karbon atomu yuvarlak içine alınarak diğer atomlardan ayrılmıştır.

Tabloda bulunan bazı karbon atomlarının hidrojen atomu ile yaptıkları bağ sayıları diğer grup karbon atomları ile aynı olsa dahi molekül içerisinde bulundukları konumları ile diğer gruplardan ayrılmaktadırlar, örneğin tip 3 ve tip 4 ile tanımlanan karbonlardan her ikisi de $-CH_2-$ karbonu olmasına rağmen tip 3 de gösterilen $-CH_2-$ karbonu aromatik karbon ile bağ yapıyor olmasından dolayı tip 4’de tanımlanmış $-CH_2-$ karbonundan farklı bir grup olarak temsil edilmiştir. Benzer şekilde tip 13’de tanımlanmış olan $-CH_2-$ karbonu düz zincir üzerinde bulunmasından dolayı tip 3 ve tip 4’de tanımlanmış olan halkalı yapılarda yer alan $-CH_2-$ karbonundan farklı bir grupta tanımlanmıştır.

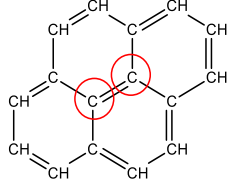
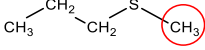
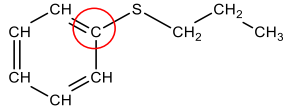
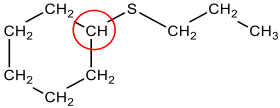
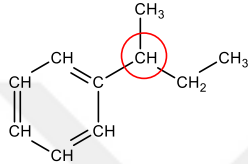
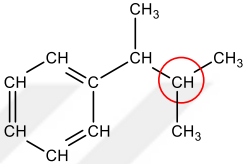
Tablo 3.20: Karbon atomları için tanımlanan gruplar.

Tip	Örnek Molekül Yapısı	Tip	Örnek Molekül Yapısı
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		9.1	
10		10.1	
11		12	
13		14	

Tablo 3.21: Karbon atomları için tanımlanan gruplar(devam).

Tip	Örnek Molekül Yapısı	Tip	Örnek Molekül Yapısı
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	
25		26	
27		28	
29		30	
31		32	

Tablo 3.22: Karbon atomları için tanımlanan gruplar(devam).

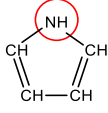
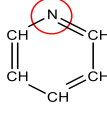
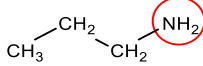
Tip	Örnek Molekül Yapısı	Tip	Örnek Molekül Yapısı
33		34	
35		36	
37		37.1	

3.5.1.2. Azot ve kükürt ve oksijen atomları için tanımlanan uçlar

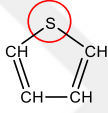
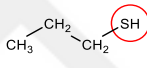
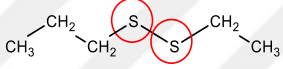
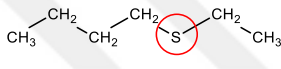
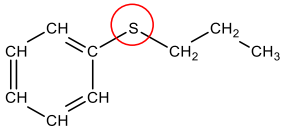
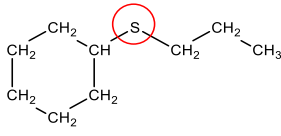
Azot, kükürt ve oksijen atomları için tanımlanan toplamda 11 farklı uç sırasıyla Tablo 3.23, Tablo 3.24 ve Tablo 3.25’de verilmiştir. Tabloda farklı azot, kükürt ve oksijen uç grupları için o uç grubu bulunduran bir örnek molekül bulunmaktadır. Örnek moleküllerde yer alan azot, kükürt ve oksijen atomları yuvarlak içine alınarak diğer atomlardan ayrılmıştır.

Petrol kesimlerinde bulunan azotlu bileşiklerin, iki grup altında toplanabilmektedir[51]. Organik moleküllerde yer alan azotlu moleküllerin 5 elemanlı pirol tipi halka ya da 6 elemanlı piridin tipi halka olduğu, kükürtlü moleküllerin ise tiyol, sülfür veya tiyofen tipi olduğu bilinmektedir [52,53]. Bu bilgiler göz önünde bulundurularak kükürt ve azot atomları için tanımlanan gruplar Tablo 3.23 ve Tablo 3.24’de verilmiştir. Oksijen atomları için tanımlanan yapısal uçlar ise Tablo 3.25’de verilmiştir. Kaynaklarda, oksijen atomlarının molekül içerisinde genellikle fenolik ve karboksilik formlarda bulunduğu görülmüştür[54].

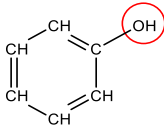
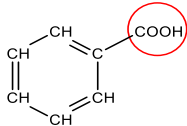
Tablo 3.23: Azot atomları için tanımlanan uç gruplar.

Tip	Örnek Molekül Yapısı	Tip	Örnek Molekül Yapısı
70		71	
72			

Tablo 3.24: Kükürt atomları için tanımlanan uç gruplar.

Tip	Örnek Molekül Yapısı	Tip	Örnek Molekül Yapısı
80		81	
82		83	
84		85	

Tablo 3.25: Oksijen atomları için tanımlanan uç gruplar.

Tip	Örnek Molekül Yapısı	Tip	Örnek Molekül Yapısı
90		91	

3.5.2. Bağlantı tabloları kullanılarak Matlab ortamında yapısal uçların belirlenmesi

Molekülleri oluşturan atomların konumlarını ve birbirleri ile yaptıkları bağ bilgilerini içeren bağlantı tabloları kullanılarak moleküllerin sahip oldukları yapısal uçların belirlenmesi için geliştirilen örnek Matlab yazılımları bu bölümde verilmiştir.

```

123 - [row6,~]=find(bond(:,6)==atom(i,5));
124 - [row7,~]=find(bond(:,7)==atom(i,5));
125
126 - tbs=sum(bond(row6,8)) + sum(bond(row7,8));
127
128 - hbaiybs=[bond(row6,8);bond(row7,8)];
129 - boag=[xy(bond(row6,7),9); xy(bond(row7,6),9)];
130 - boan=[xy(bond(row6,7),10); xy(bond(row7,6),10)];
131 - bsbgm=[hbaiybs, boag, boan];
132 - atomnumarasi=atom(i,10);

```

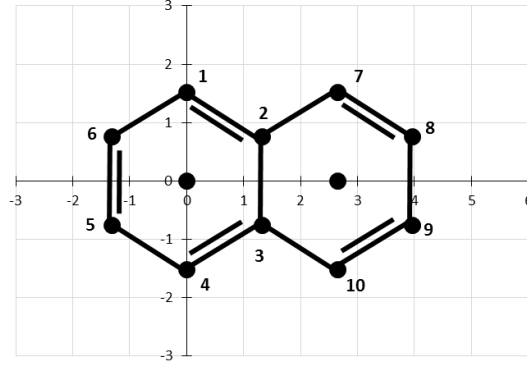
Şekil 3.45: Bağlantı tablosu kullanılarak temel yapısal değişkenlerin belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.45’de bağlantı tablosu kullanılarak yapısal uçların belirlenmesinin ilk adımı olan temel yapısal değişkenlerin belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı görülmektedir. 122 ile 341 numaralı satırlar arasında tanımlanan bir döngü ile bağlantı tablosunda yer alan her bir atom için sahip oldukları bağ ayrıntılarını gösteren çeşitli değişkenler tanımlanmıştır. Her atomun hidrojen ile yaptığı bağlar dışında kalan bağlarının sayısını gösteren toplam bağ sayısı “tbs” değişkeni, her bir atom ile yapılan bağ sayısını gösteren “hbaiybs” değişkeni, bağlı olunan atomların gruplarını gösteren “boag” değişkeni ve bağlı olunan atomların numaralarını gösteren “boan” değişkenleri tanımlanmıştır. Ayrıca işlem görmekte olan atomun numarası “atomnumarasi” değişkeni ile tanımlanmıştır.

Toplam bağ sayısının tanımlanabilmesi için 123 numaralı satırlarda “bond” matrisinin 6. sütunun tüm satırlarında “atom” matrisinin i numaralı satırının 5. sütununda tanımlanan ilgili atomun kod numarasına eşit olan değerler taranarak “row6” değişkenine kaydedilmiştir. Benzer şekilde 124 numaralı satırda da “bond” matrisinin tüm satırlarının

7. sütunlarında “atom” matrisinin i numaralı satırının 5. Sütununda tanımlanan atom numarasına eşit olan değerler taranarak “row7” değişkenine kaydedilmiştir. Bir başka deyişler “row6” ve “row7” değişkenleri bağlantı tablosunda yer alan i kod numaralı atomun bağ yaptığı atomların numaralarını barındırmaktadır. Bağlantı tablolarının 8. sütununda 6. ve 7. sütunlarında tanımlanan kod numaralarına sahip atomlar arasında bulunan bağ numarası bulunmaktadır. Bu nedenle 126 numaralı satırda görüldüğü gibi “bond” bağ tablosunun “row6” ve “row7” değişkenleri ile tanımlanan satırlarının 8. sütunlarının toplamı ilgili atomun hidrojen ile yaptığı bağlar hariç sahip olduğu toplam bağ sayısı “tbs” değişkenini tanımlamaktadır.

Naftalin molekülü için “xy” bağlantı tablosu kullanılarak oluşturulan “atom” ve “bond” tabloları arasındaki ilişki Şekil 3.46’da verilmiştir.



XY Tablosu

Halka Merkezi		Atom Koordinatı		Atom Kodu	Bağ Tanımı		Bağ Sayısı	Halka Tipi	Atom Tipi
X	Y	X	Y		Başlangıç	Bitiş			
0	0	0	1,52	1	1	2	2	11	6
0	0	1,32	0,76	2	2	3	1	11	6
0	0	1,32	-0,76	3	3	4	2	11	6
0	0	0	-1,52	4	4	5	1	11	6
0	0	-1,32	-0,76	5	5	6	2	11	6
0	0	-1,32	0,76	6	6	1	1	11	6
2,64	0	2,64	1,52	7	7	8	2	11	6
2,64	0	3,96	0,76	8	8	9	1	11	6
2,64	0	3,96	-0,76	9	9	10	2	11	6
2,64	0	2,64	-1,52	10	10	3	1	11	6
2,64	0	1,32	-0,76	3	3	2	0	11	6
2,64	0	1,32	0,76	2	2	7	1	11	6

Bond Tablosu

Halka Merkezi		Atom Koordinatı		Atom Kodu	Bağ Tanımı		Bağ Sayısı	Halka Tipi	Atom Tipi
X	Y	X	Y		Başlangıç	Bitiş			
0	0	0	1,52	1	1	2	2	11	6
0	0	1,32	0,76	2	2	3	1	11	6
0	0	1,32	-0,76	3	3	4	2	11	6
0	0	0	-1,52	4	4	5	1	11	6
0	0	-1,32	-0,76	5	5	6	2	11	6
0	0	-1,32	0,76	6	6	1	1	11	6
2,64	0	2,64	1,52	7	7	8	2	11	6
2,64	0	3,96	0,76	8	8	9	1	11	6
2,64	0	3,96	-0,76	9	9	10	2	11	6
2,64	0	2,64	-1,52	10	10	3	1	11	6
2,64	0	1,32	0,76	2	2	7	1	11	6

Atom Tablosu

Halka Merkezi		Atom Koordinatı		Atom Kodu	Bağ Tanımı		Bağ Sayısı	Halka Tipi	Atom Tipi
X	Y	X	Y		Başlangıç	Bitiş			
0	0	0	1,52	1	1	2	2	11	6
0	0	1,32	0,76	2	2	3	1	11	6
0	0	1,32	-0,76	3	3	4	2	11	6
0	0	0	-1,52	4	4	5	1	11	6
0	0	-1,32	-0,76	5	5	6	2	11	6
0	0	-1,32	0,76	6	6	1	1	11	6
2,64	0	2,64	1,52	7	7	8	2	11	6
2,64	0	3,96	0,76	8	8	9	1	11	6
2,64	0	3,96	-0,76	9	9	10	2	11	6
2,64	0	2,64	-1,52	10	10	3	1	11	6

Şekil 3.46: Naftalin molekülü için bağlantı tabloları arasındaki ilişki.

128 numaralı satırda tanımlanan her bir atom ile yapılan bağ sayısı “hbaiybs” değişkeni ise i numaralı atomun diğer atomlar ile kaçar tane bağ yaptığını göstermektedir. Örneğin bir adet hidrojenle bağ yapan bir karbon atomu, bir diğer karbon atomuyla üçlü bağ, iki farklı karbon atomunun bir tanesiyle iki diğeri ile bir veya üç farklı karbon atomunun her biriyle birer bağ yapabilir. “row6” ve “row7” değişkenleri kullanılarak “hbaiybs” değişkeni bu bağ ayrıntılarını içerecek şekilde oluşturulmuştur.

129 numaralı satırda tanımlanan atom grubu “boag” değişkeni ise daha öncede belirtildiği gibi i numaralı atomun komşularının hangi gruba ait olduğunu belirtmektedir. Bağlantı tablosunun dokuz numaralı sütununda tanımlanan bu değişken aromatik halka grubu için 11 ve 22 naftenik halka grubu için 33 ve 44 kükürt veya azot içeren halka grupları için 99 ve herhangi bir halkalı yapı içermeyen gruplar içinse 0 değerini almaktadır. Bu değişken kullanılarak i numaralı atomun komşularının grupları belirlenebilmektedir.

Benzer şekilde 130 numaralı satırda ise bağlı olunan atomların numaraları “boan” değişkenine kaydedilmektedir. Bağlantı tabloları oluşturulurken her bir satırdaki atoma ait atom numarası bağlantı tablosunun 10 numaralı satırına kaydedilmiştir. Karbon atomu 6, azot atomu 7 ve kükürt atomu 16 sayıları ile ifade edilmiştir. “row6” ve “row7” değişkenleri kullanılarak “boan” değişkeni komşu atomların atom numaralarını içerecek şekilde oluşturulmuştur. Bu değişken kullanılarak i numaralı atomun komşu atomları belirlenebilmektedir.

131 numaralı satırda ise daha önceki satırlarda tanımlanmış olan “hbaiybs”, “boag” ve “boan” değişkenleri tek bir değişken altında toplanmıştır. Bağ sayısı – bağlanılan grup matrisi olarak adlandırılan bu matris uç katkısı yöntemlerinde tanımlanan bazı uçların tanımlanmasında kolaylık sağlamaktadır. Buraya kadar ki kısımda bağlantı tabloları içerisinde yer alan atom – bağ ve komşu ilişkileri çeşitli yardımcı vektörler ve matrisler içerisinde toplanmıştır. Bu yardımcı matrisler kullanılarak bağlantı matrisinin her bir satırında yer alan atomun Tablo 3.20, Tablo 3.21 ve Tablo 3.22’de tanımlanmış olan uç tiplerinin hangisine ait olduğu belirlenecektir. Atomların ait oldukları uç tiplerinin belirlenmesi için geliştirilen örnek Matlab yazılımları aşağıda verilmiştir.

```

133 - if atomnumarasi==6
134 -     if (all(boag==11) || all(boag==22)) && tbs==4 && all(boan==6)
135 -         tip1=tip1+1;
136 -     elseif (all(boag==11) || all(boag==22)) && tbs==3 && all(boan==6) && any(bsbgm(:,1))==2)
137 -         tip2=tip2+1;
138 -     elseif (all(boag==11) || all(boag==22)) && tbs==2 && all(boan==6)
139 -         tip3=tip3+1;
140 -     elseif (all(boag==33) || all(boag==44)) && tbs==2 && all(boan==6)
141 -         tip4=tip4+1;
142 -     elseif plus(sum(bsbgm(bsbgm(:,2)==11),1), sum(bsbgm(bsbgm(:,2)==22),1))==3 &&...
143 -         plus(sum(bsbgm(bsbgm(:,2)==33),1), sum(bsbgm(bsbgm(:,2)==44),1))==1 &&...
144 -         tbs==4 &&...
145 -         all(boan==6)
146 -         tip5=tip5+1;

```

Şekil 3.47: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.47’de verilen örnek yazılımın 133 numaralı satırında yapılan sorgu ile yapısal uç grubu belirlenecek olan atomun karbon atomu olup olmadığı belirlenmektedir. Karbon atomu olması durumunda Tablo 3.20, Tablo 3.21 ve Tablo 3.22’de tanımlanan uç gruplarından hangisi olduğu belirlenecektir. 134 numaralı satırda bu karbon atomunun aromatik bir halkanın elemanı olup olmadığı, toplam bağ sayısının dört olup olmadığı ve bütün komşu atomlarının karbon olup olmadığı sorgulanmaktadır eğer atom bu üç koşulun hepsini sağlıyor ise Tip1 karbonu olduğu belirlenir.

136 numaralı satırda karbon atomunun aromatik bir halkanın elemanı olup olmadığı, hidrojenle yapılanlar dışında toplam bağ sayısının üç olup olmadığı, tüm komşu atomların karbon olup olmadığı ve yapılan bu üç karbon bağının ikisinin aynı karbon ile olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu dört koşulu da sağlıyor ise Tip2 karbonudur.

138 numaralı satırda ilgili atomun aromatik bir halkanın elemanı olup olmadığı hidrojenle yaptığı bağlar dışında iki bağ yapıp yapmadığı ve bu iki bağın ikisinin de karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır ilgili atom bu üç koşulun hepsini sağlıyor ise Tip3 karbonudur.

140 numaralı satırda bu karbon atomunun naftenik bir halkanın elemanı olup olmadığı, hidrojenle yaptığı bağlar dışında toplam iki bağa sahip olup olmadığı ve bu bağların karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu üç koşulun hepsini taşıyor ise Tip4 karbonu olarak adlandırılır.

142 numaralı satırda atomun aromatik halka elemanlarıyla üç naftenik halka elemanlarıyla bir bağ yapıp yapmadığı, toplamda dört bağa sahip olup olmadığı ve bütün komşu atomların karbon atomu olup olmadığı sorgulanmaktadır. Eğer atom bu dört koşulun hepsine sahip ise Tip5 karbonu olarak belirlenir.

```

147 - elseif plus(sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==11),1)), sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==22),1)))==1 &&...
148 -     plus(sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==33),1)), sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==44),1)))==1 &&...
149 -     tbs==2 &&...
150 -     all(boan==6)
151 -     tip6=tip6+1;
152 - elseif plus(sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==33),1)), sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==44),1)))==3 &&...
153 -     tbs==3 &&...
154 -     all(boan==6)
155 -     tip7=tip7+1;
156 - elseif plus(sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==11),1)), sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==22),1)))==1 &&...
157 -     plus(sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==33),1)), sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==44),1)))==2 &&...
158 -     tbs==3 &&...
159 -     all(boan==6)
160 -     tip8=tip8+1;
161 - elseif plus(sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==11),1)), sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==22),1)))==1 &&...
162 -     sum(bsbmg((bsbmg(:,2)==0),1))==1 &&...
163 -     tbs==2 &&...
164 -     all(boan==6)
165 -     tip9=tip9+1;

```

Şekil 3.48: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).

Şekil 3.48’de verilen örnek Matlab yazılımının 147 numaralı satırında işlem görmekte olan atomun aromatik bir karbon ile bir bağ yapıp yapmadığı, naftenik bir karbon ile bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışındaki toplam bağ sayısının iki olup olmadığı ve bağ yapılan bütün atomların karbon atomu olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu dört ölçütün hepsini taşıyor ise Tip6 karbonu olarak sınıflandırılır.

152 numaralı satırda karbon atomunun naftenik karbonlar ile toplam üç bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışındaki toplam bağ sayısının üç olup olmadığı ve hidrojenle yapılanlar dışında kalan bu bağların karbon atomlarıyla yapıp yapılmadı sorgulanmaktadır atom bu üç koşulun tamamını sağlıyor ise Tip7 karbonu olarak değerlendirilir.

156 numaralı satırda atomun aromatik karbonlar ile bir bağ, naftenik karbonlar ise iki bağ yapıp yapmadığı hidrojen dışında toplam üç bağa sahip olup olmadığı ve bütün bağ yapılan atomların karbon atomu olup olmadığı sorgularına tabii tabii tutulur. Atom bu dört koşulun hepsini sağlıyor ise Tip8 karbonu olarak adlandırılır.

161 numaralı satırda ilgili karbon atomunun aromatik bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, düz zincir üzerindeki bir karbonla bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışında kalan toplam bağ sayısının iki olup olmadığı ve bu bağların ikisinin de karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu koşulların dördünü de sağlıyor ise Tip9 karbonu olarak kaydedilir.

```

166 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==1 &&...
167 -     tbs==1 && all(boan==6)
168 -     tip10=tip10+1;
169 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
170 -     tbs==1 && all(boan==6)
171 -     tip11=tip11+1;
172 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
173 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==2 && all(boan==6)
174 -     tip12=tip12+1;
175 - elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==2 && tbs==2 && all(boan==6)
176 -     tip13=tip13+1;
177 - elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==1 && all(boan==6)
178 -     tip14=tip14+1;
179 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==2 &&...
180 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==1 && tbs==3 && all(boan==6)
181 -     tip15=tip15+1;

```

Şekil 3.49: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).

Şekil 3.49'da verilen örnek yazılımın 166 numaralı satırında hangi gruba ait olduğu belirlenmekte olan karbon atomunun, aromatik bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışında toplam bir bağ yapıp yapmadığı ve yaptığı bu bir bağın karbon atomuyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu koşulların üçünü de sağlıyor ise Tip10 karbonudur.

169 numaralı satırda atomun naftenik bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışında toplam bir bağ yapıp yapmadığı ve bu bir bağın karbon atomuyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Eğer atom bu ölçütlerin üçüne de sahipse Tip11 karbonu olarak kaydedilir.

172 numaralı satırda atomun naftenik bir halka karbonuyla bir bağ yapıp yapmadığı, düz zincir elemanı olan bir karbon atomu ile bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışında toplam iki bağa sahip olup olmadığı ve bu bağların ikisinin de karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Eğer bu koşullar sağlanıyor ise ilgili atom Tip12 karbonudur.

175 numaralı satırda atomun düz zincir karbonları ile toplamda iki bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışında toplam iki bağa sahip olup olmadığı ve bu bağların ikisinin de karbon atomuyla yapıp yapılmadı sorgulanmaktadır. Bu koşulların üçünde sağlanıyorsa atom Tip13 karbonu olarak kaydedilir.

177 numaralı satırda ilgili atomun düz zincir karbonuyla toplam bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen ile yapılanlar dışında toplam bir bağa sahip olup olmadığı ve bu bir bağın karbon atomuyla yapıp yapılmadığı sorgulanmaktadır. Eğer bu koşulların üçü de sağlanıyorsa karbon Tip14 karbonu olarak sınıflandırılır.

179 numaralı satırda atomun, aromatik karbon atomlarıyla toplam üç bağ yapıp yapmadığı, bu üç bağın ikisinin azot veya kükürt içermeyen aromatik halka karbonuyla birinin ise azot veya kükürt içeren aromatik halka karbonuyla olup olmadığı, hidrojenle yapılanlar dışında toplam bağ sayısının üç olup olmadığı ve bu üç bağın hepsinin karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu koşulların hepsini taşıyor ise Tip 15 karbonu olarak değerlendirilir.

```

182 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==1 &&...
183         sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==3 && tbs==4
184 -     tip16=tip16+1;
185 - elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==3 && tbs==3
186 -     tip17=tip17+1;
187 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==2 &&...
188         sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==1 && sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 &&...
189         tbs==4 && all(boan==6)
190 -     tip18=tip18+1;
191 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
192         sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==1 && sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 &&...
193         tbs==3 && all(boan==6)
194 -     tip19=tip19+1;
195 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
196         sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==1 && tbs==2 && all(boan==6)
197 -     tip20=tip20+1;

```

Şekil 3.50: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).

Şekil 3.50’de verilen örnek Matlab yazılımının 182 numaralı satırında ilgili karbon atomunun azot veya kükürt içermeyen bir aromatik halkanın karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren bir aromatik halkanın elemanlarıyla toplam da üç bağ yapıp yapmadığı ve toplam bağ sayısının dört olup olmadığı koşullarını taşıyıp taşımadığı sorgulanmıştır. Bu koşulların hepsini taşıyan karbon atomu Tip16 olarak sınıflandırılır.

185 numaralı satırda ilgili karbon atomunun azot veya kükürt içeren bir aromatik halkanın elemanlarıyla toplam da üç bağ yapıp yapmadığı ve hidrojenle yapılanlar dışında toplam üç bağa sahip olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu iki koşulu taşıyan atomlar Tip17 karbonu olarak adlandırılır.

187 numaralı satırda karbon atomunun aromatik bir halkanın atomlarıyla toplamda iki bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren bir aromatik halkanın elemanlarıyla bir bağ yapıp yapmadığı, düz zincirde bulunan bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomuyla yapılan bağlar dışında toplam üç bağa sahip olup olmadığı ve bu üç bağın hepsinin karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulları taşıyan karbon atomları Tip18 karbonu olarak sınıflandırılmıştır.

191 numaralı satırdaki sorguda karbon atomunun naftenik karbon atomlarıyla toplam bir bağ, azot veya kükürt içeren aromatik bir halka elemanı ile toplam bir bağ, düz zincir üzerindeki bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen dışındaki atomlarla toplam üç bağ yapıp yapmadığı ve bu üç bağında karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmıştır. Karbon atomu bu koşulların hepsini taşıyor ise Tip19 karbonu olarak adlandırılır.

195 numaralı satırda karbon atomunun naftenik bir halkanın elemanlarıyla toplam da bir bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren bir aromatik halkanın elemanlarıyla toplamda bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu ile yapılan bağlar dışında toplamda iki bağa sahip olup olmadığı ve bu iki bağın da karbon atomuyla yapıp yapılmadığı sorgulanmıştır. Atom bu koşulların dördünü birden taşıyorsa tip 20 karbonu olarak adlandırılır.

```

198 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==2 &&...
199 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==3 && all(boan==6)
200 -     tip21=tip21+1;
201 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==1 &&...
202 -     plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
203 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==3 && all(boan==6)
204 -     tip22=tip22+1;
205 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==3 &&...
206 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==4 && all(boan==6)
207 -     tip23=tip23+1;
208 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==11),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==22),1)))==2 &&...
209 -     plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
210 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==1 && tbs==4 && all(boan==6)
211 -     tip24=tip24+1;
212 - elseif plus(sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==33),1)), sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==44),1)))==1 &&...
213 -     sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==3 && tbs==4
214 -     tip25=tip25+1;

```

Şekil 3.51: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).

Şekil 3.51’de verilen Matlab yazılımının 198 ve 199 numaralı satırında toplam 4 farklı sorgulama yapılmaktadır. Bunlar karbon atomunun, naftenik halka elemanlarıyla toplamda iki bağ yapıp yapmadığı, düz zincir üzerinde yer alan bir karbon ile bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu ile yapılan bağlar dışında toplamda üç bağa sahip olup olmadığı ve bu üç bağın üçünün de karbon atomlarıyla yapıp yapılmadığı sorgulanmaktadır. Bu sorgudaki bütün koşulları sağlayan karbon atomları tip 21 karbonu olarak değerlendirilir.

201 numaralı satırda karbon atomunun aromatik bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, naftenik bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, düz zincir üzerinde bulunan bir karbonla bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu ile yapılan bağlar hariç toplamda üç bağa sahip olup olmadığı ve bu üç bağında karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Bu koşulların beşini birden sağlayan atomlar Tip22 karbonu olarak sınıflandırılır.

205 numaralı satırda atomun aromatik halka elemanlarıyla toplamda üç bağ yapıp yapmadığı, düz zincir üzerinde yer alan bir karbon atomuyla bir bağ yapıp yapmadığı, toplam bağ sayısının dört olup olmadığı ve bu dört bağında karbon atomlarıyla yapıp yapılmadığı sorgulanmaktadır. Bu koşulların hepsini sağlayan karbon atomları Tip23 karbonu olarak kaydedilir.

208 numaralı satırda karbon atomunun aromatik halka elemanı ile toplam iki bağ yapıp yapmadığı, naftenik halka elemanı ile toplam bir bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren aromatik halka elemanı ile toplam bir bağ yapıp yapmadığı, toplam bağ sayısının dört olup olmadığı ve bütün bu bağların karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Atom bu koşulları sağlıyor ise tip 24 karbonu olarak sınıflandırılır.

212 numaralı satırda karbon atomunun naftenik bir halka elemanı ile bir bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren bir halkanın elemanları ile toplam da üç bağ yapıp yapmadığı, toplamda dört bağa sahip olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulların hepsini sağlayan karbon atomu tip 25 karbonu olarak adlandırılır.

```

215 - elseif plus(sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==11),1)), sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==22),1)))==3 &&...
216         sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==99),1))==1 && tbs==4
217 -     tip26=tip26+1;
218 - elseif plus(sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==11),1)), sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==22),1)))==2 &&...
219         plus(sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==33),1)), sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==44),1)))==1 &&...
220         tbs==3
221 -     tip27=tip27+1;
222 - elseif plus(sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==33),1)), sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==44),1)))==2 &&...
223         sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==99),1))==1 && tbs==3
224 -     tip28=tip28+1;

```

Şekil 3.52: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).

Şekil 3.52’de verilen Matlab yazılım örneğinin 215 numaralı satırında ilgili karbon atomunun aromatik bir halkanın elemanlarıyla toplamda üç bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren bir aromatik halkanın elemanlarıyla toplamda bir bağ yapıp yapmadığı ve toplam bağ sayısının dört olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulların üçünü birden sağlayan karbon atomları Tip26 karbon atomları olarak kaydedilmiştir.

218 numaralı satırda karbon atomunun aromatik bir halkanın elemanlarıyla toplam iki bağ yapıp yapmadığı, naftenik bir halkanın elemanlarıyla toplam bir bağ yapıp yapmadığı ve hidrojen atomu ile yapılanlar dışında toplam bağ sayısının üç olup olmadığı belirlenmiştir. Eğer atom bu koşulların üçünü birden taşıyor ise Tip 27 karbonu olarak adlandırılır.

222 numaralı satırda karbon atomunun naftenik bir halkanın elemanlarıyla toplamda iki bağ yapıp yapmadığı, azot veya kükürt içeren bir aromatik halkanın elemanlarıyla toplam da bir bağ yapıp yapmadığı ve hidrojen atomu ile yapılanlar dışında toplam bağ sayısının üç olup olmadığı sorgulanarak bu koşulların hepsini birden taşıyan atomlar Tip 28 karbonları olarak sınıflandırılmışlardır.

```

225 - elseif sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==0),1))==2 && tbs==2 && any(boan==6) && any(boan==7)
226 -     tip29=tip29+1;
227 - elseif sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==0),1))==2 && tbs==2 && any(boan==6) && any(boan==16)
228 -     tip30=tip30+1;
229 - elseif (all(boag==11) || all(boag==22)) && tbs==3 && all(boan==6) && all(bsbgn(:,1)==1)
230 -     tip31=tip31+1;
231 - elseif sum(bsbgn((bsbgn(:,2)==0),1))==3 && tbs==3 && all(boan==6)
232 -     tip32=tip32+1;
233 - end

```

Şekil 3.53: Sorgulanan atomun hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı(devam).

Şekil 3.53’de verilen yazılım örneğinin 225 numaralı satırında karbon atomunun düz zincir üzerindeki atomlarla toplam iki bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomları dışındaki atomlarla toplam iki bağ yapıp yapmadığı bu iki bağdan herhangi birinin karbon atomuyla ve diğerinin azot atomuyla olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulları taşıyan karbon atomları Tip 29 olarak adlandırılmışlardır.

227 numaralı satırda karbon atomunun düz zincir üzerindeki atomlarla toplamda iki bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomları dışındaki atomlarla toplam iki bağ yapıp yapmadığı ve bu iki bağdan herhangi birinin karbon atomuyla diğerinin kükürt atomuyla olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulları taşıyan karbon atomları Tip30 karbonları olarak değerlendirilmiştir.

229 numaralı satırda karbon atomlarının yaptığı bütün bağların aromatik halka elemanlarıyla olup olmadığı, hidrojen atomu ile yapılan bağlar dışında toplam üç bağ yapıp yapmadıkları, bu üç bağın üçünün de karbon atomlarıyla olup olmadığı, ve yapılan bağların üçünün de tek bağ olup olmadı sorgulanmıştır. Bu koşulları taşıyan karbon atomları Tip31 karbonları olarak adlandırılmışlardır.

231 numaralı sorguda ilgili karbon atomunun, düz zincir üzerinde bulunan atomlarla toplamda üç bağ yapıp yapmadığı, hidrojen ile yapılan bağlar dışında üç bağa sahip olup olmadığı ve bu üç bağın üçünün de karbon atomlarıyla yapıp yapılmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulların üçünü birden taşıyan karbon atomları Tip32 karbonları olarak adlandırılmışlardır. 233 numaralı satırda karbon atomları için yapılan sorguların bittiği ifade edilmiştir.

Karbon atomları için yapılan grup değerlendirmelerinin ardından azot atomlarının değerlendirilmelerine başlanmıştır. Şekil 3.54’de azot atomlarının hangi gruplarda yer aldığı değerlendirilmesi için geliştirilen örnek Matlab yazılımı verilmiştir.

```

235 - elseif atomnumarasi==7
236 -     if      sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==2 && tbs==2 && all(boan==6)
237 -         tip70=tip70+1;
238 -     elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==3 && tbs==3 && all(boan==6)
239 -         tip71=tip71+1;
240 -     elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==1 && all(boan==6)
241 -         tip72=tip72+1;
242 -     end

```

Şekil 3.54: Azot atomlarının hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.54’de verilen Matlab yazılımının 235 numaralı satırında ilgili atomun, atom numarasının yedi olup olmadığı, bir başka ifade ile azot atomu olup olmadığı sorgulanmaktadır. İlgili atomun bir azot atomu olması durumunda bu azot atomunun hangi gruba dahil olduğunun belirlenmesi için gerçekleştirilecek sorgular 236 ile 242 numaralı satırlar arasında gösterilmiştir.

236 numaralı satırda azot atomunun, aromatik bir halkanın elemanı olup olmadığı ve diğer halka elemanlarıyla toplam iki bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu ile yaptığı bağ dışında toplam bağ sayısının iki olup olmadığı ve bu iki bağın karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmaktadır. Bu koşulların tamamına sahip olan azot atomları Tip70 azotlar olarak adlandırılmıştır.

238 numaralı satırda ilgili azot atomunun aromatik bir halkanın elemanı olup olmadığı ve diğer halka elemanlarıyla toplamda üç bağ yapıp yapmadığı, toplam bağ sayısının üç olup olmadığı ve bu üç bağın tamamının karbon atomlarıyla olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulların tamamına sahip olan azot atomları Tip71 azotları olarak değerlendirilmiştir.

240 numaralı satırda yapılan sorguda azot atomunun, düz zincir elemanı ile bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu dışında kalan bağ sayısının bir olup olmadığı ve bu bir bağın bir karbon atomuyla yapıp yapılmadığı belirlenmiştir. Bu koşulların üçünü birden taşıyan azot atomları Tip 72 azotları olarak sınıflandırılmıştır. 242 numaralı satırda azot atomları için gerçekleştirilen sorguların tamamlandığı belirtilmiştir.

Karbon ve azot atomları için yapılan grup değerlendirmelerinin ardından kükürt atomlarının değerlendirilmelerine başlanmıştır. Şekil 3.55’de kükürt atomlarının hangi gruplarda yer aldığının değerlendirilmesi için geliştirilen örnek Matlab yazılımı verilmiştir.

```

244 - elseif atomnumarası==16
245 -     if sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==99),1))==2 && tbs==2 && all(boan==6)
246 -         tip80=tip80+1;
247 -     elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==1 && tbs==1 && all(boan==6)
248 -         tip81=tip81+1;
249 -     elseif sum(bsbqm((bsbqm(:,2)==0),1))==2 && tbs==2 && any(boan==6) && any(boan==16)
250 -         tip82=tip82+1;
251 -     end
252 - end

```

Şekil 3.55: Kükürt atomlarının hangi uç grubuna ait olduğunun belirlenmesi için geliştirilen Matlab yazılımı.

Şekil 3.55’de 244 numaralı satırda ilgili atomun, atom numarasının onaltı olup olmadığı, bir başka ifade ile kükürt atomu olup olmadığı sorgulanmaktadır. İlgili atomun bir kükürt atomu olması durumunda bu kükürt atomunun hangi gruba dâhil olduğunun belirlenmesi için gerçekleştirilecek sorgular 245 ile 251 numaralı satırlar arasında gösterilmiştir.

245 numaralı satırda kükürt atomunun, aromatik bir halkanın elemanı olup olmadığı ve diğer halka elemanlarıyla toplamda iki adet bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu dışında kalan atomlarla yaptığı toplam bağ sayısının iki olup olmadığı ve bu iki bağın karbon

atomlarıyla yapılıp yapılmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulları sağlayan kükürt atomları Tip80 kükürtleri olarak değerlendirilmiştir.

247 numaralı satırda ilgili kükürt atomunun düz zincir üzerinde yer alan atomlarla toplam bir bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu ile yapılan bağlar dışında toplam bir bağa sahip olup olmadığı ve bu bir bağın karbon atomuyla yapılıp yapılmadığı sorgulanmıştır. Bu ölçütlerin üçünü birden taşıyan kükürt atomları Tip81 kükürtleri olarak tanımlanmıştır.

249 numaralı satırda kükürt atomunun düz zincir elemanlarıyla iki bağ yapıp yapmadığı, hidrojen atomu ile yapılan bağlar dışında toplam iki bağa sahip olup olmadığı, bu iki bağdan herhangi birinin karbon atomuyla diğerinin başka bir kükürt atomuyla olup olmadığı sorgulanmıştır. Bu koşulların dördünü birden sağlayan kükürt atomları Tip 82 kükürtleri olarak sınıflandırılmıştır. 251 numaralı satırda kükürt atomları için gerçekleştirilen sınıflandırmanın, 252 numaralı satırda ise bütün atomlar için sınıflandırmanın sona erdiği belirtilmiştir. Tablo 3.25’de tanımlanmış olan oksijen tipleri de benzer sorgulama döngüleri kullanılarak tanımlanmıştır.

3.6. MOLEKÜLLERİN OLUŞTURULMASINDA KULLANILAN TEMEL YAPISAL PARAMETRELER

3.6.1. Tabaka Sayısı

Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) sayısı asfaltinlerin mimarisini belirler. Bazı çalışmalar, asfaltin moleküllerinin tek tabakadan oluştuğunu göstermektedir[55,56]. Bununla birlikte, çok tabakalı asfaltin yapılarının da mümkün olduğunu savunan çalışmalarda kaynaklarda yer almaktadır[57,58]. Tek tabakalı asfaltinler ada (island) mimarisi olarak adlandırılırken, çok tabakalı asfaltinler takımadalar (archipelago) mimarisi olarak adlandırılırlar. Kaynaklarda yer alan farklı görüşler dikkate alınarak, tabaka sayısı (NUS), ayarlanabilir bir parametre olarak belirlenmiş ve molekül oluşturma yolağında kullanılmıştır.

3.6.2. Aromatik halka sayısı

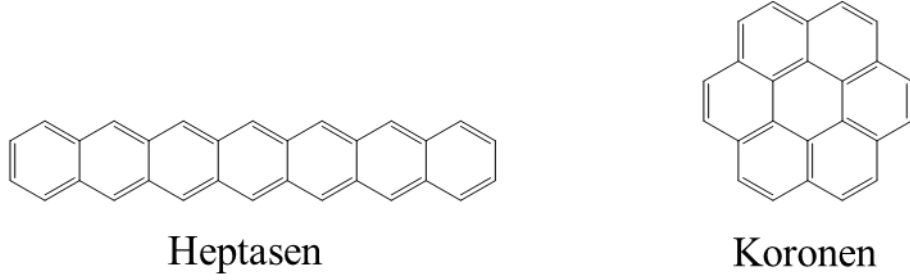
Sanal moleküller tekrar eden yapısal birimlerden oluşmaktadır, aromatik ve naftenik halkalar temel birimlerdir. Aromatik halka (NAR) parametresi, sadece aromatik halkaların sayısını kontrol eder; halka konfigürasyonu ise halka sıklığı (RCF) isimli başka bir parametreyle kontrol edilmektedir.

3.6.3. Naftenik Halka sayısı

Naftenik halkalar sanal moleküllerin oluşturulmasında kullanılan bir diğer temel yapı taşıdır. Aromatik halkalara benzer şekilde, naftenik halka (NNR) sayısı, yalnızca naftenik halkaların sayısını kontrol eder. Naftenik halkaların yerleşimi ise naftenik halka komşuluğu (NRN) isimli özel bir parametreyle kontrol edilir.

3.6.4. Halka sıklığı

Halka sıklığı (RC) parametresi ile kontrol edilen aromatik halkaların yapılanmasıdır. Bu çalışmada halka yapılanmasını tanımlamak için Hirsch & Altgelt tarafından ortaya konan halka sıklığı kavramı kullanılmıştır. Örneğin, heptasen ve koronen moleküllerinin her ikisinde de yedi aromatik halka vardır. Fakat koronen, Şekil 3.56'da görüldüğü gibi heptasen ile karşılaştırıldığında daha sıkışık bir yapıya sahiptir. Bu iki molekülün dış karbon sayıları ve molekül formülleri farklıdır. Halka sıklığı parametresi, bu farklılıkları dikkate almak için tabaka oluşturma yolağına (Şekil 3.61) dâhil edilmiştir.

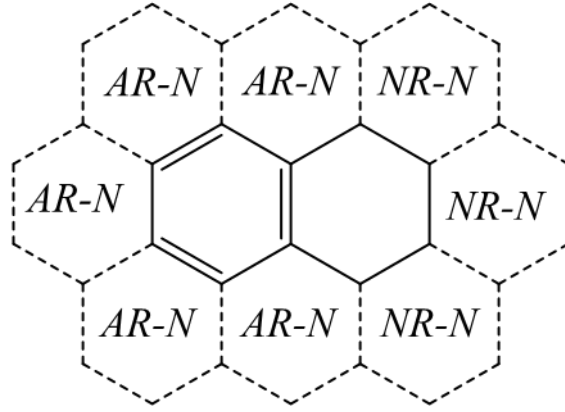


Şekil 3.56: Aynı sayıda aromatik halka ile oluşturulabilen iki farklı molekül.

Bununla birlikte, üç aromatik halka kullanılarak bir fenantren veya bir antrasen molekülü üretilir. Bu iki yapısal izomer aynı molekül formülüne ve aynı sayıda dış karbon içermektedir, bu nedenle katkılarının sanal molekül oluşturma sürecinde aynı olduğu kabul edilmiştir.

3.6.5. Naftenik halka komşuluğu

Sanal molekül oluşturma sürecinde, naftenik bir halka, aromatik veya naftenik bir halka ile komşu olabilir. Bu seçim, doğrudan molekülün aromatik hidrojen içeriğine bağlı olan aromatik dış karbon atomlarının sayısını etkiler. Naftenik halka komşuluğu (NRN) parametresi 0 ile 1 arasında tanımlanmaktadır. Bu parametrenin değeri 1'e eşit olduğunda, tüm naftenik halkalar aromatik halkalara komşudur. Bunun aksine, 0'a eşitse, aromatik bir halkaya bağlanması gereken ilk naftenik halkadan sonra, naftenik halkaların geri kalan kısmı diğer naftenik halkalara bağlanır. Örneğin, Şekil 3.57'de gösterildiği gibi aromatik hidrojen sayısını değiştirmeden sadece 3 konumda naftenik bir halka sahipken, tetralin molekülünün etrafındaki muhtemel konumlardan 5'i en az bir aromatik hidrojeni ortadan kaldırır.



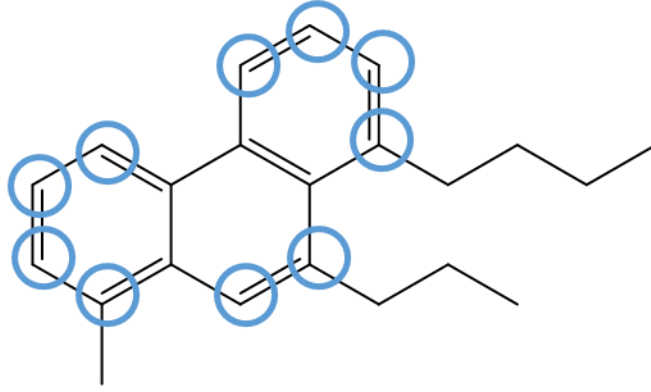
Şekil 3.57: Tetralin molekülü çevresindeki aromatik ve naftenik komşuluklar.

3.6.6. Yan zincir / aromatik dış karbonlar

Bu parametre, aromatik halkalardaki yan zincir (SCA) sayısının bir ölçüsüdür. Başka bir deyişle, SCA parametresi aromatik halkalar üzerindeki yan zincirlerin sayısının toplam aromatik dış karbonların sayısına oranını temsil eder. Bir aromatik halkaya bağlı bir alifatik zincir bağlantı noktasındaki bir aromatik hidrojeni eksiltmektedir. Bu parametre yalnızca aromatik hidrojen sayısını değil aynı zamanda alfa / beta benzilik, metilen (Beta +) ve metil (gama) hidrojen sayılarını da etkilemektedir.

3.6.7. Benzilik metil

Benzil metil (BM) parametresi SCA parametresinin bir kesri olarak tanımlanmıştır. Bir aromatik halkaya doğrudan bağlı olan metil fonksiyonel grupları, yan zincir uzunluğu (SCL) parametresinden bağımsız, özel bir yan zincir olarak dikkate alınmıştır. Bu yaklaşım sayesinde modelin esnekliği artırılmıştır. Benzilik metil grubu oluşumu ayrı bir parametre tarafından belirlenmedikçe, SCL parametresine tamamen bağımlı olacaktır. Benzilik metil hidrojenlerin sayısı, parafinik metilen hidrojenlerinin sayısına kıyasla daha azdır. Bu durum, SCL parametresinin değerindeki herhangi bir değişikliğin, amaç fonksiyonu açısından önemli olan parafinik metilen hidrojenlerden çok, benzilik metil hidrojenlerin oranı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. SCA ve BM parametreleri arasındaki ilişki için açıklayıcı bir örnek Şekil 3.58’de verilmiştir.



Aromatik Dış Karbon Sayısı	= 10
Aromatik Dış Karbona Bağlı Toplam Zincir Sayısı	= 3
Aromatik Dış Karbona Bağlı Metil Sayısı	= 2
Zincir Sayısının Aromatik Dış Karbon Sayısına Oranı	= 3/10
Benzilik Metil Parametresi	= 2/3

Şekil 3.58: Toplam zincir sayısı ve benzilik metil parametresi arasındaki ilişki.

3.6.8. Yan zincir / naftenik dış karbonlar

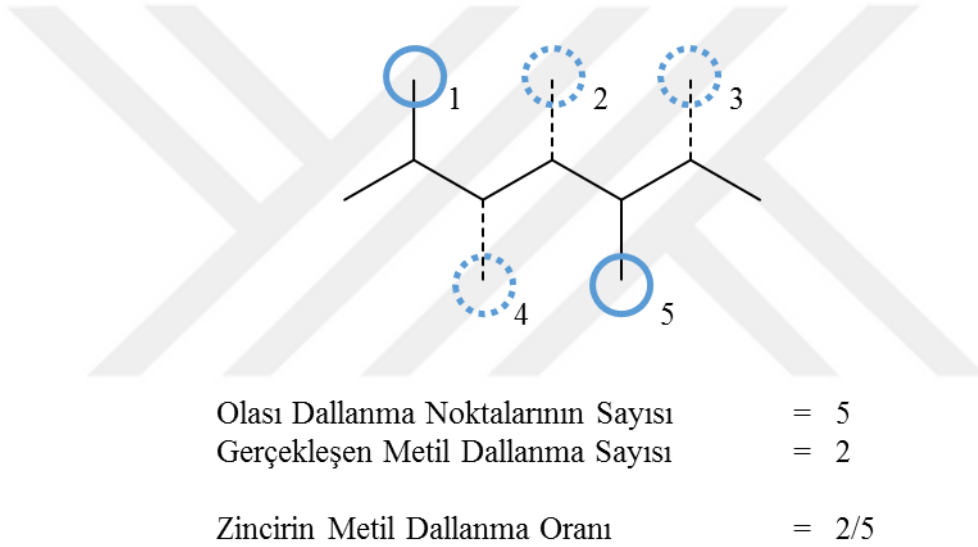
Naftenik halkalar aromatik halkalar gibi alifatik yan zincirlere sahip olabilirler. Naftenik halkalara bağlı alifatik yan zincirlerin olasılığı, naftenik halkalardaki yan zincirler (SCN) parametresi tarafından yönetilir. Naftenik dış karbonların sayısının ve SCN parametresinin çarpımı, naftenik karbonların kaçının bir yan zincire sahip olduğunu verir. Bu parametre, naftenik, metilen (β^+ konumdaki) ve metil (gama) hidrojenlerin sayısına etki etmektedir.

3.6.9. Yan zincir uzunluğu

Aromatik ve naftenik halkalara bağlı yan zincirlerin sayısı, SCA ve SCN parametreleri kullanılarak kontrol edilir. Bu parametreler sadece daha önce belirtildiği gibi bağlantı noktalarının sayısını belirler. Bu zincirlerin uzunluğu SCL parametresi ile kontrol edilir. Bu parametre ile molekül oluşturma yolağında kullanılan herhangi bir alifatik zincirin uzunluğu kontrol edilir. SCL parametresi temel olarak molekülün sahip olduğu metilen (β^+ konumdaki $-\text{CH}_2-$) hidrojeni sayısını belirler.

3.6.10. Zincirler üzerindeki metil dalları.

Yan zincirlerdeki dallanma noktaları da geliştirilen molekül oluşturma yolağında dikkate alınmaktadır. Bu dallanmalar metil grupları olarak kabul edilirken, bu dalların ana zincirdeki oluşum sıklığı, zincir metil dalları (MBC) olarak adlandırılan bir parametreyle kontrol edilir. Ana zincirin 3 veya daha fazla karbon atomundan oluşması durumunda, ana zincir karbon sayısının iki eksiği en yüksek değer (1) olarak tanımlanır, hiç dallanma olmama durumu ise en düşük değer (0) olarak kabul edilir. Olası dallanma noktaları bu sınır değerlerini kullanarak 0 ile 1 arasında ölçeklendirilir. MBC parametresi için temsili bir örnek Şekil 3.59’da gösterilmektedir. Bu parametre metil (gama) hidrojenler üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.



Şekil 3.59: Zincir metil dalları parametresinin örnek üzerinde gösterimi.

3.6.11. Kükürt

FT-IR ve S-33 NMR analizine dayanan kaynaklarda yer alan çalışmalar, ağır petrol kesimlerindeki kükürt atomlarının çoğunun aromatik ve alifatik olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, ayrıntılı XPS ve XANES çalışmaları, asfaltın numunelerinde tiyofen ve sülfür formlarındaki kükürdün varlığını doğrulamaktadır. Bu çalışmalara dayanarak kükürdün, tiyofen ve sülfür formlarında bulunduğu ve bu iki formun dağılımlarının sırasıyla %65 ve %35 olduğu kabul edilmiştir[53,59,60]. Birim tabakadaki kükürt atomlarının sayısı kükürt parametresi (SP) ile kontrol edilirken, adı geçen iki kükürt formunun dağılımı içinse yukarıda belirtilen oranlar kullanılmıştır.

3.6.12. Azot

Kaynaklardaki çalışmalara göre azot, asfaltlenlerde yalnızca aromatik formlarda bulunmaktadır ve bu azotlu formlar pirolik ve piridiniktir. Petrol asfaltlenleri üzerine yapılan XANES çalışmaları bu azot formlarının oranlarını ortaya koymaktadır. Pirolik azot oranı %70 geri kalan kısım ise piridinik olarak kabul edilmektedir[51,53]. Her bir tabakadaki azot atomu sayısı azot parametresi (NP) ile kontrol edilirken, azot formunun kendi içindeki dağılımı ise yukarıda belirtilen oranlar ile belirlenmiştir.

3.6.13. Oksijen

Kaynaklarda yer alan çalışmalar kükürt ve azot atomlarının formları ve oranları hakkında ayrıntılı bilgiler sunmasına rağmen, oksijen atomları hakkında ayrıntılı bir çalışma bulunmamaktadır. Birçok çalışma oksijen formlarını nitel olarak göstermektedir. Kaynaklarda temel oksijen formları, fenolik, karboksilik ve kuinonik olarak kabul görülmektedir[54]. Verilerin eksikliği nedeniyle oksijen formları, molekül oluşturma sürecinde adı geçen oksijen formları arasında eşit olarak dağıtılmıştır. Oksijen parametresi (OP), her bir tabakadaki oksijen atomlarının sayısını kontrol etmektedir.

3.7. SANAL MOLEKÜL OLUŞTURMA

Önceki kısımlarda sanal moleküllerin oluşturulmasında kullanılan temel yapısal parametreler ifade edilmiştir. Bu kısımda ise bu parametreler kullanılarak sanal moleküllerin oluşturulmasında kullanılan yolak üzerinde durulmuştur. Bir sanal molekül oluşturulabilmesi için öncelikle molekülü meydana getiren temel yapısal parametreler belirlenmelidir. Bu parametrelerin her birinin ortalama değeri, alt ve üst sınırları kullanılarak gama dağılımları Denklem 2.1 - 2.5 ile elde edilebilmektedir. Yapısal parametrelerin ortalama değerleri, analitik veriler kullanılarak Şekil 3.20’de verilen Hirsch & Altgelt yolağı ile belirlenebildiği gibi Şekil 3.65’de verilen genetik en iyileştirme yolağı ile de belirlenebilmektedir. Her iki durumda da yapısal parametrelerin ifade edildiği gama dağılımlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

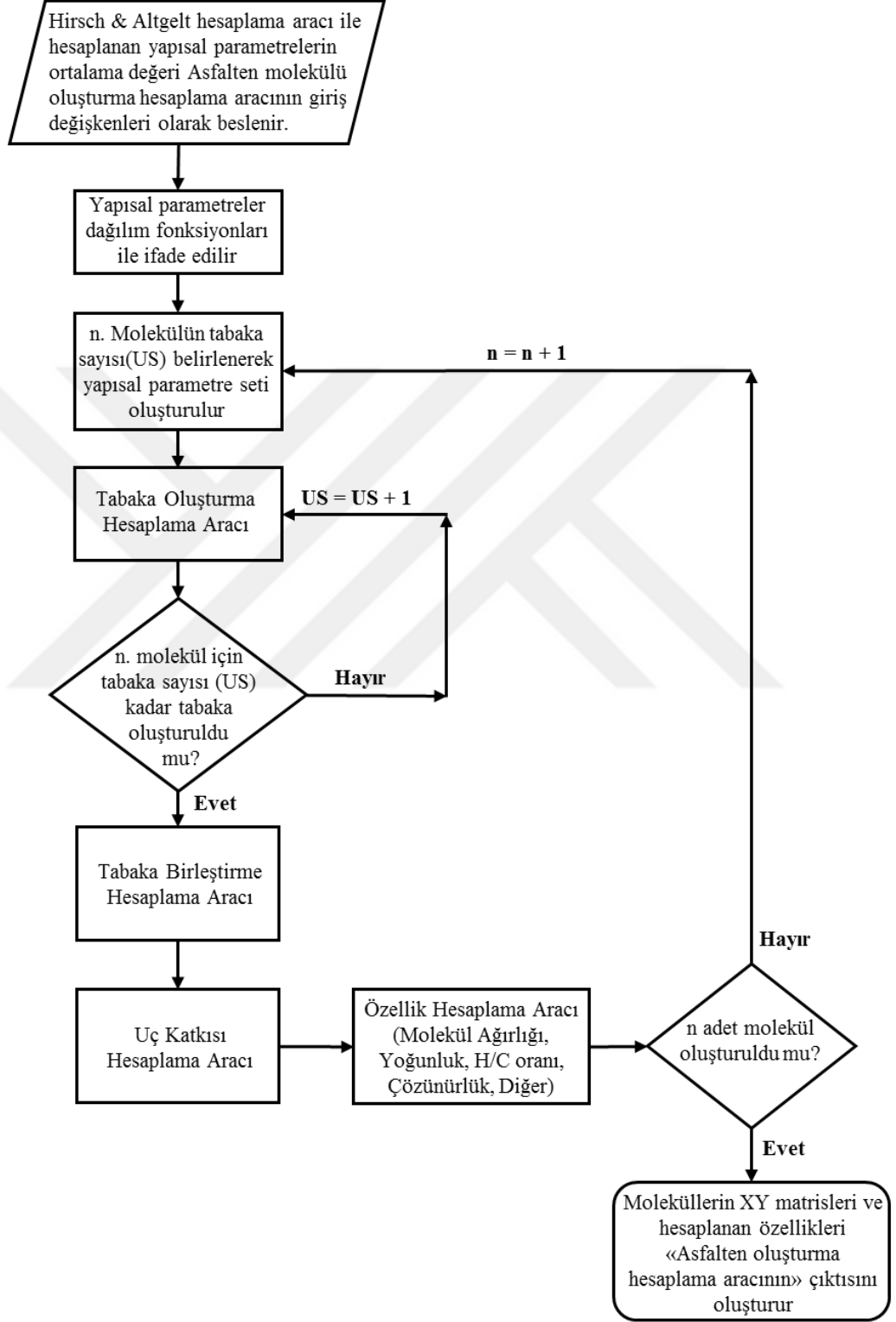
Yapısal parametreler gama dağılımları ile ifade edildikten sonra NUS parametresinin sayısal değerine göre Şekil 3.61’de verilen geliştirilmiş tabaka oluşturma yolağı çağırılır. Geliştirilmiş tabaka oluşturma yolağı, temelleri Şekil 2.5’de verilen sanal örnekleme

yöntemi ile yapısal parametre setini oluşturur. Bu işlem NUS parametresi ile verilen tabaka sayısına ulaşıncaya kadar devam eder. Oluşturulan molekül farklı tabakalardan oluşuyor ise ayrıntıları Şekil 3.62’de verilen tabaka birleştirme aracı kullanılarak oluşturulan sanal tabakalar birleştirilir.

Tabakalar birleştirildikten sonra ayrıntıları Şekil 3.63’da verilen uç katkısı belirleme aracı kullanılarak oluşturulan sanal molekülün içerdiği yapısal uçlar ve bu uçların tekrar sayıları belirlenir. Sanal moleküllerin sahip olduğu uçlar belirlendikten sonra, çeşitli uç katkısı yöntemleri kullanılarak molekülün sahip olduğu özellikler hesaplanabilir. Bu amaçla geliştirilen ve ayrıntılı olarak Şekil 3.64’da verilen özellik belirleme aracı kullanılır.

Yukarıda ifade edilen işlemler tekrar edilerek istenilen sayıda sanal molekül oluşturulabilir. Sanal moleküllerin oluşturulmasında kullanılan yolak ayrıntılı olarak Şekil 3.60’da verilmiştir.

Asfalten Oluşturma Hesaplama Aracı



Şekil 3.60: Asfalten oluşturma hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.

3.8. GELİŞTİRİLMİŞ TABAKA OLUŞTURMA

Geliştirilmiş tabaka/molekül oluşturma yolağı (Şekil 3.61) sürece, mevcut molekül kütüphanesinde NAR ve RC parametrelerinin kombinasyonuna sahip bir molekül yapısı olup olmadığını kontrol etmekle başlar. İlgili molekül çekirdeği daha önce oluşturulmamışsa, yolak NAR'a dayalı rastgele çekirdek yapıları oluşturmaya başlar ve eş zamanlı olarak bu yapıların Hückel'in aromatiklik kuralına uyup uymadığını kontrol eder. Bu noktada, klasik tabaka oluşturma yolağı, olası her molekül çekirdeğinin katkısının aynı olduğunu kabul etmektedir. Fakat asfalten molekülünün atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) görüntülerinin eşit dağılmış yapılardan ziyade sıkışık yapıları gösterdiği bilinmektedir. Schuler ve arkadaşları tarafından, AFM ve STM görüntülerine dayanan bir çalışmada asfalten molekülü için önerilen yapıların RC değerleri 0,2 ile 1 arasında değiştiği ve beşten fazla halkaya sahip olan molekül çekirdeklerinin ise halka sıklığı değerinin 0,6 olduğu görülmüştür[58]. Bu bilgilere dayanılarak halka sıklığı (RC), geliştirilen yolakta kontrol edilebilir bir parametre olarak kullanılmıştır. NAR'a dayalı rasgele oluşturulmuş çekirdek yapılarının halka sıklığı (RC) parametresini karşılamadığı sürece, yolak rastgele çekirdek yapıları üretmeye devam eder. RC değeri karşılandığında, yolak yapıyı molekül kütüphanesine kaydeder ve molekül yapısını inşa etmeye devam eder.

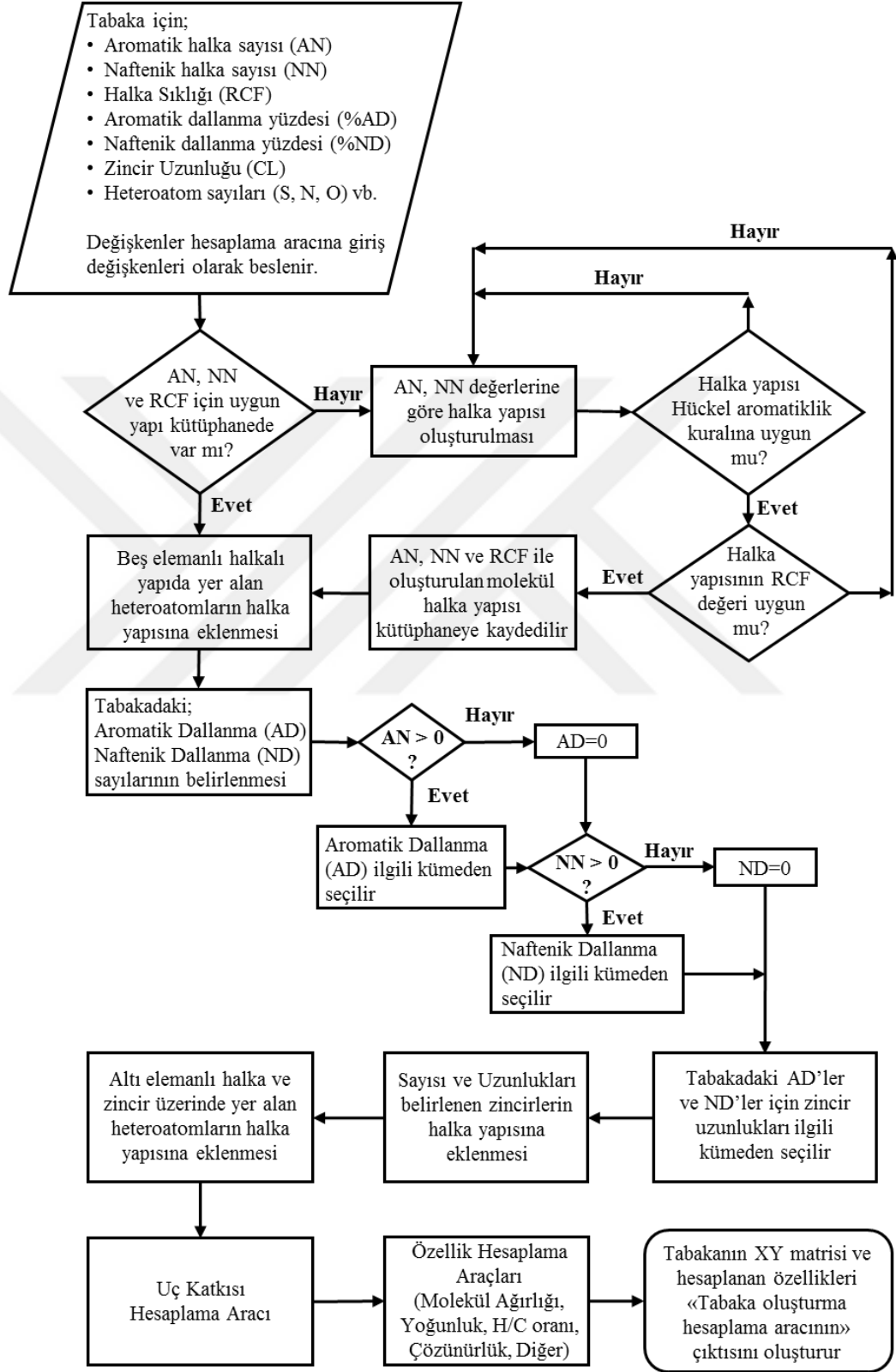
Aromatik çekirdek yapısı oluşturulduktan sonra naftenik halkalar, NNR ve NRN parametrelerine dayanılarak çekirdeğin yapısına eklenir. Naftenik halkaların yerleştirme konumlarının kararı klasik tabaka oluşturma yolağından farklıdır. Klasik yolak, naftenik halkaları aromatik çekirdeğin etrafına rasgele yerleştirirken, geliştirilmiş tabaka oluşturma yolağı uygun konumları (aromatik veya naftenik komşulukları) NRN parametresine bağlı olarak belirler. Daha sonra yolak, beş elemanlı heteroaromatik yapıları (Tiyofenik ve Pirolik) oluşturulan halka yapısının uygun konumlarına yerleştirir.

Polisiklik yalın çekirdeğin oluşturulması tamamlandığında, yolak dış aromatik ve naftenik karbon atomlarının sayısını, sahip olabilecekleri yan dal sayılarını belirlemek amacıyla sırasıyla SCA ve SCN ile çarpar. Bu noktada, yolak BM parametresi ile kontrol edilen benzilik metil grupları için belirli bir miktarda alkilaromatik bağlantı noktasını rezerve etmektedir. Bu alkilaromatik ve alkil-naftenik zincirlerin her birinin uzunluğu SCL dağılımından sanal örnekleme ile belirlenmektedir. Klasik yolak zincirler üzerinde

dallanma olmadığını varsayarken geliştirilen tabaka oluşturma yolağı, MBC parametresine bağı olarak zincirler üzerinde metil dallanmaları eklemektedir. Ardından, bu alkilaromatik, alkilnaftenik ve benzil metil zincirler, polisiklik çekirdeğin ilgili dış karbonlarına bağlanır.

Geriye kalan heteroatomlar yapıya SP, NP, OP ve önceden tanımlanmış kurallara bağı olarak eklenir. Örneğin, bir azot atomu piridinik yapı oluşturmak üzere altı elemanlı bir aromatik halkanın rastgele bir dış karbon atomuyla değiştirilir. Benzer şekilde, bir kükürt atomu bir sülfür formu elde etmek için bir yan zincirin rasgele bir karbon atomuyla değiştirilir. Fenolik ve kuinonik yapılar, dış aromatik karbon atomlarına -OH ve =O fonksiyonel uçları ekleyerek oluşturulurken, karboksilik oksijen formu, -COOH fonksiyonel ucunun rastgele belirlenen alkil zincirlerin sonuna eklenerek üretilir.

Tabaka Oluşturma Hesaplama Aracı



Şekil 3.61: Tabaka/Molekül oluşturma hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.

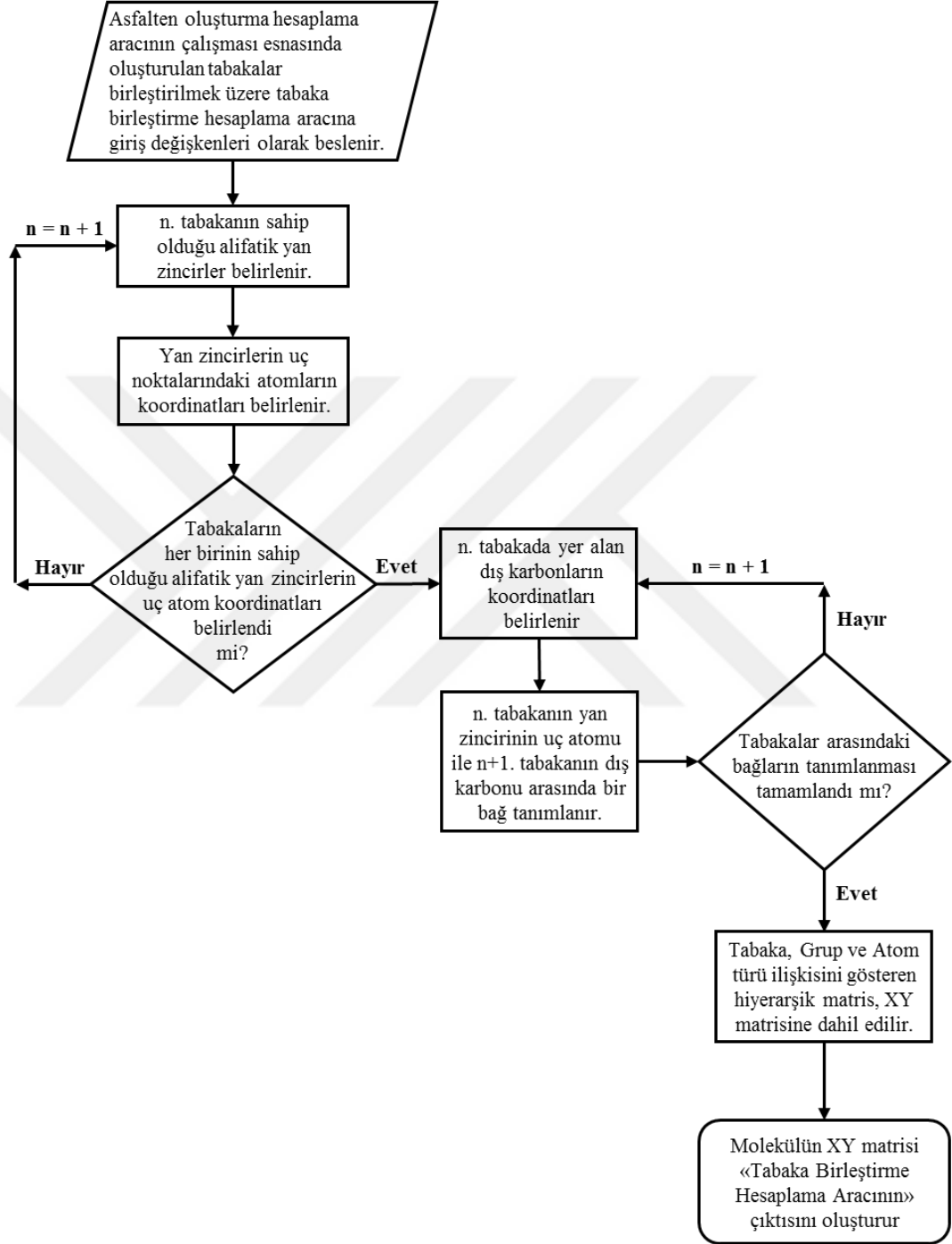
3.9. TABAKALARIN BİRLEŞTİRİLMESİ

NUS parametresinin sayısal değeri 1'den büyükse, oluşturulacak sanal molekül birden fazla birim tabaka içermektedir. Bu gibi durumlarda tabaka oluşturma yolağı NUS parametresinin sayısal değeri kadar çalıştırılır. Tüm tabakalar üretildiğinde, her bir tabakanın rastgele bir terminal alifatik zinciri köprü zinciri olarak seçilir ve tüm tabaka bu köprü zincirleri ile takımda tipi asfaltan molekülleri oluşturmak üzere birbirine bağlanır.

Bu süreçte her bir tabaka oluşturulduktan sonra Şekil 3.62'de verilen tabaka birleştirme hesaplama aracına giriş değişkenleri olarak beslenir. Geliştirilen yolak ile tabakanın sahip olduğu bütün terminal uçlar belirlenir. Bu terminal uçlardaki atomların koordinatları belirlenir ve kaydedilir. Ardından her bir tabakanın sahip olduğu aromatik ve naftenik dış karbon atomları belirlenir. Belirlenen bu dış karbon atomlarının koordinatları da terminal karbon atomlarınıninki gibi belirlenir ve kaydedilir.

Bütün tabakaların terminal ve dış karbon atomlarının koordinatları belirlendikten sonra yolak sırayla bir tabakanın terminal karbonu ile diğer tabakanın dış karbonlarından biri arasından bir bağ tanımlar. Bu işlem bütün tabakaları birbiri ile bağlanana kadar devam eder. Tabakaların arasındaki bağlantı sağlandıktan sonra tabakalardan oluşan büyük yapının atom – bağ tabloları ve XY matrisi kaydedilir. Bu sayede ayrı ayrı oluşturulan moleküller aralarında yeni bağlar oluşturularak tek bir yapı haline getirilmiş olur.

Tabaka Birleştirme Hesaplama Aracı



şekil 3.62: Tabaka birleştirme hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.

3.10. UÇ KATKISI HESAPLAMA

Oluşturulan sanal moleküllerin özelliklerinin belirlenmesi için uç katkısı yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler önceki kısımlarda da belirtildiği gibi moleküllerin sahip olduğu yapısal uçlara ve sayılarına ihtiyaç duymaktadır. Bir başka deyişle uç katkısı yöntemleri kullanılarak molekül özelliklerinin hesaplanabilmesi için molekülün sahip olduğu atomların, türüne, komşu atomlarla yaptıkları bağlara ve sayılarına göre sınıflandırılması gerekmektedir.

Moleküllerin içerdiği atom türlerine, komşu atomlara ve bağ sayılarına göre tanımlanan yapısal uçlar Tablo 3.20 – Tablo 3.25’de verilmiştir. Tablolarda tanımlanan yapısal uçların belirlenmesi için kullanılan örnek Matlab yazılımları ise Şekil 3.47 – Şekil 3.55’de verilmiştir.

Bu kısımda ise ayrıntılı yolağı Şekil 3.63’da verilen uç katkısı hesaplama aracı üzerinde durulmuştur. Sanal moleküller oluşturulduktan sonra her bir molekül XY bağlantı tablolarıyla ifade edilmektedir. Bu tablolar atomların türleri, bağ yaptığı atomlar ve bağ sayıları bilgilerini içermektedir. Şekil 3.35’da benzen ve naftalin molekülleri için örnek XY bağlantı tabloları verilmiştir. Uç katkısı hesaplama aracı bu XY tablolarını kullanarak Şekil 3.47 – Şekil 3.55’de verilen sorguları aracılığı ile molekülün içerdiği farklı yapısal uçları ve tekrar sayılarını belirlemektedir.

Yapısal uçların belirlenmesi amacıyla öncelikle XY matrisinde yer alan her bir atomun hidrojen atomları dışında sahip olduğu toplam bağ sayıları (TBS) belirlenir. Sonraki adımda ise XY matrisinde yer alan atomların, her bir atom ile yaptığı bağ sayıları (HBAİYBS) belirlenir. Bir sonraki basamakta her bir atomun bağlı olduğu atomların grupları (BOAG) belirlenir. Örneğin grup numarası olarak aromatik halkalara 11, naftenik halkalara 33 verilmiştir. Bağlı olunan atomların grup numaraları belirlendikten sonra her bir atomun bağlı olduğu atomların numaraları (BOAN) belirlenir. Karbon, azot, oksijen ve kükürt atomları sırasıyla 6, 7, 8 ve 16 numaraları ile ifade edilmiştir.

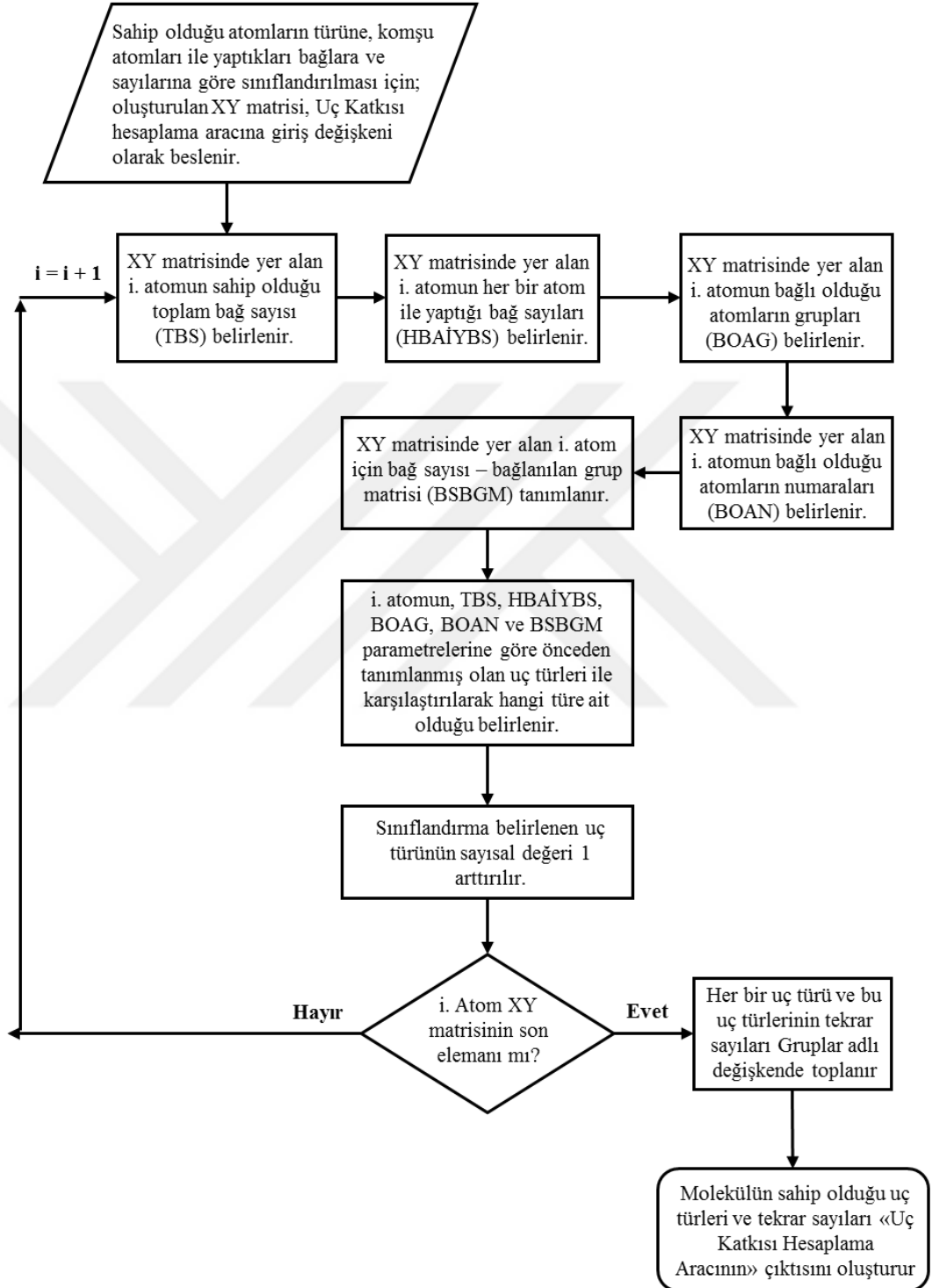
Yukarıda adı geçen HBAİYBS, BOAG ve BOAN değişkenleri belirlendikten sonra sorgulama işlemlerine geçilmeden önce bu değişkenler bağ sayısı – bağlanan grup matrisi (BSBGM) altında birleştirilir.

Molekölü oluşturan her bir atom için bu işlemler tekrarlandıktan sonra, örnekleri Şekil 3.47 – Şekil 3.55’de verilen sorgulama döngüleri ile her bir atomun Tablo 3.20 – Tablo 3.25’de verilen yapısal uç gruplardan hangisine ait olduğu belirlenir. Bu süreçte birden fazla atom aynı yapısal uç grup içerisinde yer alabilir. Bu durumda ilgili grup içeresine eklenen her bir atom için ilgili uç grubun sayısal değeri 1 arttırılır. Bu sayede yapısal uç gruplarının tekrar sayıları bulunmuş olur.

Yukarıda ifade edilen süreç molekülü oluşturan her bir atom için tekrar edilir. Molekülde tanımlı olan son atomun da ait olduğu yapısal uç grup belirlendikten sonra her bir yapısal uç türü ve tekrar sayıları Gruplar adı verilen bir değişken altında toplanır. Gruplar değişkeni uç katkısı hesaplama aracının çıktısını oluşturur.

Gruplar değişkeni ve önceki kısımlarda ayrıntılı olarak üzerinde durulan uç katkısı hesaplama yöntemleri kullanılarak oluşturulan her bir molekülün sahip olduğu belirli özellikler hesaplanabilir. Yapısal özellik belirleme aracı için ayrıntılı yolak Şekil 3.64’da verilmiştir.

Uç Katkısı Hesaplama Aracı



Şekil 3.63: Uç katkısı hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.

3.11. ÖZELLİK BELİRLEME (HESAPLAMA)

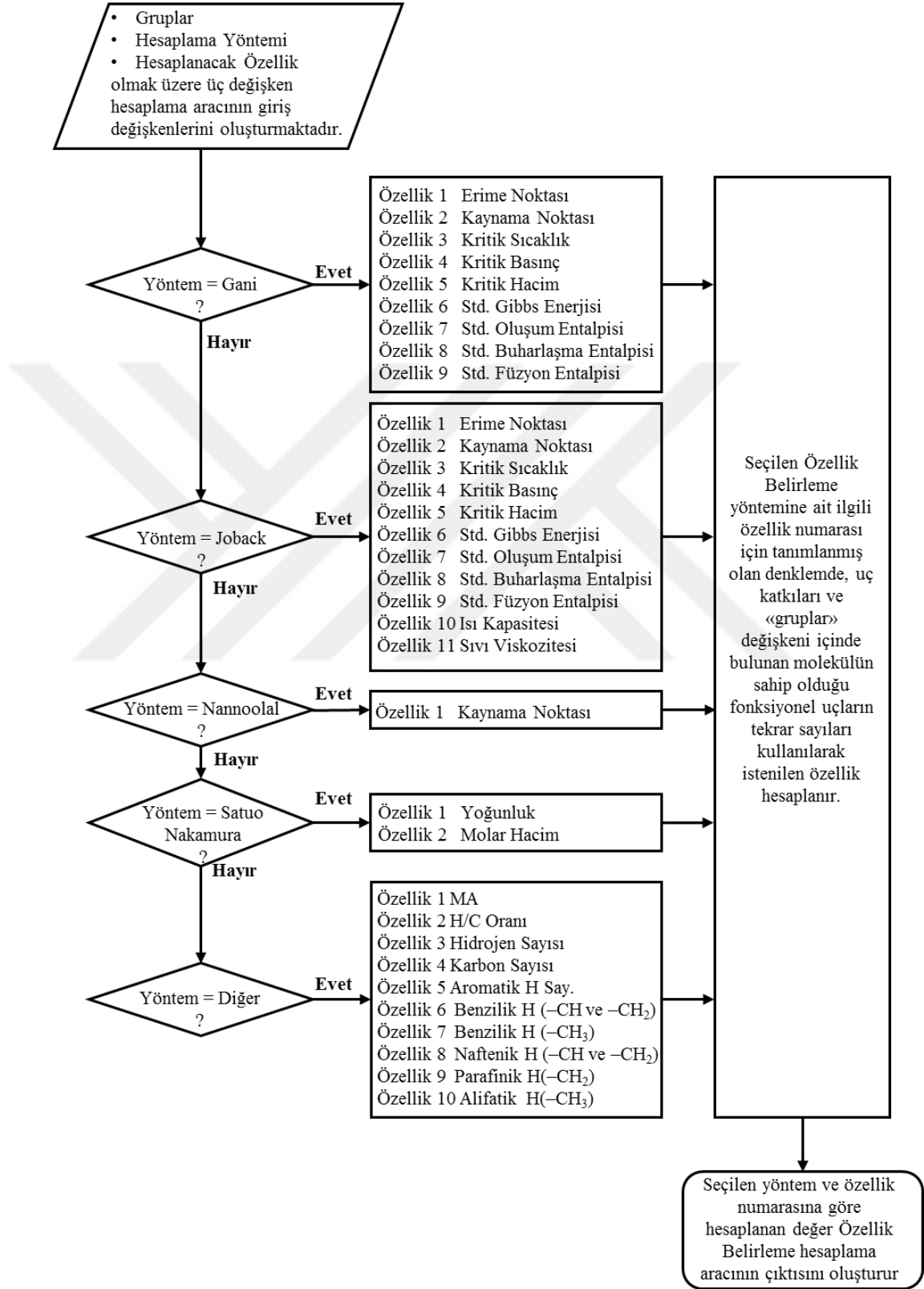
Moleküllerin özelliklerinin belirlenmesi, sanal molekül oluşturma yolağının son adımı olmakla birlikte en sık kullanılan hesaplama aracıdır. Oluşturulan her bir sanal molekülün erime noktası, kaynama noktası, kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim, std. Gibbs enerjisi, std. oluşum entalpisi, std. buharlaşma entalpisi, std. füzyon entalpisi, ısı kapasitesi ve sıvı viskozitesi gibi temel özellikleri uç katkısı yöntemleri kullanılarak hesaplanabilmektedir. Bu özelliklerin tamamı Joback yöntemi kullanılarak hesaplanabilirken, Gani yöntemiyle ısı kapasitesi ve sıvı viskozitesi hesaplanamamaktadır. Nannoolal yöntemi ise yalnızca kaynama noktalarının hesaplanmasında kullanılabilmektedir. İlerleyen kısımlarda adı geçen bu yöntemlerin oluşturulan molekül kütüphanesi kullanılarak sapma değerleri incelenmiştir.

Yukarıda sayılan özellikler dışında oluşturulan sanal moleküllerin yoğunluk ve molar hacimleri de Satuo yöntemiyle hesaplanabilmektedir. Satuo yöntemi doğrudan belirli uç grupları kullanarak yoğunluk ve molar hacim hesaplaması yapılmasına olanak sunmaktadır. Yoğunluk ve molar hacimler önceki bölümlerde adı geçen SRK ve PR gibi hal eşitlikleri kullanılarak da hesaplanabilmektedir. Bu durumda öncelikle hal eşitliğinde kullanılması gereken kritik özellikler uç katkısı yöntemleri ile belirlenmekte ardından hal eşitlikleri kullanılarak yoğunluk ve molar hacim değerleri hesaplanabilmektedir.

Uç katkısı yöntemleri kullanılmadan doğrudan molekülün yapısı kullanılarak hesaplanabilecek özellikler de bu hesaplama aracı kullanılarak hesaplanabilmektedir. Molekül ağırlığı, H/C oranı, karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen sayıları bu özelliklerdendir. Molekül yapısı kullanılarak ayrıca molekülün içerdiği hidrojen tipleri de belirlenebilmektedir. Bu sayede molekülün proton nmr dağılımı da öngörülebilir. Aromatik, benzilik ($-CH$ ve $-CH_2$), benzilik ($-CH_3$), naftenik, parafinik ve alifatik hidrojen sayıları ve yüzdeleri bu hesaplama aracı ile hesaplanabilir.

Şekil 3.64'da ayrıntılı olarak verilen özellik hesaplama aracı, Şekil 3.63'da verilen uç katkısı hesaplama aracının oluşturduğu Gruplar adlı değişkeni ve uç katkısı yöntemlerini kullanarak moleküllerin çeşitli özelliklerini hesaplamakta kullanılmaktadır.

Özellik Belirleme Hesaplama Aracı



Şekil 3.64: Özellik belirleme hesaplama aracında kullanılan ayrıntılı yolak.

3.12. YAPISAL PARAMETRE SETİ ENİYİLEŞTİRMESİ

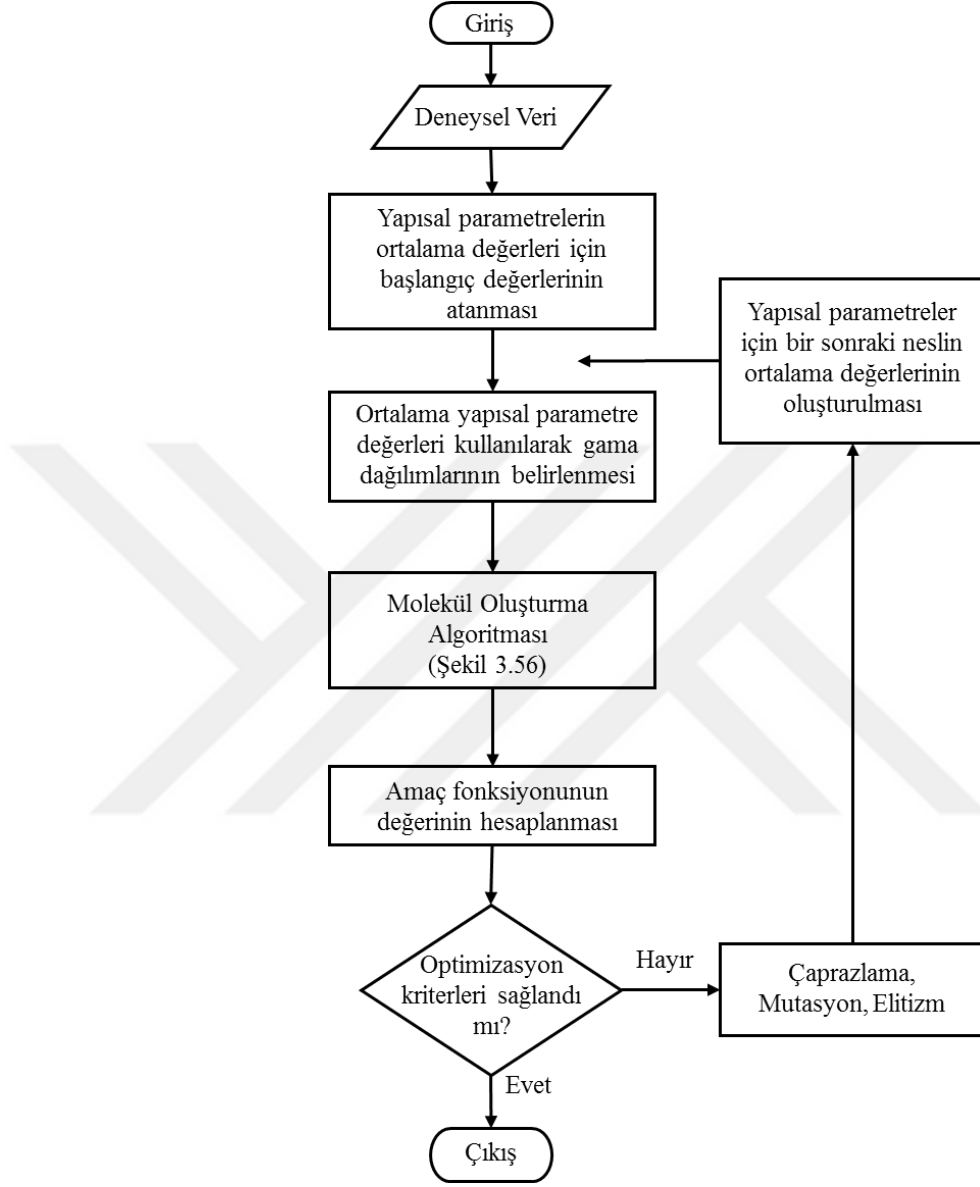
Tanımlanan yapısal parametrelerin birleşimi, modelinin başarımını belirlemektedir. Yoğunluk, H/C oranı, kaynama noktası dağılımı gibi üretilen karışımla ilgili tüm hesaplamalar temel olarak bu parametrelerin değerlerine dayanmaktadır. Bu parametrelerin en iyi birleşimini bulmak için bir en iyileştirme yolağı kullanılmıştır. Şekil 3.60'da verilen molekül oluşturma yolağı ve Şekil 3.65'de verilen genetik en iyileştirme yolağı kullanılarak parametre seti en iyileştirilir edilir.

En iyileştirme süreci, tanımlanmış parametre seti için rastgele bir başlangıç popülasyonu oluşturarak başlar ve daha sonra yolak yeni popülasyonlar dizisi oluşturur. Mevcut neslin üyelerinin amaç (fitness) fonksiyonu değerlerine dayanarak bir sonraki popülasyon oluşturulur. Popülasyonun her bir üyesinin amaç fonksiyonu değeri o üyenin puanını temsil eder. Bir üyenin puanı 0'a ne kadar yakınsa o üyenin istenilen çözüm olma olasılığı artmaktadır. Bu çalışmada kullanılan amaç fonksiyonu aşağıdaki genelleştirilmiş eşitlikle verilmiştir.

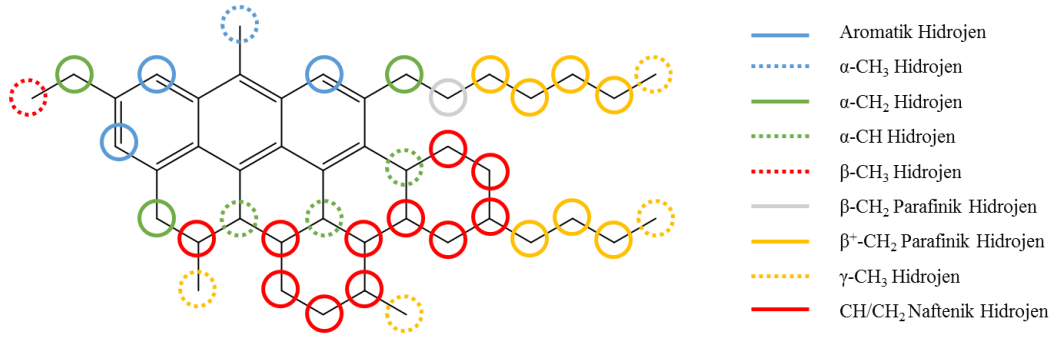
$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^{\#Veri} \left(\frac{Veri_i^{Deneyssel} - Veri_i^{Hesaplanan}}{Veri_i^{Deneyssel}} \right)^2} \quad (3.62)$$

Denklem 3.62'de veri, mevcut analitik verilerin sayısını ifade etmektedir. Bu çalışmada kullanılan verilen temel olarak, karbon, hidrojen azot, kükürt ve oksijen elementlerinin ağırlık yüzdelerini, ortalama molekül ağırlığını ve Şekil 3.66'de gösterilen farklı hidrojen türlerinin yüzdelerini kapsamaktadır. Hidrojen türlerinin yüzdelerini elde etmek için ^1H -NMR spektrumları bölgelere ayrılmıştır[61]. Bu hidrojenlerin türleri ve ppm aralıkları Tablo 3.26'da verilmiştir.

Yapısal Parametre Seti Optimizasyonu



Şekil 3.65: Yapısal parametre setinin en iyileştirilmesinde kullanılan genetik yolak.



Şekil 3.66: Hidrojen türlerinin örnek molekül üzerinde gösterimi.

Popülasyon üyelerinin puanları değerlendirilir ve düşük puana sahip popülasyon üyelerinden bazıları ebeveyn olarak seçilir. Mevcut popülasyonun en düşük puana sahip üyeleri ise seçkin olarak belirlenerek gelecek popülasyona doğrudan aktarılır. Mevcut popülasyon, bir sonraki popülasyonu oluşturacak yeni üyeleri üretmek için kullanılır. Üç tür yeni üye vardır, birincisi, üyelerin mevcut nesillerde en düşük puanlara dayanılarak doğrudan doğruya yeni nesillere geçtiği seçkin üyelerdir. İkincisi çaprazlama üyeleridir, bu tür üyeler bir çift ebeveynin parametreleri birleştirilerek oluşturulur. Sonuncusu rastgele değişiklikler getirerek tek bir ebeveyninden üretilen mutasyon üyeleridir. GA, en iyileştirilmesi tanımlanan kriterlerden en az biri karşılanıncaya kadar yeni kuşaklar üretmeye devam etmektedir.

Tablo 3.26: Hidrojen tipleri ve ppm aralıkları.

Bölge	Aralık (ppm)	Proton tipi
1	6.40 – 9.00	Aromatik
2	2.40 – 3.40	α -CH, α -CH ₂
3	2.00 – 2.40	α -CH ₃
4	1.28 – 2.00	β -CH ₂ , CH/CH ₂ Naftenik
5	1.00 – 1.28	β -CH ₃ , β^+ -CH ₂ , Parafinik CH ₂
6	0.50 – 0.95	γ -CH ₃

3.13. YAPAY SİNİR AĞI KULLANARAK YAPISAL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Yapay sinir ağları, biyolojik sinir ağlarından esinlenerek geliştirilmiş makine öğrenme kabiliyetine sahip bilgi işlem araçlarıdır. Bu ağlar, ağ parametrelerini ayarlayarak belirli görevleri yerine getirmek üzere eğitilebilir. Sinir ağlarının temel avantajları, doğrusal olmayan modelleme ve genellemedir. Tipik bir sinir ağı, nöron görevi gören birbirine bağlı düğümlerden oluşur. Bir katmandaki nöron çıktısı belirli bir ağırlık ile sonraki katmandaki tüm nöronlara bağlanır. Öğrenme süreci doğrudan bu ağırlıkların belirlenmesiyle ilgilidir. Temel olarak ağ, yapısına bağlı olarak girdi ve ağırlıklara göre çıktıyı hesaplar. Bu ağırlıklar, ağ çıktıları ve bilinen hedefler arasındaki bir karşılaştırmaya dayalı olarak, istenen seviyede doğrulukla bilinen hedeflere uyana kadar ayarlanır.

Bu çalışma kapsamında ağır petrol kesimlerinin bilgisayar ortamında ifade edilmesi için çeşitli yapısal parametrelere dayanan bir model geliştirilmiştir. Bu modelin içerdiği yapısal parametrelerin sayısal değerleri değiştirilerek oluşturulan sanal moleküllerin, mevcut karmaşık karışımın deneysel olarak belirlenen özelliklerini yansıtması hedeflenmiştir. Bu amaca ulaşmak için yapısal parametrelerin en iyi değerlerinin bulunmasında önceki bölümlerde ayrıntılı olarak üzerinde durulan genetik en iyileştirme yaklaşımı kullanılmıştır. Genetik yaklaşım ile yapısal parametreler belirlenirken rasgele seçilen bir başlangıç popülasyonundan yola çıkılarak; mutasyon, çaprazlama ve seçim yolu izlenmiştir. Bu döngü içerisinde oluşturulan her bir nesilden, karmaşık karışımın deneysel verileri ile en iyi uyumu sağlayan yapısal parametre setleri seçilerek bir sonraki nesle aktarılmıştır. İzlenen bu yöntem ile karmaşık karışımları en iyi şekilde ifade eden yapısal parametre setleri belirlenmiştir.

Yukarıda ifade edilen süreç işlem yükü bakımından oldukça yoğundur. Bu yoğunluk karmaşık karışımı ifade etmek için kullanılan molekül sayısına bağlı olarak artmaktadır. Örnek olarak 10000 molekül ile ifade edilecek bir karışım için; günümüzde sıradan bir bilgisayar kullanıldığında yapısal parametrelerin en iyi değerlerinin belirlenmesi yaklaşık olarak bir hafta sürmektedir. Uzun hesaplama süresi göz önünde bulundurulduğunda moleküler düzeyde modellemenin pratikte uygulanabilirliğinin düşük olduğu

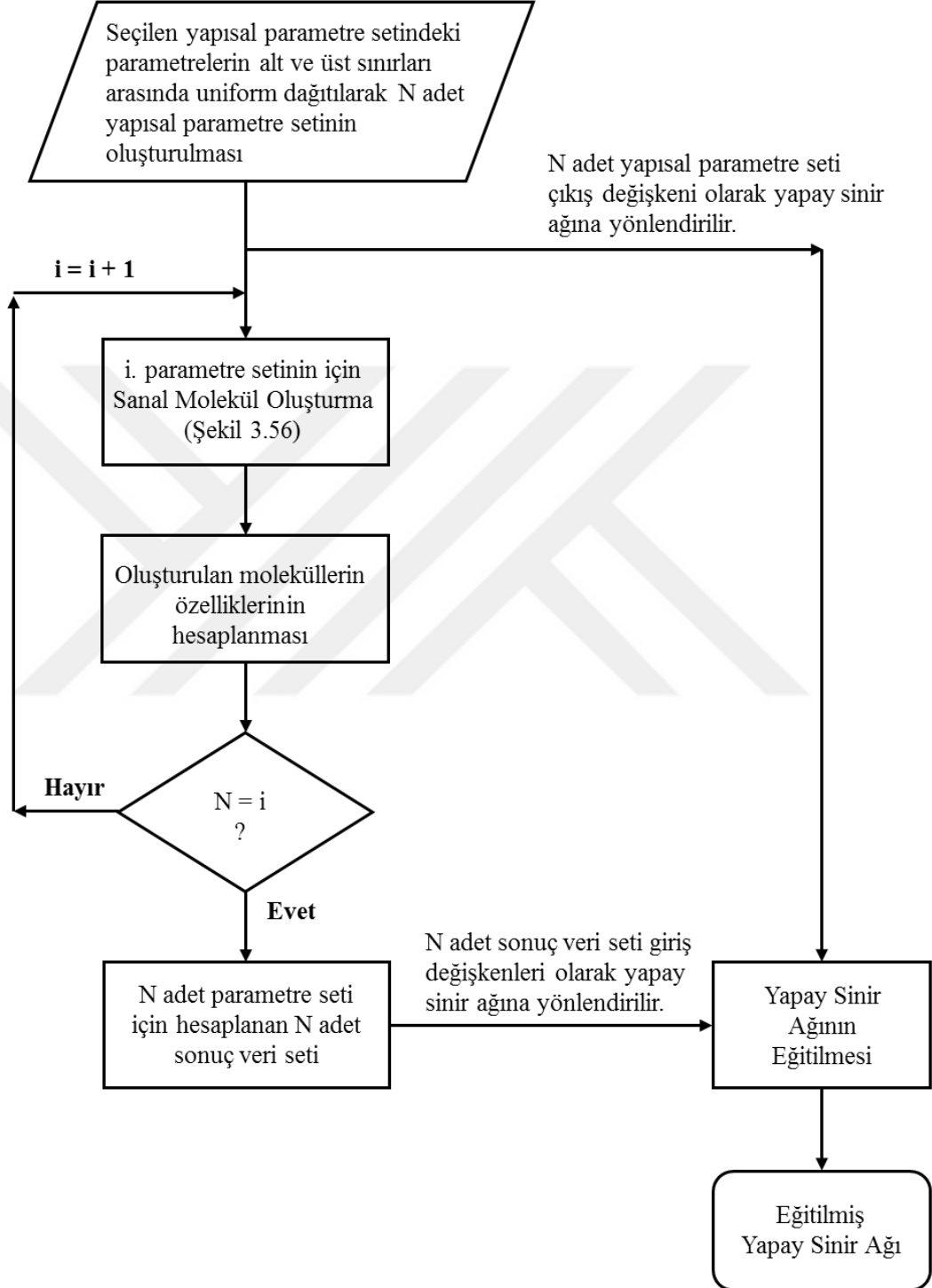
görülmektedir. Bu sorunun giderilmesi amacıyla yapısal parametrelerin çok daha kısa sürede belirlenmesi için yapay sinir ağlarının öğrenme yeteneğinden faydalanılmıştır.

Bu amaçla kullanılacak yapay sinir ağının bağımsız giriş ve bağımlı çıkış değerleri ile eğitilmesi gerekmektedir. Giriş değişkeni deneysel veriler, çıkış değişkeni ise yapısal parametrelerdir. Fakat yapay sinir ağının eğitilmesi için yeterli giriş ve çıkış verisinin temin edilmesi gerek pratik gerekse ekonomik açıdan mümkün görünmemektedir. Bu nedenle, giriş ve çıkış verileri iki farklı yolak kullanılarak elde edilmiştir.

Giriş ve çıkış verilerinin türetilmesinde kullanılan ilk yolak önceki bölümlerde ayrıntılı olarak üzerinde durulan sanal molekül oluşturma yolağının doğrudan kullanılmasına dayanmaktadır. Sanal molekül oluşturma yolağı belirli aralıklarda oluşturulan rastgele yapısal parametre setleri kullanılarak çalıştırılmış ve sonucunda elde edilen veriler (Ortalama molekül ağırlığı, element yüzdeleri, proton tipleri ve yüzdeleri) kaydedilmiştir. Rastgele yapısal parametre setlerine dayanan yolak “Yolak A” Şekil 3.67’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Her iki yolak için de 10000 adet parametre seti – sonuç verisi kullanılmıştır. Kullanılan veri setinin %70’i yapay sinir ağının eğitilmesi, %15’i test edilmesi ve geri kalan %15’i ise yapay sinir ağının doğrulanması için kullanılmıştır. Doğrulama veri kümesinin kullanılmasındaki amaç yapay sinir ağının verileri ezberleme eğilimi göstermesinin önüne geçilmesidir.

Yapay Sinir Ağı Eğitiminde kullanılan Yolak A



Şekil 3.67: Yapay sinir ağı eğitiminde kullanılan yolak A.

Yolak A'da izlenilen yol, temel olarak sanal molekül oluşturma yolağında kullanılan yapısal parametre setinin sahip olduğu tüm yapısal parametreler için tanımlanmış olan alt ve üst sınırlar arasında kalacak şekilde birer dağılım oluşturulmasıyla başlar. Her bir yapısal parametre seti için oluşturulan dağılımlardaki her bir eleman diğer yapısal parametrelerin elemanlarıyla birleştirilerek yapısal parametre setleri oluşturulur.

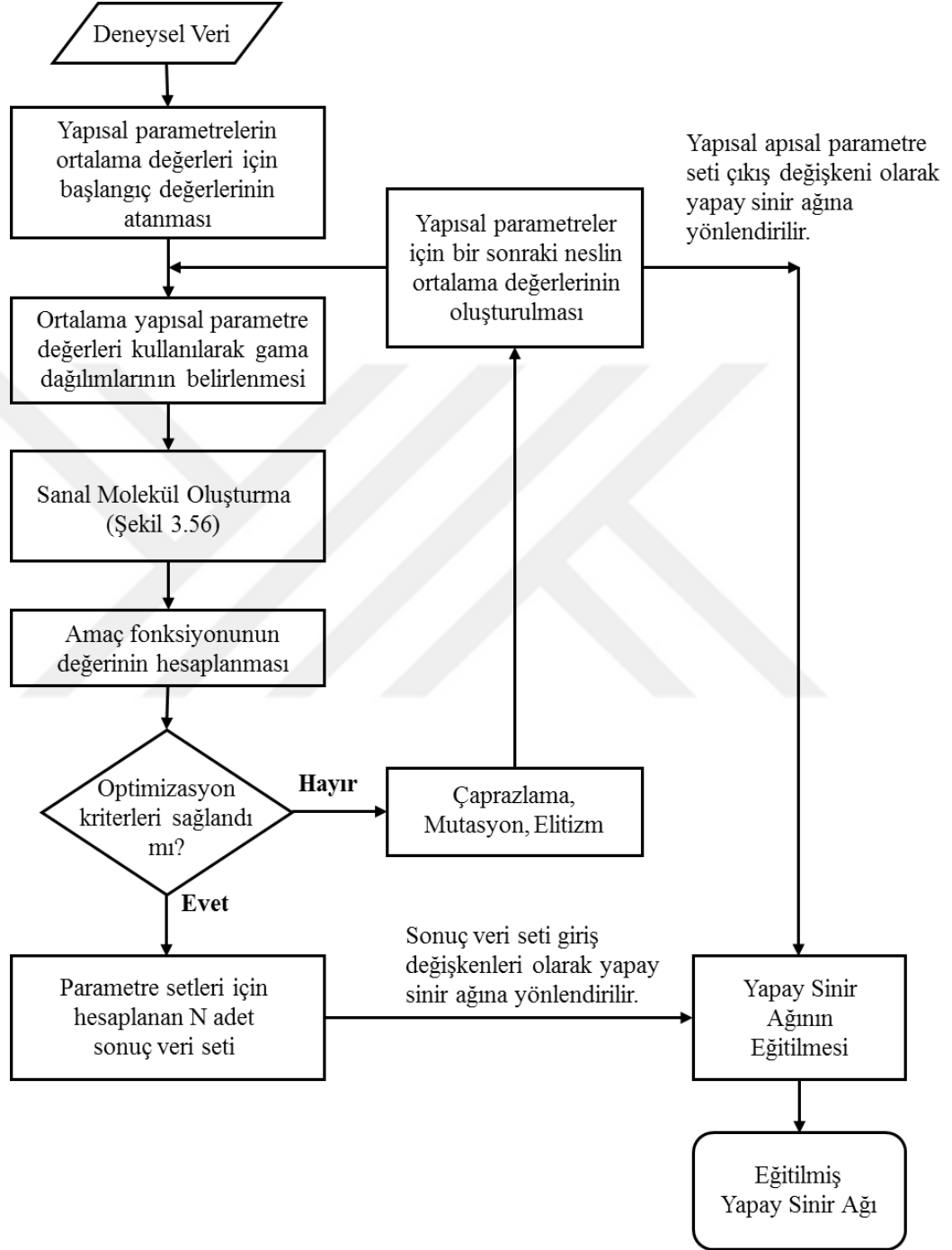
Ardından N ile ifade edilen sayıda yapısal parametre setlerinin ilki sanal molekül oluşturma yolağında kullanılır. Bu süreçte yapısal parametrelerin ortalama değerini içeren yapısal parametre setinde yer alan değerler kullanılarak her bir yapısal parametre için dağılımlar elde edilir ve sanal örnekleme yöntemiyle istenilen sayıda molekül oluşturulur.

Oluşturulan sanal moleküllerin ortalama molekül ağırlığı, karbon, hidrojen, kükürt, azot ve oksijen dağılımları ve hidrojen türü dağılımları hesaplanır. Böylece oluşturulan ilk yapısal parametre setinin temsil ettiği özellikler hesaplanmış olur. Benzer şekilde N . yapısal parametre setine kadar bütün parametre setlerine karşılık gelen molekül setleri oluşturularak yığın özellikleri hesaplanır.

Bu sürecin sonunda oluşturulan N adet yapısal parametre setine karşılık olarak hesaplanan N adet özellik seti elde edilmiş olur. Oluşturulan N adet özellik seti yapay sinir ağı hesaplanama aracına giriş değişkeni olarak beslenirken, bu özellik setlerine karşılık gelen N adet yapısal parametre seti ise aynı hesaplama aracına çıkış değişkeni olarak beslenir.

Giriş ve çıkış veri setleri kullanılarak eğitilen yapay sinir ağı kaydedilir. Yapay sinir ağının eğitimi için kullanılmamış deneysel giriş veri setleri (deneysel sonuçlar) yapay sinir ağına beslenir ve çıkış parametreleri (yapısal parametre seti) hesaplanır. Yapay sinir ağından elde edilen ortalama yapısal parametre değerleri ile oluşturulan sanal moleküllerin yığın özellikleri deneysel sonuçlar ile kıyaslanarak eğitilen yapay sinir ağının uygunluğu değerlendirilir.

Yapay Sinir Ağı Eğitiminde kullanılan Yolak B



Şekil 3.68: Yapay sinir ağı eğitiminde kullanılan yolak B.

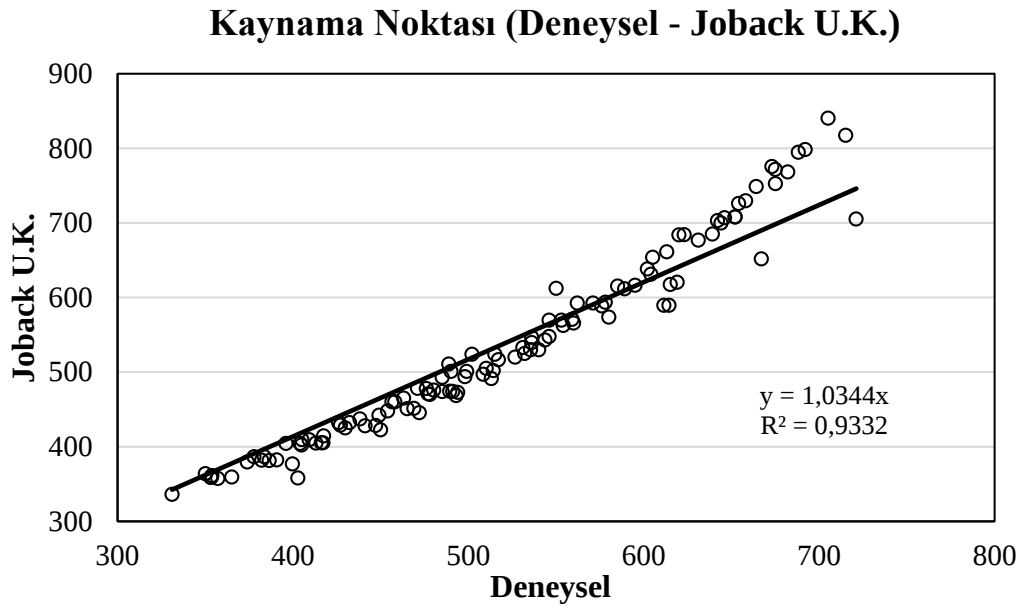
Yapay sinir ağı eğitimi için geliştirilen diğer yolak ise genetik en iyileştirme yolağına dayanmaktadır. Geliştirilen bu ikinci yolak Şekil 3.68'de verilmiştir. Yolak B'de izlenen yol Yolak A'da izlenen yoldan, yapay sinir ağı eğitiminde kullanılacak olan giriş ve çıkış değerlerinin belirlenmesi açısından farklılık göstermektedir. Yolak A'da yapay sinir ağının eğitiminde kullanılan çıkış değişkeni setlerinin elemanları olan ortalama molekül ağırlığı, karbon, hidrojen, kükürt, azot, oksijen ve hidrojen türü dağılımları, belli bir aralıkta dağılımlar ile oluşturulan giriş değişkeni setlerinin (yapısal parametre setleri), sanal molekül oluşturma aracı ile benzetiminin yapılmasıyla elde edilmektedir.

Yolak B'de ise deneysel veri kullanılarak genetik yolak ile yapısal parametre seti en iyileştirmesi yapılır. Yapısal parametrelerin ortalama değerleri için genetik yolak tarafından başlangıç değerleri atanır. Ardından her bir yapısal parametrenin ortalama değerleri kullanılarak ilgili yapısal parametre için gama dağılımları oluşturulur. Oluşturulan bu dağılımlar sanal molekül oluşturma aracına beslenerek ilgili yapısal parametre seti için yığın özellikleri (ortalama molekül ağırlığı, karbon, hidrojen, kükürt, azot ve oksijen dağılımları ve hidrojen türü dağılımları) hesaplanır. Bu aşamadan sonra her bir yapısal parametre seti için hesaplanan bu özellikler ile deneysel sonuçlar kıyaslanarak, popülasyonu oluşturan bütün yapısal parametre setleri için amaç fonksiyonu değeri hesaplanır. En iyileştirme koşulunun sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilir, eğer sağlanmamışsa amaç fonksiyonu değerlerine göre; çaprazlama, mutasyon ve seçkinlik yaklaşımları ile yeni yapısal parametre setleri oluşturulur. Süreç, en iyileştirme koşulları sağlanana kadar devam eder. Çaprazlama, mutasyon ve seçkinlik yaklaşımlarıyla türetilen her bir parametre seti için hesaplanan sonuç setleri kullanılarak yapay sinir ağı eğitilir. Giriş veri setleri (deneysel sonuçlar) eğitilmiş yapay sinir ağına beslenir ve çıkış parametreleri (yapısal parametre seti) hesaplanır. Yapay sinir ağı kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre seti ile oluşturulan sanal moleküllerin yığın özellikleri deneysel sonuçlar ile kıyaslanarak eğitilen yapay sinir ağının uygunluğu değerlendirilir.

4. BULGULAR

4.1. UÇ KATKI YÖNTEMLERİ

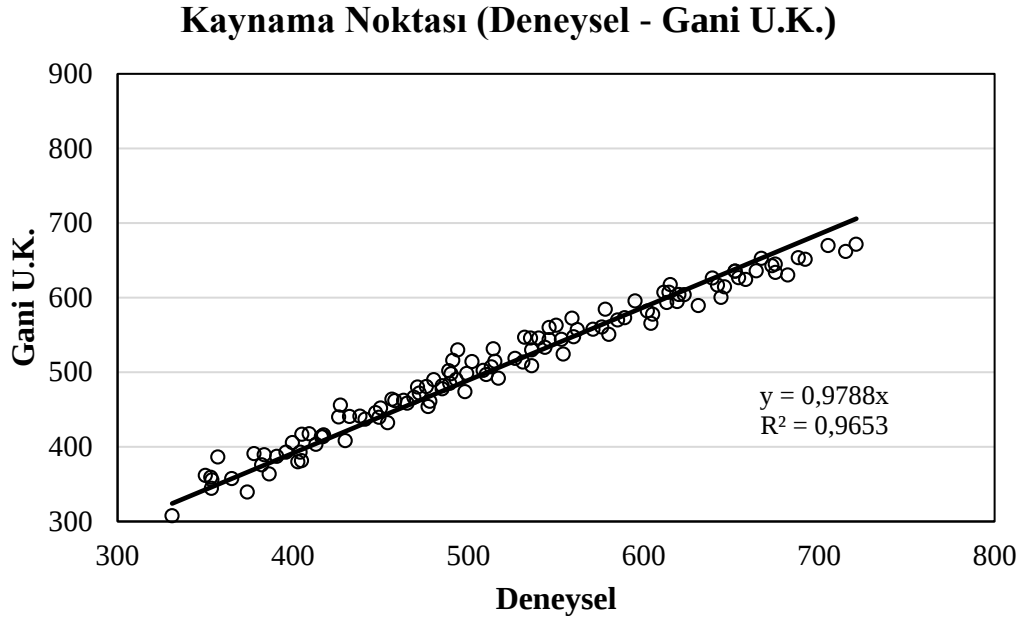
Önceki bölümlerde kaynaklarda yer alan bazı uç katkı yöntemleri üzerinde durulmuştur. Bu bölümde ise bu yöntemler hidrokarbon karışımları için en önemli özelliklerden olan normal kaynama ve erime noktaları açısından değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme için daha önce de bahsedilmiş olan bir bileşik kütüphanesi kullanılmıştır. Joback ve Gani yöntemleri kullanılarak erime noktaları; Joback, Gani ve Nannoolal uç katkı yöntemleri ile kaynama noktaları hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler ilgili bileşiklerin kaynaklarda yer alan erime ve kaynama noktalarının deneysel değerleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 4.1: Kaynama noktaları için deneysel ve Joback U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

Joback yöntemi ile hesaplanan kaynama noktalarının deneysel değerleriyle kıyaslanması Şekil 4.1’de verilmiştir. Joback yöntemi ile hesaplanan kaynama noktaları ile deneysel kaynama noktaları arasında en küçük kareler yaklaşımı kullanılarak orijinden geçen bir doğru denklemi oluşturulmuş ve grafik üzerinde verilmiştir. Düz çizgi ile verilen bu

doğrunun belirlilik katsayısı (R^2) ise 0,93 olarak bulunmuştur. Düşük kaynama sıcaklıklarına sahip moleküllerin kaynama noktalarında eksi sapmalar gösteren Joback yöntemi yüksek kaynama sıcaklıklarına sahip moleküllerin kaynama noktalarının belirlenmesinde artı saplamalar göstermektedir.

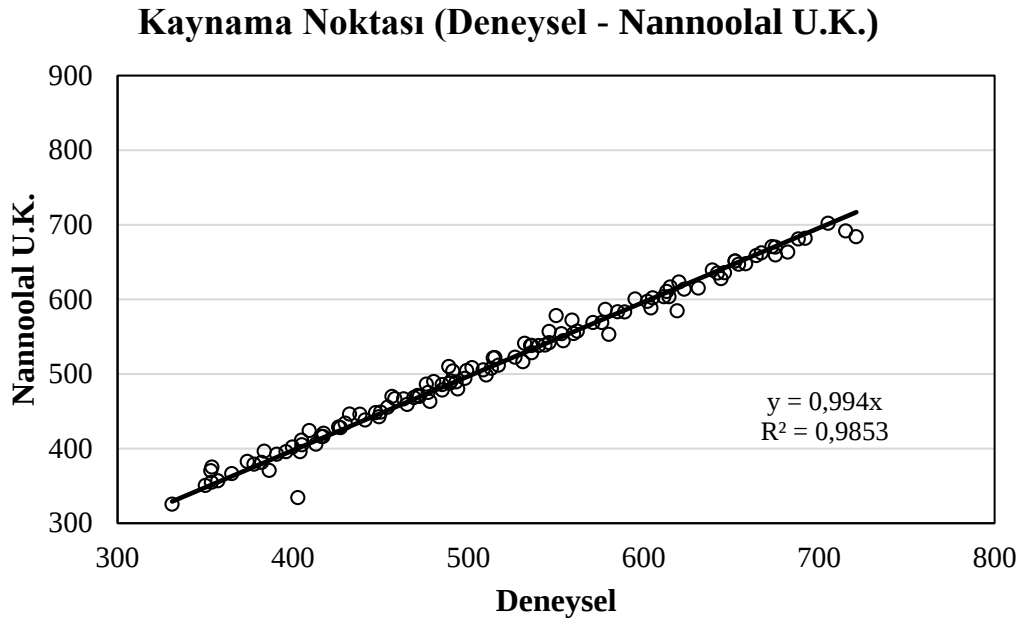


Şekil 4.2: Kaynama noktaları için deneySEL ve Gani U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

Belirlenen bileşik kütüphanesi için Gani yöntemi ile hesaplanan normal kaynama noktalarının, deneySEL kaynama noktalarıyla ilişkisi Şekil 4.2’de verilmiştir. Gani yöntemi ile Joback yöntemi karşılaştırıldığında Gani yönteminin ilk göze çarpan özelliği belirli sapmalar göstermesine rağmen bu sapmaların Joback yöntemindeki kadar belirgin olmamasıdır. DeneySEL kaynama noktaları ile Gani yöntemi kullanılarak hesaplanan kaynama noktaları arasında orijinden geçecek şekilde oluşturulan doğru ve bu doğrunun denklemi grafik üzerinde verilmiştir. Bu doğruya göre Joback yönteminin kaynama noktası 600 K’den büyük olan bileşikler için büyük artı sapmalar gösterirken, Gani metodunun bu sıcaklık değerinden sonra küçük eksi sapmalar gösterdiği söylenebilir. Belirlilik katsayısı (R^2) 0,96 olan Gani yöntemi ile hesaplanan kaynama noktalarının orijinden geçen doğru ile Joback yöntemine göre daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bir başka deyişle eksi sapmaların büyüklükleri artı sapmaların büyüklüklerine yakındır.

Şekil 4.2 incelendiğinde Gani yönteminde doğru ile kesişen veri noktalarının, Joback yönteminin değerlendirilmesinde kullanılan Şekil 4.1’de doğru ile kesişen veri noktalarından bariz şekilde daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum Gani metoduyla hesaplanan kaynama noktalarının deneysel kaynama noktalarına daha yakın olduğunu göstermektedir.

Gani metodunun kullanılan bileşik kütüphanesinde yer alan yüksek kaynama noktalı moleküllerin kaynama noktalarında küçük eksi sapmalar gösterdiği görülmektedir. Yüksek kaynama noktalı moleküllerde görülen bu eksi sapmalar Joback metodunda yüksek kaynama noktalı moleküllerde görülen güçlü artı sapmalarla kıyaslandığında daha az mutlak bağıl hata getirmektedir. Bu nedenle Gani metodunun yüksek kaynama noktasına sahip moleküller için Joback yöntemine göre daha doğru sonuçlar sunduğu söylenebilir.



Şekil 4.3: Kaynama noktaları için deneysel ve Nannoolal U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

Deneysel olarak belirlenmiş olan kaynama noktaları ile Nannoolal uç katkı yöntemi ile hesaplanan kaynama noktaları arasındaki ilişki Şekil 4.3’de verilmiştir. Nannoolal yöntemi ile hesaplanan kaynama noktası değerlerinin, Joback ve Gani yöntemleriyle

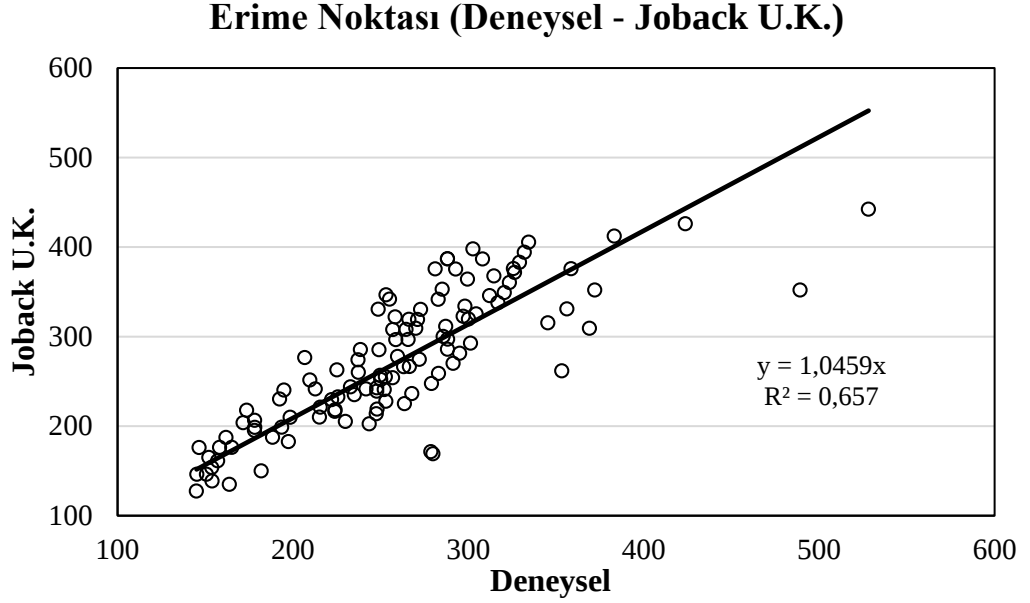
hesaplanan değerlere kıyasla deneysel olarak belirlenmiş olan kaynama noktası değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durum Nannoolal yöntemi ile hesaplanan ve deneysel kaynama noktası değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren orijinden geçecek şekilde çizilen bir doğru ile daha iyi anlaşılabilir. Şekil 4.3’de verilen bu doğru ve doğru denklemine göre Nannoolal uç katkı yönteminin Joback ve Gani yöntemlerine göre daha küçük hata değerleri sunduğu söylenebilir. Belirlilik katsayısı (R^2) 0,98 olan Nannoolal yöntemi ile hesaplanan kaynama noktalarının, Joback ve Gani yöntemlerine göre deneysel değerlere daha yakın oldukları görülmektedir. Bir başka deyişle kütüphanedeki bileşiklerin birçoğu için Nannoolal yöntemi ile hesaplanan kaynama noktaları deneysel kaynama noktalarına oldukça yakındır.

Sayısal olarak incelendiğinde Joback yöntemi için hesaplanan eğimin 1,0344 olduğu görülmektedir bu durum bu yöntem ile belirlenen kaynama noktası değerlerinin birçoğunun artı sapmalar göstereceğini ifade etmektedir. Benzer şekilde Gani ve Nannoolal yöntemleri için hesaplanan eğim değerlerinin sırasıyla 0,9788 ve 0,994 olduğu görülmektedir. Bu değerler göz önünde bulundurularak her iki yöntem ile belirlenen kaynama noktalarının deneysel kaynama noktalarını ile kıyaslandığında genellikle küçük eksi sapmalar göstereceği söylenebilir. Deneysel değerler ve uç katkı yöntemleri ile hesaplanan değerler arasındaki ilişkinin ne kadar güçlü olduğunun bir göstergesi olan belirlilik katsayıları açısından bir değerlendirme yapılacak olursa; kullanılan bileşik kütüphanesi için Nannoolal uç katkı yönteminin diğer yöntemlere göre deneysel yöntemlere daha yakın sonuçlar ürettiği söylenebilir. Bu durum Tablo 4.1’de verilen, uç katkı yöntemleriyle hesaplanan ve deneysel kaynama noktaları arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar(OMYH) incelendiğinde de görülmektedir.

Tablo 4.1: Uç katkı yöntemleriyle hesaplanan ve deneysel kaynama noktaları arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar.

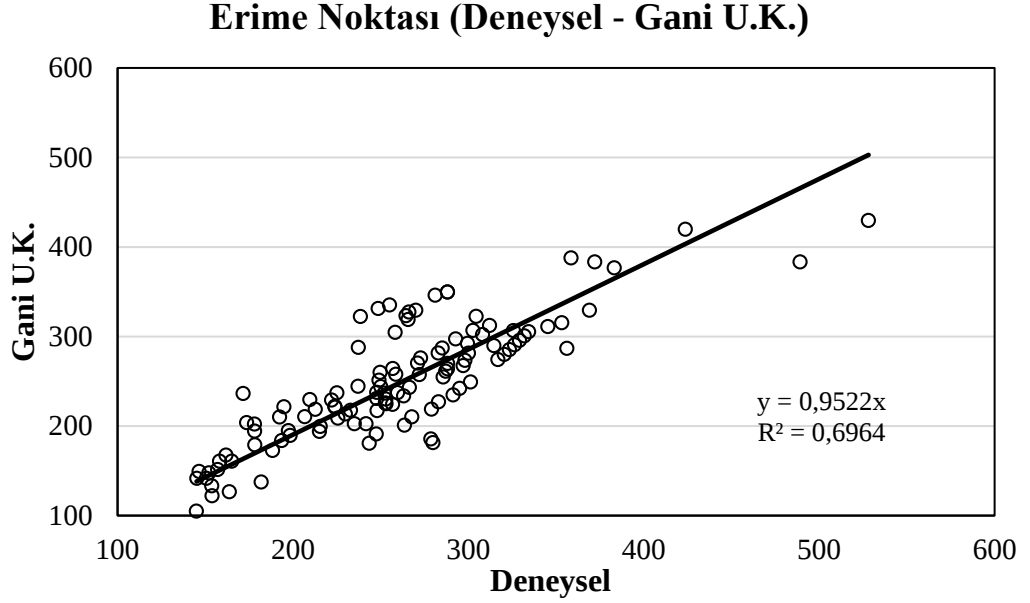
	Joback U.K.	Gani U.K.	Nannoolal U.K
OMYH	4,02	2,97	1,55

Uç katkı yöntemleri, kaynama noktası hesaplamalarına benzer şekilde, erime noktaları hesaplamaları ile de değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme için genel özellikleri Tablo 3.1’de verilen bileşik kütüphanesi kullanılmıştır. Joback ve Gani yöntemleri kullanılarak erime noktaları hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler ilgili bileşiklerin kaynaklarda yer alan deneysel erime noktaları ile kıyaslanmıştır.



Şekil 4.4: Erime noktaları için deneysel ve Joback U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

Joback yöntemiyle hesaplanan erime noktaları ile deneysel değerlerin kıyaslanması Şekil 4.4’de verilmiştir. Joback yöntemi ile hesaplanan erime noktaları ile deneysel erime noktaları arasındaki ilişkiyi göstermek amacıyla orijinden geçen bir doğru denklemi oluşturulmuş ve grafik üzerinde verilmiştir. Düz çizgi ile verilen bu doğrunun belirlilik katsayısı (R^2) ise 0,65 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5: Erime noktaları için deneyssel ve Gani U.K. yöntemi ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

Bileşik kütüphanesi için Gani yöntemi ile hesaplanan erime noktalarının, deneyssel erime noktalarıyla ilişkisi Şekil 4.5’de verilmiştir. Gani yöntemi ile Joback yöntemi karşılaştırıldığında; Gani yöntemi ile hesaplanan erime noktalarının gösterdiği sapmaların, Joback yöntemine göre daha az olduğu görülmektedir.

Deneyssel erime noktaları ile Gani yöntemi kullanılarak hesaplanan erime noktaları arasında orijinden geçecek şekilde oluşturulan doğru ve bu doğrunun denklemi grafik üzerinde verilmiştir. Bu doğru temel alınarak hesaplanan belirlilik katsayısı (R^2) 0,69 olan Gani yöntemi ile hesaplanan erime noktalarının, Joback yöntemine göre deneyssel değerlere daha yakın olduğu söylenebilir.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 birlikte incelendiğinde Gani yöntemi ile hesaplanan erime noktalarının, kayma değeri sıfır eğim değeri bir olan doğruya daha yakın oldukları görülmektedir. Bu durum Gani metoduyla hesaplanan erime noktalarının deneyssel erime noktalarına daha yakın olduğunun bir göstergesidir. Bu durum Tablo 4.2’de verilen, uç katkı yöntemleriyle hesaplanan ve deneyssel erime noktaları arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar(OMYH) incelendiğinde de görülmektedir.

Tablo 4.2: Uç katkı yöntemleriyle hesaplanan ve deneysel erime noktaları arasındaki ortalama mutlak yüzde hatalar.

	Joback U.K.	Gani U.K.
OMYH	12,92	11,22

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 birlikte incelendiğinde Joback ve Gani yöntemlerinin kaynama noktası hesaplamalarında, erime noktası hesaplamalarına göre daha başarılı oldukları görülmüştür.

4.2. YOĞUNLUK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Yoğunluk hesaplamalarında kullanılabilecek bazı yöntemler üzerinde önceki bölümlerde durulmuştur. Yöntemlerin değerlendirilmesi için oluşturulan bileşik kütüphanesindeki her bir molekülün yoğunlukları bu yöntemlerden uygun olanları ile hesaplanmıştır. Deneysel yoğunluk değerleri ile hesaplanan yoğunluk değerleri kıyaslanmıştır. Böylece hangi yoğunluk hesaplama yönteminin ya da yöntemlerinin bileşik kütüphanesinde yer alan moleküllerin yoğunluklarının hesaplanmasında daha başarılı olduğu belirlenmiştir.

Daha önceki kısımlarda da üzerinde durulduğu gibi hal eşitlikleri, bileşiklerin sıvı – buhar dengesine dayandığı için sıvı bileşiklerin molar hacimlerinin hesaplanmasında kullanılabilmektedir. Benze şekilde Yen-Woods yöntemi de sıvı bileşiklerin yoğunluklarının belirlenmesi için geliştirilen bir yöntemdir. Satou – Nemoto ve Satou – Nakamura yöntemleri bu açıdan diğer yöntemlerden ayrılmaktadır. Satou – Nemoto yöntemiyle heteroatom ve yoğun poliaromatik hidrokarbon içermeyen hidrokarbonların yoğunlukları hesaplanabilmektedir. Satau – Nakamura yöntemiyle ise heteroatom içermeyen fakat yoğun poliaromatik hidrokarbon içeren moleküllerin yoğunluk değerleri hesaplanabilmektedir.

Yoğunlukların hal eşitlikleriyle hesaplanmasında ihtiyaç duyulan kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik hacim değerlerinin belirlenmesinde kullanılan uç katkısı yöntemi de yoğunluk hesaplamalarını etkilemektedir. Bu etkinin büyüklükleri, Joback ve Gani uç katkısı yöntemleriyle hesaplanan kritik değerlerin farklı hal eşitliklerinde ve Yen-Woods yönteminde kullanılmasıyla belirlenmiştir. Bileşik kütüphanesinde yer alan tüm sıvı

bileşikler için hesaplanan yoğunlukların uç katkısı yöntemlerine göre, ortalama mutlak yüzde hataları ve belirlilik katsayıları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Uç katkısı yöntemlerinin hal eşitliği ve Yen – Woods yöntemi ile hesaplanan sıvı yoğunlukları üzerine etkisi.

	Joback		Gani	
	OMYH	R ²	OMYH	R ²
SRK	18,78	0,59	16,76	0,70
PR	10,25	0,58	8,42	0,68
T-VTSRK	6,87	0,89	6,51	0,83
T-VTPR	9,61	0,59	7,72	0,70
VTPR	3,28	0,91	3,76	0,88
Yen - Woods	2,65	0,94	3,74	0,89

Tablo 4.3 incelendiğinde farklı uç katkısı yöntemlerinin, farklı hal eşitlikleri ve Yen-Woods yöntemi için değişken değerler sunduğu görülmektedir. Joback yöntemi ile hesaplanan kritik parametreler kullanıldığında, V-VTSRK ve VTPR hal eşitlikleri ile Yen-Woods yöntemleri aracılığıyla hesaplanan yoğunluk değerleri deneysel veriler ile daha iyi uyum sağlamaktadır. Gani yöntemi ile hesaplanan kritik parametreler kullanıldığında ise; SRK, PR ve T-VTPR hal eşitlikleri aracılığıyla hesaplanan yoğunluk değerleri deneysel veriler ile daha iyi uyum sağlamaktadır. Bu farklılıklardan ötürü ilerleyen kısımlarda gerçekleştirilen hesaplamalarda, kullanılacak yoğunluk hesaplama yöntemine göre uç katkısı yönteminin seçilmesine karar verilmiştir.

Yoğunluk hesaplamasında kullanılan yöntemlerin önceki kısımlarda üstünde durulan bu farklılıklarından ötürü, benzer şartlar altında değerlendirilmeleri amacıyla bileşik kütüphanesindeki sıvı moleküller, heteroatom içeren ve heteroatom içermeyen

moleküller olarak iki kümeye ayrılmıştır. Tablo 4.4’de bu kümeler için farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin ortalama mutlak yüzde hataları (OMYH) ve belirlilik katsayıları(R^2) verilmiştir.

Tablo 4.4: Yöntemlerin oda koşullarında sıvı bileşiklerin yoğunluklarını hesaplamadaki başarıları.

Yöntem	Heteroatom içermeyen sıvı moleküller		Heteroatom içeren sıvı moleküller		Tüm Sıvı Moleküller	
	OMYH	R^2	OMYH	R^2	OMYH	R^2
SRK	16,72	0,58	16,93	0,96	16,76	0,70
PR	8,79	0,56	6,79	0,96	8,42	0,68
T-VTSRK	7,23	0,87	5,30	0,96	6,87	0,89
T-VTPR	8,18	0,58	5,67	0,96	7,72	0,70
VTPR	3,27	0,90	3,32	0,95	3,28	0,91
Yen-Woods	2,16	0,97	4,81	0,91	2,65	0,94
Satou Nemoto	1,31	0,99	19,34	0,92	4,66	0,85
Satou Nakamura	1,01	0,99	11,64	0,31	2,99	0,75

Tablo 4.4 incelendiğinde, heteroatom içermeyen sıvı bileşiklerin yoğunluklarının hesaplanmasında hal eşitliklerinin, diğer yöntemler kadar başarılı olmadıkları görülmüştür. Diğer bir deyişle ortalama mutlak yüzde hatalar ve belirlilik katsayıları açısından değerlendirildiğinde, Yen – Woods, Satou – Nemoto ve Satou – Nakamura yöntemleri ile hesaplanan yoğunluk değerlerinin, heteroatom içermeyen sıvı moleküller için, deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür.

Heteroatom içeren sıvı moleküllerin yoğunluklarının belirlenmesinde ise Satou – Nemoto ve Satou – Nakamura yöntemlerinin diğer yöntemlere göre yoğunluk hesaplamada daha başarısız oldukları görülmüştür. Ortalama mutlak yüzde hatalar ve belirlilik katsayıları bakımından, SRK dışındaki tüm hal eşitlikleri ile hesaplanan yoğunlukların, heteroatom içeren bileşikler için, deneysel sonuçlara daha yakın oldukları görülmüştür.

Tablo 4.4 tüm sıvı moleküller açısından incelendiğinde gerek ortalama mutlak yüzde hata gerekse belirlilik katsayıları açısından Yen-Woods yönteminin diğer yöntemlere göre sıvı moleküllerin yoğunluklarının hesaplanmasında daha başarılı olduğu görülmüştür.

Bileşik kütüphanesinde yer alan oda sıcaklığında katı halde olan bileşiklerin yoğunluklarının hesaplanmasında ise Satou – Nemoto ve Satou – Nakamura yöntemleri kullanılmıştır. Deneysel yoğunluk değerleri ile bu yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerleri arasındaki ilişki, ortalama mutlak yüzde hata (OMYH) ve belirlilik katsayısı ile Tablo 4.5’de verilmiştir.

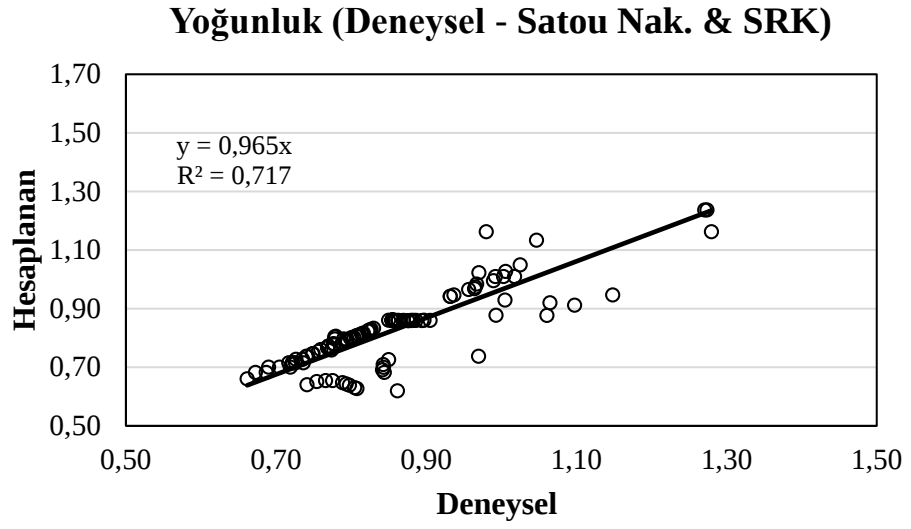
Tablo 4.5: Yöntemlerin oda koşullarında katı bileşiklerin yoğunluklarını hesaplamadaki başarıları.

Yöntem	OMYH	R ²
Satou – Nemoto	7,00	0,86
Satou - Nakamura	6,25	0,83

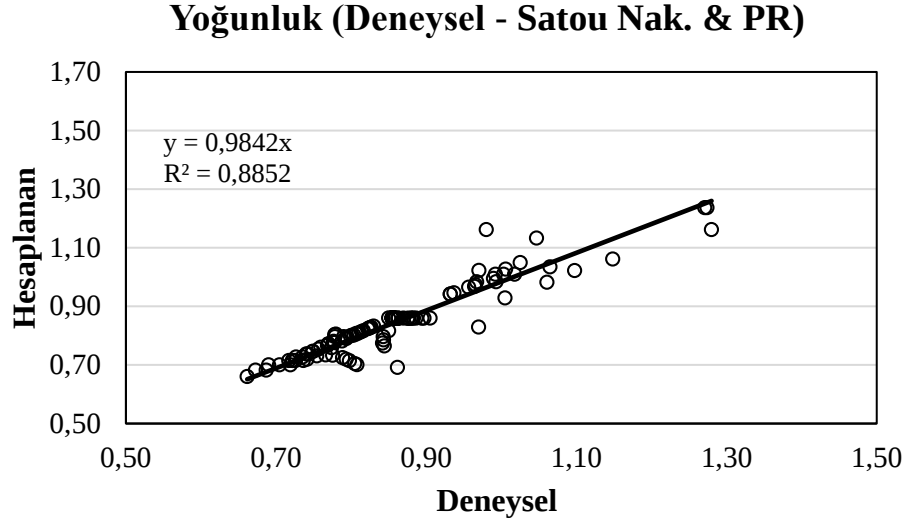
Bileşik kütüphanesinde yer alan bütün bileşikler için tek bir yoğunluk hesaplama yöntemi kullanılmasındansa, moleküllerin özelliklerine göre yöntem seçilmesiyle yoğunlukların daha başarılı bir şekilde hesaplanabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’deki veriler göz önünde bulundurularak, heteroatom içermeyen sıvı moleküllerin ve kondense çoklu aromatik halkalar içeren (kondense aromatik halkalar içeren moleküller oda sıcaklığında katı halde olduğu için hal eşitlikleri ve Yen-Woods yöntemiyle hesaplama yapılması uygun değildir) bileşiklerin yoğunluklarının hesaplanmasında Satou – Nakamura yönteminin kullanılması uygun görülmüştür. Heteroatom içeren ve kondense

çoklu aromatik halkalar içermeyen moleküllerin yoğunluklarının hesaplanması içinse hal eşitliklerinin kullanılması uygun görülmüştür.

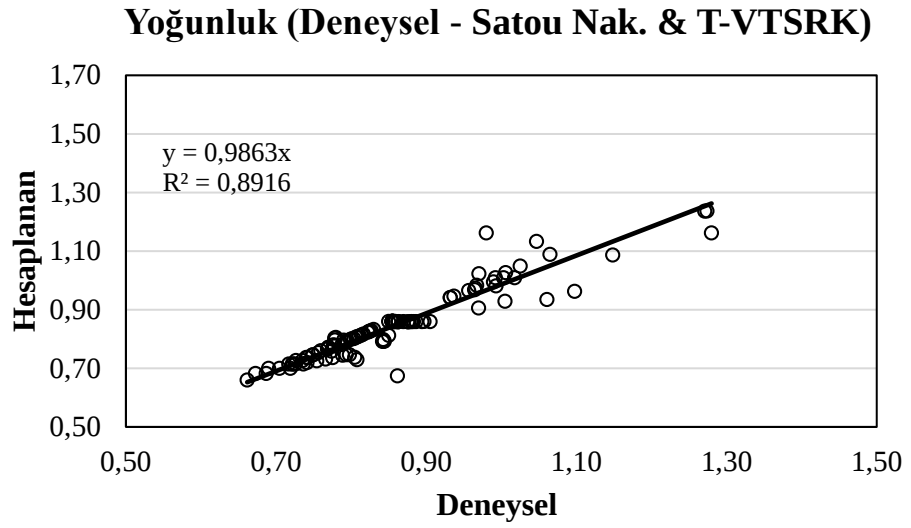
Bileşik kütüphanesinde yer alan bütün bileşiklerin yoğunlukları yukarıda tanımlanan koşullara göre hesaplanmıştır. Deneysel yoğunluk değerleri ile hesaplanan yoğunluk değerleri, Satou – Nakamura yöntemiyle birlikte kullanılan hal eşitliğine göre Şekil 4.6 - Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.6: Satou – Nakamura & SRK hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.

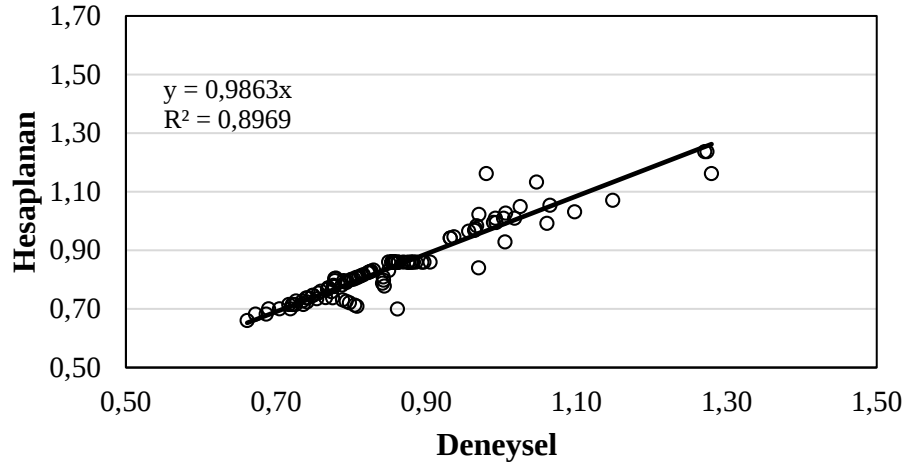


Şekil 4.7: Satou – Nakamura & PR hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.



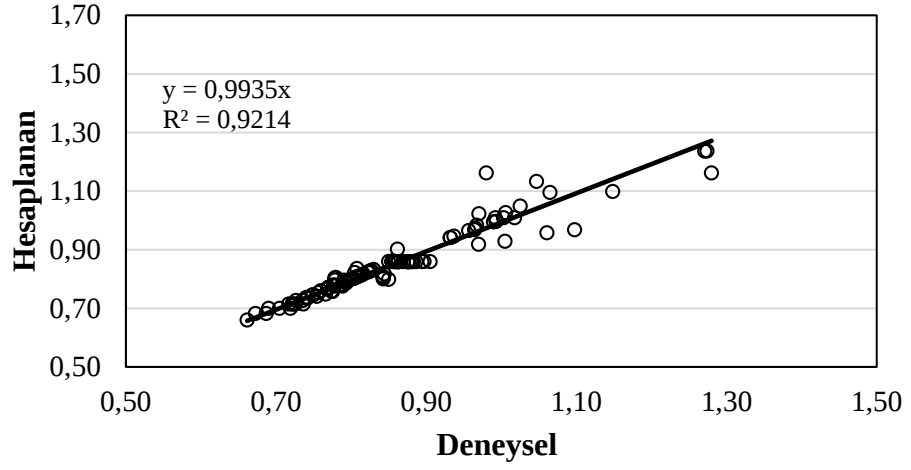
Şekil 4.8: Satou – Nakamura & T-VTSRK hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneysel değerlerle karşılaştırması.

Yoğunluk (Deneyssel - Satou Nak. & T-VTPR)

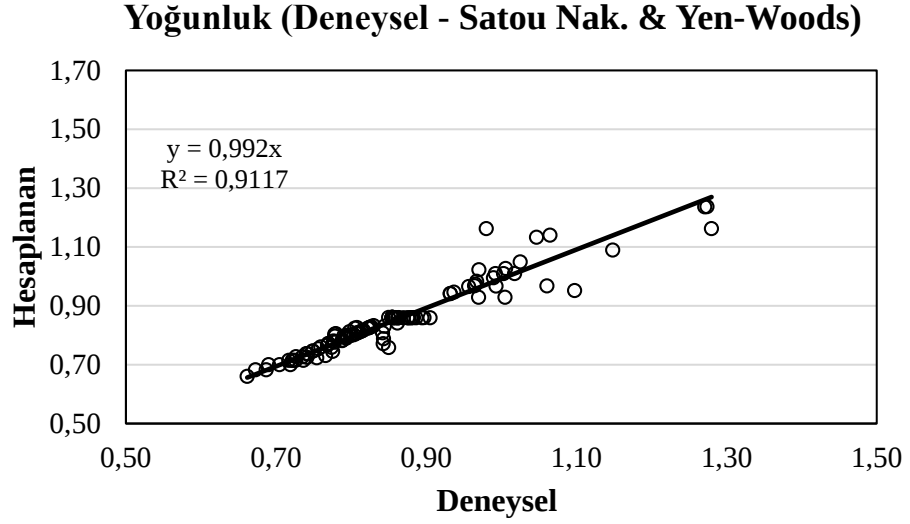


Şekil 4.9: Satou – Nakamura & T-VTPR hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneyssel değerlerle karşılaştırması.

Yoğunluk (Deneyssel - Satou Nak. & VTPR)



Şekil 4.10: Satou – Nakamura & VTPR hal eşitliği ile hesaplanan yoğunlukların deneyssel değerlerle karşılaştırması.



Şekil 4.11: Satou – Nakamura & Yen – Woods yöntemi ile hesaplanan yoğunlukların deneyssel değerlerle karşılaştırması.

Bileşik kütüphanesinde yer alan moleküllerin tamamı oda koşullarında sıvı halde değildir. Sıvı halde bulunan bileşiklerin yoğunlukları hal eşitlikleri ve Yen – Woods yöntemleri kullanılarak hesaplanabilmesine rağmen katı halde bulunan bileşikler bu yöntemlerle hesaplanamamaktadır. Bu moleküllerin yoğunlukları Satou – Nemoto ve Satou Nakamura uç katkısı yöntemleri ile hesaplanmıştır.

Yoğunluk hesaplamalarının iyileştirilmesi amacıyla, oda koşullarında sıvı halde bulunan, heteroatom içeren ve içermeyen bileşiklerin yoğunlukları hal eşitlikleri ve Yen – Woods yöntemiyle hesaplanmıştır. Şekil 4.6 - Şekil 4.11 incelendiğinde Satou – Nakamura yöntemiyle birlikte VTPR hal eşitliğinin veya Yen – Woods yönteminin kullanılmasıyla katı ve sıvı haldeki bileşiklerin yoğunluk hesaplamalarında kazanımlar sağlandığı görülmüştür. Satou – Nakamura yöntemiyle birlikte SRK, PR, T-VTSRK, T-VTPR, VTPR hal eşitlikleri ve Yen – Woods yöntemi kullanıldığında elde edilen ortalama mutlak yüzde hatalar ise sırasıyla 4,47 – 2,65 – 2,46 – 2,46 – 1,90 ve 2,08 olarak hesaplanmıştır.

Daha öncede belirtildiği gibi kritik değerlerin hesaplanmasında Joback ve Gani, asentrik faktör değerinin hesaplanmasında Constantanou[27] uç katkısı yöntemleri kullanılmıştır. Bu değerlerin hesaplanmasında uç katkısı yöntemlerinin kullanılması sebebiyle, ilgili yoğunluk hesaplama yöntemleri ile belirlenen yoğunluk değerlerinin kaynaklarda bu

yöntemler için tanımlanan ortalama sapma değerlerinden daha fazla sapma göstermesi beklenen bir durumdur.

Örneğin Ahlers ve Gmehling yapmış oldukları çalışmada SRK, PR ve PR-TVT modelleri ile seçmiş oldukları bir grup saf bileşik için yoğunluk hesaplamaları gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada belirledikleri 44 saf bileşik için kaynak kritik değerlerini kullanan Ahlers ve Gmehling hata paylarını SRK hal eşitliği için %13,09 PR hal eşitliği için %6,66 VTPR hal eşitliği için 4,06 ve PR-TVT hal eşitliği için %2,47 olarak rapor etmişlerdir[36]. Benzer şekilde SRK-TVT hal eşitliği için 36 saf bileşik için kaynak kritik değerlerini kullanarak yoğunluk hesaplamaları gerçekleştiren Ji ve Lempe SRK-TVT hal eşitliği için hata payının %1,80 olduğunu belirtmişlerdir[39]. Uç katkısı yöntemleri ile hesaplanan değerlerin belirli hata payları içerdiği göz önünde bulundurulduğunda, hesaplanan bu değerlerin diğer yöntemlerde kullanılması sonucu, ilgili yöntemler ile hesaplanan değerlerinde bu hatalardan etkilenmesi kaçınılmazdır.

4.3. HIRSCH & ALTGELT YÖNTEMİ İLE HESAPLANAN ORTALAMA YAPISAL ÖZELLİKLER

Bu çalışma kapsamında altı farklı asfaltın örneğinin ortalama yapısal özellikleri, önceki bölümlerde ayrıntılı olarak üzerinde durulan Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hirsch & Altgelt yönteminin en büyük kabulü karışımı oluşturan moleküllerin tamamının karbon ve hidrojenle oluşmasıdır. Bu nedenle heteroatomların, karbon ve hidrojen cinsinden ifade edilmesi için gerekli dönüşümler Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanmıştır. Gerekli dönüşümler yapıldıktan sonra elde edilen veriler kullanılarak Şekil 3.20’de verilen yolak ve Şekil 3.21 – Şekil 3.25’de verilen örnek yazılımlar kullanılarak farklı asfaltlar için ortalama yapısal özellikler hesaplanmıştır.

Yapısal özellikler hesaplandıktan sonra yapısal özelliklerin sayısal değerleri ve Şekil 3.60’da verilen molekül oluşturma yolağı kullanılarak, sanal moleküller oluşturulmuştur. Oluşturulan sanal moleküllerin özellikleri (Ortalama molekül ağırlığı, karbon yüzdesi, hidrojen yüzdesi ve hidrojen türü dağılımları) hesaplanarak, deneysel olarak belirlenmiş değerler ile kıyaslanmış ve Hirsch & Altgelt yönteminin başarımı incelenmiştir.

4.3.1. Adıyaman Asfaltene

Adıyaman asfaltene bazı temel özellikleri ve bu özelliklerin Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanan heteroatom düzeltmeleri yapıldıktan sonraki değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Adıyaman asfaltene deneyisel ve düzeltilmiş özellikleri.

Özellik	Birim	Deneyisel [62]	Düzeltilmiş
Ortalama MA	(g/mol)	858	858
C (%)	(%)	83,52	91,75
H (%)	(%)	7,51	8,25
S (%)	(%)	3,80	0,00
N (%)	(%)	3,17	0,00
O (%)	(%)	2,00	0,00
Aromatik H (CH)	(%)	9,97	9,97
Benzilik H (CH – CH ₂)	(%)	10,17	10,17
Benzilik H (CH ₃)	(%)	6,45	6,45
Alifatik H (CH ₃)	(%)	17,17	17,17
Diğer H	(%)	56,24	56,24

Bazı temel özellikleri Tablo 4.6'da verilen Adıyaman asfaltene için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Yöntem önceki kısımlarda da bahsedildiği gibi farklı yüzer parametrelerden yola çıkarak yapısal parametreleri hesapladığı için birden fazla çözüm sunmaktadır. Tablo 4.7'de hesaplanan 5 farklı yapısal parametre seti verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde bütün olası çözümlerde tabaka sayısının yaklaşık 1 olduğu görülmektedir.

Aromatik halka sayısı değerleri ise 7,37 ile 7,92 aralığında değişmektedir. Naftenik halka sayısı 7,60 ile 8 aralığında değişmektedir. Aromatik ve naftenik halka sayılarının alt ve üst değerleri arasında yaklaşık 0,5 fark bulunmaktadır.

Aromatik ve naftenik dallanma sayıları incelendiğinde; aromatik dallanma sayısının çok dar bir aralıkta değişim gösterirken naftenik halkaların sahip olduğu dallanmaların daha

geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Ayrıca aromatik dallanmaların yarısından fazlasının benzilik metil dallanmalarından oluştuğu görülmektedir.

Naftenik dallanma ve yan zincir uzunlukları arasında ise bir ilişki olduğu dikkat çekmektedir. Naftenik dallanma oranı arttıkça yan zincir uzunluğunun azaldığı görülmektedir.

Ayrıca yan zincir uzunlu ile yan zincirler üzerindeki metil dallanma oranı arasında da bir ilişki görülmektedir. Naftenik dallanma oranı arttığında yan zincir uzunluğu ve bu zincirler üzerindeki metil dallanmalarının azaldığı görülmektedir.

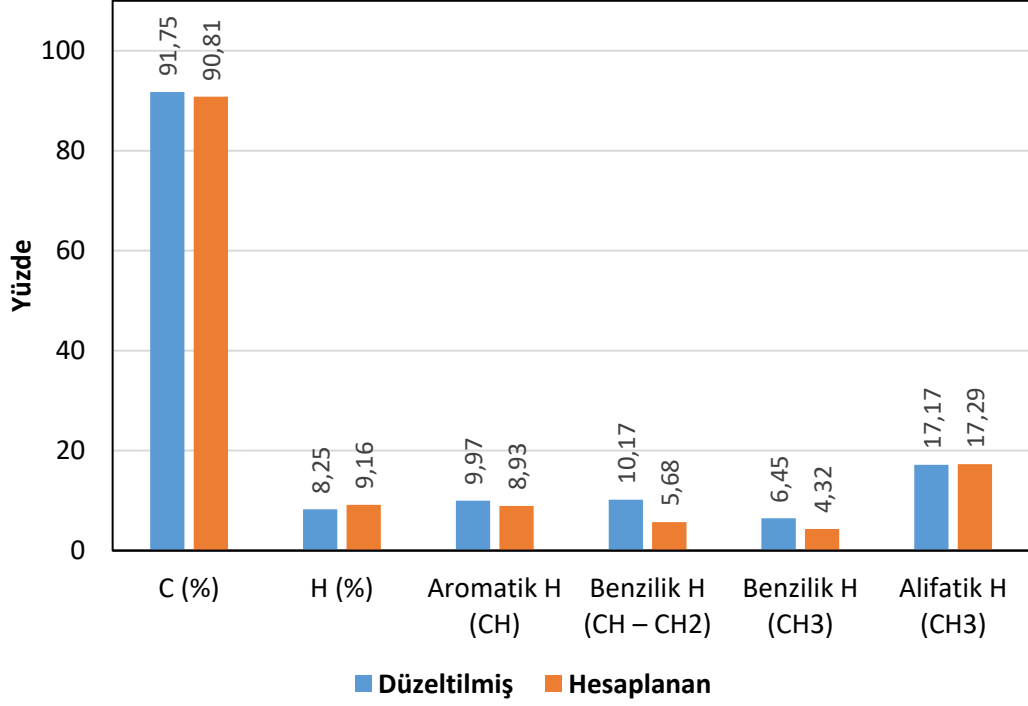
Halka sıklığı değerinin her tekrar da yaklaşık 1'e eşittir. Bu durumda Adıyaman asfaltinin halka yapısı mümkün olan en sıkı biçimde olduğu söylenebilir.

Tablo 4.7: Adıyaman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.

Yapısal Parametre	Tekrar				
	1	2	3	4	5
Tabaka Sayısı	1,02	1,01	1,01	1,00	1,00
Aromatik halka sayısı	7,37	7,72	7,63	7,92	7,8
Naftenik halka sayısı	8	7,69	7,83	7,6	7,74
Aromatik dallanma oranı	0,14	0,18	0,17	0,2	0,18
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,75	0,62	0,67	0,59	0,64
Naftenik dallanma oranı	0,41	0,23	0,31	0,19	0,29
Yan zincir uzunluğu	3,22	4,25	3,72	4,58	3,95
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,01	0,11	0,06	0,13	0,08
Aromatik halka sıklığı	0,99	0,99	0,99	0,99	1

Tablo 4.7'de verilen yapısal parametreler ile Şekil 3.60'da verilen sanal molekül oluşturma yolağı çalıştırılarak asfaltin örneğinin benzetimi gerçekleştirilmiştir. Benzetim sonucunda oluşturulan moleküllerin temel özellikleri hesaplanmış ve yöntemin asfaltin örneğinin yapısal parametrelerini belirleme yeteneği incelenmiştir.

Adıyaman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi ile gerçekleştirilen benzetim çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde karbon içeriği, hidrojen içeriği, aromatik ve alifatik hidrojen içerikleri başarılı bir şekilde hesaplanabilirken, benzilik hidrojenlerin hesaplanmasında büyük sapmalar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12: Adıyaman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.

4.3.2. Batıraman Asfaltene

Batıraman asfaltene için bazı temel özellikler ve bu özelliklerin Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanan heteroatom düzeltmeleri yapıldıktan sonraki değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Batıraman asfalteneinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.

Özellik	Birim	Deneysel[62]	Düzeltilmiş
Ortalama MA	(g/mol)	1342	1342
C (%)	(%)	79,23	91,64
H (%)	(%)	7,23	8,36
S (%)	(%)	8,83	0,00
N (%)	(%)	2,51	0,00
O (%)	(%)	2,20	0,00
Aromatik H (CH)	(%)	9,47	9,47
Benzilik H (CH – CH ₂)	(%)	11,50	11,50
Benzilik H (CH ₃)	(%)	7,01	7,01
Alifatik H (CH ₃)	(%)	17,09	17,09
Diğer H	(%)	54,93	54,93

Batıraman asfaltene için bazı temel özellikler ve Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir. Yöntem farklı yüzer parametrelerden yola çıkarak yapısal parametreleri hesapladığı için bir asfaltene örneği için birden fazla çözüm sunmaktadır. Tablo 4.9’da Batıraman asfaltene için hesaplanan 5 farklı yapısal parametre seti verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde tabaka sayısının yaklaşık 1,5 olduğu görülmektedir. Batıraman asfalteneinin takımda (archipelago) tipi, bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Aromatik halka sayısı değerleri ise 7,87 ile 7,97 gibi oldukça dar bir aralıkta değişmektedir. Naftenik halka sayısı 6,28 ile 6.46 aralığında değişmektedir. Aromatik ve naftenik halka sayılarının alt ve üst değerleri arasındaki sayısal fark yaklaşık 0,2’dir.

Aromatik ve naftenik dallanma sayıları incelendiğinde; dallanma sayılarının dar bir aralıkta değişim gösterdiği söylenebilir. Ayrıca aromatik dallanmaların yaklaşık yarısının benzilik metil dallanmalarından oluştuğu görülmektedir.

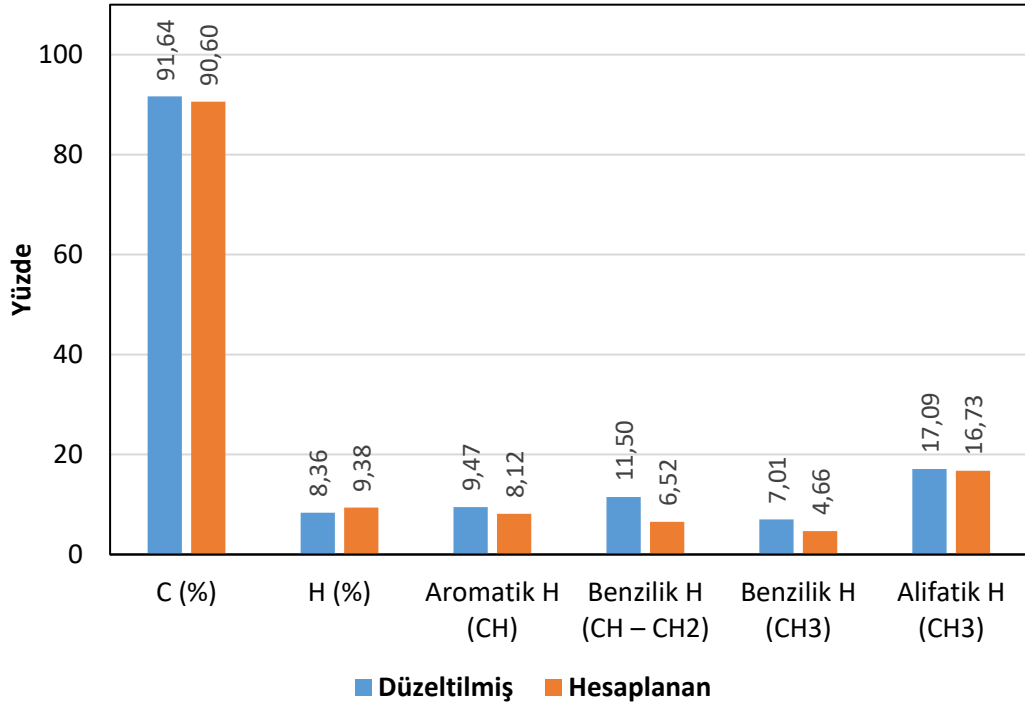
Ortalama zincir uzunluğu 4,7 olarak belirlenen Batıraman asfaltinin sahip olduğu yan zincirlerin, metil dallara sahip olma olasılığının da %10'dan düşük olduğu söylenebilir.

Halka sıklığı değerinin yaklaşık 1'e eşit olduğu görülmektedir. Bu durum Batıraman asfaltinin halka yapısının mümkün olan en sıkı biçimde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.9: Batıraman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.

Yapısal Parametre	Tekrar				
	1	2	3	4	5
Tabaka Sayısı	1,51	1,50	1,50	1,50	1,49
Aromatik halka sayısı	7,93	7,79	7,97	7,87	7,89
Naftenik halka sayısı	6,28	6,46	6,33	6,45	6,46
Aromatik dallanma oranı	0,26	0,23	0,25	0,23	0,24
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,48	0,53	0,49	0,52	0,51
Naftenik dallanma oranı	0,32	0,24	0,28	0,27	0,23
Yan zincir uzunluğu	4,15	5,13	4,56	4,78	4,99
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,05	0,11	0,08	0,09	0,11
Aromatik halka sıklığı	0,99	1	0,99	0,99	0,99

Batıraman asfaltini için Tablo 4.9'da verilen yapısal parametreler sanal molekül oluşturma yolağında kullanılarak asfaltin örneğinin benzetimi gerçekleştirilmiştir. Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen benzetim çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'de verilmiştir. Karbon yüzdesi, hidrojen yüzdesi, aromatik ve alifatik hidrojen tiplerinin bulunma yüzdeleri başarılı bir şekilde hesaplanırken, benzilik hidrojenlerin hesaplanmasında %40'lara varan büyük sapmalar olduğu görüşmüştür.



Şekil 4.13: Batıraman asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.

4.3.3. Beşikli Asfaltini

Beşikli asfaltini için bazı temel özellikler (Ortalama MA, elementel analiz ve ¹H-nmr) Tablo 4.10'da verilmiştir. Ayrıca bu temel özelliklerin Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanan heteroatom düzeltmeleri yapıldıktan sonraki değerleri de Tablo 4.10'da yer almaktadır.

Tablo 4.10: Beşikli asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.

Özellik	Birim	Deneysel[62]	Düzeltilmiş
Ortalama MA	(g/mol)	989	989
C (%)	(%)	83,87	91,39
H (%)	(%)	7,90	8,61
S (%)	(%)	3,87	0,00
N (%)	(%)	3,16	0,00
O (%)	(%)	1,20	0,00
Aromatik H (CH)	(%)	8,58	8,58
Benzilik H (CH – CH ₂)	(%)	7,10	7,10
Benzilik H (CH ₃)	(%)	4,73	4,73
Alifatik H (CH ₃)	(%)	16,87	16,87
Diğer H	(%)	62,72	62,72

Tablo 4.11’de Beşikli asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri verilmiştir. Yöntem birden fazla sayıda çözüm sunduğu için Beşikli asfaltini için hesaplanan 5 farklı yapısal parametre seti Tablo 4.11’de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde tabaka sayısının her hesaplamada yaklaşık 1 olduğu görülmektedir. Beşikli asfaltinin ada tipi (island), tek tabakalı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Asfalten için Hirsch & Altgelt yöntemi ile hesaplanan aromatik halka sayısı değerleri 7,64 ile 7,89 aralığında değişmektedir. Naftenik halka sayısı değerleri ise 9,19 ile 9,58 aralığında değişmektedir. Beşikli asfaltinin naftenik halka ağırlıklı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Aromatik ve naftenik dallanma sayıları incelendiğinde; aromatik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %15, naftenik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %30 olduğu söylenebilir. Ayrıca aromatik dış karbonlara bağlı olan alkil zincirlerin yaklaşık %70 oranında metil yapılarından oluştuğu görülmektedir.

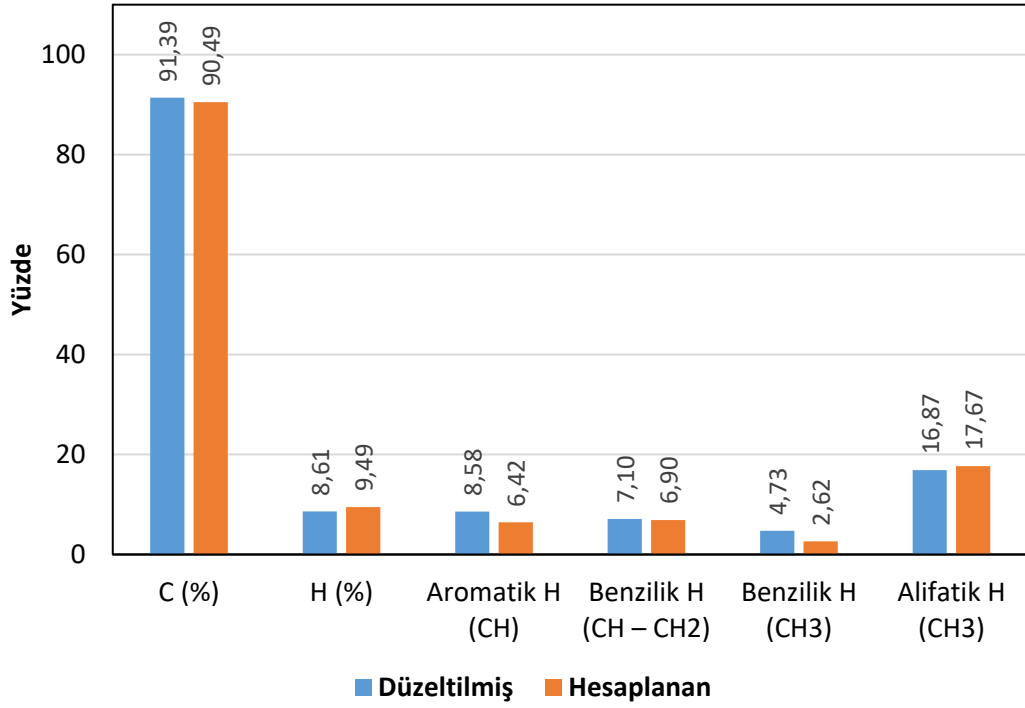
Ortalama yan zincir uzunluğu ise 4 – 5 aralığında olup büyük ölçüde naftenik dış karbonların dallanma oranı ile ilişkilidir. Naftenik dallanma oranı düştüğünde yöntem parafinik $-\text{CH}_2-$ oranını yan zincir uzunluğunu arttırarak dengelemeye çalışmaktadır. Benzer şekilde naftenik dallanma oranı azaldığında molekülün sahip olduğu terminal metil sayısı da azaldığı için bu durumda yöntem yan zincirlerin metil dallanma oranını arttırarak, terminal metil oranını dengelemeye çalışmaktadır.

Halka sıklığı değerinin her tekrar da yaklaşık 1'e eşit olduğu görülmektedir. Bu sonuç Beşikli asfaltinin halka yapısı mümkün olan en sıkı biçimde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.11: Beşikli asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.

Yapısal Parametre	Tekrar				
	1	2	3	4	5
Tabaka Sayısı	1,06	1,06	1,06	1,05	1,04
Aromatik halka sayısı	7,64	7,84	7,74	7,8	7,89
Naftenik halka sayısı	9,42	9,19	9,40	9,42	9,58
Aromatik dallanma oranı	0,14	0,17	0,16	0,16	0,16
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,72	0,64	0,68	0,66	0,69
Naftenik dallanma oranı	0,34	0,19	0,31	0,29	0,39
Yan zincir uzunluğu	3,96	5,52	4,12	4,28	3,66
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,06	0,16	0,08	0,09	0,04
Aromatik halka sıklığı	1	1	0,99	0,99	0,99

Hirsch & Altgelt yöntemi ile gerçekleştirilen benzetim çalışmasından Beşikli asfaltini için elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'de verilmiştir. Karbon, hidrojen, benzilik ($-\text{CH}<$ ve $-\text{CH}_2-$) ve alifatik hidrojenlerinin yüzdeleri başarı ile hesaplanırken, aromatik ve benzilik metil yüzdelerinin hesaplanmasında sapmalar gözlenmiştir.



Şekil 4.14: Beşikli asfaltene için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.

4.3.4. Çelikli Asfaltene

Çelikli asfaltene için bazı temel özellikler (Ortalama MA, elementel analiz ve ^1H -nmr) Tablo 4.12’de verilmiştir. Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanan heteroatom düzeltmeleri yapıldıktan sonraki temel özellik değerleri de Tablo 4.12’de yer almaktadır.

Tablo 4.12: Çelikli asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.

Özellik	Birim	Deneysel[62]	Düzeltilmiş
Ortalama MA	(g/mol)	942	942
C (%)	(%)	84,43	90,94
H (%)	(%)	8,41	9,06
S (%)	(%)	2,41	0,00
N (%)	(%)	2,75	0,00
O (%)	(%)	2,00	0,00
Aromatik H (CH)	(%)	8,64	8,64
Benzilik H (CH – CH ₂)	(%)	6,90	6,90
Benzilik H (CH ₃)	(%)	6,09	6,09
Alifatik H (CH ₃)	(%)	18,51	18,51
Diğer H	(%)	59,86	59,86

Çelikli asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri Tablo 4.13’de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde tabaka sayısının yaklaşık 1 olduğu görülmektedir. Çelikli asfaltinin tek tabakalı yapılardan meydana gelen ada (island) tipi bir asfaltten olduğu söylenebilir.

Asfaltin için Hirsch & Altgelt yöntemi ile hesaplanan aromatik halka sayısı değerleri 6,97 ile 7,39 aralığında değişmektedir. Naftenik halka sayısı değerleri ise 6,79 ile 7,24 aralığında değişmektedir.

Aromatik ve naftenik dallanma sayıları incelendiğinde; aromatik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %16, naftenik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %27 olduğu söylenebilir. Ayrıca aromatik dış karbonlara bağlı olan alkil zincirlerin yaklaşık %80 oranında metil yapılarından oluştuğu görülmektedir.

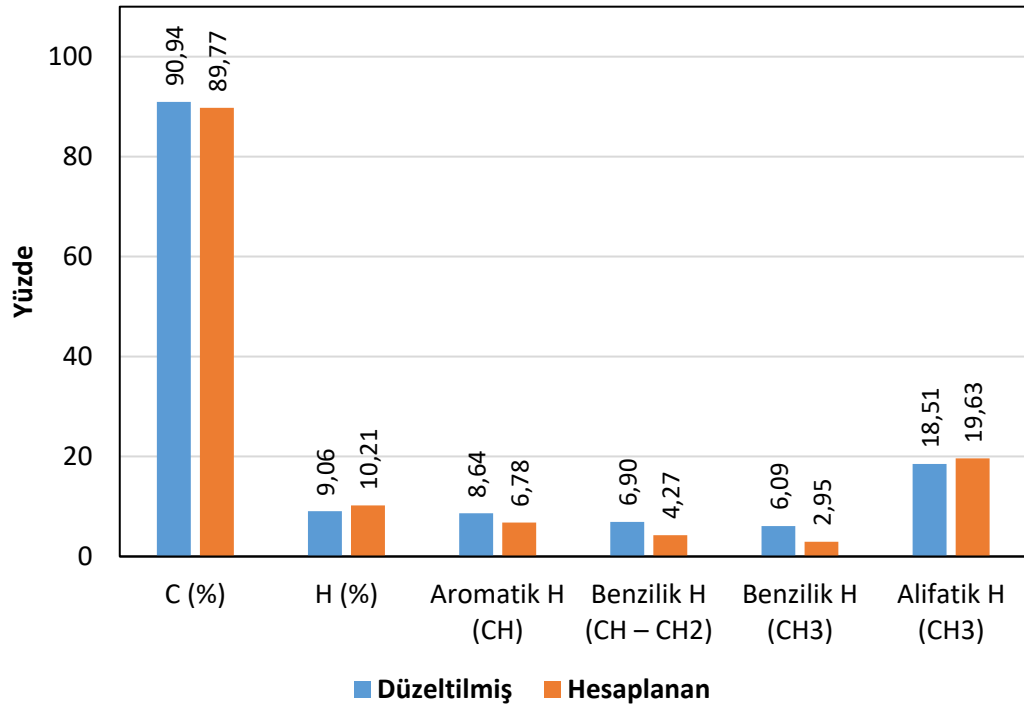
Ortalama yan zincir uzunluğu ise 5 – 10 aralığında olup büyük ölçüde naftenik dış karbonların dallanma oranı ile ilişkilidir. Yüksek naftenik dallanma oranlarında yan zincir uzunluğu artmaktadır. Benzer şekilde naftenik dallanma oranı arttığında molekülün sahip olduğu yan zincirlerin metil dallanma oranları da artmaktadır.

Tüm olası çözümlerde halka sıklığı değerinin yaklaşık 1'e eşit olduğu görülmektedir. Bu durumda Çelikli asfaltinin halka yapısının mümkün olan en sıkı biçimde olduğu söylenebilir.

Tablo 4.13: Çelikli asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.

Yapısal Parametre	Tekrar				
	1	2	3	4	5
Tabaka Sayısı	1,06	1,05	1,05	1,05	1,05
Aromatik halka sayısı	7,31	6,97	7,38	7,22	7,39
Naftenik halka sayısı	6,79	7,24	6,80	6,99	6,85
Aromatik dallanma oranı	0,18	0,13	0,18	0,15	0,17
Aromatik dallanmaların benzilik	0,74	0,98	0,73	0,84	0,77
Metil oranı					
Naftenik dallanma oranı	0,32	0,42	0,22	0,2	0,22
Yan zincir uzunluğu	6,27	5,57	7,88	9,81	8,4
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,13	0,1	0,17	0,2	0,18
Aromatik halka sıklığı	0,99	1	0,99	1	1

Tablo 4.13'de verilen yapısal parametreler sanal molekül oluşturma yolağında kullanılarak Çelikli asfaltini için benzetim çalışması gerçekleştirilmiştir. Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen benzetim çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'de verilmiştir. Karbon, hidrojen ve alifatik metil hidrojeni yüzdeleri başarılı bir şekilde hesaplanırken, aromatik ve benzilik hidrojen yüzdelerinin hesaplanmasında %50'ye varan büyük sapmalar olduğu görüşmüştür.



Şekil 4.15: Çelikli asfalt için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.

4.3.5. Garzan Asfaltı

Tablo 4.14’de Garzan asfaltı için bazı temel özellikler (Ortalama MA, elementel analiz ve ^1H -nmr) verilmiştir. Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanan heteroatom düzeltmeleri yapıldıktan sonraki temel özellik değerleri de Tablo 4.14’de yer almaktadır.

Tablo 4.14: Garzan asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.

Özellik	Birim	Deneysel[62]	Düzeltilmiş
Ortalama MA	(g/mol)	812	812
C (%)	(%)	83,69	91,31
H (%)	(%)	7,96	8,69
S (%)	(%)	4	0,00
N (%)	(%)	2,35	0,00
O (%)	(%)	2	0,00
Aromatik H (CH)	(%)	9,31	9,31
Benzilik H (CH – CH ₂)	(%)	10	10
Benzilik H (CH ₃)	(%)	7,52	7,52
Alifatik H (CH ₃)	(%)	17,88	17,88
Diğer H	(%)	55,29	55,29

Garzan asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri Tablo 4.15’de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde tabaka sayısının yaklaşık 1 olduğu görülmektedir. Garzan asfaltinin tek tabakalı yapılardan meydana gelen ada (island) tipi bir asfaltten olduğu söylenebilir.

Hirsch & Altgelt yöntemi ile hesaplanan aromatik halka sayısı değerleri 6,59 ile 6,96 aralığında değişmektedir. Naftenik halka sayısı değerleri ise 6,01 ile 6,61 aralığında değişmektedir.

Aromatik ve naftenik dallanma sayıları incelendiğinde; aromatik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %20, naftenik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %30 olduğu söylenebilir. Ayrıca aromatik dış karbonlara bağlı olan alkil zincirlerin yaklaşık %70 oranında metil yapılarından oluştuğu görülmektedir.

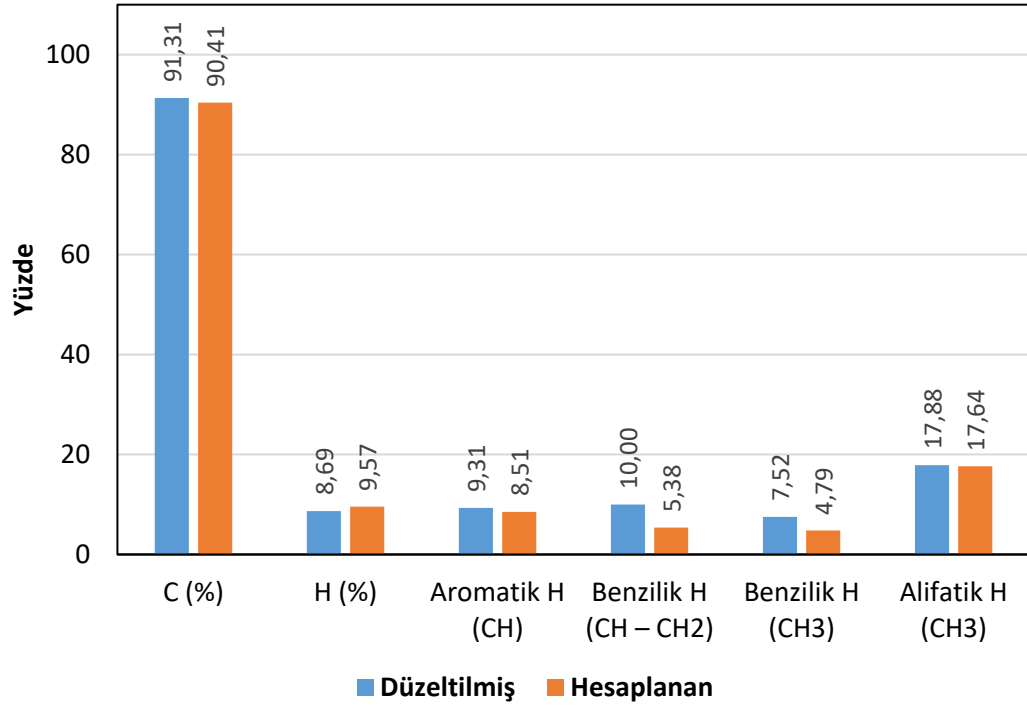
Ortalama yan zincir uzunluğu ise 3,5 – 6 aralığında olup büyük ölçüde naftenik dış karbonların dallanma oranı ile ilişkilidir. Hirsch & Altgelt yolağı naftenik dallanma oranı arttığında kısa, azaldığında ise uzun zincirler kullanarak hidrojen dağılımını dengelemeye çalışmaktadır.

Tüm olası çözümlerde halka sıklığı değerinin yaklaşık 1'e eşit olduğu görülmektedir. Garzan asfaltinin halka yapısının en sıkı biçimde olduğu söylenebilir.

Tablo 4.15: Garzan asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.

Yapısal Parametre	Tekrar				
	1	2	3	4	5
Tabaka Sayısı	1,03	1,02	1,02	1,02	1,01
Aromatik halka sayısı	6,96	6,75	6,77	6,62	6,59
Naftenik halka sayısı	6,01	6,29	6,28	6,5	6,61
Aromatik dallanma oranı	0,24	0,2	0,20	0,18	0,17
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,59	0,66	0,68	0,73	0,78
Naftenik dallanma oranı	0,45	0,33	0,26	0,22	0,24
Yan zincir uzunluğu	3,64	4,32	5,20	5,82	5,74
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,01	0,06	0,11	0,14	0,14
Aromatik halka sıklığı	1	0,99	1,00	0,99	0,99

Garzan asfaltini için Garzan asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri. sanal molekül oluşturma yolağında kullanılarak asfaltin örneğinin benzetimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen benzetim çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Garzan asfaltini için benzilik hidrojenler dışındaki özellikler düşük sapmalarla ($\approx\%10$) hesaplanırken benzilik hidrojenler yüksek sapmalar ($>\%30$) ile hesaplanabilmiştir.



Şekil 4.16: Garzan asfaltene için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.

4.3.6. Yeniköy Asfaltene

Yeniköy asfaltene bazı temel özellikleri ve bu özelliklerin Hirsch & Altgelt tarafından tanımlanan heteroatom düzeltmeleri yapıldıktan sonraki değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16: Yeniköy asfaltinin deneysel ve düzeltilmiş özellikleri.

Özellik	Birim	Deneysel[62]	Düzeltilmiş
Ortalama MA	(g/mol)	857	857
C (%)	(%)	86,23	91,07
H (%)	(%)	8,46	8,93
S (%)	(%)	2,13	0
N (%)	(%)	1,68	0
O (%)	(%)	1,5	0
Aromatik H (CH)	(%)	9,17	9,17
Benzilik H (CH – CH ₂)	(%)	8,62	8,62
Benzilik H (CH ₃)	(%)	6,75	6,75
Alifatik H (CH ₃)	(%)	19,48	19,48
Diğer H	(%)	55,98	55,98

Tablo 4.17’de Yeniköy asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri verilmiştir. Tabloda birden fazla sayıda çözüm bulunmaktadır. Hirsch & Altgelt yolağı 5 defa çalıştırılarak elde edilen çözümlere bu tabloda yer verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde tabaka sayısının bütün çözümlerde yaklaşık 1 olduğu görülmektedir. Yeniköy asfaltinin ada tipi (island), tek tabakalı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Hesaplanan aromatik halka sayısı değerleri 7,02 ile 7,33 aralığında değişmektedir. Naftenik halka sayısı değerleri ise 5,94 ile 6,14 aralığında değişmektedir. Yeniköy asfaltinin aromatik halka ağırlıklı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Aromatik ve naftenik dallanma sayıları incelendiğinde; aromatik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %20, naftenik dış karbonların bir zincire sahip olma oranının yaklaşık %30 olduğu söylenebilir. Aromatik dış karbonlara bağlı olan alkil zincirlerin yaklaşık %70 oranında metil yapılarından oluştuğu görülmektedir.

Ortalama yan zincir uzunluğu ise 4,5 – 7,5 aralığında olup büyük ölçüde naftenik dış karbonların dallanma oranı ile ilişkilidir. Naftenik dallanma oranı düştüğünde zincir

uzunluğu artmakta, azaldığında ise zincir uzunluğu azalmaktadır. Ayrıca naftenik dallanma oranı arttığında yan zincirler üzerindeki metil dallanmaları azalmakta, naftenik dallanma oranı azaldığında ise terminal metil oranının dengelenebilmesi için yan zincirler üzerindeki metil dallanmaları artmaktadır.

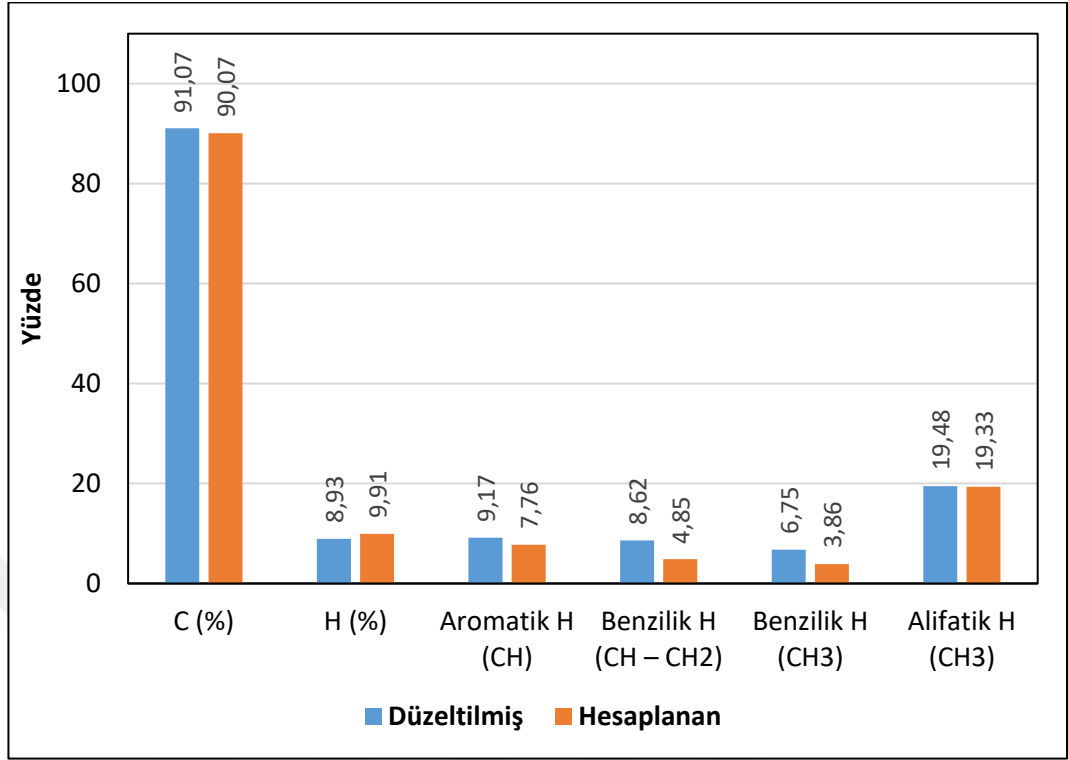
Halka sıklığı değeri farklı tekrarlar için belirgin ölçüde bir değişim göstermemektedir. Her tekrar da yaklaşık 1'e eşit olduğu görülmektedir. Bu durumda Yeniköy asfaltinin halka yapısının mümkün olan en sıkı biçimde olduğu söylenebilir.

Tablo 4.17: Yeniköy asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama yapısal parametre değerleri.

Yapısal Parametre	Tekrar				
	1	2	3	4	5
Tabaka Sayısı	1,04	1,04	1,03	1,03	1,03
Aromatik halka sayısı	7,02	7,22	7,15	7,33	7,25
Naftenik halka sayısı	6,14	5,94	6,08	5,96	6,04
Aromatik dallanma oranı	0,17	0,2	0,19	0,2	0,2
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,74	0,66	0,69	0,66	0,67
Naftenik dallanma oranı	0,38	0,28	0,26	0,22	0,48
Yan zincir uzunluğu	5,43	6,28	6,61	7,34	4,54
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,11	0,14	0,15	0,17	0,06
Aromatik halka sıklığı	0,99	0,99	0,98	0,99	0,98

Tablo 4.17'de verilen yapısal parametre değerleri sanal molekül oluşturma yolağında kullanılarak Yeniköy asfaltini için benzetim çalışması gerçekleştirilmiştir. Benzetim çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir.

Yeniköy asfaltini için benzilik hidrojenler dışındaki özellikler %15 ve daha küçük sapmalarla hesaplanırken benzilik hidrojenler yüksek sapmalar (>%40) ile hesaplanabilmiştir.



Şekil 4.17: Yeniköy asfaltini için Hirsch & Altgelt yöntemi benzetim sonuçları.

4.4. SANAL MOLEKÜL OLUŞTURMA YÖNTEMİ KULLANILARAK BELİRLENEN ORTALAMA YAPISAL ÖZELLİKLER

Önceki bölümlerde molekülleri tanımlamakta kullanılan yapısal parametrelerin ortalama değerlerinin kullanılarak, sanal örnekleme yöntemi ile karmaşık karışımların benzetiminin gerçekleştirilebileceği üzerinde durulmuştur. Bu bölüm de ise kaynaklarda yer alan bazı asfaltin[62], ağır gaz yağı (HGO)[14] ve vakum gaz yağı (VGO)[14] örneklerinin temel özellikleri kullanılarak, bu kesimler için ortalama yapısal parametreler en iyi duruma getirilmiştir. Söz konusu karmaşık karışımlar bilgisayar ortamında sanal moleküller aracılığı ile ifade edilmiştir.

4.4.1. Adıyaman Asfaltene

Adıyaman asfaltene için farklı yapısal parametre setleri kullanılarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu parametre setlerinden en küçük olan Temel parametre seti kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.18'de element dağılımı, Şekil 4.19'da ise ayrıntılı hidrojen türü dağılımı analitik verilerle karşılaştırılmıştır.

Temel parametre seti ve halka sıklığı (RC) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

Temel parametre seti ve benzilik metil (BMF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.

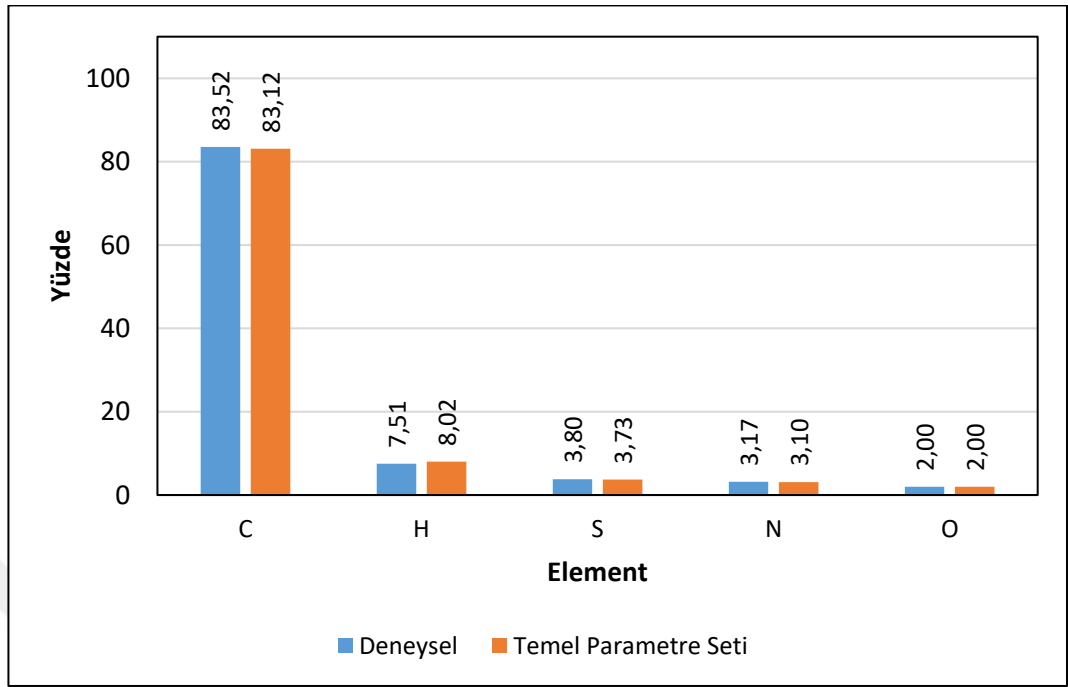
Temel parametre seti ve yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

Temel parametre seti ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

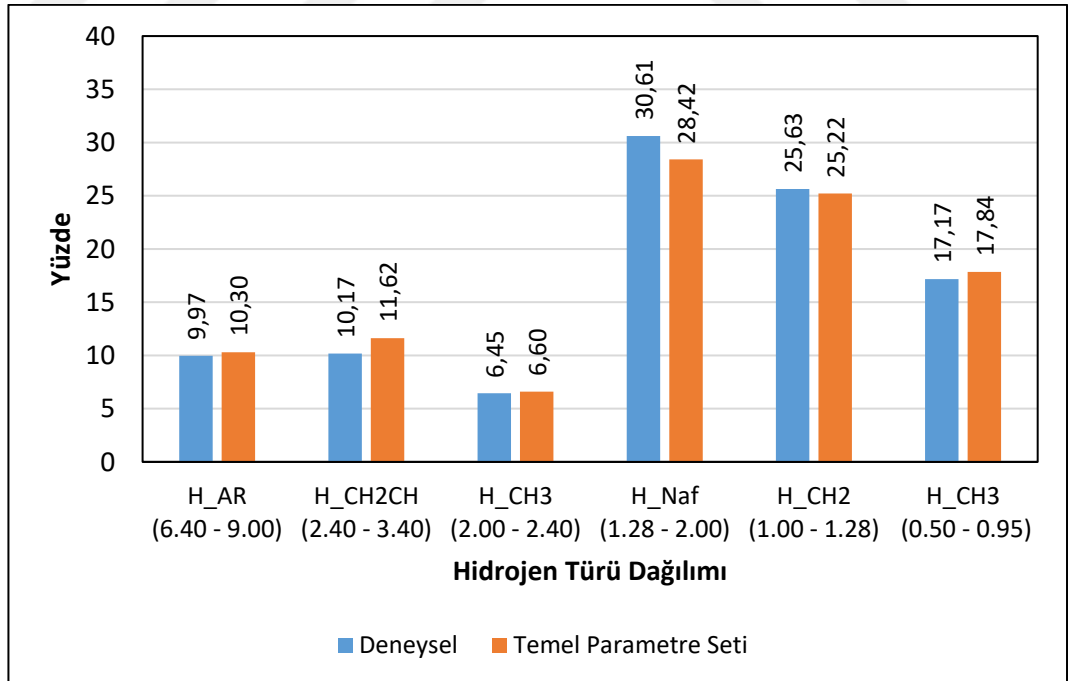
Temel parametre seti, halka sıklığı (RC), benzilik metil (BMF), yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin birlikte kullanıldığı Geniş parametre seti ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir.

Ortalama molekül ağırlığı 858 g/mol olan Adıyaman asfalteneinin ortalama molekül ağırlığı ise Temel, Temel+RC, Temel+BMF, Temel+BRN, Temel+NAF ve Geniş parametre setleri ile sırasıyla 861, 813, 848, 859, 894 ve 855 g/mol olarak hesaplanmıştır.

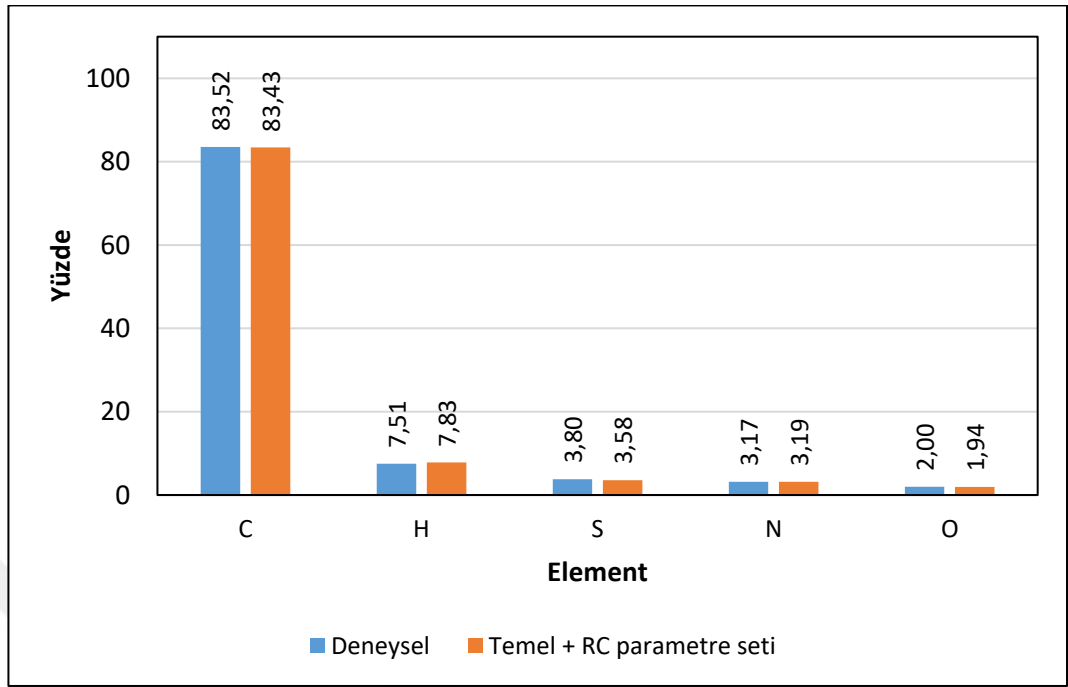
Deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında tanımlanmış olan amaç fonksiyonu (Denklem 3.62) değerleri farklı parametre setleri için kıyaslandığında Temel+BRN> Temel> Temel+RC> Temel+BMF> Temel+NAF>Geniş şeklinde olduğu görülmektedir.



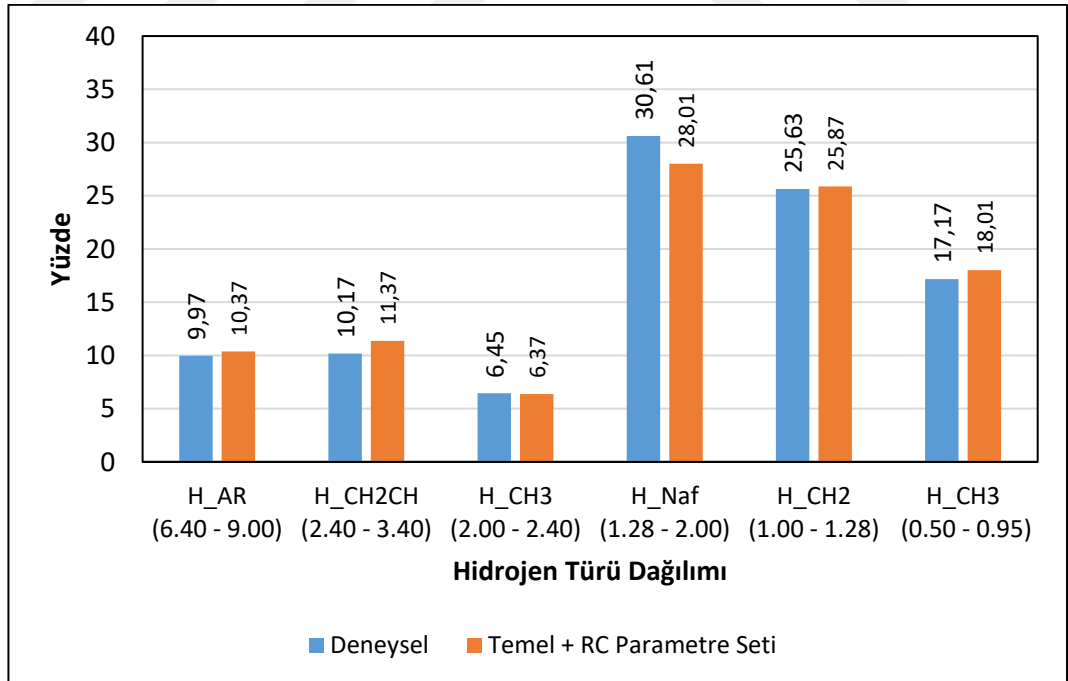
Şekil 4.18: Adıyaman asfaltini elementel dağılım için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



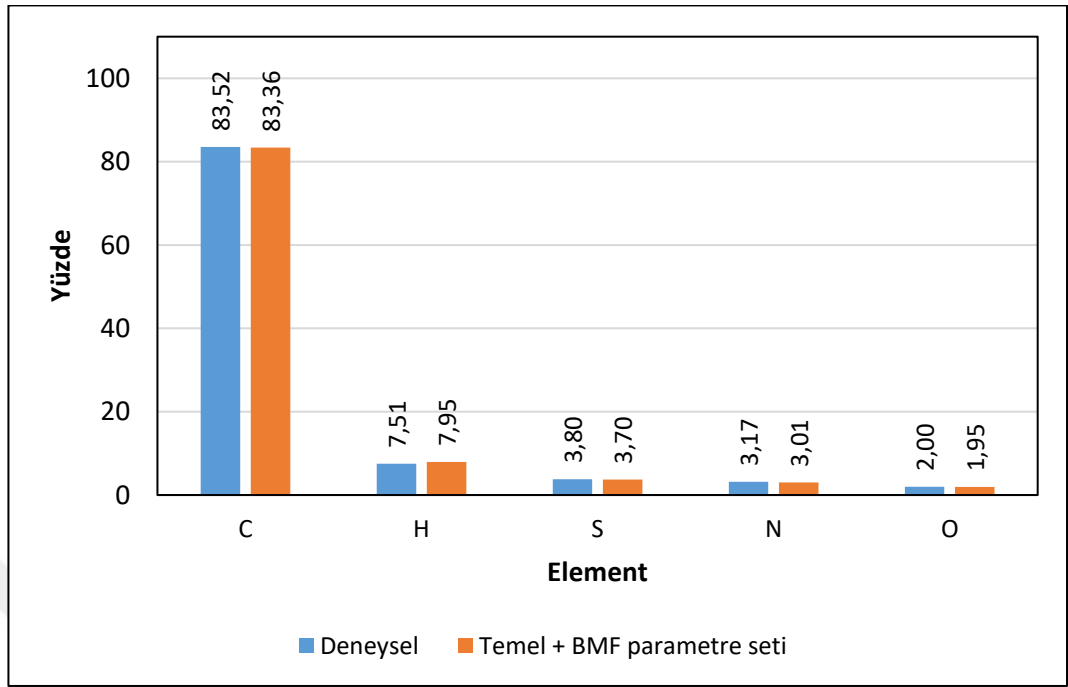
Şekil 4.19: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



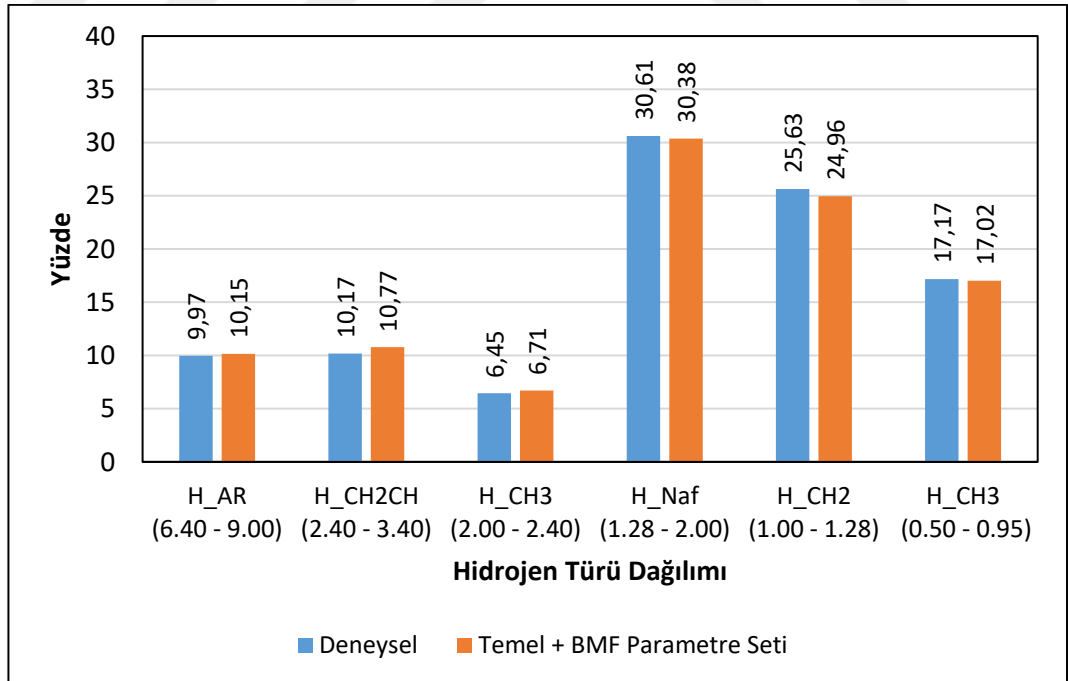
Şekil 4.20: Adıyaman asfaltenu elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



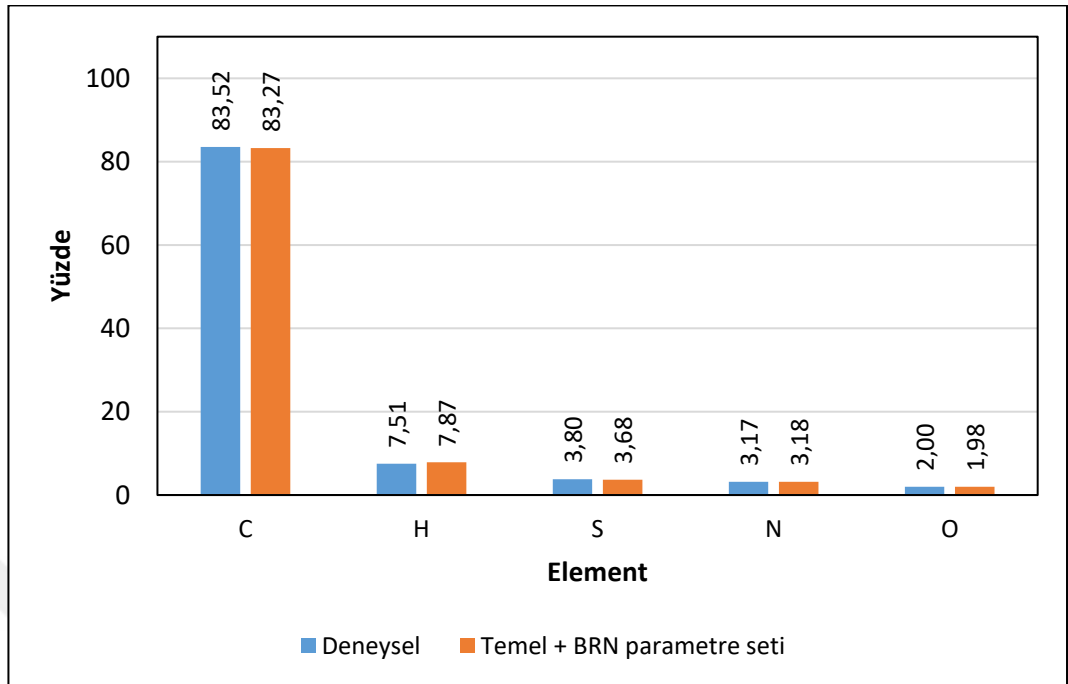
Şekil 4.21: Adıyaman asfaltenu hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



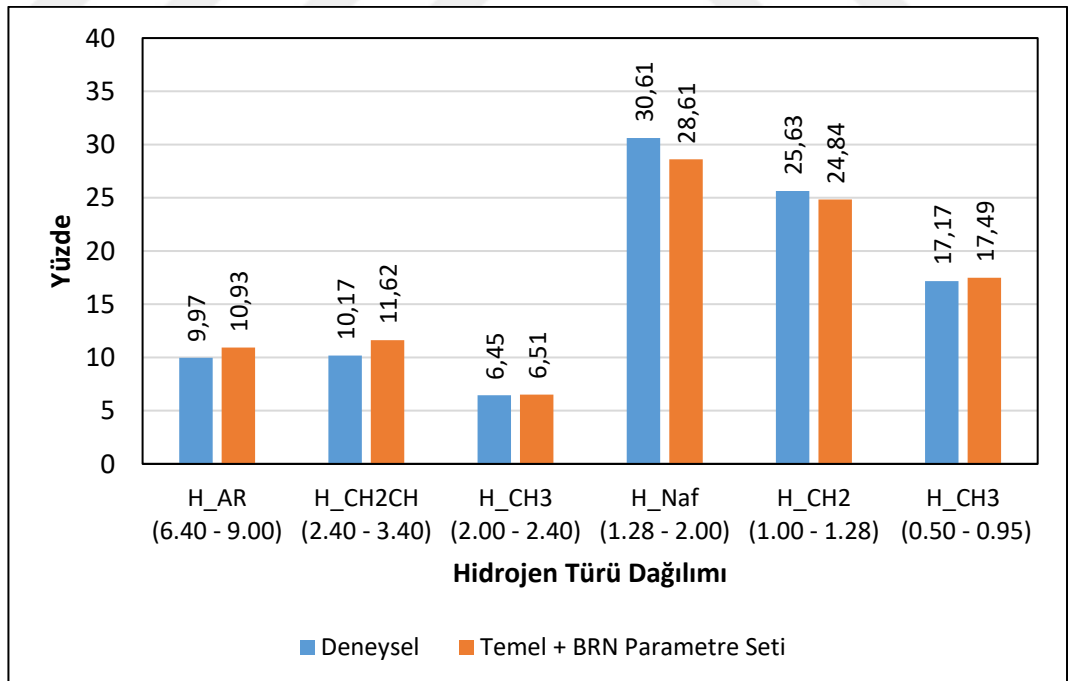
Şekil 4.22: Adıyaman asfaltı için elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



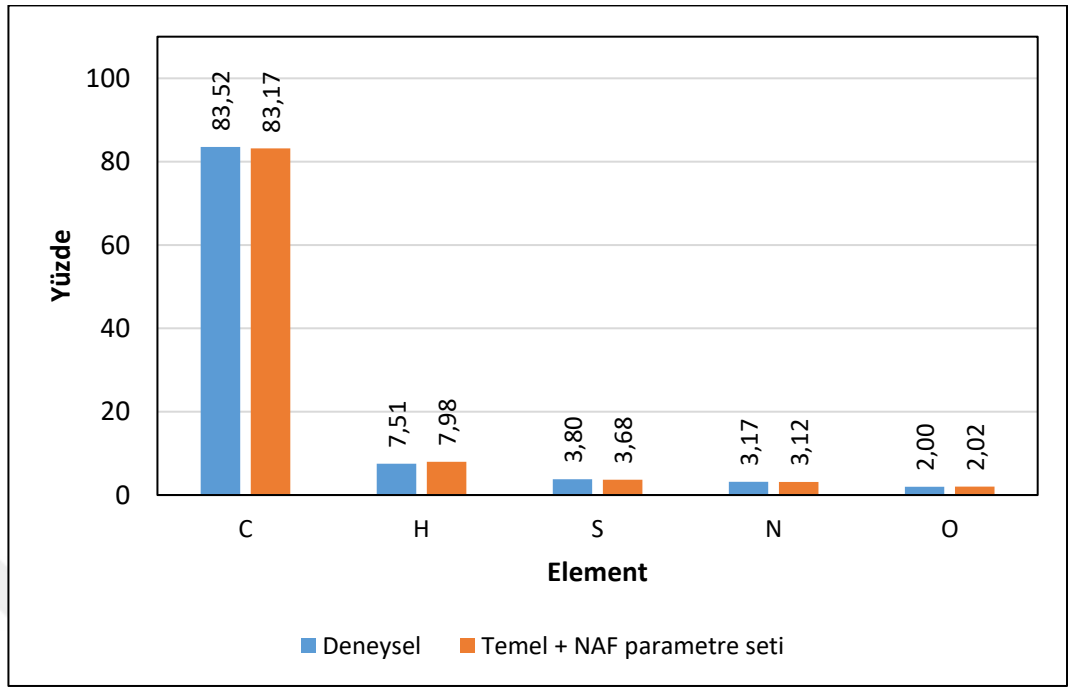
Şekil 4.23: Adıyaman asfaltı için hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



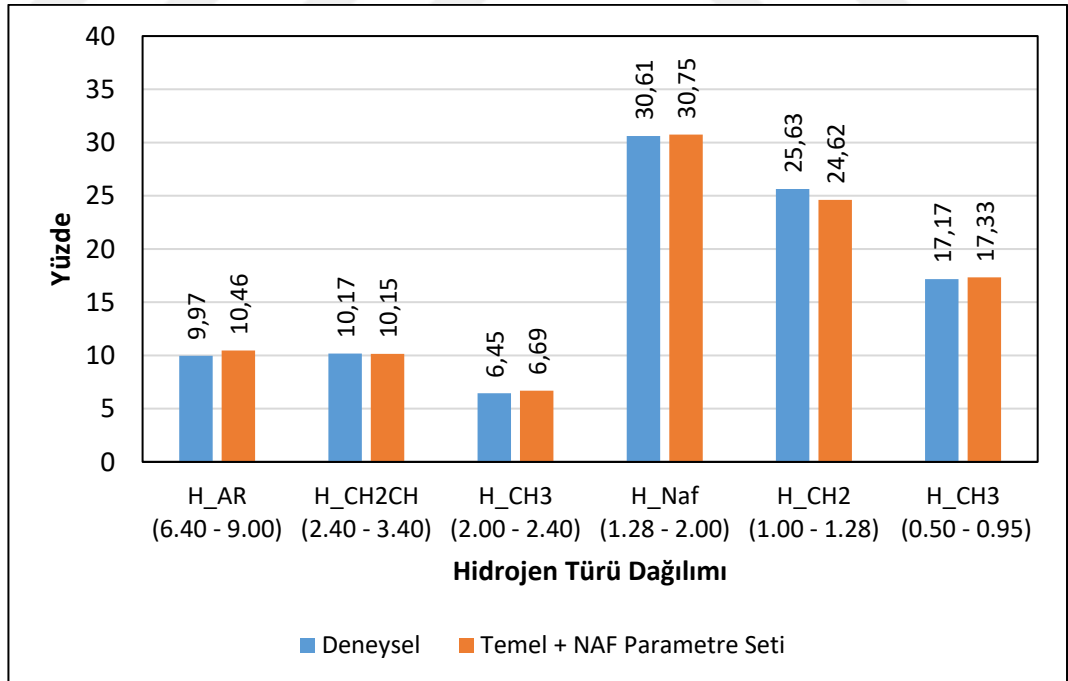
Şekil 4.24: Adıyaman asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



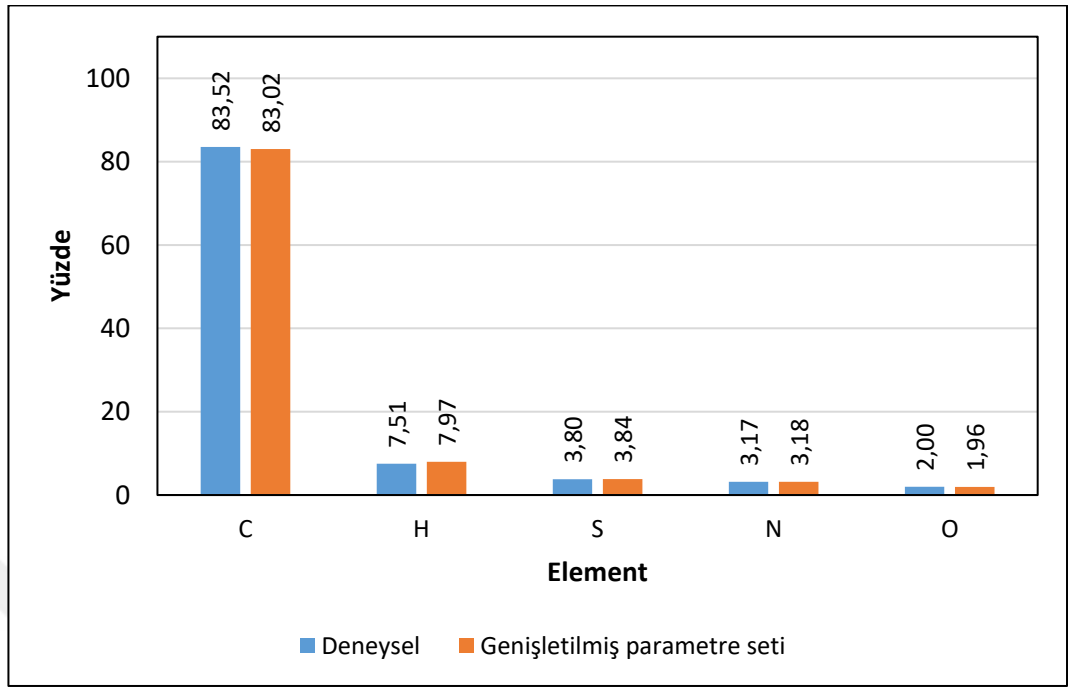
Şekil 4.25: Adıyaman asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



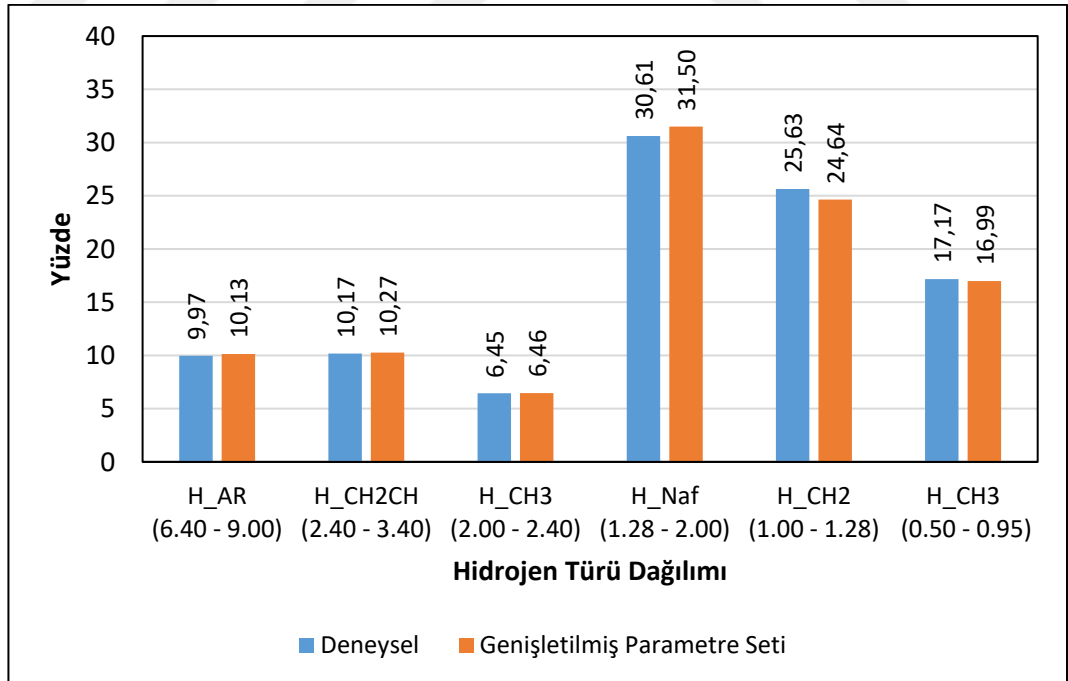
Şekil 4.26: Adıyaman asfalteni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.27: Adıyaman asfalteni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.28: Adıyaman asfaltenei elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.29: Adıyaman asfaltenei hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.18: Adıyaman asfalteni için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Temel	Temel + RC	Temel + BMF	Temel + BRN	Temel + NAF	Geniş.
Tabaka Sayısı	1,19	1,09	1,08	1,09	1,16	1,03
Aromatik halka sayısı	5,24	6,13	5,56	5,92	5,59	6,26
Naftenik halka sayısı	4,80	4,37	5,56	4,98	5,15	4,43
Aromatik dallanma oranı	0,49	0,47	0,39	0,46	0,48	0,47
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	-	-	0,66	-	-	0,70
Naftenik dallanma oranı	0,32	0,32	0,31	0,30	0,31	0,12
Yan zincir uzunluğu	3,13	3,19	3,61	3,25	3,20	8,67
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	-	-	-	0,03	-	0,21
Aromatik halka sıklığı	-	0,83	-	-	-	0,82
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	-	-	-	-	0,47	0,50
Tabakadaki kükürt sayısı	1,23	1,18	1,26	1,22	1,21	1,33
Tabakadaki azot sayısı	2,53	2,53	2,54	2,55	2,48	2,71
Tabakadaki oksijen sayısı	1,38	1,32	1,33	1,32	1,33	1,40

4.4.2. Batı Raman Asfaltene

Batı Raman asfaltene için farklı yapısal parametre setleri kullanılarak genetik en iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu parametre setlerinden en küçük olan Temel parametre seti kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekil 4.30’da element dağılımı, Şekil 4.31’de ise ayrıntılı hidrojen türü dağılımı analitik verilerle karşılaştırılmıştır.

Temel parametre seti ve halka sıklığı (RC) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve benzilik metil (BMF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de verilmiştir.

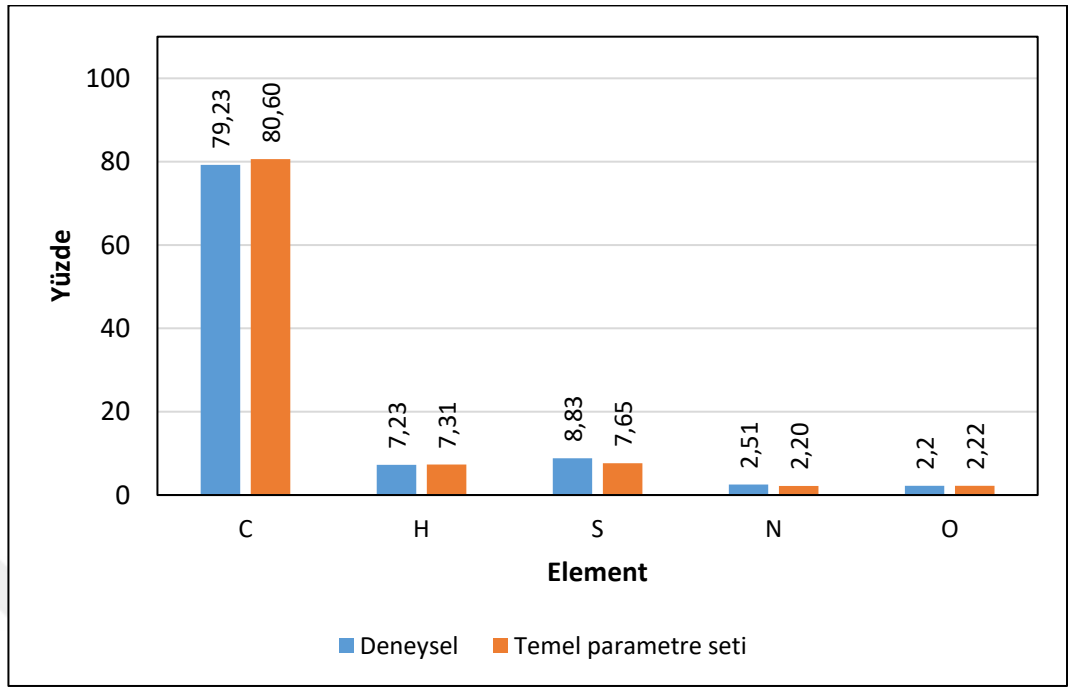
Temel parametre seti ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’de verilmiştir.

Temel parametre seti, halka sıklığı (RC), benzilik metil (BMF), yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin birlikte kullanıldığı Geniş parametre seti ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de verilmiştir.

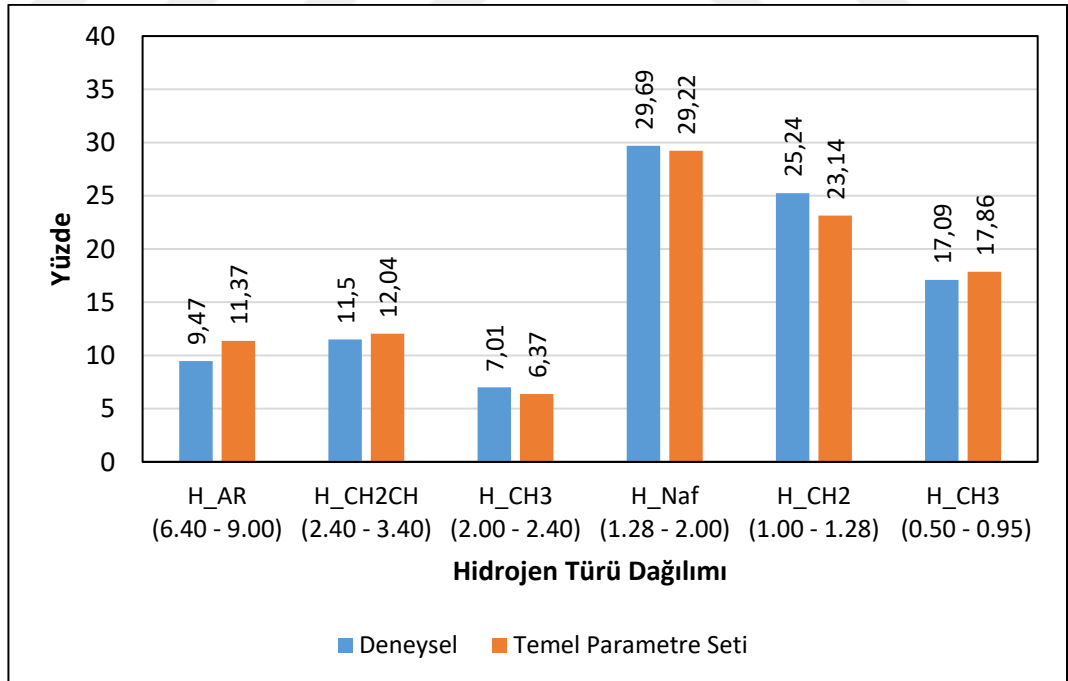
Batı Raman asfaltene için kullanılan parametre setine göre belirlenen yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.18’de verilmiştir.

Ortalama molekül ağırlığı 1342 g/mol olan Batı Raman asfalteneinin ortalama molekül ağırlığı ise Temel, Temel+RC, Temel+BMF, Temel+BRN, Temel+NAF ve Geniş parametre setleri ile sırasıyla 1326, 1374, 1346, 1343, 1339 ve 1384 g/mol olarak hesaplanmıştır.

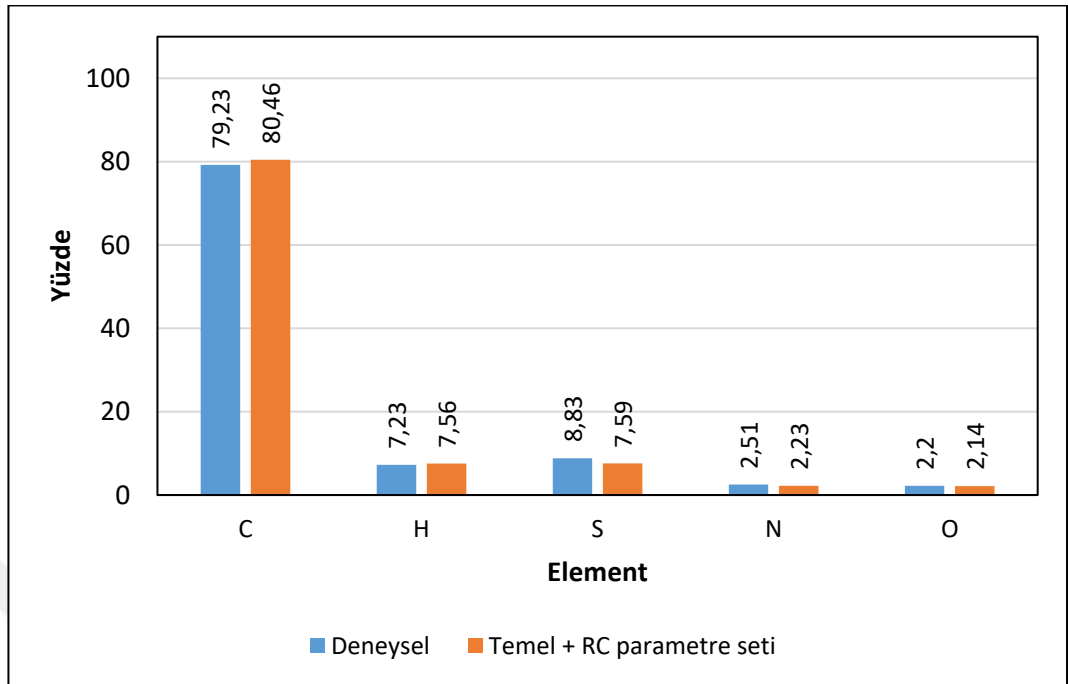
Batı Raman asfaltene için, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında tanımlanmış olan amaç fonksiyonu (Denklemler 3.62) değerleri farklı parametre setleri için kıyaslandığında Temel+BRN> Temel> Temel+NAF> Temel+RC> Temel+BMF>Geniş şeklinde olduğu görülmektedir.



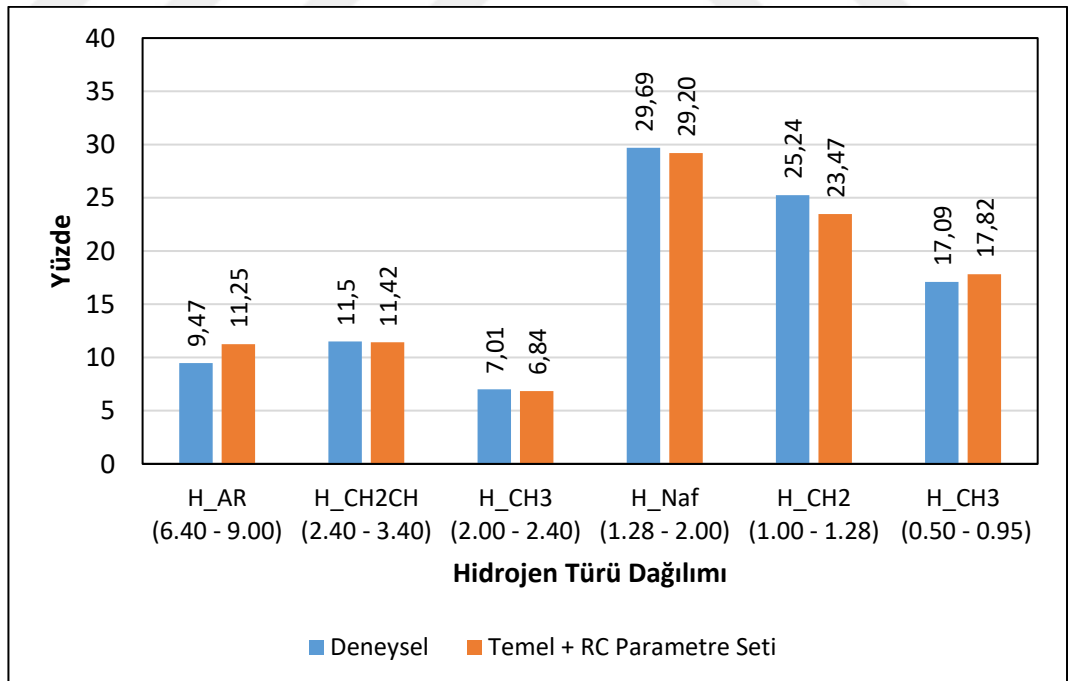
Şekil 4.30: Batı Raman asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



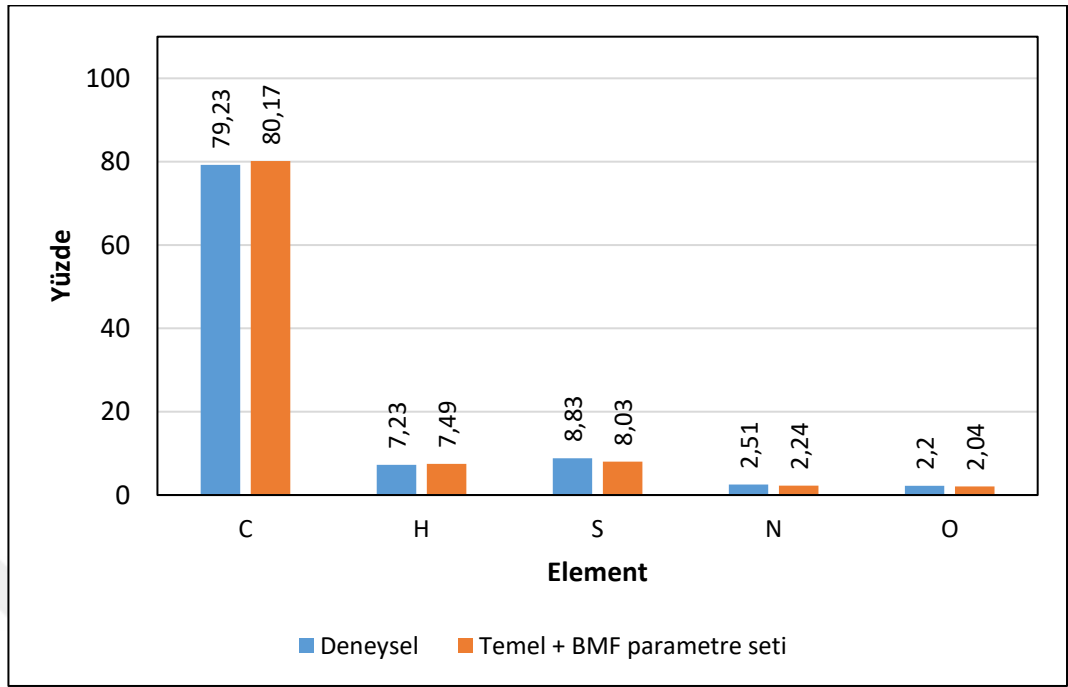
Şekil 4.31: Batı Raman asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



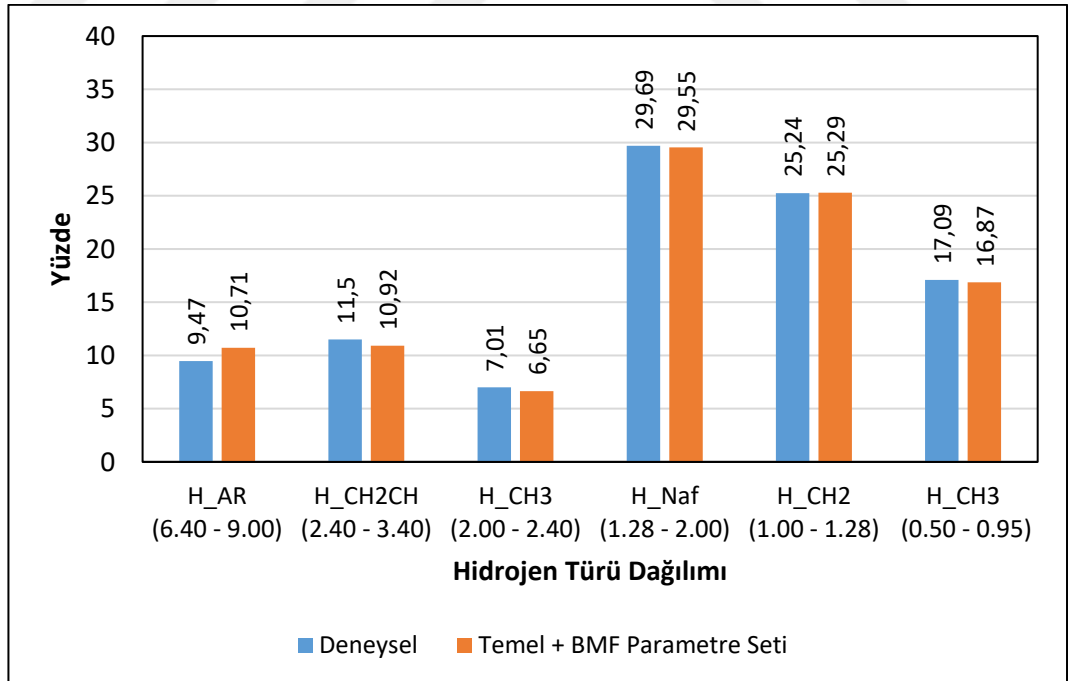
Şekil 4.32: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



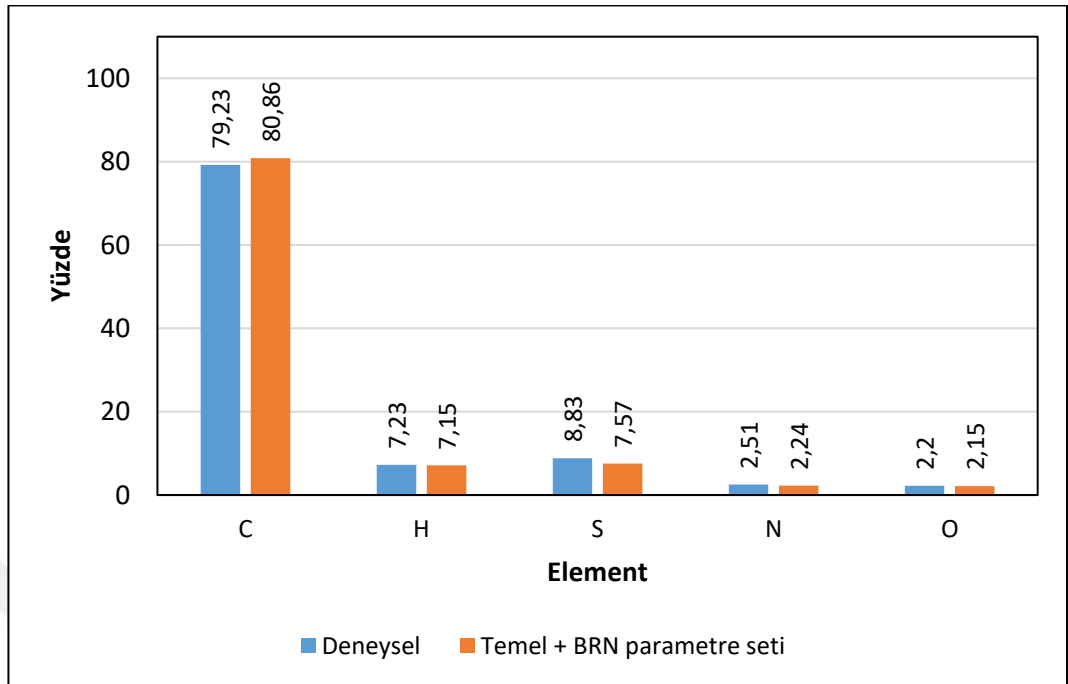
Şekil 4.33: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



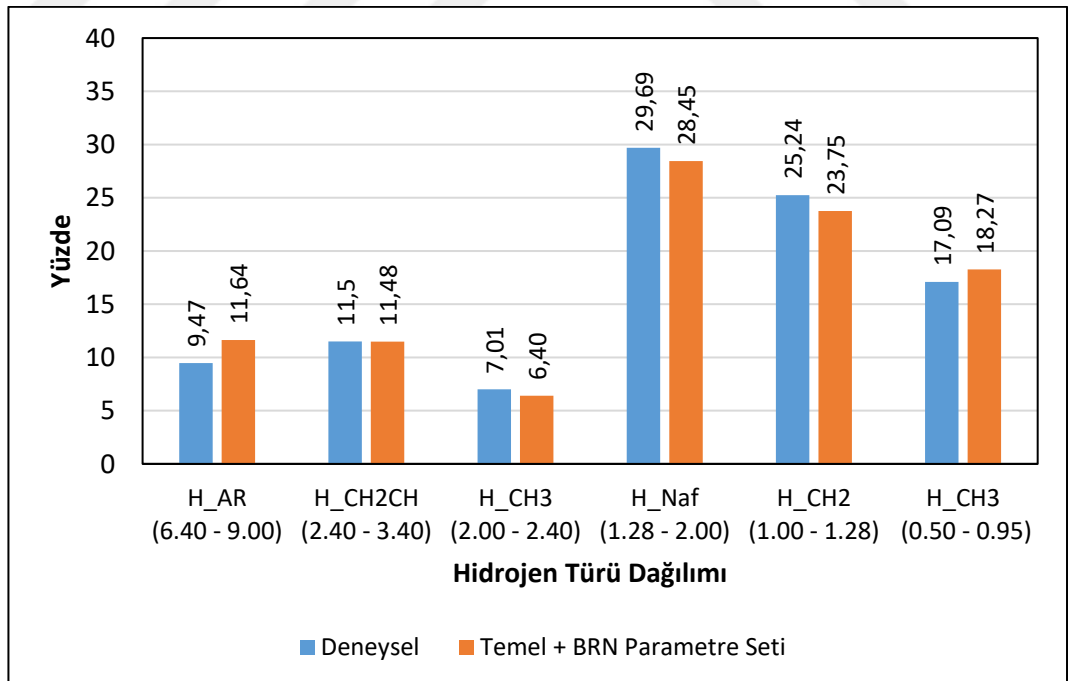
Şekil 4.34: Batı Raman asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



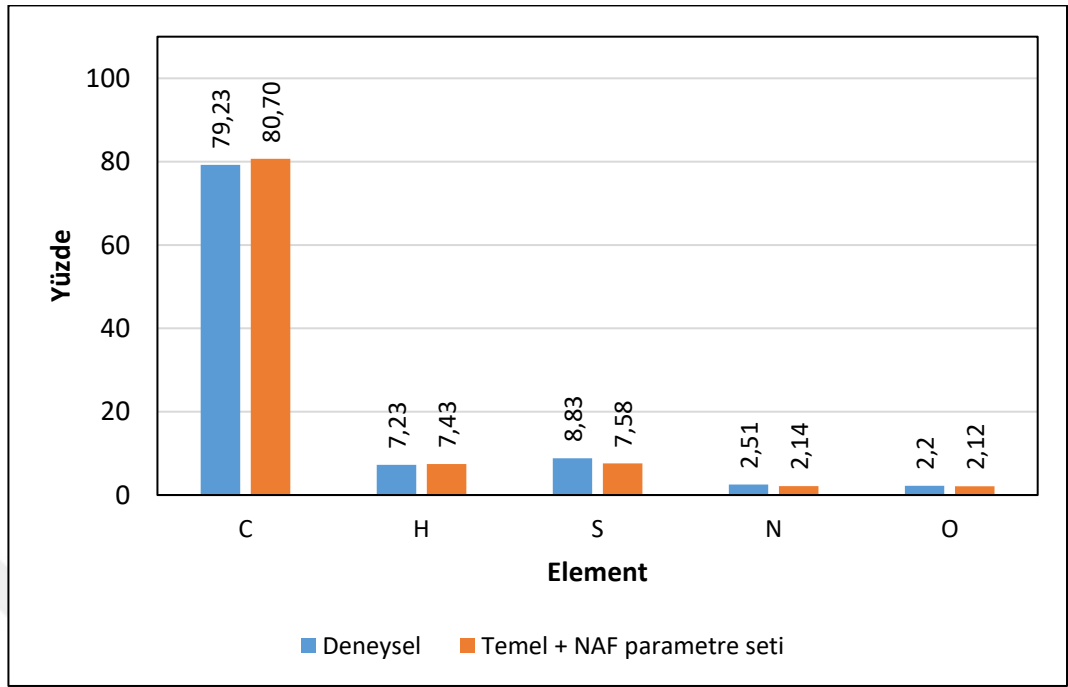
Şekil 4.35: Batı Raman asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



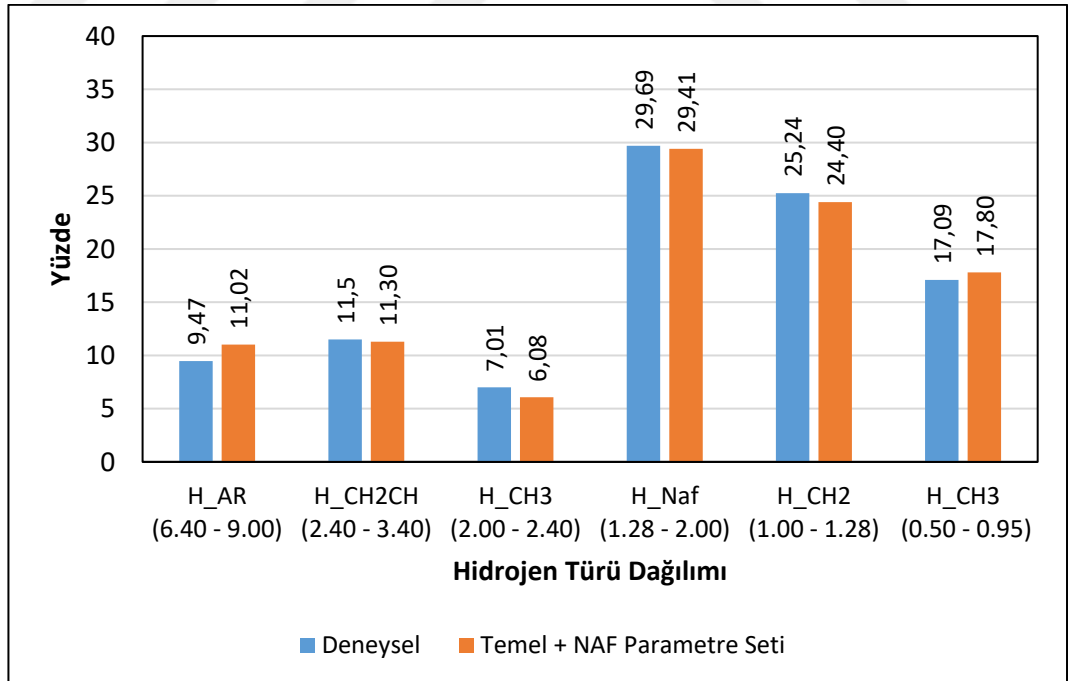
Şekil 4.36: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



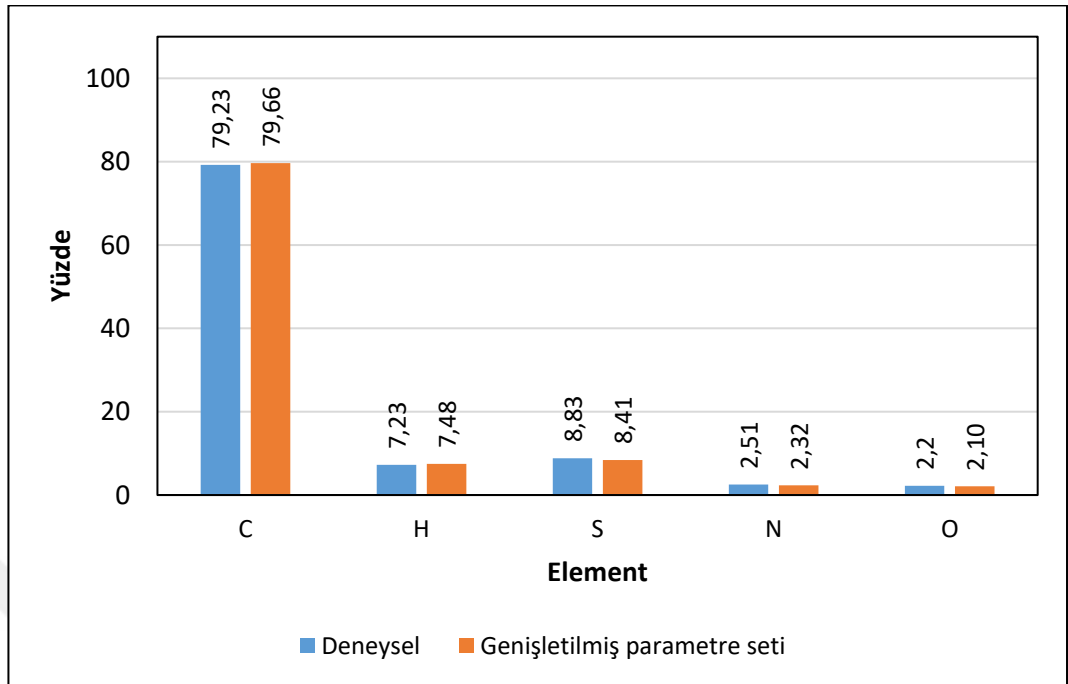
Şekil 4.37: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



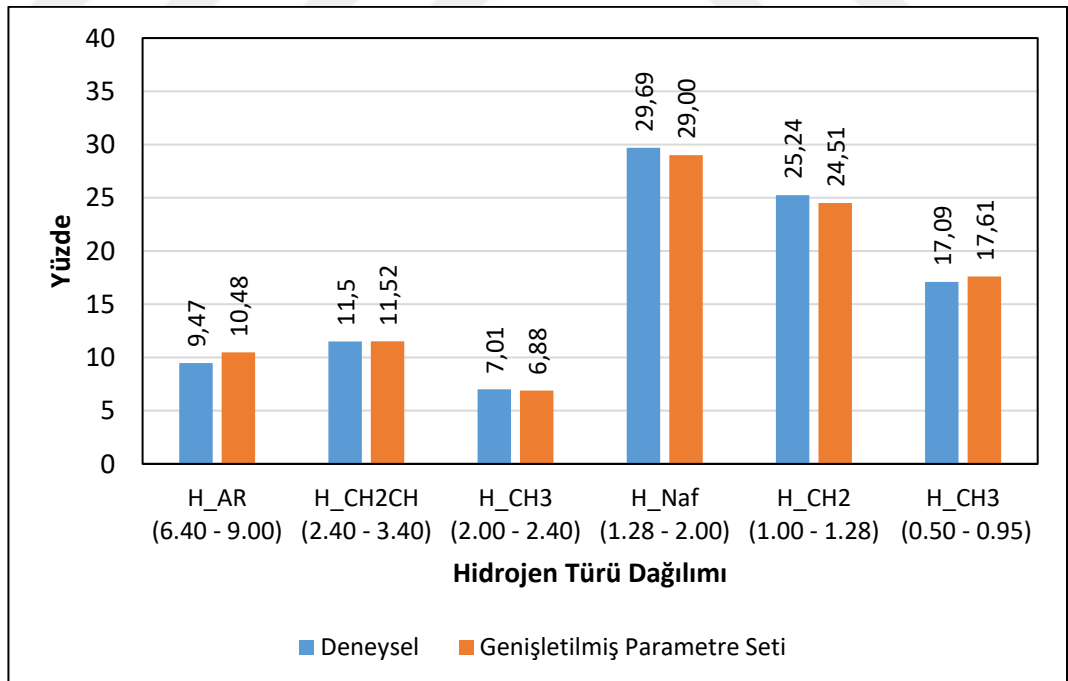
Şekil 4.38: Batı Raman asfalteni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.39: Batı Raman asfalteni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.40: Batı Raman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.41: Batı Raman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.19: Batı Raman asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Temel	Temel + RC	Temel + BMF	Temel + BRN	Temel + NAF	Geniş.
Tabaka Sayısı	1,64	1,66	1,72	1,38	1,7	1,56
Aromatik halka sayısı	5,88	5,35	5,18	7,86	5,62	5,80
Naftenik halka sayısı	4,87	5,22	4,95	5,91	4,71	5,4
Aromatik dallanma oranı	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,44
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	-	-	0,66	-	-	0,89
Naftenik dallanma oranı	0,33	0,34	0,33	0,34	0,33	0,19
Yan zincir uzunluğu	3,1	3,09	3,66	3,2	3,15	6,96
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	-	-	-	0,02	-	0,2
Aromatik halka sıklığı	-	0,70	-	-	-	0,59
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	-	-	-	-	0,53	0,62
Tabakadaki kükürt sayısı	2,36	2,37	2,45	2,74	2,27	2,95
Tabakadaki azot sayısı	2,19	2,17	2,58	2,48	2,05	2,87
Tabakadaki oksijen sayısı	1,61	1,52	1,69	1,72	1,53	1,63

4.4.3. Beşikli Asfaltene

Beşikli asfaltene için farklı yapısal parametre setleri kullanılarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu parametre setlerinden en küçük olan Temel parametre seti kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de verilmiştir. Şekil 4.42’de element dağılımı, Şekil 4.43’de ise ayrıntılı hidrojen türü dağılımı analitik verilerle karşılaştırılmıştır.

Temel parametre seti ve halka sıklığı (RC) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve benzilik metil (BMF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da verilmiştir.

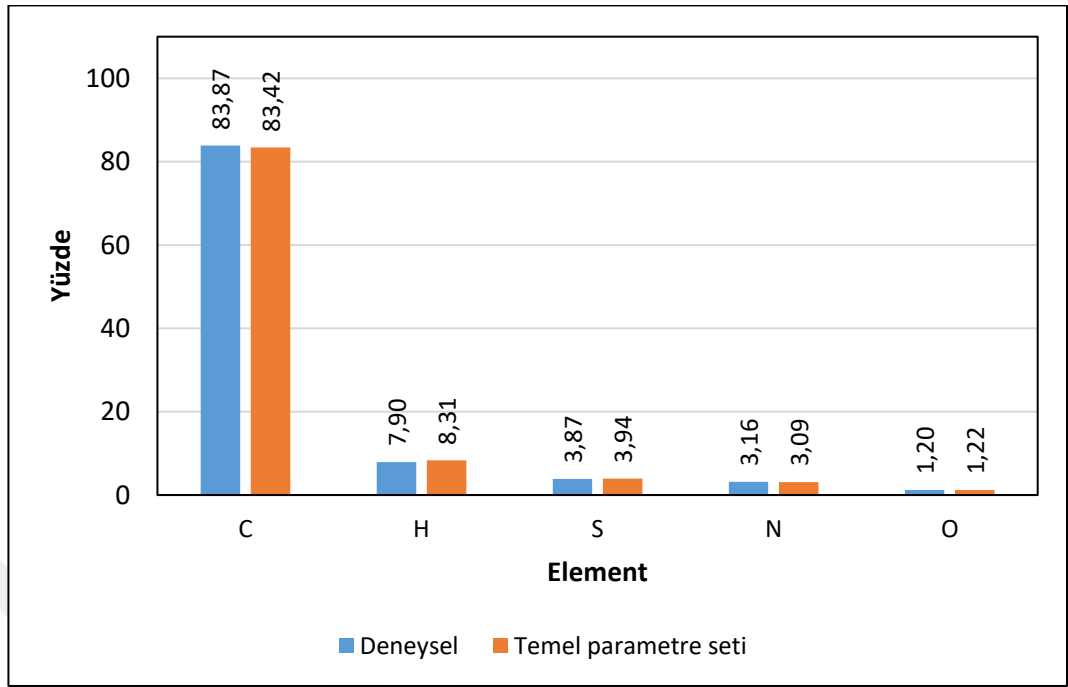
Temel parametre seti ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de verilmiştir.

Temel parametre seti, halka sıklığı (RC), benzilik metil (BMF), yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin birlikte kullanıldığı Geniş parametre seti ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.52 ve Şekil 4.53’de verilmiştir.

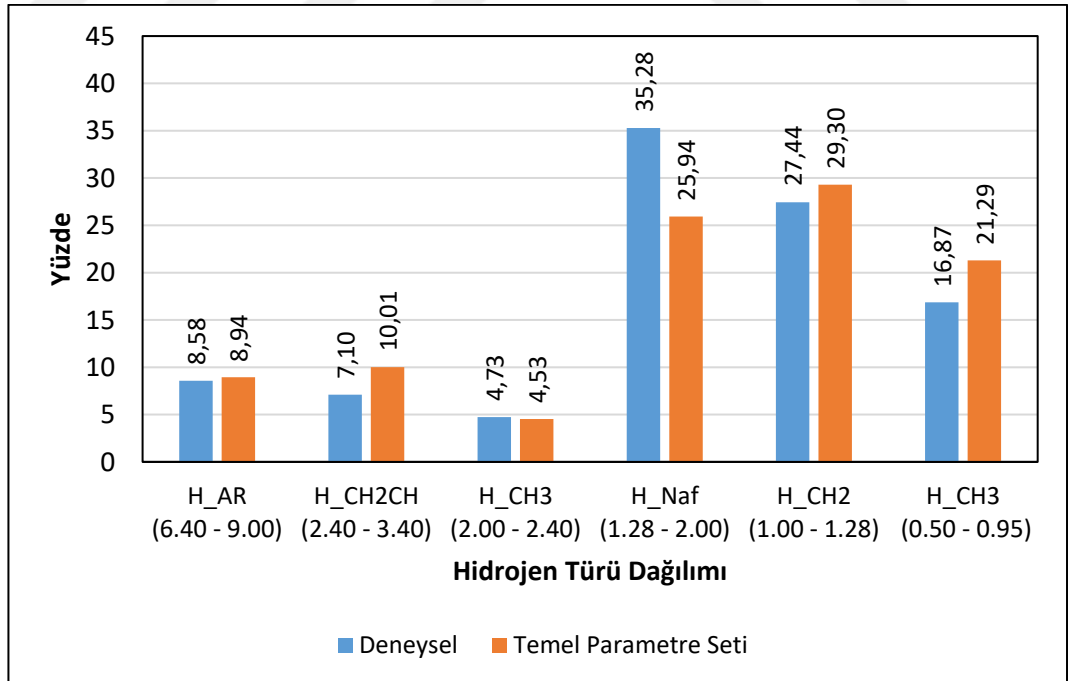
Beşikli asfaltene için kullanılan parametre setine göre belirlenen yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.20’de verilmiştir.

Ortalama molekül ağırlığı 989 g/mol olan Batı Raman asfalteneinin ortalama molekül ağırlığı ise Temel, Temel+RC, Temel+BMF, Temel+BRN, Temel+NAF ve Geniş parametre setleri ile sırasıyla 974, 988, 960, 997, 1013 ve 981 g/mol olarak hesaplanmıştır.

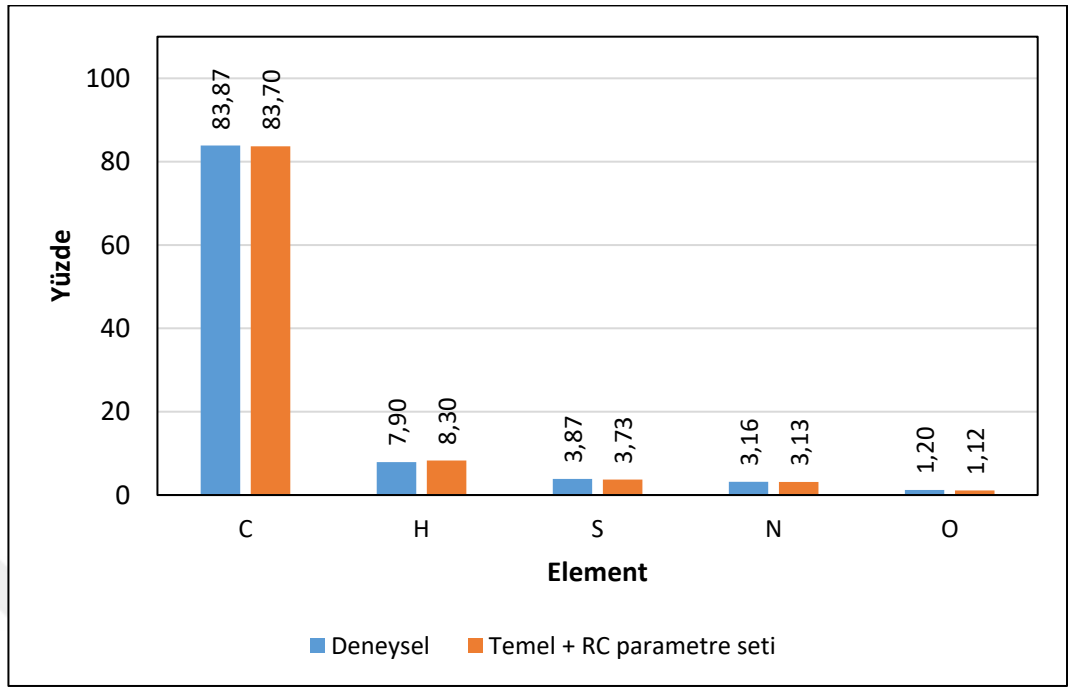
Beşikli asfaltene için, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında tanımlanmış olan amaç fonksiyonu (Denklem 3.62) değerleri farklı parametre setleri için kıyaslandığında Temel+BRN> Temel+RC> Temel> Temel+BMF> Temel+NAF>Geniş şeklinde olduğu görülmektedir.



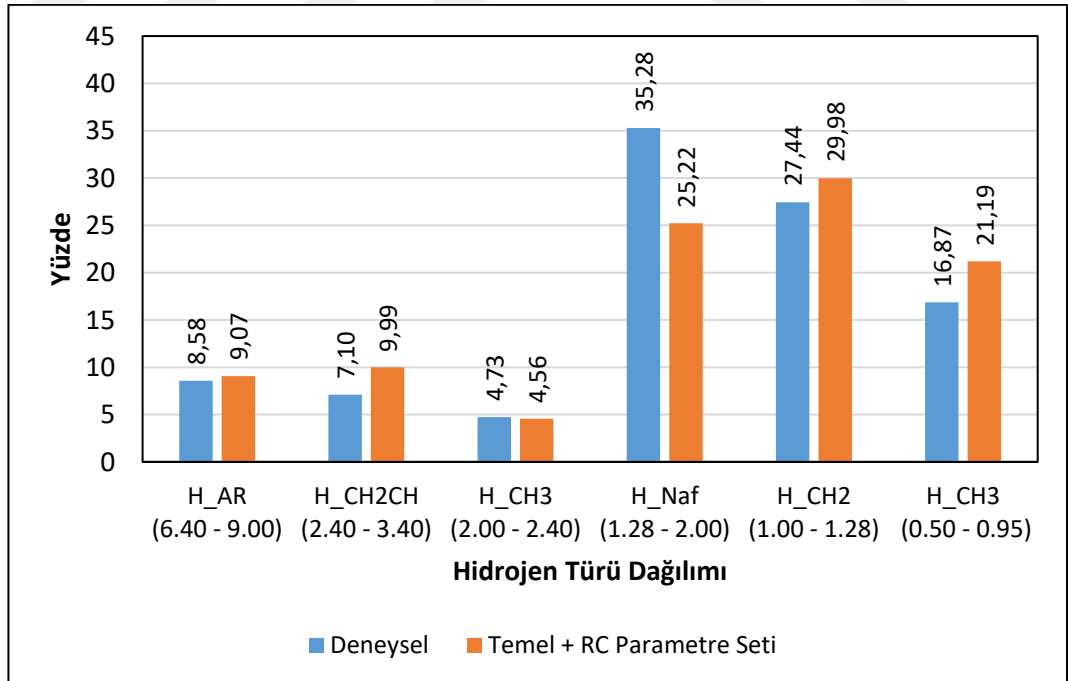
Şekil 4.42: Beşikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



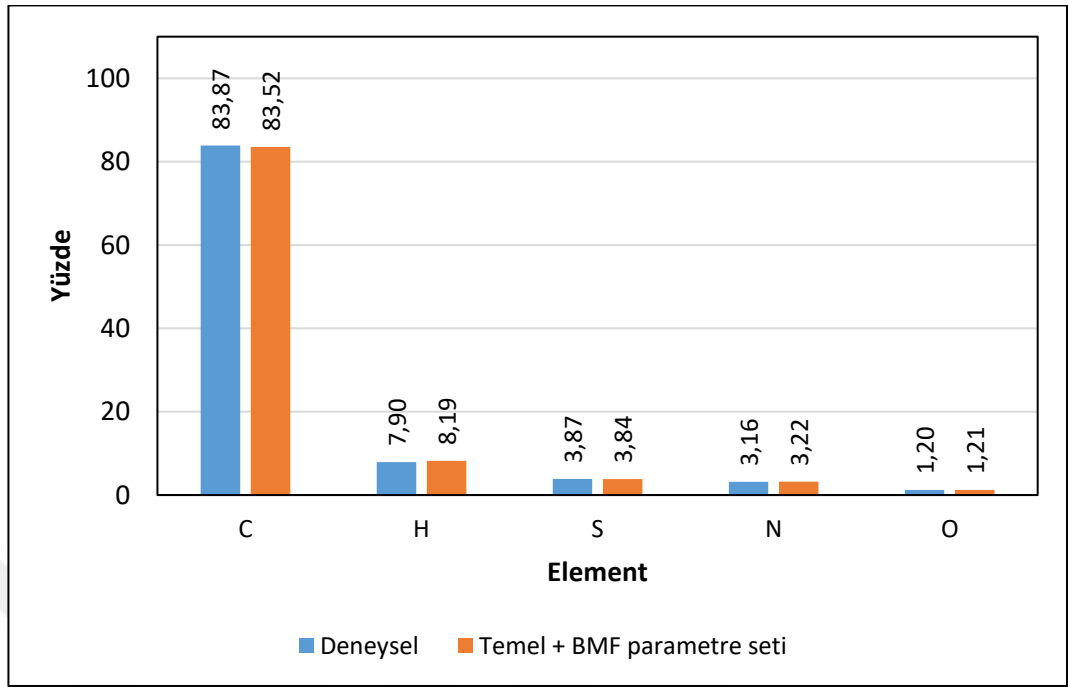
Şekil 4.43: Beşikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



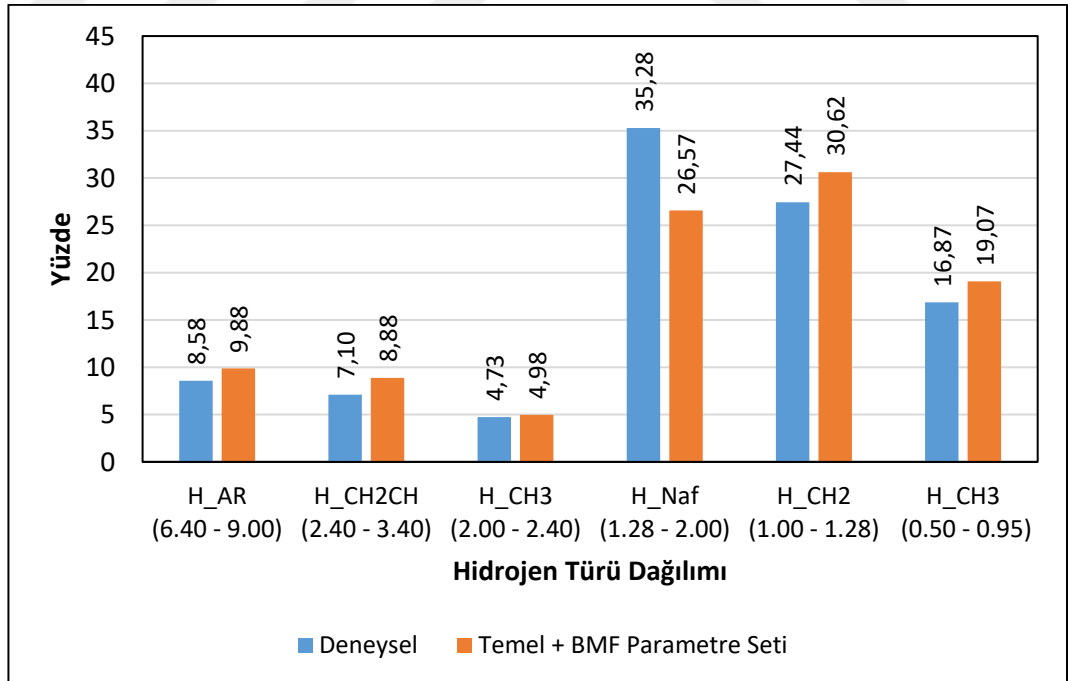
Şekil 4.44: Beşikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



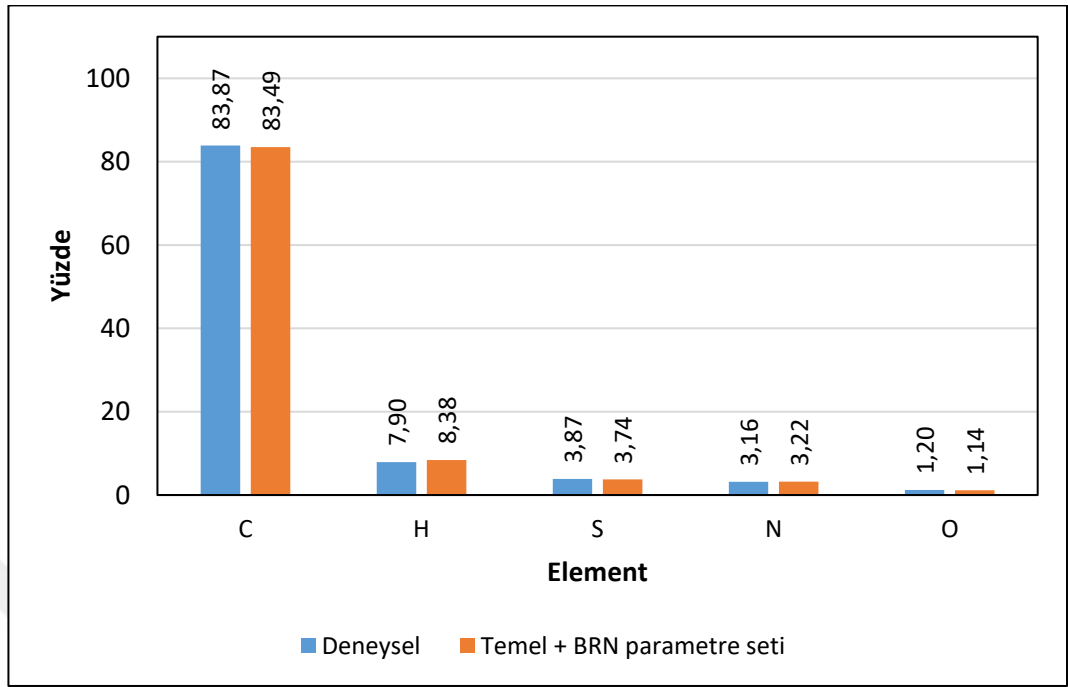
Şekil 4.45: Beşikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



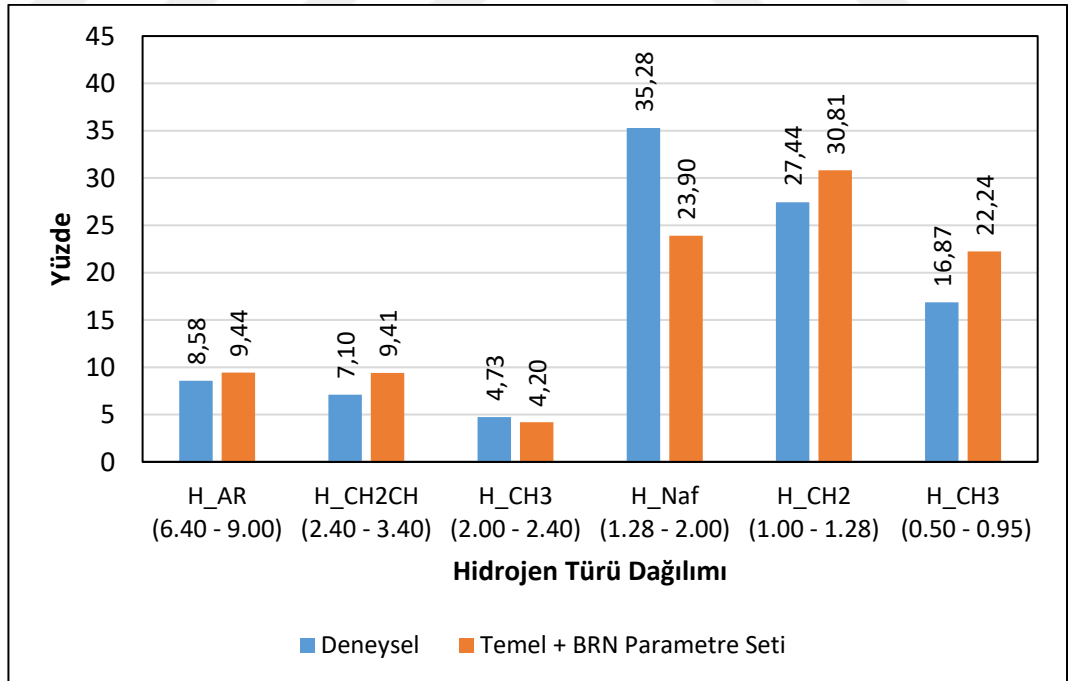
Şekil 4.46: Beşikli asfalteni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



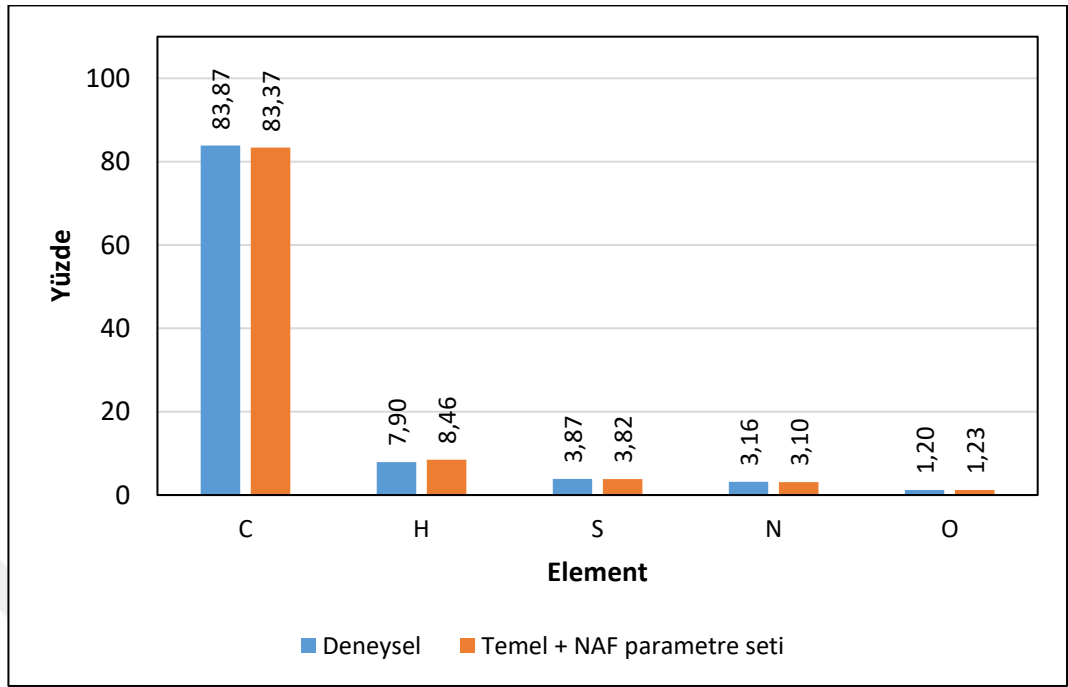
Şekil 4.47: Beşikli asfalteni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



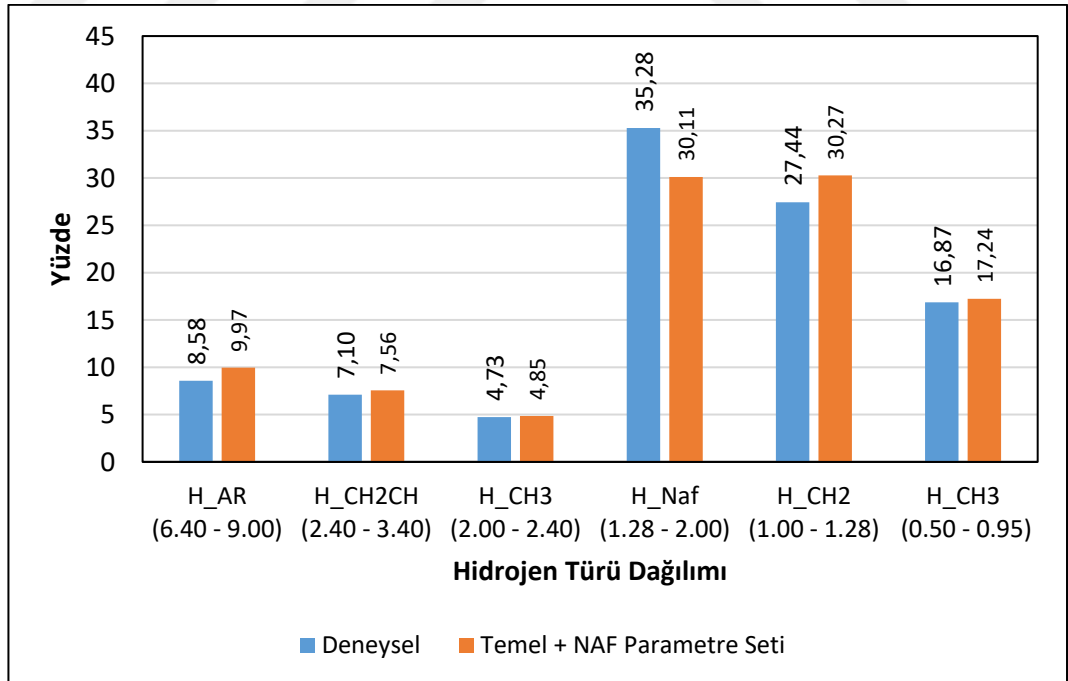
Şekil 4.48: Beşikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



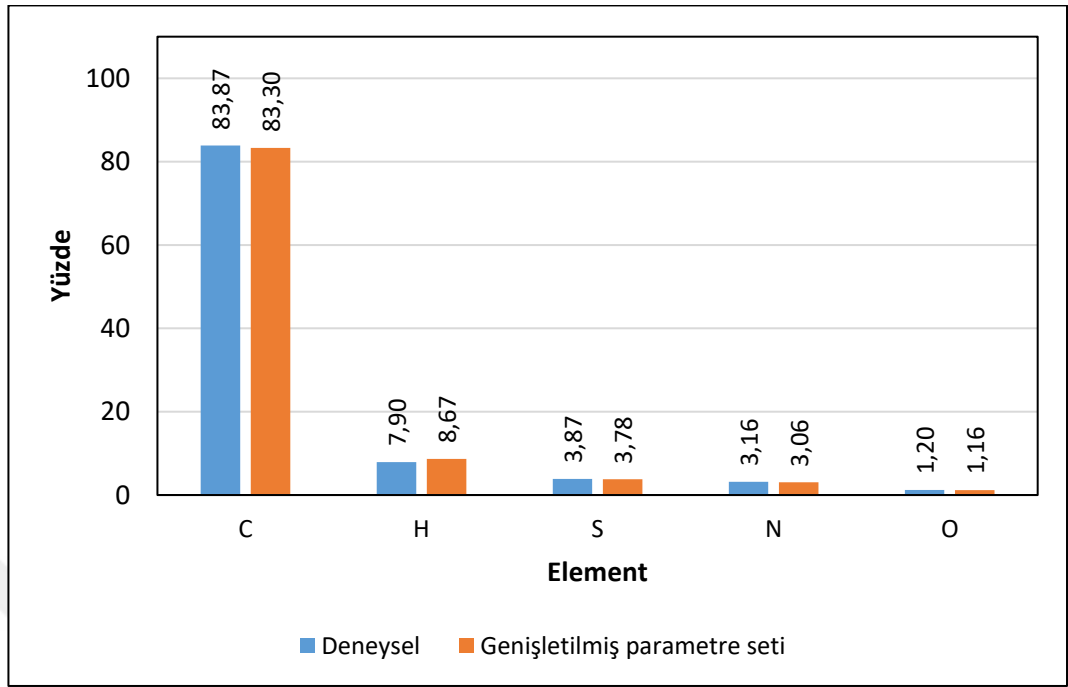
Şekil 4.49: Beşikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



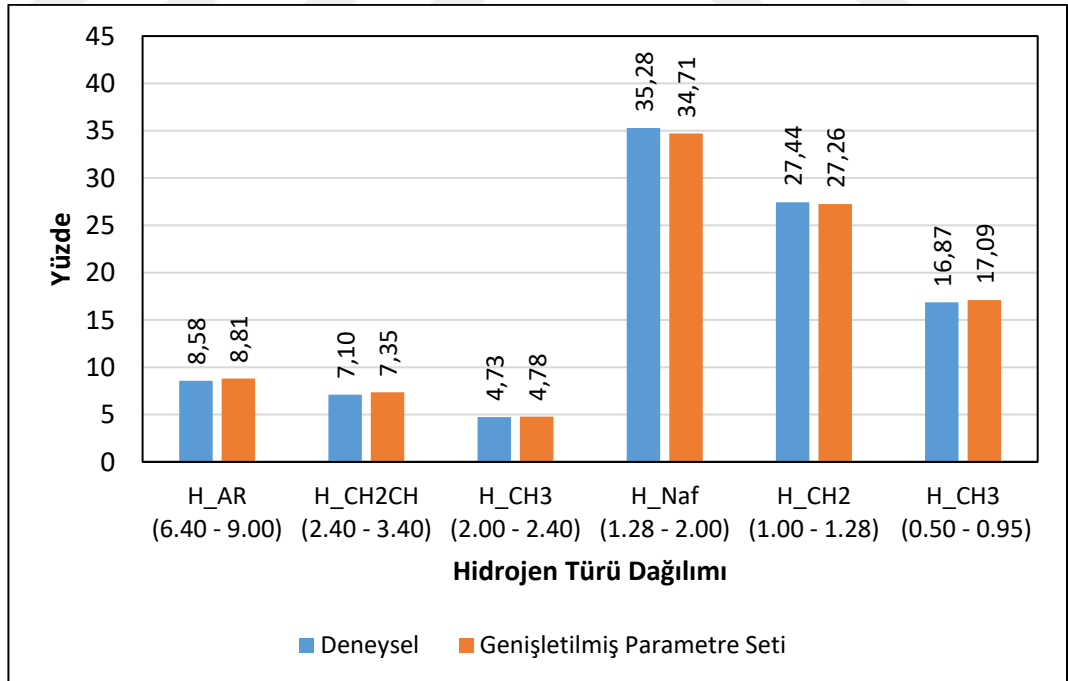
Şekil 4.50: Beşikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.51: Beşikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.52: Beşikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Geniştirilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.53: Beşikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Geniştirilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.20: Beşikli asfalteni için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Temel	Temel + RC	Temel + BMF	Temel + BRN	Temel + NAF	Geniş.
Tabaka Sayısı	1,08	1,30	1,10	1,15	1,09	1,18
Aromatik halka sayısı	6,06	5,87	6,07	6,02	5,98	5,36
Naftenik halka sayısı	5,90	4,65	5,97	5,44	5,97	5,35
Aromatik dallanma oranı	0,48	0,44	0,31	0,42	0,47	0,46
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	-	-	0,84	-	-	0,66
Naftenik dallanma oranı	0,42	0,42	0,39	0,46	0,35	0,12
Yan zincir uzunluğu	3,28	3,29	3,84	3,36	3,6	9,7
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	-	-	-	0,03	-	0,21
Aromatik halka sıklığı	-	0,84	-	-	-	0,81
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	-	-	-	-	0,32	0,34
Tabakadaki kükürt sayısı	1,42	1,28	1,37	1,36	1,36	1,39
Tabakadaki azot sayısı	3,12	2,57	2,84	2,91	2,62	2,7
Tabakadaki oksijen sayısı	1,13	0,92	0,96	0,99	1,01	1,04

4.4.4. Çelikli Asfaltenu

Çelikli asfaltenu için farklı yapısal parametre setleri kullanılarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu parametre setlerinden en küçük olan Temel parametre seti kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’de verilmiştir. Şekil 4.54’de element dağılımı, Şekil 4.55’de ise ayrıntılı hidrojen türü dağılımı analitik verilerle karşılaştırılmıştır.

Temel parametre seti ve halka sıklığı (RC) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve benzilik metil (BMF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.58 ve Şekil 4.59’da verilmiştir.

Temel parametre seti ve yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.60 ve Şekil 4.61’de verilmiştir.

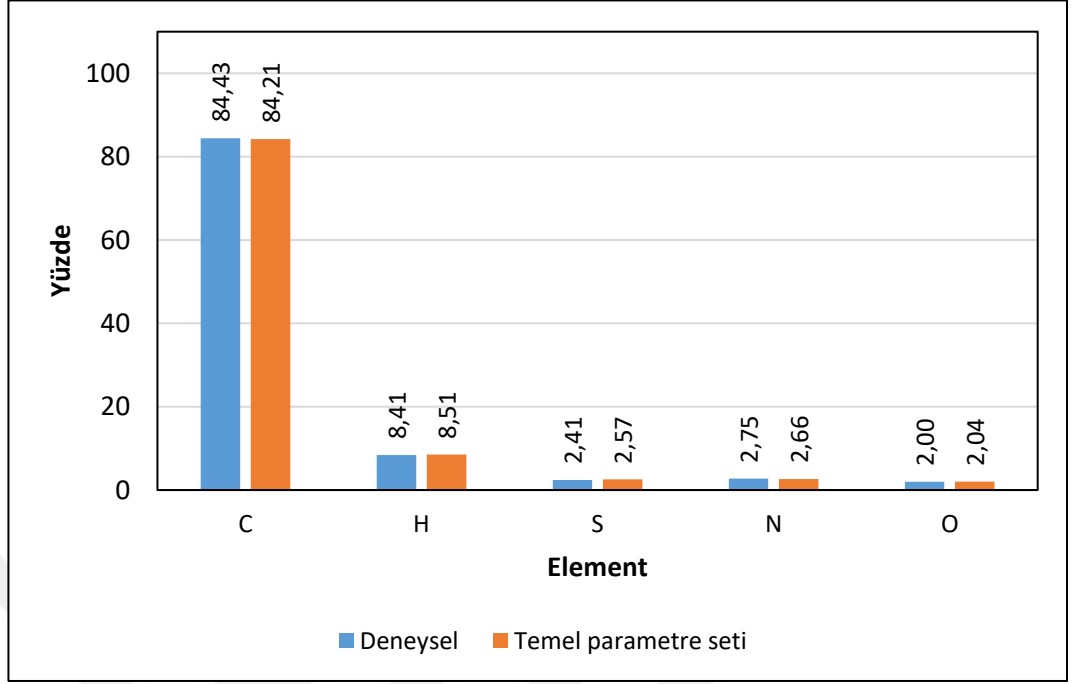
Temel parametre seti ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.62 ve Şekil 4.63’de verilmiştir.

Temel parametre seti, halka sıklığı (RC), benzilik metil (BMF), yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin birlikte kullanıldığı Geniş parametre seti ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.64 ve Şekil 4.65’de verilmiştir.

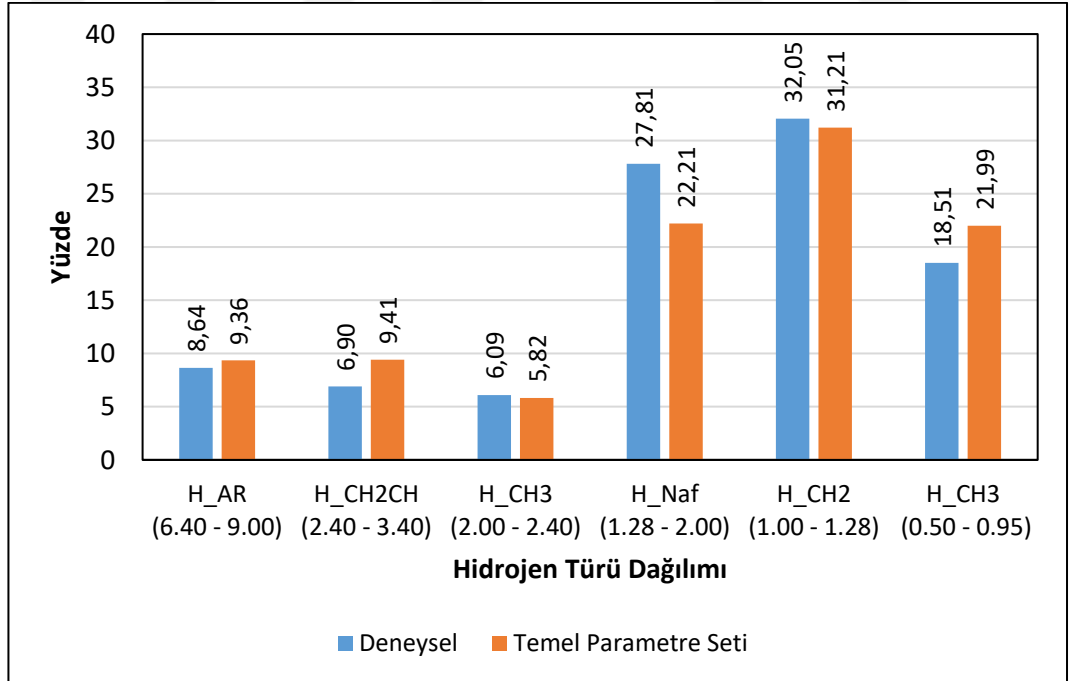
Çelikli asfaltenu için kullanılan parametre setine göre belirlenen yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.21’de verilmiştir.

Ortalama molekül ağırlığı 942 g/mol olan Çelikli asfaltenu’nun ortalama molekül ağırlığı ise Temel, Temel+RC, Temel+BMF, Temel+BRN, Temel+NAF ve Geniş parametre setleri ile sırasıyla 946, 932, 929, 955, 970 ve 951 g/mol olarak hesaplanmıştır.

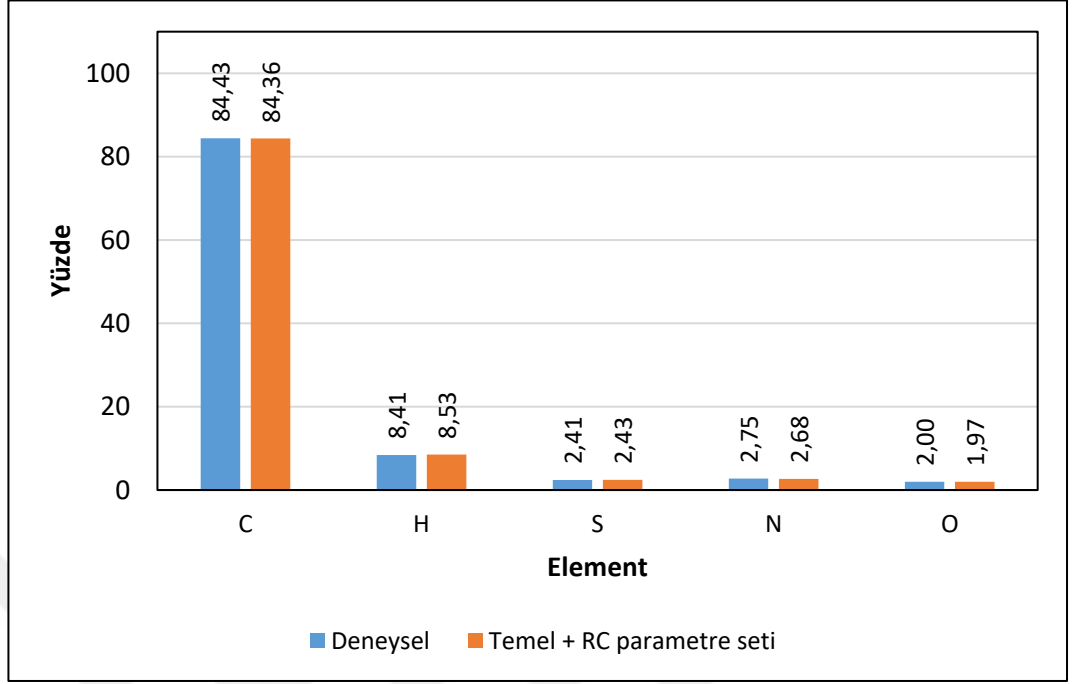
Çelikli asfaltenu için, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında tanımlanmış olan amaç fonksiyonu (Denklem 3.62) değerleri farklı parametre setleri için kıyaslandığında $\text{Temel} > \text{Temel+RC} > \text{Temel+BRN} > \text{Temel+BMF} > \text{Temel+NAF} > \text{Geniş}$ şeklinde olduğu görülmektedir.



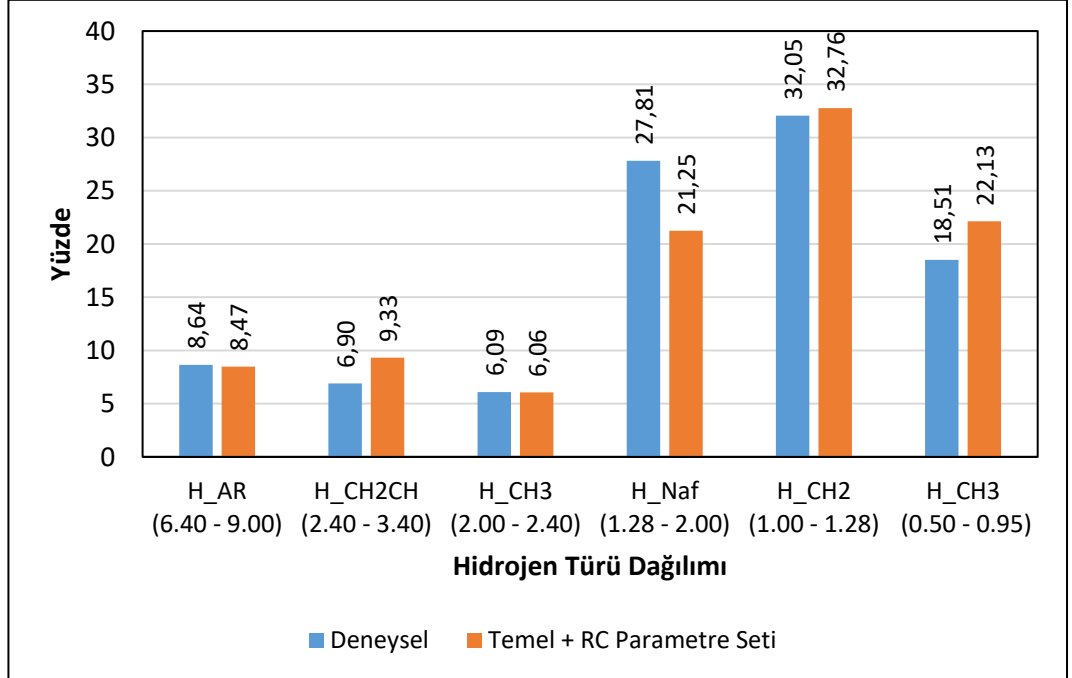
Şekil 4.54: Çelikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



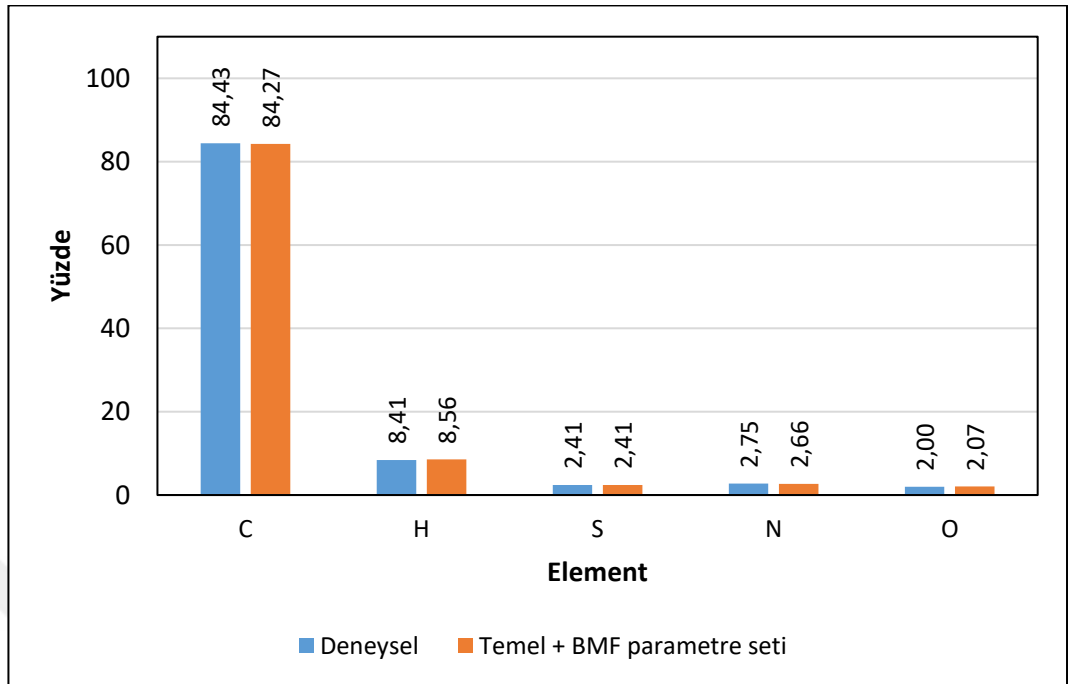
Şekil 4.55: Çelikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



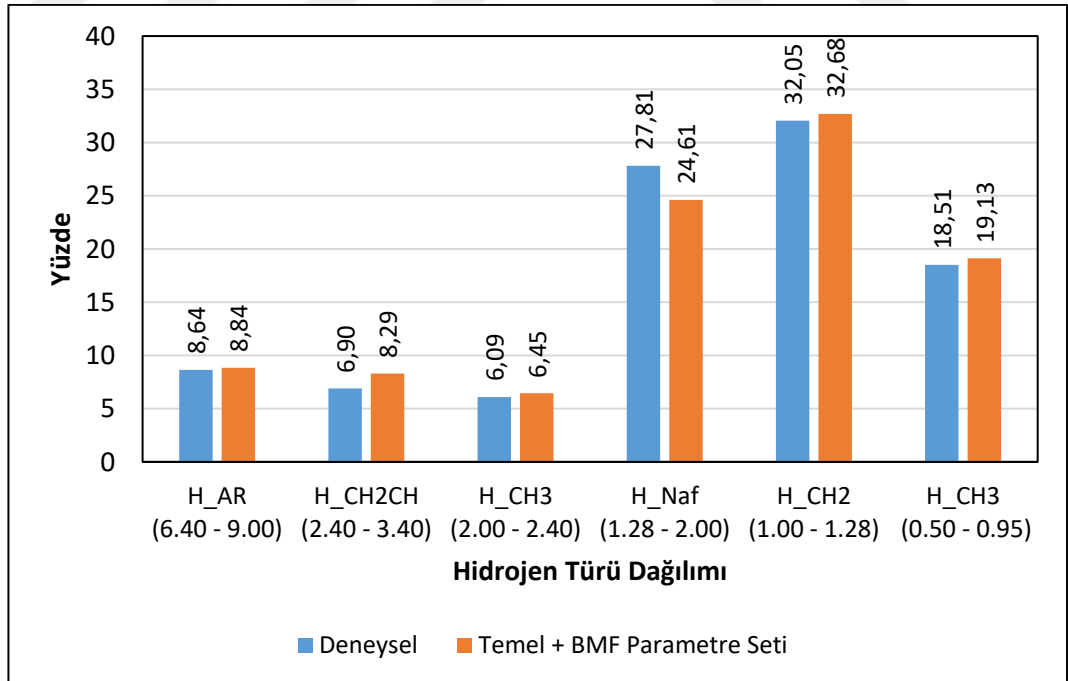
Şekil 4.56: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



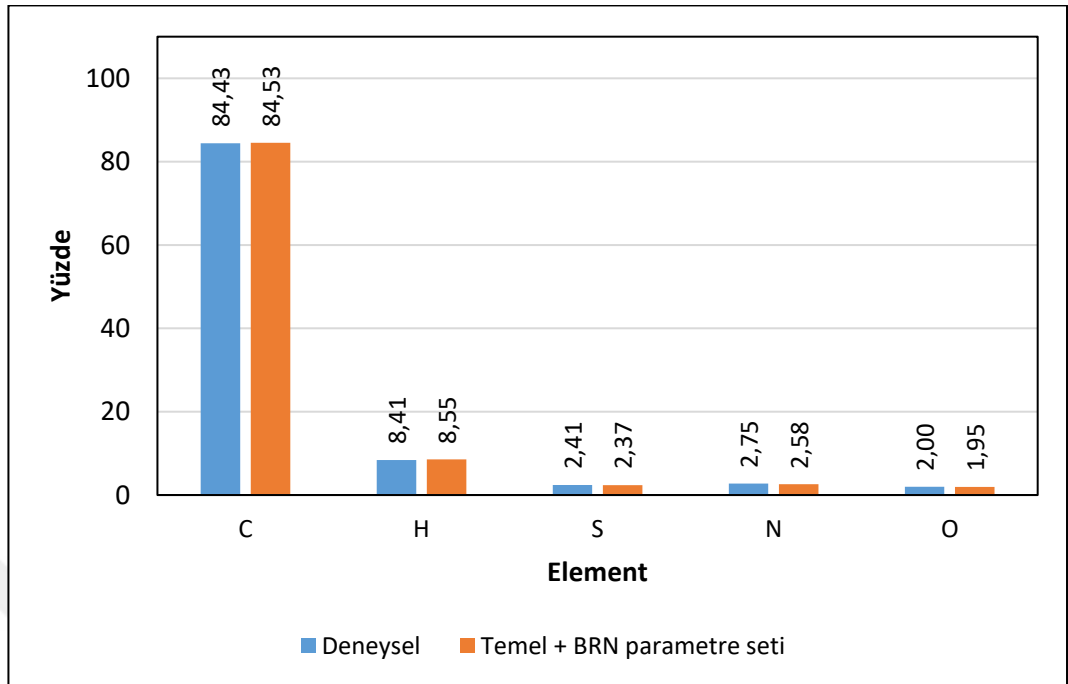
Şekil 4.57: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



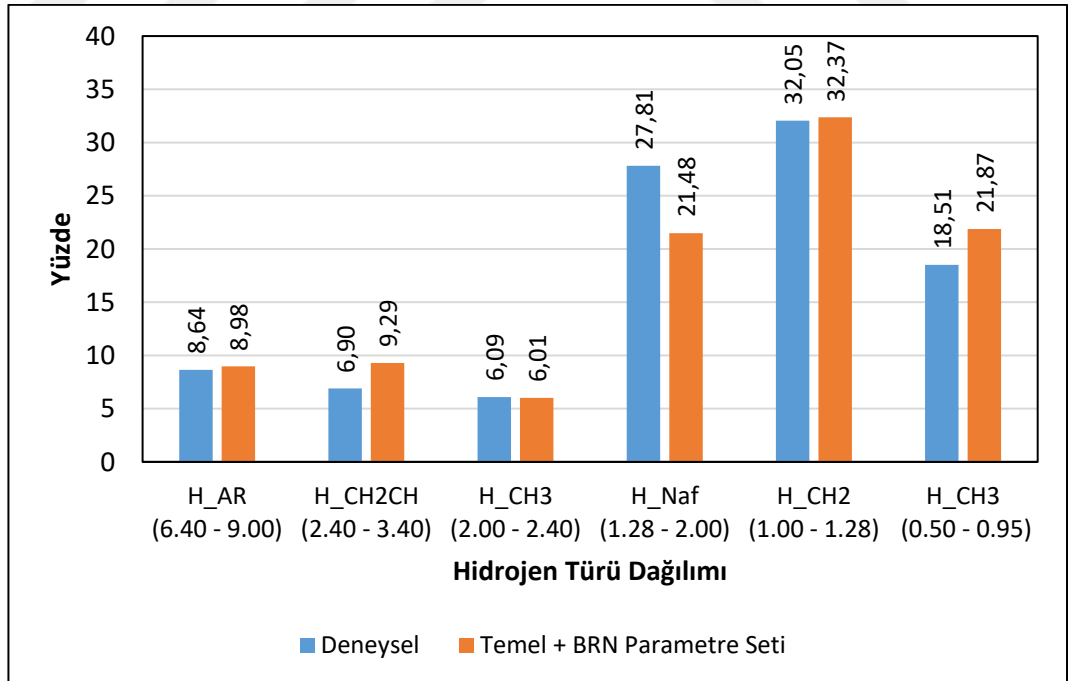
Şekil 4.58: Çelikli asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



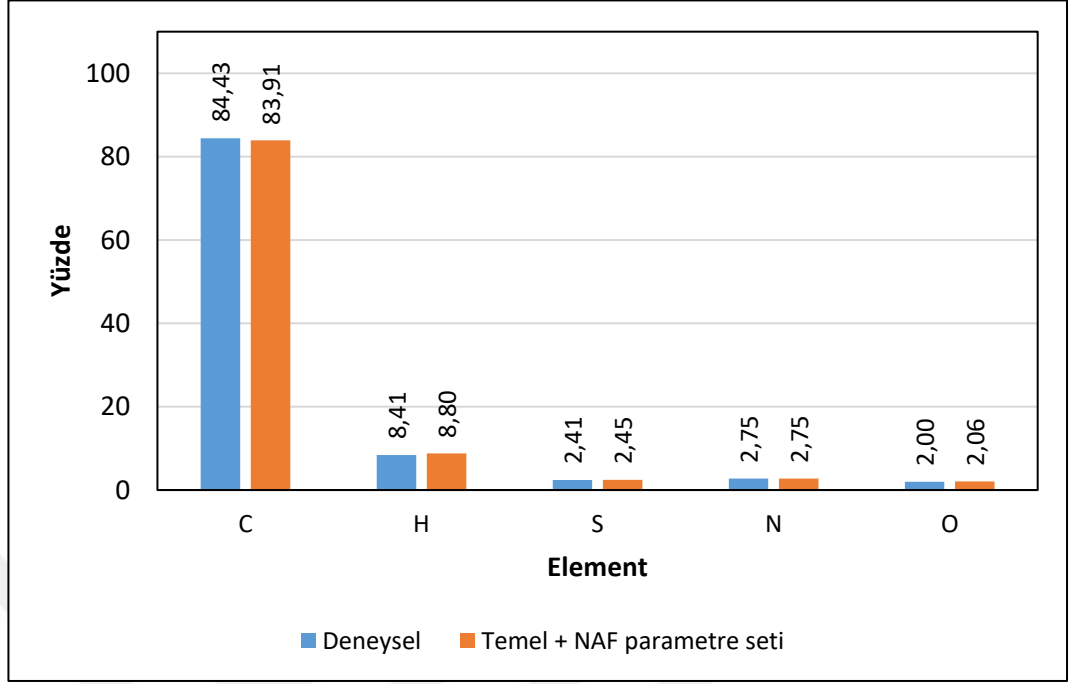
Şekil 4.59: Çelikli asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



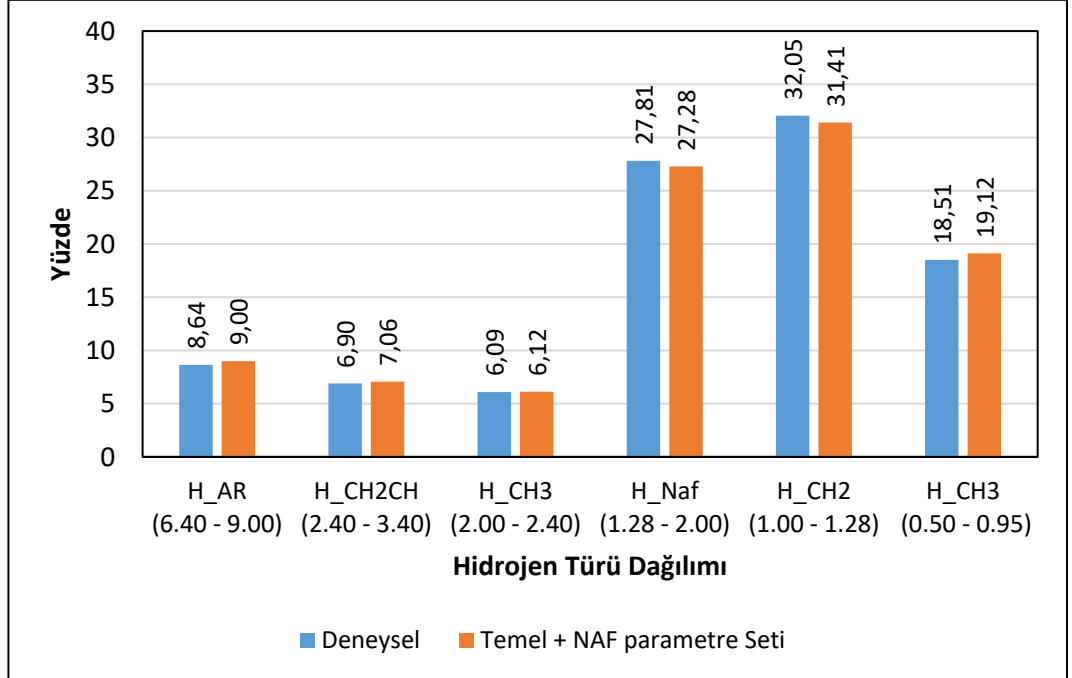
Şekil 4.60: Çelikli asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



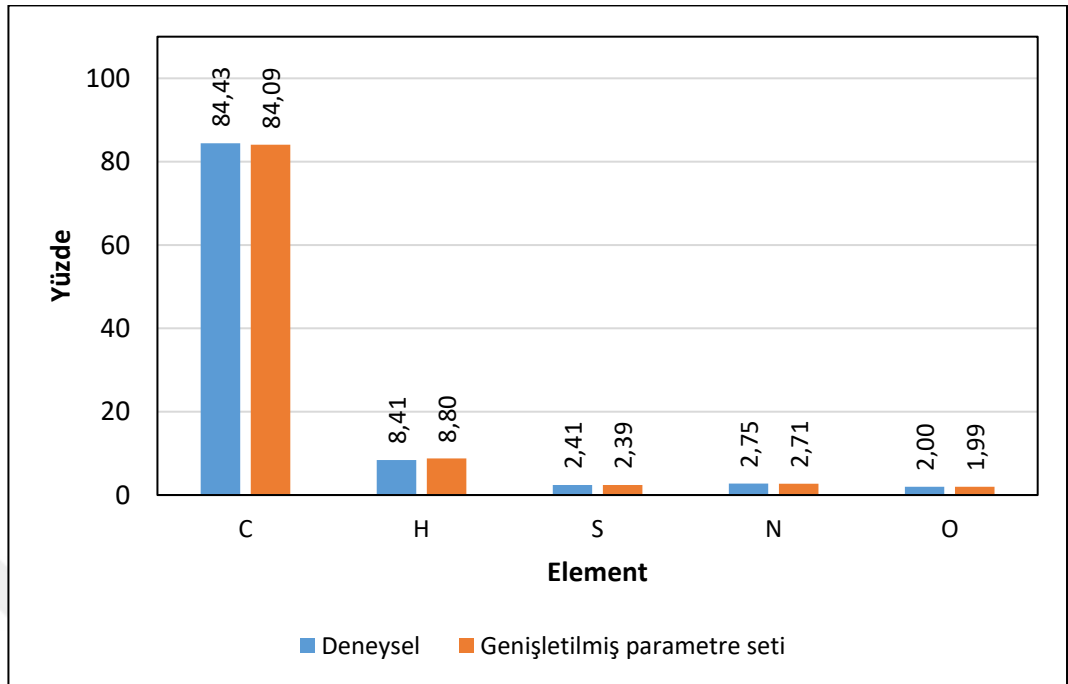
Şekil 4.61: Çelikli asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



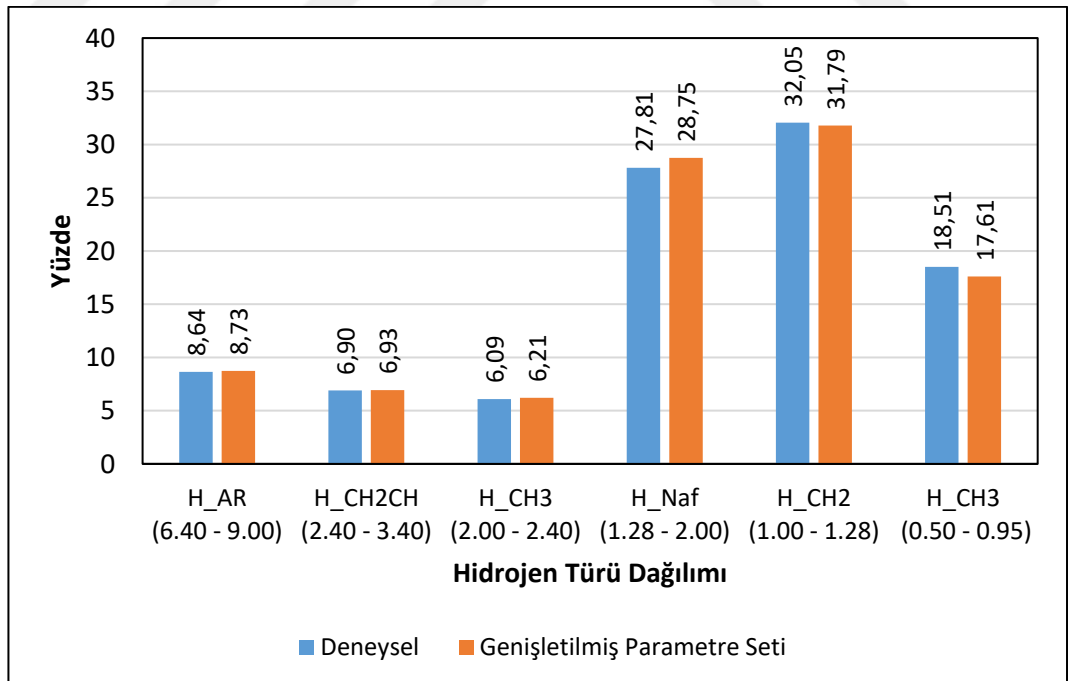
Şekil 4.62: Çelikli asfaltten elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.63: Çelikli asfaltten hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.64: Çelikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.65: Çelikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.21: Çelikli asfaltene için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Temel	Temel + RC	Temel + BMF	Temel + BRN	Temel + NAF	Geniş.
Tabaka Sayısı	1,15	1,2	1,13	1,01	1,07	1,18
Aromatik halka sayısı	5,92	6,2	5,6	6,50	5,63	5,57
Naftenik halka sayısı	4,81	4,06	5,51	5,00	5,46	4,53
Aromatik dallanma oranı	0,41	0,48	0,34	0,44	0,47	0,37
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	-	-	0,89	-	-	0,80
Naftenik dallanma oranı	0,48	0,49	0,41	0,49	0,42	0,19
Yan zincir uzunluğu	3,27	3,32	3,99	3,33	3,46	8,50
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	-	-	-	0,01	-	0,18
Aromatik halka sıklığı	-	0,85	-	-	-	0,81
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	-	-	-	-	0,29	0,43
Tabakadaki kükürt sayısı	0,94	0,9	0,92	0,93	0,94	0,91
Tabakadaki azot sayısı	2,11	2,13	2,2	2,16	2,22	2,11
Tabakadaki oksijen sayısı	1,3	1,31	1,34	1,31	1,34	1,26

4.4.5. Garzan Asfaltene

Garzan asfaltene için farklı yapısal parametre setleri kullanılarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu parametre setlerinden en küçük olan Temel parametre seti kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.66 ve Şekil 4.67’de verilmiştir. Şekil 4.66’da element dağılımı, Şekil 4.67’de ise ayrıntılı hidrojen türü dağılımı analitik verilerle karşılaştırılmıştır.

Temel parametre seti ve halka sıklığı (RC) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.68 ve Şekil 4.69’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve benzilik metil (BMF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.70 ve Şekil 4.71’de verilmiştir.

Temel parametre seti ve yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.72 ve Şekil 4.73’de verilmiştir.

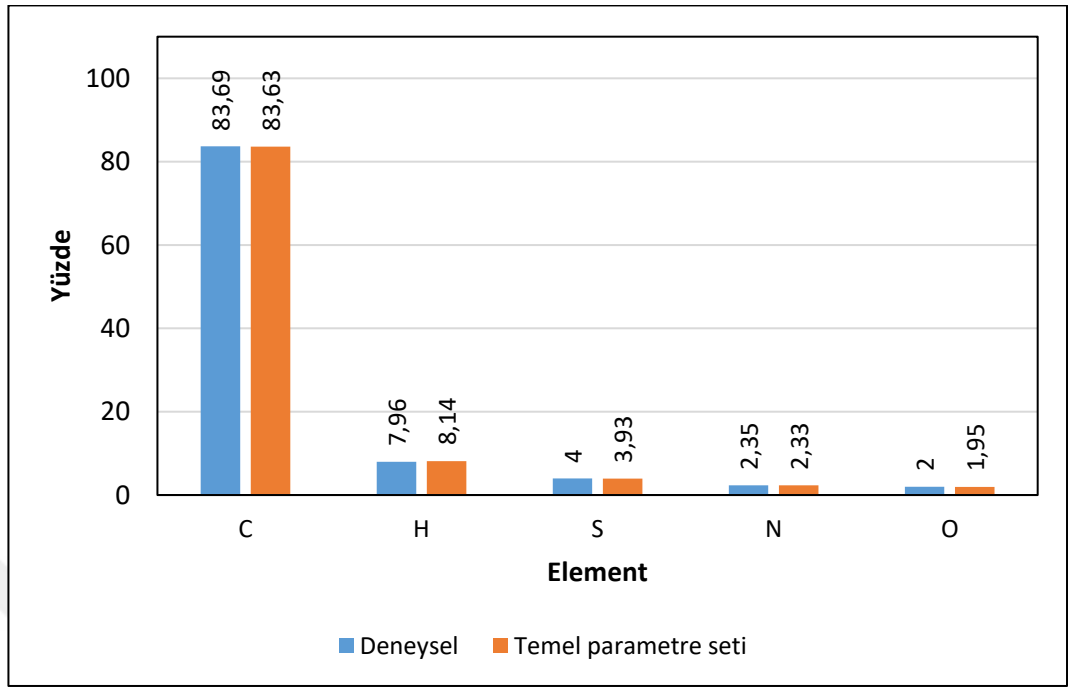
Temel parametre seti ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.74 ve Şekil 4.75’de verilmiştir.

Temel parametre seti, halka sıklığı (RC), benzilik metil (BMF), yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin birlikte kullanıldığı Geniş parametre seti ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.76 ve Şekil 4.77’de verilmiştir.

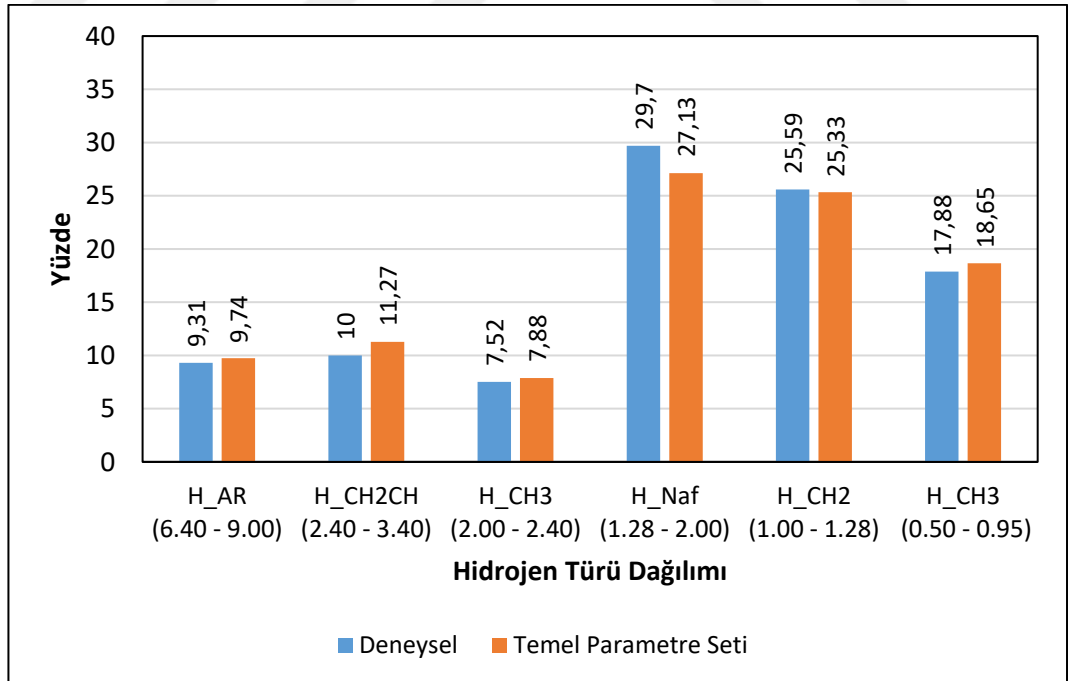
Garzan asfaltene için kullanılan parametre setine göre belirlenen yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.22’de verilmiştir.

Ortalama molekül ağırlığı 812 g/mol olan Garzan asfalteneinin ortalama molekül ağırlığı ise Temel, Temel+RC, Temel+BMF, Temel+BRN, Temel+NAF ve Geniş parametre setleri ile sırasıyla 804, 835, 827, 848, 817 ve 814 g/mol olarak hesaplanmıştır.

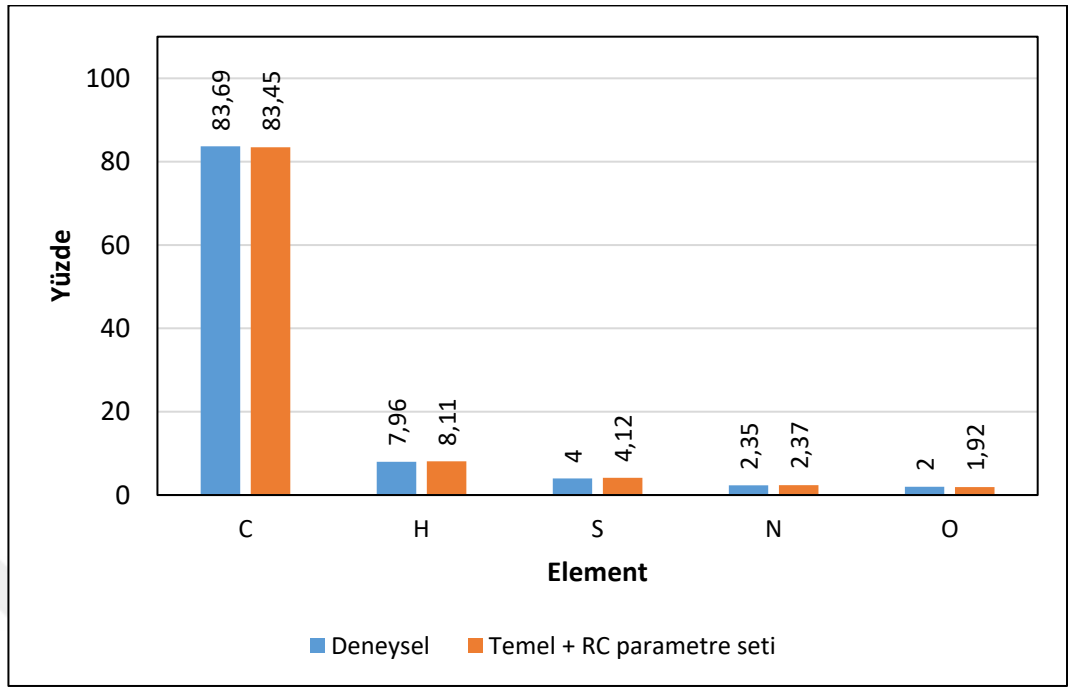
Garzan asfaltene için, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında tanımlanmış olan amaç fonksiyonu (Denklem 3.62) değerleri farklı parametre setleri için kıyaslandığında Temel+BRN > Temel > Temel+RC > Temel+NAF > Temel+BMF > Geniş şeklinde olduğu görülmektedir.



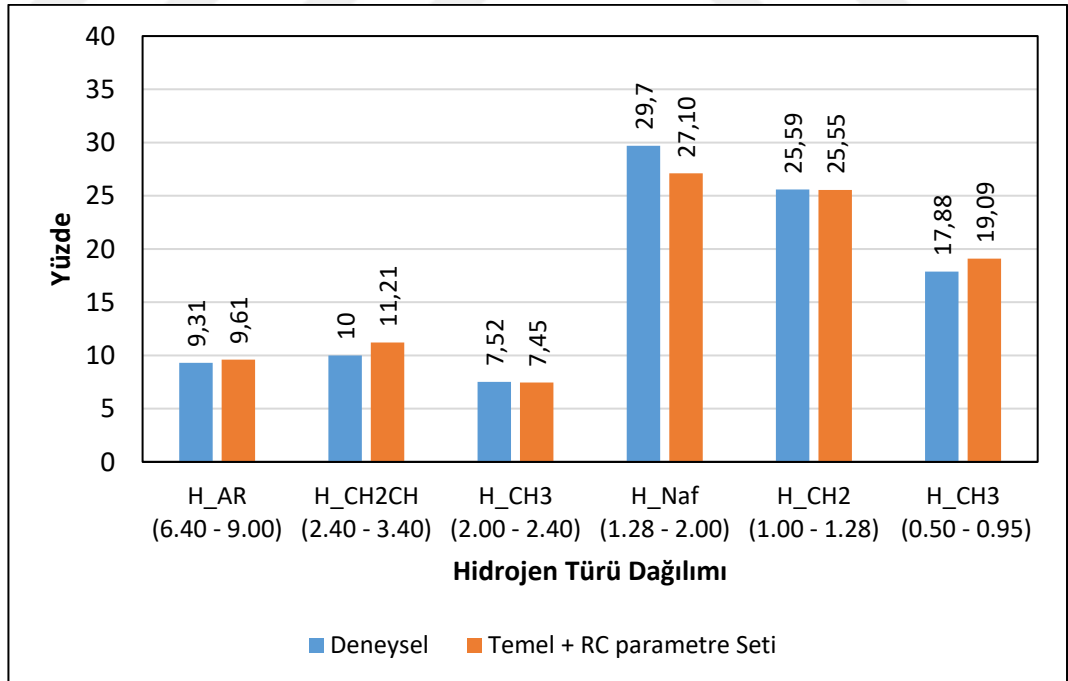
Şekil 4.66: Garzan asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



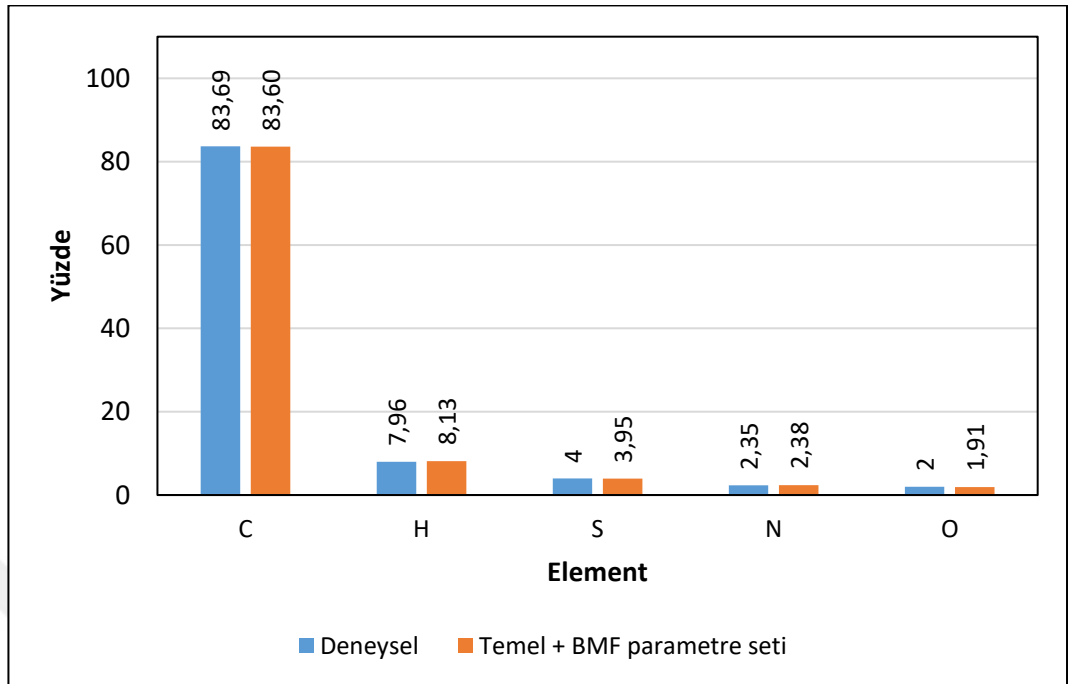
Şekil 4.67: Garzan asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



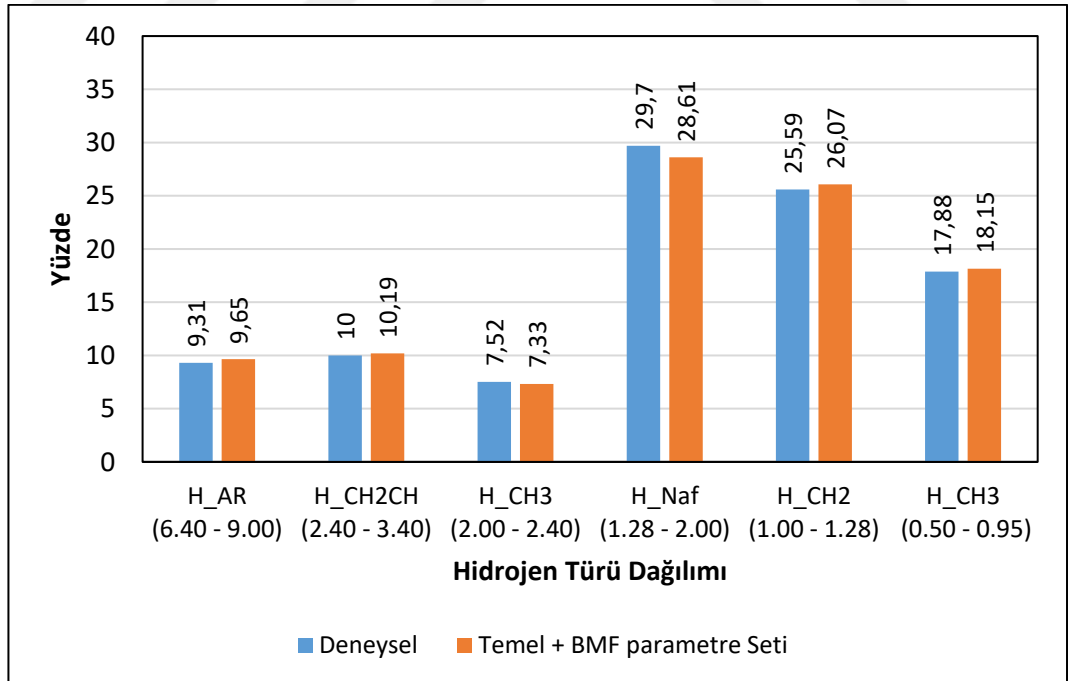
Şekil 4.68: Garzan asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



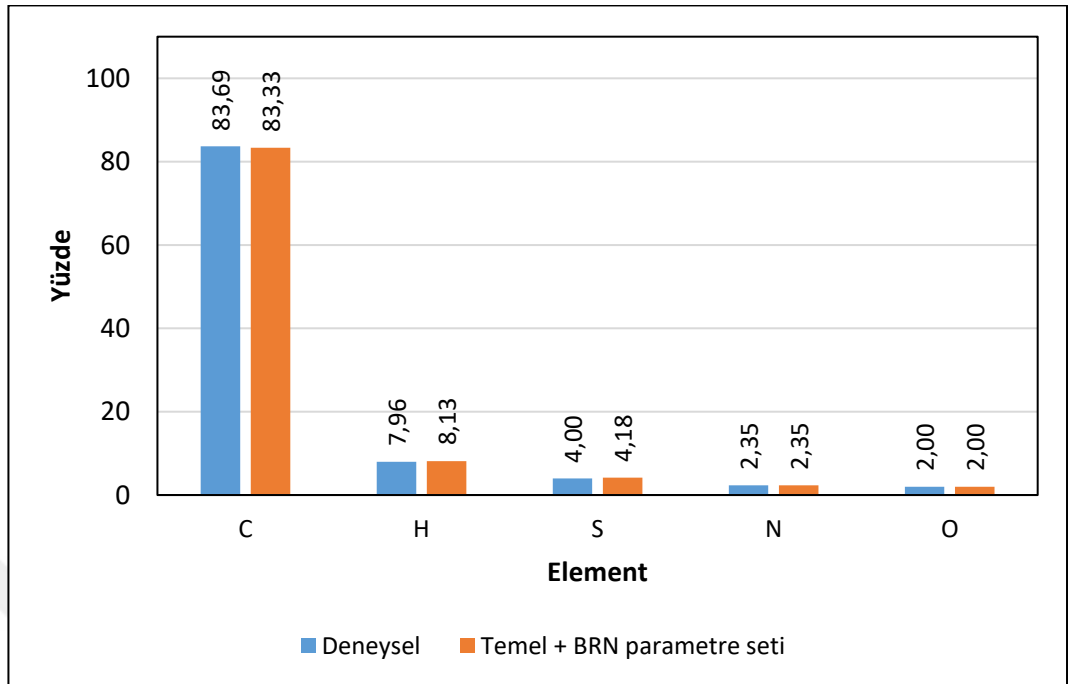
Şekil 4.69: Garzan asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



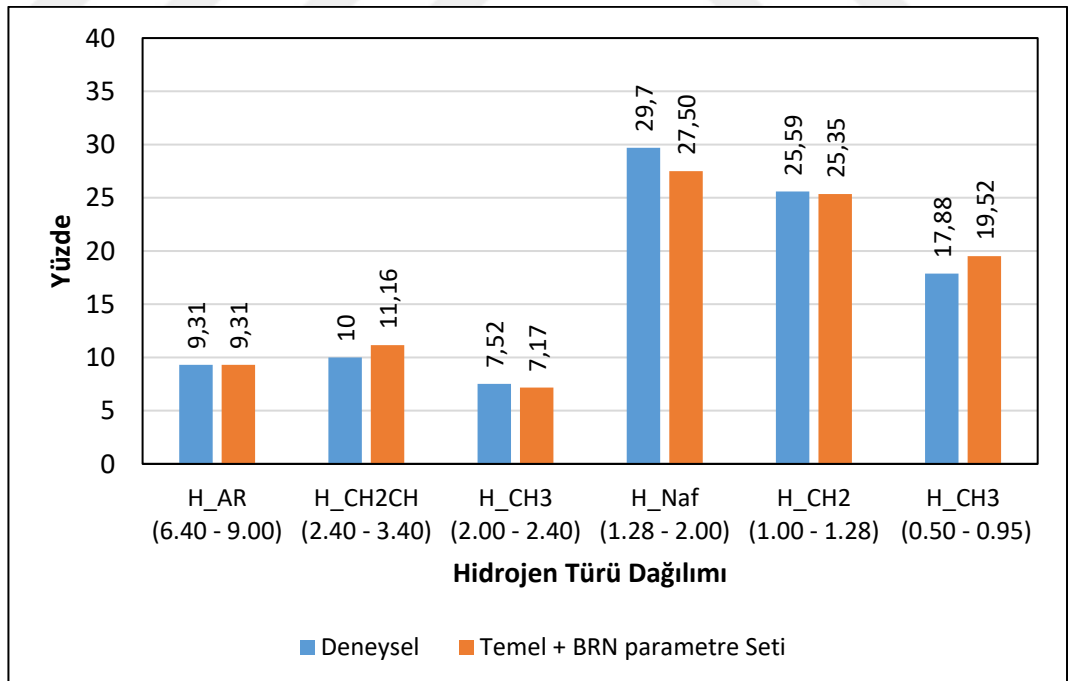
Şekil 4.70: Garzan asfaltı elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



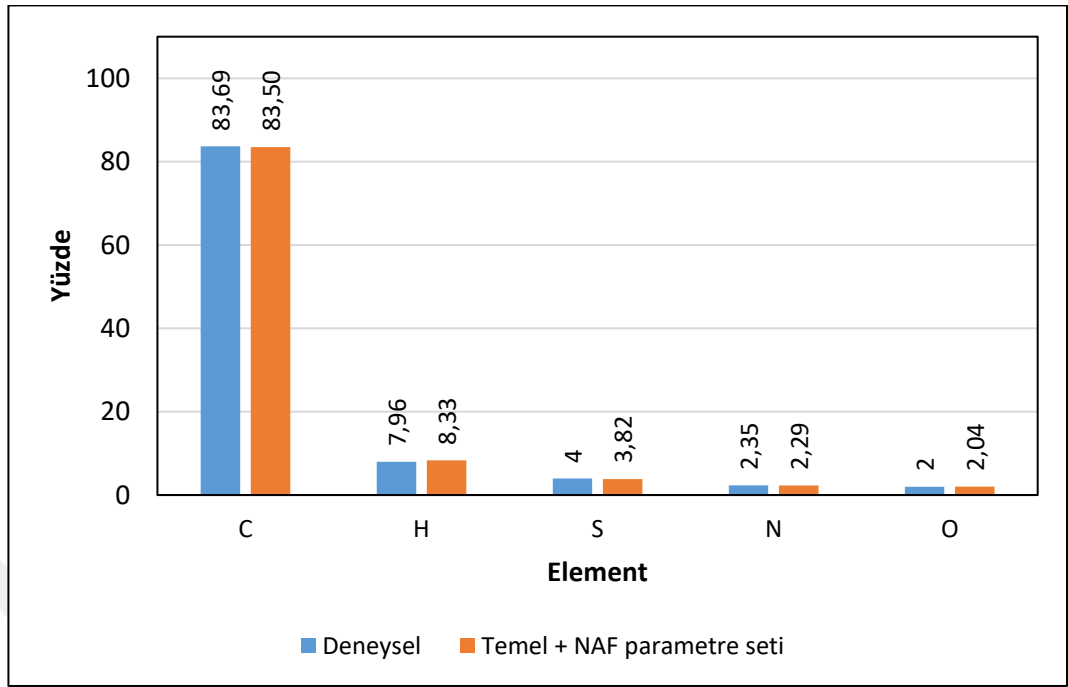
Şekil 4.71: Garzan asfaltı hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



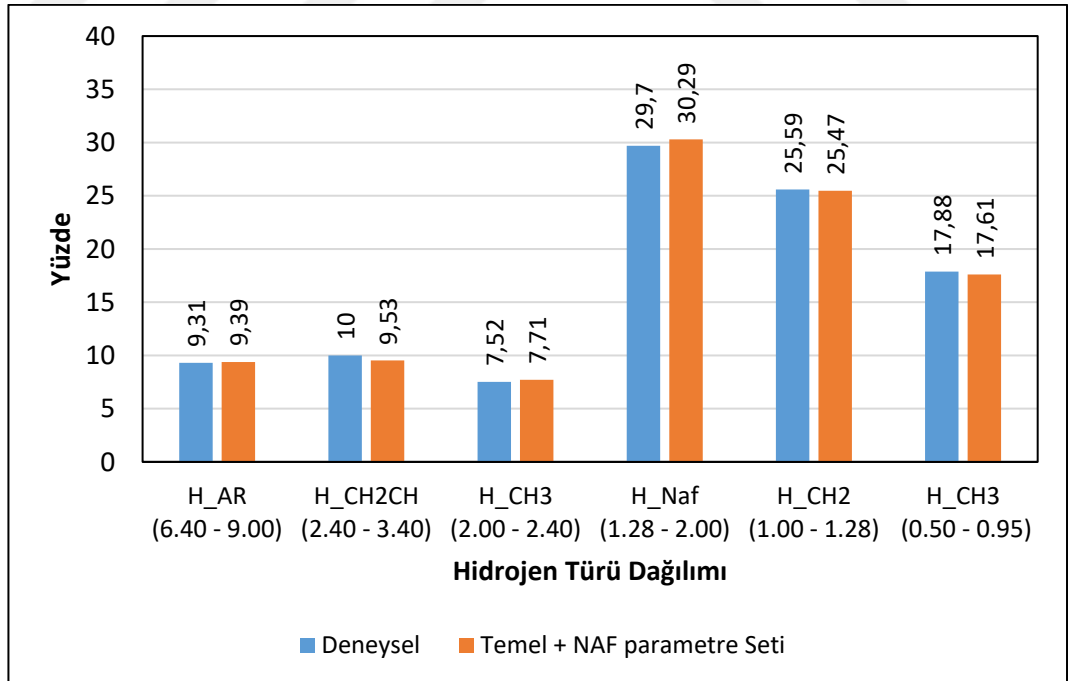
Şekil 4.72: Garzan asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



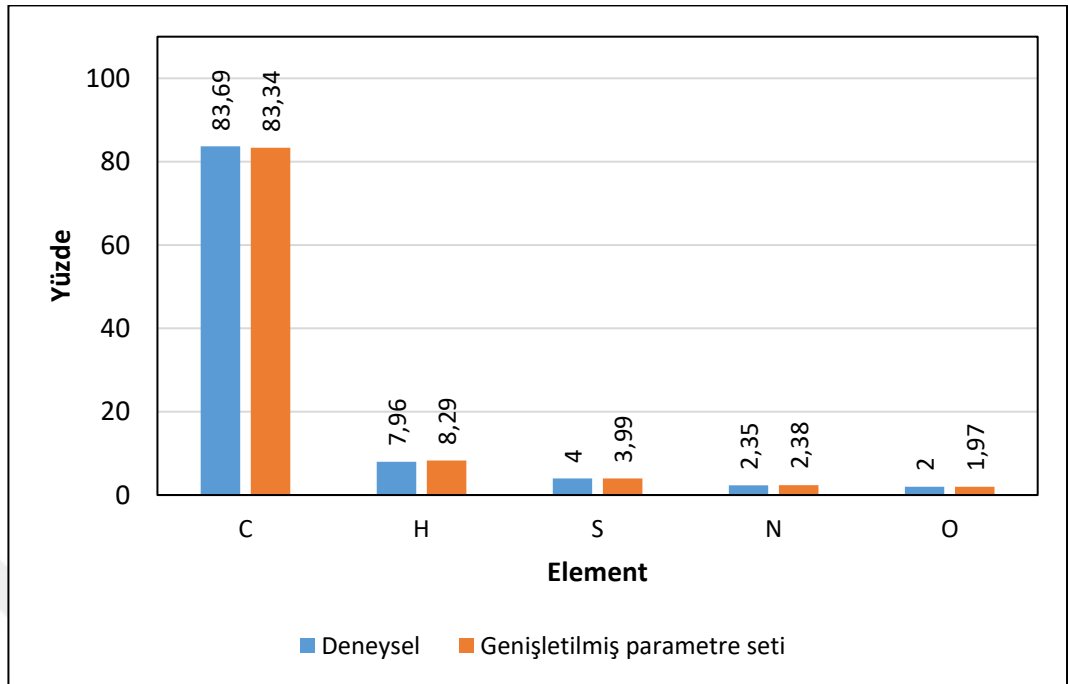
Şekil 4.73: Garzan asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



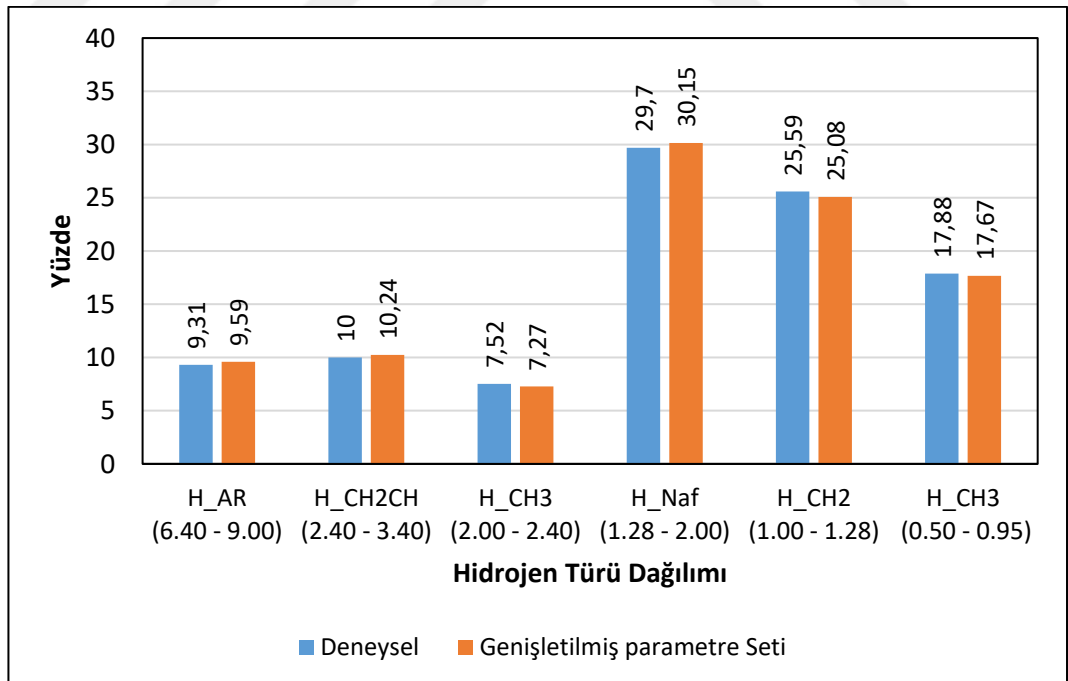
Şekil 4.74: Garzan asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.75: Garzan asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.76: Garzan asfaltenei elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.77: Garzan asfaltenei hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.22: Garzan asfaltini için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Temel	Temel +	Temel +	Temel +	Temel +	Geniş.
		RC	BMF	BRN	NAF	
Tabaka Sayısı	1,04	1,04	1,05	1,08	1,09	1,02
Aromatik halka sayısı	5,42	5,53	5,44	5,54	5,01	5,41
Naftenik halka sayısı	4,69	4,98	5,32	5,02	4,83	4,35
Aromatik dallanma oranı	0,48	0,49	0,39	0,49	0,49	0,42
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	-	-	0,64	-	-	0,76
Naftenik dallanma oranı	0,34	0,35	0,34	0,36	0,32	0,13
Yan zincir uzunluğu	3,08	3,06	3,52	3,06	3,14	8,84
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	-	-	-	0,01	-	0,22
Aromatik halka sıklığı	-	0,77	-	-	-	0,60
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	-	-	-	-	0,44	0,52
Tabakadaki kükürt sayısı	1,26	1,34	1,3	1,37	1,21	1,33
Tabakadaki azot sayısı	1,85	1,95	1,93	1,99	1,77	1,88
Tabakadaki oksijen sayısı	1,28	1,33	1,25	1,38	1,29	1,28

4.4.6. Yeniköy Asfaltı

Yeniköy asfaltı için farklı yapısal parametre setleri kullanılarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu parametre setlerinden en küçük olan Temel parametre seti kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.78 ve Şekil 4.79'da verilmiştir. Şekil 4.78'de element dağılımı, Şekil 4.79'da ise ayrıntılı hidrojen türü dağılımı analitik verilerle karşılaştırılmıştır.

Temel parametre seti ve halka sıklığı (RC) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.80 ve Şekil 4.81'de verilmiştir.

Temel parametre seti ve benzilik metil (BMF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'de verilmiştir.

Temel parametre seti ve yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.84 ve Şekil 4.85'de verilmiştir.

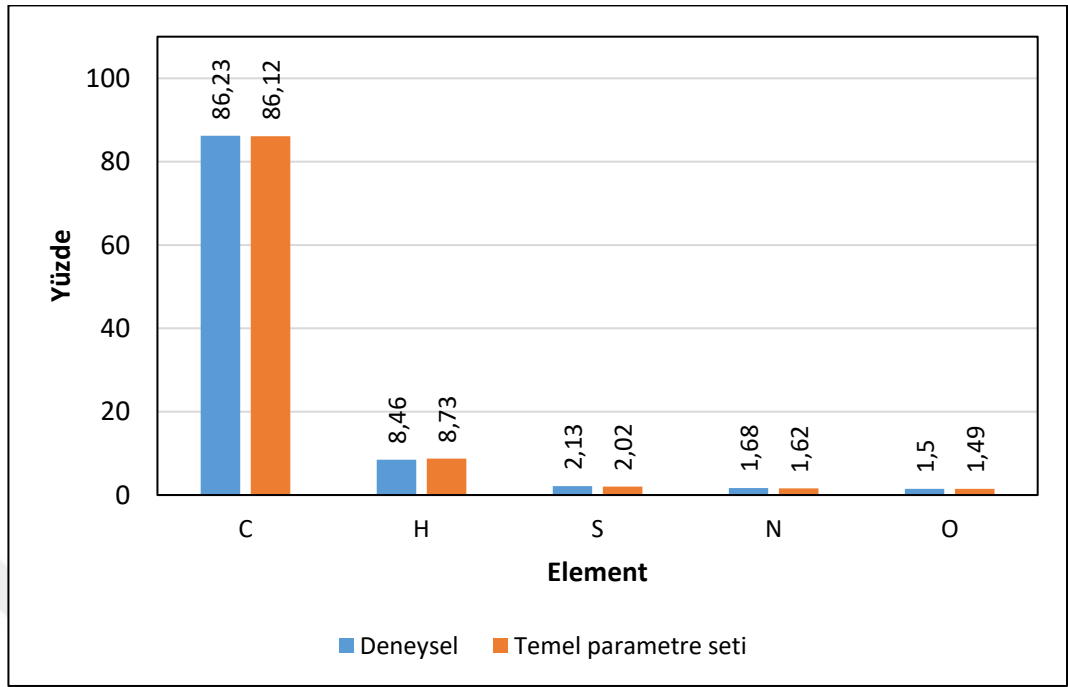
Temel parametre seti ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametresi birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.86 ve Şekil 4.87'de verilmiştir.

Temel parametre seti, halka sıklığı (RC), benzilik metil (BMF), yan zincirler üzerindeki metil dalları (BRN) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin birlikte kullanıldığı Geniş parametre seti ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.88 ve Şekil 4.89'da verilmiştir.

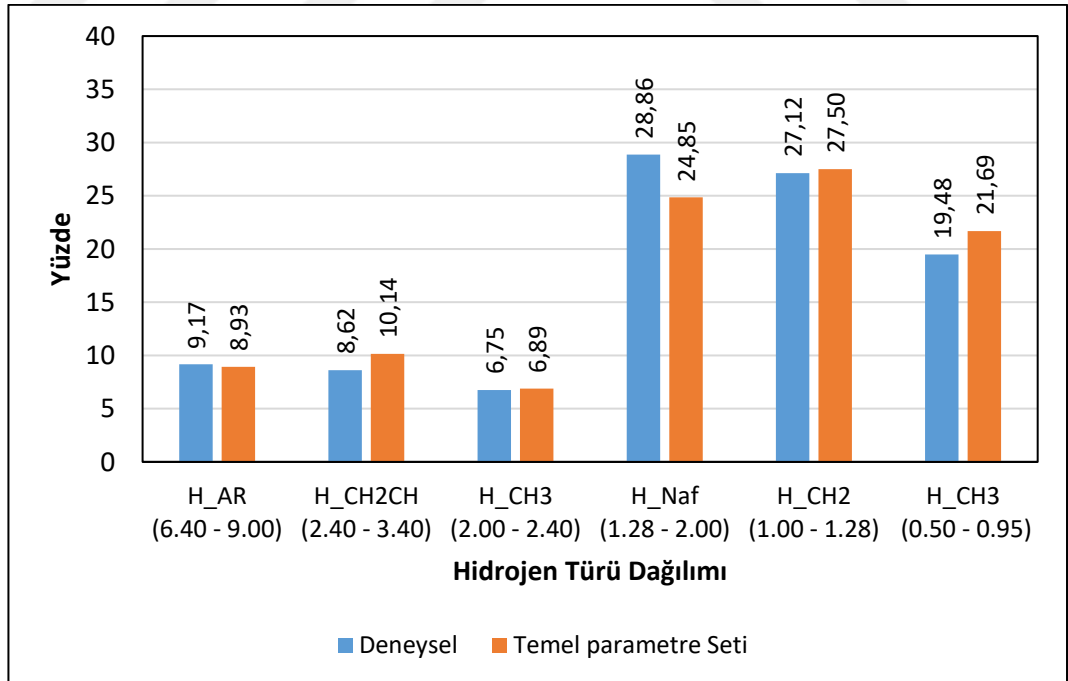
Yeniköy asfaltı için kullanılan parametre setine göre belirlenen yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.23'de verilmiştir.

Ortalama molekül ağırlığı 857 g/mol olan Yeniköy asfaltının ortalama molekül ağırlığı ise Temel, Temel+RC, Temel+BMF, Temel+BRN, Temel+NAF ve Geniş parametre setleri ile sırasıyla 859, 898, 862, 842, 836 ve 863 g/mol olarak hesaplanmıştır.

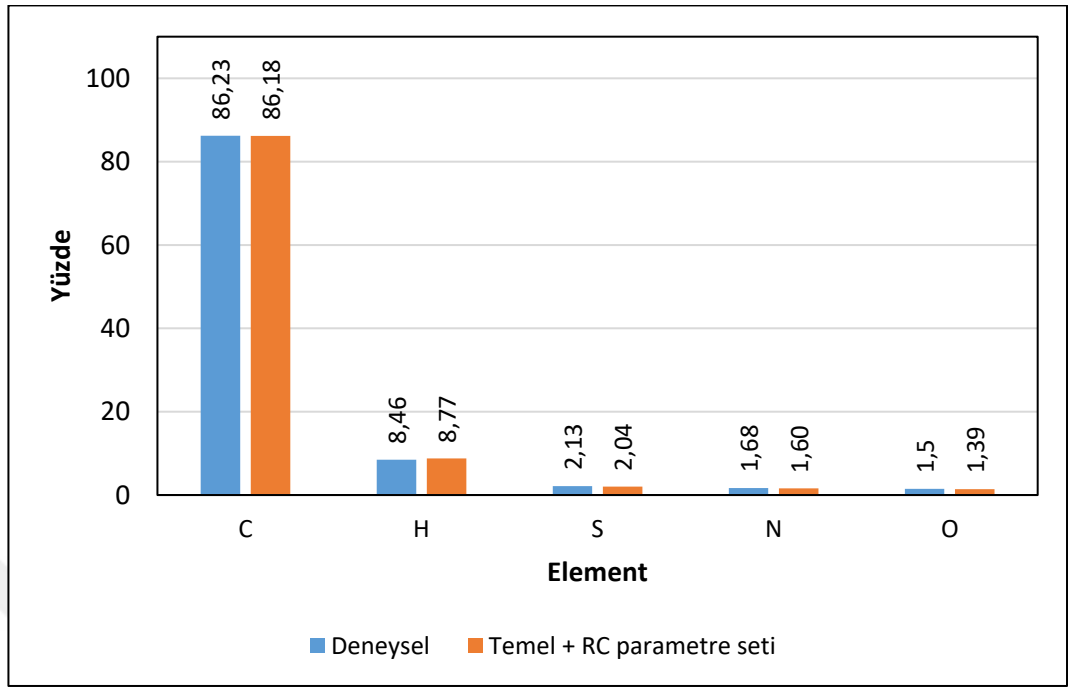
Yeniköy asfaltı için, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında tanımlanmış olan amaç fonksiyonu (Denklemler 3.62) değerleri farklı parametre setleri için kıyaslandığında $\text{Temel} > \text{Temel}+\text{BRN} > \text{Temel}+\text{RC} > \text{Temel}+\text{BMF} > \text{Temel}+\text{NAF} > \text{Geniş}$ şeklinde olduğu görülmektedir.



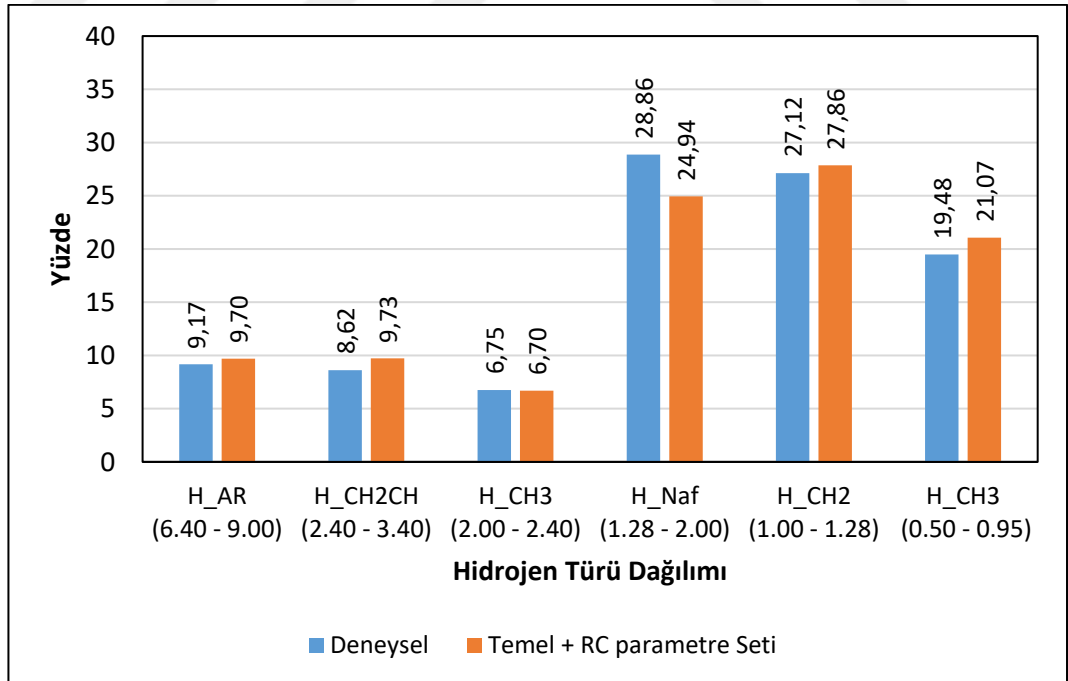
Şekil 4.78: Yeniköy asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



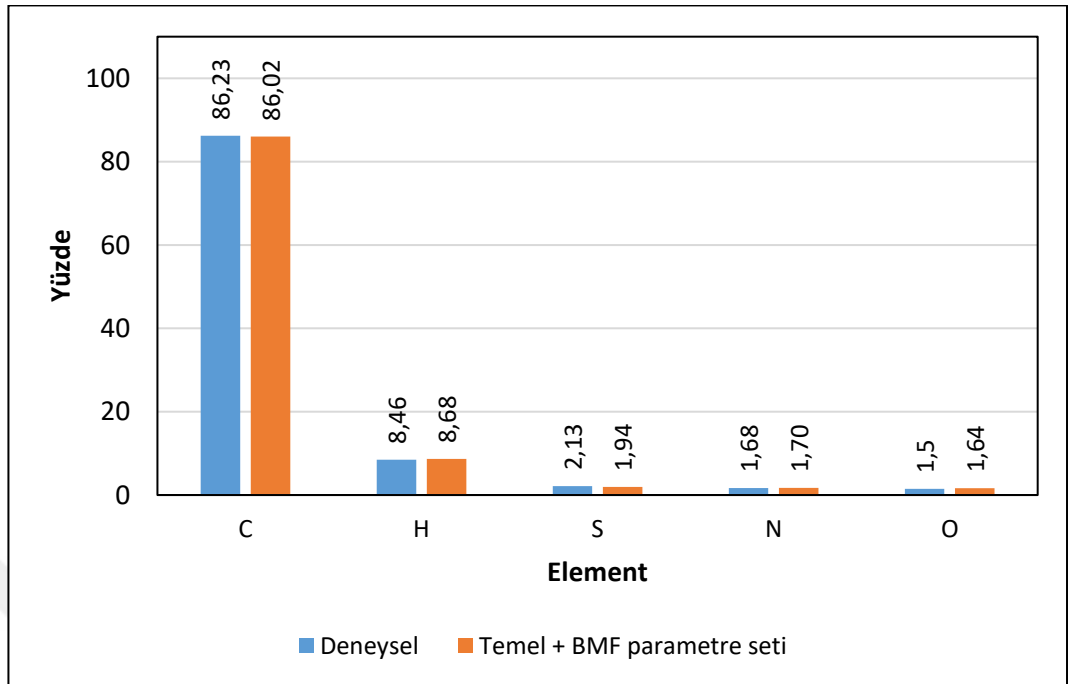
Şekil 4.79: Yeniköy asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



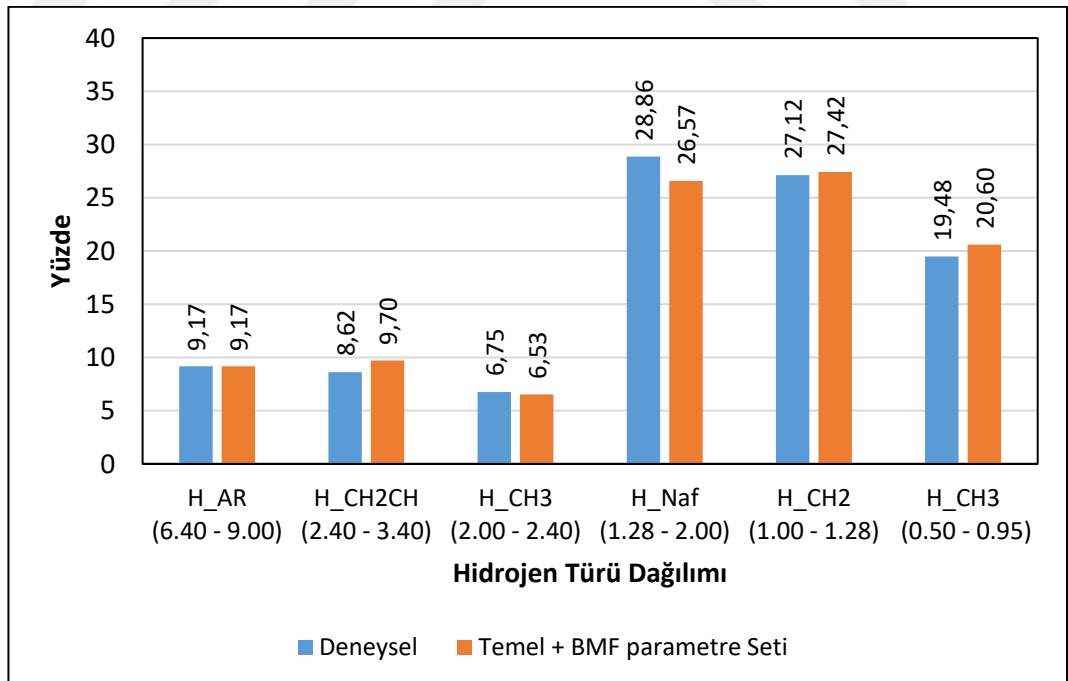
Şekil 4.80: Yeniköy asfaltenei elementel dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



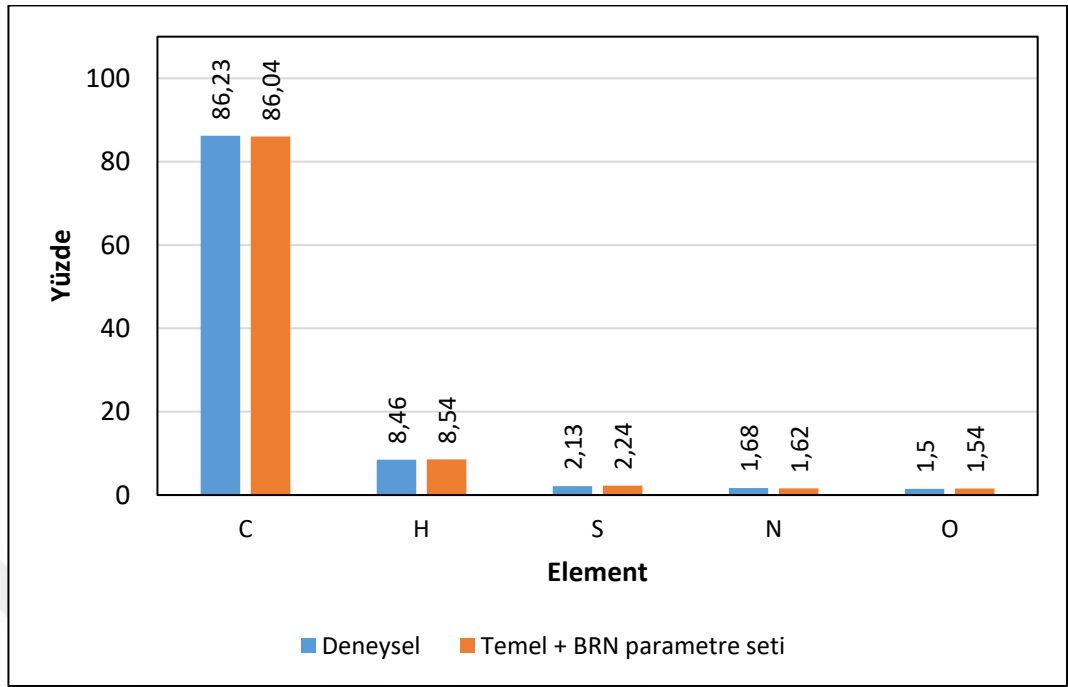
Şekil 4.81: Yeniköy asfaltenei hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+RC parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



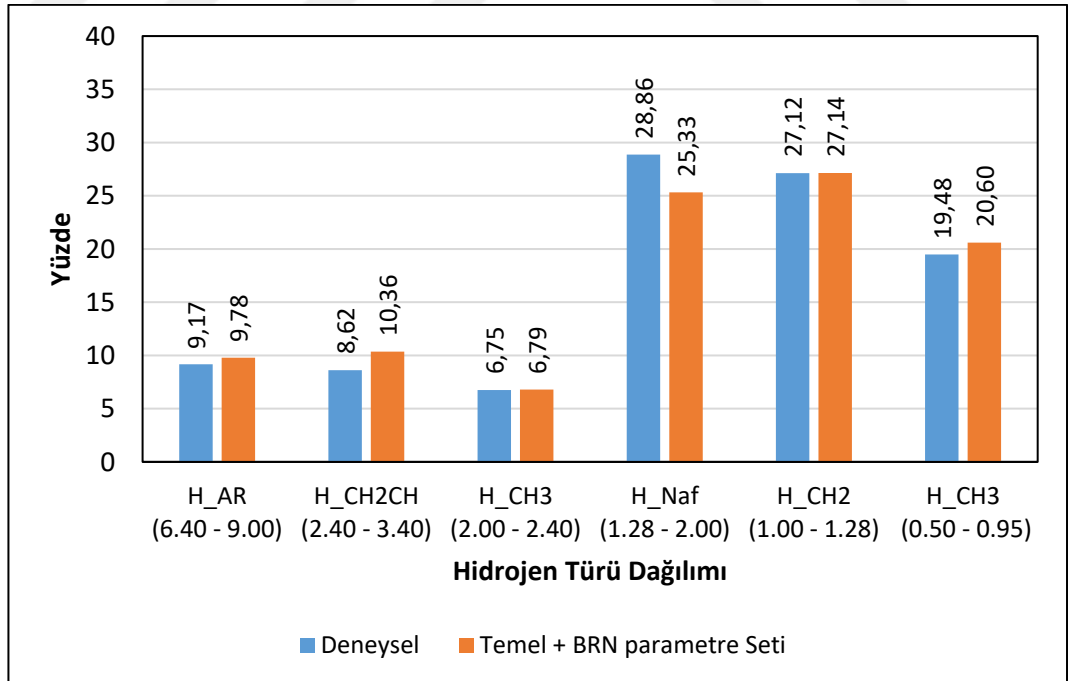
Şekil 4.82: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



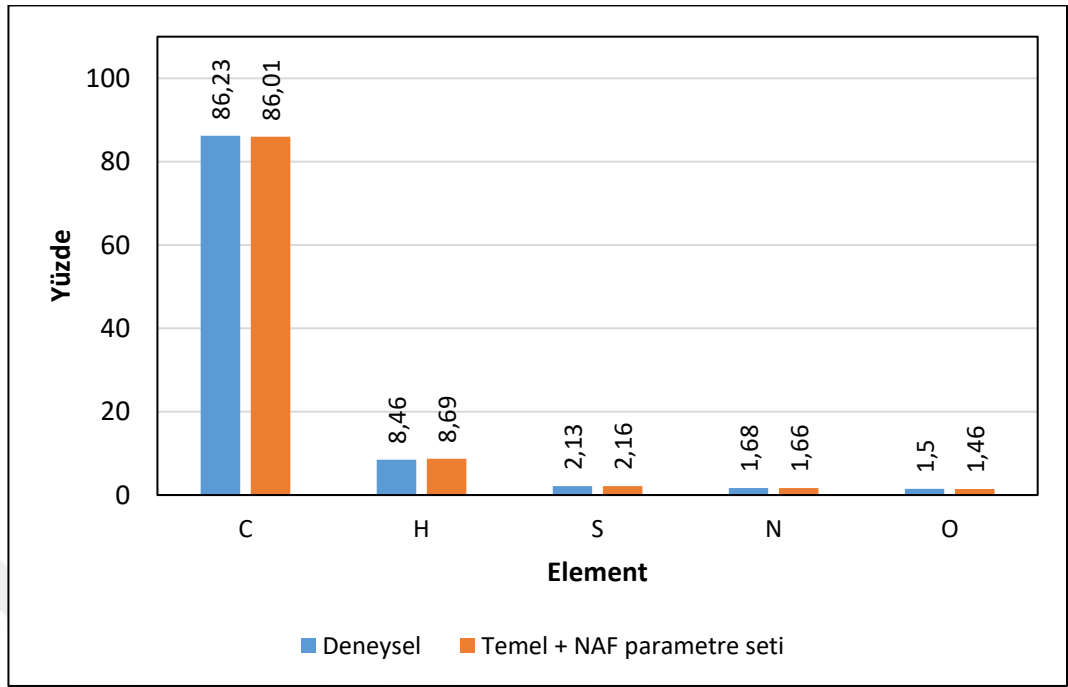
Şekil 4.83: Yeniköy asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BMF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



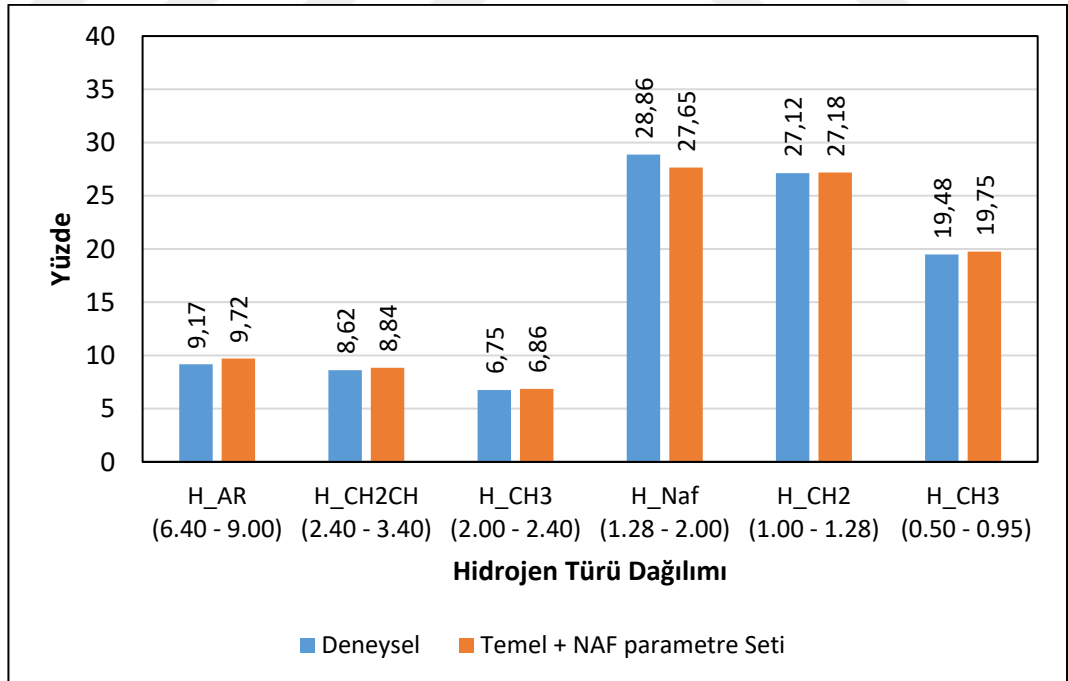
Şekil 4.84: Yeniköy asfalteni elementel dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



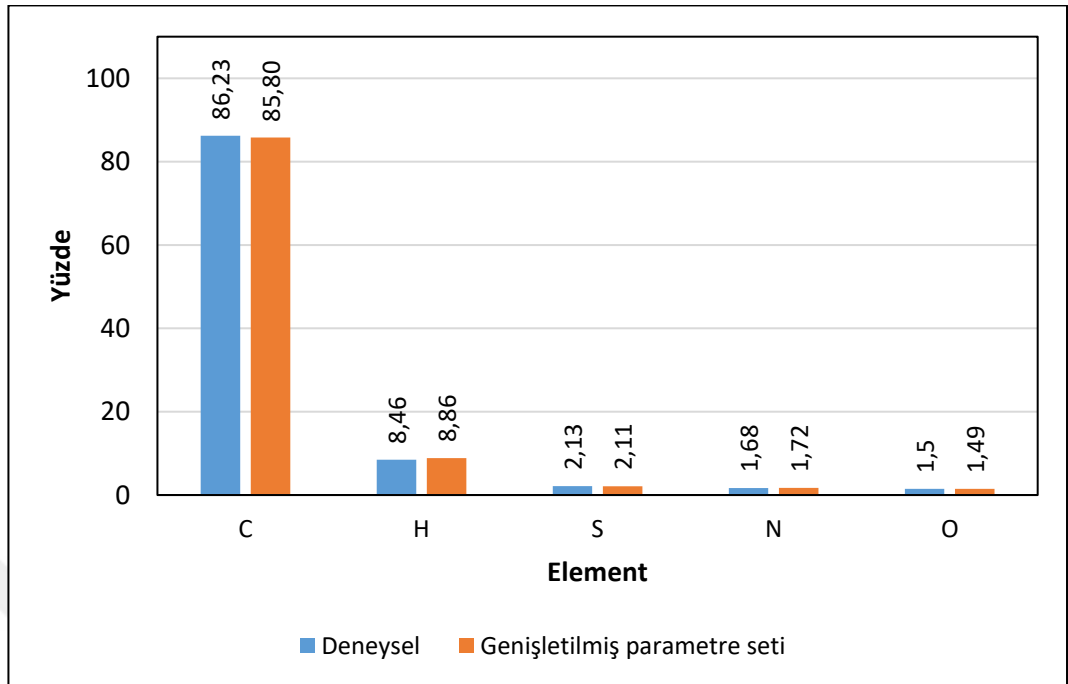
Şekil 4.85: Yeniköy asfalteni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+BRN parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



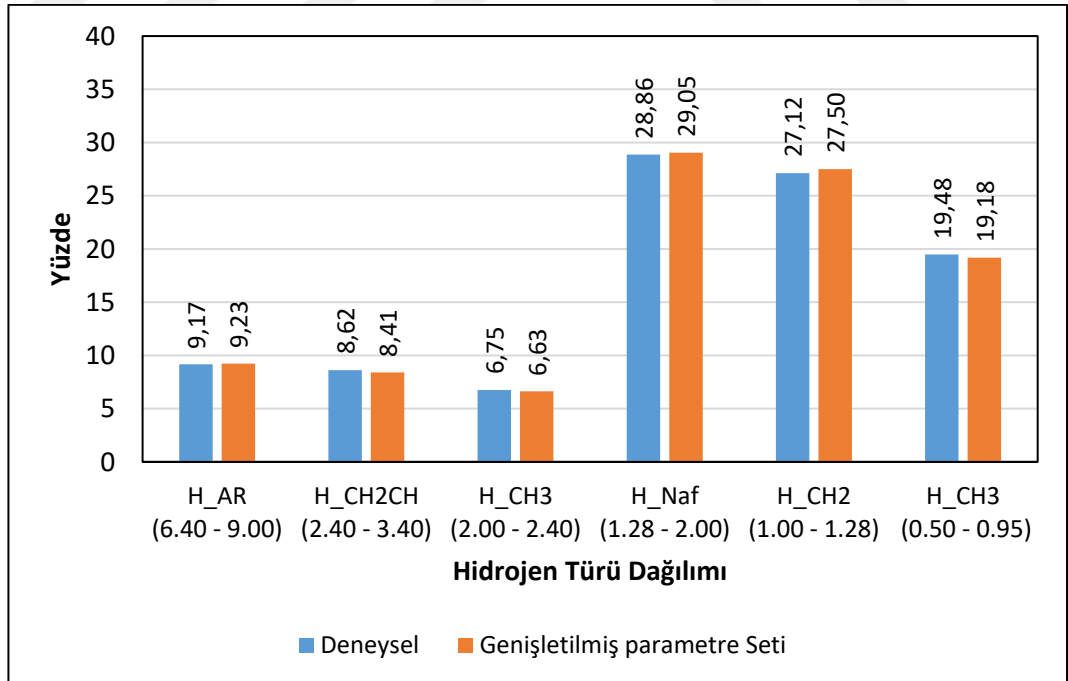
Şekil 4.86: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.87: Yeniköy asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Temel+NAF parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.88: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.89: Yeniköy asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve Genişletilmiş parametre seti sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.23: Yeniköy asfaltını için kullanılan parametre setine göre yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Temel	Temel + RC	Temel + BMF	Temel + BRN	Temel + NAF	Geniş.
Tabaka Sayısı	1,15	1,09	1,18	1,09	1,09	1,07
Aromatik halka sayısı	5,6	5,75	5,37	5,97	5,63	5,92
Naftenik halka sayısı	4,94	5,55	5,26	4,94	5,03	4,58
Aromatik dallanma oranı	0,36	0,33	0,30	0,34	0,35	0,38
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	-	-	0,55	-		0,49
Naftenik dallanma oranı	0,43	0,43	0,40	0,4	0,39	0,23
Yan zincir uzunluğu	3,05	3,08	3,32	3,13	3,14	5,02
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	-	-	-	0,02		0,17
Aromatik halka sıklığı	-	0,81	-	-		0,64
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	-	-	-	-	0,45	0,40
Tabakadaki kükürt sayısı	0,77	0,82	0,76	0,81	0,79	0,79
Tabakadaki azot sayısı	1,26	1,26	1,29	1,23	1,23	1,28
Tabakadaki oksijen sayısı	0,88	0,85	0,96	0,9	0,87	0,89

Sanal molekül oluşturma yolağında kullanılan parametre setine göre elde edilen amaç fonksiyonu değerleri Tablo 4.24’de verilmiştir. Bu çalışmada önerilen yeni parametre setlerinin amaç fonksiyonu üzerindeki etkileri incelenirse benzilik metil oranı (BMF) ve naftenik halka komşuluğu (NAF) parametrelerinin etkilerinin diğer yapısal parametrelerden daha belirgin olduğu görülür. Aromatik halka sıklığı (RC) ve metil dallanma oranı (BRN) yapısal parametrelerinin oluşturulansanal moleküller üzerindeki etkileri ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Tablo 4.24: Kullanılan parametre setine göre amaç fonksiyonu değerleri.

	Temel	Temel + RC	Temel + BMF	Temel + BRN	Temel + NAF	Geniş
Adıyaman	18,55	18,46	11,69	19,62	11,25	8,51
Batı Raman	30,71	28,06	22,09	32,07	30,28	16,13
Beşikli	56,45	57,81	42,74	59,77	26,55	12,17
Çelikli	47,36	46,86	24,96	46,00	9,24	8,14
Garzan	17,81	17,79	8,56	18,45	9,41	7,42
Yeniköy	26,46	24,24	20,98	26,25	9,29	6,62

4.4.7. Ağır Gaz Yağı Örneği

Geliştirilen sanal molekül oluşturma yolağı kullanılarak, kaynaklarda yer alan ağır gaz yağı örneği için tanımlanan yapısal parametrelerin iyileştirilmesi genetik yolak ile gerçekleştirilmiştir.

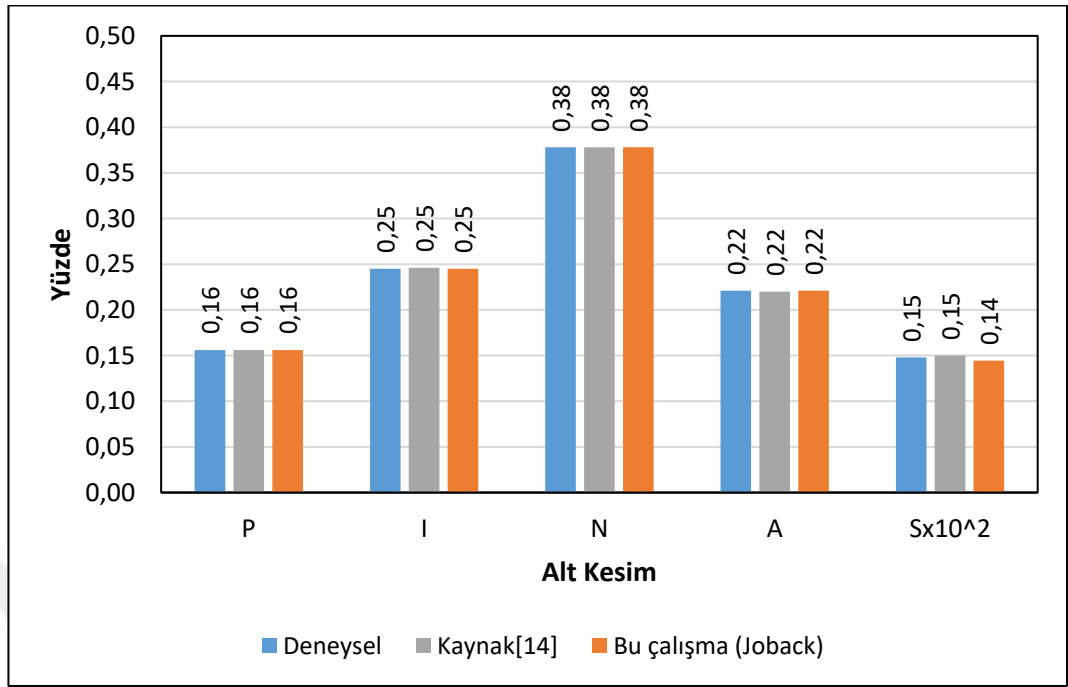
Ağır gaz yağı örneği için tanımlanmış olan kesimler parafinik, isoparafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere dört farklı molekül türünü içermektedir. Bu kesimlere ek olarak kükürt içeriği de ayrıca tanımlanmıştır. Ağır gaz yağı örneği için tanımlı olan bir diğer veri ise kaynama noktası dağılımıdır. Gerçekleştirilen yapısal parametre iyileştirme çalışmalarında moleküllerin kaynama noktalarının dağılımlarının belirlenmesinde daha önceki bölümlerde üzerinde durulan Joback, Gani ve Nannoolal uç katkısı yöntemleri kullanılmıştır.

Joback yöntemi kullanıldığında bu çalışmada elde edilen kesim dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi (HSY) ile elde edilen dağılımlar Şekil 4.90'de verilmiştir. Şekil 4.91'de ise bu çalışmada elde edilen kaynama noktası dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi ile elde edilen dağılımlar verilmiştir.

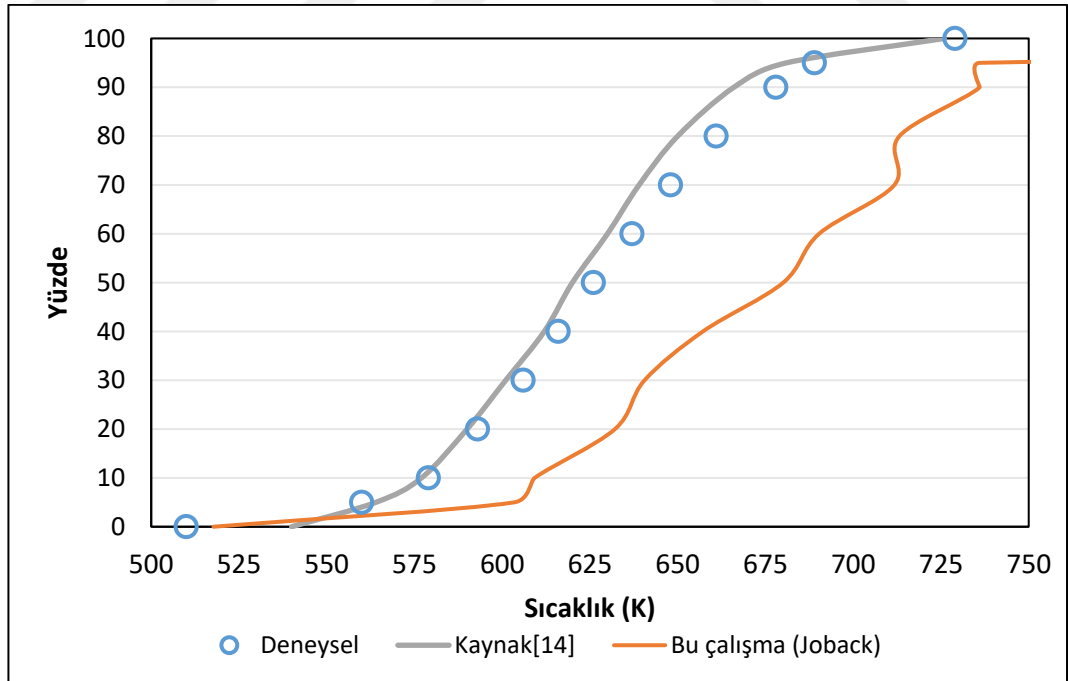
Bu çalışmada Gani yöntemi kullanılarak elde edilen kesim dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi (HSY) ile elde edilen dağılımlar Şekil 4.93'de verilmiştir. Deneysel kaynama noktası dağılımı, homolog seri yöntemi ile elde edilen sonuçlar ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.94'de verilmiştir.

Nannoolal yöntemi kullanılarak bu çalışmada elde edilen kesim dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi (HSY) ile elde edilen dağılımlar Şekil 4.96'da verilmiştir. Deneysel kaynama noktası dağılımı, homolog seri yöntemi ile elde edilen sonuçlar ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.97'de verilmiştir.

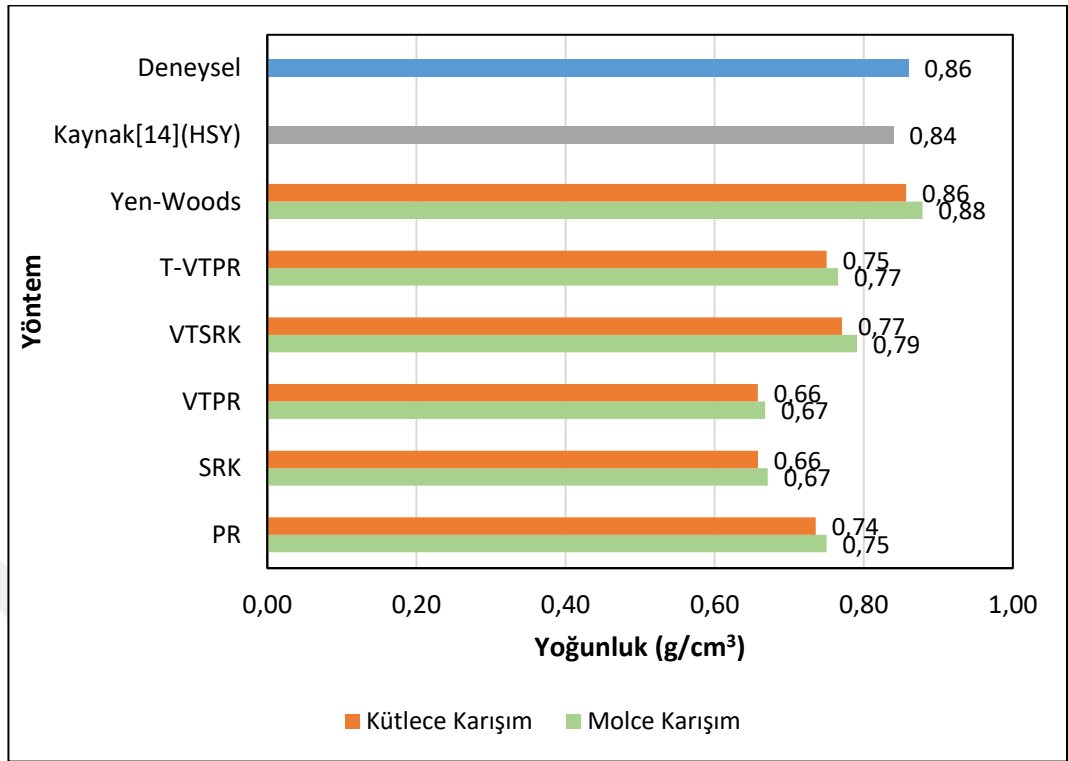
Kaynama noktalarının hesaplanmasında Joback, Gani ve Nannoolal yöntemleri kullanıldığında farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerleri sırasıyla Şekil 4.92, Şekil 4.95 ve Şekil 4.98'de verilmiştir. Ayrıca deneysel olarak belirlenmiş olan ortalama molekül ağırlığı 300,4 g/mol'dür. Kaynama noktalarının hesaplanmasında Joback, Gani ve Nannoolal yöntemleri tercih edildiğinde ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 288, 300,4 ve 300,7 g/mol olarak hesaplanmıştır. HSY ile hesaplanan ortalama molekül ağırlığı 300,4'dür.



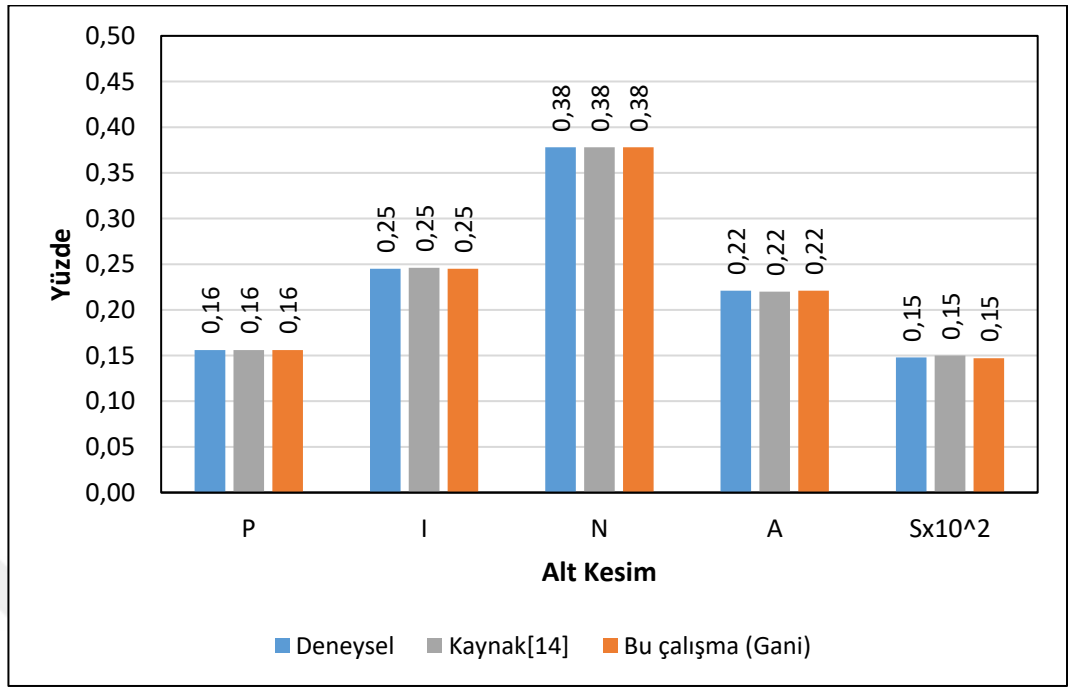
Şekil 4.90: Ağır gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



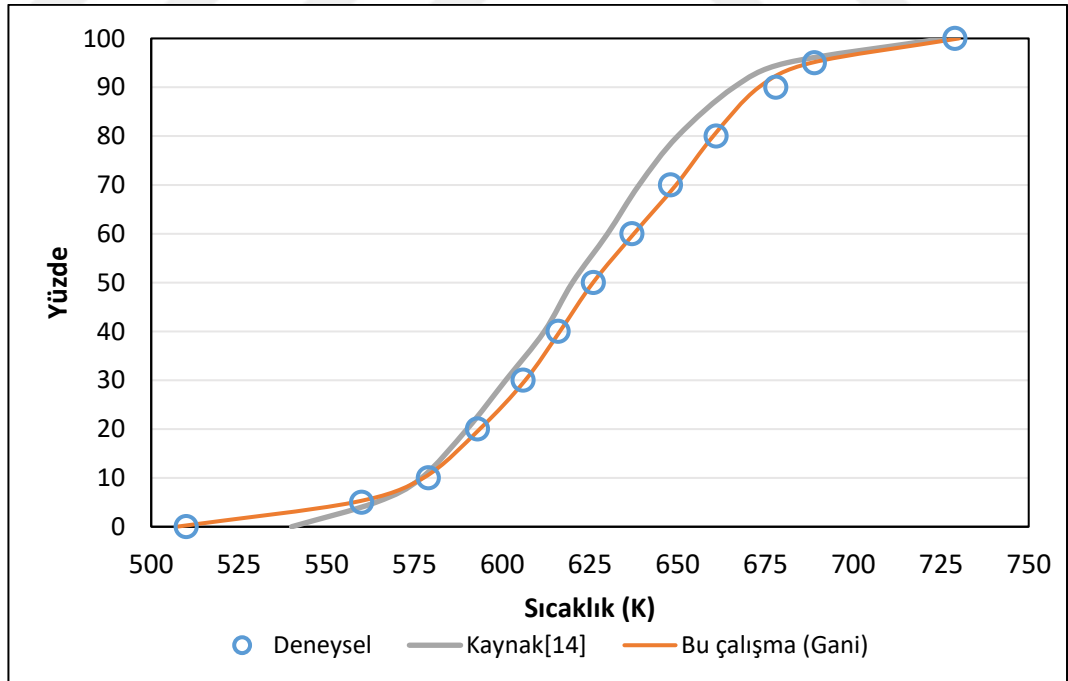
Şekil 4.91: Ağır gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



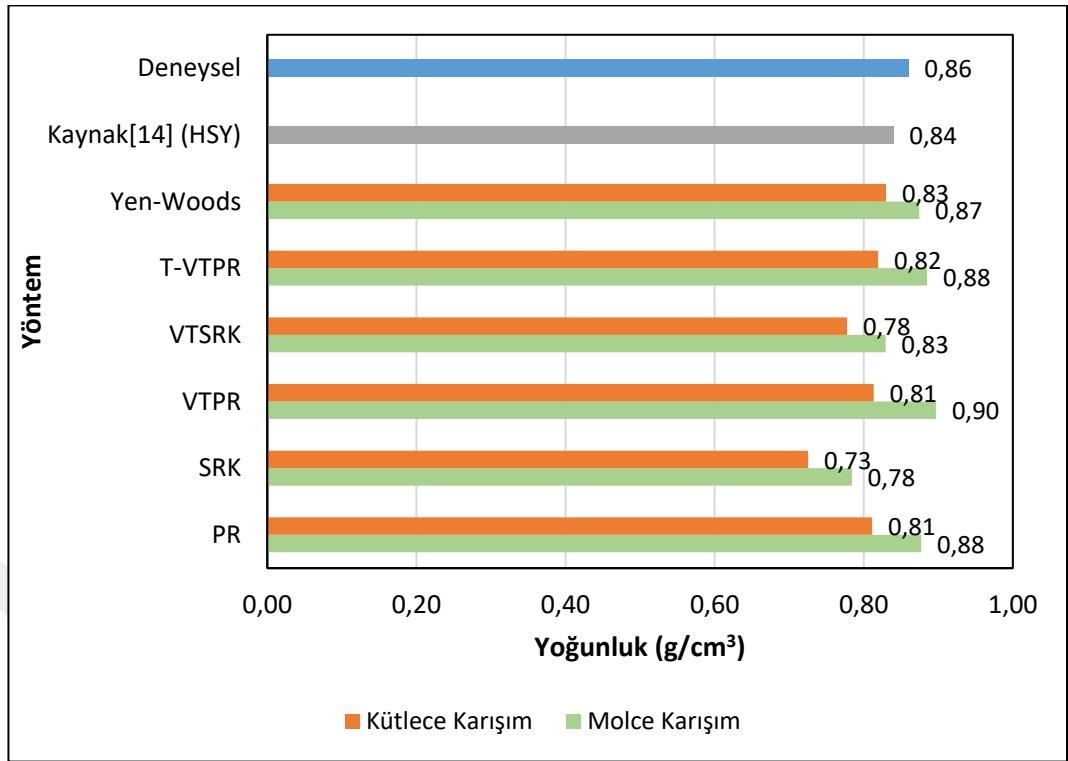
Şekil 4.92: Ağır gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Joback yöntemi kullanıldığında).



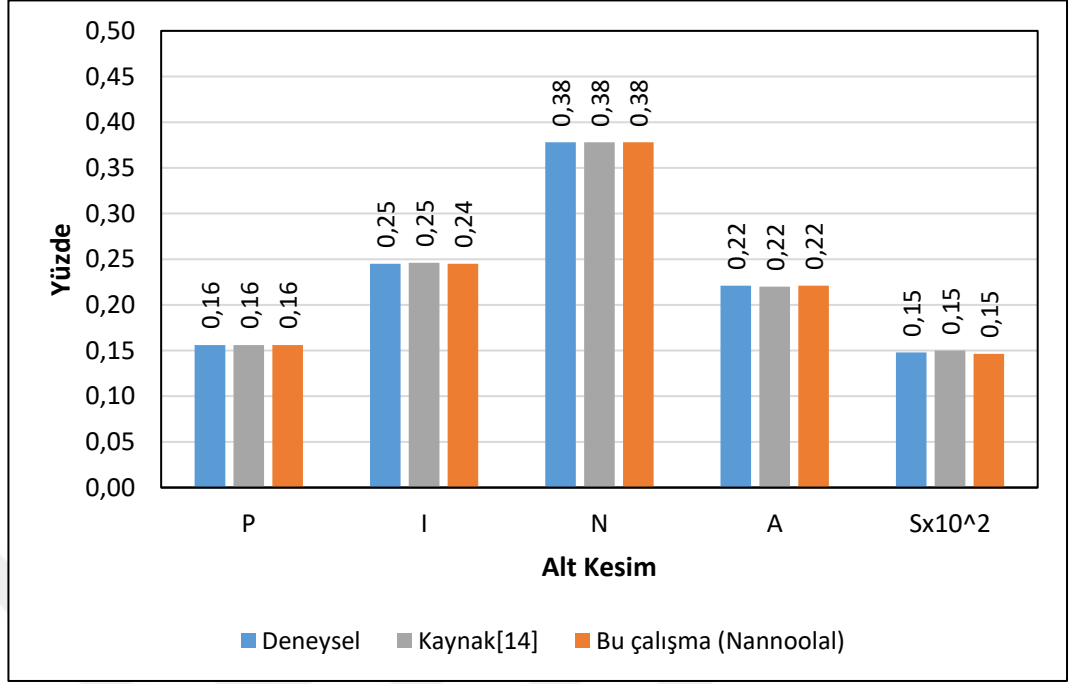
Şekil 4.93: Ağır gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



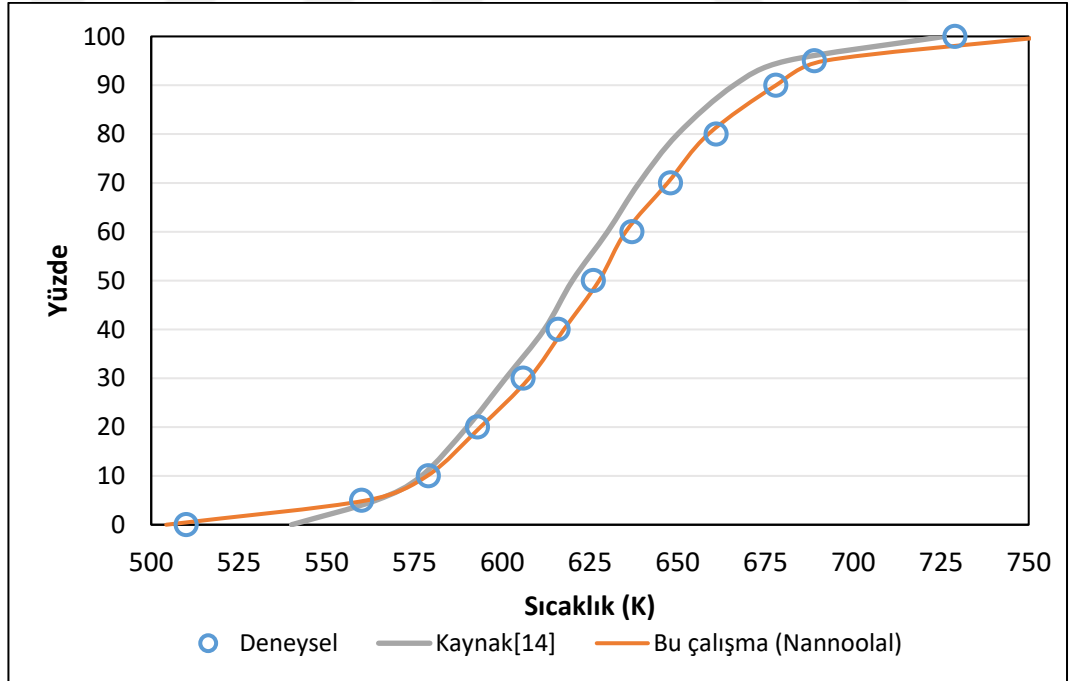
Şekil 4.94: Ağır gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



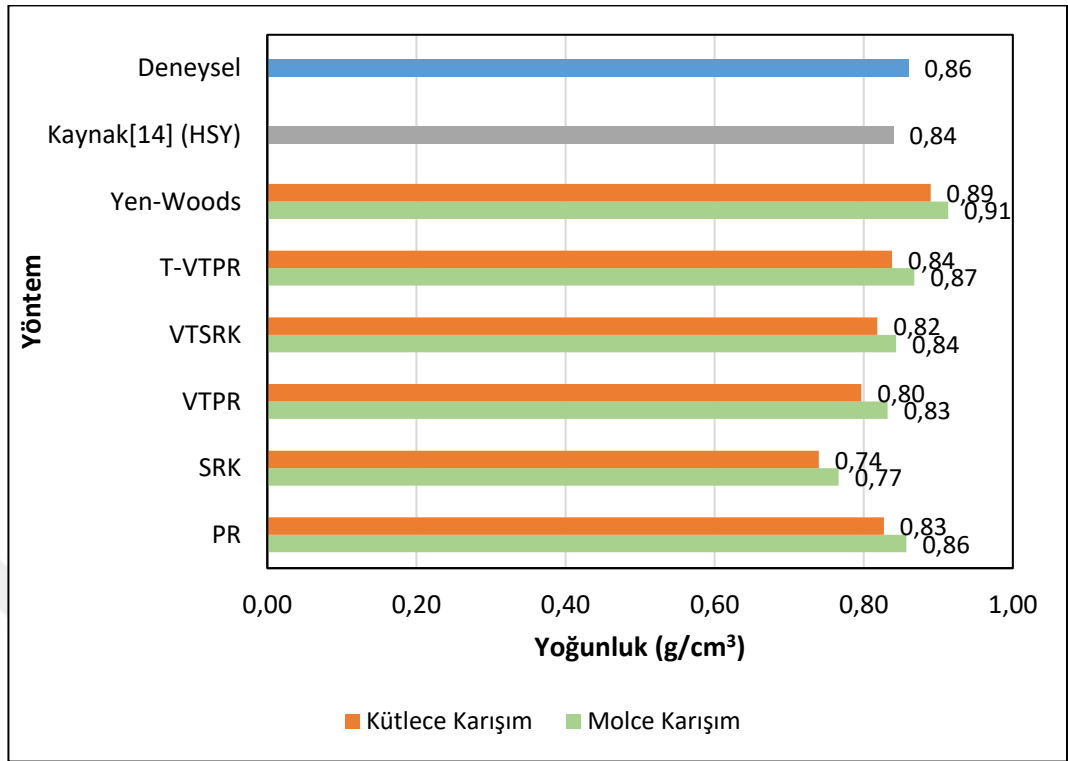
Şekil 4.95: Ağır gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Gani yöntemi kullanıldığında).



Şekil 4.96: Ağır gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



Şekil 4.97: Ağır gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



Şekil 4.98: Ağır gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Nannoolal yöntemi kullanıldığında).

4.4.8. Vakum Gaz Yağı Örneği

Geliştirilen sanal molekül oluşturma yolağı kullanılarak, kaynaklarda yer alan vakum gaz yağı örneği için tanımlanan yapısal parametrelerin iyileştirilmesi genetik yolak ile gerçekleştirilmiştir.

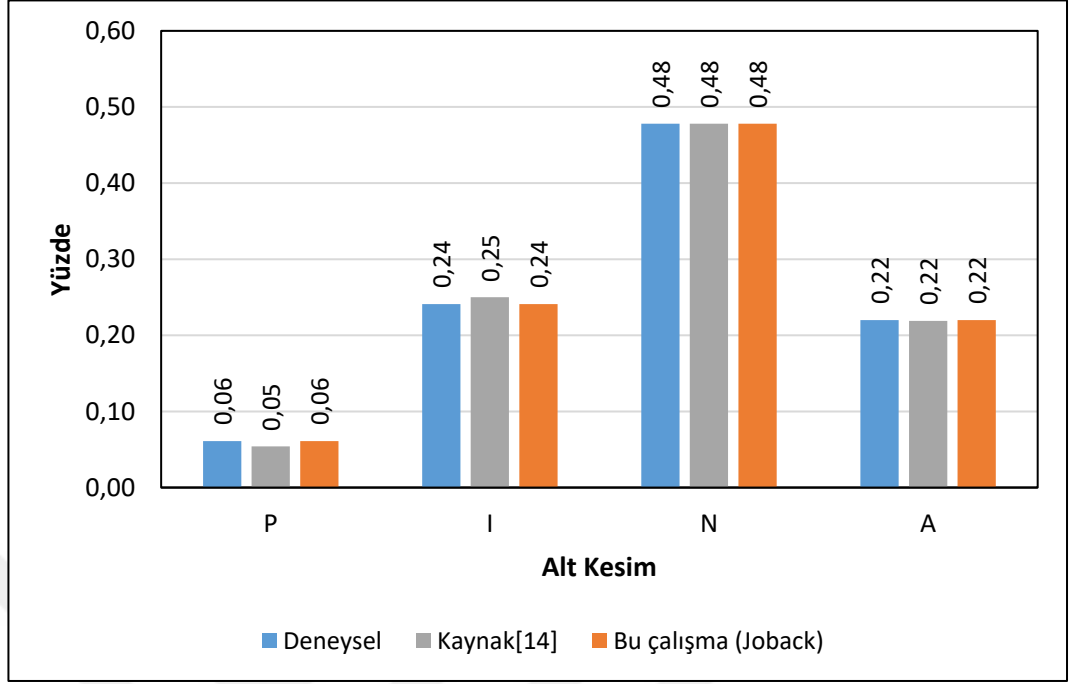
Vakum gaz yağı örneği için tanımlanmış olan kesimler parafinik, isoparafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere dört farklı molekül türünü içermektedir. Vakum gaz yağı örneği için tanımlı olan bir diğer veri ise kaynama noktası dağılımıdır. Gerçekleştirilen yapısal parametre iyileştirme çalışmalarında moleküllerin kaynama noktalarının dağılımlarının belirlenmesinde daha önceki bölümlerde üzerinde durulan Joback, Gani ve Nannoolal uç katkısı yöntemleri kullanılmıştır.

Joback yöntemi kullanıldığında bu çalışmada elde edilen kesim dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi (HSY) ile elde edilen dağılımlar Şekil 4.99'de verilmiştir. Şekil 4.100'de ise bu çalışmada elde edilen kaynama noktası dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi ile elde edilen dağılımlar verilmiştir.

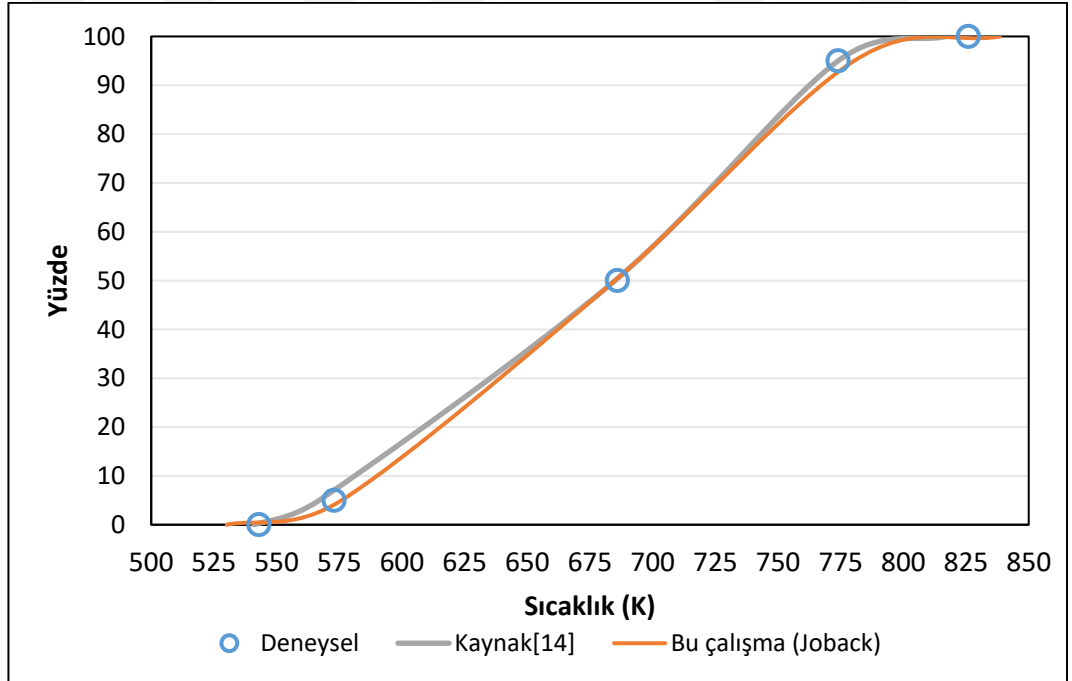
Bu çalışmada Gani yöntemi kullanılarak elde edilen kesim dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi (HSY) ile elde edilen dağılımlar Şekil 4.102'de verilmiştir. Deneysel kaynama noktası dağılımı, homolog seri yöntemi ile elde edilen sonuçlar ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.103'de verilmiştir.

Nannoolal yöntemi kullanılarak bu çalışmada elde edilen kesim dağılımları, deneysel dağılımlar ve homolog seri yöntemi (HSY) ile elde edilen dağılımlar Şekil 4.105'de verilmiştir. Deneysel kaynama noktası dağılımı, homolog seri yöntemi ile elde edilen sonuçlar ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.106'de verilmiştir.

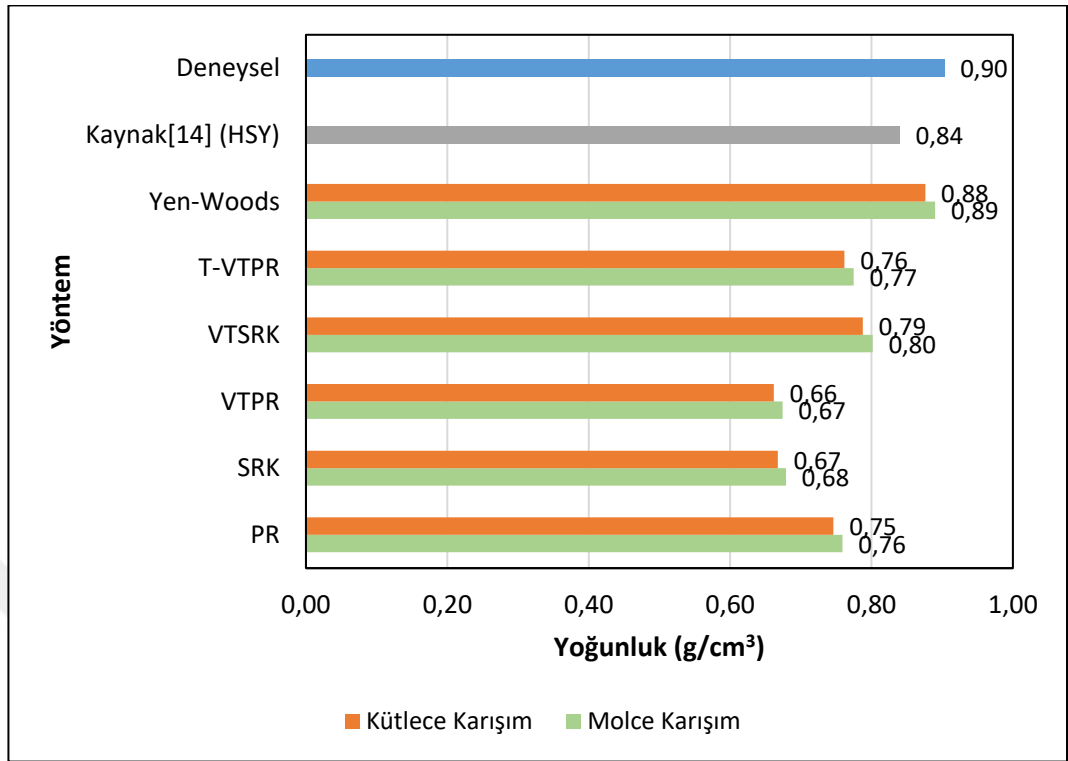
Kaynama noktalarının hesaplanmasında Joback, Gani ve Nannoolal yöntemleri kullanıldığında farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerleri sırasıyla Şekil 4.101, Şekil 4.104 ve Şekil 4.107'de verilmiştir. Ayrıca deneysel olarak belirlenmiş olan H/C oranı 1,99'dir. Kaynama noktalarının hesaplanmasında Joback, Gani ve Nannoolal yöntemleri tercih edildiğinde H/C oranları sırasıyla 1,98, 1,99 ve 1,99 olarak hesaplanmıştır. HSY ilse hesaplanan H/C oranı 1,96'dır.



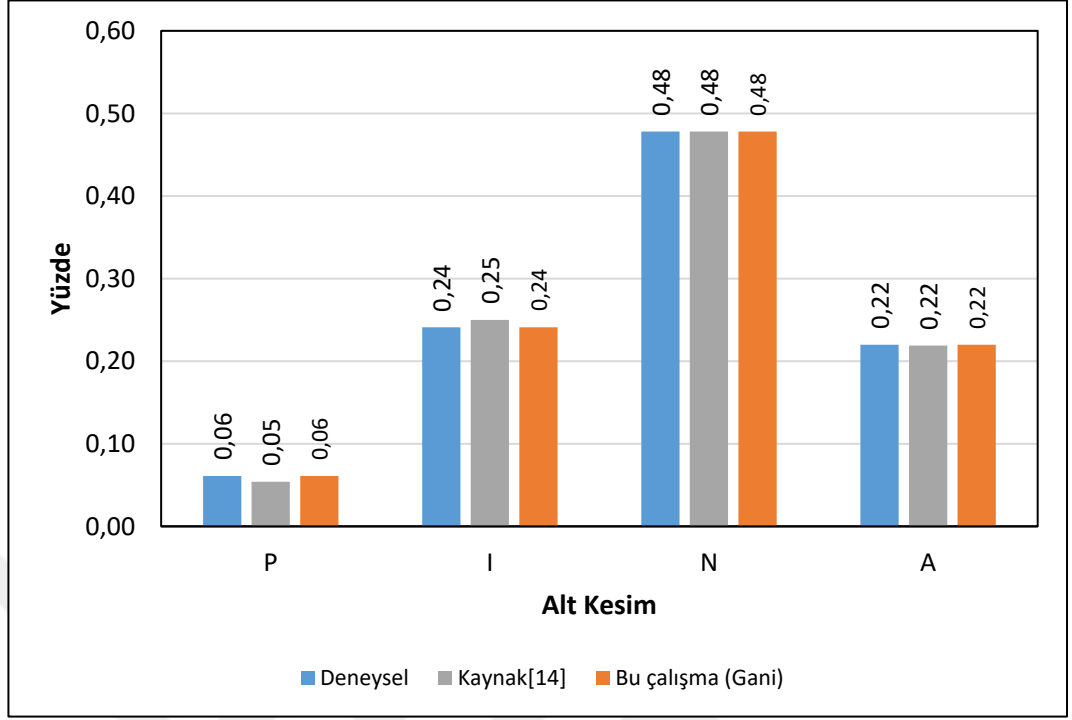
Şekil 4.99: Vakum gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



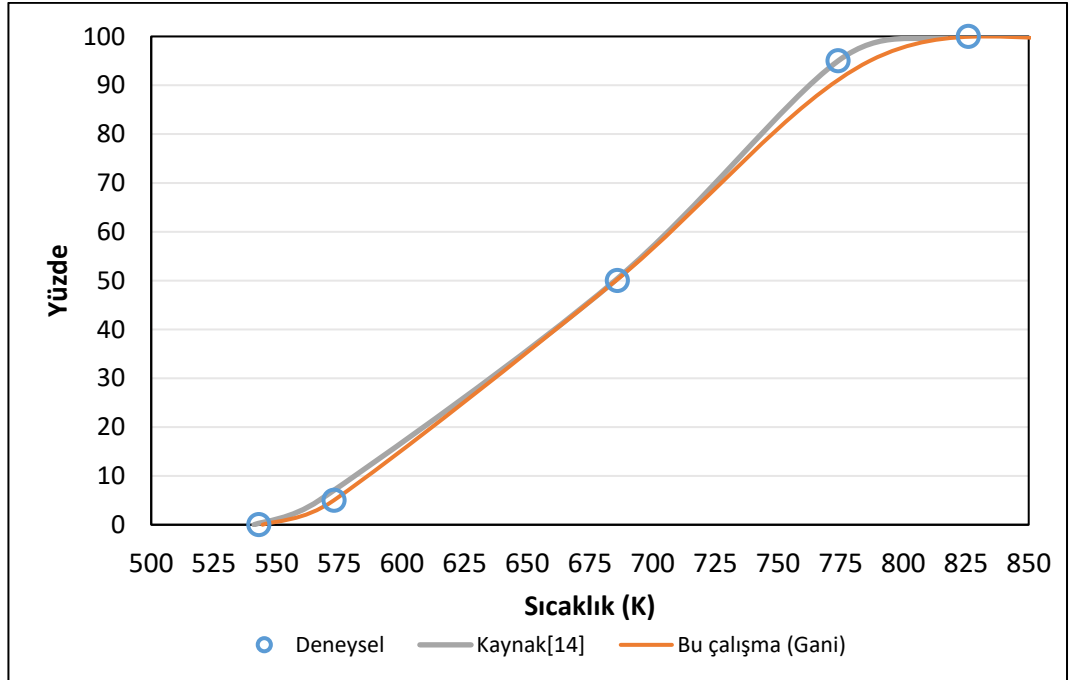
Şekil 4.100: Vakum gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Joback yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



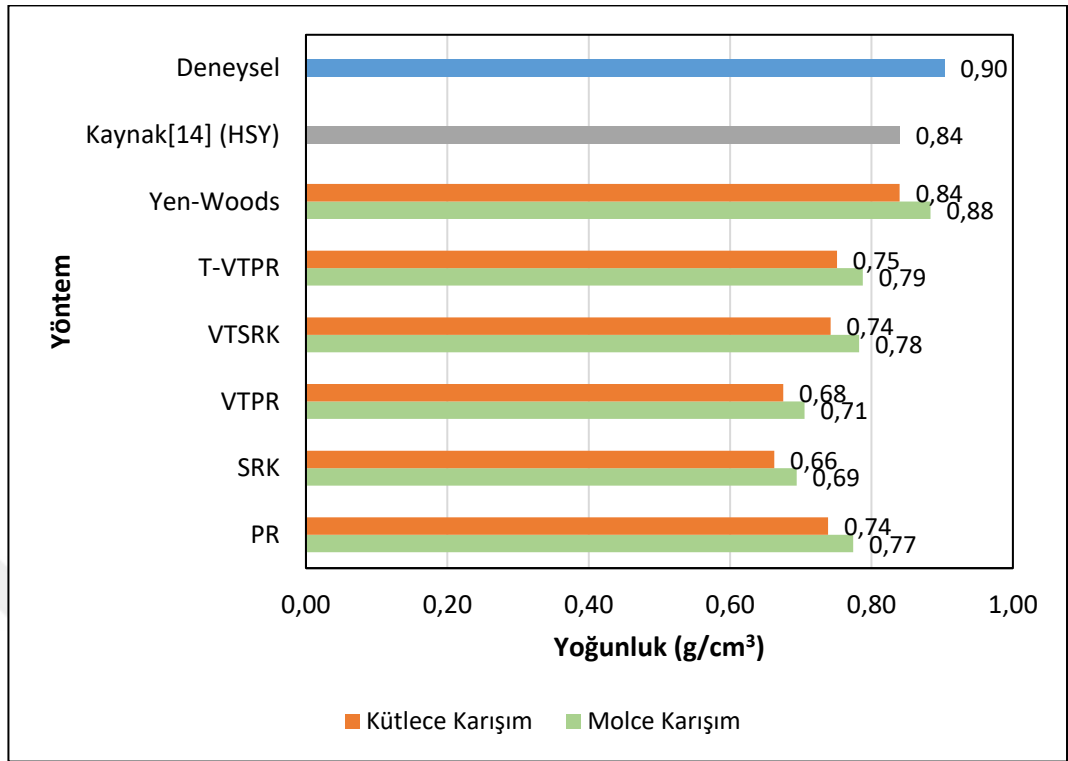
Şekil 4.101: Vakum gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Joback yöntemi kullanıldığında).



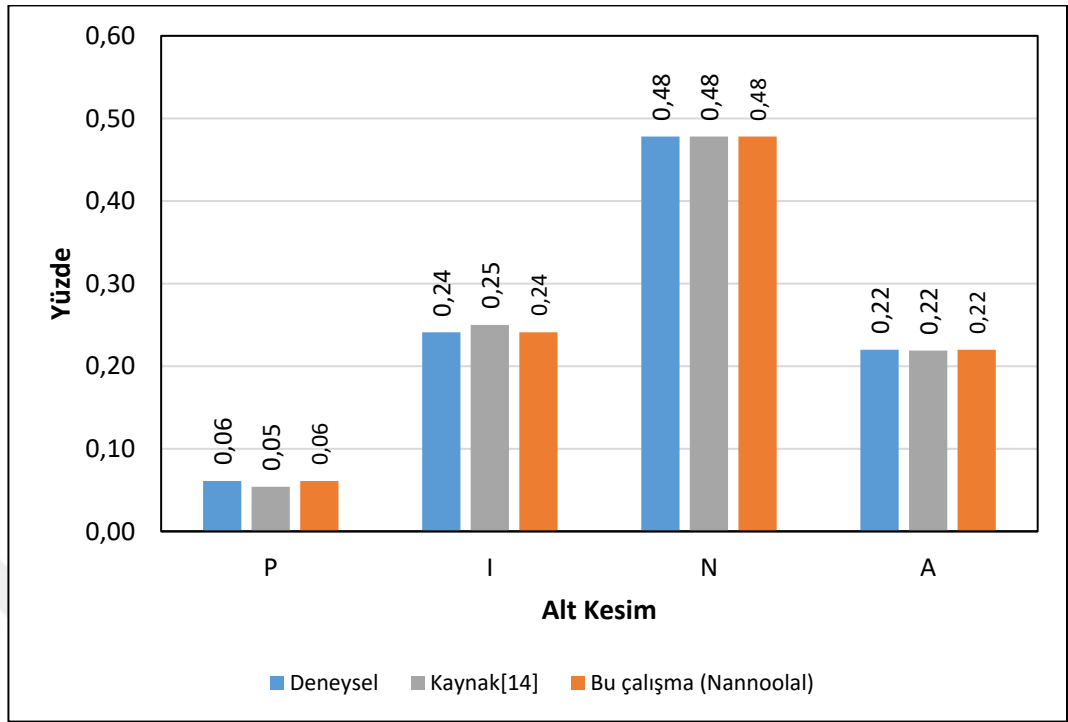
Şekil 4.102: Vakum gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



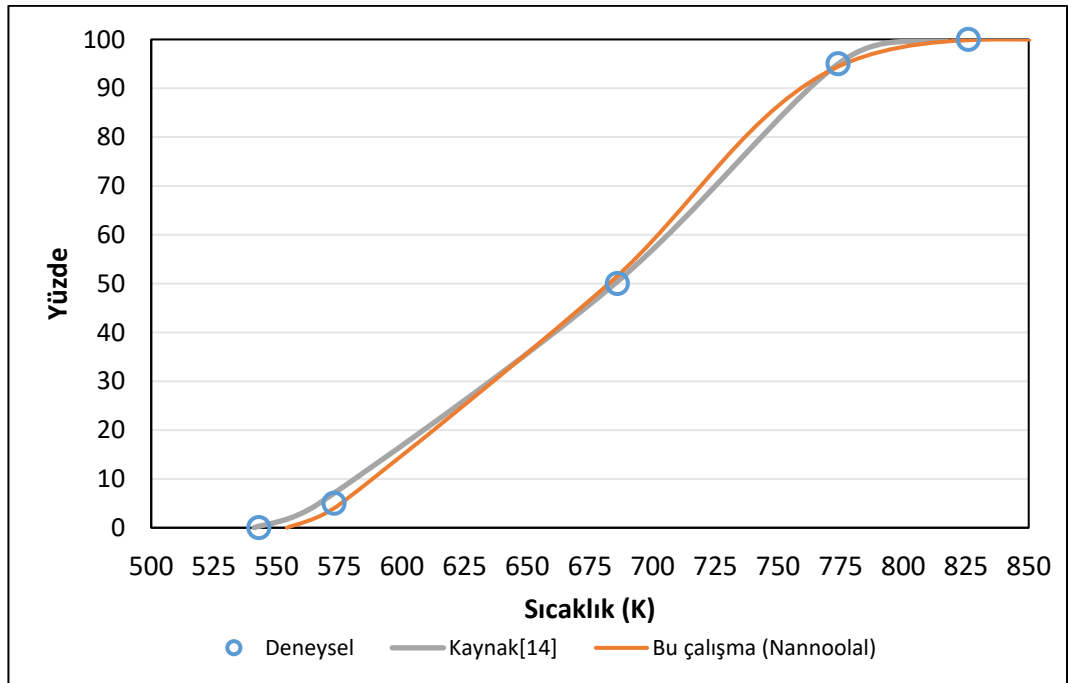
Şekil 4.103: Vakum gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Gani yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



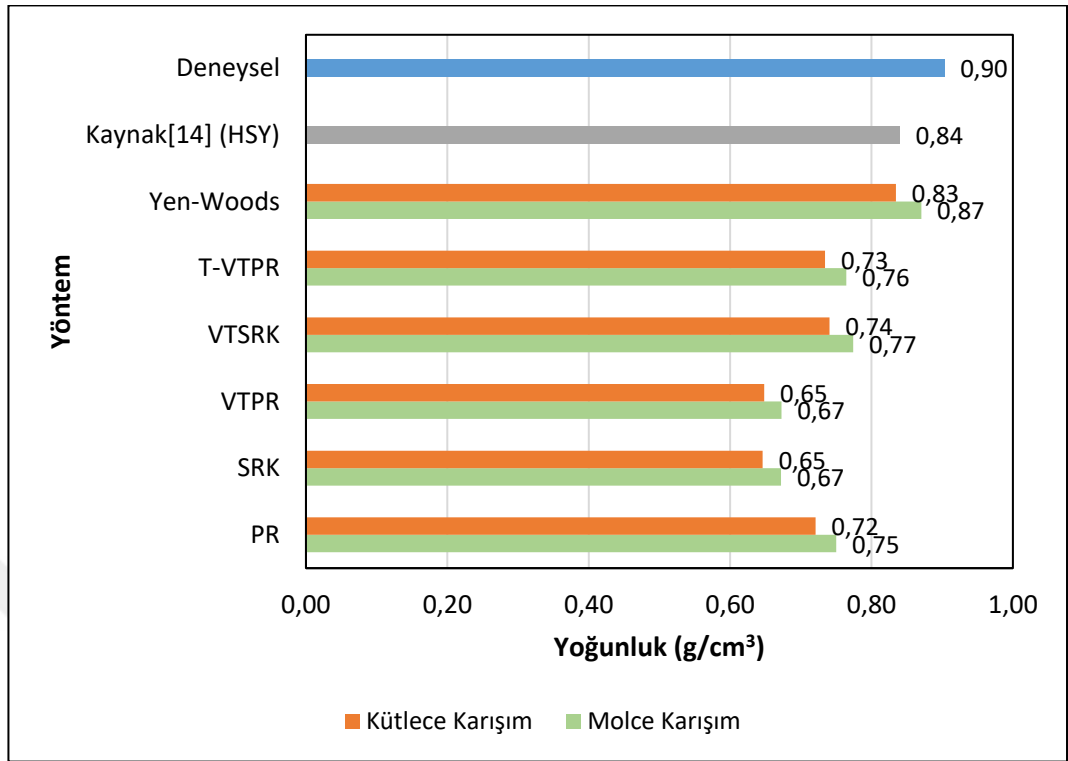
Şekil 4.104: Vakum gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Gani yöntemi kullanıldığında).



Şekil 4.105: Vakum gaz yağı alt kesimleri için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



Şekil 4.106: Vakum gaz yağı K.N. dağılımı için deneysel, referans ve bu çalışmada (Nannoolal yöntemi ile hesaplanan K.N.) elde edilen sonuçların karşılaştırılması.



Şekil 4.107: Vakum gaz yağı örneği için deneysel yoğunluk değeri ile farklı yöntemlerle hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması (K.N. hesaplanmasında Nannoolal yöntemi kullanıldığında).

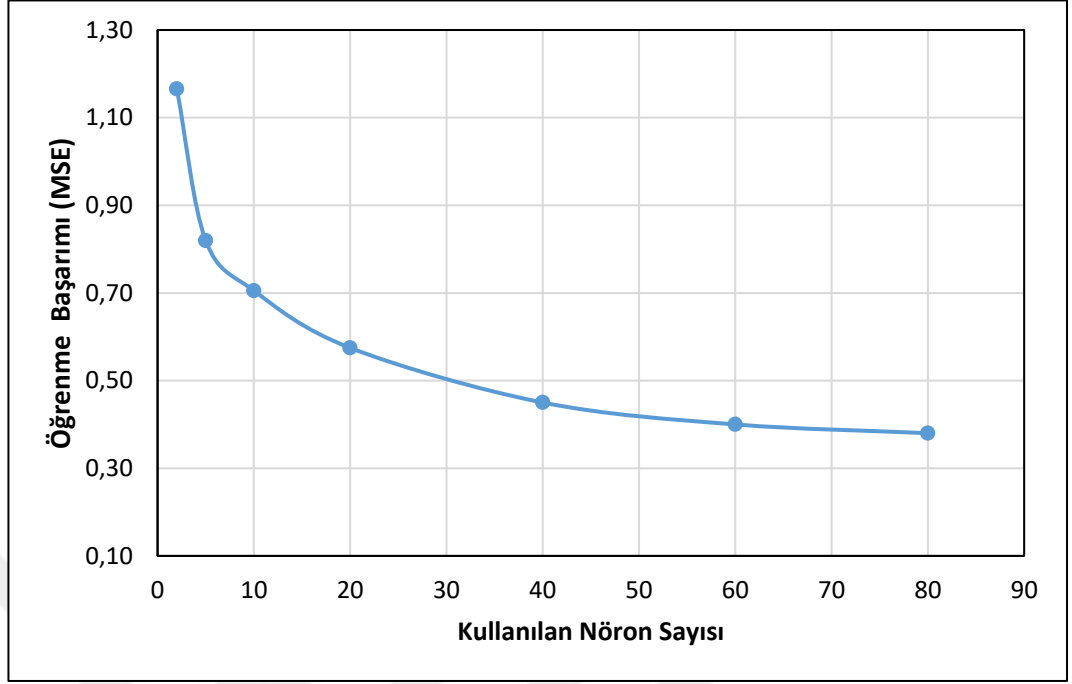
4.5. YAPAY SİNİR AĞLARI KULLANARAK YAPISAL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Bu çalışma kapsamında ağır petrol kesimlerinin bilgisayar ortamında temsil edilebilmesi için yapısal parametrelere seti kullanan yeni bir molekül oluşturma yolağı geliştirilmiştir. Bu yolakta oluşturulan sanal molekül setinin, deneysel verileri en iyi şekilde temsil etmesi amaçlanmıştır. Yolağın başarımının değerlendirilmesi için bir amaç fonksiyonu kullanılmıştır. Yapısal parametrelerin en iyileştirilmesi için genetik en iyileştirme yolağı kullanılmıştır.

Bununla birlikte genetik en iyileştirme yolağı yüksek hesaplama gücü gerektirmektedir. Bu yüksek işlem gücü ise yüksek hesaplama zamanı olarak yansımaktadır. 10000 molekül kullanıldığında yapısal parametrelerin en iyileştirilmesi yaklaşık olarak bir hafta sürmektedir. Bu sorun yapay sinir ağlarının öğrenme yeteneği kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır. Eğitilen yapay sinir ağının saniyeler içerisinde yapısal parametreler için en uygun değerleri hesaplaması amaçlanmıştır.

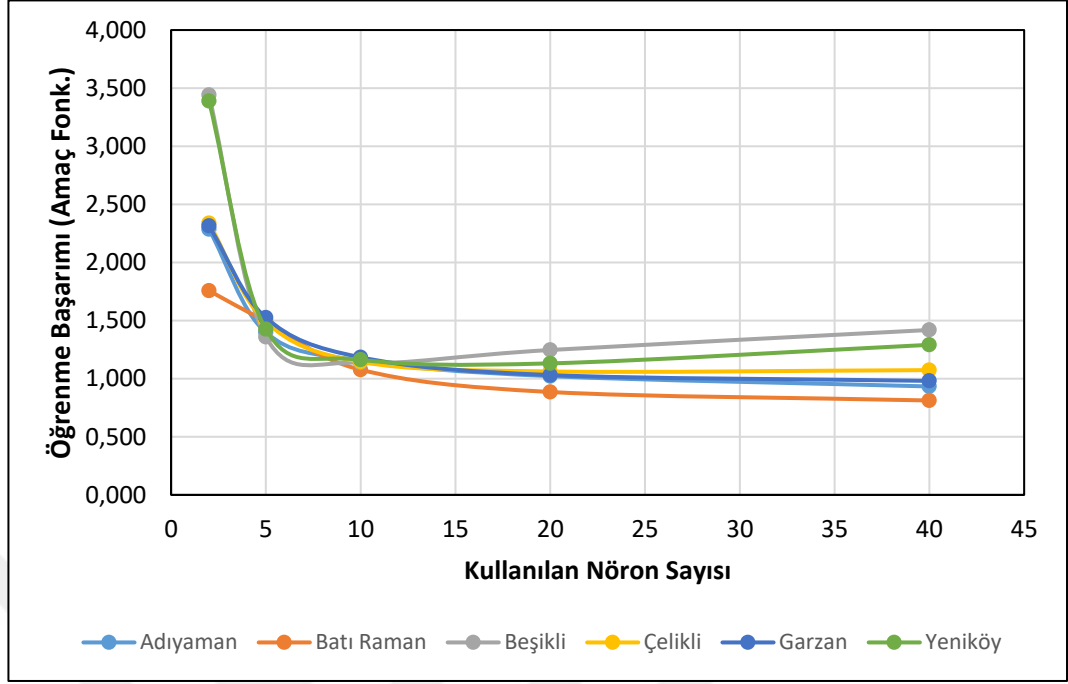
4.5.1. Yolak A için Kullanılan Nöron Sayısının Öğrenme Başarımı Üzerine Etkisi

Yapay sinir ağının eğitilmesinde iki farklı yolak kullanılmıştır. İlk yolakta yapay sinir ağı belirli aralıklarda oluşturulan rastgele yapısal parametre setleri kullanılarak eğitilmiştir. Yolak A olarak adlandırılan yolak Şekil 3.67’de verilmiştir. Yolak A için yapay sinir ağının kullanılan nöron sayısına göre başarımı iki farklı ölçüt ile değerlendirilmiştir. Bu ölçütlerden birincisi doğrulama verileri için hesaplanan ortalama hata karesi (MSE), ikincisi ise eğitilmiş yapay sinir ağı ile belirlenen ortalama yapısal özellikler kullanılarak oluşturulan molekül seti özelliklerinin analitik veriler ile kıyaslanmasına dayanan amaç fonksiyonudur.



Şekil 4.108: Yolak A’da kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (MSE) üzerine etkisi.

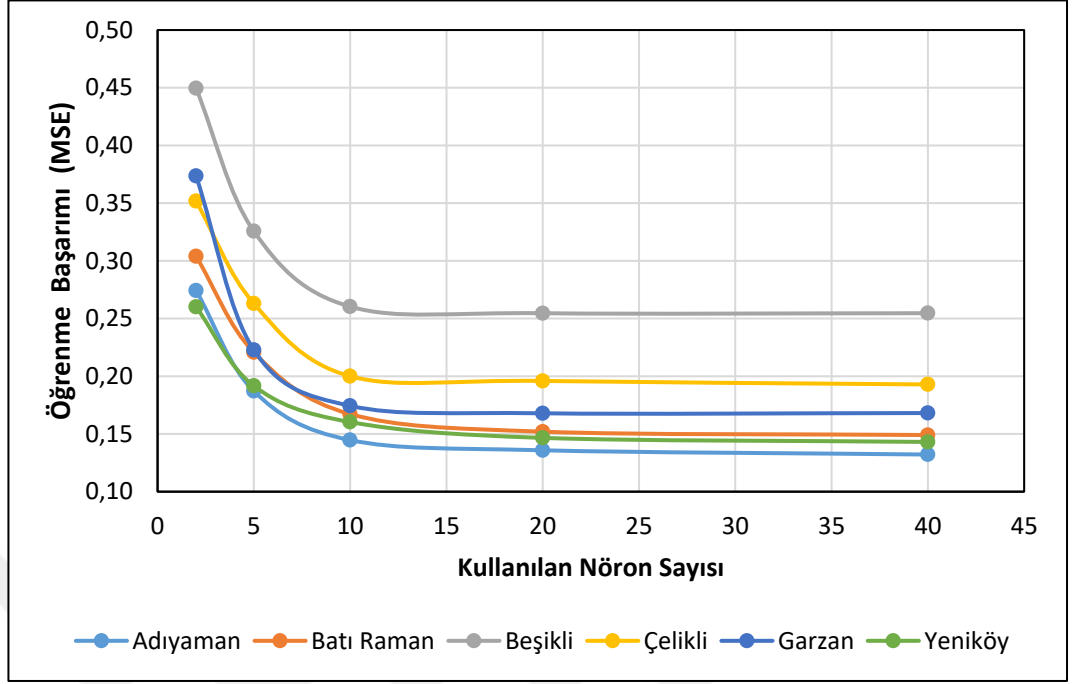
Yolak A için ilk değerlendirme ölçütü olan ortalama hata karesi değerinin kullanılan nöron sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.108’de görülmektedir. İkinci değerlendirme ölçütünün eğilimi ise Şekil 4.109’da verilmiştir. İkinci ölçüt olan amaç fonksiyonu değerinin 10’dan fazla nöron kullanımı durumunda bir azalma göstermediği söylenebilir.



Şekil 4.109: Yolak A’da kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (Amaç Fonsiyonu) üzerine etkisi.

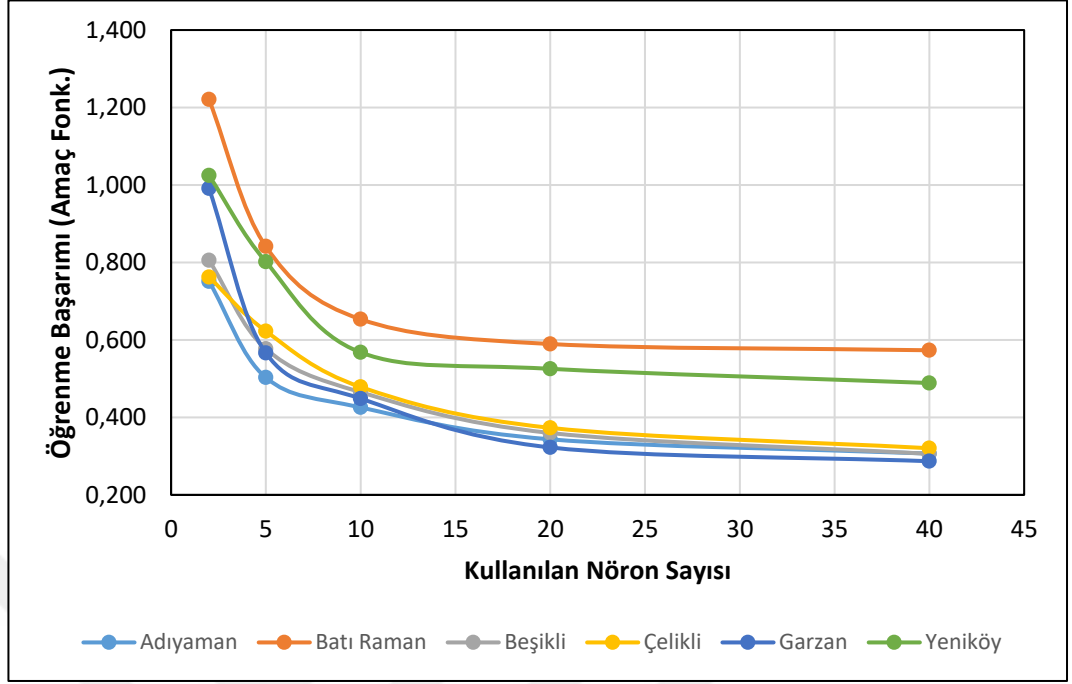
4.5.2. Yolak B için Kullanılan Nöron Sayısının Öğrenme Başarımı Üzerine Etkisi

Şekil 3.68’de verilen Yolak B, genetik yolak ile yapısal parametre setinin en iyileştirmesi sürecine dayanmaktadır. Genetik en iyileştirme sürecinde oluşturulan yapısal parametre setleri ve bu setler kullanılarak oluşturulan molekül setlerinin özellikleri kaydedilerek yapay sinir ağının eğitiminde kullanılmıştır. Yolak B’de kullanılan nöron sayısının başarımlarını değerlendirmesi için, Yolak A’nın değerlendirilmesinde olduğu gibi, iki farklı ölçüt kullanılmıştır. Değerlendirme ölçütlerinden ilki doğrulama verileri için hesaplanan ortalama hata karesi (MSE), diğeri ise eğitilmiş yapay sinir ağı ile belirlenen ortalama yapısal özellikler kullanılarak oluşturulan molekül seti özelliklerinin analitik veriler ile kıyaslanmasına dayanan amaç fonksiyonudur.



Şekil 4.110: Yolak B’de kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (MSE) üzerine etkisi.

Yolak B için ilk değerlendirme ölçütü olan ortalama hata karesi değerinin kullanılan nöron sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.110’da görülmektedir. Farklı asfalt örneklerinin genetik en iyileştirme süreçlerinden elde edilen veriler ile eğitilen yapay sinir ağlarının öğrenme başarıları (MSE) farklılık göstermektedir. Bu durum asfalt örneklerinin yapılarının birbirinde farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak genel eğilime bakıldığında 20’den fazla nöron kullanılmasının başarıyı arttırmadığı söylenebilir. İkinci değerlendirme ölçütünün nöron sayısına göre değişimi Şekil 4.111’de verilmiştir. İkinci ölçüt olan amaç fonksiyonu değerinin birinci ölçütte olduğu gibi 20’den fazla nöron kullanımı durumunda bir azalma göstermediği söylenebilir.



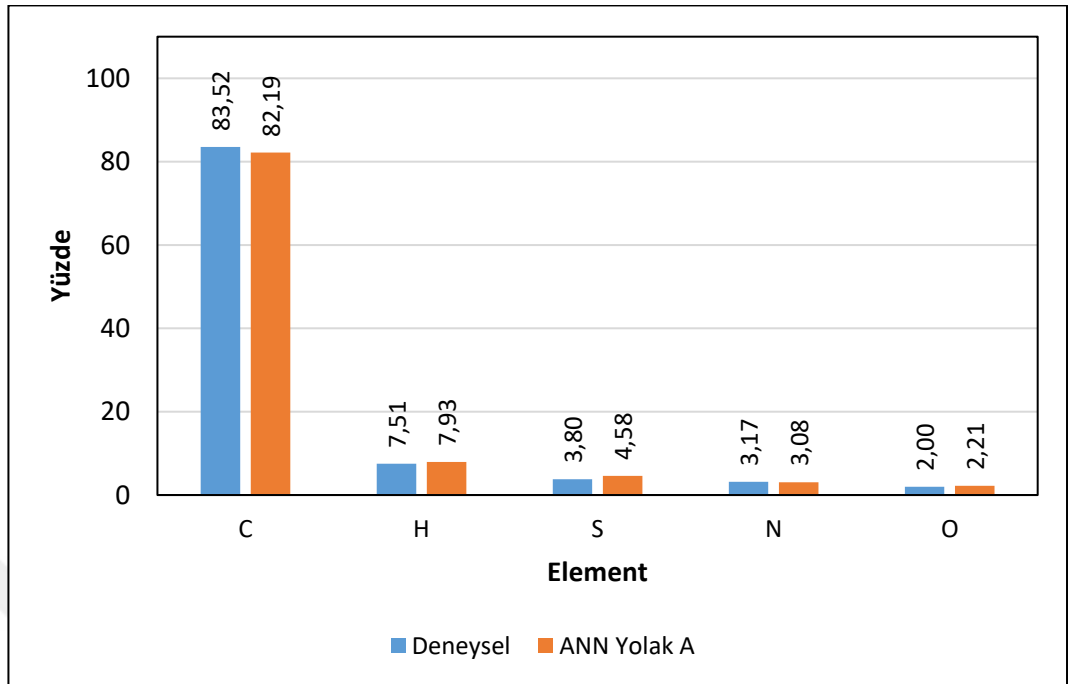
Şekil 4.111: Yolak B’de kullanılan nöron sayısının öğrenme başarımı (Amaç Fonsiyonu) üzerine etkisi.

4.5.3. Yolak A Kullanılarak Belirlenen Yapısal Parametreler

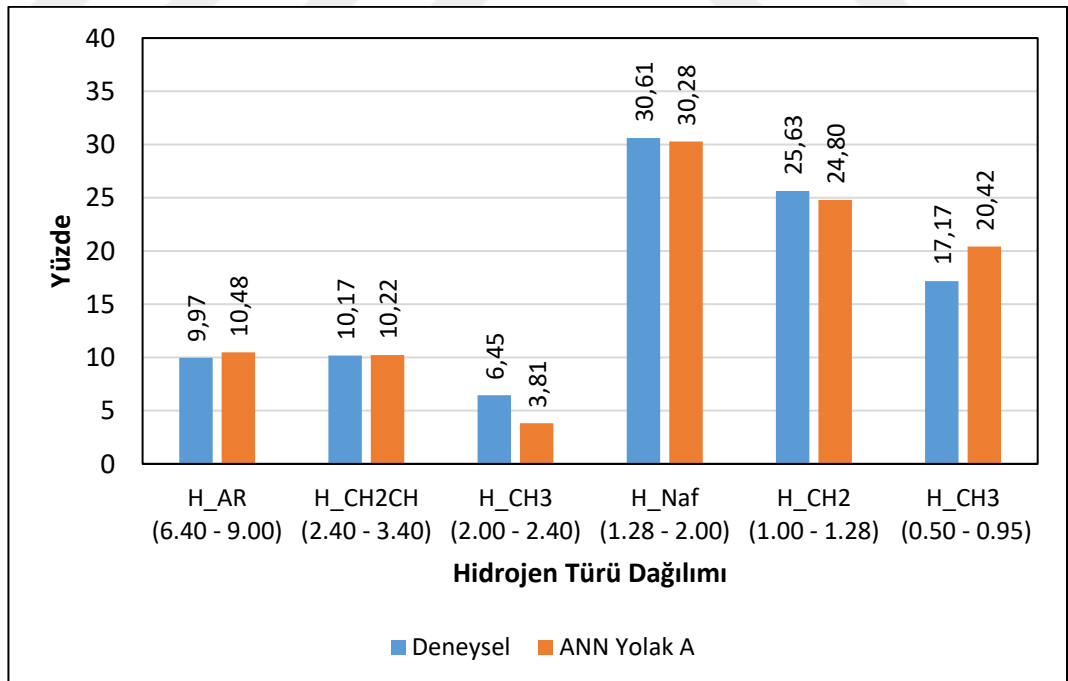
Yolak A kullanılarak eğitilen yapay sinir ağı kullanılarak belirlenen ortalama yapısal parametre değerleri kullanılarak farklı asfaltın örnekleri için oluşturulan sanal molekül setlerinin ilgili örneği temsil etme başarımları Şekil 4.112 ile Şekil 4.123 aralığında verilmiştir.

Yolak A ile oluşturulan sanal moleküllerin elementel dağılımı kabul edilebilir ölçüte temsil ederken, özellikle aromatik ve benzilik hidrojen türlerini temsil etmekte başarı sağlayamadığı görülmüştür.

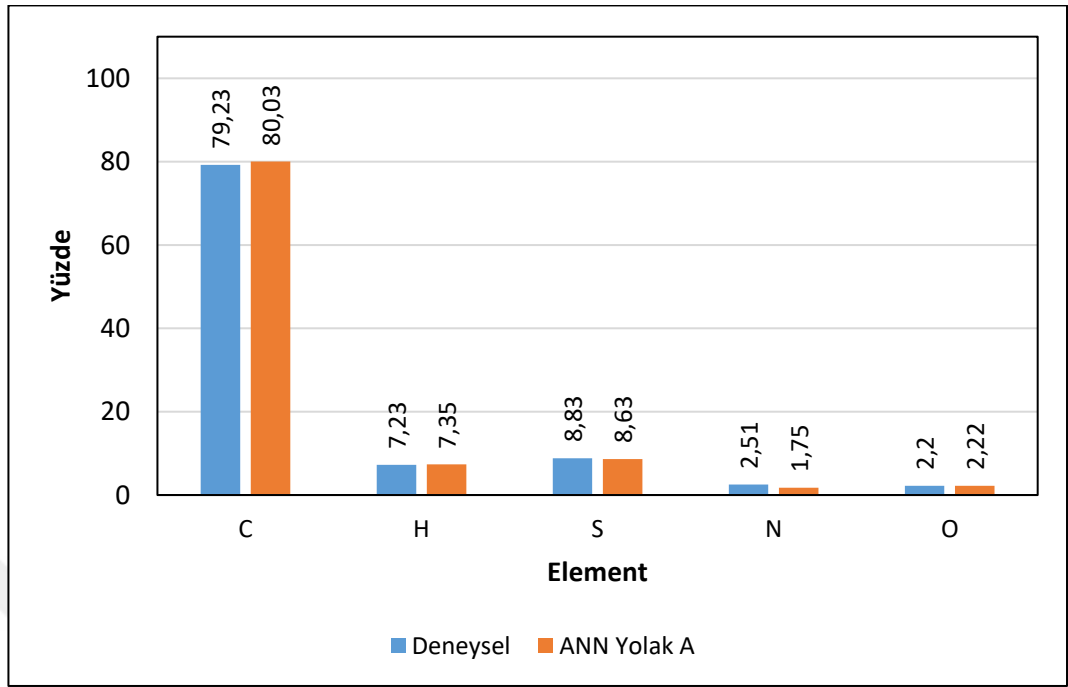
Ayrıca Yolak A ile eğitilen yapay sinir ağı kullanılarak farklı asfaltın örnekleri için hesaplanan yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.25’de verilmiştir.



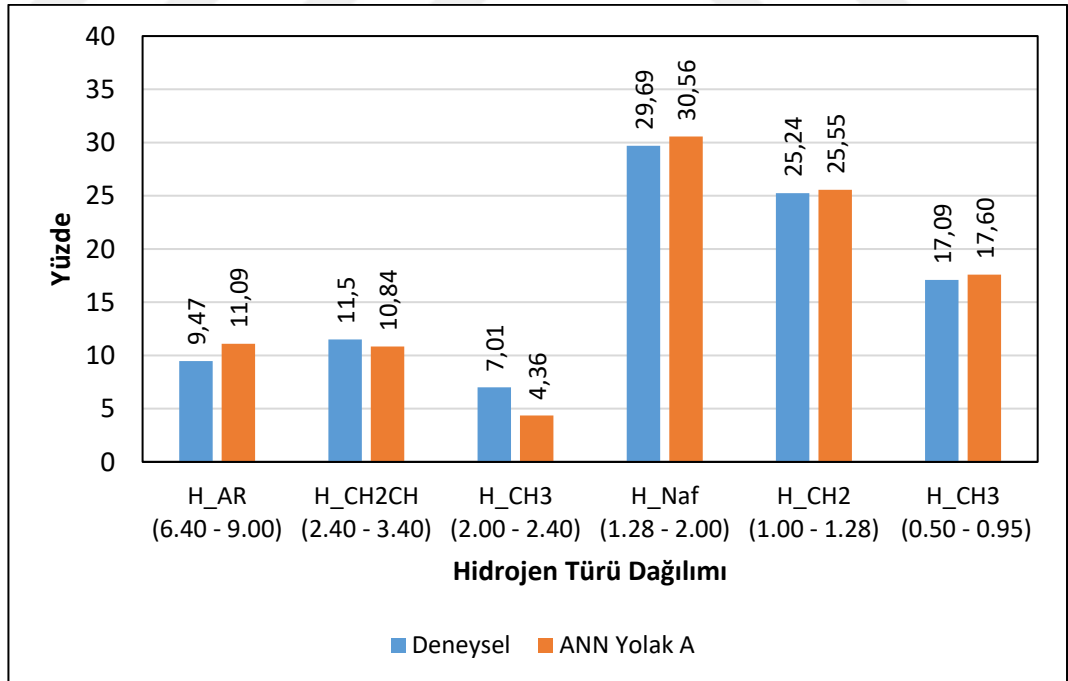
Şekil 4.112: Adıyaman asfaltı elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



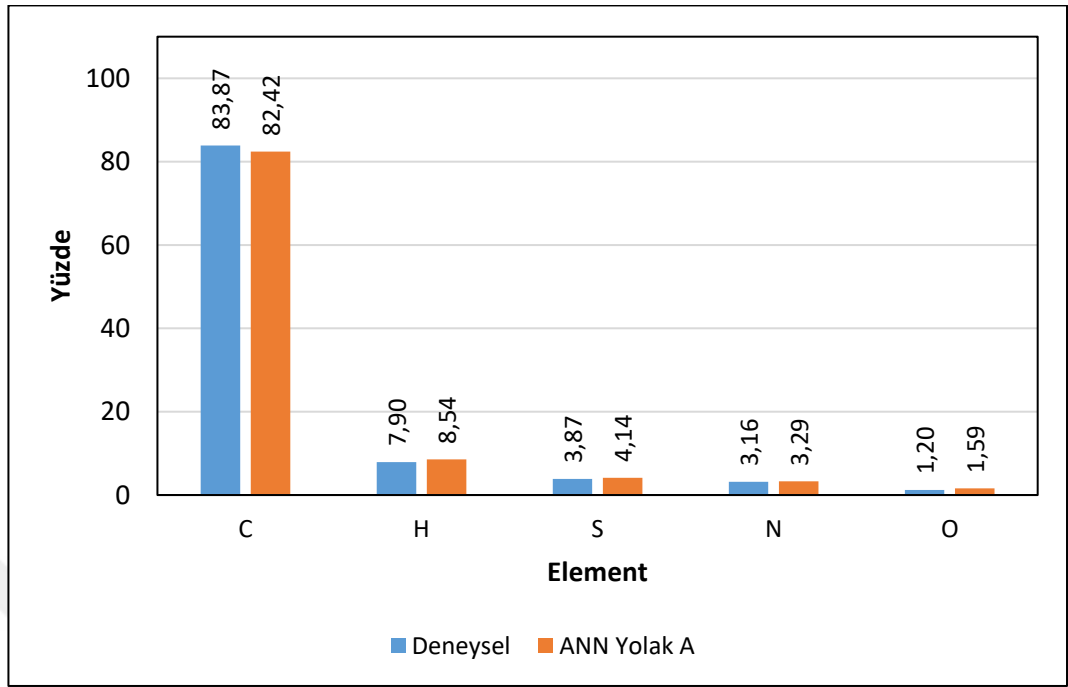
Şekil 4.113: Adıyaman asfaltı hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



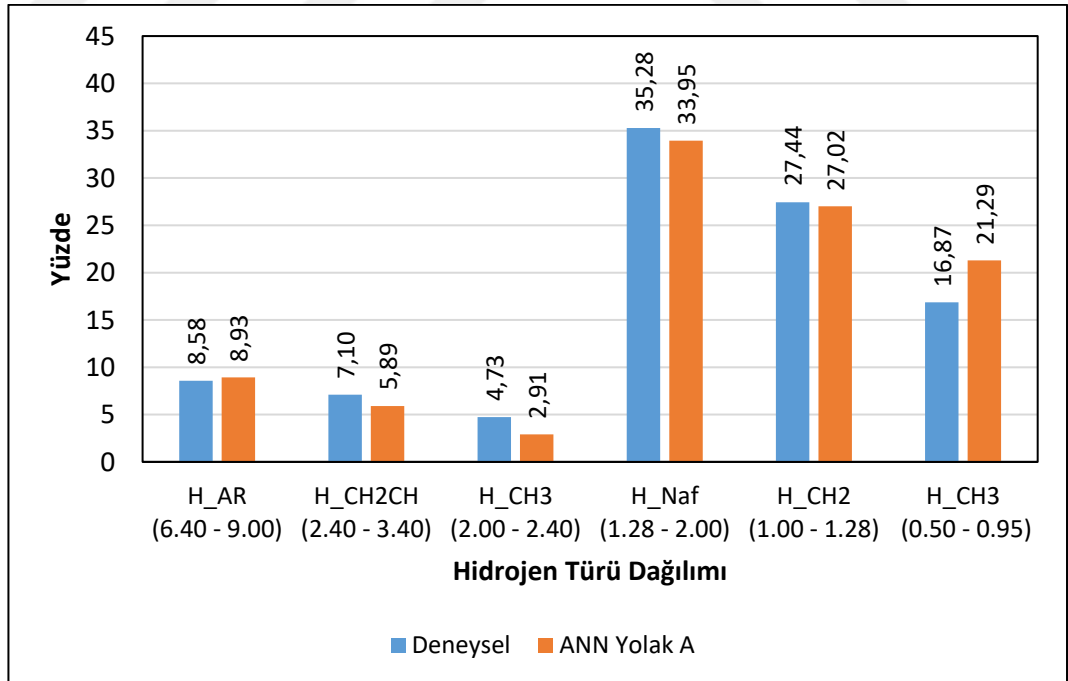
Şekil 4.114: Batı Raman asfalteni elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



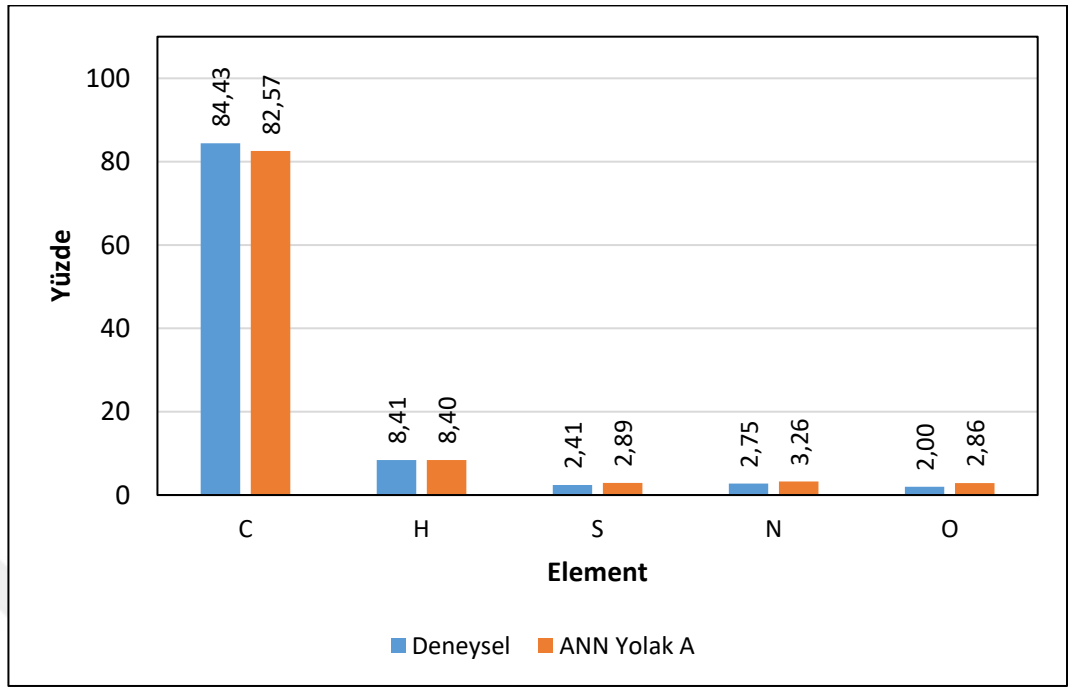
Şekil 4.115: Batı Raman asfalteni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



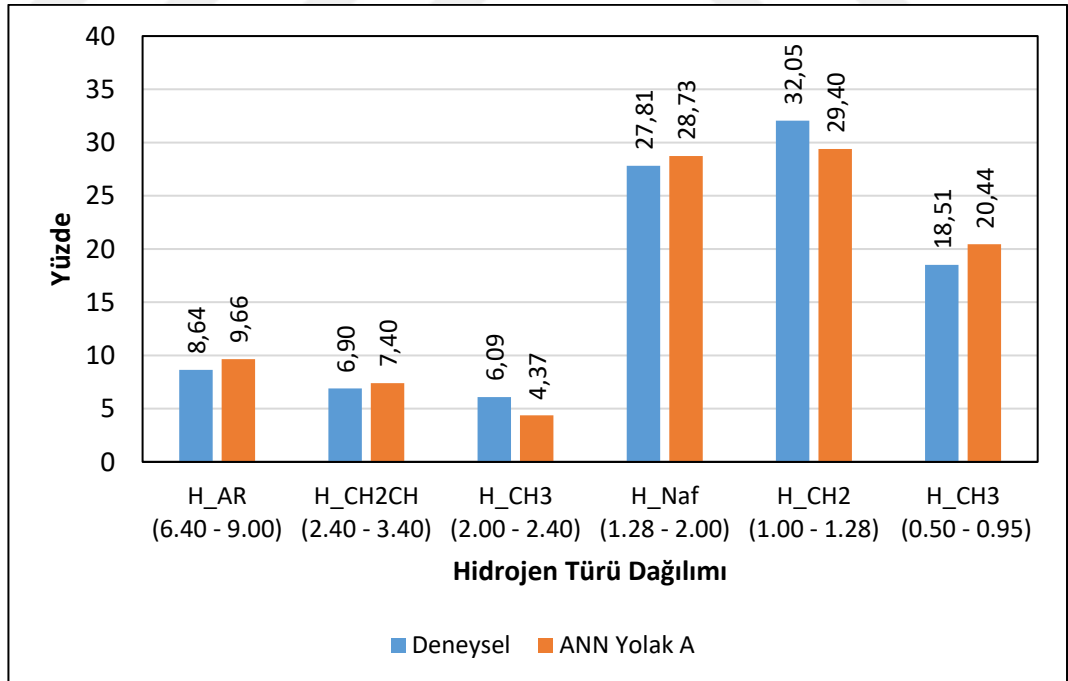
Şekil 4.116: Beşikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



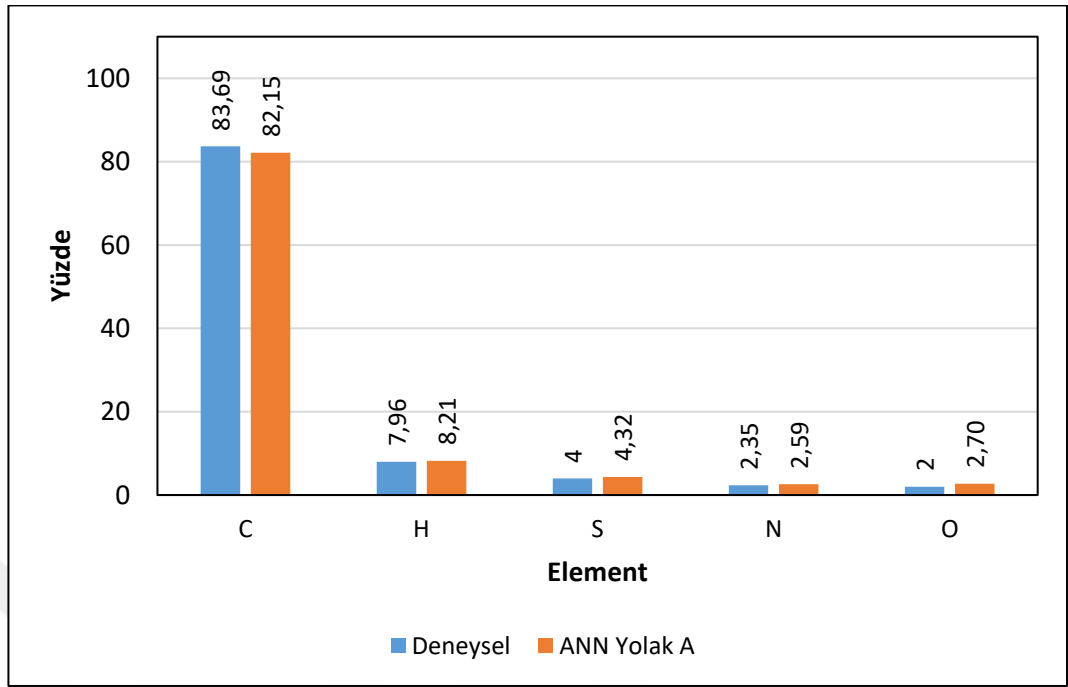
Şekil 4.117: Beşikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



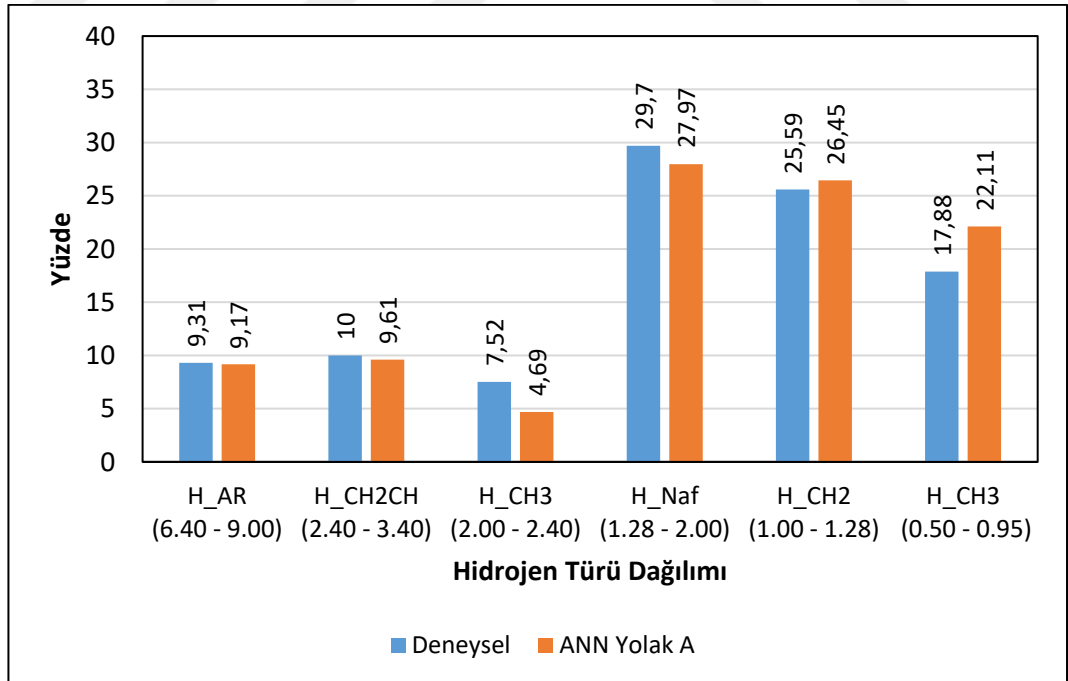
Şekil 4.118: Çelikli asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



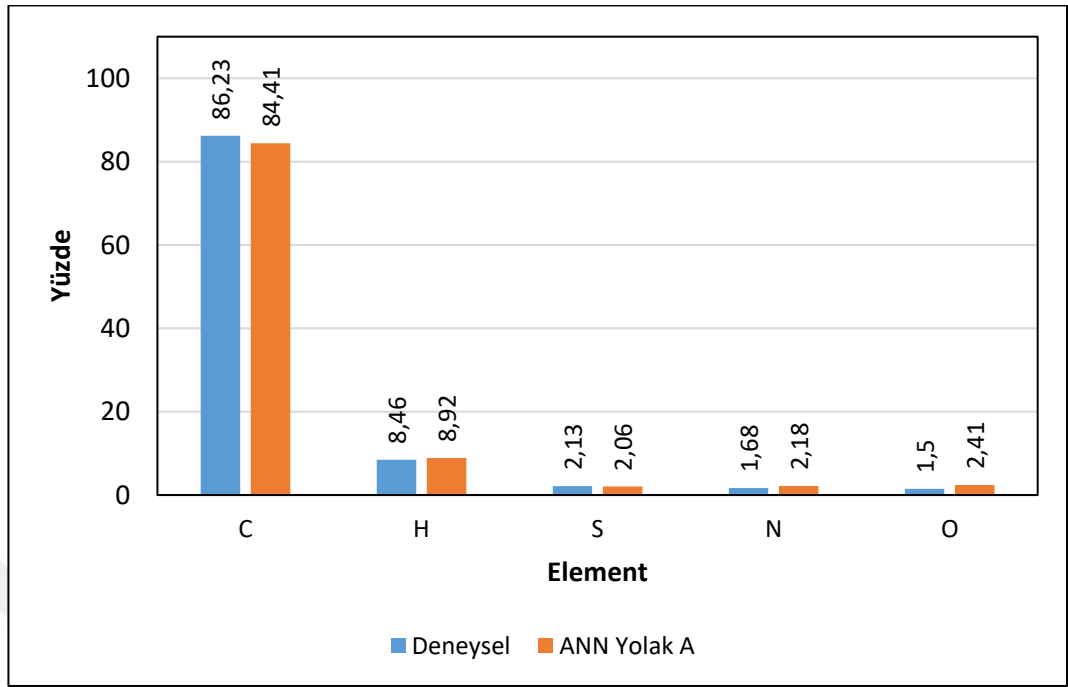
Şekil 4.119: Çelikli asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



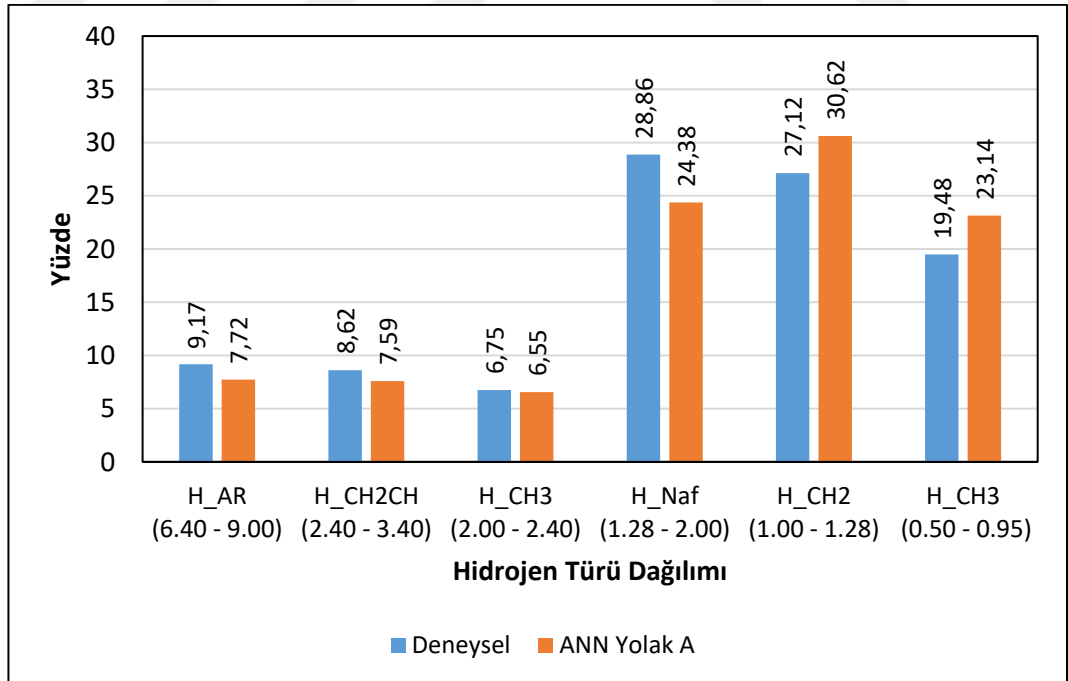
Şekil 4.120: Garzan asfaltı elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.121: Garzan asfaltı hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.122: Yeniköy asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.123: Yeniköy asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve Yolak A ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.25: Yolak A kullanılarak elde edilen yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Adıya man	Batı Raman	Beşikli	Çelikli	Garzan	Yeniköy
Tabaka Sayısı	1,14	1,39	1,18	1,12	1,08	1,19
Aromatik halka sayısı	6,81	6,98	6,42	6,86	6,44	7,26
Naftenik halka sayısı	5,11	5,22	6,00	4,98	4,83	4,63
Aromatik dallanma oranı	0,38	0,49	0,38	0,37	0,40	0,40
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,71	0,77	0,63	0,75	0,73	0,80
Naftenik dallanma oranı	0,12	0,11	0,17	0,13	0,14	0,17
Yan zincir uzunluğu	11,13	12,60	8,86	12,87	10,43	10,96
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,28	0,23	0,25	0,26	0,28	0,26
Aromatik halka sıklığı	0,65	0,54	0,85	0,65	0,58	0,63
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	0,53	0,53	0,33	0,44	0,55	0,54
Tabakadaki kükürt sayısı	1,74	3,49	1,61	1,26	1,64	0,91
Tabakadaki azot sayısı	3,78	3,66	3,97	3,39	2,86	2,04
Tabakadaki oksijen sayısı	2,04	3,04	1,55	2,14	2,09	1,65

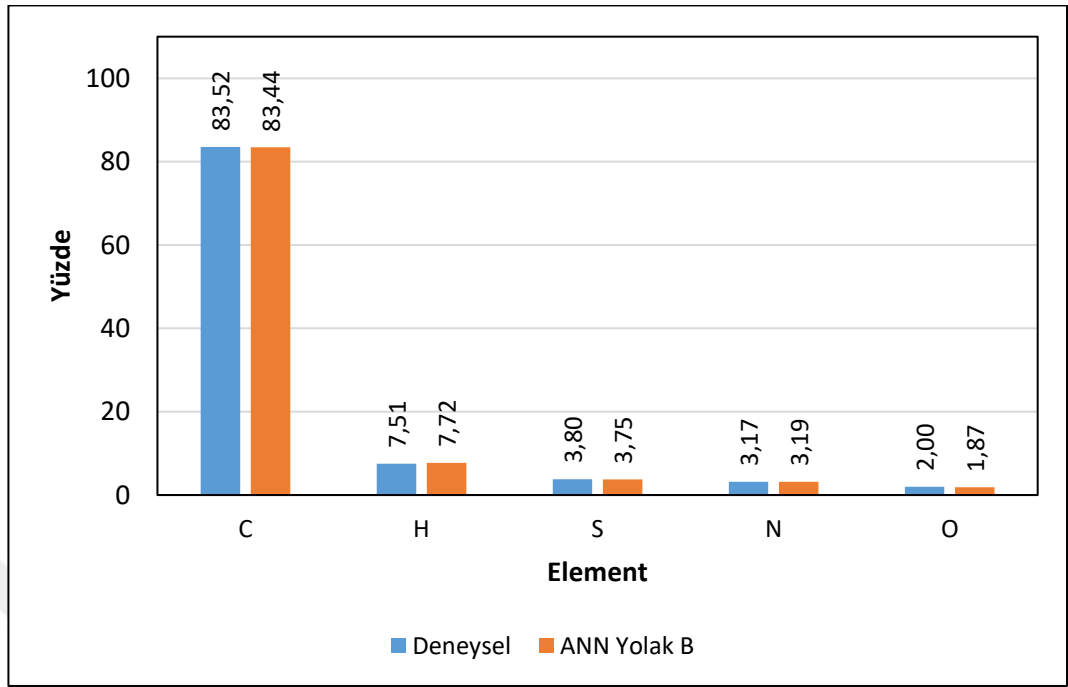
4.5.4. Yolak B Kullanılarak Belirlenen Yapısal Parametreler

Yolak B kullanılarak belirlenen ortalama yapısal parametre değerleri kullanılarak farklı asfaltın örnekleri için oluşturulan sanal molekül setlerinin ilgili örneği temsil etme başarımları Şekil 4.124 ile Şekil 4.135 aralığında verilmiştir.

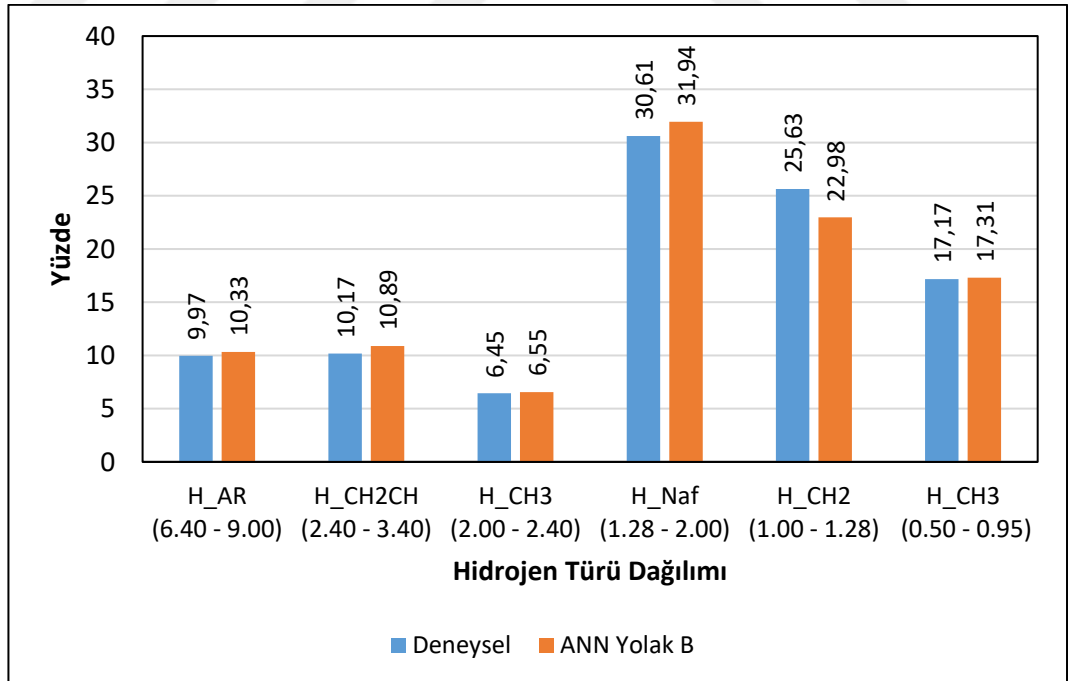
Yolak B ile oluşturulan sanal moleküllerin gerek elementel dağılımı gerekse hidrojen türü dağılımını temsil etmekte Yolak A'ya göre daha başarılı olduğu görülmüştür.

Yolak B ile eğitilen yapay sinir ağı kullanılarak farklı asfaltın örnekleri için hesaplanan yapısal parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.26'da verilmiştir.

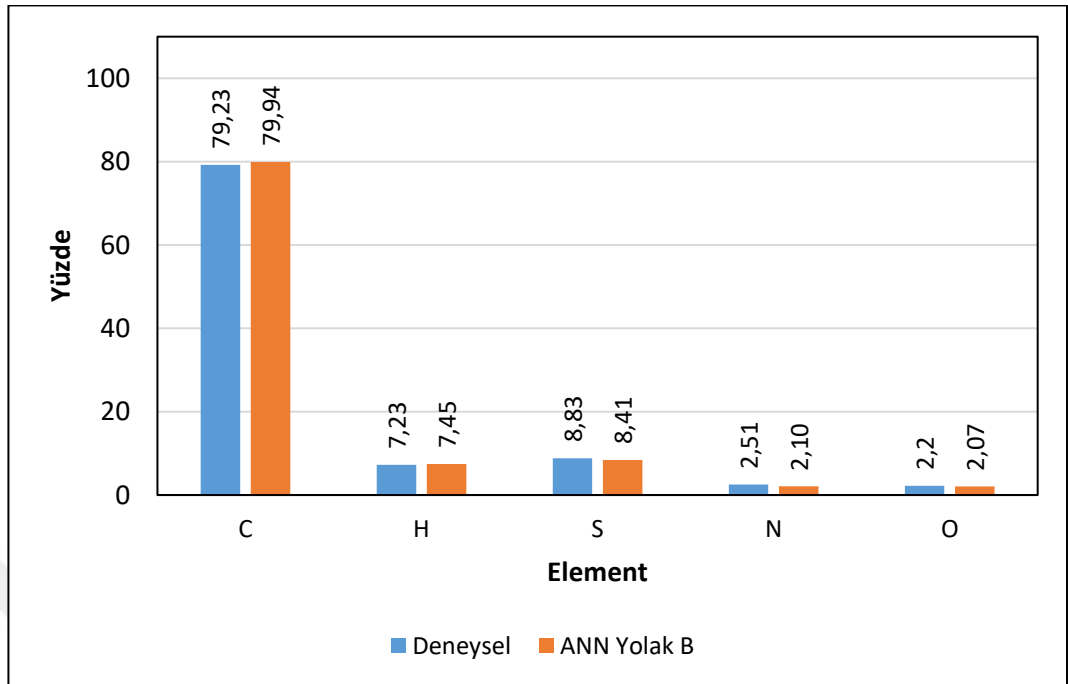




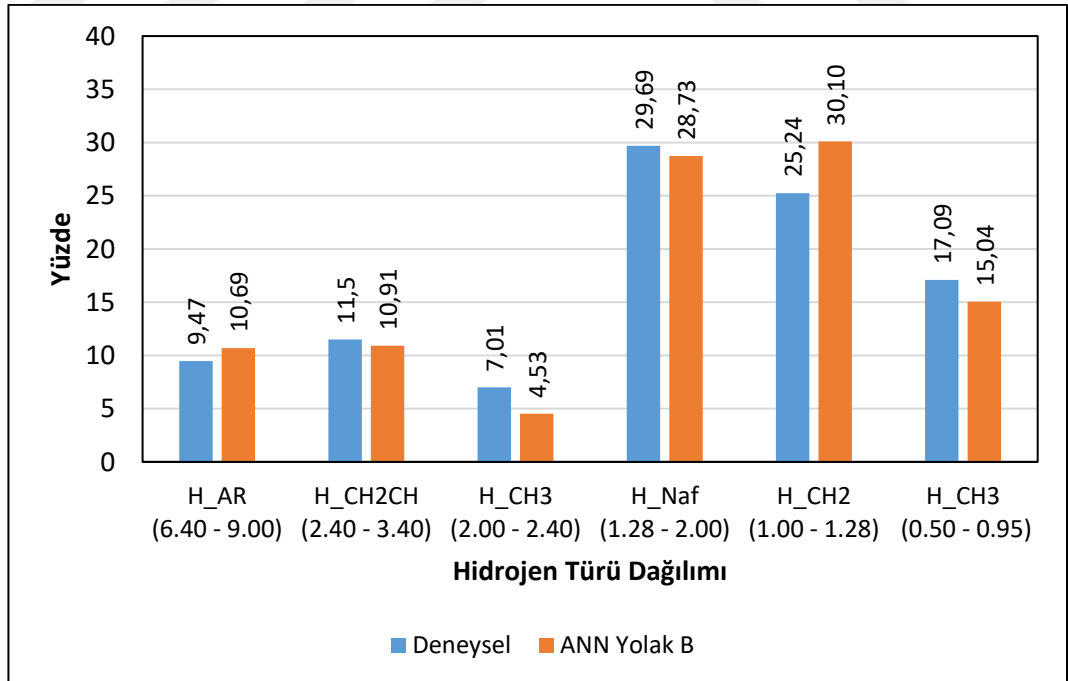
Şekil 4.124: Adıyaman asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



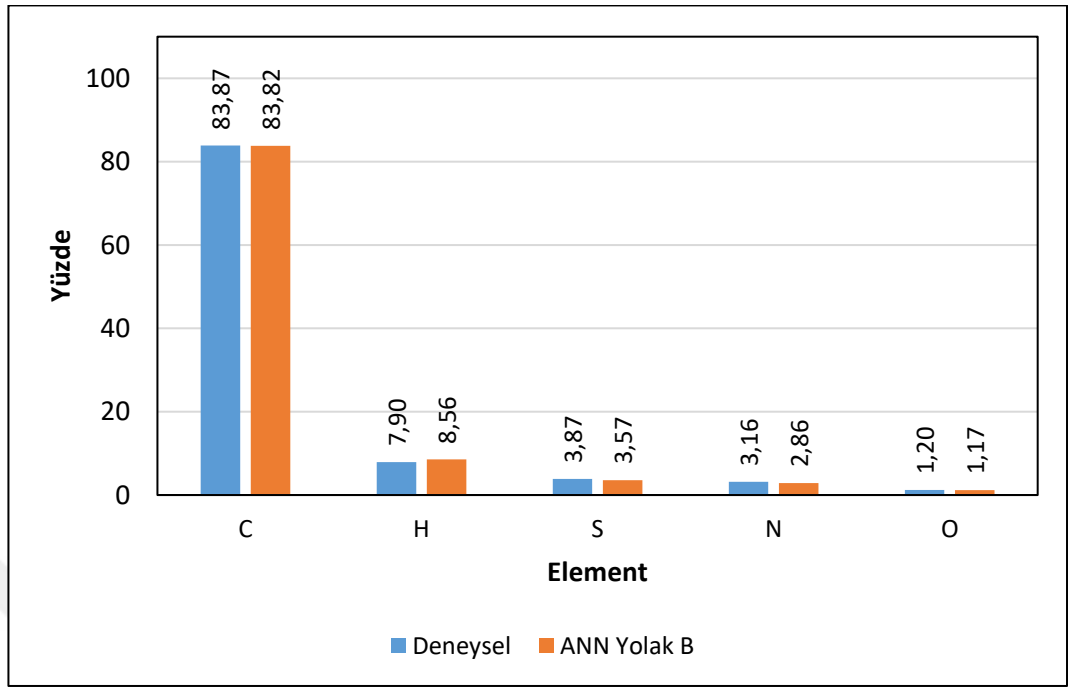
Şekil 4.125: Adıyaman asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



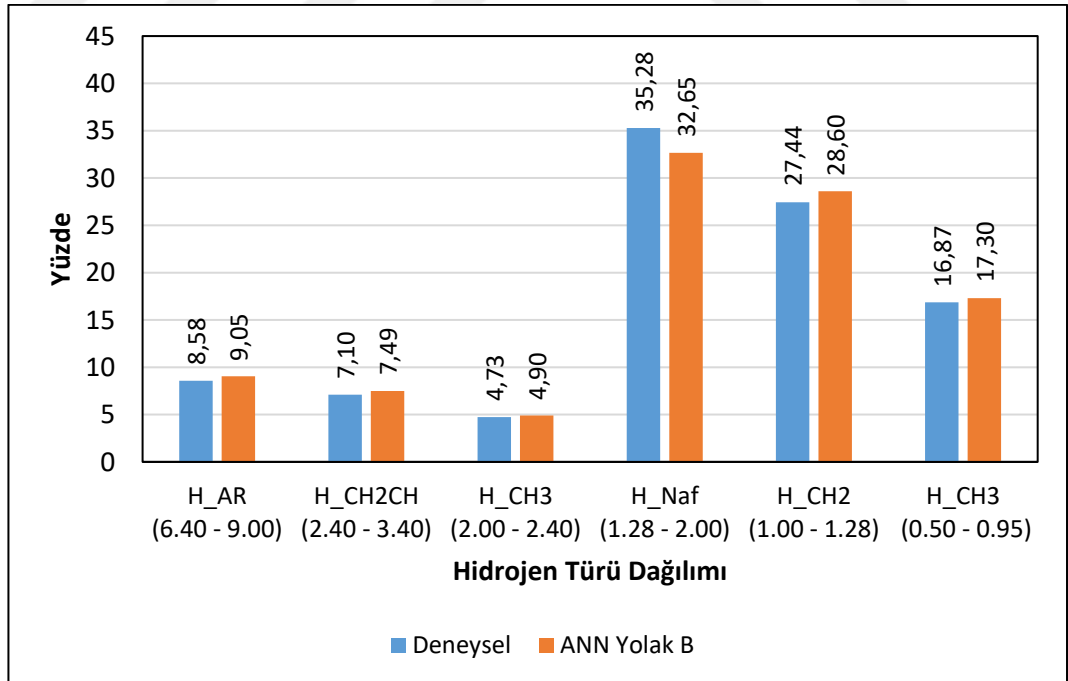
Şekil 4.126: Batı Raman asfaltene elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



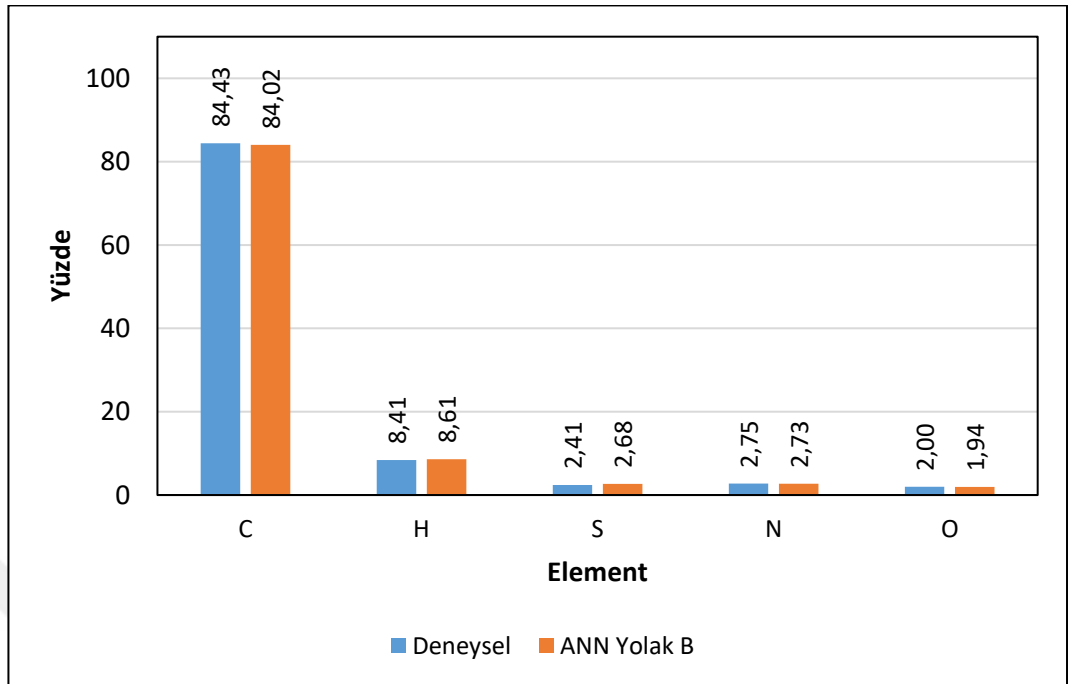
Şekil 4.127: Batı Raman asfaltene hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



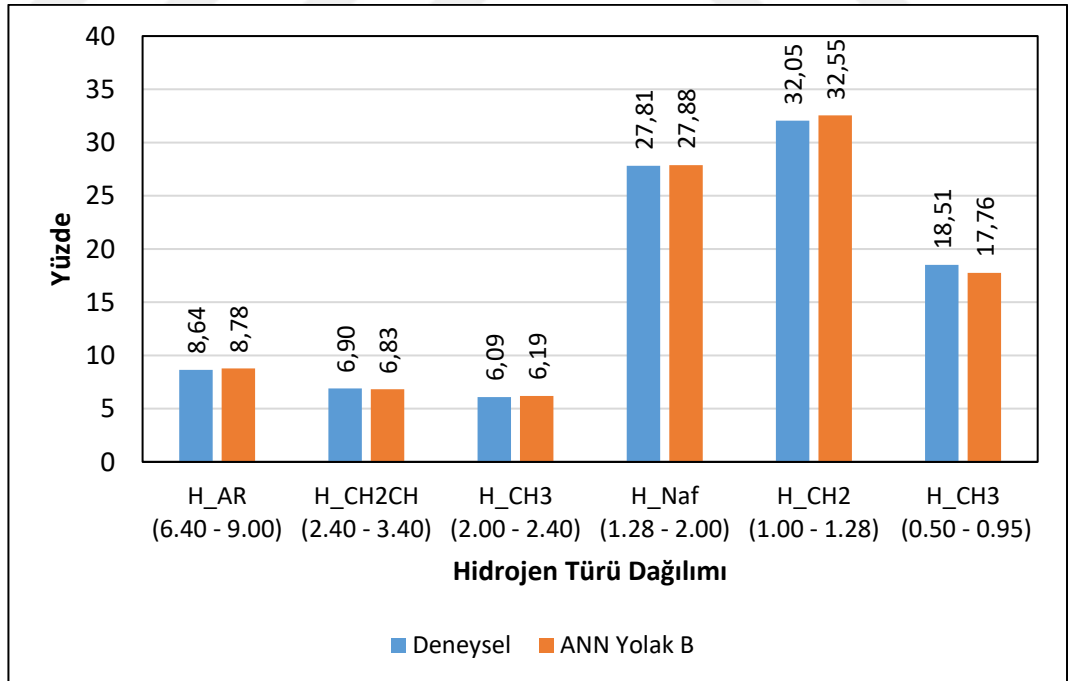
Şekil 4.128: Beşikli asfalteni elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



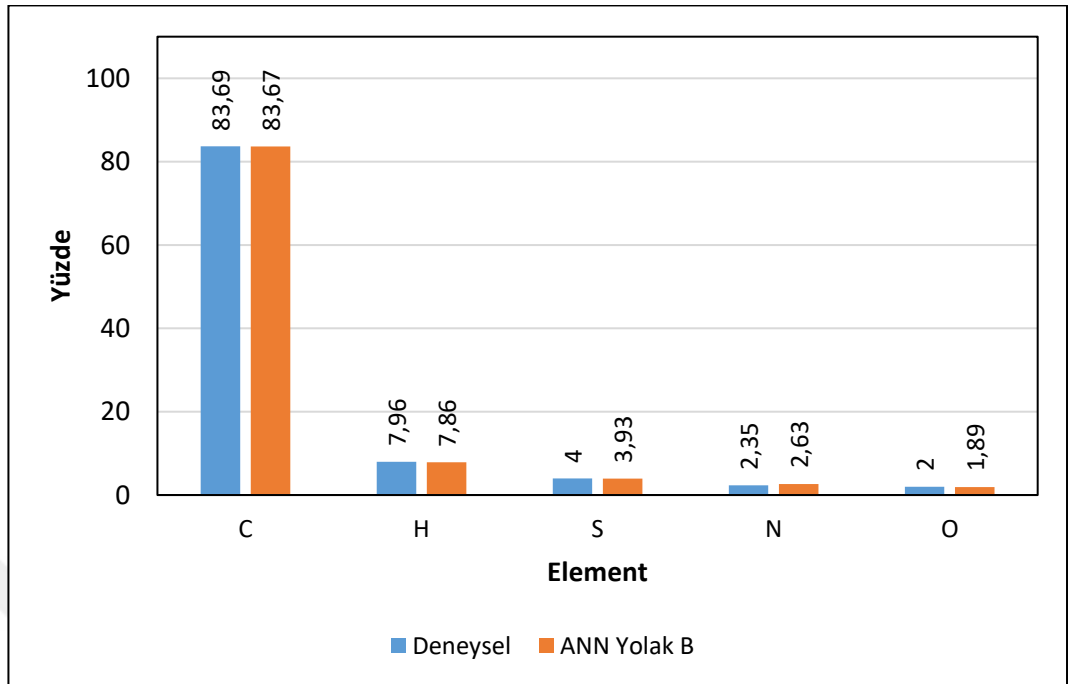
Şekil 4.129: Beşikli asfalteni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



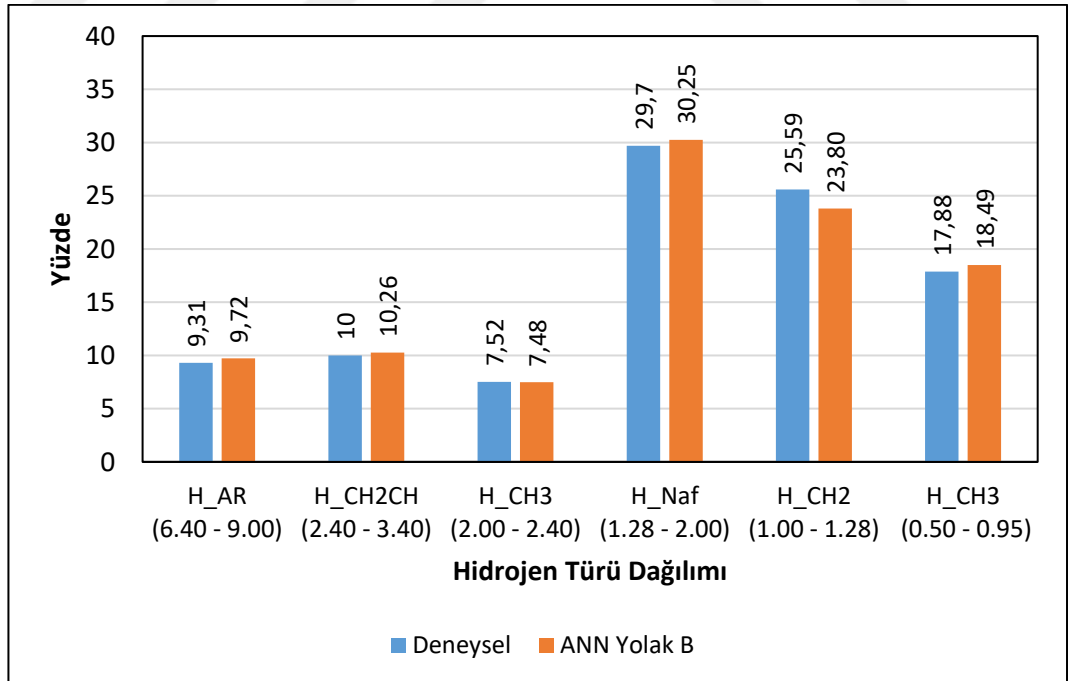
Şekil 4.130: Çelikli asfaltıni elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



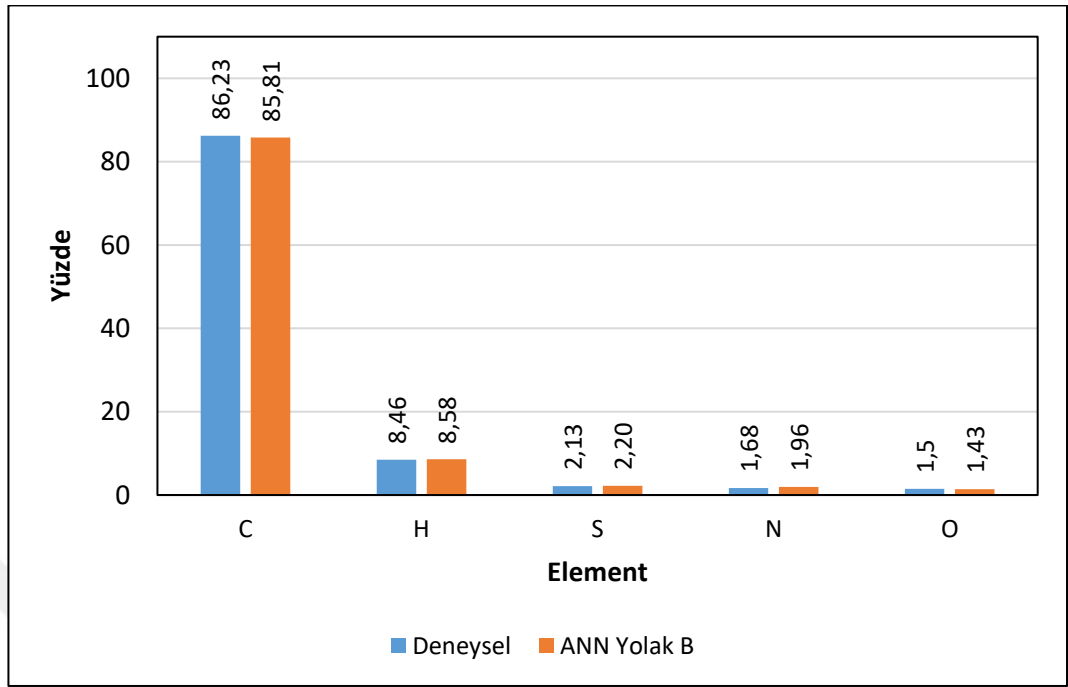
Şekil 4.131: Çelikli asfaltıni hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



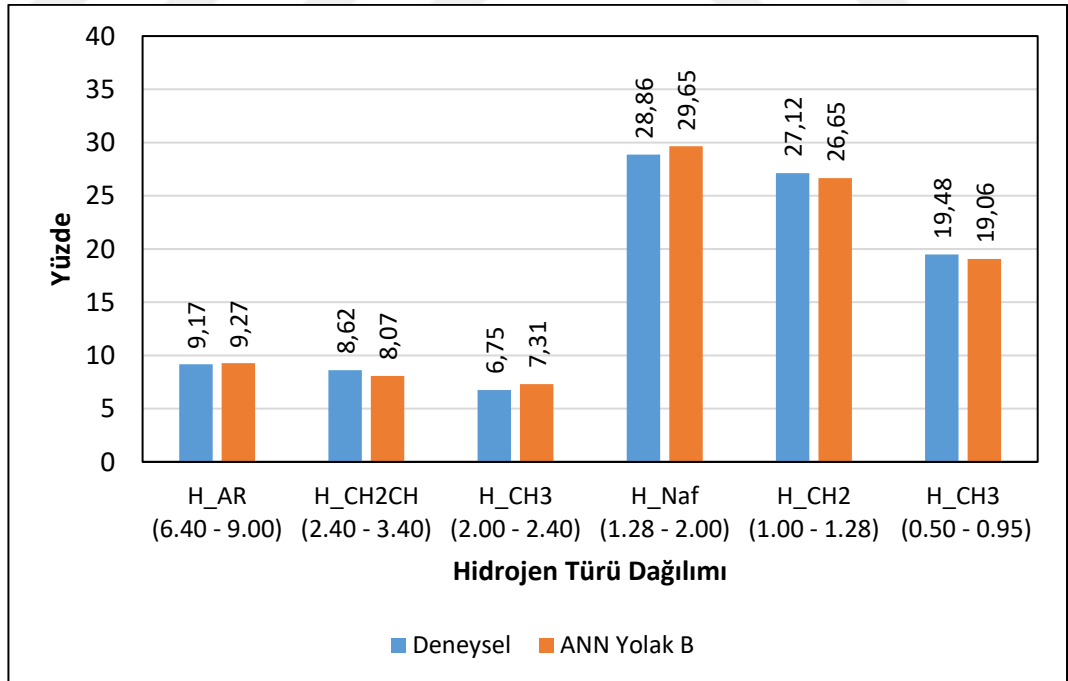
Şekil 4.132: Garzan asfaltı elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.133: Garzan asfaltı hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.134: Yeniköy asfaltini elementel dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.135: Yeniköy asfaltini hidrojen türü dağılımı için deneysel ve ANN Yolak B ile hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.26: Yolak B kullanılarak elde edilen yapısal parametrelerin ortalama değerleri.

Yapısal Parametre (Ortalama)	Adıya man	Batı Raman	Beşikli	Çelikli	Garzan	Yeniköy
Tabaka Sayısı	1,09	1,55	1,22	1,10	1,03	1,06
Aromatik halka sayısı	6,14	6,27	5,37	5,97	6,06	6,10
Naftenik halka sayısı	5,26	5,01	5,52	5,31	5,19	5,29
Aromatik dallanma oranı	0,37	0,48	0,36	0,38	0,40	0,35
Aromatik dallanmaların benzilik Metil oranı	0,77	0,70	0,70	0,78	0,81	0,71
Naftenik dallanma oranı	0,27	0,21	0,26	0,32	0,30	0,30
Yan zincir uzunluğu	3,88	6,45	5,02	4,91	3,70	4,21
Yan zincirlerin metil dallanma oranı	0,09	0,12	0,12	0,09	0,08	0,12
Aromatik halka sıklığı	0,73	0,57	0,77	0,72	0,70	0,67
Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı	0,54	0,54	0,40	0,42	0,54	0,45
Tabakadaki kükürt sayısı	1,28	2,85	1,20	0,97	1,30	0,83
Tabakadaki azot sayısı	2,59	3,03	2,26	2,27	2,15	1,47
Tabakadaki oksijen sayısı	1,30	2,01	0,94	1,28	1,29	0,90

4.6. KULLANILAN YOLAKLARA VE HESAPLAMA YÖNTEMLERİNE GÖRE ÇÖZÜNÜRLÜK SINIFLARI

Oluşturulan bir sanal molekülün ait olduğu molekül sınıfının belirlenmesi için bu tez kapsamında farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler Savage ve Klein tarafından molekül ağırlığı ve H/C oranına bağlı olarak geliştirilen sınıflandırma yöntemi ile çift bağ eşdeğeri (ÇBE) ve karbon sayısı (KS) kavramlarına dayanan yapısal bölge belirlemedir.

Farklı asfaltın örnekleri için temel yapısal parametre seti kullanılarak oluşturulan moleküllerin ait oldukları sınıfların dağılımı (kok, asfaltın, malten ve gaz) Tablo 4.27’de verilmiştir.

Tablo 4.27: Temel yapısal parametre seti kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan molekül sınıflarının oranları.

Örnek	Yöntem	Kok	Asfaltın	Malten	Gaz
Adıyaman	Savage & Klein	0,17	0,83	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,05	0,92	0,03	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Batı Raman	Savage & Klein	0,27	0,73	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,04	0,95	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	1,00	0,00	0,00
Beşikli	Savage & Klein	0,12	0,88	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,01	0,96	0,03	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Çelikli	Savage & Klein	0,10	0,90	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,03	0,94	0,03	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,98	0,02	0,00
Garzan	Savage & Klein	0,17	0,83	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,00	0,97	0,03	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,98	0,02	0,00
Yeniköy	Savage & Klein	0,09	0,91	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,02	0,89	0,09	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,93	0,07	0,00

Genişletilmiş parametre setinin en iyileştirilmesiyle elde edilen moleküllerin sınıflandırmaları Tablo 4.28’de görülmektedir. Benzer şekilde Yolak A ve Yolak B için farklı yöntemlerle yapısalan sınıflandırmalar sırasıyla Tablo 4.29 ve Tablo 4.30’da verilmiştir.

Tablo 4.28: Genişletilmiş yapısal parametre seti kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan kesimlerin oranları.

Örnek	Yöntem	Kok	Asfaltın	Malten	Gaz
Adıyaman	Savage & Klein	0,30	0,70	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,01	0,99	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Batı Raman	Savage & Klein	0,28	0,72	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,04	0,96	0,01	0,00
	ÇBE-KS	0,00	1,00	0,00	0,00
Beşikli	Savage & Klein	0,17	0,83	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,05	0,94	0,01	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,97	0,03	0,00
Çelikli	Savage & Klein	0,15	0,85	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,04	0,94	0,02	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,91	0,09	0,00
Garzan	Savage & Klein	0,24	0,76	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,00	0,97	0,03	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,96	0,04	0,00
Yeniköy	Savage & Klein	0,12	0,88	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,01	0,96	0,04	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,92	0,08	0,00

Tablo 4.29: Yolak A kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan kesimlerin oranları.

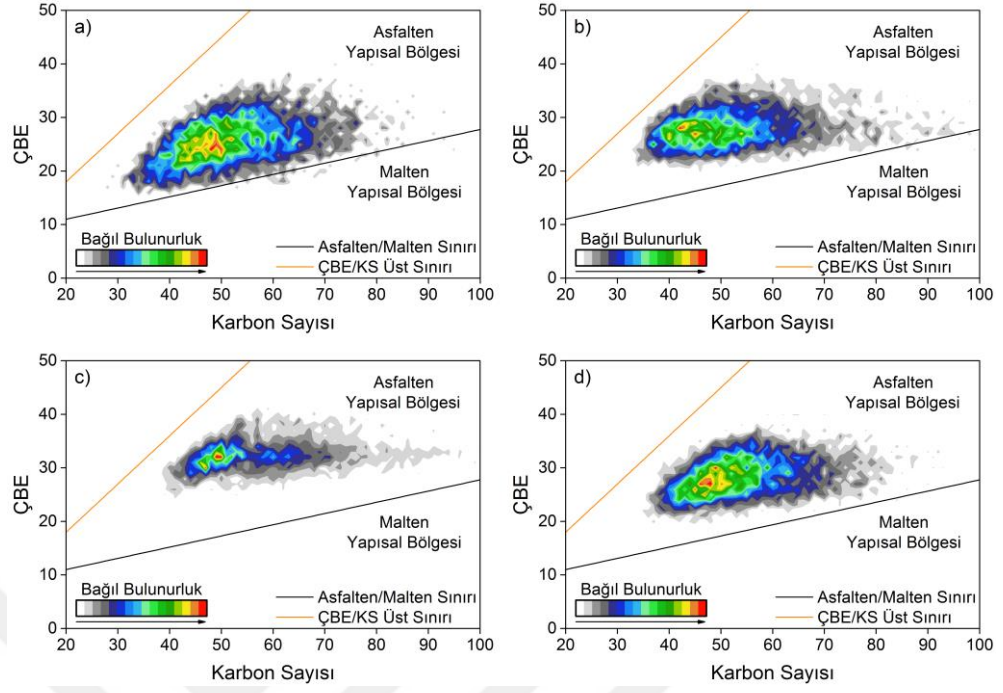
Örnek	Yöntem	Kok	Asfalten	Malten	Gaz
Adıyaman	Savage & Klein	0,33	0,67	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,06	0,94	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Batı Raman	Savage & Klein	0,41	0,59	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,03	0,97	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Beşikli	Savage & Klein	0,16	0,84	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,07	0,92	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,98	0,02	0,00
Çelikli	Savage & Klein	0,22	0,78	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,04	0,96	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,98	0,02	0,00
Garzan	Savage & Klein	0,25	0,75	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,02	0,98	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,97	0,03	0,00
Yeniköy	Savage & Klein	0,15	0,85	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,06	0,94	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,95	0,05	0,00

Tablo 4.30: Yolak B kullanıldığında farklı yöntemler ile hesaplanan kesimlerin oranları.

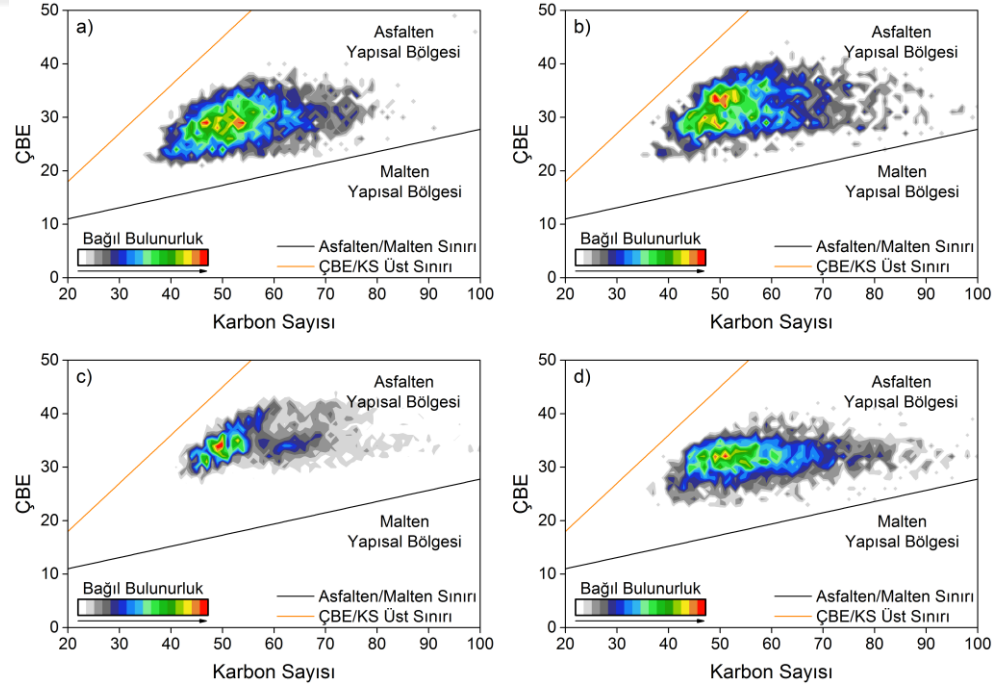
Örnek	Yöntem	Kok	Asfalten	Malten	Gaz
Adıyaman	Savage & Klein	0,29	0,71	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,02	0,96	0,02	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Batı Raman	Savage & Klein	0,27	0,73	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,02	0,98	0,00	0,00
	ÇBE-KS	0,00	1,00	0,00	0,00
Beşikli	Savage & Klein	0,10	0,90	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,05	0,90	0,05	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,96	0,04	0,00
Çelikli	Savage & Klein	0,10	0,90	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,01	0,97	0,02	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,98	0,02	0,00
Garzan	Savage & Klein	0,26	0,74	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,00	0,98	0,02	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,99	0,01	0,00
Yeniköy	Savage & Klein	0,13	0,87	0,00	0,00
	Faz Dengesi	0,00	0,97	0,03	0,00
	ÇBE-KS	0,00	0,98	0,02	0,00

Ağır kesimleri sınıflandırmak için kullanılan çift bağ eşdeğeri (ÇBE) ve karbon sayısı (KS) yaklaşımı moleküllerin yapısal özelliklerine bağlı olarak sınıflandırma yaptığı için diğer yöntemlerden farklıdır. Savage ve Klein geliştirilen yöntem yalnızca molekül ağırlığı ve H/C oranına bağlı olan oldukça yüzeysel bir sınıflandırma yaparken, çözünürlük parametresi yaklaşımı molekülün çözünürlük parametresinin hesaplanmasında uç katkısı yöntemi kullanmaktadır ve doğrudan kullanılan uç katkısı yönteminin ilgili özelliği hesaplamadaki başarımına bağlıdır. ÇBE – KS yaklaşımı ise moleküllerin yapılarına göre sınıflandırma yapmaktadır.

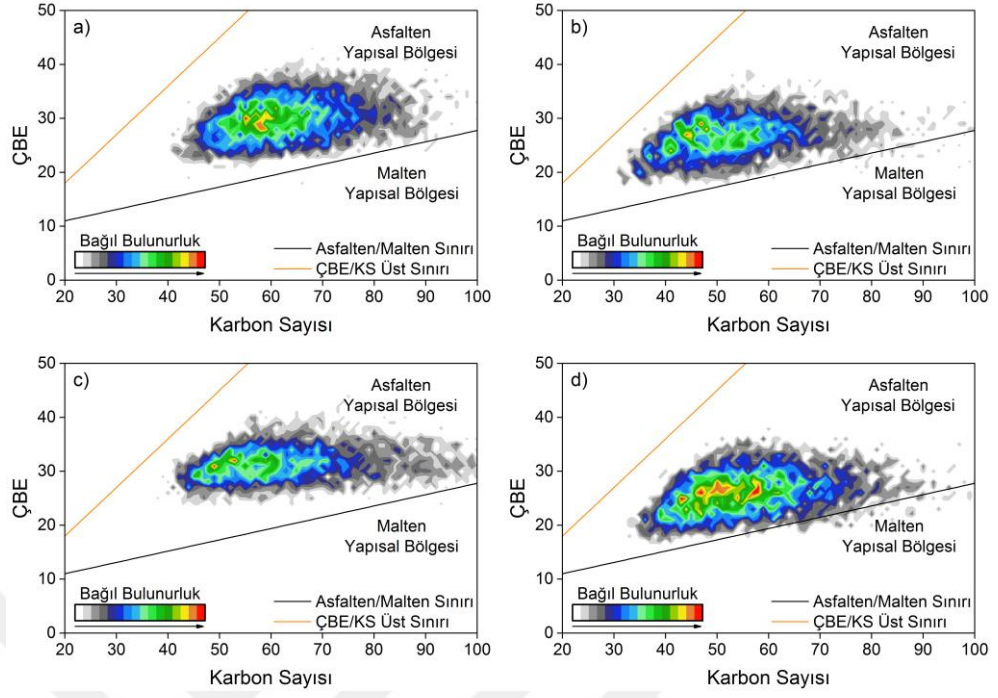
Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltları için farklı yaklaşımlarla oluşturulan molekül setlerinin bağlı bulunurluk grafikleri sırasıyla Şekil 4.136, Şekil 4.137, Şekil 4.138, Şekil 4.139, Şekil 4.140 ve Şekil 4.141’de verilmiştir.



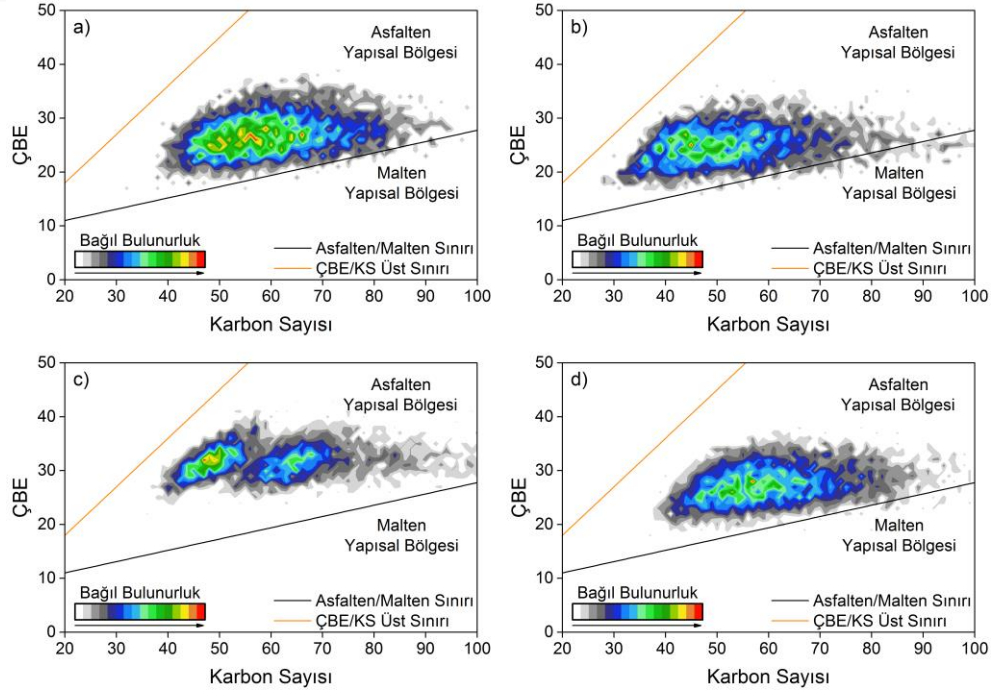
Şekil 4.136: Adıyaman asfaltı için a) Temel ps, b) Genişletilmiş ps, c) Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.



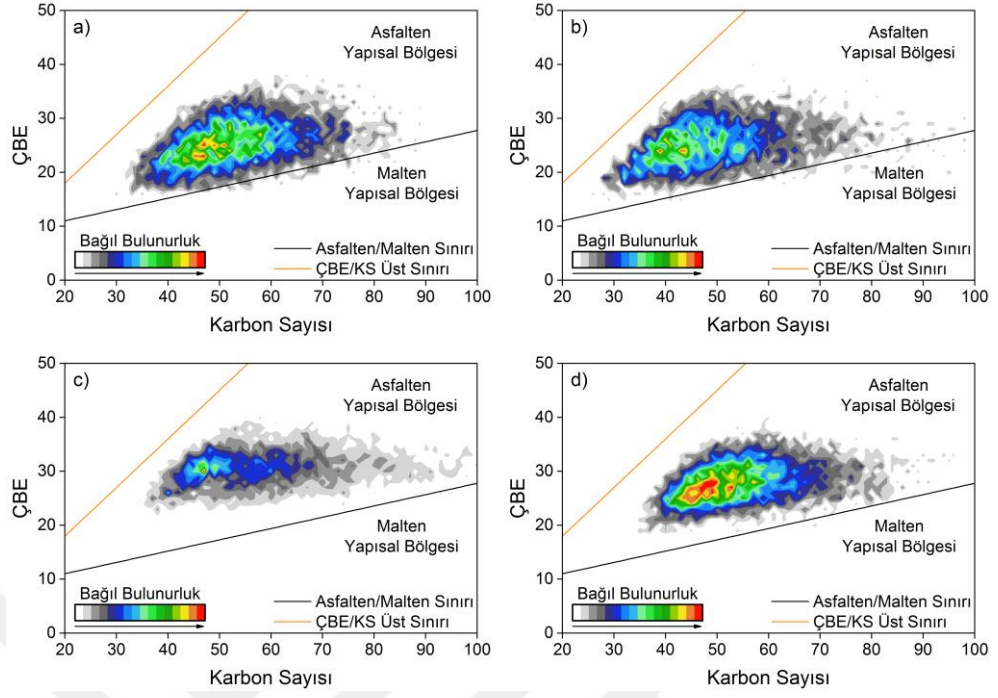
Şekil 4.137: Batıraman asfaltı için a) Temel ps, b) Genişletilmiş ps, c) Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.



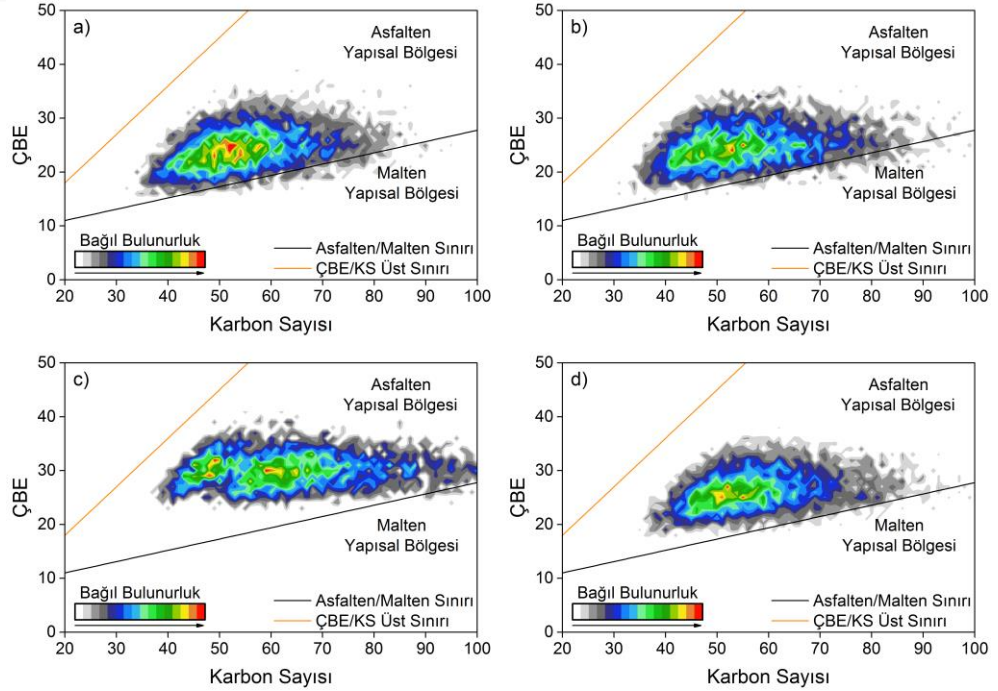
Şekil 4.138: Beşikli asfalt için a) Temel ps, b) Genişletilmiş ps, c) Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.



Şekil 4.139: Çelikli asfalt için a) Temel ps, b) Genişletilmiş ps, c) Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.



Şekil 4.140: Garzan asfaltı için a) Temel ps, b) Genişletilmiş ps, c) Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.



Şekil 4.141: Yeniköy asfaltı için a) Temel ps, b) Genişletilmiş ps, c) Yolak A ve d) Yolak B kullanılarak oluşturulan ayrıntılı ÇBE – KS bağıl bulunurluk grafikleri.

Şekil 4.136, Şekil 4.137, Şekil 4.138, Şekil 4.139, Şekil 4.140 ve Şekil 4.141 birlikte incelendiğinde, asfalten örnekleri için temel parametre setinin en iyileştirilmesi ile oluşturulan moleküllerin malten yapısal bölge sınırına oldukça yakın olduğu görülmektedir. Genişletilmiş parametre seti kullanılarak oluşturulan moleküller ise asfaltenler için tanımlanan yapısal bölgenin merkezine daha yakın konumlanmaktadır.

Rastgele oluşturulan yapısal parametre setleri ile eğitilen Yolak A kullanılarak oluşturulan sanal moleküllerin büyük bölümünün asfalten yapısal bölgesi içerisinde olduğu görülmektedir. Yolak A ile oluşturulan moleküllerin çeşitliliğindeki azalma dikkat çekmektedir. Yolak B ile oluşturulan moleküllerin neredeyse tamamının çeşitlilik kaybı olmadan asfalten yapısal bölgesinde yer aldığı görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Karmaşık süreçlerin modellenmesi oldukça zordur. Bu zorluğun temel nedeni, olayların çok sayıda değişken üzerinde olmasının çözüm adımlarının daha karmaşık hale getirmesidir. Karmaşık süreçler bilgisayarlar kullanılarak modellenmektedir. Modelleme sürecinde, sorunun karmaşıklığına bağlı olarak, çözümlere ulaşmak için gerekli hesaplama zamanı genellikle katlanarak artmaktadır. Bu nedenle, karmaşık süreçler çoğunlukla daha az sayıda önemli değişken kullanarak doğruluktan mümkün olduğu kadar az ödün verilerek modellenir. Çok sayıda farklı molekülden oluşan petrol kesimlerinin modellenmesi karmaşık sistemlerin modellenmesine iyi bir örnektir.

Mevcut analitik teknikler, ağır petrol kesimlerinin moleküler düzeyde modellenmesi için gerekli olan moleküler ayrıntıları tanımlamakta yetersizdir. Sanal molekül oluşturma yöntemi bu zayıflığın üstesinden gelmek için geliştirilen bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım sayesinde kısmi analitik veri kullanarak karmaşık karışımların özelliklerini sergileyen bir dizi sanal molekül oluşturulabilmektedir. Klasik sanal molekül oluşturma yaklaşımı, hafif ve orta kesimler için kabul edilebilir molekül kümeleri üretse de, ağır kesimler için yeterli değildir. Bunun arkasındaki ana neden, yan zincir ve halka yapılanmalarını tanımlamak için gerekli olan yapısal parametrelerin eksikliğidir. Bu eksikliği gidermek amacıyla bu tez çalışmasında yeni bir yapısal parametreler (halka ve zincir yapıları için özel parametreler içeren) uygulanmıştır. Buna ek olarak, oluşturulan sanal moleküller ve deneysel veriler arasında güçlü bir yapısal bağlantı sağlamak için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu altı farklı bölgeye bölünmüş ve bu farklı hidrojen türleri amaç fonksiyonunda kullanılmıştır.

Genişletilmiş yeni parametreler ile oluşturulan sanal molekül oluşturma yolağının başarımı çeşitli ağır petrol kesimi örnekleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Genişletilmiş parametre seti, temel parametre setine kıyasla amaç fonksiyonu üzerinde % 45 - 85 aralığında iyileşme sağlamıştır.

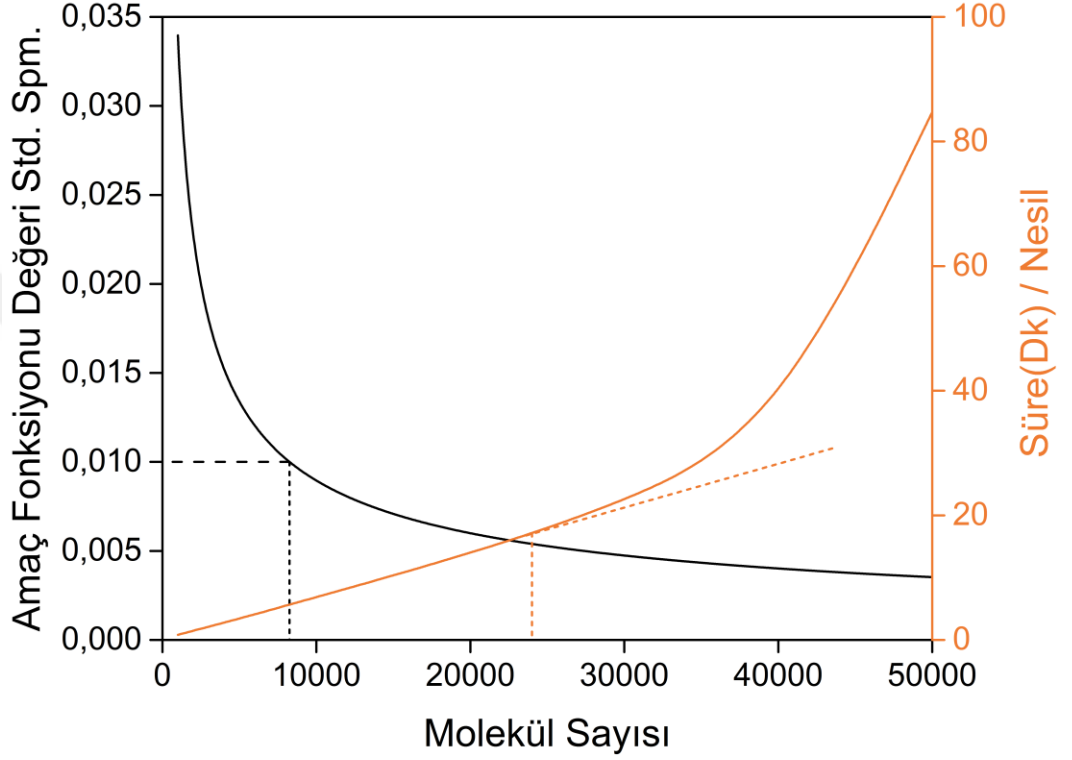
Sanal moleküllerin oluşturulmasında kullanılan yapısal parametreler genetik en iyileştirme yolağı kullanılmadan Hirsch & Altgelt yolağı kullanılarak da hesaplanabilmektedir. Önceki kısımlarda bu yolak üzerinde ayrıntılı olarak durulmuştur. Hirsch & Altgelt yolağı kullanılarak yapısal parametrelerin belirlenmesi bazı temel

kabullere dayanmaktadır. Bu kabullerden en büyüğü karışımı oluşturan elementlerin yalnızca karbon ve hidrojenden oluşması varsayımıdır. Kükürt, azot ve oksijen elementlerinin karışımı oluşturan moleküllerde olmadığı kabulü son derece sınırlayıcı bir kabuldür. Bu kabul ile oluşturulan sanal moleküllerin karışımı iyi bir şekilde temsil edememesi beklenen bir durumdur. Bu yöntemi cazip kılan yönü ise yapısal parametrelerin bir en iyileştirme sürecine tabii tutulmadan hesaplanması il zamandan büyük tasarruf sağlamasıdır. Hirsch & Altgelt yolağı kullanılarak farklı asfalten örnekleri için hesaplanan yapısal parametreler Tablo 4.7, Tablo 4.9, Tablo 4.11, Tablo 4.13, Tablo 4.15 ve Tablo 4.17’de verilmiştir. Bu parametreler kullanılarak oluşturulan sanal molekül setlerinin analitik veriler ile kıyaslamaları ise Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de görülmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde Hirsch & Altgelt yöntemi kullanılarak oluşturulan sanal moleküllerin gerek alfa konumlarındaki $-CH_2$ gerekse $-CH_3$ türlerinin miktarlarını temsil etmekte son derece yetersiz olduğu görülmüştür. Genel olarak tanımlanan amaç fonksiyonlarının değerleri 52 ile 70 aralığında değişmektedir. Bu yüksek hata değerlerinin sebebinin daha önce de üzerinde durulduğu gibi kükürt, azot ve oksijen atomlarının hesaplanan parametre setinde bulunmamasıdır. Bu yöntem ile yapısal parametreler hızlı bir şekilde hesaplanabilmektedir fakat bu yapısal parametreler ile oluşturulan sanal molekül setleri analitik verileri başarılı bir şekilde temsil edememektedir.

Bu nedenle yapısal parametrelerin sayısal değerlerinin genetik en iyileştirme yöntemi kullanılarak belirlenmesinin analitik verilerin en uygun şekilde oluşturulan sanal molekül setlerine aktarılabilceği düşünülmüştür. Ayrıca sanal molekül setlerini oluşturmakta kullanılan yapısal parametre seti içerisinde yer alan parametrelerin etkileri de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Tanımlanan yapısal parametre seti ile oluşturulan sanal moleküllerin sergilediği özelliklerin analitik veriler ile uygunluğu, modelinin doğruluğunu belirlemede kullanılmıştır. Yoğunluk, H/C oranı, kaynama noktası dağılımı gibi üretilen sanal molekül seti ile ilgili tüm hesaplamalar temel olarak bu yapısal parametrelerin ortalama değerlerine dayanmaktadır. Bu parametrelerin en iyi birleşimini bulmak için Şekil 3.60’da verilen genetik en iyileştirme yolağı kullanılmıştır.

Yeni yapısal parametrelerin katkılarının değerlendirilmesinden önce, karmaşık karışımların temsil edilmesinde kullanılan molekül sayısı, doğruluk ve gerekli işlemci süresi arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu ilişkiyi gösteren grafik Şekil 5.1’de verilmiştir.

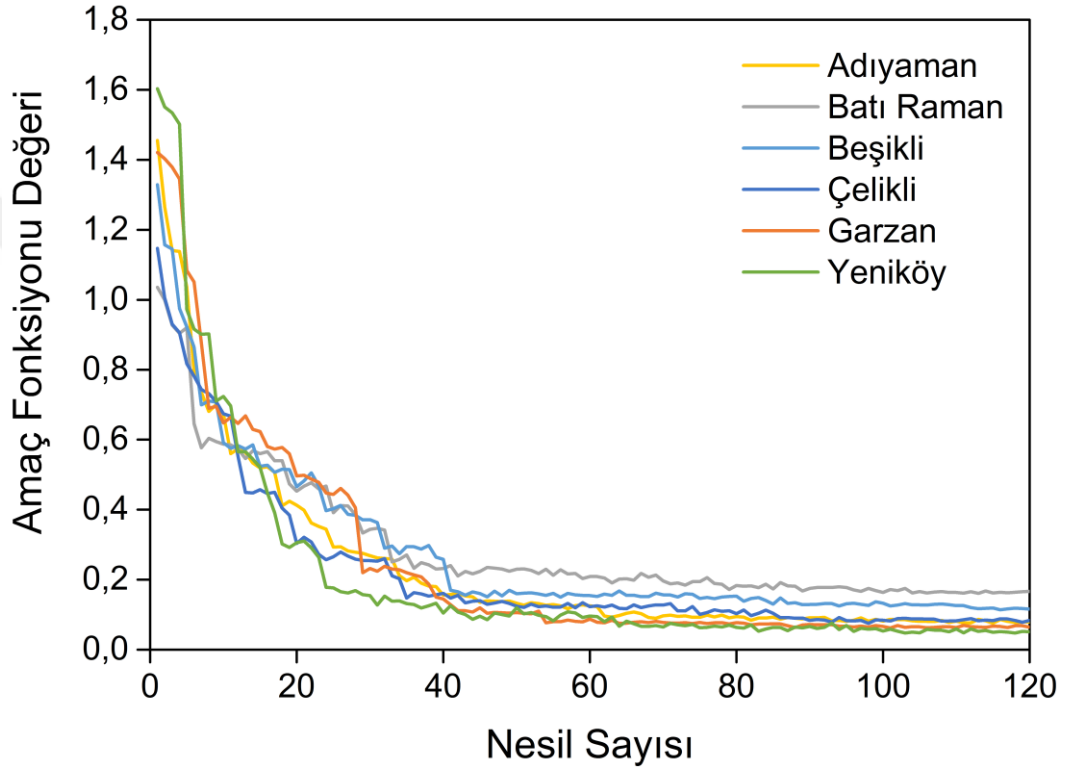


Şekil 5.1: Temsili molekül sayısı, amaç fonksiyonu standart sapması ve işlem süresi arasındaki ilişki.

Genetik en iyileştirme yolağı çevriminde yer alan her bir neslin bireylerinin amaç fonksiyonlarının standart sapması ve gerekli hesaplama süresi, benzetimde kullanılan sanal molekül sayısı ile doğrudan ilişkilidir.

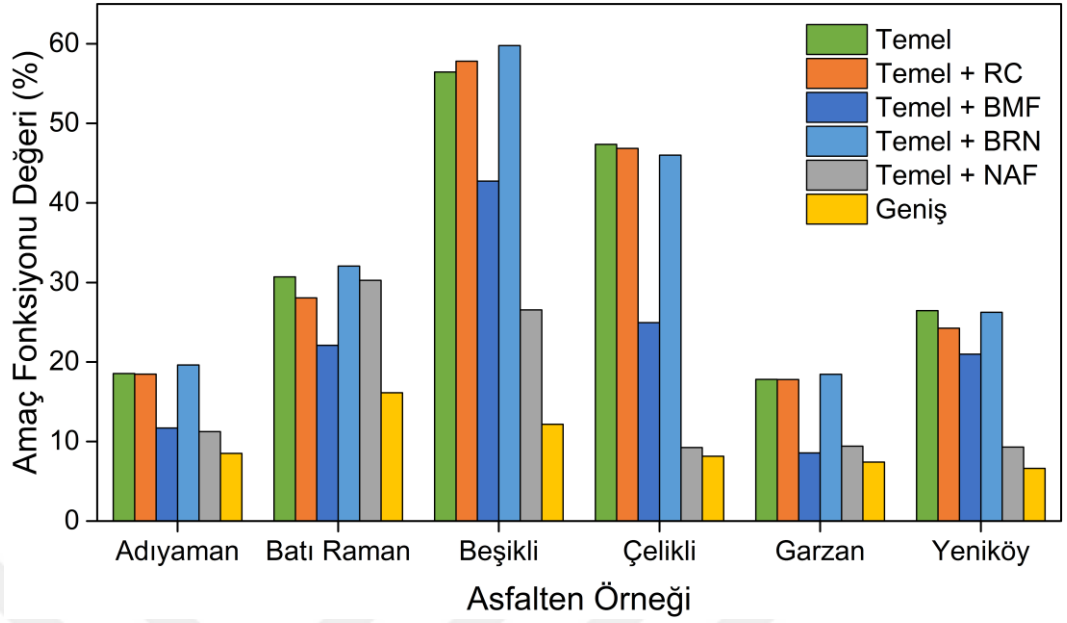
Her nesil için sanal molekül sayısı ve gerekli hesaplama süresi arasındaki ilişki, kullanılan bilgi işlem biriminin bellek üst sınırına (CPU çekirdeği başına yaklaşık 2GB) ulaşıncaya kadar doğrusaldır. Bellek sınırlaması, Şekil 5.1'de turuncu kesikli çizgi ile gösterilen ve verimli şekilde kullanılabilecek sanal molekül sayısının üst sınırından (yaklaşık 25000 sanal molekül) sonra önem kazanmaktadır. Amaç fonksiyonunun standart sapması ise sanal molekül sayısının doğrusal olmayan bir fonksiyonudur ve bu ilişki daha önce Klein

araştırma grubu tarafından tanımlanmıştır[63]. Standart sapma değeri için üst sınır, benzetim sonuçlarının tekrarlanabilirliği dikkate alınarak 0,01 olarak seçilmiş ve bu değer molekül sayısı ekseninde kesikli siyah çizgi ile gösterilmiştir. Bu kısıtlamalara göre, molekül sayısının uygulanabilir değeri yaklaşık olarak 10000 ile 25000 arasındadır. Molekül sayısı 20000 olarak seçilmiş ve bu tez çalışmasındaki tüm benzetimlerde bu değer kullanılmıştır.



Şekil 5.2: Nesil sayısı ve amaç fonksiyonu değeri arasındaki ilişki.

Yapısal parametre setlerinin performanslarını karşılaştırmadan önce genetik en iyileştirme yolağında kullanılan nesil sayısının amaç fonksiyonu üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Nesil sayısına karşı en iyi amaç fonksiyonu değerini gösteren grafik Şekil 5.2'de verilmiştir. En iyi amaç fonksiyonu değeri 60 nesilden sonra çok büyük iyileşme göstermediği, 100 nesilden sonra ise sabit kabul edilebileceği görülmüştür.



Şekil 5.3: Yapısal parametre seti ve amaç fonksiyonu arasındaki ilişki.

Genetik en iyileştirme yolağı kullanılarak, 6 farklı asfaltan örneğı farklı yapısal parametre setleri ile en iyileştirilmiştir. Bu yapısal parametre setlerinden temel parametre seti; tabaka sayısı, aromatik halka sayısı, naftenik halka sayısı, aromatik dallanma oranı, naftenik dallanma oranı, yan zincir uzunluğu, tabakadaki kükürt sayısı, tabakadaki azot sayısı, tabakadaki oksijen sayısı parametrelerini içermektedir. Temel parametre setine sırasıyla; aromatik halka sıklığı, aromatik dallanmaların benzilik metil oranı, yan zincirlerin metil dallanma oranı ve aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametreleri eklenerek adı geçen yapısal parametrelerin amaç fonksiyonu üzerinde sağladıkları iyileşmeler incelenmiştir. Ayrıca temel yapısal parametre setine yukarıda adı geçen ek yapısal parametrelerin tamamı eklenerek genişletilmiş yapısal parametre seti oluşturulmuş ve temel yapısal parametre seti ile arasındaki başarıım iyileşmesi incelenmiştir.

100 nesilden sonra kullanılan parametre setlerine göre elde edilen en iyi uygunluk değerleri arasındaki ilişki Şekil 5.3'de verilmiştir. Temel parametre setinin uygunluk değeri referans alınarak, yeni yapısal parametrelerin amaç fonksiyonu değeri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Şekil 5.3'de görüldüğü gibi, aromatik halka sıklığı parametresinin temel yapısal parametre setine eklenmesinin, amaç fonksiyonu değerine

etkisi oldukça küçüktür. Amaç fonksiyonu değeri üzerine etkisi küçük olan bu yapısal parametrenin getirdiği yapısal iyileşme üzerinde ilerleyen kısımlarda ayrıca durulmuştur.

Temel parametrelerin yanı sıra; aromatik dallanmaların benzilik metil oranı da kontrol edildiğinde, amaç fonksiyonu değerleri üzerinde belirgin iyileşmelerin meydana geldiği görülmüştür. Bu iyileşmenin sebebi ^1H -nmr verisinin önceki çalışmaların aksine 6 farklı bölgede incelenmesidir. Kaynaklarda yer alan çalışmalarda hidrojen türleri aromatik, naftenik ve parafinik olmak üzere 3 bölgede incelenmektedir. Bazı çalışmalarda ise aromatik, benzilik, naftenik ve parafinik olmak üzere 4 bölgede incelenmektedir. Hidrojen türleri dört farklı bölgede incelendiğinde aromatik dış karbonlara bağlı olan metil ve metilen türleri bir grup içerisinde gösterilmekte ve oluşturulan sanal moleküllerin içerdiği bu türler bir grup altında toplanarak incelenmektedir. Bu durum metil ve metilen türlerinin toplamının değerlendirmeye alınmasına ve bu yapısal uçların hangisinin baskın olduğu bilgisinin kaybolmasına neden olmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için bu tez çalışmasında benzilik konumda yer alan yapılar metil ve metilen olmak üzere iki grup altında incelenmiştir. Bu sayede analitik veri ile oluşturulan sanal moleküller arasındaki ilişki güçlendirilmiştir. Benzilik metil gruplarını temsil eden analitik verinin sanal moleküllere yansıtılması; aromatik dallanmaların benzilik metil oranı parametresi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde Temel + BMF parametresini içeren yapısal parametre setinin tüm asfaltan örnekleri için belirgin iyileşmeler sağladığı görülmektedir.

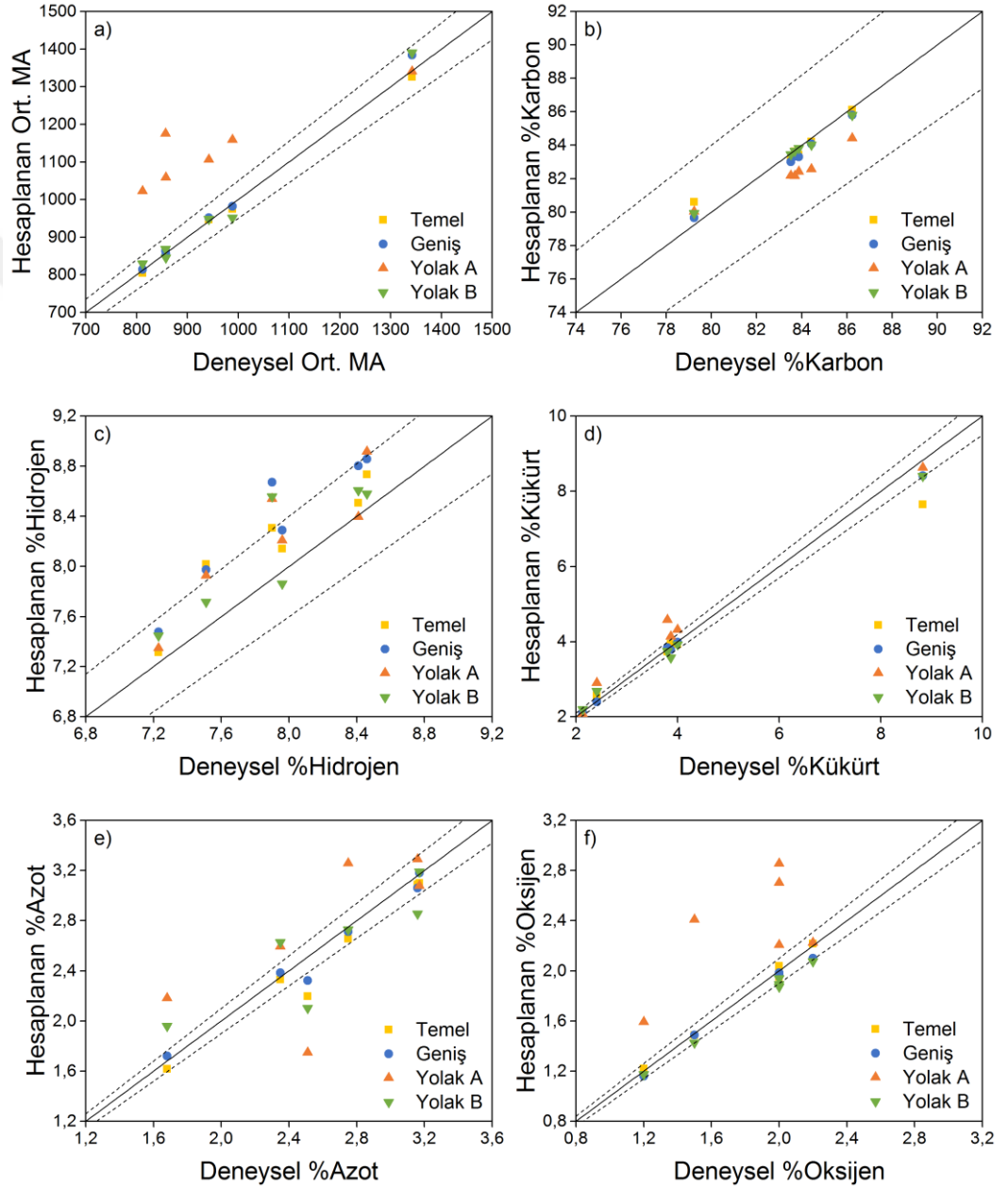
Yan zincirlerin metil dallanma oranı parametresi, temel yapısal parametre setine eklendiğinde Şekil 5.3'de de görüldüğü gibi amaç fonksiyonu değerindeki değişim oldukça küçüktür. Yan zincirlerin metil dallanma oranı parametresinin amaç fonksiyonu üzerindeki bu küçük etkisi ağır petrol kesimlerinde aromatik ve naftenik halkalara bağlı zincirler üzerindeki dallanma sayılarının oldukça sınırlı olması ile açıklanmıştır. Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltanları için yapısal parametreler sırasıyla Tablo 4.18, Tablo 4.19, Tablo 4.20, Tablo 4.21, Tablo 4.22 ve Tablo 4.23'de verilmiştir. Yukarıdaki sıra ile asfaltanlar için yan zincirlerin metil dallanma oranı parametresinin sayısal değerleri sırasıyla %3, %2, %3, %1, %1 ve %2'dir. Oldukça küçük dallanma oranını işaret eden bu değerler aromatik ve naftenik halkalara bağlı zincirler üzerinde yer alan dallanmaların oldukça nadir olduğunu göstermektedir. Yan zincirler üzerindeki dallanmaların oldukça sınırlı sayıda bulunması ilgili

parametrenin amaç fonksiyonu üzerindeki etkilerinin de düşük olmasını sağlamıştır. İncelenen bu yapısal parametre sayesinde halkalı yapıların sahip olduğu zincirlerin dallanma oranının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görülmüştür.

Temel yapısal parametre setine ek olarak aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinin kullanımının amaç fonksiyonu üzerindeki etkisi Şekil 5.3’de görülmektedir. Amaç fonksiyonunun değeri, aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinden belirgin bir şekilde etkilenmektedir. Rakamlarla ifade edilirse, aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinin kontrol edilmesi temel yapısal parametre setine göre amaç fonksiyonunda %80’e varan iyileşme sağlamaktadır. Bu iyileşmenin temel sebebi olarak geliştirilen sanal molekül oluşturma yolağında; aromatik halkalara komşu naftenik halka oranının kontrol edilebilir bir parametre haline getirilmesidir. Kaynaklarda yer alan molekül oluşturma yolaklarında naftenik halkaların sayısı belirlendikten sonra bu halkalar aromatik halkalara komşu konumlara rastgele bir şekilde yerleştirilmektedir. Geliştirilen yolakta ise sayısı belirlenen naftenik halkalar, aromatik halkalara komşu konumlara yerleştirilebildiği gibi naftenik halkalara komşu konumlara da yerleştirilebilmektedir. Aromatik halkalara komşu konumlara yerleştirilen naftenik halkalar aromatik hidrojen sayılarının azalmasına yol açmaktadır. Naftenik halkalara komşu olarak yerleştirilen naftenik halkalar ise aromatik hidrojen sayısını değil, naftenik hidrojen sayısının azalmasına yol açmaktadır. Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresi sayesinde aromatik hidrojen ve naftenik hidrojen sayıları üzerinde bir kontrole sahip olunmaktadır. Amaç fonksiyonunda yer alan bu hidrojen türlerinin başarılı bir şekilde kontrol edilmesi amaç fonksiyonunun değerinin de küçülmesini sağlamıştır. Bu parametre sayesinde analitik veri ile benzetimi yapılan molekül setinin hesaplanan özellikleri birbirine daha da yaklaşarak ilgili karmaşık karışımı daha başarılı bir şekilde temsil edilmiştir.

Aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinin farklı örnekler için farklı değerler alması da en iyileştirme sürecinde bu parametrenin etkin olduğunu göstermektedir. Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltları için aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinin sayısal değerleri sırasıyla %47, %53, %32, %29, %44 ve %45’dir.

Genişletilmiş parametre seti temel parametre seti ile birlikte RC, BMF, NRN ve MBC parametrelerini içerir. Dört ilave parametrenin de kontrol edilmesi ile elde edilen bileşik etki Şekil 5.3’de gösterilmiştir. En geniş parametre seti (Genişletilmiş) en dar parametre setine (Temel) göre amaç fonksiyonu üzerinde % 45 - 85 aralığında bir iyileşme sağlamaktadır.



Şekil 5.4: Temel ve geniş yapısal parametre setlerinin ve YSA yolaklarının ortalama molekül ağırlığı ve elementel bileşim üzerine etkileri.

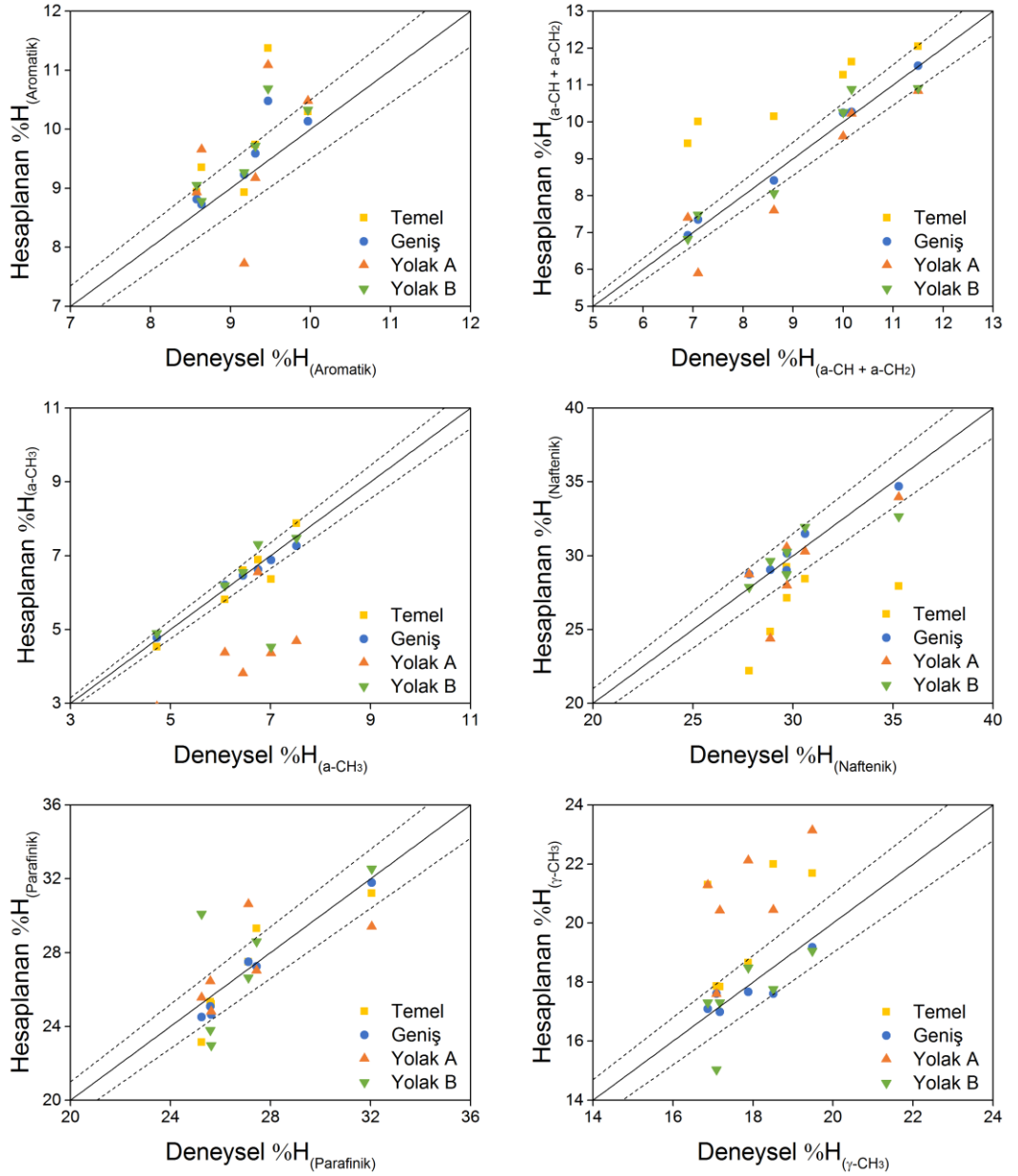
Sanal bir molekül oluşturulduktan sonra, fiziksel özellikleri çeşitli uç katkısı yöntemleri ve korelasyonlar kullanılarak hesaplanabilir. Benzer şekilde, geliştirilen yolaklar kullanılarak oluşturulan her bir sanal molekülün yapısı sayesinde temel elementel bileşimi ve molekül ağırlığı da hesaplanabilir.

Temel ve genişletilmiş parametre setleri kullanılarak benzetimi gerçekleştirilen asfaltın örneklerinin ortalama molekül ağırlıklarının ve element bileşimlerinin (karbon, hidrojen, kükürt, azot ve oksijen dâhil) analitik veriler ile karşılaştırılabilmesi için hazırlanan grafikler Şekil 5.4'de verilmiştir. Grafik üzerinde yer alan düz çizgi analitik verinin hesaplanan veriye eşit olduğu durumu göstermektedir. Benzer şekilde $\pm\%$ 5'lik hata çizgileri de kesikli çizgiler ile grafikler üzerinde belirtilmiştir

Şekil 5.4a'da görüldüğü gibi, asfaltın örneklerinin ortalama molekül ağırlıkları temel ve geniş parametre setlerini kullanan genetik en iyileştirme yolağı ile başarılı olarak temsil edilmiştir. Yapay sinir ağı yolaklarında ise durum farklıdır. Rastgele parametre setleri oluşturulmasına dayanan Yolak A kullanıldığında oluşturulan sanal moleküllerin ortalama molekül ağırlıkları asfaltın örneklerinin büyük çoğunluğu için daha yüksek olarak belirlenmiştir. Genetik en iyileştirme yöntemi kullanılarak oluşturulan parametre setleri ile eğitilen Yolak B ise tüm asfaltın örnekleri için ortalama molekül ağırlıklarının başarılı bir şekilde belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan tüm asfaltınlar element bileşim açısından değerlendirildiğinde karbon içeriklerinin gerek genetik en iyileştirme gerekse yapay sinir ağları yolakları kullanılarak kabul edilebilir hata sınırları içerisinde temsil edildiği görülmektedir. Hidrojen içeriklerinin genellikle artı sapma göstermesine rağmen çoğunlukla bu sapmaların hata sınırları içerisinde kaldığı gözlemlenmiştir. Geliştirilen yolaklarının değerlendirilmesi için kullanılan analitik veriler incelendiğinde, kükürt diğer elementlere göre daha geniş (yaklaşık % 2 - 9) bir aralıkta değişkenlik göstermektedir. Bununla birlikte hesaplanan kükürt içeriği Yolak A hariç diğer yöntemlerin tamamı ile başarılı bir şekilde temsil edilmiştir. Azot ise genetik en iyileştirme yolağını kullanan basit ve genişletilmiş parametre setleri ile kabul edilebilir bir şekilde temsil edilirken, yapay sinir ağı yolakları kullanıldığında hata oranı artmaktadır. Özellikle Yolak A ile hesaplanan değerlerin Yolak B ile hesaplanan değerlere göre daha büyük hata oranlarına sahip olduğu görülmektedir. Oksijen içeriği de benzer şekilde temel ve genişletilmiş parametre

setleriyle kabul edilebilir hata sınırları içerisinde hesaplanabilmiştir. Yolak A ile hesaplanan değerlerin analitik verilerin temsilinde yüksek artı sapmalar gösterdiği görülmektedir. Genetik en iyileştirme yolağı ile oluşturulan parametre setleri ile eğitilen Yolak B ise kabul edilebilir hata sınırları içerisinde azot içeriğini temsil etmektedir.



Şekil 5.5: Temel ve geniş yapısal parametre setlerinin ve YSA yolaklarının hidrojen türü dağılımı üzerine etkisi.

Üretilen moleküllerin sahip olduğu farklı yapısal uçlar ve sayıları, ^1H NMR spektrumunun temsil edilmesinde kullanılabilir. Başka bir deyişle, moleküllerin sahip olduğu farklı yapısal uç türleri ve sayıları yalnızca çeşitli fiziksel özellikleri hesaplamak için değil aynı zamanda moleküllerdeki hidrojen türlerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. Bu yaklaşım kullanılarak, oluşturulan her bir sanal molekül için Tablo 3.26 ve Şekil 3.66'de tanımlanan altı farklı hidrojen türünün miktarları hesaplanmıştır.

Farklı yaklaşımlar kullanılarak oluşturulan sanal molekül setleri için hesaplanan hidrojen türü dağılımlarının analitik veriler ile kıyaslamalarını içeren grafikler Şekil 5.5'de verilmiştir. Asfaltın örneklerinin aromatik hidrojen içeriği, temel ve geniş yapısal parametre setleri hesaplanmış ve Şekil 5.5a'da verilmiştir. Genişletilmiş parametre seti ile oluşturulan sanal molekül seti, aromatik hidrojen türünü temsil etmekte temel yapısal parametre setine göre daha başarılıdır. Ayrıca, Yolak A kullanılarak hesaplanan aromatik hidrojen yüzdeleri analitik verilerle kıyaslandığında büyük sapmalar göstermektedir. Yolak B ile hesaplanan değerler ise genetik en iyileştirme yolağına göre daha yüksek hata değerleri sunmasına rağmen bu hataların büyük ölçüde kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığı görülmüştür.

Alfa konumlandırılmış (benzilik) $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ hidrojenler için temel parametre seti zayıf bir uyum gösterirken genişletilmiş parametre seti bu hidrojen türünü oldukça başarılı bir şekilde temsil etmektedir. Temel parametre seti kullanılan tüm asfaltın örnekleri için bu hidrojen türünün temsilinde kabul edilebilir hata sınırları dışında kalan temsil yeteneğine sahiptir. Tanımlanan bu hidrojen türü için genişletilmiş parametre setinin yüksek başarımı, benzilik metil oranı yapısal parametresinin kullanımı ile açıklanmıştır. Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yenikoy asfaltları için benzilik metil oranı yapısal parametresinin sayısal değerleri sırasıyla %70, %89, %66, %80, %76 ve %49'dur. Genetik en iyileştirme yolağı benzilik konumlarındaki $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ hidrojenlerin sayısını bu parametreyle etkili bir şekilde sınırlandırılarak ve artı sapmaların önüne geçmiştir. Şekil 5.5b yapay sinir ağı yolları açısından incelendiğinde Yolak A ile hesaplanan değerlerin büyük ölçüde kabul edilebilir sınırların dışında kaldığı ya da sınırlara çok yakın bir şekilde konumlandığı görülmektedir. Yolak B ile hesaplanan değerlerin ise kabul edilebilir sınırlara oldukça yakın olduğu söylenebilir.

Alfa konumlandırılmış (benzilik) $-CH_3$ hidrojen içeriği, temel ve genişletilmiş parametre setleri için analitik verilerle uyum içerisinde. Şekil 5.5c'de görüldüğü gibi, özellikle genişletilmiş yapısal parametre seti kullanılarak elde edilen benzilik metil yüzdeleri, analitik veriler ile örtüşmektedir. Bu hidrojen türü için temel parametre seti ile elde edilen sonuçların alt ve üst hata sınırlarına yakın oldukları görülmüştür. Yolak A ile elde edilen sonuçların oldukça yüksek eksi sapma gösterirken Yolak B kullanılarak elde edilen sonuçların bu hidrojen türü için genellikle kabul edilebilir sınırlar içerisinde kalmaktadır.

Naftenik hidrojenlerin genişletilmiş yapısal parametre seti kullanıldığında oldukça başarılı bir şekilde temsil edildiği Şekil 5.5d'de görülmektedir. Bunun aksine temel yapısal parametre seti bu hidrojen türünü analitik değerlerinin altında hesaplamaktadır. Bu durum bütün örneklerde görülmektedir ve bu eksi sapmalar kabul edilebilir hata sınırlarının da dışında kalmaktadır. Genişletilmiş yapısal parametre setinin temel parametre karşısındaki bu üstünlüğü, aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinin etkililiği ile açıklanmıştır. Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltları için genetik en iyileştirme yolağı ile belirlenen aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametresinin sayısal değeri sırasıyla, %50, %62, %34, %43, %52 ve %40'dır. Genetik en iyileştirme yolağı bu parametrenin değerini her bir asfalt için uygun değerlere getirerek oluşturulan sanal molekül setlerinin naftenik hidrojen türünün yüzdesini başarılı bir şekilde temsil edilmesini sağlamıştır. Bu yapısal parametre sanal molekül oluşturma yolağında gerekli esnekliği sağlayarak, oluşturulan sanal moleküllerin analitik verileri temsil etme başarımını arttırmıştır. Yapay sinir ağı kullanan yolakların başarımı incelendiğinde rastgele yapısal parametre setleri ve bu parametre setlerinin ürettiği sonuçlar kullanılarak eğitilen Yolak A ile hesaplanan değerlerin kabul edilebilir sınırların dışında ya da bu sınırların uç noktalarında yer aldığı görülmüştür. Genetik en iyileştirme yolağı sürecinde üretilen parametre setleri ve bu parametre setleri ile elde edilen sonuçlar kullanılarak eğitilen Yolak B ise Yolak A ile kıyaslandığında daha başarılı tahminler sunmaktadır.

Parafinik hidrojenler, genişletilmiş yapısal parametre seti kullanıldığında deneysel verilere oldukça yakın sonuçlar üretmiştir. Şekil 5.5e'de görüldüğü gibi, temel yapısal parametre seti ile elde edilen sonuçlar genişletilmiş parametre seti ile elde edilen sonuçların gösterdiği başarımı gösterememektedir. Bunun temel nedeni olarak temel

yapısal parametre seti içerisindeki parametrelerin genetik en iyileştirme yolağına analitik verilere uyum sağlayabilmek için gerekli esnekliği sunmamasıdır. Temel yapısal parametreler kullanıldığında en iyileştirilmiş yapısal parametreler bu hidrojen türünü temsil etmekte yetersiz kalmaktadır.

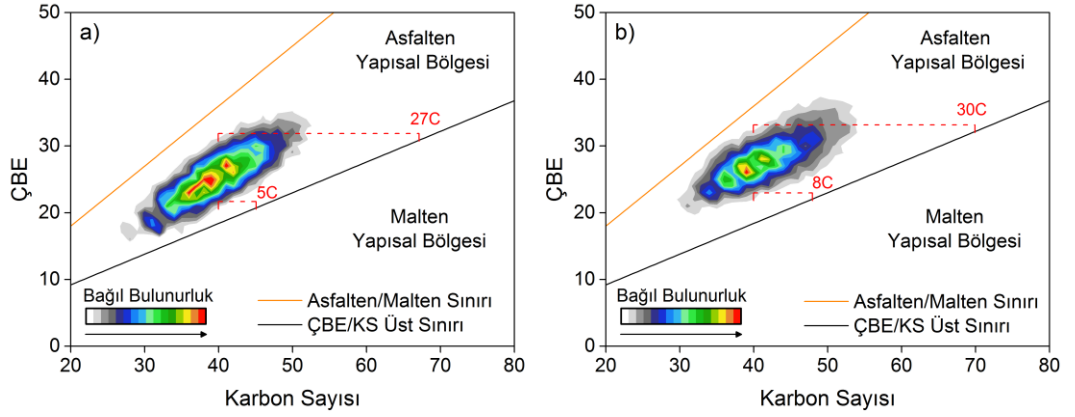
Gama konumlarında yer alan $-CH_3$ hidrojenlerinin farklı yolaklar kullanılarak elde edilen temsil başarımları Şekil 5.5f'de görülmektedir. Parafinik hidrojenlerde olduğu gibi temel yapısal parametre setinin bu hidrojen türünü temsil edebilmek için yeterli esnekliğe sahip olmadığı söylenebilir. Genişletilmiş yapısal parametre seti ise bu hidrojen türünü başarılı bir biçimde temsil edebilmektedir. Genişletilmiş parametre seti ile belirlenen gama metil hidrojen yüzdeleri her bir örnek için kabul edilebilir hata sınırları içerisinde yer almaktadır. Yolak A kullanılarak belirlenen gama metil hidrojen yüzdeleri örneklerin büyük bir bölümü için kabul edilebilir hata sınırlarının dışında sonuçlar üretmektedir. Aynı hidrojen türü için Yolak B ile belirlenen değerler örneklerin büyük bölümü için kabul edilebilir hata sınırlarının içerisinde yer almaktadır.

Oluşturulan bir sanal molekülün çözünürlük kesim sınıflandırması için bu tez kapsamında farklı yöntemler kullanılmıştır. Savage ve Klein tarafından geliştirilen yöntem moleküllerin molekül ağırlığı ve H/C oranlarını kullanarak moleküller sınıflandırılmaktadır. Bu yaklaşım kullanılarak Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltları için temel yapısal parametre setinin en iyileştirilmesine dayanan yöntem ile hesaplanan asfalt kesimleri sırasıyla %83, %73, %88, %90, %83 ve %91'dir. Aynı örneklerin genişletilmiş yapısal parametre seti kullanılarak en iyileştirilmesiyle ise aynı sırayla %70, %72, %83, %85, %76 ve %88 olarak hesaplanmıştır. Yolak A kullanıldığında hesaplanan değerler %59 ile 85 aralığında, Yolak B kullanıldığında ise %71 ile %90 aralığında değişim göstermektedir. Geri kalan kısımlar ise kok olarak tanımlanmaktadır.

Asfaltlar, petrol, katran kumları ve kömür gibi bir fosil yakıt kaynağının n-heptan içerisinde çözünmeyen fakat tolüende çözünen kısmı olarak tanımlanmaktadır. Asfaltlar için yapılan bu genel çözünürlük tanımı, farklı yapılardaki geniş bir bileşik dizisini içermektedir. Sanal olarak üretilen bir molekülün çözünürlük sınıfını belirlenebilmesi için çözünürlük parametresinin hesaplanması gerekmektedir.

Çözünürlük parametresi, oluşturulan sanal bir molekülün erime noktası ve füzyon entalpisi kullanılarak hesaplanabilir. Bu iki özellik, bu tez çalışması kapsamında sanal molekülün yapısı ve bir uç katkısı yöntemi kullanarak hesaplanmıştır. Çözünürlük parametresi yaklaşımı kullanılarak Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltleri için temel yapısal parametre setinin en iyileştirilmesine dayanan yöntem ile hesaplanan asfalt kesimleri sırasıyla %92, %95, %96, %94, %97 ve %89'dur. Genişletilmiş parametre seti kullanıldığında ise bu değerler %99, %96, %94, %97 ve %96 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Yolak A kullanıldığında %92 ile 97 aralığında, Yolak B kullanıldığında ise %90 ile %98 aralığında değişmektedir. Çözünürlük parametrelerinin hesaplanması için gerekli olan erime sıcaklığı ve füzyon entalpisi değerleri daha önce de üzerinde durulduğu gibi uç katkısı yöntemleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Uç katkısı yöntemleri bu özellikleri belirli hata payları ile hesapladıkları için bu özellikler kullanılarak hesaplanan çözünürlük parametrelerinin de bu hatalardan etkilenmesi kaçınılmazdır. Sınıflandırmadaki hatalar da çözünürlük parametrelerinin belirli hata payları ile hesaplanabilmesi ile açıklanmıştır.

Ağır kesimleri sınıflandırmak için kullanılan bir diğer yöntem ise çift bağ eşdeğeri (ÇBE) ve karbon sayısı (KS) kavramlarına dayanmaktadır. Bu yaklaşıma göre oluşturulan sanal moleküller ÇBE ve KS sayılarının bileşimine göre sınıflandırılmıştır. Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltleri için temel yapısal parametre setinin en iyileştirilmesine dayanan yöntem ile hesaplanan asfalt kesimleri sırasıyla %99, %100, %99, %98, %98 ve %93'dür. Aynı değerler en iyileştirme sürecinde genişletilmiş yapısal parametre seti kullanıldığında ise sırasıyla %99, %100, %97, %91, %96 ve %93 olarak hesaplanmıştır. Herhangi bir uç katkısı yöntemi kullanılmadan yalnızca oluşturulan yapıların ÇBE ve KS sayılarına göre yapılan sınıflandırmada gerek temel gerekse genişletilmiş yapısal parametre seti kullanılarak hesaplanan asfalt kesimi değerleri beklenen değere (%100) kabul edilebilir yakınlıktadır. Aynı örnekler için Yolak A kullanılarak oluşturulan molekül setinin asfalt kesimi %95 ile %98 aralığında, Yolak B kullanıldığında ise %95 ile %99 aralığında değişmektedir. Yolak A ve Yolak B kullanılarak elde edilen sonuçlar, oluşturulan moleküllerin sınıflandırılması açısından genetik en iyileştirme süreci ile elde edilen değerlere oldukça yakındır.



Şekil 5.6: Halka sıklığı parametresinin yapısal sınıflandırma açısından önemi.

Önceki kısımlarda halka sıklığı parametresinin oluşturulan sanal molekül setinin hesaplanan özellikleri ile analitik veriler arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere oluşturulan amaç fonksiyonunun değeri üzerindeki etkisinin diğer parametrelere kıyasla daha küçük olduğu belirtilmişti. Bu kısımda ise halka sıklığı parametresinin oluşturulan moleküllerin ait olduğu yapısal bölge üzerindeki etkisi üzerinde durulmuştur. Halka sıklığının yapısal bölge üzerindeki etkisini daha net bir şekilde görebilmek amacıyla, oluşturulan moleküllerin aromatik ve naftenik halkalarına bağlı olan alifatik zincirler yapılarından çıkarılarak moleküllerin salt halka yapıları incelenmiştir.

Şekil 5.6a'da Adıyaman asfaltini için içerisinde halka sıklığı parametresi bulunmayan temel yapısal parametre seti kullanılarak oluşturulan sanal moleküllerin salt halka yapılarının bağıl bulunurluğu görülmektedir. Şekil 5.6b'de ise temel yapısal parametre setine halka sıklığı parametresi eklendiğinde elde edilen bağıl bulunurluklar verilmiştir. Her iki grafikte de görüldüğü gibi, salt halka yapılarının tamamı kullanılan parametre seti ne bağlı olmaksızın asfalten yapısal alanında yer almaktadır. Bununla birlikte, temel parametre seti kullanılarak üretilen moleküller için en düşük ÇBE değeri yaklaşık 15 iken, halka sıklığı eklendiğinde bu değer yaklaşık 20'dir. Şekil 5.6b'deki salt halka yapılarının konumları Şekil 5.6a'ya kıyasla ÇBE/KS grafiğinin üst sınır çizgisine daha yakındır. Bu durum halka sıklığı parametresi ile açıklanmıştır. Yapısal sıklığı arttırmak, molekülün ÇBE/KS oranını artırır, böylece aynı karbon sayısını kullanarak daha yüksek bir ÇBE değerine ulaşılabilir. Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfaltleri için halka sıklığı parametresinin hesaplanan değerleri sırasıyla %83, %70,

%84, %85, %77 ve %81'dir. Daha sıkı halka yapısına sahip moleküller, malten yapısal bölgesine geçmeden daha uzun yan zincirlere sahip olabilirler. Sabit karbon sayısı (örneğin $KS = 40$) için bir karşılaştırma yapılırsa, daha sıkı yapılı moleküller daha uzun yan zincirlere (C-8'den C-30'a), daha az sıkı halka yapısına sahip moleküller daha kısa yan zincirlere (C-5 ila C-27) sahip olabilirler. Bu parametre kullanılarak oluşturulan moleküllerin asfalten yapısal bölgesi içerisinde kalma eğilimlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

Geliştirilen sanal molekül oluşturma yolağının asfalten dışındaki göreceli olarak daha hafif olan ağır petrol kesimlerine uygulanabilirliği, kaynaklarda yer alan ağır gaz yağı ve vakum gaz yağı örneklerine ait analitik veriler kullanılarak incelenmiştir. Ağır gaz yağı örneği için genetik en iyileştirme yolağı ile hesaplanan yapısal parametreler kullanılarak belirlenen özelliklerin analitik veriler ile karşılaştırılması Şekil 4.90 ile Şekil 4.98 aralığında ayrıntılı olarak verilmiştir. Vakum gaz yağı örneği için oluşturulan sanal moleküllerin hesaplanan özellikleri ise Şekil 4.99 ile Şekil 4.107 aralığında ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu grafiklerde ayrıca homolog seri yöntemi ile elde edilen sonuçlar da görülmektedir. Grafikler incelendiğinde geliştirilen sanal molekül oluşturma yolağının kesimlerin içerdiği parafinik, izoparafinik, naftenik ve aromatik kesimleri başarılı bir şekilde temsil ettiği görülmektedir. Kaynama noktası dağılımının hesaplanması ise kullanılan uç katkısı yöntemine bağlıdır. Özellikle Joback uç katkısı yöntemi kullanıldığında Şekil 4.91'de de görüldüğü gibi hesaplanan kaynama noktası dağılımları analitik verilerle uyum sağlamamaktadır. Gani ve Nannolal yöntemleri kullanıldığında ise kaynama noktası dağılımlarını başarılı bir şekilde temsil edilebilmektedir. Vakum gaz yağı örneğinde ortalama molekül ağırlığı verisi olmadığı için amaç fonksiyonunda bu terim bulunmamaktadır. Vakum gaz yağı örneğinin ortalama molekül ağırlığının sınırlandırılmaması, Joback yöntemiyle de kaynama noktası dağılımlarının başarılı bir şekilde hesaplanmasıyla sonuçlanmıştır. Bu durum kullanılan uç katkısı yöntemlerinin başarımlarının değerlendirilmesi ihtiyacını ortaya koymuştur.

Kullanılan uç katkısı yöntemlerinin başarımlarını değerlendirmek amacıyla; 115 farklı bileşikten oluşan bir molekül kütüphanesi oluşturulmuştur. Bu kütüphanede bileşiklerin deneysel olarak belirlenen ve kaynaklarda yer alan molekül ağırlıkları, yoğunlukları, erime ve kaynama noktaları yer almaktadır. Kaynama noktalarının hesaplanmasında

Joback yöntemi kullanıldığında ortalama mutlak yüzde hata değeri 4,02 olarak hesaplanmıştır. Gani yöntemi aynı kaynama noktalarını 2,97 Nannoolal yöntemi ise 1,55'lik bir ortalama mutlak yüzde hata ile hesaplayabilmektedir. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 incelendiğinde Joback yönteminin yüksek kaynama sıcaklıklarını büyük artı sapmalarla hesapladığı, Gani yönteminin genel eğiliminin hem düşük hem de yüksek kaynama noktalarını başarı ile hesaplama olduğu görülmektedir. Nannoolal yöntemi ise diğer iki yönteme göre daha düşük bir hata payı ile bileşik kütüphanesinde yer alan bileşiklerin kaynama noktalarını hesaplama yeteneğine sahiptir.

Nannoolal yöntemi kullanılarak yalnızca kaynama noktaları hesaplanabilmektedir. Erime noktalarının hesaplanmalarında Joback ve Gani yöntemleri kullanılabilmektedir. Ancak her iki yöntem de kaynama noktası hesaplanmasında gösterdikleri başarıyı erime noktalarının hesaplanmasında gösterememektedirler. Bileşik kütüphanesinde yer alan moleküllerin Joback yöntemi kullanılarak hesaplanan erime noktalarının ortalama mutlak yüzde hatası 12,92'dir. Gani yöntemi ise 11,22'lik bir ortalama mutlak yüzde hata sunmaktadır. Bu yüksek hata değerlerine bağlı olarak hesaplanan çözünürlük parametrelerinin de bu hata oranlarından etkilenmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle daha önce de değinildiği gibi çözünürlük parametresine dayanılarak gerçekleştirilen kesim sınıflandırmalarının da güvenilirliği yüksek değildir.

Yoğunluk hesaplamalarında ise SRK, PR, T-VTSRK, T-VTPR, VTPR hal eşitlikleri kullanılmıştır. Bu hal eşitliklerinin yanı sıra Yen – Woods yöntemi, Satou – Nemoto ve Satou – Nakamura uç katkısı yöntemleri de kullanılmıştır. Bu yöntemlerin başarımları ortalama mutlak yüzde hata bazında 16,76 ile 2,65 aralığındadır. En yüksek hataya sahip olan yaklaşım SRK olurken en düşük hata ise Yen – Woods yöntemine aittir. Yoğunluk hesaplamasında kullanılan yöntemlerin kendine özgü zayıf yöntemleri bulunmaktadır. Hal eşitlikleri ve Yen – Woods yöntemi yoğunluğu hesaplanmak istenen molekülün kritik sıcaklık, hacim ve basınç olmak üzere en az üç özelliğine ihtiyaç duymaktadır. Bu değerler de uç katkısı yöntemleri kullanılarak hesaplandığı için hesaplanan yoğunluk değerleri, uç katkısı yöntemlerinin bu özellikleri hesaplarken getirdiği hataların bileşiminden etkilenmektedir. Satou – Nemoto ve Satou – Nakamura uç katkısı yöntemleri ile hesaplanan yoğunluk değerlerinin ortalama mutlak yüzde hataları ise sırasıyla 4,66 ve 2,99'dur. Bu yöntemler kritik sıcaklık, hacim ve basınç gibi özelliklere

ihtiyaç duymazlar, temelde kendileri uç katkısı yöntemleridir en zayıf yönleri ise heteroatom içeren yapısal uçları dikkate almamalarıdır. Bu bağlamda oluşturulan sanal moleküllerin özellikleri doğrudan kullanılan özellik hesaplama yöntemlerine bağlı olduğu için, moleküler seviyedeki molekül oluşturma yollarının başarımları, bu yöntemlerin başarımları ile sınırlı olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1: Farklı yöntemler kullanılarak hesaplanan amaç fonksiyonu değerleri

Asfaltın Örneği	GA		YSA	
	Temel	Genişletilmiş	Yolak A	Yolak B
Adıyaman	18,55	8,51	56,44	15,62
Batı Raman	30,71	16,13	52,04	48,07
Beşikli	56,45	12,17	63,12	19,85
Çelikli	47,36	8,14	63,67	12,96
Garzan	17,81	7,42	64,28	16,42
Yeniköy	26,46	6,62	84,45	21,06

Bu çalışma kapsamında ağır petrol kesimlerinin bilgisayar ortamında temsili için Matlab® ortamında yapısal parametrelere setine dayanan sanal molekül oluşturma yolağı geliştirilmiştir. Bu yolda kullanılan yapısal parametreler ile oluşturulan sanal molekül setinin, ilgili kesimin deneysel özelliklerini yansıtmayı hedeflenmiş ve başarımları amaç fonksiyonu değeri kullanılarak belirlenmiştir. Farklı parametre setleri ve yapay sinir ağı öğrenme yolları ile elde edilen amaç fonksiyonu değerleri özet olarak Tablo 5.1’de verilmiştir.

Yapısal parametrelerin en iyi değerlerinin bulunmasında önceki bölümlerde ayrıntılı olarak üzerinde durulan genetik en iyileştirme yolağı kullanılmıştır. Genetik en iyileştirme ile yapısal parametreler belirlenirken rasgele seçilen bir başlangıç yapısal parametre setinden yola çıkılarak; mutasyon, çaprazlama ve seçim yolu izlenmiştir.

Döngü sonucunda petrol kesimini en başarılı şekilde temsil eden yapısal parametre seti bulunmuştur.

Genetik en iyileştirme yolağı oldukça yüksek işlem gücüne ihtiyaç duymaktadır. Gerekli işlem gücü ilgili kesimi temsil etmek için kullanılan molekül sayısına bağlı olarak artmaktadır. Örnek olarak bir kesim 10000 molekül kullanılarak temsil edilmek istenirse; günümüzde sıradan bir kullanıcı bilgisayarı kullanıldığında yapısal parametrelerin en iyi değerlerinin belirlenmesi yaklaşık olarak bir hafta sürmektedir. En iyileştirme için gereken yüksek hesaplama süresi dikkate alındığında, moleküler düzeyde modellemenin pratikte uygulanabilirliğinin düşük olduğu görülmektedir. Bu sorunun giderilmesi için yapay sinir ağlarının öğrenme yeteneğinden faydalanılmıştır. Eğitilen yapay sinir ağının deneysel verilerden yola çıkarak saniyeler içerisinde yapısal parametrelerin en uygun değerlerini belirlemesi hedeflenmiştir.

Yapay sinir ağının eğitilmesinde kullanılacak giriş ve çıkış verileri iki farklı yolak ile belirlenmiştir. İlk yolak önceki kısımlarda üzerinde durulan sanal molekül oluşturma yolağının doğrudan kullanılmasına dayanmaktadır. Sanal molekül oluşturma yolağı belirli aralıklarda oluşturulan rastgele yapısal parametre setleri kullanılarak çalıştırılmış ve sonuçları kaydedilmiştir. Yolak A olarak adlandırılan ve rastgele yapısal parametre setlerine dayanan yolak Şekil 3.67’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Yolak A kullanılarak elde edilen yapısal parametreler kullanılarak oluşturulan sanal molekül setinin analitik verilerle uyumunu değerlendirmesi amaç fonksiyonunun değeri ile yapılmıştır. Yolak A ile farklı asfalt örnekleri için hesaplanan en küçük amaç fonksiyonu değerinin yaklaşık 52 en büyüğünün ise 84 olduğu görülmüştür. Bu yüksek değerler, Yolak A ile elde edilen parametreler kullanılarak oluşturulan sanal moleküllerin analitik verileri başarılı bir şekilde temsil edemediğini göstermektedir. Yolak A kullanılarak eğitilen yapay sinir ağının başarısızlığı, rastgele oluşturulan yapısal parametre setleri içerisinde yer alan parametrelerin kendi aralarındaki ilişkilerin güçlü bir şekilde temsil edilememesidir. Bir başka deyişle, yapısal parametre setleri rastgele oluşturulduğunda bu parametrelerin bir birini ne şekilde etkilediği, sanal molekül oluşturma yolağının doğrusal olmayan ve aşırı değişken yapısı nedeniyle yeterli seviye de öğrenilememiştir.

Şekil 3.68’de ayrıntılı olarak verilen Yolak B ise deneysel veri kullanılarak genetik yolak ile yapısal parametre setinin en iyileştirmesine dayanmaktadır. Çaprazlama, mutasyon ve

seçkinlik yaklaşımlarıyla türetilen parametre setleri ve hesaplanan sonuç setleri kaydedilerek, yapay sinir ağı eğitiminde kullanılmıştır. Yolak B için hesaplanan en küçük amaç fonksiyonu değeri yaklaşık 12 en büyüğü ise 48 olarak hesaplanmıştır. Yolak B'nin Yolak A karşısındaki üstünlüğü genetik en iyileştirme yolağının kullanılmasıyla açıklanmıştır. Genetik en iyileştirme yolağı her bir parametrenin sonuçlar üzerindeki etkilerini değerlendirmek için çaprazlama, mutasyon ve seçkinlik yollarını izlemektedir. Bu nedenle oluşturulan yapısal parametre setleri parametrelerin birbirleri ile olan ilişkilerini ifade etmekte daha başarılı olmaktadır. Bu başarı yapay sinir ağının öğrenme başarımını da yükseltmektedir.

Petrol kesimlerinin bilgisayar ortamında yüksek doğrulukta moleküler düzeyde temsili, geliştirilecek kinetik modellerin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi ve ürün özelliklerinin kabul edilebilir seviyede öngörülebilmesi için oldukça önemlidir. Bu tez kapsamında ağır petrol kesimlerinin bilgisayar ortamında temsili için sanal molekül oluşturma yolağı geliştirilmiş ve başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Geliştirilen sanal molekül oluşturma yolağı günümüzde mevcut olan modellerin hiç birinde yer almayan aromatik halka sıklığı, aromatik dallanmaların benzilik metil oranı, yan zincirlerin metil dallanma oranı ve aromatik halkalara komşu naftenik halka oranı parametrelerini içermektedir. Bu parametreler yapı üzerinde yüksek kontrolü sağlayarak daha esnek bir model geliştirilmesinin önünü açmıştır. Önerilen parametre setinin başarımını değerlendirmek amacıyla altı farklı asfalten örneği bilgisayar ortamında sanal olarak yeniden oluşturulmuştur.

Genişletilmiş parametre setine dayanan sanal molekül oluşturma yolağı, Adıyaman, Batı Raman, Beşikli, Çelikli, Garzan ve Yeniköy asfalten numuneleri mevcut temel yapısal parametre setine kıyasla gerek elementel gerekse yapısal bileşim açısından daha üstün bir başarı göstermiştir. Ayrıca genişletilmiş parametre seti kullanılarak oluşturulan sanal asfalten molekülleri, ÇBE – KS ilişkisine dayanan yapısal bölge grafiklerinde asfalten yapısal alanında yer almaktadır. Bu bulgulara göre, genişletilmiş parametre seti ile oluşturulan moleküllerin yapısal asfalten alanından ödün vermeksizin daha üstün başarı göstermiştir. Bu yüksek başarıda örneklerin ayrıntılı yapısal bileşimini sanal moleküllere yansıtmak için, hidrojen türlerinin altı farklı grup altında incelenmesi ve her bir grubun amaç fonksiyonunda kullanılmasının katkısı büyüktür.

KAYNAKLAR

- [1]. Weekman V.W., 1979, Lumps, models, and kinetics in practice, New York: American Institute of chemical engineers, USA.
- [2]. Jacob S.M., Gross B., Voltz S.E., Weekman V.W., 1976, A lumping and reaction scheme for catalytic cracking, *AIChE J*, 22, 701 – 713.
- [3]. Jaffe S.B., 1974, Kinetics of Heat Release in Petroleum Hydrogenation, *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 13, 34 – 39.
- [4]. Gray M.R., 1990, Lumped kinetics of structural groups: hydrotreating of heavy distillate, *Ind Eng Chem Res*, 29, 505 – 512.
- [5]. Quann R.J., Jaffe S.B., 1992, Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures, *Ind Eng Chem Res*, 31, 2483–2497.
- [6]. Peng B., 1999, Molecular Modelling of Petroleum Processes, Thesis (PhD), University of Manchester Institute of Science and Technology.
- [7]. Landau R.N., Korre S.C., Neurock M., Klein M.T., Quann R.J., 1992, Hydrocracking of heavy oils: development of structure/reactivity correlations for kinetics, *Prepr Pap - Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 37, 1871 – 1877.
- [8]. Nigam A., 1992, Early and late lumping strategies in modeling heavy hydrocarbon pyrolysis, Thesis (PhD), University of Delaware.
- [9]. Neurock M., 1992, A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems, Thesis (PhD), University of Delaware.
- [10]. Trauth D.M., 1993, Structure of complex mixtures through characterization, reaction, and modeling, Thesis (PhD), University of Delaware.
- [11]. Russell C.L., 1996, Molecular Modeling of the Catalytic Hydrocracking of Complex Mixtures: Reactions of Alkyl Aromatic and Alkyl Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Thesis (PhD), University of Delaware.
- [12]. Campbell D.M., 1998, Stochastic modeling of structure and reaction in hydrocarbon conversion, Thesis (PhD), University of Delaware.
- [13]. Kumar A., 2000, Tools for modeling of heavy hydrocarbon conversion, Thesis (PhD), University of Delaware.
- [14]. Hou Z., 2011, Software tools for molecule-based kinetic modeling of complex systems, Thesis (PhD), The State University of New Jersey.

- [15]. Speight J.G., 2014, The chemistry and technology of petroleum, Taylor & Francis.
- [16]. Speight J.G., 2007, The chemistry and technology of petroleum. 4th ed, Taylor & Francis.
- [17]. Speight J.G., 2015, Handbook of Petroleum Product Analysis. 2nd ed., John Wiley & Sons.
- [18]. Boduszynski M.M., 1988, Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization, Energy & Fuels, 2, 2–11.
- [19]. Speight J.G., 1970, A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy, Fuel, 49, 76 – 90.
- [20]. Hirsch E., Altgelt K.H., 1970, Integrated structural analysis. Method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends, Anal Chem, 42, 1330 – 1339.
- [21]. Shibata S.K., Sandler S.I., 1987, Behrens RA. Phase equilibrium calculations for continuous and semicontinuous mixtures, Chem Eng Sci, 42, 1977 – 1988.
- [22]. Cotterman R.L., Prausnitz J.M., 1985, Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures by use of an equation of state, Ind Eng Chem Process Des Dev, 24, 434 – 443.
- [23]. Whitson C.H., 1983, Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, Soc Pet Eng J, 23, 683 – 694.
- [24]. Joback K.G., Reid R.C., 1987, Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions, Chem Eng Commun, 57, 233 – 243.
- [25]. Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D., Cordes W., 2004, Estimation of pure component properties, Fluid Phase Equilib, 226, 45 – 63.
- [26]. Marrero J., Gani R., 2001, Group-contribution based estimation of pure component properties, Fluid Phase Equilib, 183, 183 – 208.
- [27]. Constantinou L., Gani R., O'Connell J.P., 1995, Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, Fluid Phase Equilib, 103, 11 – 22.
- [28]. Onken U., Rarey-Nies J., Gmehling J., 1989, The Dortmund Data Bank: A computerized system for retrieval, correlation, and prediction of thermodynamic properties of mixtures, Int J Thermophys, 10, 739 – 747.
- [29]. Stein S.E., Brown R.L., 1994, Estimation of normal boiling points from group contributions, J Chem Inf Comput Sci, 34, 581 – 587.
- [30]. Marrero-Morejón J., Pardillo-Fontdevila E., 1999, Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. AIChE J, 45, 615 – 621.

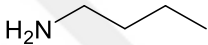
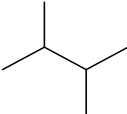
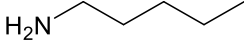
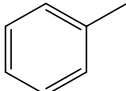
- [31]. Ericksen D., Wilding W.V., Oscarson J.L., Rowley R.L., 2002, Use of the DIPPR database for development of QSPR correlations: Normal boiling point, *J Chem Eng Data*, 47, 1293 – 302.
- [32]. Soave G., 1972, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem Eng Sci*, 27, 1197 – 1203.
- [33]. Peng D.Y., Robinson D.B., 1976, A New Two-Constant Equation of State, *Ind Eng Chem Fundam*, 15, 59 – 64.
- [34]. Yen L.C., Woods S.S., 1966, A generalized equation for computer calculation of liquid densities, *AIChE J*, 12, 95 – 99.
- [35]. Péneloux A., Rauzy E., Fréze R., 1982, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib*, 8, 7 – 23.
- [36]. Ahlers J., Gmehling J., 2001, Development of an universal group contribution equation of state, *Fluid Phase Equilib*, 191, 177 – 88.
- [37]. Redlich O., Kwong J.N.S., 1949, On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions, *Chem Rev*, 44, 233 – 244.
- [38]. Martin J.J., 1979, Cubic Equations of State-Which?, *Ind Eng Chem Fundam*, 18, 81 – 97.
- [39]. Ji W.R., Lempe D., 1997, Density improvement of the SRK equation of state, *Fluid Phase Equilib*, 130, 49 – 63.
- [40]. Satou M., Nemoto H., Yokoyama S., Sanada Y., 1991, Calculation of Molar Volume of Hydrocarbons in Coal-Derived Liquids by a Group Contribution Method, *Energy & Fuels*, 5, 638 – 642.
- [41]. Satou M., Nakamura T., Hattori H., Chiba T., 2000, Contributions of aromatic conjunction and aromatic inner carbons to molar volume of polyaromatic hydrocarbons, *Fuel*, 79, 1057 – 1066.
- [42]. Savage P.E., Klein M.T., 1989, Asphaltene reaction pathways. 5. Chemical and mathematical modeling, *Chem Eng Sci*, 44, 393 – 404.
- [43]. Wiehe I., 1992, A solvent-resid phase diagram for tracking resid conversion, *Ind Eng Chem Res*, 31, 530 – 536.
- [44]. Sandler S.I., 2006, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4th ed., John Wiley & Sons Inc.
- [45]. McKenna A.M., Purcell J.M., Rodgers R.P., Marshall A.G., 2010, Heavy petroleum composition. 1. Exhaustive compositional analysis of athabasca bitumen HVGO distillates by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A definitive test of the boduszynski model, *Energy and Fuels*, 24, 2929 – 2938.

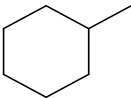
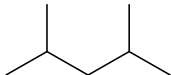
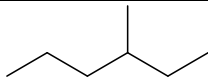
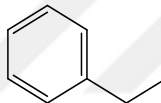
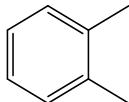
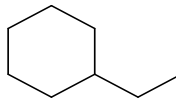
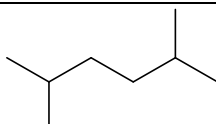
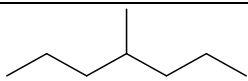
- [46]. McKenna A.M., Blakney G.T., Xian F., Glaser P.B., Rodgers R.P., Marshall A.G., 2010, Heavy petroleum composition. 2. Progression of the boduszynski model to the limit of distillation by ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry, *Energy and Fuels*, 24, 2939 – 2946.
- [47]. McKenna A.M., Donald L.J., Fitzsimmons J.E., Juyal P., Spicer V., Standing K.G., 2013, Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation, *Energy and Fuels*, 27, 1246 – 1256.
- [48]. McKenna A.M., Marshall A.G., Rodgers R.P., 2013, Heavy petroleum composition. 4. Asphaltene compositional space, *Energy and Fuels*, 27, 1257 – 1267.
- [49]. Podgorski D.C., Corilo Y.E., Nyadong L., Lobodin V.V., Bythell B.J., Robbins W.K., 2013, Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed, *Energy and Fuels*, 27, 1268 – 1276.
- [50]. Hirsch E., 1970, Relations between molecular volume and structure of hydrocarbons at 20.deg., *Anal Chem*, 42, 1326 – 1329.
- [51]. Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., van Elp J., George S.J., Chen J., Cramer S.P., 1993, Determination of the Nitrogen Chemical Structures in Petroleum Asphaltenes Using XANES Spectroscopy, *J Am Chem Soc*, 115, 252 – 258.
- [52]. Waldo G.S., Mullins O.C., Penner-Hahn J.E., Cramer S.P., 1992, Determination of the chemical environment of sulphur in petroleum asphaltenes by X-ray absorption spectroscopy, *Fuel*, 71, 53 – 57.
- [53]. Mullins O.C., 1995, Sulfur and nitrogen molecular structures in asphaltenes and related materials quantified by XANES spectroscopy, *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York, 53 – 96.
- [54]. Calemme V., Rausa R., D'Anton P., Montanari L., 1998, Characterization of Asphaltenes Molecular Structure, *Energy & Fuels*, 12, 422 – 428.
- [55]. Groenzin H., Mullins O.C., 1999, Asphaltene molecular size and structure, *J Phys Chem A*, 103, 11237 – 11245.
- [56]. Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N., 2011, Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes, *Energy and Fuels*, 25, 1597–1604.
- [57]. Karimi A., Qian K., Olmstead W.N., Freund H., Yung C., Gray M.R., 2011, Quantitative evidence for bridged structures in asphaltenes by thin film pyrolysis, *Energy and Fuels*, 25, 3581 – 3589.
- [58]. Schuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O.C., Gross L., 2015, Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy, *J Am Chem Soc* 137, 9877 – 9899.

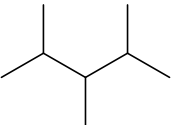
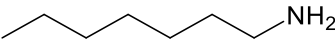
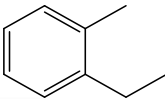
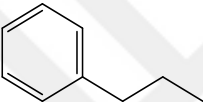
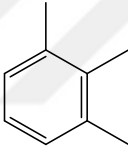
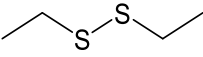
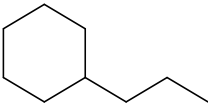
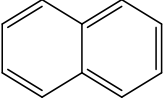
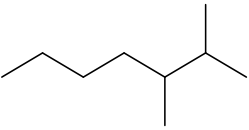
- [59]. Kelemen S.R., George G.N., Gorbaty M.L., 1990, Direct Determination and Quantification of Organic Sulfur Forms by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Sulfur K-Edge Absorption Spectroscopy, *Fuel Processing Technology*, 24, 425 – 429.
- [60]. George G.N., Gorbaty M.L., 1989, Sulfur K-edge x-ray absorption spectroscopy of petroleum asphaltenes and model compounds, *J Am Chem Soc*, 111, 3182–3186.
- [61]. Edwards J.C., 2011, A Review of applications of NMR spectroscopy in the Petroleum Industry, *Spectrosc. Anal. Pet. Prod. Lubr*, 16, 423 – 472.
- [62]. Akmaz S., 2006, Asfaltenlerin Moleküler Yapısının ve Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Tez (PhD), İstanbul Üniversitesi.
- [63]. Petti T.F., Trauth D.M., Stark S.M., Neurock M., Yasar M., Klein M.T., 1994, CPU Issues in the Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization, Reaction, and Monte Carlo Modeling, *Energy & Fuels*, 8, 570 – 755.

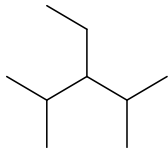
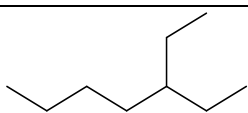
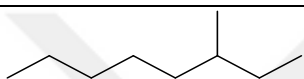
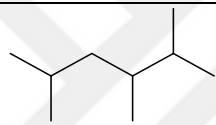
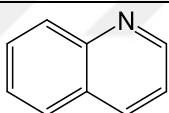
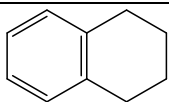
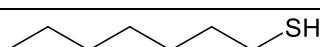
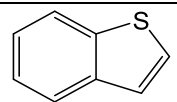
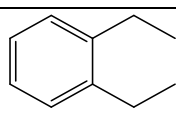
EKLER

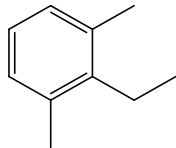
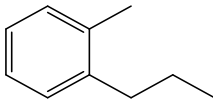
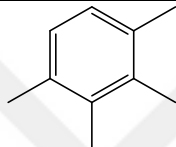
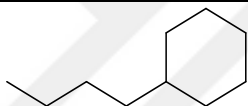
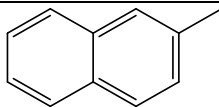
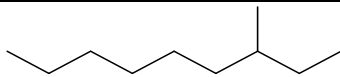
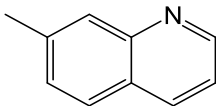
EK 1. Bileşik kütüphanesinde yer alan bileşikler.

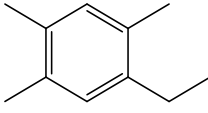
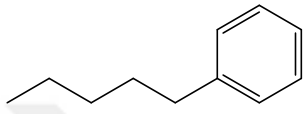
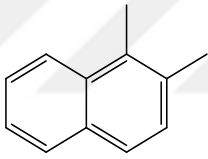
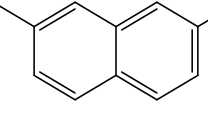
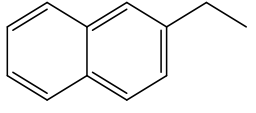
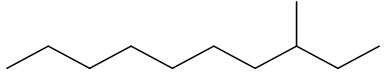
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
1	 Pyrrole	67.09	-23.39	129.74	0.9698
2	 Butylamine	73.137	-49	77.0	0.7414
3	 Benzene	78.112	5.538	80.08	0.8765
4	 Thiophene	84.140	-38.12	84.1	1.0649
5	 Cyclohexane	84.159	6.7	80.7	0.7739
6	 2,3 - Dimethylbutane	86.175	-128.1	58.0	0.6616
7	 Pentylamine	87.164	-51	104.7	0.7544
8	 Toluene	92.139	-95	110.6	0.8623

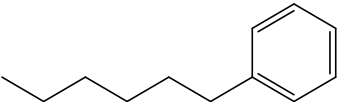
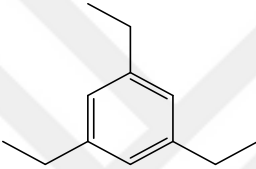
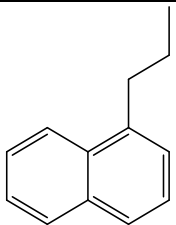
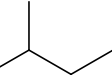
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
9	 Methylcyclohexane	98.186	-126.6	100.9	0.7694
10	 2,4 dimethylpentane	100.202	- 119.16	80.4	0.6727
11	 3 methylhexane	100.202	-119.4	92	0.6870
12	 hexylamine	101.190	-21	132	0.7660
13	 1-pentanethiol	104.214	-75.69	126.6	0.8500
14	 ethylbenzene	106.165	-94.95	136.2	0.8626
15	 o-xylene	106.165	-25.16	144.4	0.8755
16	 Ethylcyclohexane	112.213	- 111.28	131.8	0.7880
17	 2,5-dimethylhexane	114.229	-91.14	109.1	0.6901
18	 4-methylheptane	114.229	-121.0	117.7	0.7046

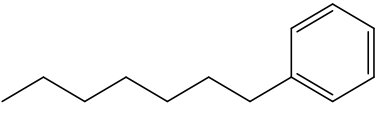
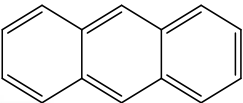
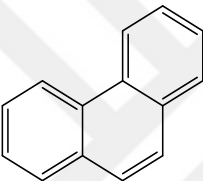
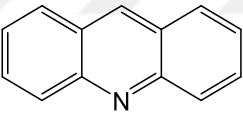
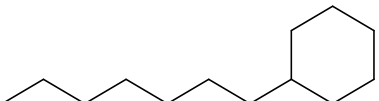
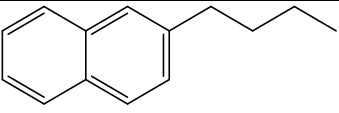
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
19	 2,3,4-trimethylpentane	114.229	-109.3	113.4	0.7191
20	 heptylamine	115.217	-23	153	0.7754
21	 2-ethyltoluene	120.191	-80.7	165.1	0.8807
22	 propylbenzene	120.191	-99.52	159.2	0.8593
23	 1,2,3-trimethylbenzene	120.191	-25.32	176	0.8944
24	 diethyl disulfide	122.252	-101.5	154.0	0.9931
25	 propylcyclohexane	126.239	-94.86	156.7	0.7936
26	 naphthalene	128.171	80.22	218.0	1.0253
27	 2,3-dimethylheptane	128.255	-116	140.6	0.7260

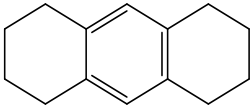
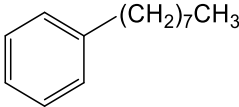
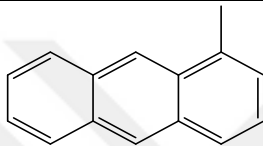
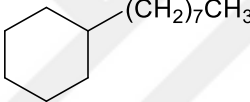
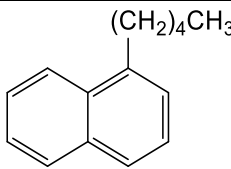
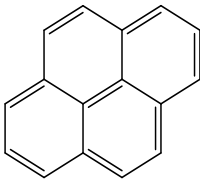
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
28	 3-ethyl-2,4-dimethylpentane	128.255	- 122.38	123	0.7365
29	 3-ethylheptane	128.255	-114.9	143.1	0.7225
30	 3-methyloctane	128.255	-108.0	144	0.7170
31	 2,3,5 trimethylhexane	128.255	-127.9	131	0.7218
32	 Quinoline	129.159	-14.78	237.1	1.0977
33	 Tetraline	132.202	-35.76	207.2	0.9645
34	 1-heptanethiol	132.267	-43.22	176.9	0.8427
35	 benzothiophene	134.199	31.33	220.9	1.1484
36	 o-diethylbenzene	134.218	-31.4	183.4	0.8800

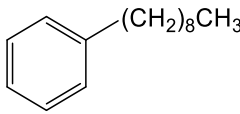
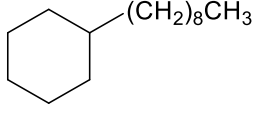
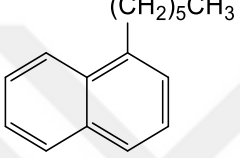
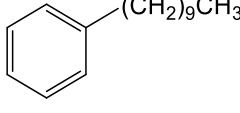
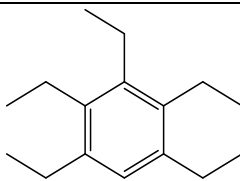
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
37	 2-ethyl-1,3-dimethylbenzene	134.218	-16.3	190	0.8864
38	 1-methyl-2-propylbenzene	134.218	-60.3	185	0.8697
39	 1,2,3,4-tetramethylbenzene	134.218	-6.7	205	0.9052
40	 butylcyclohexane	140.266	-74.68	180.9	0.7902
41	 2-methylnaphthalene	142.197	34.6	241.1	1.0058
42	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ decane	142.282	-29.61	174.1	0.7266
43	 3-methylnonane	142.282	-84.7	168	0.7354
44	 7-methylquinoline	143.185	39	258	1.0609
45	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ nonan-1-amine	143.270	-1	198	0.7886

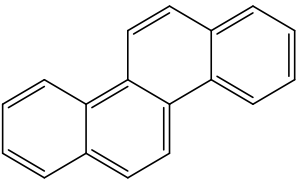
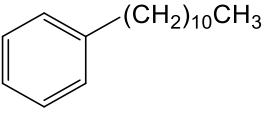
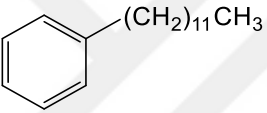
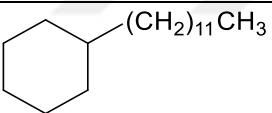
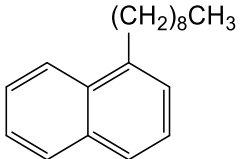
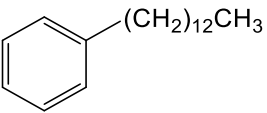
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
46	HS(CH ₂) ₇ CH ₃ octane-1-thiol	146.294	-49.2	199	0.8433
47	 1-ethyl-2,4,5-trimethylbenzene	148.245	-13.4	212	0.8830
48	 pentylbenzene	148.245	-78.2	203	0.8585
49	 pentylcyclohexane	154.293	-57.5	204	0.8037
50	 1,2-dimethylnaphthalen	156.223	-3	267	1.0179
51	 2,7-dimethylnaphthalene	156.223	96	262.4	1.0030
52	 2-ethylnaphthalene	156.223	-7.4	259	0.9922
53	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃ undecane	156.309	-25.54	195.9	0.7402
54	 3-methyldecane	156.309	-79.5	192	0.7422

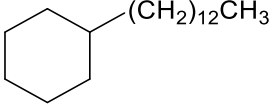
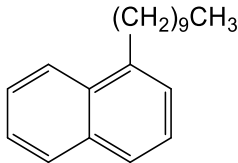
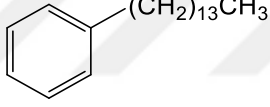
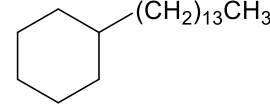
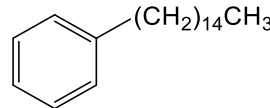
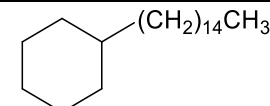
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
55	NH ₂ (CH ₂) ₉ CH ₃ decan-1-amine	157.297	15	217	0.7936
56	HS(CH ₂) ₈ CH ₃ nonane-1-thiol	160.320	-20.1	220	0.8420
57	 hexylbenzene	162.271	-63.4	226	0.8575
58	 1,3,5-triethylbenzene	162.271	-66.4	215.8	0.8631
59	 hexylcyclohexane	168.319	-47.5	225	0.8076
60	 1-propylnaphthalene	170.250	-8.6	273	0.9897
61	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃ dodecane	170.334	-9.55	216.3	0.7495
62	 C ₈ H ₁₇ 3-methylundecane	170.334	-58	212	0.7485
63	NH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₃ undecan-1-amine	171.324	15.1	229	0.7979

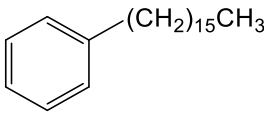
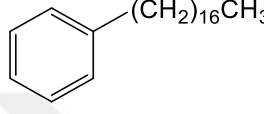
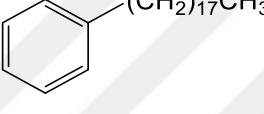
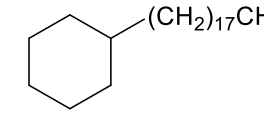
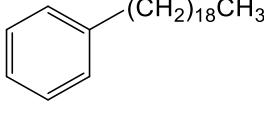
No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
64	HS(CH ₂) ₉ CH ₃ decane-1-thiol	174.347	-25.29	240	0.8443
65	 heptylbenzene	176.298	-48	242	0.8567
66	 anthracene	178.229	216	341.3	1.28
67	 phenanthrene	178.229	99	338.4	0.98
68	 acridine	179.217	110.06	346	1.005
69	 heptylcyclohexane	182.345	-40.3	244	0.8109
70	 2-butyl-naphthalene	184.277	-7	286	0.9673
71	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃ tridecane	184.361	-5.35	235.4	0.7564

No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
72	 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene	186.293	72.22	307	0.9703
73	 octylbenzene	190.325	-36	263	0.8562
74	 1-methylantracene	192.256	85.5	342	1.0471
75	 octylcyclohexane	196.372	-20.4	263	0.8138
76	 1-pentyl-naphthalene	198.304	-24.5	305	0.9656
77	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ tetradecane	198.388	5.87	253.5	0.7596
78	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ tridecan-1-amine	199.376	27	273	0.8049
79	 pyrene	202.250	150.62	394	1.271

No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
80	 nonylbenzene	204.352	-24	280	0.8584
81	 nonylcyclohexane	210.399	-10	281	0.8163
82	 1-hexylnaphthalene	212.330	-18	322	0.9566
83	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ pentadecane	212.415	9.95	270.6	0.7685
84	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ tetradecan-1-amine	213.403	83.1	289	0.8079
85	 decylbenzene	218.377	-14.40	298	0.8555
86	 pentaethylbenzene	218.377	-20	277	0.8971
87	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ hexadecane	226.441	18.18	286.9	0.7701

No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
88	 chrysene	228.288	255	448	1.2740
89	 undecylbenzene	232.404	-16.2	312	0.8553
90	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ heptadecane	240.468	21.97	303	0.7780
91	 dodecylbenzene	246.431	-2	329	0.8551
92	 dodecylcyclohexane	252.479	12.6	331	0.8223
93	 1-nonylnaphthalene	254.409	8	366	0.9371
94	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ octadecane	254.495	28.17	316	0.7768
95	 tridecylbenzene	260.457	-0.3	340	0.8550

No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
96	 tridecylcyclohexane	266.505	14	332	0.8239
97	 1-decyl-naphthalene	268.436	15	379	0.9322
98	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ nonadecane	268.521	31.5	330	0.7855
99	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ octadecan-1-amine	269.510	52.6	350	0.8618
100	 tetradecylbenzene	274.484	9.7	347	0.8549
101	 tetradecylcyclohexane	280.532	24	358	0.8254
102	 pentadecylbenzene	288.511	12	373	0.8548
103	 pentadecylcyclohexane	294.558	25	371	0.8267

No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
104	 hexadecylbenzene	302.537	26.4	385	0.8547
105	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ docosane	310.6	43.8	369	0.7944
106	 heptadecylbenzene	316.564	19.7	402	0.8546
107	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ tricosane	324.627	47.4	381	0.7785
108	 octadecylbenzene	330.590	35	400	0.8500
109	 octadecylcyclohexane	336.638	41.5	409	0.8300
110	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_3$ tetracosane	338.654	50.3	391	0.7991
111	 nonadecylbenzene	344.617	29.5	419	0.8545
112	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$ pentacosane	352.681	53.3	401.9	0.8012
113	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_3$ hexacosane	366.707	56.09	415	0.7783

No	Yapı	MA (g/mol)	E.N. (K)	K.N. (K)	Yoğunluk (gr/cm ³)
114	CH ₃ (CH ₂) ₂₅ CH ₃ heptacosane	380.734	58.8	442	0.7796
115	CH ₃ (CH ₂) ₂₆ CH ₃ octacosane	394.761	61.3	432	0.8067



EK 2. Matlab temel bilgiler ve işleçler.

Matlab Ortamında Fonksiyon Tanımlama

Matlab ortamında hesaplama araçları (fonksiyonlar) belli bir amaca hizmet eden yazılımlardır. Tanımlanmış olan giriş değişkenlerini kullanarak, çıkış değişkenlerinin değerleri hesaplanır. Fonksiyonlar tek başlarına bir dosya olabileceği gibi bir dosya içerisinde birden fazla fonksiyonda tanımlanabilir. Bu şekilde ana fonksiyon altında tanımlanan fonksiyonlara iç içe geçmiş (nested) fonksiyonlar denir.

Fonksiyonların yapıları genellikle aşağıda verilen örnekteki gibidir.

```

1  function [Alan, Cevre] = Alan_ve_Cevre_Hesaplama(Uzunluk, Genislik)
2
3  -   Alan = Uzunluk*Genislik;
4  -   Cevre = 2*(Uzunluk+Genislik);
5
6  -   end

```

Yukarıda dikdörtgenler için tanımlanan “Alan_ve_Cevre_Hesaplama” fonksiyonunun 1. satırında fonksiyon ile ilgili temel bilgiler tanımlanmaktadır. Bunlar fonksiyonun çıkış değişkenleri olan “Alan” ve “Cevre”, fonksiyonun ismi olan “Alan_ve_Cevre_Hesaplama” ve giriş değişkenleri olan “Uzunluk” ve “Genislik” giriş değişkenleridir. 1 numarlı satırla başlayan fonksiyonun 6 nolu satırda bittiği tanımlanmıştır. Fonksiyonun çıkış değişkenlerinden birincisi olan “Alan” değişkeni 3 nolu satırda, ikincisi olan “Cevre” değişkeni 4 nolu satırda temel matematik işleçleri kullanılarak hesaplanmıştır.

```

>> [Alan, Cevre] = Alan_ve_Cevre_Hesaplama(3,4)

Alan =

    12

Cevre =

    14

```

Yukarıda “Uzunluk” giriş değişkeninin değerinin 3, “Genislik” giriş değişkeninin değeri 4 olarak çalıştırılan “Alan_ve_Cevre_Hesaplama” hesaplama fonksiyonun çıktısı görülmektedir.

Aynı fonksiyon iç içe geçmiş (nested) fonksiyonlar kullanılarak da tanımlanabilir. İç içe geçmiş fonksiyonlardan oluşan “Alan_ve_Cevre_Hesaplama” fonksiyonu ise aşağıda verilmiştir.

```

1  function [Alan, Cevre] = Alan_ve_Cevre_Hesaplama(Uzunluk, Genislik)
2
3  -   Alan = Alan_Hesaplama(Uzunluk,Genislik);
4  -   Cevre = Cevre_Hesaplama(Uzunluk,Genislik);
5
6
7  -   function [Alan] = Alan_Hesaplama(Uzunluk,Genislik)
8  -       Alan = Uzunluk*Genislik;
9  -   end
10
11
12  -   function [Cevre] = Cevre_Hesaplama(Uzunluk,Genislik)
13  -       Cevre = 2*(Uzunluk+Genislik);
14  -   end
15
16  - end

```

Yukarıda dikdörtgenlerin alan ve çevre hesabı için tanımlanan “Alan_ve_Cevre_Hesaplama” için iç içe tanımlanmış fonksiyon örneği görülmektedir. Ana fonksiyonun başlangıç ve bitiş satırlarındaki tanımlarda herhangi bir değişiklik olmamasına rağmen Alan ve Cevre değerlerinin hesaplanması ana fonksiyon ile değil ana fonksiyon altında tanımlanan iç içe geçmiş fonksiyonlarla gerçekleştirilmiştir. 7 ile 9 numaralı satırlarda “Alan_Hesaplama” adlı bir iç fonksiyon tanımlanmıştır. Benzer şekilde 12 – 14 numaralı satırlarda “Cevre_Hesaplama” adlı bir iç fonksiyon tanımlanmıştır. Bu iki fonksiyon sırasıyla 3 ve 4 numaralı satırlarda çalıştırılarak ana fonksiyonun da çıkış değişkenleri olan “Alan” ve “Cevre” değişkenleri iç fonksiyonlarla hesaplanmıştır.

İç içe geçmiş fonksiyonlar genellikle çok fazla satırdan oluşan büyük yazılımlarda, fonksiyonların alt fonksiyonlara ayrılarak daha kolay izlenebilir olmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte aynı hesaplama adımlarına ana fonksiyonun birden fazla yerinde ihtiyaç duyuluyorsa fonksiyonun yazım aşamasında aynı iç fonksiyon çağırılarak tekrarlardan kaçınılmaktadır. Ayrıca yazılım üzerinde değişiklikler yapılacağında iç fonksiyonlara

bölünmüş bir yazılıma müdahale etmek, tek bir ana fonksiyon ile tanımlanmış uzun yazılımlara göre daha kolaydır.

Matlab Fonksiyonlarında Sık Kullanılan Deyimler

Abs Deyimi

Tanımlanan bir vektörün içerisinde yer alan bütün elemanların mutlak değerlerinin hesaplanmasında kullanılan bir komuttur.

```
A= [-2 3 4 -4 -7 3 2 8 1]
```

```
Mutlak_Deger_A = abs(A)
```

Satırları çalıştırıldığında

```
Mutlak_Deger_A = [2 3 4 4 7 3 2 8 1]
```

Sonucu üretilmektedir.

Assignin Deyimi

Matlab ortamında fonksiyonların kendilerine ait çalışma alanlarına sahip olduğundan, bir fonksiyonun (function workspace) çalışma alanında tanımlanmış herhangi bir değişkenin temel çalışma alanında (base workspace) kullanılması gerektiğinde temelde izlenebilecek iki yol bulunmaktadır. Birinci yol ilgili değişkeni fonksiyonun çıkış değişkeni olarak tanımlamak diğeri ise fonksiyon çalışma alanındaki ilgili değişkeni temel çalışma alanına bağlamaktır. Birinci yöntem için

Fonksiyon çalışma alanında tanımlı değişken “A” fonksiyonun çıkış değişkeni olarak tanımlanır.

```
[A] = ornek(a,b,c)
```

Yukarıdaki satırda fonksiyon içerisinde hesaplanan bir “A” değişkeni doğrudan örnek fonksiyonunun çıkış değişkeni olarak temel çalışma alanına aktarılmaktadır.

İkinci yol ise fonksiyon çalışma alanında yer alan “B” değişkeninin örnek fonksiyonunun çalışma alanından temel çalışma alanına bağlanmasıdır. “ornek” fonksiyonu içerisinde aşağıdaki satır kullanılarak, fonksiyon içerisinde hesaplanan “B” değişkeni temel çalışma alanına aktarılır.

```
assignin(ws, 'B', B)
```

Yukarıdaki satır kullanılarak fonksiyon çalışma alanındaki “B” değişkeni, temel çalışma alanına “B” değişkeni olarak aktarılır.

Evalın Deyimi

Matlab ortamında her fonksiyonun kendi çalışma alanı olduğundan, temel çalışma (base workspace) alanında tanımlanmış değişkenlerin fonksiyon içerisinde kullanılması gerektiğinde temelde izlenebilecek iki yol bulunmaktadır. Bu yöntemlerden birincisi ilgili değişkeni fonksiyonun giriş değişkeni olarak atamak diğeri ise temel çalışma alanındaki ilgili değişkeni fonksiyon çalışma alanına bağlamak. Birinci yöntem için aşağıdaki yol izlenebilir.

Temel çalışma alanında tanımlı değişken “A” örnek fonksiyonuna giriş değişkeni olarak tanımlanır.

```
Cikis = ornek(A)
```

Yukarıdaki satırda “A” değişkeni doğrudan örnek fonksiyonunun giriş değişkenini oluşturmaktadır.

İkinci yöntem olan temel çalışma alanında yer alan “B” değişkeninin örnek fonksiyonunun çalışma alanına bağlanması durumu için, “ornek” fonksiyonu içerisinde aşağıdaki satırın yer alması gerekmektedir.

```
B = evalin('base', 'B')
```

Yukarıdaki satır kullanılarak temel çalışma ortamındaki “B” değişkeni, fonksiyonun çalışma ortamındaki “B” değişkenine bağlanmış olur ve ihtiyaç duyulduğunda fonksiyon tarafından kullanılabilir.

İki yöntem arasındaki temel farklılık, söz konusu olan değişkenin büyüklüğü ile ilgilidir. Temel çalışma alanından fonksiyona iletilecek olan değişken nispeten küçük bir vektör ya da matristen oluşuyorsa, birinci şekilde çalışılması fazladan bir giriş-çıkış trafik yükü oluşturmaz. İletilecek değişkenin çok büyük bir vektör ya da matris olması durumunda fonksiyon ve temel çalışma alanları arasında oluşacak veri iletim trafiği yazılımın çalışma zamanına olumsuz etki edecektir.

Find Deyimi

Matlab ortamında tanımlanan bir vektörün istenilen koşulu sağlayan elemanlarının satır numaraları veya tanımlanan bir matrisin istenilen koşulu sağlayan elemanlarının satır ve sütun numaraları bulunmasında kullanılabilen bir komuttur.

```
A=[5 2 9 8 2 7 3 2 7 8]
```

Yukarıda tanımlanan “A” vektörünün elemanlarından “>3” koşulunu sağlayanların sıra numaralarının bulunması için aşağıdaki komut kullanılabilir.

```
Sıra_Numaraları = find(A>3)
```

```
Sıra_Numaraları = [1 3 4 6 9 10]
```

Yukarıda da görüldüğü gibi “A” vektörünün 1, 3, 4, 6, 9 ve 10 numaralı elemanları üçten büyük olma koşulunu sağlamaktadır.

Benzer şekilde find komutu birden fazla koşulu sağlayan elemanların sıra numaralarının bulunması için de kullanılabilir. Koşullar arasına “&” işareti kullanılarak birden fazla koşul tanımlanabilir.

```
Sıra_Numaraları = find(A>3 & A<8)
```

```
Sıra_Numaraları = [1 6 9]
```

A vektörünün 1, 6 ve 9 numaralı elemanları 3’den büyük ve 8’den küçük olma koşullarını sağlamaktadır.

Bu komut, tanımlanan bir matrisin istenilen koşulları sağlayan elemanlarının satır ve sütun numaraları bulunmak istendiğinde aşağıdaki örnekteki gibi uygulanabilir.

$B = [7 \ 2 \ 8 \ 4; 6 \ 3 \ 2 \ 8; 5 \ 0 \ 9 \ 2; 7 \ 6 \ 3 \ 8]$

$[Satir, Sutun] = find(B == 3)$

$Satir = [2; 4]$

$Sütun = [2; 3]$

Yukarıda görülen “Satır” ve “Sütun” vektörleri “B” matrisinin 3’e eşit olan elemanlarının satır ve sütun numaralarını içermektedir. “B” vektörünün 2. satırının 2. sütununda ve 4. satırının 3. sütununda yer alan elemanların 3’e eşit olduğu görülmektedir.

Min ve Max Deyimleri

Tanımlanan bir vektör için, vektör elemanlarından en küçük olanın sayısal değerinin bulunması için `min()` ve en büyük olanının bulunması için `max()` komutları kullanılır.

$A = [5 \ 2 \ -3 \ 9 \ -6 \ 1 \ 12 \ 9]$

$En_Kucuk = min(A)$

Satırları çalıştırıldığında,

$En_Kucuk = -6$

Çıktısı elde edilir.

$En_Buyuk = max(A)$

Satırı ise

$En_Buyuk = 12$

Sonucunu üretmektedir.

Mean Deyimi

Herhangi bir tanımlı vektör için, vektörü oluşturan elemanların ortalama sayısal değerlerinin hesaplanmasında kullanılabilen bir komuttur

A= [3 7 8 4 8 -3 7 -4 4 3 6 0 3 8 6]

Ortalama = mean(A)

Satırları çalıştırıldığında “Ortalama” değişkeninin değeri “4” olarak hesaplanır.

Mod Deyimi

Mod komutu vektörü oluşturan elemanların, belirli bir sayıya bölümünden kalanlarını vermektedir. Örneğin 27 sayısının 7 ile bölümünden kalan 6’dır.

A= [83 126 413 43]

Kalanlar =mod(A,7)

Yukarıdaki satırlar çalıştırıldığında

“Kalanlar” vektörünün sahip olduğu değerler aşağıdaki gibidir.

Kalanlar = [6 0 0 1]

Randi Deyimi

İstenilen sayıda tekdüze ve rastgele tam sayı üretmek için kullanılabilen bir komuttur. Komut genellikle randi(Sinirlar,Matris_Büyükülüğü) biçiminde kullanılır. Sınırlar üretilecek rastgele sayıların en küçük ve en büyük değerlerini ifade etmektedir. Matris büyükülüğü ise istenilen aralıktaki sayılardan oluşan sayı grubunun kaç kaçlık bir matris oluşturacağını belirlemektedir.

Rastgele_sayi_matrisi = randi([1 5],[3 4])

Yukarıda verilen satır çalıştırıldığında 1 ile 5 dâhil olmak üzere bu iki rakamın arasında kalan sayılardan oluşan, 3 satır ve 4 sütuna sahip bir matris oluşturulacaktır. Örnek matris aşağıda verilmiştir.

Rastgele_sayi_matrisi =[3 2 5 4; 2 1 5 3, 4 2 5 1]

Random Deyimi

Bu komut kullanılarak, seçilen dağılıma sahip istenilen satır ve sütun büyüklüğünde matrisler oluşturulabilir. Genel kullanımı random(Dağılım,Dağılım_Parametreleri,Matris_Büyüklüğü) şeklindedir. Dağılım olarak aralarında Normal, Tekdüze, Üstel ve Gama'da bulunmak üzere 30'dan fazla seçenek sunulmaktadır. Dağılım parametreleri ise seçilen dağılıma göre değişiklik göstermektedir. Örneğin dağılım türü olarak Normal dağılım seçildiğinde dağılım parametreleri olarak dağılımın ortalama değeri ve standart sapması kullanılmaktadır. Tekdüze dağılımda ise dağılımı oluşturacak sayıların alt ve üst sınırları girilmektedir. Üstel dağılımda yalnızca dağılım ortalama değeri dağılım parametresi olarak kullanılmaktadır. Gama dağılımları ise şekil ve ölçek olmak üzere iki adet parametre ile tanımlanmaktadır.

Dagilim_Normal = random('normal',5,1,[1 10000])

Yukarıdaki satır kullanıldığında standart sapma değeri 1 ve ortalaması 5 olan, normal dağılım için, 1 satır ve 10000 sütundan oluşan 10000 elemanlı bir vektör tanımlanmaktadır.

Dagilim_Ustel= random('exp',8,[1 1000])

Yukarıdaki satır kullanıldığında ortalaması 5 olan, üstel dağılım için, 1 satır ve 1000 sütundan oluşan 1000 elemanlı bir vektör tanımlanmaktadır.

Dagilim_Gama= random('gamma',2,3,[5 1000])

Yukarıdaki satır kullanıldığında şekil parametresi 2 ve ölçek parametresi 3 olan, gama dağılımı için, 5 satır ve 1000 sütundan oluşan 5000 elemanlı bir vektör tanımlanmaktadır.

Round Deyimi

Herhangi bir gerçek sayının en yakın tam sayı veya istenilen ondalık basamaktaki sayıya yuvarlanmasında kullanılan bir komuttur. Round komutu “round(Yuvarlama_Yapılacak_Sayı, Virgülden_Sonraki_Basamak_Sayısı)” şeklinde

kullanılır. Örneğin Pi sayısının virgülden sonra 5 basamağa sahip olacak şekilde yuvarlanması için aşağıdaki gibi kullanılır.

```
round(pi,5)
```

```
= 3.14159
```

Size Deyimi

Herhangi bir matrisin satır ve sütun sayısının belirlenmesinde “size(Matris,Satır_Sütun)” komutu kullanılır.

```
A= [1 2 3; 4 5 6]
```

Yukarıda tanımlanan matris için

size(A,1) komutu A matrisinin satır sayısı olan 2 değerini vermektedir. Benzer şekilde A matrisinin sütun sayısı da size(A,2) komutu ile sorgulanabilir.

```
[a, b] =size(A)
```

Komutu kullanılarak “a” ve “b” değişkenlerinin değerleri sırasıyla “2” ve “1” olarak tanımlanabilir.

Sort Deyimi

Vektör içinde tanımlanmış olan elemanlar sayısal büyüklüklerine göre küçükten büyüğe veya büyükten küçüğe olacak şekilde sıralanmak istendiğinde kullanılabilen bir komuttur.

```
A= [-4 4 1 4 -2 9 3 -6 2 2 -5 -9 5 0]
```

```
Kucukten_Buyuge = sort(A)
```

Komutu kullanıldığında “A” vektörü içerisinde yer alan elemanlar varsayılan olarak küçükten büyüğe olacak şekilde sıralanmaktadır.

```
Kucukten_Buyuge = [-9 -6 -5 -4 -2 0 1 2 2 3 4 4 5 9]
```

sort() komutu 'descend' deyimi ile birlikte kullanıldığında ise "A" vektörü içerisinde yer alan elemanlar büyükten küçüğe doğru sıralanmaktadır.

```
Buyukten_Kucuge = sort(A,'descend')
```

```
Buyukten_Kucuge = [9 5 4 4 3 2 2 1 0 -2 -4 -5 -6 -9]
```

Sqrt Deyimi

Herhangi bir tanımlı vektör içerisinde yer alan elemanların karekök değerlerinin hesaplanmasında kullanılan bir komuttur.

```
A=[4096 262144]
```

```
Karekok = sqrt(A)
```

Yukarıdaki satır çalıştırıldığında,

```
Karekok = [64 512]
```

Çıktısı elde edilir.

Sum Deyimi

Tanımlı bir vektörün sahip olduğu elemanlarının sayısal değerlerinin toplanmasında kullanılan bir komuttur.

```
A=[1 2 3 4 5 6 7 8 9 10]
```

Şeklinde tanımlanan bir vektörü için

```
Toplam = sum(A)
```

komutu kullanıldığında,

```
Toplam = 55
```

Sonucu elde edilir.

Unique Deyimi

Tanımlanan bir vektörün sahip olduğu elemanlardan benzersiz olanların belirlenmesinde veya bir matrisin benzersiz satırlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir komuttur. Aşağıdaki şekilde tanımlanan bir A vektörünün benzersiz elemanlarının bulunması için;

A = [2 4 1 4 3 5 6 2 3]

Benzersiz = unique(A)

Satırları kullanılabilir. Sonuç olarak aşağıda tanımlanan “Benzersiz” isimli değişken üretilir.

Benzersiz = [1 2 3 4 5 6]

Tanımlanan A vektörü içerisindeki bazı elemanların birden fazla kez tekrarlanmasına rağmen “unique” komutu ile üretilen “Benzersiz” vektöründe farklı her elemanın birer defa yer aldığı görülmektedir. Ayrıca A vektörü içinde yer alan elemanların karmaşık bir sırada tanımlanmasına rağmen “Benzersiz” değişkeni içerisinde sıralı olarak yer aldıkları görülmektedir. Benzersiz değişkeni içerisinde yer alan değişkenlerin A vektöründe ki sıralamalarıyla dizilimi için “stable” deyiminin unique komutuna eklenmesi gerekmektedir.

Benzersiz = unique(A,'stable')

Yukarıdaki satır çalıştırıldığında aşağıdaki “Benzersiz” vektörü elde edilir.

Benzersiz = [2 4 1 3 5 6]

Yalnızca benzersiz olan elemanlar değil aynı zamanda bu benzersiz elemanların indislerinin belirlenmesi ve tekrar eden elemanların aynı indislerle belirtilmesi isteniyorsa aşağıdaki satır kullanılabilir.

[Benzersiz, Sıralama, Tekrar_Edenler] = unique(A,'stable')

Yukarıdaki satır çalıştırıldığında,

Benzersiz = [2 4 1 3 5 6]

Sıralama = [1 2 3 5 6 7]

Tekrar_Edenler = [1;2;3;2;4;5;6;1;4]

Vektörleri elde edilir “Sıralama” vektörü “Benzersiz” vektörü içinde tanımlanmış olan elemanların “A” vektöründeki sıra numaraları göstermektedir. “Tekrar_Edenler” vektörü ise “A” vektörünün benzersiz elemanları aynı numaralarla işaretlenmiştir. Bir başka deyişle “A” vektörünün 1. ve 8. elemanları, 2. ve 4. elemanları 5. ve 9. elemanları birbiriyle aynıdır.

Üzerinde çalışılan küme bir matris ise ve matrisin satırları birbiriyle kıyaslanarak benzersiz olan satırları bulunmak isteniyorsa “rows” deyimi kullanılmalıdır.

B= [2 3 4; 1 5 3; 2 3 5; 1 5 3; 2 3 7; 2 3 7]

[Benzersiz, Sıralama, Tekrar_Edenler] = unique(B,'stable','rows')

Benzersiz=[2 3 4; 1 5 3; 2 3 5; 2 3 7]

Sıralama= [1; 2; 3; 5]

Tekrar_Edenler= [1; 2; 3; 2; 4; 4]

Yukarıda tanımlanmış olan “B” matrisinin benzersiz olan satırları “Sıralama” vektöründe tanımlandığı gibi 1, 2, 3 ve 5 nolu satırlarıdır. “Tekrar_Edenler” vektöründe ise “B” vektörünün 2. satırının 4. satırıyla ve 5. satırının 5. satırıyla aynı olduğu görülmektedir.

Matlab Ortamında Temel Satır – Sütun Tanımlamaları ve Matris İşlemleri

Satır – Sütun Tanımlamaları

Matlab ortamı özellikle vektörler ve matrislerin kullanıldığı süreçlerde kolaylıklar sağlamaktadır. Vektör ve matrislerden bahsedildiğinde ise satır ve sütun kavramları en önemli unsurlardır. Matlab ortamında satırlar birbirinden “;” işareti ya da “enter” tuşu kullanılarak ayrılırlar. Sütunlar ise “,” ya da “space” tuşları kullanılarak ayrılır. Bu nedenle aşağıdaki her iki yazım şekli de doğrudur.

A=[1, 2, 3; 4, 5, 6]

A=[1 2 3

4 5 6]

Matlab yazılımı geliştirme süreçlerinde vektörler ve matrisler bütün olarak kullanıldıkları gibi işlevsel parçalara bölünerek de kullanılabilir. Örneğin yukarıda tanımlanan “A” vektörünün yalnızca 1. satırının bütün elemanları kullanılmak istendiğinde;

$A(1,:)$ tanımlaması kullanılabilir.

Benzer şekilde “A” tanımlı matrisinin yalnızca 2. sütununun bütün satırları kullanılmak istendiğinde;

$A(:,2)$ tanımlaması yapılabilir.

Bu tanımlamalar aralıklar halinde de yapılabilir. Örneğin “A” tanımlı matrisinin 2 ile 3 numaralı sütunlarının bütün satırları kullanılmak istendiğinde;

$A(:,2:3)$ tanımlaması yapılabilir.

Benzer şekilde aralık yerine özel tanımlanan sütunlar isteniyorsa buna uygun tanımlamalar yapılabilir. Örneğin “A” matrisinin 1 ve 3 numaralı sütunlarının yalnızca 2 numaralı satırda yer alan elemanları kullanılmak istendiğinde;

$A(2,[1\ 3])$ tanımlaması yapılabilir.

Yukarıdaki örneklerde de görüldüğü gibi matrisin isminde sonra açılan parantezler ile matris içinde bulunan elemanların yerleri tarif edilmektedir. Parantez içinde tanımlanan virgülden önceki kısım matrisin satır değişkeni, virgülden sonraki kısım ise sütun değişkenini tanımlamakta kullanılmaktadır.

Matrislerde toplama ve çıkarma

Matlab ortamında iki matrisin farkı ya da toplamı satır ve sütun sayısı aynı olan iki matris için doğrudan “+” ve “-” işaretleri kullanılarak gerçekleştirilir. Bu işaretler bir matrisin bütün elemanlarından tek bir sayı çıkartılmak ya da bütün elemanlarına tek bir sayı eklenmek istendiğinde de doğrudan kullanılabilir. Aşağıda bu işaretlerin kullanımına dair bazı örnekler verilmiştir.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} 3 & 4 & 5 \\ 1 & 3 & 2 \end{bmatrix}$$

$$C = 2$$

Yukarıdaki gibi satır ve sütun sayıları aynı olan A ve B matrisleri tanımlandıktan sonra toplama ve çıkarma işaretleri kullanıldığında aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

$$A + B = \begin{bmatrix} 4 & 6 & 8 \\ 5 & 8 & 8 \end{bmatrix}$$

$$A - B = \begin{bmatrix} -2 & -2 & -2 \\ -3 & 2 & 4 \end{bmatrix}$$

Benzer şekilde A matrisinden C sabit sayısının çıkartılması için “-” işareti kullanılabilir. B matrisine C sabit sayısının eklenmesi için de “+” işareti kullanılabilir. Bu iki durumda da C matrisinin satır ve sütun sayılarının A ve B matrislerinin satır ve sütun sayılarına eşit olmasına gerek yoktur.

$$A - C = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 2 & 3 & 4 \end{bmatrix}$$

$$B + C = \begin{bmatrix} 5 & 6 & 7 \\ 3 & 5 & 2 \end{bmatrix}$$

Matrislerde çarpma ve bölme

A x B matris çarpımının yapılabilmesi için, A matrisinin sütun sayısı ile B matrisinin satır sayısının aynı olması gerekmektedir. Bu koşulu sağlayan A ve B matrisleri için matris çarpımı “*” işareti kullanılarak gerçekleştirilir.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 5 \\ 6 & 7 \end{bmatrix}$$

$$A * B = \begin{bmatrix} 26 & 34 \\ 59 & 79 \end{bmatrix}$$

Matrislerde bölme işlemi yoktur fakat A / B işlemi için B matrisi tersi alınabilir bir kare matris olmak ve kare matrisin satır-sütun sayısının A matrisinin sütun sayısına eşit olması koşullarıyla bölme işlemi $A * B^{-1}$ şeklinde yapılabilir.

$$A = [1 \ 2 \ 3; 4 \ 5 \ 6]$$

$$B = [0 \ 2 \ 2; 4 \ 2 \ 2; 4 \ 8 \ 0]$$

B matrisinin tersi için B matrisinin üzerine “-1” yazmak yeterlidir.

$$B^{-1} = [-0.25 \ 0.25 \ 0; 0.125 \ -0.125 \ 0.125; 0.375 \ 0.125 \ -0.125]$$

Bu işlem matrisin devriğini hesaplayan “\” ile karıştırılmamalıdır.

$$B' = [0 \ 4 \ 4; 2 \ 2 \ 8; 2 \ 2 \ 0]$$

A matrisi B matrisinin tersi ile çarpılarak A / B matrisinin değeri hesaplanabilir.

$$A * (B^{-1}) = [1.125 \ 0.375 \ -0.125; 1.875 \ 1.125 \ -0.125]$$

Matlab bu işlemleri kısaltarak yukarda belirtilen koşulları sağlayan A ve B matrisleri için “/” işareti ile bölme işlemi yapılmasına da imkân sağlamaktadır.

$$A / B = [1.125 \ 0.375 \ -0.125; 1.875 \ 1.125 \ -0.125]$$

Herhangi bir A matrisinin bütün elemanlarının sabit bir B sayısı ile çarpılması ya da bölünebilmesi için “.” İşaretinin “*” veya “/” işaretlerinden önce kullanılması gerekmektedir. Bu sayede yapılacak işlemin matris bazında değil element bazında yapılacağı belirtilmektedir.

$$A = [1 \ 2 \ 3; 4 \ 5 \ 6]$$

$$B = 2$$

$$A .* B = [2 \ 4 \ 6; 8 \ 10 \ 12]$$

$$A ./ B = [0.5 \ 1 \ 1.5; 2 \ 2.5 \ 3]$$

Matlab Ortamında Sorgu İşlemleri

Matlab ortamında önceden belirlenmiş koşulların sağlanıp sağlanmadığının kontrol edilerek, istenilen koşul veya koşulların sağlanıp sağlanmamasına göre farklı işlem adımlarının takip edilmesi gereken durumlarda “if-elseif-else-end” deyimleri

kullanılmaktadır. Aşağıdaki örnekte molekül ağırlığı ve H/C değişkenlerinin aldığı değerlere göre ilgili molekülün hangi çözünürlük sınıfında yer alacağı “Savage ve Klein” yöntemine göre belirlenmektedir.

```

1  function [Sinif] = Sinif_Belirleme(MA, HC)
2
3  -   if (MA>=300 && HC>=1) || (MA<=300 && HC<=1)
4  -       Sinif='Asfalten';
5  -   elseif MA>300 && HC <1
6  -       Sinif='Kok';
7  -   elseif MA<300 && HC >1
8  -       Sinif='Malten';
9  -   end
10
11 - end

```

1 numaralı satırda “Sinif_Belirleme” adlı fonksiyonunun çıkış değişkeni olan “Sinif” ve giriş değişkenleri olan “MA” ve “HC” tanımlanmıştır. 11 numaralı satırda “Sinif_Belirleme” fonksiyonunun tanımlanmasının bittiğini belirten ”end” deyimi yer almaktadır.

3 numaralı satırda ise koşul sorgulama işlemleri başlatılmıştır. MA değerinin 300’den büyük ya da eşit ve HC değerinin 1’e eşit ya da daha büyük olduğu durumlarda “Sınıf” değişkeninin değeri “Asfalten” olarak tanımlanmıştır. Aynı şekilde MA değerinin 300’den küçük ya da eşit ve HC değerinin 1’den küçük ya da eşit olduğu durumlarda “Sınıf” değişkeninin değeri “Asfalten” olarak tanımlanmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken “&&” ve “||” işleçleridir. “&&” işleci mantıksal sorgulamalarda “ve” deyimi, “||” işleci mantıksal sorgulamalarda “veya” deyimi olarak kullanılmaktadır.

5 numaralı satırda MA değerinin 300 den büyük ve HC değerinin 1’den küçük olması durumunda “Sinif” değişkeni olarak “Kok” tanımı yapılmıştır. 7 numaralı satırda da benzer şekilde MA değerinin 300’den küçük ve HC değerinin 1’den büyük olduğu durumlarda “Sinif” değişkeni “Malten” olarak tanımlanmıştır.

Matlab Ortamında Sık Kullanılan Koşul Tanımlamaları

Bütün programlama dillerinde olduğu gibi koşul tanımlamaları Matlab ortamında da kullanılmaktadır. Kıyaslamalar uygun işleçler kullanılarak yapılabildiği gibi kullanılan

programlama diline özel olarak tanımlanmış deyimler kullanılarak da yapılabilir. İki değişkenin birbiri ile kıyaslanması ve kıyaslama işleminin sonucuna göre uygun işlem adımlarının takip edilmesi amacıyla sıklıkla kullanılan koşul tanımlamaları aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

İşleç veya Deyim	Açıklama	Çıktı
==	İki değişkenin sayısal değerlerinin birbiri ile eşit mi olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
~=	İki değişkenin sayısal değerlerinin birbirinden farklı mı olduğunu sorgular	Doğru ise:0 Yanlış ise:1
>	İlk değişkenin ikinci değişkenden büyük mü olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
<	İlk değişkenin ikinci değişkenden küçük mü olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
<=	İlk değişkenin ikinci değişkenden küçük veya eşit mi olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
>=	İlk değişkenin ikinci değişkenden büyük veya eşit mi olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
isscalar()	Değişkenin bir sayı mı olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
isempty()	Değişkenin boş kümemi olduğunu sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
all()	Değişkenin bütün elemanlarının tanımlanan koşulu sağlayıp sağlamadığını sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0
any()	Değişkenin tanımlanan koşulu sağlayan elemanlarının varlığını sorgular	Doğru ise:1 Yanlış ise:0

A=[3 1 5 7]

Yukarıda tanımlanan A vektörü için aşağıda bazı koşul sorgulamaları yapılmıştır.

A(1,1)==3

Yukarıdaki sorgunun çıktısı, A vektörünün 1. satır 1. sütunda yer alan 3 değeri sorgulanan 3 değerine eşit olduğu için 1'dir.

A(1,2)~=1

Yukarıdaki sorgunun çıktısı, A vektörünün 1. satır 2. sütunda yer alan 1 değeri sorgulanan 1 değerine eşit olduğu için 0'dır.

A(1,3)<6

Yukarıdaki sorgunun çıktısı, A vektörünün 1. satır 3. sütunda yer alan 5 değeri sorgulanan 6 değerinden küçük olduğu için 1'dir.

$A(1,4) < 4$

Yukarıdaki sorgunun çıktısı, A vektörünün 1. satır 4. sütunda yer alan 7 değeri sorgulanan 4 değerinden büyük olduğu için 0'dır.

$\text{all}(A) > 0$

Yukarıdaki sorgunun çıktısı, A vektörünün bütün elemanlarının sayısal değerleri 0'dan büyük olduğu için 1'dir.

$\text{any}(A) < 0$

Yukarıdaki sorgunun çıktısı, A vektörünün hiçbir elemanının sayısal değerleri 0'dan küçük olmadığı için 0'dır.

Matlab Ortamında Sık Kullanılan Döngü Çeşitleri

For Döngüsü

Belirlenen bir ya da daha fazla sayıdaki işlem adımlarının, birden fazla sayıda çalıştırılmasını gerektiren durumlarda kullanılan “for” döngüsü en temel döngü biçimidir. Bu döngü de tanımlanan sayı ya da aralıkta yer alan sayılar döngünün indis değeri olacak şekilde, döngü içinde kalan satırlar çalıştırılır. Döngüler iç içe olacak biçimde de tanımlanabilirler.

```

1 -   Tablo=zeros(10,10);
2 -
3 -   for i=1:10
4 -       for j=1:10
5 -           Tablo(i,j) =i*j;
6 -       end
7 -   end

```

Yukarıda verilen örnek yazılımın 1 numaralı satırında 10 satır ve 10 sütundan oluşan bir sıfırlar matrisi tanımlanmıştır. 3 numaralı satırda en dıştaki döngü tanımlanmıştır. Bu döngünün indis değişkeni “i” olarak belirlenmiştir. 4 numaralı satırda ise ilk döngü içerisinde yer alan 2. bir döngü tanımlanmıştır. Tanımlanan 2. döngünün indis değişkeni “j” olarak belirlenmiştir. 5 numaralı satırda ise “Tablo” değişkeninin “i” indis numarasına sahip olan satır ve “j” indis numarasına sahip olan sütununda yer alan elemanın sayısal

değeri olarak “i” ve “j” indislerinin çarpım değerleri tanımlanmıştır. Yazılım çalıştırıldığında öncelikle en dışta yer alan ilk döngünün indis numarasını (i) 1 olarak atayacaktır. İlk döngü devam ederken devreye giren ikinci döngünün indis değeri (j) 1 olarak atanacaktır. Bu sayede 5 numaralı satır çalıştırıldığında “Tablo” değişkeninin 1. satır ve 1. sütununda yer alan eleman bu iki indis değerinin çarpımı (1) olarak değiştirilecektir. Döngülerin yapısı içten dışa doğru olduğu için, ilk döngünün indis değeri (i) değişmezken, iç döngünün indis değeri (j) 10 sayısına eşit olana kadar birer arttırılacak ve 5. Satır sürekli tekrarlanacaktır. İç döngü devam ederken, “Tablo” değişkeninin 1. satırının, sırasıyla bütün sütunlarına, iç döngü değerinin (j) dış döngü değeri (i) ile çarpımları yazılacaktır. İç döngü tamamlandığında, dış döngünün indis değeri (i) değeri bir arttırılarak 2 değerine eşit olacak ve iç döngü tekrar başlatılacaktır. Bu sayede satır ve sütun numarası değerlerinin çarpımından elde edilen bir “Tablo” matrisi yazılımın çıktısını oluşturacaktır.

Tablo =

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
6	12	18	24	30	36	42	48	54	60
7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
8	16	24	32	40	48	56	64	72	80
9	18	27	36	45	54	63	72	81	90
10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

While Döngüsü

Bu döngü çeşidi ise genellikle indis değişkeninin sınır değerlerinin ön görülemediği durumlarda kullanılmaktadır. Döngünün sonlanması için tanımlanan sorgu değerinin 0 olması gerekmektedir. Bir başka deyişle döngünün devam etmesini sağlayan koşul ortadan kalkıncaya kadar döngüye devam edilir.

```

1 - Deger=5;
2 - Sayac=0;
3 - while Deger < 100000
4 -     Deger = Deger*5;
5 -     Sayac=Sayac+1;
6 - end

```

Yukarıdaki örnek yazılımda “Değer” değişkeni ve “Sayaç” değişkeninin başlangıç değerleri sırasıyla 5 ve 0 olarak tanımlanmıştır. 3 ile 6 satırları arasındaki “while” döngüsü ile “Değer” değişkeninin sayısal değeri, ilk değeri olan 5 ile çarpılarak “Değer” değişkeni tekrar tanımlanmıştır. Her bir döngü de “Sayaç” değişkeninin değeri de 1 arttırılmıştır. Döngü için tanımlanan koşul yani “Değer” değişkeninin sayısal değerinin 100000’den büyük olma koşulu sürdükçe döngü içerisinde yer alan satırlar tekrarlanacaktır. Döngü 8 basamak ilerledikten sonra “Değer” değişkeni 390625 olacaktır ve tanımlanan döngü devam koşulu geçerliliğini kaybedecek ve sonlanacaktır.

Ayrıca döngü içerisinde sorgu yapılarak da döngü sonlandırılabilir ya da devam ettirilebilir.

```

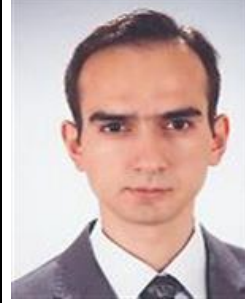
1 -   Deger=5;
2 -   Sayac=0;
3 -   while 1
4 -       Deger = Deger*5;
5 -       Sayac=Sayac+1;
6 -
7 -       if Deger < 100000
8 -           continue
9 -       else
10 -          break
11 -       end
12 -   end
13 -

```

Yukarıda verilen örnek yazılımda her adımda hesaplanan “Değer” değişkenine sorgu yapılarak 100000’den küçük olduğu durumlarda “continue” deyimi ile döngü devam ettirilmiş, 100000 değerinden büyük bir değere sahip olduğunda da döngü “break” deyimi ile sonlandırılmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Celal Utku Deniz
Doğum Yeri	Giresun
Doğum Tarihi	25.06.1985
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	0507 948 28 56
E-Posta Adresi	celalutku@gmail.com
Web Adresi	http://www.utkudeniz.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Gazi Üniversitesi
Fakülte	Çorum Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2007

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı
Mezuniyet Tarihi	2010

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Programı
Mezuniyet Tarihi	2017

Makale ve Bildiriler	
Deniz C.U., Akmaz S., Madhuranthakam M.R. , Elkamel A., Yaşar M., "Modeling Approach for Prediction of Pyrolysis Products of Asphaltenes", 10th European Congress of Chemical Engineering, Nice, FRANSA, 30 Eylül - 1 Ekim 2015, pp.1-1	