

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BENZİN TANKLARINDAN HAFİF HİDROKARBONLARIN BUHARLAŞMA
ORANINI AZALTMAK İÇİN ÇEVRE DOSTU VE DÜŞÜK MALİYETLİ
ORGANİK BİLEŞİK SENTEZLENMESİ**

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

TEMMUZ 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BENZİN TANKLARINDAN HAFİF HİDROKARBONLARIN BUHARLAŞMA
ORANINI AZALTMAK İÇİN ÇEVRE DOSTU VE DÜŞÜK MALİYETLİ
ORGANİK BİLEŞİK SENTEZLENMESİ**

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

TEMMUZ 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZİN TANKLARINDAN HAFİF HİDROKARBONLARIN BUHARLAŞMA
ORANINI AZALTMAK İÇİN ÇEVRE DOSTU VE DÜŞÜK MALİYETLİ
ORGANİK BİLEŞİK SENTEZLENMESİ**

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 26/07/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR (Danışman)

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

ÖZET

BENZİN TANKLARINDAN HAFİF HİDROKARBONLARIN BUHARLAŞMA ORANINI AZALTMAK İÇİN ÇEVRE DOSTU VE DÜŞÜK MALİYETLİ ORGANİK BİLEŞİK SENTEZLENMESİ

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Eş Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Marwan Mohammed Farhan DHIAB AL-OBAIDI

Temmuz 2021; 48 sayfa

Rezervuar ve benzin tanklarından hafif hidrokarbonların buharlaşması, herhangi bir sıcaklıkta ve tüm çevre koşullarında meydana geldiği için hidrokarbon buharlaşmasının azalmasını kontrol etmek oldukça önemlidir. Söz konusu buharlaşma çevreyi kirletir, çalışanların ve toplumun sağlığını, fiziksel ve kimyasal özellikler açısından benzinin kalitesini ve ülke ekonomisini etkilemektedir. Bu nedenle benzin hidrokarbonlarının buharlaşma hızının azaltılması için etkili çözüm yolları aranmaktadır. Bu tez çalışmasında, benzin tanklarında hafif hidrokarbonların buharlaşma oranını azaltmak için yeni bir yöntem olarak yer değiştirme tepkimesi uygulanarak, KOH ve EDTA kullanılarak farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) dört organik bileşik (OB) hazırlanmıştır. Elde edilen OBler kendi tasarımı olan buhar basıncı ölçer haznesinde benzin ile beraber uygulanmış ve doymuş buhar basınçları ölçülmüştür. Testler sonunda her bir OB için optimum konsantrasyon, buharbasıncını azaltma yüzdesi ve tank içinde benzinin çekme-ekleme işlemleri sırasındaki etkili kalış süresi belirlenmiştir. Buna göre yüksek oktanlı (95 oktan) benzin içeren tank içine bir defa OB I, II, III ve IV bileşiklerinin ilave edilmesi durumunda tank içinden hafif hidrokarbonların buharlaşma oranlarının sırasıyla %71.8, 73.6, 75.6 ve 77.1 olduğu görülmüştür. OBlerin (I, II, III ve IV) optimum konsantrasyonlarda (1, 3, 4 ve 2 mg/kg) tanklara ilave edildikten sonra benzinin çıkarma-ekleme işlemleri sırasındaki etkinliklerinin sırasıyla 21, 19, 23 ve 27 kez devam ettiği görülmüştür. Elde edilen bulgulara göre OB-IV bileşiği en etkili bileşik olarak belirlenmiştir. OBlerin tank içindeki konsantrasyonları benzin, ham petrol ve türevlerinin kimyasal özelliklerini etkilemeyen düzeyde olup, hafif hidrokarbonların buharlaşma oranını azaltacak yüzey etkisine sahiptir.

ANAHTAR KELİMELEER: Buharlaşma kayıpları, doymuş buhar basıncı, hafif hidrokarbonlar, yüzey aktif organik bileşikler

JÜRİ: Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

ABSTRACT

ECO-FRIENDLY AND LOW COST ORGANIC COMPOUND SYNTHESIS TO REDUCE THE EVAPORATION OF LIGHT HYDROCARBONS FROM GASOLINE TANKS

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI

Master Thesis, Environmental Engineerig

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Co-Adviser: Assist. Prof. Dr. Marwan Mohammed Farhan DHIAB AL-OBAIDI

July 2021; 48 pp

Evaporation of light hydrocarbons from reservoirs and gasoline tanks occurs at any temperature and under all environmental conditions, therefore it is very important to control the reduction of hydrocarbon evaporation. This evaporation pollutes the environment, affects the health of employees and society, the quality of gasoline in terms of physical and chemical properties, and the economy of the country. For these reasons, effective solutions are sought to reduce the evaporation rate of gasoline hydrocarbons. In this thesis, by applying displacement reaction as a new method to reduce the evaporation rate of light hydrocarbons in gasoline tanks, four organic compounds (OC) in different ratios (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) using KOH and EDTA. has been prepared. Synthesized OCs were applied together with gasoline in the vapor pressuremeter chamber of our own design and saturated vapor pressures were measured. At the end of the tests, the optimum concentration, percentage of vapor pressure reduction and the effective residence time of the gasoline in the tank during the withdrawal-addition processes were determined for each OC. Accordingly, when OC I, II, III and IV compounds were added to the tank containing high octane (95 octane) gasoline, the evaporation rates of light hydrocarbons from the tank were 71.8%, 73.6, 75.6 and 77.1 percent, respectively. After adding OCs (I, II, III and IV) to the tanks at optimum concentrations (1, 3, 4 and 2 mg/kg), it was observed that the efficiency of the gasoline during the subtraction-addition processes continued 21, 19, 23 and 27 times, respectively. According to the findings, OC-IV compound was determined as the most effective compound. The concentration of OCs in the tank is at a level that does not affect the chemical properties of gasoline, crude oil and its derivatives, and has a surface effect that will reduce the evaporation rate of light hydrocarbons.

KEYWORDS: Evaporation losses, saturated vapor pressure, light hydrocarbons, surface-active organic compounds.

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

ÖNSÖZ

Öncelikle Allah'a sonra Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı Türkiye Burslarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip, laboratuarda tüm koşullardan faydalanmamı sağlayan, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen danışman hocam saygıdeğer Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR ve Irak-Anbar Üniversitesi Uygulamalı Kimya Bölümü öğretim üyesi eş danışmanım Dr.Öğr. Üyesi Marwan Mohammed Farhan DHIAB AL-OBAIDI'ye teşekkür ederim.

Akdeniz Üniversitesi'ndeki yüksek lisans eğitimim boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her daim desteğini yanımda hissettiğim sevgili Eşim'e ve her şeyden önemlisi bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGEELER VE KISATMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Ham Petrol	3
2.2. Ham Petrolün Sınıflandırılması	3
2.2.1. Kimyasal sınıflandırma	3
2.2.2. Fiziksel sınıflandırma	4
2.3. Yakıt Kalitesini İyileştirmek İçin Kullanılan Yöntemler	4
2.4. Benzin	5
2.5. Buharlaştırma	6
2.5.1. Akaryakıt depolama ve akaryakıt istasyonlarında transfer sırasında hidrokarbon salınımı	7
2.5.2. Buhar yakıt salınımları	10
2.5.3. Batı Sibiryah sahalarındaki hafif hidrokarbonlar	10
2.5.4. Irak sahalarında hafif hidrokarbon kaybı	11
2.6. Petrol Hidrokarbonlarının Benzin İstasyonlarından ve Büyük Tanklardan Buharlaştırmasının İnsan, Çevre ve Ekonomi Üzerindeki Olumsuz Etkileri ve Riskleri ..	11
2.7. Tanklardan Petrol Ürünleri Kayıplarını Azaltma Yöntemleri	15

2.8. Petrol Tankları	16
2.8.1. Depolama tankları	16
2.8.2. Tank türleri.....	16
2.9. Hafif Hidrokarbonların Kaybını Azaltmanın Bir Yolu Olarak Yüzeylerin Uygulanması İçin Teorik Gerekçe	19
2.9.1. Benzinden hafif hidrokarbonların kaybı	19
2.9.2. Benzin buhar basıncını düşürme imkanı	19
2.10. Sorunun Objektifliği	20
2.11. Literatür Özeti	21
2.12. Çalışmanın Temel Hedefleri	22
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Kullanılan Kimyasallar	23
3.2. Kullanılan Cihazlar	23
3.2.1. Doymuş buhar basıncı ölçüm cihazı	23
3.2.2. Su banyosu	23
3.3.3. Hassas terazi.....	23
3.3. Kullanılan Benzin	24
3.4. Organik Bileşiğin Hazırlanması.....	25
3.5. Doymuş Buhar Basıncı Ölçümü	26
3.6. Tank İçindeki Benzin Miktarının Değişim Sayısına Bağlı Olarak Organik Bileşiğin Etkinliğinin Belirlenmesi.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Organik Bileşiklerin Hazırlanma Mekanizması.....	27
4.2. Organik Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	28

4.3. Organik Bileşiklerin Tank İçinde Kullanılacak En Uygun Konsantrasyonunun Belirlenmesi	29
4.4. Tank İçindeki Benzin Miktarının Değişim Sayısına Bağlı Olarak Organik Bileşiğin Etkinliğinin Belirlenmesi.....	32
5- SONUÇLAR	39
6. KAYNAKLAR	40
7. EKLER.....	48

ÖZGEÇMİŞ

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum (Benzin Tanklarından Hafif Hidrokarbonların Buharlaşma Oranını Azaltmak İçin Çevre Dostu ve Düşük Maliyetli Organik Bileşik Sentezlenmesi) adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

26/07/2021

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI

SİMGEELER VE KISATMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
<	: Daha az
>	: Daha fazla
°C	: Santigrat derece
L	: Litre
kg/m ³	: Kilogram metreküp
Dk	: Dakika
Ppb	: Parts per bilion
Ppm	: Parts per million
M	: Metre
µg/m ³	: Mikrogram metreküp
mg/m ³	: Miligram metreküp
Ibmol	: Birim hacim başına mol
g/mol	: Gram/Mol
K	: Kelvin
J/mol. K	: Joule/mol/kelvin
Kpa	: Kilo paskal
mg/kg	: Miligram kilogram
ml	: Mililitre

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
API	: Amerikan Petrol Enstitüsü
MTBE	: Metil tert-butil eter
BTEX	: Benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen
VOCs	: Uçucu organik bileşikler
IARC	: Uluslararası kanser araştırma ajansı
U.S. EPA	: Birleşik devletler çevre koruma ajansı
MDS	: Miyelodisplastik sendrom
HAPs	: Tehlikeli hava kirleticiler
GHG	: Sera gazı
HC	: Hidrokarbon
UST	: Yer altı depolama tankı
LPG	: Sıvı petrol gazı
EVOH	: Etilen-vinil alkol
EPA	: Çevreyi koruma ajansı
IRIS	: Entegre risk bilgi sistemi
REL	: Önerilen maruz kalma sınırı
RVP	: Reid buhar basıncı
Gal	: Galon
EERC	: Enerji ve Çevre Araştırma Merkezi
NIOSH	: Ulusal mesleki güvenlik ve sağlık enstitüsü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yanmamış yakıt salınımlarının doğada izlediği yollar	9
Şekil 2.2. Yağ tank türleri (AL-janabi 2019).....	18
Şekil 3.1. Buhar basıncı ölçüm cihazı (a) ve su banyosu içindeki görünümü (b)	23
Şekil 3.2. Hazırlanan organik bileşiklerin görünümü	25
Şekil 4.1. Hazırlanan tek başlı (1:1, a), çift başlı (1:2, b), üç başlı (1:3, c) ve dört başlı (1:4, d) organik bileşiklerin yapısı.....	27
Şekil 4.2. OB-IV bileşiğine ait IR analiz sonucu.....	28
Şekil 4.3. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-I (1:1 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı	33
Şekil 4.4. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-II (1:2 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı	34
Şekil 4.5. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-III (1:3 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı	35
Şekil 4.6. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-IV (1:4 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yıllık benzin tüketimi (Statistics Canada 2009; Khalif 2009).....	8
Çizelge 2.2. 2009'da benzin istasyonlarında buharlaşmalı benzin çıkışı (Statistics Canada 2009)	8
Çizelge 2.3. Petrol kayıplarının kaynakları.....	9
Çizelge 2.4. Irak sahalarındaki rezervuarlarda hafif hidrokarbon kaybı	11
Çizelge 3.1. Kurşunsuz benzinin (95 oktan) içindekiler ve bileşenleri (Anonim 1)	24
Çizelge 3.2. Kurşunsuz benzinin (95 oktan) fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim 1)...	25
Çizelge 4.1. OB-IV bileşiğine ait IR analiz sonucunun değerlendirilmesi.....	28
Çizelge 4.2. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:1 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi.....	29
Çizelge 4.3. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:2 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi.....	30
Çizelge 4.4. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:3 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi.....	30
Çizelge 4.5. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:4 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi.....	31

1. GİRİŞ

Petrol hidrokarbonlarının buharlaşma olayı, sıvının bir kısmının buhara dönüşerek ortam sıcaklığında ve basıncında atmosfere yayıldığı doğal bir olaydır. Hidrokarbon buharlaşması herhangi bir sıcaklıkta ve tüm çevresel koşullarda meydana gelebildiğinden ve hidrokarbon buharlaşmasının tam kontrolünü sağlamak mümkün olmadığından, önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla beraber hidrokarbon buharlaşması çevreyi kirletir, ham petrolün kalitesini önemli ölçüde etkiler ve ekonomik olarak finansal bir yük getirmektedir. Söz konusu nedenlerden dolayı buharlaşmayı azaltma süreci çok önemlidir (Alhaj vd. 2014).

Akaryakıt istasyonları ve büyük petrol türevi depo sahiplerinin ekonomik kayıplarının ve sebep oldukları çevresel kirliliklerin temelinde tanklardan petrol türevlerinin buharlaşma kayıplarının tamamen ortadan kaldırılamaması yatmaktadır. Kentsel alanlarda, buharlaşma yoluyla benzini kaybetmenin olumsuz sonuçları, birçok sakinin yaşadığı konut ve ticari mahallelerdeki benzin istasyonlarının yoğun varlığı nedeniyle daha da kötüleşmektedir. Buharlaşmadan dolayı benzin kaybı, aynı zamanda kalitesinde bir bozulmaya, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişiklikler nedeniyle aracı çalıştırırken spesifik tüketimde bir artışa neden olmaktadır. Hafif hidrokarbonları yakalamak için özel olarak tasarlanmış tanklar ve sistemlerin yanı sıra buharlaşma yoluyla benzin ve petrol ürünleri kaybını azaltmak için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Bu sistemlerin en önemli dezavantajları karmaşık yapıda olmaları ve büyük hacimlerdeki tasarımlarıdır. Bu nedenle, buharlaşma yoluyla benzin kaybının azaltılması, yakıtların ve enerji kaynaklarının akılcı kullanımında ve çevresel etkinin azaltılmasında kritik bir faktördür (Sharov vd. 2014).

Benzin hidrokarbonlarının ve petrol ürünlerinin buharlaşması, araçların yakıt ikmali, tankların doldurulması sırasında, yakıt depolama döneminde, rafinaj sırasında, ticari taşıma ve nakliye sırasında meydana gelir. Rafinerilerde veya rezervuar ve tanker sahalarında, sabit güverte tankları, harici yüzer tanklar vb. gibi büyük miktarlarda ham petrol ve türev petrol ürünleri nakliye öncesinde geçici olarak depolanır. Depolama tankları, başta petrol rafinerisi fabrikaları ve petrokimya sanayi olmak üzere birçok endüstriyel tesiste yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok farklı petrol ürününü depolamak için kullanılırlar. Farklı boyutlarda dizayn edilebilirler ve depolanan ürünler hammadde bitmiş ürünlere, gazlardan sıvılara, katı ve karışımlara kadar çeşitlilik göstermektedir. Hem yer üstünde hem de yer altında inşa edilebilen çeşitli depolama tankları vardır. Bunların tümünde büyük miktarda buharlaşma olmakla birlikte enerji israfına ve çevre kirliliğine neden olurlar. Petrol türevi hidrokarbonların buharlaşmasından kaynaklanan ekonomik kayıplar her yıl milyonlarca doları bulmaktadır. Irak, ABD ve Kanada'da yapılan çalışmalarda benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasının 450 galon başına 1,6 - 2,5 L arasında değiştiği rapor edilmiştir (Statistics Canada 2009; Alhaj vd. 2014; Yang vd. 2015).

Benzin, Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından grup 1 kanserojen olarak araştırma için sınıflandırılmış, endişe verici bir kimyasaldır. Benzin, küresel ısınmayı artırarak iklim değişikliği üzerinde oluşturduğu

olumsuz etkilerinin yanı sıra canlılarda lösemi riskini artırmakta, solunum ve sinir sistemini etkilemektedir (Hamlat vd. 2001; Smith 2010).

Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasıyla oluşan uçucu organik bileşiklerin emisyonları, ozon kirliliğine yol açmakta, dolayısıyla insan sağlığına ve çevreye zararlı etkiler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle benzin hidrokarbon buharlaşmasının azaltılmasının etkili bir şekilde kontrol edilmesi amacıyla çalışmalar yürütülmektedir. 1970'lerden bu yana, hidrokarbon buharlaşmasını azaltmak amacıyla yüksek teknolojik özelliklere sahip ve yüksek maliyetle üretilmiş tank tasarımları kullanılarak sınırlı sonuçlarla büyük ölçekte incelenmiştir. Mevcut durumda, deneysel araştırmaların çoğu, benzinin buharlaşmasının statik durumuna ve zaman içindeki buharlaşma oranındaki değişime odaklanmıştır. Benzin buharlaşmasının dinamik sürecinden dolayı ve buharlaşma oranını deneysel olarak belirlemek güç olduğundan araştırmaların çoğu sayısal yöntemler üzerinden devam etmektedir (Okamoto vd. 2009; Zhu vd. 2012).

Türkiye'de benzin istasyonları her il, ilçe ve yerleşim yerlerinin yakınında bulunmakta olup, söz konusu istasyonların yakınlığında toplu konutlar, okullar, hastaneler, marketler, devlet ve özel kurumlar bulunmaktadır. Her istasyonun benzin, dizel ve gaz için birkaç tankı vardır. Sonuç olarak, hidrokarbonların buharlaşması havayı kirletir ve istasyonlarda çalışan kişilere, yoldan geçenlere, konutlarda yaşayan insanlara, okullardaki öğrencilere vb. sağlık zararlarına neden olur. Bu istasyonlar aynı zamanda şehirlerarası yollarda da bulunmaktadır. Genel olarak bu servis istasyonları önemlidir ve sayıları azaltılamaz veya iptal edilemez. Türkiye'de, son zamanlarda petrol arama sahalarında kayda değer bir gelişme yaşanmıştır. Bu durum Türkiye'nin depolama, nakliye ve dağıtım amaçlı tank ve tanklara büyük bir ihtiyaç duyacağı anlamına gelmektedir. Ayrıca Türkiye'nin Irak ile petrol ihraç eden ülkenin geri kalanı arasında petrolün taşınması ve ihracatı için Avrupa ve yabancı ülkelere bir bağlantı olduğunu de unutmamalıyız. Bu nedenle, bu büyük miktarlardaki buharlaşma oranını azaltmak için yüksek teknolojiye sahip ve pahalı tanklara ihtiyaç vardır. Araştırmamızda akaryakıt istasyonları ve sahalarında çevreyi ve çalışanların sağlığını ve insan sağlığını korumak, petrol türevlerinin kalitesini korumak ve ülke ekonomisini korumak için (EDTA ile %10 KOH)'den hazırlanmış organik bir bileşik kullandık. Bu bileşik, ucuzluğu ve buharlaşma oranlarını mümkün olan en aza indirmedeki etkinliği ile bilinir. Ayrıca çalışanların ve insanların sağlığına, benzinin kalitesine ve özelliklerine, çevreye ve petrol türevlerine zararlı olmadığı kabul edilmektedir. Ana amacımız, benzin buharlaşmasından hafif hidrokarbonların kaybını azaltmak için düşük maliyetli, hızlı uygulanabilir, çevre dostu bir yöntemle ulaşmak ve benzinin kalitesini korumaktır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Ham Petrol

Petrol, ülke ekonomisinin bel kemiğidir. Petrol rezervleri ve üretimi dünya ülkelerinin ekonomisi olarak kabul edilmektedir. Ham petrol, organik ve organik olmayan bileşiklerin bir karışımından oluşan koyu bir sıvıdır. Bazik hidrokarbonları $C_1 - C_{64}$ ve buharlaşabilen hafif hidrokarbonlar içeren organik ve organik olmayan bileşiklerin petrolün ana bileşenidir. $C_1 - C_6$. Ham petrol, bir grup farklı hidrokarbon grubundan oluşur. Bunlar aromatik, nafta ve parafin bileşiklerini içerir ve her biri ayrı düzeneklere sahiptir. Ham petrolün karbon-karbon yapısının bileşimi ve uzunluğu, ülkeden ülkeye ve hatta aynı ülke içinde, farklı alanlar arasında farklılık gösterir. *Petroleum*, petro ve jeolojik dünya olmak üzere iki heceden oluşan Latince bir kelimedir. Agricola leum, kaya yağı anlamında kullanıyordu. Bu kelime ilk kez 1564 yılında kullanılmıştır. Dünyanın farklı bir yerinde farklı nitelik ve yapılarda petrol bulunmaktadır. Yeryüzüne yakın pürüzlü bölgede birçok uçucu bileşenin kaybolması nedeniyle çıkarılan petrolün kalitesi yetersizdir, ancak ek maliyetlerle daha derin bölgelere inildiğinde yüksek kaliteli petrole ulaşılmaktadır (Farhan 2015).

Ham petrol, depolama tanklarında ortam sıcaklığında ve basıncında daha hafif bileşenlerin C_3, C_4 buharlaşabildiği çeşitli hidrokarbonlardan oluşur. Buharlaşan malzemeler genellikle atmosfere salınarak çevre kirliliğine neden olur ve ham petrolün kalitesini düşürür. Petrolün ekonomik önemi ve hava kirliliğindeki standartları sınırlandırdığı düşünüldüğünde, buharlaşma kayıplarındaki herhangi bir azalma önemli pratik değerlere sahiptir. Hava kirliliğindeki artışla birlikte, tüm petrol üreticisi ülkeler, depolama sırasında petrol tanklarını ve türevlerini sürekli iyileştirerek petrolden hafif hidrokarbonların buharlaşma oranlarını azaltmaya çalışmakta ve belirli kirleticilerin emisyonunu azaltmak için depolama tanklarında kontroller gerektirmektedir (Farzaneh-God vd. 2011).

2.2. Ham Petrolün Sınıflandırılması

Ham petrol türlerine göre kimyasal ve fiziksel sınıflandırma şeklinde ikiye ayrılır.

2.2.1. Kimyasal sınıflandırma

Petrol kimyasal açıdan parafinik (C_nH_{2n+2}), Naftenik (C_nH_{2n}) ve aromatik ($C_{4n+2}H_{4n+2}$) olarak sınıflandırılabilir. Ham petrol, çok çeşitli fiziksel özelliklere sahip birçok farklı kimyasal sınıftan binlerce bileşiği içeren karmaşık bir karışımdır (Boehm vd. 1997). Ham petrolün kimyasal bileşimi, özelliklerine bağlı olarak genel olarak dört kategoriye ayrılır. Bunlar doymuş hidrokarbonları, aromatik bileşikler, reçineleri ve asfaltı içerir. Doymuş hidrokarbonlar, düz hatlı alkanlar (oktan) parafin (metan ve propan) gibi bileşiklerdir ve nafta halkaları en basit hidrokarbonlar ve ham petrolün daha hafif kısmıdır. Hidrokarbon aromatikleri, benzin, naftalin ve antrasen ve türevleri gibi mono, ikili veya polisiklik olabilir (Speight 2004). Ham petrol de özgül ağırlık değerine göre yoğunluğa bağlı

olarak hafif, orta ve ağır olarak sınıflandırılır (Board ve National Research Council 2005). Yoğunluğu, ham petroldeki çeşitli bileşenlerin konsantrasyonuna tahsis edilir. Hafif olan yağ, çoğunlukla doymuş hidrokarbonlar ve daha az moleküler ağırlıklı aromatik içerirken, orta ve ağır yağlar büyük oranda aromatikler, reçineler ve havzalar içerir. Ayrıca, yüksek kükürt içeren (ağırlıkça %1'den fazla kükürt) ham yağlar "asit" iken, %1'den az kükürt içerenler "tatlandırıcı" olarak kabul edilir (Lyons ve Plisga 2011).

2.2.2. Fiziksel sınıflandırma

Petrol, ağır ve hafif olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma petrolün yoğunluğuna bağlıdır. API derecesi (Amerikan Petrol Enstitüsü), petrol yoğunluğu tarafından desteklenen yaygın bir ölçüm olup, örneğin API artarsa, viskozite azalır. Genellikle API derecesinin artması, ham petrolün gaz yağı üretmek için kolayca işlenebilen uçucu hidrokarbon parafinli yüksek seviyelerde nafta içerdiği anlamına gelir ve bu ham petrol hafiftir. Ağır ham petrol daha viskozdur, yüksek kaynama noktalarına, yoğunluklara ve daha az API derecesine sahiptir ve genellikle aromatik bakımından zengindir ve sülfür, nitrojen ve oksijen içeren hidrokarbonlar içeren asfalt ve heterojen halkalar gibi diğer maddelerden daha fazlasını içermeye eğilimindedir. Ağır ve hafif yağı ayırt edebilen sırasıyla $28 < \text{API} > 33$ 'tür (Dickson ve Udoessien 2012). Ham yağ, kaliteye olan etkisinden dolayı kükürt içeriğine göre de sınıflandırılabilir. %0.5'ten az düşük içeriğe sahip türler ve yaklaşık %0.5 - 4 olan diğer türler de vardır. Bunlar dünyada yaygın olan türlerdir. Ayrıca %4 - 7 arasında yüksek sülfür içeriğine sahip bazı ağır türler de vardır (Nelson 2018).

2.3. Yakıt Kalitesini İyileştirmek İçin Kullanılan Yöntemler

Yakıtlar, tarihsel olarak, bazılarının maruz kalan kişilerde morbidite ve mortaliteye katkıda bulunduğu belgelenen önemli zararlı kimyasal fraksiyonları içeriyordu. Tarihsel olarak yakıtların rafine edildiği ham petrol, zaten benzin gibi toksik kimyasallar içermektedir (CDC 2015). Vuruntu önleyici maddeler ve oksijenat içeren yakıt katkı maddeleri de tarihsel olarak bir sağlık sorunu olmuştur. Yakıt bileşimi, öncelikle çevre ve sağlıkla ilgili endişeler nedeniyle zaman içinde değişmiştir (Nadim 2001). Yakıt bileşimi ayrıca coğrafi konuma ve yakıt türüne de bağlıdır (örneğin, geleneksel ve yeniden formüle edilmiş benzine karşı) (Weaver vd. 2010). 1920'lerde, karsinogenisitesi nedeniyle eklenen benzenin yerine geçmek için vuruntu önleyici bir ajan olarak benzine kurşun eklenmişti (Needleman 2000). Kurşunun çevreye büyük ölçüde salınması ve nörotoksisitesi nedeniyle (Grandjean 2006) kurşun, 1970'lerde metil tert-butil eter (MTBE) dahil olmak üzere daha az toksik vuruntu önleyici maddelerle değiştirildi (Thomas 1995). Yer seviyesinde ozon oluşumunu ve bununla ilişkili solunum sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri (EIA 2015) azaltmak için, benzine oksijenat eklenerek 1990'larda daha temiz yakıt yakılması aranmıştır. Bu, oksijenat gibi davranan MTBE konsantrasyonlarının artırılmasıyla başarılmıştır (Nadim 2001). Bununla birlikte, MTBE'nin yanlılıkla yeraltına salınması (Panel 1999), mansap içme suyu kuyularını

nispeten hızlı bir şekilde kirletmiştir, çünkü MTBE hidrofiliktir ve biyolojik olarak parçalanması zayıftır. MTBE daha sonra potansiyel bir insan kanserojeni olarak tanımlandı (Squillace vd. 1997). ABD'de MTBE bu nedenle 1990'larda aşamalı olarak kaldırıldı; aynı zamanda, rafineriler yakıtı oksijenat olarak etanol ile desteklemeye başladı (EIA 2006). Mevcut benzin formülasyonlarında, benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX) ve özellikle benzen en çok çalışılan kimyasallardır ve şu anda en büyük sağlık sorunu olduğuna inanılmaktadır (U.S. EPA 2015).

2.4. Benzin

Benzin, farklı kaynama noktası aralığı (30-200°C) olan uçucu organik bileşiklerdir (VOC). Kaynama noktası 40°C'nin altında olan hafif bileşikler yaklaşık %10 buhar basıncı oluşturmaktadır (Alhaj vd. 2014). Benzin çift veya tek bağ içeren bir hidrokarbon karışımıdır (C₄ – C₁₂). Çok tehlikeli olan ve oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta kolaylıkla buharlaşabilen bu petrol, son derece yanıcıdır ve uçucu gaz hava ile karıştırıldığında patlayıcı hale gelmektedir. Benzin karışımı ayrıca az miktarda oksijen, kükürt bileşikleri ve nitrojen bileşikleri içerir. Benzinde bulunan hidrokarbon bileşikleri n-parafin, aromatik, olefinler, izo-parafin bileşikleri ve naftenik olarak sınıflandırılmaktadır. Bu beş hidrokarbon grubu arasındaki nispi oranlar, her ülkedeki uygun yakıt için üretim süreci, motor gereksinimleri ve kalite standartları dikkate alınarak belirlenmektedir (de Oliveria vd. 2004). Otomobiller için benzin Kore'de, petrol ticareti kanununun benzinden kalite standartlarına dayalı olarak rafinerilerin düz çalışan benzin reformlu benzin, kırılmış benzin ve metil tribütil eter (MTBE) karıştırılmasıyla üretilir ve antioksidan gibi çeşitli yakıtlar eklenir (Jeon vd. 2017).

Depolama süresi boyunca, benzinin içindeki hidrokarbonların sürekli buharlaşma süreci sayesinde, benzinin özelliklerinde kimyasal ve fiziksel yönden değişimler ve bozulmalar meydana gelmekte, çevresel bozulmanın yanı sıra, oksijen ile kimyasal reaksiyona girerek kimyasal veya fiziksel değişikliklere neden olabilmektedir. Ayrıca benzinde bulunan bileşenlerin oksidasyonu da yakıt kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır (Min vd. 2013).

Kore'de, plastik saklama kaplarında depolanan benzinin oktan sayısının azalması söz konusu olduğundan, uzun vadede benzin depolanması amacıyla tenke kaplı çelik kaplar kullanılmaktadır. Oktan sayısı, motor performansı ve gücü ile doğrudan ilişkili olduğu için değerlendirilen en önemli fiziksel kriterler arasındadır. Çift yakıtlı araçlarda uzun süre kullanılmayan benzinde (aynı zamanda LPGde (sıvı petrol gazı)) akaryakıt depolama ortamına bağlı olarak özellikle plastik kaplarda benzinin kalitesinin bozulduğu belirtilmektedir. Benzindeki hidrokarbonların plastikte nüfuz edebileceği bildirilmiştir. Ancak, adsorpsiyonun yakıt kalitesi üzerindeki etkisi bilimsel olarak kanıtlanmamış olup, kalite kontrolünde de net olarak ortaya çıkmamaktadır. Yakıt depoları çoğunlukla yüksek yoğunluklu, etilen-vinil alkolden (EVOH) oluşan çok katmanlı plastikten yapılmaktadır (Jeon vd. 2017).

Jeon vd. (2017) çalışmasında Kore'de ticareti yapılan otomobillerde, uzun menzilli depolama sırasında meydana gelebilecek yakıt kalitesindeki değişimi laboratuvar düzeyinde incelenmiştir. Benzin çeşitli basitleştirilmiş saklama kaplarında (kalay kaplı çelik, polietilen (PE) ve polietilen tereftalat (PET)) laboratuvar ölçeğinde uzun süre depolanarak benzinin yakıt özellikleri araştırılmıştır. Dört aylık depolama süresi, oktan sayısını, buhar basıncını, oksidasyon kararlılığını ve yakıt özelliklerini değerlendirmek amacıyla depolama kapları laboratuvar içinde ve dışında tutulmuştur. Depolama süresine bağlı olarak, iç ve dış mekanlarda tutulan PE saklama kaplarının bir kısmı, yüksek oktanlı ve düşük kaynama noktalı numuneler buharlaştığı için benzinin kalite standartlarını sağlayamamıştır. Ayrıca, depolama süresince n-parafin ve düşük kaynama noktalı bileşenlere sahip olefinlerin içeriği azaldıkça, kapalı ortamda depolanan PE saklama kabındaki benzinin oktan sayısı azalmıştır. İçeride tutulan PE saklama kaplarının yüzey analizi, benzinin kapların yüzeyine nüfuz ettiğini göstermiştir. Bu çalışmada, benzin depolamaya yönelik kalay kaplı çelik malzeme depolama kaplarının PE malzeme depolama kaplarına göre dış etkilere daha az etkilendiği ve bu nedenle sabit yakıt kalitesinin korunması açısından daha avantajlı olduğu gösterilmiştir.

2.5. Buharlaşma

Buharlaşma kaybı, sıvının bir kısmının buhara dönüşüp atmosfere kaybolduğu doğal bir süreçtir. Buharlaşma, söz konusu sıvının kaynama noktasına ulaşma noktasına kadar herhangi bir sıcaklıkta meydana geldiği için kontrol edilemediğinden önemli bir sorundur. Diğer bir sorun, gaz tabakası ile ilişkili sıvının üst tabakalarındaki buharlaşmadır. Bir kısmının buharlaştığı ve ortam sıcaklığında ve basıncında atmosfere salınabilen birkaç hidrokarbondan elde edilen ham petrol bileşiği. Bu işlem çevreyi kirletmekte ve ham petrol kalitesine etki etmektedir. Kayıptaki herhangi bir azalmanın da mali faydası olacaktır. Bu durum, ham petrol buharlaşma kaybını, dikkatle araştırılması ve çeşitli parametrelerin etkilerinin araştırılması gereken önemli bir konu haline getirmektedir (Alhaj vd. 2014).

Buharlaşma, bir maddenin moleküllerinin sıvı halden gaz haline geçtiği fiziksel bir süreçtir. Bu işlem sadece sıvı ve gaz arasındaki yüzeyde gerçekleşir (sıvının üst katmanları buharlaşır. Buharlaşmanın nedenleri ve sonuçları:

- Sıcaklık, artan sıcaklıklar, buharlaşmanın artması ve buharlaşmanın ekonomik bozulmaya neden olması gibi yardımcı faktörlerin mevcudiyeti, yağ miktarı kaybedilen yağ miktarı ($C_6 - C_1$) (Al-Shamae 1980; Farhan vd. 2017).
- Çevreyi, toprağı ve insanı etkileyen çevresel bozulma (Al-Shamae 1980; Majid 1998; Edokpolo vd. 2015).
- Buharlaşan hafif hidrokarbonlar sadece ağır kısmı bıraktığında, petrolün fiziksel olarak bozulması, bu da petrolün kalitesini etkilemekte, dolayısıyla yağın özelliklerinde kimyasal ve fiziksel bir bozulmaya yol açmaktadır. Irak'ta yılda 200 ton benzin üretirken bunun 3 milyon tonu buharlaşmaktadır. Irak Petrol Bakanlığı, her gün için yıllık buharlaşma oranını 1000 L için 5 L'ye eşdeğer %5 olarak belirlemiştir (maksimum yüzey

alanı buharlaşması oranı) (Magaril vd. 2014; Andersson ve Eklund 2012). Petrol sahalarının montajı ve tüketiciye hazırlanması sırasında hafif hidrokarbon kaybının azaltılması sorunu, sadece çevresel yönü değil, aynı zamanda ekonomik yönü de çözen yakından ilişkili bir sorundur. Rusya'da buharlaşmadan kaynaklanan petrol kayıpları 500 - 600 ton/yıl arasındadır ve tropikal ülkelerde bu kayıpların payı çok daha yüksektir. Bunun nedeni, bu ülkelerde Rusya'ya kıyasla daha yüksek hava sıcaklıklarıdır (Farah 2011; The Ministry of Energy of the Russian Federation 2012).

2.5.1. Akaryakıt depolama ve akaryakıt istasyonlarında transfer sırasında hidrokarbon salınımı

Çevre kirliliği sadece aracın egzoz gazlarından hidrokarbon emisyonundan kaynaklanmamakta, aynı zamanda benzinde bulunan hidrokarbonlar da çevre kirliliğine önemli derecede katkıda bulunmaktadır. İklim değişikliği ile doğrudan ilişkili olan sera gazı emisyonunda ulaştırma önemli bir rol oynamaktadır (Zhan vd. 2018).

Yakıt ikmali yapıldığında ve ayrıca buharlaşma nedeniyle nakliye ve depolama yoluyla da otomobil tankından çevreye hidrokarbonlar salınmaktadır. Benzinin buharlaşması nedeniyle, organik buhar atmosfere salınır ve bu da büyük enerji israfına ve ozon kirliliği gibi ciddi çevre kirliliğine neden olur. %1.5 - 2 civarında benzin, üreticiden müşteriye iletilirken atmosfere buharlaşır ve hidrokarbonların (karayolu taşımacılığı ile yayılan) yaklaşık %40'ı, benzinli motorlu otomobillerin yakıt sisteminden buharlaşmadan kaynaklanmaktadır (Aulich vd. 1994; Hilpert vd. 2015; Jurušs ve Seile 2017).

Güneş radyasyonu nedeniyle yakıt deposundaki benzinin sıcaklığının arttığı ve insan sağlığına zararlı buharlaşmanın meydana geldiği de gözlemlenmektedir. Petrol vd. (2010), benzin istasyonlarında yakıt ikmali ve yakıt tankına aktarılması sırasında hidrokarbon (HC) salınımını ve bunun insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkilerini açıklamıştır. Akaryakıt istasyonlarındaki görevlilerin ve araç sürücülerinin, hidrokarbon solumaları nedeniyle esas olarak sağlık riskinden kurtuldukları görülmüştür (Javelaud vd. 1998; Karakitsios vd. 2007).

Benzin istasyonlarında yakıtın teslimi, depolanması ve dağıtımı sırasında yanmamış yakıt sıvı veya buhar formunda çevreye salınabilmektedir. Yakıt, bazıları toksik ve kanserojen olan karmaşık bir kimyasal karışımdır (Wang vd. 2003).

Çizelge 2.1, Irak, ABD ve Kanada benzin tüketim istatistiklerini göstermektedir. Benzin buharlaştığında, bileşimi ve özellikleri de değişir çünkü farklı bileşenler farklı hızlarda buharlaşmaktadır. Bu durum farklı tipteki tüm ekipmanların yakıt tanklarında görülebilmektedir. Depoya benzin doldurulduğunda, soğuk çalıştırma sırasında önce hafif bileşenler buharlaşır. Çünkü soğuk çalıştırma gerçekleştiğinde hafif bileşenler hava-yakıt karışımının çoğunu oluşturur. Bu hafif bileşenlerin yokluğunda karışım zayıf hale gelir ve bu da daha yüksek sıcaklığa, ön ateşlemeye, patlamaya neden olur ve son olarak pistona zarar verir (Aulich vd. 1994; Hilpert vd. 2015; Jurušs ve Seile 2017).

Çizelge 2.1. Yıllık benzin tüketimi (Statistics Canada 2009; Khalif 2009)

Ülke	Tüketim / kişi	Atmosferde hidrokarbon salınımı
ABD	430 galon	1.6 L
Kanada	450 galon	1.7 L
Irak	-	Günlük tank kapasitesinin %0.5'i

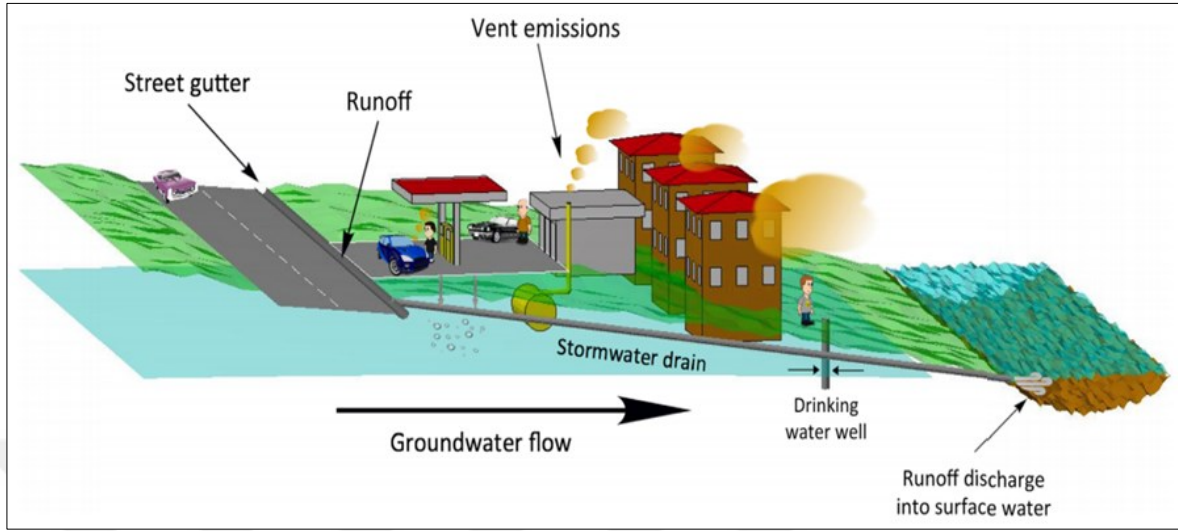
Çizelge 2.2'de 2009 yılında buharlaşma kayıplarının çok yüksek olduğu ve yakıt tankında uygun yalıtım sağlanarak bunun en aza indirilebileceği görülmektedir. Yakıt ikmali kayıpları, güneş radyasyonu altındaki tanklarda buhar toplanmasından kaynaklanan buharlaşmanın sonucudur. Buharlaşmalı kayıplar, niteliksel ve niceliksel kayıplar olmak üzere iki türdendir. Kantitatif kayıplar buharlaşmadan kaynaklanır ve kalitatif kayıplar ise sıvının ayrışmasından kaynaklanır.

Çizelge 2.2. 2009'da benzin istasyonlarında buharlaşmalı benzin çıkışı (Statistics Canada 2009)

Kayıplar	Hacim (L)
Toplam buharlaşmalı kayıplar	58 300 000
Operasyonel kayıplar, çıkışlar	37 300 000
Yakıt ikmali kayıpları, araç	21 100 000

Yaklaşık 34 milyonluk bir nüfusa sahip olan Kanada'da, sıvı dökülmeleri ihmal edildiğinde, buharlaşma kayıplarından yaklaşık 1.7 L/kişi.yıl benzinin salındığı tahmin edilmektedir. Bu miktardaki benzinin kişisel olarak alınması sağlık üzerinde ciddi olumsuz etkilere neden olurken, çevresel seyreltme kişisel maruziyeti azaltabilir. Kümülatif olumsuz sağlık etkileri, daha fazla insanın maruz kaldığı ve benzin istasyonlarının yoğunluğunun kırsal alanlara göre daha fazla olduğu metropol alanlarda daha belirgin olacağı düşünülmektedir (Hilpert vd. 2015).

Benzin istasyonlarında, yakıt dağıtım, depolama ve dağıtım sırasında hem sıvı hem de buhar fazlarında serbest kalabilmektedir. Doğrudan buhar salınımı genellikle atmosfer kirliliği ile ilişkilendirilirken, sıvı dökülmesi genellikle toprak ve yeraltı suyu kirliliği ile ilişkilidir. Bununla birlikte, dökülen sıvı yakıt da atmosfere buharlaşır. Varsayımsal olarak, hidrokarbon buharları da tekrar sıvı formda yoğunlaşabilir; ancak bu, tipik olarak çalkantılı bir atmosferde hızlı seyreltme nedeniyle olası görünmemektedir. Şekil 2.1, yanmamış yakıt salınımlarının atmosferik, yer altı ve yüzey suyu ortamlarını nasıl kirlettiğini göstermektedir (Hilpert vd. 2015). Çizelge 2.3, yağ kayıplarının kaynaklarını göstermektedir (Farhan 2015).



Şekil 2.1. Yanmamış yakıt salınımlarının doğada izlediği yollar

Çizelge 2.3. Petrol kayıplarının kaynakları

Kayıp Kaynakları		Kayıplar (%)
Tanklarda	Büyük havalandırma'dan	54.00
	Küçük havalandırma'dan	4.60
	Gaz sifonundan (özel çevre koşullarında)	0.90
	Sıyrılırken (petrol rafinerileri)	5.30
	Pompa istasyonlarında	2.30
	Su pompalarken	7.56
Doğrusal kısımda	Sızıntılara karşı	22.30
	Kazalardan	1.20
	Demiryolu tanklarını yüklerken	1.84
Toplam		100

Hazırlanma sırasındaki yağ kayıplarının hacmi aynı zamanda tank çiftliklerinin çalışma koşullarına da bağlıdır. Petrol üreten işletmelerin tank çiftliklerindeki buharlaşmadan kaynaklanan kayıplar aşağıdaki bileşenlere ayrılmıştır (Farhan 2015):

- Gaz alanının havalandırılmasından %60 - 65
- "Büyük havalandırma" dan %32 - 34
- "Küçük havalandırma" dan %3 - 6.

2.5.2. Buhar yakıt salınımları

Yakıt buharlaşma kayıpları, sıvı yakıt dökülmelerinden daha fazla öneme sahiptir. Bu kayıplar, araçta ve depolama tanklarında sıvı yakıtın üzerindeki üst boşluğun sıvı ile termodinamik dengeye yaklaşma eğiliminde olması gerçeğiyle ilgilidir. Sonuç olarak, uygun bir buhar geri kazanım sistemi olmadığı sürece, tanklar yeniden doldurulduğunda doymuş benzin buharı atmosfere salınabilmektedir. Doymuş benzin buharları, havanınkinden üç ila dört kat daha fazla yoğunluğa sahip olduğundan, yani 4 kg/m^3 ve sıvı benzinin yoğunluğu yaklaşık 720 kg/m^3 'tür. Bir tanka dağıtılan sıvı benzinin yaklaşık %0.5'i, tüm üst boşluk sıvı yakıt ile dengede ise atmosfere salınır. Bu, bir araç tankı, bir teneke kutu, bir yeraltı depolama tankı (üst) veya bir üst depolama tankı gibi her tür tank için geçerlidir. Bir tank nispeten yakın zamanda temiz hava almışsa, örneğin bir depolama tankındaki yakıt seviyesi benzin-yakıt dağıtımını nedeniyle düştüğünde, kayıp yüzdesi daha azdır. Nozüldeki buhar geri kazanımının depolama tankında buhar salınımlarına neden olabileceğine dikkat etmek önemlidir, çünkü nozülde geri kazanılan buharlar tipik olarak depolama tankına yönlendirilir. Depolama tankı, sırayla, 'havalandırma alabilir' ve geri kazanılan buharları hemen veya daha sonra potansiyel olarak serbest bırakabilir. Tank yakıt ikmali nedeniyle depodaki sıvı yakıt seviyesi düştükçe, bir depo nispeten kirlenmemiş havayı emer. Yakıt, üst boşlukta dengelenmemiş gaza dönüştüğünde, gaz basıncı artarsa ve basınç / vakum valfinin çatlama basıncını aşarsa, havalandırma borusu yoluyla buharı atmosfere bırakır (Hilpert vd. 2015).

2.5.3. Batı Sibirya sahalarındaki hafif hidrokarbonlar

Saha çalışmasında petrol arıtma tesislerinden elde edilen analiz, petrol ve gazın karmaşık otomasyon koşullarında bile yağ arıtımının büyük ölçüde olduğunu göstermiştir. Sahalarda teknolojik petrol kayıpları, beraberindeki petrol gazı ve akkor sıvı damlalarının yanması, rezervuar basıncını korumak için su enjeksiyonundan kaynaklanan kayıpların yanı sıra, rezervuarlardan petrolün buharlaşmasından kaynaklanan kayıplar sonucu ortaya çıkmaktadır. Ekstraksiyon alanlarından yağ miktarlarının kaybı süreci, yağ ağırlığının %0.4 – 0.7'si aralığındadır. Petrol kayıplarının arıtılmasındaki en büyük pay, toplam operasyonel kayıpların %90'ından fazlasını oluşturan "büyük ve küçük havalandırma" nedeniyle ham petrol tanklarından buharlaşmada meydana gelmektedir. Akaryakıt tankının boşaltılıp yağ ile doldurulması ve havaya giren "büyük menfez" sonucunda atmosferik gaz karışımından buharlaşması ve gün içinde sıcaklık ve basınç değiştiğinde havalandırma valfi vasıtasıyla havaya gaz karışımı bırakılması tankta sabit bir yağ seviyesi. Rezervuarlarda petrolün buharlaşması sırasında hidrokarbon kaybını azaltmanın yollarının üç gruba ayrılabilceği bulunmuştur: önleyici buharlaşma, buharlaşmanın azaltılması, ürünün birikmesi ve petrolün buharlaşması. Kapalı olmayan tanklarda depolama sırasında yağ kaybı büyük ölçüde buharlaşmaya bağlıdır. Hafif kısımlardaki yağ miktarı ne kadar fazlaysa, o kadar fazla buharlaşma ve dolayısıyla yağ kaybı olur. Depolama aşamasında atmosferden daha düşük sıcaklık ve basıncın muhafaza edilmesi gerektiği gösterilmiştir. Rezervuarlarda depolanan petrol kaybıyla mücadele için yüzer yüzeyler ve şamandıraların kullanılması tavsiye edilir. Analizler, bu tür rezervuar kullanımının ılıman iklimlerde etkisiz olduğunu göstermektedir.

Batı sibiryaya ve yağmur nedeniyle su içeren petrol üreten sahalar için yüzer yüzeylerin ve şamandıraların kullanılması önemli maliyetlere yol açmaktadır (tronov vd. 1989).

2.5.4. Irak sahalarında hafif hidrokarbon kaybı

Tanktaki hidrokarbon buharlaşmasından kaynaklanan kayıplar, çağımızın en önemli sorunlarından biridir. Irak'ta kısmen dönüştürülmüş eski tanklar hala kullanımda bulunmaktadır. Ekipman ve aletlerin modernizasyonuna rağmen, rezervuarlardan buharlaşma, petrolün taşınması ve depolanmasından kaynaklanan yağ kayıpları hali hazırda devam etmektedir. Bu süreçler çevreye olumsuz etki yapmakta ve devletin malzeme maliyetlerini artırmaktadır (Al-Shamae 1980; Majid 1998).

Irak, sıcak iklimi nedeniyle petrol tankındaki hafif hidrokarbon kaybı çok daha fazla olmaktadır. Ülkede yaz sıcaklığı 35 – 47°C, kış sıcaklığı ise 10 - 20°C arasında değişmektedir. Mevsimsel hafif hidrokarbon kayıpları Çizelge 2.4'te verilmiştir (Al-Shamae 1980; Majid 1998; Magaril 2015).

Çizelge 2.4. Irak sahalarındaki rezervuarlarda hafif hidrokarbon kaybı

Mevsim	Saatte 1000L başına hidrokarbon kaybı	Coğrafi Konum
Yaz	4.5 – 4 L	Ülkenin kuzeyi
Kış	3.5 – 3 L	
Yaz	5 L	Merkezi kısım
Kış	3.5 – 3 L	
Yaz	8 – 7 L	Ülkenin güneyi
Kış	5.5 – 6 L	

2.6. Petrol Hidrokarbonlarının Benzin İstasyonlarından ve Büyük Tanklardan Buharlaşmasının İnsan, Çevre ve Ekonomi Üzerindeki Olumsuz Etkileri ve Riskleri

Benzin istasyonları, yerleşim birimlerinin içinde ve dışında olmak üzere geniş bir alanda çok sayıda bulunabilmektedir. Özellikle kent içinde konutlar, işletmeler ve okullar gibi diğer binalar ile çevrili olabilmektedirler. Benzin istasyonlarının işletilmesi, istasyon tank dolumu ve araç yakıt ikmali sırasında çalışanlar, müşteriler, istasyon etrafındaki konutlarda ikamet eden ve yaya olarak istasyon yakınından geçen insanlar uzun veya kısa sürelerde hidrokarbon salınımlarına maruz kalmaktadır. Söz konusu maruziyet sonucunda meydana gelebilecek sağlık sorunları, yakıt ikmal istasyonunun boyutu ve kapasitesi, ortam havasındaki kirletici konsantrasyonlarındaki mekansal değişim, iklim, meteorolojik koşullar, maruziyet süresi gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir. İzleme çalışması

kapsamında servis istasyonunun değişen konumlarında, yerinde aktivite modellerinin değiştirilmesi, fizyolojik özellikler ve buhar geri kazanımı ve diğer kirlilik önleme teknolojilerinin kullanımı önerilmektedir. Servis istasyonlarındaki çalışanlar (pompa görevlileri, şantiye teknisyenleri ve garaj çalışanları gibi) benzin istasyonlarından kaynaklanan benzine en çok maruz kalanlar arasındadır (Karakitsios vd. 2007). Bu kişiler en fazla zamanı sahada geçirir (potansiyel olarak onlarca yıldır yaklaşık 40 saat/hafta mesai), aralıklı olarak pompadan gelen buharların en yüksek konsantrasyonda olduğu yerlerde zaman harcarlar ve benzin konsantrasyonları havalandırma bölgesinde yaklaşık 30- 230 ppb arasında buhara maruz kalırlar (Periago vd. 1997; van Wijngaarden ve Stewart 2003). Benzin istasyonu kullanıcıları, yakıt ikmali sırasında buhara maruz kalabilirler (Javelaud vd. 1998). İstasyon çalışanlarına kıyasla, maruz kalmaları kısa ve geçicidir. Finlandiya'da yapılan bir çalışmada, yaklaşık 1 dak yakıt ikmali için harcanan medyan süre olarak bildirilirken, ABD'de bu süre 3 dak olarak raporlanmıştır. Bununla beraber ABD'de yapılan çalışmada pompada ortalama 3 dak geçiren bir kişinin 910 ppb'lik benzin buharına maruz kaldığı bildirilmiştir (Vainiotalo vd. 1999; Egeghy vd. 2000).

Benzin istasyonlarının civarında bulunan konut, işyeri ve diğer yapılarda yaşayan kişiler nispeten daha düşük konsantrasyonlara yakıt buharlarına maruz kalmaktadırlar. Servis istasyonuna olan mesafe arttıkça buhar konsantrasyonları düşerken, bekleyen müşterilerden ve yakıt dağıtım kamyonlarından gelen egzoz dumanı da benzin istasyonlarının yakınındaki buharlara katkıda bulunabilmektedir. Az sayıda çalışma, servis istasyonunun çit hattında ve ötesinde benzen konsantrasyonlarını incelemiştir. Kanada Petrol Endüstrisi tarafından yayınlanan bir çalışmada, benzin istasyonu mülk sınırında yaz ve kış aylarında sırasıyla 146 ve 461 ppb ortalama benzen konsantrasyonları bulunmuştur (Akland 1993). Güney Kore'de yapılan bir çalışmada, 30 ve 60 - 100m arasında benzin istasyonlarındaki çok sayıda konutta benzen konsantrasyonları incelenmiş ve medyan dış mekan benzen konsantrasyonlarının 9.9 ve 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (sırasıyla yaklaşık 3.1 ve 1.9 ppb) olduğu tespit edilmiştir. Bu konumlardaki medyan iç ortam konsantrasyonları daha yüksek olup, sırasıyla 13.1 ve 16.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e (yaklaşık 4.1 ve 5.2 ppb) ulaşmıştır (Jo ve Moon 1999). Başka bir çalışmada, servis istasyonuna 100 m mesafedeki bir evde medyan ortam benzen seviyelerinin 1.9 ppb olduğu bulunmuştur (Jo ve Oh 2001). Yine başka bir çalışma (Terrés vd. 2010), servis istasyonlarından gelen benzen ve diğer benzin buharı salımlarının, servis istasyonlarından 75 m'ye kadar olan trafik emisyonlarından ayırt edilebileceğini ve servis istasyonlarının ortam benzene katkısının yoğun trafiğin olduğu alanlarda daha az önemli olduğunu bulmuştur. Bunun nedeni, araç egzozunun genellikle kentsel alanlarda en bol bulunan uçucu organik bileşik olmasıdır, bunu genellikle yakıt işleme ve araç kullanımından kaynaklanan benzin buharı emisyonları izler (Watson vd. 2001).

Yüzey seviyesinde benzin buharları ile temasın ötesinde, yakıt salınımı diğer maruz kalma yollarına neden olabilmektedir. Benzin istasyonlarında toprak ve yeraltı suyu kirliliği yaygındır. Kırsal alanlarda benzin istasyonlarının yakınındaki içme suyu kaynakları kirlenebilir ve potansiyel olarak kullanıcılarını benzen ve diğer kimyasallara maruz bırakabilir (Wallace 1989; Patel vd. 2004). Ek olarak, yağmur ve diğer hava olaylarından kaynaklanan yüzey akış suları suya ulaşan hidrokarbonları taşıyabilir; Yüzey sularını

rekreatif veya başka amaçlarla kullananlar, deri teması veya kazara yutma yoluyla bu kirletici maddelere maruz kalabilirler.

US-EPA, Temiz Hava Yasası kapsamında benzen salınımlarını tehlikeli hava kirletici olarak düzenlemekte ve benzen, Kapsamlı Çevresel Müdahale, Tazminat ve Sorumluluk Yasası ve 10 pound'un üzerindeki herhangi bir serbest bırakma, bir raporlama gerekliliğini zorunlu tutmaktadır. Benzen solunumu için farklı kantitatif toksisite ölçütleri mevcuttur. EPA Entegre Risk Bilgi Sistemi (IRIS), 0.03 mg/m^3 (yaklaşık 9.4 ppb), azalmış lenfosit sayılarına karşılık gelir (Zhou vd. 2015), oysa NIOSH tarafından önerilen maruz kalma sınırı (REL), 0.319 mg/m^3 lük bir zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyondur (40 saatlik bir çalışma haftası boyunca 10 saatlik bir iş günü için) (yaklaşık 100 ppb) (Edokpolo vd. 2015).

Servis istasyonlarında ve yakınında havadaki benzin buharı bileşen konsantrasyonları sıklıkla ölçülmekte ancak benzin buharlarına maruz kalanların karşılaştığı sağlık sonuçları hakkında daha az şey bilinmektedir. Bu maruziyetleri inceleyen sınırlı literatürde, servis istasyonu çalışanları en fazla incelenen grup arasında yer almakta ve maruziyet genellikle buhar bileşeni konsantrasyonlarının spesifik ölçümlerinden çok iş unvanının bir fonksiyonu olarak değerlendirilmektedir. Portland, OR'daki lösemi insidansını geniş bir şekilde inceleyen eski bir çalışma, benzin istasyonu çalışanlarının lenfositik lösemi açısından önemli ölçüde artmış risk altında olduğunu bulmuştur (Morton ve Marjanovic 1984). New Hampshire'da 1975'ten 1985'e kadar beyaz erkekler arasında uygulanan bir ölüm oranı analizinde, servis istasyonu çalışanlarında ve otomobil tamircilerinde lösemi ölümlerinin arttığını bulmuştur (Schwartz 1987). Daha küçük benzin istasyonlarındaki işçiler arasındaki riskleri inceleyen çalışmada, Hodgkin olmayan lenfoma için ölüm oranlarında anlamlı olmayan artışlar, erkeklerde özofagus kanseri için ölüm oranının önemli ölçüde artmasının yanı sıra her iki cinsiyette de beyin kanseri ölüm oranının arttığını bildirilmiştir (Lagorio vd. 1994). Danimarka, Norveç, İsveç ve Finlandiya'daki 19 000 servis istasyonu çalışanının ele alındığı farklı bir çalışmada bir dizi kanser araştırması yapılmış ve mesleki olarak $0.5 - 1 \mu\text{g/m}^3$ (0.16 – 0.31 ppb) aralığında benzene maruz kaldığı tahmin edilen işçiler arasında birden çok bölgede (burun, böbrek, faringeal, gırtlak ve akciğer) insidansın arttığı bulunmuştur. Kadın ve erkeklerde akut miyeloid lösemi ve kronik lenfositik lösemiden farklı lösemi insidansında anlamlı olmayan artış görülmüştür (Lynge vd. 1997). ABD ve Kanada'da çok sayıda meslekte yapılan bir çalışma, benzin istasyonu görevlilerinin toplam lösemi ve akut miyeloid lösemi oranlarında önemli artışlar bulunmuş, ancak akut lenfositik lösemi oranlarında artış bulunmamıştır (Terry vd. 2005). Benzen maruziyetleri ile hematopoietik ve lenfatik kanserler arasındaki potansiyel ilişkileri inceleyen çalışmada, bir etki olması durumunda, bunun küçük olacağını ve mevcut epidemiyolojik yöntemlerle titizlikle tespit edilmesinin zor olacağı öne sürülmüştür (Hotz ve Lauwerys 1997).

Benzen, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından ABD EPA'ya göre grup 1 kanserojen ve grup A insan kanserojeni olarak sınıflandırılması nedeniyle önemli bir kimyasaldır (Schnatter vd. 2012). Benzen maruziyeti, artmış lösemi (akut miyeloid lösemi, akut lenfoblastik lösemi ve kronik miyeloid lösemi), aplastik anemi ve miyelodisplastik sendrom (MDS) riskiyle ilişkilendirilmiştir (Duarte-Davidson vd. 2001; Smith 2010). Ek olarak, birçok tehlikeli hava kirletici (HAP) uçucu organik bileşiklerdir (VOC) ve ozon oluşumuna

katkıda bulunur ve iklim değışikliğinde bir faktör olarak hareket eder. Ozon ve iklim değışikliği, insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Hamlat vd. 2001).

Binlerce kişinin benzin de dahil olmak üzere bir dizi kimyasala maruz kaldığı Camp Lejeune'de (Kuzey Carolina, ABD) olduğu gibi, yeraltı suyu içme suyu olarak kullanılırsa, kirlenmiş yeraltı suyunun çok sayıda insanı etkileyebileceği bilinmektedir (National Research Council 2009). Büyük bir benzin sızıntısının yakınında ikamet eden Pennsylvania sakinleri üzerinde yapılan bir çalışmada, lösemi risklerinde artış olduğuna dair kanıtlar bulunmuştur (Patel vd. 2004; Talbott vd. 2011). Benzin istasyonlarındaki kronik yakıt salınımlarının sağlık sonuçları, örneğin, kirli yeraltı sularının yutulması, kirlenmiş topraktan ve yeraltı sularından konutlara yakıt buharı sızması nedeniyle meydana gelebilmektedir (Sanders ve Hers 2006; Caprino ve Togna 1998). Bu kimyasalların atmosfer, hava kalitesi ve bu tesislerin yakınında yaşayan insanların, özellikle hassas popülasyonların sağlığı üzerindeki etkileri de dikkate alınmalıdır (Rich ve Orimoloye 2016).

Benzin istasyonlarının yakınında yaşamının sağlık üzerindeki etkileri tam olarak anlaşılamamıştır. Nüfusun yoğun olduğu büyük şehirlerde sağlık üzerindeki olumsuz etkilerin daha yüksek olması beklenmektedir. Daha uzun süre maruz kaldıkları için iş için evlerini terk edenlere kıyasla, evde önemli miktarda zaman geçiren benzin istasyonlarının yakınındaki sakinler özellikle etkilenir. Benzer şekilde, bir benzin istasyonunun yakınında, örneğin işletmelerin yakınında veya benzin istasyonunun kendisinde vakit geçiren kişiler de etkilenebilmektedir. İstasyon yakınında yaşayan, yakınlarda oyun oynayan veya yakındaki okullara giden çocuklar hidrokarbon maruziyetine karşı daha savunmasızdır (Irigaray vd. 2007).

Petrol sahalarının montajı ve tüketiciye hazırlanması sırasında hafif hidrokarbon kaybının azaltılması sorunu, sadece çevresel değil, aynı zamanda ekonomik olarak da önemli bir sorundur. Rusya'da buharlaşmadan kaynaklanan petrol kayıpları yılda 500 ila 600 ton arasındadır ve tropikal ülkelerde bu kayıpların payı çok daha yüksektir. Bunun nedeni, bu ülkelerde Rusya'ya kıyasla daha yüksek hava sıcaklıklarıdır (Farhan 2011; The Ministry of Energy of the Russian Federation 2012).

Tanklardan petrol ve benzinin buharlaşma kayıpları, hidrokarbonların taşınması ve depolanmasında kullanılan mevcut teknoloji seviyesi altında tamamen ortadan kaldırılamaz. Bu hem benzin istasyonu sahiplerinin ekonomik kayıplarının hem de hava kirliliğinden kaynaklanan çevresel zararların sebebidir. Metropol alanlarda, buharlaşma yoluyla benzin kaybının olumsuz sonuçları, yüksek bina yoğunluğu, araç yoğunluğu, sürekli artan taşıma hacmi ve benzin istasyonu tanklarındaki geri dönüş nedeniyle daha da kötüleşmektedir. Ayrıca, buharlaşmadan kaynaklanan benzin kaybı, kalitesinin bozulmasına neden olur ve fizikokimyasal özelliklerindeki değışiklikler nedeniyle bir araç çalışırken spesifik tüketimi artırır: Benzin kaybının buharlaşma yoluyla azaltılması, yakıt ve enerji kaynaklarının akılcı kullanımında ve çevresel etkinin en aza indirilmesinde kritik bir faktördür (Sharov vd. 2014).

Temel olarak, buharlaşma yoluyla kayıplar, yeni veya yeniden yapılandırılmış benzin istasyonu tanklarının gaz boşluğunun buhar-hava karışımı ile doymasından kaynaklanan

kayıpları; Benzin buharı ile doymuş buhar-hava karışımının doldurulması ve pompalanması sırasında depodan yer değiştirmesinden kaynaklanan kayıplar; tankın gaz boşluğunda sıcaklık ve atmosfer basıncındaki günlük dalgalanmalar ve kısmi benzin buharı basıncının neden olduğu kayıplar olarak sıralanabilmektedir (Magaril 2015).

Hidrokarbon ürünleri tüm dünya ülkelerinde yüksek talep görmektedir. Bu talep, bazı ülkelerde ucuz yakıtlar oldukları için yılda ortalama %8 artmaktadır. Benzin yakıtı, otomobil motorunda tüketildiğinde yüksek kalorifik değeri nedeniyle en önemli yakıttır ancak yüksek Reid buhar basıncı (RVP) olması nedeniyle çok yüksek VOC ihtiva etmektedir. Sudan'da benzin istasyonlarındaki benzin fiyatı gal başına (21) pound (1 gal = 5.6 lbmol benzin). Farklı jant sızdırmazlık sistemi kullandığımızda tahmini toplam buharlaşma kayıpları ve buharlaşma kaybindan kaynaklanan toplam maliyet artmaktadır (Alhaj vd. 2014).

Araç içi yakıt ikmali sürecinde benzinin buharlaşması sırasında organik buhar üretilir ve bu da büyük enerji israfına ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Her yıl benzinin buharlaşmasının neden olduğu ekonomik kayıp milyar yuan olup, benzinin buharlaşmasıyla oluşan buhar ozon kirliliğine neden olmaktadır (Yang vd. 2015).

ABD EPA'ya göre, benzinden çıkan VOC emisyonları, ozon öncüleri olarak, yer seviyesinde ozon oluşturmak için güneş ışığının varlığında nitrojen oksitlerle reaksiyona girer. Yer seviyesindeki ozona maruz kalma, çok çeşitli insan sağlığı etkileri, tarımsal mahsul kaybı ve ormanlara ve ekosistemlere verilen zararlar ilişkilidir. Bu nedenle, petrol ürünleri pazarlama faaliyetlerinden kaynaklanan VOC emisyonlarının kapsamını belirlemek ve bu emisyonları azaltmak için önlemler almak önemlidir (Garg vd. 2011). Benzinin buharlaşması önemli bir çevre sorunu olduğu için, çeşitli benzin ve benzin-oksijenat karışımlarının buharlaşma oranlarını ve bunların buharlaşmalı emisyonlarının bileşimini araştırmak için Kuzey Dakota Enerji ve Çevre Araştırma Merkezi (EERC) Üniversitesi çalışmalar yürütmektedir (Aulich vd. 1994).

2.7. Tanklardan Petrol Ürünleri Kayıplarını Azaltma Yöntemleri

Literatürde tanklardan petrol ürünleri kayıplarını azaltmak için çeşitli yöntemler önerilmektedir:

- [1] Mikroskobik plastik küreler, yüzer koruyucu emülsiyonlar, dubalar ve yüzer tank çatılarından oluşan bir tabaka kullanılarak tankın gaz alanı hacminin azaltılması,
- [2] Petrol ürünlerinin aşırı basınç altında depolanması: Bu yöntemle, küçük havalandırma alanlarından ve kısmen de büyük havalandırma alanlarından kaynaklanan kayıpları tamamen ortadan kaldırmak mümkündür. Bir tanktaki optimum yüksek basınç, depolanan petrol ürününün fiziko-kimyasal özelliklerine ve çevresel koşullara bağlıdır ve her durumda hesaplamalarla belirlenmelidir.
- [3] Bir tankın gaz boşluğunun sıcaklığındaki salınımların genliğini giriş yansıtıcı kaplamalarla renklendirerek azaltmak, ısı yalıtımı kullanmak,

- [4] Bir gaz dengeleme sistemi, tankların gaz boruları ve hafif hidrokarbonları yakalamak için bir sistem kullanılarak petrol ürünlerinin buharlarının yakalanması,
- [5] Güneş ışığını tanklardan uzak tutarak tankın sıcaklığını düşürmek (tankları boyamak, tankın etrafına gölge görevi görecek ağaç dikmek ve tank üzerindeki su fiskiyelelerini kullanmak),
- [6] Personelin eğitilmesi, petrol ürünlerinin mümkün olan en iyi tank dolumunda depolanması gibi yönetim ve teknik önlemler; çalışır durumda olan tankların ve havalandırma ekipmanının bakımı vb. Hakkında bilgilendirmek (Sarilov vd. 2019).

2.8. Petrol Tankları

2.8.1. Depolama tankları

Rezervuarlar genellikle ham petrol ve türevlerini, sıvı kimyasalları ve suyu depolamak için kullanılır. Depolama tanklarının çoğu, Amerikan Petrol Enstitüsü'nün (API) spesifikasyonlarına göre tasarlanmıştır. Bu rezervuarlar, 2- 60 m veya daha fazla değişen farklı boyutlara sahiptir. Depolama tanklarının bulunabileceği endüstriler, petrol üretimi ve rafine etme, petrokimya ve kimyasallar, toplu depolama ve nakliye ve sıvı ve buhar tüketen veya üreten diğer endüstrilerdir. Ancak depolanacak malzemenin niteliği, stoğun özelliklerini ve miktarını korumak için kullanılacak tankın kalitesini ve mutabık kalınan özelliklere göre tüketiciye ulaşma güvenliğini belirlemede anahtar rol oynar. Bu rezervuarlar kapasite, ısı ve basınç toleransı açısından farklılık gösterir. Rezervuarların bir kısmı, özellikle ham petrolü depolamak için kullanılan rezervuarlar olmak üzere 0.5 milyon varilden fazla varile, bazen bazı asfalt tanklarında ve yüksek viskoziteli ürünlerde 200°C'nin üzerine çıkmaktadır. Bazen, özellikle yüksek basınçlı gaz halindeki hidrokarbonları ve propan, bütan ve diğerleri gibi buharlaşmayı depolamak için kullanılan tanklarda yaklaşık 14°C üzerine çıkmaktadır. Bu nedenle, her bir ürün için izlenecek rezervuar ve aksesuar türlerini ve uygun saklama yöntemlerini bilmek gerekmektedir (Chang ve Lin 2006).

2.8.2. Tank türleri

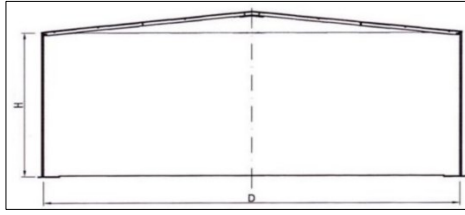
Irak'ta, malzemenin türüne (buharlaşma) ve parlama derecesine bağlı olarak, petrol veya türevlerinin korunması için birçok tür tank kullanılmaktadır. Tüm petrol tankları, dünya genelinde çoğunlukla silindirik olmak üzere farklı geometrik şekillerde inşa edilmekte ve tasarlanmaktadır. Farklı petrol tank türleri Şekil 2.2'de sunulmuştur.

Üreticinin türüne ve rezervuarın yapım amacına bağlı olarak boyutlar farklılık göstermektedir. Tüm rezervuarlar hemen hemen benzer ekipmanlara sahiptir, örneğin tüm tanklarda numune için bir yuva, mekanik havalandırma (tankta acil durum veya pompalama sırasında açık durumda) ve otomatik havalandırma (doymuş gaz basıncı olduğunda açılır) ve basınç vb. ölçmek için çeşitli ekipmanlar bulunmaktadır. Rezervuar tasarlayan şirketler,

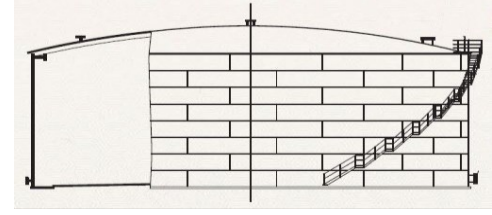
tankın kalıcılığını korumak için birçok koşul geliştirmiştir, yanlış kullanımından kaynaklanan patlama ve yangınlardan kaçınmak için, örneğin, menfezin ayda en az 3 kez açılması gibi. Normalde, içerideki hava, sıvı buhar (petrol) ile doymuş hava, hava ile hafif hidrokarbonların bir karışımıdır. Buharlaştırmanın nedeni, yaz günü veya diğer zamanlarda (güneş dikey olduğunda) havanın sıcaklığının yüksek olması, yağ yüzeylerinde oluşan buharlaştırmanın artması, tankı sıvı buharla doldurması ve ardından basıncı arttırmasıdır. Duvarlar ve tavandan otomatik havalandırmadan çıkar ve aynı işlem pompalanırken benzer şekilde buhar çıkışı olmaktadır. Doymuş buharla doldurulduğu boş rezervuarlardaki petrol miktarları, bununla karıştırılarak basıncı arttırır ve ayrıca rezervuardan çıkar. Gece veya soğuk günlerde meydana gelen havalandırma, hava sıcaklığının düşük ve tank içindeki gaz basıncının düşük olduğu, tank dışındaki hava basıncının tank içindeki gazın iç basıncından daha yüksek olduğu durumlardır. Böylece rezervuara girecek ve petrol buharı ile karışacak ve buharlaşma sürecini arttıracaktır. Sıvının yüzeyi tekrar buharlaşır. Mevcuttaki rezervuarlara yeni teknolojiler eklemek mümkün değildir veya yüksek maliyet ve zaman kaybı olması nedeniyle modern tanklarla da değiştirilemezler. Bu nedenle yeni tanklar, petrol türevlerini korumak için yeni spesifikasyonlarla hazırlanmıştır. Tüm bu rezervuarlar, düşük yanıcılık derecesine sahip petrol türevlerinin depolanması amacıyla tasarlanmış olup, türevlerini de %95 oranında buharlaşmadan kurtarmaktadır. Bu özelliğine rağmen birçok dezavantajı vardır, örneğin: hareketli yüzeyli tanklar, yağmur veya kar veya toz fırtınalarının olduğu alanlar için uygun değildir ve ayrıca tankın çatıları ve duvarları arasında buharlaşması veya toprağa rezervuara girmesi mümkündür. Bununla beraber sıvıların kirlenmesinin yanı sıra bu tip rezervuarı inşa etme maliyeti oldukça yüksektir (Hildebrand vd. 2017; Lahiri 2017).

Sabit tavanlı ve iç şamandıralı dikey silindirik tanklara şamandıra (veya sal) denir. Sıvıların pompalanmasında bir aksaklık olduğunda tankların içindeki salların devrilebilmesi veya tankın içinde eğilebilmesi bir dezavantajdır. Yüksek ve yüzen bilyeli tanklar: Pompalarken veya bulutlanırken bu topları rezervuarın duvarlarına içeriden sokmanın ve işini kaybetmenin mümkün olması dezavantajlarına sahiptir. Yeraltı tankları ise, rezervuarı çevreleyen tozun etkisiyle aşınabilmektedir. Ayrıca, bu rezervuarları kurma ve inşa etme maliyeti yüksek olup, inşaa süresi de oldukça uzundur.

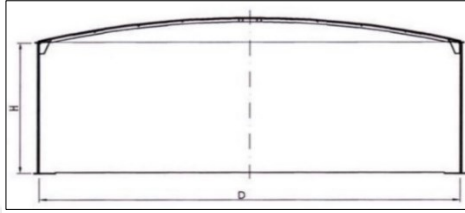
Sızdıran yeraltı depolama tankları, önemli bir su kirliliği kaynağıdır. ABD EPA tarafından yapılan araştırmalar, ABD'deki 1 400 000 adet yer altı benzin depolama tankının yaklaşık %80'inin korozyona karşı korumasız çıplak çelik tanklar olduğunu ve test edilen tankların yaklaşık %35'inin ortalama 29 L/gün oranında sızdığını raporlamıştır (Donaldson vd. 1992).



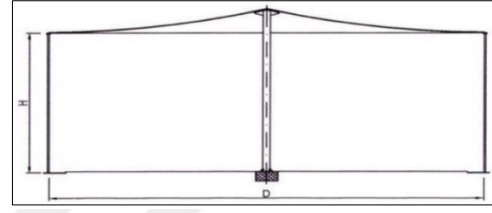
Merkezi sütunlu ve yarım daire tavanlı dikey silindirik tanklar



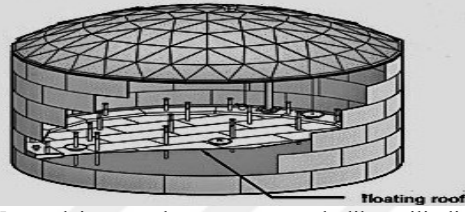
Merkezi sütunlu ve yarım daire tavanlı dikey silindirik tanklar



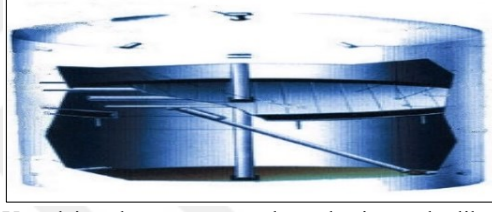
Yarım daire tavanlı dikey silindirik tanklar



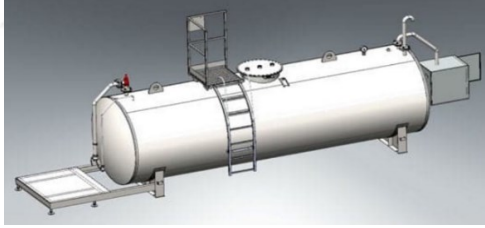
Merkezi sütunlu ve üçgen tavanlı dikey silindirik tanklar



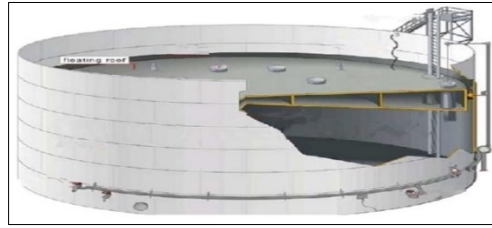
Yarım daire tavanlı ve yüzer tavanlı dikey silindirik tanklar



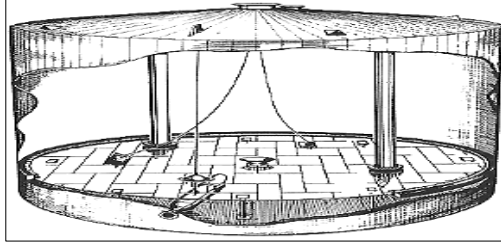
Yarı dairesel ve yüzer tavanlı merkezi sütunlu dikey silindirik tanklar



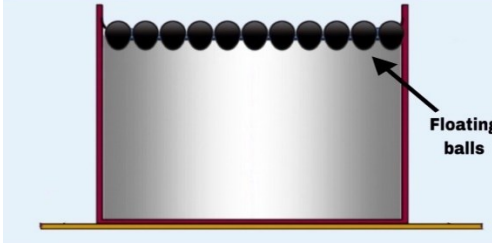
Yatay silindirik tanklar



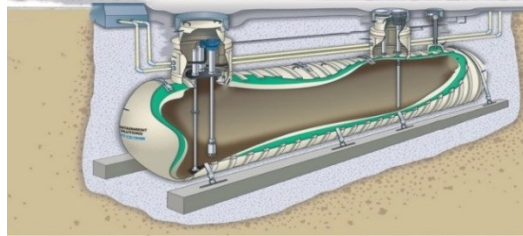
Hareketli yüzeylere sahip dikey silindirik tanklar



Sabit tavanlı ve şamandıralı dikey silindirik tanklar



Yüzer bilyeli dikey silindirik tanklar



Reflektörlü yer altı silindirik yatay tanklar

Şekil 2.2. Yağ tank türleri (AL-janabi 2019)

2.9. Hafif Hidrokarbonların Kaybını Azaltmanın Bir Yolu Olarak Yüzeylerin Uygulanması İçin Teorik Gerekçe

2.9.1. Benzinden hafif hidrokarbonların kaybı

Benzin tanklarındaki en önemli kayıplar, tanka çok miktarda benzin pompalandığında tankların büyük havalandırılması sırasında meydana gelir. Miktarın (V) olduğunu varsayalım, mevcut hava ile birleşir ve tankın içindeki hafif hidrokarbonlarla doyurulur.

Hafif hidrokarbonların kayıplarının miktarını ve ağırlığını aşağıdaki denklemle çıkarabiliriz:

$$G = \frac{V \cdot 273 \cdot P \cdot M}{22.4 \cdot T \cdot P_o} \quad (2-1)$$

P: hidrokarbon buhar basıncı (paskal);

P_o: atmosfer basıncı (paskal);

T: tanktaki sıcaklık (Kelvin);

M: hidrokarbonların ortalama moleküler ağırlığı (g/mol).

Önceki denklem yoluyla, hidrokarbonların ağırlığı buhar basıncına eşit olabilir. Aşağıdakiler gözlemlenebilir:

P/P_o, M=60, T=313k olduğunda, kaybedilen hidrokarbon miktarı 1.5 kg/m³'tür.

5000 m³'lük bir tankta her 10 günde bir havalandırma valfi açılırsa ve içine 4000 m³ taze yeni benzin pompalanırsa, bu tank için hafif hidrokarbonlar için yılda 216 000 tondan fazla benzin kaybı olacaktır.

2.9.2. Benzin buhar basıncını düşürme imkanı

Buharlaşıma hızı aşağıdaki denklem (Korshak 2006) tarafından belirlenir.

$$W_E = K e^{-Q/RT} \cdot S \quad (2-2)$$

K= Katsayı

Q= Sıvı sıcaklığı. J

R= Gazların genel sabiti. J/mol. K

T= Gerçek sıvı sıcaklığı K

S= Sıvı yüzey alanı m²

Sıvı yüzeyinde buhar yoğunlaşma oranı:

$$W_k = Z \cdot P \cdot S$$

Z: buhar moleküllerinin sıvının yüzeyi ile belirtilen çarpışma sayısıdır;

P: buhar basıncıdır (paskal).

Denge durumunda:

$$W_E = W_K$$

$$P = \frac{K e^{-Q/RT}}{Z}$$

Buhar basıncı sıvının yüzey alanına bağlı olmadığında, kaynama sıcaklığının diğer bileşiklerin kaçmasına izin vermediği bilinmektedir. Bu sürece ebulliyoskopi fenomeni denir. Çalışmamızın amacı sıvının yüzeyindeki buhar basıncını azaltmaktır. Sıvının yüzeyinin çözünmüş partiküller içerdiği ve aktif bileşikler sıvı yüzeylerine yerleştirildiğinde buharların tekrar sıvının yüzeyinde yoğunlaşacağı bilinmektedir. Ebulliyoskopi fenomeni işlemiyle karşılaştırıldığında, buhar basıncını azaltacak yüzeye aktif bileşik uygulandığında en belirgindir. ($F > 1$) değeri olduğunda, yüzeydeki aktif bileşiklerin molekülleri belirlenemez ve bu nedenle buhar basıncı aşağıdaki denklemle açıklanabilir:

$$P = \frac{K e^{-Q/RT}}{Z}, \text{ bu şekilde, basınç düşecektir.}$$

Ayrıca, bu araştırmada kullanılan yüzeydeki aktif bileşiğin içeriği tuzlardır. Bu tuzların sıvı içinde çok az çözünürlüğe sahip oldukları ve bu nedenle sıvının esnekliğini azaltacağı ve buhar basıncının daha uzun bir süre için düşürüleceği bilinmektedir.

2.10. Sorunun Objektifliği

Petrol kayıpların ana nedenlerinden biri, rezervuarlarda petrol toplamak ve depolamak için arazi tekniklerinin olmamasıdır. Literatürdeki bazı çalışmalar, yağ kayıplarının %85'inden fazlasının buharlaşmadan kaynaklandığını göstermiştir (Tronov vd. 1989; Blinov vd. 1990). Maddi kayıplara ek olarak, petrolün buharlaşması genellikle petrolün bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bozulma ile ilişkilendirilir ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Hafif hidrokarbonların buharlaşması sırasında, petrolün fiziksel özellikleri değişir: yoğunluk artar, kırılma yapısı ağırlaşır, vb. durumlar söz konusu olmaktadır. Buharlaşma sırasında, hava buharı karışımının bir kısmı gaz alanından dışarı atılmaktadır. Tanktaki normal şartlar altında, gaz alanı hava buharı ve yağ karışımı ile doldurulur. Bu bağlamda, arazi yüzeyinin altındaki toprak kullanıcıları için petrolün hazırlanmasında hafif hidrokarbon kaybını azaltmanın yollarının ve araçlarının geliştirilmesi ve incelenmesi,

modern petrol bilimi ve uygulamasının bir önceliğidir (Korshak vd. 1991). Bu nedenle, petrol sahasının nakliye için hazırlanması sırasında buharlaşmadan kaynaklanan petrol kaybını azaltmak için etkili yöntemler acilen oluşturulmalıdır.

2.11. Literatür Özeti

Tez çalışması ve tez hazırlık aşamalarında gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda hedef benzin ve petrol türevlerin buharlaşması azaltma konusunda yapılan çalışmalar altta sunulmuştur.

Sarilov vd. (2019) tarafından tanklardan petrol ürünleri kayıplarını azaltmak için iki teknolojik yöntem önerilmiştir. Depolama tanklarında gaz eşitleme sistemi ve disk şeklinde bölmeler kullanmıştır. Gaz eşitleme sisteminin avantajları: petrol ürünü kayıplarının buharlaşmadan %90'a kadar düşme seviyesi; sistemin çevreye kapalı olması, buhar ve gaz karışımlarının atmosfere deşarjında bir azalmadır. Bu yöntemin dezavantajları ise yöntem, tek bir tür petrol ürününün depolanması için birkaç tankın bir kombinasyonunu içerir ve gaz eşitleme sistemi tarafından geniş bir alan işgal edilmektedir. Disk şeklindeki yönteminin avantajları: düşük maliyetli, montaj ve demontaj kolaylığı, uzun hizmet süresi ve tankın yeniden teçhizatlandırılmasına gerek kalmadan herhangi bir tanka kurulumdur. Ancak bu yöntemin dezavantajı: diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında kayıpları azaltmak için disk şeklindeki bölmelerin ortalama yıllık verimliliğinin oldukça düşük olmasıdır.

AL-janabi (2019) ham petrol ve benzin tanklarından buharlaşan hidrokarbonları azaltmak için yüzey aktif bileşikler ($C_{19}H_{38}O_4$, $C_{35}H_{68}O_5$, $C_{51}H_{98}O_6$) sentezlemiştir. Ham petrol için buharlaşma azaltma oranlarını sırasıyla %94.64, 94.68 ve 95.31 olarak tespit etmiştir. Ayrıca söz konusu bileşiklerin etkinliği petrolde sırasıyla 32, 16 ve 20 kez olarak görülmüştür. Aynı bileşikler benzin için uygulandığında, buharlaşma azaltma oranları sırasıyla %85.77, 98.57 ve 93.66 ve etkinliği 46, 7, 39 kez olarak tespit edilmiştir.

Farhan vd. (2017) tarafından hafif hidrokarbonların ham petrolden buharlaşmasını azaltmak için yüzey aktif bileşikler olarak serbest yağ asitleri (endüstriyel tuz - FFA) kullanılmıştır. Söz konusu bileşikler hafif hidrokarbonların ham petrolden azaltılmış buharlaşma oranı %47 olup, tank içinde 57 defa etkili olmuştur.

Magaril ve Magaril (2015), benzin yüzeylerinde aktif bileşikleri sentezlemiş [$C_8F_{17}CONCHC_3H_6N(C_2H_2OH)(CH_3)_2$] ve benzin hidrokarbonlarının azaltılmış buharlaşma yüzdesini %3.7-4 olarak belirlemiştir.

Farhan ve Karanukhou (2014) organik bir bileşik olan [$C_nH_{2n} + 1COO$]Li hazırlamış ve ham petrol hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranını %40.9 olarak bulmuştur. Söz konusu bileşik tank içinde 26 defa daha kullanılabilmektedir. Bileşik benzin hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranını ise %23'e düşürüp, tank içinde 22 kez etkili kalabilmektedir.

Farhan ve Magaril (2011) hafif hidrokarbonların ham petrolden ve benzinden buharlaşmasını azaltmak için yüzey aktif bileşikler $[C_nH_{2n}+1COO]Na$ ($n = 15-10$) ve $[C_nH_{2n}+1COO]K$ ($n = 15-10$) sentezlemiştir. $[C_nH_{2n}+1COO]Na$ bileşiğinde hafif hidrokarbonların ham petrolden azaltılmış buharlaşma oranı %16.2 (22 kez etkili), benzinden azaltılmış buharlaşma oranını ise %17.2 (23 kez etkili) olarak bulmuşlardır. Bununla beraber $[C_nH_{2n}+1COO]K$ bileşiği ile hafif hidrokarbonların ham petrolden azaltılmış buharlaşma oranını %51 (20 kez etkili) ve benzinden azaltılmış buharlaşma oranını %86.5 (17 kez etkili) olarak belirlemişlerdir.

Farzaneh vd. (2011) Khark Adası'ndaki ham petrol depolama tanklarından buharlaşma kayıpları hakkında çalışmalar yapmış ve düşük emiciliğe sahip boyaların buharlaşma kayıplarını önemli ölçüde azaltabildiğini raporlamışlardır.

Korshak (2006) yağlardaki hidrokarbonların buharlaşma oranını düşüren bir bileşik olarak klorobenzalditalamonay bileşimi sentezlemiş ve buharlaşmanın azaltılma oranını %50 olarak yayınlamıştır.

Magaril vd. (2005) hafif hidrokarbonların benzinden buharlaşmasını azaltmak için yüzey aktif bileşikler $[C_nH_{2n}+1COO]_2Ni$ sentezlemiş. Hafif hidrokarbonların benzinden azaltılmış buharlaşma oranını %20-30 arasında tespit etmişlerdir.

Wongwises vd. (1997), yakıt ikmali ve yükleme sırasında Tayland depolama alanlarından ve servis istasyonlarından kaynaklanan benzin buharlaşma kayıplarını değerlendirmiştir. Tayland genelinde toplam benzin buharlaşma kayıplarının yaklaşık 21 000 ton/yıl olduğunu belirlenmiştir.

Literatürde yayınlanan eserler incelendiğinde, organik bileşik olarak EDTA ve KOH'un benzin hidrokarbonların buharlaşmasını azaltması amacıyla kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışması yeni bir yöntem olması ve sentezlenecek yeni bileşik açısından özgündür.

2.12. Çalışmanın Temel Hedefleri

- [1] Benzin tanklarından hafif hidrokarbon kaybını azaltmanın etkili bir yolunu belirlemek,
- [2] Benzin tankı içinde en yüksek buhar basıncını (en az %75) sağlayan optimum organik bileşik konsantrasyonunu belirlemek,
- [3] Benzin tankından benzin çekme ve yeniden ekleme işlemleri sırasında kayba uğramayan ve etkisi en az 20 gün süren organik bileşik sentezlemek,
- [4] Ekonomik, kolay ulaşılabilir, her türlü tanka uygulanabilir, benzinin kimyasal özelliklerini etkilemeyen, düşük konsantrasyonlarda kullanılan ve çevre dostu bir organik bileşik sentezlemek ve benzin tanklarında etkili bir şekilde kullanmak.

3. MATERYAL VE METOT

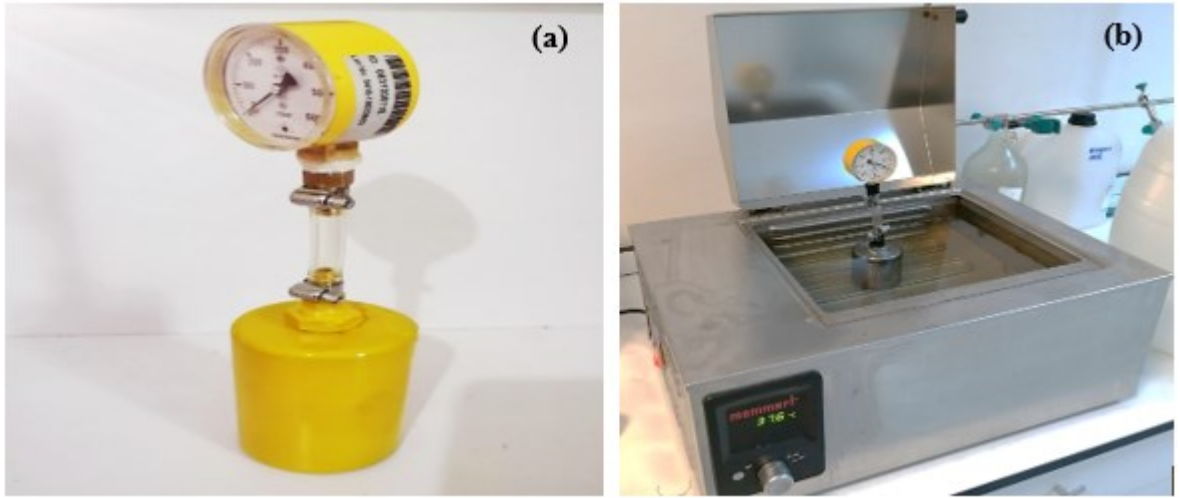
3.1. Kullanılan Kimyasallar

Organik bileşiklerin (OB) hazırlanması için EDTA (Etilendiamin tetra asetik asit- $C_{10}H_{16}N_2O_8$, AKS Chemical Group, Bursa), potasyum hidroksit (KOH, Merck Life Science UK Limited), saf su ve kurşunsuz benzin 95 oktan (British Petrol- BP) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Doymuş buhar basıncı ölçüm cihazı

Doymuş buhar basıncı, petrol ürünlerinde doymuş buhar basıncının ölçümü kapsamında Farhan (2015) ve AL-janabi (2019)'nin önerdiği ölçüm cihazı ve yöntemi uygulanmıştır. Söz konusu ölçümün gerçekleştirilebilmesi için 180 kPa'dan az buhar basıncını ölçebilecek basınç ölçer ve şişesinden oluşan cihaz tasarlanmıştır (Şekil 3.1a).



Şekil 3.1. Buhar basıncı ölçüm cihazı (a) ve su banyosu içindeki görünümü (b)

3.2.2. Su banyosu

Şekil 3.1b'de görülen, 60°C'te OBleri hazırlamak ve 37.8°C'te doymuş buhar basıncını ölçmek amacıyla Memmert marka WNB 14 model su banyosu kullanılmıştır.

3.3.3. Hassas terazi

OBleri hazırlama aşamasında beş dijital hassasiyetli, ohaus marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Benzin

Bu çalışmada ticari olarak satın alınan, British Petrol (BP) marka 95 oktan kurşunsuz benzin kullanılmıştır.

Çizelge 3.1’de deneysel çalışmalarda kullanılan 95 oktan kurşunsuz benzinin, firma websayfasında güvenlik belgesi içinde sunulan özellikleri verilmektedir. Parafin, naften, olefin ve aromatikler içeren karbon sayıları ağırlıklı olarak C4 ve C12 arasında olan kompleks uçucu hidrokarbon bileşimidir. Hidrokarbona bağlı oksijen ve az miktarda performans artırıcı katkı maddeleri içerebilir (Anonim 1).

Çizelge 3.1. Kurşunsuz benzinin (95 oktan) içindekiler ve bileşenleri (Anonim 1)

İsim	Miktar	Sınıflandırma (T.C. 28848)
Gazolin (benzin)	50-100%	Alev. Sıvı 1- H224 Cilt Tah. 2- H315 Muta. 1B- H340 Kans. 1B- H350 Ürm. Sis. Tok. 2- H361d BHOT Tek Mrz. 3- H336 Asp. Tok. 1- H304 Sucul Kronik 2- H411
Dizopropil eter	≤15%	Alev. Sıvı 2- H225 BHOT Tek Mrz. 3- H336 EUH019 EUH066
2-etoksi-2-metilpropan	≤15%	Alev. Sıvı 2- H225 BHOT Tek Mrz. 3- H336
Tersiyer-amil metil eter	≤15%	Alev. Sıvı 2- H225 Akut Tok. 4- H302 BHOT Tek Mrz. 3- H336
Ter-butilmetil eter	≤15%	Alev. Sıvı 2- H225 Cilt Tah. 2- H315
2-metilpropan-2-ol	≤10%	Alev. Sıvı 2- H225 Akut Tok. 4- H332 Göz Tah. 2- H319 BHOT TEK.MRZ.3- H335
Propan-2-ol	≤10%	Alev.Sıvı 2- H225 Göz Tah. 2- H319 BHOT TEK.MRZ.3- H336
Etanol	≤5%	Alev.Sıvı 2- H225 Göz Tah. 2- H319
Metanol	≤3%	Alev. Sıvı 2- H225 Akut Tok. 3- H301 Akut Tok. 3- H311 Akut Tok. 3- H331 BHOT Tek Mrz. 1- H370

Çizelge 3.2’de kurşunsuz benzinin (95 oktan) için fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir (Anonim 1).

Çizelge 3.2. Kurşunsuz benzinin (95 oktan) fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim 1)

Özellik	Durum
Görünüş	Sıvı
Renk	Açık. Renksizden açık sarıya
Koku	Benzin
Çözünürlük	Su içinde çok az çözülebilir
İlk Kaynama Noktası ve Kaynama Aralığı	30 - 210°C
Erime Noktası	Veri yok
Parlama Noktası	Açık kap: <-20°C [Cleveland.]
Alevlenirlik (Katı,Gaz)	Uygulanmaz. Dayalı - Fiziksel durum
Üst/Alt Alevlenme veya patlama limitleri Kendiliğinden Tutuşma	Alt: 0.6% Üst: 8%
Yoğunluk	720 - 775 kg/m ³ @ 15°C
Buhar Basıncı	45 - 90 kPa (262.5 - 675 mm Hg) (20°C)
Buharlaşma Hızı	Veri yok
Buhar Yoğunluğu	3 - 4 (Hava = 1)
Viskozite	Kinematik: <7 mm ² /s (<7 cSt) @ 40°C

3.4. Organik Bileşiğin Hazırlanması

OBler (I, II, III ve IV) EDTA ve KOH'in farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3 1:4 a/a) karışımı ve reaksiyonu sonucunda oluşturulmuştur. OB (I – IV) hazırlamak için öncelikle 10 g EDTA tartılmış ve 5 mL safsu içinde çözölmüştür. Söz konusu işlem 60°C sabit sıcaklıktaki su banyosu cihazına yerleştirilen bir beher ile yapılmıştır. Her çözünmede farklı konsantrasyonlarda (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) karışım elde etmek üzere sırasıyla ve ayrı ayrı 1.0, 2.16, 3.24 ve 4.32 g KOH (%10), EDTA çözeltilerine eklenmiştir. Daha sonra deneylerde kullanılmak üzere karışımlar soğutulmuş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.2). OBlerin karakterizasyon çalışması kapsamında infrared spektroskopisi (IR) yapılmıştır.

**Şekil 3.2.** Hazırlanan organik bileşiklerin görünümü

3.5. Doymuş Buhar Basıncı Ölçümü

Doymuş buhar basıncı (kPa) ölçmek için, basınç ölçer ve basınç ölçerle uyumlu 150 mL hacimli bir şişeden oluşan doymuş buhar basıncı ölçüm cihazı (Şekil 3.1a) kullanılmıştır. Hazırlanan karışım numunelerinin doymuş buhar basınçlarını ölçmeden önce kontrol amaçlı boş şişeye 150 mL serbest benzin konulmuştur. Serbest benzin dolu şişe 30 dak buzdolabında bekletildikten sonra 37.8°C sabit sıcaklıktaki su banyosu cihazına yerleştirilmiş ve doymuş buhar basıncı sayaçtan okunup kaydedilmiştir. Sonra 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 (a/a) oranlarında hazırlanan OB numunelerinden farklı konsantrasyonlar (0.5 - 5.5 mg/kg) benzine ilave edilerek karıştırılmış ve kontrol numunesine uygulanan işlemler tekrar edilmiştir. Daha sonra hazırlanan her dört numunenin optimal konsantrasyonu belirlenmiş ve benzinde bulunan hidrokarbonların buharlaşmasını azaltmada en yüksek yüzdeye ulaşmasını sağlayan OB konsantrasyonu belirlenmiştir.

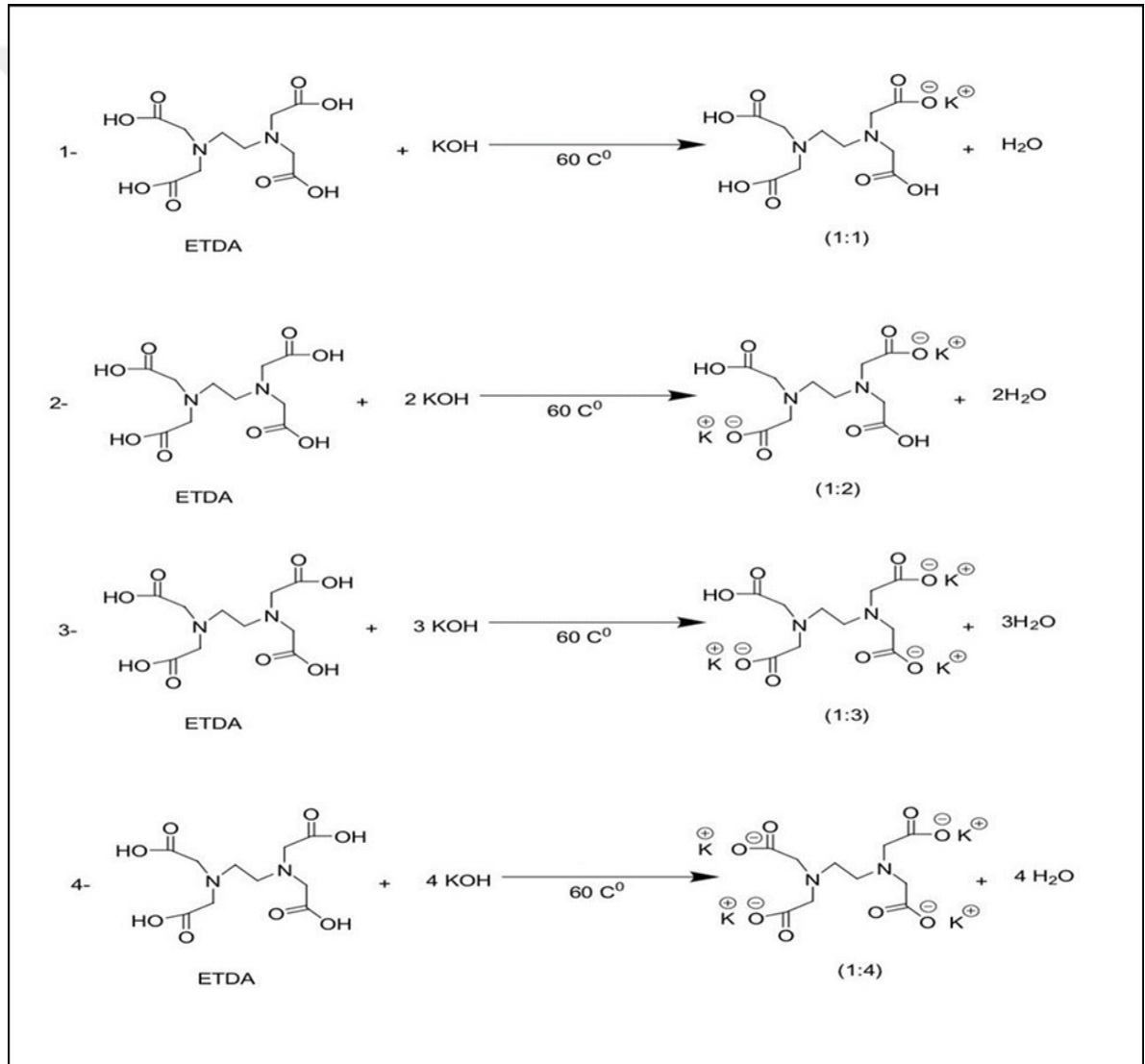
3.6. Tank İçindeki Benzin Miktarının Değişim Sayısına Bağlı Olarak Organik Bileşiğin Etkinliğinin Belirlenmesi

Tank içindeki benzin buhar basıncını azaltmak için gereken optimum OB (I- 1:1, II- 1:2, III- 1:3, IV- 1:4 a/a) konsantrasyonları belirlendikten sonra, tank içinden benzin çekilmesi ve tanka tekrar aynı oranda benzin eklenmesi durumunda OB konsantrasyonlarının etkinliğini belirlemek amacıyla test yapılmıştır. Söz konusu test kapsamında, tankı simüle eden şişeden her seferinde %90 oranında benzin çekilmiş ve aynı miktar benzin şişeye eklenmiştir. Ardından şişe 30 dak buzdolabında bekletildikten sonra 37.8°C sabit sıcaklıktaki su banyosu cihazına yerleştirilmiş ve doymuş buhar basıncı ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Organik Bileşiklerin Hazırlanma Mekanizması

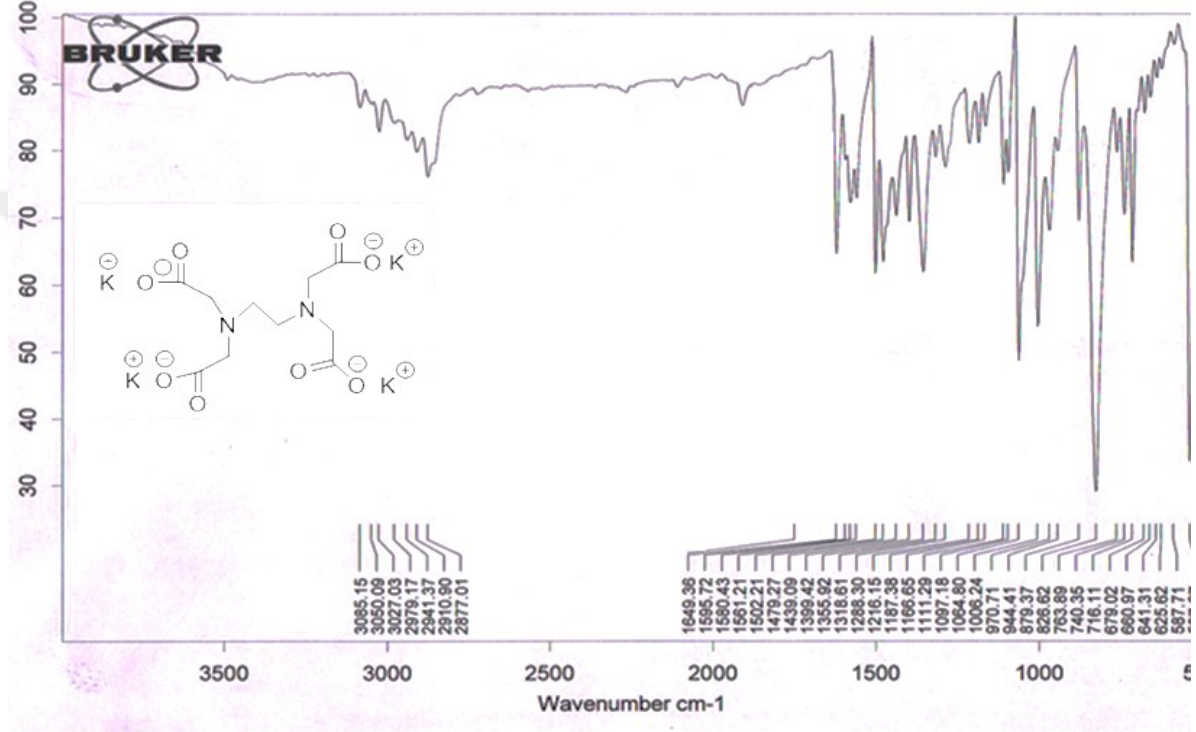
Tez kapsamında hazırlanan ve sıvı yüzeyler üzerinde etkili bir etkiye sahip olan OBler tek başlı (1:1), çift başlı (1:2), üç başlı (1:3) ve dört başlı (1:4) olarak sınıflandırılmıştır. Şekil 4.1’de OBlerin (1:1, 1:2, 1:3, 1:4 a/a) reaksiyon mekanizmaları görülmektedir. Bu şekilde, yüzey aktivitesine sahip nihai bileşiği (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) vermek için potasyumun OH atomunun EDTA’nın terminal hidrojen atomu üzerindeki saldırısından kaynaklanan nükleofilik tepkimesini göstermektedir.



Şekil 4.1. Hazırlanan tek başlı (1:1, a), çift başlı (1:2, b), üç başlı (1:3, c) ve dört başlı (1:4, d) organik bileşiklerin yapısı

4.2. Organik Bileşiklerin Karakterizasyonu

OBlerin karakterizasyon çalışması kapsamında IR analizi gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması sırasında yaşanan bütçe yetersizliği nedeniyle söz konusu analiz yalnız OB-IV (1:4) numunesine uygulanmıştır. IR analizi ile OB-IV'ün 4 bağlantılı (4 başlı) olduğu kanıtlanmış ve IR analiz sonucu Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.2. OB-IV bileşiğine ait IR analiz sonucu

Çizelge 4.1. OB-IV bileşiğine ait IR analiz sonucunun değerlendirilmesi

FT-IR (KBr), ν (cm^{-1})					
Bileşik No.	C-O	CH ₂	C-N	O-K	C=O
	1187	3085-2941	1216	587	1649

- 1649 cm^{-1} aralığındaki paketin görünümüleri bileşik (1:4)'te (C=O) grubuna geri döner.
- 587 cm^{-1} aralığındaki paketin görünümüleri bileşik (1:4)'te (O-K) grubuna geri döner.
- 1216 cm^{-1} aralığındaki paketin görünümüleri bileşik (1:4)'te (C-N) grubuna geri döner.
- 3085-2041 cm^{-1} aralığındaki paketin görünümüleri bileşik (1:4)'te (CH₂) grubuna geri döner.
- 1187 cm^{-1} aralığındaki paketin görünümüleri bileşik (1:4)'te (C-O) grubuna geri döner.

4.3. Organik Bileşiklerin Tank İçinde Kullanılacak En Uygun Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Tez kapsamında yürütülen çalışmaların temel hedeflerinden biri benzin tankı içinde meydana gelebilecek buharlaşmanın en aza indirilebilmesi için sentezlenen OBlerin uygun konsantrasyonlarda tanka ilave edilmesidir. Bu kapsamda tanklara ilave edilebilecek OB konsantrasyonunu ve bileşimini belirlemek üzere öncelikle dört farklı oranda OB (I, II, III, IV) sentezlenmiştir. Daha sonra her bir OB buhar basıncı ölçme cihazı ile numunelerin buhar basınçları ölçülmüştür. Elde edilen bulgular Çizelge 4.2 – 4.5 arasında sunulmuştur.

Çizelge 4.2’de en uygun konsantrasyonu elde etmek için 1:1 (a/a) oranında hazırlanmış OB-I ile tamamlanan test sonuçlarını göstermektedir. Test sırasında minimum piki belirlemek için dokuz adet ölçüm yapılmıştır. Başlangıç doymuş buhar basıncı 81.2 kPa olup, test sonunda minimum doymuş buhar basıncı 22.9 kPa olarak ölçülmüş ve %71.8 oranında bir azalma görülmüştür. Söz konusu buhar basıncını sağlayan ve benzin hidrokarbonların buharlaşmasını azaltmak için gereken OB-I konsantrasyonu 1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Literatür incelendiğinde Magaril vd. (2005) hafif hidrokarbonların benzinden buharlaşmasını azaltmak için sentezledikleri yüzey aktif bileşiğin $[C_nH_{2n}+1COO]_2Ni$ %20-30 oranında bir azalma sağladığını görmüşlerdir. Bu açıdan değerlendirildiğinde tez çalışması kapsamında sentezlenen OB-I literatürde incelenen bileşiğe göre çok daha etkilidir.

Çizelge 4.2. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:1 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi

Test No	Bileşik Konsantrasyonu (mg/kg)	Doymuş Buhar Basıncı (kPa)
1	0	81.2
2	0.5	77.3
3	1	22.9
4	1.5	35.8
5	2	68.1
6	2.5	68.1
7	3	71.1
8	3.5	76.5
9	4	76.8

Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için kullanılacak en uygun OB-II (1:2 a/a) konsantrasyonunu tespit etmek üzere 10 adet test yapılmıştır (Çizelge 4.3). Başlangıç doymuş buhar basıncı 80.7 kPa olup, 3 mg/kg OB-II uygulandığında minimum doymuş buhar basıncı 21.3 kPa olarak ölçülmüş ve %73.6 oranında bir azalma tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç OB-I ile karşılaştırıldığında, daha fazla OB konsantrasyonunun kullanıldığı görülmektedir. OB-II ile elde ettiğimiz sonucu literatürde yer alan Farhan ve Karanukhou (2014)’nın yaptığı çalışma ile karşılaştırdığımızda OB-II’nin daha etkili olduğu görülmüştür. Farhan ve Karanukhou (2014) çalışmasında organik bir bileşik olan

[C_nH_{2n} + 1COO]Li hazırlamış ve ham petrol hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranını %40.9, benzin hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranını ise %23 olarak tespit etmiştir.

Çizelge 4.4'te en uygun konsantrasyonu elde etmek için 1:3 (a/a) oranında hazırlanmış OB-III ile tamamlanan test sonuçlarını göstermektedir. Test sırasında toplam 13 adet ölçüm yapılmıştır. Başlangıç doymuş buhar basıncı 80.8 kPa olup, test sonunda minimum doymuş buhar basıncı 19.7 kPa olarak ölçülmüş ve %75.6 oranında bir azalma görülmüştür. Söz konusu buhar basıncını sağlayan ve benzin hidrokarbonların buharlaşmasını azaltmak için gereken OB-III konsantrasyonu 4 mg/kg olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuç OB-I ve OB-II ile karşılaştırıldığında, daha fazla OB konsantrasyonunun kullanıldığı görülmektedir. Farhan vd. (2017) tarafından hafif hidrokarbonların ham petrolden buharlaşmasını azaltmak için yüzey aktif bileşikler serbest yağ asitleri (endüstriyel tuz - FFA) kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada ham petrolden azaltılmış buharlaşma oranı %47 olarak tespit edilmiş olup, tez çalışması kapsamında elde edilen sonuç ile karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değerdir.

Çizelge 4.3. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:2 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi

Test No	Bileşik Konsantrasyonu (mg/Kg)	Doymuş Buhar Basıncı (kPa)
1	0	80.7
2	0.5	80.1
3	1	71.2
4	1.5	69.5
5	2	65.9
6	2.5	65.2
7	3	21.3
8	3.5	40.6
9	4	54.1
10	4.5	68.3

Çizelge 4.4. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:3 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi

Test No	Bileşik Konsantrasyonu (mg/Kg)	Doymuş Buhar Basıncı (kPa)
1	0	80.8
2	0.5	80.3
3	1	75.9
4	1.5	71.3

Çizelge 4.4'ün devamı

5	2	68.3
6	2.5	61.8
7	3	55.9
8	3.5	50.8
10	4	19.7
11	4.5	37.2
12	5	49.8
13	5.5	57.7

Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için kullanılacak en uygun OB-IV (1:4 a/a) konsantrasyonunu tespit etmek üzere 10 adet test yapılmıştır (Çizelge 4.5). Başlangıç doymuş buhar basıncı 81.1 kPa olup, 2 mg/kg OB-II uygulandığında minimum doymuş buhar basıncı 18.6 kPa olarak ölçülmüş ve %77.1 oranında bir azalma tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç diğer OBler ile karşılaştırıldığında, OB-I'den fazla, OB-II ve OB-III'ten daha az konsantrasyonunun kullanıldığı görülmektedir. Bununla beraber elde edilen veri literatürle karşılaştırıldığında oldukça iyi bir sonuç elde edildiğini göstermektedir. Literatürde yer alan Magaril ve Magaril (2015)'in çalışmasında yüzey aktif bileşik olarak $[C_8F_{17}CONCHC_3H_6N(C_2H_5OH)(CH_3)_2]$ maddesi sentezlenmiş ve benzin hidrokarbonlarının azaltılmış buharlaşma yüzdesi %3.7- 4 seviyesinde ölçülmüş olup, elde ettiğimiz değerden yaklaşık 19 kat daha düşüktür

Çizelge 4.5. Benzin hidrokarbonlarının buharlaşmasını azaltmak için gereken organik bileşik (1:4 a/a) konsantrasyonunun belirlenmesi

Test No	Bileşik Konsantrasyonu (mg/Kg)	Doymuş Buhar Basıncı (kPa)
1	0	81.1
2	0.5	75.7
3	1	66.7
4	1.5	45.9
5	2	18.6
6	2.5	39.1
7	3	49.2
8	3.5	58.1
9	4	67.3
10	4.5	72.4

Özetle, uygulanan testler sonunda minimum basınçlar sırasıyla OB-I (1:1 a/a) eklendiğinde 22.9 kPa, OB-II (1:2 a/a) eklendiğinde 21.3 kPa, OB-III (1:3 a/a) ilave edildiğinde 19.7 kPa ve son olarak OB-IV (1:4 a/a) ilave edildiğinde 18.9 kPa olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen en uygun OB (I, II, III ve IV) konsantrasyonları ise sırasıyla 1, 3, 4 ve 2 mg/kg'dır.

OB-I konsantrasyonunun, OB-II konsantrasyonundan daha az olmasının nedeni, iki uçta iki baş bulunan OB-II'ye kıyasla bir baş ve uzun bir kuyruğa sahip olan OB-I'in asit tuzunu oluşturmaması ve bunun yüzdesinin azalmasına neden olmasıdır. Üç köşesi olan OB-III ile karşılaştırıldığında, ikisi birbirine yakın ve üçüncüsü diğer uçtadır. Potasyum yüklerinin birbirinden yakınsaması ve önceki bileşiklere kıyasla moleküler ağırlıklarını arttırması nedeniyle mümkün olan en düşük konsantrasyonu veren odur. Hidrokarbonların buharlaşması için en yüksek azalma oranı OB-IV ile tespit edilmiş olup, bileşiğin büyük moleküler ağırlığı olması ve dört su-hidrofilik kafaya sahip olması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

Yapılan testler sonucunda en düşük doymuş buhar basıncı olan 18.6 kPa değeri OB-IV (2 mg/kg) uygulandığı zaman elde edilmiştir. Her ne kadar OB-I konsantrasyonu en düşük değerde (1 mg/kg) belirlenmiş olsa da, benzinin yüksek oktanlı ve uçucu olması ve çalışmanın asıl hedefi minimum doymuş buhar basıncının tespit edilmesi olduğu için OB-IV en uygun sentezlenmiş bileşik olarak belirlenmiştir.

4.4. Tank İçindeki Benzin Miktarının Değişim Sayısına Bağlı Olarak Organik Bileşiğin Etkinliğinin Belirlenmesi

Bu çalışmada, her numune için optimal konsantrasyona sahip OBlerin etkinliğini bulmak için benzin çekme ve pompalama testleri yapılmıştır. Dünya genelinde tüm benzin depoları günlük ve aylık benzin tüketiminden dolayı azalmaya maruz kalmaktadır. Tüm benzin tanklarında, ürünü pazarlamak için tanklar %90 oranında boşaltılır. Benzinin %10'u deponun içinde kalır ve %10'luk tankın içinde kalmasının nedeni, tankın alt kısmında (tank hacminin %10'una denk gelen yükseklik) benzin alma ve ekleme borusunun bulunmasıdır. Depoda benzinin %10'unun kalmasının bir diğer faydası, deponun tabanında yabancı maddelerin birikmekte ve üst kısım ile karışım olmamaktadır. Bununla beraber depoya yeni benzin eklenirken, depoda %10 oranında benzin bulunması, deponun dış ve iç basınç farkı ve benzinin sıcaklık farkı nedeniyle deponun patlama olasılığı engellenebilmektedir.

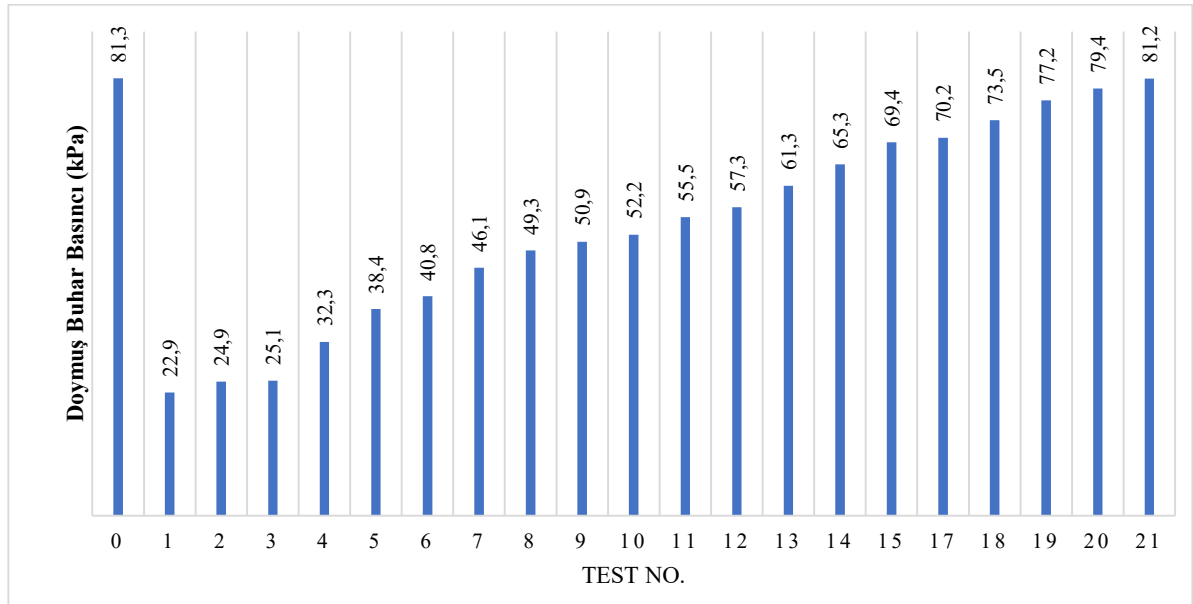
Depo veya tanka her serbest benzin ilavesinde bileşiğin eklenmesi mantıklı olmadığı için ekonomik fizibilite yapan ideal numuneyi belirlemek için bu testin yapılması gerekmektedir. Bu nedenle, depoya ilave edilen OBnin benzinin çıkarılması ve eklenmesi sırasında mümkün olduğu kadar çok kez değişim için etkili olmalıdır.

Bu çalışmada da 150 mL kapasiteli kendi tasarımı olan şişe kullanılmıştır. İlk olarak, benzin şişeye konulup buzdolabında 30 dak bekletilmiştir. Daha sonra şişe, 37.8°C'lik bir sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki OBler (OB I- IV) benzin dolu şişeye sırayla bir kez eklenmiştir. Daha sonra alttan %90 orana tekabül eden 135 mL benzin çekilmiş ve yerine aynı oranda serbest benzin ilave edilerek testler gerçekleştirilmiştir. Optimum konsantrasyonun belirlendiği önceki deneylerde, en düşük doymuş buhar basıncını sağlayan OB I – IV optimum konsantrasyonları sırasıyla 1, 3, 4 ve 2 mg/kg olarak bulunmuştur. OBlerin benzine bir kez eklenmesi ve daha sonra yeni serbest

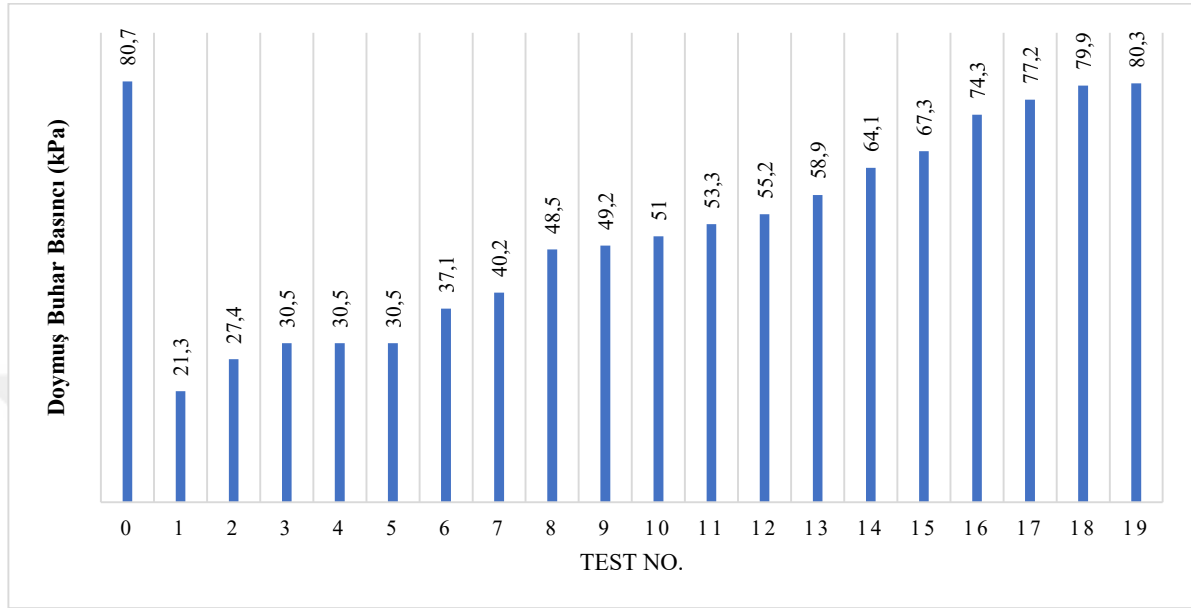
benzinle değiştirilmesi sonrası başlangıç basıncına ulaşana kadar yapılan ölçümler sonucu elde edilen doymuş buhar basıncında meydana gelen değişimler Şekil 4.3 - 4.6 arasında gösterilmiştir.

Şekil 4.3’de şişeye OB-I (1 mg/kg) ilave edildikten sonra benzin çekme ve ekleme işlemi sonrası meydana gelen doymuş buhar basıncı değişimleri gösterilmektedir. Optimum OB-I konsantrasyonu eklemekten önce serbest benzinin doymuş basıncı 81.3 kPa ölçülmüştür. Numuneye OB-I ilavesi sonrası söz konusu değer 22.9 kPa’ya düşmüştür. Şişeden çok kez 135 mL benzin çekilmiş ve aynı miktar serbest benzin eklenmiştir. Bu işlemler, şişeye ayrıca OB-I ilavesi yapmadan serbest benzinin başlangıç doymuş buhar basıncı okumasına ulaşılana kadar devam edilmiştir. Benzin çekme ve ekleme testleri 21 kez tekrarlandığında doymuş buhar basıncı okuması 81.2 kPa olarak ölçülmüştür. Bu durum OB-I (1:1 a/a) bileşiği sisteme eklendikten sonra, benzin çekme ve ekleme faaliyetleri sırasında, 21 kez etkili kaldığını göstermektedir.

Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme işlemleri sırasında OB-II (1:2 a/a) bileşiğinin tank içinde etkin kalma sayısı Şekil 4.4’te sunulmuştur. OB-II bileşiği şişeye ilave edilmeden önce serbest benzinin şişe içindeki doymuş buhar basıncı 80.7 kPa olarak tespit edilmiştir. OB-II 3 mg/kg konsantrasyonda bir kez şişeye eklenmiş ve serbest benzinin doymuş buhar basıncı 21.3 kPa olmuştur. Ardından 19 kez yapılan benzin çekme ve ekleme işlemleri sonrasında şişe içindeki serbest benzinin doymuş buhar basıncının 80.3 kPa’ya ulaştığı görülmüştür. OB- II deney sisteminde 19 kez etkili kalmıştır.

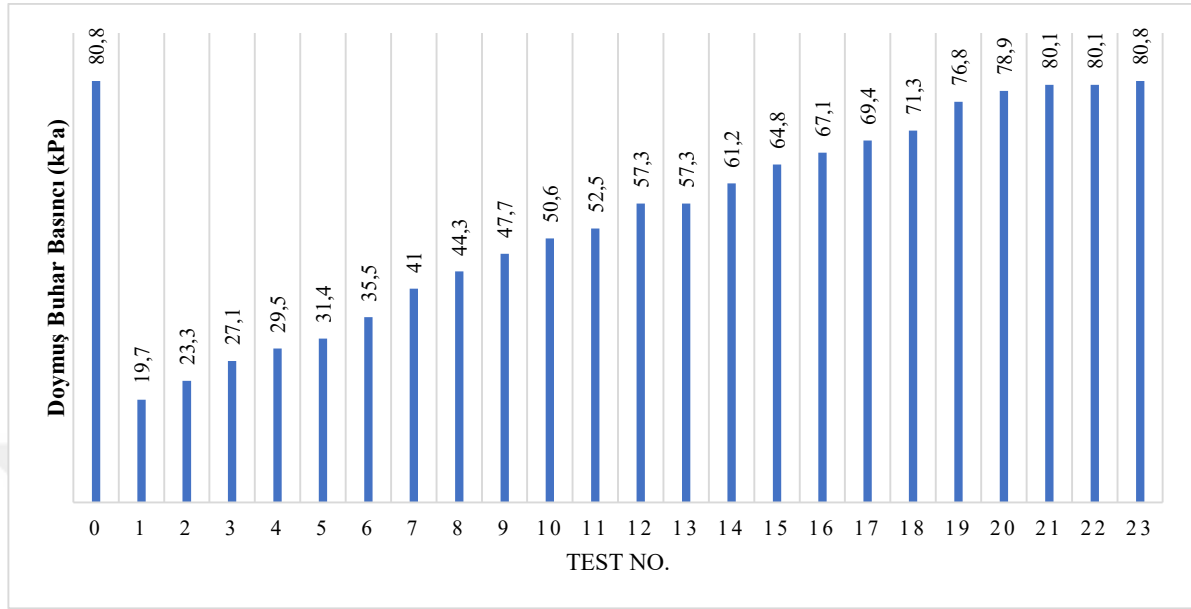


Şekil 4.3. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-I (1:1 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı



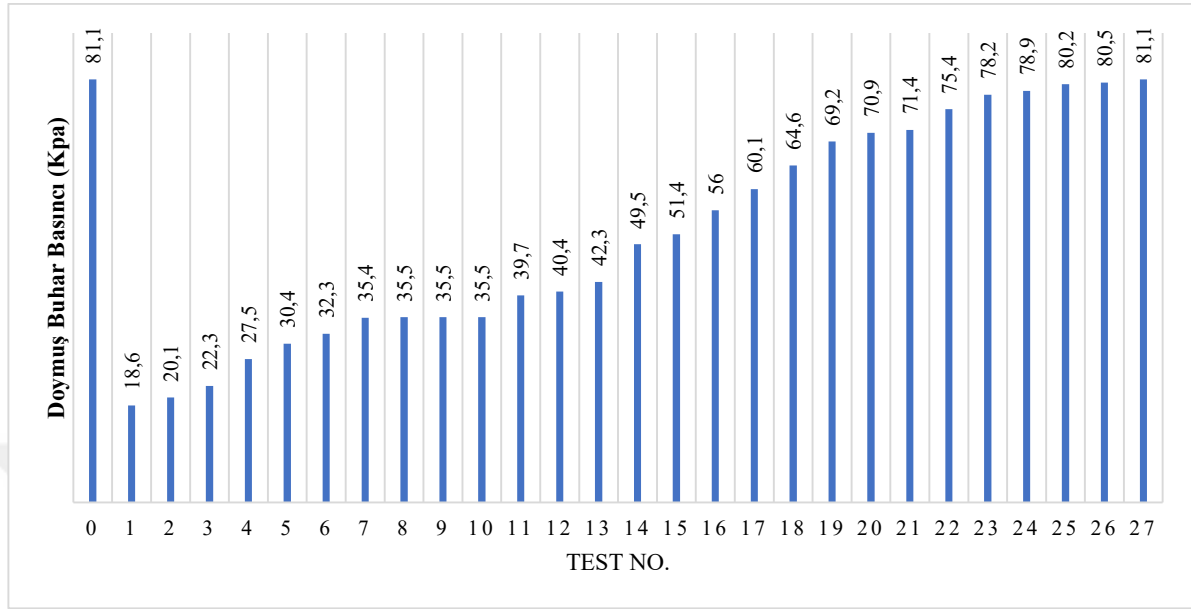
Şekil 4.4. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-II (1:2 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı

Şekil 4.5'te şişeye OB-III (4 mg/kg) ilave edildikten sonra benzin çekme ve ekleme işlemi sonrası meydana gelen doymuş buhar basıncı değişimleri gösterilmektedir. Sisteme OB-III eklemekten önce serbest benzinin doymuş basıncı 80.8 kPa olarak ölçülmüştür. Numuneye OB-III ilavesi sonrası basınç 19.7 kPa'ya düşmüştür. Şişeden çok kez 135 mL benzin çekilmiş ve aynı miktar serbest benzin eklenmiştir. Bu işlemler, şişeye ayrıca OB-III ilavesi yapmadan serbest benzinin başlangıç doymuş buhar basıncı okumasına ulaşılan kadar devam edilmiştir. Benzin çekme ve ekleme testleri 23 kez tekrarlandığında doymuş buhar basıncı okuması 80.8 kPa olarak ölçülmüştür. Bu durum OB-III (1:3 a/a) bileşiği sisteme eklendikten sonra, benzin çekme ve ekleme faaliyetleri sırasında, 23 kez etkili kaldığını göstermektedir. Literatürde Farhan ve Magaril (2011)'in çalışmasında hafif hidrokarbonların ham petrolden ve benzinden buharlaşmasını azaltmak için $[C_nH_{2n}+1COO]Na$ ($n= 15-10$) ve $[C_nH_{2n}+1COO]K$ ($n= 15-10$) yüzey aktif bileşikler sentezlenmiştir. $[C_nH_{2n}+1COO]Na$ bileşiği kullanıldığında ham petrolden hafif hidrokarbonların azaltılmış buharlaşma oranı %16.2 (22 kez etkili) ve benzinden hafif hidrokarbonların azaltılmış buharlaşma oranı %17.2 (23 kez etkili) olarak tespit edilmiştir. $[C_nH_{2n}+1COO]K$ bileşiği kullanıldığında ise ham petrolden hafif hidrokarbonların azaltılmış buharlaşma oranı %51 (20 kez etkili) ve benzinden hafif hidrokarbonların azaltılmış buharlaşma oranı %86.5 (17 kez etkili) olarak bulunmuştur. Tez çalışmasında sentezlenen OB-III'ün buharlaşma oranını azaltma bakımından $[C_nH_{2n}+1COO]Na$ bileşiğinden daha etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-III (1:3 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı

Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme işlemleri sırasında OB-IV (1:4 a/a) bileşiğinin tank içinde etkin kalma sayısı Şekil 4.6'da görülmektedir. OB-IV bileşiği şişeye eklenmeden önce serbest benzinin şişe içindeki doymuş buhar basıncı 81.1 kPa olarak ölçülmüştür. OB-IV 2 mg/kg konsantrasyonda bir kez şişeye eklenmiş ve serbest benzinin doymuş buhar basıncı 18.6 kPa olmuştur. Ardından 27 kez yapılan benzin çekme ve ekleme işlemleri sonrasında şişe içindeki serbest benzinin doymuş buhar basıncının 81.1 kPa'ya ulaştığı görülmüştür. OB- IV deney sisteminde 27 kez etkili kalmıştır. Farhan ve Karanukhou (2014) hazırladıkları organik bileşik ($[C_nH_{2n} + 1COO]Li$) ile ham petrol hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranını %40.9 (26 kez etkili) ve benzin hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranını %23 (22 kez etkili) olarak tespit etmişlerdir. Elde edilen veriler ile bulgularımızı karşılaştırdığımızda OB-IV'ün hem benzin hidrokarbonlarının buharlaşma oranını azaltma oranı (%77.1) hem de tank içinde etkin kalma sayısı (27 kez) açısından daha verimli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6. Benzin tankına serbest benzin ekleme ve çekme sırasında OB-IV (1:4 a/a) bileşiğinin etkin kalma sayısı

Tamamlanan tüm testler karşılaştırıldığında, tank hacminin %90 oranında benzin çekme ve ilave etme işlemleri sırasında benzin tankına bir kez ilave edilen OBler (I, II, III ve IV) arasında en etkin sayıda ve uzun süre kalma özelliğine sahip olan bileşiğin OB-IV (1:4 a/a) olduğu görülmüştür. OB-IV hem sistem içinde 27 kez etkili bir şekilde kalması hem de 2 mg/kg gibi düşük bir konsantrasyonda etkin olması nedeniyle diğer bileşiklere göre daha ekonomik olarak kabul edilmiştir. Farhan vd. (2017)'nin yaptığı çalışma ile karşılaştırıldığında, söz konusu çalışmada ham petrolden hafif hidrokarbonların buharlaşmasını azaltmak için serbest yağ asitlerinin (endüstriyel tuz - FFA) kullanıldığı görülmüştür. Veriler incelendiğinde hafif hidrokarbonların ham petrolden azaltılmış buharlaşma oranının %47 ve ve sentezlenen bileşiğin 57 kez etkili olduğu görülmüştür. Çalışmamız kapsamında sentezlediğimiz OB-IV'ün sağladığı azaltılmış buharlaşma oranı %77.1'dir Farhan vd (2017)'nin bulgusuna göre daha iyi seviyededir. Ancak OB-IV'ün etkin kullanım sayısı literatürdeki çalışmaya göre daha düşüktür.

Literatürde yalnız AL-janabi (2019)'nin çalışmasında elde edilen verilen tez çalışması kapsamında tespit ettiğimiz sonuçlarla kıyaslandığında daha iyi durumdadır. Söz konusu çalışmada ham petrol ve benzin tanklarından buharlaşan hidrokarbonları azaltmak için ($C_{19}H_{38}O_4$, $C_{35}H_{68}O_5$, $C_{51}H_{98}O_6$) yüzey aktif bileşikler sentezlenmiştir. Ham petrol için buharlaşmanın azaltılma oranlarını sırasıyla %94.64, 94.68 ve 95.31 olarak hesaplanmış olup, bileşiklerin etkin kullanım sayıları sırasıyla 32, 16 ve 20 kez olarak bulunmuştur. Benzin için buharlaşmanın azaltılma oranları ise sırasıyla %85.77, 98.57 ve 93.66 ve etkili kullanım sayıları da 46, 7 ve 39'dur.

Literatür çalışmaları incelenerek hafif hidrokarbonların buharlaşmasını azaltma oranlarında farklılık olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, yüksek oktanlı (95 oktan) benzin depolanması ve tank içine bir defa OB I, II, III ve IV bileşiklerinin ilave edilmesi durumunda tank içinden hafif hidrokarbonların buharlaşma oranlarının sırasıyla %71.8, 73.6, 75.6 ve 77.1 olduğu ve bileşiklerin optimum konsantrasyonlarda etkinliğinin sırasıyla 21, 19, 23 ve 27 kez devam ettiği görülmüştür.

Elde ettiğimiz bulguları literatürdeki benzer çalışmaların oranları ile karşılaştırdığımızda, yüksek oktanlı (95 oktan) ve hızlı uçucu bir benzin tipi kullanmamız nedeniyle sonuçlarımızın çok verimli olduğu görülmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda Irak ve Rus benzini ve petrolü kullanılmış ancak bu çalışmada Türk benzini kullanılmıştır. Bununla beraber diğer çalışmalarda yüksek oktanlı benzin (95 Oktan) kullanılmamıştır. Ayrıca önceki çalışmalarda kullanılan malzemelere kıyasla çok daha ucuz ve çok daha kolay erişilebilir malzemeler olan EDTA ve KOH'un kullanılmış, böylelikle önemli bir alternatif sunulmuştur. Ayrıca sentezlenen malzemelerin kimyasal yapıları, deneysel ve çevresel koşul farklılıkları, benzin ve petrolün depolama koşulları gibi pek çok farklı parametre hafif hidrokarbonların buharlaşmasını farklı oranlarda azaltmada önemli bir rol oynar.

Khalif (2009) Bağdat Üniversitesi, Irak'ta tamamladığı doktora tezinde, hava sıcaklığına bağlı olarak benzin tanklarındaki hafif hidrokarbonların buharlaşma oranının tank kapasitesinin %0.5 olduğunu belirtmiştir. Bu durumda, örneğin, 10.000 L'lik bir yüksek oktanlı benzin deposunun günlük buharlaşma oranı 50 L/gün olacaktır. Bizim çalışmamızda kullandığımız benzin türü hızla buharlaşan ve uçucu hale gelen yüksek oktanlı (95 oktanlı) bir benzindir. Dolayısıyla söz konusu hızlı buharlaşma özelliği bulunan benzinin tank içinden buharlaşmasını engellemek için etkili çözümler üretmek gerekmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde tez çalışmasında kapsamında üretilen OB-IV bileşiği oldukça etkili ve ekonomik bir çözüm olarak sunulmaktadır.

Türkiye'de benzinin fiyatı yaklaşık 0.90 \$/L olup, 10.000 L'lik bir tank için günlük kayıp 45 \$ civarındadır. Çalışmamızda kullandığımız EDTA'nın fiyatı 14,28 \$/kg ve KOH'nin fiyatı ise yaklaşık 25 \$/kg'dır. Elde ettiğimiz bulgular sonucunda en etkili OB olarak tespit ettiğimiz OB-IV (1:4) 2 mg/kg oranında kullanıldığında 10.000 L'lik bir tank için 134 g/kg gerekmede ve bu da yaklaşık 5 \$ maliyete karşılık gelmektedir. Yapılan bu hesaplama ile günlük yaklaşık 45 \$'lık kayıp, aslında maliyeti yaklaşık 5 \$ olan bir bileşikle etkili bir şekilde önlenebilmektedir.

OB-IV (1:4) tank içinde benzinin çıkarılması ve eklenmesi sırasında 27 kez etkinliğini sürdürebilmiştir. 10000 L kapasiteli tankın günde bir defa benzin çekme ve eklemeye tabi tutulduğunu varsayacak olursak, OB-IV (1:4) 27 gün boyunca tank içinde etkili olacaktır. Günlük buharlaşma oranının 50 L ve günlük kayıp maliyetinin yaklaşık 45\$ olduğu kabulünden yola çıkarak, 27 gün sonunda toplam kayıp maliyetinin 1215 \$ olduğu hesaplanabilmektedir. Hafif hidrokarbonlar için buharlaşmada %77.06 azalma sağlayan OB-IV (1:4) kullanıldığında, tank içindeki benzin buharlaşması 50 L'den 11,5 L'ye düşecek ve

ekleme-çıkarma işlemi gerçekleştiğinde OB-IV'ün (1:4) etkinliği, 27 katına ulaşana kadar yavaş yavaş azalacaktır. Ekleme-çıkarma işlemi 27 gün boyunca günlük olarak gerçekleştiği ve OB-IV (1:4)'ün sadece 5 \$'a mal olduğu göz önünde bulundurulduğunda 10.000 L'lik bir tank için yaklaşık 1200\$ tasarruf sağlanacaktır.

Al-janabi (2019) tarafından kullanılan OBler ($C_{19}H_{38}O_4$, $C_{35}H_{68}O_5$, $C_{51}H_{98}O_6$), hafif hidrokarbonların buharlaşma oranını düşürme açısından literatürdeki en iyisiydi, ancak bu araştırmada hazırlanan OBlerin maliyetleri ile karşılaştırıldığında, Al-janabi (2019) çalışması 65 \$/kg bütçe gerektirirken bizim çalışmamız yaklaşık 40 \$/kg bütçe kullanmıştır. Dolayısıyla bu araştırmada kullanılan OBler hem daha ekonomik ve hem de daha kolay ulaşılabilir. Farhan (2017) tarafından kullanılan OB'yi üretmek için kullanılan endüstriyel tuz (FFA) ve serbest yağ asidinin fiyatı 98 \$/kg olup, hem bizim ürettiğimiz OBler ile karşılaştırıldığında daha pahalı hem de serbest benzinin buharlaşma oranını azaltma miktarı bizim çalışmamıza göre daha az sayıdadır. Benzer şekilde Magaril ve Magaril (2015) tarafından kullanılan OBnin üretim maliyeti 200 \$/kg olup, elde ettikleri buharlaşma azaltma oranı bizim elde ettiğimiz orandan çok daha düşüktür. Ayrıca çalışmada kullanılan OB piyasada kolay bulunamamaktadır. Bunlara ek olarak daha önce farklı çalışmalarda (Farhan ve Magaril 2011, Magaril vd 2015) kullanılmış OBlerin üretim bütçeleri 47- 49 \$/kg arasında değişmekte olup, bu araştırmada hazırlanan OBlerden hem daha pahalıya üretilmiş hem de serbest benzinin buharlaşma oranını azaltma yüzdeleri daha düşüktür. Sonuç olarak, bu çalışmada üretilen OBlerin yüksek oktanlı benzinin (95 oktanlı) (aynı zamanda propan ve butan için de geçerlidir) buharlaşma oranını azaltması amacıyla uygulanabilecek en ucuz, en etkili ve kolaylıkla temin edilebilir OBler olduğu görülmektedir.

5- SONUÇLAR

Bu tez kapsamında benzin tanklarından benzinin buharlaşma oranını azaltmak amacıyla kullanmak üzere düşük bütçeli, çevre ve insan sağlığına zarar vermeyen, kolay temin edilebilir ve kullanım ömrü uzun yeni bir malzeme üretimi hedeflenmiştir. Bu kapsamda üretilen OBler tank içinde benzin yüzeyinde çok küçük miktarlarda (mg/kg) aktif bileşikler olarak kullanılmış, depolama ve nakliye sırasında doymuş buhar basıncını düşürmeye ve benzin tanklarındaki sıvının yüzey gerilimini artırmaya yönelik uygulanmıştır. OBler EDTA ve KOH kimyasallarının farklı oranlarda birlikte sentezlenmesiyle ($C_{10}H_{12}O_4K_n$ ve $n=1-4$) bir, iki, üç ve dört başlı bileşikler olarak hazırlanmış ve orjinal tasarımı olan buhar basıncı haznesinde testler uygulanmıştır. Söz konusu OBler literatürde ilk defa denenmiştir.

Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar altta sunulmuştur:

- [1] Yüksek oktanlı (95 oktan) benzin depolanması ve tank içine bir defa OB I, II, III ve IV bileşiklerinin ilave edilmesi durumunda tank içinden hafif hidrokarbonların buharlaşma oranlarının sırasıyla %71.8, 73.6, 75.6 ve 77.1 olduğu görülmüştür. Bu kapsamda OB-IV bileşiği en etkili bileşik olarak belirlenmiştir.
- [2] OBlerin (I, II, III ve IV) optimum konsantrasyonlarda (1, 3, 4 ve 2 mg/kg) tanklara ilave edildikten sonra benzinin çıkarma-ekleme işlemleri sırasındaki etkinliklerinin sırasıyla 21, 19, 23 ve 27 kez devam ettiği görülmüştür. Bu kapsamda OB-IV bileşiği en etkili bileşik olarak belirlenmiştir.
- [3] OBlerin tank içindeki konsantrasyonları benzin, ham petrol ve türevlerinin kimyasal özelliklerini etkilemeyen düzeyde olup, hafif hidrokarbonların buharlaşma oranını azaltacak yüzey etkisine sahiptir.
- [4] OBler EDTA ve KOH'tan sentezlenmiş olup, söz konusu kimyasallar sabun üretiminde ve birçok sanayide kullanıldığı için oldukça ekonomik ve kolay temin edilebilen malzemelerdir. Bununla beraber insan ve çevre sağlığı açısından herhangi bir zarar teşkil etmemektedir.
- [5] Literatürde yer alan farklı OBler ile bu tez kapsamında üretilen OBler karşılaştırıldığında hem üretim maliyeti açısından oldukça ekonomik (40 \$/kg) olduğu hem de tank içinde kullanım ömrünün uzun süre (27 gün) olduğu görülmüştür.
- [6] Tez kapsamında üretilen OBler, rafinerilerde, benzin istasyonlarında veya herhangi bir depoda her türlü tank için kullanılabilecektir. Böylelikle, benzin, ham petrol ve türevlerinin buharlaşmasından kaynaklanan kirlilikten hem çevre ve insan sağlığı korunabilecek hem de buharlaşmadan kaynaklanan önemli mali kayıplar daha etkili bir şekilde azaltılabilecektir. Söz konusu uygulama Irak ve Türkiye'deki tüm petrol rafinerilerinde, depolarda ve benzin istasyonlarında uygulanabilecektir.
- [7] Sonuç olarak bu çalışma ile (i) çevre ve sağlığın korunmasını sağlayan, (ii) ekonomik ve (iii) etkisi uzun süre devam edebilen OBler üretilmiştir. Ayrıca kendi tasarımı olan bir cihaz ile doymuş buhar basıncı ölçülmüştür. Buna göre bu yöntem, Türkiye ve ekvator da yer alan ülkelerdeki petrol ve benzin rezervuarlarına da uygulanabilecektir.

6. KAYNAKLAR

- Akland, G. G. (1993). Exposure of the general population to gasoline. *Environmental health perspectives*, 101(suppl 6), 27-32.
- Alhaj, M. B. E., Alzubair, M. B. A., & A Gadir, W. M. A. (2014). Evaluation and Control of Evaporation Losses from Gasoline Internal Floating Roof Tanks (Doctoral dissertation, Sudan University of Science and Technology).
- AL-janabi, R. A. N. (2019). Synthesis and Characterization of Organic Compounds and Studying It's Ability to Reduce the Evaporation Ratio of The Light Hydrocarbons from Crude Oil Tanks. (Master dissertation, The Iraqi Ministry of Higher Education and Scientific Research, University of Anbar, College of Science, Department of Chemistry). Available mail for this references is: randa.chemist@gmail.com .
- Al-Shamae S.K., (1980). The place of the oil industry in Iraq. Dar al-rashid. Baghdad - Iraq, - 285 p.
- Andersson, K., and Eklund, J. (2012). Work Environment. Lean Agriculture, Chamberlain, A. Working & Standing Losses: Understanding Tank Emissions Inside and Out. Available: <https://info.era-environmental.com/blog/bid/72134/working-standing-losses-understanding-tank-emissionsinside-out>, Vol. 3, No. 2, pp. 661 – 666. May 28, (2018).
- Anonim 1: https://www.bp.com/tr_tr/turkey/home/urun-ve-hizmetler/akaryakit/bp-akaryakitlari.html [Son erişim tarihi: 10.06.2021].
- Aulich T. R., He X. M., Grisanti A. A., Knudson C. L. (1994). Gasoline evaporation ethanol and nonethanol blends. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 44(8), 1004–1009. DOI: 10.1080/10473289.1994.10467294.
- Aulich, T. R., He, X., Grisanti, A. A., & Knudson, C. L. (1994). Gasoline evaporation–ethanol and nonethanol blends. *Air & waste*, 44(8), 1004-1009.
- Blinov I.G., Gerasimov V.V., Korshak A.A. (1990). Novoselov V.F., Sedelev Yu.A. Promising methods for reducing the loss of petroleum products from evaporation in tanks. M: Ts NIITE neftekhim. - 125 p.
- Board, O. S., & National Research Council. (2005). Oil spill dispersants: efficacy and effects. National Academies Press.
- Boehm, P. D., Douglas, G. S., Burns, W. A., Mankiewicz, P. J., Page, D. S., & Bence, A. E. (1997). Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 34(8), 599-613.
- Caprino, L., & Togna, G. I. (1998). Potential health effects of gasoline and its constituents: A review of current literature (1990-1997) on toxicological data. *Environmental Health Perspectives*, 106(3), 115-125.
- Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2015). Facts about benzene. Available from: <http://www.bt.cdc.gov/agent/benzene/basics/facts.asp>.

- Chang, J. I., & Lin, C. C. (2006). A study of storage tank accidents. *Journal of loss prevention in the process industries*, 19(1), 51-59.
- de Oliveira, F. S., Teixeira, L. S. G., Araujo, M. C. U., & Korn, M. (2004). Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. *Fuel*, 83(7-8), 917-923.
- Dickson, U. J., & Udoessien, E. I. (2012). PHYSICOCHEMICAL STUDIES OF NIGERIA'S CRUDE OIL BLENDS. *Petroleum & Coal*, 54(3).
- Donaldson, S. G., Miller, G. C., & Miller, W. W. (1992). Remediation of gasoline-contaminated soil by passive volatilization (Vol. 21, No. 1, pp. 94-102). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Duarte-Davidson, R., Courage, C., Rushton, L., & Levy, L. (2001). Benzene in the environment: an assessment of the potential risks to the health of the population. *Occupational and environmental medicine*, 58(1), 2-13.
- Edokpolo, B., Yu, Q. J., & Connell, D. (2015). Health risk assessment for exposure to benzene in petroleum refinery environments. *International journal of environmental research and public health*, 12(1), 595-610.
- Egeghy, P. P., Tornero-Velez, R., & Rappaport, S. M. (2000). Environmental and biological monitoring of benzene during self-service automobile refueling. *Environmental Health Perspectives*, 108(12), 1195-1202.
- EIA, U. (2006). Eliminating MTBE in Gasoline in 2006. Washington, DC: US Energy Information Administration.
- EIA, U. (2015). National ambient air quality standards for ozone; Final rule. *Fed. Regist.*, 80(206), 65-292.
- Farhan M.M. (2012). Reduction of air pollution by gasoline fumes / Korzun N.V., Magaril RZ // Sat. Proceedings of the Sixth correspondence intern. scientific conf. (environmental safety management system). Yekaterinburg, Volume 2, - with.P. 126-128. Available mail for this references is: mw_mw_888@yahoo.com .
- Farhan M.M., Karnaukhov M.L. (2014). Development of a method for reducing the loss of light hydrocarbons from the OTF (oil preparation unit) // New technologies for the oil and gas region. Collection of papers international scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists section 'Modeling and management of the processes of extraction and transport of oil and gas' -21- April 25, - with. P. 121-128. Available mail for this references is: mw_mw_888@yahoo.com .
- Farhan, F.M.M. (2015). Development of technology for reducing the loss of light fractions of oil in reservoirs of field gathering and preparation systems (Doctoral dissertation, Ufa State Oil Engineering University). Available mail for this references is: mw_mw_888@yahoo.com , Or from (ФАРХАН РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ В РЕЗЕРВУАРАХ

СИСТЕМ ПРОМЫСЛОВОГО СБОРА И ПОДГОТОВКИ - Автореферат (x-pdf.ru)).

- Farhan, M. M., & Younus, A. A. (2019). A New Method for Preparing an Organic Compound to Reduce the Loses of the Vaporized Hydrocarbons from Gasoline and Petroleum. IAPE '19, Oxford, United Kingdom. Measurement, 587(12.26), 71-50.
- Farhan, M. M., Al-Jumialy, M. M., Al-Muhammadi, A. D., & Ismail, A. S. (2017). Development of a new method for reducing the loss of light hydrocarbons at breather valve of oil tanks. Energy Procedia, 141, 471-478.
- Farhan, M.M., Magaril, R.Z. (2011). Reduction of losses during large breathing of oil tanks. Oil and Gas of Western Siberia: Materials of the International scientific-technical. Dedicated to the 55th Anniversary of Tyumen state oil and Gas University.- Tyumen: Tyumen state oil and Gas University:217-220. Available mail for this references is: mw_mw_888@yahoo.com .
- Farzaneh-Gord, M., Nabati, A., & Niazmand, H. (2011). Solar radiation effects on evaporative losses of floating roof storage tanks. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 4(2), 134-155.
- Farzaneh-Gord, M., Nabati, A., & Niazmand, H. (2011). Solar radiation effects on evaporative losses of floating roof storage tanks. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 4(2), 134 155 .
- Garg, M. O., Kamei, W., Singal, S. K., Aggarwal, U. C., & Sharma, Y. K. (2011). Measurement and Estimation of Gasoline Fuel Vapour Losses from Retail Outlets (No. 2011-26-0117). SAE Technical Paper.
- Grandjean, P., & Landrigan, P. J. (2006). Developmental neurotoxicity of industrial chemicals. *The Lancet*, 368(9553), 2167-2178.
- Hamlat, M. S., Djeflal, S., & Kadi, H. (2001). Assessment of radiation exposures from naturally occurring radioactive materials in the oil and gas industry. *Applied Radiation and Isotopes*, 55(1), 141-146.
- Hildebrand, M. S., Noll, G. G., & Hand, B. (2017). Above Ground Bulk Storage Tank Emergencies. Jones & Bartlett Learning. Jones and Bartlett Learning, US.
- Hilpert, M., Mora, B. A., Ni, J., Rule, A. M., & Nachman, K. E. (2015). Hydrocarbon release during fuel storage and transfer at gas stations: environmental and health effects. *Current Environmental Health Reports*, 2(4), 412-422.
- Hotz, P., & Lauwerys, R. R. (1997). Hematopoietic and lymphatic malignancies in vehicle mechanics. *Critical Reviews in toxicology*, 27(5), 443-494.
- Irigaray, P., Newby, J. A., Clapp, R., Hardell, L., Howard, V., Montagnier, L., ... & Belpomme, D. (2007). Lifestyle-related factors and environmental agents causing cancer: an overview. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 61(10), 640-658.

- Javelaud, B., Vian, L., Molle, R., Allain, P., Allemand, B., Andre, B., ... & Viver, D. (1998). Benzene exposure in car mechanics and road tanker drivers. *International archives of occupational and environmental health*, 71(4), 277-283.
- Jeon, C. H., Park, C. K., Na, B. K., & Kim, J. K. (2017). Properties of gasoline stored in various containers. *Energies*, 10(9), 1307.
- Jo, W. K., & Moon, K. C. (1999). Housewives' exposure to volatile organic compounds relative to proximity to roadside service stations. *Atmospheric Environment*, 33(18), 2921-2928.
- Jo, W. K., & Oh, J. W. (2001). Exposure to methyl tertiary butyl ether and benzene in close proximity to service stations. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(8), 1122-1128.
- Jurušs M., Seile E. (2017). Application of loss rates for petroleum products due to natural wastage in customs procedures, *Procedia Engineering*, 178, 377–383. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.01.069.
- Karakitsios, S. P., Papaloukas, C. L., Kassomenos, P. A., & Pilidis, G. A. (2007). Assessment and prediction of exposure to benzene of filling station employees. *Atmospheric Environment*, 41(40), 9555-9569.
- Khalif, T. H. (2009). Reducing Stored Iraqi Crude Oil Evaporation Under Different Conditions by Using Surfactents and Polymers, *Doktora Tezi*, Bağdat Üniversitesi.
- Korshak A.A., Blinov I.G., Novoselov V.F. (1991). Systems for capturing light fractions of oil and oil products from tanks: Study Guide. Ufa.: Izd. Ufim oil Institura. - 245 s.
- Ni J. (2015). Environmental cost and economic benefit of commercial real estate development. Working Paper: Johns Hopkins University.
- Korshak, A.A. (2006). Resource-saving methods and technologies for the transportation and storage of petroleum and products. Ufa: Design Polygraph. Service. 2006, 191, p5.
- Lagorio, S., Forastiere, F., Iavarone, I., Rapiti, E., Vanacore, N., Perucci, C. A., & Carere, A. (1994). *Mortality of filling station attendants. Scandinavian journal of work, environment & health*, 331-338.
- Lahiri, A. K. (2017). Material Selection and Performance in Oil and Gas Industry. In *Applied Metallurgy and Corrosion Control* (pp. 269-347). Springer, Singapore.
- Lynge, E., Andersen, A., Nilsson, R., Barlow, L., Pukkala, E., Nordlinder, R., ... & Riise, T. (1997). Risk of cancer and exposure to gasoline vapors. *American journal of epidemiology*, 145(5), 449-458.
- Lyons, W. C., & Plisga, G. J. (2011). Standard handbook of petroleum and natural gas engineering. Elsevier. GUF Professional Publishing.
- Magaril, E. (2015). Reducing gasoline loss from evaporation by the introduction of a surface-active fuel additive. Ural Federal University, Russia. Urban Transport XXI. WIT Transactions on The Built Environment, Vol 146, 2015 WIT Press. P. 233-242.

- Magaril, E. R., Magaril R. Z. (2015). Reducation of gasoline evaporation through the introduction of a surfactant fuel additive. *Jornal article* – scientific article language: Russian. UDC: 43.013.3:665.733:665.7.038. Magazine: Transport Ural Publisher: Ural State University of Transport (Ekaterinburg). Number: 3(46) Pages: 93-97.
- Magaril, E. R., Magaril, R. Z., & Bamburov, V. G. (2014). Specific features of combustion in gasoline-driven internal combustion engines. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 50(1), 75-79.
- Magaril, R.Z., E.R. Magaril, E.R., Shalamberidze, O.V. (2005). A method for reducing the loss of light hydrocarbons from evaporation during their storage and use. Patent No: 2256693 RF.
- Majid M.S. (1998). Oil, Iraqi Ministry of Oil / Department of Information. 7th series, Baghdad - Iraq. - № 7. - 62 p.
- Min, K. I., Yim, E. S., Jung, C. S., Kim, J. K., & Na, B. K. (2013). Study on the characterization of oxidative degradation of automotive gasoline. *Korean Chemical Engineering Research*, 51(2), 250-256.
- Morton, W., & Marjanovic, D. (1984). Leukemia incidence by occupation in the Portland-Vancouver metropolitan area. *American journal of industrial medicine*, 6(3), 185-205.
- Nadim, F., Zack, P., Hoag, G. E., & Liu, S. (2001). United States experience with gasoline additives. *Energy Policy*, 29(1), 1-5.
- National Research Council. (2009). Contaminated water supplies at Camp Lejeune: Assessing potential health effects.
- Needleman, H. L. (2000). The removal of lead from gasoline: historical and personal reflections. *Environmental Research*, 84(1), 20-35.
- Nelson, W. L. (2018). Petroleum refinery engineering. McGraw-Hill.
- Okamoto, K., Watanabe, N., Hagimoto, Y., Miwa, K., & Ohtani, H. (2009). Changes in evaporation rate and vapor pressure of gasoline with progress of evaporation. *Fire Safety Journal*, 44(5), 756-763.
- Panel, B. R. (1999). Achieving Clean Air and Clean Water. The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline, 85.
- Patel, A. S., Talbott, E. O., Zborowski, J. V., Rycheck, J. A., Dell, D., Xu, X., & Schwerha, J. (2004). Risk of cancer as a result of community exposure to gasoline vapors.
- Periago, J. F., Zambudio, A., & Prado, C. (1997). Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 778(1-2), 263-268.
- Petrol H. O. W., In C., Tanks E. (2010). Fuel News Petrol Life in Vehicle Tanks, 1–2. Statistics Canada. (2009). Gasoline Evaporative Losses from Retail Gasoline Outlets Across Canada, 2009, (613).

- Rich, A. L., & Orimoloye, H. T. (2016). Elevated atmospheric levels of benzene and benzene-related compounds from unconventional shale extraction and processing: human health concern for residential communities. *Environmental health insights*, 10, EHI-S33314.
- Sanders, P. F., & Hers, I. (2006). Vapor intrusion in homes over gasoline-contaminated ground water in Stafford, New Jersey. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 26(1), 63-72.
- Sarilov, M. Y., Liskov, P. A., & Zhmak, M. D. (2019). Efficient Methods of Reducing Losses of Petroleum Products from Tanks. *Chemical and Petroleum Engineering*, 55(3), 230-238.
- Schnatter, A. R., Glass, D. C., Tang, G., Irons, R. D., & Rushton, L. (2012). Myelodysplastic syndrome and benzene exposure among petroleum workers: an international pooled analysis. *Journal of the National Cancer Institute*, 104(22), 1724-1737.
- Schwartz, E. (1987). Proportionate mortality ratio analysis of automobile mechanics and gasoline service station workers in New Hampshire. *American journal of industrial medicine*, 12(1), 91-99.
- Sharov, M., Levashev, A., & Mikhailov, A. (2014). The Irkutsk transportation master plan solutions for public transport system development. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 190, Volume 1, WIT Press: UK, pp. 651-660.
- Smith, M. T. (2010). Advances in understanding benzene health effects and susceptibility. *Annual review of public health*, 31, 133-148.
- Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology, Revue IFP energies Nouvelles*, V. 59(5), 467-477.
- Squillace, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E., & Zogorski, J. S. (1997). Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 16(9), 1836-1844.
- Statistics Canada. (2009). Gasoline Evaporative Losses from Retail Gasoline Outlets Across Canada, 2009, (613).
- Statistics Canada. (2012). Gasoline evaporative losses from retail gasoline outlets across Canada 2009. *Environment Accounts and Statistics Analytical and Technical Paper Series*.
- Talbott, E. O., Xu, X., Youk, A. O., Rager, J. R., Stragand, J. A., & Malek, A. M. (2011). Risk of leukemia as a result of community exposure to gasoline vapors: a follow-up study. *Environmental research*, 111(4), 597-602.
- Terrés, I. M. M., Miñarro, M. D., Ferradas, E. G., Caracena, A. B., & Rico, J. B. (2010). Assessing the impact of petrol stations on their immediate surroundings. *Journal of environmental management*, 91(12), 2754-2762.

- Terry, P. D., Shore, D. L., Rauscher, G. H., & Sandler, D. P. (2005). Occupation, hobbies, and acute leukemia in adults. *Leukemia research*, 29(10), 1117-1130.
- The Ministry of Energy of the Russian Federation. (2012). Technological losses of raw hydrocarbons during production, technologically related to the adopted scheme and technology of field development, orders of December 30, 2011 No. 637 and March 15, 2012 No. 107. for (2011 – 2012).
- Thomas, V. M. (1995). The elimination of lead in gasoline. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20(1), 301-324.
- Tronov, V., P., Krivonozhkin, A., B., Kalinina, L., M. (1989). Kateeva, Kh. H. The effect of gas recirculation on the loss of petroleum hydrocarbons from tanks. M.; Nedra, Oil industry. - № 9.
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (2015). Fuel oxygenates (MTBE, TBA, and ethanol).
- Vainiotalo, S., Peltonen, Y., Ruonakangas, A., & Pfäffli, P. (1999). Customer exposure to MTBE, TAME, C6 alkyl methyl ethers, and benzene during gasoline refueling. *Environmental health perspectives*, 107(2), 133-140.
- van Wijngaarden, E., & Stewart, P. A. (2003). Critical literature review of determinants and levels of occupational benzene exposure for United States community-based case-control studies. *Applied occupational and environmental hygiene*, 18(9), 678-693.
- Wallace, L. A. (1989). The exposure of the general population to benzene. *Cell biology and toxicology*, 5(3), 297-314.
- Wang, Z., Hollebone, B. P., Fingas, M., Fieldhouse, B., Sigouin, L., Landriault, M., ... & Weaver, J. W. (2003). Characteristics of spilled oils, fuels, and petroleum products: 1. Composition and properties of selected oils. United States Environmental Protection Agency.
- Watson, J. G., Chow, J. C., & Fujita, E. M. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, 35(9), 1567-1584.
- Weaver, J. W., Exum, L. R., & Prieto, L. M. (2010). Gasoline composition regulations affecting LUST sites (pp. 1-37). US Environmental Protective Agency, Office of Research and Development Washington, DC 20460, 2010. Report No.: EPA 600/R-10/001.
- Wongwises, S., Rattanaprayura, I., & Chanchaona, S. (1997). An evaluation of evaporative emissions of gasoline from storage sites and service stations. *Science & Technology Asia*, 1-17.
- Yang, X., Liu, H., Cui, H., Man, H., Fu, M., Hao, J., & He, K. (2015). Vehicular volatile organic compounds losses due to refueling and diurnal process in China: 2010–2050. *Journal of Environmental Sciences*, 33, 88-96.

- Zhan N., Gao Z., Deng Y. (2018). Diffusion of vehicle exhaust pollutants in typical street canyons, 36(3), 835– 839.
- Zhou, Y., Li, C., Huijbregts, M. A., & Mumtaz, M. M. (2015). Carcinogenic air toxics exposure and their cancer-related health impacts in the United States. PloS one, 10(10), e0140013.
- Zhu, L., Chen, J., Liu, Y., Geng, R., & Yu, J. (2012). Experimental analysis of the evaporation process for gasoline. *Journal of Loss prevention in the process Industries*, 25(6), 916-922.



7. EKLER

EK-1 Hesaplanan Düzeltme Değerleri (0.1 kPa) ile Tablosu

Hava Sıcaklığı (°C)	Atmosferik Basınç Düzeltmesi										
	101,3	100,0	98,7	97,3	96,0	93,3	90,7	88,0	85,3	82,7	80,0
0	-20,0	-19,9	-19,7	-19,5	-19,3	-18,9	-18,5	-18,1	-17,9	-17,5	-17,1
1	-19,6	-19,3	-19,2	-19,1	-18,8	-18,5	-18,1	-17,7	-17,5	-17,1	-16,7
2	-19,1	-19,0	-18,8	-18,5	-18,4	-18,0	-17,7	-17,3	-16,9	-16,7	-16,3
3	-18,7	-18,4	-18,3	-18,1	-18,0	-17,6	-17,3	-16,9	-16,5	-16,3	-15,9
4	-18,1	-18,0	-17,7	-17,6	-17,5	-17,2	-16,8	-16,5	-16,1	-15,9	-16,6
5	-17,7	-17,5	-17,2	-17,2	-17,1	-16,7	-16,4	-16,1	-15,7	-15,5	-15,2
6	-17,2	-17,1	-16,9	-16,8	-16,7	-16,3	-16,0	-15,7	-15,3	-15,1	-14,8
7	-16,8	-16,7	-16,4	-16,3	-16,1	-15,9	-15,6	-15,2	-14,9	-14,7	-14,4
8	-16,3	-16,1	-16,0	-15,9	-15,7	-15,5	-15,1	-14,8	-14,5	-14,3	-14,0
9	-15,9	-15,7	-15,5	-15,3	-15,2	-14,9	-14,7	-14,4	-14,1	-13,9	-13,6
10	-15,3	-15,2	-15,1	-14,9	-14,8	-14,5	-14,3	-14,0	-13,7	-13,5	-13,2
11	-14,8	-14,7	-14,5	-14,4	-14,3	-14,1	-13,9	-13,6	-13,3	-13,1	-12,8
12	-14,4	-14,3	-14,1	-14,0	-13,9	-13,6	-13,3	-13,2	-12,9	-12,7	-12,4
13	-13,9	-13,7	-13,6	-13,5	-13,3	-13,2	-12,9	-12,7	-12,4	-12,3	-12,0
14	-13,3	-13,2	-13,2	-13,1	-12,9	-12,7	-12,5	-12,3	-12,0	-11,9	-11,6
16	-12,4	-12,3	-12,1	-12,1	-12,0	-11,7	-11,6	-11,3	-11,2	-10,9	-10,8
17	-11,9	-11,7	-11,7	-11,6	-11,5	-11,3	-11,1	-10,9	-10,8	-10,5	-10,4
18	-11,3	-11,3	-11,2	-11,1	-11,1	-10,8	-10,7	-10,5	-10,3	-10,1	-9,9
19	-10,9	-10,8	-10,7	-10,7	-10,5	-10,4	-10,1	-10,0	-9,9	-9,7	-9,5
20	-10,4	-10,3	-10,3	-10,1	-10,0	-9,9	-9,7	-9,6	-9,3	-9,2	-9,1
21	-9,9	-9,7	-9,7	-9,6	-9,5	-9,3	-9,2	-9,1	-8,9	-8,8	-8,7
22	-9,3	-9,2	-9,2	-9,1	-9,1	-8,8	-8,8	-8,7	-8,4	-8,3	-8,1
23	-8,8	-8,8	-8,7	-8,7	-8,5	-8,4	-8,3	-8,1	-8,0	-7,9	-7,7
24	-8,3	-8,3	-8,1	-8,1	-8,0	-7,9	-7,7	-7,6	-7,5	-7,3	-7,3
25	-7,7	-7,7	-7,6	-7,6	-7,5	-7,3	-7,3	-7,2	-7,1	-6,9	-6,8
26	-7,2	-7,2	-7,1	-7,1	-6,9	-6,9	-6,8	-6,7	-6,5	-6,4	-6,4
27	-6,7	-6,7	-6,5	-6,5	-6,4	-6,4	-6,3	-6,1	-6,1	-6,0	-5,9
28	-6,1	-6,0	-6,0	-6,0	-5,9	-5,9	-5,7	-5,6	-5,6	-5,7	-5,3
29	-5,6	-5,5	-5,5	-5,5	-5,3	-5,3	-5,2	-5,2	-5,1	-4,9	-4,9
30	-4,9	-4,9	-4,9	-4,8	-4,8	-4,8	-4,7	-4,5	-4,5	-4,4	-4,4
31	-4,4	-4,4	-4,3	-4,3	-4,3	-4,1	-4,1	-4,0	-4,0	-4,0	-4,0
32	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,6	-3,6	-3,5	-3,5	-3,5	-3,3
33	-3,2	-3,2	-3,2	-3,1	-3,1	-3,1	-3,1	-2,9	-2,9	-2,9	-2,8
34	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,3	-2,3
35	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,7	-1,7
36	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2
37	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,5
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7
40	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,2	+1,2

ÖZGEÇMİŞ

Mahmood Ahmed Ibrahim AL-NUAIMI

Öğrenim Bilgileri

Yüksek Lisans 2019-2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Lisans 2011-2018	Musul Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Teknolojisi Fakültesi, Çevre Bilimleri Bölümü