

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEPKİMELİ BİR DAMITMA KOLONUNDA METİL ASETAT ÜRETİM
PROSESİNİN ASPEN HYSYS İLE BENZETİMİ**

Meliha ÇİLÇİLER

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEPKİMELİ BİR DAMITMA KOLONUNDA METİL ASETAT ÜRETİM PROSESİNİN ASPEN HYSYS İLE BENZETİMİ

Meliha ÇİLÇİLER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Yapılan çalışma, tepkimeli bir damıtma kolonunda metil asetat üretim prosesinin Aspen HYSYS ile benzetimi hakkındadır. Metanol ve asetik asitin tepkimesi sonucu metil asetat ve su elde edilmiştir. Simülasyon çalışmalarında Aspen HYSYS paket programı kullanılmıştır. Yatışkın koşul çalışması yapıp, besleme akış hızları ve geri akma oranı için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar kullanılarak dinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Geri akma oranı ve kazan ısısı giriş değişkenleri olarak seçilmiştir. Geri akma oranına etki verilerek üst akım metil asetat mol kesrinin zamana karşı değişimi elde edilmiştir. Kazan ısısına etki vererek alt akım su mol kesrinin zamana karşı değişimi belirlenmiştir. Sonra sistemin kazanç, zaman sabiti ve ölü zaman değerleri elde edilmiştir. Bu değerler ile sistemin iletim fonksiyonları belirlenmiştir. Proses iletim fonksiyonu Matlab programında kullanılıp, PID kontrol parametreleri Ziegler-Nichols yöntemi uygulanarak saptanmıştır. PID kontrol parametreleri PID kontrol sisteminde kullanılarak sistem kontrolü gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda üst akım metil asetat mol kesri 0.8639, alt akım su mol kesri 0.7509 olarak kontrol gerçekleştirilmiştir. Model öngörmeli kontrol sisteminde kazanç, zaman sabiti ve ölü zaman değerleri sisteme tanımlanmıştır. Geri akma oranı ile kazan ısısı giriş değişkenleri olarak kullanılıp, üst ürün metil asetat mol kesri ve alt ürün su mol kesri kontrolleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda üst akım metil asetat mol kesri 0.9910, alt akım su mol kesri 0.7664 olarak gerçekleştirilmiştir.

Haziran 2020, 71 sayfa

Anahtar kelimeler: Benzetim, metil asetat, tepkimeli damıtma

ABSTRACT

Master Thesis

SIMULATION OF METHYL ACETATE PRODUCTION POROCESS IN A REACTIVE DISTILLATION COLUMN WITH ASPEN HYSYS

Meliha ÇİLÇİLER

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

This study is about the simulation of methyl acetate production process with Aspen HYSYS in a reactive distillation column. Methyl acetate and water were obtained from methanol and acetic acid's reaction. Aspen HYSYS package program was used for simulation studies. Steady-state operation of the system had been carried out, optimum conditions had been determined for feed flow rates and reflux ratio. Dynamic simulation was continued by using optimum conditions. Reflux ratio and boiler temperature were selected as input variables. By giving effect to reflux ratio, change of overhead product methyl acetate mole fraction versus time was obtained. By giving effect to boiler temperature, change of bottom product water mole fraction versus time was obtained. Then process' gain, time constant and dead time values were obtained. Transfer function of the system was determined with these values. Process transfer function was used in Matlab program, PID control parameters were determined by applying Ziegler-Nichols method. PID control studies were carried out by using PID control parameters in the control system. Result of this study, overhead product methyl acetate mole fraction was 0.8639, bottom product water mole fraction was 0.7509. Gain, time constant and dead time values obtained from dynamic behavior were used in the model predictive control system. Reflux ratio and boiler temperature were used as input variables, and overhead product methyl acetate mole fraction and bottom product water mole fraction were controlled. In consequence of the controls, overhead product methyl acetate mole fraction was 0.9910, bottom product water mole fraction was 0.7664.

June 2020, 71 pages

Key Words: Simulation, methyl acetate, reactive distillation column

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yaptığım sürece çalışmalarımı yönlendiren, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof.Dr. Süleyman KARACAN'a çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup, desteklerini her an hissettiren, en güzel şekilde yetişip en iyi imkanlarını sunmak için fedakarlıklar yapan ve sevgilerinden hiçbir zaman vazgeçmeyen canım babam Tahir Çilçiler'e, canım annem Zehra Çilçiler'e ve beni her durumda koruyup kollayan, uzakların hiçbir şeye engel olmadığını öğreten canım yol göstericim abim Sedat Çilçiler'e, elimi ilk tuttukları günden beri bırakmadıkları için sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Canım ailem iyi ki varsınız, sizleri çok seviyorum.

Tüm süreç boyunca zaman ayıramadığım, uzak kaldığım tüm dostlarıma, arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yaptığım süre boyunca hiçbir zaman rahatsızlık duymayıp, her zaman anlayışla desteklerini sunan Nurteks Halı San. ve Tic. A.Ş. ailesine teşekkür ederim.

Meliha ÇİLÇİLER
Ankara, Haziran 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	6
3.1 Tepkimeli Damıtma Kolonu.....	6
3.1.1 Tepkimeli damıtma kolonu kullanımının sağladığı avantajlar	7
3.1.2 Tepkimeli damıtma kolonu kullanımının sebep olduğu dezavantajlar	8
3.2 Metil Asetat Tepkimesi	8
3.2.1 Metil asetatın kullanıldığı alanlar	9
3.3 Tepkimeli Bir Damıtma Kolonu Prosesinin Matematiksel Olarak Modellenmesi.....	10
3.3.1 Yoğunlaştırıcı birimin matematiksel olarak modelleme	12
3.3.2 Kolon matematiksel olarak modellenmesi	13
3.3.3 Kazan biriminin matematiksel olarak modellenmesi	16
3.4 Oransal-İntegral-Türevsel (PID) Kontrol.....	19
3.4.1 Paralel yapıdaki PID kontrol şeması.....	20
3.4.2 Seri yapıdaki PID kontrol şeması	21
3.4.3 Genişletilmiş PID kontrol	21
3.5 Sistem Tanımlama ve Model Öngörmeli Kontrol	22
3.5.1 Model öngörmeli kontrol hesaplamaları.....	25
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
4.1 Aspen HYSYS ile Metil Asetat Üretiminin Benzetimi.....	28
4.2 Aspen HYSYS Programına Değerlerin Tanımlanması	29

5. ARAŞTIRMA BULGULARI	32
5.1 Aspen HYSYS ile Yapılan Çalışmalar	32
5.1.1 Çalışmaların yatışkın haldeki sonuçları	32
5.1.2 Dinamik sistem çalışması	40
5.1.3 PID sistem çalışması	49
5.1.4 Model öngörmeli kontrol sistemi çalışması	54
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	59
KAYNAKLAR	62
EKLER	64
EK 1 NRTL Model	65
EK 2 Birinci Mertebeden Pade Yaklaşımı	67
EK 3 PID Parametrelerinin Bulunması	69
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER DİZİNİ

A_c	Kolon kesit alanı (m^2)
a	Özgöl gaz/sıvı arayüzü alanı(m^2/m^3)
B	Alt ürün molar akış hızı (kmol/s)
C_p	Özgöl ısı kapasitesi (J/kmol K)
D	Üst ürün molar akış hızı (kmol/s)
E_A	Aktivasyon enerjisi (kJ/kmol)
e	Etkin hata
F	Besleme molar akış hızı (kmol/s)
G	Gaz molar akış hızı (kmol/s)
G_m	Kazanç payı
G_p	İletim fonksiyonu
H	Buhar molar entalpisi (J/kmol)
h	Sıvı molar entalpisi (J/kmol)
HAc	Asetik asit
H_2O	Su
K	Sıvı buhar faz denge sabiti
K	Sistem kazancı
K_c	Sistem kazancı
K_u	Son kazanç
k	Tepkime hız sabiti ($m^3/kmol/s$)
k	MPC stratejisi
k^0	Sıklık faktörü
L	Sıvı molar akış hızı (kmol/s)
M	Molar birikim (kmol)
M	Kontrol ufku
$MeAc$	Metil asetat
$MeOH$	Metanol
N	Molar akı ($kmol/m^2/s$)
N	Kademe sayısı
τ	Zaman sabiti (h)

τ_D	Türevsel zaman sabiti (h)
τ_I	İntegral zaman sabiti (h)
ΔH	Tepkime entalpisi
P	Öngörü sayısı
$\bar{p}$	Nominal değer
P_m	Faz payı
P_u	Son periyot
Q	Kazan ısısı (kJ/h)
R	Geri akma oranı
R_g	Gaz sabiti (kJ/kmol K)
T	Sıcaklık (K)
t	Zaman (s)
u	Kontrol değişkeni
u	Ayarlanan girdi
V	Buhar akış hızı (kmol/s)
W_{cg}	Kazanç payına karşılık gelen köşe frekansı
W_{cp}	Faz payına karşılık gelen köşe frekansı
x	Sıvı için mol kesri (kmol/kmol)
y	Gaz için mol kesri (kmol/kmol)
y	Gerçek çıktı
$\hat{y}$	Öngörülen çıktı
z	Eksenel koordinat (m)
λ	Potansiyel buharlaşma ısısı (J/kmol)
μ	Stokiyometrik katsayı
Φ	Hacimsel birikim (m ³ /m ³)
Θ	Ölü zaman (h)
v	Sıvı birikimi (m ³)

Kısaltmalar

CCD	Merkezi kompozit tasarımı
CV	Kontrol edilen değişken
DV	Bozucu büyüklük
MPC	Model öngörmeli kontrol
MV	Ayar değişkeni
PD	Oransal Türevsel
PI	Oransal İntegral
PID	Oransal İntegral Türevsel
RD	Tepkimeli damıtma
RSM	Tepki yüzeyi yöntemi
SISO	Tek girdili-tek çıktılı
SRC	Yan reaktör
NRTL	Rastgele olmayan iki sıvı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Tepkimeli damıtma kolonunun yapısı.....	11
Şekil 3.2 Yoğunlaştırıcının şematik gösterimi.....	12
Şekil 3.3 Tepkimenin gerçekleştiği hacim elemanının gösterimi.....	14
Şekil 3.4 Kazan biriminin gösterimi.....	16
Şekil 3.5 Paralel yapıdaki PID kontrolün blok diyagramı.....	20
Şekil 3.6 PID kontrolünün seri yapısının blok diyagramı	21
Şekil 3.7 Model öngörmeli kontrol için blok şeması.....	23
Şekil 3.8 Model öngörmeli kontrol için temel kavramlar.....	25
Şekil 3.9 MPC hesaplamaları için akış şeması.....	27
Şekil 4.1 Tepkimeli damıtma kolonu konfigürasyonu.....	28
Şekil 4.2 Aspen HYSYS programında damıtma kolonunun ve akımların gösterimi.....	29
Şekil 5.1 Kademe sayısı ile bileşen mol kesirleri değişimi.....	34
Şekil 5.2 Yatışkın koşul kolon sıcaklık değişimi.....	34
Şekil 5.3 Asetik asit besleme akış hızı değişimi ve üst ürün bileşen mol kesri değişimi.....	35
Şekil 5.4 Metanol besleme akış hızına göre bileşen mol kesri değişimleri.....	36
Şekil 5.5 Geri akma oranı değişimi ile üst ürün metil asetat mol kesri değişim değerleri.....	37
Şekil 5.6 Optimum çalışmada kademe sayısı ile bileşen mol kesirleri değişimi.....	38
Şekil 5.7 Optimum çalışmada yatışkın koşul kolon sıcaklık değişimi.....	38
Şekil 5.8 Geri akma oranına etki verildiğinde üst ürün metil asetat mol kesri değişimi.....	41
Şekil 5.9 Geri akma oranına etki verildiğinde alt ürün su mol kesri değişimi.....	41
Şekil 5.10 Geri akma oranına etki verildiğinde üst ürün verileri ile ölü zaman denklemini için gerekli verileri okuma şeması.....	44
Şekil 5.11 Kazan ısisına etki verilince alt ürün su mol kesrinin zamanla değişimi.....	46
Şekil 5.12 Kazan ısisına etki verildiğinde üst ürün metil asetat mol kesrinin zamanla değişimi.....	47
Şekil 5.13 PID kontrol sistemi ile üst akım kontrolü.....	50
Şekil 5.14 PID kontrol sistemi ile alt akım kontrolü.....	53
Şekil 5.15 Model öngörmeli kontrol sistemi ile üst akım kontrolü.....	55
Şekil 5.16 Model öngörmeli kontrol sistemi ile alt akım kontrolü.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Metil asetatın fiziksel özellikleri (Perry ve Green 2008).....	10
Çizelge 4.1 İleri tepkime kinetikleri (Bo vd. 2017).....	30
Çizelge 4.2 Besleme akımı özellikleri (Bo vd. 2017).....	30
Çizelge 4.3 Damıtma kolonu özellikleri (Bo vd. 2017).....	31
Çizelge 5.1 Alt ürün akım bileşimi.....	32
Çizelge 5.2 Üst ürün akım bileşimi.....	33
Çizelge 5.3 Akımların özellikleri.....	33
Çizelge 5.4 Optimum koşul çalışması ile üst ürün özellikleri.....	39
Çizelge 5.5 Optimum koşul çalışması ile üst ürün bileşimi.....	39
Çizelge 5.6 Optimum koşul çalışması ile alt ürün özellikleri.....	39
Çizelge 5.7 Optimum koşul çalışması ile alt ürün bileşimi.....	40
Çizelge 5.8 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda üst ürün özellikleri	42
Çizelge 5.9 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda üst ürün bileşimi.....	42
Çizelge 5.10 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda alt ürün özellikleri.....	42
Çizelge 5.11 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda alt ürün bileşimi.....	43
Çizelge 5.12 Geri akma oranına etki verildiğinde üst akım PID parametreleri.....	43
Çizelge 5.13 Geri akma oranına etki verildiğinde alt akım PID parametreleri.....	43
Çizelge 5.14 Kazan ısıısına etki verilmesi sonucunda alt akım özellikleri.....	47
Çizelge 5.15 Kazan ısıısına etki verilmesi sonucunda alt akım bileşimi.....	48
Çizelge 5.16 Kazan ısıısına etki verilmesi sonucunda üst akım özellikleri.....	48
Çizelge 5.17 Kazan ısıısına etki verilmesi sonucunda üst akım bileşimi.....	48
Çizelge 5.18 Kazan ısıısına etki verildiğinde alt akım PID parametreleri.....	49
Çizelge 5.19 Kazan ısıısına etki verildiğinde üst akım PID parametreleri	49
Çizelge 5.20 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım özellikleri.....	51
Çizelge 5.21 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım bileşimi.....	51
Çizelge 5.22 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım özellikleri.....	52

Çizelge 5.23 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım bileşimi.....	52
Çizelge 5.24 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım özellikleri.....	56
Çizelge 5.25 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım bileşimi.....	56
Çizelge 5.26 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım özellikleri.....	56
Çizelge 5.27 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım bileşimi.....	57
Çizelge 5.28 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde alt akım özellikleri.....	58
Çizelge 5.29 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde alt akım bileşimi.....	58
Çizelge 5.30 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde üst akım özellikleri.....	58
Çizelge 5.31 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde üst akım bileşimi.....	58

1. GİRİŞ

Kimya endüstrisi boyunca, daha saf ürünlere olan talep, daha yüksek verimlilik için devamlı bir arayış ile birleşince, damıtma teknikleriyle ilgili araştırmalara ihtiyaç duyulmuştur. RD (tepkimeli damıtma), tepkimeye giren maddelerin ürüne dönüştürüldüğü, aynı anda ürünlerin ayrılması ve kullanılmayan tepkimeye giren maddelerin dönüşümü ile tek bir kolondaki tepkimeyi ve damıtmayı birleştirmektedir (Tavan ve Hosseini 2013). Tepkimeli damıtma kolonu sanayide de akademik alanda da zamanla daha fazla ilgi çekmektedir.

Kimyasal üretimlerinde ester bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı sistemlerde de hammadde olarak yer almaktadır. Metil asetat çeşitli kullanımlara sahip olup, sanayi açısından mühim olan ester bileşiklerinin başındadır. Metil asetat önemli bir kimyasal organik hammaddedir ve asetik anhidrit, metil akrilat, vinil asetat ve etil amidi üretmek için yüksek saflıkta metil asetat kullanılmaktadır. Ayrıca; kaplama malzemeleri, nitro selüloz, selüloz asetat eterleri üretiminde önemli rol oynamaktadır (Zuo vd. 2014). Esterleşme tepkimelerinin en yüksek dönüşümleri denge ile sınırlandırılmıştır (Pöpken vd. 2001). Tepkime gerçekleşikten sonra çeşitli ayırma prosesleri uygulamaları yapılmalıdır. Bu sorun tepkimeli damıtma kolonu kullanılarak kaldırılabilir. En yüksek dönüşümün geleneksel reaktörlerde, özellikle esterleşmelerde ve eterleşmelerde; kimyasal denge ile sınırlandırıldığı belirli tepkimelere uygulanabilmektedir (Kim ve Han 2012). Tepkimeler denge sınırlı olduğunda, tepkimeli damıtma ürünleri tepkime bölgesinden sürekli olarak uzaklaştırılır ve bu toplam dönüşümü büyük oranda artırmaktadır (Mallaiah ve Reddy 2016). Tepkime ve ayırma prosesinin aynı kolonda bir araya getirilmesi tepkime dengesini ürünlere kaydırıp tepkime dönüşümünün ve elde edilen ürünlerin seçiciliğinin yükselmesine olanak sağlar. Tepkimeli damıtma tersinir tepkimelerde, tepkimeye giren maddelerin dönüşümlerinin artırılmasını, istenen ürünün seçiciliğinin artırılmasını, azeotropik koşullardan kaçınılmasını ve istenmeyen ürünlerin ve sıcak noktaların oluşumunun önlenmesini içeren, sırayla olmasından ziyade aynı anda tepkimenin ve ayırmanın gerçekleştirilmesinde çeşitli avantajlara sahiptir (Li vd. In press). Farklı yararlarında biri ise ekzotermik olarak gerçekleşen tepkime işletimlerinde tepkime ısısı

sıvıların buhar olarak eldesinde kullanıldığı için ek ısı ihtiyacı olmaması ile enerjinin daha az tüketimini sağlar (Prohit vd. 2013).

Tepkimeli damıtma kolonu kullanılması ile üretim proseslerinde biri olan metil asetat bileşiğinin elde edilmedi gibi zorlu ayırmaların incelenebilmesi için zamanın azaltılması ve istenen ürün dönüşümünü sağlamak amacıyla proses kontrolünün yapılması zorunludur. Tepkimeli damıtma kolonu kontrolü, reaksiyonlar ile sıvı-buhar fazlarının dengelenmesi arasında oluşan karmaşık etkileşimleri olması ve proses doğrusallığının olmamasından kaynaklı olarak zordur (Aspen Tech. 2013).

Bu çalışmada da tepkimeli bir damıtma kolonunda metil asetat üretiminde istenen üst ürün olarak prosesin benzetiminin yapılmasıdır. Ölçülebilen değişkenler ile istenen ürünün derişimi kontrol edilecektir. Farklı işletme koşulları incelenerek metil asetatın üst üründen elde edilen derişimi üzerindeki değişimler incelenecektir. Böylece istenen ürün metil asetat derişiminin en verimli olarak elde edildiği işletme koşulları belirlenecektir. Elde edilen işletme koşulları prosese uygulanıp sistem kontrolü gerçekleştirilecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Lee vd. (2007), tepkimeli damıtma kullanılarak etil asetat üretiminin fabrika boyutlu kontrolü incelenmiştir. Kontrol şemaları dahil olmak üzere; ekonomi, ana ürün saflığının kararlı durum sapması, salınım derecesi ve yatışma süresi açısından kontrol edilebilirlik ve etkin kontrol için bozucu etkinin olası bölgesi dört önemli konu kabul edilmiştir. Tek nokta kontrol ve ikili nokta kontrol şemaları ile başlanıp, prosesin operasyon kabiliyetini artıran yeni kontrol şemaları geliştirilmiştir. Bu yeni kontrol şemaları en uygun tasarım ve kontrol arasında değiş tokuş yaparak veya kapalı hat hassasiyet analizi ile sensör yeri belirlenerek temel şemalardan elde edilmiştir. Asit besleme bileşimleri veya ürünün akış hızı dalgalanmalara bağlı olurken, geleneksel açık hat hassasiyetine göre sensör konumu ana ürünün büyük bir aşırı salınım ve kararlı durum sapmalarına sebep olduğu anlaşılmaktadır. Kapalı hat hassasiyet analizlerine göre sensör konumu geri besleme kontrolü için daha iyi bir alternatif sunmaktadır. Ortaya çıkan kontrol şemaları kararlı durum sapmasının azaltılmasında ve iyi bir kontrol performansı sunulduğunda etkili olduğu belirlenmektedir.

Prohit vd. (2013), tepkime ve damıtmanın etkileşimi nedeniyle tepkimeli damıtmadaki çokluluğu tanımlamak için yöntem önerilmiştir. Madde, enerji ve korunum denklemlerinden yararlanılarak uygun verilere göre farklı değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Kararlı durum çokluğu tahminleri yapıp, çoklu davranış üzerindeki farklı faktörlerin etkileri hakkında bilgi verilmiştir.

Zuo vd. (2014), metil asetatın tepkimeli damıtma ile üretimi için iki farklı katalizör kullanımı için deneyler ve Aspen Plus ile simülasyon yapılmıştır. Yapılan deneyler sonrası analizler ile katalizör etkinlikleri incelenmiştir. Tepkimenin gerçekleştiği en uygun katalizör yükü, tepkimeye giren maddelerin molar oranları, katalizör parçacık büyüklüğü gibi işletme parametreleri belirlenmiştir.

Mallaiah ve Reddy (2016), asetik asitin metanol ile esterleşmesi ile metil asetat üretimi için, bir sürekli dolgu yataklı katalizörlü tepkimeli damıtma kolunda incelenmiştir. Yeni bir katı katalizör indion 180 iyon değişim reçinesi kullanılarak, deneylerin tasarlanması

için merkezi kompozit tasarım (CCD) optimizasyon yöntemine dayanan tepki yüzeyi yöntemi (RSM) tekniği uygulanmıştır. Isı değiştirici kazan sıcaklığına işletme basıncı etkileri, geri akma oranı, toplam besleme akış hızı, mentolün asetik aside mol oranı, tepkime bölgesine göre asetik asit ve bunların metanol besleme yerleri ile alt ve üst ürünlerin birleşimlerinde asetik asidin dönüşümü üzerindeki etkisi hakkında farklı deneyler yapılmıştır. Deneysel verilere ve merkezi kompozit tasarımına dayanarak bir regresyon modeli geliştirilmiştir ve istatistiksel testlerden, modelin gerçekten deneysel verileri temsil ettiği belirlenmiştir. Deneysel sonuçların benzetim ile karşılaştırılması, denge kademe yöntemi modelinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile ortaya çıkmıştır ve aralarında iyi uyuma olduğu belirlenmiştir.

Olanrewaju ve Maciejowski (2016), sistemin optimum çalışma ayar noktalarını hesaplayan kararlı hal ekonomik optimizasyon katmanı ve bu ayar noktalarını izlemek için model öngörmeli kontrolü kullanan dinamik katman sınırlamaları hakkında incelemeler yapılmıştır. Proses ekonomisinin dinamik olarak optimize edilememesi sınırlamasının üstesinden gelmek için, ekonomiyi üstün bir dinamik katman içinde optimize eden ekonomik model öngörmeli kontrolün hiyerarşik yaklaşımın yerini alması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu üstün ekonomik performans kavramını araştırmak ve ekonomik öngörmeli kontrolünki kadar iyi bir ekonomik performans sağlayan geleneksel hiyerarşik yapının yeniden tasarlanması önerilmiştir. Özellikle, model öngörmeli kontrol katmanında amaç fonksiyonunun seçilmesine yönelik yeni bir yaklaşım sunulmuştur.

Bo vd. (2017), metil asetat üretimi için yan reaktörlerle (SRC) damıtma kolonunun dinamik kontrolü üzerinde çalışılmıştır. Yan reaktörlü damıtma kolonu ile dönüşüm oranı ve seçimliliğin artırılmasının yanı sıra geleneksel tepkimeli damıtma sınırlarının da aşılabileceği belirtilmiştir. Ürün kalitesi, tepkime dönüşüm oranı ve üretim maliyeti gibi kararlı durumdaki en uygun parametreler, yıllık toplam maliyeti en aza indirmek için en uygun bir ekonomik tasarım temelinde elde edilebilecek kontrol şemasının kontrol hedefleri olacaktır. Makul bir model elde etmek için farklı sayıdaki reaktör, tepsi aralığı, besleme yerleri ve geri akma oranının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Bağımsız tepkime miktarı kavramıyla sistematik bir tasarım yaklaşımı esas alınarak

optimum kararlılık elde edilmiştir. Temel PID döngülerine dayanarak, 2x2 çok değişkenli bir MPC (model öngörmeli kontrol) tasarlanmıştır. Geri akma miktarı ve kazanın ısıtma ısısı miktarı ayar değişkenleridir ve üst akım metil asetat üreten model öngörmeli kontrol sisteminin tatmin edici bir takip performansı ile zamanında ve etkili çalıştığı görülmüştür. Çoğu çok değişkenli kontrol sisteminin birkaç saat ayarlanışına kıyasla, model öngörmeli kontrol sisteminin sadece 1 saat kadarının daha etkili olduğu belirlenmiştir. Simulasyon sonuçları ile kontrol yapısının iyi kontrol hassasiyetinin, sağlamlığını ve dinamik takip performansını göstermiştir.



3. KURAMSAL TEMELLER

3.1 Tepkimeli Damıtma Kolonu

Sanayide kimyasal reaksiyonlar gerçekleşince ortaya çıkan yan ürünleri almak ve ürünün istenmiş olan saflıkta elde edebilmek amacıyla ayırma prosesleri kullanılmaktadır. Ayırma proseslerinin önemi yüksek olanlarından biri ise damıtmadır. Buharlaşıncaya değin sıvı maddenin ısıtılmasından sonra oluşmakta olan buhar, üstteki akımdaki bir soğutucu sistemle yeniden sıvı olarak elde edilmesi prosesi, damıtma olarak isimlendirilmiştir (Hamsena 2007).

Kimya endüstrisi boyunca, daha saf ürünlere olan talep, daha yüksek verimlilik için devamlı bir arayış ile birleşince damıtma teknikleriyle ilgili araştırmalara ihtiyaç duyulmuştur. Damıtma, kimya ve petrokimya işletmelerinde kullanılan en eski ve en önemli ayırma işlemlerinden biridir. Dolayısıyla damıtma, enerji tüketimi konusu ele alındığında en popüler procestir. Damıtma proseslerinin tasarımı endüstriyel uygulamalarda halen, tasarım parametrelerinin ayrıntılı bir özelliğini gerektiren deneysel simülasyonlar tarafından yapıldığına dikkat çekilmiştir.

Basit damıtma, kısmi damıtma, ani damıtma (denge damıtma), rektifikasyon, azeotropik damıtma, çözücü ekstrasyon damıtma ve tepkimeli damıtma gibi birkaç damıtma tekniğı araştırılmış olmasına rağmen, RD bazı alışlagelmiş prosesler için, özellikle denge sınırlamalı esterfikasyon ve eterifikasyon olan tepkimelerde ilginç bir alternatif haline gelmiştir.

RD, tepkimeye giren maddelerin ürüne dönüştürüldüğü ve aynı anda ürünlerin ayrılması ile kullanılmayan tepkimeye giren maddelerin geri dönüşümü ile tek bir kolondaki tepkimeyi ve damıtmayı birleştirir. Bu eşzamanlı tepkime ve ayrışma, azeotropik derişimlerin ve damıtma sınırlarının geçişini sağlar, bu nedenle ürünün saflaştırılmasını kolaylaştırır. Denge verimi, tepkime karışımından sürekli ürün çıkarılmasıyla denge sınırlarının çok ötesine kadar artabilir. Bu proses ayrıca; enerji, solvent tüketimi,

ekipman birim sayısı ve eşzamanlı sıvı buharlaştırma ile sıcak noktalarından kaçınma gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar; sermaye yatırımı ve işletme maliyetlerinde düşüş sağlamaktadırlar. Bununla birlikte RD'nin uygulaması, örneğin; damıtma ve tepkime için ortak çalışma aralığı (sıcaklık ve basınç) ve uygun kalış süresi özelliklerinin sağlanmasında zorluklar gibi kısıtlamalarla bir miktar sınırlıdır. Diğer bir deyişle RD uygulamaları, tepkime oranlarının oldukça yüksek olduğu ve tepkime ile ayırma için uygun sıcaklık dağılımında herhangi bir uyumsuzluk bulunmadığı prosesler ile sınırlıdır. Kimyasal tepkime ile ısı ve kütle transferlerinin güçlü etkileşimleri nedeniyle RD davranışı işletme değişkenlerine karşı oldukça karmaşık ve yüksek hassaslıktadır. Dolayısıyla, RD kolonlarının tasarımına özel dikkat gösterilmelidir (Tavan ve Hosseini 2013).

Tepkimeli damıtma prosesinin çok yaygın olarak uygulandığı esterleşme reaksiyonlarıdır. Metil asetat ve etil asetat uygulaması en yüksek ester bileşiklerinin başını çekmektedir. Esterleşme reaksiyonlarının dengesi sınırlı reaksiyon olduğu için, tepkime gerçekleşikten sonra bazı ayırma proseslerinin uygulanması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Tepkimeli damıtma kolonu kullanılarak meydana gelebilecek bu sorun kaldırılabilir (Bayram 2010).

3.1.1 Tepkimeli damıtma kolonu kullanımının sağladığı avantajlar

Tepkimeli damıtmanın başlıca avantajları aşağıdaki gibidir.

- Termodinamik sınırların üstesinden gelebilir.
- Tepkime bölgesinden sınırlayıcı ikincil dönüşüm ürünlerinin hızla uzaklaştırma yoluyla ayrılmasının sağlar.
- Daha iyi işletmeye sahip olmasıdır.
- Daha düşük maliyetli olmasıdır (Kolah vd. 2008).
- Denge sınırlamalı tepkimelerde tam dönüşümü sağlar.
- Minimum ayırma birimlerine sahiptir.
- Daha az atık oluşumunu sağlar (Prohit vd. 2013).

- Tepkime sıcaklığının, doğrudan tepkime karışımının damıtılması için tepkime bölgesi içerisinde kullanılması sonucu enerji tasarrufu sağlar (Smejkal vd. 2009).
- Hammadde kullanımını azaltmaktadır.

3.1.2 Tepkimeli damıtma kolonu kullanımının sebep olduğu dezavantajlar

- Proses kontrolünde ayrıca tasarımında büyük karmaşıklıklar içermesidir.
- Genellikle çok sayıda yatışkın durum içermektedir (Kolah vd. 2008).
- Tepkime ve faz dengesi arasındaki karmaşık etkileşim nedeniyle, prosesin doğrusal olmama durumu yüksektir (Prohit vd. 2013).
- Tepkime ve damıtma için ortak çalışma koşullarının oluşturulması gerekmektedir.

3.2 Metil Asetat Tepkimesi

Metil asetat tepkimesi tipik tepkimeli damıtmaya ait üretim prosesidir. Metil asetat üretiminde, hammadde olarak metanol ve asetik asit kullanılır, ürün metil asetattır. Tepkime denklemi aşağıdaki gibidir:



Tepkime tersinir bir kinetik tepkimedir.

$$k_+ = 2.961 \times 10^4 \exp\left(\frac{-49190}{RT}\right) \quad (3.2)$$

$$k_- = 1.384 \times 10^6 \exp\left(\frac{-69230}{RT}\right) \quad (3.3)$$

k_+ ve k_- sırasıyla ileri ve geri tepkime hız sabitleridir (Bo vd. 2017).

Buradaki uygulama prensibi Le Chatelier ilkesinden faydalanılarak açıklanabilir:

Gerçekleşen reaksiyondan sonra elde edilen ürünler ayırmayla bulunduğu bölgeden uzaklaştırılır. Bu sayede tepkime ürünlerin olduğu tarafa kayacaktır. Böylece tepkimede gerçekleşen dönüşümün miktarı artacaktır. Geri tarafa doğru tepkimenin dönüşebileceği net bir noktaya kadar tesirinin mümkün olduğu bellidir. Ulaşılabilecek bu noktadan sonra tepkimeden elde edilen ürünlerin derişim miktarlarının azaltılması dönüşümün gerçekleşebileceği miktarı arttırmamaktadır. Tepkimenin geri yöndeki dönüşüm miktarına sağlayabileceği yarar azalır ve dönüşüm yalnızca alıkonmanın zamanı ve reaksiyon hız sabiti fonksiyonu ileri tarafa yönelen reaksiyondan etkilenmektedir.

Bu sayede aşağıdaki işletme koşulları ayırt edilebilmektedir;

- Gerçekleşen dönüşüm, ayırımı yapılan bileşenlerin derişimlerinden etki aldığı aralıktır. Belirtilen aralık ‘distilasyon ile kontrol’ olarak adlandırılır.
- Gerçekleşen dönüşüm, alıkonma zamanı ile reaksiyon sabitinden etki görebildiği aralıktır. Bahsedilen aralık ise ‘kinetik ile kontrol’ olarak adlandırılmaktadır (Bayram 2010).

3.2.1 Metil asetatın kullanıldığı alanlar

Metil asetat;

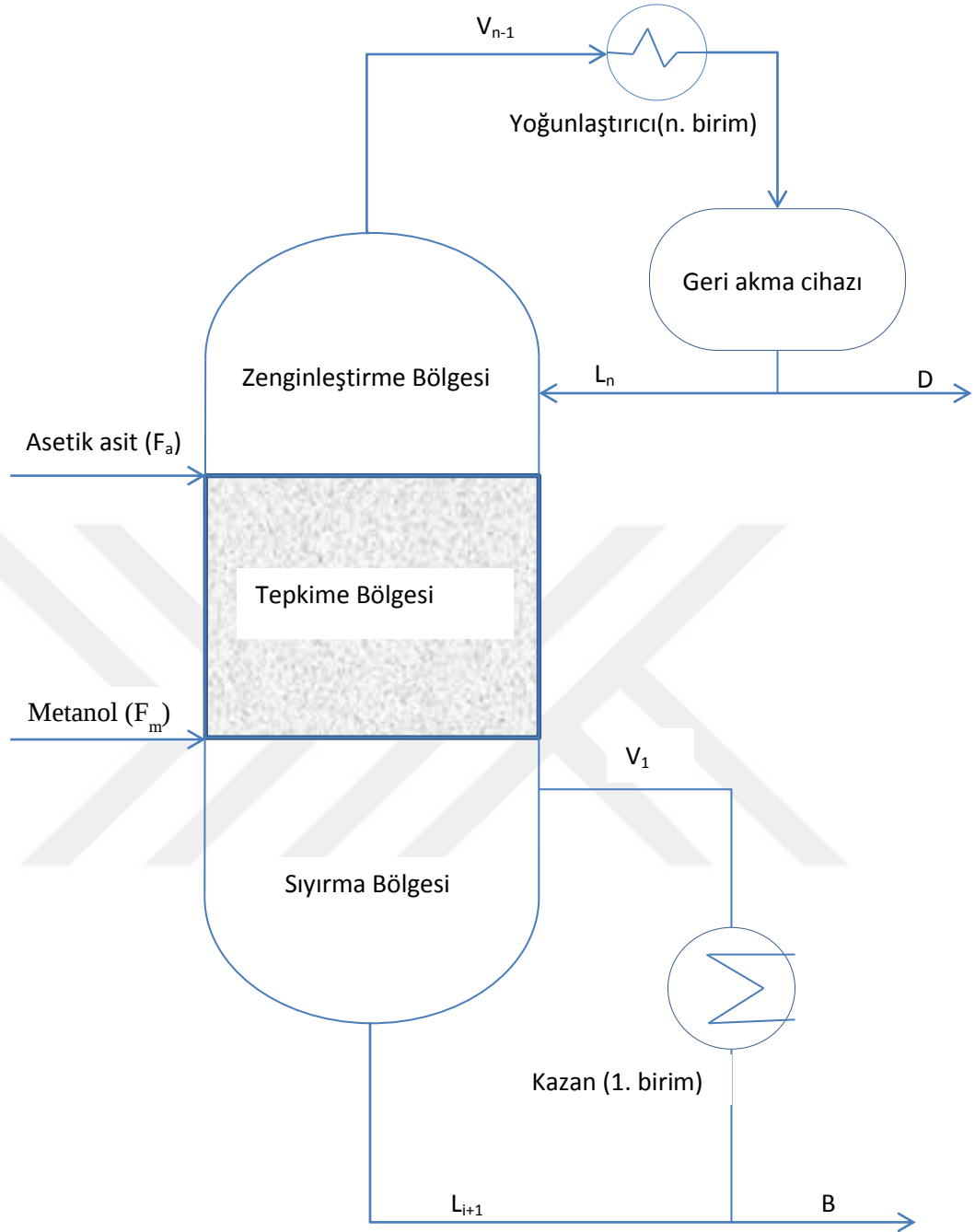
- Önemli bir organik hammaddedir ve asetik anhidrit, metil akrilat, vinil asetat ve etil amidi sentezinde yüksek saflıkta kullanılmaktadır.
- Kaplama malzemeleri, nitro selüloz, selüloz asetat, selüloz eterleri ve elüoit sentezinde önemli rol oynamaktadır.
- Plastikleştirici olarak kullanılmaktadır.
- Bazı yağların üretiminde temel olarak yer almaktadır (Zuo vd. 2014).

Çizelge 3.1 Metil asetatın fiziksel özellikleri (Perry ve Green 2008)

Özellik	Birim	Değer
Molce ağırlık	g/mol	74.08
Yoğunluk	g/mL	0.924
Kaynama noktası	°C	57.1
Parlama noktası	°C	-15.50
Donma noktası	°C	-98.7

3.3 Tepkimeli Bir Damıtma Kolonu Prosesinin Matematiksel Olarak Modellenmesi

Şekil 3.1 ile gösterilmiş olan bir tepkimeli damıtma kolonunun her bir biriminin matematiksel olarak modellemeleri yapılacaktır.



Şekil 3.1 Tepkimeli damıtma kolonunun yapısı

Matematiksel olarak modellememede;

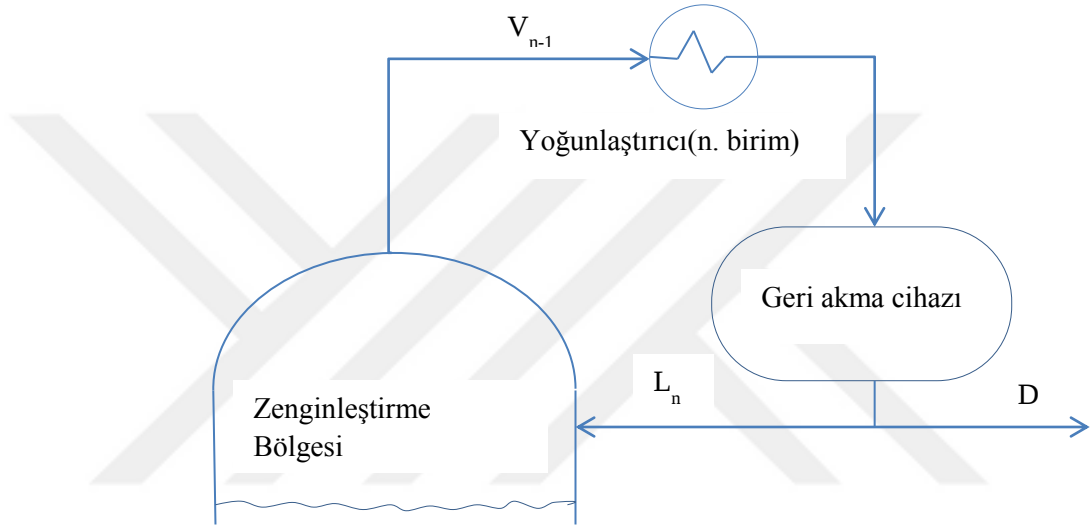
- Reaksiyon alanına asetik asit ve metanolün sürekli olarak beslendiği,
- Sıvı fazda tepkimenin gerçekleştiği ve kolonunun tamamında buhar akışının sabit kaldığı,
- Bütün kolon birimlerinde tamamen karışma gerçekleştiği,

- Kazan ve yoğunlaştırıcı denge kademeleri olarak varsayılmaktadır.

Ayrıca radyal yöndeki değişimler ihmal edilmiştir (Bayram 2010).

3.3.1 Yoğunlaştırıcı birimin matematiksel olarak modelleme

Aşağıda belirtilen yoğunlaştırıcının kütle ve enerji denklemleri bulunacaktır.



Şekil 3.2 Yoğunlaştırıcının şematik gösterimi

3.3.1.1 Yoğunlaştırıcı için toplam kütle denklemi

Yoğunlaştırıcının olduğu birim n. birimdir, dolayısıyla denklem aşağıda belirtildiği şekilde verilmektedir;

$$\frac{dM_n}{dt} = V_{n-1} - L_n - D \quad (3.4)$$

3.3.1.2 Yoğunlaştırıcıda bileşenlerin kütle denklilikleri

Bileşen i. seçiminde;

$$\frac{d(M_n x_{n,i})}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} \quad (3.5)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} + x_{n,i} \frac{dM_n}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} \quad (3.6)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} + x_{n,i} (V_{n-1} - L_n - D) = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} \quad (3.7)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} - x_{n,i} (V_{n-1} - L_n - D) \quad (3.8)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} - V_{n-1} x_{n,i} + L_n x_{n,i} + D x_{n,i} \quad (3.9)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - V_{n-1} x_{n,i} \quad (3.10)$$

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{V_{n-1} y_{n-1,i} - V_{n-1} x_{n,i}}{M_n} \quad (3.11)$$

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{V_{n-1} (y_{n-1,i} - x_{n,i})}{M_n} \quad (3.12)$$

3.3.1.3 Yoğunlaştırıcıda enerji korunumunun denklemi

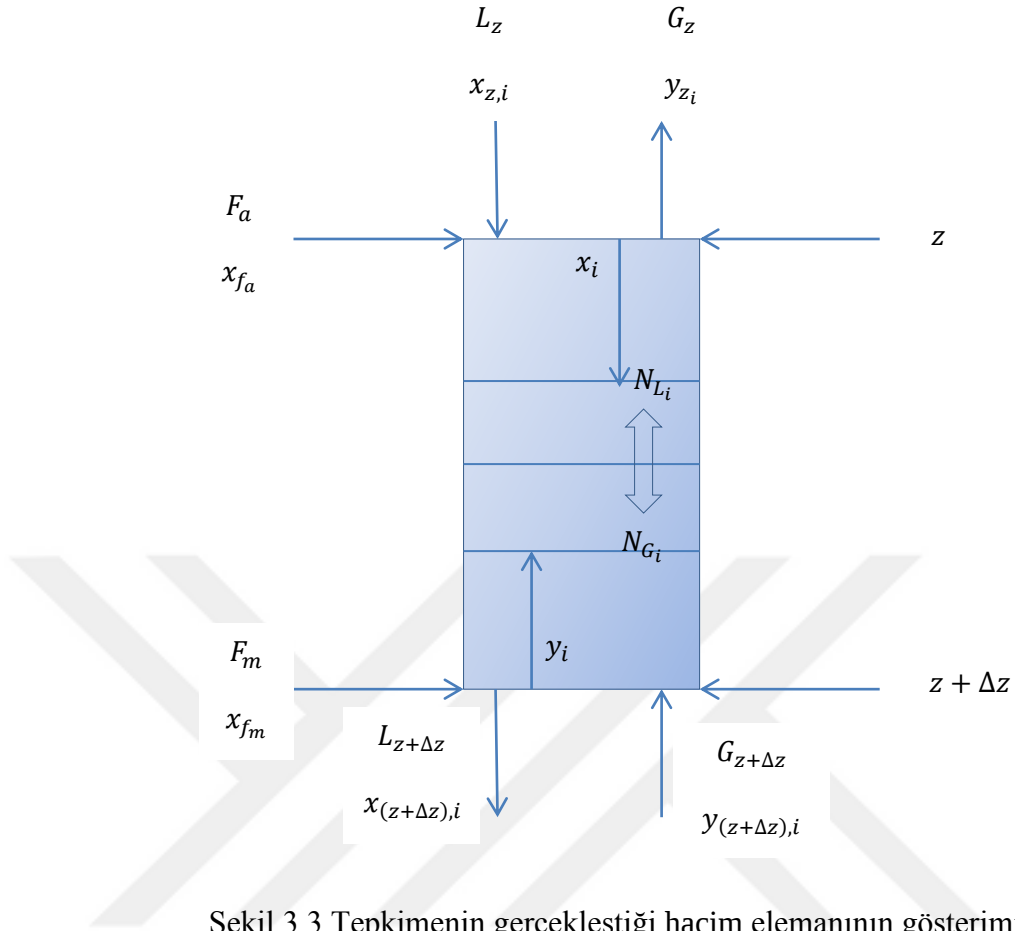
Enerji korunumunun denkliği Denklem 3.13'te belirtilmiştir.

$$\frac{d(M_n h_n)}{dt} = V_{n-1} H_{n-1} - L_n h_n - D h_n - Q_n \quad (3.13)$$

3.3.2 Kolon matematiksel olarak modellenmesi

Kolon denkleğinde akı aşağıda belirtildiği gibi ele alınmıştır;

$$Giren - Çıkan + Üretilen - Kaybolan = Birikim$$



Şekil 3.3 Tepkimenin gerçekleştiği hacim elemanın gösterimi

Sıvı fazın hacim elemanın bulunması;

i. bileşende, j=2'den n-1'e;

$$\begin{aligned} & \left. \frac{F_{a,j}x_{f_{a,j}}}{A_c} \right|_z - \left. \frac{F_{a,j}x_{f_{a,j}}}{A_c} \right|_{z+\Delta z} + \left. \frac{L_jx_{j,i}}{A_c} \right|_z - \left. \frac{L_jx_{j,i}}{A_c} \right|_{z+\Delta z} + N_ja\Delta z + R_j\phi_j\Delta z \\ & = \frac{\Delta z\Delta(x_{j,i}M_j)}{A_c\Delta t} \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} & \left. F_{a,j}x_{f_{a,j}} \right|_z - \left. F_{a,j}x_{f_{a,j}} \right|_{z+\Delta z} + \left. L_jx_{j,i} \right|_z - \left. L_jx_{j,i} \right|_{z+\Delta z} + N_ja\Delta zA_c + R_j\phi_j\Delta zA_c \\ & = \frac{\Delta z\Delta(x_{j,i}M_j)}{\Delta t} \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} & \frac{F_{a,j}x_{f,a,j}\big|_z - F_{a,j}x_{f,a,j}\big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{L_jx_{j,i}\big|_z - L_jx_{j,i}\big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{N_ja\Delta zA_c}{\Delta z} + \frac{R_j\phi_j\Delta zA_c}{\Delta z} \\ & = \frac{\Delta z\Delta(x_{j,i}M_j)}{\Delta t\Delta z} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\frac{F_{a,j}x_{f,a,j}\big|_z - F_{a,j}x_{f,a,j}\big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{L_jx_{j,i}\big|_z - L_jx_{j,i}\big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + N_jaA_c + R_j\phi_jA_c = \frac{\Delta(x_{j,i}M_j)}{\Delta t} \quad (3.17)$$

$\Delta z \rightarrow 0$ olarak limit işlemi yapılırsa;

Besleme yapılan birimler için;

$$-\frac{\partial}{\partial z}F_{a,j}x_{f,a,j} - \frac{\partial}{\partial z}L_jx_{j,i} + N_jaA_c + R_j\phi_jA_c = \frac{\partial(x_{j,i}M_j)}{\partial t} \quad (3.18)$$

Diğerlerinde ise;

$$-\frac{\partial}{\partial z}L_jx_{j,i} + N_jaA_c + R_j\phi_jA_c = \frac{\partial(x_{j,i}M_j)}{\partial t} \quad (3.19)$$

Buhar fazının hacim elemanının bulunması;

i. bileşende, $j=2$ 'den $n-1$ 'e;

$$\frac{F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_{z+\Delta z}}{A_c} - \frac{F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_z}{A_c} + \frac{G_jy_{j,i}\big|_{z+\Delta z}}{A_c} - \frac{G_jy_{j,i}\big|_z}{A_c} - N'_ja\Delta z = \frac{\Delta z\Delta(y_{j,i}M'_j)}{A_c\Delta t} \quad (3.20)$$

$$F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_z + G_jy_{j,i}\big|_{z+\Delta z} - G_jy_{j,i}\big|_z - N'_ja\Delta zA_c = \frac{\Delta z\Delta(y_{j,i}M'_j)}{\Delta t} \quad (3.21)$$

$$\frac{F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_z}{\Delta z} + \frac{G_jy_{j,i}\big|_{z+\Delta z} - G_jy_{j,i}\big|_z}{\Delta z} - \frac{N'_ja\Delta zA_c}{\Delta z} = \frac{\Delta z\Delta(y_{j,i}M'_j)}{\Delta t\Delta z} \quad (3.22)$$

$$\frac{F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f,m,j}\big|_z}{\Delta z} + \frac{G_jy_{j,i}\big|_{z+\Delta z} - G_jy_{j,i}\big|_z}{\Delta z} - N'_jaA_c = \frac{\Delta(y_{j,i}M'_j)}{\Delta t} \quad (3.23)$$

$\Delta z \rightarrow 0$ olarak limit işlemi yapılırsa;

$$\frac{\partial}{\partial z} F_{m,j} y_{f_{m,j}} + \frac{\partial}{\partial z} G_j y_{j,i} - N'_j a A_c = \frac{\partial (y_{j,i} M'_j)}{\partial t} \quad (3.24)$$

Tepkime yalnız sıvı faz ile gerçekleştiği varsayımıyla;

Besleme yapılan her birimde;

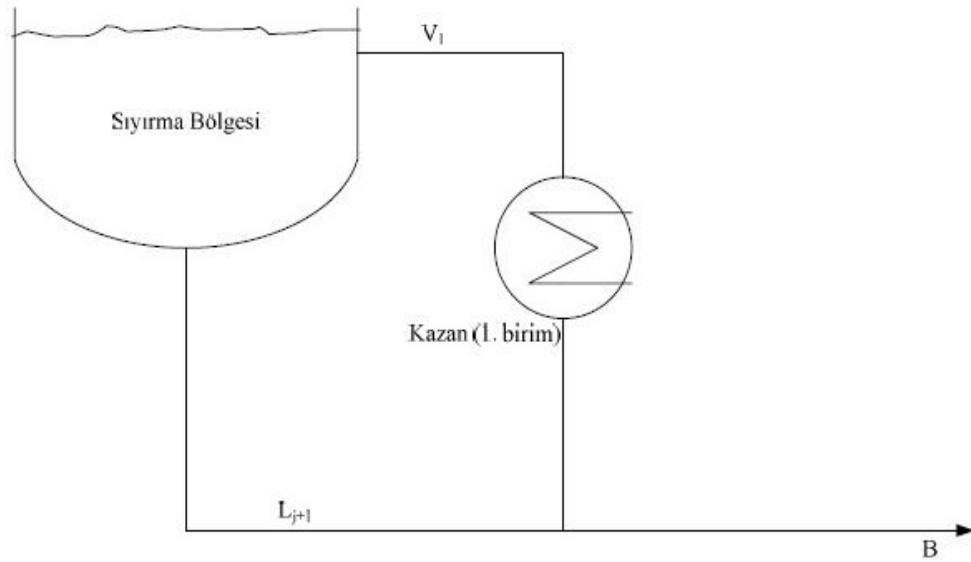
$$\frac{\partial}{\partial z} F_{m,j} y_{f_{m,j}} + \frac{\partial}{\partial z} G_j y_{j,i} - N'_j a A_c = \frac{\partial (y_{j,i} M'_j)}{\partial t} \quad (3.25)$$

Diğerlerinde ise;

$$\frac{\partial}{\partial z} G_j y_{j,i} - N'_j a A_c = \frac{\partial (y_{j,i} M'_j)}{\partial t} \quad (3.26)$$

3.3.3 Kazan biriminin matematiksel olarak modellenmesi

Kazan biriminin matematiksel modellenmesinde kullanılacak kazan birimi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 Kazan biriminin gösterimi

3.3.3.1 Kazan biriminde toplam kütle denkliği

Kazan birimi için toplam kütle denkliği Denklem 3.27'deki gibi verilmektedir..

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu v_j \quad (3.27)$$

3.3.3.2 Kazan birimi bileşenlerinin kütle denklilikleri

j = n ve i. bileşenlerde;

$$\frac{d(M_j x_{j,i})}{dt} = L_{j+1} x_{j+1,i} - B x_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j \quad (3.28)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} x_{j+1,i} - B x_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i} \frac{dM_j}{dt} \quad (3.29)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} x_{j+1,i} - B x_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i} (L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu v_j) \quad (3.30)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} x_{j+1,i} - B x_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i} L_{j+1} + x_{j,i} B + x_{j,i} V_1 - x_{j,i} R_j \mu v_j \quad (3.31)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} x_{j+1,i} - x_{j,i} L_{j+1} + x_{j,i} V_1 - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i} R_j \mu v_j \quad (3.32)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} (x_{j+1,i} - x_{j,i}) + V_1 (x_{j,i} - y_{1,i}) + R_j v_j (\mu_i - \mu x_{j,i}) \quad (3.33)$$

$$\frac{dx_{j,i}}{dt} = \frac{L_{j+1} (x_{j+1,i} - x_{j,i}) + V_1 (x_{j,i} - y_{1,i}) + R_j v_j (\mu_i - \mu x_{j,i})}{M_j} \quad (3.34)$$

j=1 olduğundan;

$$\frac{dx_{j,1}}{dt} = \frac{L_2 (x_{2,i} - x_{1,i}) + V_1 (x_{1,i} - y_{1,i}) + R_1 v_1 (\mu_i - \mu x_{1,i})}{M_1} \quad (3.35)$$

3.3.3.3 Kazan Biriminin enerji denklikleri

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.36)$$

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = M_j \frac{dh_j}{dt} + h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.37)$$

$\frac{dh_j}{dt}$ süre ile değişimi olmadığı için ihmal edilebilmektedir.

$$\frac{dh_j}{dt} = 0 \quad (3.38)$$

Böylece aşağıda belirtilen denklikler yazılabilmektedir;

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.39)$$

$$h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.40)$$

$$h_j (L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu v_j) = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.41)$$

$$h_j L_{j+1} - h_j B - h_j V_1 + h_j R_j \mu v_j = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.42)$$

$$h_j L_{j+1} - h_j B + B h_j - h_j V_1 + h_j R_j \mu v_j = L_{j+1} h_{j+1} - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.43)$$

$$h_j L_{j+1} - h_j V_1 + h_j R_j \mu v_j = L_{j+1} h_{j+1} - V_1 H_1 + Q_j \quad (3.44)$$

$$V_1 H_1 - h_j V_1 = L_{j+1} h_{j+1} - h_j L_{j+1} - h_j R_j \mu v_j + Q_j \quad (3.45)$$

$$V_1 (H_1 - h_j) = L_{j+1} (h_{j+1} - h_j) - h_j R_j \mu v_j + Q_j \quad (3.46)$$

$$(H_1 - h_j) = \frac{L_{j+1}(h_{j+1} - h_j) - h_j R_j \mu v_j + Q_j}{V_1} \quad (3.47)$$

$$V_1 = \frac{L_{j+1}(h_{j+1} - h_j) - h_j R_j \mu v_j + Q_j}{(H_1 - h_j)} \quad (3.48)$$

j=1 olduğunda;

$$V_1 = \frac{L_2(h_2-h_1)-h_1R_1\mu v_1+Q_1}{(H_1-h_1)} \quad (3.49)$$

$$h_2 = \sum_{i=1}^s (x_{2,i} C_{p_{j+1,i}} T_2) \quad (3.50)$$

$$h_1 = \sum_{i=1}^s (x_{1,i} C_{p_{1,i}} T_1) \quad (3.51)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^s (y_{1,i} C_{p_{1,i}} T_1 + \lambda_{1,i}) \quad (3.52)$$

Sıvı-buhar dengesinde;

j=1'den n'ye alınırsa;

$$\sum_{i=1}^s x_{j,i} = 1 \quad (3.53)$$

$$\sum_{i=1}^s y_{j,i} = 1 \quad (3.54)$$

$$y_{j,i} = K_{j,i} x_{j,i} \quad (3.55)$$

3.4 Oransal-İntegral-Türevsel (PID) Kontrol

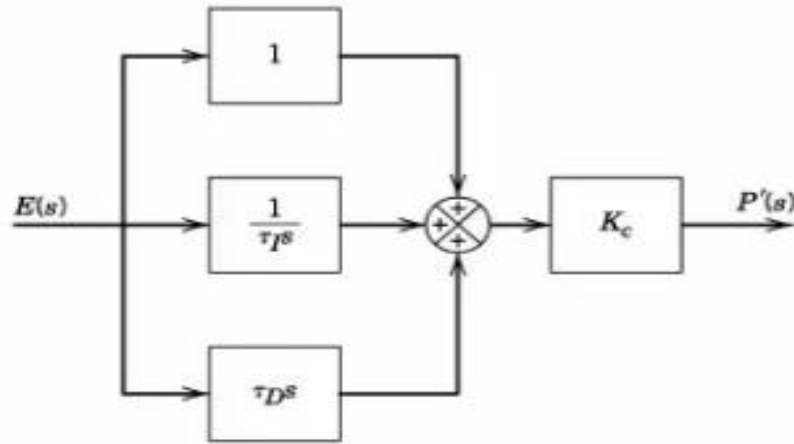
Endüstride en yaygın olarak kullanılanlar PID kontrol edicilerdir, aslında, kontrol döngülerinin % 95'i PID kullanır ve bunların çoğu PI'dir. En önemli özellikleri şunlardır: geri bildirim sağlar, integral davranışı ile kararlı durum ofsetlerini ortadan kaldırma yeteneğine sahiptir ve türev davranışı yoluyla geleceği tahmin edebilir. Ek olarak, sadece çok az sayıda parametrenin ayarlanması gerekmektedir. Bir PID kontrol edicide ayarlanacak parametre sayısı çok az olmasına rağmen, kurulu kontrol edicilerin % 30'undan fazlası manuel modda çalışmakta ve otomatik modda çalışan döngülerin % 65'i yetersiz olarak ayarlanmaktadır. Buna göre, birçok ayarlama tekniği vardır ve çoğu aşağıdakilere dayanmaktadır:

1. Ziegler-Nichols yöntemleri gibi ampirik yöntemler,
2. Analitik yöntemler, örneğin kök yer eğrisi tabanlı teknikler,
3. Ciancone veya Lopez yöntemleri gibi optimizasyona dayalı yöntemler

Tüm bu durumlarda, modelin doğrusal kabul edilebileceği bir çalışma noktası için PID ayarları elde edilmektedir. Bu, bir proses modelinin geçerlilik bölgesi dışında çalıştığında en uygun ayarın yapılabilmesi anlamına gelmektedir. Bu durum; referansın bir ayar noktası değil, bir yörünge olduğunda yaygındır (robot kontrolü, fırınlardaki ısıtma yolları, RD kolon kontrolü, vb.). Bu sorunu çözmek için alternatif bir yöntem, farklı çalışma bölgeleri için bir model elde etmek, her biri için bir PID denetleyicisi ayarlamak ve çalışma bölgesine bağlı olarak bir denetleyiciden diğerine geçmek için bir mekanizma oluşturmaktır (kazanç planlaması) (Behroozsarand ve Shafiei 2011).

3.4.1 Paralel yapıdaki PID kontrol şeması

PID kontrol algoritmasının paralel yapısı aşağıdaki gibi verilmektedir (Seborg vd. 2011).



Şekil 3.5 Paralel yapıdaki PID kontrolün blok diyagramı

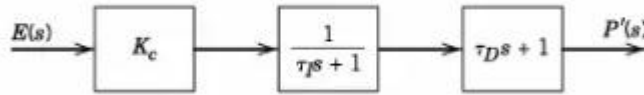
$$p(t) = \bar{p} + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (3.56)$$

Karşılık gelen transfer fonksiyonu;

$$\frac{P'(s)}{E(s)} = K_c \left[1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right] \quad (3.57)$$

3.4.2 Seri yapıdaki PID kontrol şeması

Tarihsel olarak, bir PI (oransal integral) elemanı ve bir PD (oransal türevsel) elemanının seri olarak çalıştırılması için önce analog kontrolörlerin (hem elektronik hem de pnömatik) oluşturulması uygun olmuştur. PID kontrolünün seri yapısı, aşağıda gösterildiği gibidir. Temelde, PD elemanının mı yoksa PI elemanının mı önce geldiği fark etmemektedir.



Şekil 3.6. PID kontrolünün seri yapısının blok diyagramı

Denklemini aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\frac{P'(s)}{E(s)} = K_c \left(\frac{\tau_I s + 1}{\tau_I s} \right) \left(\frac{\tau_D s + 1}{\tau_D s + 1} \right) \quad (3.58)$$

3.4.3 Genişletilmiş PID kontrol

Genişletilmiş PID kontrolünün denklemi aşağıdaki gibidir.

$$p(t) = \bar{p} + K_c e(t) + K_I \int_0^t e(t^*) dt^* + K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (3.59)$$

Genişletilmiş forma ilişkin kontrol edici parametrelerinin, K_C , τ_I ve τ_D standart parametreleri yerine üç kazanç (K_C , K_I ve K_D) olduğuna dikkat edilmelidir. PID kontrolünün genişletilmiş formu MATLAB'da (Mathworks 2011) kullanılmaktadır.

3.5 Sistem Tanımlama ve Model Öngörmeli Kontrol

Temel MPC kavramı aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Giriş ve çıkış değişkenleri üzerindeki eşişsizlik sınırlamalarını yerine getirirken çok girdi, çok çıktı işlemine kontrol edileceği varsayılmıştır. Prosesin makul derecede doğru bir dinamik modeli mevcutsa, çıktıların gelecekteki değerlerini tahmin etmek için model ve mevcut ölçümler kullanılabilir. Ardından giriş değişkenlerinde uygun değişiklikler hem tahminlere hem de ölçümlere dayanarak hesaplanabilmektedir. Esas itibariyle, tek giriş değişkenlerindeki değişiklikler, proses modeli tarafından temsil edilen girdi-çıkış ilişkileri göz önüne alındıktan sonra koordine edilebilir. MPC uygulamalarında, çıkış değişkenleri aynı zamanda kontrol edilen değişken (CV) olarak da adlandırılır, giriş değişkenleri de ayar değişkeni (MV) olarak adlandırılmaktadır. Ölçülen bozucu büyüklükleri (DV) veya ileri besleme değişkenleri olarak adlandırılmaktadır. Bu terimler birbirlerinin yerine kullanılabilir (Seborg vd. 2011).

Model öngörmeli kontrol birkaç önemli avantaj sunmaktadır.

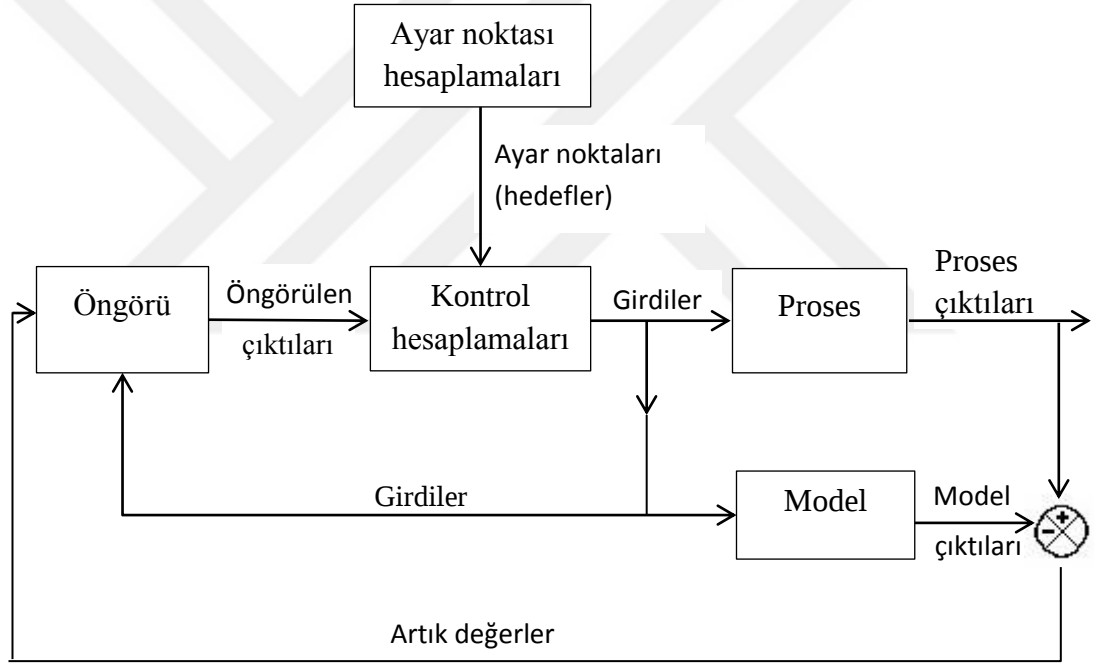
- Proses modeli giriş, çıkış ve bozucu büyüklükler arasındaki dinamik ve statik etkileşimleri yakalamaktadır.
- Giriş ve çıkışlardaki kısıtlamalar sistematik bir şekilde değerlendirilmektedir.
- Kontrol hesaplamaları, optimum ayar noktalarının hesaplanması ile koordine edilebilmektedir.
- Doğru model tahminleri, olası sorunların erken uyarılarını sağlayabilir.

Açıkça, MPC'nin başarısı (veya herhangi bir diğer model tabanlı yaklaşım) proses modelinin doğruluğuna bağlıdır. Yanlış tahminler, sorunları daha iyi yerine daha kötü hale getirebilir (Seborg vd. 2011).

Bir MPC kontrol cihazının genel amaçları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Giriş ve çıkış kısıtlamalarının ihlal edilmesi önlenmelidir.
- Diğer çıkışları belirtilen aralıklarda tutarken, bazı çıkış değişkenleri en uygun ayar noktalarında çalıştırılmalıdır.
- Giriş değişkenlerinin aşırı hareketi önlenmelidir.
- Bir sensör veya uyarıcı mevcut değilse, mümkün olduğunca çok sayıda proses değişkeni kontrol edilmelidir.

Şekil 3.7’de bir model öngörmeli kontrol sisteminin blok şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Model öngörmeli kontrol için blok şeması

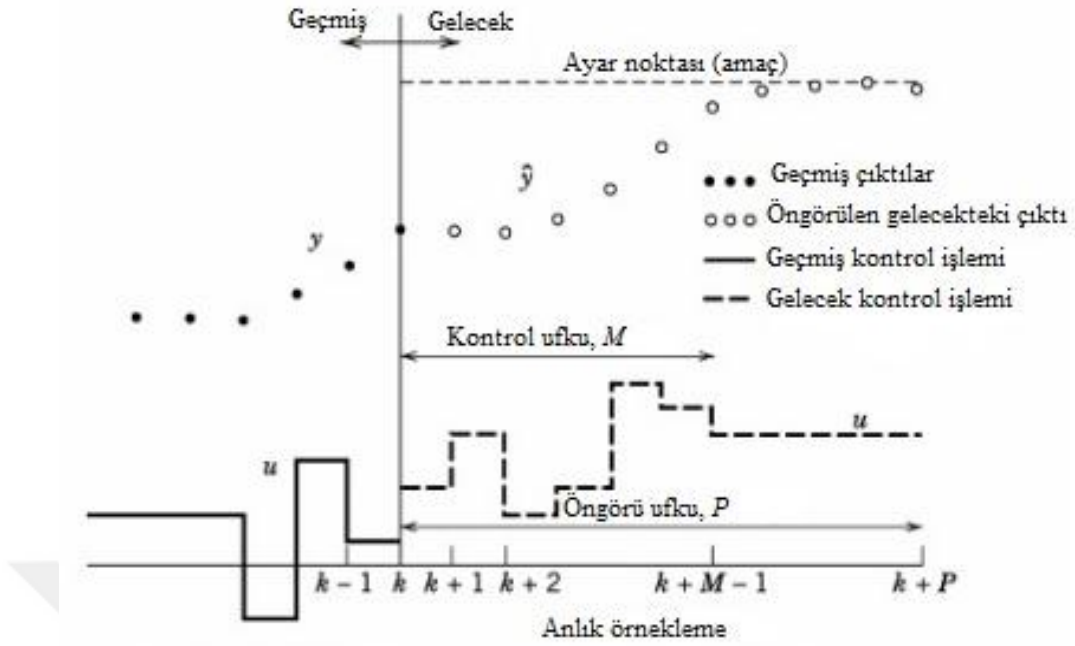
Çıkış değişkenlerinin mevcut değerlerini tahmin etmek için bir proses modeli kullanılmaktadır. Artık değerler, gerçek ve öngörülen çıktılar arasındaki farklar, bir öngörü bloğuna geri besleme sinyali olarak kullanılmaktadır. Öngörüler, her örnekleme anında gerçekleştirilen iki tür MPC hesaplamasında kullanılır: ayar noktası hesaplamaları ve kontrol hesaplamalarıdır. Giriş ve çıkış değişkenleri üzerindeki üst ve alt sınırlar gibi eşitsizlik kısıtlamaları her iki hesaplama türüne dahil edilebilir. MPC konfigürasyonun modeli prosese paralel olarak hareket eder ve artık değer geri besleme

sinyali olarak kullanılmaktadır. Ancak, kontrol ve ayar noktası hesaplamalarının koordinasyonu MPC'nin benzersiz bir özelliğidir (Seborg vd. 2011).

Hedef olarak da adlandırılan kontrol hesaplamaları için ayar noktaları, geleneksel olarak doğrusal bir model olan prosesin kararlı durum modeline dayanan ekonomik bir optimizasyondan hesaplanmaktadır. Tipik optimizasyon hedefleri arasında bir kar fonksiyonunu en üst düzeye çıkarmak, bir maliyet fonksiyonunu en aza indirmek veya bir üretim oranını en üst düzeye çıkarmak yer almaktadır. Ayar noktalarının optimum değerleri, değişken proses koşullarından, özellikle de eşitsizlik kısıtlamalarındaki değişkenlerden dolayı sık sık değişmektedir. Kısıtlama değişiklikleri, proses koşulları, ekipman ve enstrümantasyondaki değişikliklerin yanı sıra fiyatlar ve maliyetler gibi ekonomik verilerden kaynaklanmaktadır. MPC'de ayar noktaları, kontrol hesaplamaları yapıldığı zaman tipik olarak hesaplanmaktadır (Seborg vd. 2011).

MPC hesaplamaları, mevcut ölçümlere ve çıktıların gelecekteki değerlerinin tahminlerine dayanmaktadır. MPC hesaplamalarının amacı, öngörülen yanıtın ayar noktasına en uygun şekilde hareket etmesi için kontrol hareketlerinin (yani, ayarlanmış giriş değişkenlerinin) bir dizisini belirtmektedir. SISO (tek girdili tek çıktı) kontrolü için gerçek çıktı y , öngörülen çıktı $\hat{y}$ ve ayarlanan girdi u , Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Geçerli örnekleme anında, k ile gösterilen MPC stratejisi, $\{u(k+i-1), i=1,2,\dots,M\}$ girişinin M değerlerini hesaplamaktadır. Ayar, $u(k)$ akım girişinden ve $M-1$ gelecekteki girişlerinden oluşmaktadır. M kontrolü hareket ettikten sonra giriş sabit tutulmaktadır. Girdiler, bir P öngörülen çıkış dizisi $\{\hat{y}(k+i), i=1,2,\dots,P\}$, ayar noktasına optimum yolla ulaşacak şekilde hesaplanmaktadır. Kontrol hesaplamaları, bir amaç fonksiyonunu optimize etmeye dayanmaktadır. P öngörüsünün sayısı, tahmin ufku olarak adlandırılırken, kontrol hareketlerinin sayısı M kontrol ufku olarak adlandırılmaktadır.

MPC'nin ayırt edici bir özelliği, uzaklaşan ufuk yaklaşımıdır. Her bir örnekleme anında bir M kontrol hareket dizisi hesaplanmasına rağmen, yalnızca ilk hareket gerçekten uygulanmaktadır. Ardından, yeni ölçümler hazır olduktan sonra, bir sonraki örnekleme anında yeni bir dizi hesaplanır; yine sadece ilk giriş hareketi uygulanmaktadır. Bu prosedür her örnekleme anında tekrar edilir (Seborg vd. 2011).



Şekil 3.8 Model öngörmeli kontrol için temel kavramlar

3.5.1 Model öngörmeli kontrol hesaplamaları

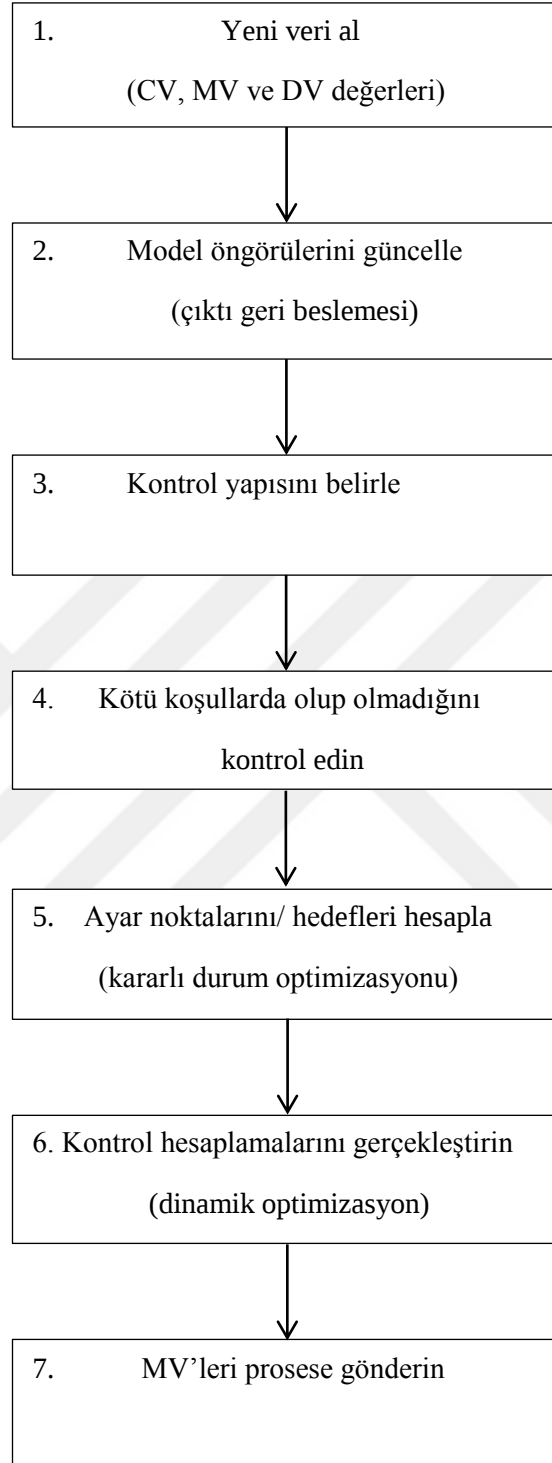
Şekil 3.9'daki akış şeması MPC hesaplamalarına genel bir bakış sunmaktadır. Yedi adım, her kontrol uygulama zamanında gerçekleştirildikleri sırada gösterilmektedir. Basit olması için, kontrol uygulama zamanlarının ölçüm örnekleme anlarıyla ilişkili olduğu varsayılmaktadır (Seborg vd. 2011).

MPC uygulamalarında, hesaplanan MV hareketleri genellikle akış kontrol döngüleri gibi Dağıtılmış Kontrol Sistemi (DCS) seviyesindeki düzenleyici kontrol döngüleri için ayar noktaları olarak uygulanmaktadır. Bir DCS kontrol döngüsü devre dışı bırakılmış veya manuel olarak yerleştirilmişse, MV artık kontrol için kullanılamamaktadır. Bu durumda, kontrol serbestlik dereceleri azalmaktadır. Bir MV kontrol için mevcut olmasa da, ölçülüyorsa bir bozucu büyüklük olarak işlev görebilmektedir.

MPC hesaplamalarının 1. adımında, yeni proses verileri prosese dahil olan düzenleyici kontrol sistemi aracılığıyla elde edilmektedir. Ardından, proses modeli ve yeni veriler kullanılarak adım 2'de yeni çıktı öngörülerini hesaplanmaktadır. Her kontrol

uygulamasından önce, MPC hesaplamaları için şu anda hangi çıkışların (CV'ler), girişlerin (MV'ler) ve bozucu büyüklüklerin (DV'ler) mevcut olduğunu belirlemek gerekmektedir. Bu adım 3 eylemine, mevcut kontrol yapısını belirleme denmektedir. Kontrol hesaplamaları için mevcut değişkenler çeşitli nedenlerden dolayı bir kontrol işletim zamanından diğerine değişebilmektedir. Kontrol yapısı bir kontrol işletim zamanından diğerine geçerse, sonraki kontrol hesaplamaları kötü hale gelebilmektedir. Adım 5 ve 6'da MPC hesaplamalarını yapmadan önce bu durumları tanımlamak ve düzeltmek önemlidir. Kötü şartlandırma, mevcut MV'ler iki veya daha fazla çıkış üzerinde çok benzer etkiler yarattığında meydana gelmektedir. Sonuç olarak, mevcut kontrol yapısı için proses kazanç matrisinin durum sayısını hesaplayarak kötü koşullanmayı (Adım 4) kontrol etmek önemlidir.

MPC uygulamalarında en büyük faydalar, optimum çalışma koşullarının (ayar noktası hesaplamaları) belirlenmesi ve prosesin bu ayar noktalarının kontrol hesaplarına dayalı olarak en uygun şekilde yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Her iki hesaplama türü de girdiler veya çıktılar üzerindeki üst ve alt sınırlar gibi eşitsizlik sınırlarını yerine getirirken belirli bir amaç fonksiyonunu optimize etmektedir. Son adım, Şekil 3.9'daki adım 7, hesaplanan kontrol işlemlerini, genellikle DCS seviyesindeki düzenleyici PID kontrol döngülerine ayar noktaları olarak uygulamaktadır (Seborg vd. 2011).

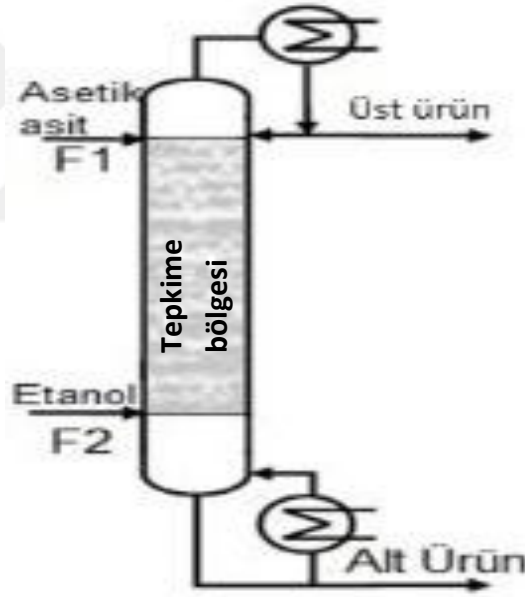


Şekil 3.9 MPC hesaplamaları için akış şeması

4. MATERYAL VE YÖNTEM

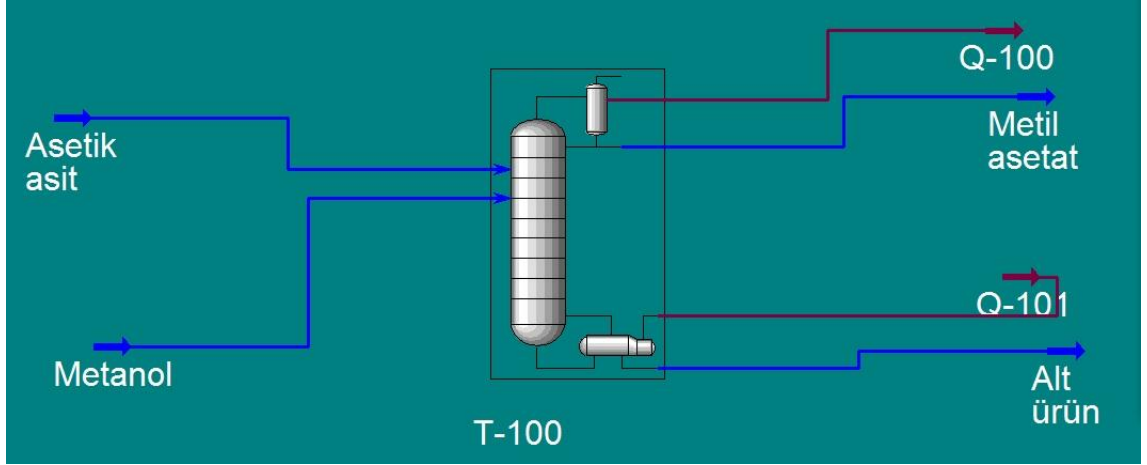
4.1 Aspen HYSYS ile Metil Asetat Üretiminin Benzetimi

Metil asetat, metanol ile asetik asitin esterleşme tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. Bu çalışmada esterleşme tepkimesinin, hem tepkimenin hem de ayırma işleminin bir arada gerçekleştiği Aspen HYSYS (Aspen Tech. 2013) programı ile tepkimeli damıtma kolonunda benzetimi yapılmıştır. Proseste asetik asit ve metanol beslemelerinden oluşan iki tane beslemenin yapıldığı hat, kazan, kolon, yoğunlaştırıcı, geri akma, alt ile üst ürünler için toplama hatları bulunmaktadır. Tepkimeli damıtma kolonun şekli Şekil 4.1 ile verilmektedir.



Şekil 4.1 Tepkimeli damıtma kolonu konfigürasyonu

Aspen HYSYS programında düzenlenmiş olan sistem ise Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Aspen HYSYS programında damıtma kolonunun ve akımların gösterimi

Bileşenler kolona girip tepkime gerçekleşmeye başladıktan sonra, kolonun üst bölgesi olan zenginleştirme bölgesinden metil asetat, alt bölgesi olan sıyırma bölgesinden ise su diğer bileşenlerden ayrılarak elde edilmiştir.

4.2 Aspen HYSYS Programına Değerlerin Tanımlanması

Literatür çalışmasında kullanılmış olan termodinamik model NRTL (rastgele olmayan iki sıvı) (Zuo vd. 2014) olarak belirlenmiştir. NRTL modelin açıklaması EK-1’de verilmiştir. Prosesin benzetimi yapılırken ilk olarak programda, tepkimeye giren asetik asit, metanol ile ürünler metil asetat ve su bileşen seçimleri yapılmıştır. Tepkime, daha önce belirtilmiş olan 1 numaralı denklem aşağıdaki gibi sisteme tanımlanmıştır. Bu sebeple tepkime kinetik olarak benzetim programı için seçilmiştir.



Kinetik veriler için Eşitlik 2 ve 3, aşağıdaki değerler kullanılmıştır.

$$k_+ = 2.961 \times 10^4 \exp\left(\frac{-49190}{R_g T}\right) \quad (4.2)$$

$$k = 1.384 \times 10^6 \exp\left(\frac{-69230}{R_g T}\right) \quad (4.3)$$

Çizelge 4.1’de verilen ileri tepkime kinetikleri sisteme tanımlanmıştır.

Çizelge 4.1 İleri tepkime kinetikleri (Bo vd. 2017)

k_{self}^0 (1/s)	E_A (kJ/kmol)
2.961×10^4	-49190

Son olarak termodinamik modelin ataması yapılarak tepkimeli damıtma kolonu ve bileşenlerin özelliklerinin sisteme tanımlanması adımına geçilmiştir.

Tepkimeli damıtma kolonu seçilmiş ve kolona giren ve çıkan bileşen akımları ile ısılar sisteme eklenmiştir. Çizelge 4.2’de metil asetat üretimi amacıyla sisteme beslemesi yapılan asetik asit ve metanol bileşenleri için benzetimde kullanılmış olan özellikler belirtilmiştir.

Çizelge 4.2 Besleme akımı özellikleri (Bo vd. 2017)

	Astik asit	Metanol
Sıcaklık (°C)	25	25
Basınç (kPa)	101	101
Molar akış hızı (kmol/h)		
Asetik asit	50	-
Metanol	-	50
Metil asetat	-	-
Su	-	-

Besleme akımlarının özelliklerinin sisteme tanımlanması tamamlandıktan sonra damıtma kolonu için gerekli özellikler tanımlanır. Çizelge 4.3'te damıtma kolonunun tanımlanmasında kullanılan özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 Damıtma kolonu özellikleri (Bo vd. 2017)

Özellikler	Değer
Kademe sayısı (N)	30
Asetik asit besleme kademesi	4
Metanol besleme kademesi	25
Reaksiyonun gerçekleştiği kademeler	5-24
Geri akma oranı	1.5
Kolon işletme basıncı (kPa)	101

Kolon basıncı 101 kPa olduğu için kazan ve yoğuşurucu basınçları da 101 kPa olarak sisteme tanımlanmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 Aspen HYSYS ile Yapılan Çalışmalar

Metil asetatın elde edildiği tepkimeli damıtma kolonu sisteminin simülasyon çalışması Aspen HYSYS ile yapılmıştır. Öncelikle sistem yataşkın olarak çalıştırılmıştır. Yataşkın çalışma sonrası en uygun çalışma koşulları için sistem optimizasyonu yapılmıştır ve yüksek verim ile metil asetat üretimi amaçlanmıştır. Daha sonra sistem dinamik olarak çalıştırılıp alt ve üst akımın kontrolü sağlanmış, ayrıca sistem kazancı, ölü zaman ve zaman sabiti belirlenmiştir. Burada elde edilen veriler ile sistemin iletim fonksiyonu elde edilmiştir. Belirlenen kazanç, ölü zaman ve zaman sabiti model öngörmeli kontrole uygulanıp model öngörmeli kontrol sonuçları elde edilmiştir.

5.1.1 Çalışmaların yataşkın haldeki sonuçları

Kolon simülasyonu sonucu elde edilen alt ürün ve üst ürün akımlarının yataşkın hal molar akış hızı ve mol kesri verileri aşağıdaki Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.1 Alt ürün akımı bileşimi

Alt Ürün Akımı		
Bileşen	Molar akış hızı (kmol/h)	Mol kesri
Su	35.185	0.7037
Metanol	7.54	0.1508
Asetik asit	7.275	0.1455
Metil asetat	0.00	0.00

Çizelge 5.2 Üst ürün akımı bileşimi

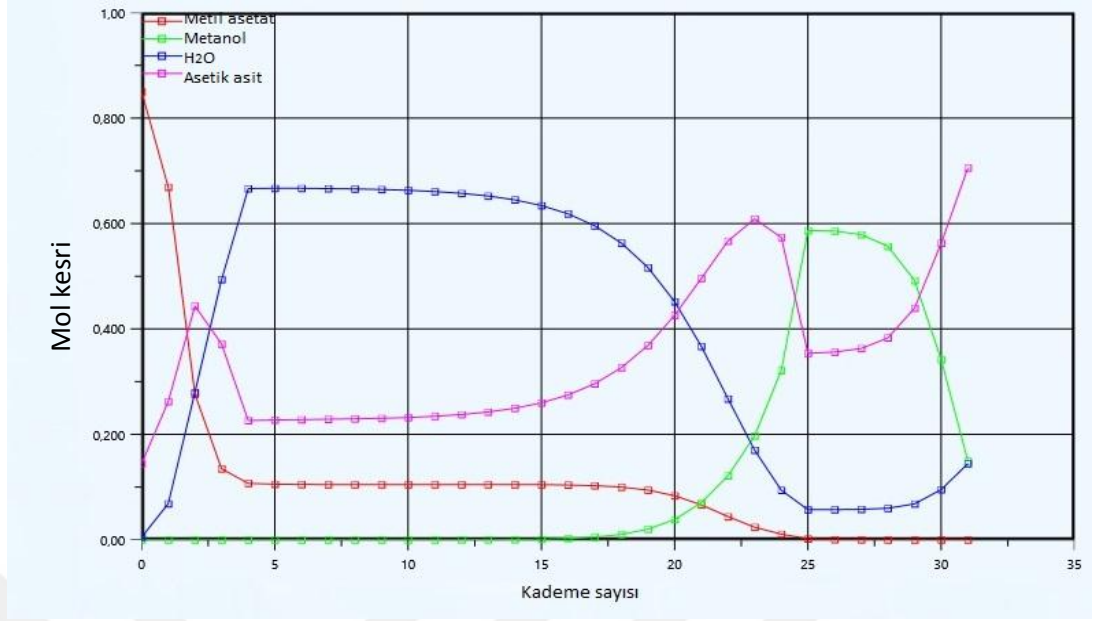
Üst Ürün Akımı		
Bileşen	Molar akış hızı (kmol/h)	Mol kesri
Su	7.275	0.1455
Metanol	0.0000	0.0000
Asetik asit	0.27	0.0054
Metil asetat	42.455	0.8491

Çizelge 5.3 ile yatışkın hal çalışma sonucu elde edilen akımların özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 5.3 Akımların özellikleri

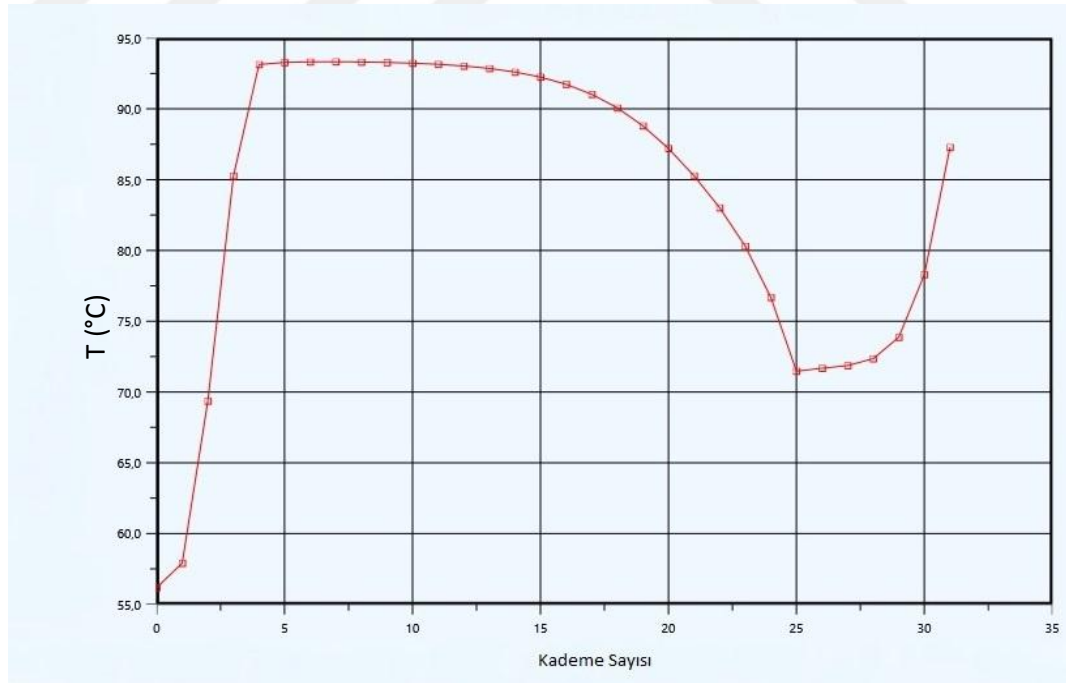
	Asetik asit	Metanol	Metil asetat	Alt ürünler
Sıcaklık(°C)	25	25	56.19	87.23
Basınç(kPa)	101	101	101	101
Molar akış hızı (kmol/sa)	50	50	50	50
Kütlesel akış hızı (kg/sa)	3003	1602	3292	1312
Sıvı akış hızı (m ³ /sa)	2.856	2.013	3.495	1.354
Molar entalpi (kJ/kmol)	-4.606x10 ⁵	-2.394x10 ⁵	-4.149x10 ⁵	-2.983x10 ⁵
Molar entropi (kJ/kmol-C)	70.85	46.66	133.9	50.10
Isı akışı (kJ/sa)	-2.303x10 ⁷	-1.197x10 ⁷	-2.074x10 ⁷	-1.491x10 ⁷

Kademe sayısı ile bileşen mol kesirlerinin değişimleri Şekil 5.1’de verilmiştir.



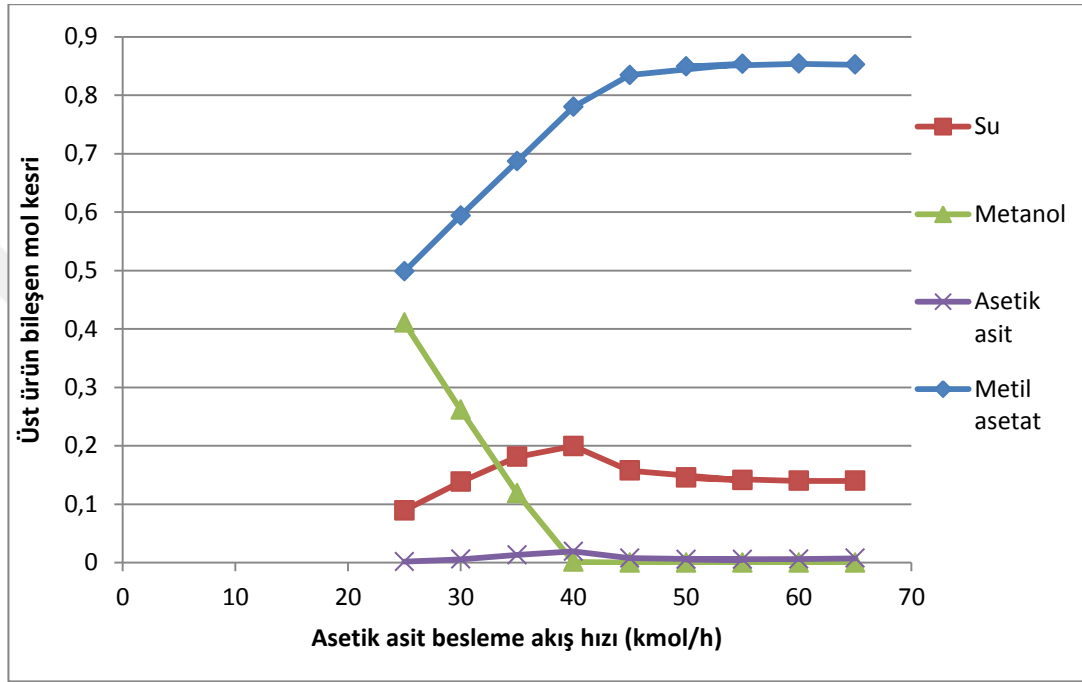
Şekil 5.1 Kademe sayısı ile bileşen mol kesirleri değişimi

Yatışkın koşulda kolon sıcaklık değişimi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 Yatışkın koşul kolon sıcaklık değişimi

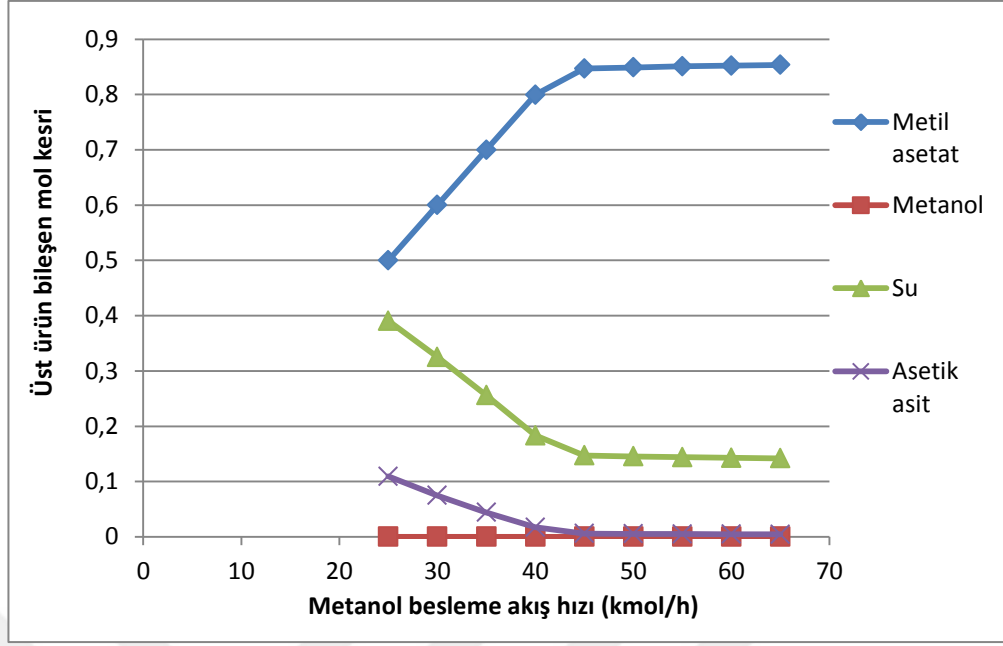
Prosesin giriş değişkenleri olan besleme akış hızları, geri akma oranı ve kazana verilen ısı değerlerinin optimum koşulları belirlenmiştir. Besleme akımları olan asetik asit ve metanol akış hızları sırasıyla 25-65 kmol/h aralığında değerler verilerek elde edilen metil asetat mol kesirleri incelenmiştir. Asetik asit akış hızının değişimi ile elde edilen metil asetatın ve diğer bileşenlerin mol kesirleri Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 Asetik asit besleme akış hızı değişimi ve üst ürün bileşen mol kesri değişimi

Asetik asit besleme akış hızları değişimlerine göre elde edilen veriler sonucunda 50 kmol/h akış hızı ile besleme yapıldığında elde edilen metil asetat mol kesri 0.8491, 55 kmol/h olarak besleme yapıldığında ise metil asetat mol kesri 0.8536 olduğu belirlenmiştir. 60 kmol/h değerinde 0.8539 mol kesri elde edilmektedir ancak, besleme akış hızı büyük miktarda artmasına rağmen elde edilen metil asetat mol kesrinde büyük fark olmamıştır. Bu sebeple en uygun asetik asit besleme akış hızı değeri 55 kmol/h alınmıştır.

Metanol besleme akış hızlarına göre üst akımda elde edilen metil asetat ve diğer bileşenlerin mol kesirlerinin değişimi Şekil 5.4’de verilmiştir.

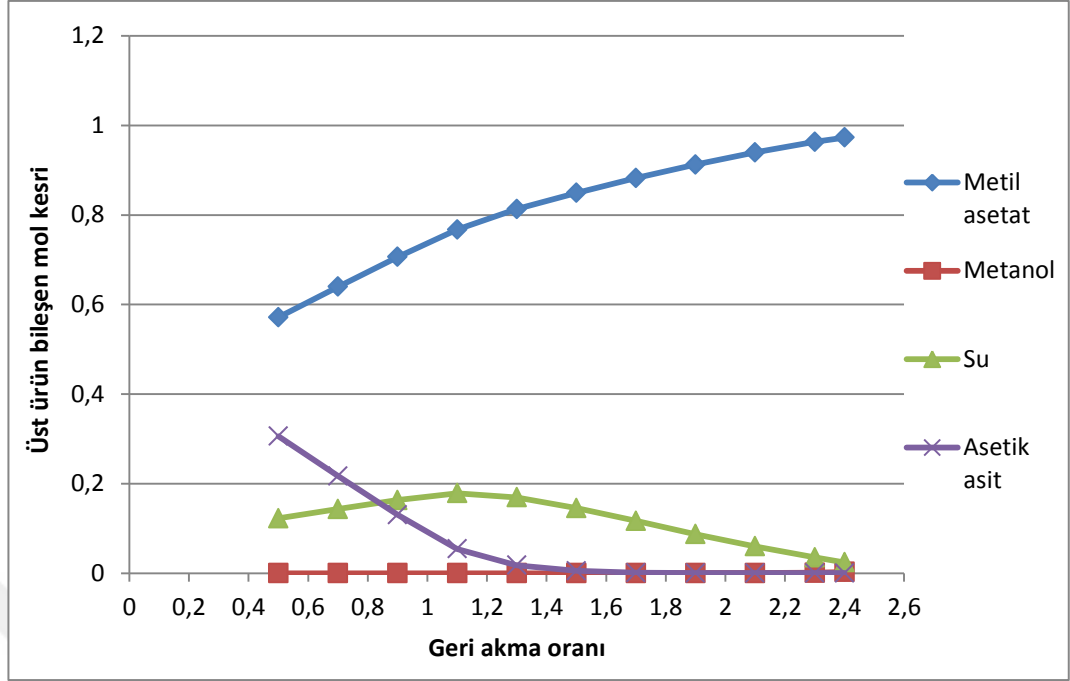


Şekil 5.4 Metanol besleme akış hızına göre üst ürün bileşen mol kesirleri değişimleri

Metanol akış hızları ile metil asetat üretiminin değişimi incelenmesi sonucunda; akış hızı 45 kmol/h iken üst üründe elde edilen metil asetat mol kesri 0.8470, akış hızı 50 kmol/h olarak değiştirildiğinde 0.8491 mol kesrine sahip metil asetat elde edilmiştir. 55 kmol/h besleme hızı ile metanol beslendiğinde ise metil asetat mol kesri 0.8509 olarak gerçekleşmiştir.

Besleme akımlarının belirtilen akış hızları değişimleri ile üst üründe elde edilen metil asetat mol kesri sonuçlarına göre asetik asit için en uygun besleme akış hızının 55 kmol/h, metanol için ise en uygun besleme akış hızının 50 kmol/h olduğu belirlenmiştir. Besleme akış hızının daha fazla artırılması metil asetat üretiminde belirgin büyüklüklerde farklara yol açmamıştır, hatta azalmaya yol açabileceği tespit edilmiştir.

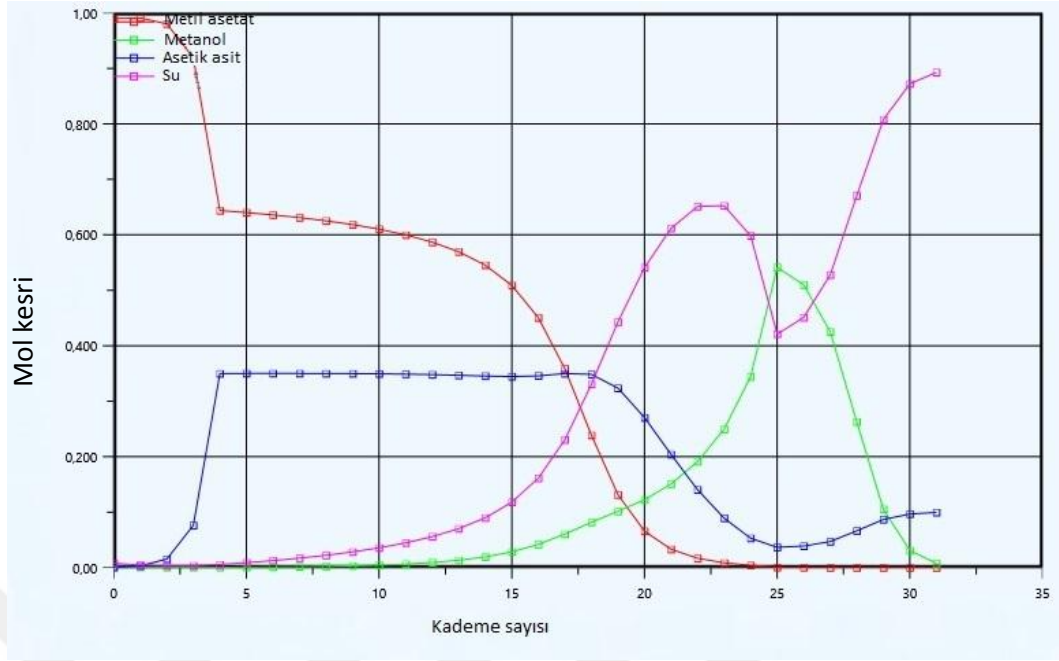
Belirtildiği gibi besleme akış hızları metanol için 50 kmol/h, asetik asit için 55 kmol/h olarak alınmış ve geri akma oranına farklı değerler verilmiştir, bunun sonucunda da üst ürün metil asetat mol kesri değişimi incelenmiştir. Şekil 5.5'te yapılan çalışma ile bulunmuş olan sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Geri akma oranı değişimi ile üst ürün metil asetat mol kesri değişim değerleri

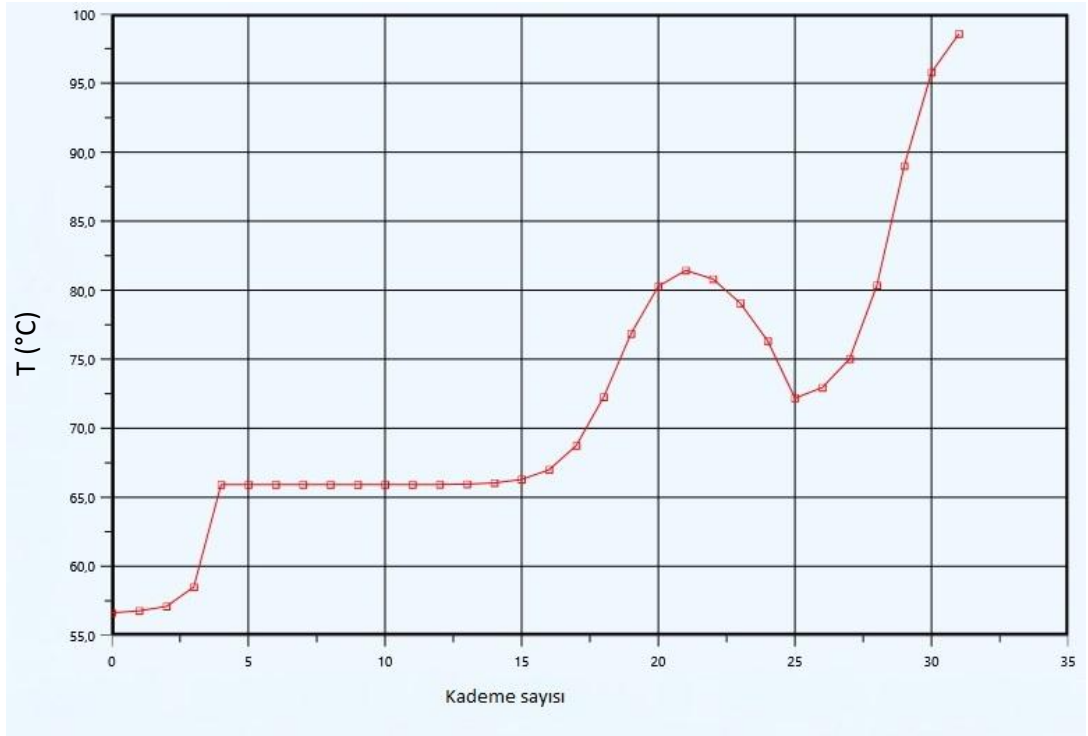
Geri akma oranına göre metil asetat mol kesri incelendiğinde; geri akma oranı 1.5 iken metil asetat mol kesri 0.8491, 2.3 değerinde mol kesri 0.9631, 2.4 değerinde mol kesri 0.9728 olarak belirlenmiştir. Geri akma oranı 2.3'ten daha yüksek değerler aldığı anda ise metil asetat mol kesrinde belirgin artış olmamaktadır. Bu sebeple en uygun geri akma oranı 2.3 olarak belirlenmiştir.

Optimum çalışma koşullarına göre elde edilen bileşen mol kesirleri dağılımları Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Optimum çalışmada kademe sayısı ile bileşen mol kesirleri değişimi

Optimum çalışma koşullarına göre Şekil 5.7’de kolon sıcaklığının kademelere göre değişim grafiği mevcuttur.



Şekil 5.7 Optimum çalışmada yatışkın koşul kolon sıcaklık değişimi

Optimum değerler ile çalışma sonucu alt ürün ve st ürün bileşimleri ile özellikleri aşağıdaki tablolarda mevcuttur.

Çizelge 5.4 Optimum koşul çalışması ile st ürün özellikleri

zellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	56.59	°C
Basınç	101	kPa
Molar akış	50	kmol/h
Kütlesel akış	3666	kg/h
Molar entalpi	-4.351x10 ⁵	kJ/kmol
Molar entropi	149.5	kJ/kmol-C
Isı akışı	-2.176x10 ⁷	kJ/h

Çizelge 5.5 Optimum koşul çalışması ile st ürün bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.9861	49.305
Metanol	0.0004	0.02
Asetik asit	0.0005	0.025
Su	0.0130	0.65

Çizelge 5.6 Optimum koşul çalışması ile alt ürün özellikleri

zellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	98	°C
Basınç	101	kPa
Molar akış	55	kmol/h
Kütlesel akış	1239	kg/h
Molar entalpi	-2.967x10 ⁵	kJ/kmol
Molar entropi	36.12	kJ/kmol-C
Isı akışı	-1.632x10 ⁷	kJ/h

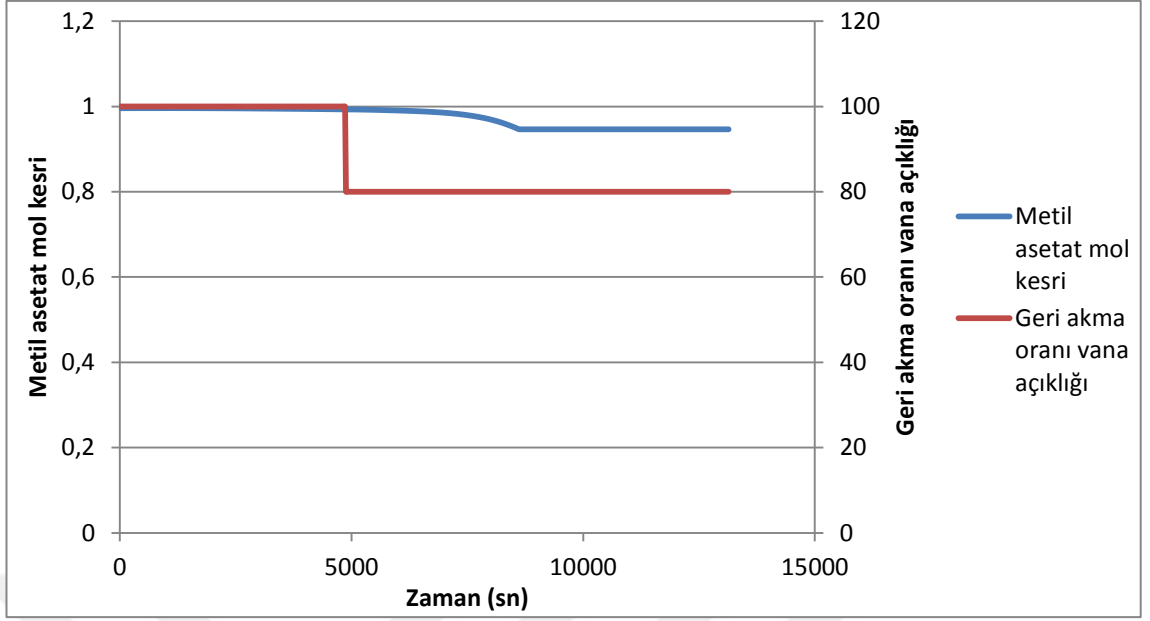
Çizelge 5.7 Optimum koşul çalışması ile alt ürün bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.0000	0.0000
Metanol	0.0123	0.6765
Asetik asit	0.1031	5.6705
Su	0.8846	48.653

5.1.2 Dinamik sistem çalışması

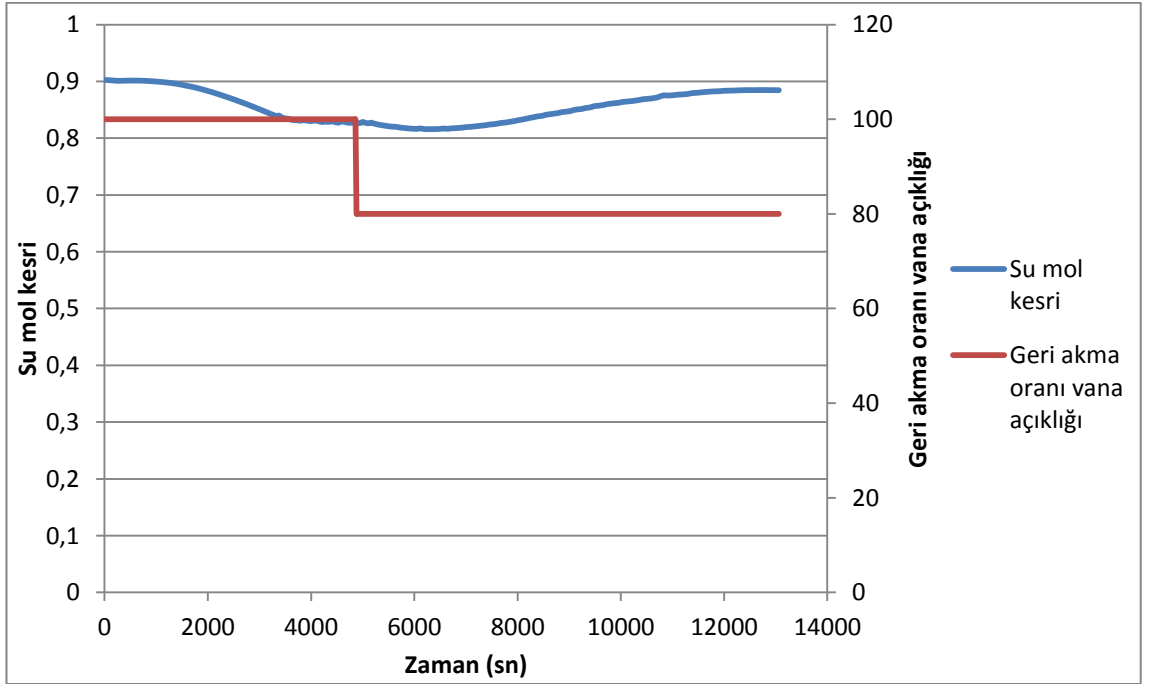
MPC sistemine geçmeden önce dinamik sistem ile çalışma yapılarak prosesin kazanç, ölü zaman ve zaman sabiti değerleri PID kullanılarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Dinamik çalışmada prosesin optimum olarak belirlenen akış hızları ve geri akma oranları ile çalışmalar yapılmıştır.

Dinamik çalışma yapılırken öncelikle alt ürüne bir etki verilmeyip, üst ürün PID parametrelerini elde etmek için geri akma oranına etki verilmiştir. Giriş değişkeni olan geri akma oranı başlangıçta vana açıklığı %100 olarak alınmıştır. Daha sonra 81. dakikada %80 olarak değiştirilmiştir. Bunun sonucunda elde edilen veriler grafiklere geçirilmiştir.



Şekil 5.8 Geri akma oranına etki verildiğinde üst ürün metil asetat mol kesri değişimi

Geri akma oranına verilen etki sonucunda alt akımda oluşan değişim Şekil 5.9'da gösterildiği gibidir.



Şekil 5.9 Geri akma oranına etki verildiğinde alt ürün su mol kesri değişimi

Geri akma oranına etki verildikten sonra üst ürün ve alt ürün için elde edilen akımların özellikleri ve bileşimleri aşağıdaki Çizelge 5.8-5.11 ile belirtilmiştir.

Çizelge 5.8 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda üst ürün özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	46	°C
Basınç	66.53	kPa
Molar akış	64.49	kmol/h
Kütleli akış	3931	kg/h
Molar entalpi	-4.032×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	118.7	kJ/kmol-C
Isı akışı	-2.608×10^7	kJ/h

Çizelge 5.9 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda üst ürün bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.7368	47.5145
Metanol	0.0009	0.058
Asetik asit	0.0382	2.4623
Su	0.2242	14.4552

Çizelge 5.10 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda alt ürün özellikleri

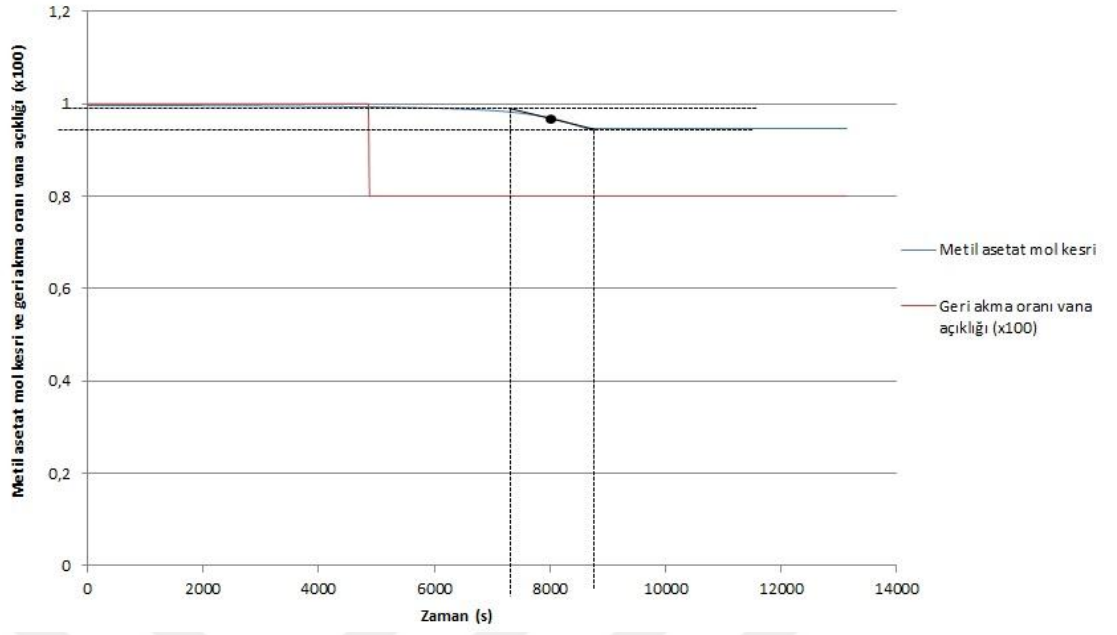
Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	94.58	°C
Basınç	85.09	kPa
Molar akış	46.65	kmol/h
Kütleli akış	1064	kg/h
Molar entalpi	-2.986×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	37.08	kJ/kmol-C
Isı akışı	-1.387×10^7	kJ/h

Çizelge 5.11 Geri akma oranına etki verilmesi sonucunda alt ürün bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.0000	0.0000
Metanol	0.0020	0.0933
Asetik asit	0.1136	5.2994
Su	0.8844	41.2573

Elde edilen veriler ile sistemin matematiksel modellemesi yapılmıştır. Geri akma oranına etki verilmesi ile üst akım için, kazan ısısına etki verilmesi ile de alt akım proses ölü zaman denklemleri belirlenmiştir.

Geri akma oranına verilen etki ile zamana karşı metil asetat mol kesri değişimi grafiğinden yararlanılarak prosesin birinci dereceden ölü zamanlı iletim fonksiyonunu elde etmek için aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır. Bunun için Şekil 5.10’da gösterildiği gibi etki sonrası gerçekleşen dalgalanmaya en yüksek nokta ile en düşük noktalardan yatay çizgiler çekilir. Bu çizgiler ile eğim için eğime teğet olarak çizgi çekilerek buralardaki kesişimlerin okunması ile ölü zaman denklem değerleri için gerekli veriler elde edilmiş olur. Teğetin eğiminden K değeri, teğet çizgisinin değdiği ilk zaman noktasından θ değeri, son zaman noktası ile ilk zaman noktası arasındaki farktan ise τ değeri elde edilmektedir. Verilen etkiler sonucu elde edilen tüm grafiklerden K, θ ve τ değerlerinin bulunmasında aynı yöntem kullanılmıştır.



Şekil 5.10 Geri akma oranına etki verildiğinde üst ürün verileri ile ölü zaman denklemi için gerekli verileri okuma şeması

Birinci mertebeden ölü zamanlı denklem;

$$G_p(s) = \frac{Ke^{-\theta s}}{\tau s + 1} \quad (5.1)$$

Buradan, grafikten okunan değerler ile;

$$G_p(s) = \frac{0.14e^{-0.66s}}{0.42s + 1} \quad (5.2)$$

elde edilir.

Daha sonra birinci mertebeden Pade yaklaşımı kullanılarak sistemin iletim fonksiyonu elde edilir. Birinci mertebeden Pade yaklaşımı EK-2'de mevcuttur.

$$G_p(s) = \frac{-0.14s + 0.42}{0.42s^2 + 2.25s + 3.03} \quad (5.3)$$

Sistemin iletim fonksiyonu değerleri kullanılarak Matlab programı (Mathworks 2011) yardımı ile sistemin G_m ve W_{cg} değerleri belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler yardımıyla da Ziegler Nichols yönteminde kullanılan K_u ve P_u değerleri bulunmuştur. Matlab programı (Mathworks 2011), alınan sonuç ve Ziegler Nichols yöntemi ile PID parametrelerinin hesaplamaları EK-3'te mevcuttur.

Elde edilen üst akım PID parametreleri Çizelge 5.12'de belirtilmiştir.

Çizelge 5.12 Geri akma oranına etki verildiğinde üst akım PID parametreleri

Parametre	Değer	Birim
K_c	9.45	
τ_I	0.65	h
τ_D	0.16	h

Geri akma oranına etki verildiğinde alt akımda meydana gelen değişime göre ölü zaman denklemi aşağıdaki gibidir.

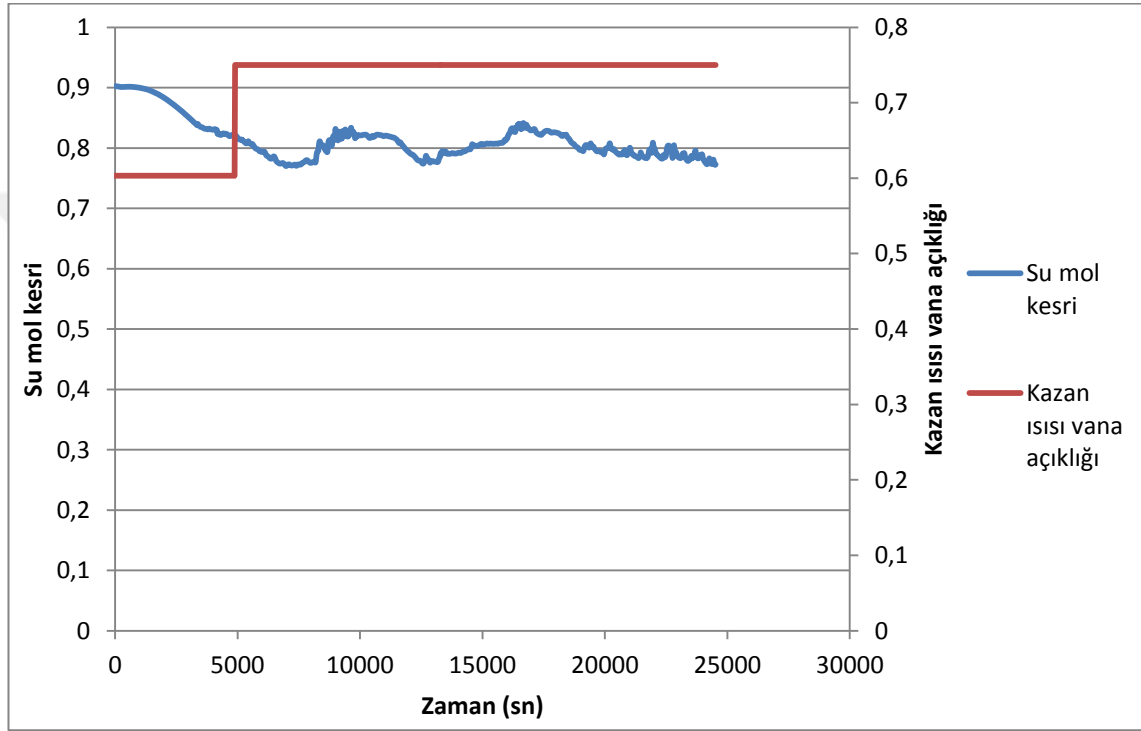
$$G_p(s) = \frac{0.2e^{-0.74s}}{0.82s+1} \quad (5.4)$$

Çizelge 5.13'te alt akım için hesaplanmış olan PID parametreleri belirtilmiştir.

Çizelge 5.13 Geri akma oranına etki verildiğinde alt akım PID parametreleri

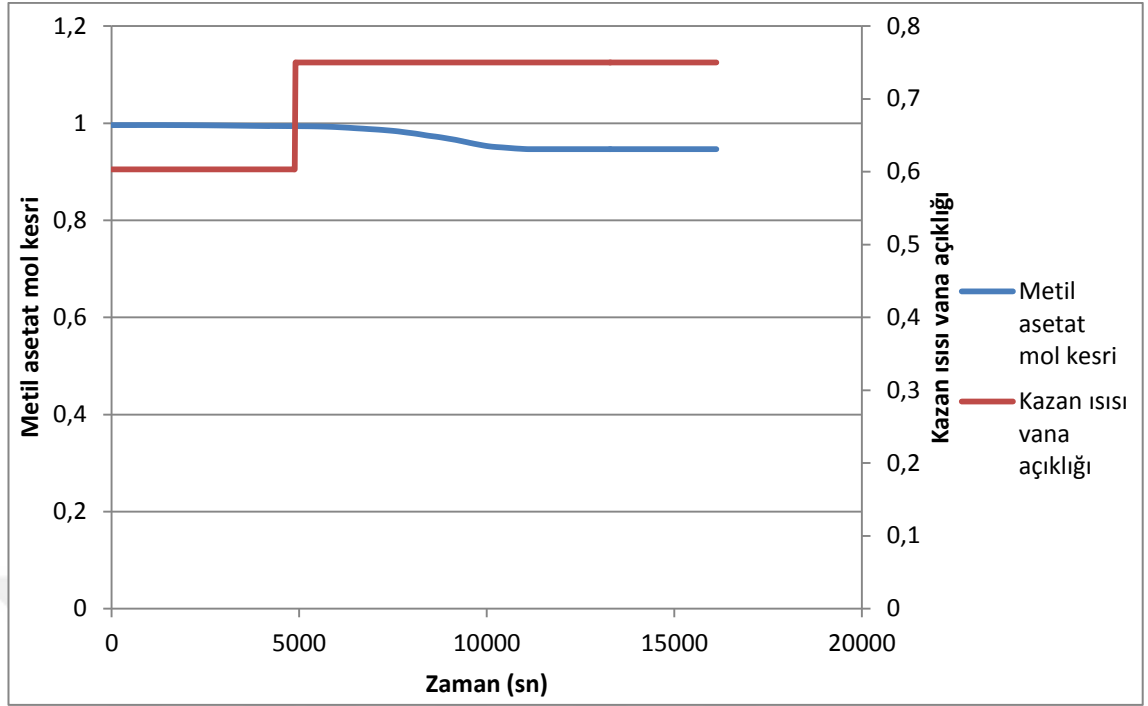
Parametre	Değer	Birim
K_c	9.41	
τ_I	0.85	h
τ_D	0.21	h

Alt akım sistem yanıtını görmek amacıyla, bu defa üst akıma etki verilmeyip alt akım giriş değişkeni olan kazan ısısına etki vererek sistem yanıtları incelenmiştir. Kazan ısı başlangıçta vana açıklığı % 0,60 alınmıştır. Daha sonra 81. dakikada etki verilerek açıklık % 0.75'e çıkarılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen veriler grafiklere geçirilmiştir.



Şekil 5.11 Kazan ısısına etki verilince alt ürün su mol kesrinin zamanla değişimi

Kazan ısısına etki verilmesi sonucu gerçekleşen üst ürün metil asetat mol oranı değişiminin zamana karşı grafiği Şekil 5.12'de mevcuttur.



Şekil 5.12 Kazan ısısına etki verilince üst ürün metil asetat mol kesri zamanla değişimi

Giriş değişkeni olan kazan ısısına etki verilmesi sonucunda alt akımın ve üst akımın özellikleri ve bileşimleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.14 Kazan ısısına etki verilmesi sonucunda alt akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	94.82	°C
Basınç	85.09	kPa
Molar akış	61.11	kmol/h
Kütlesel akış	1676	kg/h
Molar entalpi	-3.178×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	47.36	kJ/kmol-C
Isı akışı	-1.941×10^7	kJ/h

Çizelge 5.15 Kazan ısısına etki verilmesi sonucunda alt akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.0000	0.0000
Metanol	0.0027	0.165
Asetik asit	0.2226	13.6031
Su	0.7747	47.3419

Çizelge 5.16 Kazan ısısına etki verilmesi sonucunda üst akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	44.70	°C
Basınç	66.53	kPa
Molar akış	65.46	kmol/h
Kütleli akış	3933	kg/h
Molar entalpi	-3.912x10 ⁵	kJ/kmol
Molar entropi	118	kJ/kmol-C
Isı akışı	-2.560x10 ⁷	kJ/h

Çizelge 5.17 Kazan ısısına etki verilmesi sonucunda üst akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.7163	46.887
Metanol	0.1015	6.6424
Asetik asit	0.0119	0.778
Su	0.1704	11.1526

Alt akıma etki verildiğinde alt akımda meydana gelen değişime göre ölü zaman denklemi aşağıdaki gibidir.

$$G_p(s) = \frac{0.44e^{-1.54s}}{0.67s+1} \quad (5.5)$$

Çizelge 5.18’de alt akım için belirlenen PID parametreleri belirtilmiştir.

Çizelge 5.18 Kazan ısisına etki verildiğinde alt akım PID parametreleri

Parametre	Değer	Birim
K_c	2.5	
τ_I	1.34	h
τ_D	0.33	h

Üst akım transfer fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$G_p(s) = \frac{0.32e^{-0.69s}}{0.67s+1} \quad (5.6)$$

Üst akım için belirlenen PID parametreleri Çizelge 5.19’da verilmiştir.

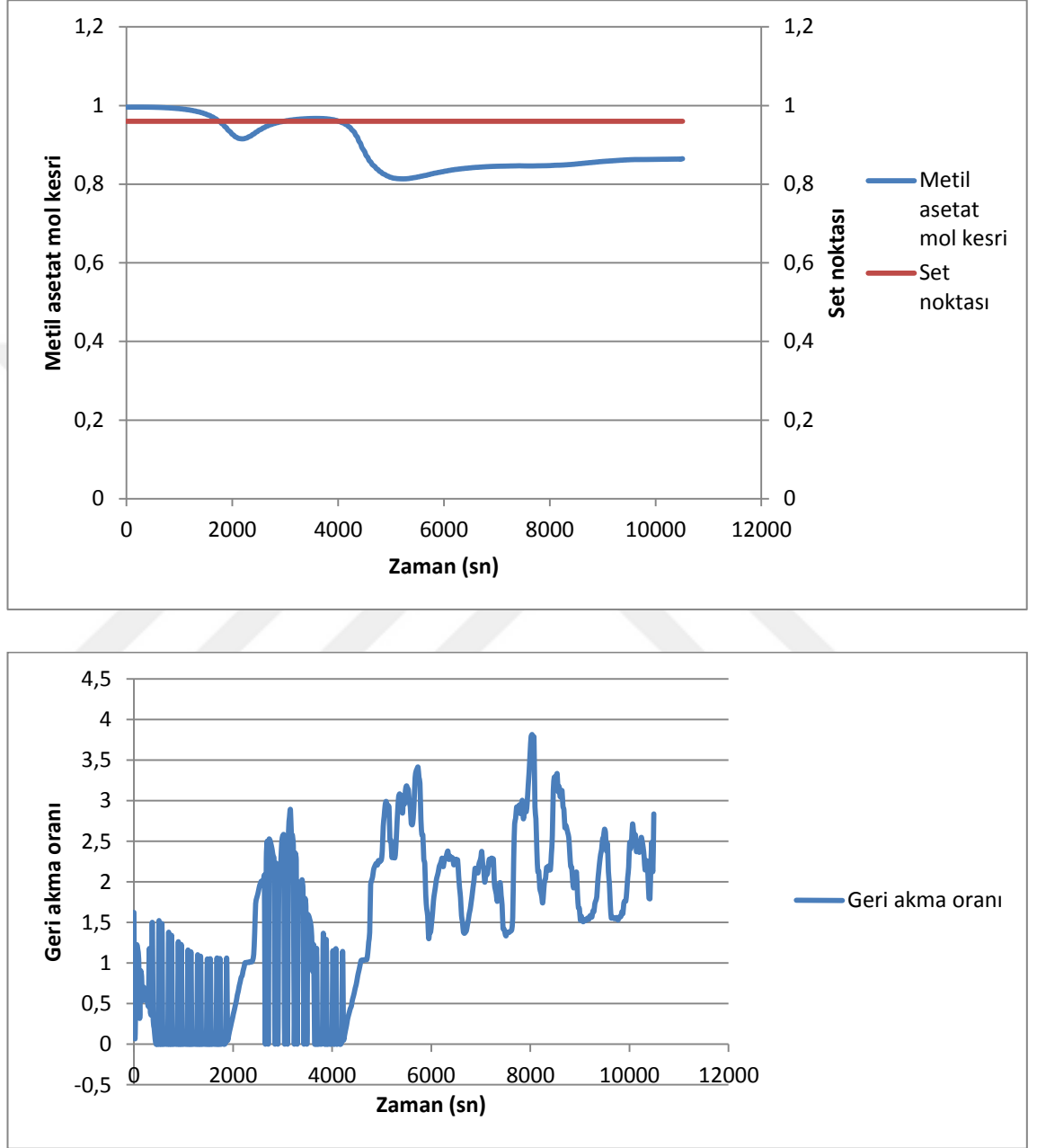
Çizelge 5.19 Kazan ısisına etki verildiğinde üst akım PID parametreleri

Parametre	Değer	Birim
K_c	5.41	
τ_I	0.76	h
τ_D	0.19	h

5.1.3 PID sistem çalışması

Elde edilen PID parametreleri ve optimum çalışma sonucu bulunan işletme parametreleri PID kontrol sistemine tanımlanmıştır. Üst üründe metil asetat mol kesri için, alt akımda ise su mol kesri için kontrol çalışması gerçekleştirilmiştir. Metil asetat mol kesrinin kontrolü için geri akma oranı, su mol kesri kontrolü için ise kazan ısisı ayar değişkenleri olarak kullanılmıştır. Üst ürün kontrolü yapılırken üst akım kontrol edicisi otomatik konuma alınmış, alt akım kontrole edicisi kapalı konuma alınmıştır. Bunun sonucunda elde edilen değerler grafiklere geçirilmiştir. Üst akım PID

kontrolünde optimum değer olan 0.96 metil asetat mol kesri set noktası olarak belirlenmiştir.



şekil 5.13 PID kontrol sistemi ile üst akım kontrolü

PID ile sistem kontrolünde geri akma oranında büyük salınımlar gerçekleşerek metil asetatın kontrolü sağlanmıştır. Set noktası olarak metil asetat mol kesri 0.96 olarak seçilmiştir ancak metil asetatın kontrolü 0.864 değerinde sağlanabilmiştir. Hedeflenenden daha düşük mol kesri ile kontrol gerçekleştirilebilmiştir.

Gerçekleşen üst akım kontrolünden elde edilen üst ürün ve alt ürün bileşimleri ve özellikleri Çizelge 5.20-5.23'te verilmiştir.

Çizelge 5.20 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	44.98	°C
Basınç	66.53	kPa
Molar akış	54.23	kmol/h
Kütleli akış	3609	kg/h
Molar entalpi	-4.170×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	128.5	kJ/kmol-C
Isı akışı	-2.278×10^7	kJ/h

Çizelge 5.21 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.8639	46.8493
Metanol	0.0001	0.0054
Asetik asit	0.0023	0.1247
Su	0.1337	7.2506

Çizelge 5.22 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım özellikleri

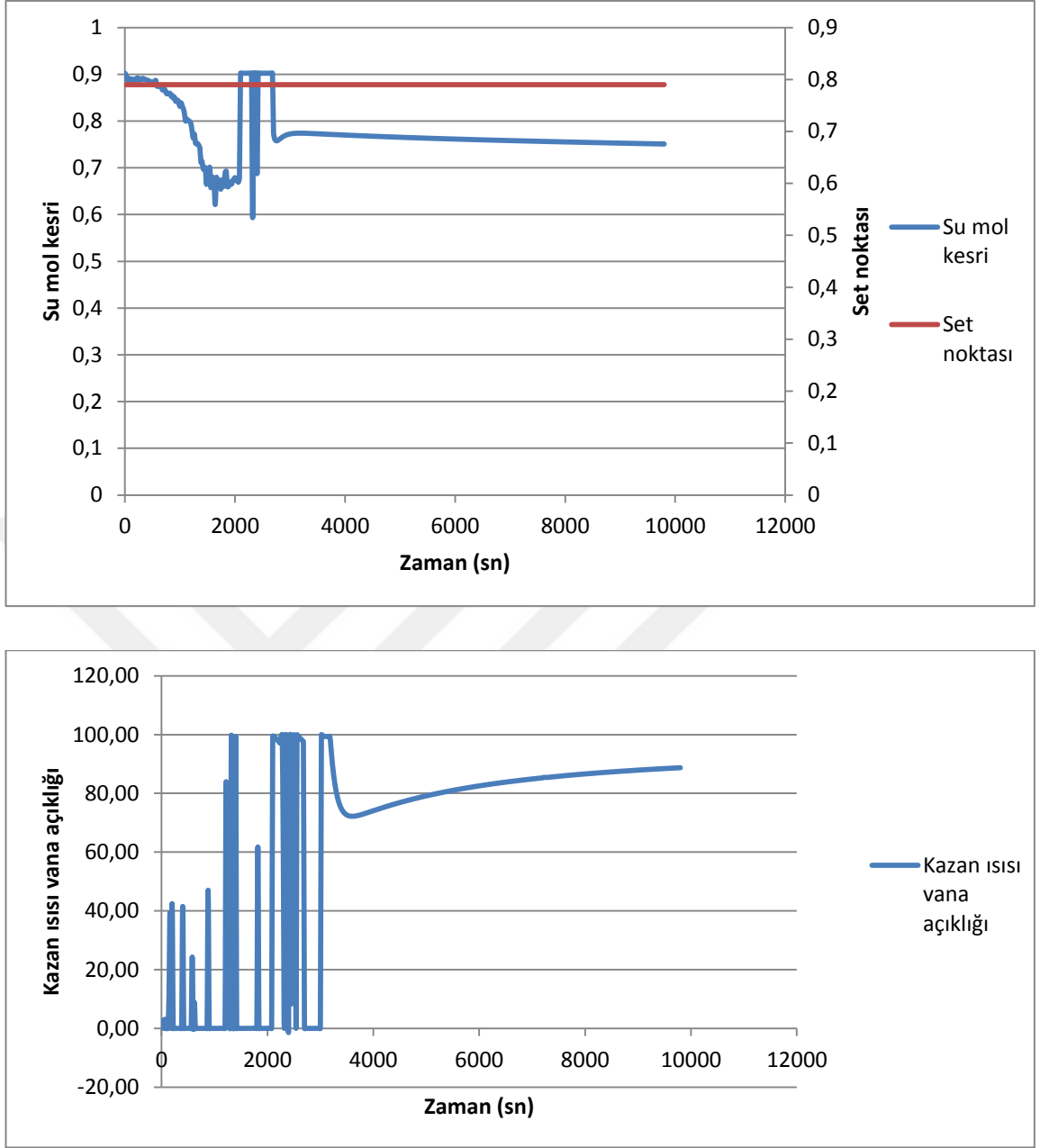
Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	93.64	°C
Basınç	85.09	kPa
Molar akış	62.95	kmol/h
Kütleli akış	1695	kg/h
Molar entalpi	-3.143×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	47.29	kJ/kmol-C
Isı akışı	-2.023×10^7	kJ/h

Çizelge 5.23 PID kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.0000	0.0000
Metanol	0.0143	0.9002
Asetik asit	0.2071	13.037
Su	0.7786	49.0128

Alt akım PID kontrolünde PID parametreleri öncelikle sisteme tanımlanmıştır. Su mol kesri set değeri 0.79 olarak sisteme tanımlanmıştır. Üst akım kontrol edicisi kapalı konuma alınıp, alt akım kontrol sistemi otomatik moda alınarak sistem kontrolü gerçekleştirilmiştir.

Kontrol sonucu elde edilen veriler Şekil 5.14'te mevcuttur.



Şekil 5.14 PID kontrol sistemi ile alt akım kontrolü

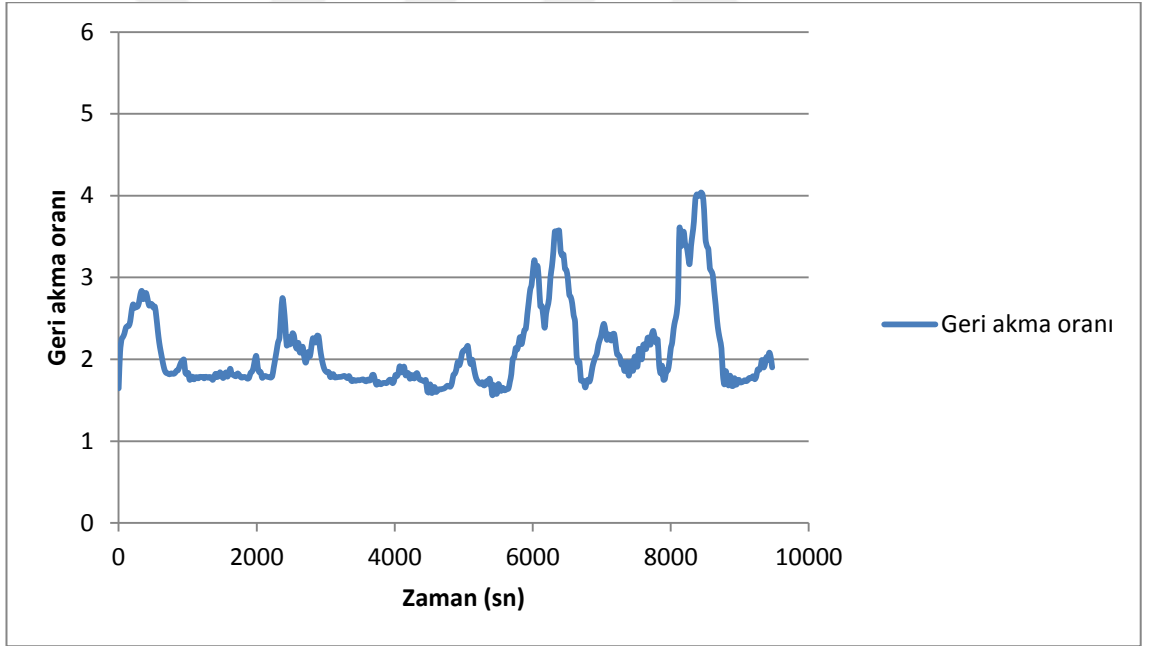
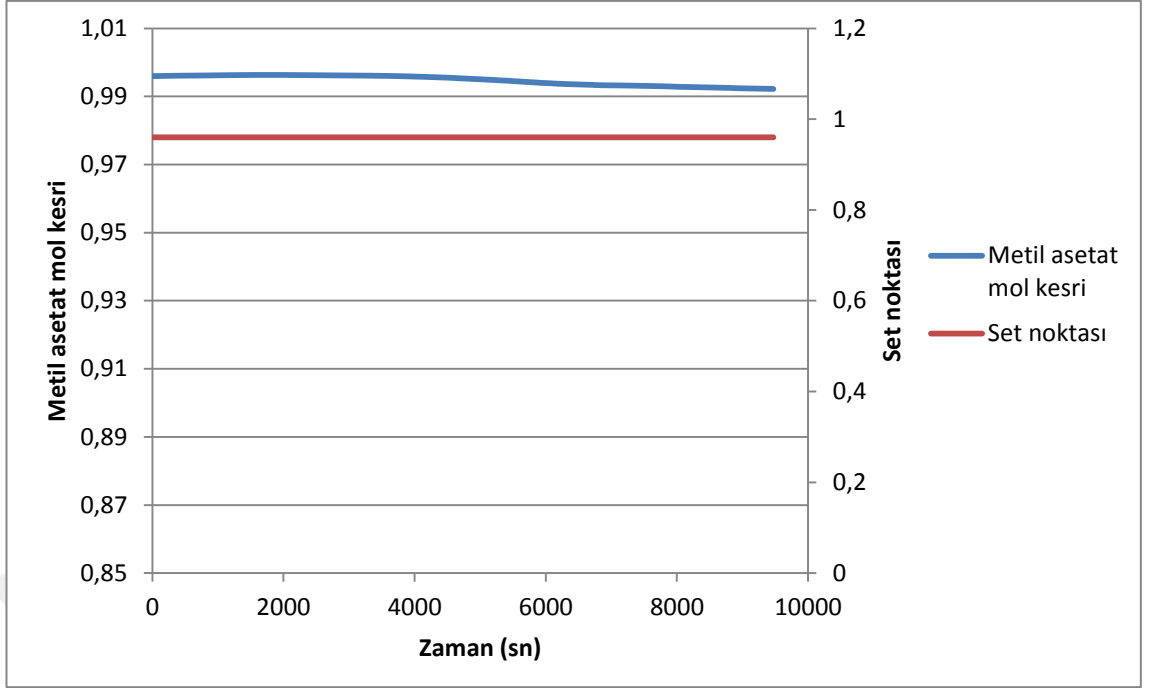
Alt akımın PID kontrolünde su mol kesri 0.75 olarak yaklaşık gerçekleşmiştir. Ancak kontrol süresi boyunca vana açıklığında %0-100 arasında salınım gözlenmiştir. Kazan ısısındaki ani yükseliş ve azalışlar sebebi ile tepkimede iyi sonuç elde edilememiştir. Bu sebeple kolonda ürün birikimi oluşmaktadır. Elde edilen alt akım molar akış hızı 3-1000 kmol/h arasında değişmektedir. Sıcaklık ve basınç değerleri optimum çalışmadakine yakın değerlerde (87°C sıcaklık ve 85 kPa basınç) gerçekleşmiştir. Ancak alt akım

kontrolü istenen şekilde sağlanamadığı için başarılı olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeplerden dolayı alt akım için kontrol sonucu elde edilen alt akım ve üst akım bileşim ile akım özelliklerinin değerleri eklenmemiştir.

5.1.4 Model öngörmeli kontrol sistemi çalışması

Model öngörmeli kontrol sistemi için gerekli olan proses modeline, dinamik yapılan çalışmalar sonucu elde edilen kazanç, ölü zaman ve zaman sabiti değerleri uygulanmıştır. Veriler kontrol sistemine tanımlanmıştır ve buna göre giriş değişkenlerine etki verilerek kontrol edilen değişkenlerin zamana karşı değişimleri incelenmiştir.

Dinamik çalışma yapılırken öncelikle alt ürüne kontrol edicisi kapalı duruma alınmıştır ve üst ürün kontrol edicisi otomatik duruma alınarak metil asetat mol kesrinin kontrolü sağlanmıştır. Metil asetat mol kesri set noktası, optimum değerler sonucu elde edilen 0.96 olarak sisteme tanımlanmıştır. Bunun sonucunda elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.15 Model öngörmeli kontrol sistemi ile üst akım kontrolü

Metil asetat mol kesri 0.99 olarak gerçekleştirilmiştir. Üst ürün metil asetat kontrolü için model öngörmeli kontrol sistemi sonucunda üst ürün ve alt ürün için elde edilen akımların özellikleri ve bileşimleri aşağıdaki Çizelge 5.24-5.31 ile belirtilmiştir.

Çizelge 5.24 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	45.21	°C
Basınç	66.53	kPa
Molar akış	35.46	kmol/h
Kütleli akış	2610	kg/h
Molar entalpi	-4.365×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	141.7	kJ/kmol-C
Isı akışı	-1.529×10^7	kJ/h

Çizelge 5.25 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde üst akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.9910	35.143
Metanol	0.0003	0.0107
Asetik asit	0.0006	0.0225
Su	0.0080	0.2838

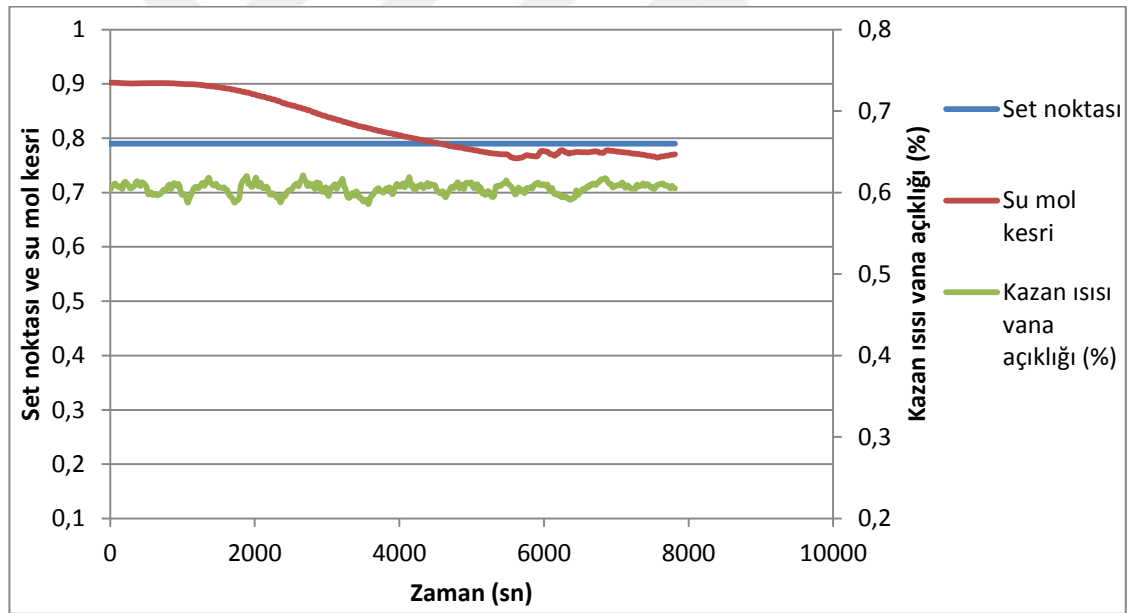
Çizelge 5.26 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	87.58	°C
Basınç	85.09	kPa
Molar akış	53.96	kmol/h
Kütleli akış	1568	kg/h
Molar entalpi	-3.151×10^5	kJ/kmol
Molar entropi	55.04	kJ/kmol-C
Isı akışı	-1.742×10^7	kJ/h

Çizelge 5.27 Model öngörmeli kontrol sistemi üst akım kontrolünde alt akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.0000	0.0000
Metanol	0.1018	5.4961
Asetik asit	0.2272	12.2609
Su	0.6709	36.203

Alt akım kontrolünü gerçekleştirmek amacıyla bu defa üst akıma kontrol edicisi kapalı duruma alınmıştır, alt akım kontrol edicisi otomatik duruma getirilip sistem kontrolü sağlanmıştır. Su mol kesri için set noktası 0.79 olarak uygulanmıştır. Bunun sonucunda elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.16 Model öngörmeli kontrol sistemi ile alt akım kontrolü

Alt akım kontrolünde su mol kesri 0.76 olarak sağlanmıştır. Alt ürün su mol kesri kontrolü için model öngörmeli kontrol sistemi sonucunda alt akımın ve üst akımın özellikleri ve bileşimleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.28 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde alt akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	92.25	°C
Basınç	85.09	kPa
Molar akış	60.33	kmol/h
Kütlesel akış	1647	kg/h
Molar entalpi	-3.145x10 ⁵	kJ/kmol
Molar entropi	48.44	kJ/kmol-C
Isı akışı	-1.888x10 ⁷	kJ/h

Çizelge 5.29 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde alt akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.0000	0.0000
Metanol	0.0275	1.66
Asetik asit	0.2060	12.43
Su	0.7664	46.24

Çizelge 5.30 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde üst akım özellikleri

Özellikler	Miktar	Birim
Sıcaklık	45.24	°C
Basınç	66.53	kPa
Molar akış	57.89	kmol/h
Kütlesel akış	4267	kg/h
Molar entalpi	-4.366x10 ⁵	kJ/kmol
Molar entropi	142,6	kJ/kmol-C
Isı akışı	-2.495x10 ⁷	kJ/h

Çizelge 5.31 Model öngörmeli kontrol sistemi alt akım kontrolünde üst akım bileşimi

Madde	Mol Kesri	Molar akış hızı (kmol/h)
Metil asetat	0.9929	57.479
Metanol	0.0002	0.0116
Asetik asit	0.0006	0.0347
Su	0.0063	0.3647

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan “Tepkimeli damıtma kolonunda metil asetat üretim prosesinin Aspen HYSYS ile benzetimi” konulu tez çalışmasında giriş değişkenlerine etki vererek alt ürün ve üst ürün çıkış değişkenlerinden alınan yanıtlar incelenmiş ve alınan yanıtlardan faydalanılarak sistem kontrolü sağlanmıştır. Sistem yanıtımını incelemek için Aspen HYSYS paket programı kullanılmıştır. Tepkimeli damıtma kolonuna asetik asit ve metanol beslenmekte ve gerçekleşen tepkime sonrası ürün olarak metil asetat ve su elde edilmektedir.

Yapılan araştırmalar sonucu elde edilen veriler sisteme tanımlanarak sistemin yataşkın olarak çalışması gerçekleştirilmiştir. Yataşkın koşul çalışması tamamlandıktan sonra, besleme akış hızları ve geri akma oranının farklı değerleri için sistem optimizasyonu yapılmıştır. Optimize edilen sistem parametreleri ile dinamik çalışmanın yapılmasına başlanmıştır. Dinamik çalışmada öncelikle sistem kazancı, zaman sabiti ve ölü zamanın belirlenebilmesi için PID kontrol sistemi kullanılıp dinamik çalışma gerçekleştirilmiştir.

Yapılan dinamik çalışmada, giriş değişkenleri olan geri akma oranı ve kazan ısısına etki verilmiştir. Öncelikle geri akma oranına etki verilmiş ve kazan ısısı sabit tutulmuştur. Daha sonra ise geri akma oranı sabit tutulup kazan ısısına etki verilmiştir. Verilen etkiler sonucunda; metil asetat ve su mol kesirlerinin zamana karşı değişim verileri elde edilmiştir. Elde edilen veriler zamana karşı mol kesirleri ve basamak etkileri gösterecek şekilde grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden ise kazanç, ölü zaman ve zaman sabiti değerleri belirlenmiştir. Sistemin iletim fonksiyonunun tanımlanmasında; kazanç, ölü zaman ve zaman sabiti değerleri kullanılmıştır. Belirlenen iletim fonksiyonları öncelikle Ziegler-Nichols yöntemindeki K_u ve P_u değerlerini bulabilmek için Matlab programında kullanılarak istenen değerler elde edilmiştir. Daha sonra Ziegler-Nichols yönteminden faydalanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda PID parametreleri saptanmıştır.

Hesaplamalar ile belirlenen PID parametreleri PID kontrol sisteminde kullanılarak alt akım ve üst akım için kontrol sistemi tasarlanmıştır. Kolon işletme koşulları optimum değer olarak alınmıştır. Öncelikle üst akım kontrolü gerçekleştirilmiştir. Üst akım

kontrolü yapılırken alt akım kontrol edicisi kapalı konuma, üst akım kontrol edicisi otomatik konuma alınmıştır. Daha sonra bunun tersi durumu alt akım kontrolü için gerçekleştirilmiştir.

Model öngörmeli kontrol yapılırken dinamik çalışma ile elde edilen kazanç, ölü zaman ve zaman sabiti değerleri kullanılmıştır. Önce alt akım kontrol edicisi kapalı konuma alınmış olup, üst ürün kontrolü otomatik konuma alınıp çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda üst ürün metil asetat mol kesrinin zaman göre değişimi incelenmiştir. Daha sonra üst akım kontrol edicisi kapalı konuma alınmış ve alt ürün kontrol edicisi otomatik konuma getirilmiştir. Buradan, alt ürün su mol kesrinin zamana göre değişimi grafiği elde edilmiştir.

Yatışkın koşulda üst ürün metil asetat mol kesri 0.8491, su mol kesri 0.7037 olarak belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon sonucu en uygun geri akma oranının 2.3, metanol besleme akış hızının 50 kmol/h, asetik asit besleme akış hızının ise 55 kmol/h olduğu belirlenmiştir.

Sisteme optimum değerler tanımlanıp buradan elde edilen sonuç; üst ürün metil asetat mol kesri 0.9861, alt ürün su mol kesri ise 0.8846'dır. Optimum değerler işlendikten sonra dinamik çalışmaya başlanmıştır. Bir süre sistemin stabil hale gelmesi beklenmiştir. Öncelikle geri akma oranı vana açıklığı %100 olarak başlangıçta alınmıştır. Daha sonra geri akma oranına etki verilip vana açıklığı %80'e indirilmiştir. Bunun sonucunda metil asetat mol kesri 0.7368, su mol kesri ise 0.8844 olarak elde edilmiştir. Alt üründe önce bir azalma daha sonra artış gerçekleşmiştir. Üst üründe ise genel olarak azalış gözlenmiştir. Geri akma oranının azalmasının beklenen bir sonucu olarak üst ürün molar akış hızı artmıştır. Ancak maddeler sistemde daha az kaldığı bundan dolayı daha az dönüşüm gerçekleştiği için de metil asetat ve su mol kesirleri azalmıştır. Kazan ısısı vana açıklığı başlangıçta %0.60 olarak alınmıştır, daha sonra etki vererek vana açıklığı %0.75'e çıkarılmıştır. Etki sonucu metil asetat mol kesri 0.7163, su mol kesri 0.7747 olarak bulunmuştur. Tepkime kinetik ve ekzotermik bir tepkime olduğu için bu beklenen bir sonuçtur. Kazana verilen ısı miktarı arttığı için tepkime dönüşümü giren maddeler tarafına kaymaktadır.

PID ile üst akım kontrolünde metil asetat mol kesri 0.864 değerinde elde edilebilmiştir. Elde edilmek istenen değerden daha düşük bir değerde kontrol sağlanabilmiştir. Ayrıca kontrol sağlanırken geri akma oranında yüksek salınımlar gözlenmiştir. Alt akım kontrolünde ise su mol kesri kontrolü istenen şekilde gerçekleştirilememiştir. Su mol kesrinin istenen değerde sağlanabilmesi için kazan vana açıklığında ciddi artış ve azalışlar gerçekleşmiştir. Bu sebeple tepkime iyi bir sonuç vermemiştir ayrıca su molar akış hızında yüksek dalgalanmalar gerçekleşmiştir.

Dinamik çalışma sonucu elde edilen veriler sonucunda model öngörmeli kontrol sistemi düzenlenip çalışmalar yapılmıştır. Model öngörmeli kontrol sistemi ile yapılan çalışmada işletme parametreleri optimum değerler olarak seçilmiştir. Üst ürün metil asetat mol kesrinin ve alt ürün su mol kesrinin kontrolü gerçekleştirilmiştir. Burada metil asetat mol kesri için minimum 0.94 ve maksimum 1 değerleri verilip set noktası olarak 0.96 seçilmiştir. Alt akım su mol kesri kontrolü için ise minimum 0.7 ve maksimum 1 değerleri sisteme tanımlanıp set noktası olarak 0.79 değeri seçilmiştir. Daha sonra sistem otomatik konumda çalıştırılarak sistem kontrolü gerçekleştirilmiştir.

PID kontrol sistemi ile yapılan çalışmalar neticesinde; üst akım kontrolü gerçekleştirilebilmiş ancak hedeflenenden daha düşük metil asetat elde edilebilmektedir. Alt akım kontrolünde ise kazandaki ani ısı artışı ve azalışı sebeplerinden dolayı tepkimeden iyi sonuç alınamamış ve su mol kesri hedeflendiği gibi gerçekleştirilememiştir. PID kontrol sistemi için üst akım kontrolü başarılı ancak düşük metil asetat mol kesri elde edilmiş, alt akım kontrolünde ise su mol kesri ve molar akışı çok salınımlı olup iyi sonuç vermemektedir.

Model öngörmeli kontrol sistemi çıktıların gelecekteki değerlerini tahmin edip, hem ölçümlere hem tahminlere dayanarak giriş değişkenlerinde uygun değişiklikler yaptığı için sistem kontrolünde daha az salınım gerçekleşmektedir ve sistem daha iyi kontrol edilebilmektedir. Model öngörmeli kontrol ile elde edilen sonuçlar başarılıdır. Literatür araştırmalarına elde edilen metil asetat mol kesri değeri 0.96655'tir. Yapılan çalışmalarda ise model öngörmeli kontrol sisteminde daha yüksek olarak elde edilebilmekte ve kontrol sistemi iyi sonuç vermektedir. Sistemin kontrolü için model öngörmeli kontrol sisteminin uygun olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aspen HYSYS V8.0. 2013. Installation guide. U.S.A: Aspen Technology.
- Bayram, İ. 2010. Tepkimeli bir damıtma kolonunun doğrusal olmayan genelleştirilmiş öngörmeli kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 103, Ankara.
- Behroozsarand, A. ve Shafiei, S. 2011. Optimal control of distillation column using non-dominated sorting genetic algorithm-II. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 24, 25-33.
- Bo, C., Li, J., Yang, L., Yi, H., Tang, J. ve Qiao, X. 2017. MPC of distillation column with side reactors for methyl acetate. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1798-1804.
- Kim, B. ve Han, M. 2012. Dynamics and control of reactive distillation under multiple steady states based on a nonlinear wave theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 16393-16409.
- Kolah, A.K., Asthana, N.S., Vu, D.T., Lira, C.T. ve Miller, D.J. 2008. Triethyl citrate synthesis by reactive distillation, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 47, 1017-1025.
- LeBlanc, A.E. ve Coughanowr, D.R. 2009. *Process Systems Analysis and Control*. McGraw-Hill Companies, Inc., Amerika.
- Lee, H.Y., Huang, H.P., Chien, I.L. 2007. Control of reactive distillation process for production of ethyl acetate. *Journal of Process Control*, 17, 363-377.
- Li, C., Duan, C., Fang, J. ve Li, H. In Press. Process intensification and energy saving of reactive distillation for production of ester compounds. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, In press.
- Mallaiah, M. ve Reddy, G.V. 2016. Optimization studies on a continuous catalytic reactive distillation column for methyl acetate production with response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 69, 25-40.
- Mathworks, 2011. MATLAB, The Language of Technical Computing. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, U.S.A.
- Olanrewaju, O.I. ve Maciejowski, J.M. 2016. Economic equivalence of economic model predictive control and hierarchical control schemes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 10978-10989.
- Perry, R.H. ve Green, D.W. 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. The McGraw-Hill Companies, Inc., Amerika.
- Pöpken, T., Steinigeweg, S. ve Gmehling, J. 2001. Synthesis and hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: experiments and simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1566-1574.
- Purohit, J.L., Mahajani, S.M. ve Pathwardhan, S.C. 2013. Analysis of steady state multiplicity in reactive distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 5191-5206.

- Smejkal, Q., Kolena, J. ve Hanika, J. 2009. Ethyl acetate synthesis by coupling of fixed-bed reactor and reactive distillation column-Process integration aspects. Chemical Engineering Journal, 154, 236-240.
- Seborg, D.E., Edgar T.F., Mellichamp D.A. ve DoyleIII, F. J. 2011. Process Dynamics and control. John Wiley and Sons, Inc., 514, Amerika.
- Tavan, Y., Hosseini, S.H. 2013. Design and simulation of a reactive distillation process to produce high-purity ethyl acetate. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 44, 577-585.
- Zuo, C., Pan, L., Li, C., Zhang, S. 2014. Catalysts, kinetics, and reactive distillation for methyl acetate synthesis. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 10540-10548.



EKLER

EK 1 NRTL Model

EK 2 Birinci Mertebeden Pade Yaklaşımı

EK 3 PID Parametrelerinin Bulunması

EK 1 NRTL Model

1968'de Renon Prausnitz tarafından önerilen NRTL denklemi, orijinal Wilson denkleminin bir uzantısıdır. Sıvı yapıyı temsil etmek için istatistiksel mekaniği ve sıvı hücre teorisini kullanmaktadır. Wilson'un yerel kompozisyon modeliyle birlikte bu kavramlar, VLE, LLE ve VLLE faz davranışını temsil edebilen bir denklem üretmektedir.

Wilson denklemi gibi, NRTL de termodinamik olarak tutarlıdır ve ikili denge verilerinden indirgenen parametreler kullanılarak üçlü ve daha yüksek mertebeden sistemlere uygulanabilir. VLE sistemleri için Wilson denklemiyle karşılaştırılabilir bir doğruluğa sahiptir.

HYSYS'deki NRTL denklemi, ikili çift başına ayarlama için beş ayarlanabilir parametre (sıcaklığa bağlı ve bağımsız) içermektedir. NRTL, Wilson ve van Laar denklemlerinin avantajlarını birleştirmektedir.

- Van Laar denklemi gibi NRTL de CPU yoğun değildir ve LLE'yi oldukça iyi temsil edebilir.
- Van Laar denkleminin farklı olarak NRTL, seyreltik sistemler ve hidrokarbon-alkol karışımları için kullanılabilir, ancak hidrokarbon-alkol sistemleri için Wilson denklemi kadar iyi olmayabilir.
-

NRTL denkleminin matematiksel yapısı nedeniyle hatalı çoklu karışabilir boşluklar üretebilir.

HYSYS'deki NRTL denklemi aşağıdaki forma sahiptir:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right)$$

burada;

γ_i = bileşen i'nin aktivite katsayısı

$$G_{ij} = \exp[-\tau_{ij} \alpha_{ij}]$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

x_i = bileşen i'nin mol kesri

T = sıcaklık (K)

n = toplam bileşen sayısı

a_{ij} = i ve j bileşenleri arasında sıcaklığa bağlı olmayan enerji parametresi (cal/gmol)

b_{ij} = i ve j bileşenleri arasındaki sıcaklığa bağlı enerji parametresi (cal/gmol-K)

α_{ij} = İkili etkileşim için NRTL rastgele olmayan sabit, tüm ikililerde $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ olduğuna dikkat edilmelidir.

HYSYS'deki NRTL denklemi için beş ayarlanabilir parametre a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} ve α_{ij} terimleridir. Denklem, HYSYS'de depolanan parametre değerlerini veya denklemi belirli bir veri kümesine daha fazla uydurmak için herhangi bir kullanıcı tarafından sağlanan değeri kullanmaktadır (Aspen Tech. 2013).

EK 2 Birinci Mertebeden Pade Yaklaşımı

Taşıyım gecikmesi rasyonel bir fonksiyon (yani polinomların oranı) olmadığı için diğer transfer fonksiyonlarından (birinci dereceden, ikinci dereceden, vb.) oldukça farklıdır. Taşıyım gecikmesinin bilgisayarla simüle edilmesi zor olabilir. Taşıyım gecikmesini yaklaştırmaya yönelik bir yaklaşım, $e^{-\tau s}$ 'i $1/e^{\tau s}$ olarak yazmak ve paydayı bir Taylor serisi olarak ifade etmektir. Sonuç;

$$e^{-\tau s} = \frac{1}{e^{\tau s}} = \frac{1}{1 + \tau s + \tau^2 s^2 / 2 + \tau^3 s^3 / 3! + \dots}$$

Paydadaki sadece ilk iki terim tutulursa;

$$e^{-\tau s} \cong \frac{1}{1 + \tau s}$$

Sadece birinci dereceden olan bu yaklaşım, bir taşıyım gecikmesinin kaba bir yaklaşımıdır. Taşıyım gecikmesini şu şekilde ifade ederek bir iyileştirme yapılabilir;

$$e^{-\tau s} = \frac{e^{-\tau s/2}}{e^{\tau s/2}}$$

Taylor serisinde pay ve payda genişletilir, sadece birinci dereceden terimler korunursa;

$$e^{-\tau s} \cong \frac{1-\tau s/2}{1+\tau s/2} \quad \text{birinci derece Pade}$$

Bu ifade birinci dereceden Pade yaklaşımı olarak bilinmektedir (LeBlanc ve Coughanowr 2009).



EK 3 PID Parametrelerinin Bulunması

PID parametrelerinin hesaplanabilmesi için öncelikle Matlab programı kullanılarak Denklem 5.3'te bulunan değerler aşağıdaki eşitliklere yazılıp sonuç elde edilmiştir.

```
>> num = [-0.14 0.42];
```

```
>> den = [0.42 2.25 3.03];
```

```
>> Gp = tf (num, den);
```

```
>> [Gm, Pm, Wcg, Wcp] = margin(Gp)
```

Matlab'a yazılan bu eşitlik ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

$G_m = 16.0721$

$P_m = \text{Inf}$

$W_{cg} = 4.8258$

$W_{cp} = \text{NaN}$

Burada; G_m , gain margin yani kazanç marjini, P_m , phase margin yani faz marjini, W_{cg} , G_m 'ye karşılık gelen köşe frekansı, W_{cp} , P_m 'ye karşılık gelen köşe frekansıdır. Bu değerlerden faydalanılarak Ziegler Nichols yönteminde kullanılan K_u ve P_u aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$K_u = G_m = 16.0721$

$$P_u = \frac{2 \times \pi}{W_{cg}} = \frac{2 \times \pi}{4.8258} = 1.3$$

$$K_c = \frac{K_u}{1.7} = \frac{16.0721}{1.7} = 9.45$$

$$\tau_I = \frac{P_u}{2} = \frac{1.3}{2} = 0.65$$

$$\tau_D = \frac{P_u}{8} = \frac{1.3}{8} = 0.16$$



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meliha ÇİLÇİLER

Doğum Yeri : KIRKLARELİ

Doğum Tarihi : 12.02.1993

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Kapaklı Ç.P.L. (2010)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2015)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Temmuz 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

NURTEKS HALI SAN. TİC. A.Ş. Planlama Uzmanı. Temmuz 2016 – devam ediyorum