

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLOROFORM/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMI İÇİN BASINÇ
DEĞİŞTİRMELİ VE EKSTRAKTİF DİSTİLAYON YÖNTEMLERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda HOŞGÖR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLOROFORM/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMI İÇİN BASINÇ
DEĞİŞTİRMELİ VE EKSTRAKTİF DİSTİLASYON YÖNTEMLERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Eda HOŞGÖR
(506091034)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091034 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Eda HOŞGÖR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“KLOROFORM/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMI İÇİN BASINÇ DEĞİŞTİRMELİ VE EKSTRAKTİF DİSTİLYASYON YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Tuncer ERCİYES**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2013**

Sevgi ve rahmetle andığım dedem Remzi KILIÇ'a,

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK ARAŞTIRMA	3
2.1 Distilasyon.....	3
2.2 Azeotrop.....	4
2.3 Azeotrop Karışımları Ayırma Yöntemi	6
2.3.1 Ekstraktif distilasyon.....	6
2.3.2 Azeotropik distilasyon.....	7
2.3.3 Reaktif distilasyon.....	8
2.3.4 Basınç değıştirmeli distilasyon.....	9
2.4 Kaynak Tarama Çalışması	10
3. ÇALIŞILAN PROSES.....	13
3.1 Ekstraktif Distilasyon Yöntemi.....	15
3.2 Basınç Değıştirmeli Distilasyon Yöntemi.....	16
3.3 Boyutlandırma ve Ekonomik Analiz.....	18
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	21
4.1 Ekstraktif Distilasyon Sonuçları	21
4.2 Basınç Değıştirmeli Distilasyon Sonuçları	28
4.2.1. Isı entegrasyonlu basınç değıştirmeli distilasyon.....	31
5. VARGILAR VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ.....	41

KISALTMALAR

A_C	: Kondenser için ısı değıştirici alanı
A_R	: Reboyerler için ısı değıştirici alanı
B	: Kolonun alt akım debisi
C_C	: Kolon yatırım maliyeti
C_E	: Enerji maliyeti
D	: Kolonun üst akım debisi
D_C	: Kolon çapı
DMF	: Dimetilformamid
F	: Besleme akımı debisi
HPC	: Yüksek basınçta çalışan kolon
k_{i,j}^s	: Çözücü varlığında i ve j bileşenleri bağıl uçuculuğu
L_C	: Kolon uzunluğu
LPC	: Düşük basınçta çalışan kolon
M&S	: Marshall&Swift katsayısı
N_{FE}	: Çözücü besleme rafının yeri
N_{FF}	: Taze besleme rafının yeri
N_{FR}	: Geri besleme akımının yeri
N_{F2}	: İkinci kolonun besleme rafının yeri
N_T	: Kolondaki toplam raf sayısı
P	: Basınç
Q_R	: Reboyer ısı yükü
S	: Çözücü debisi
S_{min}	: Minimum çözücü debisi
T	: Sıcaklık
T_B	: Kaynama sıcaklığı
TAC	: Toplam yıllık maliyet
TAME	: Tersiyer Amil Metil Eter
U_C	: Kondenser ısı transfer katsayısı
U_R	: Reboyerler ısı transfer katsayısı
x_{i0}	: Besleme akımındaki i bileşeninin sıvı bileşimi
x_{B,i}	: Alt akımdaki i bileşeninin sıvı bileşimi
x_{D,i}	: Üst akımdaki i bileşeninin sıvı bileşimi
α_{i,j}	: i ve j bileşenleri bağıl uçuculuğu
β	: Yatırım süresi
γ_i[∞]	: Sonsuz çözünürlük aktivite katsayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Metanol ve kloroform özellikleri	14
Çizelge 3.2 : Boyutlandırma ve ekonomik analiz değerleri.	20
Çizelge 4.1 : Kloroform(A)/metanol(B) için çözücü adayları.....	22
Çizelge 4.2 : Ekstraktif kolon tasarım sonuçları.....	27
Çizelge 4.3 : Çözücü geri kazanım kolonu tasarım sonuçları	28
Çizelge 4.4 : LPC tasarım sonuçları	31
Çizelge 4.5 : HPC tasarım sonuçları.....	31
Çizelge 4.6 : Karşılaştırmalı tasarım sonuçları.....	32
Çizelge 4.7 : Isı entegrasyonu ekonomik sonuçları....	33

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Klasik distilasyon kolonu	4
Şekil 2.2. Denge eğrileri örnekleri	5
Şekil 2.3. Ekstraktif distilasyon akım şeması	7
Şekil 2.4. Azeotropik distilasyon akım şeması	8
Şekil 2.5. Reaktif distilasyon akım şeması	8
Şekil 2.6. Basınç değiştirmeli distilasyon akım şeması	9
Şekil 3.1. Kimyasalların molekül yapıları	13
Şekil 3.2. Kloroform/metanol ikili karışımının 1 atm'de T-xy grafiği	14
Şekil 3.3. Ekstraktif distilasyon proses akım şeması	15
Şekil 3.4. Ekstraktif distilasyon prosesinin iteratif optimizasyonu için algoritma	17
Şekil 3.5. Basınç değiştirmeli distilasyon proses akım şeması	18
Şekil 3.6. Basınç değiştirmeli distilasyon prosesinin iteratif optimizasyonu için algoritma	19
Şekil 4.1. Kloroform/metanol/su üçlü sistemi için üçgen diyagram (Wilson)	21
Şekil 4.2. Kloroform/metanol/su üçlü sistemi için üçgen diyagram (NRTL).....	22
Şekil 4.3. Termodinamik model seçim ağacı	23
Şekil 4.4. Farklı termodinamik model için kloroform/metanol üçgen diyagramları .	24
Şekil 4.5. Riflaks oranı ve çözücü debisinin kloroform saflığına etkisi	25
Şekil 4.6. Besleme raflarının yerinin reboyer ısı yüküne etkisi	26
Şekil 4.7. Çözücü debisinin toplam yıllık maliyete etkisi	26
Şekil 4.8. Kloroform/metanol karışımının 1 atm basınçta T-xy grafiği	28
Şekil 4.9. Kloroform/metanol karışımının 10 atm basınçta T-xy grafiği	29
Şekil 4.10. Taze besleme akımının yerinin toplam ısı yüküne ve riflaks oranına etkisi	30
Şekil 4.11. Geri dönüş akımının yerinin toplam ısı yüküne ve riflaks oranına etkisi...	30
Şekil 4.12. Isı entegreli basınç değiştirmeli distilasyon proses akım şeması	30

KLOROFORM/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMI İÇİN BASINÇ DEĞİŞTİRMELİ VE EKSTRAKTİF DİSTİLASYON YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Günümüzde kimya endüstrisinde ayırma işlemlerinden yararlanılarak ürünler belirli saflıklarda elde edilir. Distilasyon kolonları ayırma işlemleri içinde önemli bir yere sahiptir. Geliştirilen yeni alternatif yöntemler olmasına rağmen distilasyon, ideal olmayan karışımları ayırmada her zaman ayırma işlemleri arasındaki önemini koruyacaktır. Genellikle çözücü geri kazanımında yararlanılan distilasyon işlemi; çoğunlukla gıda, ilaç ve kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bir sıvı karışımın distilasyon ile ayrılması, karışımı oluşturan bileşenlerin uçuculukları arasındaki farka dayanır. Organik bileşenlerin karışımları çoğunlukla ideal olmayan sistemlerdir ve azeotrop oluştururlar. Azeotropik karışımların sıvı ve buhar fazlarının bileşimleri aynı olduğu için klasik distilasyon kolonları ile ayrılması mümkün değildir. Bu karışımların ayrılmasında bazı özel yöntemler kullanılmaktadır ve son yıllarda bu yöntemlerle ilgili çalışmalar artmıştır. Ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyon bu yöntemlerden bazılarıdır. Ekstraktif distilasyonda uygun bir çözücü eklenerek bileşenlerin relatif uçuculuklarının değiştirilmesi prensibi ile ayırma sağlanır. Basınç değiştirmeli distilasyon ise basınçtaki değişimin azeotropik bileşimi değiştireceği prensibine dayanır. İlaç ve biyoteknoloji endüstrileri atığı olan kloroform/metanol ikili karışımı; 326,89 K'de %66,01 kloroform molar bileşiminde azeotrop oluşturmaktadır. Bu çalışmada, azeotropik kloroform/metanol ikili karışımının ayrılması hedeflenmiş ve ASPEN Plus simülâtörü kullanılarak tasarımlar yapılmıştır. Ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemleri için optimum tasarımları bulunmuştur ve toplam yıllık maliyet üzerinden ekonomik analizleri yapılmıştır. Ekstraktif distilasyonda uygun çözücü olarak propanol seçilmiştir ve termodinamik model olarak NRTL kullanılmıştır. Reboyer (kaynatıcı) ısı yükü ve toplam yıllık maliyetin minimize edilmesi için kullanılan iteratif (yinelemeli) optimizasyon sonucunda toplam yıllık maliyet $2217.43 \cdot 10^3$ \$/yıl olarak bulunmuştur. Diğer yöntem olan basınç değiştirmeli distilasyonda ise 1 atm ve 10 atm'de çalışan distilasyon kolonu serisi kullanılmıştır. Geliştirilen iteratif optimizasyon ile aynı şekilde, reboyer ısı yükü ve toplam yıllık maliyetin minimize edilmesi hedeflenmiş ve $689.79 \cdot 10^3$ \$/yıl toplam yıllık maliyet ile basınç değiştirmeli distilasyonun, ekstraktif distilasyondan daha ekonomik olduğu görülmüştür.

COMPARISION OF EXTRACTIVE DISTILLATION AND PRESSURE SWING DISTILLATION FOR CHLOROFORM/METHANOL SEPARATION

SUMMARY

Nowadays, separation processes are used in chemical process industries to obtain desired product purity. Distillation is by far the most widely used one of these processes. It is an ancient separation method and has been widely used for thousands of years. Distillation can be described as a process, in which a liquid or vapor mixture of two or more substances is separated into its components fractions of desired purities by application and removal of heat. Although there are many methods developed to separate nonideal mixtures, distillation will always be the one most frequently used. It is generally used in solvent recovery and also in many areas of food, pharmaceutical and chemical industries. Distillation is physical separation process based on differences in volatility of components in a boiling liquid mixture. An azeotrope is a mixture of chemical components that has identical compositions of liquid and vapor phases in equilibrium with each other. When that composition is reached the components cannot be separated at that given pressure. Azeotropy occurs because of molecular interactions between different chemical components. When the components have similar elemental molecules and structures the molecular interaction is very slight and azeotropes do not occur. If azeotrope boils at a temperature lower than either of pure components it is called a minimum-boiling azeotropes. Maximum-boiling azeotrope boils at a temperature higher than either of pure components. The mixtures of organic compounds mostly form non ideal systems. Since vapor and liquid phases are in equilibrium at azeotrope mixtures, they cannot be separated by conventional distillation systems. Thus, some special distillation methods are developed to separate azeotropes. Increasing interest in this field resulted in many papers in literature dealing with this problem and methods. Extractive distillation and pressure swing distillation are two of these methods used to separate azeotropic mixtures. Extractive distillation is widely used in industry and it is becoming an increasingly important separation method for chemical engineering. In extractive distillation, relative volatility of the components to be separated are altered by using an additional solvent with high boiling point. By using this method, one pure component is obtained at the top of one column, the other is obtained at the bottom with the solvent added which is going to be easily separated in the second column due to the high boiling point of the solvent. Other method, pressure swing distillation, is being widely studied in literature lately. Pressure swing distillation is based on the fact that a simple change in pressure can alter relative volatility of the mixture. This method is the one able to be utilized to separate the mixture with close boiling point or forming azeotrope, but no new additive added. Therefore, from the viewpoint of green chemical principles, pressure swing distillation seems to be an environment-friendly process, since it has no additive. However the applications of pressure swing distillation are very limited.

In this study, the aim is to compare optimum steady state designs and economics of extractive distillation and pressure swing distillation systems for binary mixture of

chloroform/methanol. This binary mixture of chloroform/methanol is an organic waste of pharmaceutical and biotechnology industry. It is widely used as an effective solvent for bioactive substances' extraction from biological sources. Chloroform cannot be separated from alcohols by using conventional distillation or rectification because of the minimum boiling azeotrope between chloroform and alcohols. One way of separating chloroform is extractive distillation; the other is pressure swing distillation; which are compared in this study. This binary mixture exhibits a minimum boiling azeotrope with 0,34 methanol molar composition at 327 K under atmospheric pressure. The processes were studied with a feed mixture made up of 50 mol % chloroform and 50 mol % methanol at 300 K, with a flow rate of 100 kmol/h. The product molar purities were specified as 99,5 %. ASPEN Plus software was used to simulate these distillation systems.

In the extractive distillation process; the mixture of chloroform/methanol and the entrainer are fed into the extractive column. In the presence of entrainer, the relative volatility between chloroform and methanol is altered. That caused chloroform to move toward the top and methanol move toward the bottom of that column. Pure chloroform is obtained at the distillate product stream. The bottom stream of extractive distillation column is fed to a second column called entrainer recovery column to produce pure methanol at the top stream and pure entrainer at the bottom stream. Heavy entrainer is recycled back to the extractive column. In order to balance small losses of entrainer in distillates; a small make up entrainer stream is added. Since the Entrainer selection is very important in extractive distillation for the feasibility and economy; it is a key factor. Relative volatilities of components in the presence of different entrainers are compared in order to select the best entrainer. 1-Propanol was selected to be the best entrainer, between suitable entrainer candidates, because of its low relative volatility ratio, non-toxic and non-pollutant properties. Water is not a suitable entrainer for this system, since chloroform/methanol/water system has a heterogeneous azeotrope. NRTL activity model was chosen as the proper thermodynamic model since the system is polar, non-electrolyte and operates under atmospheric pressure. An algorithm minimizing total annual cost was used to obtain the optimum steady state design and economics for extractive distillation process. Product purities were set as 99,5 mol % and entrainer impurity at recovery column was specified as 10 ppm. Design parameters were feed composition, feed flow rate and column pressures. Optimization parameters were selected as total number of stages of extractive distillation column, entrainer and fresh stream feed locations; total stages of recovery column and feed location. To find the optimal design for extractive distillation column, a sequential iterative method (algorithm) is used with; total stages of extractive distillation column as the outer iterative loop, entrainer flow rate as middle loop and entrainer and fresh stream feed locations as the inner iterative loop. Likewise; for recovery column algorithm was used with feed location as the inner iterative loop and total stages of recovery column as the outer loop. After lots of iterations optimum design results were found as; extractive distillation column total stages 90, entrainer feed location 16 and fresh stream feed location 68; recovery column total stages 66 and feed location 16. For this case energy cost was $1342,9 \cdot 10^3$ \$/year, capital cost was $874,6 \cdot 10^3$ \$/year and total annual cost was $2217,4 \cdot 10^3$ \$/year.

In the pressure swing distillation process, the mixture of chloroform/methanol is fed to the low pressure column. Pure methanol is obtained at bottom stream. Chloroform/methanol mixture with composition of 2 mol % lower than the azeotrope at 1 atm is obtained at distillate stream and fed to the second column operating at

high pressure (10 atm). Pure chloroform is obtained from the bottom stream of high pressure column and mixture with composition of 2 mol % higher than the azeotrope at 10 atm is recycled to the low pressure column. NRTL thermodynamic model was chosen as in extractive distillation process. An algorithm was used to find optimum steady state by minimizing total annual cost. Product purities were specifications as 99,5 mol %. Design parameters were feed composition, feed flow rate and column pressures. Optimization parameters were selected as total number of stages and feed locations for both columns. An optimization sequence as in extractive distillation process was run and results were obtained as; low pressure distillation column total stages 24, fresh stream feed location 9, recycle stream feed location 18; high pressure column total stages 25 and feed location 20. For this case energy cost was 397,27 10^3 \$/year, capital cost was 877,6 10^3 \$/year an total annual cost was 689,79,4 10^3 \$/year.

Depending on the total annual cost results, one can easily realize that pressure swing distillation is economically better when compared to extractive distillation for chloroform/methanol mixture separation.

In recent years, increasing energy demand and growing concern for pollution triggered researches in more energy-efficient and environment-friendly process technologies. It was known for almost 70 years that heat integration concept improves energy efficiency and is environment-friendly. However, investment costs and possible control problems which resulted from interaction and nonlinearity kept heat integration concept at background for years. Researches denoted that almost 10% of industrial energy consumption accounts for distillation in USA. It is known that more than 70 % of operation costs are caused by energy expenses. Therefore, the use of heat integration is often economically for distillation systems. Heat integration is based on the idea of heat exchanges between hot process streams and cold process streams. The heat integrated systems can be designed for complete heat integration. In complete heat integration there is only one steam-heated reboiler and one water-cooled condenser. Also heat integrated systems can be designed for partial heat integration. When the condenser heat removal is not equal to the reboiler heat input partial heat integration is applicable with use of auxiliary reboilers and/or auxiliary condensers.

After it was noticed that pressure swing distillation is economically superior to extractive distillation case, heat integration was applied to optimum case design results for pressure swing distillation in order to decrease energy cost. Reflux drum temperature in high pressure column was remarkably much higher than that in low pressure column. So that requires a small area condenser. These results suggested that complete heat integration would be logical in this pressure swing distillation system. In other words hot distillate stream was used for heating in reboiler of low pressure column, at the same time distillate stream was cooled. Heat integrated pressure swing distillation resulted in 354,2 10^3 \$/year energy cost; 856,7 10^3 \$/year capital cost and was 635,9 10^3 \$/year total annual cost.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kimya endüstrisinde istenilen saflıklarda ürün elde edebilmek için çeşitli ayırma işlemlerinden faydalanılır. Bu ayırma işlemleri arasında uzun zamandan beri kullanıldığı bilinen distilasyon oldukça önemli bir yere sahiptir ve hala en çok kullanılan ayırma yöntemidir. Ancak, 1992 yılında yapılmış bir araştırmaya göre distilasyon kolonları Amerika Birleşik Devletleri'nin enerji ihtiyacının %7'sini oluşturmaktadır [1]. Endüstriyel Teknoloji Bakanlığı, gereken araştırmalar ve geliştirmeler yapılarak 2020 yılına kadar bu enerji talebinin düşürülmesini hedeflemiştir. Bu nedenle, yüksek enerji maliyeti olan distilasyon kolonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda tekrar yoğunlaşmıştır.

Distilasyon, iki veya daha fazla bileşenden oluşan bir karışımda kaynama noktaları farkından yararlanarak; uçucu bileşenin ayrılması prensibine dayanmaktadır. Yüksek saflıkta ürün veya istenilen saflıkta yan ürün elde edilebildiğinden kimya endüstrisinin yanında gıda ve ilaç endüstrisinde de sıkça kullanılmaktadır.

Diğer yandan, kimya endüstrisinde azeotrop oluşturan birçok karışım bulunmaktadır. Bir azeotropik karışımın aynı bileşimlere sahip sıvı ve buhar fazları olduğundan klasik distilasyon yöntemleri ile ayırma yapmak mümkün değildir. Bu nedenle, azeotropik karışımlar için çeşitli özel ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Azeotropik, ekstraktif ve reaktif distilasyon yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Basınç değiştirmeli distilasyon ise son yıllarda gelişmekte olan bir yöntemdir. Ekstraktif distilasyonun çalışma prensibi ikili karışıma bir çözücü eklenerek relatif uçuculukların değiştirilmesine dayanmaktadır. Basınç değiştirmeli distilasyonda ise farklı basınçlarda çalışan iki ayrı kolon kullanılarak ayırma sağlanır.

Azeotrop oluşturan kloroform/metanol ikili karışımı, ilaç ve biyoteknoloji endüstrisinin biyolojik bir atığıdır [2]. Bu çalışmada, kloroform/metanol ikili karışımının saflaştırılması için ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemlerinin kullanılması, her iki yöntem için de tasarım

parametrelerinin etkilerinin incelenmesi ve optimum tasarımların bulunmasının ardından da bu yöntemlerin ekonomik olarak karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. TEORİK ARAŞTIRMA

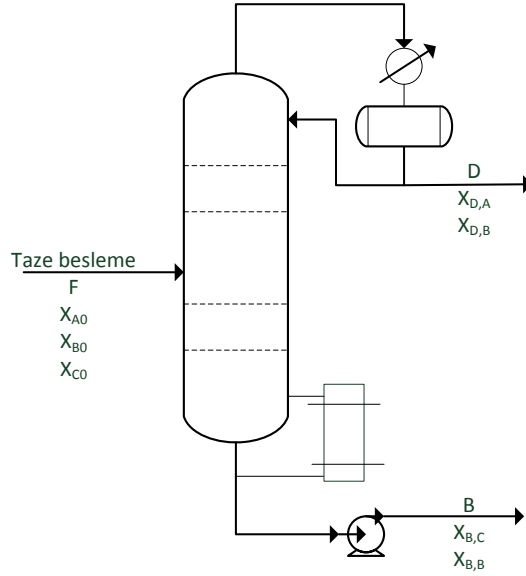
2.1 Distilasyon

Distilasyon, tarihi antik çağlara dayanan ve binlerce yıldır kullanılan temel ayırma işlemlerinin önde gelenlerinden biridir. İlk uygulamalarda alkollü içeceklerin konsantre edilmesi amacıyla kesikli olarak buharlaştırma ve ardından yoğunlaştırma ekipmanları kullanılmıştır. Forbes'e göre distilasyon Çinliler tarafından keşfedildikten sonra Hindistan, Arabistan ve Britanya'ya, oradan da dünyaya yayılmıştır. İlk dikey sürekli distilasyon kolonu Cellier-Blumenthal tarafından 1813'te Fransa'da geliştirilmiştir. İlk kabarcık başlıklı (tepsili) raflara 1820'de İngiltere'de Perier'in çalışmalarında rastlanırken, 1830'da Coffey tarafından ilk delikli raflar geliştirilmiştir. 20. yy'ın başlarında ise distilasyon sadece alkol eldesinde kullanılan bir yöntem olmaktan çıkıp kimya endüstrisinin başlıca ayırma yöntemi olarak kullanılmaya başlanmıştır [3].

Distilasyon, iki veya daha fazla bileşen içeren bir sıvı karışımının ısıtılmasıyla buhar ve sıvı faz oluşturularak, uçucu bileşence daha zengin bir karışımın elde edildiği ayırma işlemidir. Bir başka tanımlama ile, bağıl uçuculukların farkından yararlanılarak bir karışımdan anahtar bileşenlerin ayrılması işlemidir. Bir sıvı karışımdaki maddelerin her birinin farklı buhar basıncında olması ile maddelerin ayrılması gerçekleştirilir. Distilasyon işleminde temel şart, dengedeki buhar-sıvı karışımındaki buhar ve sıvı fazlarının bileşimlerinin farklı olmasıdır [4].

Distilasyon kolonları ısı ve kütle aktarımlarını sağlamak amacıyla çeşitli ekipmanlardan oluşmuştur. Bunlar, sıvıların taşınıp ayırmanın sağlandığı kolon, daha etkili ayırma için kullanılan raf veya dolgular, gerekli buharlaşmayı sağlamak için reboyerler, kolonu terk eden buharı yoğunlaştırmak için kullanılan kondenser, geri akmayı (riflaks) sağlamak için yoğunlaştırılan buharı tutan riflaks haznesidir. Besleme akımı olarak, iki veya daha fazla bileşen içeren sıvı karışımı kolona beslenir, uçuculuğu yüksek olan bileşence zengin karışım tepeden alınıp kondenserde yoğunlaştırıldıktan sonra bir kısmı baş ürün olarak dışarı alınır, bir kısmı ise riflaks

olarak kolona geri beslenir. Alt akımdan ise uçuculuğu düşük olan ağır bileşence zengin taban ürün elde edilir. Besleme akımı 3 bileşen içeren klasik bir distilasyon kolonu sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.

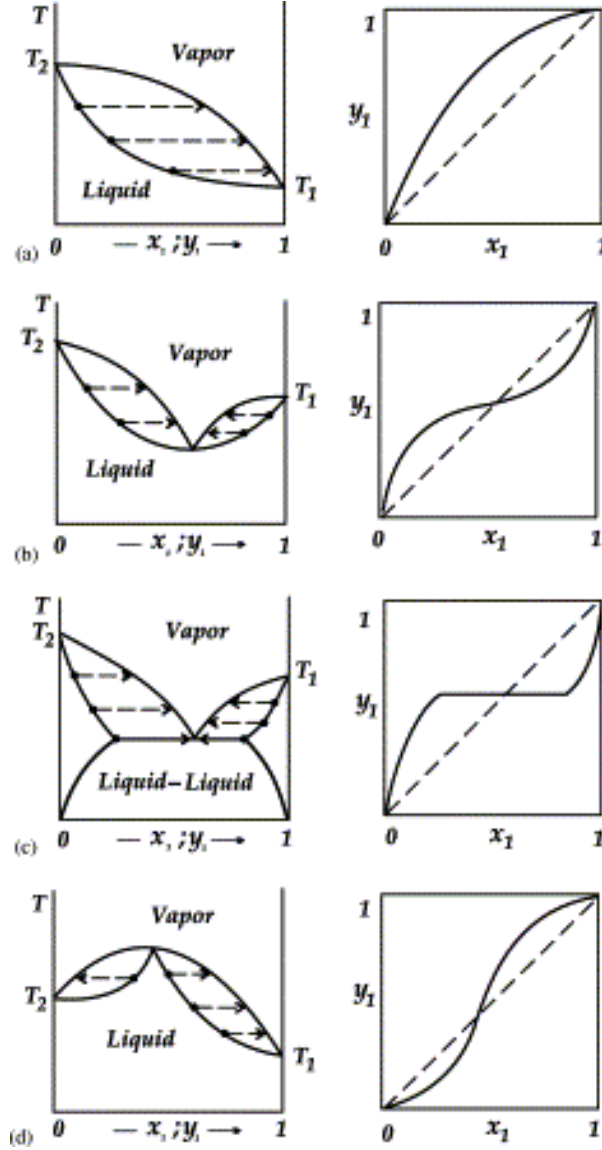


Şekil 2.1 : Klasik distilasyon kolonu.

2.2 Azeotrop

Tarihte etanol elde edildiğinden beri azeotropların varlığı bilinmektedir. Etanol ve su karışımının dehidrasyonu azeotropik distilasyon kullanımına ilk örneklerdendir [5]. Azeotrop kavramı ilk olarak 1911’de Wade ve Merriman tarafından sabit basınç ya da izotermal şartlarda buhar basınçları altında maksimum veya minimum kaynama noktalarına sahip karışımları tanımlamak için kullanılmıştır [6-8]. Denge durumunda T-xy veya P-xy grafiklerinde değişmez bir nokta tanımlamış ve bu uç noktanın bileşimindeki karışımlara azeotrop demişlerdir. Azeotrop, iki veya daha fazla bileşenden oluşan, belirli basınç ve sıcaklıkta dengedeki buhar ve sıvı bileşimleri aynı olan sıvı karışımlardır. Bir başka deyişle, belirli bir bileşim ve sıcaklıkta kaynayan ve bu durumda tek bir bileşen gibi davranan sıvı karışımlardır. Denge sıcaklığında sıvı karışım homojen ise azeotrop, homoazeotrop olarak adlandırılır. İki ayrı sıvı fazın bulunduğu durumda heteroazeotrop adı verilir. Azeotrop oluşturmeyen sistemlere ise zeotropik sistemler denir [6].

Azeotropun kaynama noktası, karışımı oluşturan bileşenlerin saf kaynama noktasından düşük ise minimum kaynamalı (pozitif) azeotrop; eğer karışımda bulunan bileşenlerin saf kaynama noktasından yüksek kaynama noktasına sahip ise maksimum kaynamalı (negatif) azeotrop diye adlandırılır [7]. Şekil 2.2’de ikili sistemler için sabit basınçta T-xy ve x-y denge eğrilerine örnekler verilmektedir.



Şekil 2.2: Denge eğrileri örnekleri a) zeotropik b) minimum kaynamalı homoazeotrop c) minimum kaynamalı heteroazeotrop d) maksimum kaynamalı azeotrop [9].

Hilmen’a göre azeotropun oluşması bileşenler arasındaki moleküler kuvvetlerin etkileşimine bağlıdır [8]. İkili karışımlarda ideallikten sapma durumuna göre 3 gruba ayrılır:

- Rault kanunundan pozitif sapma gösterenler: Eş moleküller arası çekim farklı moleküller arası çekimden güçlüdür. Bu durumda pozitif azeotroplar oluşup heterojenlik görülebilir.
- Rault kanunundan negatif sapma gösterenler: Farklı moleküller arasındaki çekimin en kuvvetli olduğu durumdur ve negatif azeotroplar oluşabilir
- Rault kanununa uyan ideal karışımlar: Farklı ve eş moleküller arası molekül içi çekim kuvvetleri aynıdır.

2.3 Azeotrop Karışımları Ayırma Yöntemi

Kaynama noktası yakın karışımların ayrılmasında bağıl uçuculukların oranı 1'e yaklaştıkça; kolonun raf sayısı ve riflaks oranının artması gerektiğinden ekonomik olarak klasik distilasyon yöntemlerinin bu karışımları ayırmada kullanılması mantıklı bulunmaz. Relatif uçuculuk oranının 1 olduğu azeotropik karışımlarda ise bu yöntemlerle ayırma mümkün değildir. Bu durumu çözmek için azeotrop noktasını değiştirecek veya ortadan kaldıracak yeni yöntemler geliştirilmiştir. Çözücü eklenen yöntemlerden olan ekstraktif distilasyon ve azeotropik distilasyon yöntemlerinde çözücü ile azeotropik karışımın buhar-sıvı denge davranışı değiştirilerek ayırma sağlanır. Çözücü eklenmeyen yöntemler olarak ise basınç değiştirmeli distilasyon ve reaktif distilasyon sayılabilir [10,11].

2.3.1 Ekstraktif distilasyon

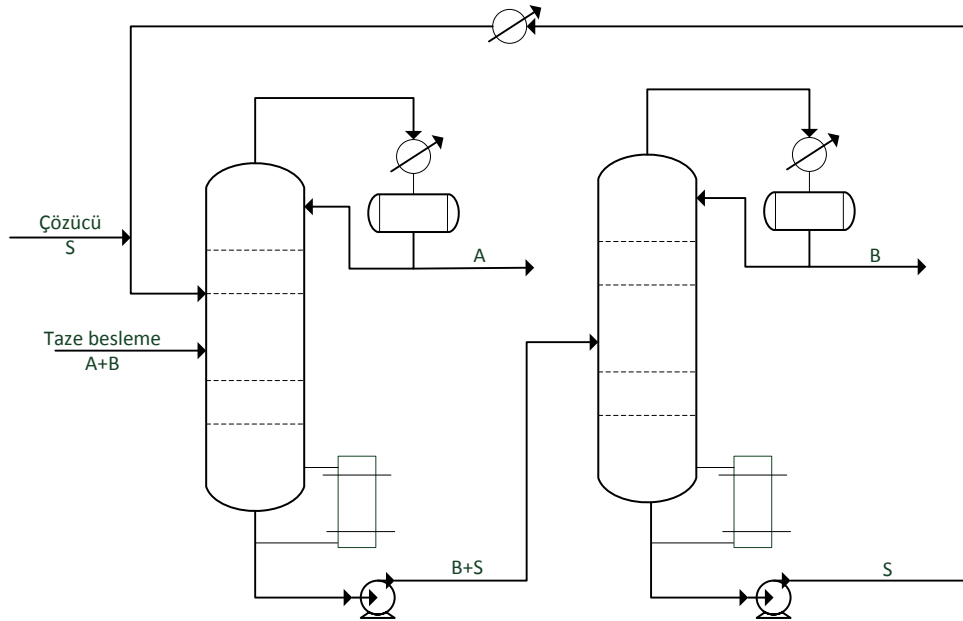
Ekstraktif distilasyon, karışımdaki bileşenlerin relatif uçuculuklarını değiştirmek için bir çözücü eklenerek ayırmanın sağlanması prensibine dayanır. Kaynama noktası karışımın kaynama noktasından yüksek ve bileşenlerden biri için seçici olan uygun bir çözücü seçilir [5,10,13]. Doherty ve Malone'un tanımlamasına göre ekstraktif distilasyon; minimum kaynamalı ikili azeotropu, karışımda en ağır bileşen olacak, orjinal bileşenlerden hiç biri ile azeotrop oluşturmayacak ve tüm oranlarda tamamen karışabilecek bir çözücü kullanarak ayırma yöntemidir [12]. Bu tanıma göre, ekstraktif distilasyonda çözücü seçimi önemli bir faktördür. Çözücü seçilirken, farklı çözücülerin varlığındaki bağıl uçuculukların karşılaştırılması yapılır [13]. Relatif uçuculuk (1.1) denklemi ile tanımlanır.

$$\alpha_{i,j}^s = \frac{k_{i,s}^{\infty}}{k_{j,s}^{\infty}} \quad (1.1)$$

Bu denklemde $k_{i,s}^{\infty}$ ve $k_{j,s}^{\infty}$ çözücü varlığında sırasıyla i ve j bileşenlerinin sonsuz çözünürlüğüdür.

Relatif uçuculuklar, belirli riflaks oranında ve minimum raf sayısında istenilen saflıkta ürün eldesini sağlayacak şekilde yüksek olmalıdır [8].

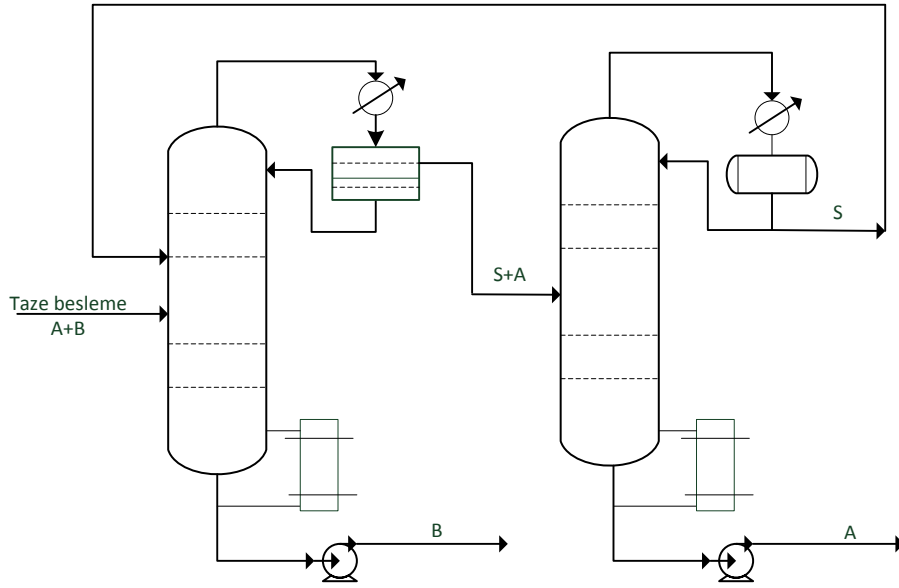
Ayırma işlemi ekstraktif kolon ve çözücü geri kazanım kolonu olarak iki kolonda sağlanır. Ekstraktif distilasyon akım şeması Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Çözücü ekstraktif kolona taze beslemenin üstünden beslenir. Üst akımdan saf ürün elde edilirken, alt akım çözücü geri kazanım kolonuna beslenir. Bu kolonun üst akımdan diğer saf ürün elde edilir, saflaştırılan çözücü ise alt akımdan ilk kolona geri beslenir.



Şekil 2.3 : Ekstraktif distilasyon akım şeması.

2.3.2 Azeotropik distilasyon

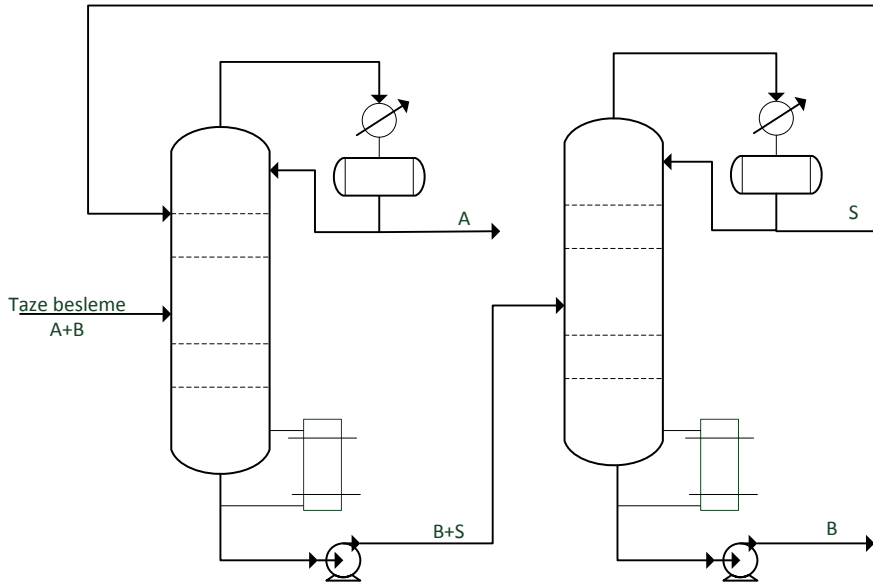
Azeotropik distilasyonda karışıma buhar-sıvı dengesini etkilemek için hafif bir bileşen eklenir ve beslemedeki bileşenlerden biri veya birkaçı ile azeotrop oluşturması sağlanır [5,7]. Azeotropik distilasyon kolonunda tepe ürün olarak bileşenlerden biriyle birlikte alınabilmesi için eklenen çözücü yeterince uçucu olmalıdır. Bu kolonun alt akımından saf ürün elde edilirken, üst akımda iki sıvı faz oluşturan çözücü ve bileşen karışımı elde edilir. Bu karışım yoğunlaştırıldıktan sonra çözücü fazı kolona geri beslenirken diğer faz geri kazanım kolonuna beslenir. Bu kolonda alt akımdan saf ürün elde edilirken üst akımdaki çözücü ilk kolona geri beslenir. Bu yöntemin proses akım şeması Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 : Azeotropik distilasyon akım şeması.

2.3.3 Reaktif distilasyon

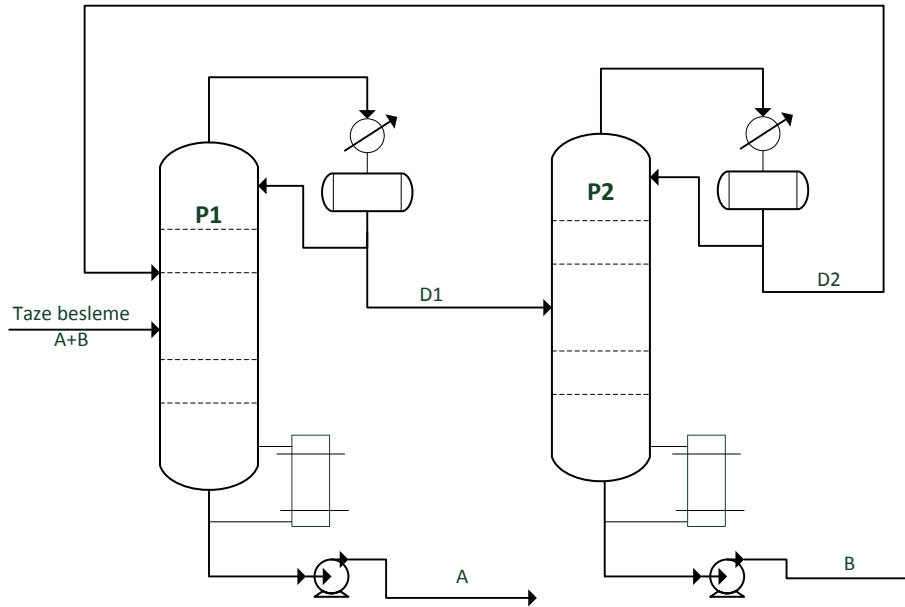
Reaktif distilasyonda, iki bileşenden biriyle tersinir bir reaksiyona giren bir madde kullanılarak relatif uçuculuğu yüksek bir ürün elde edilerek ayırma sağlanır [13]. Reaksiyon ürünü ile reaksiyona girmeyen bileşen öncelikle ayrıldıktan sonra reaksiyon tersine döndürülür ve ilk bileşen elde edilir. Proses akım şeması Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 : Reaktif distilasyon akım şeması.

2.3.4 Basınç değıştirmeli distilasyon

Basınç değıştirmeli distilasyon azeotropları ayırmak için kullanılan yöntemler arasında en çevre dostu olanıdır çünkü herhangi bir madde eklemesi gerektirmemektedir [15]. Çevre dostu olmasının pozitif yanına karşılık, yüksek sıcaklığın getirdiği yüksek enerji maliyeti de negatif etki gösterir. Bu yöntemde ayırma, basınçtaki bir değışimin relatif uçuculuğu ve azeotropik bileşimi değıştireceği prensibine dayanır. Bazı karışımlarda basınç değıştirilerek azeotropik bileşimde önemli derecede değışim sağlanabilir. Böylelikle farklı basınçta çalışan iki distilasyon kolonu ile ayırma mümkün olur. Bu yöntemin proses akım şeması Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6 : Basınç değıştirmeli distilasyon akım şeması.

İkili azeotropik bir karışım düşük P_1 basıncında çalışan kolona beslenir. Alt akımdan istenilen saflıkta A bileşeni elde edilirken, üst akımdan azeotropik karışıma yakın x_{D1} bileşimine sahip bir karışım alınır. Bu karışım yüksek P_2 basıncında çalışan ikinci kolona beslenir. Bu kolonda taban ürün olarak istenilen saflıkta B bileşeni elde edilir. İkinci kolonun tepesinden elde edilen x_{D2} bileşimindeki azeotrop karışım ilk kolona geri beslenir. Smith’e göre azeotropik bileşimde %5’lik değışim bu yöntemi uygulamak için yeterlidir [15].

2.4 Kaynak Tarama Çalışması

Langston ve arkadaşları; aseton-metanol, metil asetat-metanol ve metanol-kloroform ikili karışımlarının solvent olarak su kullanılması durumunda, ekstraktif distilasyon ile ayrılmasının simulasyon ve optimizasyonunu yapmışlardır. Bu çalışmada çözücü besleme rafının yeri, çözücü sıcaklığı ve besleme fazının etkisi incelenmiştir [16]. Her üç sistem için de solvent besleme rafının yerini arttırdıkça, baş üründe daha uçucu bileşenin bileşiminin azaldığı, su bileşiminin ise arttığı görülmüştür. Aseton-metanol ikili karışımı için kesin (rigorous) bir tasarım ve ekonomik analiz yaptıklarında 73 raflı kolon kullanılması gerektiğini gözlemlemişlerdir.

Kaam ve arkadaşları kloroform-metanol-su karışımının heterojen ekstraktif kesikli distilasyonunu çalışmışlardır [2]. Çözücü debisi ve riflaks oranının etkisi incelenmiştir. Analitik metodlar ile elde edilen değerler ile deneysel değerlerin örtüştüğü görülmüştür. Tepeden sürekli su beslemesi yapıldığı durumda üçlü sistemin eyer noktası olan kloroform-su karışımı yoğunlaşmış buhar olarak elde edilmiştir. Dekanterden sonra kloroformca zengin ürün elde edilmiştir. Klasik distilasyon kolonu uygulamaları için kesin tasarımlar yapılması öngörülmüştür.

Literatürde, ekstraktif ve basınç değiştirmeli distilasyonların ekonomik olarak karşılaştırılmasını içeren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Luyben 2005 yılındaki çalışmasında TAME reaktif distilasyon prosesinden metanolün ekstraktif ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemleri ile geri kazanımının karşılaştırmasını tasarım ve kontrol temelinde yapmıştır [17]. Ekstraktif ajan olarak su kullanılmıştır. Yatışkın hal tasarımında yatırım ve enerji maliyeti oldukça düşük olduğu için ekonomik olarak ekstraktif distilasyon daha uygun bulunmuştur. Kontrol edilebilirlikleri ise benzer seviyede zorluklar içermektedir.

Yine 2005 yılında, Munoz ve arkadaşları izobütil alkol ve izobütil asetat azeotrop karışımının ayrılması için ekstraktif ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemlerinin simulasyonunu ve optimizasyonunu yapmışlardır [18]. Ekstraktif distilasyonda n-bütil propanat uygun çözücü olarak seçilmiştir. Elde edilen optimum tasarımların ekonomik analizleri sonucunda düşük üretim kapasitelerinde, basınç değiştirmeli distilasyonun maliyeti daha düşük olduğu için bu yöntem daha uygun olarak belirtilmiştir. Fakat daha yüksek üretim kapasitelerinde basınç değiştirmeli yöntemin

yatırım maliyeti artacağından ekstraktif distilasyonun daha ekonomik olduğu görülmüştür.

2008’de Luyben, aseton-metanol karışımının ayrılması için ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyonların yatışkın hal tasarımları ve kontrolleri üzerinden karşılaştırmasını yapmıştır [19]. Sonuç olarak ekstraktif distilasyonun %15 daha düşük toplam yıllık maliyete sahip olduğu görülmüştür. Dinamik cevaplarının ise benzer olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışmada her iki yöntemde de ısı entegrasyonu uygulanmıştır. Sonuç olarak ekstraktif yöntem ekonomik olarak daha uygun bulunmuştur. Isı entegrasyonu ile enerji maliyetlerinin düşürüldüğü görülmüştür.

Gil ve arkadaşları da 2009 yılında, çözücü olarak su kullanıldığında aseton-metanol karışımının ekstraktif distilasyonunun tasarımını yapmıştır [20]. Yaptıkları duyarlılık analizi ile uygun şartları ve düzenlemeleri belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar ile literatürde bu karışım için yapılan diğer çalışmaların sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Seçilen termodinamik modelin farklı olmasından dolayı Langston (2005) ile farklı sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. Luyben’in 2008 yılındaki çalışmasına yakın değerler elde edilmiş olsa da Luyben basınç düşüşünü hesaba katmadığı için toplam raf sayısı ve besleme raflarının yerinde farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Yu, Wang ve Xu, 2011 yılında yaptıkları iki çalışmalarında metilal-metanol azeotrop karışımının sırasıyla ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyon ile ayrılmasının tasarım ve kontrolünü incelemişlerdir [14,21]. İlk çalışmadaki ekstraktif distilasyon uygulaması için uygun çözücü olarak DMF seçilmiştir [14]. Ekonomik analiz için iteratif bir algoritmaya sahip bir optimizasyon yöntemi geliştirilmiş ve toplam yıllık maliyetin minimize edilmesi hedeflenmiştir. Sonuç olarak 52 raflı ekstraktif kolon ve 22 raflı çözücü geri kazanım kolonu optimum tasarımlar olarak bulunmuştur. Bu ekibin ikinci çalışmasında metilal-metanol ayrılması için tam ısı entegrasyonu uygulanması uygulanmış basınç değiştirmeli distilasyonun yatışkın hal tasarımı ve kontrolü çalışılmıştır [21]. Aynı şekilde toplam yıllık maliyeti minimize edecek bir optimizasyon yöntemi geliştirilmiştir. Yüksek basınçtaki kolonun 1200 kPa’da çalışması uygun bulunmuştur, basıncı düşürmenin veya arttırmanın toplam yıllık maliyeti arttırdığı görülmüştür. Ekstraktif yöntemle kıyaslandığında, ısı entegrasyonunun enerji maliyetini düşürücü etkisi de göz önünde bulundurulduğunda, basınç değiştirmeli distilasyon daha ekonomik sonuçlar

vermiştir. Bu iki yöntem dinamik açıdan kıyaslandığında benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

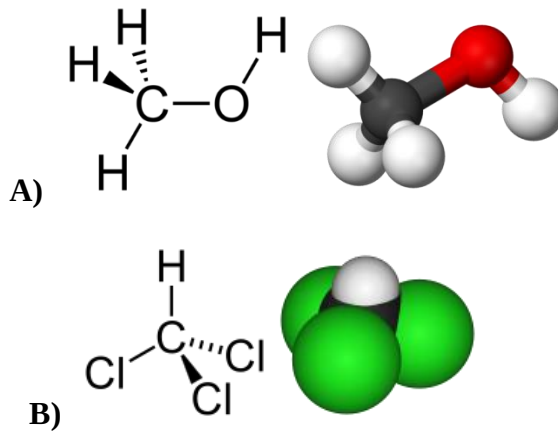
Yukarıda bahsedilen sürekli çalışan sistemlerin yanında kesikli çalışan sistemler için de çalışmalar yapılmıştır. Modla ve Lang, sürekli sistemde uygulamaları bulunan aseton-metanol karışımını basınç değiştirmeli kesikli distilasyon ile ayırmış ve ısı entegrasyonu uygulamıştır [23]. Kolonlar arası basınç farkı incelendiğinde, bu farkın 9 bar'dan 5 bar'a düşmesi ile CO₂ emisyonunun %32 azaldığı fakat proses süresinin %35 arttığını yani kapasitenin azaldığını gözlemlemişlerdir. Kolonlar aras ısı entegrasyonu sonucunda da CO₂ emisyonunun %42 azaldığı belirtilmiştir.

.

3. ÇALIŞILAN PROSES

Metanol, CH_3OH formülü ile gösterilen renksiz, uçucu, yanıcı ve zehirli bir alkoldür. CAS numarası 67-56-1 olan metanol aynı zamanda metil alkol, karbinol, odun ruhu, odun alkolü, metilol, proksilik alkol, metil hidroksit adlarıyla da anılan bir alifatik alkoldür. Oda sıcaklığında polar bir sıvıdır. Karbonmonoksit ve hidrojenin katalitik reaksiyonu sonucunda oluşur. Endüstride çözücü, antifiriz ve yakıt gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda biyodizel üretiminde kullanılmaktadır.

Kloroform ise CH_3Cl formülü ile gösterilen, aynı zamanda triklorometan diye de adlandırılan ağır, renksiz, tatlı kokulu ve yanıcı olmayan bir sıvıdır. CAS numarası 67-66-3'tür. Sudaki organik maddelerin klorla reaksiyonu sonucu oluşur. Ayrıca metanın klorlaştırılmasıyla da endüstriyel olarak elde edilir. Geçmişte anestezik etkisinden dolayı kullanılmış olsa da günümüzde bu amaçla kullanılmamaktadır. Kloroformun günümüzdeki başlıca kullanım alanı, teflon eldesinde tetrafloroetilen için ön ham madde olan klorodiflorometan üretimidir. Montreal protokolü öncesinde R-22 adı altında soğutucu olarak da kullanılmaktaydı. Reaktif olmaması ve birçok organik sıvı ile karışması nedeniyle laboratuvarlarda etkili bir çözücü olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca ilaç endüstrisinde çözücü olarak ve tarım ilaçları üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 3.1'de metanol ve kloroform kimyasallarının molekül yapıları ve 3 boyutlu görünimleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Kimyasalların molekül yapıları A) metanol, B) kloroform.

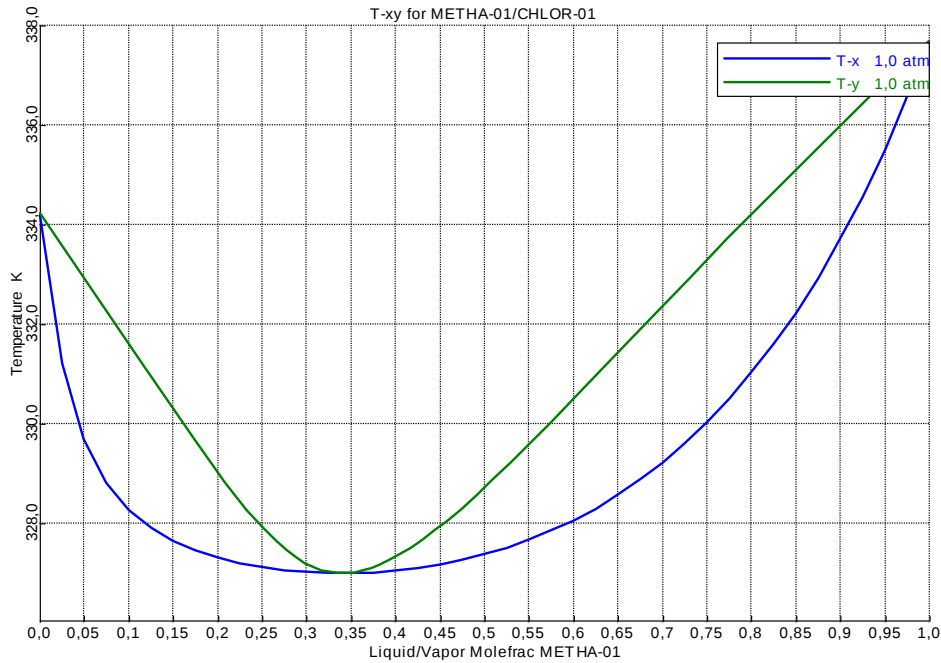
Çizelge 3.1’de ise bu kimyasalların özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Metanol ve kloroform özellikleri.

	Metanol	Kloroform
Molekül Formülü	CH ₃ OH	CH ₃ Cl
Molekül Ağırlığı	32,04 g/mol	119,38 g/mol
Görünüşü	renksiz sıvı	renksiz sıvı
Yoğunluğu	0,7918 g/cm ³	1,483 g/cm ³
Erime Noktası	-97,6 °C / 176 K	-63,5 °C / 210 K
Kaynama Noktası	64,7 °C / 338 K	61,2 °C / 334 K

Kloroform/metanol karışımı ise biyolojik kaynaklardan biyoaktif maddenin ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılmaktadır [23-25]. Bu ikili karışım, ilaç ve biyoteknoloji endüstrilerinin organik atığıdır.

Şekil 3.2’de verilen kloroform/metanol karışımının 1 atm’de çizdirilen T-xy grafiğine göre, karışımın yaklaşık olarak 327 K’de ve 0,34 metanol mol fraksiyonunda azeotrop oluşturduğu görülmektedir. Bu azeotrop minimum kaynamalı (pozitif) ve homojen sınıflandırmasına girmektedir.

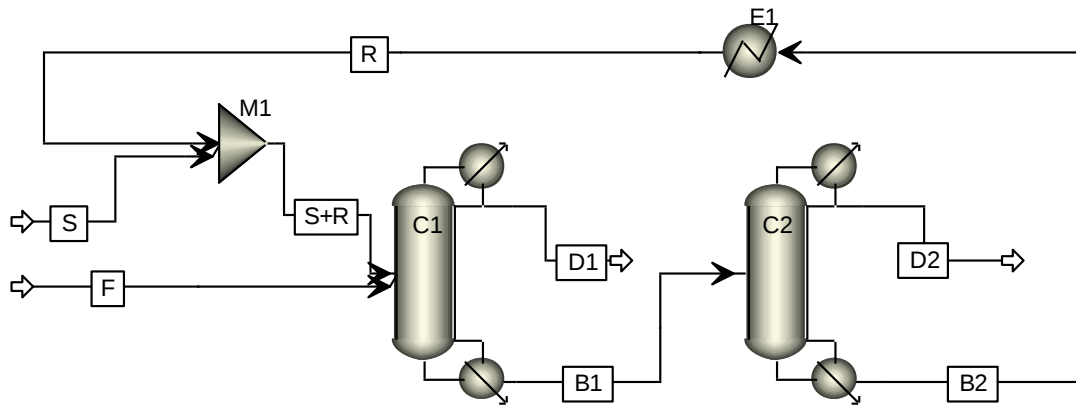


Şekil 3.2 : Kloroform/metanol ikili karışımının 1 atm’de T-xy grafiği

Azeotrop oluşturan bu ikili karışımın klasik distilasyon kolonları ile ayrılması mümkün değildir. Bu amaçla, bu ikili azeotropik karışımı ayırmak için ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemleri kullanılacaktır. Bu çalışmada %50 kloroform - %50 metanol içeren ikili karışım 100 kmol/h debi ile sisteme beslenmektedir. Belirtilen yöntemlerde %99,5 saflıkta ürünler elde edilmesi için tasarımlar yapılmıştır.

3.1 Ekstraktif Distilasyon Yöntemi

300 K sıcaklığındaki ikili karışım ve yeterli oranda çözücü ekstraktif distilasyon kolonuna beslenir. Çözücünün besleme sıcaklığı, ekstraktif kolonun tepe sıcaklığından 5-10°C daha düşük olmalıdır [26]. Çözücünün varlığı ile relatif uçuculuklar değişir ve üst akımdan hafif bileşen olan kloroform %99,5 saflıkta elde edilirken; alt akımdan çıkan çözücü ve ağır bileşen metanol karışımı çözücü geri kazanım kolonuna beslenir. Bu kolonda ise %99.5 saflıkta metanol üst akımdan elde edilirken; alt akımdan elde edilen çözücü bir ısı değiştiriciden geçirilerek ekstraktif distilasyon kolonuna geri beslenir. Baş ürünlerle birlikte kaçan çözücü kayıplarını telafi etmek için sisteme bir taze çözücü akımı da eklenir. Ekstraktif distilasyon yönteminin ASPEN simulasyon programıyla çizilen proses akım şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 : Ekstraktif distilasyon proses akım şeması.

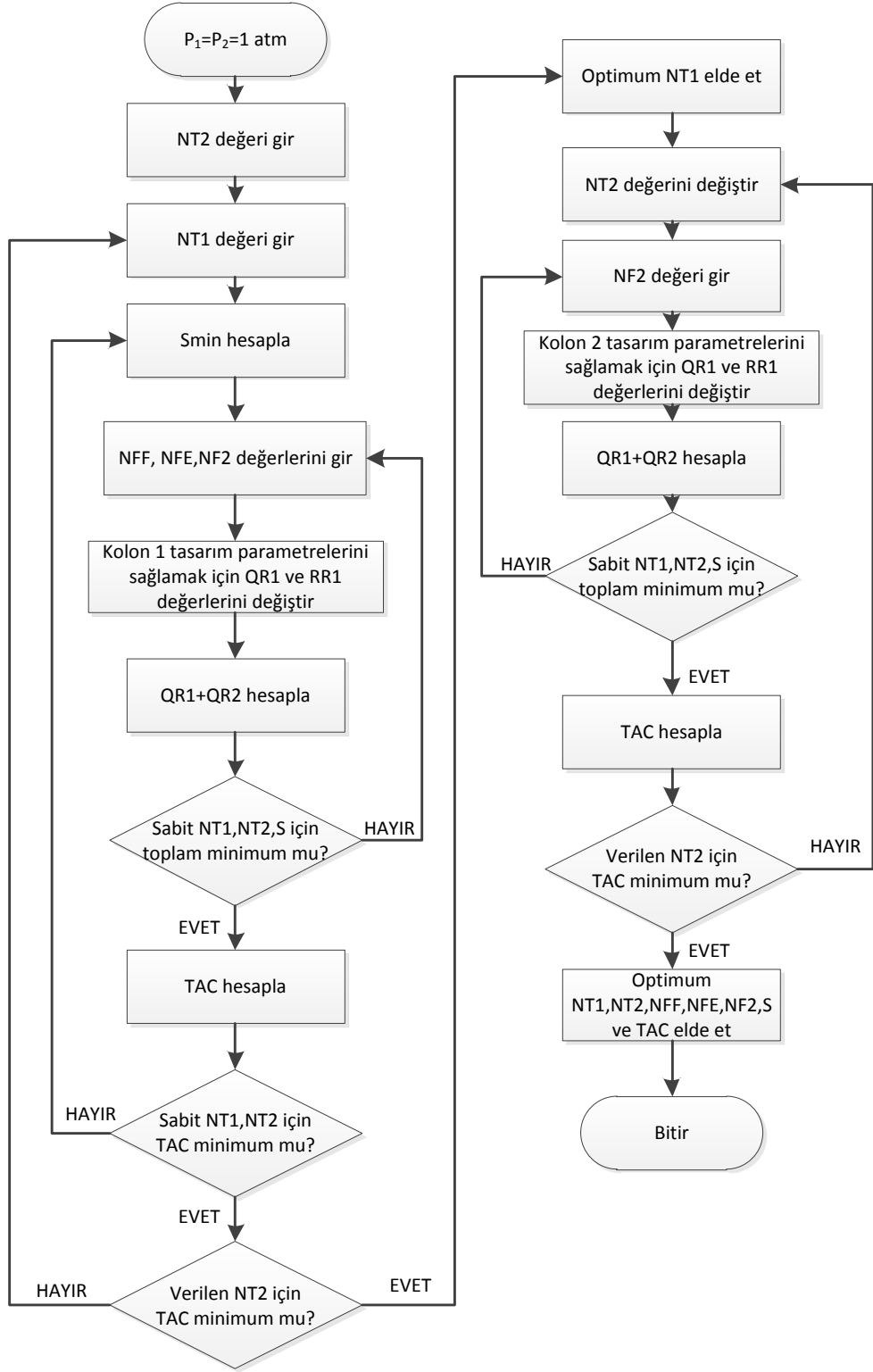
Ekstraktif distilasyon yöntemi kullanılarak istenilen saflıkta ürün eldesini sağlayan optimum tasarımın bulunması için öncelikle tasarım parametreleri ve optimizasyon değişkenleri belirlenmelidir. Bunlar belirlenirken tasarım serbestlik derecesinden

faaydalanılır. Kolonların tasarımı serbestlik derecesi 2'dir. Çözücü geri kazanım kolonunda bu serbestlik dereceleri için; üst akımdaki ürün saflığı spesifikasyon olarak belirlemiş ve alt akımdan çıkan çözücünün 10 ppm safsızlık içerdiği kabul edilmiştir. Ekstraktif kolonda ise sadece üst akımdaki ürün saflığı spesifikasyon olarak bilinmektedir. İlk kolonun alt akımından çıkan metanolün tamamının ikinci kolonun üst akımında bulunduğu kabul edilerek bileşen dengesi yardımıyla alt akımdaki metanol kütleli bileşimi hesaplanmış ve diğer serbestlik derecesi olarak tanımlanmıştır. Böylelikle, besleme akımının bileşimi, besleme debisi, kolon basınçları tasarımı parametreleri; ürün saflıkları ise spesifikasyonlar olarak belirlenmiştir. Optimizasyon değişkenleri ise toplam raf sayıları, besleme raflarının yerleri ve çözücü debisidir. Tasarım parametreleri ve spesifikasyonları sağlamak için ASPEN'in "design spec-vary" fonksiyonundan faydalanılmıştır. İlk kolonda, alt akımdaki metanol bileşimi tasarımı parametresi olarak belirlenip, reboyer ısı yükü değiştirilerek istenilen saflıkta ürün spesifikasyonunu sağlayan minimum çözücü debisi hesaplanmıştır. Ardından Wang ve arkadaşlarının önerdiği iteratif optimizasyon prosedürü uygulanmıştır [14].

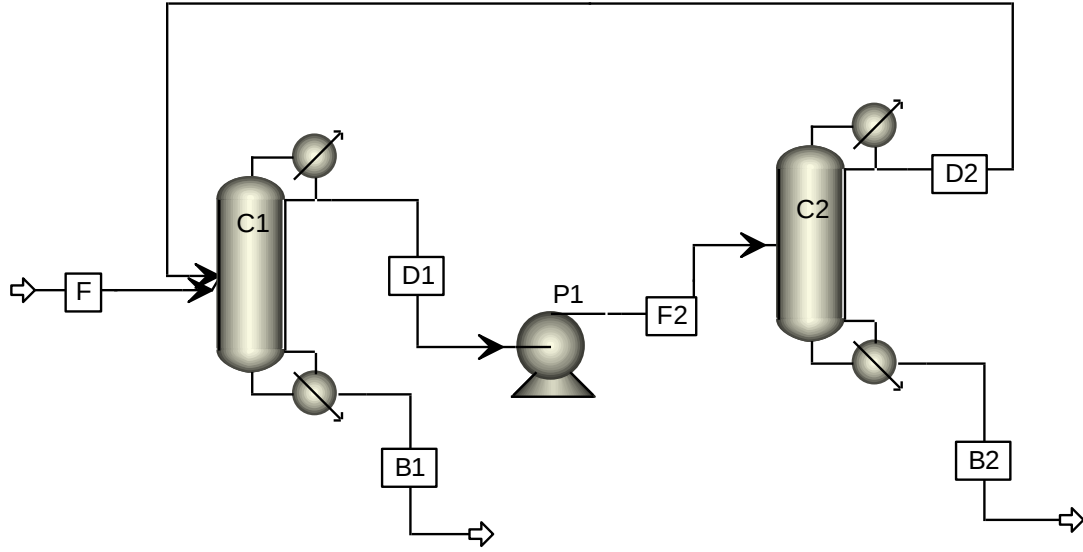
Toplam yıllık maliyetin minimize edilmesini hedefleyen bu prosedürde ekstraktif kolonun optimum tasarımını bulmak için; kolon basınçları belirlendikten sonra iç döngüde taze besleme ile çözücünün besleme raflarının yerleri, orta döngüde çözücü debisi ve dış döngüde de birinci kolonun raf sayısı iteratif olarak değiştirilir. Çözücü geri kazanım kolonunda ise iç döngüde besleme rafının yeri, dış döngüde de ikinci kolonun toplam raf sayısı iteratif olarak değiştirilir ve minimum toplam yıllık maliyeti veren tasarımı belirlenir. Bu prosedürün algoritması Şekil 3.4'te verilmiştir.

3.2 Basınç Değiştirmeli Distilasyon Yöntemi

Basınç değiştirmeli distilasyon yönteminin ASPEN simulatöründe çizilen proses akım şeması Şekil 3.5'te verilmiştir. 300 K sıcaklığındaki kloroform/metanol karışımı düşük basınçta çalışan ilk kolona beslenir. Bu kolonun alt akımından %99,5 saflıkta metanol elde edilirken, üst akımından bu basınçtaki azeotrop noktasına %2 mol uzaklıkta olan ikili karışım alınıp yüksek basınçta çalışan ikinci kolona beslenir. İkinci kolonun alt akımından ise %99,5 saflıkta kloroform elde edilir, üst akımdan da bu basınçtaki azeotrop noktasına %2 mol uzaklıkta olan ikili karışım alınıp düşük basınçta çalışan kolona geri beslenir.



Şekil 3.4 : Ekstraktif distilasyon presesinin iteratif optimizasyonu için algoritma.



Şekil 3.5 : Basınç değıştirmeli distilasyon proses akım şeması.

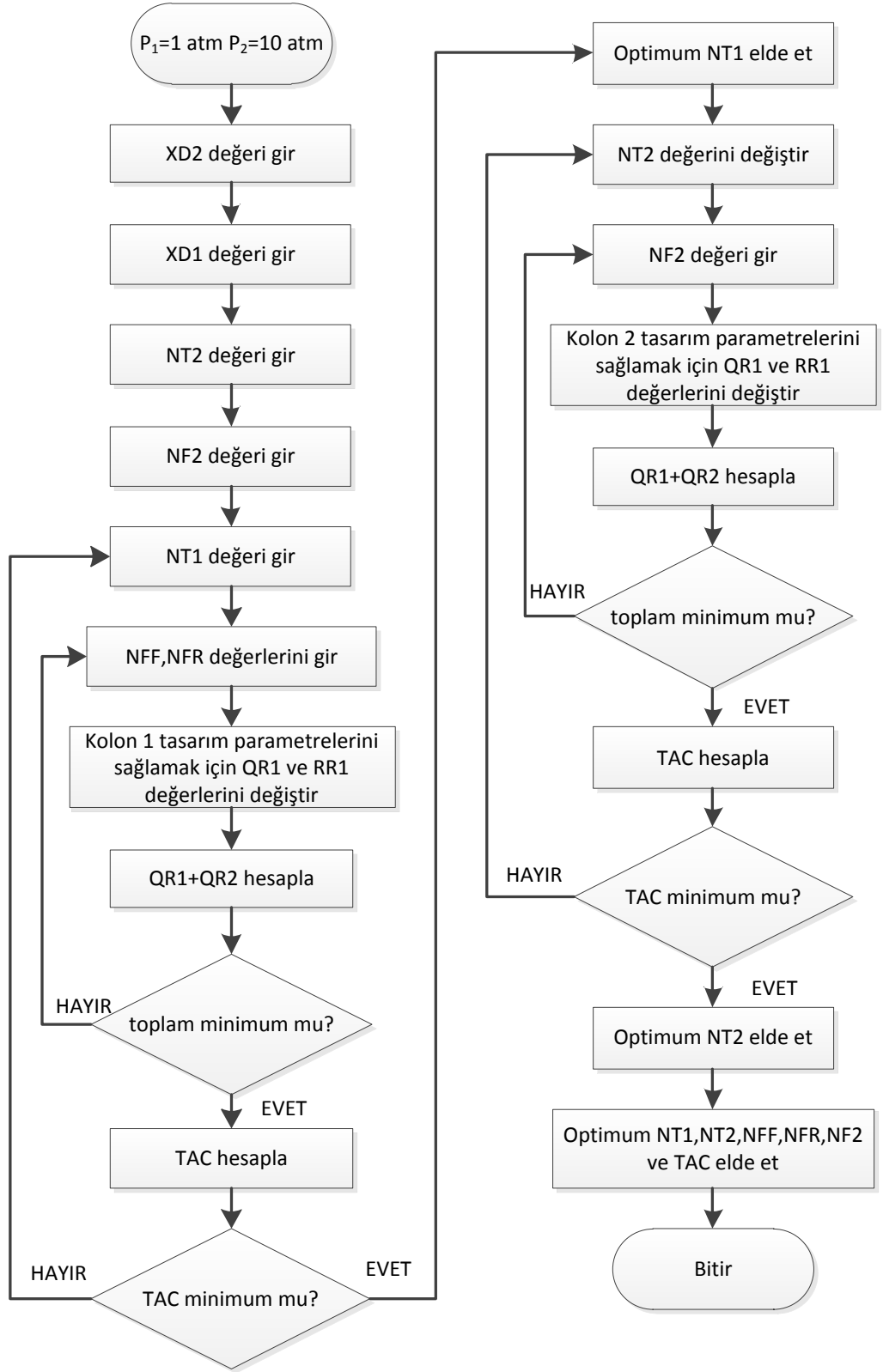
Besleme akımının bileşimi, besleme debisi ve kolon basınçları tasarım parametreleri, ürün saflıkları ise spesifikasyon olarak belirlenmiştir. Optimizasyon değışkenleri ise kolonların toplam raf sayıları ve besleme raflarının yerleridir. Basınç değıştirmeli distilasyon yönteminde optimum tasarımı elde etmek için ekstraktif distilasyonda kullanılan prosedüre benzeyen toplam yıllık maliyeti minimize edecek bir algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritma Şekil 3.6’da gösterilmektedir.

3.3 Boyutlandırma ve Ekonomik Analiz

Yapılan optimizasyon işlemi toplam yıllık maliyet (TAC) hesabına dayanmaktadır. Prosesin toplam yıllık maliyeti temel olarak yatırım ve işletme maliyetlerinden oluşur. TAC hesabı, Eşitlik 3.1’de görüldüğü gibi, ana yatırım maliyetinin geri kazanım süresine oranı ile enerji maliyetinin toplamına eşittir [27].

$$TAC \left(\frac{\$}{\text{yıl}} \right) = \text{enerji maliyeti} (\$) + \frac{\text{yatırım maliyeti}}{\beta} \quad (3.1)$$

Hesaplamalarda kullanılacak olan ekonomik değışkenler ve ekipman boyutları Çizelge 3.2’de verilmiştir [28].



Şekil 3.6 : Basınç değıştirmeli distilasyon prosesinin iteratif optimizasyonu için algoritma.

Çizelge 3.2 : Boyutlandırma ve ekonomik analiz değerleri.

Parametre	Birim	Değer
Reboyler		
Isı transfer katsayısı, U_R	$\text{kJ}/(\text{s.K.m}^2)$	0.568
Kondenser		
Isı transfer katsayısı, U_C	$\text{kJ}/(\text{s.K.m}^2)$	0.852
Enerji maliyeti	$\$/10^6 \text{ kJ}$	4.7
Yatırım süresi, β	yıl	3

Sıcaklık farkı reboylerde 34,8 K olarak, kondenserde ise soğutma suyu kullanılması için tepe sıcaklığından 310 K çıkartılarak hesaplanıp ilgili denklemlerde kullanılmıştır [19].

Distilasyon kolonu ve ekipmanlarının yatırım maliyeti için kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir [13,26].

$$\text{Kolon maliyeti} = \frac{M\&S}{280} (101,9D^{1,066}L^{0,082}F_c) \quad (3.2)$$

$$\text{Isı değiştirici maliyeti} = \frac{M\&S}{280} (101,3A^{0,65}F_c) \quad (3.3)$$

Gereken katsayılar yerlerine koyulup, düzenlemeler yapıldıktan sonra 3.2 ve 3.3 denklemleri sırasıyla 3.4 ve 3.5 haline gelir.

$$\text{Kolon maliyeti} = 17640 D_c^{1,066} L_c^{0,082} \quad (3.4)$$

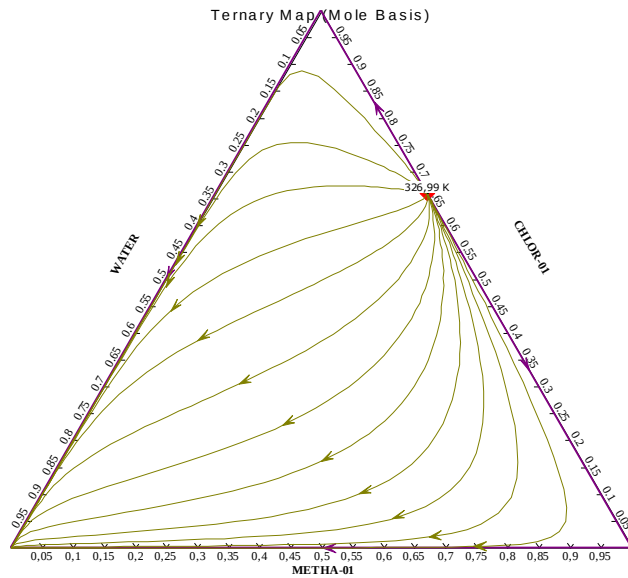
$$\text{Isı değiştirici maliyeti} = 7296 A_R^{0,65} + A_C^{0,65} \quad (3.5)$$

Hesaplamalar yapılırken distilasyon kolonunun çap (D_c) ve uzunluk (L_c) değerleri ASPEN programındaki tasarım sonuçlarından elde edilmiştir. MATLAB ile yazılan bir program yardımıyla ekonomik hesaplamalar yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Ekstraktif Distilasyon Sonuçları

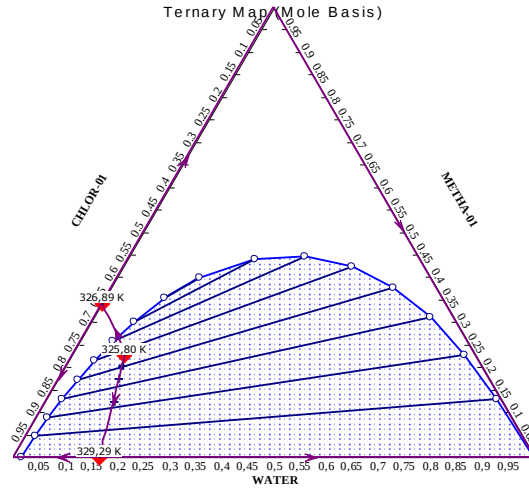
Ekstaktif distilasyon yönteminde yapılması gereken ilk iş, ikili azeotropik karışımı ayırmayı sağlayacak çözücünün seçimidir. Langston ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; azeotrop oluşturan aseton-metanol, metil asetat-metanol ve metanol-kloroform ikili sistemlerinin ekstraktif distilasyon ile ayrılması işleminde çözücü olarak su kullanmayı önermişlerdir [16]. Bu çalışmada termodinamik model olarak Wilson kullanıldığında suyun her üç sistem için de uygun bir çözücü olduğu söylenmektedir. Şekil 4.1’de verilen üçgen diyagramda da görüldüğü gibi önerilen termodinamik model kullanıldığında ASPEN programıyla sadece kloroform/metanol arasında ikili bir homojen minimum kaynamalı azeotrop bulunmaktadır.



Şekil 4.1 : Kloroform/metanol/su üçlü sistemi için üçgen diyagram (Wilson).

Hilal ve arkadaşları ile Kaam ve arkadaşları ise yaptıkları deneysel çalışmalarda kloroform/metanol/su üçlü sisteminin bir heterojen azeotrop oluşturduğunu söylemektedirler [2,29,30]. Buna göre, termodinamik model olarak NRTL kullanıldığı durumda kloroform/metanol ikili azeotropu yanında sistemde kloroform/su ikili azeotropu ve kloroform/metanol/su üçlü azeotropu da bulunduğu

görülmektedir. NRTL termodinamik modeli ile bu üçlü sistem için 1 atm basınçta elde edilen üçgen diyagram Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu diyagramda distilasyon sınırları görülmektedir. Kloroform/metanol ikilisinin oluşturduğu azeotropun yanında, kloroform/su ikilisi ve kloroform/metanol/su üçlüsünün de ayrıca azeotrop oluşturduğu görülmektedir.



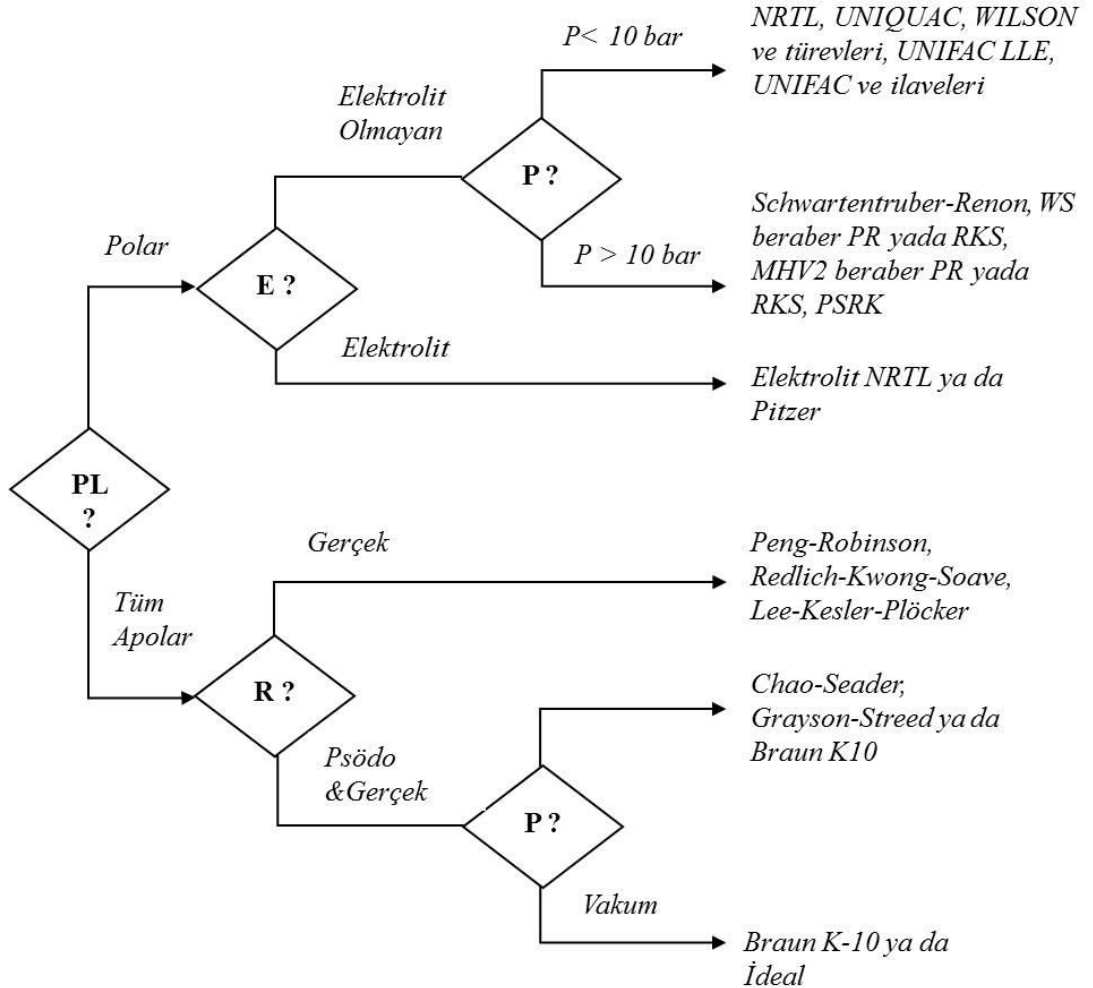
Şekil 4.2 : Kloroform/metanol/su üçlü sistemi için üçgen diyagram (NRTL).

Çizelge 4.1 : Kloroform(A)/metanol(B) için çözücü adayları [2].

Çözücü (S)	T _B (°C)	γ_A^∞	γ_B^∞	$\gamma_A^\infty/\gamma_B^\infty$	Reddedilme Nedeni
Kloroform(A)	61,1	2,26	-	0,19	
Metanol(B)	64,5	-	11,77		
Asetik Asit	118,0	1,85	0,99	1,87	Toksik
Allil Alkol	96,9	1,22	0,99	1,23	Toksik, Kirletici
1-Propanol	97,4	1,61	1,07	1,5	-
1-Butanol	117,8	1,52	1,15	1,32	-
2-Methyl-1-Propanol	107,6	1,52	1,15	1,32	-
2-Butanol	99,5	1,48	1,19	1,24	-
Su	100,0	665,03	1,67	398,22	Azotrop oluşturma
n-Butyl Acetate	126,5	0,41	3,74	0,11	-
Furfural	161,4	1,07	2,56	0,42	Toksik, Kirletici
Pyridine	115,2	0,43	0,83	0,52	Kirletici
Nitrobenzene	210,6	0,14	2,54	0,05	Toksik, Kirletici
4-Methyl-2-Pentanone	116,7	0,43	2,42	0,18	Kirletici
1,4 Dioxane	101,3	0,23	1,80	0,13	Toksik, Kirletici

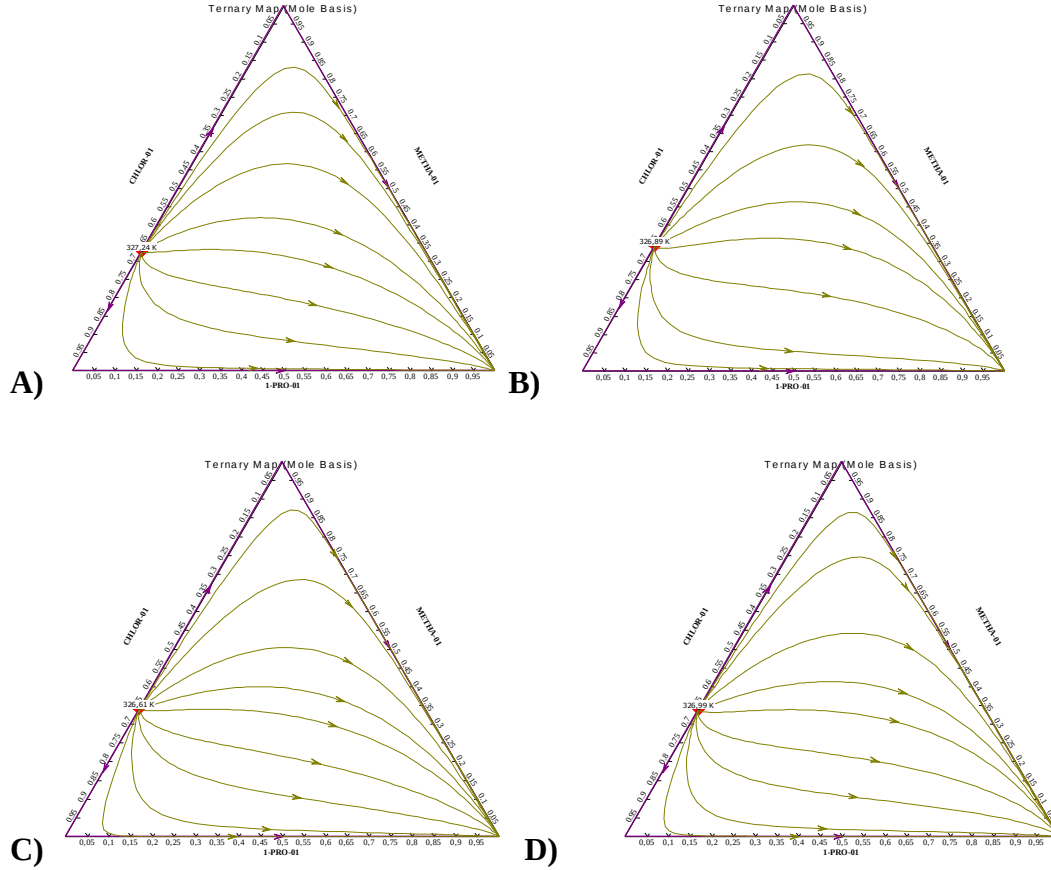
Azeotrop oluşturması nedeniyle sudan farklı bir çözücü aramak tercih edilmiştir. Kloroform/metanol ikili karışımı için uygun çözücü adayları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Relatif uçuculukların oranının, bir başka deyişle sonsuz seyreltme aktivite katsayılarının oranının yüksek olması daha kolay ayırma sağladığı için çözücü seçilirken bu kriter göz önüne alınmıştır. Bu adaylardan, sonsuz seyreltme aktivite katsayılarının oranının yüksek olduğu, orjinal bileşenlerle azotrop oluşturmayan, toksik ve kirletici etkisi olmayan uygun çözücü olarak 1-propanol seçilmiştir.

Kloroform/metanol/1-propanol üçlü sistemi için literatürde önerilen bir termodinamik modele rastlanmamıştır. Bunun için şekil 4.3’te verilen termodinamik model seçimi ağacından faydalanılarak uygun termodinamik model seçilmiştir.



şekil 4.3 : Termodinamik model seçim ağacı.

Buna göre, kullanılan polar sistem elektrolit olmadığından ve 10 bar basıncın altında çalışılacağından NRTL, UNIQUAC, WILSON ve UNIFAC modelleri önerilmektedir. Şekil 4.4'te bu üçlü sistem için NRTL, UNIQUAC, UNIFAC ve WILSON termodinamik modelleri kullanılarak 1 atm basınçta çizdirilmiş üçgen diyagramları verilmiştir.



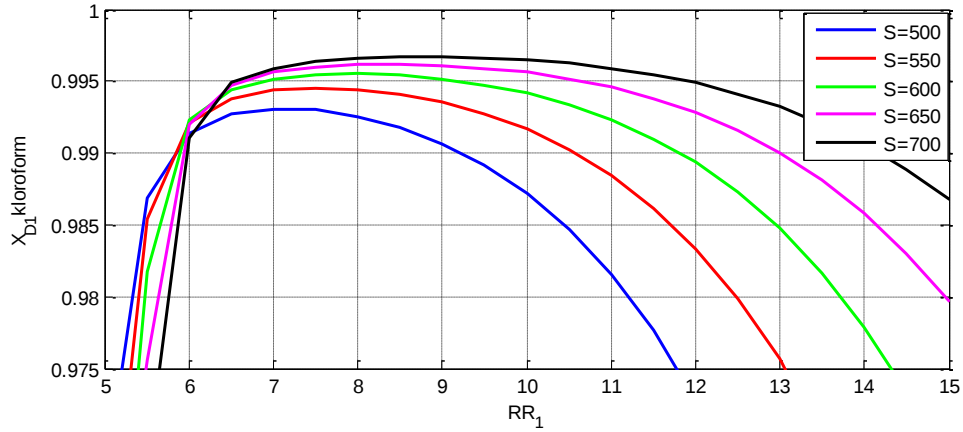
Şekil 4.4 : Farklı termodinamik model için kloroform/metanol üçgen diyagramları

A) NRTL B) UNIQUAC C) UNIFAC D) WILSON modelleri.

Elde edilen üçgen diyagramlardan da görüldüğü gibi azeotropik nokta değerlerinde farklılık yoktur. Bunun için Hilal ve arkadaşları ile Kaam ve arkadaşları gibi termodinamik model olarak NRTL kullanılmasına karar verilmiştir. Şekil 4.4A'da distilasyon sınırları ile birlikte; sadece Kloroform/metanol ikilisi arasında 326,89 K'de 0,6601 kloroform bileşiminde azeotrop olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada verilen algoritmaya göre dış döngüde ekstraktif kolonun toplam raf sayısı değiştirilmiştir. Bu değişim her bir tasarım için ayrı ayrı minimum çözücü debisi hesaplanmasını gerektirmiştir. Bunun için, ekstraktif kolonun alt akımından alınmak istenen metanol bileşimi tüm sistem için kurulan metanol bileşen dengesinden hesaplanmıştır. Reboyer ısı yükü değiştirilerek bu değer sağlanmıştır.

Riflaks oranı değiştirildiğinde istenilen kloroform saflığı olan %99,5 değerine ulaşmak için gerekli minimum çözücü debisi belirlenmiştir. Şekil 4.5'te tasarımlardan biri -ekstraktif kolon toplam raf sayısı 85, taze besleme rafı 60, çözücü besleme rafı 15- için riflaks oranı ve solvent debisinin kloroform saflığına etkisini gösteren grafik verilmiştir. %99.5 kloroform saflığına ulaşmayı sağlayan minimum çözücü debisinin 600 kmol/h olduğu görülmektedir.

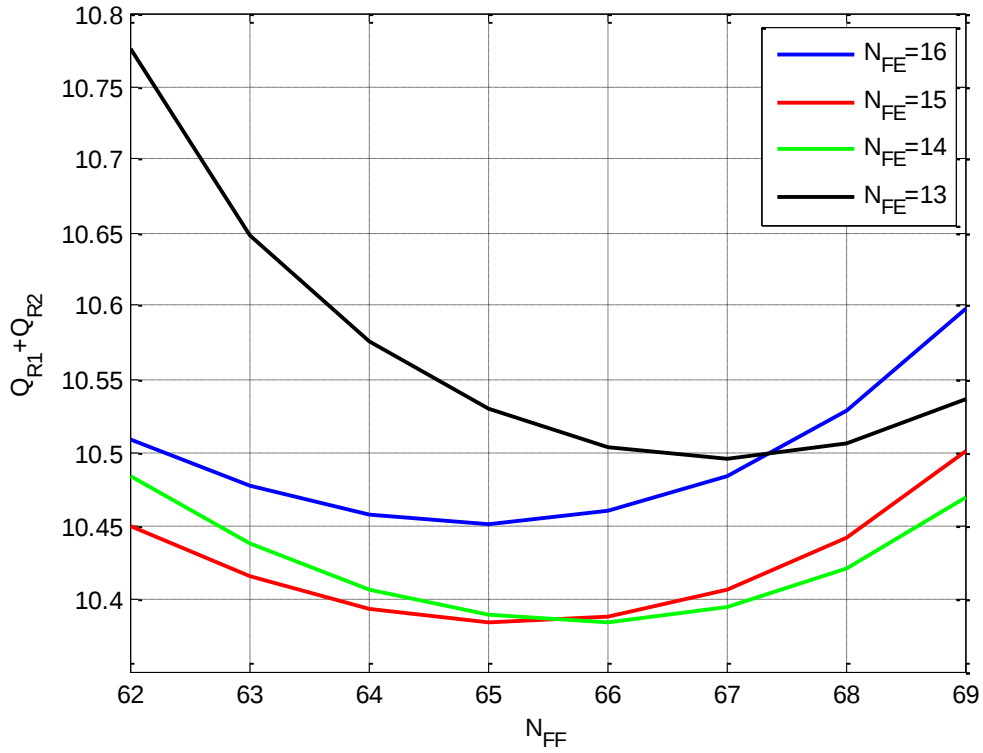


Şekil 4.5 : Riflaks oranı ve çözücü debisinin kloroform saflığına etkisi.

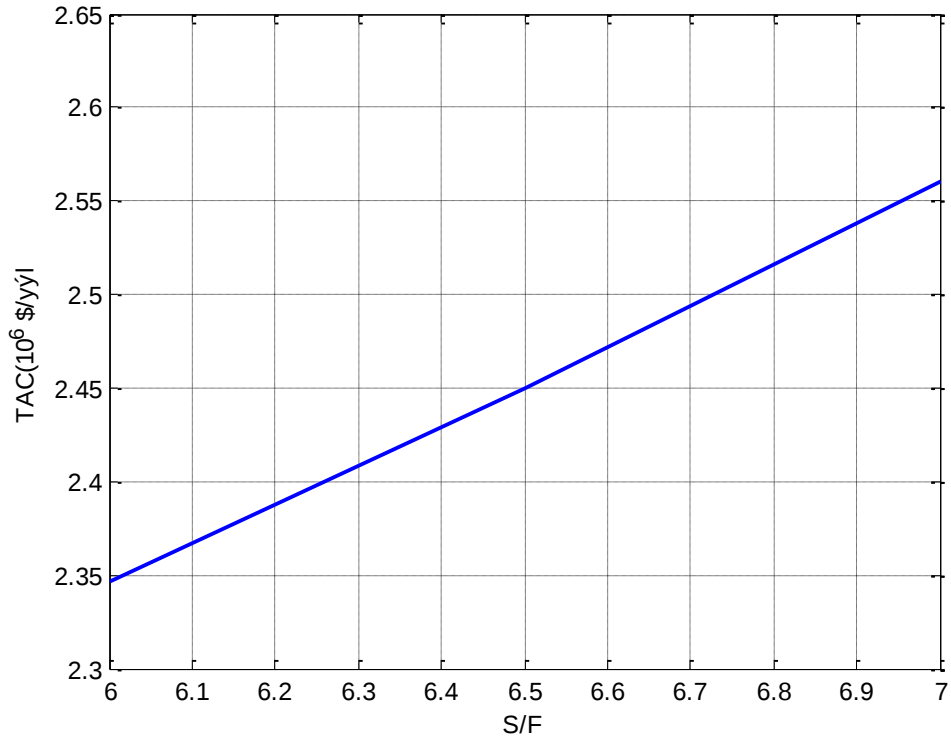
Ekstraktif kolonun optimum tasarımını elde ederken, iç döngüde besleme raflarının yerleri ayrı ayrı değiştirilmiş ve toplam reboyer ısı yükü minimize edilmek istenmiştir. Şekil 4.6'da $N_{T1}=85$, $S=600$, $N_{T2}=40$, $N_{F2}=14$ olan tasarım için taze besleme ve çözücü besleme raflarının yerlerinin toplam reboyer ısı yüküne etkisi gösterilmiştir. Minimum ısı yük toplamı $N_{FF}=65$, $N_{FE}=15$ durumunda elde edilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi sabit bir çözücü besleme rafı yeri için taze besleme rafının yerinin bir minimumu vardır. Sabit taze besleme rafı değeri için bakıldığında çözücü beslemesi yukarıdan yapıldıkça, reboyer ısı yükünün arttığı görülmektedir. Çözücü yukarıdan beslendikçe riflaks ile karşılaşmaları durumunda çözücünün seyrelmesine neden olur ve etkisi azalır, böylelikle daha fazla reboyer ısı yükü gerekir. Çözücü aşağıdan beslendikçe de kolon içinde çözücü ve bileşenlerin karşılaşmaları azalacağı için reboyer ısı yükü artar.

Kullanılan algoritmada orta döngüde çözücü debisi değiştirilerek toplam yıllık maliyet minimize edilmiştir. Çözücü debisi arttığında ayırma kolaylaşıp enerji maliyeti düşer fakat kolon boyutları artacağı için yatırım maliyeti fazlasıyla artar ve toplam yıllık maliyet de artmış olur. Minimum çözücü debisinin 600 kmol/h olarak hesaplandığı bir tasarım ($N_{T1}=85$, $N_{T2}=40$, $N_{F2}=14$) için çözücü debisinin toplam

yıllık maliyete etkisi Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Maliyetin minimum değerinin çözücü debisinin de minimum olduğu durum olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6 : Besleme raflarının yerinin toplam reboyer ısı yüküne etkisi.



Şekil 4.7 : Çözücü debisinin toplam yıllık maliyete etkisi.

Ekstraktif kolon tasarımında kullanılan algoritmanın dış döngüsünde toplam raf sayısı değiştirilerek toplam yıllık maliyetin minimum olduğu optimum tasarım aranmıştır. Çizelge 4.2’de raf sayısındaki değişimin etkisi gösterilmiştir. Bu tabloda çözücü debisi ve besleme raflarının yeri o tasarıma ait bulunan optimum değerler olarak verilmiştir. Raf sayısı arttıkça enerji maliyeti sürekli düşerken; yatırım maliyeti bir yere kadar azalmış daha sonra artış göstermiştir. Bunun sebebi raf sayısı arttıkça kolon çapının azalmasıdır. Fakat raf sayısı arttıkça çap ne kadar azalsa da, bu azalış kolonun uzunluğundan dolayı gelen maliyetten düşük kalır ve bir yerden sonra yeniden yatırım maliyeti artışa geçer. Raf sayısı arttıkça bir yerden sonra gereken minimum çözücü debisinin sabit kaldığı, kolon çapının ise azaldığı görülmektedir. Optimum değer tasarım5’te toplam raf sayısı 90 olduğu durumda toplam yıllık maliyet 2346,30 10³\$/yıl iken bulunmuştur.

Çizelge 4.2 : Ekstraktif kolon tasarım sonuçları.

	N _{T1}	S (opt) kmol/h	N _{FE} (opt)	N _{FF} (opt)	D ₁ m	Q _{R1} MW	Q _{C1} MW	C _E 10 ³ \$/yıl	C _C 10 ³ \$/yıl	TAC 10 ³ \$/yıl
tas1	70	800	15	52	2,31	6,7	3,85	1959,8	923,4	2883,20
tas2	75	700	15	56	2,17	5,96	3,47	1737,4	876,0	2613,40
tas3	80	650	16	60	2,07	5,51	3,19	1618,4	854,6	2473,00
tas4	85	600	15	65	2,01	5,21	3,07	1524,8	841,3	2366,00
tas5	90	600	16	68	1,98	5,07	2,93	1508,2	848,0	2346,30
tas6	95	600	15	73	1,97	5,02	2,88	1493,9	858,8	2352,90

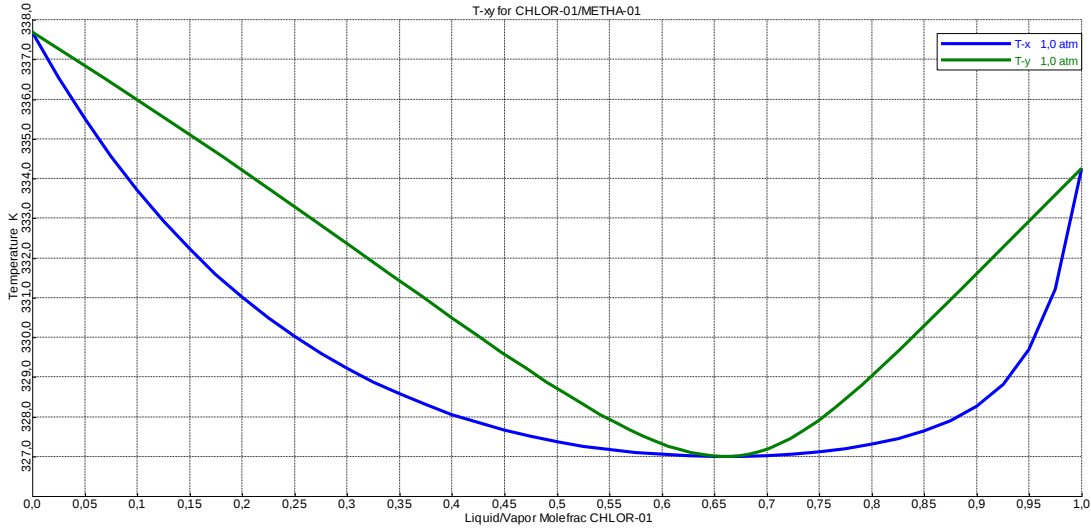
Çözücü geri kazanım kolonu değişkenleri (N_{T2} ve N_{F2}) sabit tutulup, ekstraktif kolonun optimum tasarımı N_{T1}=90, S=600 kmol/h, N_{FE}=16, N_{FF}=68 olacak şekilde belirlendikten sonra çözücü geri kazanım kolonunun optimum tasarımı elde edilmiştir. Bunun için besleme rafının yeri değiştirilip toplam reboyer ısı yükü minimize edilmiş ve ardından toplam raf sayısı değiştirilerek toplam yıllık maliyetin minimum olduğu durum optimum tasarım olarak seçilmiştir. Çizelge 4.3’te çözücü geri kazanım kolonunun iteratif yöntemle elde edilen sonuçları verilmiştir. Raf sayısı arttıkça kolon çapı azalmaktadır. Çap azaldıkça yatırım maliyeti düşer fakat kolon yüksekliğinin artmasıyla yatırım maliyeti bir yerden sonra artar ve optimum değere sahip olur. Raf sayısı arttıkça ayırma kolaylaşacağından enerji maliyeti düşer. 2217,43 10³\$/yıl ile minimum toplam yıllık maliyete sahip olan optimum tasarım beslemenin 16. raftan yapıldığı toplam 66 raflı bir kolonla elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 : Çözücü geri kazanım kolonu tasarım sonuçları.

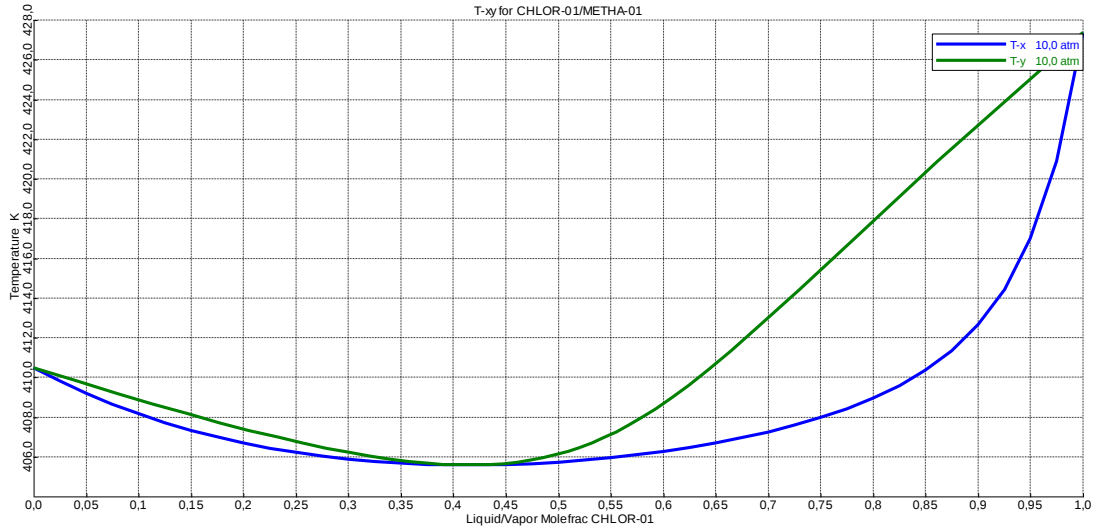
	N_{T2}	N_{F2} (opt)	D_2 m	Q_{R2} MW	Q_{C2} MW	C_E $10^3\$/yıl$	C_C $10^3\$/yıl$	TAC $10^3\$/yıl$
tas1	40	14	1,84	5,10	5,00	1508,2	848,8	2356,9
tas2	50	15	1,71	4,42	4,32	1406,9	868,6	2275,4
tas3	60	16	1,65	4,11	4,01	1360,8	864,6	2225,4
tas4	65	16	1,64	4,01	3,91	1345,9	873,1	2218,9
tas5	66	16	1,63	4,00	3,90	1342,9	874,6	2217,4
tas6	67	16	1,63	3,98	3,88	1340,9	876,9	2217,7
tas7	70	16	1,62	3,94	3,85	1336,3	882,6	2218,8

4.2 Basınç Değiştirmeli Distilasyon Sonuçları

Kloroform/metanol ikili karışımının T-xy grafikleri Şekil 4.7’de verilmiştir. 1 atm basınç altında, 326,99 K’de 0,6601 kloroform bileşiminde azeotrop olduğu Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.9’da ise 10 atm basınç altında, 405,58 K’de 0,4148 kloroform bileşiminde azeotrop olduğu görülmektedir. Düşük ve yüksek basınçlar altında azotrop bileşimindeki bu belirgin değişimden dolayı basınç değiştirmeli distilasyonun bu sistem için uygulanabilirliği görülmektedir.



Şekil 4.8 : Kloroform/metanol karışımının 1 atm basınçta T-xy grafiği.



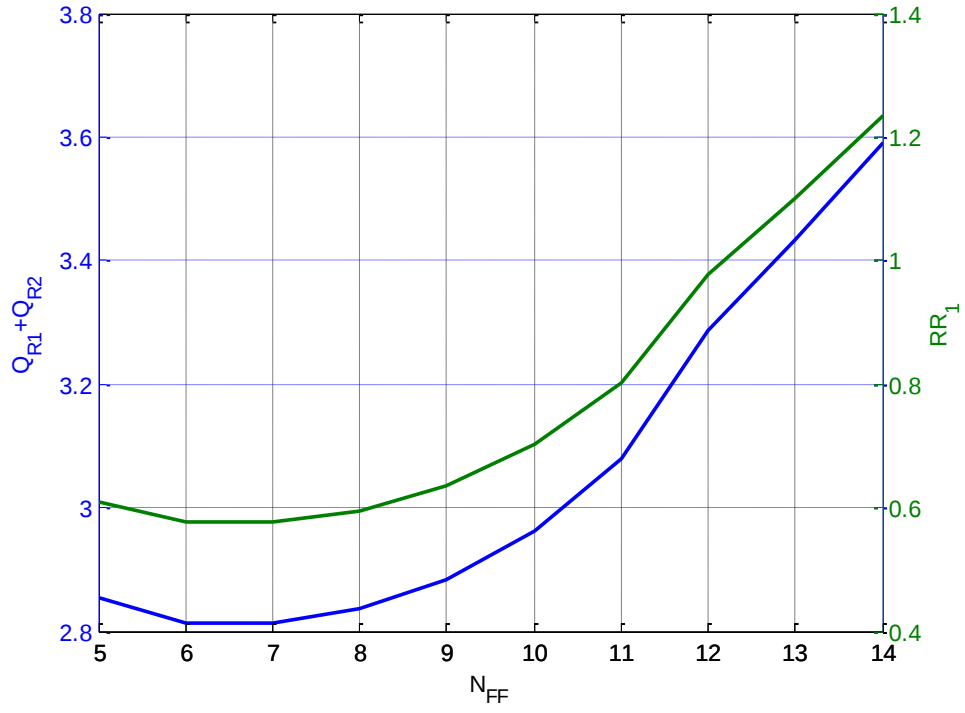
Şekil 4.9 : Kloroform/metanol karışımının 10 atm basınçta T-xy grafiği.

Tasarımlar yapılırken azeotropik bileşimlere %2 yakın bileşimlerde çalışılmıştır. 1atm’de çalışan kolonun tepesinden 0,64 bileşiminde; 10 atm’de çalışan kolonun tepesinden ise 0,43 kloroform içeren karışım alınmıştır.

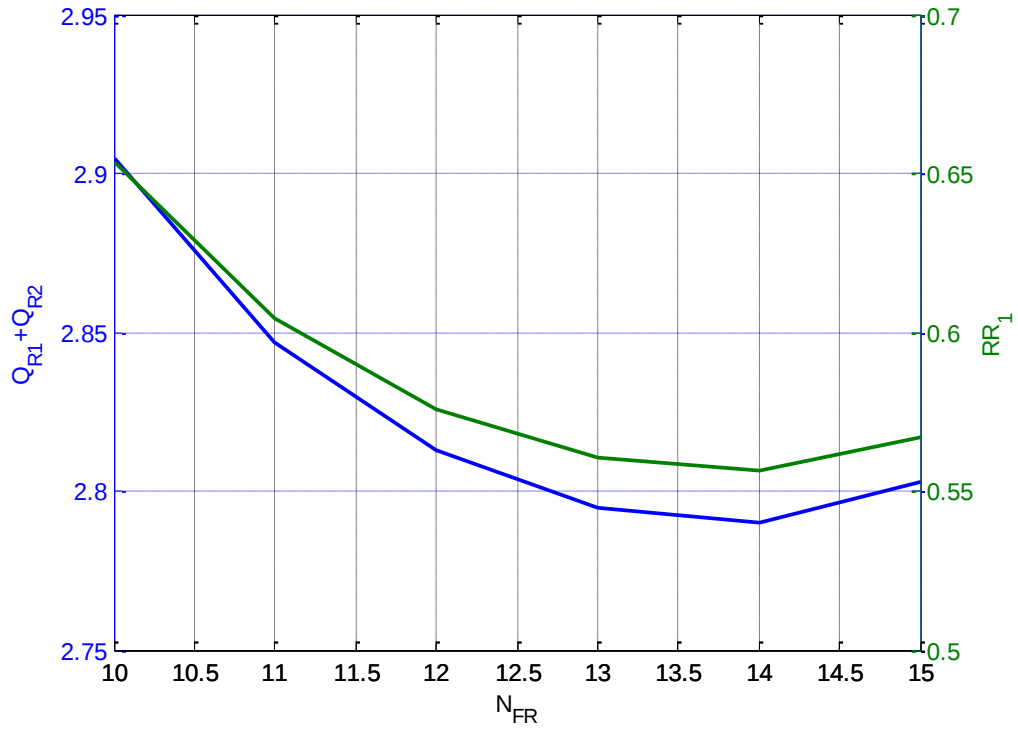
İlk kolon olan düşük basınçta çalışan kolonun (LPC) tasarımı yapılırken; basınç değiştirmeli distilasyon için verilen algoritmaya göre, distilat mol fraksiyonları ve yüksek basınç kolonunun (HPC) toplam raf sayısı sabit tutularak iç döngüde besleme raflarının yerleri değiştirilip reboyer ısı yükleri toplamının minimum olduğu değer seçilmiştir. Şekil 4.10’da $N_{T1}=20$, $N_R=12$, $N_{T2}=30$, $N_{F2}=15$ olduğu durum için taze besleme akımının yerinin toplam reboyer ısı yüküne ve birinci kolonun riflaks oranına etkisi gösterilmiştir. Taze besleme rafının yerinin reboyer ısı yükü ve riflaks oranına karşılık bir minimum değeri vardır.

Şekil 4.11’de ise $N_{T1}=20$, $N_{FF}=7$, $N_{T2}=30$, $N_{F2}=15$ olduğu durum için geri dönüş akımının yerinin toplam ısı yükü ve riflaks oranına etkisi gösterilmiştir.

Düşük basınç kolonunun (LPC) tasarımında kullanılan algorithmada dış döngünün toplam raf sayısı değiştirilip toplam yıllık maliyet minimize edilmiştir. Çizelge 4.4’te raf sayısının değişimin etkisi gösterilmiştir. Kolonun raf sayısı değiştiğinde o durum için optimum besleme raflarının yerleri her tasarım için tekrardan hesaplanmış ve tabloda optimum değerleri verilmiştir. Enerji maliyetinin raf sayısı arttıkça azaldığı ve yatırım maliyetlerinin ise arttığı görülmektedir. Raf sayısı arttıkça kolon çapındaki azalmanın getirdiği maliyetteki düşüş çok azdır ve raf sayısı arttıkça yatırım maliyeti artmaktadır. Buna göre optimum değer tasarım2’te toplam raf sayısı 24 olduğu durumda toplam yıllık maliyet 707,00 10^3 \$/yıl iken bulunmuştur.



Şekil 4.10 : Taze besleme akımının yerinin toplam ısı yükü ve riflaks oranına etkisi.



Şekil 4.11 : Geri dönüş akımının yerinin toplam ısı yükü ve riflaks oranına etkisi.

Çizelge 4.4 : LPC tasarım sonuçları.

	N _{T1}	N _{FR} (opt)	N _{FF} (opt)	D ₂ m	Q _{R2} MW	Q _{C2} MW	C _E 10 ³ \$/yıl	C _C 10 ³ \$/yıl	TAC 10 ³ \$/yıl
tasarım1	25	19	9	1,08	0,98	1,76	402,6	304,5	707,1
tasarım2	24	18	9	1,08	0,99	1,77	404,1	302,9	707,0
tasarım3	23	17	8	1,09	1,00	1,78	405,6	301,5	707,1
tasarım4	22	16	8	1,09	1,02	1,80	407,7	300,3	707,9
tasarım5	21	15	7	1,10	1,03	1,82	410,2	299,3	709,5
tasarım6	20	14	7	1,10	1,06	1,84	413,5	298,5	712,0
tasarım7	19	13	6	1,11	1,09	1,87	418,2	298,4	716,6

LPC tasarımı yapılırken sabit tutulan HPC toplam raf sayısı ve besleme rafının yeri incelenmiştir. Besleme rafının yeri değiştirilerek toplam reboyley ısı yükü minimize edilmiş ve ardından toplam raf sayısı değiştirilerek toplam yıllık maliyetin minimum olduğu durum optimum tasarım olarak seçilmiştir. Çizelge 4.5'te yüksek basınç kolonunun iteratif yöntemle elde edilen sonuçları verilmiştir. Toplam raf sayısının 25, besleme rafının 20 olduğu durumda optimum değer tasarım5'te, toplam yıllık maliyet ise 689,79 10³\$/yıl olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.5 : HPC tasarım sonuçları.

	N _{T2}	N _{F2} (opt)	D ₂ m	Q _{R2} MW	Q _{C2} MW	C _E 10 ³ \$/yıl	C _C 10 ³ \$/yıl	TAC 10 ³ \$/yıl
tasarım1	30	25	0,83	1,66	1,25	393,07	299,03	692,10
tasarım2	24	19	0,84	1,68	1,27	396,20	293,79	689,99
tasarım3	25	20	0,84	1,69	1,28	397,27	292,52	689,79
tasarım4	26	21	0,84	1,70	1,27	398,51	291,30	689,81
tasarım5	20	15	0,85	1,75	1,34	406,20	286,99	693,19

Kloroform/metanol ikili karışımının ekstraktif distilasyon ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemleri ile ayırması sağlandığında elde edilen optimum tasarımların toplam yıllık maliyetlerine bakılırsa; 689.79 10³\$/yıl ile basınç değiştirmeli distilasyonun, 2217.43 10³\$/yıl maliyetindeki ekstraktif distilasyona göre oldukça ekonomik olduğu görülmektedir. Çizelge 4.6' da ekstraktif ve basınç değiştirmeli distilasyon proseslerinin optimum tasarımlarının sonuçları verilmiştir.

4.2.1. Isı entegrasyonlu basınç değiştirmeli distilasyon

Bundan yaklaşık 70 yıl önce sıcak akımların soğuk akımlarla karşılaştırılarak ısı transferlerinin sağlanması fikriyle ortaya çıkan ısı entegrasyonu, günümüzde enerji

maliyetlerini düşürmek için özellikle distilasyon kolonu sistemlerinde sıkça kullanılmaktadır [32].

Çizelge 4.6 : Karşılaştırmalı tasarım sonuçları.

		Ekstraktif Distilasyon	Basınç Değiştirmeli Distilasyon
C ₁	N _T	90	24
	N _{FF}	68	9
	N _{FE} /N _{FR}	16	18
	D (m)	1,98	1,08
	Q _R (MW)	5,07	0,99
	Q _C (MW)	2,93	1,77
C ₂	N _T	66	25
	N _{F2}	16	20
	D (m)	1,63	0,84
	Q _R (MW)	4	1,69
	Q _C (MW)	3,9	1,28
TOPLAM	C _E (10 ³ \$/yıl)	1342,9	397,27
	C _C (10 ³ \$/yıl)	874,6	877,6
	TAC (10 ³ \$/yıl)	2217,4	689,79

Çalışılan sistemlerden basınç değiştirmeli distilasyonun ekstraktif distilasyona göre daha ekonomik olmasının ardından, basınç değiştirmeli sistemde optimum tasarım için ısı entegrasyonunun uygulanabilirliğine bakılmıştır. Yüksek basınç kolonunun tepe sıcaklığı (405,6 K) ile düşük basınç kolonunun reboyer sıcaklığı (337,4 K) karşılaştırıldığında bu sistem için tam ısı entegrasyonunun uygun olduğu görülmüştür. Bir başka deyişle, yüksek basınç kolonundan çıkan sıcak akım düşük basınç kolonunda reboyeri ısıtmada kullanılabilir böylece aynı zamanda kondensere de gerek kalmadan soğutulmuş olur. Isı entegrasyonlu basınç değiştirmeli distilasyon sisteminin proses akım şeması Şekil 4.12’de verilmiştir.

Tam ısı entegrasyonunu sağlayabilmek için ASPEN’in design spec/vary özelliği kullanılarak Fortran ile yazılan bir kod ile 4.1 denklemini sisteme uygulanmıştır. Böylelikle LPC’nin reboyer ısı yükü HPC’nin kondenser ısı yüküne eşitlenmiştir.

$$Q_{R1} = -Q_{C2} \quad (4.1)$$

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kloroform/metanol azeotropik karışımının ekstraktif ve basınç değiştirmeli distilasyon yöntemleri kullanılarak ayrılmasında ASPEN PLUS simulatöründen faydalanılmıştır. İteratif yöntemler kullanılarak optimum tasarımlar elde edilmiş ve toplam yıllık maliyet üzerinden ekonomik analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır.

Ekstraktif distilasyon sisteminde bu ikili karışım için 1-propanol uygun çözücü olarak seçilmiştir. Elde edilen optimum tasarımda $N_{T1}=90$, $N_{FF}=68$, $N_{FE}=16$, $N_{T2}=66$, $N_{F2}=16$ olarak bulunmuştur. Bu durumda enerji maliyeti $1342,9 \cdot 10^3$ \$/yıl, yatırım maliyeti $874,6 \cdot 10^3$ \$/yıl, toplam yıllık maliyet ise $2217,4 \cdot 10^3$ \$/yıl'dır.

Basınç değiştirmeli distilasyon sisteminde 1 ve 10 atm basınçlarda çalışan kolon sistemi uygun görülmüştür. Optimum tasarım değerleri $N_{T1}=24$, $N_{FF}=9$, $N_{FR}=18$, $N_{T2}=25$, $N_{F2}=20$ şeklinde bulunmuştur. Bu sistemde enerji maliyeti $397,27 \cdot 10^3$ \$/yıl, yatırım maliyeti $877,6 \cdot 10^3$ \$/yıl, toplam yıllık maliyet ise $689,79 \cdot 10^3$ \$/yıl'dır. Basınç değiştirmeli distilasyonun ekstraktif distilasyona göre daha ekonomik olduğu görülmüştür. Bunun üzerine basınç değiştirmeli sistemde ısı entegrasyonu uygulanıp maliyetlerin düşürülmesi hedeflenmiştir. Optimum tasarım için ısı entegrasyonu uygulandığında enerji maliyeti $354,2 \cdot 10^3$ \$/yıl, yatırım maliyeti $856,7 \cdot 10^3$ \$/yıl, toplam yıllık maliyet ise $635,9 \cdot 10^3$ \$/yıl'dır. Isı entegrasyonunun enerji maliyetini %10.8, yatırım maliyetini %2.4, toplam yıllık maliyeti ise %7,7 düşürerek daha ekonomik hale getirdiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Humphrey, J. L. & Seibert, A. F.**, (1992). New horizons in distillation. *Chemical Engineering*, **99**, 86-98.
- [2] **Kaam, R. V., Rodriguez-Donis, I. & Gerbaud, V.** (2008). Heterogeneous extractive batch distillation of chloroform-methanol-water: feasibility and experiments. *Chemical Engineering Science*, **63**, 78-94.
- [3] **Forbes, R. J.**, (1948). Short History of the Art of Distillation, E. J. Brill, Leiden.
- [4] **Kister, H. Z.**, (1992). Distillation Design, McGraw-Hill, New York.
- [5] **Luyben, W. L. & Chien, L.** (2010). Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [6] **Swietoslawski, W.** (1963). Azeotropy and Poly Azeotropy. Pergamon Press, Oxford.
- [7] **Malesinkski, W.** (1965). Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapor-Liquid Equilibrium. Interscience, New York.
- [8] **Hilmen, E. K.** (2000). Separation of azeotropic mixtures: tools for analysis and studies on batch distillation operation. Doktora tezi. Norwegian University of Science and Technology.
- [9] **Kiva, V. N., Hilmen, E. K. & Skogestad, S.** (2003). Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. *Chemical Engineering Science*, **58**, 1903-1953.
- [10] **Klein, A.** (2008). Azeotropic pressure swing distillation. Doktora tezi. Technischen Universität Berlin.
- [11] **Lei, Z. Chen, B. & Ding, Z.** (2005). Special Distillation Processes, Elsevier B.V., Amsterdam.
- [12] **Doherty, M. F. ve Malone, M. F.**, (2001). Conceptual Design of Distillation Systems. McGraw-Hill, New York.
- [13] **Douglas, J. M.**, (1988). Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill, Singapur.
- [14] **Wang, Q., Yu, B. & Xu, C.** (2011). Design and control of distillation system for methylal/methanol seperation. Part1: Extractive distillation using DMF as an entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 1281-1292.
- [15] **Smith, R.** (1995). Chemical Process Design. McGraw-Hill, New York.
- [16] **Langston, P., Hilal, N., Shingfield, S. & Webb, S.** (2005). Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 345-351.

- [17] **Luyben, W.**, (2008). Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for methanol-recovery systems in the TAME reactive distillation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 5715-5725.
- [18] **Munoz, R., Monton, J. B., Burguet, M.C. & Torre J.** (2006). Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure swing distillation: Simulation and optimization. *Separation and Purification Technology*, **50**, 175-183.
- [19] **Luyben, W.**, (2008). Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone-methanol separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 2696-2707.
- [20] **Gil, I. D., Botia, D. C., Ortiz, P. & Sanchez, O.F.** (2009). Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 458-4865.
- [21] **Yu, B., Wang, Q., & Xu, C.** (2011). Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 2: Pressure swing distillation with full heat integration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 1293-1310.
- [22] **Modla, G. & Lang, P.** (2010). Separation of an acetone-methanol mixture by pressure swing batch distillation in a double column system with and without thermal integration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 3785-3793.
- [23] **Schengrund, C.L. & Kovac, P.** (1999). A simple nonenzymatic method for desialylating polysialylated ganglio-N-tetraose series to produce GMI. *Journal of Lipid Research*, **40**, 160-163.
- [24] **Stark, M., Jörnvall, H. & Johansson, J.** (1999). Isolation and characterization of hydrophobic polypeptides in human bile. *Eur. J. Biochem.* **266**, 209-214.
- [25] **Row, K. H. & Jin, Y.** (2006). Recovery of catechin compounds from Korean tea by solvent extraction. *Bioresource Technology*, **97**, 790-793.
- [26] **Knight, J. R. & Doherty, M. F.** (1989). Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28**, 564-572.
- [27] **Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A.,** (2007). Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes. 2. Basim. Prentice Hall, New York.
- [28] **Luyben, W. L.**, (2006). Distillation Design and Control Using Aspen Simulation, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [29] **Hilal, N., Yousef, G. & Langston, P.** (2001). The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto extractive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, **41**, 673-679.
- [30] **Hilal, N., Yousef, G. & Anabtawi, M.Z.** (2002). Operating parameters effect on methanol-acetone separation by extractive distillation. *Separation Science and Technology*, **37**, 3291-3303.

- [31] **Gil, I. D., Gomez, J.M. & Rodriguez, G.** (2012). Control of an extraction distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Computers and Chemical Engineering*, **39**, 129-142.
- [32] **Binti, S. N.** (2008). Salt-added method for breaking azeotrope of binary ipa-water system: using aspen plus. Lisans tezi. University Malaysia Pahang.
- [32] **Jana, A. K.** (2010). Heat integrated distillation operation. *Applied Energy*, **87**, 1477-1484.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Eda HOŞGÖR

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 11/04/1987

Adres: 19 Mayıs Mah. Tüccarbaşı Sok. No:6/42 Kadıköy/İSTANBUL

E-Posta: hosgoreda@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Hoşgör, E.** ve Kaymak, D.B.. (2012). Metanol/Kloroform Karışımının Ekstraktif ve Basınç Değiştirmeli Distilasyon Yöntemleri ile Optimum Tasarımı. *10'uncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eylül 3-6, 2012, İstanbul, Türkiye.
- **Hoşgör, E.** ve Kaymak, D.B.. (2012). Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Methanol/Chloroform System. *2012 AIChE Annual Meeting*, Ekim 28-Kasım 2, 2012, Pittsburgh, A.B.D.