

55593

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FUZEL ALKOLLERİNDEN ASETAT ESTERLERİ ÜRETEN REAKSİYONLU

DİSTİLASYON PROSESİNİN İNCELENMESİ VE KONTROLU

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Halil İbrahim TANRIVERDİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : Mayıs 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : Ekim 1996

İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN İŞLİM BİRELENTİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuran DEVECİ

Prof. Dr. Reşat APAK

Prof. Dr. Ahmet Alp SAYAR

Prof. Dr. Tuncer ERCİYES

EKİM 1996

ÖNSÖZ

Bu çalışmada fermentasyonla etil alkol üretiminde yan ürün olarak ele geçen fuzel yağının değerlendirilmesi incelenmiştir. Proses olarak sağladığı avantajlardan dolayı reaksiyonlu distilasyon seçilmiştir. Ham fuzelden basit distilasyon yoluyla elde edilen çeşitli fraksiyonlar bir pilot tesiste esterifikasyona tabi tutulmuş, prosesin yürüyüşü alınan numuneler gas kromatografisinde analiz edilerek izlenmiştir. Daha sonra prosesi öngörülen şartlarda işletebilmek için yapılması gerekenler araştırılmış ve bunu takiben çeşitli kontrol düzenekleri tasarlanarak pilot tesiste on-line olarak denenmiştir.

Bu yeni ve orijinal konuda çalışmamı sağlayan ve çalışmamın her anında yakın ilgi ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ ve Prof. Dr. Hüsnü ATAÖL'e candan teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Temel İşlemler Laboratuvarı ile diğer tüm imkanlardan yararlanmamı sağlayan kıymetli hocam Prof.Dr. Nursen İPEKOĞLU'na candan teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında benimle adeta kader birliği eden sevgili eşim,meslektaşım Ferhan TANRIVERDİ'ye; ölçsüz emek ve yardımlarıyla her an yanımda olan Araş. Gör. arkadaşlarım Hikmet İSKENDER, Salih YEĞİN, İsmail BÜLBÜL ve Bilgin HİLMİOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çok sık arıza çıkararak sürekli problem kaynağı durumunda olan bu "belalı prosese" altı yıl boyunca katlanan ve acil müdahalelerin gerekli olduğu kriz anlarında canla başla yardımına koşan değerli Temel İşlemler Laboratuvarı çalışanları Şenel KARANCI ve İsmail ASLAN'a candan teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET		VI
SUMMARY		VII
BÖLÜM	1.	GİRİŞ 1
	1.1	Çalışmanın Amacı ve Safhaları 1
	1.2.	Tezin Takdim Düzeni 2
BÖLÜM	2.	FUZEL YAĞI, ÖZELLİKLERİ VE İNCELENMESİ 4
	2.1.	Fuzel Yağının İncelenmesi 5
	2.1.1.	Fuzel yağının bileşimi 5
	2.2.	Fuzel Yağından Su Giderme Çalışmaları 9
	2.2.1.	Benzen katkılı basit distilasyonlar 9
	2.2.2.	Na ₂ SO ₄ ile su çekme çalışmaları 11
	2.3.	Numunelerin Analizi 14
BÖLÜM	3.	İLK ESTERLEŞTİRME ÇALIŞMALARI 20
	3.1.	Fuzel Yağı Alkolleri Asetat Esterlerinin Özellikleri 20
	3.2.	Esterleşme Reaksiyonu 20
	3.3.	Kolon Çalıştırılmasındaki Temel Problemler 24
	3.4.	Kolonun Fiziksel Tasarımı, İmali ve Kurulması 25
	3.4.1.	Reboyer ve ısıtma düzeneği 26
	3.4.2.	Besleme düzeneği ve dolgu kısımları 26
	3.4.3.	Çevre donanımı 27
	3.5.	İlk Esterleştirme Deneyleri 31
	3.5.1.	Hazırlıklar 31
	3.5.2.	Fuzel yağının ön işlemi 32
	3.5.2.1.	Bakiyelerin değerlendirilmesi 33
	3.5.3.	Esterleştirme deneyleri 33
	3.5.3.1.	1. Deney 34
	3.5.3.2.	2. Deney 35
	3.5.3.3.	3. Deney 37
	3.5.3.4.	4. Deney 39
	3.5.3.5.	5. Deney 40
	3.5.3.6.	6. Deney 41
	3.5.3.7.	7. Deney 43
	3.5.4.	İlk deneylere ait genel değerlendirme 44

BÖLÜM	4.	İKİNCİ KISIM ESTERLEŞTİRME DENEYLERİ	47
	4.1.	Hazırlıklar	47
	4.2.	Hammadde Hazırlanması	48
	4.3.	İkinci Kısım Esterleştirme Deneyleri	50
	4.3.1.	1. Deney	51
	4.3.2.	2. Deney	52
	4.3.3.	3. Deney	53
	4.3.4.	4. Deney	54
	4.3.5.	5. Deney	55
	4.3.6.	6. Deney	57
	4.3.7.	7. Deney	59
	4.3.8.	8. Deney	60
	4.4.	İkinci Kısım Esterleştirme Deneylerine Ait Genel Değerlendirme	61
BÖLÜM	5.	KONTROL ÇALIŞMALARI	63
	5.1.	Hazırlıklar	63
	5.1.1.	Riflaks bölücü ile ilgili çalışmalar	64
	5.1.2.	Reboyler sürücüsü ile ilgili çalışmalar	67
	5.1.3.	Su tahliye mekanizması ile ilgili çalışmalar	67
	5.1.4.	Bilgisayarlı kontrol sistemi ile ilgili çalışmalar	69
	5.2.	Kontrol Deneyleri	72
	5.2.1	İlk veri toplama çalışmaları ve ilave cihazların denenmesi	72
	5.3.	Sayısal PID Kontrolörü Tasarımı	76
	5.3.1.	PID kontrolörünün ayar parametrelerinin bulunması	76
	5.3.2.	Sayısal PID kontrolörünün sentezi	83
	5.3.2.1.	Ayrık integratör	85
	5.3.2.2.	Ayrık türev alıcı	87
	5.4.	Çift Eğimli PID Kontrolörünün Uygulanması	88
	5.4.1.	1. Deney	89
	5.4.2.	2. Deney	91
	5.4.3.	PID kontrolörünün değerlendirilmesi	96
	5.5.	Genelleştirilmiş Kontrolörün Tasarımı ve Uygulanması	97
	5.5.1.	Prosesin transfer fonksiyonunun belirlenmesi	98
	5.5.1.1.	Sıcaklık ölçüm probunun zaman sabitinin bulunması	98
	5.5.1.2.	Reboylerin zaman sabitinin bulunması	102
	5.5.2.	Genelleştirilmiş kontrolör tasarımı	104

	5.5.2.1. Kararlı hal hatalarının sıfırlanması	109
	5.5.2.2. Hız hatalarının sıfırlanması	109
	5.5.2.3. İvme hatalarının sıfırlanması	110
	5.5.3. Genelleştirilmiş kontrolörün sentezi	110
	5.6. Genelleştirilmiş Kontrolörün Uygulanması	116
	5.6.1. Sentezlenen kontrolörün denenmesi	116
	5.6.2. Genelleştirilmiş kontrolörün değerlendirilmesi	120
BÖLÜM	6. GENEL DEĞERLENDİRME	124
KAYNAKLAR		129
EK - 1		133
EK - 2		134
EK - 3		135
ÖZGEÇMİŞ		138

ÖZET

Bu çalışmaya reaksiyonlu distilasyon prosesi tanıtılarak başlanmış ve bunu takiben hammadde olarak seçilen fuzel yağına ait ayrıntılı incelemeye yer verilmiştir. Bundan sonra fuzel yağının reaksiyonlu distilasyon prosesinde işlenmesi tartışılmış, prosesin nasıl işletilmesi gerektiği araştırılmış ve çeşitli seçenekler artıları ve eksileri ile değerlendirilmiştir.

Daha sonra fuzel yağından üretilmesi planlanan esterlerin özellikleri değerlendirilmiş ve bu değerlendirme ile literatür ışığında gerçekleştirilen kolon tasarımı anlatılmıştır. Bu arada fuzel fraksiyonları ve esterifikasyon ürünlerinin gaz kromatografik analizlerine yer verilmiş, analizde karşılaşılan problemler tartışılmış ve getirilen çözümler sunulmuştur.

Bunu takiben proses hakkında fikir edinmek amacıyla yapılan ilk esterifikasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Bu çalışmalara ait deneylerin yorumları aktarılmış ve bu yorumlar ışığında proseste yapılan değişiklikler anlatılmıştır.

Değişiklik sonrası yapılan deneylere ait yorumlardan sonra toplu bir durum değerlendirmesi yapılmıştır. Bu değerlendirme sonucu prosese eklenmesi gerekli görülen kontrol gözlem ve kayıt techizatı anlatılmış, tasarlanan kontrol sistemleri ve bunlara ait uygulamalar ayrıntıları ve değerlendirmeleri ile verilmiştir. Son olarak nihai sistemle gerçekleştirilen deneyler sonuç ve değerlendirmeleri ile aktararak tez, ileriye dönük değerlendirmelerle sona erdirilmiştir.

INVESTIGATION AND CONTROL OF THE REACTING DISTILLATION PROCESS PRODUCING ACETATE ESTERS FROM THE FUSEL ALCOHOLS

SUMMARY

Being chemical engineers, our job is to produce the most of materials that people need for the purposes of their life. By now, the raw materials for these productions are decreasing continuously so, in relation to this, prices are steadily going up. Thus, this makes it obligatory to evaluate all kinds of possible materials even wastes and by-products in order to obtain valuable products. In addition, it is also necessary both to make use of all kinds of raw materials in conscious a way and to evaluate all wastes and by-products in such a way that enables them to reach theirs highest possible commercial value. Unfortunately, abuses are frequently met in this area that can easily be named as prodigality. A typical example to this is the state of fusel oil that is a by-product of ethyl alcohol production by fermentation process. Although it contains quite valuable alcohols it is used in such nonproductive areas as defoamer or fuel additive.

In this study, the chosen by-product to evaluate, the fusel oil, was first examined to clarify its structure by means of laboratory scale simple distillations. After some primary experiments it was decided to realize a detailed distillation in which the distillate was to be drawn in constant volumes for which the starting and end temperatures were also recorded. Then, a 500 ml portion of fusel oil was distilled and the distillate was drawn in 40 ml portions each. The fractions obtained in this way were analyzed by gas chromatography using HP 5890A gas chromatograph with a TCD detector and a Chromosorb 101 column. Results of these analyses can be seen on Table 1.

In the results there is a remarkable point to evaluate. It can easily be seen that, though there is a temperature difference of exceeding 50 °C between the starting and end points of the distillation, approximately 70% of the distillate is passed within first 20 °C. This means that distillation curve is rather flat. The reason for this is the azeotropes formed by the fusel alcohols and the water it normally contains. These are all low boiling azeotropes.

Table 1. Compositions of the Constant Volume Fusel Fractions

Fraction No:	Temp. Interval	Volume	Water (%,w/w)	Ethyl Alcohol (%)	n-Propyl Alcohol (%)	i-Butyl Alcohol (%)	i-Amyl Alcohol (%)
1	81.0-83.3	40	26.1	58.2	1.2	2.8	11.7
2	83.3-83.6	40	27.4	54.7	1.2	3.0	13.7
3	83.6-84.0	40	28.4	52.1	1.2	2.8	15.5
4	84.0-85.3	40	28.9	48.5	1.3	3.9	17.4
5	85.3-86.0	40	29.7	46.6	1.3	3.5	18.9
6	86.0-88.1	40	30.3	43.2	1.3	3.4	21.8
7	88.1-90.0	40	30.0	38.4	1.4	4.0	26.1
8	90.0-95.6	40	26.4	31.6	1.5	5.1	35.4
9	95.6-108.0	40	15.1	21.0	1.6	5.9	56.6
10	108.0-118.0	40	6.1	11.1	1.2	5.5	76.0
11	118.0-128.0	40	2.0	4.6	0.7	4.3	88.4
12	128.0-132.3	30	0.8	1.8	0.4	3.2	93.8
Residue	132.3-	30	-	-	-	-	-

To break-up this azeotropes a set of azeotropic distillation experiments with benzene as additives were carried out. Drawing of the distillates were observed in their volumes and temperatures. When the distillation curves were formed it was seen that all of these were not too much different from the distillation curve of the original material with respect to their characters. Two remarkable points were recognized. First, as the ratio of benzene was increased the more of the distillate was drawn out at a lower temperature (below 90 °C). Second, increased amount of benzene lowered the starting temperature of the distillation asymptotically. The reason for this is the binary and ternary azeotropes formed by benzene with water and alcohols that all have quite lower boiling points than ordinary alcohol-water azeotropes.

The first coming approximately of 24% to 32% portions (according to benzene ratio) was all two phase distillates with lower phase consisting practically of water. The second coming portions (above 110 °C approximately) was single phase distillates consisting of practically i-butyl and i-amyl alcohols.

In doing so the water of fusel oil was separated efficiently. But meanwhile all phases were found to be contaminated by benzene. Because it is a strong carcinogen, benzene contamination is fatal when it is took under consideration that all fusel acetates especially heavy ones are frequently used for domestic purposes. On the other hand separation of water in this way, also causes the separation of heavy and light alcohols. This, as it will be clear later, is undesirable for the practice of reacting distillation process, for it is necessary for the feed stream to contain some amount of light alcohols in order to enable the reflux mechanism to operate.

Following this, a set of experiments were carried out to draw out the water of fusel oil by use of anhydride Na_2SO_4 . Here, optimum operation conditions were determined as 0.15 g Na_2SO_4 /cc Fusel oil salt dose and one hour mixing time. In these conditions the water content of raw fusel oil was lowered from 20% to 9%. This draw-out of water influenced the distillation curve of fusel oil greatly. But it was not found to be an industrially applicable method. Meanwhile, such a decrease in the water content was not of great importance in the view of reacting distillation practice.

After all these experiments, it was seen that applying a preprocessing to fusel oil was not a fruitful alternative. Thus, use of fusel oil after removal of the non volatile residue by a simple distillation was accepted as the most reasonable way. The most important advantage of this method was that different fractions of fusel oil obtained in pretreatment could be experimented as feed stocks.

It will be illuminating to cite about the conditions of the gas chromatography employed in the analyses of samples here. Primary works on this subject were carried out by a SHIMADZU GC 6A chromatograph with double "hollow electrode" type and high sensitivity FID detectors. The selected column for this purpose was a Carbowax 20M column. Its measures were 2.2 mm i.d. * 2 m and a 15% coverage on 80/100 mesh Chromosorb W/AW diatomite support. Because the FID detector was not sensitive to water, no remarkable problem occurred during the analyses of fusel fractions except the absence of the percentage of water.

Later a new chromatograph, the HP 5890 A with a TCD detector was obtained. By use of this new instrument, it was seen that Carbowax 20M column had some serious problems. First, water peak comes between ethyl alcohol and n-propyl alcohol peaks and disturb the after comings by extensive tailing. Second, Carbowax 20M column was found to be unsatisfactory in the analyses of esterification products especially because of excessive distortion of acetic acid peak. Peak tailing was found to be result of high hydroxyl affinity of the support. This was tried to be corrected by silanisation with heksamethyl disilasane (HMDS) but no satisfaction could be obtained.

This situation obligated a search for a new column. By evaluation of acquired experience and under the lights of gas chromatography literature, it was decided that a Chromosorb 101 column might possibly give satisfactory results in the analyses of fusel fractions and the esterification products of them. After obtaining all the necessary materials, a Chromosorb 101 column of 3mm id. * 2m measure was prepared in its proper way and tested after conditioning which was absolutely necessary for all such porous polymer columns (Chromosorb Century, Porapak and Haysep series).

In tests realized with fusel fractions, Chromosorb 101 was found to be excellent. Because it has very low hydroxyl affinity the problem source, water, came first with no tailing and by means of a simple temperature program all other peaks were obtained in quite well forms.

On the side of esterification products acceptable results were also obtained. No problem was encountered with acetic acid. Some peak coincidence problems were observed but these negative situations did not cause too much serious problems because of proper distribution of esterification products along the esterification column.

Before beginning to the primary esterification studies, it will be helpful to glance at the properties of fusel alcohol acetates. Here, the most remarkable point in respect to distillation practice is that these esters form lots of azeotropes with their alcohols and water. In fact, the cause which gives an excessive complexity to the multicomponent reacting distillation process is the existence of these azeotropes.

As known, esterification is an equilibrium process. To drive it to completion it is necessary to draw out at least one of products. According to the reaction realized, this may be ester or water. In the production of fusel acetates, determination of the outgoing point of the water is one of main problems. If it is decided to evaluate all of the fusel oil, solution is rather easy. In such a process reaction water and the water from feedstock can be drawn out as the top product along with light esters. In this case, top product will be two phases and lower water phase can be discarded by means of gravitational separation. Resulting ester phase can be both refluxed partially and drawn out as top product. Meanwhile heavy esters consisting of i-amyl and i-butyl acetates are stripped down to the reboiler and be drawn out as bottom product.

Now, it will be useful to cite about design, manufacture and construction of the distillation column reactor used in this study. Among all column types for distillation, a packed column model was chosen because of both economical constrains and ease of manufacture. Column body was consisted of four 40 cm long glass pipes of 8 cm diameter. Rasching rings of 5 mm diameter were chosen as packing material. These compartments were fitted one above other by means of 10 cm long Teflon couplings. These couplings have five ports; two for feed streams, two for liquid and vapor sample drawing and one for the temperature probe. At the top a total condenser was fitted after a U turn. Below condenser was a condensate reservoir to collect all the top product and to let it to separate in to two phases. Ester phase was drawn out from side port and send to a reflux divider. Water phase was drawn from the bottom port of the collector.

Beneath the column was a reboiler consisting of a 20 l glass flask and a 2.5 kW heat mantle fitted to it. Reboiler flask has a filling port at its upper side, a column connection at the top and a valved port for bottom product at its bottom.

Temperature measurement was realized by a ten channel digital thermometer with 0.1 °C accuracy. Probe locations are, ambient, reboiler liquid phase, reboiler vapor phase, 1.packing, 2.packing, 3.packing, 4.packing, reflux input to column, condenser water supply, condenser water return.

After necessary preparations, esterification experiments were started. A heavy alcohol fraction obtained by preprocessing of fusel oil with the composition given in the Table - 2 and glacial acetic acid were used as feed stocks.

Table - 2 Composition of Stock Alcohol Mixture

Component	% Amount
Water	6
Ethyl Alcohol	8.49
n-Propyl Alcohol	1.03
i-Butyl Alcohol	14.91
i-Amyl Alcohol	69.57

In this first part of esterification experiments, reboiler was loaded with 6 l alcohol mixture + 3 l acetic acid. This 2:1 ratio means 9 % alcohol surplus in molar base to help the reaction to go completion. In first experiment reboiler was simply boiled to see what would happen. After 1.5 hours from startup reboiler and column head reached a steady state under total reflux. First coming clear top product was changed into a cloudy structure by the time. After half an hour, this cloudy top product became cleared again by separation of water. Light phase analyzed by gas chromatography and found to be consisting of at least 80 percent ethyl acetate. After finished the experiment a 600 ml of water drawn from the bottom of reboiler. These two data points that the reaction takes place at a considerable ratio and no kinetic resistance would be met.

In the following six experiments, first it was recognized that the steady state temperature for the column head was about 80 °C, meanwhile the reboiler temperature was about 102 °C. No problem encountered with the drawn out of top product. It was also observed that, as time goes by, the reboiler temperature rose continuously and after about 125 °C dragged up the top temperature also along with all other column temperatures. Attempts to stabilize the reboiler temperature by means of manually adjusting the heat input failed because of proper operation character of the whole column. Continuous feed was tried to be given via rotameters adjusting the flow rates by needle valves. No stable flow rate could be obtained because of the high sensivity of the column internal pressure to the feed streams.

After all these experiments it was decided that some reorganization was necessary to keep the study in right a way. At first, feed rates were guaranteed by use of reciprocating type dosage pumps with Teflon diaphragms. Second, column body was isolated to prevent the self reflux. Then whole system was repaired to prevent the leakage's that frequently encountered, and to enable the sample ports to operate which were all plugged because of heat effects. As a novelty it was decided to use a lighter fraction of fusel oil to increase the amount of the top product. In doing so, it was expected that reflux mechanism would be examined more conveniently. The composition of this new alcohol mixture is given in Table - 3.

Table - 3 Composition of the New Alcohol Feedstock

Component	% Amount
Water	16
Ethyl Alcohol	17.12
n-Propyl Alcohol	1.86
i-Butyl Alcohol	4.04
i-Amyl Alcohol	60.99

After prepared, a set of second stage esterification experiments were realized. First of all, the optimum feed rate was determined as 2 kg/h in alcohol basis. Second, it was found that to start continuous feed, it was necessary to wait the reboiler temperature reach 125 °C in order to minimize the shock phenomena encountered. After exerted rigorous efforts, it was decided that it is virtually impossible to provide a steady state at the reboiler temperature by manually adjusting the heat input. This situation obligated a robust controller for the reboiler. In addition currently used overflow type reflux divider was found to be unsatisfactory for its operation regime was heavily influenced by the changes in the rate of ester phase flow coming from condensate reservoir. Finally, it was decided that an automatic system to draw out the water continuously from the bottom of condensate reservoir was absolutely necessary to provide a continuous flow of ester phase to the reflux divider.

Before starting the third stage esterification experiments a computer based control system with 8 channel input and 3 channel output was established. To the column were fitted a digital reflux divider, an automatic water drawing apparatus with infrared eye mechanism and a triac module with 25 A capacity to command the reboiler heater in order to control the reboiler temperature. All of these were designed and implemented in our laboratory.

After necessary preparations some experiments were realized to observe the behavior of the reboiler at heating and cooling periods. It was found that while they go in-step at heating period, reboiler liquid and vapor phase temperatures behave in different ways at a step down in the reboiler heat input. Vapor phase temperature was found to be ten times as much sensitive to any step down. So, this parameter was selected to be measured variable for the reboiler temperature control system.

By evaluation of the data obtained, it was decided that a dual slope PID controller must be used. Well-known digital PID algorithm was rearranged and a polarity detector was joined. The controller routine was operated with different controller parameters according to the polarity of the error detected. Controller parameter sets for negative and positive errors were obtained from Cohen - Coon equations using step-up and step-down data.

When experimented on the plant, the new PID controller was found quite satisfactory. After all step inputs, the controller brought the reboiler temperature to its set point with a good performance. The only drawback observed was that the PID controller became late to catch the set value even though its output goes near saturation when put on-line and when feed rate doubled. In this test, column head temperature was fallen below the critical value 79 °C, and this prevented the water to go out as part of top product, resulting a temporary spoilage in column operation.

To overcome this problem a generalized controller was synthesized. This controller was synthesized in such a way that it was capable of totally removing the steady state and velocity errors and forcing the reboiler to behave like a second order process with damping factor $\zeta = 0.707$. When experimented, this controller was found very satisfactory. This third order controller caught set value quickly enough and lead no spoilage at the regime of the column head, though produced an oscillation with amplitude of ± 2 °C around set point. This oscillation was partially a result of predetermined slight oscillatory ($\zeta = 0.707$) second order behavior. In addition to this low input - output accuracy ($= 8$ bits) of the control system used led the controller be late at both measurement and acting. So, it was decided that a control interface with 12 bit accuracy was necessary in order to get full satisfaction from such controllers.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kimya mühendisleri olarak görevimiz toplumun ihtiyaç duyduğu maddeleri üretmektir. Fakat bu üretim için gerekli hammadeler giderek azalmakta ve buna paralel olarak fiyatları artmaktadır. Günümüzde geleneksel kaynaklar dışında çöplere varıncaya değin her türlü atığın değerlendirilerek bunlardan kullanılabilir hammaddeler üretilmesi bir zorunluluk halini almıştır. Ayrıca hammaddeleri bilinçli kullanmak, yan ürün ve atıkları mümkün olan en yüksek ticari değere ulaşacak şekilde değerlendirmek gerekmektedir. Ne yazık ki bu konuda bazen israfa varan hatalı kullanımlar olabilmektedir.

Tipik örnek fermentasyonla etil alkol üretiminde yan ürün olarak ele geçen fuzel yağının durumudur. Oldukça kıymetli maddeler içermesine rağmen fuzel yağı yakıt katkısı, köpük kesici gibi verimsiz sahalarda harcanmaktadır.

1.1. Çalışmanın Amacı ve Safhaları

Bu çalışmada önce fuzel yağı laboratuarda basit distilasyona tabi tutularak incelenmiştir. Bu inceleme sonunda fuzel yağını teşkil eden bileşenlerin (su, etil alkol, n-propil alkol, i-butil alkol, i-amil alkol) ard arda azeotroplar oluşturduğu ve benzen katkılı basit distilasyon çalışmalarından da anlaşılabileceği gibi, bu azeotropları kırmaya çalışmanın anlamsız olduğu görülmüştür. Diğer taraftan bu alkollerin asetat esterlerinin üstün ticari kıymete sahip olduğu gözönüne alınarak fuzel yağından doğrudan asetat esterlerinin elde edilmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür. Bu ise bir “çok bileşenli reaksiyonlu distilasyon” olayını gündeme getirmiştir [1, 2, 3, 4].

Bu konuda yapılan literatür araştırmasında deneysel bir “çok bileşenli reaksiyonlu distilasyon” çalışmasına rastlanmamıştır. Bulunan tek alkol ile yapılmış

alışmalar rehber edinilerek pilot ölçekte bir kolon tasarlanmış ve niversitemiz imkanlarıyla imal edilip kurulmuştur. Yine literatürden elde edilen bulgulardan reaksiyonlu distilasyon kolonu modellemenin tek alkollü sistemlerde dahi çok zor olduğu ve kabul edilebilir bir başarıya ulaşamadığı anlaşılmış, bu yüzden dört alkol + su dan oluşan ve fiziksel özellikleri bilinmeyen bir sistemi modellemenin şu aşamada imkansız olduğuna karar verilerek çalışmanın hedefi, optimum çalışma şartlarının tesbitinden sonra görünür kolon dinamiğinin aydınlatılarak kararlı hallerde işletilebilir bir sistem elde etmek olarak tesbit edilmiştir [5, 6, 7, 8, 9, 10].

Bu çalışmada fuzel yağının incelenmesinden sonra olayı görmek ve tecrübe edinmek amacıyla ilk esterifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunların değerlendirilmesi ile görünen eksiklikler giderilmiş ve kolonda gerekli düzenlemeler yapılmıştır. Bunu takiben optimum çalışma aralığının tesbitine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [11, 12, 13]. Bu arada kolonun enstrümantasyonu ile ilgili çalışmalara devam edilmiş, ortaya çıkan problemlere sağlıklı çözümler getirebilmek için yapılması gerekenler tesbit edilmiştir.

Son olarak deneysel değerlerden kolon reboyer dinamiği tesbit edilmiş ve bundan yararlanarak kolonu öngörülen şartlarda çalıştırmak üzere iki farklı kontrol düzeneği tasarlanmış ve bunlar bilgisayarlı bir proses kontrol tehzatı yardımıyla gerçek zamanda denenmiştir. Denenen her iki kontrol prosedrde artıları, eksileri ve gelişme imkanlarıyla değerlendirilmiştir.

1.2. Tezin Takdim Düzeni

Bu alışma kendi alanındaki ilk çalışmalardan biridir. Bu yüzden ilk araştırmalar sırasında yeterli literatür desteği sağlanamamış ve bundan dolayı çalışmanın hangi safhaya kadar ilerleyebileceği belirlenip genel bir plan yapılamamıştır. Gerçekleştirilen her aşama bir sonraki adıma ışıktutmuştur. Problemler ortaya çıktıkça önce literatüre baş vurulmuş, bunu takiben gerekli teorik araştırmalar yapılmış ve böylece elde edilen çözümler kullanılan pilot tesiste hayata geçirilerek incelenmiştir. Tez çalışmasının tamamı böyle n çalışma - inceleme -

teorik çalışma - uygulama safhalarının arka arkaya tekrarlanmasından oluşmuştur. Bundan dolayı tezin takdimi klasik literatür araştırması - teorik çalışma + deneysel kısım düzeninde yapılmamıştır. Bunun yerine her bölümde çalışmanın ilgili kısmı tüm safhalarıyla sonuçlanma sırasına uygun olarak verilmiş, yapılan literatür araştırmaları ile teorik ve deneysel çalışmalar çalışma düzenine göre yeri geldikçe aktarılmıştır.

Bölüm içinde her deneye ait değerlendirmeler deneyi takiben verilmiş, deneylerde karşılaşılan teknik problemler ve bunlara getirilen çözümler de ayrıca anlatılmıştır. Kullanılan elektronik techizatın prensip şemaları metnin içinde verilmiştir. Son olarak genel bir değerlendirme yapılmış ve çalışmada elde edilen bulgu ve tecrübeler yardımıyla ileriye dönük çalışmalara ışık tutulmaya çalışılmıştır.



BÖLÜM 2. FUZEL YAĞI , ÖZELLİKLERİ VE İNCELENMESİ

Fuzel yağı 2-5 karbonlu düz ve dallanmış zincirli monohidrik alkollerin tek doğal kaynağıdır [14, 15]. Fermentasyon yoluyla etil alkol eldesinde distilasyon bakiyesi olarak ele geçer. Fermentasyon sırasında oluşan veya kısmen mayşeden gelen i-amil, i-butil ve n-propil alkoller ile etil alkol ve sudan oluşur. Kaynağına göre bir miktar terpen veya bazı fenolik bileşikler bulunabilir. Fermente edilen hammaddenin cinsine göre renksiz, sarımsak, yeşil veya bulanık kahverengi olabilen kısmen batıcı-öksürtücü kötü bir kokuya sahip yağimsı bir sıvıdır. Ele geçen miktar melasın %0.1-0.8 i kadardır [16].

Fermentasyonda şeker içeren tüm tarım ürünlerinden başka mısır ve patates gibi nişastalı ürünler ile odun ve kağıt fabrikası artığı olan sülfite likörü gibi selülozik ürünlerde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kaynak farklılığı özelliklerde bir miktar farklılığa sebep olmaktadır. Renk ve berraklık farklarının yanı sıra yoğunlukta $0.83-0.85 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir. Ham fuzel yağı basit distilasyona tabi tutulduğunda $80-83 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında kaynamaya başlar ve $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında %50 lik kısmı geçmiş olur. Kalan yaklaşık %45 lik kısımda $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar geçer.

Fuzel yağının su ve etil alkol içeriği mayşenin tabi tutulduğu distilasyon şartlarına bağlıdır. Yüksek alkollerin miktarı ise fermente edilen hammaddeye ve fermentasyon süresine bağlıdır. Buna göre yüksek alkol fraksiyonunda n-propil alkol miktarı % 2-15 arasında; i-butil alkol miktarı %15-30 arasında ve i-amil alkol miktarda % 45-95 arasında değişmektedir. i-Amil alkol 2-metil-1-butanol ile 3-metil-1-butanolün karışımı olup 3-metil-1-butanol miktarı genelde daha fazladır. Tablo 2.1. de bu alkollerin çeşitli başlangıç maddeleri takdirinde söz konusu olabilen tipik miktarları verilmiştir.

Tablo 2.1. Değişik Fermentasyon Hammaddelerinden Ele Geçen Fuzel Yağlarındaki i-Amil Alkollerin Tipik Miktarları ve Oranları

Başlangıç Hammaddesi	2-metil-1-butanol	3-metil-1-butanol	Oran
Melas	30	38	1.3
Hububat	20	50	2.5
Patates	15	55	3.7
Sülfat Likörü	13	55	4.3
Meyve	14	57	4.1

Fuzel yağının basit distilasyonundan ele geçen bakiye % 5-6 civarındadır. Bu kısım yine bir miktar i-amil alkole ilaveten C_8 - C_{10} asitlerin esterleri, metil ve dimetil naftalinler, C_{15} - C_{19} normal parafinler ile az miktarda n-hegzil alkolden oluşmaktadır [17].

2.1. Fuzel Yağının İncelenmesi

2.1.1. Fuzel yağının bileşimi

Kullanılan hammaddeye ve fermentasyon şartlarına göre bileşimi bir miktar değişen fuzel yağının farklı kaynaklardan gelen örneklerinin bileşimleri Tablo 2.2. de verilmiştir. Fuzel yağının etil alkol ve su içeriği distilasyon şartlarına göre de değiştiğinden bunlar tabloya alınmamıştır. Fuzel yağı alkollerinin fiziksel özellikleride Tablo 2.3 de verilmiştir

Çalışmada Eskişehir Alkol Fabrikası'ndan alınan melas fuzeli kullanılmıştır. Bu madde yeşilimsi kahverenkli yağimsı bir sıvı olup yoğunluğu 0.846 g/cc dir. Su içeriği ise gaz kromatografik tayin neticesi %20 olarak bulunmuştur. Basit distilasyondan elde edilen fraksiyonlar, sıcaklık aralıkları ve bu fraksiyonların su içerikleri Tablo 2.4 de görülmektedir.

Tablo 2.2. Değişik Kaynaklı Fuzel Yağlarının Bileşimleri

Maddeler	Melas	Patates	Mısır	Sülfitt likörü	Odun
i-Amil alkol	76.0	68.76	79.85	53.0	65.0
i-Butil alkol	6.0	24.35	15.76	11.83	15.0
n-Propil alkol	-	6.85	3.69	-	2.0
i-Propil alkol	4.0	-	-	-	Eser
Yüksek alkoller	-	-	0.15	14.7	-
Serbest asit	0.5	0.21	0.16	-	5.0
Ester	2.46	0.02	0.30	-	-
Aldehit	-	-	-	-	-
Keton	-	-	-	-	2.0
Terpen,terpen alk	-	-	-	13.6	10.0
Fenolik maddeler	-	-	-	6.69	.01
Bazlar	-	-	-	Az	Az

Tablo 2.3. Fuzel Yağı Alkollerinin Fiziksel özellikleri

Alkol	Don. Sic. °C	Kay.Sic. °C	Yoğ. (g/cc)	Kırl. ind.	Flaş. Sic.	Viskoz. (cp)	λ_v (cal/g)	Isı Cap.(Cal/g)
Etil	-112	78.3	0.7905	1.3651	21	1.41	204.3	0.618
n-Propil	-127	97.15	0.8032	1.3854	35.5	2.256	162.6	0.586
i-Butil	-108	107.9	0.798	1.397	28	4.7	138.2	0.570
i-Amil	-117	130.5	0.812	1.4084	55.6	3.86	105.4	0.686

Tablo 2.4. Fuzel Yağı Fraksiyonlarının Su İçerikleri

Fraksiyon No:	Sıcaklık Aralığı	Hacim (cc)	Su Miktarı (%)
1	79-88	250	24.5
2	88-103	100	19.7
3	103-123	70	5.0
4	123-132	70	1.0
Bakiye	132-	10	-

Tablo 2.5. Sabit Hacimli Fuzel Yağı Fraksiyonlarının Bileşimleri

Fraksiyon No:	Sıcaklık Aralığı	Hacim	Su (%w/w)	Etil Alkol (%)	n-Propil Alkol (%)	i-Butil Alkol (%)	i-Amil Alkol (%)
1	81.0-83.3	40	26.1	58.2	1.2	2.8	11.7
2	83.3-83.6	40	27.4	54.7	1.2	3.0	13.7
3	83.6-84.0	40	28.4	52.1	1.2	2.8	15.5
4	84.0-85.3	40	28.9	48.5	1.3	3.9	17.4
5	85.3-86.0	40	29.7	46.6	1.3	3.5	18.9
6	86.0-88.1	40	30.3	43.2	1.3	3.4	21.8
7	88.1-90.0	40	30.0	38.4	1.4	4.0	26.1
8	90.0-95.6	40	26.4	31.6	1.5	5.1	35.4
9	95.6-108.0	40	15.1	21.0	1.6	5.9	56.6
10	108.0-118.0	40	6.1	11.1	1.2	5.5	76.0
11	118.0-128.0	40	2.0	4.6	0.7	4.3	88.4
12	128.0-132.3	30	0.8	1.8	0.4	3.2	93.8
Bakiye	132.3-	30	-	-	-	-	-

Distilasyonun başlangıç ve bitiş noktaları arasındaki sıcaklık farkı 50 °C yi aşmaktadır. Fakat Tablo 3.3 den de görülebileceği gibi distilatın % 70 inden fazlası ilk 20 °C de geçmiştir. Bu da oldukça yatay giden bir distilasyon eğrisi demektir. Bunun sebebi de fuzel alkollerinin su ile çeşitli azeotroplar oluşturmasıdır. Tablo 3.5 den de görülebileceği gibi bunların tamamı düşük kaynayan azeotroplardır [17, 18, 19, 20, 21].

Tablo 2.6. Fuzel Alkollerinin Su İle Yaptıkları Azeotroplar

Alkol	Alkol k.n. °C	Aze. k.n. °C	% Alkol	Yoğunluk
Etil Alkol	78.5	78.2	95.6	0.804
n-Propil Alkol	97.2	88.1	71.8	0.866
i-Butil Alkol	108	89.7	70	0.92
i-Amil Alkol	132	95.15	50.4	-

2.2. Fuzel Yağından Su Giderme Çalışmaları

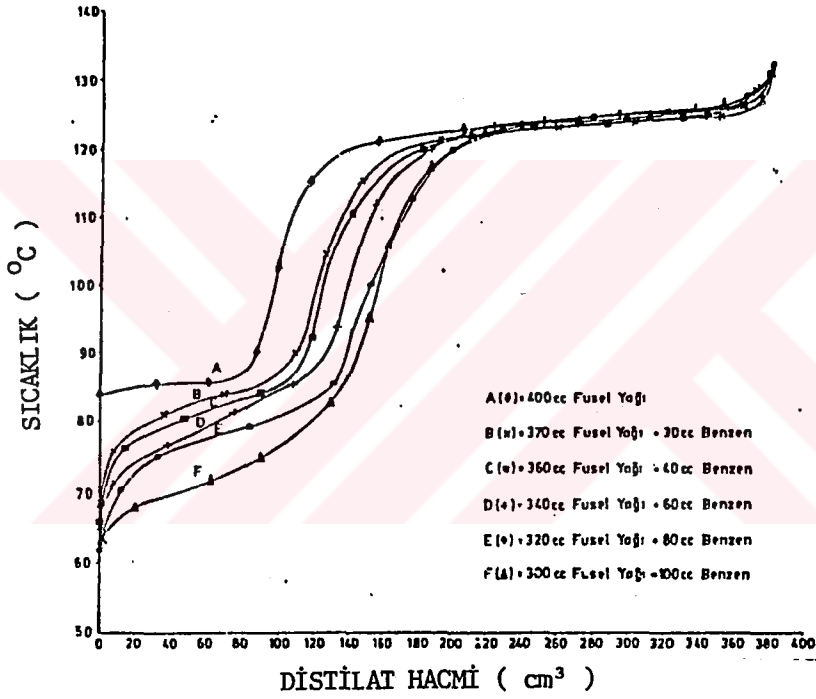
Fuzel yağının bileşiminde bulunan su alkoller ile çeşitli azeotroplar oluşturmakta bu da fuzel alkollerinin distilasyonla ayrılmasını pratikçe imkansızlaştırmaktadır. Fuzel yağından nispeten saf fraksiyonlar elde edebilmek için distilasyonda problem olan suyun uygun bir şekilde uzaklaştırılması gerektiği düşünülmüş ve bu amaçla benzen katkılı basit distilasyon deneyleri ile fuzel yağından Na_2SO_4 ile su çekme çalışmaları yapılmıştır.

2.2.1. Benzen katkılı basit distilasyonlar

Azeotropları kırmak için benzen katkılı basit distilasyonlar yapılmıştır. Fakat Şekil 2.1. den de görüleceği gibi bu deneylerden elde edilen distilasyon eğrileri karakter olarak orijinal maddenin distilasyon eğrilerinden pek farklı değildir. Dikkate değer bir durum benzen oranı arttıkça daha fazla alkolün alçak sıcaklıkta (90 °C nin altında) geldiği ve distilasyon başlangıç sıcaklığının aşağı doğru kaydığıdır. Bunun sebebi ise benzenin su ve alkollerle yaptığı ve alkol-su

azeotroplarına göre oldukça düşük kaynayan ikili üçlü azeotroplardır. Bu azeotroplar ve özellikleri Tablo 2.7. de görülmektedir.

Bu deneylerde benzen /(benzen + fuzel yağı) oranı 0.075 den 0.25 e kadar değiştirilmiştir. Her deneyde distilasyon eğrisinin dik kısmının takriben ortalarına kadar iki fazlı bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünlerde alt faz su fazıdır. Böylece fuzelin suyu etkin bir şekilde ayrılabilir. Yüksek sıcaklıkta gelen homojen fraksiyon pratikçe i-butil ve i-amil alkollerden ibarettir. Fakat ortalama % 0.3 oranında benzen kirliliği taşımaktadır.



Şekil 2.1. Benzen Katkılı Basit Distilasyon Eğrileri

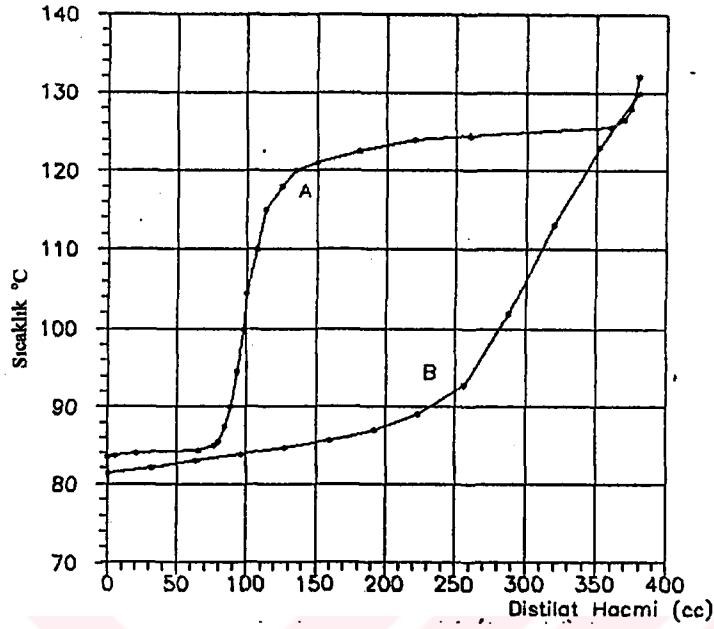
Tablo 2.7. Benzenin Alkoller ve Su ile Oluşturduğu Azeotroplar

Azeotrop Bileşenleri	% Bileşimi		Kaynama Sıcaklığı
Benzen,Su	91.9-8.9	(w/w)	69.4
Benzen,Etil Alkol	67.6-32.4	(w/w)	67.8
Benzen,n-Propil Alkol	83.1-16.9	(w/w)	77.1
Benzen,Etil Alkol,Su	53.9-22.8-23.3	(mol)	64.9
Benzen,n-Propil Alkol,Su	62.8-8.9-28.3	(mol)	68.5

Kanserojen bir madde olan benzenin varlığı çok sakıncalıdır. Zira muz kokusunu andıran kokusuyla ana ürün i-amil asetat çoğunlukla parfüm olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan suyun ayrılması hafif ve ağır alkollerin ayrılmasında beraberinde getirmektedir. Bu ise ileride de görüleceği gibi reksiyonlu distilasyon pratiği açısından iyi değildir. Riflaks mekanizmasının işleyebilmesi için besleme akımı hafif alkollerden de yeterince içermelidir. Ayrıca hafif kısımda benzen azeotropları halinde ele geçmektedir. Bu karışımdan hafif alkollerin kurtarılmasında ayrı bir problemdir. Bu sebeplerden dolayı azeotropik distilasyondan vaz geçilmiştir. Benzen katkılı distilasyon çalışmalarına ait deney şartları ve sonuçlar Tablo 2.8. de verilmiştir.

2.2.2. Na_2SO_4 ile Su Çekme Çalışmaları

Fuzel yağının suyunu Na_2SO_4 ile çekmek üzere çalışmalar yapılmıştır. Burada tuz dozu olarak 0.15g Na_2SO_4 /cc fuzel yağı ve bir saatlik karıştırma süresi en uygun çalışma şartları olarak bulunmuştur [17]. Bu şartlarda ham fuzelin su içeriği %20 den %9 a düşürülmüştür. Bu değerin reaksiyonlu distilasyon prosesi açısından çok önemli bir pratik değeri yoktur. Fakat bu bile fuzelin distilasyon eğrisinde önemli bir değişiklik yapmıştır. Şekil 2.2. de bu durum açıkça görülmektedir. Buna göre azeotroplar kısmen de olsa bozulmuş ve azeotrop halinde geçen distilat miktarında bir azalma olmuştur.



Şekil 2.2. Orijinal (A) ve Dehydrate (B) Fuzel Yağının Distilasyon Eğrileri

Çalışmalarda su giderme işlemi sonunda yapılan filtrasyonda tuz kekinin fuzel yağının % 10 ila % 15 kadarını tuttuğu gözlenmiştir. Bu ise dikkate alınması gereken bir kayıptır. Kullanılan Na_2SO_4 'ı rejenere etme çalışmaları tatminkar sonuç vermemiş; 105 -150 °C arasında 1 - 4 saat süre ile ısıtmak suretiyle rejenere edilen tuzun su çekmede etkisiz kaldığı görülmüştür. Diğer taraftan tuz kekinin tuttuğu fuzel yağı rejenerasyonda büyük problem olmakta, ısıtma sırasında etrafa yanıcı alkol buharları yayılmasına sebep olmaktadır. Ayrıca özellikle i-amil alkolün oldukça zehirli olduğu düşünülürse kullanılan tuzu rejenere etmenin güvenli bir yöntem olmadığı görülür. Tüm bunlara ilaveten tuzu bir kez kullanmak çok masraflı olup ayrıca yanıcı ve zehirli unsurlar içeren böyle bir maddeyi atmakta çevre sağlığı açısından sakıncalıdır. Na_2SO_4 su çekmede kullanılabilecek en ucuz tuzdur. Diğer tuzlarda benzer problemlerin yaşanacağı ve ayrıca bunların maliyetlerinin de daha yüksek olacağı aşikar olduğundan bu konuda daha ileri bir çalışmaya gerek görülmemiştir.

Tablo 2.8. Benzen Katkılı Basit Distilasyonlardaki Deney Şartları ve Sonuçlar

Deney Grubu	A	B	C	D	E	F
Füzel Yağı, $V_F(cc)/Benzen, V_B(cc)$	400/0	370/30	360/40	340/60	320/80	300/100
Benzen/Toplam Çözelti	0.0	0.075	0.100	0.150	0.200	0.250
Distilasyon Başlangıç Sıcaklığı, °C	83.6	67.3	64.5	62.0	62.3	63.5
İki Fazlı Distilatın:						
(a) bittiği sıcaklık, °C	105.0	112.0	107.0	110.0	108.0	109.0
(b) geliş süresi, min	54.0	58	57	54	53	53
(c) su fazının hacmi, cc	27.0	25.0	26.5	26.5	26	24.0
(d) azeotrop fazın hacmi, cc	73.0	113.0	108.5	124.0	139.0	149.0
(e) toplam hacim, cc	100.0	138.0	135.0	150.5	165.0	173.0
(f) ortalama ürün geliş hızı, cc/min	1.85	2.38	2.37	2.79	3.11	3.26
Homojen Distilatın:						
(a) bittiği sıcaklık, °C	131.0	132.0	132.0	132.0	132.0	132.0
(b) geliş süresi, min	89	70	63	58	54	58
(c) toplam hacim, cc	278	240	244	230	216	207
(d) ortalama ürün geliş hızı, min	3.12	3.43	3.87	3.97	4.0	3.57
Deneyin Genel İçin:						
distilasyonun toplam süresi, min	143	128	122	115	107	112
distilasyon bakiyesi, cc	22	22	21	19.5	19	20
Homojen alkol fraksiyonu, cc_{alk}/cc_F	0.695	0.649	0.678	0.676	0.675	0.690
harcanan toplam enerji, kcal	87.8	74.4	69.8	65.2	62.6	64.6
birim alkol için harcanan enerji, cal/cc	316	310	288	283	290	312

Fuzel yağının suyunun Na_2SO_4 veya başka bir tuz ile çekilmesinin endüstriyel bir yöntem olarak kullanılamayacağı görüldüğünden çalışmada ham fuzel yağının olduğu gibi kullanılmasına karar verilmiştir. Ön işlem olarak fuzeli ağır bakiye ve renk verici maddelerden kurtarmak ve gerektiğinde uygun fraksiyonlar alabilmek için basit distilasyon yapılması uygun görülmüştür.

2.3. Numunelerin Analizi

Tüm çalışma boyunca elde edilen numunelerin analizi gaz kromatografisi ile yapılmıştır. Çalışma başlangıcında cihaz olarak SHIMADZU GC 6A modeli iki adet “hollow electrode” tipi FID detektörü olan gaz kromatograf kullanılmıştır. Numunelerin analizi için çeşitli kolonlar denenmiş, son olarak 80-100 meş Chromosorb W/AW üzerine %15 kaplamalı Carbowax 20M (2.2 mm i.d. * 2 m) kolonunda karar kılınmıştır. Doğal olarak FID detektör suya cevap vermediğinden analizlerden sağlıklı neticeler elde edilememiş; bu yüzden ilk deneylere ait sonuçlar tablolar yerine metin içinde yaklaşık değerler olarak verilmiştir. Cihaz ve analiz şartları Tablo 2.9. da verilmiştir.

Tablo 2.9. Gaz Kromatografisi Analiz Şartları

Cihaz ve detektör	Shimadzu GC 6A, FID
Enjektör ve Fırın Sıcaklığı	150 °C, 120 °C
Kolon	Carbowax 20M, 2mm i.d. * 2 m
Taşıyıcı Gaz ve Debisi	Azot, 30 cc/min
Isıtma Programı	2 °C/min ile 150 °C'ye
Numune Miktarı	0.3 µl
Pik Küçültme ve Duyarlılık	R16-R512, S10
Kağıt Hızı	10 mm/min

Daha sonra bölüme sağlanan TCD detektöre sahip Hewlett-Packard 5890A modeli gaz kromatograf ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu yeni cihaz ile

yapılan çalışmalarda Carbowax 20M kolonunda su etil alkol ve n-propil alkolün çok yakın geldiği ve su pikinin aşırı kuyruklanarak sağlıklı ölçüm yapılmasını engellediği görülmüştür.

Carbowax 20M alkol-ester karışımlarının analizinde de yeterli performansı gösterememiştir. Taşıyıcısının hidroksil afinitesinin yüksek olması esterifikasyon numunelerinde bulunan asetik aside ait pikin aşırı ölçüde bozulmasına yol açmıştır. Bu husus heksametil disilazan (HMDS) ile silanlama yapılarak düzeltilmeye çalışılsa da tatminkar netice alınamamıştır. Tüm bunlar yeni bir kolon aranmasını gündeme getirmiştir.

Edinilen tecrübeler ve kromatografi literatürünün ışığında yapılan değerlendirmeler sonunda Cromosorb 101 kolonunun fuzel fraksiyonları ve bunların esterifikasyon ürünlerinin analizinde tatminkar neticeler verebileceği kararına varılmıştır. Bundan sonra Japon Shimadzu firmasından temin edilen 80-100 meşlik Cromosorb 101 maddesi yine bu firmadan alınan 3mm i.d. * 2 m ebadında bükülü kolona gerekli ön işlemlerden sonra vakum + vibrasyon tekniğiyle doldurulmuştur.

Chromosorb 101, Chromosorb Century serisinin ilk üyesi olup diğerleri gibi poröz polimerdir (stiren - divinil benzen kopolimeri). Konvansiyonel taşıyıcı + kaplama yapısındaki kolonlara en bariz üstünlüğü taşıyıcıdan kaynaklanan problemlere bu kolonlarda doğal olarak rastlanmamasıdır. Tüm poröz polimer kolonlar gibi (Chromosorb Century, Porapak, Haysep serileri) Chromosorb 101'inde kullanılmadan önce şartlandırılması gerekmektedir. Bu şartlandırma kolonu, azami çalışma sıcaklığının 25 °C altına 3-5 °C/min hızla ısıtıp burada bir saat kadar tutmak suretiyle yapılmaktadır. Bu esnada kolona doğal olarak gaz (H₂) verilmekte ve detektör (TCD) kolondan gelebilecek maddelerin birikmesini önlemek amacıyla azami şartlanma sıcaklığında tutulmaktadır. Daha sonra kolon çalışma sıcaklığına düşürülüp analize geçildiğinde de ilk analizi göz ardı etmekte fayda vardır. Bundan sonra yapılan analizlerin sonucu tüm bu gayretleri fazlasıyla hakedecek ölçüde mükemmeldir. Chromosorb 101'in hidroksil afinitesi çok düşük

olduğundan Carbowax 20M de sorun olan su en önce (1 dakika civarı) gelmekte,alkoller ise molekül büyüklüğüne göre sıralanmaktadır. Alkol Fraksiyonlarının analiz şartları Tablo 2.10. da görülmektedir

Tablo 2.10. Yeni Analiz Şartları

Cihaz ve Detektör	HP 5890A, TCD
Kolon	Chromosorb 101, 3mm i.d. * 2m
Enjeksiyon ve Detektör Sıcaklıkları	180 °C, 200 °C
Fırın Sıcaklığı	165 °C
Program	165 °C'de 4 min + 10 °C/min ile 205 °C'ye + 4 min
Numune Miktarı	0.3 µl

Bu şartlarda fuzel fraksiyonlarındaki maddelerin kalma zamanları Tablo 2.11. de verilmiştir.

Tablo 2.11. Fuzel Bileşenlerinin Kalma Zamanları

Su	1'07"
Etil Alkol	2'08"
n-Propil Alkol	4'05"
i-Bütıl Alkol	6'07"
i-Amil Alkol	9'15"

Bu kalma zamanları pik büyüklüğüne göre çok az miktarda değişebilmektedir. Ayrıca değişik zamanlarda yapılan analizlerde de bir miktar kayma görülmektedir. Fakat bunlar 1-5 saniye mertebesinde olup kalitatif tanımayı bozacak ölçüde değildir.

Cromosorb 101 esterleride başarı ile ayırabilmektedir. Fakat esterleştirme ürünlerinde bir problem vardır. Her alkolün esterine ait pik kendinden sonra gelen ikinci alkolü örtmektedir. Örneğin etil asetat piki ile i-butil alkol piki birbirine girmektedir. Aslında sistemin özelliğinden dolayı bununda önemli bir problem olmadığı daha sonra görülmüştür. Zira kolon kararlı şartlarda çalıştırıldığında baş ürün yalnızca etil asetat ve sudan (az miktarda etil alkol ve asetik asitte var) ibarettir, taban üründe bunlar hiç yoktur. Bu ise analizlerde önemli bir kolaylık sağlamıştır. Taban ürün analizi için pekçok program denenmiş, en iyi sonuç Tablo 2.12. de verilen iki rampalı program ile sağlanmıştır.

Tablo 2.12. Taban Ürün Analiz Şartları

Cihaz ve Detektör	HP 5890 A, TCD
Kolon	Chromosorb 101
Enjeksiyon ve Detektör Sıcaklıkları	180 °C, 210 °C
Fırın Sıcaklığı	150 °C
Program	150 °C - 170 °C 2 °C/min; 170 °C - 240 °C 8 °C/min
Numune	0.3 µl

Bu program ile yapılan analizde piklerin kalma zamanları Tablo 2.13. dedir.

Tablo 2.13. Taban Ürün Piklerinin Kalma Zamanları

Gruplara Göre		Kalma Zamanlarına	Göre
Su	1'30"	1'30"	Su
Etil Alkol	2'79"	2'79"	Etil Alkol
n-Propil Alkol	4'82"	4'82"	n-Propil Alkol
i-Butil Alkol	7'29"	5'56"	Asetik Asit
i-Amil Alkol	11'15"	7'22"	Etil Asetat
Asetik Asit	5'56"	7'29"	i-Butil Alkol
Etil Asetat	7'22"	9'80"	n-Propil Asetat
n-Propil Asetat	9'80"	11'15"	i-Amil Alkol
i-Butil Asetat	13'15"	13'15"	i-Butil Asetat
i-Amil Asetat	17'27"	17'27"	i-Amil Asetat

TCD de bir numunenin verdiği pikin ölçüsü numunenin miktarından başka ısı kapasitesine de bağlıdır. Isı kapasitesi de her madde için değişiktir. Dolayısıyla kromatografa her maddeden eşit miktarda verildiğinde her biri için farklı büyüklükte pik alınacaktır. Bu yüzden integratörün her pik için verdiği alanın alan faktörü ile çarpılarak düzeltilmesi gerekmektedir. Numuneler hacim ölçüsü ile verildiğinden (genellikle 0.3µl) söz konusu faktör volumetrik bir alan faktörü olup her madde için suyun pik alanı bu maddenin pik alanına bölünerek elde edilmektedir. Suyun pik alanı tüm diğerlerinden büyük olduğundan birden büyük alan faktörleri elde edilmektedir. Tablo 2.14. de her maddenin 0.3 µl'sinin verdiği pikin alanı ve suya göre düzenlenmiş volumetrik alan faktörü görülmektedir. Verilen alan sayıları iki-üç ölçümün ortalaması olup yuvarlatılmıştır. Diğerlerinden %5 den daha fazla sapan ölçümler enjeksiyon hatası olduğu kabul edilerek iptal edilmiştir.

Tablo 2.14. Alan Faktörleri

Madde	Alan	Alan Faktörü
Su	1 840 000	1
Etil Alkol	1 152 000	1.597
n-Propil Alkol	1 092 000	1.685
i-Butil Alkol	1 035 000	1.778
i-Amil Alkol	977 000	1.883
Asetik Asit	1 230 000	1.496
Etil Asetat	1 173 000	1.569
n-Propil Asetat	1 128 000	1.631
i-Butil Asetat	1 080 000	1.704
i-Amil Asetat	1 012 000	1.818

Böylece numunelerin hacim yüzdeleri hesaplanmaktadır. Daha sonrada yoğunluklar hesaba katılarak ağırlık yüzdesine geçilmektedir [17, 22, 23].

BÖLÜM 3. İLK ESTERLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

3.1. Fuzel Yağı Alkolleri Asetat Esterlerinin Özellikleri

Esterleştirme çalışmalarına geçmeden önce fuzel esterlerine kısaca bir göz atmak faydalı olacaktır. Fuzel yağı alkollerinin asetat esterleri her biri orijinal kullanım alanlarına sahip kıymetli endüstriyel hammaddelerdir. Tablo 3.1. de asetik asit ve fuzel esterlerinin fiziksel özellikleri görülmektedir.

Distilasyon pratiği açısından dikkate değer bir husus bu esterlerin kendi alkolleri ve su ile pek çok azeotrop oluşturmalarıdır. Gerçekte çok bileşenli reaksiyonlu distilasyon prosesinin iç dinamiğini olağan üstü karmaşık hale getiren bu azeotropların varlığıdır. Tablo 3.2. de asetik asit ve esterlerin reaksiyon ortamındaki diğer maddelerle oluşturduğu azeotropların bileşimi ve bunların kaynama noktaları verilmiştir.

3.2. Esterleşme Reaksiyonu

Esterler mono veya polihidrik bir alkolle mono veya poliprotik bir asidin, asit anhidridin veya asit klorürün reaksiyona girmesi ile oluşurlar. Reaksiyon denklemleri sırasıyla şöyledir.

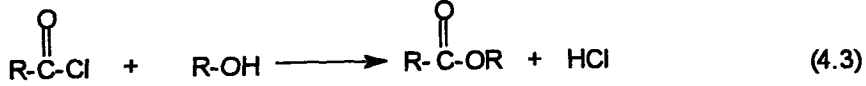
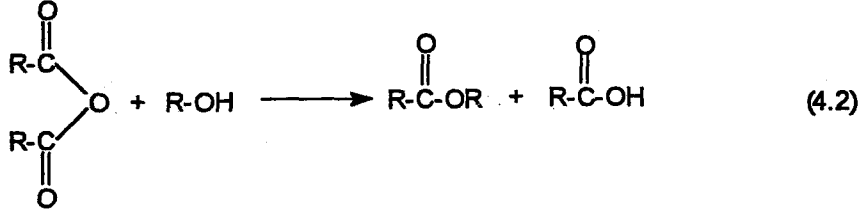


Tablo 3.1. Asetik Asit ve Fuzel Esterlerinin Fiziksel Özellikleri

	Mol Ağırlığı g/mol	Kaynama Nok. °C	Erime Nok. °C	Yoğunluğu g/cc	Kırılma İndisi	Özgül Isı. cal/g.°C	Viskozitesi cp
Asetik Asit	60	118.1	16.7	1.049	1.3715	0.522	1.22
Etül Asetat	88	77.1	-82.4	0.901	1.3701	0.457	0.48
n-Propil Asetat	102	101.6	-92.5	0.874	1.3847	0.459	0.58
i-Butil Asetat	116	118	-98.9	0.871	1.3901	0.459	-
i-Amil Asetat	130	142	-78.5	0.876	1.4003	0.459	0.9

Tablo 3.2. Asetik Asit, Asetat Esterleri, ve Fuzel Yağı Bileşenlerinin Oluşturdukları Azeotropolar

Madde	Bileşim	Kaynama Nok.
Asetik Asit	% 3 Asetik Asit + % 97 Su	76.6
Etil Asetat	% 91.9 Etil Asetat + % 8.1 Su, heterojen	70.4
	% 69 Etil asetat + % 31 Etil Alkol, homojen	71.8
	% 77 Etil Asetat + % 23 i-Propil Alkol, homojen	74.8
	% 82.6 Etil Asetat + % 8.4 Etil Alkol + % 9 Su	70.3
n-Propil Asetat	% 86 n-Propil Asetat + % 14 Su, heterojen	82.4
	% 37 n-Propil Asetat + % 63 n-Propil Alkol, homojen	94
	% 83 n-Propil Asetat + % 17 i-Butil Alkol, homojen	101
	% 59.5 n-Propil Asetat + % 19.5 n-Propil Alkol + % 21 Su	82.2
i-Butil Asetat	% 45 i-Butil Asetat + % 55 i-Butil Alkol, homojen	107.4
	% 46.5 i-Butil Asetat + % 23.1 i-Butil Alkol + % 30.4 Su	86.8
i-Amil Asetat	% 2.6 i-Amil Asetat + % 97.4 i-Amil Alkol, homojen	129
	% 24 i-Amil Asetat + % 31.2 i-Amil Alkol + % 44.8 Su	93.6



Her üç reaksiyonda endüstriyel ester üretim proseslerinde kullanılmaktadır. Reaksiyonlu distilasyonda söz konusu olan (3.1) reaksiyonudur. Bilindiği gibi bu bir denge reaksiyonudur ve oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması ile denge sağ tarafa doğru kaydırılabilir. Reaksiyonun denge sabiti

$$K_E = \frac{[\text{Ester}] [\text{Su}]}{[\text{Alkol}] [\text{Asit}]}$$

şeklinde dir. buradan da görüldüğü gibi K_E 'nin büyümesiyle esterleşme verimi artmaktadır. Bunun için reaksiyon ürünlerinden biri veya ikisi ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Gerçekleştirilen reaksiyona göre bu su veya ester olabilir. Literatürde rastlanan reaksiyonlu distilasyon çalışmalarında metil asetat veya etil asetat üretimi incelenmektedir.

Metil ve etil asetatların kaynama noktaları suyunkinden düşük olduğundan ester baş ürün olarak çekilmekte; su ise kolon boyunca gerçekleşen sıyırma ve rektifikasyon işlemleri ile aşağı doğru itilerek taban ürün olarak alınmaktadır.[5, 7, 11, 12]. Butil ve amil asetatlarda ise su baş ürün olarak çekilmelidir. Daha ağır esterlerin üretiminde ise su heterojen azeotrop yapan bir solvent ile ortamdan çekilebilir.

3.3. Kolon Çalıştırılmasındaki Temel Problemler

Fuzel esterleri üretiminde suyun nereden çıkacağının belirlenmesi temel problemlerden biridir. Fuzel yağının i-butil ve i-amil alkollerden ibaret ağır kısmı kullanılırsa problem görünürde basitleşmektedir. Bu durumda beslemede az miktarda buluna etil alkolden oluşan etil asetat su ile beraber yukarı gönderilmektedir. Heterojen olan baş üründe ele geçen etil asetatın riflaks edildiğinde gerekli rektifikasyonu sağlayacak miktarda olması gereklidir. Suyun riflaks edilmesi oluşan esterlerin hidrolizine sebep olacağından sakıncalıdır. Hiç riflaks yapılmadığı durumda ise rektifikasyondan vazgeçilmiş olmaktadır. Bu durumda taban ürünü oluşturan esterlerin, özellikle i-butil asetatın baş ürüne geçmesi kaçınılmazdır.

Diğer taraftanda kabaca % 60 etil alkol ve % 15 kadarda i-amil alkol + i-butil alkol içeren hafif kısım değerlendirilmemiş olmaktadır. Hafif fraksiyon kullanıldığında ise beslemenin büyük kısmı baş ürün olarak çekildiğinden işlemin başında reboylelerin boşalması söz konusudur. Ayrıca sıyırma zayıflayacağından taban ürün besleme noktasına doğru tırmanabilir. Bu konuya daha sonra ilk deneyler anlatılırken tekrar değinilecektir.

Diğer bir problem hangi esterin ağırlıklı olarak üretilmesinin istendiğidir. i-amil asetat ve i-butil asetat parfüm olarak da kullanıldığından diğerlerinden daha kıymetlidirler. Bu maddelerin kokularında oldukça benzemektedir. Ayrıca saf i-amil asetat ve fuzelden elde edilen ve % 10 kadar i-butil asetat içeren i-amil asetat koku bakımından karşılaştırıldığında ikincinin belirgin şekilde daha keskin bir muz kokusuna sahip olduğu görülmüştür. Bu daha uçucu olan i-butil asetatın promotor etkisinden olabilir. Dolayısıyla bu durumda ağır ester üretimini düşünmek mantıklıdır. Bunun için az olan n-propil asetat hesaba katılmazsa, üretilecek etil asetat miktarının, riflaks edildiğinde baş üründe i-butil ve i-amil asetatların görülmesini ancak engelleyecek miktarda tutulması gerekir.

Bu miktar ne kadar olmalıdır? Bu soruya cevap verebilmek için önce “riflaks oranı hangi sınırlar içerisinde olabilir?” sorusuna cevap bulmak gereklidir. Geri beslenecek madde bir ester olduğuna (baş ürüne geçebilecek etil alkol ve asetik asidin önemli oranda su fazında olacağı düşünülürse) göre tüme yakın riflaks yapmanın mümkün olmadığı görülür. Zira kolonun üst kısmında sürekli devredecek olan etil asetat kısa zamanda hidroliz olacak ve bu hidroliz mevcut şartlardaki reaksiyon denge noktasına kadar ilerleyecektir. Bu ise yapmak istediğimizin tam tersidir.

Diğer taraftan sıfır riflaksda söz konusu değildir. Rafli kolon yapılabilseydi belki riflaks edilmesi gereken etil asetat miktarı ve buradan da -belli riflaks oranları için- beslemede bulunması gereken etil alkol miktarı kabacada olsa hesaplanabilirdi. Fakat özellikleri ve davranımı bilinmeyen dolgulu bir kolonda bu mümkün olmamıştır. Bu yüzden riflaks oranı tayini ilk deneylerin değerlendirilmesinden sonraya bırakılmıştır. Başlangıç olarak ilk deneylerde bu oranın 1 civarında tutulmasının uygun olabileceği düşünülmüştür.

Eğer hafif ve ağır esterlerin bir arada üretimi düşünülürse veya ağırlıklı olarak hafif ester üretimi amaçlanırsa riflaks açısından bir problem yok gibi görünmektedir. Baş üründe gelen suyun uzaklaştırılması problemsiz olarak yapılır ve suyun riflaks akımına karışması önlenirse bir hidroliz olayı olmayacaktır. Beslemede etil alkol miktarı arttıkça riflaks oranı düşürülebilir.

3.4. Kolonun Fiziksel Tasarımı, İmali ve Kurulması

Fuzel yağı fraksiyonlarının asetik asit ile esterleştirilmesi tarafımızdan tasarlanan ve bölüm imkanları ile imal edilen dolgulu bir kolonda gerçekleştirilmiştir. Esterleştirmede sülfirik asitle katalize edilmiş glasiyel asetik asit kullanılacağından kolonun mümkün olduğunca cam parçalardan oluşturulması

gerekmektedir. Model olarak kaynak [5] de sözü edilen kolon alınmıştır. Kolon ölçüleri yaklaşık olarak benimsenmiş fakat bazı zorunlu değişiklikler yapmak gerekmiştir.

3.4.1 Reboyer ve ısıtma düzeneği

İlk olarak örnekteki gibi buhar ısıtmalı ayırık reboyerlerin yapımının zor ve pahalı olduğu görüldüğünden bunun yerine 34 cm çapında 20 l'lik bir cam balonun reboyer olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Isıtma balona uygun olarak yaptırılan kuş yuvası tipinde 2.5 kW'lık (5×0.5 kW) bir elektrikli ısıtıcı ile sağlanmıştır. Elektrik akımına kumanda etmek buhar debisine kumanda etmekten daha kolay, hassas ve söz konusu miktarlar için daha ucuz olduğundan elektrikli ısıtıcı kullanımının ileride gerçekleştirilecek kontrol uygulamaları için bir avantaj sağlayacağı düşünülmüştür.

3.4.2 Besleme düzeneği ve dolgu kısımları

Pnömatik besleme sistemi yerine daha basit olan hidrostatik besleme sistemi planlanmıştır. Burada beslemenin zamanla değişmesi problemi vardır. Bu sorunun besleme akımının sürekli olarak rotametreyle ölçülüp ayarlanmasıyla giderilebileceği düşünülmüştür.

Dolgulu kolon kısmı birbirine ekli dört dolgu kompartmanından oluşmaktadır. Bunlar 8 cm çapında 50 cm uzunluğunda cam kolonlar olup alt kısımlarında dolguyu taşıyacak tabanın oturması için birer fatura bulunmaktadır. Taban olarak 5 mm kalınlığında delikli bir teflon plaka kullanılmıştır. Dolgu malzemesi ise 5mm lik Racshing halkalarından oluşmaktadır. Dolgu yüksekliği 40 cm kadardır.

Ara bağlantıların 150 °C'ye varan sıcaklıklarda solvent ve asetik asit etkisine dayanıklı olması ve yine bu sıcaklıklarda fiziksel mukavemetini koruması, deforme olmaması gerekmektedir. Bu yüzden malzeme olarak yine teflon seçilmiştir. Bu amaçla 10 cm çapında teflon takozlar alınarak alt ve üst kısımları cam kolonları dıştan sıkıca saracak şekilde hassas olarak tornalanmıştır. Takozların ortası 6 cm çapında oyulmuş ve yan yüzeylerine 5'er adet giriş-çıkış deliği açılmıştır. Bunlardan ikisi alkol ve asit beslemeleri; diğer ikisi buhar ve sıvı numune alma muslukları ve son bir tanesinde sıcaklık ölçme probu içindir.

Bu yan bağlantılar içine dış açılmış ve bağlantıyı sağlayan cam borular bunları dıştan saran konik bir somun yardımıyla bağlantı deliğine tutturulmuştur. Merkezinde bağlantı borusunu (besleme, numune musluğu veya ölçü probu) taşıyan bu konik somun sıkıldıkça içindeki boruyuda bir miktar sıkmakta ve böylece güvenilir bir bağlantı sağlamaktadır.

Asit ve alkol girişleri teflon ara bağlantının içine yerleştirilmiş duşlama aparatlarına bağlıdır. Malzeme bu aparatlar vasıtasıyla dolgu üzerine duşlanmaktadır. Sıvı numune alma musluğu içerde ağzı yukarı bakan küçük bir huniye bağlıdır. Üstteki dolgu kompartmanından gelen sıvı burada toplanarak dışarı alınmaktadır. Buhar fazdan numune almak için özel bir aparata gerek yoktur. Zira kolon iç basıncı sayesinde buhar fazdan kolayca numune alınabilmektedir.

3.4.3 Çevre donanımı

Sıcaklık ölçüm probu 8 mm'lik bir cam borunun içine yerleştirilmiş yarı iletken bir algılayıcıdan ibarettir. Isı iletimini ve dolayısıyla prob-ortam ısıl dengesini sağlayabilmek için borunun içine ısı iletim yağı konulmuştur.

Kolonun üst kısmı dolgu kompartmanından sonra iki ara parça ile yükseltülerek bir U dönüşü ile kondensere üstten bağlanmıştır. Riflaksın gravitasyonel akışla sağlanması düşünüldüğünden bu yükseltme zorunludur. Kondenserin altında bir kondensat toplama kabı vardır. Bu kap 2 l hacminde olup yan tarafında ester fazının (etil asetat) çıkması için ve yine alt tarafında da su fazının alınması için birer çıkış vardır. Bu kap hem kondensatı toplamakta hem de bir faz ayırıcı vazifesi yaparak baş üründeki suyun ayrılmasını sağlamaktadır. Yan tarafındaki çıkışa elle kontrol edilen taşmalı bir riflaks bölücü konmuştur. Bu riflaks bölücü valf başlığının tur sayısına göre kalibre edilmiştir. Riflaks bölücünün alt çıkışında ise baş ürün (ester fazı) toplama kabı bulunmaktadır. Bu alttan musluklu 3 l'lik bir kaptır. Su fazının gerektiğinde kondensat toplama kabının altındaki musluk yardımıyla alınması düşünülmüştür.

Kolonun dolguları taşıyan kısımları ve teflon ara bağlantılar, bu ara bağlantıların üzerine yerleştirilmiş demir kaplinlerle sıkı bir şekilde birbirine bağlanmıştır. Her kaplin üç saplama ile bir alttakine, üç saplama ile de bir üsttekine bağlıdır. Ayrıca her kaplin demir bir askı ile kolonun tamamını taşıyan çelik iskeleye bağlanmıştır.

Besleme kabı olarak iki adet 25 l'lik cam damacana kullanılmış olup bunlar iskelenin üst kısmına yerleştirilmişlerdir. Bunların alt kısımlarında çıkışları olup kolonun her iki yanındaki besleme hatlarına bağlıdırlar. Besleme hatları teflon borudan imal edilmiştir ve her ara bağlantı seviyesinde çıkışları vardır. Ayrıca alt kısımlarında birer boşaltma musluğu bulunmaktadır[5, 24, 25].

Kolon iskelesinin önüne ve reboylelerin hemen üstüne sıcaklık ölçüm panosu monte edilmiştir. Bu pano 0.1°C hassasiyetli olup 16 noktadan ölçüm alabilme kapasitesine sahiptir. Sıcaklık algılayıcılar olarak silikon diodlar kullanılmıştır (BAY 94). Böylece ucuz, basit fakat aynı zamanda kompanzasyon problemi olmayan güvenilir bir ölçüm sistemi elde edilmiştir. İstenilen noktadaki sıcaklık pano üzerinden seçilerek okunmaktadır.

Probların yerleşimi ise şöyledir.

0- Ortam Sıcaklığı

1- Reboyler Sıvı Faz

2- Reboyler Buhar Faz

3- 1. Dolgu Kompartmanı

4- 2. Dolgu Kompartmanı

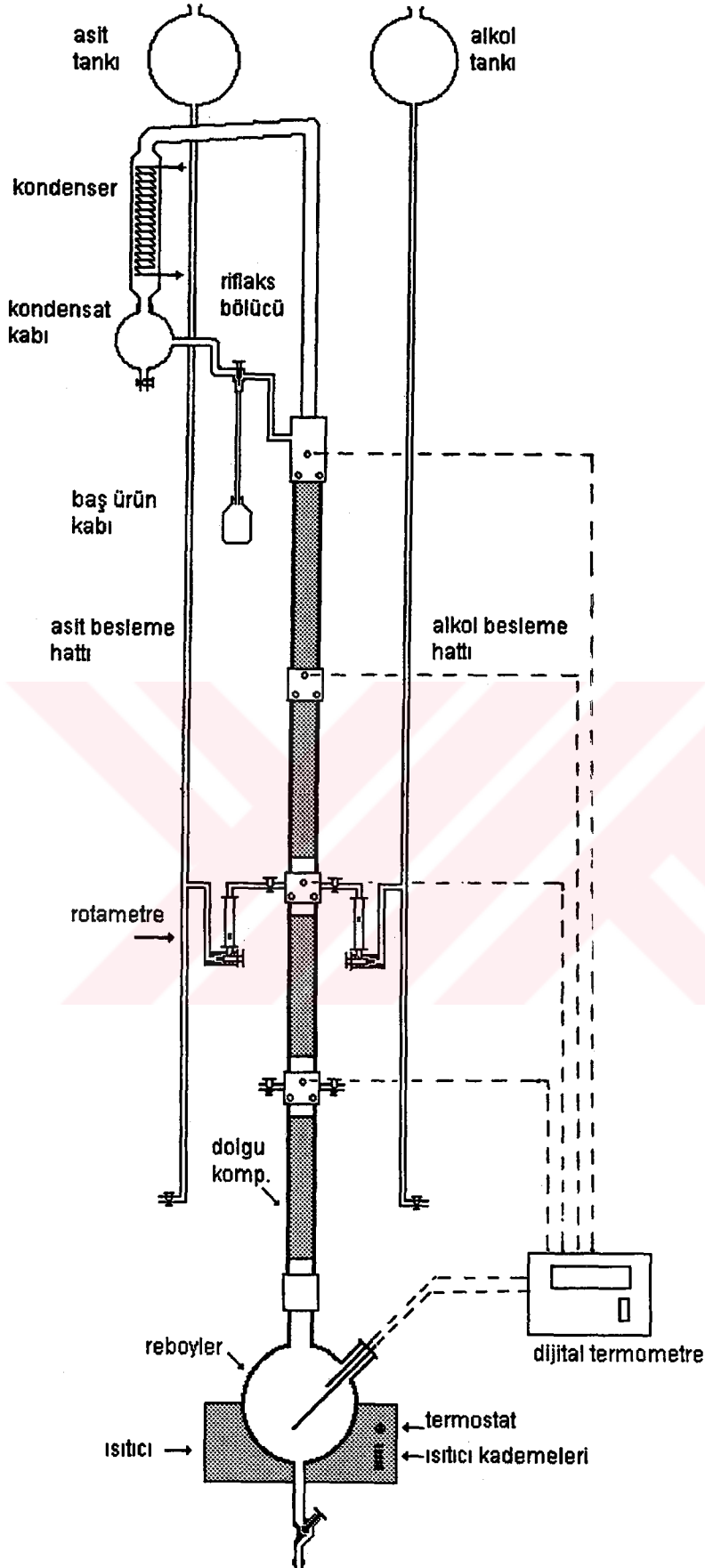
5- 3. Dolgu Kompartmanı

6- 4. Dolgu Kompartmanı

7- Riflaks Sıcaklığı

8- Kondenser Suyu Giriş Sıcaklığı

9- Kondenser Suyu Çıkış Sıcaklığı



Şekil 3.1. Esterleştirme Deneylerinde Kullanılan Sistem

3.5. İlk Esterleştirme Çalışmaları

3.5.1. Hazırlıklar

Evvelce belirtildiği gibi reboylar 20 l'lik bir cam balon ve bunu çapı boyunca saran kuş yuvası tipinde bir ısıtıcıdan oluşmaktadır. Kaynamayı izleyebilmek için balonun üst kısmının açık kalması düşünülmüştür. Bu durumda ise ilave bir ısı kaybı kaçınılmazdır. Bu ve diğer ısı kayıplarının mertebesini tayin etmek amacıyla reboylara 10 - 16 l arasında çeşitli miktarlarda su doldurulup değişik ısıtıcı kademelerinde ısıtma denemeleri yapılmıştır. Ortalama reboylar doluluk seviyesi olarak düşünülen 10 l ile yapılan deneylerin sonuçları Tablo 3.3. de görülmektedir.

Tablo 3.3. Reboylar Isıtma Denemeleri; Sıvı Yüğü = 10 l

Isıtıcı Kademesi	Aktarılan Isı (kcal/h)
2/5	486
3/5	750
4/5	1326
5/5	1536

Isıtıcının kurulu kapasitesinin 2150 kcal/h olduğu dikkate alındığında tam güçte aktarılan miktarın (= 1536 kcal/h) bunun % 71 kadarı olduğu görülmektedir. Yapılan ısıtma denemelerinin sonuçlarına göre reboylar doluluk oranı arttıkça ısı kaybıda artmakta ve aktarılan ısı, kabul edilebilir azami reboylar yüğü olarak düşünülen 16 l de % 65 mertebesine düşmektedir.

3.5.2. Fuzel yağının ön işlemleri

Esterleştirme deneylerine geçmeden evvel hem ağır bakiyeden kurtarmak hem de esterleştirmede kullanmak üzere değişik fraksiyonlar alabilmek için fuzel yağı bir ön işleminden geçirilmiştir. Bu amaçla fuzel yağı pilot ölçüde bir distilasyon kolonunda kesikli yöntemle distile edilmiştir. Kullanılan distilasyon kolonu kuş yuvası tipinde ayarlanabilir bir ısıtıcısı olan 20 l lik bir reboylere ve Rasching halkaları ile dolu 6 cm çapında 110 cm yüksekliğinde bir dolgu komparmanına sahiptir. Dolgulu kısmın üstünde bir riflaks bölücü ve bununda üstünde geri akım tipi bir kondenser vardır. Kondenserin üstünde ise bir vakum bağlantısı bulunmaktadır. Kolonda ayrıca bir baş ürün soğutucusu mevcut olup reboylere ve kondenser sıcaklıkları bir panodan izlenebilmektedir.

Kesikli yöntemle göre çalışılacağından reboylere tam doluluğa yakın miktarda (=19.4 l) fuzel yağı konup çalışmaya başlanmıştır. İlk ürün damlaları 1 saat 45 dakika sonra reboylere sıcaklığı $T_b=106\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kondenser sıcaklığı $T_c=79.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken görülmüştür. Bu anda riflaks oranı 1 olarak ayarlanıp baş ürün çekilmeye başlanmıştır. Bu ilk distilat heterojen olup tamamı 4 saat 30 dakikada gelmiştir. Bu süre içinde toplanan 3.64 l ürünün 1.12 l'si su fazıdır. Heterojen baş ürünün bitiminde $T_b=131\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_c=101.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. Bu sıcaklıktan itibaren baş ürün homojen bir görünüm kazanmaktadır. Distilasyonun bundan sonra 4 saat 15 dakika süren kısmında toplam 11.2 l homojen baş ürün çekilmiştir. İşlemin sonlarında baş ürün gelişi durma noktasına yaklaştığından çalışmaya son verilmiştir. Kalan bakiye 4.64 l dir.

Esterleştirme hammaddesi elde etmek amacıyla bu çalışma üç kez daha tekrarlanmıştır. Çekilen heterojen ve homojen alkol fraksiyonlarının miktarları, homojen fazın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları çok yaklaşık olarak aynıdır. Homojen fazın başlangıcında, takriben ortalarında ve sonunda alınan numunelerin ortalama bileşimleri Tablo 3.3. de görülmektedir.

Tablo 3.3. Homojen Alkol Fazındaki Tipik Bileşim Değişimi

Numune No:	% Etil Alkol	% n-Propil Alkol	% i-Butil Alkol	% i-Amil Alkol
1	1.51	1.43	22.50	74.56
2	0.026	0.33	11.93	87.72
3	-	0.018	4.38	95.60

3.5.2.1. Bakiyelerin değerlendirilmesi

Pilot ölçekte gerçekleştirilen atmosferik distilasyon çalışmalarından ele geçen bakiye laboratuvar çalışmalarına göre beklenen miktardan çok fazla olmuştur. Bu ise bakiyede hala önemli miktarda değerlendirilebilir ağır alkol kaldığını göstermektedir. Bundan dolayı bu bakiyelerin değerlendirilmesi düşünülmüş ve bu amaçla atmosferik distilasyonlardan elde edilen bakiyeye laboratuvar çalışmalarından kalan az miktar bakiyenin eklenmesiyle elde edilen 20.6 l'lik karışım aynı sistemde 530 mmHg mutlak basınç altında vakum distilasyonuna tabi tutulmuştur. Önlenebilen bir takım kaçaklardan dolayı daha yüksek bir vakum uygulanamamıştır. Bu çalışmada 12 saati aşan bir distilasyon süresi sonunda 15.1 l ağır alkol fraksiyonu elde edilmiştir. Bu ürünün bileşimi ise % 4 i-butil alkol ve % 96 i-amil alkol şeklindedir.

3.5.3. Esterleştirme deneyleri

Esterleştirme deneylerinde kullanmak üzere fuzel yağı ön işlemlerinden elde edilen alkol fraksiyonları kullanılarak bir stok alkol karışımı hazırlanmıştır. Bu karışımın bileşimi Tablo 3.4. de görülmektedir.

Tablo 3.4. Esterleştirmede Kullanılan Stok Alkol Karışımının Bileşimi

Bileşen	% Miktarı
Su	6
Etil Alkol	8.49
n-Propil Alkol	1.03
i-Butil Alkol	14.91
i-Amil Alkol	69.57

3.5.3.1. 1. Deney

Tablodan da görüldüğü gibi yaklaşık % 85 oranında ağır alkol (i-butil alkol + i-amil alkol) içeren bu karışımın yoğunluğu 0.82 g/cm^3 tür. Buna göre beslemenin molar derişimi 11.62 mol/kg veya 9.53 mol/l dir. Yoğunluğu 1.05 g/cm^3 olan glasiyel asetik asidin molar derişimi ise 17.5 mol/l dir. Reaksiyonu ester oluşumuna doğru yönlendirmek için bir miktar alkol fazlasıyla çalışılması düşünüldüğünden hacimsel bazda alkol miktarı asidin iki katı alınarak reboylere 6 l alkol ve 3 l asetik asitten oluşan karışım yüklenmiştir. Bu durumda mol bazında yaklaşık % 9 kadar bir fazlalık sağlanmış olmaktadır. Katalizör olarakta asidin % 2' si kadar H_2SO_4 konmuştur.

Bundan sonra riflaks bölücü tüm riflaks konumuna alınarak tam güçle ısıtmaya başlanmıştır. Bu şartlar altında 40. dakikadan itibaren reboylar sıcaklığında 95°C civarında ve 80. dakikadan sonrada kolon tepe sıcaklığında 78°C civarında kararlı bir durum gözlenmiştir. Zamanla reboylar sıcaklığı hafifçe yükselmesine karşılık kolon tepe sıcaklığında kayda değer bir değişme görülmemiştir.

Deney sırasında ilk başürünün berrak ve tek fazlı olduğu ve deneyin sonlarına doğru hafifçe bulandığı görülmüştür. Daha sonra kondensat toplama kabındaki bu bulanık sıvının faz ayrımıyla berraklaştığı görülmüş ve çöken ağır fazın su olduğu anlaşılmıştır. Üstteki berrak faz FID detektörlü kromatografda Carbowax 20M kolonu ile çeşitli şartlarda analiz edilmiş fakat kabul edilebilir bir

kromatogram elde edilememiştir. Fakat buna rağmen FID detektörde görülmeyen suyun haricindeki organik kısmın önemli miktarda etil asetat içerdiği ve bunun miktarının % 80 mertebesinde olduğu görülmüştür. Bu ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğine şahitlik etmektedir.

Deney 4 saatlik çalışmadan sonra bitirilmiştir. Reboylardan alınan taban ürün numunesi aynı sistemde analiz edilmeye çalışılmış fakat sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir. Deney sırasında özellikle alttaki kolon gövdeleriyle teflon ara bağlantılar arasından önemli miktarda kaçak olduğu görülmüştür. Yine teflon ara bağlantılardaki tüm giriş-çıkışlarda sıcaklığın ve kolon içindeki maddelerin tesiriyle gevşemeler olduğu ve bunların, özellikle alttakilerin buhar kaçırdığı gözlenmiştir. Bu yüzden deneyden sonra tüm sistemi, elden geçirmek gerekmiştir. Reboylar soğuduktan sonra altında 600 cm³ kadar su toplandığı görülmüştür. Bu ise basit bir ön denemede bile dikkate değer bir dönüşüm olduğunu göstermektedir. Bu husus kolon optimum şartlarda çalıştırıldığında bir kinetik engelle karşılaşılmayacağını düşündürmüştür.

Bundan sonra fuzel yağı ön işlemlerinden elde edilen 60 l stok alkol karışımı ile altı deney daha yapılmıştır. Kolon üzerinde yapılan düzenlemeleri denemek veya tamirat sonrası sistemi test etmek amacıyla yapılan deneyler bu sayıya dahil değildir. Bu deneylerde reboylara taze hammadde şarjı yapılmamış; sadece baş ürün gelmesi istendiği durumlarda bir veya iki litre kadar stok alkol-asit karışımı eklenmiştir.

3.5.3.2. 2. Deney

İlk deneylerdeki umut verici sonuçlardan sonra baş ürün çekmenin ne gibi bir etkisi olacağını görmek amacıyla bir deney yapılmıştır. Bunda da yine 6 l alkol karışımı ve 3 l asetik asitten oluşan besleme ile katalizör olarak 60 g sülfürik asit reboylara yüklenip deneye başlanmıştır. Riflaks bölücü tüm riflaks konumuna alınmıştır. Isıtma başlangıcından 1.5 saat sonra kolon tepe sıcaklığında 78 °C civarında kararlı bir durum görülmüştür. Kararlı halin oluşması şöyle olmuştur.

Başlangıçtan 45 dakika sonra tepe sıcaklığı, reboylardan gelen buharın yukarı ulaşmasıyla aniden (25-30 °C/dakika hızla) 78 °C'ye çıkmış sonrada yavaşça yükselerek 80 °C'ye ulaşmıştır. Bu arada gelen baş ürün kondensat toplama kabını doldurmaktadır. Burada biriken baş ürün 15 dakika kadar sonra yandaki ester fazı çıkışına kadar gelmekte ve riflaks başlamaktadır. Bu olayla birlikte tepe sıcaklığı 10 dakika içinde 1.5 °C kadar düşüş olmuştur. Tepe sıcaklığı bundan sonraki 20 dakika içinde 78 °C civarında kararlı hale gelmiştir. Bu durumda 15 dakika kadar beklenmiş ve sıcaklıkta kayda değer bir değişme gözlenmediğinden bir kararlı hale ulaşıldığına hükmedilmiştir.

Tüm riflaks konumunda kararlı hale ulaşıldıktan sonra riflaks bölücü 1/1 konumuna alınarak baş ürün çekilmeye başlanmıştır. İlk baş ürün berrak ve tek fazlıdır. Bu halde 30 dakika kadar çalışılmış, bu sürenin sonunda baş üründe yavaş yavaş artan bir bulanma görülmeye başlanmıştır. Bu anda reboylar sıcaklığı 94 °C ve kolon tepe sıcaklığı da 80 °C civarındadır. Bundan sonra baş üründeki bulanıklık giderek artmış, kondensat kabının dibinde su fazı görülmeye başlanmıştır. Baş üründe bulanıklık başlamasından yaklaşık 30 dakika sonra reboylar sıcaklığı 102 °C'ye , kolon tepe sıcaklığı ise 81 °C'ye ulaşmış ve baş üründe damlalar halinde yoğun bir şekilde su gelmeye başlamıştır. Kondensat kabının dibinde su birikmesi gözle görünür bir hız kazanmıştır. Bulanıklığın başlamasından 50 dakika kadar sonrada da kondensat kabındaki ester fazı berraklaşmış ve gelen suyun damlacıklar halinde ayrılıp çökmesi çok net olarak görülür olmuştur.

Deney 4 saati aşan bir çalışmadan sonra reboylar seviyesinin çok düşmesinden dolayı sona erdirilmiştir. Nihai reboylar sıcaklığı 112 °C ve bu andaki tepe sıcaklığıda 83 °C' dir. Reboylere soğumasından sonra bakıldığında yine altında bir su fazı olduğu görülmüştür. Sıcaklığı 100 °C' yi aşan bir ortamda su kalamayacağına göre bu suyun varlığının iki açıklaması olabilir. İlk sebep ısıtma başlangıcında ilk oluşan suyun beslemedeki suyun bir kısmı ile reboyların soğuk olan alt çıkış borusuna çökerek orada kalmasıdır. İkincisi ise deney bittikten sonra reboylar soğurken meydana gelen esterleşme reaksiyonundan çıkan su dur.

Reboylere ısı aktarımı olmadığından bu reaksiyon suyu ortamda kalmıştır. Miktarı ise reaksiyon mevcut şartlarda denge durumuna ulaşınca kadar artmıştır.

3.5.3.3. 3. Deney

Kolona yapılacak hammadde beslemelerinin debilerinin birer rotametre ile ölçülmesi ve ayarlanması düşünülmüştü. Bu iş için yapılan piyasa araştırmasında 50 cm³/dak. azami debiye sahip rotametreler bulunmuştur. Fakat daha sonra bu rotametrelerin akrilik gövdelerinin kullanılan hammaddelere dayanıklı olmadığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine cam gövdeli rotametreler aranmış; bulunamayınca da imal yoluna gidilmiştir. Fakat cam laboratuvar malzemesi imal eden firmalarla yapılan çalışmalarda başarılı bir sonuç elde edilememiştir. Bu durumda uygun rotametre bulununcaya kadar sürekli hammadde beslemeli bir ön deneme yapılmasına karar verilmiştir.

Besleme noktası olarak ikinci dolgu kompartmanının üstü seçilmiştir. Beslemeleri doğru oranlar dahilinde yapabilmek için alkol ve asit girişlerine birbirinin tıpatıp aynı olan musluklar takılmıştır. Rotametre olmadığından besleme debisini izleyebilmenin tek yolu besleme kaplarındaki seviye değişimini takip etmektir. Bunun için bu kaplar 1'er litrelik aralıklarla işaretlenmişlerdir.

Deneye yine reboylere 6 l alkol karışımı + 3 l asetik asit + 60 g sülfürik asitten oluşan karışım yüklenerek başlanmıştır. Sistem ikinci deneyde anlatıldığı gibi 1.5 saat sonra tüm riflaks altında kararlı hale gelmiştir. Bundan sonra riflaks oranı 1/1 olarak ayarlanıp bir saat süreyle baş ürün çekilmiştir. Bu süre sonunda reboylar sıcaklığı 103 °C, 1. dolgu sıcaklığı 88 °C, ikinci dolgu sıcaklığı 86 °C, üçüncü dolgu sıcaklığı 83 °C ve kolon tepe sıcaklığı da 81 °C civarındadır. Bu anda besleme muslukları evvelce belirlenen miktarlarda açılarak sürekli hammadde beslemesine başlanmıştır.

Sürekli beslemenin başlamasıyla kolonda genel bir sıcaklık düşüşü olmuştur. Besleme başlangıcından on dakika sonra reboylar sıcaklığı 102°C, 1. dolgu

sıcaklığı 86 °C, ikinci dolgu sıcaklığı 82 °C, 3. dolgu sıcaklığı 78 °C ve tepe sıcaklığı da 71 °C olarak ölçülmüştür. Beslemenin üçüncü dakikasından sonra baş ürün gelişinin yavaşladığı ve yedinci dakikada tamamen kesildiği görülmüştür. Takib eden 10 dakika sonunda tepe sıcaklığı 65 °C' ye üçüncü dolgu sıcaklığı da 73 °C' ye kadar düşmüştür. Diğer sıcaklıklarda önemli bir değişim yoktur. Bundan sonraki 15. dakikanın sonunda tepe sıcaklığı 78 °C' ye ulaşmış ve berrak baş ürün gelişi başlamış; bundan 10 dakika sonrada baş ürün bulanmaya yani yeniden su gelmeye başlamıştır. Kondensat kabındaki ester fazının berraklaşıp suyun düzenli olarak gelmeye başlaması ise bir 15 dakika daha almıştır. Böylece sürekli beslemenin sebep olduğu şokun atlatılıp kolonun eski haline gelmesi bir saat sürmüş olmaktadır. Bu anda hammadde depolarındaki seviye ölçüldüğünde kolona bu bir saatlik süre zarfında 1 l asetik asit ve 2.5 l de alkol karışımı verildiği anlaşılmıştır.

Deneyin bu safhasında kondensat kabındaki suyun ester fazı çıkışı seviyesine kadar geldiği görülmüştür. Suyun riflaks edilmesini önlemek için kondensat kabının altındaki vana yardımıyla su alınmasına başlanmıştır. Su alınması sırasında kaptaki sıvı seviyesi düştüğünden riflaksta 2 - 10 dakikalık kesintiler olmuş fakat bundan dolayı tepe sıcaklığında önemli bir dalgalanma görülmemiştir. Kolonun üst kompartmanı yakından izlendiğinde riflaksın uzun süre kesildiği durumda bile kolon gövdesinden aşağı doğru dikkat çekecek miktarda bir sıvı akışı olduğu gözlenmiştir. Bu ise yükselen buharın önemli bir kısmının kolon gövdesi yüzeyinde yoğunlaşarak geri aktığını yani bir "self reflux" olayının söz konusu olduğunu ve bundan dolayı yapılan riflaksın toplam gerçekleşen riflaks içindeki payının sanıldığı kadar büyük olmadığını göstermektedir. Riflakstaki kesintilerin kolon tepe sıcaklığında önemli bir değişiklik yapmamasıda bunu doğrulamaktadır. Bu durumda kolon gövdesinin uygun bir şekilde yalıtılması gündeme gelmiştir.

Deneye 5 saatlik bir çalışmadan sonra son verilmiştir. Deney sonunda reboyer sıcaklığı 120 °C olup 1. dolgu sıcaklığında 98 °C' ye kadar çıkmıştır. Besleme noktasının üstündeki noktalarda kayda değer bir değişme yoktur. Bu durum sürekli besleme yapıldığında kolon sıcaklık dağılımının oldukça değiştiğini göstermektedir.

3.5.3.4. 4. Deney

Üçüncü deneyde besleme debilerinin ölçülememesi sonucu alkol/asit oranı istenenin dışında bir besleme yapılmıştı. Ayrıca 25 l'lik besleme kaplarındaki seviye değişimi çok az olduğundan sanılanın aksine sağlıklı bir izleme de yapılamamıştır. Beslemenin sadece toplam miktarı tesbit edilebilmiş fakat bunun çalışma sırasında sabit bir debide verilip verilmediği anlaşılamamıştır.

Araştırmalar sonunda cam gövdeli metal başlıklı ve girişlerinde iğne vanalar bulunan $100 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ azami debili iki rotametre sağlanmış ve gerekli mekanik düzenlemeler yapılarak sisteme monte edilmişlerdir. Bundan sonra yine 6 l alkol karışımı + 3 l asetik asit + 60 g sülfürik asitten oluşan besleme reboylere yüklenerek deneye başlanmıştır. Deneyin bundan sonraki 2.5 saatlik kısmı üçüncü deneydeki ile aynıdır. Bu süre sonunda yine reboylar sıcaklığı 103°C ve kolon tepe sıcaklığı 82°C iken vanalar açılarak sürekli beslemeye başlanmıştır. Rotametre girişlerindeki iğne vanalar yardımıyla asit debisi $20 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ ($=1.2 \text{ l/h}$) ve alkol karışımı debisi $40 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ ($=2.4 \text{ l/h}$) olarak ayarlanmıştır.

Burada da 3. deneyde gerçekleşen şok olgusu aynen tekrarlanmıştır. Dikkati çeken bir olay da şu olmuştur. Kolonda sıcaklık düşmesi olduğu anlarda besleme debisinde bir yükselme olmakta, buna paralel olarak kolonda, özellikle besleme noktasında sıcaklık yükselirken besleme debisi düşmektedir. Bu ise kolon iç basıncının sıcaklıkla bir miktar değiştiğini ve besleme debilerinin bu değişiklikten - akım yolundaki önemli dirençlere rağmen- önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Besleme verildiğinde ilk gerçekleşen şokta, beslemelerin debileri, ilk sıcaklık düşmesinde başlangıç değerinin iki katına kadar çıkmış, daha sonraki yükselme periyodunda ise bu ilk değer yarısına kadar düşmüştür. Beslemeden 1 saat sonraki yeni kararlı halde besleme debilerinin aşağı yukarı yavaş bir tempo ile kaydığı görülmüş, bu yüzden rotametreleri sürekli ayarlamak gerekmiştir.

Tüm bu gözlemler sonucu rotametreleri özellikle besleme başlangıcında sürekli kontrol altında tutmak gerektiği anlaşılmıştır. Zira besleme şokunun

umulandan daha derin olmasına besleme akımlarının ilk anda ayar değerin hayli üstüne çıkmasının sebep olduğu görülmektedir. Deneye 5 saatlik bir çalışmadan sonra son verilmiştir.

3.5.3.5. 5. Deney

Bu ana kadar yapılan çalışmalardan reaksiyon suyu ile beslemeden gelen suyun baş taraftan gelmesi için reboylar sıcaklığının 95 °C civarında olmasının yeterli olduğu anlaşılmıştır. Bu durumda etil asetat ve suyu baş ürün, diğerlerinin de taban ürün olarak çekebilmek için reboylar sıcaklığının 95 °C - 100 °C arasında tutulması gerektiğine karar verilmiştir. Bu işinde reboylar ısıtıcısının kademelerini açıp kapayarak yapılabileceği düşünülmüştür.

Bundan sonra yine reboylara 6 l alkol karışımı + 3 l asetik asit + 60 g sülfürik asitten oluşan karışım yüklenerek deneye başlanmıştır. Sistem 1.5 saat sonra tüm riflaks altında kararlı hale gelmiş ve bundan sonra yine 1 saat süre ile baş ürün çekilmiştir. Bu süre sonunda reboylar sıcaklığı 103 °C, besleme noktası sıcaklığı 88 °C ve kolon tepe sıcaklığı da 81 °C olmuştur. Bu noktada besleme vanaları açılarak alkol karışım debisi 2.4 l/h ve asetik asit debisi 1.2 l/h olarak sürekli beslemeye başlanmıştır. Dördüncü deneyden farklı olarak rotametre vanaları sürekli ayarlanarak debiler sabit tutulmaya çalışılmıştır. Burada aynı besleme şoku bu sefer biraz daha hafif olarak tekrarlanmıştır. Sürekli besleme başlangıcından yaklaşık beş dakika sonra baş ürün gelişi yavaşlamış, 10. dakika sonunda da pratikçe kesilmiştir. Tepe sıcaklığı yavaş yavaş düşerek 15 dakika sonra 71 °C civarında kararlı kalmıştır. Tepe sıcaklığı daha sonra yükselişe geçmiş ve on dakika içinde 78 °C'ye ve bunu takip eden 15 dakika içinde de 80 °C'ye ulaşmıştır. Bundan sonra yine etil asetat ve su dan oluşan baş ürün eskisi gibi düzenli olarak gelmeye başlamıştır.

Zamanla 101 °C'ye ulaşan reboylar sıcaklığının bu değeri geçmemesi için ısıtıcı 5/5 konumundan 4/5 konumuna alınmıştır. Fakat bunun bir etkisi görülmemiş, reboylar sıcaklığı 10 dakika sonra 103 °C'ye çıkmıştır. Bunun

üzerine yükselişi durdurmak için büyük bir müdahale gerektiği düşünülmüş ve ısıtıcı 2/5 konumuna alınmıştır. Bunun sonucu olarak reboylar sıcaklığı 10 dakika sonunda 96 °C' ye düşmüş; düşme eğilimini devam ettiği görüldüğünden ısıtıcı önce 3/5 konumuna ve 5 dakika sonrada 4/5 konumuna alınmış fakat reboylar sıcaklığı buna rağmen 93 °C' ye kadar gerilemiştir. Bu sırada tepe sıcaklığı 70 °C ninde altına düşmüş ve doğal olarak baş ürün gelişi durmuştur. Aslında baş ürün gelişi reboylar sıcaklığı 96 °C' ye doğru gerilediğinde kesilmişti. Sıcaklığının bundan sonra hızla düşmesinde bununda etkisi olmuştur.

Bundan sonra kolon yeniden başlangıçtaki kararlı haline getirilerek aynı deneme iki kez daha tekrarlanmış fakat arzulanan başarıya ulaşılamamıştır. Reboylar sıcaklığı yine aşırı ölçüde dalgalanmış, baş ürün gelişi kesintiye uğramıştır. Her üç denemede de reboylar sıcaklığında güçlü bir yükselme eğilimi görülmüş; bu da 100 °C civarının reboylar için kararlı kalınabilecek bir çalışma noktası olmadığını düşündürmüştür.

3.5.3.6. 6. Deney

Reboylar sıcaklığını 100 °C civarında tutmak için yapılan çalışmalardan netice alınamaması reboylar sıcaklığının kontrolü çok güç bir proses parametresi olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın sürekli olarak yükselme eğiliminde olması reboyların daha yüksek bir sıcaklıkta çalışmaya meylettiğini, kararlı çalışabileceği sıcaklığın daha yüksek bir sıcaklık olduğunu düşündürmektedir. Sıcaklığı düşürmek üzere reboylar ısıtıcısına yapılan müdahalelerin etkisi geç hissedilmekte, hissedildiğinde ise reboylar alçak kaynayan bileşenlerle yüklenmiş olduğundan oldukça geç kalınmış olmaktadır. Bu durumda normal çalışma şartlarında ısıtıcıya müdahale edilmediğinde reboylar sıcaklığının nereye kadar gidebileceğini ve bunun sistem üzerinde nasıl bir etkisi olacağını görmek için bir deney yapılmasına karar verilmiştir.

Reboylara yine 6 l alkol karışımı + 3 l asetik asit + 60 g sülfürik asitten oluşan karışım yüklenmiş ve tam güçle ısıtmaya başlanmıştır. Sistem tüm riflaks

altında kararlı hale geldiğinde sürekli beslemeye başlanmıştır. Alkol ve asit debileri yine 2.4 l/h ve 1.2 l/h olarak olarak belirlenmiştir. Bir saat kadar süren besleme şokundan sonra proses kararlı olarak çalışmaya başladığında reboyer sıcaklığı 95 °C, tepe sıcaklığında 81 °C dir. Deneyin bundan sonraki 50 dakikalık kısmında reboyer sıcaklığı ancak 97 °C' ye çıkmıştır. Tepe sıcaklığı ve diğer sıcaklıklarda kayda değer bir değişim yoktur. Bundan sonra bir yükselme trendi başlamış ve reboyer sıcaklığı 10 dakikada 103 °C' ye çıkmıştır. Bu andan sonra yükselme hızı artmış ve sıcaklık takib eden 30 dakika içinde 132 °C' ye ulaşmıştır. Reboyer sıcaklığı 105 °C' yi geçtikten sonra tepe sıcaklığında kayda değer bir yükselme başlamış bu noktada 83 °C olan tepe sıcaklığı reboyer sıcaklığı 115 °C'ye çıktığında 85 °C olmuştur. Bundan sonra tepe sıcaklığı reboyer sıcaklığı ile eşadımlı olarak artmaya başlamış ve reboyer 132 °C' ye vardığında da 101 °C' ye ulaşmıştır. Reboyerdeki sıcaklık yükselişi buradan itibaren yavaşlamış ve takib eden 30 dakikada 140 °C' ye ve bir 30 dakika içinde de 145 °C' ye çıkarak burada kararlı hale ulaşmıştır. Bu anda tepe sıcaklığında yapılan riflaksa rağmen 116 °C' ye çıkmış ve burada kararlı kalmıştır.

Reboyer sıcaklığının 132 °C' yi geçmesiyle tepe sıcaklığı da 100 °C' yi aşmaktadır. Bu söz konusu sistem için çok anormal bir durumdur. Bilindiği gibi baş ürün etil asetat ve su dan oluşmaktadır. Tamamen su dan oluşsa bile 116 °C' lik tepe sıcaklığı kolon tepesine kızgın buhar gelmesi demektir. Bu ise söz konusu şartlarda kolonda bir sıvı - buhar dengesi olayının kalmadığını, kolonun distilasyon kolonu olmaktan çıktığını göstermektedir. Baş ürünlerdeki ester fazı gaz kromatografisi ile incelendiğinde bunun ağır esterler içerdiği ve bunların toplamının kabaca % 20 mertebesinde olduğu görülmüştür. Tepe sıcaklığının aşırı yükselmesine bu yüksek kaynayan esterlerin baş ürüne geçmesinin de katkısı olduğu anlaşılmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta çalışmak pek çok problemide beraberinde getirmiştir. Bunlardan en önemlisi kaçak problemidir. Reboyer sıcaklığının 130 °C' yi geçmesiyle alt tarafta başlayan buhar kaçakları sıcaklığın 140 °C' yi aşmasıyla tüm kolona yayılmıştır. Reboyer sıcaklığı 135 °C civarında iken kolondan numune

alınmaya çalışılmış fakat numune musluklarının genleşerek sıkışmış olmasından dolayı sonuç alınamamıştır. Diğer bir olay besleme debilerindeki aşağı yukarı hızlı dalgalanmadır. Bu özellikle 135 °C den itibaren belirgin hale gelmektedir. Alkol ve asit debileri sürekli olarak ayarlanarak sabit tutulmaya çalışılmış fakat kabul edilir bir kararlılığı sağlamak mümkün olmamıştır. Reboyer sıcaklığı 145 °C' de iken 30 dakika kadar sonra reboyer ısıtıcısının aşırı ısınması sonucu emniyet termostati devreye girmeye başlamıştır. Bundan sonra devam etmenin bir anlamı olmadığına karar verilerek deneye 8 saate yakın bir çalışmadan sonra son verilmiştir.

3.5.3.7. 7. Deney

Altıncı deneyde sistemin serbest bırakıldığında vardığı nihai noktanın kabul edilebilir bir çalışma noktası olmadığını gördükten sonra reboyer için uygun bir çalışma noktası belirlenmesi gündeme gelmiştir. Altıncı deneye ait kayıtlar incelendiğinde reboyer sıcaklığı 125°C iken tepe sıcaklığının henüz 85°C de olduğu ve bu durumun reboyer sıcaklığı 128°C' ye çıkana kadar devam ettiği görülmüştür. Reboyer sıcaklığının bu aralığında 1. dolgu sıcaklığı 100 - 105°C arasında, besleme noktası sıcaklığı 91 - 93°C arasında değişmekte; 3. dolgu ve tepe sıcaklıklarında sırasıyla 87°C ve 85°C' de sabit kalmaktadır. Tüm bunlar 125°C' nin reboyer için makul bir çalışma noktası olabileceğini düşündürmüştür.

Çalışmaya aynen 6. deneyde olduğu gibi başlanmış ve devam edilmiştir. Reboyer sıcaklığı 125°C' ye ulaştığında diğer kolon sıcaklıkları da 6. deneydeki değerlere çok yakın olarak gerçekleşmiştir. Bu anda reboyer sıcaklığındaki hızlı yükselişi frenlemek için ısıtıcı kapatılmıştır. Kolon sıcaklıkları 2 dakika kadar mevcut değerlerde kalmış ve sonra 5. deneydekinin aksine hızlı bir düşüş trendine girmiştir. Tüm kolon sıcaklıklarının ortalama düşüş hızı 4°C/dak. civarındadır. Toplam 5 dakikalık bir kesinti tüm sıcaklıklarda 10 - 12°C mertebesinde bir düşüşe sebep olmuştur. Baş ürün gelişinde bir yavaşlama görüldüğünden prosesin durmaması için ısıtmaya yeniden tam güçle başlanmıştır. Burada gözlenen olgu 5. deneydekinden daha farklı olmuştur. Hızla düşen sistem sıcaklıkları umulanın çok altında bir hızla yükselmiş, adeta deneyin başlangıcındaki seyir tekrarlanmıştır.

Reboylar sıcaklığındaki düşüş durup yerini yükselişe bırakıncaya kadar tepe sıcaklığı 75°C ' ye düşmüş, baş ürün gelişi zorlukla izlenir olmuştur. Son olarak 109°C ' ye kadar düşen reboylar sıcaklığı bundan sonra ortalama $1^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ hızla artmaya başlamıştır. Reboyların yükselme trendine girmesinden 3 dakika kadar sonra kolondaki sıcaklık düşüşleri durmuş, 10 dakika kadar sonrada yerini yükselişe bırakmıştır. Kolon sıcaklıkları alttan başlayarak ortalama 5'er dakika ara ile artmaya başlamış, artış hızı ise ortalama $3^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ olarak gerçekleşmiştir.

Kolon eski haline geldikten sonra 5. deneydeki gibi ısıtıcı kademeleri açılıp kapanarak reboylar sıcaklığı 125°C civarında tutulmaya çalışılmıştır. Fakat burada elde edilen sonuçlar 5. deneydekine göre daha kötü olup umut kırıcı boyutlardadır. Isıtıcı gücündeki azalmalar hızlı düşüşlere yol açmakta, buna mukabil kolonun yükselme trendine girmesi çok gecikmektedir. Tek ısıtıcı kademesi ile yapılan ayarlamalar hissedilmemekte yada çok geç hissedilmekte, bu da reboylar sıcaklığının üst limit olarak belirlenen 128°C ' nin yaklaşık 5°C üstüne çıkmasına sebep olmakta, bu ise kolonun arzu edilen şartlardan uzaklaşmasıyla sonuçlanmaktadır. Üç yada dört ısıtıcı kademesi kullanılarak yapılan etkili müdahaleler ise yukarıda özetlenen dalgalanmalara yol açmaktadır. Yapılan denemelerin sonuçlarına bakarak müdahalenin büyüklüğü ve süresi ile sistemin buna cevabı arasında bir korelasyon kurmak ve bu suretle ısıtıcı gücünde yapılacak ayarlamaların zamanı, büyüklüğü ve süresi hakkında bir tahminde bulunmak mümkün olmamıştır. Diğer taraftan bu ayarlamalar sırasında besleme debilerinin sürekli değişmeside bir problem kaynağı olmuştur. Beslemeleri sabit tutmak için sarfedilen gayretler tatminkar bir sonuç vermemiştir. Son üç deneyden elde edilen sonuçlar besleme debilerindeki dalgalanmaların kolondaki krizleri derinleştirdiğini düşündürmüştür. Deneye 7 saati aşan bir çalışmadan sonra son verilmiştir.

3.5.4. İlk deneylere ait genel değerlendirme

Yukarıda özetlenen ilk kısım deneyler değerlendirildiğinde ilk olarak mevcut sistemde bir reaksiyonlu distilasyon çalışması yapmanın mümkün olduğu görülmektedir. Baş ve taban ürünler gaz kromatografisi ile incelendiğinde çalışma

şartlarındaki tüm olumsuzluklara rağmen ester miktarının hammadde miktarından çok fazla olduğu, hatta baş üründe zaman zaman % 90 mertebesinde bir etil asetat saflığına ulaşılabilirdiği görülmüştür. Diğer bir olumlu işaret ise reboyer ısıtıcısı ile baş ürün kondenserinde bir yetersiz kalma olayının yaşanmamasıdır. Sıcaklık ölçüm sisteminde de bir problem yaşanmamıştır. Kaçaklar haricinde kolon gövdesinde bir deformasyon işareti görülmemiştir.

Bu olumlu noktalar yanında pek çok eksiklik tesbit edilmiştir. Bunlar şöylece özetlenebilir. İlk göze çarpan husus rotametreler yardımıyla ayarlayarak besleme yapmanın sağlıklı bir yöntem olmadığıdır. Deneyler sırasında gösterilen tüm dikkate ve harcanan tüm efora rağmen kabul edilebilir bir besleme kararlılığı sağlanamamıştır. Alkol ve asit debilerinin kararlılığını garanti edecek bir besleme sisteminin kurulması bir zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer bir sorun kolon gövdesinden ısı kaybı olması ve bunun doğal sonucu olarak kolon boyunca miktarı bilinmeyen bir “self reflux” olayının meydana gelmesidir. Bundan dolayı kolon gövdesinin yalıtılması gerekmektedir.

Diğer taraftan kolon gövdesinden olan ve özellikle yüksek sıcaklıklarda belirgin hale gelen kaçaklarda önemli bir problem kaynağıdır. Bunlar hem çalışma ortamındaki şartları kötüleştirmekte hem de kolona ölçülemeyen olumsuz bir etki yapmaktadırlar. Kaçan maddelerin ileri derecede yanıcı - parlayıcı maddeler olduğu ve tutuşmaya hazır buhar halinde bulunduğu düşünüldüğünde bu kaçakların önemli bir yangın tehlikesinde beraberinde getirdiği görülmektedir. Bu yüzden kaçakların önlenmesi birinci derecede önem arz etmektedir. Diğer bir sorun numune musluklarının durumudur. Çalışma başlangıcında kolondan sürekli numune alınarak bunların gaz kromatografisi ile analiz edilmesi ve bu analizlerin sonuçlarının yorumlanması ile kolon dinamiğinin aydınlatılması düşünülmüştü. Fakat çalışma sırasında bu musluklardan düzenli numune almak mümkün olmamıştır. Musluklar sıcaklığın etkisi ile sıkışmış, kolay dönebilsin diye musluk yuvasına sürülen vazelin kolondaki maddeler tarafından çözülerek uzaklaştırılmış bu da zaten sıkışık olan muslukları tamamen dönemez hale getirmiştir. Sıkışmasın diye gevşek yerleştirilen musluk kamaları, üzerlerindeki vazelinin akmasıyla kaçak yapmaya başlamış, bunu

önlemek için sıkıştırılan kamaları ise bir daha çevirmek mümkün olmamıştır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon greslerle yağlanan musluklar ise ancak bir yada iki kez kullanılabilmektedir. Diğer taraftan musluk takılması probleminin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Nitekim besleme noktası ve bunun üstündeki numune musluklarında problem daha azdır. Bunlar silikon gresle yağlandığında problemlerin oldukça azaldığı görülmüştür.

Buraya kadar olan çalışma genel olarak değerlendirildiğinde pilot tesiste çalışmanın getirdiği problemlerin mevcut fiziksel eksikliklerden dolayı çoğalarak yaşandığı görülmektedir. Çalışma sırasında pek çok arıza olmuş, üç deney numune alma çalışmaları sırasında muslukların kırılması - çıkması sonucu, iki deney asetik asit beslemesindeki arızalardan dolayı ve birer deneyde kondenser ve elektrik arızası sebebiyle bozulmuştur. Bundan dolayı yeniden fuzel distilleyerek hammadde hazırlanmış ve hatta son deneyde laboratuvar çalışmalarında ele geçen fuzel fraksiyonlarında hammadde hazırlamada kullanılmıştır. Özellikle çalışma başlangıcında kolonu sık sık elden geçirmek gerekmiştir. Tüm bunlar sağlıklı deneyler yapabilmek için sistemin yeniden düzenlenmesinin zorunlu olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 4. İKİNCİ KISIM ESTERLEŞTİRME DENEYLERİ

4.1. Hazırlıklar

Yeni bir çalışma başlatmadan evvel ilk iş olarak sistemdeki kaçakları gidermek amacıyla bir revizyona gidilmiştir. Bu amaçla önce kolonun kondenser bağlantısı sökülmüş, sonrada kaçak yapan bölgeler temizlenmiştir. Bunu takiben kolon parçalarını birbirine bağlayan kaplinler alttan başlanarak önce yeniden terazilenip teflon ara bağlantılar üzerine sıkıca oturtulmuş, cam kolon gövdeleri yerlerine yeniden sıkıca yerleştirilmiş ve sonrada kaplin saplamaları dengeli bir şekilde sıkılarak tüm kolon gövdesi sıkıştırılmıştır. Bunu takiben teflon ara bağlantılar üzerindeki tüm giriş - çıkışlar elden geçirilmiş, musluklar temizlenip silikon gresle yağlanmıştır.

Bundan sonra kolon gövdesindeki cam kısımlar boru şeklinde kalıplanmış cam yünü ile yalıtılmıştır. Yalnız kolon boyunca gerçekleşen buhar ve sıvı akışlarını izleyebilmek için dolgu kompartmanlarının sadece Rasching halkaları ile dolu kısmı yalıtılmış, bunun üstündeki 5 - 6 cm'lik kısım açık bırakılmıştır. Yine kolon tepesini kondensere bağlayan ara bağlantılarda uygun çapta cam yünü malzeme ile yalıtılmıştır. Reboyerin üst kısmında yalıtılması düşünülmüş fakat kaynamayı izlemenin önemli ve gerekli olacağı düşünülerek bundan vazgeçilmiştir.

Yapılan çok önemli bir değişiklikte besleme sistemindedir. Sağlıklı besleme yöntemleri üzerine yapılan bir araştırma sonucunda mevcut şartlarda en sağlam, güvenli ve pratik yolun her iki besleme akımı için birer dozaj pompası kullanmak olduğu kararına varılmıştır. Bu amaçla polipropilen kafalı ve teflon diyaframlı iki adet dozaj pompası temin edilerek kolona monte edilmiştir. Bu pompalar 3.5 bar basınca karşı çalışabilmektedir. Dolayısıyla rotametrelerde rastlanan debi değişimi problemleri artık görülmeyecektir. Pompaların debi ayarı diyaframı çalıştıran pistonun strok boyu ayarlanarak yapılmaktadır. Strok boyu % 0 ile % 100

arasında ayarlanabilmektedir. Ayrıca üç kademeli bir strok frekansı ayarı vardır. Pompanın azami debisi 20/h tir. Bu sayede asgari debi olarak düşünölen 0.5/h' lik besleme dahi rahatlıkla verilebilecektir. Hammaddelerin yine kolon iskelesinin üstündeki besleme kaplarına yüklenmesi düşünölmüştür.

4.2. Hammadde Hazırlanması

Şimdiye kadar yapılan deneylerde ağır alkol fraksiyonu % 85 olan bir besleme karışımı kullanılmıştı. Deneylerde yapılan gözlemler sonucu bu karışımındaki hafif alkollerin yeterli miktarda baş ürün sağlamaya yetmediğı, pek çok durumda riflaksın yetersiz kaldığı görölmüştü. Diğer taraftan fuzel yağı sabit hacimli fraksiyonların çekildiğı bir basit distilasyonla kısımlara ayrılmış ve bu fraksiyonlar bu arada bölüme sağlanan TCD detektöre sahip HP 5890 modeli gaz kromatograf ile Cromosorb 101 kolonu kullanılarak analiz edilmiştir (Tablo 2.5'e bakınız). Bu analiz sonuçlarına göre fuzel yağı hafif ve ağır kısım olarak tam orta fraksiyondan ikiye ayrıldığında i-butil ve i-amil alkollerin toplamı kabaca % 65 olan bir ağır fraksiyon elde edilmektedir. Böyle bir besleme karışımı kullanmakla fuzel yağının yarısı değeriendirilmiş olmaktadır. Fuzel yağı bu şekilde ikiye ayrıldığına elde edilen hafif ve ağır fraksiyonların bileşimi Tablo 4.1. de görölmektedir.

Tablo 4.1. Fuzel Yağının Hafif ve Ağır Fraksiyonlarının Bileşimleri

Bileşen	Hafif Fraksiyon Bileşimi, %	Ağır Fraksiyon Bileşimi, %
Su	28.46	13.94
Etil Alkol	50.55	18.79
n-Propil Alkol	1.25	1.17
i-Butil Alkol	3.23	4.73
i-Amil Alkol	16.5	61.37

Kolondaki revizyon tamamlandıktan sonra yukarıdaki tarife uygun hammadde hazırlamak üzere çalışmalar yapılmıştır. Evvelce kullanılan distilasyon kolonu arızalandığı için çalışmanın bundan sonraki kısmında fuzel yağının ön işlemleri için 20 l'lik balonu olan pilot ölçekli bir döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Söz

konusu döner buharlaştırıcı 20 l'lik bir balon, varyatörlü bir balon motoru, bir taşma kabı, buna bağlı iki katlı bir kondenser ve termostatl bir su banyosundan oluşmaktadır. Banyo ısıtıcısı trifaze olup 5 kW gücündedir. Balona 10 l kadar fuzel yağı koymak mümkündür. Bu sistemde Fuzel yağının ön işlemi şu şekilde yapılmıştır. Balona 10 l fuzel yağı konup su banyosuna çap yüksekliğine kadar daldırılmıştır. Sisteme bir vakum pompası bağlanmış ve çalıştırılmıştır. İlk denemede 450 mmHg seviyesinde gerçekleşen vakum, sisteme yapılan bakım sonrasında 700 mmHg değerine çıkmıştır. Balonda kaynama emareleri görülmeye başlayınca balon motoru çalıştırılarak buharlaşma olayına hız kazandırılmıştır. Başlangıçta 60 °C olan banyo sıcaklığı operasyon ilerledikçe artırılmıştır. Yapılan çok sayıda çalışmadan edinilen tecrübeler sonucunda banyo sıcaklığı 70 °C de iken alınabilecek tüm kondensatın alınmasından sonra balonun durdurulup işleme, banyo sıcaklığını 85 °C' ye çıkardıktan sonra devam etmekle fuzel yağının kullanılabilir tüm kısmının çekilebildiği anlaşılmıştır. Bu durumda kalan bakiye laboratuvar çalışmalarında elde edilenden de az olmakta, bu sayede balonun her işleminden sonra temizlenmesine gerek kalmamaktadır. Bu sonucun alınmasında, izlenen yöntem sonucu vakumun 740 mmHg değerine ulaşmasında büyük payı vardır. Banyonun nihai sıcaklığı işlemin sonuna doğru 95 °C' ye kadar yükseltilmektedir.

Balona konan 10 l fuzel yağından bu şekilde ortalama 8.2 l distilat alınmaktadır. Balonda kalan bakiye 300 cm³ civarındadır. Bu durumda 1.5 l kadar maddenin kondenserde tutulmadan vakum pompası tarafından çekilip atıldığı anlaşılmaktadır. Çalışma sırasında özellikle banyo sıcaklığının artırıldığı zamanlarda balondaki fuzel yağı aniden köpürüp taşmakta, bu da hammaddenin distilata karışmasına sebep olduğundan çalışmanın bozulmasıyla sonuçlanmaktadır. Sistemdeki taşma kabı ancak bir -iki küçük taşmayı karşılamakta, taşkını balona geri göndermek mümkün olmadığından işlem ilerledikçe yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden genellikle ağır bir tempoda çalışmak gerekmiş, 10 l fuzel yağının işlenmesi bazen 16 saati bulabilmiştir. İşlem sırasında vakum sebebiyle meydana gelen kaybın önemli kısmı etil alkolden olmaktadır. Tablo 4.2. de 180 l fuzel yağının yukarıda anlatılan şekilde işlenmesiyle elde edilen hafif ve ağır fraksiyonların

biriktirilmesiyle elde alkol karışımlarının bileşimleri görülmektedir. Hafif fraksiyon bileşimi Tablo 4.1. deki değerlerle karşılaştırılırsa etil alkol kaybı bariz olarak görülebilir.

Tablo 4.2. Fuzel Yağının Ön İşleminden Elde Edilen Fraksiyonların Bileşimleri

Bileşen	% Hafif Fraksiyon	% Ağır Fraksiyon
Su	33.93	10.94
Etil Alkol	41.18	10.32
n-Propil Alkol	2.85	1.58
i-Butil Alkol	3.81	4.11
i-Amil Alkol	18.23	73.05

Elde edilen bu fraksiyonların uygun miktarları karıştırılarak tipik bileşimi Tablo 4.3. de verilen stok alkol karışımı hazırlanmaktadır. Değişik zamanlarda yapılan çalışmalardan elde edilen stok karışımların bileşimleri arasında dikkate alınması gerekecek bir fark oluşmamaktadır.

Tablo 4.3. Deneylerde Kullanılan Stok Alkol Karışımının Tipik Bileşimi

Bileşen	% Miktarı
Su	16.0
Etil Alkol	17.12
n-Propil Alkol	1.86
i-Butil Alkol	4.04
i-Amil Alkol	60.99

4.3. İkinci Kısım Esterleştirme Deneyleri

Sistemdeki revizyonun tamamlanmasından sonra herhangi bir aksaklık olup olmadığını görmek amacıyla bir deney yapılmış sonucun tatminkar bulunmasından sonra esas çalışmaya geçilmiştir. Bu grupta optimum besleme miktarını tesbit

edebilmek için 4 deney, besleme noktası değişimine prosesin cevabını inceleyebilmek için 1 deney, değişik riflaks oranlarının etkisini görebilmek için 2 deney ve katalizörsüz çalışmanın sonuncunu görmek içinde 1 deney olmak üzere toplam 8 deney yapılmıştır.

4.3.1. 1. Deney

Bundan sonraki deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan stok alkol karışımının bileşimi ilk deneylerde kullanılanlardan değişiktir. Bileşimi Tablo 4.3. de verilen bu yeni karışımın yoğunluğu $\rho=0.855$ olup molar derişimi ise 11.5 kmol/kg veya 9.84 kmol/l dir. Bu deneylerde de alkol/asit oranının 2 olarak alınması düşünülmektedir. Bu durumda da molar bazda % 12.5 mertebesinde bir alkol fazlasıyla çalışılmış olmaktadır.

Deneye yine reboylere 6 l alkol karışımı + 3 l asetik asit + 60 g sülfürik asitten oluşan besleme yüklenerek başlanmıştır. Riflaks bölücü yine tüm riflaks konumuna alınmıştır. Isıtma başlangıcından yaklaşık 30 dakika sonra reboylar sıcaklığında 92 °C' de bir kararlı hal meydana gelmiştir. Bu sırada dolgu kompartmanlarının sıcaklıklarında 2 - 3 dakikalık aralıklarla ortalama 60 °C/dak. mertebesinde bir hızla yükselmişlerdir. Tepe sıcaklığı da hızla 82 °C'ye çıkmış ve 10 dakika sonra riflaksın başlamasıyla 78 °C'de kararlı hale gelmiştir. Bu ilk baş ürün yine tek fazlı ve berraktır. Bundan sonra riflaks bölücü 1/1 konumuna alınıp bu şekilde 1 saat kadar çalışılmış ve bu zaman zarfında kolonda kayda değer bir sıcaklık değişimi olmamıştır. Bu olgu reboylere taze hammadde yüklemesinin yapıldığı deneylerde de aynen tekrarlanmıştır. Deneyin bu ilk kısmına ait sıcaklık/zaman eğrileri Şekil 4.1. de görülmektedir. Bu andan sonra baş ürün önce bulanmış sonrada 10 dakika içinde bariz su ayrımı ile berraklaşmıştır. Bu anda tepe sıcaklığı 80 °C reboylar sıcaklığında 98 °C dir. Bu durumda 10 dakika kadar beklendikten sonra alkol karışımı debisi 1 l/h ve asit debisi 0.5 l/h olmak üzere sürekli beslemeye başlanmıştır. İlk deneylerde gözlenen besleme şoku bu sefer biraz daha hafif olarak yaşanmıştır. Besleme başlangıcından 10 dakika sonra reboylar sıcaklığı 94 °C' ye tepe sıcaklığında 74 °C' ye düşmüş, baş ürün gelişi kesilmiştir.

Fakat sistemin toparlanması bu sefer daha çabuk olmuş, 15. dakikada tepe sıcaklığı tekrar 78 °C'ye ulaşmış, takib eden 15 dakika sonunda ise baş üründe bulanıklık başlamış ve bir 10 dakika sonrada düzenli su gelişi başlamıştır. Bu anda tepe sıcaklığında tekrar 80 °C' ye ulaşmıştır.

Deneyin bundan sonraki seyri ilk kısımdaki 2. deneyi andırmaktadır. Reboylardaki ilk beslemeden gelen hafif fraksiyon azaldıkça önce reboylar sıcaklığı ve bunun ardından kolon sıcaklıkları yavaş bir tempo ile yükselmiştir. Sürekli besleme yoluyla gelen hafif fraksiyonların sağlayacağı düşünülen kararlı duruma ulaşamamış, reboylar sıcaklığı çalışmanın 6. saatinde 122 °C' a kadar çıkmış, bu anda tepe sıcaklığı ise 87 °C' a ulaşmıştır. Tepe sıcaklığındaki yükselme hızı da bu andan itibaren artmaya başlamıştır. Bu durum ilk kısımdaki 6. deneyde karşılaşılan durumu hatırlatmaktadır.

Deneyin sonuna doğru karşılaşılan bu durum yapılan sürekli beslemenin çok düşük kaldığını göstermektedir. Kolonda belirgin bir kararlı durum oluşmamakta; tersine kolon işlemin sınır şartlarına doğru kaymaktadır. Ayrıca tepe sıcaklığının 80 °C'ı oldukça aşması da ağır esterlerin baş ürüne geçmeye başladığını göstermektedir. Deneye 7 saatlik bir çalışmadan sonra reboylar seviyesinin çok düşmesinden dolayı son verilmiştir.

4.3.2. 2. Deney

İlk deneyde yapılan sürekli beslemenin debisinin kolonda kararlı bir çalışma rejimi sağlayamadığı görülmüştü. Bunun üzerine optimum bir çalışma debisinin olup olmadığını araştırmak üzere besleme debisinin uygun aralıklarla artırıldığı bir seri deney yapılmasına karar verilmiştir. Bundan sonra ilk deney alkol debisi 1.5 l/h ve asit debisi 0.75 l/h olmak üzere tekrarlanmıştır. İlk deneyde sürekli beslemeye baş üründe kararlı rejimde su gelmeye başlamasından sonra başlanmıştır. Besleme şokunun umulandan daha hafif olarak atlatılmasında bununda payı olabileceği düşünülerek bu seferde aynı şey tekrarlanmıştır.

Bu deney boyunca yapılan tüm gözlemler besleme şokunun 5 dakika kadar daha uzun sürmesi dışında ilk deneydekiler ile aynıdır. Aynı fiziksel sınır şartlarına doğru sürüklenme burada da gözlenmiştir. Çalışma 8 saat sürmüş ve bu sürenin sonunda reboylar sıcaklığı 130 °C' ye tepe sıcaklığı da 97 °C' ye ulaşmıştır. Bu anda alınan baş ürün numunesi ile sürekli besleme başlamadan hemen önce alınan baş ürün numunelerinin bileşimleri Tablo 4.4. de görülmektedir. Tablo incelendiğinde başlangıçta neredeyse ideal bileşime sahip olan baş ürünün sürüklenme sonucu bozulduğu ve ağır ester yanında hammaddeleride içerdiği görülmektedir. İkinci numunenin analizi sağlıklı olmamıştır, fakat elde edilen sonuç bozulmayı göstermesi bakımından dikkat çekicidir.

Tablo 4.4. İlk Kararlı Hal ve İşlem Sonu Baş Ürünlerinin Bileşimleri

Bileşen	1. Numune	2. Numune
Su	6.62	2.19
Etil Alkol	4.81	4.66
Asetik asit	0.65	1.12
Etil Asetat	87.92	67.93
i-BA + i-AA + i-Butil Asetat	-	6.2
i-Amil Asetat	-	17.9

4.3.3. 3. Deney

Bundan sonra deney, alkol debisi 2 l/h ve asit debisi 1 l/h olarak tekrarlanmıştır. Deneyin ilk kısmı ilk deneydeki gibidir. Yalnız bu deneyde farklılık olarak sürekli beslemeye kararlı su gelişinden hemen sonra başlanmamış, reboylar sıcaklığı 105 °C' ye çıkıncaya kadar beklenmiştir. Bu anda pompalar açılarak sürekli beslemeye başlanmıştır. Bu deneydeki besleme debisi ilk kısım deneylerdekilere oldukça yakındır. Fakat besleme şoku 1 saat olarak değil sadece 40 dakika kadar sürmüştür. Tepe sıcaklığı besleme başlangıcından 10 dakika sonra 74 °C' ye kadar düşmüş fakat takip eden 30 dakika sonunda tekrar 81 °C' ye ulaşmıştır. Başlangıçta 97 °C' ye kadar düşen reboylar sıcaklığı ise 20.

dakikada 101 °C' ye çıkmış ve daha sonra ağır bir tempo ile yükselerek 40. dakikada tekrar 105 °C' ye ulaşmıştır.

Deneyin bundan sonraki kısmı ilk iki deneydeki gibidir. Kolonda bir termal kararlılık durumu oluşmamış, sistem yine fiziksel sınır şartlara doğru sürüklenmiştir. Kolon gövdesinde yapılan incelemelerde dolgu üzerinde bir sıvı göllenmesi olmadığı fakat aşağı doğru akan sıvı fazın arttığı gözlenmiştir.

4.3.4. 4. Deney

Üçüncü deneyde sürekli beslemeye başlamak için reboyer sıcaklığının bir miktar yükselmesini beklemekle besleme şokunun artan besleme debisine rağmen azaltılabildiği görülmüştü. Bundan dolayı bu deney için belirlenen 2.5 l/h alkol ve 1.25 l/h asit debili sürekli beslemenin reboyer 3. deneydekinden daha yüksek bir sıcaklığa ulaştığında yapılması düşünülmüştür. İlk kısımdaki deneyler sırasında reboyer sıcaklığı 115 °C' yi buluncaya kadar tepe sıcaklığında çok fazla bir yükselme olmadığı, tepe sıcaklığının ancak reboyer sıcaklığı 120 °C' yi geçtikten sonra belirgin bir hızla arttığı görülmüştü. Bu deneyde kullanılan alkol karışımı ilk deneydekilerden daha fazla hafif alkol içermektedir. Dolayısıyla tepe sıcaklığındaki hızlı yükselmenin biraz daha geç başlayacağı umulabilir. Bu durumda sürekli beslemeye reboyer sıcaklığı 115 °C' yi geçtikten sonra fakat tepe sıcaklığında henüz hızlı yükselişe geçmeden başlanması kararlaştırılmıştır.

Bu deneye de diğerleri gibi başlanılmıştır. Deneyin ilk üç saatlik kısmında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Reboyer sıcaklığı bu süre sonunda 116 °C' ye ulaşmıştır. Bu andaki tepe sıcaklığında 83 °C civarındadır. Bu anlarda sistemdeki genel sıcaklık yükselişi oldukça yavaştır. Reboyer sıcaklığı 118 °C' ye geldiğinde tepe sıcaklığı da 84 °C' dir. Bundan sonra reboyer sıcaklığının 121 °C' ye çıkmasıyla tepe sıcaklığı da yukarı doğru hareketlenerek 86 °C' ye çıkmıştır. Tepe sıcaklığındaki bu hızlı yükselme üzerine zamanının geldiğine hükmedilerek sürekli beslemeye başlanmıştır. Beslemenin verilmesiyle birlikte tepe sıcaklığı 5 dakika içinde 81 °C' ye ve bundan sonraki 5 dakikanın sonunda da 77 °C' ye

düşmüştür. Bu sırada baş ürün önce hafifçe bulanmış, ardından da su gelişi kesilmiştir. Takip eden 5 dakikanın sonunda da tepe sıcaklığı 75 °C' ye düşmüş ve baş ürün gelişi zorlukla görülecek kadar yavaşlamış, pratikçe durmuştur. Fakat diğer deneylerdekinin aksine bu durum uzun sürmemiş, sistem kısa zamanda toparlanmıştır. Bundan sonraki 10. dakikada tepe sıcaklığı yeniden 80 °C' ye ulaşmış böylece hem baş ürün gelişi eski hızına kavuşmuş, aynı zamanda su düzenli olarak gelmeye başlamıştır. Olaya bu ana kadar yapılan çalışmalardan edinilen tecrübelerin ışığında bakıldığında 80 - 83 °C arası tepe sıcaklığı için ideal bir değer olarak görünmektedir. Bu durumda sistem kendini, bu ana kadar yapılan en yüksek debili beslemeye rağmen en kısa sürede toparlamış olmaktadır. Böylece sürekli beslemeye başlamadan evvel reboyleerin hafif fraksiyonu pratikçe bitirmesi gerektiği anlaşılmıştır. Hafif fraksiyon reboyleeri terketmeden yapılan besleme reboyleerin bu hafif fraksiyon tarafından aşırı yüklenmesine sebep olmakta bu da kolona ısı aktarımını azaltarak besleme şokuna yol açmaktadır.

Deneyin bundan sonraki kısmı 3. deneydeki gibidir. Besleme başlangıcında 121 °C olan reboyleer sıcaklığı giderek yavaşlayan bir tempo ile başlangıçtan 10 dakika kadar sonra sadece 117 °C' ye kadar düşmüş fakat çok çabuk toparlanarak bir 10 dakika sonra eski değerine ulaşmıştır. Çalışmanın bundan sonraki seyri önceki deneylerden pek farklı değildir. Dikkate değer olgu sürüklenmenin biraz daha yavaş olmasıdır. Bunun sebebi beslemenin daha yüksek bir debi ile verilmesi olabilir. Kolon gövdesi yakından incelendiğinde aşağı inen sıvı fazın yükselen buhar faz tarafından dolgu ve kolon yüzeylerine yayıldığı görülmüştür. Bu durum kolona yapılacak besleme miktarının sınırına doğru yaklaşıldığını düşündürmüştür.

4.3.5. 5. Deney

Dördüncü deneydeki bulgulardan besleme debisini alkol bazında 1.5 - 2 l/h aralığında tutmanın makul bir seçim olduğu anlaşılmıştır. Beslemenin başlangıç zamanına ait problem de şu an için tatminkar sayılacak bir seviyede çözülmüştür. Bu anda ideal besleme noktasının araştırılması gündeme gelmiştir. Şimdiye kadar edinilen tecrübeler değerlendirildiğinde daha üst bir noktadan besleme yapmak

cazip bir seçim olarak görünmemektedir. Zira böyle bir uygulama kolonun rektifikasyona ayrılan kısmını azaltacak ve zaten halihazırda baş ürüne geçebilen ağır ester ve alkollerin yukarı taşınımını arttıracaktır. Bu ise amaçlananın tam tersidir. Bu durumda tek makul alternatif olarak beslemenin bir alt noktadan, ilk dolgu kompartmanının üstünden yapılması kalmaktadır. Bu deneyde de bu seçenek değerlendirilmiştir. Beslemenin alkol bazında 2 l/h debi ile yapılması planlanmıştır.

Deneyin başlangıcı ve ilk üç saatlik kısmı 4. deneydeki ile aynıdır. Reboyer sıcaklığı 120 °C' yi aşp tepe sıcaklığı 86 °C' ye ulaştığı anda beslemeye başlanmıştır. Burada gözlenen olgu diğer deneylerdekinde çok değişik olmuştur. Tepe sıcaklığı 5 dakika içinde 78 °C' ye düşmüştür. Fakat bu düşüş bir önceki deneyde olduğu gibi yavaşlamamış aynı hızla devam etmiştir. Bunun sonucu olarakta 10. dakikaya doğru tepe sıcaklığı 72 °C ye kadar düşmüş ve bu arada baş ürün gelişi kesilmiştir. Bu sırada reboyer sıcaklığı önce aniden 119 °C' ye inmiş fakat 5. dakikada tekrar 121 °C' ye çıkmış ve daha öncekilerin aksine yükselmeye devam etmiştir. Besleme başlangıcından 10 dakika sonra kolon tepesi soğuyup baş ürün gelişi kesilirken reboyer sıcaklığı 124 °C ye kadar çıkmıştır. Bu, şimdiye kadar rastlanmayan duruma açıklama olabilecek ip ucu bulmak amacıyla kolon yakından incelenirken reboyerin üst kısmında, ilk dolgu kompartmanının altında çok şiddetli bir kaynama olduğu görülmüştür. Bu kısım yakından incelendiğinde burada bir sıvı birikimi olduğu anlaşılmıştır. Kolon izolesi aralanıp bakıldığında ise kolon gövdesinin sıvı ile yavaş yavaş dolduğu ve bu sıvının aşağıdan gelen yoğun buhar sebebiyle reboylere akamadığı görülmüştür. Biriken sıvı diğer taraftan, buhar fazın yukarı gitmesini engellemekte, bundan dolayı kolon tepesi soğurken reboyerde aşırı ısınma meydana gelmektedir. Bu arada geçen 10 dakikada tepe sıcaklığı 70 °C' nin altına düşerken reboyer sıcaklığıda 127 °C' ye çıkmıştır. Besleme başlangıcından 15 dakika kadar sonra kolonun alt kısmında başlayan buhar kaçakları bu andan itibaren artmış ve takib eden 5. dakikanın sonunda reboyerdeki kaynamanında şiddet kazanmasıyla tehlikeli bir boyuta ulaşmıştır. Bunun üzerine deneye derhal son verilmiştir.

Bu deneyden elde edilen sonuç besleme noktası olarak ikinci kompartman üstünün en makul nokta olduğudur. İlk dolgu kompartmanı üstüne besleme yapmak mevcut şartlarda kolonu tıkamaktadır. Bunun nedeni ise verilen beslemedeki hafif alkollerin reaksiyona girip buhar faza geçebilmeleri ve yine tüm beslemenin ortam sıcaklığına kadar ısınabilmesi için yeterli temas yüzeyinin bu uygulamada sağlanamamış olmasıdır.

4.3.6. 6. Deney

Bu ana kadar yapılan deneylerde, sürekli besleme başlangıç zamanı, çalışılabilir debi aralığı ve besleme noktası belirlenmiştir. Bundan sonra şimdiye kadar incelenmeyen riflaks konusunun ele alınması düşünülmüştür. Bu amaçla yapılacak deneylere 4. deneydeki gibi başlanması ve beslemenin alkol bazında 2 l/h olarak yapılması kararlaştırılmıştır. Yapılan bir değişiklik şudur. Bu ana kadar yapılan deneylerde reboylere her defasında taze hammadde yüklenmişti. Bu ise hammadde stoğunun çok hızlı erimesine yol açmaktadır. Bir deneyde harcanan hammaddenin hazırlanmasının bazen iki hafta sürebildiği de göz önüne alınırsa bunun aynı zamanda önemli bir zaman kaybı olduğuda görülür. Bu sebeple bundan sonraki deneylere, reboylere bir önceki deneyden kalan ağır ester karışımı üzerine öncekilerin 1/3 ü kadar taze hammadde konarak başlanması kararlaştırılmıştır.

Bundan sonra reboylerdeki ağır ester karışımı üzerine 2 l alkol karışımı ve 1 l asetik asit eklenerek deneye başlanmıştır. Bu deneyde reboylar sıcaklığının 120 °C' ye ulaşması sadece 1.5 saat sürmüştür. Bu andan itibaren tepe sıcaklığı yakından izlenmeye başlanmış ve bu noktanın reboylar sıcaklığı 123 °C iken 85 °C' ye ulaşması üzerine sürekli beslemeye başlanmıştır. Bu anda riflaks oranı yine 1/1 olarak ayarlıdır. Besleme şokunun başlamasıyla birlikte riflaks bölücü yakından izlenmeye başlanmıştır. Beslemeden önce kondensatın düzenli geldiği anlarda göz kararı bakıldığında eşit olarak görülen baş ürün ve riflaks akımları, besleme şoku sırasında kondensatın azaldığı anlarda belirgin bir şekilde riflaks akımı lehine değişmektedir. Kondensat debisi iyice azaldığında ise riflaks bölücünün taşma mekanizması işlevini yitirmekte ve kolon bu anlarda tüm riflaks durumuna

geçmektedir. Bu durum besleme şoku sırasında tepe sıcaklığındaki hızlı düşüşü açıklamaktadır. Kolonun kendini toparladığı anlarda riflaks bölücüye gelen kondensat az olduğundan kısa bir an için yine bir tüm riflaks durumu olmaktadır.

Besleme şoku atlatılıp kolon besleme sonrası rejimine kavuştuğunda etkisini görmek amacıyla riflaks oranı 1/1 den 2/1' e değiştirilmiştir. Bu anda reboyer sıcaklığı 125 °C ve tepe sıcaklığı da 81 °C dir. Riflaks oranının artması ile beklenenin aksine görülür bir sıcaklık düşmesi olmamıştır. Değişimden 5 dakika sonra tepe sıcaklığı çok ağır bir tempo ile az miktarda düşmeye başlayıp takip eden 10 dakikada 81.1 °C'den 80.9 °C' ye inmiştir. Bu zaman zarfında reboyer sıcaklığı ise 125 °C'den 126 °C' ye çıkmıştır. Gözlenen sıcaklık düşmesi çok az olup bu noktada zaman zaman gözlenen dalgalanmalar mertebesinde. Dolayısıyla riflaks oranındaki değişimin etkisini belirleyecek mertebede değildir. Bu zaman zarfında kondensat kabındaki su seviyesi ester çıkışına kadar geldiğinden su almak gerekmiştir. Su alma işi her ne kadar yavaş ve az miktarda yapılsada riflaks bölücüye giden akımın debisinin azalmasına bu ise riflaks oranının bozulmasına yol açmaktadır. Az miktarda su alındığında dahi kısa bir zaman içinde olsa tüm riflaks söz konusu olmaktadır. Bu durumda tepe sıcaklığında 0.3 - 0.5 °C mertebesinde bir dalgalanma görülmektedir.

Bu çalışmalar sırasında reboyer sıcaklığında bilinen yükselişini göstererek 130 °C' ye ulaşmıştır. Buna bağlı olarakta tepe sıcaklığı 86 °C'ye kadar yükselmiştir. Bu durumda kararlı şartlarda yürüyen bir operasyondan bahsetmek mümkün değildir. Tepe sıcaklığı sürekli değiştiğinden riflaks oranındaki değişikliğin etkisi sağlıklı olarak izlenememektedir. Riflaks oranındaki ilk değişiklikten sonra gözlenen 0.2 °C'lik düşme kısa sürede yerini yükselişe bırakmıştır. Bunun sebebinin reboyer sıcaklığındaki yükselme olduğu açıktır. Bu nedenle yapılan ayar değişikliğinin oluşturması beklenen yeni denge durumu tesbit edilememiştir. Sık sık tekrarlanan su alma işlemlerinin sebep olduğu dalgalanmalarda hesaba katılırsa sürücü kuvvet olan reboyer sıcaklığının sürekli değiştiği bir sistemde riflaks oranı değişimlerinin etkilerinin sağlıklı olarak gözlenmesinin mümkün olmadığı anlaşılmaktadır. Deneyin devamında reboyer sıcaklığı 135 °C' ye ve tepe

sıcaklığında 103 °C' ye varıncaya kadar riflaks oranı 2/1 den 1/2 ye kadar değiştirilmiş fakat yapılan ayarlara karşılık "bu ayarlara sistemin verdiği cevap" olarak yorumlanabilecek bir veri elde edilememiştir. Bu durumda reboylerde kararlı bir hal sağlanmadan riflaks oranındaki değişikliklerin etkisinin incelenmesinin mümkün olmadığına hükmedilerek deneye son verilmiştir.

4.3.7. 7. Deney

Reboylar sıcaklığında kararlı hali temin etmeden riflaks oranının etkisini incelemenin mümkün olmadığını gördükten sonra reboyları 5. deney sonucu uygun bir değer olarak bulunan 120 - 125 °C aralığında çalıştırmak için bir deney daha yapılmıştır. Her ne kadar bu husus ilk kısımdaki son deneyde incelenmiş ve mevcut imkanlarla bir sonuç alınamayacağı görülmüşse de besleme sistemindeki düzeltmenin bir faydası olabileceği umuduyla çalışmanın tekrarlanmasına karar verilmiştir.

Deneye reboylardaki ağır ester karışımı üzerine 2 l alkol karışımı ve 1 l asetik asit konarak başlanmış, ve 5. deneydeki gibi devam edilmiştir. Besleme şoku atlatıldıktan sonra reboylar sıcaklığı 122 °C iken ısıtıcılara müdahale yoluyla reboylar bu sıcaklık civarında tutulmaya çalışılmıştır. Üç saat boyunca evvelki tecrübelerde göz önünde tutularak yapılan çalışmaların sonucu ilk kısımdaki 7. deneydekinden pek farklı değildir. Reboylar ısıtıcılarında yapılan ayarlamalar ne kadar ölçülü tutulmaya çalışılırsa çalışılсын kolon sıcaklıklarında kalıcı bir kararlı hal sağlamak mümkün olmamıştır. Bu çalışmalar sırasında yapılan gözlemlerde reboylar sıcaklığı dalgalanırken kolon tepesinde kondensat debisinin önemli ölçüde dalgalandığı ve bunun sonucu olarakta riflaks oranının sürekli değiştiği görülmüştür. Kondensat debisinin belirli bir değerin altına düştüğü anlarda ise kolon tüm riflaks durumuna geçmektedir.

Bir sonuç almanın mümkün olmadığı görüldüğünden deneye 7 saate yakın bir çalışmadan sonra son verilmiştir. Bu deneyden sonra şu hususlar kesinlik kazanmıştır. İlk olarak reboylar sıcaklığının sistemin çalışma şartlarını belirleyen

temel parametre olduğu anlaşılmaktadır. İkincisi ise reboylar sıcaklığını kontrol etmeden sistemde bir kararlı hal sağlamanın ve sistem parametrelerindeki değişikliklerin etkilerini incelemenin mümkün olmadığıdır. Son olarak kullanılan taşmalı riflaks bölücünün bu sistem için güvenilir bir aygıt olmadığı görülmektedir. Yeni deneylere başlamadan evvel sisteme muhakkak her durumda güvenilirliğini koruyacak bir riflaks bölücü bağlanmalıdır. Ayrıca kondensat kabındaki suyun alınmasının da büyük bir problem olduğu meydana çıkmıştır. Prosesin işleyişini bozmadan bu suyun alınmasını sağlayacak bir mekanizmanın kurulması gerekmektedir.

4.3.8. 8. Deney

Hammadde ve zaman tasarrufu amacıyla 6. ve 7. deneylerde reboylere 1/3 oranında taze hammadde konmuş, kalan kısım bir önceki deneyden kalan ağır ester karışımı ile tamamlanmıştı. Bu sırada reboylere katalizör konmamış fakat buna rağmen bu deneylerin gidişatında bir değişiklik gözlenmemişti. Bu durum “acaba bu prosesi katalizör olmadan işletmek mümkün müdür?” sorusunu gündeme getirmiştir. Bu ana kadar edinilen izlenim sistemde reaksiyonla ilgili bir problem olmadığı yönündedir. Diğer taraftan sülfürik asidin ortamdan çıkması bazı kolaylık ve avantajlarda beraberinde getirecektir. Her şeyden evvel reboylarda biriken ağır esteri analiz etmek mümkün olacaktır. Zira şimdiye kadar yapılan deneylerde reboylarda toplanan sülfürik asit buradan alınan numunelerin gaz kromatografisi ile analiz edilmesini engellemekte idi. Sülfürik asitle ilgili bir problemde şudur. Herne kadar sülfürik asit asetik asidi protone ederek esterleşmeyi hızlandırırsa da aynı anda asidik hidroliz yoluyla oluşan esterleri bozarak olayı ters yönde de etkilemektedir. Kısaca bu asit esterleştirme dengesini önemli oranda değiştirmemekte, sadece dengeye ulaşmayı çabuklaştırmaktadır. Ayrıca korrozif bir unsuru prosesten çıkarmakla sistemin ömrü de uzatılmış olacaktır. Bu değerlendirmelerden sonra sonucu görmek amacıyla katalizörsüz bir deney yapılmasına karar verilmiştir.

Deneye reboylara 6 l alkol karışımı + 3 l asetik asitten oluşan karışım yüklenerek başlanmıştır. Sürekli besleme debisi olarakta bu ana kadar verilen en

yüksek debi olan 2.5 l/h alkol karışımı + 1.25 l/h asetik asit' lik değer tesbir edilmiştir. Bu sayede eğer bir problem ya da aksaklık olacaksa bunun belirgin bir şekilde ortaya çıkacağı düşünülmüştür. Deneyin gidişatı baştan sona 4. deneydeki gibidir. Kayda değer hiç bir farklılık gözlenmemiştir. İlk kararlı halin oluşmasından deney sonundaki sürüklenme olgusuna kadar her olay aynen tekrarlanmıştır. Bu durum prosesin işleyişinde katalizörün gözlenebilir bir katkısı olmadığını göstermiş; bunun üzerine katalizör kullanımından vazgeçilmiştir.

4.4. İkinci Kısım Esterleştirme Deneylerine Ait Genel Değerlendirme

Çalışmanın bu kısmındaki deneyler 1. kısım deneyler sonrası gerçekleştirilen revizyondan dolayı göreceli olarak çok daha güvenilir şartlarda yapılmıştır. Besleme debisindeki dalgalanmalar bu deneylerde olmamış; 5. deney dışında ciddi bir kaçak problemi de yaşanmamıştır. Bunun dışında diğer problemler devam etmiş, örneğin numune alma musluklarını arzu edilen şekilde kullanmak yine mümkün olmamıştır. Çalışmanın bu kısmında yine musluk kırılması, besleme hattı arızası, ısıtma ve soğutma sistemindeki aksaklıklar ve yeni bir problem olarak da sıcaklık ölçüm sistemindeki arızalardan dolayı 8 deney, çoğu kere anlamlı bir veri elde edilemeden sona erdirilmiştir.

Çalışmanın bu kısmındaki deneylerden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu aşağıdaki bulgular elde edilmiştir. İlk göze çarpan husus kolona alkol bazında 2.5 l/h mertebesinde bir beslemenin rahatlıkla verilebileceğidir. Besleme noktası, reaksiyonlu distilasyon çalışmalarına ilişkin literatürün incelenmesi sonucu belirlenmişti. Bu çalışmalar sırasında bu seçimin isabetli olduğu da görülmüştür. Elde edilen en önemli sonuç reboylar sıcaklığı ile ilgilidir. Bu ana kadar yapılan tüm deneyler göstermiştir ki bu sistemde reboylar sıcaklığı işlemin yürüyüşünü belirleyen temel parametredir. Bilindiği gibi çalışma başlangıcında reboylara biri kaynayan sıvının, diğeride bu sıvıdan yükselen buhar fazın sıcaklığını ölçen iki prob yerleştirilmişti. Başlangıçta, oluşabilecek küçük farkları yakalamak amacıyla gerçekleştirilen bu uygulamanın faydası ikinci kısım deneylerin değerlendirilmesi ile iyice belirgin hale gelmiştir. Bu ana kadar sürekli

besleme yapılan tüm deneylerde besleme şoku sırasında reboylarda hem buhar fazının sıcaklığı hemde sıvı fazın sıcaklığı olayı yansıtır bir şekilde değişmiştir. Bu durumda reboylardaki sıcaklık düşmesinin ısıtıcı gücündeki yetersizlikten değil reboyların uçucu bileşenlerle yüklenmesinden dolayı meydana geldiği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan sistemi süren ana kuvvet reboyların buhar faza aktardığı enerjidir. Bu yüzden buhar fazın sıcaklığının dikkatle izlenmesi doğaldır. Reboylar sıcaklığının besleme şokunun şiddeti ve süresi üzerinde de belirleyici olduğu anlaşılmaktadır. Sürekli beslemeye başlama sıcaklığı yükseldikçe şokun şiddeti ve süresi azalmaktadır. Belirli bir noktadan sonra bu şokun çok hafifleyeceği veya hiç yaşanmayacağı umulabilir. Ayrıca hammadde tasarrufu uygulaması işlemin karakterinde bir değişiklik yapmamış, bununla beraber sürekli besleme anına ulaşmayı hızlandırarak zaman kazandırmıştır.

Çok önemli bir bulgu da riflaks işleminde sanılanın aksine büyük bir problem olduğudur. Deneyler sırasında yapılan gözlemler sonucu kullanılan riflaks bölücünün deney şartlarında güvenilir bir çalışma sergileyemediği anlaşılmıştır. Aslında tepe sıcaklığının 80 °C civarında kararlı kaldığı anlarda yapılan riflaks ayarlamaları tepe sıcaklığında hissedilir bir sıcaklık değişimine yol açmamıştı, fakat, riflaks oranında kararlılık sağlanamaması bu deneylerden elde edilen veriler üzerinde sağlıklı yorum yapılmasını engellemiştir. Bu durumda her şart altında güvenilirliğini koruyacak yeni bir riflaks bölücü mekanizmasının oluşturulması gerekmektedir.

Bu ana kadar yapılan deneyler genel olarak değerlendirildiğinde reboylar sıcaklığında kararlılık sağlanmadan prosesi işletmenin mümkün olmadığı görülmektedir. Reboylar sıcaklığındaki sürüklenme tüm kolonu etkilemekte ve gösterilen tüm çabalara rağmen kararlı bir çalışma yapılamamaktadır. Dolayısıyla reboylar sıcaklığı kontrol edilmeden çalışmaya devam etmenin bir anlamı olmadığı anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 5. KONTROL ÇALIŞMALARI

5.1. Hazırlıklar

Bu ana kadar yapılan deneyler sonucu reboyer sıcaklığının sistemin çalışma noktasını belirleyen temel parametre olduğu ve bu parametrede tam bir kararlılık sağlanmadan prosesi öngörülen işlem şartlarında çalıştırmanın mümkün olmadığı anlaşılmıştır. Sistemde kontrol edilmesi gereken parametreler reboyer sıcaklığı ve riflaks oranıdır. Besleme debisinin bağımsız parametre olarak kullanılması düşünülmüştür. Sistem üst taraftan atmosfere açık olarak çalıştığından tepe basıncını kontrol etmek gerekli değildir. Kondenser soğutma suyunun çıkış sıcaklığını kontrol etmekle pratik bir fayda sağlanamayacağı; bu sebeple çıkış sıcaklığı makul sınırlar içinde kalacak şekilde bir su debisi seçmenin yeterli olacağı kabul edilmiştir.

Literatürde distilasyon prosesleri için önerilen kontrol sistemleri genellikle çok giriş - çok çıkışlı (MIMO) sistemlerdir. Fakat böyle bir kontrol sistemi kurabilmek için söz konusu sistemi tanımlayan sağlam bir modele ihtiyaç vardır [26]. Bu ise şu an için mümkün değildir. Bu yüzden başlangıçta reboyer sıcaklığı ile riflaks oranının bağımsız cihazlarla kontrol edilmesi gerekmektedir. Bununla beraber kolonun diğer noktalarındaki sıcaklıklardan haberdar olmanın reboyer ve riflaks kontrolörlerinin işini kolaylaştırabileceği düşünülmüştür. Bunun yanında reboyer ve riflaks için ne tür bir kontrol cihazının uygun olduğu şu an için belli değildir. Endüstriyel olarak sadece PID tipi kontrolör bulmak mümkündür. Bu cihazlar üzerinde ise gerektiğinde bir değişiklik yapmak veya bir başka cihazla aralarında iletişim sağlamak söz konusu değildir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde kontrol problemlerini çözmek üzere tek tek cihazlar kullanmaktansa aynı anda birden fazla kontrolör çalıştırmaya imkan veren bilgisayar temelli bir kontrol sistemi kurmanın daha isabetli bir seçim olduğuna

karar verilmiştir. Bilgisayar temelli kontrol sistemlerinde birden fazla analog giriş (4 - 16) ve birden fazla analog çıkış (2 - 4) bulunmaktadır. Bu sayede artık birer servis rutini halinde olan kontrolörlerden istenildiği kadarı aynı anda işletilebilir. Kontrolörler arası bilgi alış - verisi doğal olarak mümkün olduğundan çok giriş - tek çıkışlı (MISO) veya çok giriş - çok çıkışlı (MIMO) kontrolörler de ek bir donanım gerektirmeden kullanılabilir. Sağlanacak önemli bir fayda da böyle bir sistem sayesinde deney sırasında kolondaki sıcaklıkların sağlıklı bir kaydını tutmanın artık bir problem olmaktan çıkmasıdır.

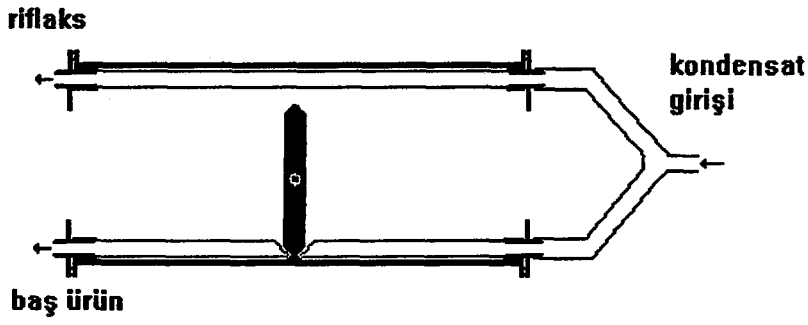
Bilgisayar temelli bir kontrol sistemi kurmaya girişmeden evvel eldeki sistemi bilgisayar ile kontrol edilebilir hale getirmek gerekmektedir. Bilgisayardan kontrol sinyali olarak ancak bir voltaj (genellikle 0 - 10 V arası) almak mümkündür. Bu durumda reboylere verilecek enerjinin miktarını bu kontrol sinyaline göre ayarlayacak bir ara birime gerek vardır. Yine riflaks mekanizmasının da aynı tür bir kontrol sinyaline göre çalıştırılması gereklidir. Bir triac modülü ile reboyların ısı ayarlama problemi çözülebilir; fakat riflaks için önce her şart altında sağlıklı çalışabilecek bir mekanizma oluşturulmalıdır. Bundan dolayı öncelikle bu eksikliğin giderilmesi için çalışmak gerekmiştir.

5.1.1. Riflaks bölücü ile ilgili çalışmalar

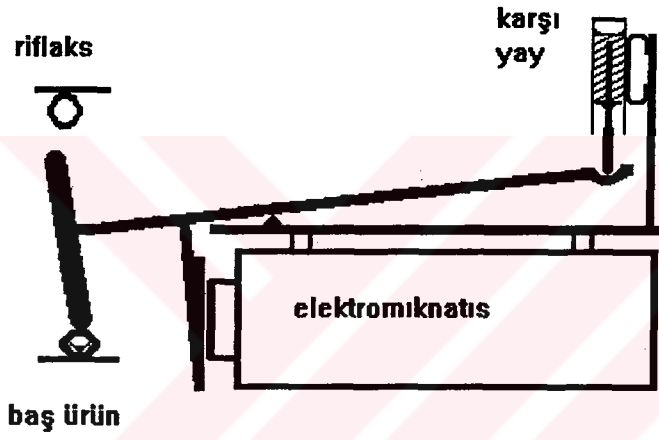
İkinci kısım esterleştirme deneyleri sırasında mevcut taşmalı riflaks bölücünün sağlıklı çalışmadığı gözlenmişti. Riflaks bölücü mekanizmaları üzerinde yapılan araştırma sonucu en güvenilir mekanizmanın darbe genişlik modülasyonu esasına göre çalışan sayısal mekanizma olduğu anlaşılmıştır. Bu tür bölücülerde kondensat bir süre riflaks edilmekte bir sürede baş ürün olarak çekilmektedir. Riflaks ve baş ürün sürelerinin toplamı yani işlem periyodu sabittir. Riflaks oranı bu iki sürenin oranı tarafından belirlenmektedir. Burada riflaksın kesikli verilmesi söz konusudur. Fakat işlem periyodunu yeterince kısa tutmakla kesikli riflaksın sebep olabileceği dalgalanmalar sistemin rahatlıkla absorbe edebileceği bir mertebeye indirgenebilir.

Sayısal riflaks bölücülere en iyi örnek pilot ölçek distilasyon kolonlarında sıklıkla kullanılan geri akımlı kondenser + hareketli sundurma tipidir. Burada kondensat, kondenserin altındaki bir havuzlukta toplanmakta ve buradan kayık biçimi bir sundurmaya akmaktadır. Sundurmanın ileri hareketi ile kondensat kolonun üst kısmına akıtılarak riflaks edilmekte; geri hareketi ile de baş ürün olarak çekilmektedir. Fakat bu mekanizmanın söz konusu reksiyonlu distilasyon prosesinde kullanılması mümkün değildir. Zira burada kondensatın sundurmaya verilmeden evvel bir ayırma kabına alınarak sudan kurtarılması gerekmektedir. Bu yüzden kondensatı ne doğrudan riflaks etmek ne de baş ürün olarak çekmek söz konusu değildir. Bu durumda yine zorunlu olarak harici bir bölme mekanizması kullanılmalıdır.

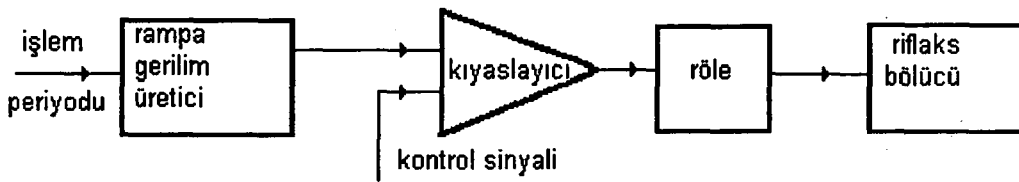
Problemi çözmek üzere çeşitli mekanizmalar düşünülmüş, eldeki imkanlarla imal edilen elastik sundurma ve delik piston (hollow plunger) tipi bölücüler sızdırma problemleri yüzünden başarısız olmuşlardır. Daha sonra silikonlu hortumları piston gibi kullanan peristaltik pompalardan esinlenerek esnek vana sistemi diye adlandırılacak bir mekanizma geliştirilmiştir. Burada karşılıklı yerleştirilmiş iki silikon hortum vana olarak kullanılmaktadır. Silikon hortumların birer ucu bir Y bağlantı ile birleştirilerek kondensat toplama kabının ester fazı çıkışına bağlanmıştır. İki hortum arasına yerleştirilmiş bir çekiç sırayla bir hortumu sıkıştırıp diğerini serbest bırakarak riflaks ve baş ürün akımlarına yol vermektedir. Çekiç ise bir elektromıknatıs - karşı yay sistemi tarafından hareket ettirilmektedir. Söz konusu riflaks bölücü Şekil 5.1. de görülmektedir. Doğal olarak bu mekanizmayı işletmek için bir elektronik sürücüye gerek vardır. Bu sürücüde, kumanda ettiği bölücü gibi darbe genişlik modülasyonu esasına göre çalışmakta, kumanda sinyalinin büyüklüğü oranında riflaks akımına yol vermektedir. İşlem periyodu ise 0.5 - 1.5 dakika arasında ayarlanabilen bu sürücünün prensip şeması Şekil 5.2. de görülmektedir.



Şekil 5.1-a Riflaks Bölücü Silikon Vana Mekanizması - Alttan Görünüş



Şekil 5.1-b Riflaks Bölücü Hareketli Kısım - Yandan Görünüş



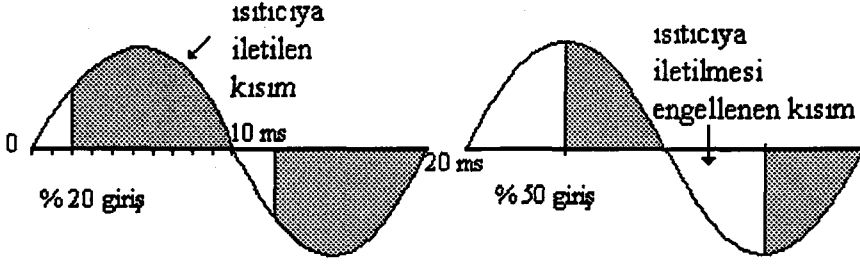
Şekil 5.2 Riflaks Bölücü Sürücüsünün Prensip Şeması

5.1.2. Reboylar sürücüsü ile ilgili çalışmalar

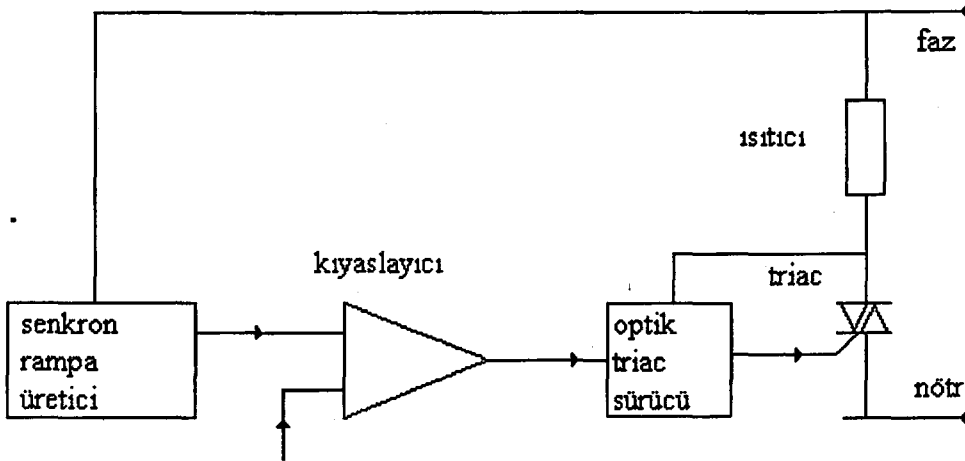
Reboylardan sisteme aktarılan ısıyı ayarlayabilmek için endüstride triac modülü olarak adlandırılan sürücüye gerek vardır. Triac alternatif akıma yol vermede kullanılan ve hiçbir mekanik unsur içermeyen (= solid state) bir anahtardır. Triac'ı iletken halde tutmak için alternatif akımın her alternansı başında - şebeke akımı ile senkronize çalışan bir elektronik devre yardımıyla - tetiklemek gerekmektedir. Eğer bu tetikleme işinde bir miktar gecikme (50 Hz şebeke frekansı için 0 - 10 ms arasında) olursa triac üzerinden geçen alternatif akımın etkin genliğinde bir azalma olur. İşte triac modülünün çalışma prensibide bu gerçeğe dayanmaktadır. Şekil 5.3. de bu olay grafiklerle anlatılmıştır. Bu grafikler incelendiğinde tetikleme gecikmesi eşit miktarlarda arttırılırken triac çıkışının buna uygun olarak değişmediği, triac modülünün doğrusal girişe sinüsoidal değişimli bir cevap verdiği görülebilir. Diğer taraftan reboylar ısıtıcısının gücü $W = V^2/R$ formülü uyarınca uygulanan voltajın karesi ile doğru orantılıdır. Bu yüzden triac modülüne uygulanacak kumanda sinyali bu iki husus göz önünde bulundurularak düzeltilmelidir. Söz konusu uygulama için 25 A (= 5.5 kW) kapasiteli bir triac modülü tasarlanıp imal edilerek sisteme bağlanmıştır. Modülün prensip şeması Şekil 5.4. de görülmektedir.

5.1.3. Su tahliye mekanizması ile ilgili çalışmalar

Esterleştirme deneyleri sırasında yaşanan en önemli problemlerden biride kondensat toplama kabının altında biriken suyun riflaks mekanizmasının işleyişinde bir aksaklığa yol açmadan alınamamasıdır. Burada biriken suyun düzenli bir şekilde ve ester akımının kesilmesine yol açmamak içinde çok az miktarlarda olmak kaydıyla sürekli olarak alınması gereklidir. Deney sırasında su seviyesini sürekli izleyip biriken suyu elle almakla problem, gösterilen tüm dikkate rağmen giderilememiş; su alma sırasında her seferinde riflaks kesilmesi meydana gelmiştir. Bunun üzerine bu problemi çözecek bir otomat yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.3 Giriş Sinyalinin Yüzdesine Göre Modülün Isıtıcıya İlettiği Enerji

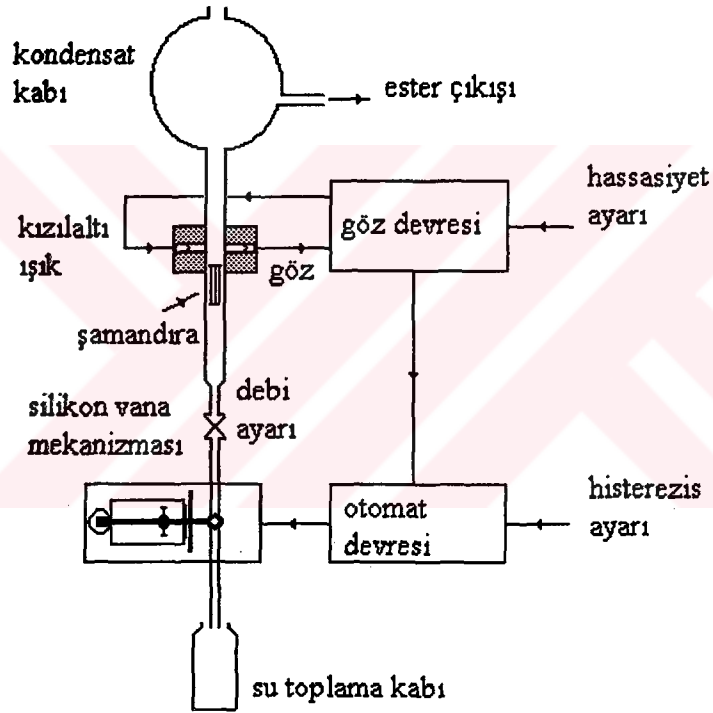


Şekil 5.4 Triac Modülü Prensip Şeması

Burada problem, su ile bunun üstündeki esterin arayüzeyini tesbit edebilmektir. Toplama kabının biçimi bu iş için elverişli olmadığından kabin altına 2 cm çapında 15 cm uzunluğunda bir cam boru eklenmiştir. Ara yüzeyin bir şamandıra yardımıyla tesbit edilmesi düşünülmüştür. Yapılan araştırmalar sırasında içi dolu bir polietilen parçanın suya tamamen gömülü durumda yüzdüğü görülmüştür. Bu malzemeden yapılan şamandıra su - ester temas yüzeyinde üst kısmı ester fazının altına temas eder vaziyette yüzmektedir. Bu durumda şamandıranın pozisyonunu tesbit etmekle su seviyeside tesbit edilmiş olacaktır. Seviye tesbiti problemine yönelik çalışmalar sonunda kızılaltı göz kullanmanın en uygun seçenek olduğuna karar verilmiştir. Toplama kabının altına eklenen borunun bir yanına bir kızılaltı ışık kaynağı ve diğer yanına da bunu tam karşılayacak şekilde filtreli bir kızılaltı göz yerleştirilmiştir. Her iki eleman etraftan gelecek ışığa karşı yalıtılmıştır. Şamandıranın yükselerek ışık akımını kesmesi su seviyesinin yükselmesi olarak değerlendirilip ilave borunun altındaki vana açılarak su alınmaktadır. Vana olarakta yine riflaks bölücüdeki gibi bir silikon hortum tipi vana kullanılmıştır. Su alınmasıyla seviye ve dolayısıyla şamandıra düşmekte bu ise kızılaltı göz tarafından tesbit edilerek vana derhal kapatılmaktadır. Şamandıranın aşağı yukarı hareketi 2 - 3 mm mertebesinde. Bu değişim ise büyük çap farkından dolayı toplama kabında pratikçe hissedilmeyecek bir mertebeye düşmektedir. Sonuçta su riflaksı kesmeden alınmış olmaktadır. Bu sistemin işleyişini bozacak bir olay vardır. Bilindiği gibi baş üründe su gelmeye başladığında ve daha sonrada besleme şoku sırasında ester fazında 3 - 15 dakika arasında sürebilen bulanıklıklar meydana gelmektedir. Bu bulanıklıkta şamandıra gibi ışık akımını kesebilmektedir. Bu yüzden bulanıklığın yol açtığı zayıflamayı - kesilmeyi şamandıranın kesmesinden ayıracak bir elektronik düzenek kullanmak gerekmiştir. Kullanılan otomatın fiziksel şeması Şekil 5.5 de görülmektedir.

5.1.4. Bilgisayarlı kontrol sistemi ile ilgili çalışmalar

Bilgisayarlı kontrol sisteminin standart bir kontrol cihazından ayıran en önemli fark kontrol fonksiyonunun donanım tarafından değil yazılım tarafından oluşturulmasıdır. Böylece kontrol fonksiyonu değiştirilemeyen donanımdan



Şekil 5.5 Otomatik Su Tahliye Sistemi

bağımsız olmakta ve tüm özellikleri kullanıcı tarafından yazılım ile tayin edilmektedir. Bu ise sisteme olağanüstü bir esneklik getirmektedir. Bilgisayarlı bir sistemde her türlü kontrol algoritmasını çalıştırmak mümkün olduğu gibi aynı anda birden fazla algoritma da kullanılabilmekte bunun yanında gerekli olduğu düşünülen diğer bazı işlerde yapılabilmekte, örneğin proses değişkenlerinin kaydı tutulup alarm durumları da gözetilebilmektedir.

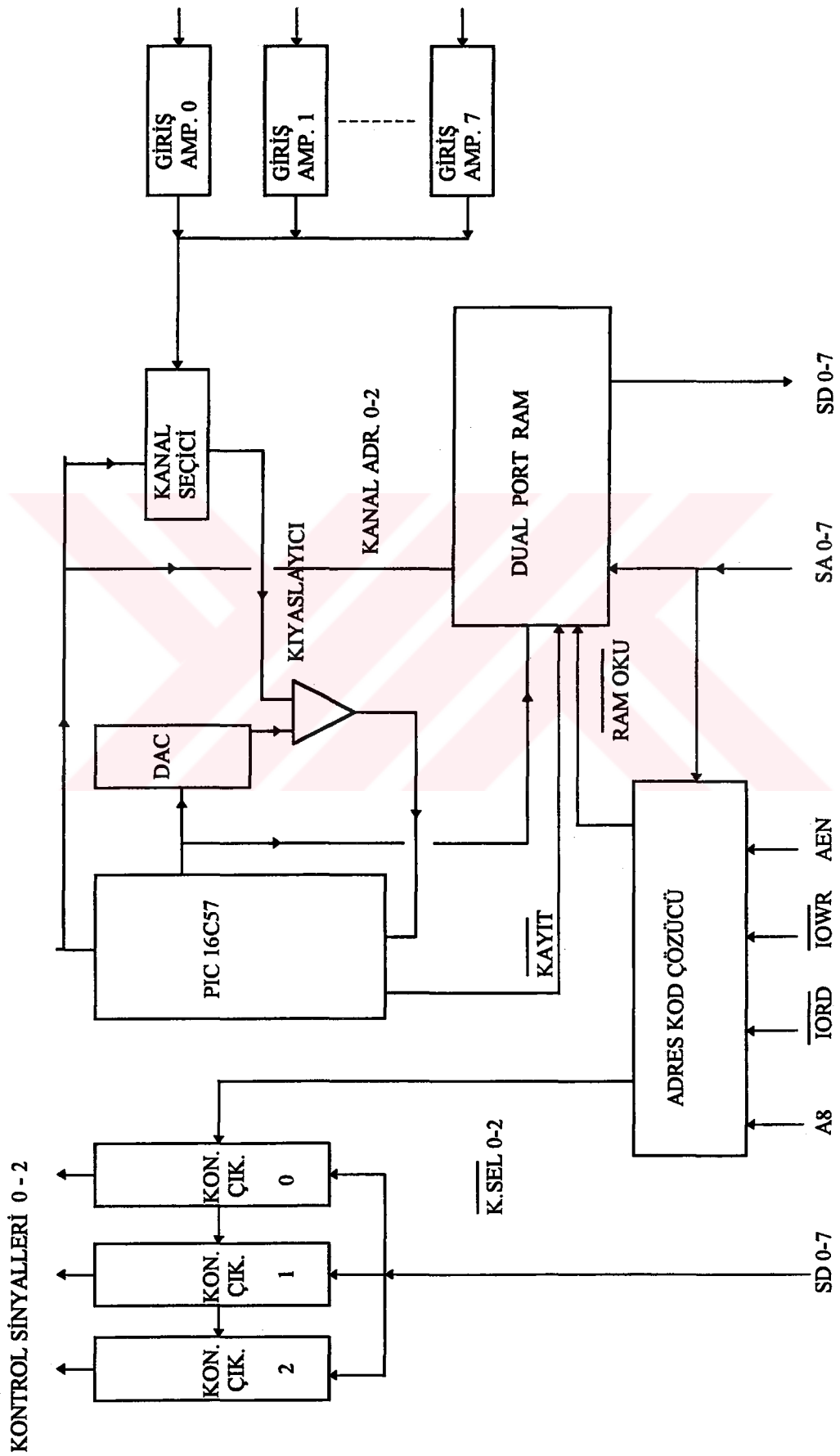
Bilgisayarlı kontrol sistemi uygun kapasitede bir bilgisayar ve buna bağlı bir proses arabiriminden oluşur. Bu arabirim, biri procesten gelen volt veya miliamper biçimindeki ölçüm sinyallerini sayıya çevirip bilgisayara aktaran ve diğeri, bilgisayardan gelen sayı biçimindeki kontrol sinyallerini volt veya miliampere çevirerek prosese gönderen iki bölümden meydana gelir. Çalışmada kullanmak amacıyla böyle bir proses arabirimi tasarlanıp bölüm imkanlarıyla imal edilmiştir. Bu arabirimin yapısı ve teknik özellikleri şöyledir. Procesten ölçüm değerlerini alan giriş kısmı 8 kanallı olup arzuya göre 0 - 5 V aralığında gerilim veya 4 - 20 mA aralığında akım kabul edebilmektedir. Girişteki proses sinyalleri 8 giriş - 1 çıkışlı bir kanal seçiciye gelmekte, sinyaller buradan sırayla örneksel / sayısal dönüştürücüye (analog/digital converter) sevkedilmektedir. Burada ardışık yaklaşım (successive approximation) algoritmasına göre 8 bit üzerinden sayıya çevrilen proses sinyali bilgisayara aktarılacak üzere bir çift erişimli tampon hafıza bloğuna (dual port RAM) aktarılmaktadır. Örneksel / sayısal dönüştürücü sırayla tüm girişleri tarayarak aldığı proses sinyalini kendisine tekabül eden sayıya çevirmekte ve tampon hafızada kendine ait yere kaydetmektedir. Çevirici tüm girişleri saniyede 3048'er kez örneklemektedir. Tampon hafızada ise sadece 8 ölçüm için yer vardır. Dolayısıyla bir kanala ait hafıza bölgesine her yeni ölçüm değeri kaydedildiğinde eski değer silinmektedir. Böylece her ölçüm değeri saniyede 3048 kez yenilenmiş olmaktadır. Bu yenileme hızı procesteki sinyallerin değişim hızının çok üstündedir. Bu yüzden arabirimden alınan bir ölçüm değeri rahatlıkla o ana ait ölçüm değeri olarak işlenebilir. Ölçüm bilgilerini bilgisayara aktarmada kullanılan tampon hafızanın veri giriş - çıkışları ile okuma ve yazma adresleri birbirinden tamamen bağımsızdır. Bu sayede bilgisayar buradaki ölçüm değerlerine kendi hafızasındaki bir veriye ulaşmanın rahatlığı ile ulaşabilmektedir. Bir iletişim

protokolüne veya bir sürücü programa gerek yoktur. Arabirimde kanal seçici olarak bir örneksel anahtar (analog switch; CD 4053 entegre devresi) kullanılmış, kanal seçme, ardışık yaklaşım algoritmasını çalıştırma ve sayısal değeri tampon hafızaya kaydetme işleride bir “tek çip mikro kontrol edici” (single chip microcontroller; PIC 16C57 entegre devresi) ile gerçekleştirilmiştir. Tampon hafıza bloğu ise 4 adet SN 74LS170 entegre devresinden oluşmaktadır. Prosese gönderilecek kontrol sinyalleri ise bilgisayardan arabirime 0 - 255 aralığında (8 bit) sayılar olarak aktarılmakta, burada kaydedildikten sonra sayısal / örneksel dönüştürücüler tarafından 0 - 10 V aralığında gerilime çevrilerek prosese aktarılmaktadır. Arabirim prosese aynı anda 3 analog kontrol sinyali gönderebilmektedir. Söz konusu proses arabirimi bir PC kartı şeklinde olup PC ana kartındaki boş ISA yuvalarından birine takılmıştır. Prosesten gelen ölçüm değerleri 256 - 263 no’lu portlardan okunmakta, prosese gidecek kontrol sinyalleri ise 256, 257 ve 258 no’lu portlara yazılmaktadır. Bu arabirimin prensip şeması Şekil 5.6 da görülmektedir.

5.2. Kontrol Deneyleri

5.2.1. İlk veri toplama çalışmaları ve ilave cihazların denenmesi

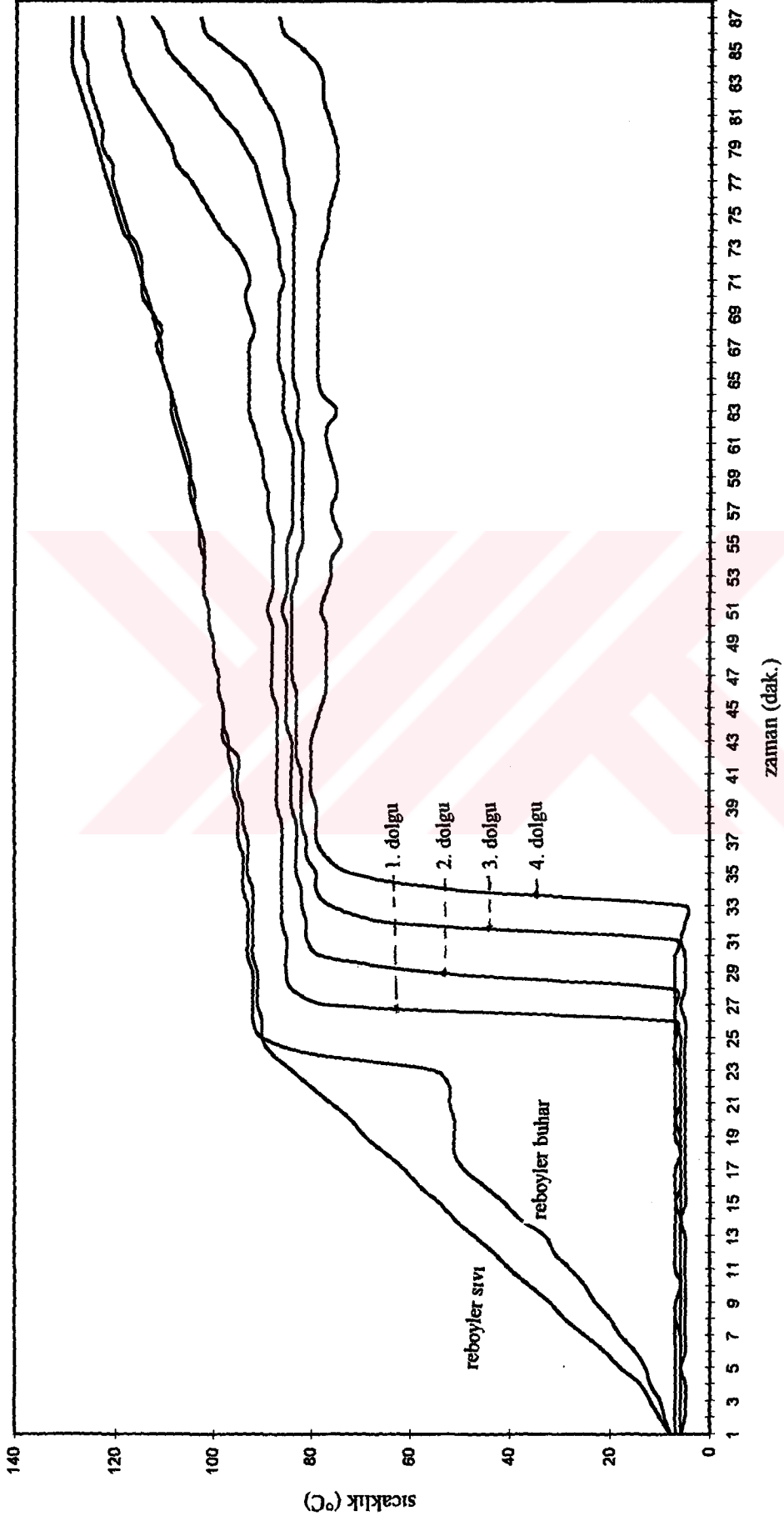
Yapılan ilaveler ve gerçekleştirilen revizyondan sonra sistemi denemek için iki deney yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında kontrol deneylerine geçmeden evvel sistem kontrol edilmiş, aksaklıklar giderilmiş ve yeni kurulan aksam denenerek gerekli düzenleme ve ayarlar yapılmıştır. Ayrıca kolondan bir dakika arayla sıcaklık verileri alınarak diskete kaydedilmiştir. Bu deneylerde bir değişiklik yapılarak alkol fazlasıyla çalışmaktan vaz geçilmiş, kolona stokiyometrik oranda alkol karışımı ve asetik asit beslenmesine karar verilmiştir. Bu karara, ikinci kısım esterleştirme deneyleri sonrası yapılan genel değerlendirme sonucu varılmıştır. Bu deneylerde kullanılan alkol karışımının bileşimi ikinci kısım deneylerdeki ile aynıdır. Dolayısıyla kolona 1 kg = 1.17 l alkol karışımı için 0.69 kg = 0.66 l asetik asit beslemesi yapılacaktır.



Şekil 5.6. Kontrol .Arabiriminin Prensi Şeması

İlk deneye reboylere 6 l eski ester karışımı + 2 l alkol karışımı + 1.3 l asetik asit konarak başlanmıştır. Bu ilk deneylerde reboylar sıcaklığını kontrol etmek amaçlanmadığından sadece kolon sıcaklıklarını kaydeden, monitörde gösteren ve reboylar ısıtıcısına bilgisayar üzerinden kumanda etmeye imkan veren bir program kullanılmıştır. Bu program Ek - 1 de görülebilir. Deney sırasında yapılan sıcaklık kaydının grafiği Şekil 5.7 de görülmektedir. Bu çalışmada özel olarak riflaks bölücüyü test etmek amaçlandığından vakit kazanmak amacıyla kondensat kabı yan çıkış seviyesine kadar ester ile doldurulmuştur. Bu sayede tepe sıcaklığı 80 °C ye geldikten 5 dakika sonra riflaks yapmak mümkün olmuştur. Fakat bu ilk çalışmada bölücü mekanik bir aksaklıktan dolayı takılmış kolon yakın ara ile iki kez tüm riflaks altında kalmıştır. Bunun etkisi grafikten izlenebilir. Daha sonra aksaklık giderilmiş ve riflaks bölücü normal bir şekilde çalışmaya başlamıştır. Bundan sonra riflaks oranı 0.25 - 4 arasında değiştirilmiş ve etkileri gözlenmeye çalışılmıştır. Bu ayarlamalar sonucu tepe sıcaklığında meydana gelen dalgalanmalar yine grafikten izlenebilir. Fakat kolon bilinen sürüklenme rejiminde olduğundan bunlara bir anlam vermek mümkün değildir. Daha sonra riflaks oranı 1/1 yapılarak bir süre beklenmiş ve aynı ayarlamalar tekrarlanmıştır. Riflaks oranındaki değişimin etkisi görülmektedir. Fakat bunları yorumlamak yine aynı sebepten ötürü mümkün olmamıştır. Deneye tepe sıcaklığının hızlı yükselme eğilimine girmesinden dolayı son verilmiştir.

Riflaks bölme işinin çözüme kavuşturulmasından sonra su otomatliğini devreye almak ve gerekli düzenlemeleri yapmak amacıyla bir deney daha yapılmıştır. Deneye aynı şekilde başlanmış yine zamandan kazanmak amacıyla önceki deneyden kalan etil asetat ve az miktar su ile yan çıkışa kadar dolu olan kondensat kabına bu sefer bir miktar su konarak şamandıranın kızılaltı göze yakın bir yere gelmesi sağlanmıştır. Başlangıçta kısa bir süre berrak gelen baş ürün kısa bir süre sonra hızla bulanmaya başlamıştır. Bulanıklık kızılaltı göz seviyesine ulaştığında aygıtın bunu şamandıra olarak algıladığı ve su tahliye vanasını açtığı görülmüştür. Bunun üzerine derhal gerekli hassasiyet ayarı yapılarak problem giderilmiştir. Daha sonra şamandıra haznesinde suyun ve dolayısıyla şamandıranın göz seviyesine yükseldiği fakat aygıtın buna tepki vermediği görülünce ayarlama



Şekil 5.7. Kontrol Sistemi Testinde Yapılan Sıcaklık Kaydı

işlemi bu sefer daha dikkatli olarak yapılmıştır. Bundan sonra su otomati sorunsuz olarak çalışmıştır. Otomatın çalışması izlendiğinde suyun 0.5 - 1 dakika ara ile tahliye edildiği ve tahliye süresinin 1 saniye mertebesinde olduğu görülmüştür. Bunun üzerine tahliyenin hızlı olduğuna hükmedilerek su çıkış hortumundaki daraltma biraz daha sıkılarak bu süre 2 - 3 saniye mertebesine çıkarılmıştır. Bu arada riflaks oranı yaklaşık 5 dakika ara ile 1/1 ve 2/1 yapılarak etkisi gözlenmiştir. Bu sırada tepe sıcaklığı hızlı yükselme eğilimine girdiğinden deneye son verilmiştir.

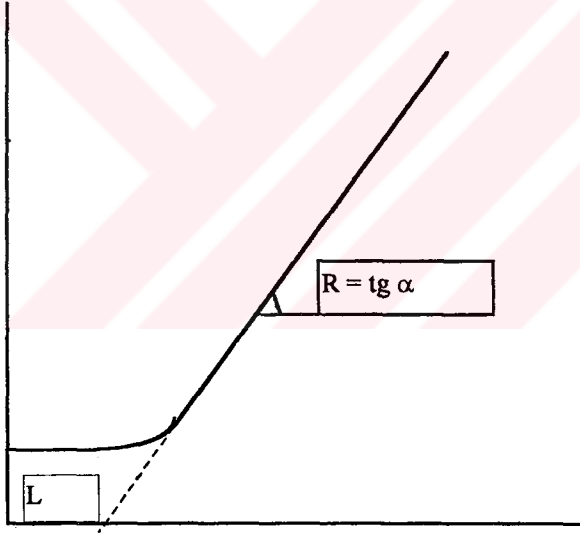
5.3. Sayısal PID Kontrolörü Tasarımı

Kimyasal bir prosesin kontrolü söz konusu olduğunda ilk akla gelen cihaz standart PID kontrolörüdür. Özünde PID bir veri işleme yöntemidir. Bir kontrol çevriminde kontrolörün işi kontrol edilen proses parametresinin arzulanan değeri ile gerçekleşen değeri arasındaki fark olarak tanımlanan “hata” yı yok etmektir. PID kontrolörünün $P = K_c \cdot e$ olarak tanımlanan oransal modu hatanın ölçüm anındaki değeri ile orantılı olarak; $I = (1/\tau_I) \cdot \int e \cdot dt$ olarak tanımlanan integral modu hatanın işlemin başlangıcından ölçüm anına kadar aldığı tüm değerlerin toplamı ile (hata fonksiyonunun integrali) orantılı olarak; ve $D = \tau_D \cdot (de/dt)$ olarak tanımlanan türev modu ise hatanın bir önceki ölçüm anındaki değişim hızının bir sonraki ölçüm anı içinde geçerli olacağı varsayımı ile belirlenen “geleceğe yönelimi” ile orantılı olarak bir kontrol sinyali üretir. PID kontrolörünün çıkış sinyali ise bu üç büyüklüğün toplamı olarak ifade edilir.

5.3.1. PID kontrolörünün ayar parametrelerinin bulunması

Bir PID cihazın verimli çalışabilmesi için kontrol ettiği prosesin özelliklerine uygun olarak ayarlanması gereklidir. Bu cihazlar teorik olarak kontrol ettikleri prosesi sonsuz zamanda set değerine oturturlar. Uygulamada bu zamanın, yerine göre prosesin % 5 veya % 1 gibi bir yakınsama bandı içine girmesiyle son bulduğu kabul edilir. Kontrolörün P, I ve D parametrelerinin uygun ayarlanması ile prosesin gayet makul süreler içinde set değerine oturtulması mümkündür. Hatalı

ayar takdirinde ise set değerine yakınsama çok zaman alabilir, hatta, özellikle reaksiyonlu sistemlerde, yakınsama olayı kabulü mümkün olmayan bir seyir izleyebilir. Söz konusu ayar problemini çözmek üzere yaygın kullanılan iki ayar yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan Ziegler - Nichols yöntemi - öngördüğü test yöntemini çalışmada kullanılan sistemde uygulamak söz konusu olmadığından - kullanmak mümkün değildir. Bu sebepten dolayı P, I ve D parametrelerini hesaplamak için sadece prosesin pozitif darbeye verdiği cevabın bilinmesini gerektiren Cohen - Coon ayar yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemde prodesteki ayarlanan değişken pozitif bir darbe olarak uygulanır. Bundan sonra prosesin bu darbeye verdiği cevabın gecikme zamanı ve yükselme hızı ölçülür ve bu iki değerden yararlanılarak kontrolörün parametreleri hesaplanır. Şekil 5.8 de tipik bir proses cevabı ve parametre hesabında kullanılan büyüklükler görülmektedir.



Şekil 5.8. Cohen - Coon Büyüklüklerinin Bulunması

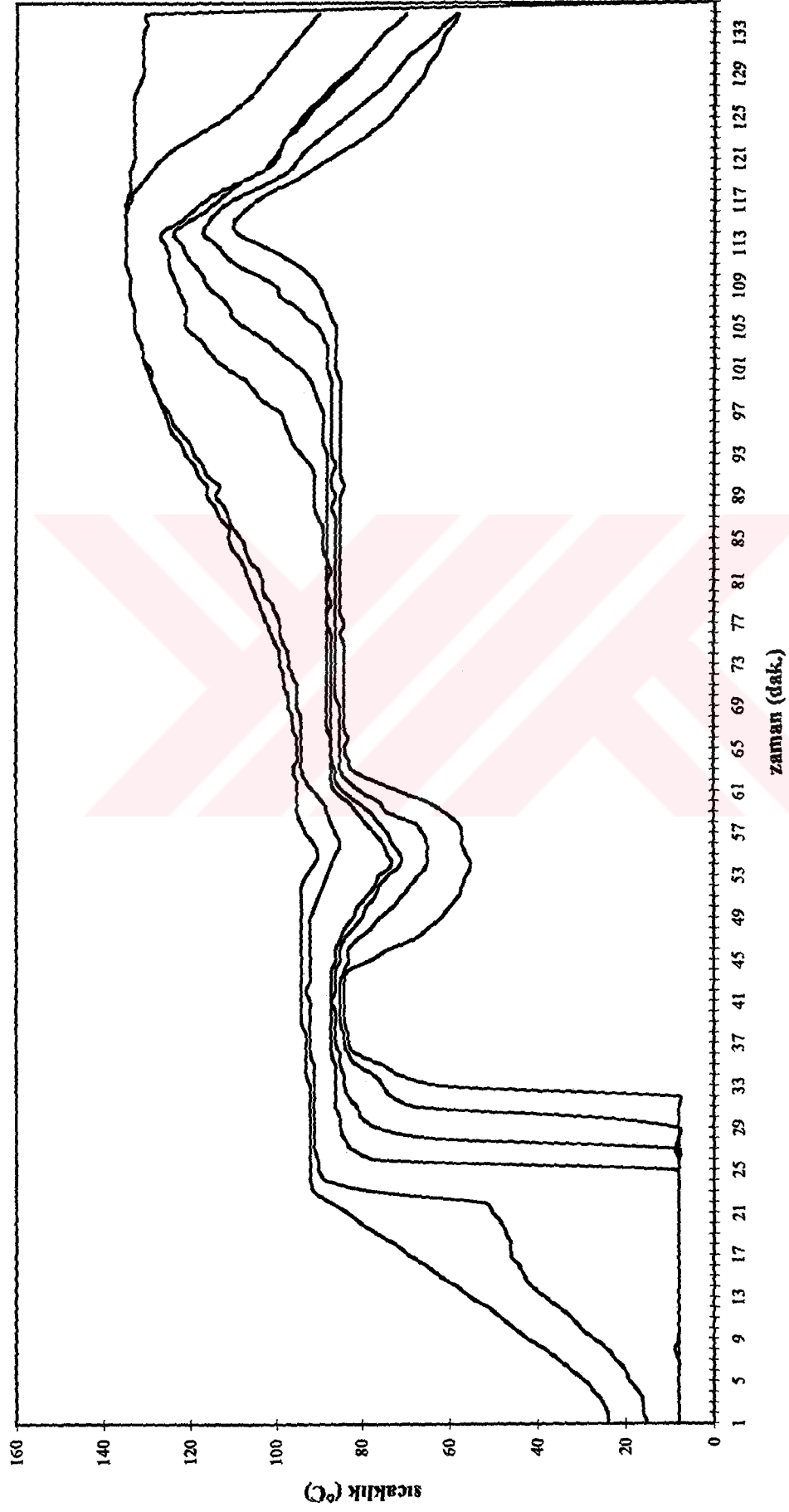
Prosesse uygulanan basamağın şiddeti Δu olduğunda bu büyüklüklerle P, I ve D parametreleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmaktadır.

$$P = 1.2 * \Delta u / R * L \quad I = 2 * L \quad D = 0.5 * L \quad (5.1)$$

Bu denklemlerle bulunan parametreler proseslerin büyük bir kısmı için en uygun ayarları vermektedir. Diğer proseslerde de ufak ayarlamalarla uygun değerlere ulaşılabilir. Fakat Şekil 5.7 incelenirse kontrolü amaçlanan prosesin bir istisna teşkil ettiği görülür. Reboyer sıcaklığı azami seviyede sağlanan sabit enerji girdisine ($\Delta u = 1$) değişik zamanlarda farklı cevaplar vermektedir. Bu durumda parametre hesabında Cohen - Coon yönteminin standart yaklaşımını kullanmak anlamsız olmaktadır. Zira bir noktadan sonra proses cevabının eğimi değişmekte, başlangıç değerlerine göre hesaplanan kontrolör parametreleri geçerliliğini yitirmektedir.

Parametre hesabına temel teşkil edecek veri elde etmek amacıyla bir deney yapılmasına karar verilmiştir. Bunun için reboylere 6 l eski ester karışımı + 2 l alkol karışımı + 1.3 l asetik asit yüklenerek deneye başlanmıştır. Tepe sıcaklığı kararlı hale ulaştıktan 10 dakika kadar sonra alkol debisi 1 kg/h ve asetik asit debisi 0.69 kg/h olarak sürekli beslemeye başlanmıştır. Besleme şoku atlatıldıktan 40 dakika sonra tepe sıcaklığı hızlı yükselme trendine girmiştir. Reboyer sıcaklığı 135 °C civarında kısa bir süre kararlı kalmaktadır. Bundan daha yüksek bir çalışma sıcaklığı düşünülmendiğinden reboyer sıcaklığı bu değere ulaştıktan 6 dakika sonra enerji kesilerek ($\Delta u = -1$) soğuma periyodunun izlenmesine geçilmiştir.

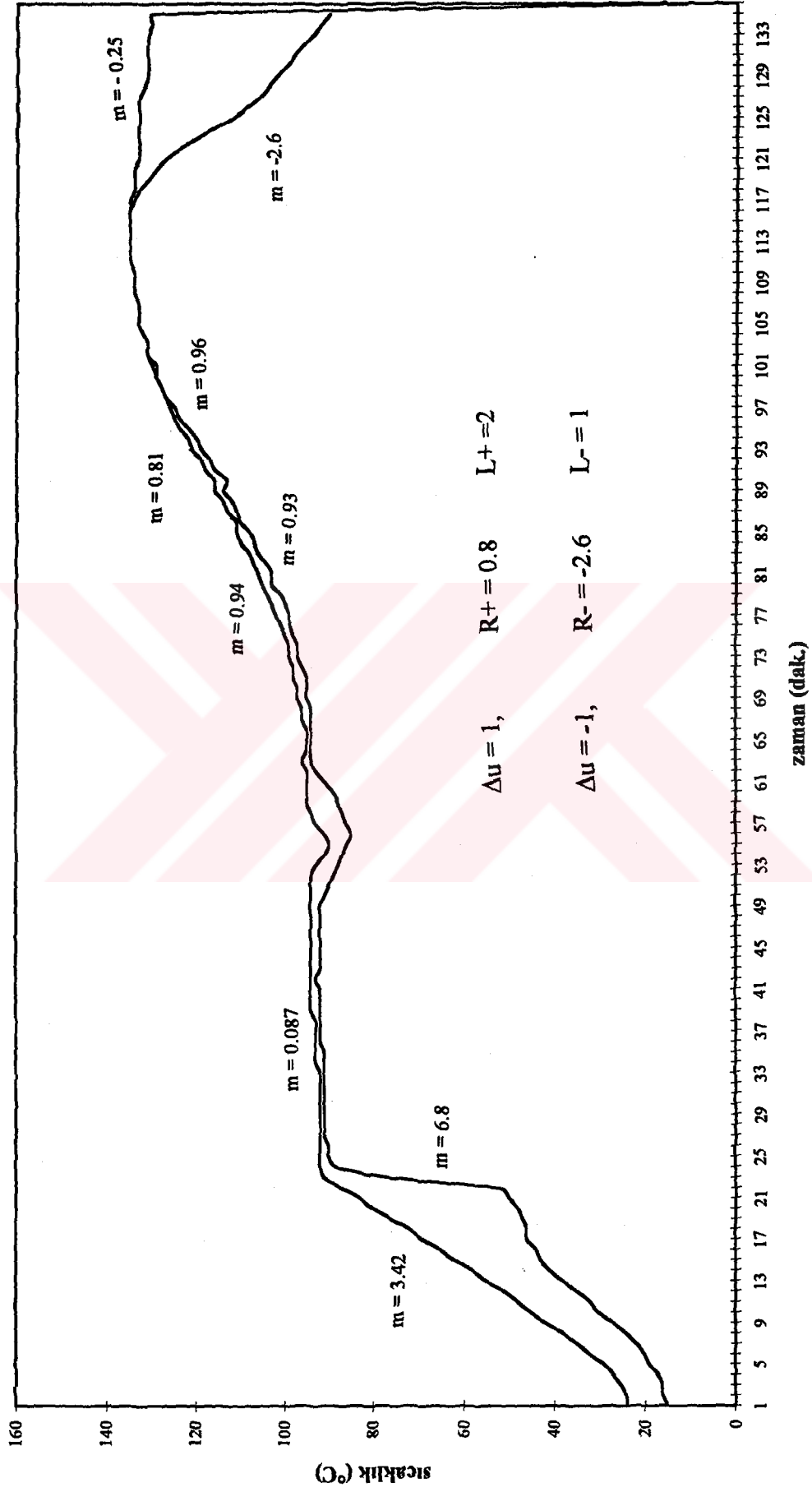
Deney sırasında gerçekleştirilen sıcaklık kaydının grafiği Şekil 5.9 da görülmektedir. Grafiğin 116. dakikaya kadar olan kısmı ısınma periyodunu, bundan sonraki kısmı ise soğuma periyodunu ifade etmektedir. Erken yapılan beslemenin sebep olduğu derin şok açık bir şekilde görülmektedir. Reboyer sıcaklığının sabit enerji girişine verdiği cevabın karakteri zamanla değişmekte, ilk ısınma periyodundaki hızlı çıkış, kaynamanın başlamasıyla yerini pratikçe yatay bir gidişe bırakmaktadır. Daha sonra reboyerin uçucu bileşenleri boşaltmasıyla sıcaklık yeni fakat çok daha yavaş bir yükselme periyoduna girmekte; 135 °C civarında gerçekleşen kısa bir duraksamadan sonra önceki çalışmalarda görüldüğü gibi son sıcaklık olan 145 °C' ye doğru tırmanışa geçmektedir. Bu deneyde pratik bir anlamı olmayan bu son aşamaya geçilmemiş, ısıtma kesilerek prosesin negatif darbeye verdiği cevabın incelenmesi için gerekli veri toplanmıştır.



Şekil 5.9. Proses Dinamiği Testinde Yapılan Sıcaklık Kaydı

Şekil 5.10 da reboyer sıvı ve buhar fazlarının grafiği görülmektedir. Değişik bölgelerin sahip olduğu değişik eğimler grafik üzerinde belirtilmiştir. Parametre hesabında isabet kaydedebilmek için, çalışılması düşünülen sıcaklık değeri civarındaki eğimin esas alınması gereklidir. Bu yüzden reboyer sıcaklığı için set değerini belirlemek üzere bir çalışma yapılmıştır. Beslenen alkol karışımında bulunan alkollerin pratikçe tamamen asetatlarına dönüştükleri kabul edilmiş ve etil asetat dışındakilerin oluşturduğu karışımın değişik sıcaklıklardaki toplu basıncı Antoine denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. İlgili Antoine sabitleri ile tablo halinde verilen hesap sonuçları Ek -2 dedir. Buna göre n-propil asetatın reboyerde kaldığı varsayılırsa 760 mmHg'lık toplu basınca 138 °C'de ve bu maddenin reboyerden boşaltıldığı varsayıldığında ise aynı toplu basınç değerine 140 °C'de ulaşılmaktadır. Reboyerde azeotrop oluşumunun her zaman mümkün olduğu gözönüne alınarak bir emniyet payı bırakılmasına ve çalışma sıcaklığı olarak 135 °C'nin seçilmesine karar verilmiştir. Bu kararda reboyer sıcaklığının bu sıcaklık civarında bir duraksama geçirmeside etkili olmuştur.

Şekil 5.10 incelendiğinde reboyer sıcaklığının enerji girişindeki negatif darbeye verdiği cevabın pozitif darbeye verdiği cevaptan oldukça farklı olduğu görülmektedir. Dikkat edilmesi gereken asıl nokta ise ısınma periyodu boyunca birbirine çok yakın değerler alan sıvı ve buhar faz sıcaklıklarının soğuma periyodunda bariz bir şekilde birbirinden ayrılmalardır. Buhar faz sıcaklığının düşme hızı sıvı faz sıcaklığının on katı mertebesinde. Buna karşılık sıvı fazın cevabı ısınma periyodundaki cevabından da yavaştır. Bu durumda enerji girişindeki değişikliklere hassas olan parametrenin reboyer buhar faz sıcaklığı olduğu ve reboyer sıcaklığının kontrolünde ölçüm noktası olarak buhar fazın seçilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Aksi takdirde kontrol etkinliği çok düşecektir. Zira sıvı fazdaki 1 °C'lık düşme buhar fazda yaklaşık 10 °C'lık düşmeye karşılık gelmektedir. Dolayısıyla sıvı faz sıcaklığında bir düşme görüldüğüne aslında çok geç kalınmış olacaktır. Sistemi süren ana kuvvetin buhar faza aktarılan enerji olduğu düşünüldüğünde kontrol edilecek değişken olarak reboyer buhar fazı sıcaklığını seçmenin en isabetli yol olduğu görülmektedir.



Şekil 5.10. PID Parametrelerinin Bulunması

Isınma ve soğuma periyodundaki eğimler farklı olduğundan standart PID kontrolörünü kullanıldığında bir problem yaşanacağı kesindir. Zira bu kontrolör ısınma periyoduna göre ayarlandığında sisteme uygulanan pozitif darbelerde yavaş kalacak; soğuma periyoduna göre ayarlandığında ise gerektiğinden kabaca 3 kat hızlı davranacağından aşım, dolayısıyla belirgin bir salınımaya yol açacaktır. Bu durumda kaynak [27] den de esinlenerek pozitif ve negatif hatalara farklı hızlarda tepki veren bir çift eğimli PID kontrolörü kullanılmasına karar verilmiştir. Bu kontrolör, standart kontrolöre bir hata polaritesi detektörü ekleyip kontrolörün, pozitif hatada sistemin pozitif darbedeki yükselme eğiminden elde edilen ayarlara göre; negatif hata takdirinde ise sistemin negatif darbedeki düşme eğiminden elde edilen ayarlara göre çalışmasını sağlamakla elde edilmektedir. Bu kontrolör için Şekil 5.10 dan Tablo 5.1 deki değerler elde edilmiştir.

Tablo 5.1. PID Kontrolörü Parametreleri

Pozitif Hata Durumunda

Cohen - Coon Büyüklükleri	$\Delta u = +1$	$R+ = 0.8$	$L+ = 2$
PID Parametreleri	$P = 0.75$	$I = 4$	$D = 1$

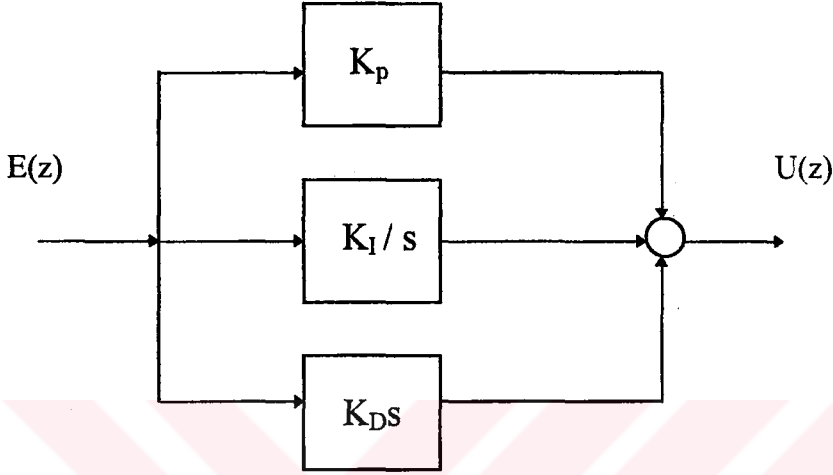
Negatif Hata Durumunda

Cohen Coon Büyüklükleri	$\Delta u = -1$	$R- = -2.6$	$L- = -1$
PID parametreleri	$P = 0.46$	$I = 2$	$D = 0.5$

Çalışmada örnekleme periyodu $T_s = 0.1$ dakika olan sayısal bir kontrolör kullanılacağından elde edilen bu değerler gerekli ölçeklemelerden sonra uygulanmıştır.

5.3.2. Sayısal PID kontrolörünün sentezi

Bu kontrolör üç terimin toplamı şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 5.11. PID Kontrolörü Blok Diyagramı

Bu kontrolörün transfer fonksiyonunun zaman bölgesindeki ifadesi şöyledir.

$$U(t) = K_p \cdot e(t) + K_i \int e(t) \cdot dt + K_d \frac{de(t)}{dt} \quad (5.2)$$

Bu ifadenin s bölgesindeki şekli aşağıdaki gibidir.

$$\frac{U(s)}{E(s)} = K_p + \frac{K_i}{s} + K_d \cdot s = \frac{K_d \cdot s^2 + K_p \cdot s + K_i}{s} \quad (5.3)$$

Bu denklemin kökleri ise:

$$s_{1,2} = \frac{K_p}{2} \left[-1 \mp \sqrt{1 - \frac{4 \cdot K_i \cdot K_d}{K_p^2}} \right] \quad (5.4)$$

olarak yazılabilir. Genelde $K_p^2 \gg K_i K_d$ olduğundan çok küçük x 'ler için geçerli

$$\sqrt{1-x} \cong 1 - \frac{x}{2} \quad (5.5)$$

formülü uyarınca kökler

$$s_{1,2} = \frac{K_p}{2K_d} \left[1 \mp \left(1 - \frac{2K_i K_d}{K_p^2} \right) \right] \quad (5.6)$$

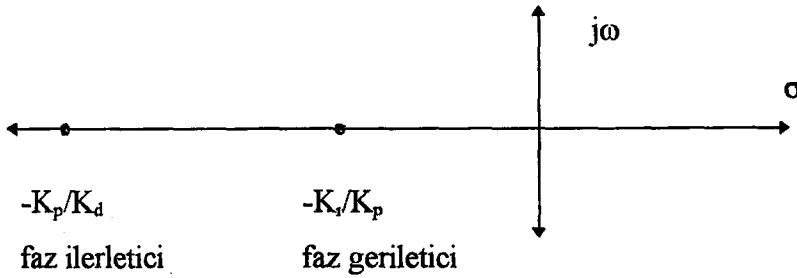
denklemleri ile ifade edilir. Bu durumda kökler yaklaşık olarak

$$s_1 = -\frac{K_i}{K_p} \quad \text{ve} \quad s_2 = -\frac{K_p}{K_d} \quad (5.7)$$

ifadeleriyle verilir. Kontrolörün transfer fonksiyonu da

$$D(s) = \frac{\left(s + \frac{K_i}{K_p} \right) \left(s + \frac{K_p}{K_d} \right)}{s} \quad (5.8)$$

olarak yazılır. Bunu s düzlemine çizersek

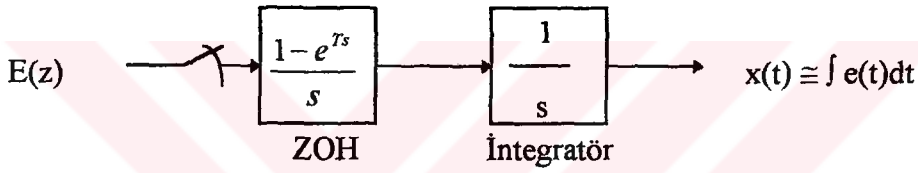


Burada K_p , K_i ve K_d parametreleri ayarlanarak kontrol kutuplarının yerleri değiştirilebilir. Kontrolör sayısal olarak gerçekleştirileceğinden bunu oluşturan blokların z bölgesinde ifade edilmesi gereklidir. P modu doğrusal bir

yükselticiden ibarettir. I ve D modlarının z bölgesinde analitik olarak tanımlanmalıdır. Bunları sırasıyla ele alalım.

5.3.2.1. Ayrık integratör

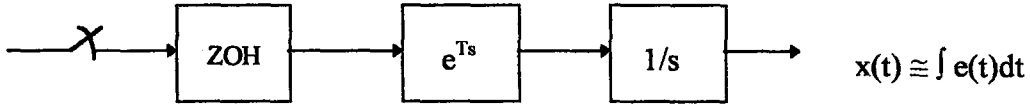
Sayısal PID kontrolörü hata eğrisini T periyodu ile örnekleyecektir. Integral alma işlemi söz konusu fonksiyonun eğrisinin altında kalan alanın bulunması olarak tanımlanmaktadır. Ölçme işlemi kesikli olduğundan integrasyon, T_{n-1} anındaki hatanın ile T_n ölçüm anına kadar sabit kaldığı varsayımı ile yapılabilir. Bu durumda hata eğrisi sağa doğru integre edilmiş olmaktadır. Bu işlemi blok diyagramı ile gösterirsek:



Bu integratörün z bölgesindeki ifadesini yazalım.

$$\frac{x(z)}{E(z)} = Z\left\{\frac{1 - e^{-Ts}}{s^2}\right\} = \frac{T}{z - 1} \quad (5.9)$$

Bu en basit integratördür. Diğer bir yöntem integrasyonu, T_n anındaki hatanın T_{n+1} anına kadar değişmeyeceği varsayımı ile yapmaktır. Bu durumda da hata eğrisi sola (geriye) doğru integre edilmiş olmaktadır. Fakat bu durumda 0. mertebe tutucuya (ZOH) bir öngörü operatörü eklemek gerekecektir. Elde edilen integratörün blok diyagramı ve bunun z transformu aşağıdaki şekilde verilebilir.



Bu integratörün z transformu ise şu şekilde yazılır.

$$\frac{x(z)}{E(z)} = Z\left\{\frac{(1-e^{-Ts})}{s} \cdot e^{Ts} \cdot \frac{1}{s}\right\} = \frac{Tz}{z-1} \quad (5.10)$$

Transfer fonksiyonları incelendiğinde bu integratörün diğerinden farkı olmadığı, sadece işlemin bir örnekleme periyodu kadar ötelendiği görülebilir. Bu durumda uygun olan iki integratörü birleştirerek bir poligonal integratör elde etmek olacaktır. Bu birleştirme aşağıdaki denklem uyarınca yapılmaktadır.

$$\text{Poligonal İntegratör} = \text{Sağa int.} + (\text{sola int.} - \text{sağa int.})/2 \quad (5.11)$$

Bu şekilde elde edilen poligonal integratörün z transformu ise şu şekildedir.

$$\frac{x(z)}{E(z)} = \frac{T}{z-1} + \left(\frac{Tz}{z-1} - \frac{T}{z-1}\right) \frac{1}{2} = \frac{T \cdot (z+1)}{2 \cdot (z-1)} \quad (5.12)$$

Bu integratör kullanılan sayısal PID kontrolörünün I modunu oluşturmaktadır.

5.3.2.2. Ayrık türev alıcı

Hata fonksiyonun $T = kT$ anındaki türevi şu şekilde yazılabilir.

$$x(t) = \frac{de(t)}{dt} \Big|_{t=kT} \cong \frac{e(kT) - e((k-1)T)}{T} \quad (5.13)$$

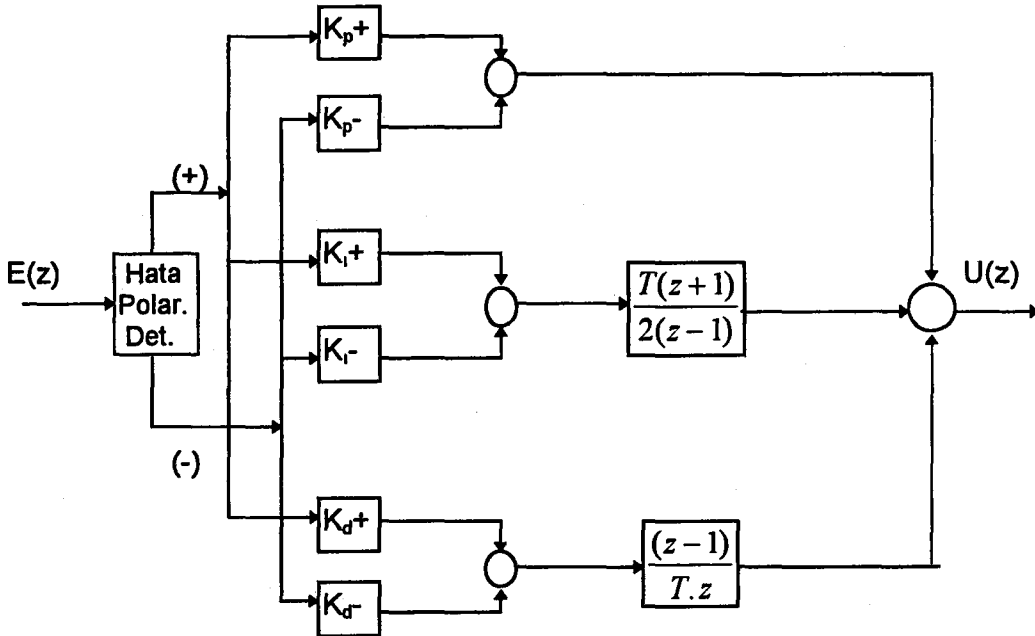
Bunun z transformu ise,

$$x(z) = Z \left\{ \frac{e(kT) - e((k-1)T)}{T} \right\} = \frac{E(z) - E(z).z^{-1}}{T} \quad (5.14)$$

ifadesi düzenlenerek,

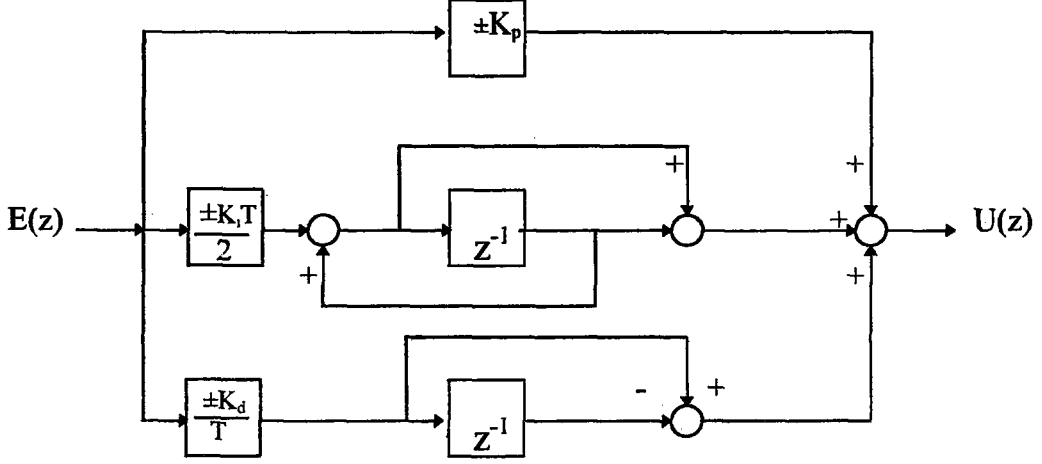
$$\frac{x(z)}{E(z)} = \frac{1 - z^{-1}}{T} = \frac{z - 1}{T.z} \quad (5.15)$$

olarak elde edilir. Bu ifade de kullanılan sayısal PID kontrolörünün D modunu oluşturmaktadır. Bu durumda söz konusu hata polarite detektöründe eklenmesiyle kontrolörün blok diyagramı aşağıdaki gibi olmaktadır.



Şekil 5.12 Çift Eğimli Sayısal PID Kontrolörünün Blok Diyagramı

Standart kontrolörün sinyal akış diyagramı ise aşağıdaki gibidir. Operasyon denklemleri bu akış diyagramında elde edilmektedir.



Şekil 5.13. Sayısal PID Kontrolörü Sinyal Akış Diyagramı

5.4. Çift Eğimli PID Kontrolörünün Uygulanması

Sayısal PID kontrolörü yukarıda anlatılan şekilde çift eğimli olarak düzenlendikten sonra etkinliğini görmek üzere bir deney yapılmıştır. Bundan sonraki deneyleri idare etmek amacıyla kullanılan program son hali ile Ek - 3 de verilmiştir. Fakat burada kontrol edilecek prosesin özelliği göz önünde tutularak standart uygulamada bir değişiklik yapılmıştır. Bilindiği gibi reboylar sıcaklığı uygulanan enerji girişi ile işlemin farklı anlarında farklı bir şekilde değişmektedir. Değişimin hızı, reboylara yüklenen taze hammadde miktarı, bileşimi ve yine sürekli beslemenin debisi ve bileşimi ile değişmektedir. Bu büyüklükler proseste ölçülen parametreler değildir. Dolayısı ile bir “feedforward” mantığı ile tedbir almak tek çevrimli geri beslemeli kontrolör takdirinde mümkün değildir. Deneye kontrolör devrede başlanırsa reboylar sıcaklığı set değerine gelinceye kadar kontrolörün I modunda çok yüksek bir hata toplamı oluşacaktır. Bu durumda kabulü mümkün olmayan bir salınım periyona girilmesi kaçınılmazdır. Hatta, I modundaki hata toplamı makul bir seviyeye inene kadar reboylar sıcaklığı nihai çalışma noktasına kadar (145 ° C) sürüklenebilir. Sistemin bu noktadan geri

dönmesi saatler alabilir. Dönse de bir kararlı hale ulaşabileceği kontrol mühendisliği açısından bakıldığında oldukça şüphelidir. Alışılmışı uygulayabilme uğruna sonu belli olmayan bir yola girmektense uygulamada bir değişiklik yaparak kontrol uygulamasına, sistem set değerine ulaştığında başlamak uygun bulunmuştur. Ayrıca sürüklenme olgusunu frenlemek amacıyla sürekli beslemeye düşük bir debi ile kontrol uygulamasına geçildiği anda başlanması kararlaştırılmıştır. Bundan, kontrolörün yükselişi frenleyebilmek için reboylere enerji girişini çok azaltarak muhtemel bir salınım periyodu başlatmasını önlemek amaçlanmaktadır.

5.4.1. 1. Deney

Elde edilen PID kontrolörünü test etmek amacıyla bir deney yapılmıştır. Deneye reboylardaki 7 l eski ester karışımı üzerine 1 l alkol karışımı ve 0.66 l asetik asit ilave edilerek deneye başlanmıştır. Reboylar sıcaklığı 45. dakikada 126 °C ye ulaştığı sırada 10 dakika süren bir elektrik kesintisi olmuştur. Bu olaydan sonra reboylar sıcaklığı 135 °C a ulaştığında alkol bazında 2 l/h lik debi ile sürekli beslemeye başlanmış, PID kontrolörü devreye alınmış ve yeniden kayıt tutulmaya (46'dan itibaren) başlanmıştır. PID kontrolörünü bu şekilde devreye alırken I modunda bulunması gereken hata toplamının belirlenmesi zorunludur. Bu değer kontrolör devreye alınırken azami değerin % 40 ı olarak girilmiştir.

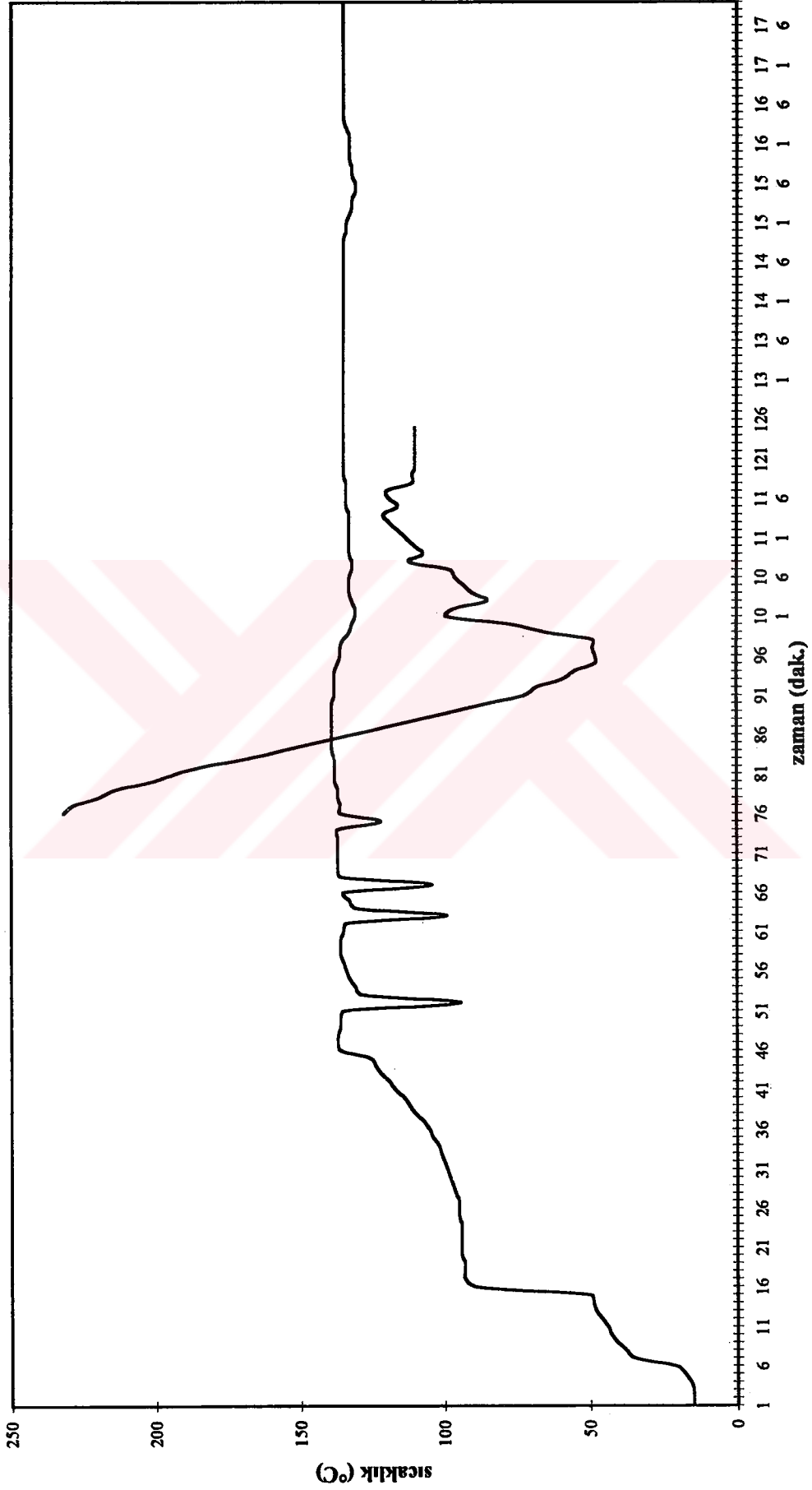
Kontrolörü devreye alma çalışmaları sırasında reboylere enerji aktarımında bir problem çıkmış, bu problem 49, 62, 66 ve 72. kayıtlarda tekrarlanmıştır. Bu anlarda enerji kesilmiş, kayıt tutulamamıştır. Deneye ait sıcaklık grafiği Şekil 5.14 de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde enerji kesilmelerinin sistemdeki etkileri açık bir şekilde görülebilir. Aksaklıklar giderildikten sonra deneye 76. kayıttan itibaren normal olarak devam edilmiştir. Şekil 5.14 incelendiğinde kontrolörün sistem üzerindeki etkisi görülebilir. Kontrolör devreye alınmasını takiben reboylar sıcaklığında ortaya çıkan yükselişi başarılı bir şekilde frenlemiştir. Burada klasik PID davranımından kaynaklanan bir salınım görülmektedir. Fakat bu salınım alışılana göre çok zayıf olup yarım periyotta sönümlendirilmiştir. Bundan sonra 30

dakika kadar süren bir kararlı çalışma periyodu görülmektedir. Bu periyotta kontrolör çıkışının sabit kaldığı gözlenmiştir. Bundan sonra besleme debisindeki artışa verilecek cevabı görmek amacıyla 149. kayıta alkol ve asit debisi iki katına çıkarılmıştır. Bunun reboyer sıcaklıklarında yol açtığı düşme açıkça görülmektedir. Fakat bu krizde başarı ile atlatılmış, reboyer buhar faz sıcaklığı salınımsız olarak yeniden set değerine oturmuştur. Bu sırada kontrolör çıkışının beklendiği gibi sürekli arttığı ve reboyerin set değerine oturmasıyla sabitlendiği görülmüştür. Sistemin bu durumda da kararlı kalabildiği gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.

Arızalar tarafından bozulan başlangıç kısmı haricinde bu deneyin devamının PID kontrolörü açısından başarılı olduğu görülmektedir. Fakat prosesin işleyişi açısından bir problem vardır. Deney sırasında yapılan gözlemlerde kontrolörün hataya, kabul edilebilir hız sınırına yakın bir hızda cevap verdiği fakat buna rağmen kolon tepe sıcaklığının kriz anlarındaki aşağı salınımlarda 79°C 'nin altına düştüğü ve toparlanmasının uzun zaman aldığı görülmüştür. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Zira tepe sıcaklığı 79°C 'nin altına düştüğünde baş üründe su geliş kesilmektedir. Suyun kolonda kalması ise doğal olarak reaksiyonu bozacaktır. Bu yüzden krizlerin, tepe sıcaklığı bu kritik değerin altına düşmeden atlatılması gerekmektedir.

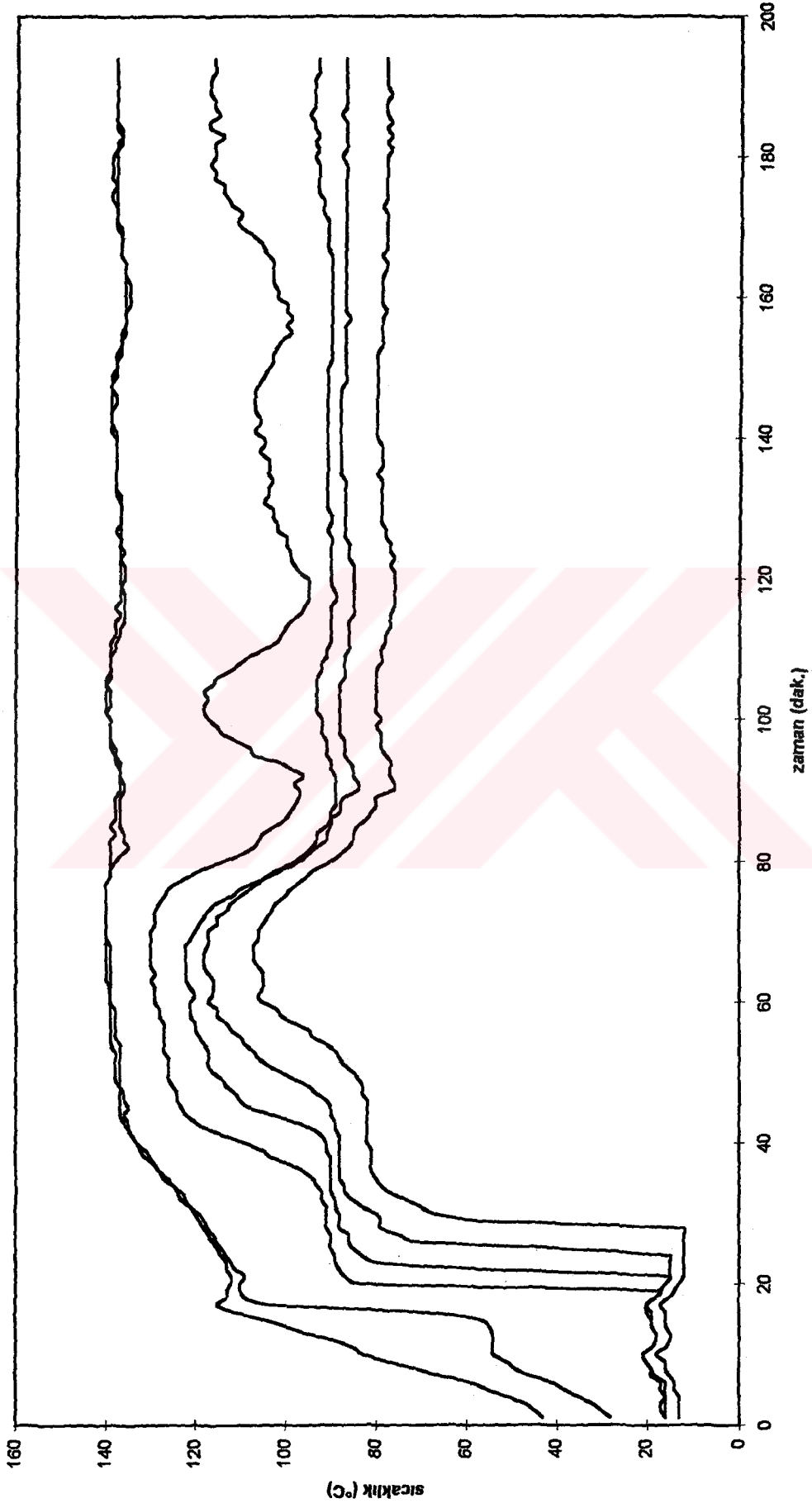
5.4.2. 2. Deney

İlk deneydeki arızalar çalışmanın sağlıklı şartlarda başlamasına yol açmıştı. Deney sonunda tutulan kayıtlar incelendiğinde kontrolör çıkışına ait kayıtların bulunduğu dosyanın büyük ölçüde bozulduğu, okunamaz hale geldiği görülmüştür. Dosyadan sadece 76 - 125. kayıtlar arasına ait veriler okunabilmiş; kontrolörün ilk devreye alındığı anlarda kaydedilen bu veriler Şekil 5.15 de grafik olarak verilmiştir. Burada kontrolörün reboyer sıcaklığını set değerine getirmek için yaptığı çalışma görülmektedir. Sağlam bir fikir edinebilmek amacıyla deneyin tekrarlanmasına karar verilmiştir.

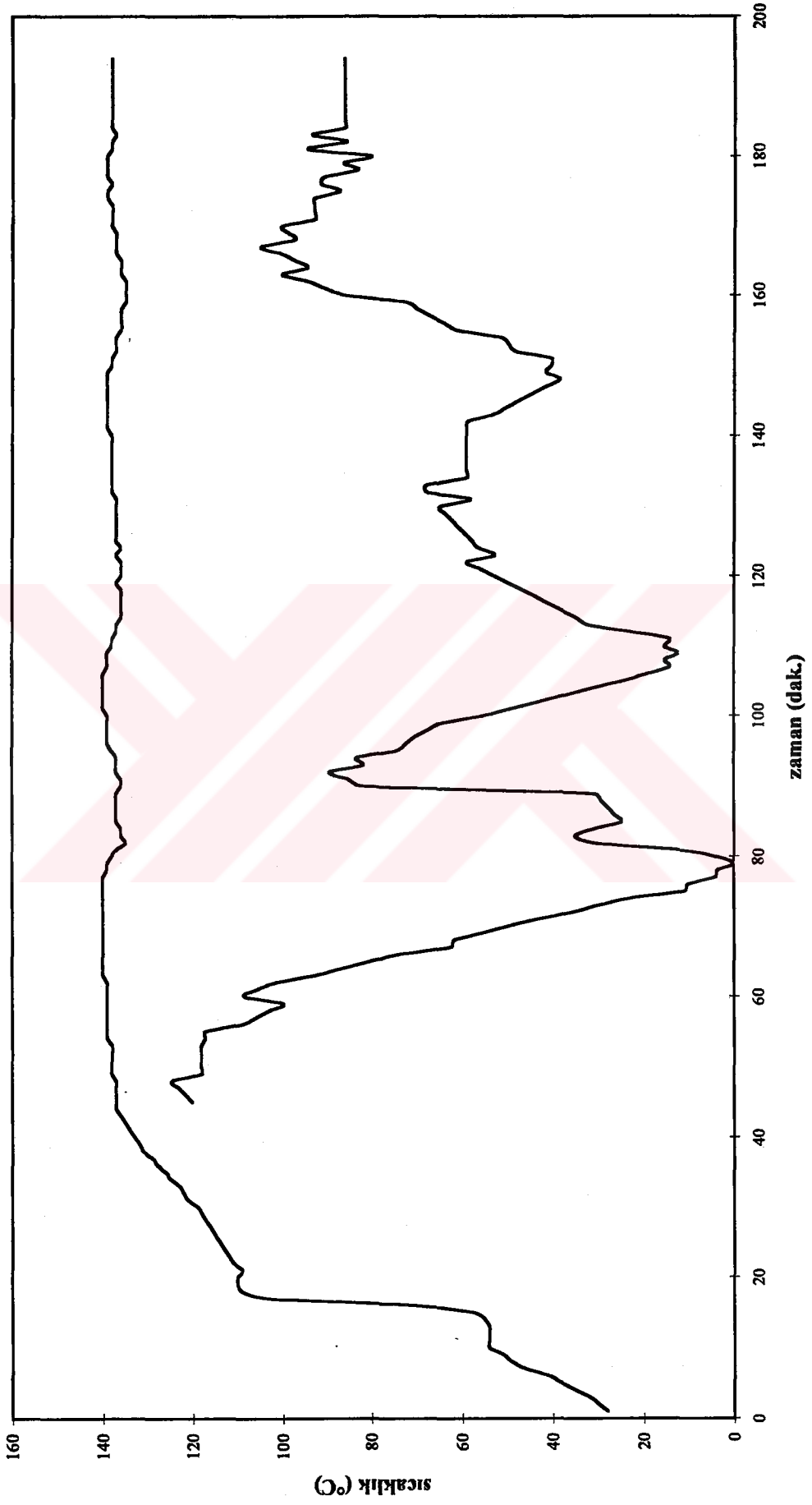


Şekil 5.15. Kontrolör Çıkışının Reboylar Sıcaklığı ile Değişimi

Bu deneyin başlangıcında ilki gibidir. Fakat bir değişiklik olarak set değerinin 138°C olmasına karar verilmiştir. Bunun sebebi ilk deneyde 135°C 'lık reboyer sıcaklığında tepe sıcaklığının kritik değer olan 79°C 'ı aşmakta zorlanması ve kriz anlarında tepe sıcaklığının çok düşmesidir. Reboyer sıcaklığını yükseltmekle bu problemin giderilebileceği düşünülmüştür. Sürekli beslemeye 45. dakikada alkol debisi 1.17 l/h ve asetik asit debisi de 0.66 l/h olarak başlanmış; aynı anda kontrolör devreye alınmıştır. Kontrolörün I modundaki hata toplamı olarak gerekli değer girilip başlangıç anında kontrolör çıkış değerinin azami değerin % 30' u olması sağlanmıştır. Deneyin tamamına ait sıcaklık - zaman grafiği Şekil 5.16 da görülmektedir. Reboyer sıcaklığının 135°C tan sonra yükselme eğilimine girmesinin bu parametrenin kontrolünü bir miktar zorlaştırması doğaldır. Nitekim ilk deneydekinin aksine, reboyer buhar fazı sıcaklığındaki yükselişin durdurulup sistemin set sıcaklığına tam olarak oturtulması ancak 1.5 periyotluk bir salınımdan sonra mümkün olabilmıştır. Reboyer buhar fazı sıcaklığındaki dalgalanmalara kontrolörün verdiği cevap Şekil 5.17 de görülmektedir. Kontrolör, hatadaki küçük değişimlere çok büyük genlikli değişimlerle cevap vermiş, hatta devreye alındığında reboyerdeki sıcaklık yükselişini durdurabilmek için sıfır noktasında doyuma kadar gitmiştir. İlk krizi takib eden salınımına verilen cevapta yüksek genlikli olup sistemin set değerine ufakta olsa bir aşımından sonra oturduğu görülmektedir. Sistem set değerine oturduktan 10 dakika sonra besleme debisi iki katına çıkarılmıştır. Bunun sebep olduğu kriz ve bunun kontrolör tarafından nasıl giderildiği Şekil 5.17 den izlenebilir. Yeni kararlı hale nispeten çabuk ulaşılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi sistemin tekrar set değerine yerleşmesi yine ufak bir aşımından sonra gerçekleşmiştir. Başlangıçta verilen alkol bazında 1 kg/h'lik beslemede tam gücün % 23 ünde kararlı kalan kontrolör çıkışı bu yeni kararlılık durumunda yaklaşık % 34 değerine yerleşmiştir. Reboyer sıcaklığının besleme şokundan sonra yeniden set değerine yerleştiği ve bu değerde kararlı kaldığı görüldüğünden deneye son verilmiştir.



Şekil 5.16. PID Kontrol - 2. Deney



Şekil 5.17. PID Kontrolörü Çıkışı - Reboylar Buhar Faz Sıcaklığı

5.4.3 PID kontrolörünün değerlendirilmesi

PID kontrolörünün bu uygulamasında da ilk deneyde sözü edilen sakınca ortaya çıkmış, kontrolör çıkışının negatif piklerinde tepe sıcaklığı 79 °C'nin altına düşmüş ve baş üründe su gelişi kesilmiştir. Tepe sıcaklığı gerçekleşen iki negatif pikde de 76 °C'ye kadar düşmüştür. Alkol bazında 2 kg/h lik sürekli besleme debisi kolon için optimum değerdir. Besleme debisi bu değere çıkarıldıktan 40 dakika sonra dahi kolon tepe sıcaklığı -reboiler çalışma sıcaklığı yükseltildiği halde- kritik değer olan 79 °C'ye ulaşamamıştır. Bu durumda proses optimum işletme şartlarında kararlı hale başlangıçtan 3 saat sonra dahi ulaşamamaktadır. Kontrolör çıkışının hata ile değişimi incelendiğinde bir PID kontrolörü için söz konusu proses takdirinde kabul edilebilir en yüksek hızla değiştiği ve hatta doyum noktasına kadar pik yaptığı görülmektedir. Reboiler buhar faz sıcaklığının kontrolünde sağlanan başarı bu parametre tek başına değerlendirildiğinde gayet tatminkardır. Kontrolör devreye alındığından reboiler sıcaklığı set değerine yerleşene kadar geçen sürede bu parametredeki dalgalanmalar sadece ± 2 °C dir. Besleme iki katına çıkarıldığında ise reboiler buhar faz sıcaklığı yalnızca 3 °C düşmüş ve set değerine 12 dakika gibi çok kısa bir sürede salımsız yerleşmiştir. Tüm bu değerler % 3 bandı içerisindedir. Durum kimya mühendisliği pratiği açısından değerlendirildiğinde, sistemin set değerinden kayda değer ölçüde sapmadığı söylenebilir. Zaten bir PID kontrolörü ile doğrusal bir proseste bile bundan daha iyi bir sonuç almak mümkün değildir. Bundan dolayı kontrolörün değişik parametrelerle denenmesine gerek görülmemiştir. Bu durumda daha etkin bir kontrolör araştırılması gündeme gelmektedir.

5.5 Genelleştirilmiş Kontrolörün Tasarımı ve Uygulanması

Geleneksel olarak kullanılan PID kontrolörlerinin gerçekte kontrol ettikleri proses ile matematiksel bir ilişkileri veya hesaba dayanan bir bağılıkları yoktur. Parametreleri uygun ayarlanmak suretiyle kontrolörün prosesin özelliklerine göre davranması sağlanmaktadır. Kontrol ettiği prosesi teorik olarak sonsuz zamanda set değerine yerleştiren bu kontrolörün popüler olmasını sağlayan özelliği çok kötü ayarlansa dahi kontrol ettiği prosesi -prosesin yapısından kaynaklanan bir engel olmadığı takdirde- eninde sonunda set değerine getirebilmesidir. Ayarlar ne kadar iyi olursa proses o kadar iyi bir şekilde yani en kısa zamanda en az salınımla set değerine yerleşecektir. Kontrolör tasarlanırken kontrol edilecek proses hesaba katılmadığından, kullanıcı açısından bakıldığında, arzu edilen bir proses davranımını sağlayacak ayarların bulunmasına yönelik teorik bir yöntem yoktur. Dolayısı ile bu ayarların bulunması için bir takım ampirik yaklaşımların sağlayacağı kolaylığa ve nihayetinde de deney ve gözleme gerek vardır. Bunlarında tam başarıyı garanti etmesi söz konusu değildir. Bu husus PID kontrolörünün zayıf tarafıdır.

Kontrol fonksiyonunu gerçeklemek için diğer bir alması da prosesi, matematiksel olarak tanımlanan bir davranışı göstermek üzere yönlendiren prosese özel bir kontrolör kullanmaktır. Bu durumda doğal olarak prosesin de matematiksel olarak tanımlanması yani transfer fonksiyonunun belirlenmesi gereklidir. Sözü edilen kontrolör prosesin bilinen transfer fonksiyonu ile kapalı çevrimin önceden tanımlanan transfer fonksiyonu arasındaki dönüşümü gerçekleştirmekte, yani matematiksel ifade ile, prosesin kutuplarını silerek yerine kapalı çevrimin arzu edilen davranışı ifade eden kutuplarını yerleştirmektedir. Kontrol mühendisliği literatüründe bu yöntem kutup yerleştirme tekniği ; bu işi yapan kontrolörde transfer fonksiyonu bilinen her tür prosese uygulanabileceğinden “Genelleştirilmiş Kontrolör” olarak isimlendirilir.

5.5.1 Prosesin transfer fonksiyonunun belirlenmesi

Bir genelleştirilmiş kontrolör sentezleyebilmek için kontrol edilecek prosesin transfer fonksiyonuna gerek vardır. Proseslerin transfer fonksiyonlarının belirlenmesinde kullanılan standart yöntem prosese bilinen büyüklükte bir basamak uygulayarak buna verdiği cevabı doyum noktasına kadar izlemektir. Doyum noktasının yani prosesin yeni kararlı halinin bilinmesi basamağa verilen cevabın büyüklüğünün bilinebilmesi için şarttır. Zira prosesin doyuma nasıl bir seyirle ve ne zamanda vardığı söz konusu prosesin kazancı ve zaman sabiti -veya sabitleri- tarafından belirlenmektedir. Diğer taraftan reboyer için basamak şeklinde bir girişe doyuma giden bir cevap vermek bilinen sürekli sürüklenme hadisesi dolayısı ile söz konusu değildir. Aynı sebeple sabit enerji girişine verilen cevap sürekli değişmektedir. Bu ise zaman sabitinin sürüklenme seyri boyunca devamlı değiştiğini gösterir. Bu husus Şekil 5.10 incelenerek de görülebilir. Bu yüzden çalışma noktası civarında geçerli olan “aktif zaman sabiti” ni belirlemeye çalışmanın daha doğru olacağı düşünülmüştür. Başlangıç olarak da sistemin en basit elemanı olan sıcaklık ölçüm probunun zaman sabitinin bulunması kararlaştırılmıştır.

5.5.1.1 Sıcaklık ölçüm probunun zaman sabitinin bulunması

Sıcaklık ölçüm probu cam bir tüpteki yağa daldırılmış bir dioddan oluşmaktadır. Isı dış ortamdan cam tüpü aşarak yağa oradan da dioda geçmektedir. Normalde böyle bir elemandan ikinci mertebe sistem davranışı göstermesi beklenir. Fakat içinde bulunduğu yağa göre çok hafif olan diodun zaman sabiti rahatlıkla ihmal edilebileceğinden probun birinci mertebe sistem davranışı göstermesi beklenmelidir. Birinci mertebe davranım gösteren bir prosesin basamak girişe cevabı zaman bölgesinde aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

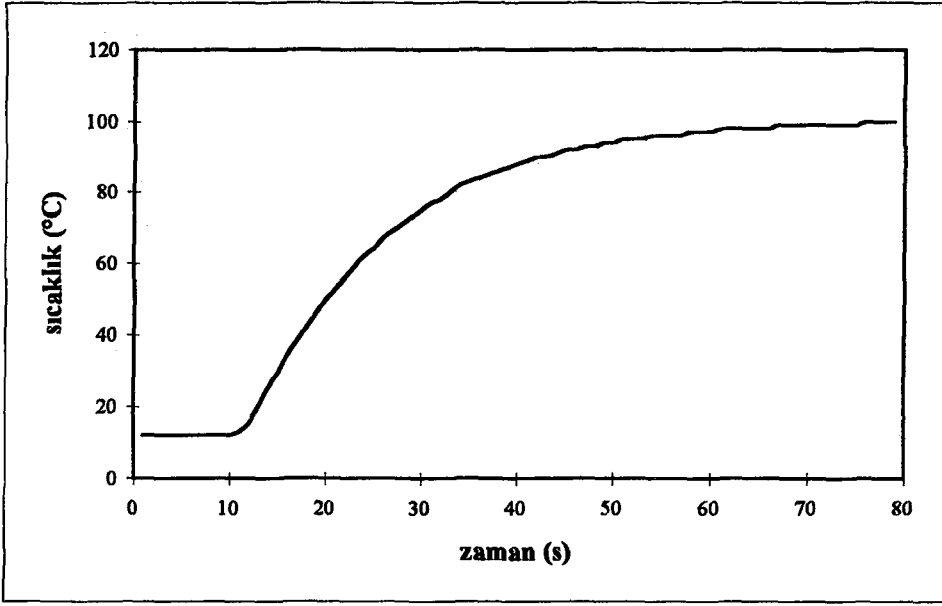
$$T(t) = T_0 + B * K_p * \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (5.16)$$

Bu üstel denklem t 'ye göre doğrusal formda yazılırsa;

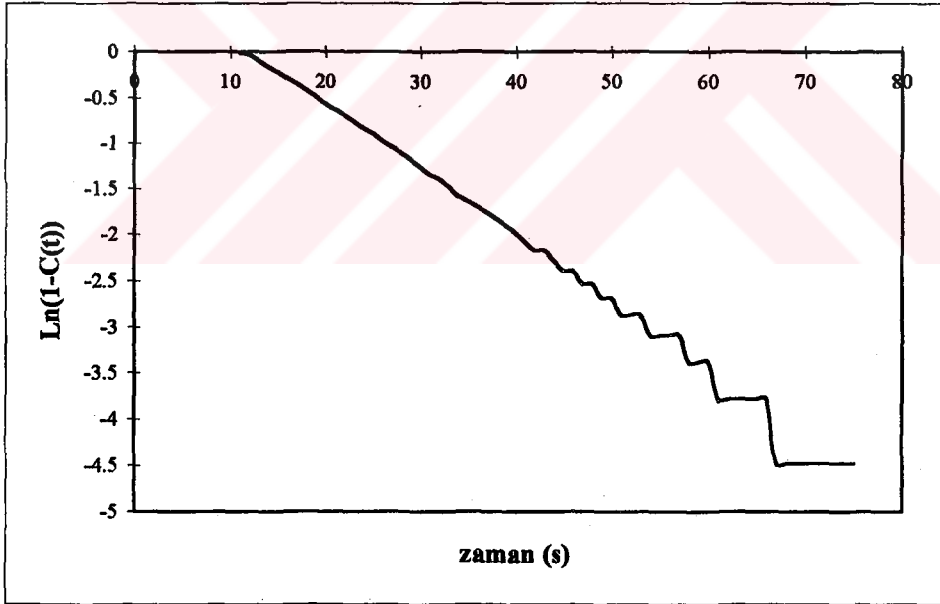
$$-\frac{t}{\tau} = \ln \left(1 - \frac{T(t) - T_0}{B * K_p} \right) \quad (5.17)$$

ifadesi elde edilir. Burada T_0 prosesin başlangıç sıcaklığı, $T(t)$ ise basamak giriş cevabıdır. Paydadaki B , basamağın büyüklüğü, K_p proses kazancıdır. (5.17) denkleminin sağ tarafındaki ifade zamana karşı çizilirse eğimi $-1/\tau$ olan bir doğru elde edilir. Prosesin zaman sabiti eğimin tersi alınarak bulunur.

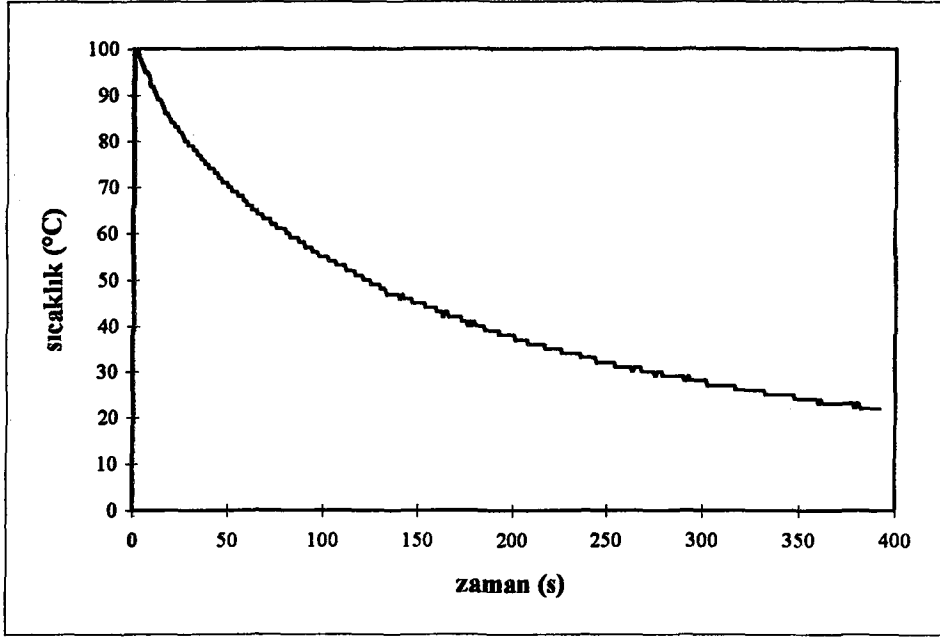
Probun zaman sabitini bulmak için bu yöntem uygulanmıştır. Ortam sıcaklığı olan 12°C de kararlı halde bulunan prob atmosfere açık olarak kaynayan suyun buharına tutularak $100 - 12 = 88^\circ\text{C}$ 'lik bir basamak girişine maruz bırakılmıştır. Probun cevabı Şekil 5.18 de ve bu cevabın kesrinin logaritmasının zamana karşı değişimi de Şekil 5.19 da görülmektedir. Şekil 5.19 daki doğrunun eğiminden probun pozitif basamak girişi takdirindeki zaman sabiti 14.5 saniye olarak bulunmuştur. Prob 100°C de kararlı hale geldikten sonra buhar banyosundan uzaklaştırılıp ortama alınarak soğumaya bırakılmıştır. Böylece proba 88°C 'lik negatif bir basamak uygulanmış olmaktadır. İlgili grafikler Şekil 5.20 ve Şekil 5.21 de görülmektedir. Probun soğuma periyodundaki zaman sabiti ise Şekil 5.21 deki doğrunun eğiminden 3.05 dakika olarak bulunmuştur. Zaman sabitlerinin bu kadar farklı çıkmasının sebebi pozitif ve negatif basamaklarda prob yüzeyindeki Reynolds sayılarının, dolayısı ile ısı transferinin çok farklı olmasıdır. Pozitif basamakta prob yüzeyinde çok hızlı bir buhar akımı varken negatif basamakta bu yerini durgun hava ortamına bırakmıştır. Bu ise zaman sabitinin büyümesiyle sonuçlanmıştır. Reboylardaki ortamda testteki kadar hızlı bir ısı transferi söz konusu değildir. Zira burada kaynayan maddelerin ısı kapasiteleri suyunkinin yarısı mertebesindedir. Ayrıca reboylardaki buharın hızı test ortamındaki su buharının hızından oldukça düşüktür. Bu durumda probun reboylar ortamındaki zaman sabitinin testte bulunan değerden daha büyük olması beklenmelidir. Bu ortamı test amacıyla kullanmak mümkün olmadığından bu değer deneysel olarak tesbit edilememiştir. Fakat reboylar sıcaklığının hızlı düştüğü



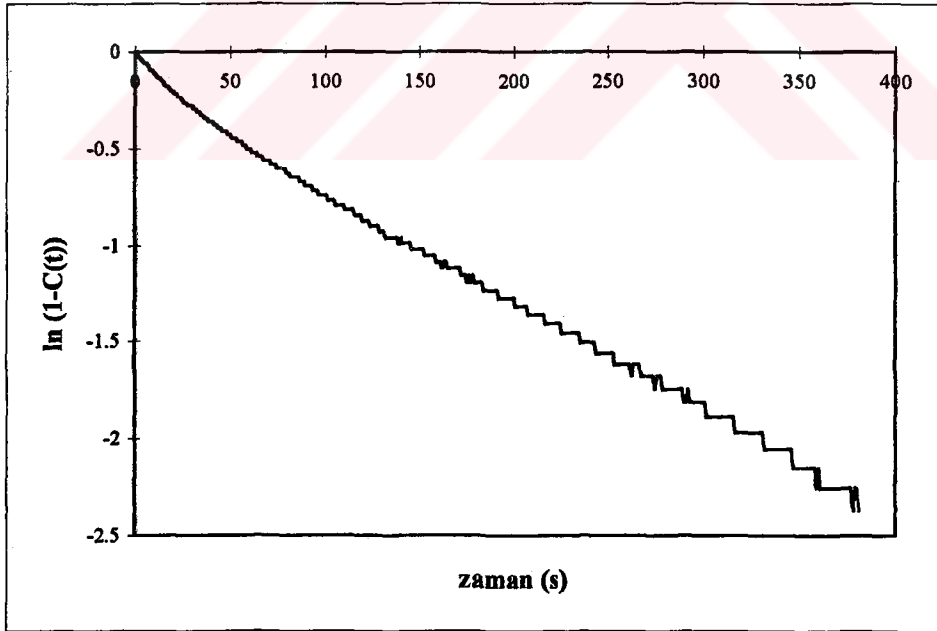
Şekil 5.18. Sıcaklık Probenun Pozitif Basamak Cevabı



Şekil 5.19. Sıcaklık Probu - Zaman Sabiti Grafiği



Şekil 5.20. Sıcaklık Probenun Negatif Basamak Cevabı



Şekil 5.21. Negatif Basamakta Zaman Sabiti

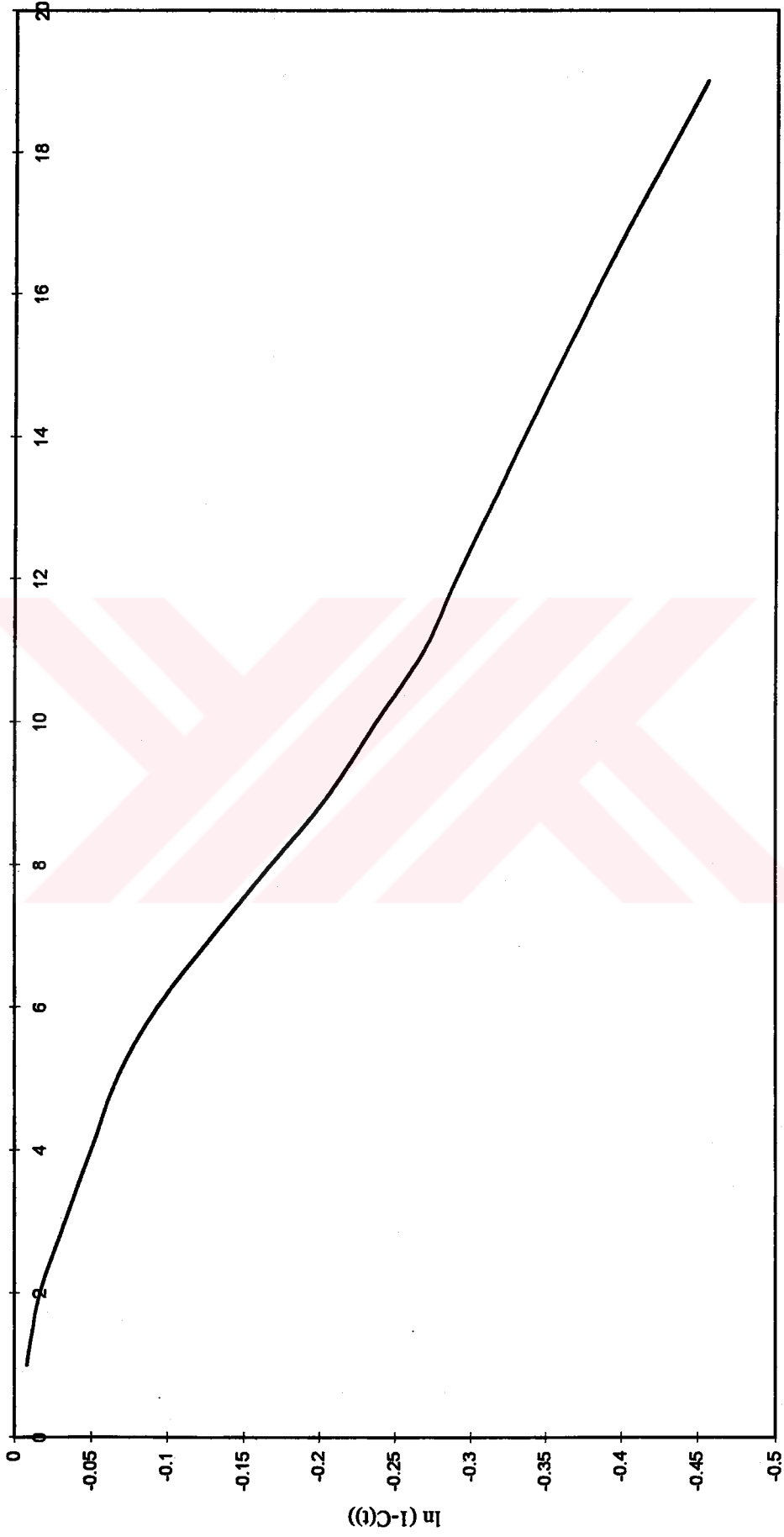
durumlarda buhar faz sıcaklığı bir ara sıvı faz sıcaklığının 1°C kadar üstünde ölçülmekte ve bu durum 2 - 3 dakika kadar sürmektedir. Bu durumun prob gecikmesinden kaynaklanan bir hata olduğu düşünülürse probun bu ortamdaki zaman sabitinin 1 - 1.5 dakika civarında olduğu söylenebilir.

5.5.1.2 Reboylerin zaman sabitinin bulunması

Reboylerin zaman sabiti belirleyebilmek için kullanılabilecek yegane veri Şekil 5.10 da görülen ısınma - soğuma eğrisidir. Şekil 5.22 de soğuma verisinin kesrinin logaritmasının zamana karşı grafiği görülmektedir. Üç farklı eğim içeren bu grafiğin ilk doğrusal kısmı probun zaman sabiti ihmal edilip 1. mertebe sistem varsayımı ile değerlendirildiğinde zaman sabiti olarak ortalama 77 dakika değeri bulunmaktadır. Prob ile reboylerin üst kısmı soğuma olayı dikkate alındığında birbirlerine çok benzemektedirler. Probun pozitif darbeye 0.24 dakika olan zaman sabiti negatif basamakta 12.7 katı ile 3.05 dakika olarak bulunmaktadır. aynı artım mertebesinin reboyler içinde geçerli olabileceği kabul edilirse ısınma periyodunda reboyler zaman sabiti $77/12.7 = 6$ dakika olarak bulunur.

Reboyler sıcaklığındaki sapmaların hızlı bir şekilde düzeltilmesi gerekmektedir. En yüksek çıkış hızını en az aşım ile elde edebilmek için reboyler üstündeki buhar fazın sönümlenme faktörü $\zeta = 0.707$ olan 2. mertebe bir sistem gibi davranmasını sağlamak gerekir. Bu durumda söz konusu 2. mertebe sistem denklemi için bir zaman sabiti belirlenmelidir. Bilindiği gibi bir sistemin gerçek 2. mertebe sistem gibi davranabilmesi için $\zeta < 1$ olmalıdır. Seri bağlı iki adet 1. mertebe sistem durumunda en küçük $\zeta (= 1)$ değerine her iki zaman sabitinde aynı olması durumunda ulaşılır. Bu halde birim basamak girişine böyle bir sistemin verdiği cevap aşağıdaki model denklemle ifade edilir.

$$Y(s) = \frac{\frac{1}{\tau^2}}{s\left(s + \frac{1}{\tau}\right)^2} = \frac{1}{s} - \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(s + \frac{1}{\tau}\right)^2} - \frac{1}{s + \frac{1}{\tau}} \quad (5.18)$$



zaman (dak.)

Şekil 5.22. Reboylar Soğuma Eğrisinin Logaritmik Grafiği

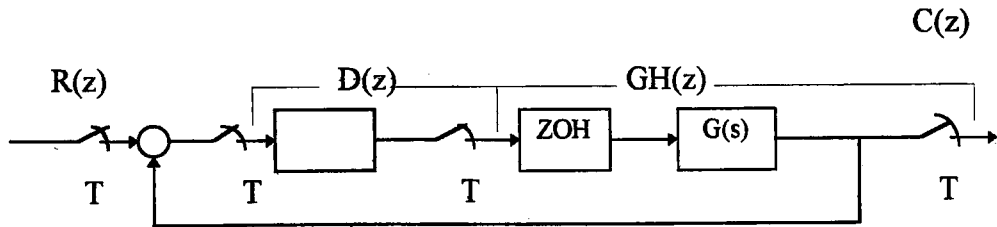
Bunun zaman bölgesindeki şekli ise;

$$Y(t) = 1 - \frac{t}{\tau} * e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.19)$$

olarak yazılır. Soğuma verisinin parabolik görünüm arzeden ilk 10 dakikalık kısmı bu modelin değişik τ değerleri için ürettiği verilerle karşılaştırıldığında en yüksek uyumun $\tau = 11$ dakika değerinde elde edildiği görülmektedir. Bu değer soğuma periyodu içindir. Yukarıdaki oranın burada da geçerli olduğu kabul edilirse reboylere enerji girişi olduğu durumda bu değer $\tau = 11/12.7 = 0.866$ dakika olarak elde edilir. Sönümlenme katsayısı $\zeta = 0.707$ alınacağından bulunan τ değeri sistemde bir hız değişimine yol açmamak için $1/0.707$ ile çarpılmıştır. Buradan zaman sabiti $\tau_p = 0.866/0.707 = 1.1225$ dakika olarak bulunur. Bu değer bir emniyet payı bırakılarak $\tau_p = 1.25$ dakika olarak yuvarlatılmıştır.

5.5.2 Genelleştirilmiş kontrolör tasarımı

Bir genelleştirilmiş kontrolör kontrol ettiği sistemin, kapalı çevrimin karakteristik denkleminin kökleri tarafından belirlenen davranışı göstermesini sağlamaktadır. Bu kökler kontrolör sentezlenirken isteğe göre belirlendiğinden sonuçta proses, önceden belirlenmiş bir karakteristiğe sahip olmaktadır. Bu kontrolörün kullanıldığı sistem aşağıda şematik olarak gösterilmektedir



Şekil 5.23 Sayısal Kontrolör Blok Diyagramı

Burada prosesin transfer fonksiyonu,

$$GH(z) \equiv Z \left\{ \left(\frac{1 - e^{-Ts}}{s} \right) * G(s) \right\} \quad (5.20)$$

denklemleriyle ve kapalı çevrimin transfer fonksiyonunda,

$$T(z) = \frac{C(z)}{R(z)} = \frac{D(z) * GH(z)}{1 + D(z) * GH(z)} \quad (5.21)$$

denklemleriyle verilmektedir. Sayısal kontrolörün transfer fonksiyonu

$$D(z) \equiv \frac{M_D(z)}{N_D(z)} \quad (5.22)$$

denklemleriyle ve kontrol edilen prosesin transfer fonksiyonunda

$$GH(z) \equiv \frac{M_S(z)}{N_S(z)} \quad (5.23)$$

denklemleriyle tanımlandığında kapalı çevrim transfer fonksiyonu

$$T(z) = \frac{M_D(z) * M_S(z)}{N_D(z) * N_S(z) + M_D(z) * M_S(z)} \quad (5.24)$$

olarak yazılır. Bu ifadenin paydası kapalı çevrimin karakteristik denklemdir.

$$F(z) \equiv N_D(z) * N_S(z) + M_D(z) * M_S(z) = 0 \quad (5.25)$$

Amaç $GH(z)$ bilindiği durumda ve istenen $F(z)$ verildiğinde $D(z)$ ' i bulmaktır. Kontrolör parametrelerinin bulunabilmesi için yukarıdaki polinomların katsayılarının belirlenmesi gereklidir. Prosesin mertebesi n ve kontrolörün mertebesinde r olmak üzere karakteristik denklem

$$F(z) \equiv \sum_{\mu=0}^{n+r} \alpha_{\mu} * z^{\mu}, (\alpha_{n+r} = 1) \quad (5.26)$$

ifadesiyle, proses payda polinomu

$$N_S(z) \equiv \sum_{\mu=0}^n a_{\mu} * z^{\mu}, (a_n \equiv 1) \quad (5.27)$$

denklemiyle, proses pay polinomu

$$M_S(z) \equiv \sum_{\mu=0}^{n-1} b_{\mu} * z^{\mu} \quad (5.28)$$

denklemiyle, kontrolör payda polinomu

$$N_D(z) \equiv \sum_{\mu=0}^r \delta_{\mu} * z^{\mu}, (\delta_r \equiv 1) \quad (5.29)$$

denklemiyle ve kontrolör pay polinomuda

$$M_D(z) \equiv \sum_{\mu=0}^r \pi_{\mu} * z^{\mu} \quad (5.30)$$

denklemiyle ifade edilir. Bunlar karakteristik denkleme yerleştirilirse:

$$F(z) = \sum_{\mu=0}^{n+r} \alpha_{\mu} * z^{\mu} = \left(\sum_{\mu=0}^r \delta_{\mu} * z^{\mu} \right) * \left(\sum_{\mu=0}^n a_{\mu} * z^{\mu} \right) + \left(\sum_{\mu=0}^r \pi_{\mu} * z^{\mu} \right) * \left(\sum_{\mu=0}^{n-1} b_{\mu} * z^{\mu} \right) \quad (5.31)$$

denklemini elde edilir. Burada δ_{μ} 'ler ve π_{μ} 'ler bilinmeyen kontrolör katsayılarıdır. α vektörünü bulmak için $v \equiv \mu + 1$ olmak üzere en yüksek dereceli terimden başlayarak indis bir kaydırılıp toplamalar birleştirilirse,

$$F(z) = \sum_{v=1}^{n+r+1} \alpha_{n+r+1-v} * z^{n+r+1-v} = \sum_{v=1}^{n+r+1} \left\{ \sum_{\mu=0}^{v-1} (a_{n-\mu} * \delta_{r-v+\mu+1} + b_{n-\mu} * \pi_{r-v+\mu+1}) \right\} * z^{n+r+1-v} \quad (5.32)$$

elde edilir. Buradan $v = 1, 2, 3, \dots, n+r+1$ için:

$$\alpha_{n+r+1-v} = \sum_{\mu=0}^{v-1} (a_{n-\mu} * \delta_{r-v+\mu+1} + b_{n-\mu} * \pi_{r-v+\mu+1}) \quad (5.33)$$

yazılabilir. Burada normlamadan dolayı $a_n = \delta_r = \alpha_{n+r} = 1$ dir. Böylece $F(z)$ 'i kalıp olarak şöyle yazabiliriz.

$$F(z) = \sum_{\mu=0}^{n+1} \alpha_{\mu} * z^{\mu} = \prod_{\mu=1}^{n+1} (z - z_{\mu}) \quad (5.34)$$

Bu ifadedeki z_{μ} 'ler kapalı çevrimin sahip olması istenen kutuplardır. Tüm bu denklemleri matris formunda yazabiliriz.

$$\begin{bmatrix}
 1 & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 a_{n-1} & 1 & 0 & \vdots & 0 & b_{n-1} & 0 & 0 & 0 \\
 a_{n-2} & a_{n-1} & 1 & \vdots & 0 & b_{n-2} & b_{n-1} & 0 & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 a_1 & a_2 & a_3 & 1 & b_1 & b_2 & b_3 & 0 & 0 \\
 a_0 & a_1 & a_2 & a_{n-1} & b_0 & b_1 & b_2 & b_{n-1} & 0 \\
 0 & a_0 & a_1 & a_{n-2} & 0 & b_0 & b_1 & b_{n-2} & 0 \\
 0 & 0 & a_0 & a_{n-3} & 0 & 0 & b_0 & b_{n-3} & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & a_0 & 0 & 0 & 0 & b_0 & 0
 \end{bmatrix}$$

$\xleftarrow{(n+r+1)*(r+1)} \quad \xrightarrow{(n+r+1)*(r+1)} \quad \xleftarrow{(n+r+1)*2*(r+1)}$

$$* \begin{bmatrix}
 1 \\
 \delta_{r-1} \\
 \delta_{r-2} \\
 \vdots \\
 \delta_0 \\
 \pi_r \\
 \pi_{r-2} \\
 \pi_{r-2} \\
 \vdots \\
 \pi_0
 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix}
 1 \\
 \alpha_{n+r-1} \\
 \alpha_{n+r-2} \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \alpha_2 \\
 \alpha_1 \\
 \alpha_0
 \end{bmatrix}$$

$\xleftarrow{2*(r+1)*1} \quad \xleftarrow{(n+r+1)*1}$

Bu matris “Töplitz Matrisi” olarak bilinir ve çözülebilmesi için kare matris olması gereklidir. Bunun için $r = n - 1$ olmalıdır. Bu durumda kontrolör mertebesi proses mertebesinden bir düşük olacaktır. Kararlı hal, hız ve ivme hatalarının sıfırlanabilmesi için ilave şartlar gerekir. Bunları da şöyle ifade edebiliriz.

5.5.2.1 Kararlı hal hatalarının sıfırlanması

Kararlı hal hatası e_{ss} şu şekilde tarif edilir.

$$e_{ss} \equiv \lim_{z \rightarrow 1} (z-1) * R(z) * [1 - T(z)] \quad (5.35)$$

Kapalı çevrime $R(z) = R^*z/(z-1)$ basamak girişi uygulandığında:

$$e_{ss} = \lim_{z \rightarrow 1} \left((z-1) * \frac{R^*z}{z-1} [1 - T(z)] \right) = R^* [1 - T(1)] = 0 \quad (5.36)$$

olmalıdır. Buradan $T(1) = 1$ şartı bulunur. Bu şart $T(z)$ ' in ifadesine konursa,

$$\sum_{\mu=0}^r \delta_{\mu} = 0 \quad (5.37)$$

şartı elde edilir. Bu durumda Töplitz matrisinin altına bir satır daha eklenir. Matrisin kare formunun korunabilmesi için a ve b polinomları birer kez daha kaydırılır. Kararlı hal hatalarını sıfırlayabilen bu kontrolörün mertebesi prosesin mertebesine eşittir.

5.5.2.2. Hız hatalarının sıfırlanması

Kapalı çevrime $R(z) = RTz/(z-1)^2$ rampa girişi uygulandığında kararlı hal hatası sıfır olmalıdır.

$$e_{ss} = \lim_{z \rightarrow 1} (z-1) * \frac{RTz}{(z-1)^2} * (1 - T(z)) = \lim_{z \rightarrow 1} \frac{RT(1 - T(z))}{z-1} = 0 \quad (5.38)$$

Bu şartın gerçekleşebilmesi için $1 - T(z) = N_s(z) * N_D(z) / F(z)$ ifadesinin $z = 1$ de bir kökü bulunmalı yani $M_s(1) * N_s(1) = 0$ olmalıdır. (5.38) denkleminde L'Hospital kuralı uygulanırsa:

$$e_{ss} = \lim_{z \rightarrow 1} \frac{-RTT'(z)}{1} = -RTT'(1) = 0 \quad (5.39)$$

bulunur ve buradan da $T'(1) = 0$ elde edilir. $T(z)$ ifadesinin türevi alınıp burada $z=1$ konursa hız hatalarının sıfırlanma şartı olarak

$$\sum_{\mu=0}^r \mu * \delta_{\mu} = 0 \quad (5.40)$$

ifadesi elde edilir. Bu durumda da Töplitz matrisine bir satır daha eklenir. Matrisin kare formunun korunabilmesi için a ve b polinomları birer kez daha kaydırılır. Hız hatalarını sıfırlayabilen bu kontrolörün mertebesi prosesin mertebesinden bir yüksektir.

5.5.2.3 İvme hatalarının sıfırlanması

Proses $R(z) = RT^2z(z+1)/(2*(z-1)^3)$ parabolik girişi uygulandığında kararlı hal hatasının sıfırlanabilmesi için benzer şekilde gidildiğinde $1-T(z)$ nin $z=1$ de iki kökünün olması gerektiği bulunur. Buradan da şart olarak

$$\sum_{\mu=0}^r \mu * (\mu - 1) * \delta_{\mu} = 0 \quad (5.41)$$

ifadesi ele geçer. Bu durumda yine Töplitz matrisine bir satır daha eklenir; matrisin kare formunu korumak içinde a ve b polinomları birer kez daha kaydırılır. Bu kontrolörün mertebesinde prosesin mertebesinden iki yüksektir [28, 29, 30, 31].

5.5.3 Genelleştirilmiş kontrolörün sentezi

Reboylarin zaman sabiti 6 dakika olarak belirlenmiş, probun zaman sabitinin ise yapılan test ve analizler sonucu 1 - 1.5 dakika arasında olabileceği

tahmin edilmişti. Seri bağlı iki adet 1. mertebe procesten oluşan bir sistemin pratikçe 2. mertebe sayılabilmesi için zaman sabitleri arasındaki oranın 5 kattan fazla olmaması gerekir. Bu durumda probun zaman sabitini reboylelerin zaman sabitinin 1/5'i olarak almanın uygun olacağı düşünülmüştür. Böylece probun zaman sabitide 1.2 dakika olarak belirlenmiş olmaktadır. Bu durumda prosesin transfer fonksiyonu s bölgesinde şöyle olur.

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{(6s+1) * (1.2s+1)} \quad (5.42)$$

Bu ifadenin z transformunu bulabilmek için örnekleme periyodu T'nin belirlenmesi gereklidir. Örnekleme teoremine göre sönümlenme faktörü $0.7 \leq \zeta \leq 1$ olan 2. mertebe bir sistem için $0.25 < \omega_n * T < 1.5$ olmalıdır. Proses için öngörülen 2. mertebe sistem modelinin zaman sabiti 1.25 dakika olarak belirlenmişti. Böylece pratik bir kolaylıktan dolayı örnekleme periyodu $T = 0.5$ dakika olarak belirlendiğinde $\omega_n * T = 0.4$ olur ki bu değer de uygun değer aralığında kalmaktadır. Reboyleler için proses kazancı ilk ısıtma denemeleri sırasında azami yük için $K_p = 1536 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} / 255 = 6$ olarak bulunmuştu. Bu değer kolondaki ısı kayıplarınında eklenmesiyle bir miktar daha düşeceği doğaldır. Bu yüzden bu değer $K_p = 5$ olarak alınmıştır. Bundan sonra (5.42) ifadesinin z transformu aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$G_p(z) = \frac{5 * 0.054166z}{z^2 - 1.58z + 0.6072} \quad (5.43)$$

Bu ifade ile kontrolör çıkışını iki ölçüm arasında sabit tutan sıfırıncı mertebe tutucunun transfer fonksiyonu $(= (z-1)/z)$ çarpılarak prosesin ayrık transfer fonksiyonu elde edilir.

$$G_p H(z) = \frac{0.270833z - 0.270833}{z^2 - 1.58z + 0.6072} \quad (5.44)$$

Kapalı çevrimin zaman sabiti $\tau = 1.25$ dakika ve sönümlenme faktörü $\zeta = 0.707$ olan ikinci mertebe bir sistem gibi davranması düşünülmüştü. Bu durumda karakteristik denklem

$$F_1(z) = 1.5625 s^2 + 1.7675 s + 1 \quad (5.45)$$

olmaktadır. Bu denklemin kökleri ise

$$s_{1,2} = -0.5656 \pm 0.5656 j \quad (5.46)$$

olarak ve bunların z düzlemindeki karşılıklarında

$$z_{1,2} = 0.7237 \pm 0.2103 j \quad (5.47)$$

olarak bulunur. Reboylardaki sürüklenmeyi engelleyebilmesi için kontrolörün kararlı hal hatalarını sıfırladıktan başka rampa girişinde başarı ile cevap verebilmesi gereklidir. Bu yüzden kontrolörü oluşturan Töplitz matrisine iki satır eklenecektir. Kontrolörün mertebesi bu durumda $r = 3$ olmaktadır. Kapalı çevrimin karakteristik denklemi $F(z)$ 'in mertebeside $n + r = 3 + 2 = 5$ olmaktadır. $F(z)$ polinomunun 5 kökünden 2'si arzulanan davranışı temsil eden 2. mertebe polinomun kökleridir. Diğer ikisi ise kararlı hal ve hız hatalarını sıfırlayan bir sistemi tanımlamak üzere $z = 1$ 'e yerleştirilmiştir. Kalan bir köküde etkisiz hale getirmek için $z = 0$ ($s = -\infty$, zaman bölgesinde $\tau = 0$)'a konmuştur. Bu durumda $F(z)$ şu şekli alır.

$$F(z) = z(z-1)^2(z - 0.7237 + 0.2103 j)(z - 0.7237 - 0.2103 j) \quad (5.48)$$

ve buradan

$$F(z) = z^5 - 3.4474 z^4 + 4.4625 z^3 - 2.5828 z^2 + 0.5677 z \quad (5.49)$$

Köklerden biri sıfıra konduğu için $F(z)$ 'in parametrelerinden oluşan α vektörünün son elemanı sıfır olacaktır. Bundan sonra tüm bu veriler Töplitz matrisine yerleştirilir.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1.58 & 1 & 0 & 0 & 0.27 & 0 & 0 & 0 \\ 0.6072 & -1.58 & 1 & 0 & -0.27 & 0.27 & 0 & 0 \\ 0 & 0.6072 & -1.58 & 1 & 0 & -0.27 & 0.27 & 0 \\ 0 & 0 & 0.6072 & -1.58 & 0 & 0 & -0.27 & 0.27 \\ 0 & 0 & 0 & 0.6072 & 0 & 0 & 0 & -0.27 \\ \hline 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$* \begin{bmatrix} 1 \\ \delta_2 \\ \delta_1 \\ \delta_0 \\ \hline \pi_3 \\ \pi_2 \\ \pi_1 \\ \pi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -3.4474 \\ 4.4625 \\ -2.5828 \\ \hline 0.5677 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Bu matrisin sağdaki parametre vektörü ile çarpılıp α vektörüne eşitlenmesiyle 7 adet 7 bilinmeyenli denklem elde edilir. Bu denklemlerin çözülmesiyle bulunan kontrolör parametreleri aşağıdadır.

Tablo 5.1 Kontrolör Parametreleri

δ_2	- 2.234169
δ_1	1.468338
δ_0	- 0.234169
π_3	1.354225
π_2	- 2.866178
π_1	2.036953
π_0	- 0.525

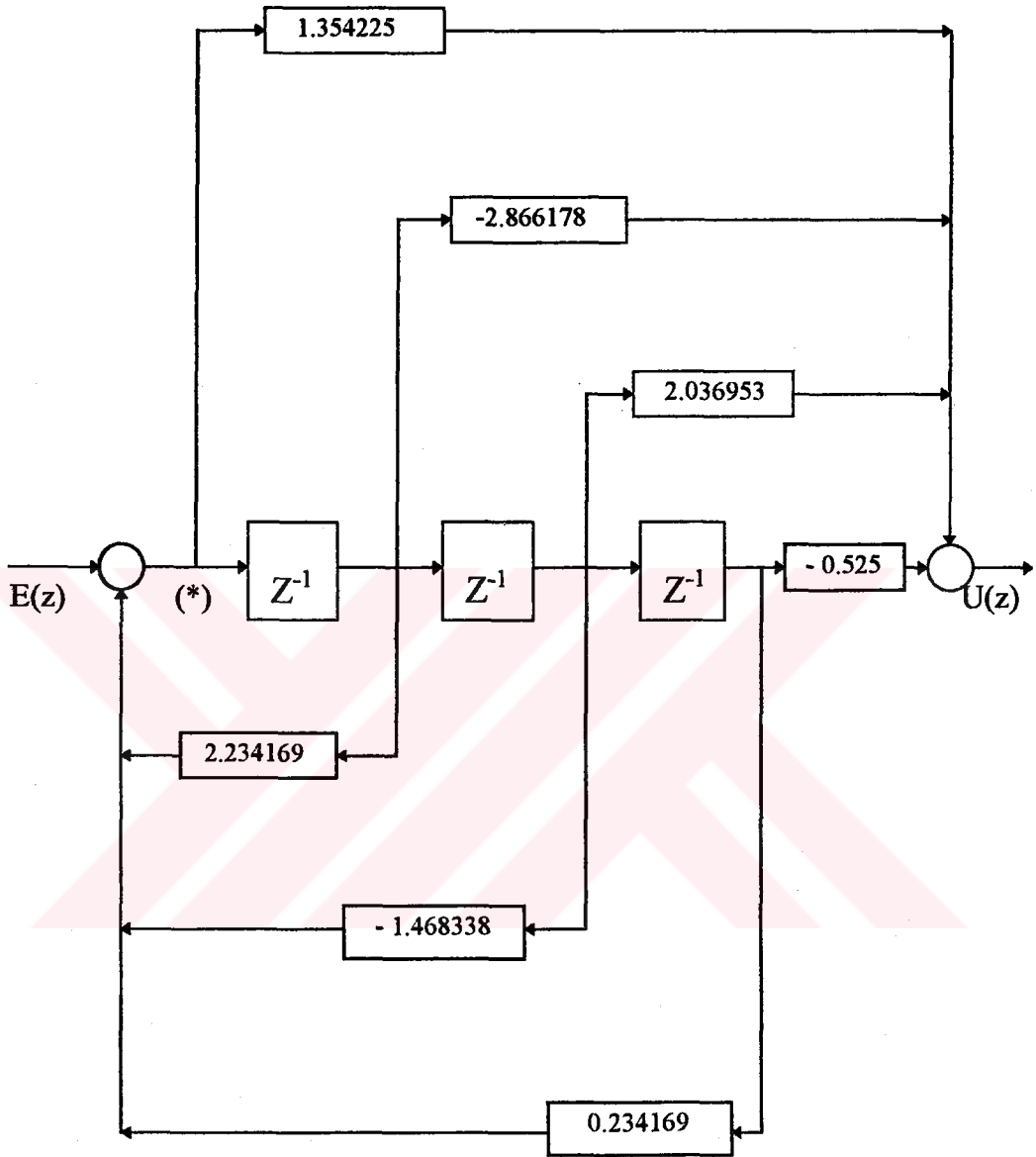
Bu parametrelerle kontrolör transfer fonksiyonu şu şekilde ifade edilmektedir.

$$D(z) = \frac{1.354225 * z^3 - 2.866178 * z^2 + 2.036953 * z - 0.525}{z^3 - 2.234169 * z^2 + 1.468338 * z - 0.234169} \quad (5.50)$$

Kontrolörün sinyal akış diyagramının oluşturulabilmesi için bu ifadenin payı ve paydası z^3 ile bölünür.

$$D(z) = \frac{1.354225 - 2.866178 * z^{-1} + 2.036953 * z^{-2} - 0.525 * z^{-3}}{1 - 2.234169 * z^{-1} + 1.468338 * z^{-2} - 0.234169 * z^{-3}} \quad (5.51)$$

Bu denklemden yararlanarak oluşturulan kontrolör sinyal akış diyagramı Şekil 5.24 de görülmektedir. Kontrolörü işletmeye, durumlara 1 konarak başlanır. Her ölçüm anında önce durumlardan yapılan geri beslemeler ve hata sinyali ile (*) sinyali oluşturulur, sonra (*) sinyali ve durumlardan yapılan ileri beslemelerle kontrolör çıkış sinyali elde edilir. Daha sonrada durumlar sağa bir kez ötelenir. İlk olarak oluşturulan (*) sinyalide ilk duruma yerleştirilir. Bu işlemler her ölçüm anında tekrarlanır. Kontrolör operasyon denklemleri Ek - 3 de verilen programda görülebilir.



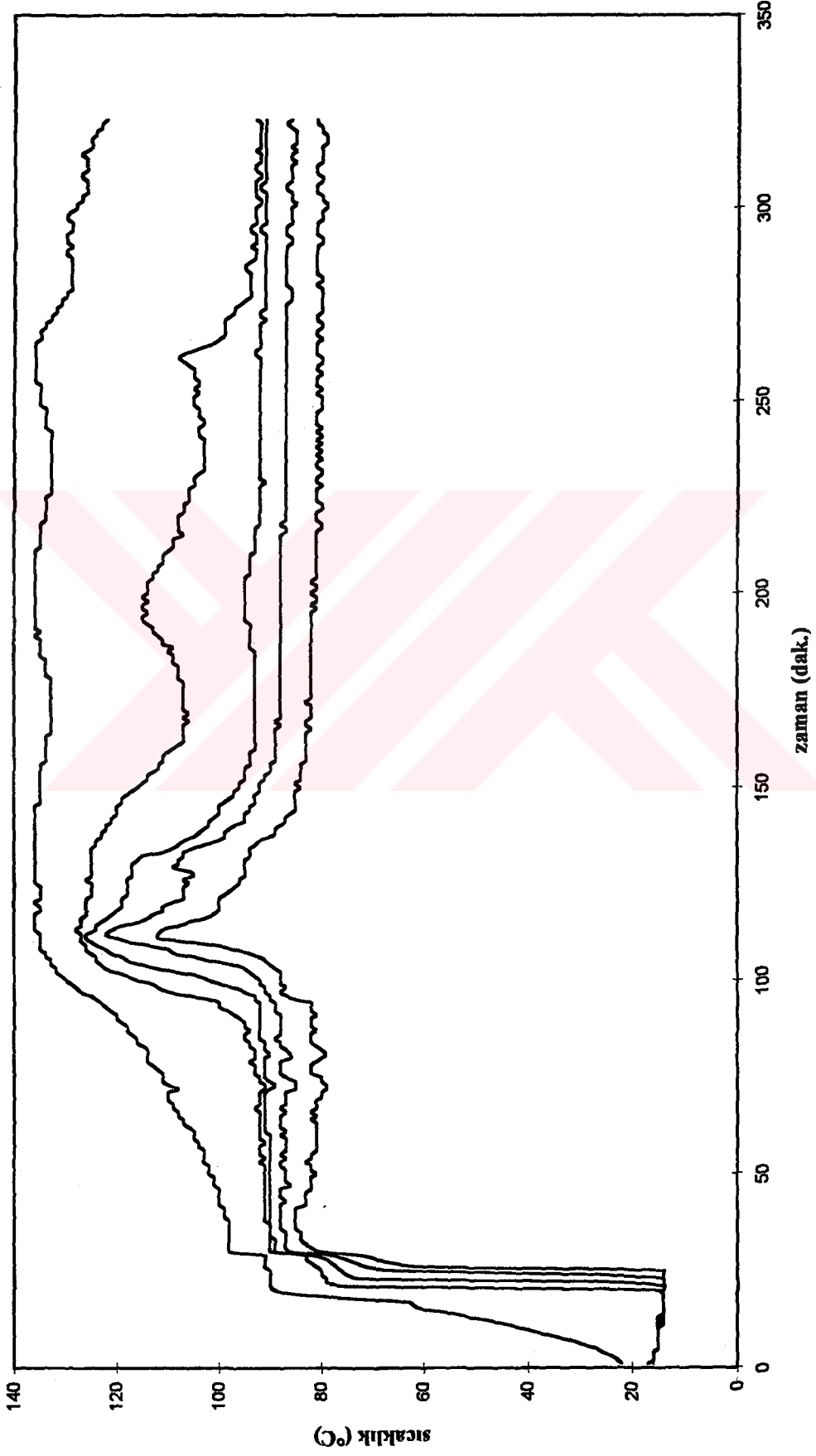
Şekil 5.24 Sentezlenen Genelleştirilmiş Kontrolörün Sinyal Akış Diyagramı

5.6 Genelleştirilmiş Kontrolörün Uygulanması

Genelleştirilmiş kontrolörün sentezinde kullanılan proses parametrelerini kesin olarak belirlemek prosesin özelliğinden dolayı mümkün olmamıştır. Kısmen nitel değerlendirmelerle bulunan yaklaşık değerlerle sentezlenen kontrolör, kararlılığını denemek amacıyla sıfır hataya karşı çalıştırılmış ve bu testte kontrolör çıkışında bir kayma görülmemiştir. Bu durum tasarımda kullanılan parametrelerde oransal olarak bir hata bulunmadığını göstermektedir. Kontrolör 2 °C'lik sabit hataya karşı çalıştırıldığında ise kontrol çıkışı - örnekleme periyodunun 5 kat uzun olmasına rağmen - PID kontrolörünün çıkış sinyalinin yaklaşık 4 kat hızlı yükselmiştir. Bu hız farkı set değerinden sapmaların hızlı giderilebilmesi için gereklidir. Fakat buradaki integratör 3. mertebe olduğundan bunu salınımaya yol açmadan yapabileceği umulmaktadır. Proses parametrelerinin kesin değerler olmaması kapalı çevrimin kutuplarının öngörülen değerlerden bir miktar sapması ile sonuçlanabilir. Sonuçta prosesin ζ değeri öngörülen değerden sapabilir. Fakat bu sapmanın önemli miktarda olmayacağı; diğer taraftan küçük sapmaların, özellikle ζ 'nin büyümesi yönünde olanların bir öneminin olmayacağıda söylenebilir. Her durumda dikkate değer bir sapma olmamalıdır. Zira ζ 'nin çok küçülmesi salınımaya, çok büyümeside kontrolörün yavaşlamasına yol açacaktır. Proses parametrelerinin tayininde ne ölçüde isabet kaydedildiğini anlamının tek yolu ise elde edilen kontrolörü proseste denemektir. Bu amaçla bir deney yapılmıştır.

5.6.1 Sentezlenen kontrolörün denenmesi

Deneye reboylardaki 6 l eski ester karışımı üzerine 2.34 l alkol karışımı ve 1.32 l asetik asit konarak başlanmıştır. PID kontrolörü denenirken reboylar 135 °C'de tutulduğunda, tepe sıcaklığının dalgalanmalara daha hassas olduğu görülmüştü. Kontrolörün etkinliğini zor şartlarda test etmek için set değerinin bu deneyde de 135 °C olmasına karar verilmiştir. Reboylar sıcaklığı 135 °C'ye ulaştığında sürekli beslemeye alkol bazında 1.17 l/h debi ile başlanmış ve aynı anda kontrolör, kontrol çıkışı yaklaşık % 30 verilerek devreye alınmıştır. Deneye ait sıcaklık - zaman grafiği Şekil 5.25 de görülmektedir. Sürekli besleme başlangıcından hemen önce 112 °C'ye ulaşmış olan tepe sıcaklığı beslemenin

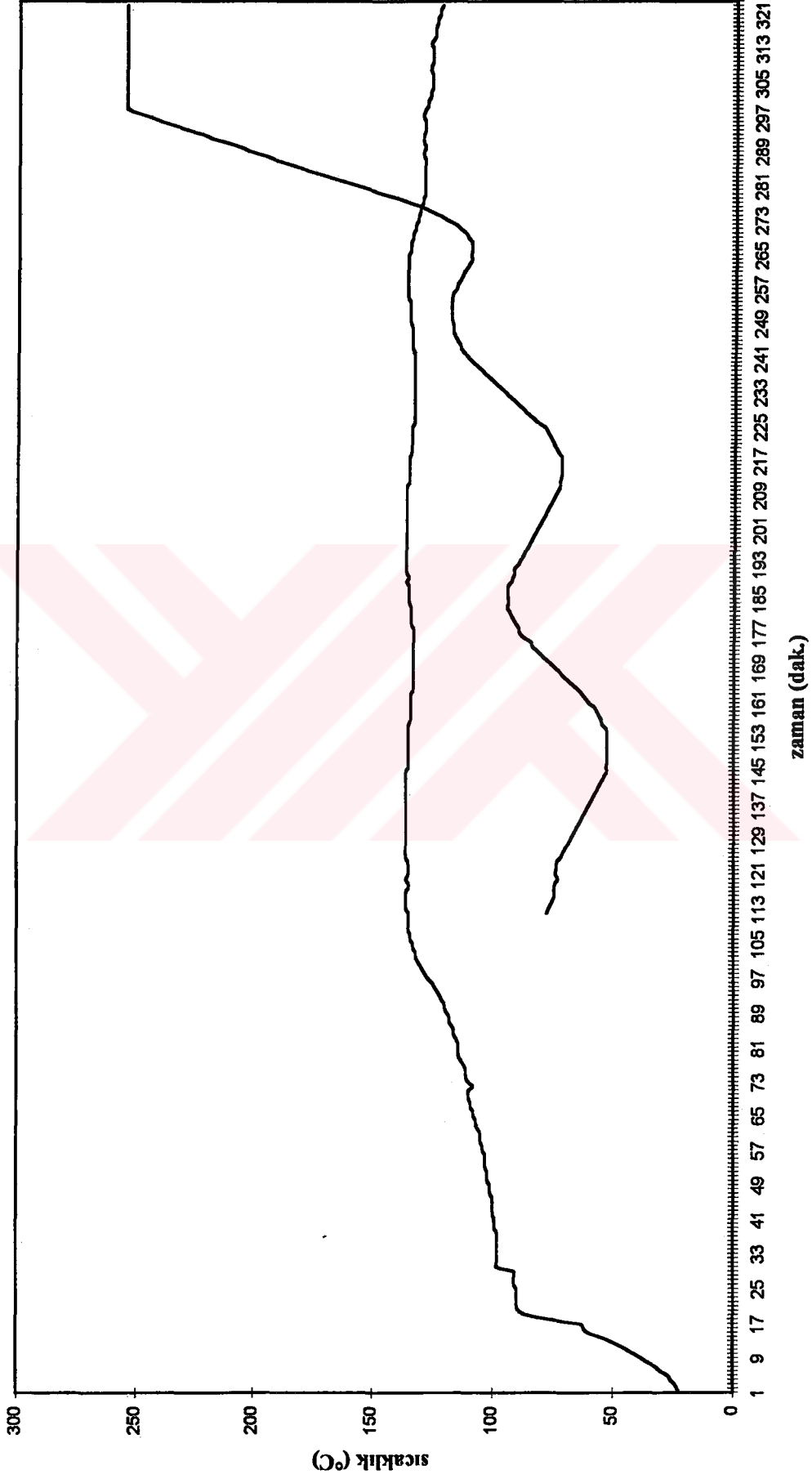


Şekil 5.25. Genelleştirilmiş Kontrolörün Kullanıldığı Deney

başlamasıyla hızla düşerek 16 dakika sonra 95 °C’de plato yapmıştır. Kontrolörü optimum besleme şartlarında denemek arzulandığından besleme arttırımı erkene alınmış; besleme, kontrolör devreye alındıktan 20 dakika sonra iki katına çıkarılmıştır. Bunun etkisi Şekil 5.25 de görülmektedir. Proses sıcaklıklarındaki bilinen kararlı hal değerlerine doğru olan yöneliş görünür bir şekilde hızlanmıştır. Kontrolör devreye alındığında reboyer sıcaklığındaki yükselişi -kontrol çıkışının başlangıç değerinin fazla gelmesine rağmen- PID kontrolöründe olduğu gibi sert bir negatif pik yapmadan başarı ile frenlemiştir. Bundan sonra besleme iki katına çıkarıldığında da bunun meydana getirdiği sıcaklık düşüşü kontrol sinyalinde sert çıkışlar yapmadan giderilmiştir. Kontrolör çıkış sinyalinin reboyer buhar fazı sıcaklığına göre nasıl değiştiği Şekil 5.26 da görülmektedir. PID kontrolörünün sert pikleri burada yerini yumuşak dalgalanmalara bırakmıştır. Buna rağmen proses ilk krizden sonra set değerine 2 °C’lik bir aşımından sonra yerleşmiştir. Şekil 5.26 incelendiğinde kontrolörün sürüklenmeyi engellemek amacıyla reboyer enerjisine yaptığı müdahalelerin proseste ± 2 °C’lik sürekli bir salınıma yol açtığı görülmektedir. Bu ise öngörülen hafif salınımlı ($\zeta = 0.707$) ikinci mertebe sistem davranımının nitel olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Dikkati çeken en önemli husus ise şudur. Ne kontrolör devreye alındığında reboyer sıcaklığındaki yükselişi frenlerken; ne sonraki besleme krizinde düşüşü durdurup prosesi yeniden set değerine yerleştirirken ve ne de takip eden salınımlarda, tepe sıcaklığı reboyer enerjisine yapılan müdahalelerden etkilenmemiş, baş ürün debisinde bir aksaklık olmadığı gibi su gelişide hiç bozulmamıştır. Tepe sıcaklığı tüm bu olaylar sırasında ağır bir tempo ile düşerek yaklaşık 1.5 saat içinde önceki deneylerde de kararlı hal değeri olarak tesbit edilen 80 - 81 °C aralığına yerleşmiştir. Böylece reboyer sıcaklığı kalıcı özellik arzeden ± 2 °C’lik salınıma rağmen - proseste bir aksaklığa yol açmadan - başarı ile kontrol edilmiş olmaktadır.

Proses set değerine son kez yerleştiğinde diğer deneylerde olmayan bir deneme yapılmış besleme debisi başlangıç değerinin 3 katına çıkarılmıştır. Bu uygulama proseste bariz bir “bozulmaya” ya yol açmıştır. Kontrolör çıkışı artan bir hızla yükselmiş, artımı takip eden 38 dakika sonunda azami değere ulaşmıştır.



Şekil 5.26. Genelleştirilmiş Kontrolör Çıkışı - Reboylar Buhar Faz Sıcaklığı

Fakat azami kontrolör çıkışında 20 dakika beklenmesine rağmen reboyer sıcaklığındaki düşmede değil durma, bir yavaşlama dahi görülememiştir. Reboyer buhar ve sıvı faz sıcaklıklarının beraberce düşmesi yaşanan olayın basit bir besleme şoku olmadığını, kolon dengesinin bozulduğunu ve reboyerin sürekli olarak alçak kaynayan fraksiyonlar ile yüklenmeye başladığını göstermektedir. Artımı takip eden 14. dakikada baş üründe su gelişi kesilmiş; 1 saatin sonunda ise reboyer sıcaklığı 123 °C' ye kadar düşmüştür. Bu sırada baş ürün yalnızca etil asetat olmak üzere gelmeye devam etmiştir. Tepe sıcaklığıda 80 - 81 °C aralığından 79 - 80 °C aralığına kaymıştır. Prosesin geri dönülmesi çok zor bir noktaya sürüklendiği görüldüğünden deneye 7 saatlik bir çalışmadan sonra son verilmiştir.

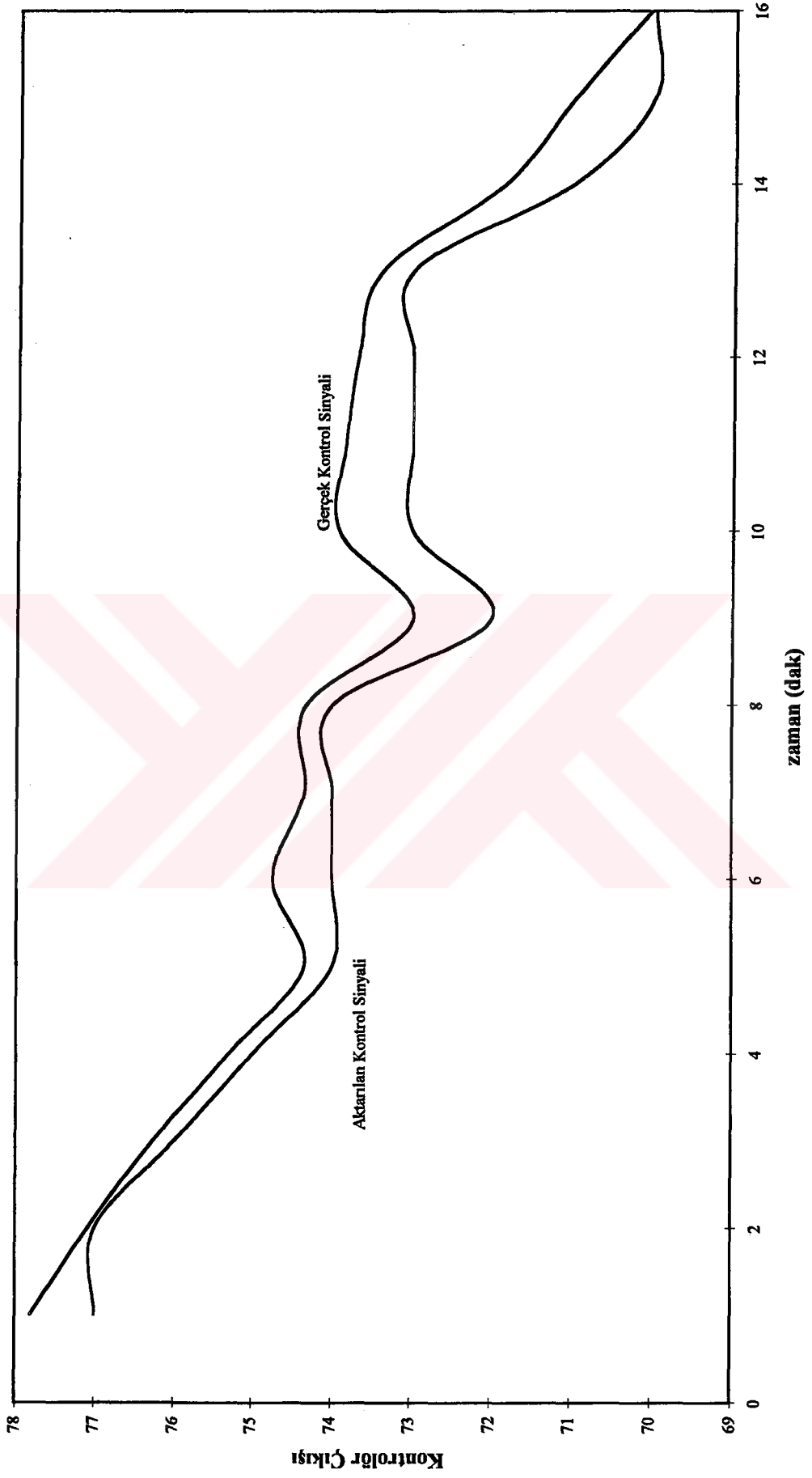
5.6.2 Genelleştirilmiş kontrolörün değerlendirilmesi

Genelleştirilmiş kontrolörün kullanılmasıyla sağlanan en önemli gelişme reboyer buhar faz sıcaklığının kolon tepesinin rejiminde bir bozulmaya yol açmadan kontrol edilebilmesidir. Böylece reboyer sıcaklığının kontrolü problemi başarı ile çözülmüş olmaktadır. Diğer taraftan reboyer buhar faz sıcaklığı öngörülen hafif salınımlı 2. mertebe sistem davranışına oldukça benzeyen bir davranış göstermiştir. Bu durumda proses parametrelerinin tayininde büyük oranda isabet kaydedildiği anlaşılmaktadır.

PID kontrolörü denenirken hafifçe hissedilen fakat genelleştirilmiş kontrolörde çok belirgin hale gelen bir aksaklık tesbit edilmiştir. Kullanılan kontrol arabiriminin hassasiyeti başarılı bir kontrol uygulaması için çok düşük kalmaktadır. Mevcut sistemde ölçüm ve kontrol hassasiyeti 8 bit (tam skalanın 1/256'sı)'tir. Bu durumda proses sıcaklıklarındaki değişimler 1 °C'lik aralıklarla ölçülebilmektedir. Kısaca ölçüm hassasiyeti 1 °C'dir. Bu durumda reboyer sıcaklığındaki herhangi bir kayma 1 °C'yi bulmadan hissedilememektedir. Halbuki söz konusu 1°C'lik değişim bu proses için çok önemlidir. Reboyer sıcaklığındaki herhangi bir yöndeki kayma 1 °C'lik büyüklüğe ulaşp hissedilir hale geldiğinde kontrolör bu kaymayı düzeltmek için geç kalmış olmaktadır. Dolayısıyla ölçme işleminde bir gecikme söz konusudur. Reboyer sıcaklığındaki kaymaların etkin bir

şekilde düzeltilebilmesi için bu parametrenin daha yüksek bir hassasiyetle ölçülüp meydana gelen değişimlere karşı kontrol sinyalinin zaman geçmeden üretilerek prosese gönderilmesi gereklidir. Bu ise sıcaklığın endüstri standardı olan 12 bit'lik hassasiyetle ($= 1/4096$) ölçülmesi ile mümkün olur. Bu takdirde duyurga arabiriminin 200°C 'lik çalışma alanında sıcaklık değişimleri kabaca 0.05°C 'lik (mevcudun 20 katı) bir hassasiyetle izlenebilir. Genelleştirilmiş kontrolörün denendiği deneyden elde edilen izlenim bu tür kontrolörlerle tam başarıya ulaşmak için bu hassasiyetin gerekli olduğudur. Ancak bu sayede set değerinde sapmalar zamanında farkedilip salınma yol açmadan giderilebilir.

Benzer bir hassasiyet problemide kontrolör çıkış sinyalinin reboyley ısıtıcısını süren tirac modülüne iletilmesinde yaşanmıştır. Kontrolörün ısıtıcı gücünü ayarlamak üzere ürettiği kontrol sinyali 8 bit'lik çıkış hassasiyetine göre 0 - 255 sayıları arasına ölçeklenmiş ondalıklı bir sayıdır. Sıfır sayısı ısıtıcının tamamen devreden çıkması durumuna ve 255 sayısında ısıtıcının tam güçle çalışması durumuna karşılık gelmektedir. Bu durumda ısıtıcı $1/255$ hassasiyetle ayarlanabilmektedir. Kontrol sistemi tasarlanırken son kontrol elemanını $1/255$ 'ten büyük bir hassasiyetle çalıştırmanın bir anlamı olmayacağı, hatta, pek çok son kontrol elemanı için bunun zaten mümkün olmadığı düşünülmüş ve bu yüzden eldeki imkanlarla yapılabilen 8 bit'lik kontrol çıkışlarının yeterli olacağı kabul edilmişti. Kimya mühendisliğindeki kontrol problemlerinin tamamına yakınında rahatlıkla kabul edilebilecek bu görüşün bu özel durumda geçerli olmadığı yapılan son deneyde anlaşılmıştır. Problemin kaynağı şudur. Yukarıda belirtildiği gibi üretilen kontrol sinyali ondalıklı bir sayıdır. Halbuki bilgisayardan kontrol kartına veri göndermede kullanılan makina portlarından sadece tam sayılar aktarılabilir. Bu durumda kontrol sinyalinin ondalık kısmı mecburen atılmakta, ve böylece kontrol sinyalindeki değişim 1 tamsayı hacmine ulaşmadan prosese aktarılamamaktadır. Dolayısıyla kontrol sinyali deforme olmakta, hassas ayarlamalara karşılık olan küçük değişimler yok edilmektedir. Sonuçta ise kontrolörün geç algıladığı hataya karşılık ürettiği gecikmiş kontrol sinyali prosese ilave bir gecikme ile aktarılmış olmaktadır. Bu durum Şekil 5.27 yakından izlenerek görülebilir. Burada son deneyde kontrolörün ürettiği kontrol sinyali ile bunun



Şekil 5.27. Kontrolör Çıkış Sinyalindeki Bozulma

prosesse aktarılan tamsayı kısmının bir bölümü grafiğe alınmıştır. Üstteki grafik hesaplanan değerleri ve alttaki grafikde prosesse aktarılan değerleri göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi prosesse aktarılan kontrol sinyali gerçek değerine değişik zaman gecikmeleriyle yaklaşmakta fakat tam ulaşamamaktadır. Aslında sabit bir kaybın bir önemi yoktur. Zira bu kontrolörün integral etkisiyle yok edilir. Problem olan sinyalin değişik zamanlarda değişik miktarlarda gecikmesi, kayba uğramasıdır. Bu durum kontrolörün proses üzerindeki hakimiyetini zayıflatmaktadır.

Kullanılan donanımın yetersiz kalmasına rağmen genelleştirilmiş kontrolör tatminkar bir çözüm sağlayabilmiştir. Bundan sonra yapılması gereken daha yüksek bir ζ değerine sahip bir kontrolör denemektir. Prosesi ζ değeri örneğin 0.85 olan ikinci mertebe bir sisteme benzetecek bir kontrolör sentezlenebilir. Son deneydeki verilerden edinilen izlenime göre böyle bir kontrolörün başarılı olacağı söylenebilir. Fakat bu kontrolör daha yavaş davranacağından ölçüm alma ve kontrol sinyali aktarma mekanizmasındaki hassasiyet problemi burada katlanarak yaşanacaktır. Yapılabilecek işlerden biride sıcaklık ölçüm probunu değiştirmektir. Zaman sabiti çok düşük bir prob kullanılarak proses mertebesi 1'e düşürülebilir. Bu durumda daha hızlı bir sistem elde edilmiş olur. Kullanılan probtaki diod duyarganın ortama doğrudan teması mümkün olsaydı bu sağlanabilirdi. Fakat ortam korrozif olduğundan bu mümkün olmamıştır. Sonunda bu ayrı çalışma gerektiren bir teknoloji problemidir.

BÖLÜM 6. GENEL DEĞERLENDİRME

Çalışmada bu ana kadar yapılanlara ve sağlanan gelişmelere bakılınca çok bileşenli reaksiyonlu distilasyon prosesinin işletme açısından problemli olmasına karşılık bu problemler halledildiğinde verimli ve kararlı çalışabildiği ve kendisinden bekleneni verebildiği görülmektedir. Literatürde “çok bileşenli reaksiyonlu distilasyon” terimi ile prosesin distilasyon kısmının çok bileşenli olması kastedilmektedir. Gerçekte, rastlanan çalışmaların tamamında reaksiyona bir tek alkol girmektedir, yani incelenen proseslerin reaksiyon kısmı alkol bazında tek bileşenlidir. Bu çalışmada ise 4 bileşenli bir alkol karışımı kullanıldığından prosesin hem reaksiyon hem de distilasyon kısmı çok bileşenli olmaktadır. Bu husus çalışma boyunca karşılaşılan ve çözümü için gayret sarfedilen problemlerin ana kaynağıdır.

Çalışmaya Eskişehir Alkol Fabrikası’ndan temin edilen fuzel yağının yapısı gaz kromatografisi ile aydınlatılarak başlanmıştır. Yapılan incelemeler sonucu fuzel yağının yaklaşık % 80’inin değerlendirilebilir maddelerden oluştuğu anlaşılmıştır. Su giderme ve azeotropik distilasyon çalışmalarından, düşünülen reaksiyonlu distilasyon prosesi açısından önemli fayda sağlayabilecek sonuçlar elde edilemediğinden, fuzel yağının, sadece ağır bakiyeden kurtarılmasını ve bu arada basit fraksiyonlara ayrılmasını hedefleyen bir ön işlemden geçirilerek kullanılmasının yerinde olacağı görülmüştür.

Gerçekleştirilen ilk esterleştirme deneyleri sonunda ele alınan prosesin işletilebilir bir proses olduğu görülmüş ve i-amil asetat ve i-butil asetat’tan oluşan ağır esterlerin taban ürün; hafif esterler ile suyun da baş ürün olarak çekilmesinin en uygun seçim olduğuna karar verilmiştir. Deneylerden elde edilen izlenim bu prosesin kolay ve sık arıza çıkaran bir proses olduğu ve kararlı halde işletilmesinin zor olduğudur. Arızaların tamamı kullanılan techizattaki teknik yetersizliklerden aynaklanmakta, bunlar giderildiği ölçüde problemlerde azalmaktadır. Ayrıca

güvenilir şartlarda çalışabilmek için güvenilir fiziksel donanıma özellikle ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır. Diğer pek çok proste başarılı olan elemanlar bu proste yetersiz kalmakta, örneğin iğne vanalar ile debi ayarı yapılamamakta, yaygın kullanıma sahip taşmalı riflaks bölücü prosesin özelliğinden dolayı pratikçe işe yaramamaktadır. Sağlıklı çalışma ortamının sağlanabilmesi için işlevini her şart altında garanti edecek bir çevre donanımı kullanmak gerektiği anlaşılmaktadır.

Gerçekleştirilen ikinci kısım esterleştirme deneylerinde değişik besleme debilerinde çalışarak optimum çalışma debisi alkol bazında 2 kg/h olarak tesbit edilmiştir. Sürekli beslemeye başlandığı anda kolonda yaşanan şok olgusu besleme başlangıç sıcaklığı yükseldikçe zayıflamaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu sürekli beslemeye reboylar sıcaklığı 125 °C'yi geçtikten sonra başlamanın uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen en önemli bulgu ise şudur. Reboylar sıcaklığı prosesin işleyişini belirleyen en önemli parametredir. Kimyasal proseslerde sürücü kuvvetin ısı olduğu ve bir distilasyon kolonunda da ısı kaynağının reboylara bağlı olduğu düşünülürse bu gayet normal karşılanabilir. Fakat bu proses, baş ve taban ürünü oluşturan bileşenlerin kolonda üretilmelerinden dolayı basit çok bileşenli distilasyondan ayrılmaktadır. Reboylar sıcaklığındaki değişimler yalnızca ürünlerin değil bunları oluşturan reaktanlarında kolondaki dağılımını etkilemektedir. Reboylar sıcaklığının düşük olduğu durumlarda reaksiyon suyunun reboylara akmasıyla prosesin işleyişi bozulmakta, proses reboylar sıcaklığının belirli bir aralığında öngörülen şekilde çalışmakta ve bu parametrenin serbest bırakıldığı durumda da fiziksel sınır şartlara doğru sürüklenerek sonunda distilasyon kolonu özelliğini yitirmektedir. Reboylara aktarılan ısıyı elle ayarlayarak proste bir kararlı hal sağlama çabaları bir sonuç vermemiştir. Tüm bu verilerden reboylar sıcaklığı kontrol edilmeden prosesi kararlı hallerde çalıştırmanın mümkün olmadığı ortaya çıkmaktadır.

Kolon tepesinde ise riflaks bölme işleminin garanti edilmesinden başka kondensat kabında toplanan suyun riflaks akımında bir kesintiye yol açmadan tahliye edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Bunun için suyun kısa aralıklarla küçük miktarlarda tahliye edilmesi gereklidir. Dolayısı ile bu işin otomatize edilmesi gerekmektedir. Özetlenirse; prosesin kararlı şartlarda çalışabilmesi için besleme

debilerinde kararlılık sağlanmalı; reboylar sıcaklığı etkin bir şekilde kontrol edilmeli; baş ürün debisindeki her türlü değişiklikten etkilenmeden çalışabilen bir riflaks bölücü kullanılmalı ve reaksiyon suyu prosesin işleyişini etkilemeyecek bir yolla tahliye edilmelidir.

Sistemde riflaks bölme ve su tahliye problemleri çözüldükten sonra kontrol problemini çözmek üzere bilgisayar temelli bir kontrol düzeneği kurulmuştur. Reboylar sıcaklığının kontrolünde kullanılan PID kontrolörü gerçekleştirilen düzenleme ile arzulanan başarıya ulaşmıştır. Zayıf tarafı darbelerde geç kalmasıdır. Kontrolör parametrelerine ince ayarlar yapılarak bir miktar daha iyileştirme sağlanması mümkündür. Fakat bunun için çok uzun ve titiz bir çalışma gereklidir. Eğer prosesin kararlı hal karakteristiği incelenecekse bu kontrolör düşük hassasiyetli bir kontrol techizatı ile dahi başarı ile kullanılabilir. Genelleştirilmiş kontrolör daha üstün bir performans sergilemekte fakat tam başarı için hassas bir kontrol techizatı gerektirmektedir. Eğer proses dinamiği veya kararsız hal rejimleri incelenecek ise bu kontrolör kullanılmalıdır.

Bundan sonraki çalışmalar için şunlar söylenebilir. Çalışmaya başlamadan evvel yukarıda belirtilen tüm problemler çözülmeli, sistem fiziksel sorunlardan arındırılmalıdır. Prosesin kimyasal dinamiğini inceleyebilmek için kolondan sağlıklı numune alma işlemini garanti edilmesi gereklidir. Buhar fazdan numune almada problem yoktur, fakat aşağı akan sıvıdan güvenilir numune alabilmek için dolgu kompartmanlarının alt kısımlarına birer havuzluk yerleştirilmelidir. Sıvı numune doğrudan havuzluk çıkışından alınmalı, numune alma mekanizmasında önceden bir sıvı birikimi olmamalıdır. En uygun çözümün ağzı numune alma işlemi sırasında yukarı çevrilen döner bir huni kullanmak olduğu düşünülmüştür. Huninin L şeklinde kıvrılıp dışarı çıkan sap kısmı huni düz iken hafifçe aşağı eğimli olmalıdır. Hem buhar hemde sıvı numune muslukları teflon olmalıdır. Kolon tepesinde kondensatı dışarı verebilen geri akım tipi bir kondenser kullanılabilir.

Pilot tesiste çalışmak hem masrafının yüksek olması hemde sık arıza çıkması dolayısıyla zordur. Tezde sunulan deneyler yapılan deneylerin 1/3'ü kadardır. Arıza ve kazalardan dolayı deney kaybı ve buna bağlı olarak malzeme ve zaman

kaybı çok olmaktadır. Eğer dolgulu bir kolonda çalışmak düşünülüyorsa kolon ölçüleri yukarıdaki değerlendirmeler ışığında gözden geçirilmelidir. Çalışmada kullanılan sistem yüksek (5.7m) olduğundan sağlıklı bir gözlem yapılabilmesi için deney sırasında en az iki kişinin bulunması gerekmektedir. Kolon iç düzenlemesi çalışma konusuna göre yapılmalıdır. Gerekli çevre donanımı sağlandığında böyle bir sistem laboratuvar çapında bir çalışma için tatminkar olabilir.

Pilot tesis kurulması isteniyorsa kolon yapı malzemesi olarak 316 paslanmaz çelik önerilebilir. Çalışmada cam kolonun pratik bir faydası görülmemiştir. Dikkate değer tek avantajı korozyon sorununu olmamasıdır. Çelik kolonda söz konusu olabilecek akış izleme problemi uygun yerlere cam gözetleme pencereleri yerleştirilerek giderilebilir. Bunun dışında cam kolon tamirat ve özellikle tadilat hususunda elverişli değildir. Çalışmada edinilen tecrübe ve mevcut literatür ışığında düşünüldüğünde hesaplama, modelleme ve tadilat kolaylıkları açısından üst üste yerleştirilmiş hücrelerden oluşan raflı bir kolonun uygun olacağı şeklinde bir kanaate varılmıştır [32, 33, 34]. Kolon çapı için kabaca şu değerlendirme yapılabilir. Çalışmada kullanılan kolonun iç çapı 7 cm dir ve 5 mm çapında Rasching halkaları ile doldurulmuştur. Optimum sürekli besleme debisi 2 kg/h alkol + 1.38 kg/h asetik asit olmak üzere toplam 3.38 kg/h mertebesindedir. Bu debi için proses kararlı halde iken 2.5 kW gücündeki reboylar ısıtıcısı yaklaşık % 40 kapasite ile çalışmaktadır. Bu durumda sistemin alkol bazında 3 - 4 kg/h 'lik beslemeyi kabul edebileceği düşünülebilir. Fakat son deneyde 3 kg/h'lik besleme denenmiş ve bu deneme, sistemin geri dönülmesi zor bir krize girmesiyle sonuçlanmıştı. Bunun temel sebebi beslemeden gelen hafif fraksiyonlar ile reboylardan gelen buharın temas edip ısı aktarımında bulunabilecekleri yeterli miktarda yüzey bulunmamasıdır. Bu yüzden hafif fraksiyonlar reboylara akmış ve kaynama sıcaklığını düşürmüştür. Kaynama sıcaklığının düşmesiyle hafif fraksiyonun yukarı taşınımı zaafa uğramış ve sonuçta reboylar sıcaklığı devamlı artan enerji girdisine rağmen bir sürekli düşüş rejimine girmiştir. Dolayısıyla daha yüksek besleme debileri için daha geniş bir kolon kullanılmalıdır. Doğal olarak bu değerlendirme dolgulu kolonlar içindir. Raflı kolon takdirinde yeniden bir ölçekleme yapılmalıdır. Zira burada kolon çapından ziyade raf çapı önemlidir.

Kullanılacak kontrol arabiriminin 12 bit hassasiyetinde olmasında fayda vardır. Küçük sistemler için 8, pilot tesisler için 16 analog girişi olan bir arabirim kullanılabilir. Reboyer ve riflaks oranı kontrolleri için en az iki analog çıkış gereklidir. Kontrol sinyali gönderilecek her fazla nokta için ilave bir analog çıkışa ihtiyaç vardır. Çalışmada sıcaklık ölçümü için düşük akım kapasiteli (sinyal tipi , BAY 94, 1N4148 vb.) silikon diodlar kullanılmıştı. Bu elemanlar basit ve ucuz (4 - 5 adedi 1 \$) olup kabul edilebilir bir ölçüm doğruluğu sunmaktadırlar. Fakat sonunda bu elemanlar sıcaklık ölçmek için yapılmamışlardır ve kalibrasyon ve doğrusallık problemleri vardır. Bunların yerine 0 - 100 °C aralığı için LM 335; 0 - 150 °C aralığı için LM 235 ve 0 - 200 °C aralığı içinde LM 135 entegre sıcaklık algılayıcıları önerilebilir. Bu elemanları çıkışları 10 mV/ °C olup kullanılmaları gayet kolaydır. Kalibre edilmeleri gerekmez. Söz konusu entegre sıcaklık algılayıcılarından temin edilemezse sıcaklık ölçüm elemanı olarak Pt 100 tercih edilmelidir. Reboyer ısıtıcısının sürülmesi için özellikle emniyet açısından triac modülü kullanılmalıdır. Yaygın kullanılan kontaktörlü sürücüler sürekli bir kıvılcım kaynağıdır, bu yüzden yangın tehlikesi söz konusu olabilir.

Kolona hammadde beslemede kullanılan polipropilen kafalı teflon diyaframlı dozaj pompalarında 4 yıllık kullanım süresi içinde herhangi bir arıza ile karşılaşılmamıştır. Yalnız pompa girişlerine birer musluk koymakta fayda vardır. Zira pompa çalışmadığı anlarda serbest kalan kafa sibopları bazen sızdırma yapmakta, bu da depodaki hammaddenin kolona sifonlanmasına yol açmaktadır.

Bu çalışmada riflaks oranı, kolonun termal dengesinde görünür bir etkisi tesbit edilemediğinden bir kontrol parametresi olarak incelenmemiştir. Bu parametrenin incelenmesine yönelik çalışmalar ancak prosesin güvenilir bir matematik modeli oluşturulduktan sonra mümkün olabilecektir. Bundan dolayı riflaks oranının ayarlanmasıyla baş ürün bileşiminin kontrolüne ilişkin çalışmalar ileri bir araştırma konusu olarak bırakılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] ROBINSON, C., S., GILLILAND, E., R., Elements of Fractional Distillation, 4th Ed., Mc Graw Hill Book Co., New York, (1950)
- [2] KING, C., J., Separation Processes, 2nd Ed., Mc Graw Hill Inc., India, (1982)
- [3] IZARRARAZ, A., BENTZEN, G., W., ANTONY, R., G., HOLLAND, C., D., Solve More Distillation Problems When Chemical Reactions Occur, Hydrocarbon Processing, 55:195, No:4, (1980)
- [4] MOMMESSIN, P., E., BENTZEN, G., W., Solve More Distillation Problems Another Way to Handle Reactions, Hydrocarbon Processing, 59:144, No:7, (1980)
- [5] SAWITOWSKI, H., PILAVAKIS, P., A., Distillation With Chemical Reaction in A Packed Column, 4.2/49, I. Chem. E. Symposium Series, No: 56, (1986)
- [6] HOLLAND, C.,D., Fundamentals and Modelling of Separation Processes, Prentice Hall Inc., New Jersey, (1975)
- [7] KOMATSU, H., Application of The Relaxation Method For Solving Reacting Distillation Problems, Journal of Chemical Eng. of Japan, 10:200, No:3, (1977)

- [8] KINOSHITA, M., HASHIMOTO, I., TAKAMATSU, T., A New Simulation Procedure for Multicomponent Distillation Column Processing Nonideal Solutions or Reactive solutions, Journal of Chem. Eng. of Japan, 16:370, No:5, (1983).
- [9] JELINEK, J., HLAVACEK, V., Steady State Counter Current Equilibrium Stage Separation With Chemical Reaction By Relaxation Method, Chem. Eng. Commun., 2:79, Gordon and Breach Science Publishers Inc., England, (1976)
- [10] MORI, H., YAMADA, I., HIRAOKA, S., TSUIKI, T., MORIYA, A., A Relaxation Algorithm For Solving Operation Type of Distillation Problems With Chemical Reactions, Sekiyu Gakkaishi, 30:181, No:13, (1987)
- [11] SUZUKI, I., YAGI, H., KOMATSU, H., HIRATA, M., Calculation of Multicomponent Distillation Accompanied by A Chemical Reaction, Journal of Chemical Eng. of Japan, 4:26, No:1, (1971)
- [12] SUZUKI, I., KOMATSU, H., HIRATA, M., Formulation and Prediction of Quaternary Vapor-Liquid Equilibria Accompanied by Esterification, Journal of Chemical Eng. of Japan, 3:152, No:2, (1970)
- [13] TIERNY, J., W., RIQUELME, G., D., Calculation Methods For Distillation Systems with Reaction, Chem. Eng. Commun., 16:91, Gordon and Breach Science Publishers Inc., England, (1982)
- [14] Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., (1972)
- [15] SAYIN, I., SUNAY, M., YILMAZ, A., Fusel Yağlarının Oluşumunun ve Eskişehir İspirto Fabrikasında Elde Edilen Fusel Yağının Tanımlanması, Yayın No: 135, TÜBİTAK Kimya Araştırma Bölümü, Kocaeli, (1984).

- [16] DURUKAN, E., Fusel Yağı, Yüksek Lisans Tezi, İ. Ü. Kimya Fak., İstanbul, (1979)
- [17] OSKAY, H., Fusel Yağının Na_2SO_4 Kullanılarak Suyunun Azaltılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1992)
- [18] Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th Ed., (1941)
- [19] The Condensed Chemical Dictionary, 9th Ed., Van Nostrand Reinhold Comp., New York, (1977)
- [20] PERRY, R. H., GREEN D., Perry's Chemical Engineer's Handbook, 6th Ed., Mc Graw Hill Book Co., Singapore, (1984)
- [21] WEAST, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 45th Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Ohio, (1970)
- [22] BEKAROĞLU, Ö., GÜL, A., TAN, N., Analitik Kimya Teori ve Problemler, Bursa Üniversitesi Basım Evi, (1980)
- [23] GÖRKER, F., Gaz Kromatografisi, İ.T.Ü. Kimya Fak. Seminer Notları, (1973)
- [24] ÇATALTAŞ, İ.,A., Kimya Mühendisliğine Giriş 1,2, İnkılap ve Aka Kitapevi, İstanbul, (1975)
- [25] HENGSTEBECK, R., I., Distillation, Reinhold Book Co., New York, (1961)

- [26] SKOGESTAD, S., MORARI, M., DOYLE, J., C., Robust Control of Ill Conditioned Plants: High - Purity Distillation, IEEE Transactions on Automatic Control, Vol. 33, No. 12, pp. 1092 - 1105, (1988)
- [27] JIANG, D., WARD, T., J., The 2C and 3C Controllers: Multi Rate Digital Logic, AIChE Journal, Vol. 35, No. 12, pp. 2043 - 2047, (1989)
- [28] KUO, B., C., Digital Control Systems, 2 nd Ed. Saunders College Publishing, 1992
- [29] LANDAU, I., D., System Identification and Control System Design, Prentice Hall, 1990
- [30] OGUTA, K., Discrete - Time Control Systems, Prentice Hall, 1987
- [31] HOSTETLER, G., H., Digital Control System Design, Holt, Reinhard and Winston, 1988
- [32] MICHELSEN, M., L., Phase Equilibrium Calculations. What is Easy and What is Difficult?, Computers Chem. Eng., Vol. 17, No:5/6, pp. 431-439, (1993)
- [33] CIRIC, A., R., GU, D., Synthesis of Nonequilibrium Reactive Distillation Processes by MINLP Optimization, AIChE Journal, Vol.40, No.9 pp. 1479-1487, (1994)
- [34] CHO, Y., S., JOSEPH, B., Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes, AIChE Journal, Vol. 29, No. 2, pp. 261-269, (1983)

EK - 1

```

10 ON TIMER(60) GOSUB 500
20 TIMER ON
30 CLS
40 PRINT
"R.SIVI";TAB(9)"R.BUH";TAB(18)"1.RAF";TAB(27)"2.RAF";TAB(36)"3.RAF";TAB(45)"4.RAF";T
AB(54)"RX.TEMP";TAB(63)"K.TEMP";TAB(72)"R.Q";TAB(77)"K.NO"
50 VIEW PRINT 3 TO 24
55 PRINT
60 A$=INKEY$:IF A$="" THEN GOTO 60
70 IF A$="+" THEN A=A+1
80 IF A$="-" THEN A=A-1
85 IF A<0 THEN A=0
87 IF A>255 THEN A=255
90 GOSUB 700
100 OUT 257,255-A:GOTO 60
500 OPEN "r",#1,"DENEY2.dat",16
510 FIELD #1,2 AS RSIVIS,2 AS RBUHS,2 AS R1$,2 AS R2$,2 AS R3$,2 AS R4$,2 AS RX$,2 AS
KTEMP$
520 KAYIT=KAYIT+1
525
RS=INP(261):RB=INP(262):R1=INP(260):R2=INP(257):R3=INP(258):R4=INP(256):RX=INP(259):
KT=INP(263)
530 LSET RSIVIS$=MKIS(RS):LSET RBUHS$=MKIS(RB):LSET R1$=MKIS(R1):LSET
R2$=MKIS(R2)
531 LSET R3$=MKIS(R3):LSET R4$=MKIS(R4):LSET RX$=MKIS(RX):LSET
KTEMP$=MKIS(KT)
535 PRINT
RS;TAB(8)RB;TAB(17)R1;TAB(26)R2;TAB(35)R3;TAB(44)R4;TAB(53)RX;TAB(62)KT;TAB(72)A
;TAB(77)KAYIT
540 PUT #1,KAYIT:CLOSE #1
550 RETURN
700 Y=CSRLIN:X=POS(0)
710 LOCATE 3,72:PRINT " ":LOCATE 3,72:PRINT A
720 LOCATE Y,X
730 RETURN

```

EK-2

T	P-iAAC	P-iBAC	P-nPAC	PTOP
130	530.6685	1077.4	1720.572	566.206
131	547.077	1108.017	1766.632	583.5381
132	563.8974	1139.331	1813.658	601.3006
133	581.1381	1171.347	1861.667	619.5017
134	598.8075	1204.08	1910.672	638.1501
135	616.912	1237.541	1960.688	657.2529
136	635.4606	1271.742	2011.728	676.8189
137	654.4613	1306.692	2063.81	696.8563
138	673.9224	1342.408	2116.943	717.3739
139	693.8516	1378.897	2171.149	738.3795
140	714.2577	1416.171	2226.435	759.8821
141	735.1488	1454.246	2282.821	781.8901
142	756.535	1493.13	2340.319	804.4136
143	778.4223	1532.836	2398.949	827.4591
144	800.8216	1573.378	2458.719	851.0378
145	823.7397	1614.769	2519.648	875.1566



EK-3

```

10 T=6
20 ON TIMER(T) GOSUB 520
30 TIMER ON
40 VIEW PRINT 1 TO 24:CLS
50 LPRINT
"R.SIVI";TAB(9)"R.BUH";TAB(18)"1.RAF";TAB(27)"2.RAF";TAB(36)"3.RAF";TAB(45)"4.RA
F";TAB(52)"RX.TEMP";TAB(61)"K.TEMP";TAB(70)"R.Q";TAB(75)"K.NO"
60 PRINT TAB(66)"R.Q.";TAB(72)"SAYI"
70 KPA=7.5:KIA=.025:KDA=10:KPE=4.6:KIE=.05:KDE=5:ZI=1:ZD=0
80 SAYI=0:KP=1
90 A$=INKEY$:IF A$="" THEN GOTO 90
100 'manuel ayar rutini
110 IF A$="+" THEN A=A+1
120 IF A$="-" THEN A=A-1
130 IF A$="L" THEN L=L+1
140 IF A$="D" THEN L=L-1
150 IF L<0 THEN R=0
160 IF L>250 THEN R=250
170 IF A$="L" OR A$="D" THEN RO=L/(250-L):OUT 258,RO:GOSUB 1050:GOTO 90
180 IF A$="*" THEN 200
190 GOTO 470
200 INPUT "kontrol baslasin mi? e/h ";CS:IF CS="h" THEN KON=0:PRINT "kontrol
bitti":LPRINT "kontrol bitti":GOTO 90
210 INPUT "pid=1,gc=2";SEC:IF SEC=1 THEN 350
220 INPUT "gc set degerini verin; x=pas:";SS:IF SS<>"x" THEN SET=VAL(SS)
230 INPUT "gc çıkış degerini verin; x=pas:";PS:IF PS="x" THEN 270 ELSE QGC=VAL(PS)
240 AA=QGC/10:BB=INT(AA):IF AA<BB THEN PRINT "50-150 arası olmalı":GOTO 230
250 CC=(QGC/10)-4:IF CC<1 OR CC>11 THEN PRINT "HATALI DEGER":GOTO 230
260 ON CC GOSUB 1130,1140,1150,1160,1170,1180,1190,1200,1210,1220,1230:GOTO 280
270 Z1=1:Z2=1:Z3=1
280 PRINT "SET=";SET;"QGC=";QGC:INPUT "DEVAM ? E/H, * :KON=0 ";CC$:IF CC$=""
THEN PRINT "KONTROLDEN VAZGECILDI":KON=0:GOTO 90
290 IF CC$="H" THEN 220
300 INPUT "GC AYARLAYACAK MISIN? E/H ";CC$:IF CC$="E" OR CC$="e" THEN
GOSUB 1240
310 VIEW PRINT 1 TO 24:CLS:'EKRANI AYARLA
320 PRINT
TAB(3)"Z1";TAB(15)"Z2";TAB(27)"Z3";TAB(38)"CO";TAB(46)"QREB";TAB(52)"SET";TAB(
57)"OLCUM";TAB(66)"R.Q.";TAB(72)"SAYI"
330 PRINT "GC DEVREDE":LPRINT "GC DEVREDE"
340 VIEW PRINT 2 TO 24:KON=1:GOTO 90
350 INPUT "PID set degerini veriniz; x=pas:";SS:IF SS<>"x" THEN SET=VAL(SS)
360 INPUT "PID çıkış degerini veriniz; x=pas:";PS:IF PS="x" THEN 370 ELSE Q=VAL(PS)
370 PRINT "SET=";SET;"PID=";Q:INPUT "DEVAM ? E/H, * :KON=0 ";CC$:IF CC$=""
THEN PRINT "KONTROLDEN VAZGECILDI":KON=0:GOTO 90
380 IF CC$="H" THEN 350
390 E=SET-INP(262):IF E<0 THEN 410:'PID başlatma servisi
400 I=Q-KPA*E:ZI=(I-E*KIA*T/2)/2:GOTO 420
410 I=Q-KPE*E:ZI=(I-E*KIE*T/2)/2
420 INPUT "PID ayarlayacak mısın? e/h ";CS:IF CS="e" OR CS="E" THEN GOSUB 1060
430 VIEW PRINT 1 TO 24:CLS
440 PRINT
TAB(3)"P";TAB(14)"I";TAB(24)"D";TAB(33)"PIDC";TAB(42)"QREB";TAB(51)"SET";TAB(57
)"OLCUM";TAB(66)"R.Q.";TAB(72)"SAYI"
450 PRINT "PID DEVREDE":LPRINT "PID DEVREDE"
460 VIEW PRINT 2 TO 24:KON=1
470 IF A<0 THEN A=0

```

```

480 IF A>255 THEN A=255
490 IF KON=1 THEN 90
500 GOSUB 1050:'kõşeye yazdırma
510 OUT 257,255-A:GOTO 90
520 SAYI=SAYI+1:GOSUB 1050:'TIMER RUTINI
530 IF KON<>1 THEN GOTO 790
540 IF SEC=2 THEN 660
550 OLCUM=INP(262):E=SET-OLCUM:'PID rutini
560 IF E<0 THEN 610
570 P=KPA*E
580 II=E*KIA*T/2+ZI:I=II+ZI:ZI=II
590 DI=E*KDA/T:D=DI-ZD:ZD=DI
600 GOTO 640
610 P=KPE*E
620 II=E*KIE*T/2+ZI:I=II+ZI:ZI=II
630 DI=E*KDE/T:D=DI-ZD:ZD=DI
640 PIDC=P+I+D
650 QREB=PIDC:GOTO 720
660 IF SAYI=5 OR SAYI=10 THEN 670 ELSE 790
670 OLCUM=INP(262):E=KP*(SET-OLCUM):'gc rutini
680 CI=E+2.234169*Z1-1.468338*Z2+.234169*Z3
690 CO=1.354225*CI-2.866178*Z1+2.036953*Z2-.525*Z3
700 Z3=Z2:Z2=Z1:Z1=CI
710 QREB=CO
720 IF QREB<0 THEN QREB=0
730 IF QREB>255 THEN QREB=255
740 U=SQR(QREB/255)*255:REM güç düzeltmesi
750 F=1-2*U/255
760 ACF=-ATN(F/SQR(-F*F+1+1E-10))+1.5708:REM sinüsoidal düzeltme
770 BCF=ACF/3.1416:QRR=INT(BCF*255)
780 OUT 257,255-QRR
790 IF SAYI<10 THEN 1040
800 OPEN "r",#1,"DENEY3.dat",16:'KAYIT SERVISLERI
810 FIELD #1,2 AS RSIVIS,2 AS RBUHS,2 AS R1$,2 AS R2$,2 AS R3$,2 AS R4$,2 AS RX$,2
  AS KTEMP$
820 KAYIT=KAYIT+1
830
RS=INP(261):RB=INP(262):R1=INP(260):R2=INP(257):R3=INP(258):R4=INP(256):RX=INP(2
59):KT=INP(263)
840 LSET RSIVIS$=MKIS(RS):LSET RBUHS$=MKIS(RB):LSET R1$=MKIS(R1):LSET
R2$=MKIS(R2)
850 LSET R3$=MKIS(R3):LSET R4$=MKIS(R4):LSET RX$=MKIS(RX):LSET
KTEMP$=MKIS(KT)
860 LPRINT
RS;TAB(8)RB;TAB(17)R1;TAB(26)R2;TAB(35)R3;TAB(44)R4;TAB(53)RX;TAB(62)KT;TAB(
69)A;TAB(75)KAYIT
870 PUT #1,KAYIT:CLOSE #1
880 IF KON<>1 THEN 1030
890 IF SEC=2 THEN 970
900 OPEN "r",#2,"pid1.dat",20
910 FIELD #2,4 AS P$,4 AS I$,4 AS D$,4 AS PIDC$,4 AS QREB$
920 LSET P$=MKSS(P):LSET I$=MKSS(I):LSET D$=MKSS(D):LSET
PIDC$=MKSS(PIDC):LSET QREB$=MKSS(QREB)
930 PKAYIT=PKAYIT+1
940 PUT #2,PKAYIT:CLOSE #2
950 PRINT
P;TAB(10)I;TAB(20)D;TAB(30)PIDC;TAB(40)QREB;TAB(50)SET;TAB(57)OLCUM
960 GOTO 1030
970 OPEN "r",#3,"gcx.dat",16

```

```

980 FIELD #3,4 AS COS,4 AS QREBS,4 AS SET$,4 AS OLS
990 LSET COS=MKSS$(CO):LSET QREBS=MKSS$(QREB):LSET SET$=MKSS$(SET):LSET
OLS=MKSS$(OLCUM)
1000 GKAYIT=GKAYIT+1
1010 PUT #3,GKAYIT:CLOSE #3
1020 PRINT
Z1;TAB(12)Z2;TAB(24)Z3;TAB(35)CO;TAB(46)INT(QREB);TAB(51)SET;TAB(57)OLCUM
1030 SAYI=0
1040 RETURN
1050 Y=CSRLIN:X=POS(0)
1060 IF KON=0 THEN 1080
1070 IF KON=1 THEN A=INT(QREB)
1080 LOCATE 2,65:PRINT "      ":LOCATE 2,65:PRINT A
1090 LOCATE 2,71:PRINT "      ":LOCATE 2,72:PRINT SAYI
1100 LOCATE 3,66:PRINT "      ":LOCATE 3,66:PRINT "RO=";USING "###.####";RO
1110 LOCATE Y,X
1120 RETURN
1130 Z1=3291.035:Z2=3161.257:Z3=3034.09:RETURN
1140 Z1=4890.948:Z2=4732.444:Z3=4576.552:RETURN
1150 Z1=6619.606:Z2=6434.989:Z3=6252.983:RETURN
1160 Z1=8822.749:Z2=8609.405:Z3=8398.674:RETURN
1170 Z1=11099.82:Z2=10860.36:Z3=10623.51:RETURN
1180 Z1=13906.22:Z2=13638.04:Z3=13372.46:RETURN
1190 Z1=16731.72:Z2=16437.42:Z3=16145.73:RETURN
1200 Z1=19818.25:Z2=19497.85:Z3=19180.06:RETURN
1210 Z1=23515.07:Z2=23165.94:Z3=22819.43:RETURN
1220 Z1=27149.94:Z2=26774.7:Z3=26402.08:RETURN
1230 Z1=31449.87:Z2=31045.91:Z3=30664.57:RETURN
1240 INPUT "KP DEGERINI VERIN :";KKP
1250 PRINT "KP=";KKP;:INPUT "DEVAM ? E/H *:VAZGEC ";SS$
1260 IF SS$="*" THEN RETURN
1270 IF SS$="E" THEN KP=KKP:RETURN
1280 GOTO 1240

```

ÖZGEÇMİŞ

20.02.1962 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Şubat 1987 de İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Ekim 1987'de İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans Öğrenimine başladı. Şubat 1988'de İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaya başladı. 1989 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nden Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl bu enstitüde Doktora öğrenimine başladı. Halen İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi'ndeki görevine devam etmektedir.

