

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ ARDIŞIK REAKSİYON İÇEREN TEK VE ÇİFT REAKTİF BÖLGELİ
REAKTİF DİSTİLASYON KOLONLARININ KONTROLÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlayda Nur OKSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ ARDIŞIK REAKSİYON İÇEREN TEK VE ÇİFT REAKTİF BÖLGELİ
REAKTİF DİSTİLASYON KOLONLARININ KONTROLÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İlayda Nur OKSAL
(506131043)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131043 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İlayda Nur OKSAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “İKİ ARDIŞIK REAKSİYON İÇEREN TEK VE ÇİFT REAKTİF BÖLGELİ REAKTİF DİSTİLASYON KOLONLARININ KONTROLÜ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Serdar YAMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet Kerim AVCI
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **10 Haziran 2016**





Tüm kız kardeşlerime,



ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım günden beri cesaretlendirici tavrıyla manevi desteğini hissettiren, bu çalışmanın tüm aşamalarında bilgi ve deneyimleriyle yol gösterici olan, büyük bir sabırla sorunlarıma çözüm arayan ve özverili tavrıyla bana örnek olan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun süreçte fedakarlıklarıyla hayatımı kolaylaştıran, en sıkıntılı durumlarda yanımda olan Seçil DAĞLAR'a, sonsuz sabırla beni rahatlatan Anıl GÜRLEK'e, motive edici tavrıyla ve yardımlarıyla bu süreci kolaylaştıran Özlem ÖZCAN'a ve yanımda olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu süreçteki deneyimleriyle ve gerçekçi yaklaşımlarıyla bana yol gösteren sevgili arkadaşım Ceyhun ANDAÇ'a ayrıca teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu çalışma süresince de sınırsız sevgi, özveri ve destekleriyle yanımda olan, beni her konuda cesaretlendiren annem Aysel OKSAL, babam Gürbüz OKSAL, ablam Dilara OKSAL ve teyzem Filiz ÖZSOY başta olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2016

İlayda Nur Oksal
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iiii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1 Reaktif Distilasyon Kolonu	3
2.2 Reaktif Distilasyon Kolonu Kontrolü	7
3. TASARIM VE KONTROL TEMELLERİ	13
3.1 Çalışılan Proses	13
3.1.1 RDC-SRS tasarımı	15
3.1.2 RDC-DRS tasarımı	17
3.2 Kontrol Yapıları	19
3.2.1 CS1	20
3.2.2 CS2	22
3.2.3 CS3	24
3.3 Kontrol Edicilerin Ayarlanması	26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
4.1 CS1'in Dinamik Davranışları	32
4.2 CS2'nin Dinamik Davranışları	38
4.3 CS3'ün Dinamik Davranışları	43
4.4 Kontrol Yapılarının Karşılaştırılması	49
5. VARGILAR	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

ATV	: Otomatik ayar testi
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EMC	: Etilmetil karbonat
ETOH	: Etanol
ITAE	: Zamana bağı mutlak hatanın integrali
MEOH	: Metanol
P	: Oransal
PI	: Oransal-İntegral
RDC-DRS	: Çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonu
RDC-SRS	: Tek reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonu
UNIQ-RK	: Uniquac- Redlich Kwong modeli



SEMBOLLER

f	: Ayar bozma faktörü
K_C	: Kazanç
k_{eq}	: Reaksiyon denge sabiti
k_o	: Reaksiyon hız sabiti
K_U	: Nihai kazanç
P_U	: Nihai periyot
τ_I	: İntegral zaman sabiti
V	: Sıvı hacmi



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Reaksiyon kinetik parametreleri.....	13
Çizelge 3.2 : Çalışılan sistemin UNIQUAC parametreleri*.....	14
Çizelge 3.3 : Kaynama noktaları ve azeotrop sıcaklıkları.	14
Çizelge 4.1 : Kontrol edici parametreleri.	31
Çizelge 4.2 : T_{35} kontrol edici parametreleri.	43
Çizelge 4.3 : Ürün saflıklarının bozan etkenler sonucu mutlak değişimleri.....	49
Çizelge 4.4 : ITAE değerleri.....	50



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Reaksiyonların türlerine göre sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2 : Monoetil adipat üretim prosesine uygulanan kontrol yapısı (Hung ve diğ, 2010).	10
Şekil 2.3 : DMC üretim prosesine uygulanan kontrol yapısı (Wei ve diğ, 2011).	10
Şekil 2.4 : Klorobenzen üretim prosesine uygulanan kontrol yapısı (Bo ve diğ, 2013)	11
Şekil 3.1 : RDC-SRS tasarımı.	16
Şekil 3.2 : RDC-SRS sıcaklık profili.	17
Şekil 3.3 : RDC- DRS tasarımı.....	18
Şekil 3.4 : RDC-DRS sıcaklık profili.	18
Şekil 3.5 : Kontrol yapıları: (A) CS1 _{SRS} , (B) CS1 _{DRS}	21
Şekil 3.6 : Kontrol yapıları: (A) CS1-R _{SRS} , (B) CS1-R _{DRS}	22
Şekil 3.7 : Kontrol yapıları: (A) CS2 _{SRS} , (B) CS2 _{DRS}	23
Şekil 3.8 : Kontrol yapıları: (A) CS2-R _{SRS} , (B) CS2-R _{DRS}	24
Şekil 3.9 : Kontrol yapıları: (A) CS3 _{SRS} , (B) CS3 _{DRS}	25
Şekil 3.10 : Kontrol yapıları: (A) CS3-R _{SRS} , (B) CS3-R _{DRS}	26
Şekil 3.11 : ATV yöntemi ile otomatik ayarlama.....	27
Şekil 4.1 : RDC-SRS duyarlılık analizi sonuçları: (A)K _{QR} , (B)K _{ETOH} , (C)K _{DMC}	29
Şekil 4.2 : RDC-DRS için duyarlılık analizi sonuçları: (A)K _{QR} , (B)K _{ETOH1} , (C)K _{DMC}	30
Şekil 4.3 : CS1 _{SRS} 'in üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	32
Şekil 4.4 : CS1-R _{SRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	33
Şekil 4.5 : CS1 _{SRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.....	34
Şekil 4.6 : CS1-R _{SRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.....	34
Şekil 4.7 : CS1 _{DRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.	35
Şekil 4.8 : CS1-R _{DRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.	35
Şekil 4.9 : CS1 _{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişime cevabı.....	36
Şekil 4.10 : CS1-R _{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.	37
Şekil 4.11 : CS2 _{SRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	38
Şekil 4.12 : CS2-R _{SRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	38
Şekil 4.13 : CS2 _{SRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.....	39
Şekil 4.14 : CS2-R _{SRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.....	39
Şekil 4.15 : CS2 _{DRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.	40
Şekil 4.16 : CS2-R _{DRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.	41
Şekil 4.17 : CS2 _{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.	42
Şekil 4.18 : CS2-R _{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.	42
Şekil 4.19 : CS3 _{SRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	44
Şekil 4.20 : CS3-R _{SRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	44
Şekil 4.21 : CS3 _{SRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.....	45
Şekil 4.22 : CS3-R _{SRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.....	45

Şekil 4.23 : CS3 _{DRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişimlere cevabı.	46
Şekil 4.24 : CS3-R _{DRS} 'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişimlere cevabı.	47
Şekil 4.25 : CS3 _{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.	48
Şekil 4.26 : CS3-R _{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki $\%10$ 'luk değişimlere cevabı.	48



İKİ ARDIŞIK REAKSİYON İÇEREN TEK VE ÇİFT REAKTİF BÖLGELİ REAKTİF DİSTİLASYON KOLONLARININ KONTROLÜ

ÖZET

Günden güne artan çevresel ve ekonomik kaygılar, proses yoğunlaştırma ihtiyacını arttırmaktadır. Reaksiyon ve ayırma işlemlerinin aynı ünite de gerçekleşmesine ve dolayısıyla yatırım ve enerji maliyetlerinin düşmesine olanak sağlayan reaktif distilasyon kolonları da proses yoğunlaştırmanın kimya mühendisliği alanındaki en iyi örneklerinden birisidir. Literatüre bakıldığında, reaktif distilasyon kolonuyla ilgili tasarım ve kontrol çalışmalarının büyük çoğunluğunda tek kademeli reaksiyon sistemlerinin incelendiği görülmektedir. Ardışık iki reaksiyon içeren sistemlerin yatışkın hal tasarımının incelendiği çalışmaların sayısı ise çok az olup, bu çalışmaların tamamında tek reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonları kullanılmıştır. Yu ve arkadaşları, yakın tarihli bir çalışmalarında biri varsayımsal diğeri gerçek olmak üzere iki örnek için tek reaktif bölgesi ve çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının yatışkın hal tasarımlarını incelemiş ve sonuç olarak çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının ekonomik açıdan daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir [1]. Ancak çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının tek reaktif bölgesi kolonlara göre daha üstün olup olmadığını söyleyebilmek için yatışkın hal tasarımlarıyla birlikte dinamik davranışları ve kontrol edilebilirlikleri de incelenmelidir. Bu çalışmanın amacı, yatışkın hal tasarımı Yu ve arkadaşları tarafından yapılmış olan, iki kademeli ardışık transesterifikasyon reaksiyonları yoluyla dietil karbonat üretiminin gerçekleştiği tek ve çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının kontrol edilebilirliğinin karşılaştırılmasıdır. Bu amaçla, Aspen Dynamics simülasyon programı kullanılarak, iki sıcaklığa dayalı, üç farklı kontrol yapısı tasarlanmıştır. Tüm kontrol yapıları önce tek reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonları için kurulmuş, bu kontrol yapıları besleme akımları arasına bir oran kontrolü ekleyerek çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonları için modifiye edilmiştir. Sıcaklık kontrolü için kullanılan rafların seçimi, yatışkın hal duyarlılık analizi ile yapılmıştır. Kontrol yapılarının gürbüzlüğünün incelenmesi için üretim hızına $\pm\%20$, reaktan saflıklarına da $\%10$ oranında bozan etkenler verilmiştir. Sonuçlar, tasarım maliyeti bakımından avantajlı olan çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının, uygun kontrol ediciler kullanıldığında tek reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarına alternatif olacak nitelikte olduğunu göstermiştir.



CONTROL OF REACTIVE DISTILLATION COLUMNS WITH SINGLE AND DOUBLE REACTIVE SECTIONS FOR TWO STAGE CONSECUTIVE REACTIONS

SUMMARY

The increasing environmental and economic concerns enhance the need of process intensification in chemical industry. Implementations of process intensification allow to improve process flexibility, safety, product quality and reduce capital and operating costs.

Reactive distillation which combines reaction and separation in a single unit is one of the well-known examples of process intensification. This combination of two different operations in one unit reduces energy and operating costs.

Reactive distillation columns offer several advantages to the conventional multi-unit reactor-column systems. The basic advantage of reactive distillation columns is reducing energy consumption. Owing to taking place reaction and separation in same zone, production and removal of products occur simultaneously, which means that conversion increases for reversible reactions. For exothermic reactions, the heat of reaction can be used for vaporization, which reduces the reboiler duty. Besides these, reducing catalyst requirements, avoidance of azeotropes, reducing by-product formation are the other significant advantages of reactive distillation systems. Nevertheless, having fewer valves and non-linear feature of the system make control of reactive distillation columns more complex.

The literature review shows that the most of reaction systems for reactive distillation columns belong to two reactant-two product ($A+B \leftrightarrow C+D$) or two reactant-one product ($A+B \leftrightarrow C$) classes. Besides these, there are a limited number of studies on two-stage consecutive reaction systems as $A+B \leftrightarrow C+D$ and $C+B \leftrightarrow E+D$. In all of these studies, reactive distillation columns with single reactive section have been investigated to separate two-stage consecutive reaction systems.

Recently, Yu et al. (2014) compared the steady-state designs of reactive distillation columns with single and double reactive sections to separate two-stage consecutive reaction systems. In the case of reactive distillation column with double reactive section, common reactant, which is used in both reactions, is fed into both reactive sections. The other reactant is fed into only upper reactive section. So, it is predicted that while the first stage reaction takes place dominantly in the upper reactive section, the second stage reaction occurs principally in the lower reactive section. Adding one more reactive section provide more degrees of freedom such as number of stages for both reactive sections, number of stages between two reactive sections, splitting ratio of common reactant and the location of feed stages. More degrees of freedom result in not only consolidation of internal mass and energy integration between reaction and separation operations but also a better steady-state performance of reactive distillation column with double reactive section. They studied two different, one generic and one real, two-stage consecutive reaction systems. The real

reaction system is the transesterification of dimethyl carbonate with ethanol to form diethyl carbonate.

In both reaction systems, the distillation column with double reactive sections is designed to have the same number of stages and the same composition of products with the distillation column with single reactive section, which is designed to have the lowest total annual cost for the desired purity.

Yu et al. reported that the reactive distillation columns with double reactive sections are more economic for both of the examples and can be a highly competitive alternative to conventional reactive columns for the separation of the two-stage consecutive reactions. However, in order to indicate that the reactive distillation column with double reactive sections is an alternative to reactive distillation column with single reactive section, dynamic performance of reactive distillation column with double reactive section must be investigated.

The purpose of this thesis is to compare the control performance of reactive distillation columns with single and double reactive sections for transesterification of dimethyl carbonate with ethanol to form diethyl carbonate. In accordance with this purpose, three different two-point temperature control structures are designed by using commercial software Aspen Dynamics. Firstly, the control structures were designed for reactive distillation column with single reactive section and then they were modified for reactive distillation column with double reactive sections by adding a ratio control between two feed streams. The alternatives of every single control structure are formed by manipulating the ratios between feed streams instead of controlling them by manipulating the feed stream flowrates. It is anticipated that selection of feed ratio as manipulated variable for one of the temperature control loops provides required ratio of reactants in the case of feed composition disturbances.

The dimethyl carbonate feed flow DMC, ethanol feed flow fed into top reactive section ETOH1 and vapor boilup V_s , are flow controlled and used as production rate handle in control structures CS1, CS2 and CS3, respectively. In the all control structures, bottom and distillate flowrates are manipulated to control column base and reflux drum levels, respectively. Also reflux ratios are fixed and pressure is controlled by manipulating condenser heat duty. There are two and three valves left in the cases of reactive distillation column with single reactive section and reactive distillation column with double reactive sections, respectively. These manipulated variables are used to keep the product purities on desired values.

The selection of the tray locations for temperature control loops is made by using sensitivity analysis. The sensitivity analysis is based upon changes of controlled variables against the changes of potential manipulated variables. PI controllers are used in temperature control loops with a 60 sec time lag. Then, controller parameters are tuned using Tyreus-Luyben tuning method.

The results of this thesis shows that CS1 is not a proper control structure for both reactive distillation columns with single and double reactive sections cases. It takes approximately fifteen hours to set new steady-state values for changes in both production rate and feed composition. The new steady-state values of product compositions in the case of CS2 and CS3 do not show significant difference for changes in both production rate and feed composition. However, it is illustrated that CS2 has better performance based on ITAE values analyzed. Additionally, the results show that the manipulating the ratios between feed streams instead of manipulating the feed stream flowrates to control temperatures does not lead to an improvement in the control performances.

The results also demonstrate that dynamic performance of reactive distillation column with double reactive sections is as good as reactive distillation column with single reactive section. Thus, the reactive distillation column with double reactive sections can be an alternative to conventional reactive distillation column with single reactive section for separation of the two-stage consecutive reversible reactions with regard to steady-state and dynamic performances.





1. GİRİŞ

Kimya endüstrisindeki birçok proseste reaksiyon ve ayırma işlemleri prosesin farklı kısımlarında farklı ekipmanlarda gerçekleşir. Genellikle reaksiyon sonucu ortaya çıkan ürünleri saflaştırmak ve dönüşümü gerçekleşmeyen reaktanları geri kazanmak için reaksiyon işlemini farklı ayırma işlemleri takip eder. Ayırma işleminin gerçekleştiği ekipmanlar içinde en sık kullanılanlardan biri distilasyon kolonlarıdır. Reaksiyon ve ayırma işlemlerinin gerçekleştiği reaktör ve distilasyon kolonları arasındaki geri dönüşüm akımları sayesinde reaksiyon dönüşüm oranı artırılabilir, istenmeyen yan ürünlerin oluşumu azaltılabilir ve enerji verimliliği sağlanabilir.

Reaksiyon ve ayırma işlemlerini farklı ekipmanlarda gerçekleştirip etkileşim içinde olmalarını sağlayan geri dönüşüm akımları kullanmak yerine, aynı çıktılara ulaşabilmek için reaktif distilasyon kolonları da kullanılabilir. Reaksiyon ve ayırma işlemlerinin tek bir ekipmanda gerçekleşmesine olanak sağlayan reaktif distilasyon kolonları, proses intensifikasyonunun iyi bir örneğidir.

Reaktif distilasyon kolonlarında gerçekleşen reaksiyonların büyük çoğunluğu iki reaktan ve iki ürün içeren tek kademeli reaksiyonlardır. Literatüre bakıldığında iki kademeli ardışık reaksiyonların gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonlarının incelendiği çalışmalar sayılıdır. Bu çalışmaların tamamı tek reaktif bölgeli reaktif distilasyon kolonlarının (RDC-SRS) kullanıldığı çalışmalardır.

Yakın bir tarihte iki kademeli ardışık reaksiyon sistemlerinin (biri varsayımsal diğeri gerçek) çift reaktif bölgeli distilasyon kolonlarında (RDC-DRS) gerçekleştirildiği ve tek reaktif bölgeli reaktif distilasyon kolonlarıyla karşılaştırıldığında bu proseslerin ekonomik açıdan daha avantajlı olduğunun gösterildiği bir çalışma yayımlanmıştır (Yu ve diğ. 2014). Gerçek örnekte, dimetil karbonatın etanolle transesterifikasyonu sonucunda dietil karbonat üretilmektedir. Ancak dietil karbonat üretimi için çift reaktif bölgeli distilasyon kolonunun daha avantajlı olduğunu söyleyebilmek için yatışkın hal tasarımı kadar prosesin dinamik davranış ve kontrol edilebilirliğinin de incelenmesi gerekmektedir.

Reaksiyon ve distilasyon işlemlerinin birleştirilip tek kolonda gerçekleşmesi, kontrol amaçlı kullanılabilecek vana sayısının azalmasına ve doğrusal olmayan dinamik davranışlara neden olduğundan reaktif distilasyon kolonlarının kontrolü, klasik çok üniteli reaktör-distilasyon sistemlerine göre daha karmaşıktır. Reaktif distilasyon kolonlarının dinamik davranışlarının incelendiği çalışmalara bakıldığında ise iki örnek dışında iki kademeli reaksiyon sistemlerinin çalışmadığı görülmektedir.

Bu çalışmada yatışkın hal tasarımı Yu ve diğ.(2014) tarafından yapılmış olan dietil karbonat üretiminin gerçekleştiği RDC-SRS ve RDC-DRS proseslerinin kontrol edilebilirliğinin incelenmesi ve karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sıcaklığa dayalı dolaylı kontrol yapılarının tasarlanması ve bu kontrol yapılarının gürbüzlüğünü incelemek için sisteme farklı bozan etkenler verilmesi planlanmıştır.

Bu çalışma, kimya mühendisliği uygulamalarında sıkça kullanılan bir simülasyon programı olan ASPEN Dynamics ile gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Reaktif Distilasyon Kolonu

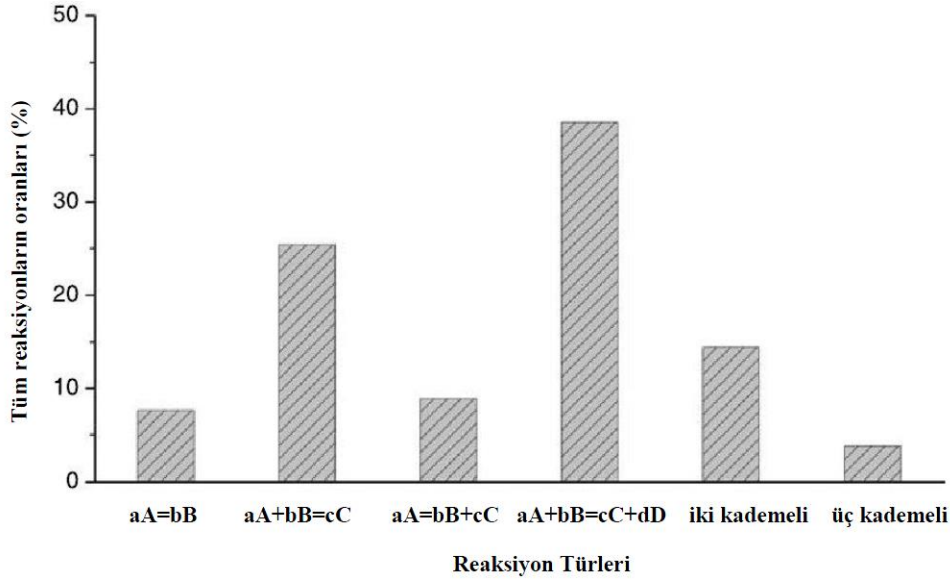
Bir çok kimyasal proses, farklı ekipmanlarda gerçekleşen reaksiyon ve ayırma işlemleri içermektedir. Reaksiyon ve ayırma işlemlerini ayrı ekipmanlarda gerçekleştirmek yerine, belli şartlar altında tek bir tankta gerçekleştirmek mümkündür. Reaktif distilasyon kolonu kullanarak, reaksiyon ve ayırma işlemlerinin tek bir ekipmanda gerçekleşmesini sağlamak bir çok avantaj sağlamaktadır:

- Ekipman sayısının dolayısıyla yatırım maliyetinin azalması;
- %100'e varan reaktan dönüşümü sağlayarak geri dönüşüm maliyetlerinin azalması,
- Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin eş zamanlı olarak ortamdan uzaklaşmasıyla tersinir denge reaksiyonları için dönüşümün artması,
- Aynı oranda dönüşüme ulaşmak için kullanılan katalizör miktarının önemli ölçüde azalması,
- Azeotropların kırılmasının sağlanması,
- Yan ürün oluşumunun azalması,
- Ekzotermik reaksiyonlar için, reaksiyondan çıkan ısının distilasyon işleminde kullanılmasıyla buharlaşma ısı ve reboyer ısı yükünün azaltılması ve ısı entegrasyonunun sağlanmasıyla enerji maliyetinin azalması (Taylor ve Krishna 2000).

Son yıllarda çok ilgi gören reaktif distilasyon kolonları ilk olarak 1920'lerde Backhaus (1921, 1922, 1923a, 1923b) tarafından esterifikasyonla ester üretimi için ortaya atılmıştır. Reaktif distilasyon çalışmalarının ilk örnekleri; Keyes (1932), Leyes ve Othmer (1945a, 1945b), Schniep ve diğ.(1945), ile Berman ve diğ.(1948a, 1948b)'nin esterifikasyon, transesterifikasyon ve hidroliz gibi homojen kataliz reaksiyonları üzerine çalışmalarıdır. Reaktif distilasyon kolonlarında heterojen kataliz kullanımı daha yeni bir gelişmedir ve ilk defa Spes (1966) tarafından tanımlanmıştır. 1980'lerde Eastman Chemical tarafından geliştirilen (Agreda ve

Partin 1984, Agreda ve diğ. 1990) metil asetat prosesi de öncesinde yapılan çalışmalarda gözönünde bulundurulmayan azeotropların kırılması durumunu değerlendirdiği için öncü niteliği taşır.

Reaktif distilasyon kolonları konusunda son otuz yılda bir çok çalışma yapılmıştır. Luyben ve Yu (2008), literatür araştırmaları sonucunda reaktif distilasyon kolonları kullanılan 236 reaksiyon sisteminin bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu sistemlerin reaksiyon tiplerine göre sınıflandırılması Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Grafikte görüldüğü üzere, 91 sistem $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ sınıfına, 60 tanesi $aA + bB \leftrightarrow cC$ sınıfına, 21’i $aA \leftrightarrow bB + cC$ sınıfına ve 18’i de $aA \leftrightarrow bB$ sınıfına dahildir. Kalan 33 reaksiyon sistemi ise $A + B \leftrightarrow C + D$ ve $B + C \leftrightarrow D + E$ gibi iki kademeli ya da $A + B \leftrightarrow C$, $C + B \leftrightarrow D$ ve $D + B \leftrightarrow E$ gibi üç kademeli reaksiyonlar sınıfına girmektedir.



Şekil 2.1 : Reaksiyonların türlerine göre sınıflandırılması.

İki kademeli reaksiyonlarda $A + B \leftrightarrow C + D$ ve $C + B \leftrightarrow E + D$ türündeki iki kademeli ardışık tersinir reaksiyonlardaki C bileşeni, 1. kademenin ürünü ve 2. kademenin reaktanı olarak davranır. Le Chatelier’s prensibine dayanarak, ara ürün olan C’nin düşük konsantrasyonunun 1. kademe reaksiyonuna, yüksek konsantrasyonunun ise 2. kademe reaksiyonuna işaret ettiği anlaşılır. Dolayısıyla, 1. ve 2. reaksiyonlar arasında koordinasyon problemleri ortaya çıkabilir ve bu problemler tasarım sırasında çözümlenmelidir. Eğer koordinasyon problemleri iyi bir şekilde çözülmezse bu tür iki kademeli ardışık tersinir reaksiyonlar için düşük dönüşüm ortaya çıkar. Bu iki kademeli ardışık tersinir reaksiyonların reaktif

distilasyon kolonlarıyla ayrımının kendine has bir karakteristiğinin olduğunu göstermektedir.

İki kademeli ve üç kademeli reaksiyonlarla ilgili olarak Ung ve Doherty (1995) tarafından yapılan ilk çalışmada çok bileşenli çoklu reaksiyon sistemlerinin faz dengeleri incelenmiştir. Bu çalışma sırasında, diterbütil benzenle ksilenlerin alkillenme reaksiyonları reaktif distilasyonda gerçekleştirilmiştir. Luo ve Xiao (2001), DMC'nin ETOH ile transesterifikasyonu sonucu EMC'nin yan ürün, DEC ve MEOH'ın son ürünler olduğu iki kademeli reaksiyonların gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonunu simüle etmişlerdir. Bu çalışmada katalizör, potasyum karbonat, kolona riflaksyla karıştırılarak girmekte ve böylece kondenser dışında tüm raflarda reaksiyon gerçekleşmektedir. Çalışma sonucunda dietil karbonat için %99,5 seçicilik sağlanmıştır. Scenna ve Benz (2003), 1. kademe reaksiyonunda, etilen oksitle suyun reaksiyonundan etilen glikol oluşurken 2. kademede etilen oksitle etilen glikolün reaksiyona girerek dietilen glikol oluşturduğu sistemin simülasyonunu HYSYS yardımı ile gerçekleştirmiştir. Kolah ve diğ. (2008), reaktif distilasyon kolonunda çok kademeli sitrik asit ve etanolden trietil sitrat üretimi reaksiyon sisteminin önce pilot ölçekte deneysel çalışmasını, sonrasında ise Aspen Plus ile ticari ölçekte simülasyonunu yapmışlardır.

Hung ve diğ. (2008), iki kademeli adipik asit ve glutarik asit esterifikasyonlarını gerçekleştirmek için farklı reaktif distilasyon kolonu tasarımları yapmış ve bunları maliyet bakımından karşılaştırmışlardır. Orjuela ve diğ. (2011), reaktif distilasyon kolonunda, çok kademeli süksinik asit ve asetik asit karışımının etanolle esterifikasyonunun deneysel çalışmasını ve simülasyonunu yapmışlardır. Simülasyon programı olarak Aspen Plus kullanılmıştır.

Pilot ölçekte daha yüksek ester dönüşümünün gerçekleşmesi için reaktif distilasyon kolonundan önce bir ön reaktör kullanılmıştır. Reaktör dietil süksinat saflığının taban üründe %98'den daha yüksek olmasını sağlamıştır. Deneysel çalışmaya göre raf sayısının daha fazla olduğu bir reaktif distilasyon kolonuyla çalışıldığında, simülasyon sonucunda süksinik asit dönüşümü %99,9 olurken asetik asit dönüşümü %98,5 olmuştur. Keller ve diğ. (2012) pilot ölçekli deneysel çalışmalarında Luo ve Xiao (2001) gibi dimetil karbonatın etanolle transesterifikasyonunu incelemişlerdir. Homojen katalizör olarak sodyum etoksit seçilmiştir. DMC ve etanolün besleme debileri, riflaks oranı ve katalizörün molar fraksiyonu değiştirilerek iyileştirmeler

yapılmış, DEC için %80,2 seçicilik sağlanmıştır. Yao ve diğ. (2013)'nin adipik asit ve glutarik asit esterifikasyonunu inceledikleri çalışmada, Hung ve arkadaşları tarafından geliştirilen klasik reaktif distilasyon sistemine alternatif olarak yıllık toplam maliyeti düşürecek, alt-üst geri çevrimli reaktif distilasyon kolon sistemi geliştirilmiştir. Simülasyon Aspen Plus kullanılarak yapılmıştır. Bu kolonda çıkış akımı 4. raftan alınmaktadır. Taze metanol ve adipik asit beslemeleriyle geri dönen akımlar kolon tabanına reboylardan beslenmektedir. Maliyet düşürülürken dimetil adipatın ve dimetil glutaratın sistem çıkışındaki saflıkları istenilen değerleri (sırası ile, molce %99,04'ün üzeri ve %99,29) karşılamaktadır. Bu çalışmaların tamamı RDC-SRS'nin kullanıldığı çalışmalardır.

Son olarak Yu ve diğ. (2014), iki kademeli reaksiyonların gerçekleştiği klasik tek reaktif bölge ve buna alternatif çift reaktif bölge reaktif distilasyon kolonları üzerinde çalışmışlardır. Çift reaktif bölge kolonlarda her iki reaksiyonda da yer alan reaktan her iki bölgeye beslenirken diğeri tek bir bölgeye beslenmektedir. Böylelikle farklı reaktif bölgelerde farklı reaksiyonların daha baskın olacağı düşünülmektedir. Bir reaktif distilasyon kolonunda çift reaktif bölgenin olması alt veya üst reaktif bölgenin raf sayısı, iki bölge arasında kalan raf sayısı, iki bölgeye beslenecek olan reaktanın bölünme oranı ve beslendiği rafların yerleri gibi daha fazla tasarım serbestlik derecesi sağlar. Fazladan eklenen bu serbestlik dereceleri sadece 1. ve 2. reaksiyon kademeleri arasındaki koordinasyonu sağlamaz, aynı zamanda ayırma ve reaksiyon operasyonları arasındaki dahili kütle ya da enerji entegrasyonunu iyileştirir. Reaktif distilasyonun yatışkın hal performansının incelenmesi için biri varsayımsal diğeri gerçek iki sistemle çalışılmıştır. Gerçek reaksiyon örneği, dimetil karbonatın etanolle transesterifikasyonudur. Her iki reaksiyon sisteminde çift reaktif bölge kolon tasarımı, istenilen ürün saflığı için yıllık toplam maliyet en düşük olacak şekilde tasarlanan tek reaktif bölge reaktif distilasyon kolonuyla aynı raf sayılarına sahip ve aynı bileşimlerde ürün alınabilecek şekilde yapılmıştır. Gerçek reaksiyon örneğinde katalizör olarak potasyum karbonat kullanılmıştır. Her iki örnek için çift reaktif bölge kolonların tek reaktif bölge kolonlardan daha ekonomik olduğu görülmüştür.

2.2 Reaktif Distilasyon Kolonu Kontrolü

Reaksiyon ve distilasyon işlemlerinin birleştirilip tek kolonda gerçekleşmesi, kontrol amaçlı kullanılabilecek vana sayısının azalmasına ve doğrusal olmayan dinamik davranışlara neden olur. Manipüle edilen değişken sayısının azalması ve doğrusal olmayan dinamik davranışlar reaktif distilasyon kolonlarının kontrolünü zorlaştırmaktadır. Seviye, basınç ve üretim hızı kontrol çevrimleri belirlendikten sonra boşta kalan vanalar ürün saflığını istenilen değerde tutmak için kullanılır. Reaktif distilasyon kolonlarının dinamik davranışlarını inceleyen çalışmalarda istenilen saflığı sağlayabilmek için, bileşen kontrolü ve/veya sıcaklık kontrolü içeren kontrol yapıları kullanılmaktadır.

Bileşen kontrol çevrimlerinde bileşen analizörü kullanılmaktadır. Ancak bileşen analizörlerinin pahalı olmaları, sağlıklı sonuç vermeleri ve kontrol çevrimlerinde büyük ölü zamana neden olmaları nedeniyle mümkün olduğu durumlarda doğrudan bileşen ölçümü yerine dolaylı sıcaklık ölçümü kullanılması tercih edilmektedir.

Reaktif distilasyon kolonlarının tasarım çalışmalarında olduğu gibi, kontrol çalışmalarında da iki reaktan ve iki ürün içeren reaksiyon sistemleri çoğunluktadır.

Roat ve diğ. (1986), iki reaktan ve iki ürün içeren reaksiyonun gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonu için bileşen analizörü kullanılmayan, taze besleme akımlarını manipüle ederek iki farklı sıcaklığa dayanan dolaylı bir kontrol yapısı önermişlerdir. Ancak bu kontrol yapısı üretim hızındaki yalnızca %5'lik değişimin üstesinden gelebilmiştir.

Al-Arfaj ve Luyben (2000), iki reaktan ve iki ürün içeren varsayımsal bir reaksiyonun gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonu çalışmalarında bileşen kontrol çevrimi içeren altı farklı kontrol yapısını incelemişlerdir. Tüm kontrol yapıları, en az bir tane, reaktanlardan birinin bileşiminin maksimum olduğu rafta ölçülüp o reaktanın besleme vanasıyla manipüle edildiği dahili bileşen kontrol çevrimi içermektedir. Dahili bileşen kontrol çevrimleri sayesinde sitokiyometrik oran istenilen değerde tutulabilmektedir. Böylece reaktanlardan birinin fazlasının kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır. Bu çalışmadan çıkarılan sonuç; reaksiyon kapasitesinin (reaksiyonun gerçekleştiği sıvı hacminin) yeterince büyük olduğu durumlarda sistemin kontrolünün daha kolay olduğu ve tek nokta kontrol yapısının

büyük bozan etkenlerde bile ürün saflığını istenilen veya istenilenin üzerinde tutmasını sağlayabildiğidir.

Kaymak ve Luyben (2005), reaktif distilasyon kolonunda gerçekleşen biri varsayımsal diğeri metil asetat üretim reaksiyonu olan iki reaktan ve iki ürün içeren iki sistem için iki farklı sıcaklığa dayalı dolaylı kontrol yapısını karşılaştırmışlardır. İlk kontrol yapısında, iki farklı raf sıcaklığı taze besleme akımı debileri manipüle edilerek kontrol edilmektedir. İkinci kontrol yapısında ise raf sıcaklıkları, reboyer ısı yükü ve taze besleme akımları arasındaki oran manipüle edilerek kontrol edilmektedir. İkinci kontrol yapısının iki ayrı besleme akımının oran kontrolü üzerinden dolaylı olarak kontrol edildiği alternatifleri tasarlanmıştır. Üretim hızı ve reaktan saflıklarındaki değişimler karşısında kontrol yapılarının cevapları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmadan, ikinci kontrol yapısında manipüle edilecek taze besleme akımının seçiminin sistemin kararlılığında önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca varsayımsal örnek için reaktif distilasyon kolonunun tasarımı, reaktif bölgedeki raf sayısı artırılarak değiştirildiğinde yatışkın hal kazanç eğrilerinin değiştiği ve sıcaklığı kontrol edilecek daha hassas rafların ortaya çıktığı görülmüştür. Tüm kontrol yapıları için daha hassas rafların seçilmesinin kontrol edilebilirliği iyileştirdiği, daha iyi sonuçlar alınmasını sağladığı gösterilmiştir.

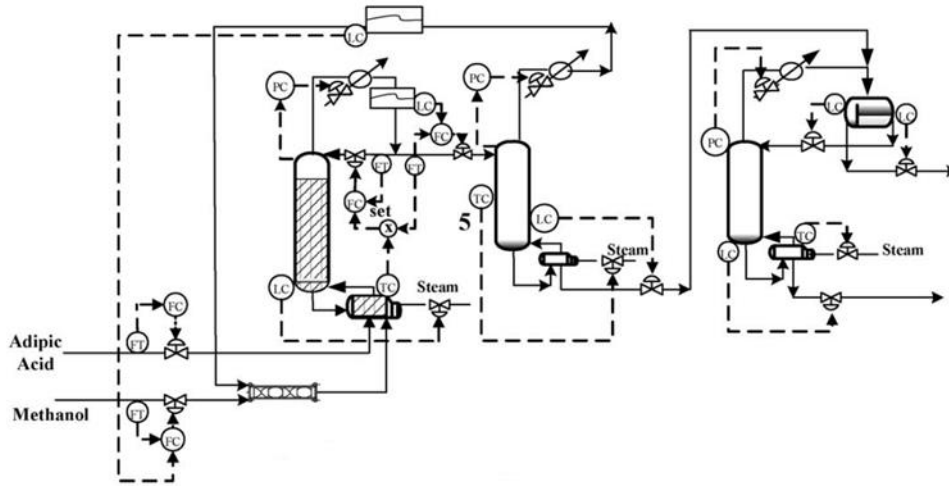
Kaymak ve Luyben (2006), iki reaktan ve iki ürün içeren reaksiyonların gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonları için kontrol yapıları geliştirmişlerdir. İki farklı raf sıcaklığı besleme akımı debileri manipüle edilerek kontrol edilmiş, kontrol yapılarından birinde riflaks debisi sabit tutulurken diğesinde riflaks oranı sabit tutulmuştur. Bu çalışmada da biri varsayımsal diğeri metil asetat üretim reaksiyonu olan iki sistem ele alınmıştır. Sıcaklığı kontrol edilecek rafların, sıcaklık kontrol edicileri aynı etkiye sahip olacak şekilde seçilmesi gerektiği, bu seçimin sitokiyometrik dengeyi sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

Kumar ve Kaistha (2007), metil asetat üretim reaksiyonunun gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonunun iki sıcaklığa dayalı dolaylı kontrol yapıları üzerine iki farklı tasarım çalışmışlardır. İlki Roat (1986) tarafından ortaya atılan, sıcaklıkların besleme akımı debileri manipüle edilerek kontrol edildiği yapıdır. Diğesinde ise sıcaklıklar besleme akımı debilerinden biri ve reboyer ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Bu çalışmada, farklı raf sıcaklıklarına ek olarak iki rafın sıcaklık farkı da kontrol edilen değişken olarak seçilmiştir. Sıcaklık farkının kontrol edilen

değişken olarak seçildiği durumlarda kontrol yapılarının gürbüzlüğünün arttığı sonucuna varılmıştır.

Kumar ve Kaistha (2008), iki reaktan ve iki ürün içeren varsayımsal bir reaksiyon sisteminin gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonu için daha önceki çalışmalarında inceledikleri iki farklı sıcaklığa dayalı kontrol yapılarını ve onların riflaks oranlarının sabitlenmeyip riflaks debisini manipüle ederek bir sıcaklık kontrolü daha eklenmiş üç farklı sıcaklığa dayalı alternatiflerini incelemişlerdir. Üretim hızındaki büyük değişimler karşısında dönüşümün azalmasıyla daha fazla reaktanın kolona geri dönmesi gerektiğinden riflaks oranının sabit olmaması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Üç farklı sıcaklığa dayalı kontrol yapılarında, zenginleştirme bölgesindeki rafin sıcaklığı riflaks debisi manipüle edilerek kontrol edildiğinden riflaks oranı dolaylı olarak değişmektedir. Üç farklı sıcaklığa dayalı kontrol yapısının iki farklı sıcaklığa dayalı kontrol yapısına üstün olduğu sonucuna varılmıştır.

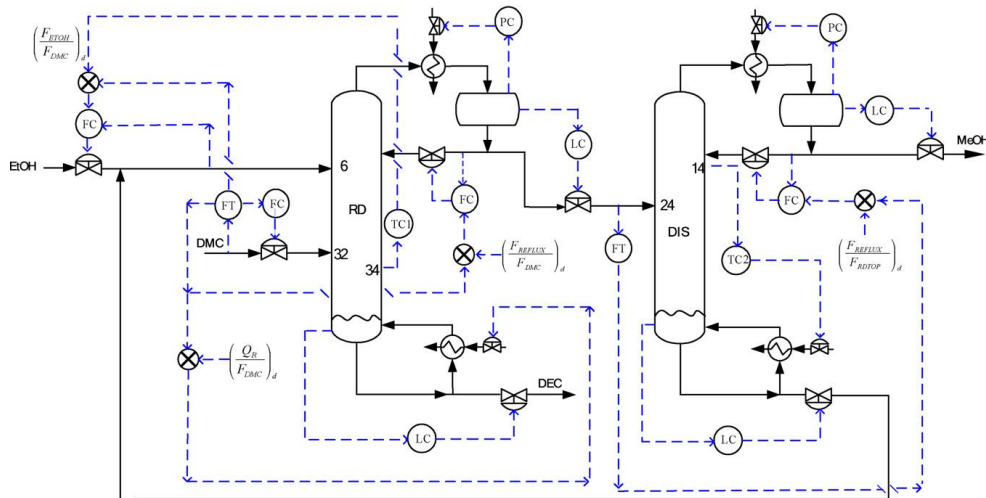
Literatüre bakıldığında reaktif distilasyon kolonlarının kontrolü üzerine olan çalışmaların hemen hepsinde tek kademeli reaksiyonların incelendiği görülmektedir. Yapılan literatür taraması sonucunda iki kademeli reaksiyon sistemlerinin gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonlarının kontrolünün çalışıldığı üç istisnaya rastlanmıştır. Bu üç çalışmada da tek kademeli reaksiyonların gerçekleştiği çalışmalarda olduğu gibi tek reaktif bölge reaktif distilasyon kolonlarının dinamik davranışları incelenmiştir. Üç istisnadan ilki, Hung ve diğ. (2010)'nin hidroliz, transesterifikasyon ve iki kademeli esterifikasyon reaksiyonlarını inceledikleri çalışmadır. Adipik asitin metanolla iki kademeli esterifikasyonu sonucunda monometil adipat oluşmaktadır. Proses bir reaktif distilasyon kolonu, bir sıyrıcı, bir distilasyon kolonu ve bir dekanterden oluşmaktadır. Tasarlanan kontrol yapısı Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2 : Monoetil adipat üretim prosesine uygulanan kontrol yapısı (Hung ve diğ, 2010).

Sisteme verilen %20'lik üretim hızı ve %5'lik reaktan saflığı değişimleri karşısında tasarlanan kontrol yapısının hızlı ve iyi dinamik cevaplar verdiği görülmüştür.

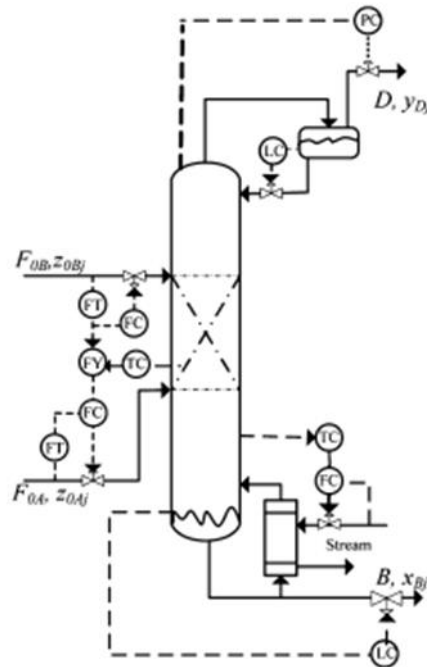
İkinci istisna, Wei ve diğ. (2011)'nin çalışmasıdır. Wei ve diğ. (2011), DMC ve ETOH'ın reaktan olduğu, iki kademeli transesterifikasyon reaksiyonlarıyla dimetil karbonat üretiminin gerçekleştiği bir sistemin kontrolünü incelemişlerdir. Sistem iki kolondan oluşmaktadır; reaksiyonların gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonu ve reaktif distilasyon kolonunun baş ürünü olan MEOH, ETOH karışımını ayırmak için kullanılan distilasyon kolonu. Sistem 2. kolonun taban ürünü ETOH'ın, 1. kolonun ETOH beslemesine eklendiği bir geri dönüşüm akımı içermektedir. Sisteme uygulanan kontrol yapısı Şekil 2.3'te verilmektedir.



Şekil 2.3 : DMC üretim prosesine uygulanan kontrol yapısı (Wei ve diğ, 2011).

Şekil 2.4 : Klorobenzen üretim prosesine uygulanan kontrol yapısı (Bo ve diğ, 2013).

Sisteme verilen %10'luk üretim hızı ve %5'lik reaktan saflığı değişimi sonucunda olasılıksal dinamik optimizasyon yöntemi kullanılarak yeniden ayarlanan sıcaklık kontrol edicilerinin kullanıldığı kontrol yapısının gürbüzlüğüne iyi olduğu, üstün performans sergilediği sonucuna varılmıştır.



11

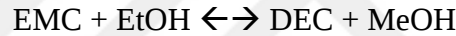


3. TASARIM VE KONTROL TEMELLERİ

3.1 Çalışılan Proses

Yu ve diğ. (2014) tarafından tasarlanan RDC-SRS ve RDC-DRS reaktif distilasyon kolonlarının kontrolü Aspen Dynamics simülatörü kullanılarak yapılmıştır. Bunun yapılabilmesi için öncelikle Aspen Plus programı yardımıyla yatışkın hal tasarımları hazırlanmıştır.

Reaktan olarak dimetil karbonat ve etanolün kullanıldığı, etilmetil karbonatın ara ürün olduğu, iki kademeli ardışık transesterifikasyon reaksiyonları sonucu dietil karbonat ve metanol oluşmaktadır. Reaksiyonlar tersinir ve sıvı faz reaksiyonlarıdır.



Mueller ve Kenig (2007), Luo ve Xiao (2001) ile Wei ve diğ. (2011)'nin çalışmalarında olduğu gibi bu çalışmada da potasyum karbonat heterojen katalizör olarak seçilmiştir. Reaksiyon kinetikleri ve parametreleri Eşitlik 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve Çizelge 3.1'de verilmiştir.

$$r_1 = k_{+1} * x_{DMC} * x_{ETOH} - k_{-1} * x_{EMC} * x_{MEOH} \quad (3.1)$$

$$r_2 = k_{+2} * x_{EMC} * x_{ETOH} - k_{-2} * x_{DEC} * x_{MEOH} \quad (3.2)$$

$$k = k_{0,m} * \exp\left(\frac{-E_{A,m}}{RT}\right) \quad (m = 1,2) \quad (3.3)$$

$$k_{-m} = \frac{k_{+m}}{k_{eq}} \quad (m = 1,2) \quad (3.4)$$

Çizelge 3.1 : Reaksiyon kinetik parametreleri.

Parametre		Değer
Aktivasyon enerjisi, E_A (kJ/kmol)	1. reaksiyon	39971
	2. reaksiyon	37258
Reaksiyon hız sabiti, k_0 , (kmol h ⁻¹ kg cat ⁻¹)	1. reaksiyon	914400
	2. reaksiyon	72720
Reaksiyon denge sabiti, k_{eq}	1. reaksiyon	2
	2. reaksiyon	0.45

Burada k_0 'ın birimi kmol/s.kg cat olarak verilmiştir. Ancak Aspen Plus'ta kinetik model parametreleri girilirken reaksiyon hızının birimi $\text{kmol/m}^3.\text{s}$ olmalıdır. Bu nedenle katalist yoğunluğunun 770 kg/m^3 olduğu göz önünde bulundurularak Eşitlik 3.5'te verilen dönüşüm yapılmış ve $k_{0,1}$, $k_{0,-1}$, $k_{0,2}$, $k_{0,-2}$ değerleri sırasıyla 195580, 97790, 15554 ve $34564 \text{ kmol/m}^3.\text{s}$ olarak bulunmuştur.

$$k_{0,m} = k_0(\text{kmol} * \text{kgcat}^{-1} * \text{s}^{-1}) * 770 \left(\frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3\text{cat}} \right) \quad m = 1,2 \quad (3.5)$$

Karışımın buhar-sıvı faz denge ilişkisini tanımlayabilmek için UNIQUAC-Redlich Kwong (UNIQ-RK) modeli seçilmiştir ve Çizelge 3.2'de verilen ikili parametreler Wei ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır (Wei ve diğ, 2011).

Çizelge 3.2 : Çalışılan sistemin UNIQUAC parametreleri*.

i komponenti	DMC	MEOH	ETOH	ETOH	ETOH
j komponenti	DEC	ETOH	DMC	DEC	EMC
b_{ij}	-432.230589	-291.81179	-53.315315	0.311467184	-53.700825
b_{ji}	253.103147	196.44981	-120.39349	-164.97048	-123.7852
i komponenti	MEOH	MEOH	EMC	EMC	EMC
j komponenti	DEC	DMC	MEOH	DEC	DMC
b_{ij}	75.8924275	-29.2652655	-288.6304	13.1954549	18.1161106
b_{ji}	-422.75385	-245.431575	69.2091173	-22.2836547	-24.605185

* $T(K)$

Veri bankasında eksik olduğundan EMC için moleküler hacim ve moleküler alan parametreleri, Aspen Plus'ın "estimation" özelliği kullanılarak Bondi metoduna göre belirlenmiştir. Bu işlemin yapılabilmesi için öncesinde EMC'nin Bondi metoduna göre fonksiyonel grupları tanımlanmıştır.

Beş bileşen ve üç azeotrop içeren sistemin 1 atm çalışma basıncında kaynama noktaları ve azeotrop sıcaklıkları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Kaynama noktaları ve azeotrop sıcaklıkları.

Komponent	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
DMC + MeOH	63,70
MeOH	64,53
DMC + EtOH	73,39
EMC + EtOH	77,90
EtOH	78,31
DMC	90,22
EMC	107,70
DEC	126,82

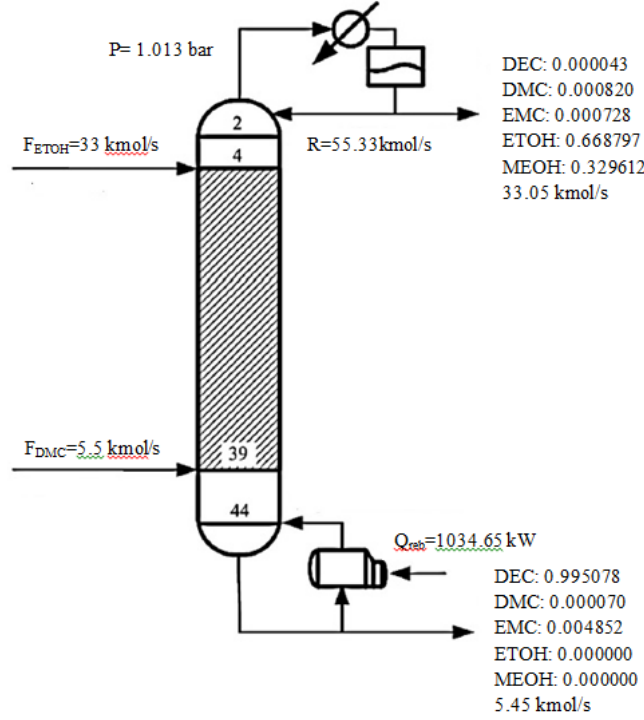
Sistemdeki en ağır bileşen DEC'dir. En hafif bileşenin de diğer reaktif distilasyon sistemlerinde olduğu gibi ikinci ürün olan MEOH olması beklenirken, bu proseste DMC+MEOH azeotropudur. Bu durumun sistemi karmaşıktırmasını önlemek için DMC dönüşümünün çok yüksek olması sağlanmalıdır. Bu amaçla iki reaktanın sitokiometrik oranlarda beslendiği bir proses tasarımı yerine sisteme ikinci reaktan ETOH'ın fazlasının beslendiği bir tasarım uygun görülmüştür (Wei ve diğ, 2011).

Çizelge 3.4'e bakılarak DMC beslemesinin, ETOH'dan ağır olması nedeniyle, ETOH beslemesinden daha yukarıda konumlandırılması beklenebilir. Ancak DMC+MEOH azeotropu daha hafif olduğundan, bu konumlandırma beklenenin aksine DMC'nin kolonun aşağısına doğru ilerlemesinden daha yukarıya doğru hareket etmesine neden olacaktır. Bu nedenle DMC beslemesinin ETOH beslemesinin yapıldığı raftan daha alttaki bir raftan yapılması daha uygundur (Wei ve diğ, 2011).

Her iki kolon tasarımında da DMC'nin dönüşüm oranının 0,995'te, taban üründeki DEC bileşiminin de molce %99,5'te tutulması için, sırasıyla riflaks oranı ve distilat debileri ayarlanmıştır.

3.1.1 RDC-SRS tasarımı

Toplam raf sayısı 45 olan RDC-SRS'nin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Kolon aşağıdan yukarıya sırasıyla sıyırma, reaktif ve zenginleştirme bölgelerinden oluşmaktadır. Reaktif bölge 4. ve 39. raflar arasında kalan bölgedir.



Şekil 3.1 : RDC-SRS tasarımı.

Aspen Plus simülöründe, RadFrac modeli seçilen kolonda reaktif bölgede gerçekleşen reaksiyonlar için şu parametreler girilmelidir; reaksiyon hız sabiti, aktivasyon enerjisi ve sıvı hacmi (holdup). Raflardaki sıvı hacmi, klasik distilasyon kolonlarının yatışkın hal tasarımlarını etkilemese de reaktif distilasyon kolonlarında, reaksiyon hızı direkt sıvı hacmine (katalist miktarına) bağlı olduğundan, tanımlanması gereken önemli bir parametredir. Sıvı hacmi, kolon çapı ve raflardaki sıvı yüksekliği kullanılarak Eşitlik 3.6'da gösterildiği gibi hesaplanır (Luyben, 2002);

$$V = h * \pi * r^2 \quad (3.6)$$

Sıvı hacmi hesabı temelde bu eşitliğe dayansa da iteratif bir şekilde yapılmalıdır. Sıvı yüksekliği ve kolon çapı kabul edilebilir aralıklarda seçilip Eşitlik 3.6 kullanılarak hacim hesaplanır. Hesaplanan hacim kullanıldığında elde edilen sonuçlarla maksimum buhar debisinin olduğu rafa göre kolon çapı Eşitlik 3.7 ve 3.8 kullanılarak hesaplanır. Hesaplanan çap, yeni sıvı hacminin bulunması için kullanılır ve bu işlem tekrarlanarak nihai değerlere ulaşılır (Luyben, 2002).

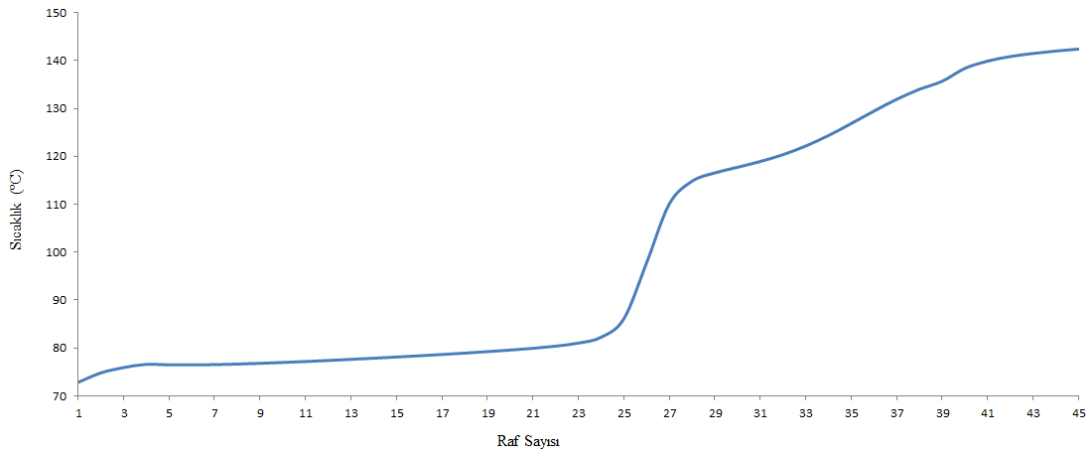
$$F_{factor} = U_{max} * \sqrt{\rho_v} \quad (3.7)$$

$$v_{max} = U_{max} * A \quad (3.8)$$

F_{factor} İngiliz birim sistemi kullanıldığında 1, SI birim sistemi kullanıldığında 1,22'dir. U_{max} , maksimum buhar debisinin (v_{max}) olduğu rafın yoğunluğu (ρ_v) kullanılarak bulunur. Bulunan hız kullanılarak Eşitlik 3.8'e göre raf alanı (A) ve raf alanı kullanılarak çap hesaplanır. Kolon çapı, 3.7 ve 3.8 eşitlikleri kullanılarak hesaplanabileceği gibi, AspenPlus'ın "tray sizing" (boyutlandırma) özelliği kullanılarak da elde edilebilir. Sıvı yüksekliğinin 10-15 cm'den fazla olmaması istenir (Luyben ve Yu, 2008). Sıvı yüksekliğinin daha fazla olması hidrolik basınç düşüşünü artırmaktadır. Eğer gerekli dönüşüm için daha fazla sıvı hacmine ihtiyaç duyulursa kolon çapı ya da reaktif raf sayısının artırılması gerekir (Luyben, 2006).

Bu çalışmada, yüksek DMC dönüşümü sağlayabilmek için, sıvı hacmi hesaplanırken, sıvı yüksekliği 0.1 m kabul edilmiştir. Gerekli iteratif işlemler sonunda kolon çapı Aspen Plus'ın "boyutlandırma" özelliği yardımıyla 0.896 m, sıvı hacmi de 0.0636 m³ olarak bulunmuştur. Her bir raftaki basınç düşüşü 0.012 bar olarak kabul edilmiştir.

RDC-SRS sisteminin yatışkın hal sıcaklık profili Şekil 3.2'de verilmiştir.

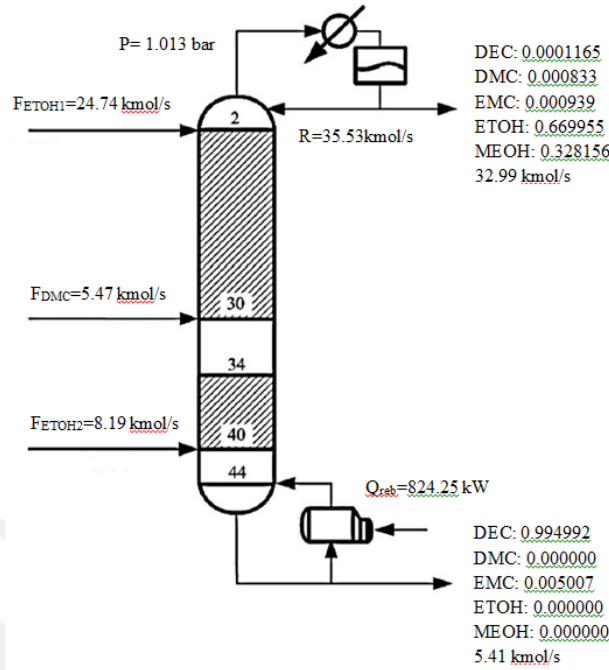


Şekil 3.2 : RDC-SRS sıcaklık profili.

3.1.2 RDC-DRS tasarımı

Yu ve diğ. (2014), RDC-DRS'yi toplam raf sayısı, toplam reaktif raf sayısı ve her bir reaktan için toplam besleme debileri RDC-SRS ile aynı olacak şekilde tasarlamışlardır. ETOH'ın besleme akımlarının bölünme oranı, zenginleştirme, üst reaktif, alt reaktif bölgelerinin ve iki reaktif bölge arasında kalan bölgenin raf sayıları ile reboylar ısı yükü arasındaki ilişki incelenerek optimum değerlere ulaşılmıştır. Zenginleştirme bölümündeki raf sayısı değişiminin ısı yükü çok etkilemediği görülmüş ve zenginleştirme bölgesi olmamasına karar verilmiştir.

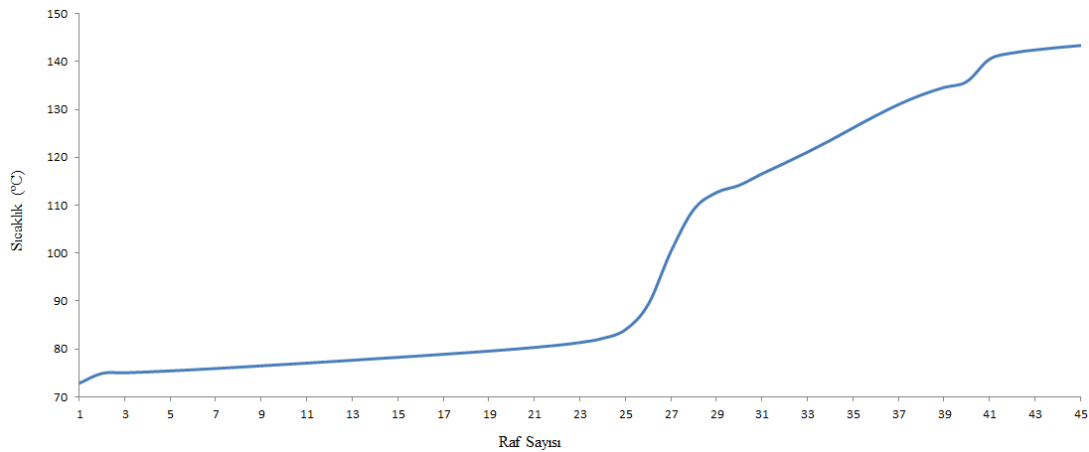
RDC-DRS'nin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 : RDC- DRS tasarımı.

RDC-DRS'de de raflardaki sıvı yüksekliği 0.1 m kabul edilmiştir. Gerekli iteratif işlemler sonunda çap 0.75 m, sıvı hacmi de 0.05 m³ bulunmuştur.

RDC-DRS sisteminin yatışkın hal sıcaklık profili Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 : RDC-DRS sıcaklık profili.

Yatışkın hal tasarımı tamamlandıktan sonra, RDC-DRS sistemi dinamik davranışlarının incelenmesi için Aspen Dynamics'e aktarılmıştır. Normalde Aspen Dynamics'e aktarılmış bir sistemin yatışkın şartlarda çalışması beklenir. Ancak RDC-DRS sistemi dinamiğe aktarılıp çalıştırıldığında yatışkın sonuçlar

alınamamıştır. Bu sorunun giderilmesi için, kolona yatışkın hal tasarımı yapılırken tanımlanan spesifikasyonlar kullanılmış ve taban ürünün DEC derişiminin molce %99,5 olması için bileşen kontrolü, DMC dönüşüm oranının 0,995 olması için de akış kontrolü yapılmıştır. Eklenen kontrol ediciler sistemi seviyeler haricinde yatışknlıştırabilmişlerdir. Seviyelerin de yatışkın hale gelmesi için riflaks haznesi ve taban seviyeleri kontrol edilerek yatışknlıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu işlem sırasında, yatışkın hal tasarımında tanımlanan ya da elde edilen bazı değerler değışmiştir. Örneğin besleme debileri sırasıyla 24,75, 5,5 ve 8,25 kmol/saat iken yatışknlıştırma işleminden sonra 24,74, 5,47 ve 8,19 kmol/saat olmuştur. Şekil 3.2’de verilen değerler sistemin bu işlem sonunda elde edilen değerleridir.

İki reaktif kolonun, toplam raf sayılarının, reaktif raf sayılarının ve her bir rafın sıvı yüksekliğinin dolayısıyla kolon yüksekliklerinin eşit olduğu, RDC-DRS’nin kolon çapının RDC-SRS’den daha küçük olduğu göz önünde bulundurulduğunda RDC-DRS’nin yatırım maliyetinin RDC-SRS’nin yatırım maliyetinden daha düşük olduğu söylenebilir. Aynı zamanda reboyer ısı yükleri karşılaştırıldığında RDC-DRS’de RDC-SRS’ye göre %20,33’lük bir azalma söz konusu olduğundan RDC-DRS’nin işletme maliyeti de daha düşüktür. Sonuç olarak, yatırım ve işletme maliyetlerinden oluşan toplam yıllık maliyete bakıldığında Yu ve diğ. (2014)’nin de değindiğı gibi RDC-DRS ekonomik olarak daha avantajlıdır.

3.2 Kontrol Yapıları

RDC-SRS’de yedi, RDC-DRS’de sekiz adet kontrol vanası bulunmaktadır. Her iki kolonda da bu vanalardan dört tanesi basınç, üretim hızı, riflaks haznesi seviyesi ve kolon taban seviyesi kontrolleri için kullanılmaktadır. Kolon basınçları, kondenser ısı yükü ayarlanarak kontrol edilmiştir. Riflaks haznesi seviyesi ve kolon taban seviyesi kontrolleri için sırasıyla baş ürün ve taban ürün debileri manipüle edilmiştir. Ayrıca her iki kolonda, tüm kontrol yapıları için, riflaks oranı sabitlenmiştir.

Kalan vanalar, sisteme bozanetken uygulandığında, ürün saflıklarının kabul edilebilir değer aralıklarında olması için kullanılır. RDC-SRS’de iki vana, seçilen iki rafın sıcaklıklarının kontrolü için; RDC-DRS’de üç vana, seçilen iki rafın sıcaklıklarını kontrol etmek ve beslemeler arası bir oran kontrolü koymak için kullanılır.

Seviye kontrolleri P tipi, diğer kontrol ediciler PI tipidir. Tüm sıcaklık kontrol çevrimlerine 60 saniyelik zaman gecikmesi eklenmiştir.

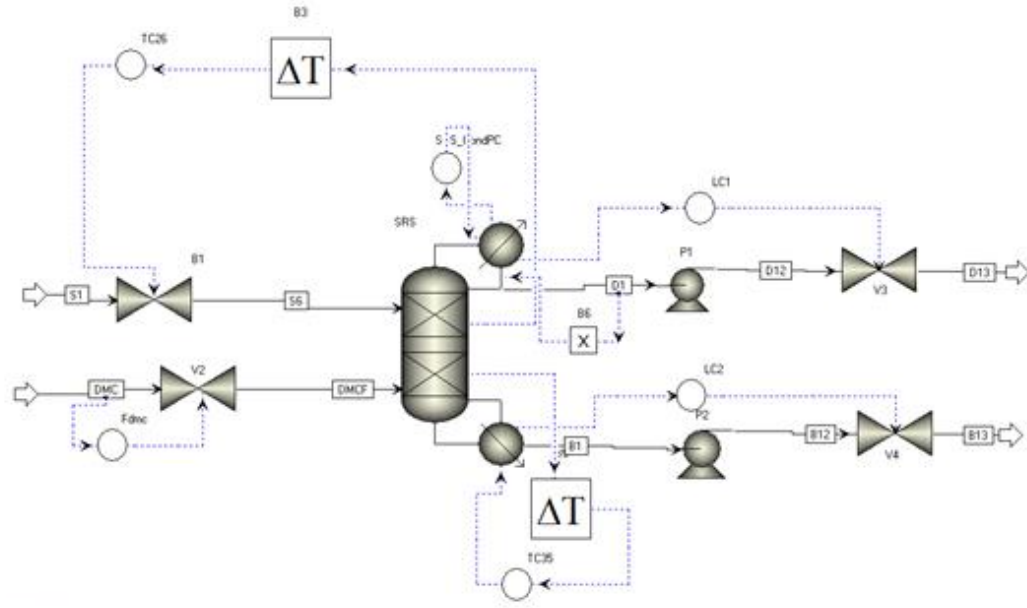
Sıcaklık kontrolü için kullanılan rafların seçimi yatışkın hal duyarlılık analizi ile yapılmıştır. Duyarlılık analizi, temelde girdideki değişimlerin çıktıyı nasıl etkilediğiyle ilgilenir. Manipüle edilen değişkenlere yeterli küçüklükte değişim verilir, bu değişimlere karşı her rafın kazancı bulunur. Kazancın en büyük olduğu raf, girdideki değişime en duyarlı raftır. Girdiye değişim verilmeden önce seviye ve basınç kontrol çevrimleri eklenmelidir (Moore, 1992).

Tüm kontrol yapıları iki farklı sıcaklığa dayalı dolaylı kontrol yapılarıdır. Her kontrol yapısı önce RDC-SRS için kurulmuş, besleme akımları arasına oran kontrolü ekleyerek RDC-DRS için modifiye edilmiştir. Her kontrol yapısının, sıcaklıkların besleme akımı debileri yerine besleme akımları arasındaki oranların manipüle edilerek kontrol edildiği alternatifleri kurulmuştur. Besleme akımı oranının sıcaklıkla değişmesinin, beslemelerin safsızlık içerdiği durumlarda reaktanların kolona gerekli dönüşümü gerçekleştirebilecek oranlarda beslenmesini sağlayacağı düşünülmektedir

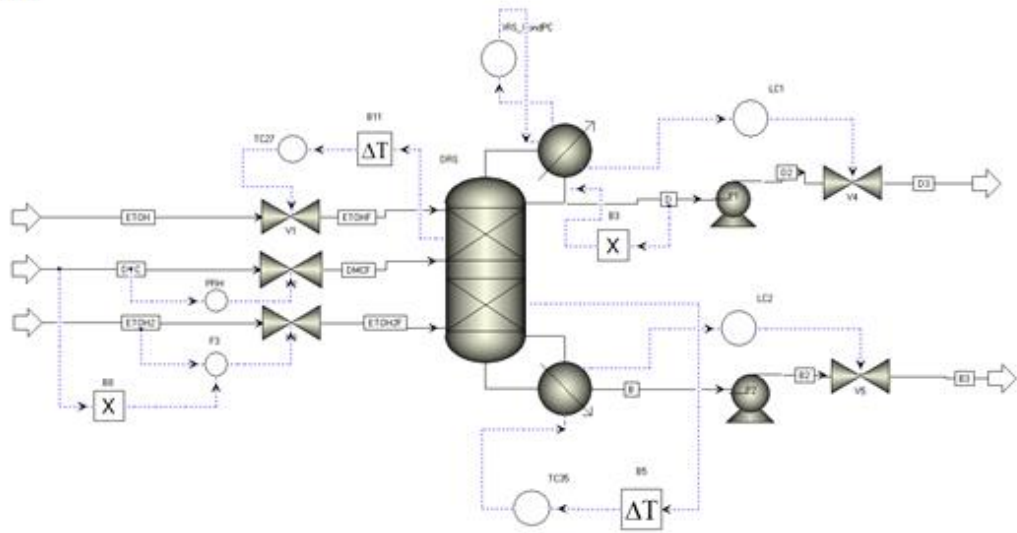
3.2.1 CS1

İlk kontrol yapısında, DMC besleme debisi akış kontrollüdür ve üretim hızını belirlemek için kullanılmaktadır. Sıcaklık kontrolü için reboyer ısı yükü ve ETOH debisi ya da reboyer ısı yükü ve ETOH/DMC debi oranı ayarlanmaktadır. Raf sıcaklıklarından birinin besleme akımı debilerinin oranı ayarlanarak kontrol edildiği kontrol yapısı CS1-R olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da her iki kolon için, sırasıyla CS1 ve CS1-R kontrol yapılarının şematik gösterimi verilmiştir.

(A)

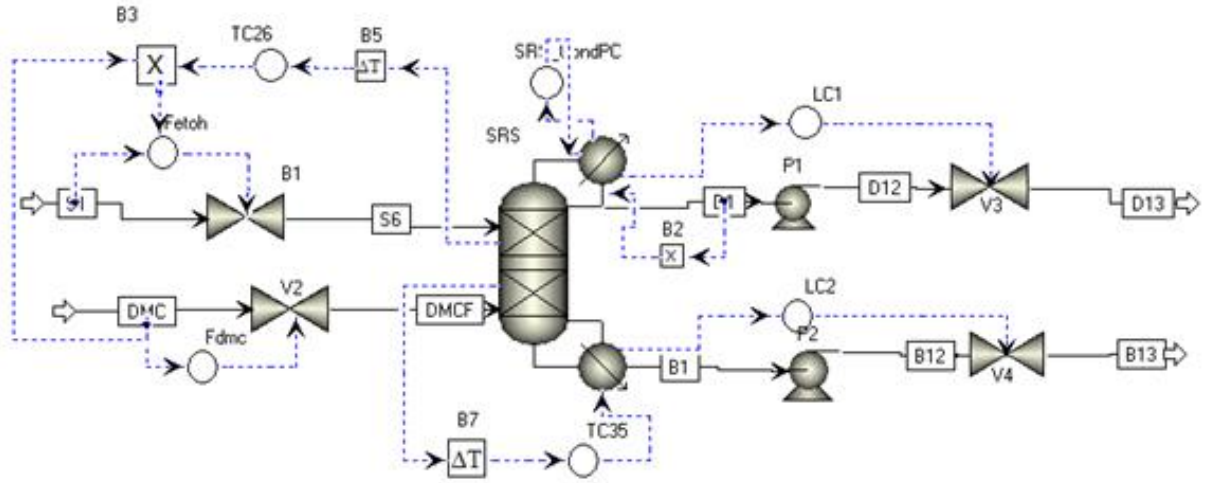


(B)

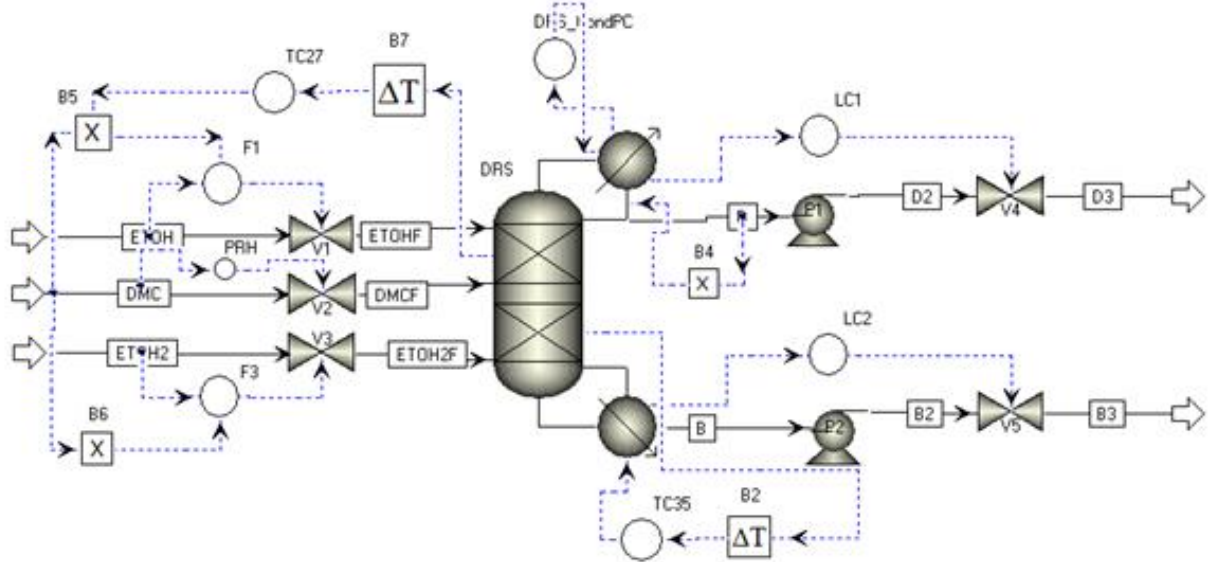


Şekil 3.5 : Kontrol yapıları: (A) CS1_{SRS}, (B) CS1_{DRS}.

(A)



(B)

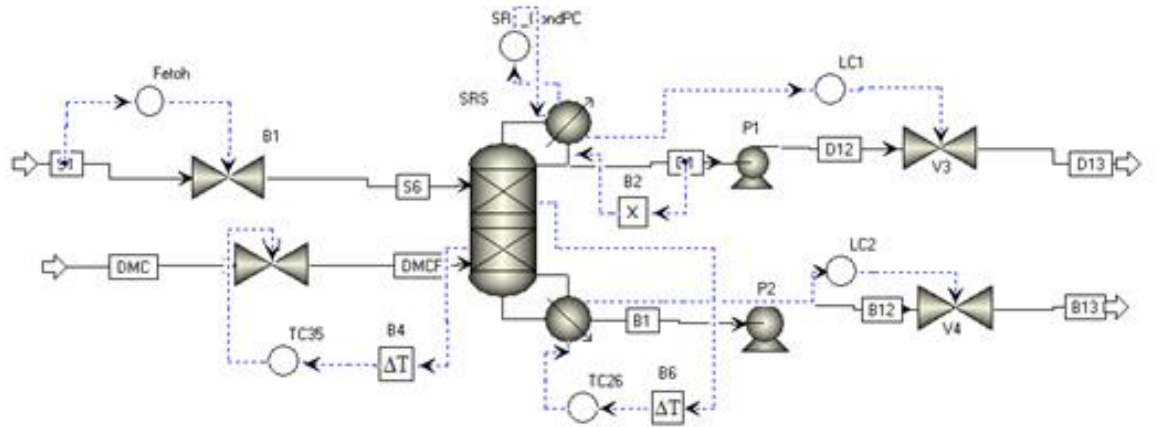


Şekil 3.6 : Kontrol yapıları: (A) CS1-R_{SRS}, (B) CS1-R_{DRS}.

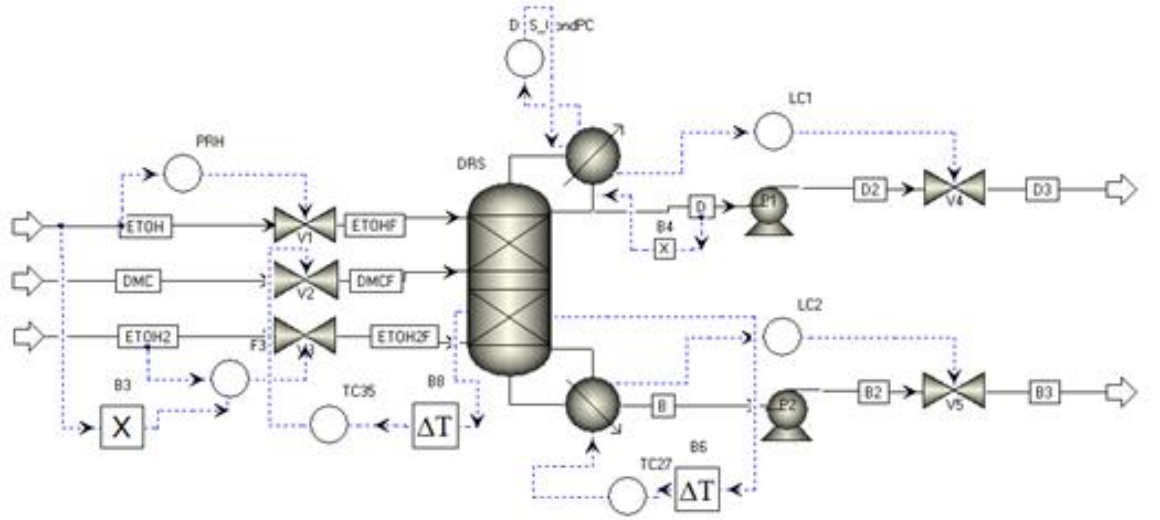
3.2.2 CS2

İkinci kontrol yapısında, üretim hızını belirlemek için RDC-SRS’de ETOH; RDC-DRS’de ETOH1 besleme akımı debileri kullanılmaktadır. Sıcaklık kontrolü için reboyer ısı yükü ve DMC besleme akımı debisinin ayarlandığı durum CS2; reboyer ısı yükü ve DMC/ETOH debi oranı ayarlandığı durum CS2-R olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.7 ve 3.8’de CS2’nin tüm konfigürasyonları verilmiştir.

(A)

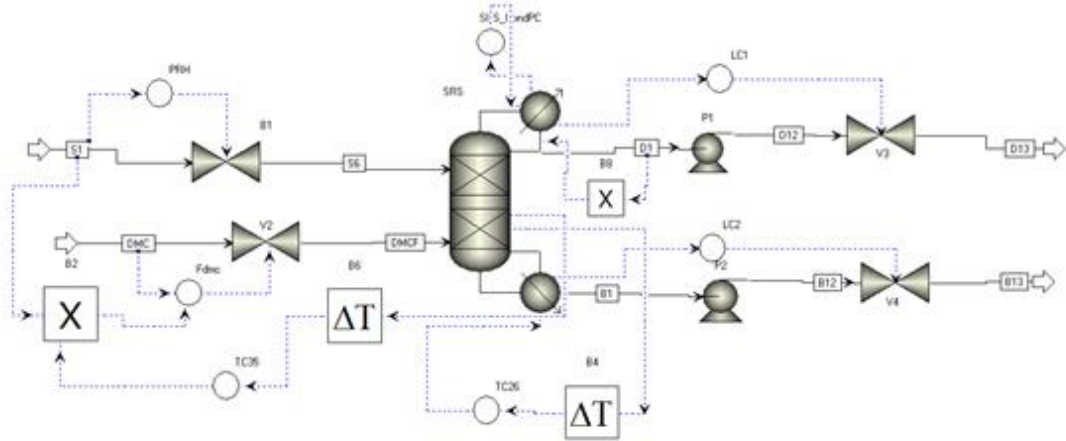


(B)

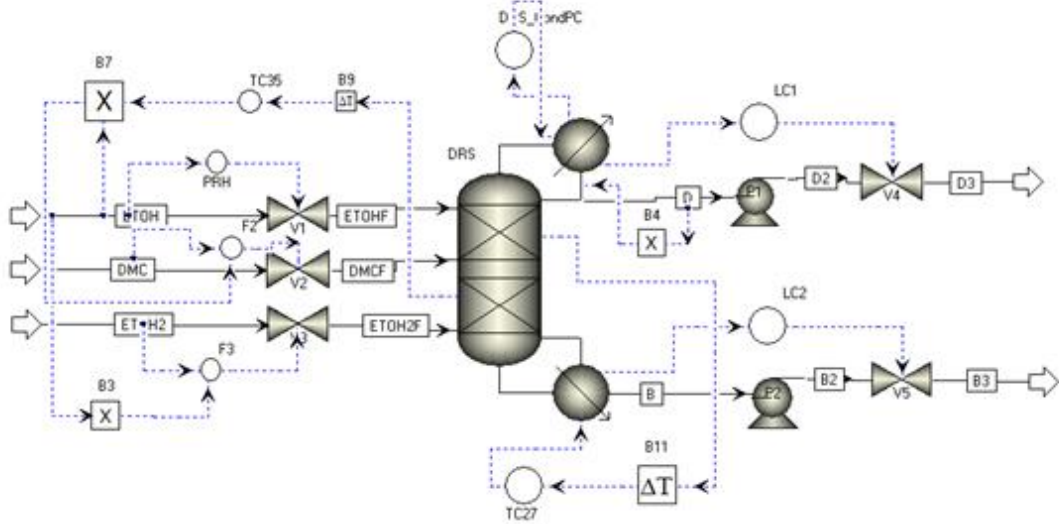


Şekil 3.7 : Kontrol yapıları: (A) $CS2_{SRS}$, (B) $CS2_{DRS}$.

(A)



(B)

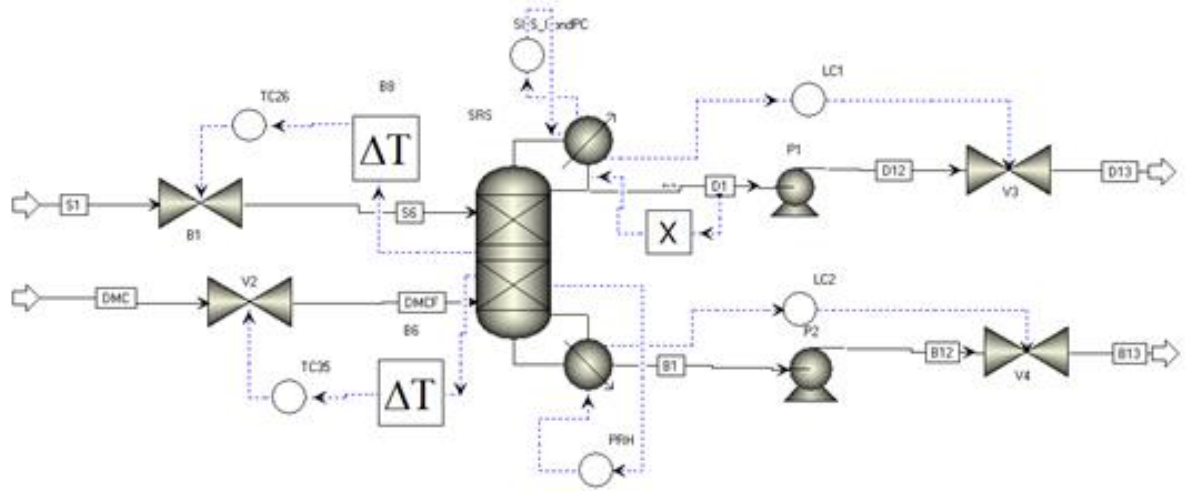


Şekil 3.8 : Kontrol yapıları: (A) CS2-R_{SRS}, (B) CS2-R_{DRS}.

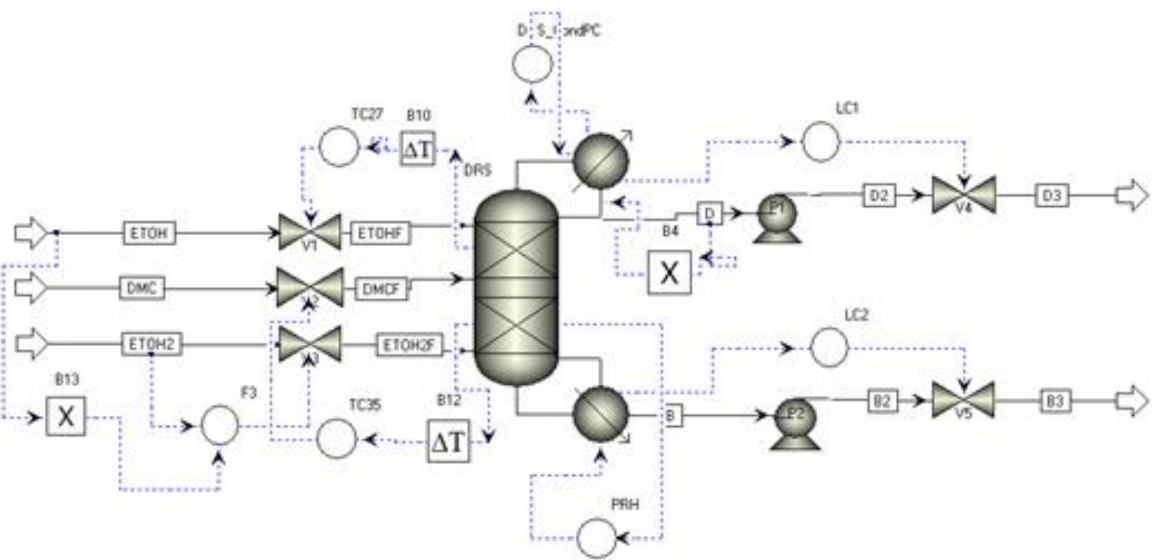
3.2.3 CS3

Şematik gösterimleri, Şekil 3.9 ve 3.10’da verilen son kontrol yapısında, reboyer ısı girdisi akış kontrollüdür ve üretim hızını kontrol etmek için, besleme akımı debileri yerine kullanılmaktadır. CS3’de iki farklı raf sıcaklığı, besleme akımı debileri ayarlanarak kontrol edilirken CS3-R’de sıcaklıklardan biri besleme debisi, diğeri besleme debileri oranı ayarlanarak kontrol edilmektedir.

(A)

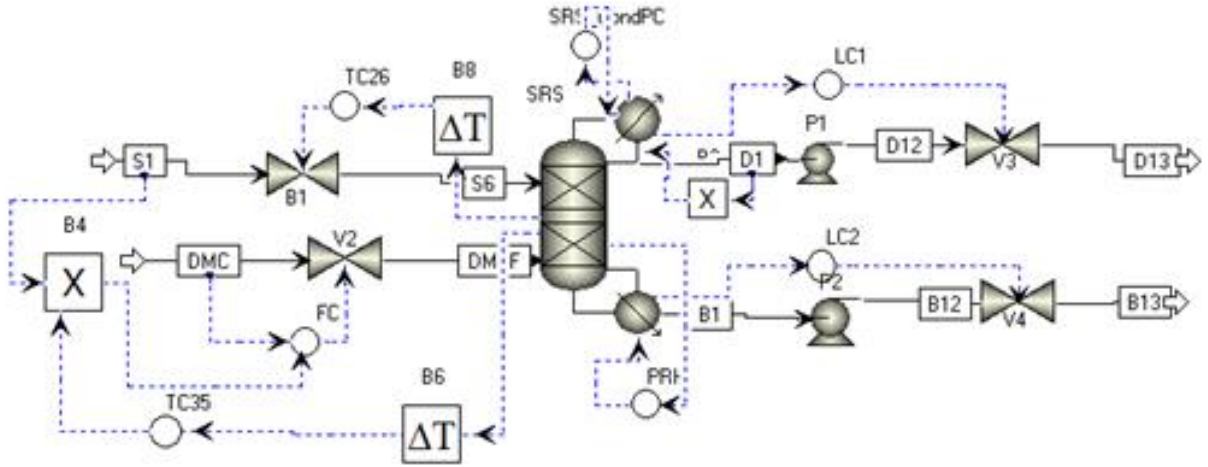


(B)

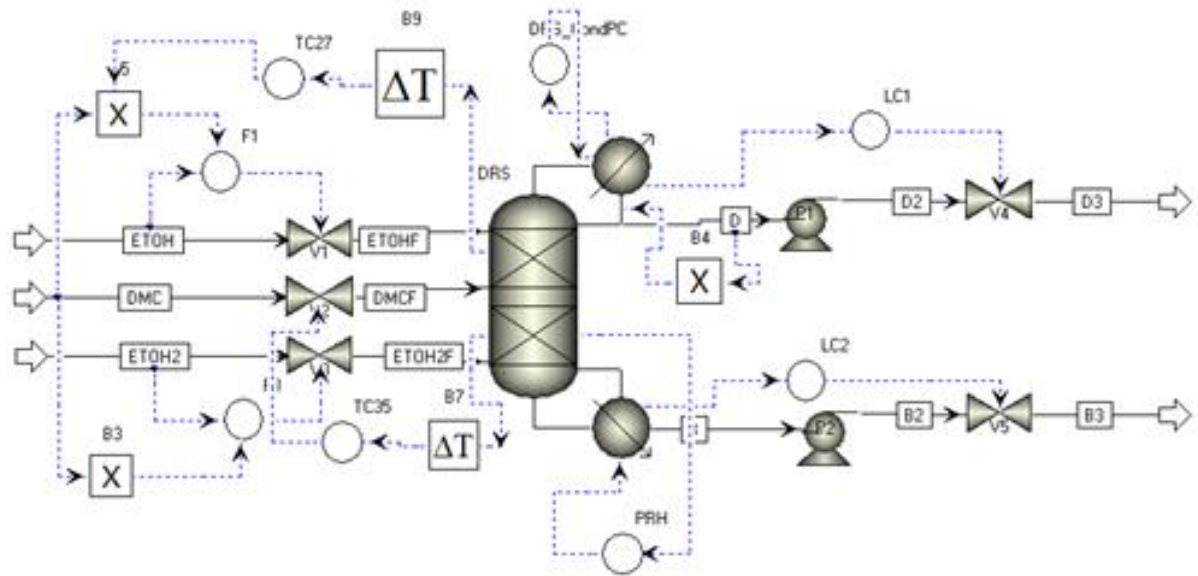


Şekil 3.9 : Kontrol yapıları: (A) $CS3_{SRS}$, (B) $CS3_{DRS}$.

(A)



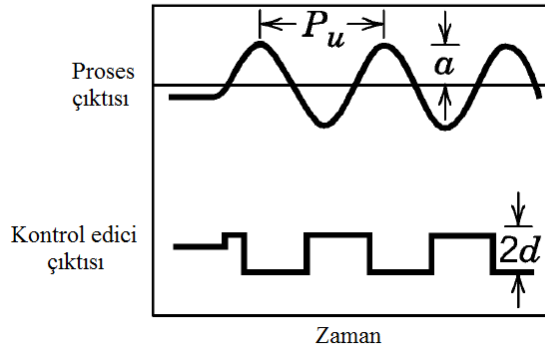
(B)



Şekil 3.10 : Kontrol yapıları: (A) CS3-R_{SRS}, (B) CS3-R_{DRS}.

3.3 Kontrol Edicilerin Ayarlanması

Äström ve Hägglund (1984), Ziegler ve Nichols (1942)'ün deneysel olarak nihai kazanç ve nihai periyodun tespit edileceği sürekli çevrim metoduna bir alternatif geliştirmişlerdir; “otomatik ayar değişimi (ATV)” yöntemi. Bu test esnasında geri beslemeli kontrol edici, bir süreliğine genliği tanımlanmış bir aç-kapa kontrol edici gibi davranır. Kontrol edilen proses değişkeni, tanımlanan kontrol edici çıktısının genliğine göre, aç-kapa kontrolün karakteri olan sürekli salınım sergiler. Nihai kazanç (K_U) ve nihai periyot (P_U), Şekil 3.11’de gösterilen proses çıktısı ve kontrol edici çıktıları ve Eşitlik 3.9 kullanılarak hesaplanır (Seborg ve diğ, 1990).



Şekil 3.11 : ATV yöntemi ile otomatik ayarlama.

$$K_U = \frac{4d}{\pi a} \quad (3.9)$$

Bu çalışmada, raf sıcaklıklarının kontrolü için kullanılan PI tipi kontrol edicilere ait K_U ve P_U bu yöntem kullanılarak bulunmuş, kontrol edici kazancı (K_C) ve integral zaman sabiti (τ_I) parametreleri Tyreus-Luyben ayar değişkenleri kullanılarak hesaplanmıştır (Tyreus ve Luyben, 1992).

$$K_C = K_U/3,2 \quad (3.10)$$

$$\tau_I = 2,2 * P_U \quad (3.11)$$

Bazı sıcaklık çevrimlerinde osilasyonların azaltılması için “ayar bozma metodu” (detuning) uygulanmıştır. Ayar bozma metoduyla, Eşitlik 3.12 ve 3.13’de gösterildiği gibi bir ayar bozma faktörü (f) kullanılarak kazançlar azaltılıp, integral zamanlar artırılarak kontrol edici ayarlarının daha tutucu olması sağlanır. f değeri 2 ile 5 arasında seçilmelidir. Daha büyük f değerleri sistemi daha kararlı yaparken cevapların daha yavaş olmasına neden olmaktadır (Luyben, 1986).

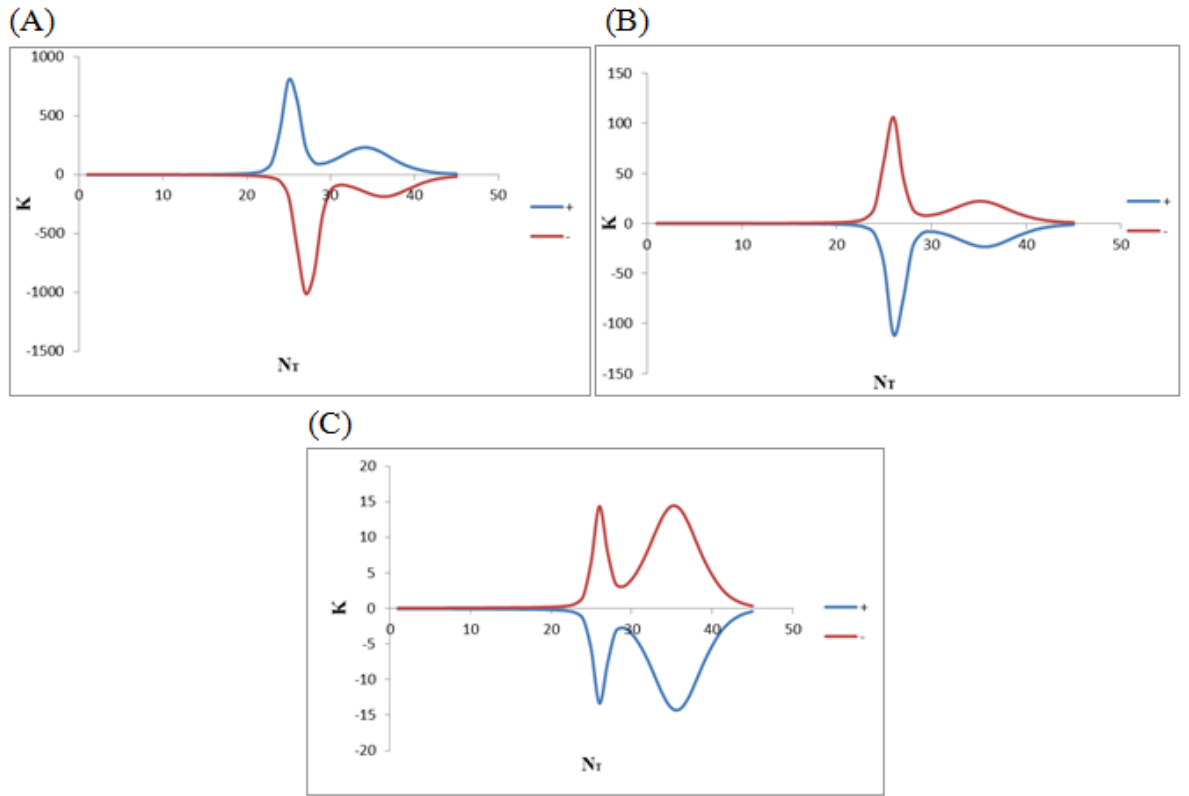
$$K_C = \frac{K_U}{3,2*f} \quad (3.12)$$

$$\tau_I = 2,2 * P_U * f \quad (3.13)$$



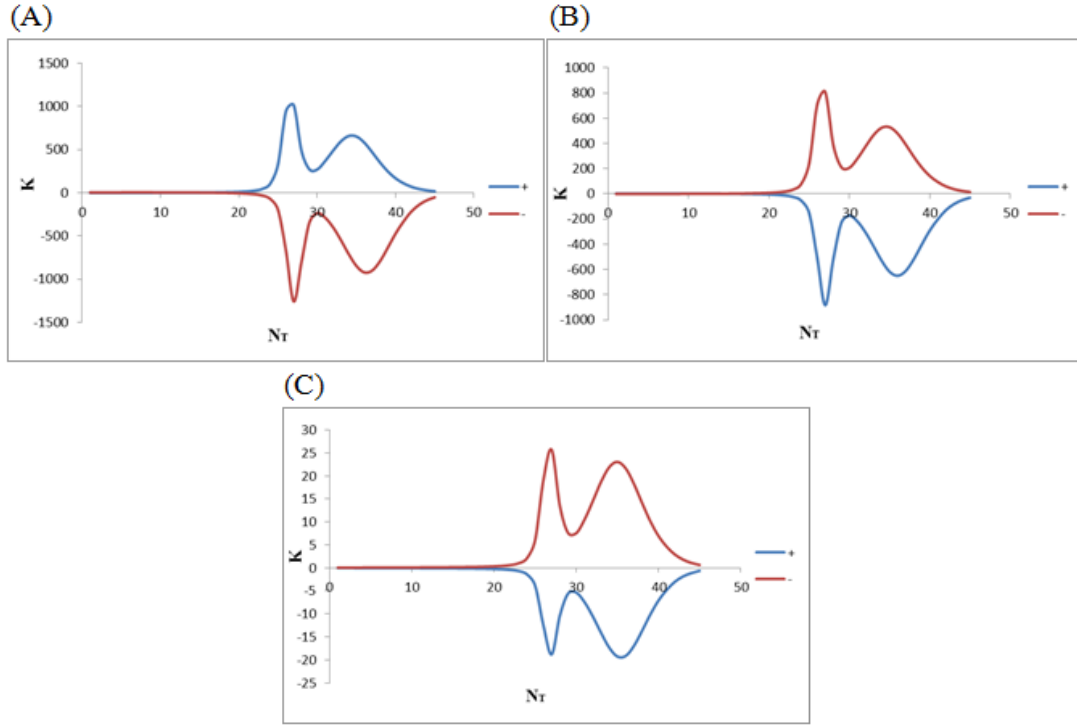
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sıcaklığı kontrol edilecek rafların seçilmesi duyarlılık analizi ile yapılmıştır. RDC-SRS için Şekil 4.1’de verilen kazançlar, reboylar ısıl yükünde %0,0005’lik, ETOH ve DMC besleme akımı debilerinde %0,001’lik pozitif ve negatif değişimler sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 4.1 : RDC-SRS duyarlılık analizi sonuçları: (A)K_{QR}, (B)K_{ETOH}, (C)K_{DMC}.

RDC-DRS için Şekil 4.2’de verilen kazançlar ise, reboylar ısıl yükünün ve ETOH1 besleme akımı debisinin %0,0001, DMC besleme akımı debisinin %0,001 pozitif ve negatif değişimleri sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 4.2 : RDC-DRS için duyarlılık analizi sonuçları: (A) K_{QR} , (B) K_{ETOH1} , (C) K_{DMC} .

Besleme debisi ya da reboylar ısı yükü ile değil de besleme debileri oranı ayarlanarak kontrol edilen raf sıcaklıklarının seçimi için de besleme akımı debilerindeki değişikliklere karşı verilen sonuçlar kullanılmıştır. Duyarlılık analizi sonuçlarına bakıldığında RDC_SRS ve RDC-DRS için üç farklı girdiye karşı da aynı rafların sıcaklıklarının hassas olduğu görülür. Yani tüm girdilere karşı RDC-SRS’de 26. ve 35. rafların sıcaklıkları en büyük kazanç değerini verirken, RDC-DRS’de 27. ve 35. raflar en büyük kazanç değerini veren raflardır. Duyarlılık analizi sonuçları yatışkın hal sıcaklık profilleriyle uyumludur. Sıcaklığı kontrol edilecek raflar, yatışkın hal sıcaklık profillerinde en fazla değişim gösteren raflardır.

Raf seçimleri yapıldıktan sonra tüm sıcaklık kontrol edicilerine ATV testi uygulanarak nihai kazanç ve nihai periyot değerleri bulunmuştur. Tyreus-Luyben ayar yöntemi kullanılarak her bir kontrol edici için hesaplanan K_C ve τ_I değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kontrol edici parametreleri.

Kontrol Yapısı	Çevrim	K_U	$P_U(\text{dakika})$	K_C	$\tau_I(\text{dakika})$
CS1_{SRS}	$F_{\text{ETOH}}-T_{26}$	6,67	8,40	2,09	18,48
	Q_R-T_{35}	3,63	3,06	1,13	6,73
CS1-R_{SRS}	$F_{\text{ETOH}/\text{DMC}}-T_{26}$	5,21	11,58	1,63	25,48
	Q_R-T_{35}	3,63	3,06	1,13	6,73
CS1_{DRS}	$F_{\text{ETOH1}}-T_{27}$	6,97	9,78	2,18	21,52
	Q_R-T_{35}	10,94	3,54	3,42	7,79
CS1-R_{DRS}	$F_{\text{ETOH1}/\text{DMC}}-T_{27}$	7,70	10,86	2,41	23,89
	Q_R-T_{35}	10,94	3,54	3,42	7,79
CS2_{SRS}	Q_R-T_{26}	1,34	4,80	0,42	10,56
	$F_{\text{DMC}}-T_{35}$	107,26	5,34	33,52	11,75
CS2-R_{SRS}	Q_R-T_{26}	1,34	4,80	0,42	10,56
	$F_{\text{DMC}/\text{ETOH}}-T_{35}$	94,94	6,72	29,67	14,78
CS2_{DRS}	Q_R-T_{27}	4,87	5,70	1,52	12,54
	$F_{\text{DMC}}-T_{35}$	140,45	7,98	43,89	17,56
CS2-R_{DRS}	Q_R-T_{27}	4,87	5,70	1,52	12,54
	$F_{\text{DMC}/\text{ETOH1}}-T_{35}$	230,97	6,84	72,18	15,05
CS3_{SRS}	$F_{\text{ETOH}}-T_{26}$	6,67	8,40	2,09	18,48
	$F_{\text{DMC}}-T_{35}$	107,26	5,34	33,52	11,75
CS3-R_{SRS}	$F_{\text{ETOH}/\text{DMC}}-T_{26}$	5,21	11,58	1,63	25,48
	$F_{\text{DMC}}-T_{35}$	107,26	5,34	33,52	11,75
CS3_{DRS}	$F_{\text{ETOH1}}-T_{27}$	6,97	9,78	2,18	21,52
	$F_{\text{DMC}}-T_{35}$	140,45	7,98	43,89	17,56
CS3-R_{DRS}	$F_{\text{DMC}/\text{ETOH1}}-T_{27}$	67,26	9,30	21,02	20,46
	$F_{\text{DMC}}-T_{35}$	140,45	7,98	43,89	17,56

Seviye ve akış kontrol edicilerinin ayarları Luyben (2006) tarafından önerilen değerlerle yapılmıştır. Seviye kontrol edicileri P tipidir ve $K_C=2$ olarak tanımlanmıştır. PI tipi akış kontrol edicileri için ise $K_C=0,5$ ve $\tau_I=0,3$ dakika olarak tanımlanmıştır.

RDC-SRS ve RDC-DRS sistemleri için kurulan kontrol yapılarının dinamik davranışlarını inceleyebilmek için üretim hızına $\pm\%20$, reaktan saflıklarına da $\%10$ oranında bozan etkenler verilmiştir. Bozan etkenlere karşı verilen cevaplar ürün saflıkları, seçilen rafların sıcaklıkları ve sıcaklık kontrolleri için ayarlanan değişkenler üzerinden değerlendirilmiştir. Ürün saflıkları değerlendirilirken DEC bileşiminin $\%99$ 'un altına düşmeden yatışkın halden mümkün olduğunca uzaklaşmaması istenmektedir. ETOH bileşiminin de makul değerler içinde değişmesi istenmekle birlikte, baş ürünün karışım olması dolayısıyla katı limitler tanımlanmamıştır.

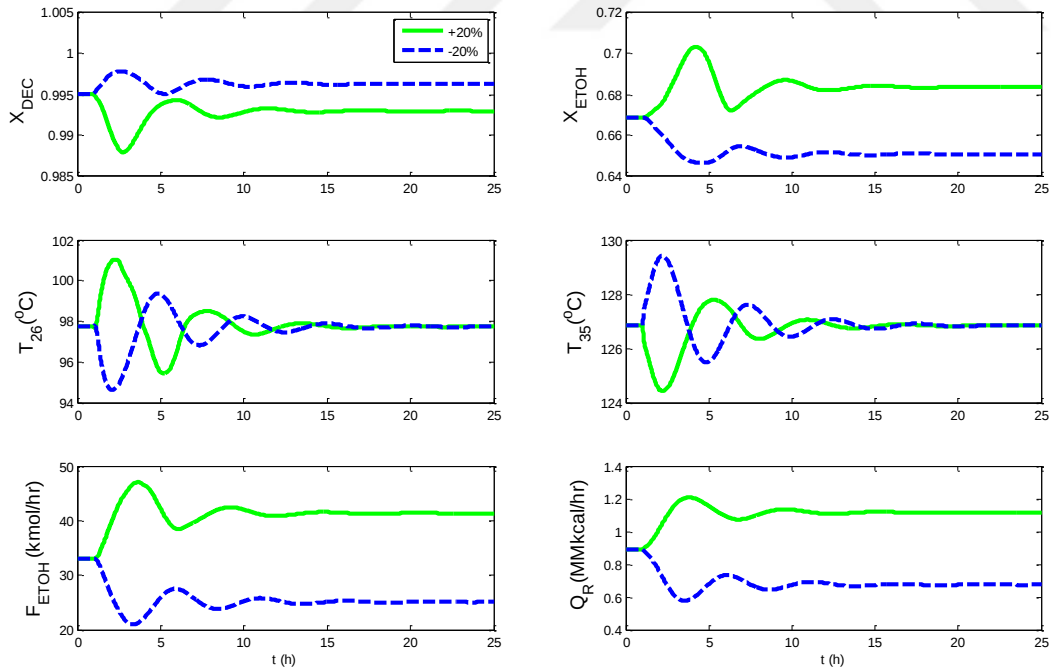
Kontrol yapılarının bozan etkenlere karşı verdikleri cevaplar gürbüzlük ve performans açısından değerlendirilirken ürün bileşimlerinin nihai değerlerinin yanı sıra geçiş davranışları ve gösterdikleri salınımların büyüklüğü de önemli olduğundan, her kontrol yapısının tüm bozan etkenlere karşı verdiği cevapların zamana bağlı mutlak hatalarının integrali (ITAE) hesaplanmıştır.

ITAE değerlerinin hesaplanması için örnekleme zamanı 0,01 saat alınarak Eşitlik 4.1’de verilen integralin yaklaşımı yapılmıştır.

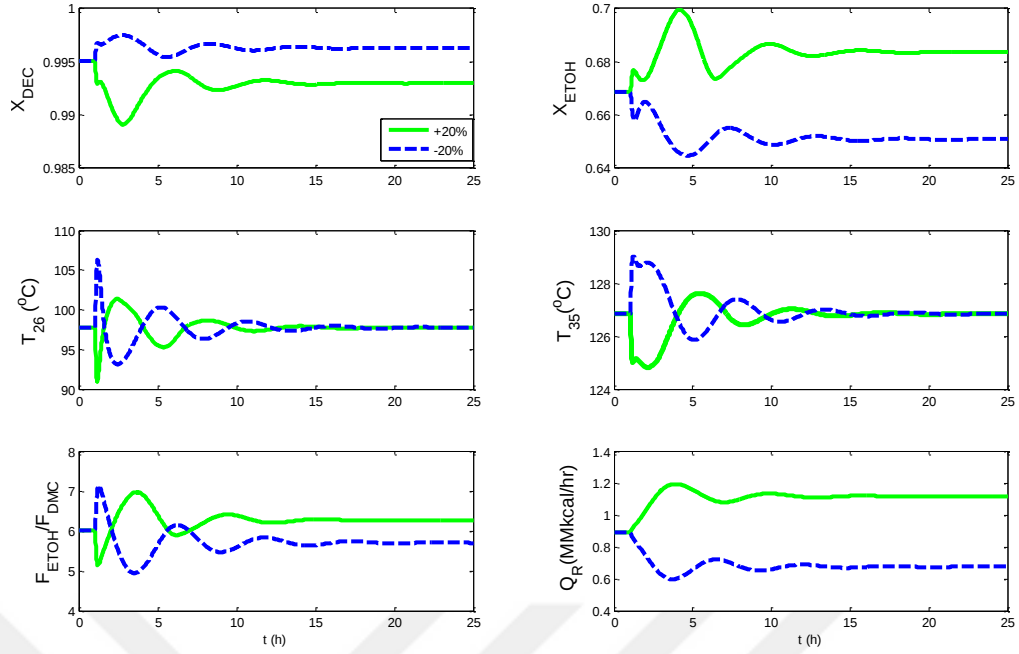
$$IAE = \int_0^{10} t|e(t)|dt \quad (4.1)$$

4.1 CS1’in Dinamik Davranışları

CS1_{SRS} ve CS1-R_{SRS} kontrol yapılarının üretim hızındaki +%20’lik değişim sonucunda riflaks haznesi seviye kontrolü için manipüle edilen baş ürün vanası %100 açılmaktadır. Sistemin cevabının daha az agresif olması için seviye kontrol edicisinin öngörülen K_c değeri değiştirilip 1 olarak tanımlanmıştır. Yeni kazanç değerli kontrol edici kullanıldığında $\pm\%20$ ’lik üretim hızı değişimine karşı sistemin verdiği cevaplar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te görüldüğü gibidir.



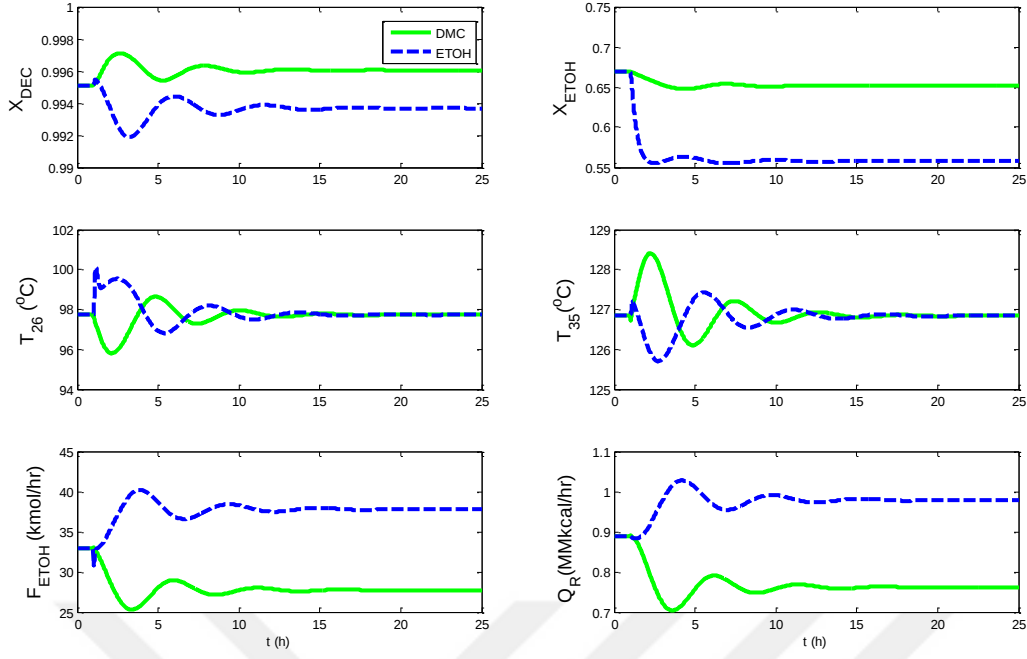
Şekil 4.3 : CS1_{SRS}’in üretim hızındaki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.



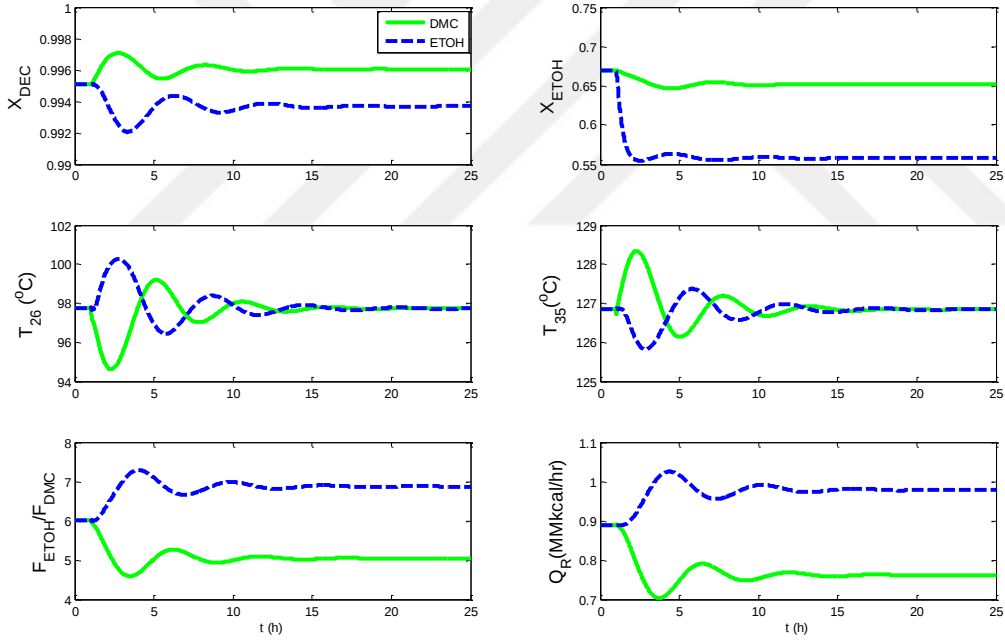
Şekil 4.4 : CS1-R_{SRS}'nin üretim hızındaki $\pm 20\%$ 'lik değişime cevabı.

Sistemin yatışkın hale ulaşması iki kontrol yapısı için de yaklaşık onbeş saat sürmüştür. İki kontrol yapısının cevapları birbirine çok yakındır. DEC ürün saflığı iki kontrol yapısında da $+20\%$ ve -20% değişim durumlarında sırası ile $\sim 0,2$ ve $\sim 0,1$ değişim göstererek yeni yatışkın hal değerlerine oturmuştur. Baş üründeki ETOH bileşimi ise üretim hızı 20% arttığında ve 20% azaldığında sırasıyla $0,68$ ve $0,65$ 'e oturmuştur. Sıcaklıklar geçiş zamanında uzun süren azalan salınımlar yaparak eski yatışkın değerlerini alırken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

RDC-SRS sistemine saf reaktan yerine 10% safsızlık içeren karışımların (ETOH beslemesinin 10% DMC içerdiği ve DMC beslemesinin 10% ETOH içerdiği karışımlar) beslenmesi durumunda CS1_{SRS} ve CS1-R_{SRS}'nin verdiği cevaplar Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görüldüğü gibidir.



Şekil 4.5 : CS1_{SRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

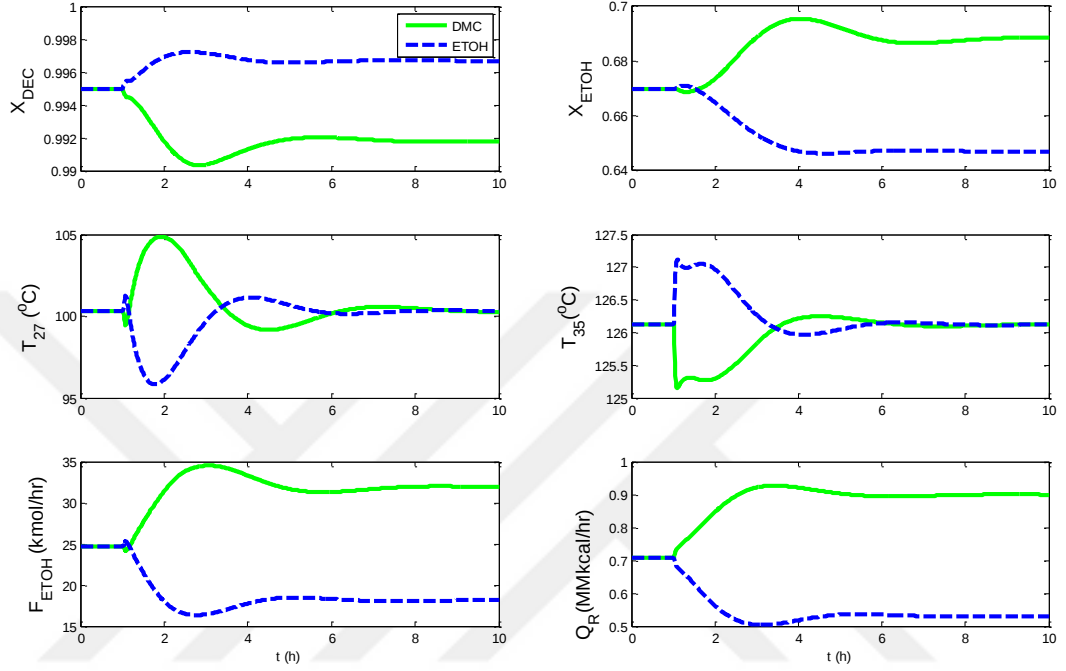


Şekil 4.6 : CS1-R_{SRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

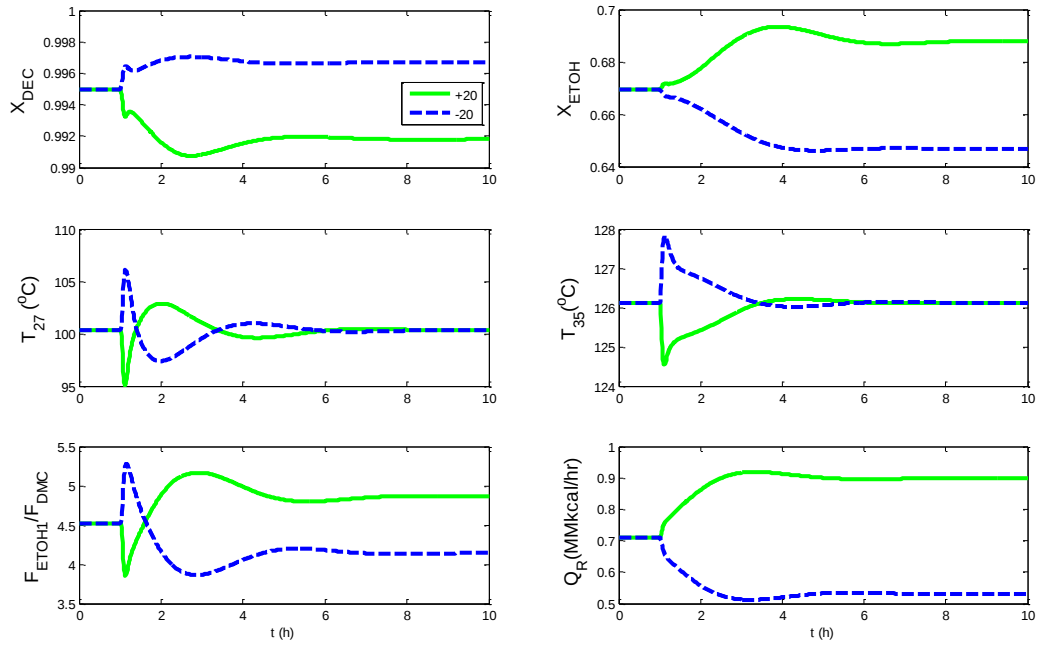
İki kontrol yapısının bu bozan etkene verdiği cevaplar da birbirine çok yakındır. DMC beslemesinin %10 ETOH içermesi ve ETOH beslemesinin %10 DMC içermesi durumlarında salınımların sönümlenmesi, sistemin yatışkın hale ulaşması iki kontrol yapısı için de yaklaşık onbeş saat sürmüştür. Taban ürünündeki DEC bileşimi, her iki kontrol yapısında da %0.15'ten az değişim göstererek yeni yatışkın hal değerine oturmuştur. Baş ürünündeki ETOH bileşimi, DMC beslemesi safsızlık içerdiğinde 0,65'e otururken, ETOH beslemesi DMC içerdiğinde dönüşüm gerçekleşmeden

DMC'nin baş ürünündeki bileşiminin artması sebebiyle 0,558'e oturmuştur. Sıcaklıklar eski yatışkın değerlerini alırken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS1_{DRS} ve CS1-R_{DRS} kontrol yapılarının DMC besleme miktarındaki $\pm\%20$ 'lik değişimine karşı verdiği cevaplar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



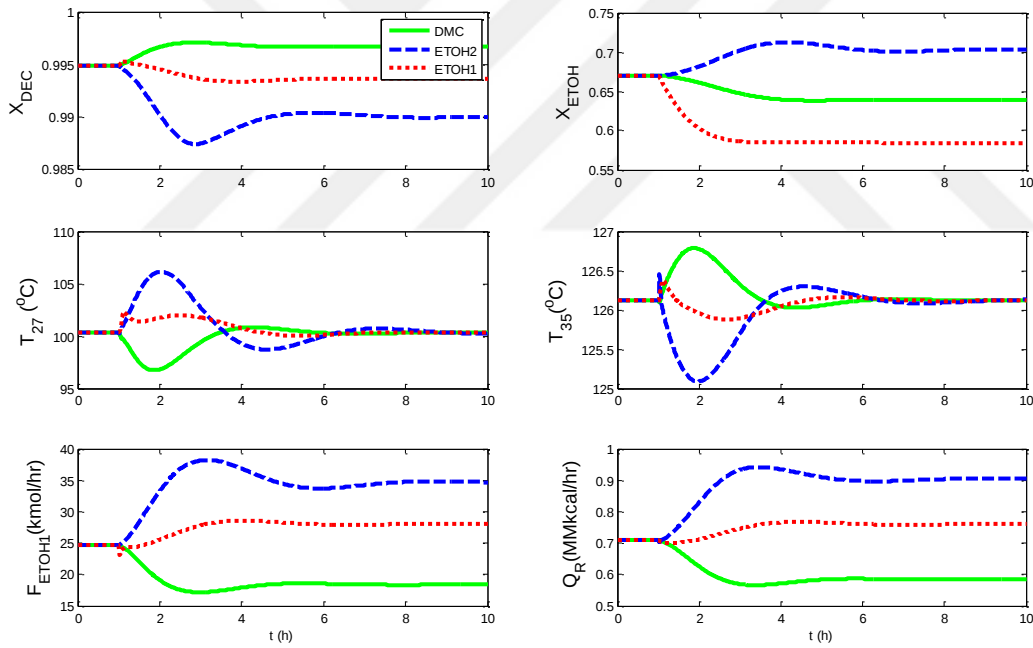
Şekil 4.7 : CS1_{DRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.



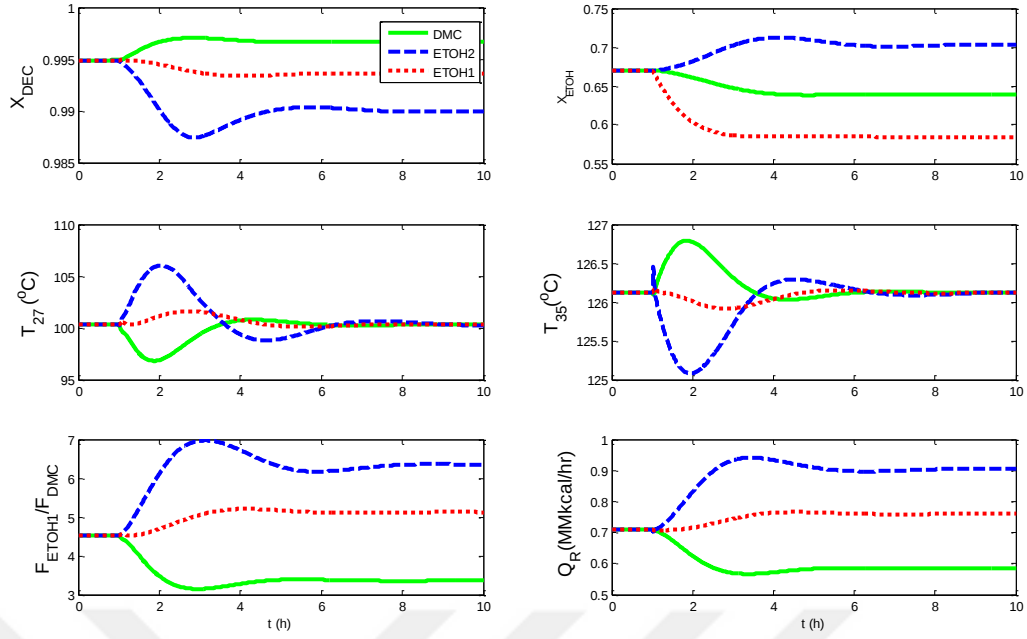
Şekil 4.8 : CS1-R_{DRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

CS1_{DRS} ve CS1-R_{DRS} kontrol yapılarının üretim hızındaki değişim karşısındaki cevapları CS1_{SRS} ve CS1-R_{SRS}'nin verdiği cevaplar kadar titreşimli değildir. RDC-DRS'nin yatışkın hale gelmesi her iki durumda da bozan etken verildikten sonra yedi saat sürmüştür. Taban ürünündeki DEC bileşimi, üretim hızındaki +%20 ve -%20'lik değişimler sonucunda her iki kontrol yapısında da sırasıyla ~%0,3 ve ~%0,1'lik sapmalarla yeni yatışkın değerlerine oturmuştur. Her iki kontrol yapısında, baş ürün ETOH bileşimi üretim hızının %20 artması ve azalması durumlarında 0,688 ve 0,647 değerlerine oturmuştur. Kontrol edilen rafların sıcaklıkları geçiş süresinde 27. rafta 5°C'lik, 35. rafta ise 2°C'den az sapmalar göstererek yedi saat sonunda eski yatışkın değerlerine otururken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS1_{DRS} ve CS1-R_{DRS} kontrol yapılarının saf reaktan beslemelerine %10'luk safsızlık verilmesi durumunda verdiği cevaplar Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9 : CS1_{DRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişime cevabı.

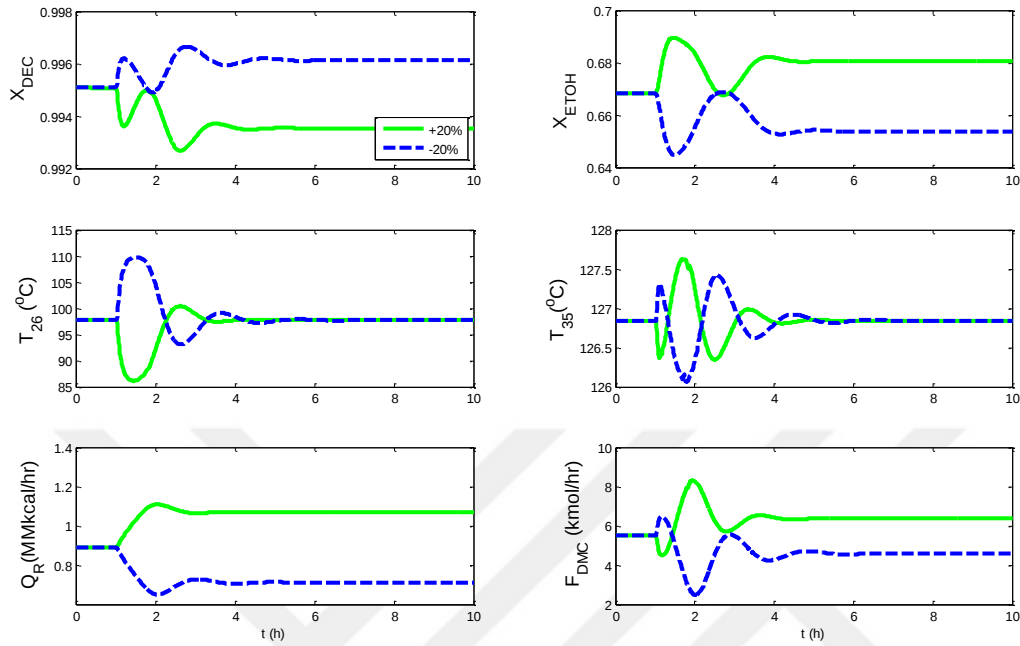


Şekil 4.10 : CS1-R_{DRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

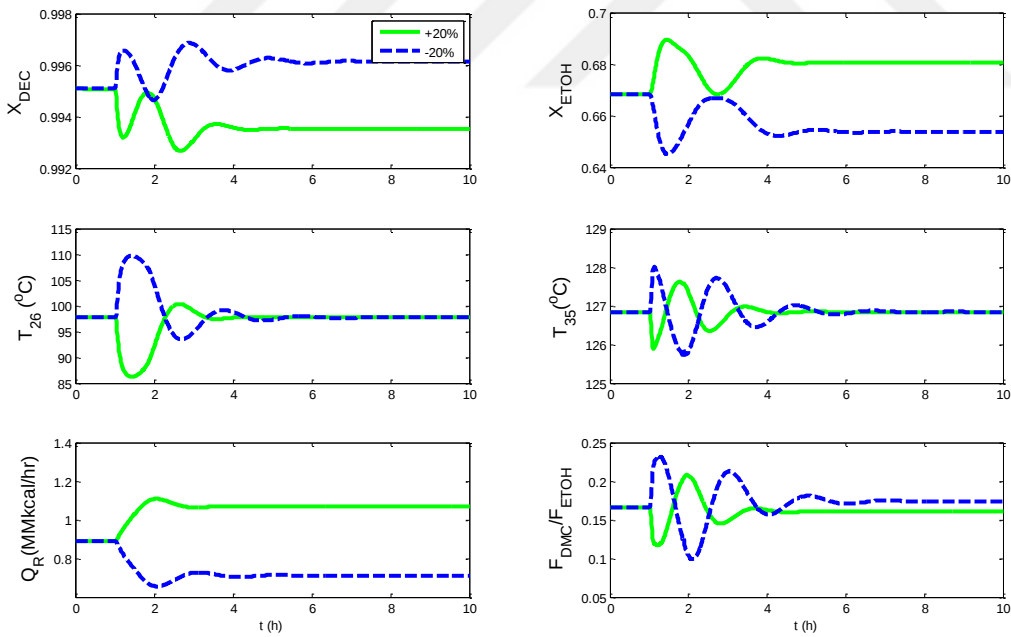
ETOH1, DMC ve ETOH2 beslemelerinin %10 safsızlık içermesi durumlarında CS1_{DRS} ve CS1-R_{DRS} kontrol yapılarının verdiği cevaplar birbirlerine çok yakındır. DMC beslemesinin %10 ETOH içermesi durumunda her iki kontrol yapısında da sistem altı saat sonunda yatışkın hale oturmuştur. ETOH1 ve ETOH2 beslemelerinin DMC içermesi durumlarında ise sistemin yatışkın hale gelmesi sekiz saat sürmüştür. İlk durumda taban üründeki DEC bileşimi yatışkın değerinden %0,18'lik bir sapma göstererek yeni bir değere ulaşmıştır. ETOH1 ve ETOH2 beslemelerinin safsızlık içermesi durumlarında ise DEC bileşimi sırası ile %0,13'lük ve %0,49'lük sapmalarla yeni yatışkın değerlerine oturmuştur. ETOH2 beslemesinin DMC içermesi durumunda iki bölgeli reaktif distilasyon tasarımı yapılırken üst reaktif bölgede 1. kademe reaksiyonunun, alt reaktif bölgede 2. kademe reaksiyonunun baskın olması öngörüsüne ters bir durum söz konusudur. Alt reaktif bölgeye de her iki rektan beslenmiş olduğundan bu bölgede 1. kademe reaksiyonunun gerçekleşme oranı artmakta, taban üründeki DEC bileşimi azalmaktadır. ETOH1 beslemesinin DMC içermesi, RDC-SRS'de olduğu gibi buradaki kontrol yapılarında da DMC'nin dönüşmeden baş ürüne karışmasına ve baş üründeki ETOH bileşiminin %58,5'e düşmesine neden olur. Bu süreçte sıcaklıklar geçiş aşamasında maksimum 5°C'lik aşmalar göstererek eski yatışkın hallerine dönerken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

4.2 CS2'nin Dinamik Davranışları

CS2_{SRS} ve CS2-R_{SRS} kontrol yapılarının ETOH beslemesindeki $\pm\%20$ 'lik değişime verdiği cevaplar Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : CS2_{SRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

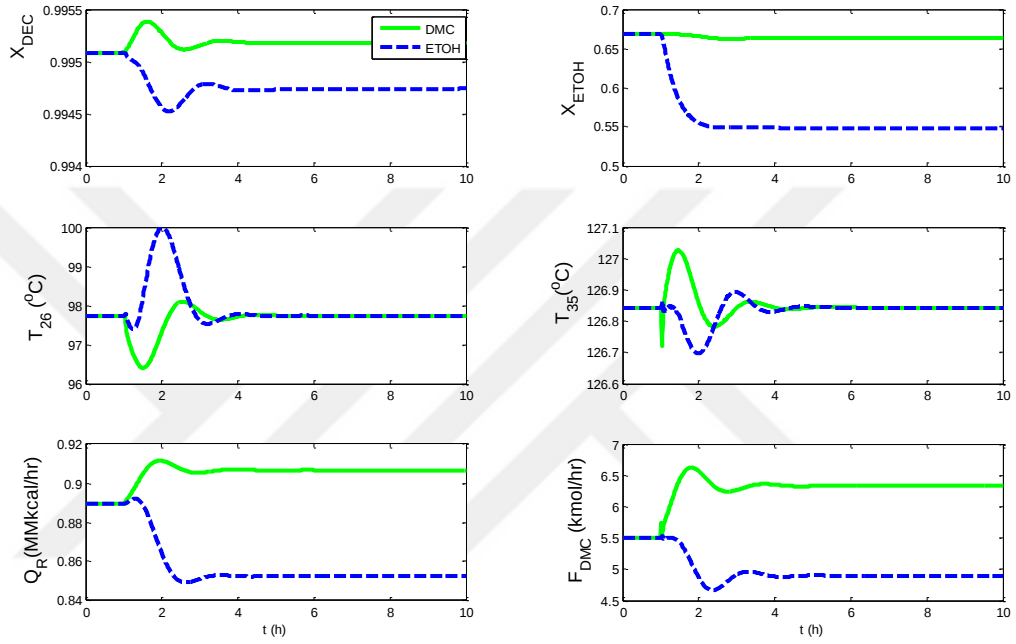


Şekil 4.12 : CS2-R_{SRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

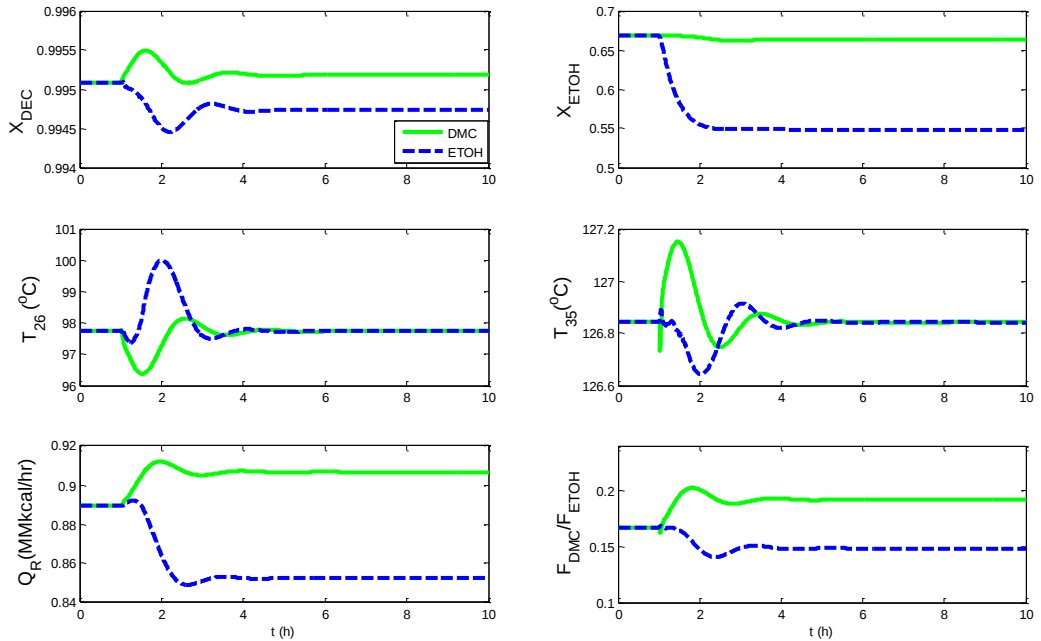
CS2_{SRS} ve CS2-R_{SRS} kontrol yapılarının uygulandığı durumlarda, üretim hızındaki değişim sonucunda sistemin yatışkın hale oturması sırası ile yaklaşık dört ve beş saat sürmüştür. Taban üründeki DEC bileşimi, üretim hızındaki $+\%20$ ve $-\%20$ 'lik değişimler sonucunda her iki kontrol yapısında da sırası ile $\sim\%0,15$ ve $\sim\%0,1$ 'lik

sapmalarla yeni yatışkın değerlerine oturmuştur. Baş ürün ETOH bileşimleri ise 0,68 ve 0,654 değerlerine ulaşmışlardır. Sıcaklıklar, 26. rafta $\sim 12^\circ\text{C}$ lık, 35. rafta ise $\sim 1^\circ\text{C}$ 'lik maksimum aşmalar göstererek eski yatışkın değerlerine otururken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

RDC-SRS sistemine saf reaktan yerine %10 safsızlık içeren karışımların beslenmesi durumlarına $\text{CS}_{2\text{SRS}}$ ve $\text{CS}_{2\text{-R}_{\text{SRS}}}$ 'nin verdiği cevaplar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görüldüğü gibidir



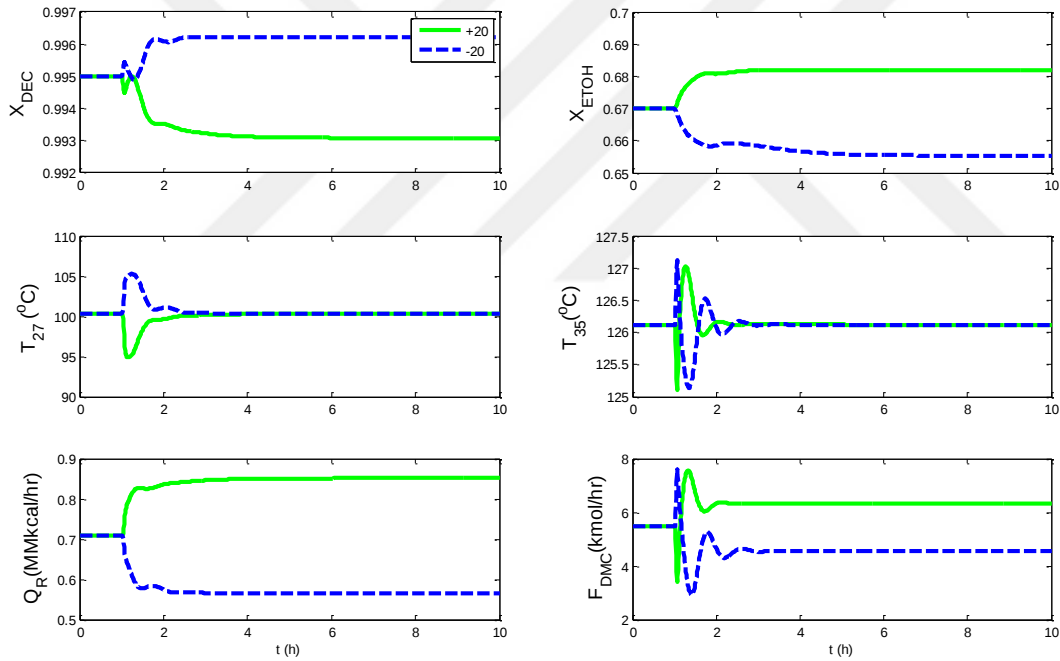
Şekil 4.13 : $\text{CS}_{2\text{SRS}}$ 'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.



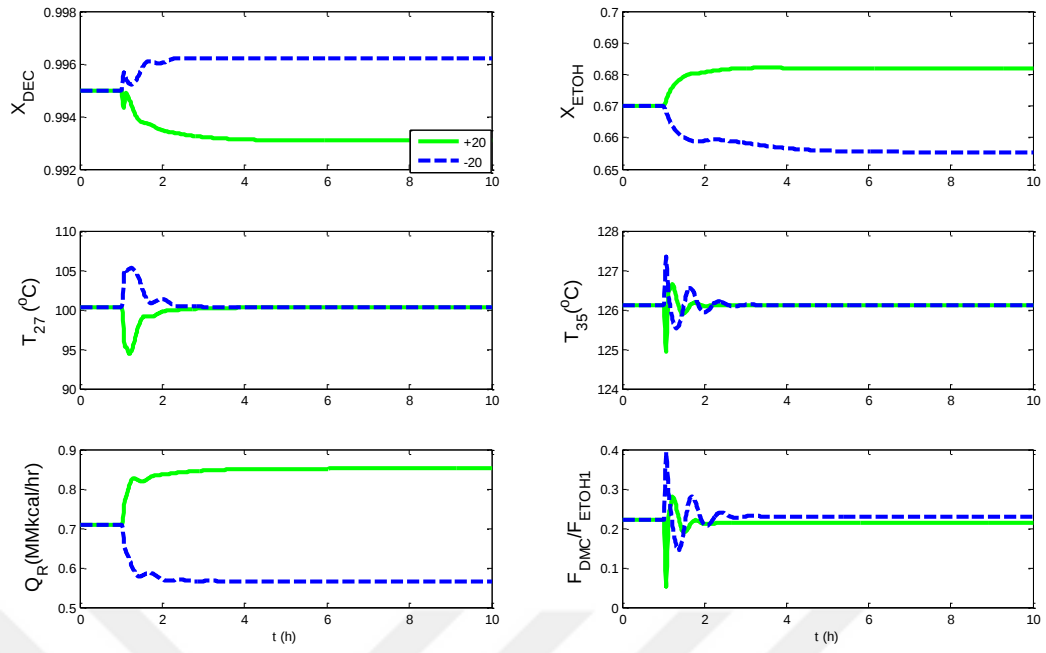
Şekil 4.14 : $\text{CS}_{2\text{-R}_{\text{SRS}}}$ 'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

İki kontrol yapısının bu bozan etkene de cevapları birbirine çok yakındır. DMC beslemesinin %10 ETOH içermesi ve ETOH beslemesinin %10 DMC içermesi durumlarında sistemin yatışkın hale ulaşması iki kontrol yapısı için de yaklaşık dört saat sürmüştür. DEC ürün saflığı, iki kontrol yapısında da DMC beslemesi ETOH içerdiğinde %0,01 değişim göstererek yeni yatışkın değere oturmuştur. Diğer durumda ise %0,03'lük bir farkla yeni yatışkın değerlere ulaşılmıştır. Baş ürünlerdeki ETOH saflığı, DMC ve ETOH beslemeleri safsızlık içerdiğinde sırasıyla 0,663 ve 0,548 değerlerine oturmuştur. Kontrol edilen raf sıcaklıkları 26. rafta 2°C'lik, 35. rafta ise 1°C'den daha küçük maksimum aşmalar sonrasında eski yatışkın değerlerini alırken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS2_{DRS} ve CS2-R_{DRS} kontrol yapılarının ETOH1'deki $\pm\%20$ 'lik değişime verdikleri cevaplar Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.



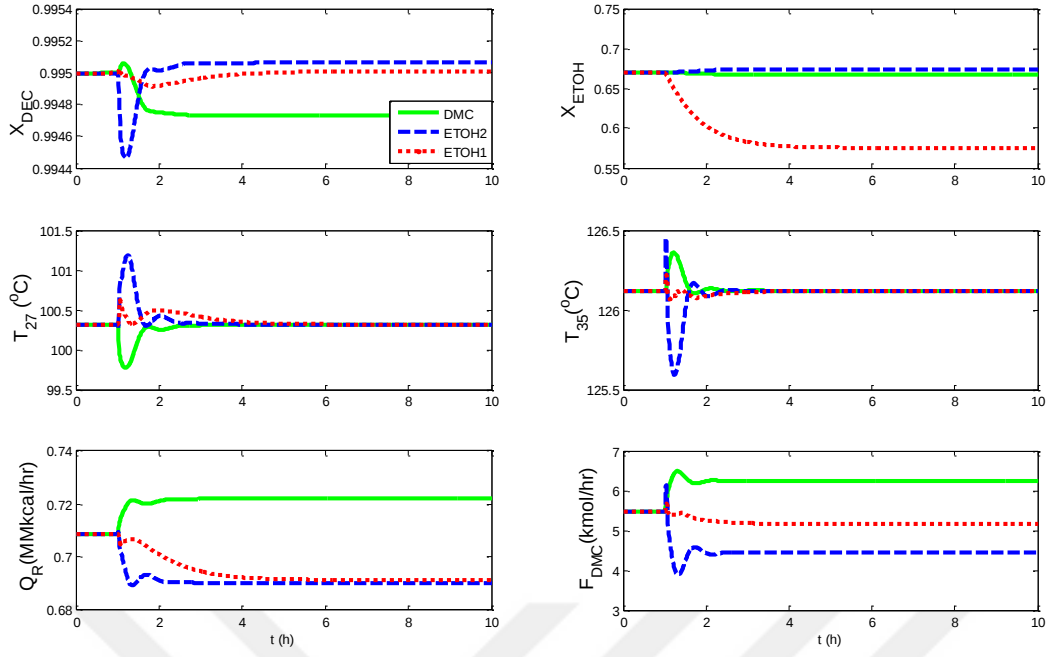
Şekil 4.15 : CS2_{DRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.



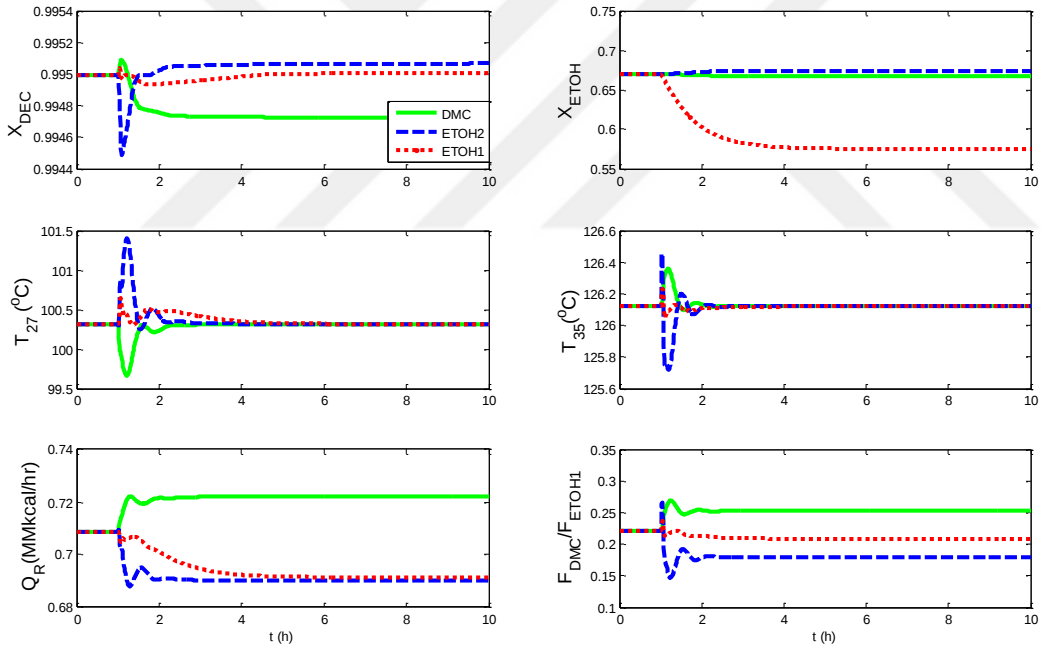
Şekil 4.16 : CS2-R_{DRS}'nin üretim hızındaki ± 20 'lik değişime cevabı.

RDC-DRS'nin yatışkın hale gelmesi her iki kontrol yapısı kullanıldığında da üretim hızındaki $+20\%$ değişim durumunda üç saat, -20% değişim durumunda ise dört saat sürmüştür. İki kontrol yapısının cevapları arasında neredeyse fark yoktur. DEC bileşimi $+20\%$ ve -20% 'lik değişimler sonunda sırası ile $0,19\%$ ve $0,12\%$ değişim göstererek, ETOH bileşimleri ise $0,681$ ve $0,655$ değerlerine oturmuştur. Sıcaklıklar 27. rafta 5°C 'lik, 35. rafta $\sim 1^\circ\text{C}$ 'lik maksimum aşma gösterdikten sonra eski yatışkın değerlerine otururken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS2_{DRS} ve CS2-R_{DRS} kontrol yapıları kullanıldığında RDC-DRS sisteminin saf reaktan beslemelerine 10% 'luk safsızlık verilmesi durumunda verdiği cevaplar Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17 : CS2_{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.



Şekil 4.18 : CS2-R_{DRS} 'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

CS2 ve CS2-R kontrol yapılarının DMC ve ETOH2 beslemelerinin safsızlık içerdiği durumlara verdiği cevapları iki saat içinde otururken ETOH1 beslemesinin safsızlık içermesi durumunda sistemin yatışkın hale gelmesi üç saat sürmüştür. DMC beslemesinde safsızlık olması durumunda DEC bileşimi ~%0.027 değişim göstererek yeni yatışkın haline otururken ETOH1 ve ETOH2 beslemelerinin safsızlık içermesi durumunda %0.01'den çok daha az bir değişim göstermiştir. Baş ürünlerdeki ETOH

saflığı bu kontrol yapılarında da en çok ETOH1 beslemesinin bileşiminin değişmesinden etkilenmiş; eski yatışkın değerinin 0,095 uzağına, 0,575 değerine oturmuştur. DMC ve ETOH2 beslemelerinin safsızlık içermesi durumlarında 0,667 ve 0,674 değerlerine oturmuştur. Sıcaklıklar çok küçük (27. raf için 2°C'nin 35. raf için ise 1°C'nin altında) salınımlar göstererek eski değerlerine manipüle edilen değişkenler de yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

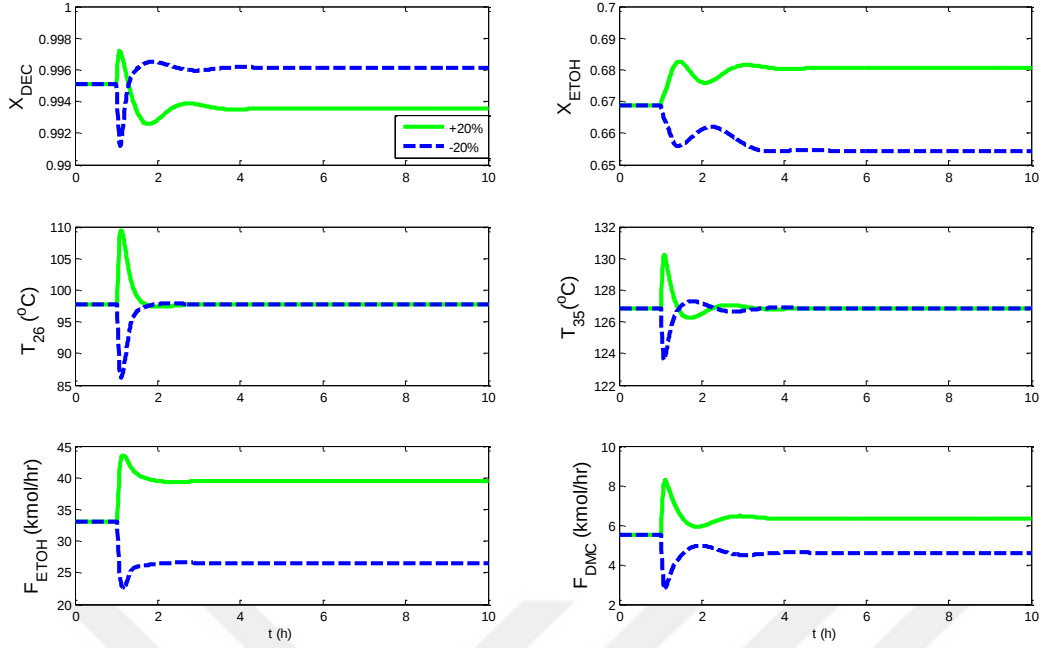
4.3 CS3'ün Dinamik Davranışları

CS3 kontrol yapısı kullanıldığında her iki sistemde de üretim miktarına +%20 bozan etken verildiğinde 35. rafın sıcaklığını kontrol etmek için ayarlanan DMC besleme vanası %100 açılmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için “ayar bozma metodu” uygulanarak ilgili sıcaklık kontrol edicilerinin K_C ve τ_I değerleri yeniden hesaplanmıştır. Ayar bozma faktörü $f=2$ kabul edilmiş, buna göre hesaplanan K_C ve τ_I değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

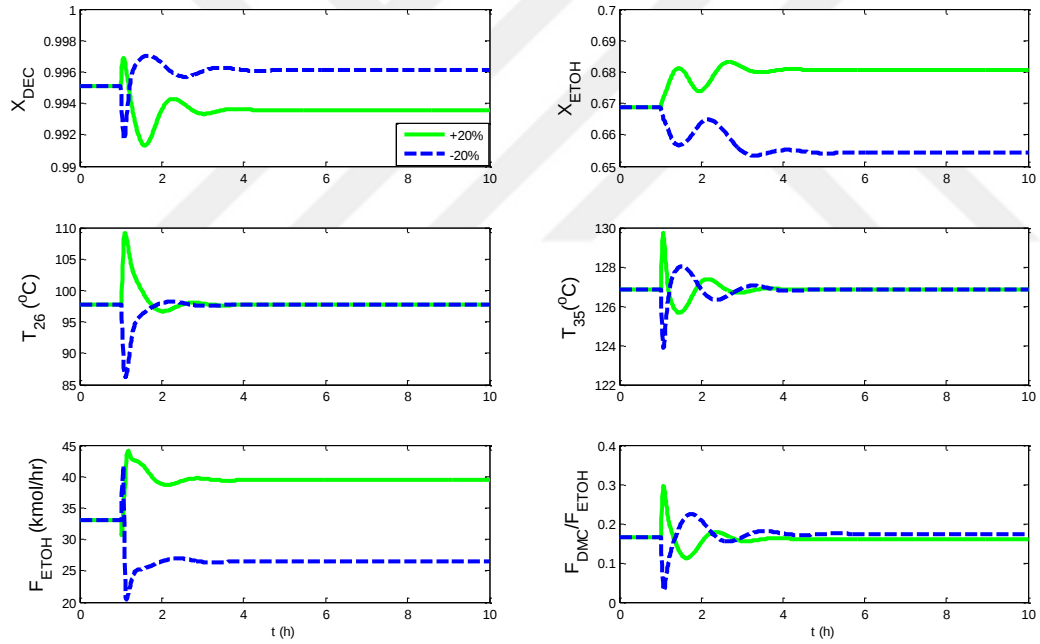
Çizelge 4.2 : T_{35} kontrol edici parametreleri.

Kontrol Yapısı	Çevrim	K_C	τ_I (dakika)
CS3_{SRS}	$F_{DMC}-T_{35}$	16.759815	23.496
CS3_{DRS}	$F_{DMC}-T_{35}$	21.9458	35.112

CS3_{SRS} kontrol yapısı yeni kontrol edici parametreleriyle çalıştırıldığında V_S 'teki +%20'lik değişime karşı kolon taban seviyesinin kontrolü için manipüle edilen taban ürün vanasının %100 açıldığı görülmüştür. CS1_{SRS} ve CS1-R_{SRS} yapılarında uygulanan K_C 'yi küçültme işlemi CS3_{SRS} için de yapılmıştır. Bu haliyle V_S 'teki %20'lik artma ve azalmaya karşı CS3_{SRS} ve CS3-R_{SRS} kontrol yapılarının verdiği cevaplar Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir.



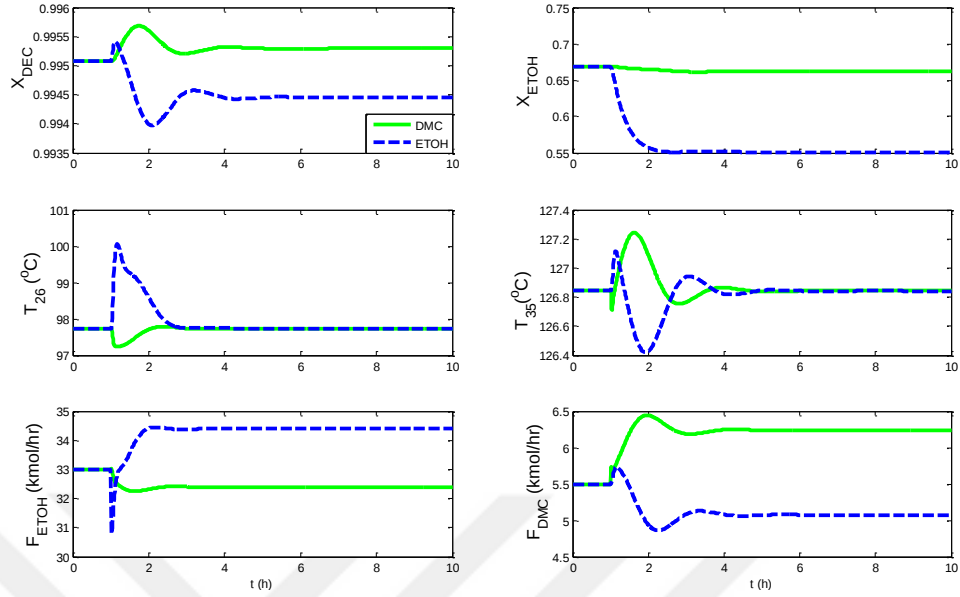
Şekil 4.19 : CS3_{SRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.



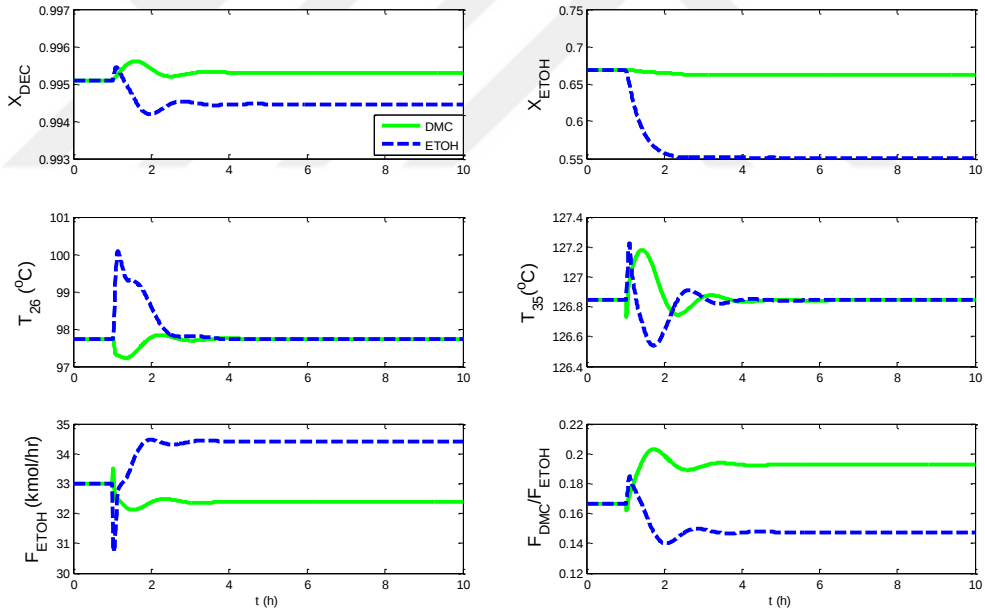
Şekil 4.20 : CS3-R_{SRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

Her iki bozan etken sonucunda sistemin yatışkın hale gelmesi her iki kontrol yapısı için de, üç saat sürmüştür. İki kontrol yapısının cevapları arasında neredeyse fark yoktur. DEC bileşimi $+\%20$ ve $-\%20$ 'lik değişimler sonunda sırası ile $\%0,15$ ve $\%0,1$ değişim göstererek, ETOH bileşimleri ise $0,68$ artarak ve $0,654$ değerlerine ulaşmıştır. Sıcaklıklar; 26.rafta $\sim 12^{\circ}\text{C}$ 'lik, 35. rafta $\sim 2^{\circ}\text{C}$ 'lik maksimum aşma gösterdikten sonra eski yatışkın değerlerine otururken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS3_{SRS} ve CS3-R_{SRS} kontrol yapılarının saf reaktan beslemelerine %10'luk safsızlık verilmesi durumunda verdiği cevaplar Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.21 : CS3_{SRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

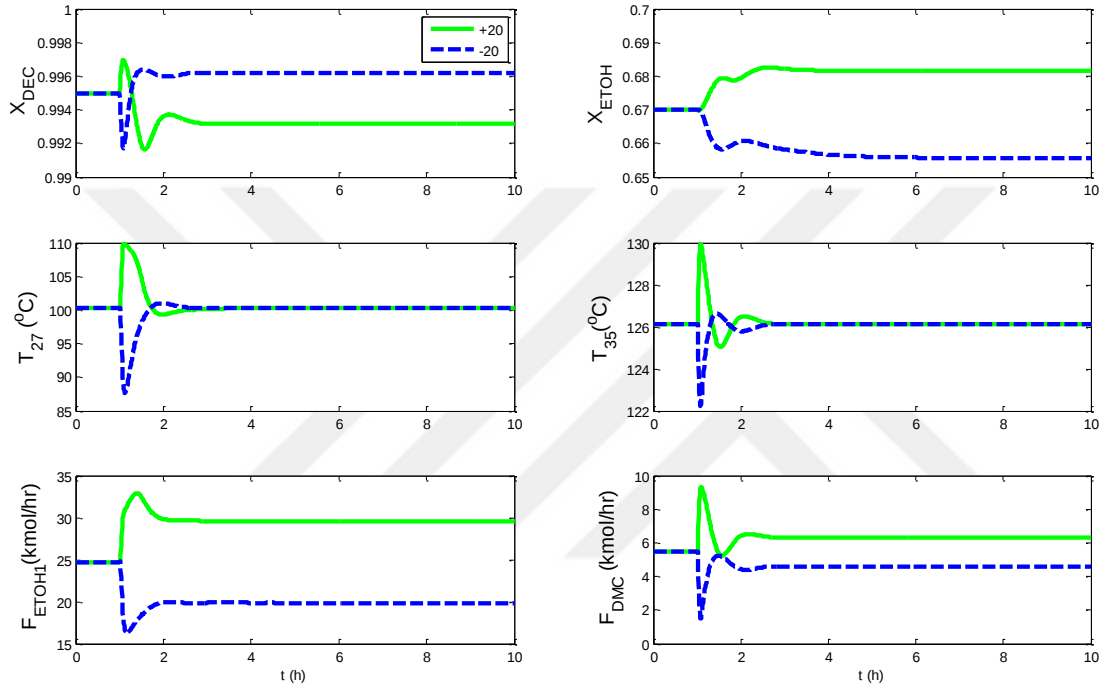


Şekil 4.22 : CS3-R_{SRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

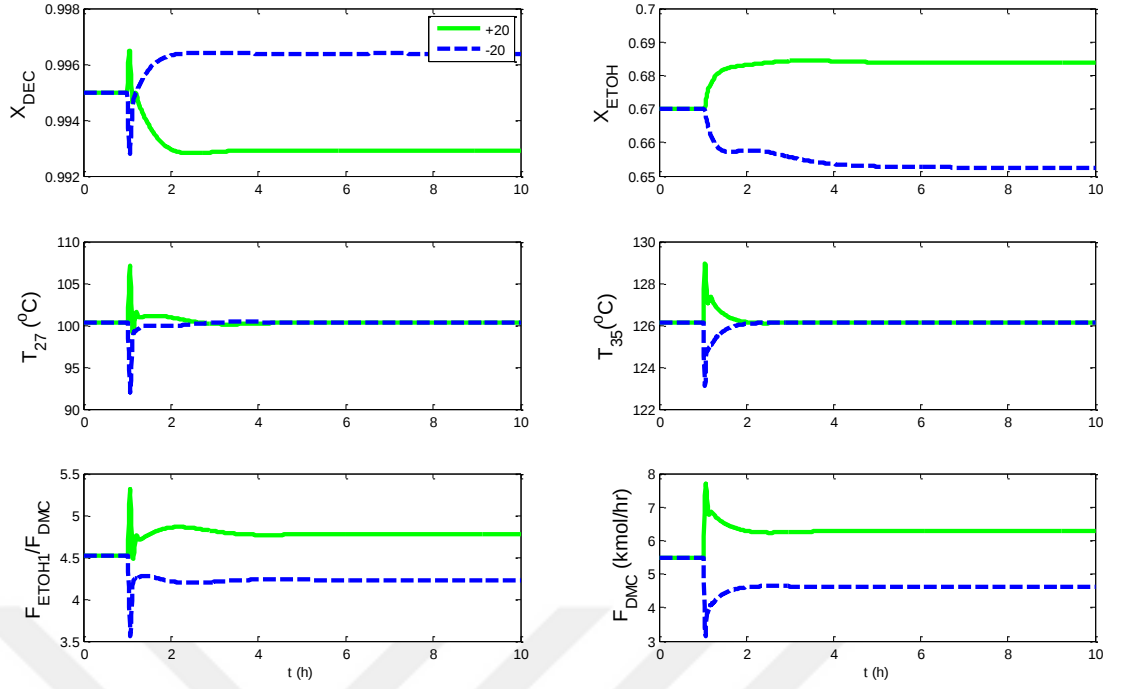
İki kontrol yapısının bu bozan etkene de cevapları birbirine çok yakındır. DMC beslemesinin %10 ETOH içermesi ve ETOH beslemesinin %10 DMC içermesi durumlarında sistemin yatışkın hale ulaşması iki kontrol yapısı için de yaklaşık dört saat sürmüştür. DEC ürün saflığı, iki kontrol yapısında da DMC beslemesi ETOH içerdiğinde %0,02 değişim göstererek yeni yatışkın değere oturmuştur. Diğer durumda ise %0,06'lık bir farkla yeni yatışkın değerlere ulaşılmıştır. Baş üründeki

ETOH saflığı, DMC ve ETOH beslemeleri safsızlık içerdiğinde sırasıyla 0,662 ve 0,551'e oturmuştur. Sıcaklıklar DMC beslemesinin safsızlık içerdiği durumlarda 0,5°C'den daha küçük, ETOH beslemesinin safsızlık içerdiği durumlarda ise 26. rafta ~2°C ve 35. rafta ~0,5°C'lik maksimum aşmalar sonrasında eski yatışkın değerlerini alırken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

V_S 'teki %20'lik artma ve azalmaya karşı $CS3_{DRS}$ ve $CS3-R_{DRS}$ kontrol yapılarının verdiği cevaplar Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir.



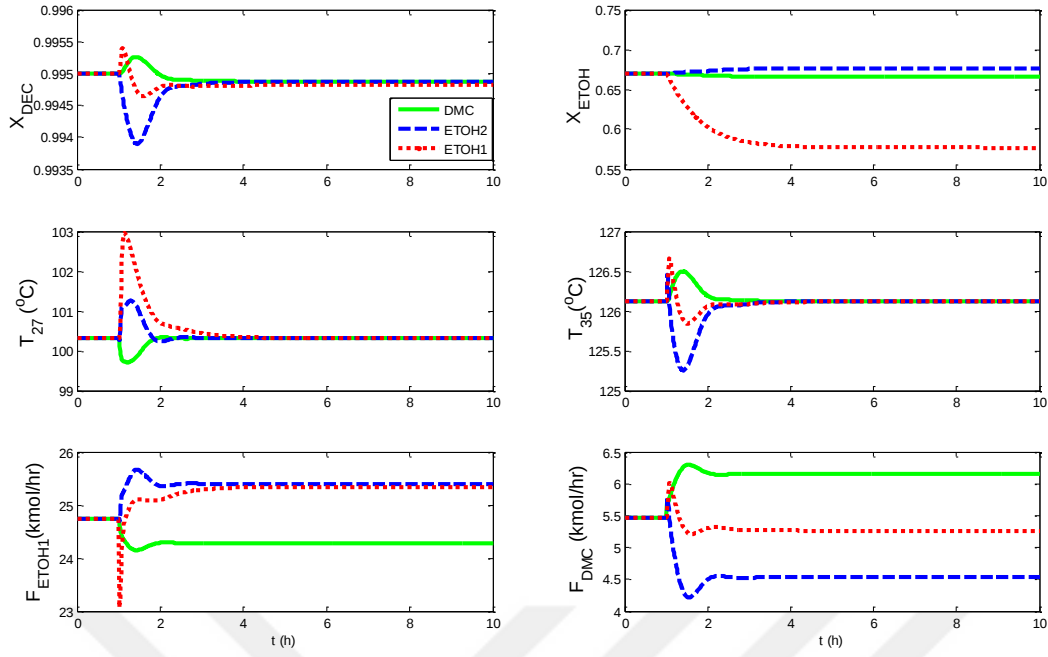
Şekil 4.23 : $CS3_{DRS}$ 'nin üretim hızındaki $\pm 20\%$ 'lik değişimlere cevabı.



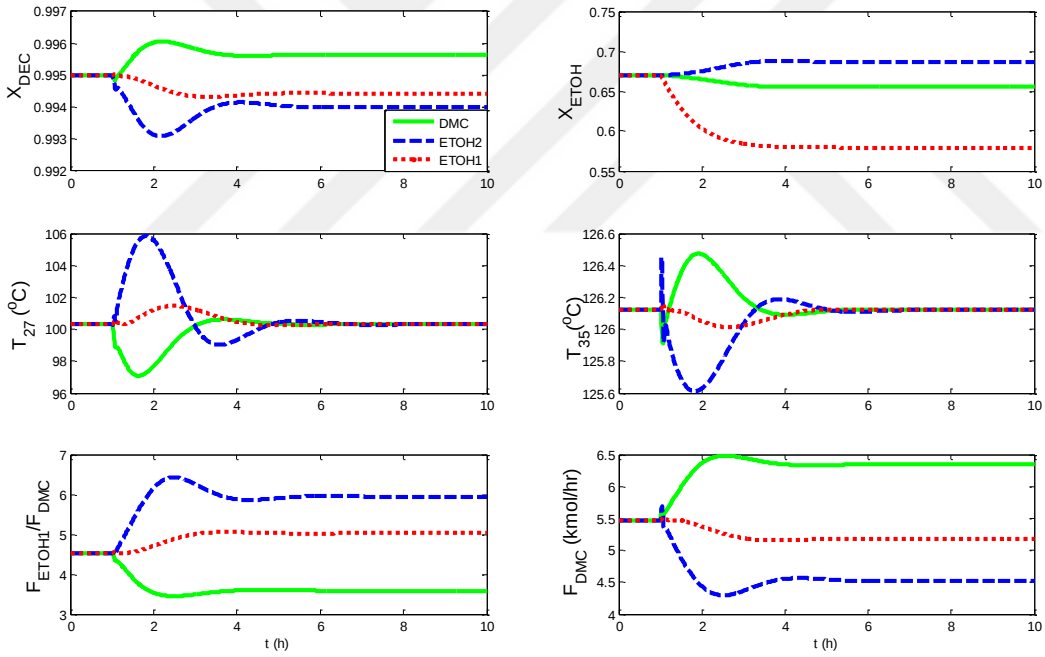
Şekil 4.24 : CS3-R_{DRS}'nin üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişimlere cevabı.

Üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişimler sonucunda RDC-DRS'nin yatışkın hale gelmesi her iki kontrol yapısı kullanıldığında da yaklaşık dört saat sürmüştür. İki kontrol yapısının cevapları, ele alınan değişkenlerin oturdukları değerler açısından birbirlerine çok yakındır. DEC bileşimi $+\%20$ ve $-\%20$ 'lik değişimler sonunda sırası ile $\%0,15$ ve $\%0,1$ değişim göstererek, ETOH bileşimleri ise 0,68 ve 0,65'e oturmuştur. Sistemlerin raf sıcaklıkları yaklaşık iki saat sonunda eski yatışkın hallerine oturmuşlardır. Sisteme CS3 kontrol yapısı uygulandığında 27. rafta 10°C 'lık, 35. rafta 4°C 'lık maksimum aşmalar gözlenirken, CS3-R kontrol yapısı uygulandığında 27. rafta 7°C 'lık, 35. rafta 3°C 'nin altında aşmalar gözlenmiştir. Manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS3_{DRS} ve CS3-R_{DRS} kontrol yapılarının saf reaktan beslemelerine $\%10$ 'luk safsızlık verilmesi durumunda verdiği cevaplar Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25 : CS3_{DRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.



Şekil 4.26 : CS3-R_{DRS}'nin besleme saflıklarındaki %10'luk değişimlere cevabı.

CS3_{DRS} kontrol yapısı uygulandığında, RDC-DRS'nin yatışkın hale ulaşması üç saat sürerken; CS3-R_{DRS} kontrol yapısı uygulandığında her üç durumda yaklaşık beş saat sürmüştür. CS3_{DRS} kontrol yapısı kullanıldığında, taban ürünündeki DEC bileşimi, DMC ve ETOH2 beslemelerinin saflıklarındaki değişimler sonucunda %0,01'lik bir sapmayla, ETOH1 beslemesinin saflığındaki değişim sonucunda %0,017'lik bir sapmayla yeni yatışkın değerlerine oturur. Baş ürünündeki ETOH bileşiminin yeni

yatışkın değerleri ise DMC, ETOH2 ve ETOH1'deki bileşim değişimleri sonucunda sırası ile 0,666, 0,675 ve 0,576 değerlerine oturmuştur. uzağındadırlar. Sıcaklıklar 3°C'nin altında maksimum aşmalar göstererek yatışkın hallerine dönerken, manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

CS3-R_{DRS} kontrol yapısı kullanıldığında, taban ürünündeki DEC bileşimi, DMC, ETOH1 ve ETOH2 beslemelerinin saflıklarındaki değişimler sonucunda %0,065, %0,056 ve %0,097'lik sapmalarla yeni yatışkın değerlerine oturur. Baş ürünündeki ETOH bileşiminin yeni yatışkın değerleri ise DMC, ETOH2 ve ETOH1'deki bileşim değişimleri sonucunda sırası ile 0,655, 0,686 ve 0,579'e oturmuşlardır. Sıcaklıklar; 27.rafta maksimum 6°C'lik, 35. rafta ise 0,5°C'lik aşma gösterdikten sonra eski yatışkın değerlerine otururken manipüle edilen değişkenler yeni yatışkın değerlere oturmuşlardır.

4.4 Kontrol Yapılarının Karşılaştırılması

Tüm kontrol yapılarının, üretim hızındaki ve saf reaktan beslemelerinin bileşimlerindeki değişimlere karşı verdiği cevaplar incelenmiş ve ürün bileşimlerinin yatışkın değerlerinin başlangıç değerlerinden sapmaları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Ürün saflıklarının bozan etkenler sonucu mutlak değişimleri.

		CS1	CS1-R	CS2	CS2-R	CS3	CS3-R
	Bozan etkenler	$ \Delta X_{DEC} $	$ \Delta X_{DEC} $	$ \Delta X_{DEC} $	$ \Delta X_{DEC} $	$ \Delta X_{DEC} $	$ \Delta X_{DEC} $
SRS	+20	0,00209	0,00208	0,00155	0,00155	0,00149	0,00150
	-20	0,00122	0,00123	0,00106	0,00105	0,00103	0,00104
	-10DMC	0,00098	0,00097	0,0001	0,0001	0,00022	0,00023
	-10ETOH	0,00140	0,00138	0,00034	0,00034	0,00062	0,00062
DRS	+20	0,00318	0,00319	0,00192	0,00192	0,00184	0,00210
	-20	0,00169	0,00168	0,00123	0,00123	0,00122	0,00139
	-10DMC	0,00180	0,00181	0,00027	0,00027	0,00011	0,00065
	-10ETOH1	0,00492	0,00492	7,3E-05	7,5E-05	0,00012	0,00097
	-10ETOH2	0,00131	0,00131	1,3E-05	1,3E-05	0,00017	0,00056

Bozan etkenlere karşı kontrol yapılarının verdiği cevapları sadece ürün saflıklarının oturdukları yeni yatışkın hal değerleri üzerinden değerlendirmek yerine kontrol

yapılarının performanslarının da incelenmesi için on saat boyunca toplanan taban ürün bileşim değerlerinin zamana bağlı mutlak hatalarının toplamı (ITAE) da hesaplanmıştır. Her kontrol yapısı için tüm bozan etkenlere karşı verilen cevapların ITAE'leri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : ITAE değerleri.

		CS1	CS1-R	CS2	CS2-R	CS3	CS3-R
SRS	+20	12,4029	12,0185	7,6086	7,6352	7,4874	7,5489
	-20	6,3349	6,5013	5,1403	5,1899	5,1971	5,2297
	-10DMC	5,0639	5,1127	0,5148	0,5343	1,1160	1,1142
	-10ETOH	7,6048	7,4702	1,7041	1,7173	3,0993	3,0669
DRS	+20	16,0820	15,9942	9,2061	9,2336	9,0926	10,2992
	-20	8,4511	8,4356	6,0206	6,0421	6,0222	6,8226
	-10DMC	8,9385	8,9465	1,2898	1,3092	0,5763	3,3073
	-10ETOH2	24,8772	24,8602	0,3599	0,3535	0,7268	5,0254
	-10ETOH1	6,3198	6,2794	0,0713	0,0721	0,8738	2,7472

Tek ve çift reaktif bölgeli reaktif distilasyon kolonlarının sonuçları ayrı ayrı değerlendirildiğinde, cevapların geçiş zamanlarının çok uzun olması nedeniyle CS1 ve CS1-R kontrol yapılarının uygun olmadıkları görülmüştür. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 göz önünde bulundurulduğunda da taban ürün bileşiminin yatışkın halden sapma ve zamana bağlı mutlak hatalarının toplamı diğer kontrol yapılarından daha büyüktür.

CS2 ve CS3 kontrol yapıları CS1'e göre çok daha kısa zamanda yatışkın hale ulaşmıştır, performansları CS1'den çok daha iyidir. CS2 ile CS3 kontrol yapılarının sonuçları karşılaştırıldığında özellikle ürünlerin bileşimleri açısından çok büyük farklılıklar yoktur. Ancak cevaplar ITAE sonuçlarına bakılıp değerlendirildiğinde, CS2'nin performansının biraz daha iyi olduğu görülmektedir.

Tüm kontrol yapıları için sıcaklık kontrol edicilerinin besleme akımı debileriyle ya da besleme akımlarının oranlarıyla ayarlandığı CSn ve CSn-R tasarımları arasında neredeyse fark yoktur. İlgili raf sıcaklıklarının besleme debilerinin oranları ayarlanarak kontrol edilmesi, besleme akımı bileşimlerinin değiştiği durumlarda reaktan oranlarının sabit tutulması öngörülerek tasarlanmıştır; CSn-R'nin verdiği

cevapların daha iyi olması beklenmiştir. Ancak her iki kolon için ürün bileşenlerinin oturduğu yerler arasında dikkate değer farklılıklar yoktur.

CS1 kontrol yapısı iki sistem için de uygun olmadığından, CS2 ve CS3 kontrol yapılarının cevapları üzerinden ürün bileşimlerinin yatışkın değerleri ve geçiş davranışları incelendiğinde RDC-SRS ve RDC-DRS sistemleri arasında çok büyük farklılıkların olmadığı görülmektedir.





5. VARGILAR

Bu çalışmada, ardışık iki kademeli reaksiyon sistemi için tek reaktif bölgesi ve iki reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının dinamik davranışları ve kontrol edilebilirlikleri incelenmiştir. İki sıcaklığa dayalı, üç farklı dolaylı kontrol yapısı tasarlanmıştır. Kontrol yapıları tasarlanırken, sıcaklığı kontrol edilecek raflar duyarlılık analizi ile seçilmiştir. Sıcaklık kontrol çevrimlerine ATV testi uygulanmış ve bu test sonucunda elde edilen K_U ve P_U kullanılarak Tyreus-Luyben yöntemiyle kontrol edicilerin kazançları ve integral zaman sabitleri bulunmuştur. Tasarlanan kontrol yapılarının, üretim hızındaki $\pm\%20$ 'lik değişim ve saf reaktan beslemelerinin $\%10$ safsızlık içermesi durumlarındaki dinamik davranışları gözlemlenmiştir.

Yapılan testler sonucunda tek ve çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonları için CS1 ve CS1-R kontrol yapılarının uygun olmadığı görülmüştür. CS2, CS3'ten çok farklı davranışlar göstermese de ITAE sonuçları karşılaştırıldığında biraz daha iyi bir alternatif olduğu söylenebilir.

CSn ve CSn-R tasarımları arasında neredeyse fark yoktur. Besleme oranları yerine besleme akımı debilerinin ayarlandığı durumlarda da yeterince iyi sonuçlar alındığından sıcaklık kontrol edicilerinin besleme akımı oranlarıyla ayarlanmasının gerekli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kontrol yapılarının performansları incelendiğinde, ekonomik açıdan avantajlı olan çift reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarının, uygun kontrol ediciler kullanıldığında tek reaktif bölgesi reaktif distilasyon kolonlarına alternatif olacak nitelikte olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- Agreda, V. H., Partin, L. R. ve Heise, W.H.** (1990). High-purity methyl acetate via reactive distillation, *Chemical Engineering Progress*, 86(2), 40-46.
- Agreda, V. H., ve Partin, L. R.** (1984). Reactive distillation process for the production of methyl acetate. *U.S. Patent 4435595*.
- Al-Arfaj, M. A. ve Luyben, W. L.** (2000). Comparison of alternative control structures for an ideal two-product reactive distillation column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 3298-3307.
- Äström, K. J. ve Hägglund, T.** (1984). Automatic tuning of simple regulators with specification on the gain and phase margins, *Automatica*, 20, 645-651.
- Backhaus, A. A.** (1921). Continuous Processes for The Manufacture of Esters, *US patent 1400849*.
- Backhaus, A. A.** (1922). Apparatus for producing high grade esters, *US patent 1403224*.
- Backhaus, A. A.** (1923). Process for producing high grade esters, *US patent 1454462*.
- Backhaus, A. A.** (1923). Process for esterification, *US patent 1454463*.
- Berman, S., Isbenjian, H., Sedoff, A. ve Othmer, D. F.** (1948). Esterification. Continuous Production of Dibutyl Phthalate in a Distillation Column. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 2139-2148.
- Berman, S., Melnychuk, A. ve Othmer, D. F.** (1948). Dibutylphthalate. Reaction Rate of Catalytic Esterification. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1312-1319.
- Bo, C., Tang, J., Cui, M., Feng, K., Qiao, X. ve Gao, F.** (2013). Control and profile setting of reactive distillation column for benzene chloride consecutive reaction system, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 17465-17474.
- Hung, S. B., Chen, J. H., Lin, Y. D., Huang, H. P., Lee, M. J. Ward, J. D. ve Yu, C. C.** (2010). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41, 382-402.
- Hung, S. B., Lai, I., Huang, H. P., Lee, M. J. ve Yu C.C.** (2008). Reactive distillation for two-stage reaction systems: Adipic acid and glutaric acid esterifications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 3076-3087.
- Kaymak, D.B. ve Luyben, W.L.** (2005). Comparison of two types of two-temperature control structures for reactive distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4625-4640.

- Kaymak, D.B. ve Luyben, W.L.** (2006). Evaluation of a two-temperature control structure for a two-reactant/two product type of reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, 61, 4432-4450.
- Keller, T., Holtbruegge, J. ve Gorak, A.** (2012). Transesterification of dimethyl carbonate with ethanol in a pilot-scale reactive distillation column, *Chemical Engineering Journal*, 180, 309-322.
- Keyes, D. B.** (1932). Esterification Processes and Equipment. *Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 1096-1103.
- Kolah, A. K., Asthana, N. S., Vu, D. T., Lira, C. T. ve Miller, D. J.** (2008). Triethyl citrate Synthesis by reactive distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 1017-1025.
- Kumar, M. V. P. ve Kaistha, N.** (2007). Temperature based inferential control of a methyl acetate reactive distillation column. *Chemical Engineering Research & Design*, 85 (A9), 1268-1280.
- Kumar, M. V. P. ve Kaistha, N.** (2008). Decentralized control of a kinetically controlled ideal reactive distillation column, *Chemical Engineering Science*, 63, 228-243.
- Leyes, C. E. ve Othmer, D. F.** (1945). Continuous Esterification of Butanol and Acetic acid, Kinetic and Distillation Considerations. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 41, 157-196, 481.
- Leyes, C. E. ve Othmer, D. F.** (1945). Esterification of Butanol and Acetic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 968-977.
- Luyben, W. L.** (1986). Simple method for tuning SISO controllers in multivariable systems, *IEC Process Des. Dev.*, 25, 654-659.
- Luyben, W. L.** (2002). *Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control*. New York, Dekker.
- Luyben, W. L.** (2006). *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*. New Jersey Wiley.
- Luyben, W. L. ve Yu, C. C.** (2008). *Reactive Distillation Design and Control*. New Jersey Wiley.
- Luo, H. P. ve Xiao, W.D.** (2001). A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system: Carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate, *Chemical Engineering Science*, 56, 403-410.
- Moore, C.F.** (1992). Selection of Controlled and Manipulated Variables. *Practical Distillation Control*, (1. Baskı, 140-177) New York : VNR.
- Muller, I. ve Kenig, Y.** (2007). Reactive distillation in a dividing wall column: rate-based modeling and simulation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 3709-3719.
- Orjuela, A., Kolah, A., Lira, A. T. ve Miller, D. J.** (2011). Mixed succinic Acid/acetic acid esterification with ethanol by reactive distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 9209-9220.

- Roat, S., Downs, J. J., Vogel, E. F. and Doss, J. E.** (1986). Integration of rigorous dynamic modeling and control system synthesis for distillation columns. *Chemical Process Control*, 99-138.
- Scenna, N. J. ve Benz, S.J.** (2003). Start-up operation of reactive columns with multiple steady states: The ethylene glycol case, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 873-882.
- Schniep, L. E., Dunning, J. W. ve Lathrop, E. C.** (1945). Continuous Process for Acetylation of 2,3-Butylene glycol. *Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 872-877.
- Seborg, D. E., Edgar, T. F., Mellichamp, D. A. ve Doyle, F. J.** (2011). *Process Dynamics and Control* (3. Baskı). New Jersey Wiley.
- Spes, H.** (1966). Katalytische Reaktionen in Ionenaustauscherkolonnen unter Verschiebung des chemische Gleichgewichts. *Chemiker Atg/Chemische Apparatur*, 90, 443-446.
- Taylor, R. ve Krishna, R.** (2000). Modelling reactive distillation, *Chemical Engineering Science*, 35, 5183-5229.
- Tyreus, B. D. ve Luyben, W. L.** (1992). Tuning PI Controllers for Integrator-Deadtime Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 2625-2628.
- Ung, S. ve Doherty, M.F.** (1995). Synthesis of reactive distillation systems with multiple equilibrium chemical reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 2555-2565.
- Wei, H. Y., Rokhmah, A., Handogo, R. ve Chien, I.** (2011). Design and control of reactive distillation process for the production of diethyl carbonate via two consecutive transesterification reactions, *Journal of Process Control*, 21, 1193-1207.
- Yao, X., Huang, K. Chen, H. ve Li, S.** (2013). Employing top-bottom recycled reactive distillation to the separations of adipic acid and glutaric acid esterifications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 16870-16879.
- Yu, C., Yao, X., Huang, K., Zhang, L., Wang, S. ve Chen, H.** (2014). A reactive distillation column with double reactive sections for the separations of two-stage consecutive reversible reactions, *Chemical Engineering and Processing*, 79, 56-68.
- Ziegler, J. G. ve Nichols, N. B.** (1942). Optimum Settings for Automatic Controllers, *Trans. ASME*, 64, 759-768.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : İlayda Nur OKSAL
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.07.1988 - GAZİANTEP
E-posta : ilaydaoksal@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, İTÜ, Kimya Mühendisliği