



T.C.
KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN DİNAMİK
SİMÜLASYONU İLE DENEYSEL TASARIM
YÖNTEMİ KULLANILARAK İŞLETİM
KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

Alper GÜNAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR / 2021



T.C.
KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN DİNAMİK
SİMÜLASYONU İLE DENEYSEL TASARIM
YÖNTEMİ KULLANILARAK İŞLETİM
KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

Alper GÜNAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi İsmail BAYRAM

KIRŞEHİR / 2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Alper GÜNEY



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete' de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Yüksek Lisansa başlamamda ve yüksek lisans ders sürecinde kendisini tanıdığım günden bu yana gösterdiği sabır ve sabırlı hali ile her zaman bana örnek olmasının yanı sıra bir bilim adamının nasıl çalışması gerektiğini kendisinden öğrendiğim değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi İsmail BAYRAM' a büyük bir içtenlikle teşekkür ederim. Tezime katkıları olan değerli jüri üyelerim Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR ve Dr. Öğr. Üyesi Başak TUNA' ya teşekkürlerimi içtenlikle sunarım.

Tezimi, ailem başta olmak üzere özellikle değerli eşime ve çocuklarıma ithaf ederim.

Temmuz, 2021

Alper GÜNAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. GENEL KISIMLAR	7
3.1. Tepkimeli Damıtma	7
3.1.1. Tepkimeli Damıtma Kolonunun Şematik Gösterimi	7
3.1.2. Tepkimeli Damıtmanın Avantajları	8
3.1.3. Tepkimeli Damıtmanın Dezavantajları	9
3.1.4. Geleneksel Damıtma ile Tepkimeli Damıtmanın Karşılaştırılması	9
3.1.5. Tepkimeli Damıtma Proseslerinin İşletim Değişkenleri.....	10
3.2. Bileşenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	10
3.3. Esterleşme Tepkimesi	11
3.3.1. Metil Asetat Tepkimesi	11
3.3.2. Azeotrop Kavramı ve Azeotropik Değerler	12
3.4. Metil Asetatın Kullanım Alanları	13
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
4.1. Chemcad ile Metil Asetat Üretiminin Proses Tasarımı.....	14
4.1.1. Chemcad ile Tepkimeli Damıtma Kolonunun Tasarımı.....	15
4.2. Deneysel Tasarım Yöntemi ile Varyans Analizi ve Optimizasyon.....	16
4.2.1. Deneysel Tasarım Yöntemi.....	16
4.2.1.1. Merkezi Kompozit Tasarımı.....	17
4.2.1.2. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) ile Matematiksel Modelleme.....	18
4.2.1.3. İstatistiksel Teknikler ile Varyans Analizi (ANOVA)	19
4.2.1.4. İşletim Koşulları Optimizasyonu.....	19
5. BULGULAR.....	21
5.1. Chemcad ile Yapılan Çalışmalar.....	21
5.2. Deneysel Tasarım ile Yapılan Çalışmalar.....	25
5.2.1. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) Çalışmaları.....	25
5.2.2. Varyans Analizi (ANOVA) Sonuçları.....	25
5.2.3. İşletim Değişkenlerinin Metil Asetat Ürün Verimine Etkisi.....	26
5.2.4. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen 3D Grafikler.....	26
5.2.5. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen İzohips Grafikleri.....	29
5.3. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen Giriş Değişkenleri Grafikleri.....	31
5.4. Optimizasyon Çalışmaları ve Sonuçları.....	33
5.4.1. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Optimize Edilmiş 3D Grafikleri.....	33
5.4.2. Model ve Simülasyon Karşılaştırması.....	35

6. TARTIşMA VE SONUÇ.....	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİş.....	42



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Tepkimeli Damıtma Kolonunun Şematik Gösterimi	8
Şekil 3.2. Azeotropik Sıcaklıklar ve Sıvı-Sıvı Fazlar	13
Şekil 4.1. Tepkimeli Damıtma Kolonu Proses Akım Şeması	14
Şekil 4.2. İki veya Üç Değişkenli Merkezi Kompozit Tasarım Geometrilere	17
Şekil 5.1. Tepkimeli Damıtma Prosesinde Sıcaklık Profili	23
Şekil 5.2. Tepkimeli Damıtma Prosesinde Toplam Buhar Faz Profili	24
Şekil 5.3. Tepkimeli Damıtma Prosesinde Toplam Sıvı Faz Profili	24
Şekil 5.4. Geri Akma Oranı ve Besleme Oranının Etkileşim Grafiği	27
Şekil 5.5. Besleme Sıcaklığı ve Besleme Oranının Etkileşim Grafiği	27
Şekil 5.6. Besleme Sıcaklığı ve Geri Akma Oranının Etkileşim Grafiği	28
Şekil 5.7. Geri Akma Oranı ve Besleme Oranının Etkileşiminin İzohips Grafiği	29
Şekil 5.8. Besleme Sıcaklığı ve Besleme Oranının Etkileşiminin İzohips Grafiği	30
Şekil 5.9. Besleme Sıcaklığı ve Geri Akma Oranının Etkileşiminin İzohips Grafiği	30
Şekil 5.10. Besleme Oranı Etkisinde Modelin Öngördüğü Verim Grafiği	31
Şekil 5.11. Geri Akma Oranı Etkisinde Modelin Öngördüğü Verim Grafiği	32
Şekil 5.12. Besleme Sıcaklığı Etkisinde Modelin Öngördüğü Verim Grafiği	32
Şekil 5.13. Optimizasyon Sonucunda Geri Akma Oranı ve Besleme Oranı Etkileşim Grafiği	34
Şekil 5.14. Optimizasyon Sonucunda Besleme Sıcaklığı ve Besleme Oranı Etkileşim Grafiği	34
Şekil 5.15. Optimizasyon Sonucunda Besleme Sıcaklığı ve Geri Akma Oranının Etkileşim Grafiği	35
Şekil 5.16. Metil Asetat Veriminin Model ve Simülasyon Karşılaştırması	36

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1. Avrupa Ülkelerinde Kimya Endüstrisine Genel Bakış	1
Tablo 3.1. Kolonların İşletim Türlerine Göre Kıyaslanması	7
Tablo 3.2. Geleneksel Damıtma ile Tepkimeli Damıtma Karşılaştırması	9
Tablo 3.3. Bileşenlerin Fiziksel Özellikleri	10
Tablo 3.4. Metil Asetat Oluşumunda Ortaya Çıkan Azeotropik Değerler	13
Tablo 4.1. Tepkimeli Damıtma Kolonu Özellikleri	15
Tablo 4.2. Deneysel Tasarım İçin Kodlanan Değerler	18
Tablo 5.1. Toplam Buhar ve Toplam Sıvı Faz Kütlesel Akış Hızı Değerleri	21
Tablo 5.2. Kolon Boyunca Toplam Sıvı Faz Fiziksel Değerleri	22
Tablo 5.3. Kolon Boyunca Toplam Buhar Faz Fiziksel Değerleri	22
Tablo 5.4. Deneysel Tasarım Yöntemi İçin Belirlenen Değişkenler ve Aralıkları	25
Tablo 5.5. Önerilen Quadratik Modelin Varyans Analizi (ANOVA) Tablosu	25
Tablo 5.6. Modelin Öngördüğü ve Simülasyondan Elde Edilen Metil Asetat Kütlesel Akış Hızı Değerleri	26
Tablo 5.7. Optimizasyon Çalışmaları Sonucu Sistem Tarafından Sunulan Çözümler	33

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
B	: Alt ürün kütleli akış hızı (kg/h)
D	: Üst ürün kütleli akış hızı (kg/h)
F_a	: Asetik asit beslemesi
F_m	: Metanol beslemesi
HAc	: Asetik asit
H₂O	: Su
k₁	: İleri yönde tepkime hız sabiti
k₋₁	: Geri yönde tepkime hız sabiti
L	: Sıvı kütleli akış hızı (kg/h)
MeAc	: Metil Asetat
MeOH	: Metanol
MJ	: Mega Joule
r	: Reaksiyon hız ifadesi
R	: Geri akma (Reflux) oranı (L/D)
R	: Gaz sabiti
R²	: Regresyon kararlılık indeksi
T	: Mutlak sıcaklık
V	: Buhar kütleli akış hızı (kg/h)
€	: Euro, Avrupa para birimi
α	: Bağımlı Değişken

Kısaltmalar	Açıklama
Exp	: Üstel (Exponential)
CCD	: Merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design)
RD	: Tepkimeli damıtma (Reactive Distillation)
RSM	: Tepki yüzeyi yöntemi (Response Surface Methodology)
TOC	: Toplam İşletim Maliyeti (Total Operating Cost)
TUC	: Toplam Kullanım Maliyeti (Total Utility Cost)
USD	: Amerikan doları (United States Dollar)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN DİNAMİK SİMÜLASYONU İLE DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ KULLANILARAK İŞLETİM KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Alper GÜNAY

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İsmail BAYRAM

Bu çalışma, tepkimeli damıtma kolonunda metanol ve asetik asit tepkimesi sonucunda oluşan metil asetat üretiminin simülasyonu üzerinedir. Chemcad ortamında tepkimeli damıtma kolonuyla metil asetat üretim prosesinin model tasarımı yapılmıştır. Model tasarımı sonucu elde edilen deney simülasyonu verileriyle yatışkın ve dinamik koşul çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra deneysel tasarım paket programı yardımı ile merkezi kompozit tasarım (CCD) optimizasyon yöntemine dayalı, yanıt yüzey metodolojisi (RSM) tekniği kullanılarak, farklı işletim koşullarında en verimli şekilde metil asetat üretimi için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı gibi ürün verimini etkileyen değişkenler için optimum işletim koşulları belirlenmiştir. Deneysel tasarımda anlamlı bulunan deney simülasyonunun değişkenleri arasındaki ilişkiler tespit edilerek, üç boyutlu grafikler yardımıyla irdelenmiş ve süreç ile ilgili çıkarımlarda bulunulmuştur.

Temmuz 2021, 42 Sayfa.

Anahtar Kelimeler: Tepkimeli damıtma, metil asetat, simülasyon, deneysel tasarım, optimizasyon.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

OPTIMIZATION OF OPERATING CONDITIONS USING DESIGN EXPERT METHODOLOGY WITH DYNAMIC SIMULATION OF REACTIVE DISTILLATION COLUMN

Alper GÜNAY

**Kırsehir Ahi Evran University
Graduate School of Sciences and Engineering
Department of Advanced Technologies**

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi İsmail BAYRAM

This study is on the simulation of methyl acetate production as a result of the reaction of methanol and acetic acid in a reactive distillation column. Model design of methyl acetate production process was made with reactive distillation column in Chemcad. The steady-state and dynamic studies were conducted with the experimental simulation data obtained as a result of the model design. Then, using experimental design package program, studies were carried out for the most efficient production of methyl acetate under different operating conditions, via response surface methodology (RSM) technique based on the central composite design (CCD) optimization method. In the studies, optimum operating conditions were determined for the variables affecting the product yield such as feed rate, reflux ratio and feed temperature. Relationships between variables of experiment simulation, which are significant in experimental design, were determined, examined with the help of three-dimensional graphics, and inferences were made about the process.

July 2021, 42 Pages.

Keywords: Reactive distillation, methyl acetate, simulation, design expert, optimization.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması, kimya sektörünün büyümesiyle birlikte kısıtlı ve tükenbilir kaynakların verimli kullanılması daha da önem kazanmıştır. Teknolojinin günden güne ilerlemesinin sonucu olarak kimya alanında da önemli gelişmeler yaşanmıştır. Tepkimeli damıtma üzerine yapılan araştırmalar, çevresel, ekonomik ve teknik bakımdan büyük önem arz etmektedir.

Günümüzde kimya endüstrisi, endüstriyel sektörde kullanılan toplam enerjinin ve ilgili karbondioksit emisyonlarının yaklaşık üçte birinden sorumludur. Yalnızca damıtma, enerji yoğun işlemler arasında, kimya endüstrisinde kullanılan enerjinin yaklaşık % 40' ından sorumludur ve iyileştirme ihtiyacı gayet açıktır. Modern kimya fabrikalarının, enerji kullanımını ve karbon ayak izini önemli ölçüde azaltabilecek (Örn: tepkimeli damıtma, bölme duvarlı kolonlar, termal bağlantı, döngüsel damıtma, ısı pompası destekli damıtma ve ısı entegrasyonlu damıtma kolonları) gelişmiş damıtma teknolojilerine ihtiyacı giderek artmaktadır. Sağlanan genel bakışla, daha sürdürülebilir bir kimya endüstrisi için enerji kullanımını yeniden düşünmeye yönelik araştırma yönleri için çeşitli zorluklar ve fırsatlar bulunmaktadır. Aşağıda yer alan Tablo 1.1' de, Avrupa ülkelerinde kimya endüstrisine genel bakış kazandırması açısından verilere yer verilmiştir. Kiss ve Smith (2020)

Tablo 1.1. Avrupa Ülkelerinde Kimya Endüstrisine Genel Bakış

Ülke	Firmalar	Çalışanlar	Sermaye Harcaması	Ar&Ge Yatırımı	İş Hacmi
Almanya	2.050	462.553	7.8×10^9 €	11.8×10^9 €	203×10^9 €
Fransa	3.300	166.650	-	-	75.0×10^9 €
İspanya	3.000	196.800	2.1×10^9 €	-	65.7×10^9 €
Belçika	720+	92.500	2.1×10^9 €	4.5×10^9 €	65.0×10^9 €
İngiltere	3.608	153.000	5.2×10^9 €	5.9×10^9 €	62.8×10^9 €
Polonya	11.000+	315.000	-	0.7×10^9 €	62.1×10^9 €
İtalya	2.800	109.600	1.7×10^9 €	0.56×10^9 €	56.0×10^9 €
Hollanda	470	57.000	-	0.75×10^9 €	55.0×10^9 €
Türkiye	5.793	120.776	-	-	44.0×10^9 €
İsveç	2.521	51.300	-	-	32.0×10^9 €

Çalışmalar çerçevesinde zaman, enerji vb. kaynakların verimliliğinin sağlandığı, çevreye duyarlı üretim sorumluluğuyla hareket eden ve üretim maliyetlerinin minimize edildiği tasarımlar oluşturulabilir. Çevre duyarlılığını yitirmeden, uluslar arası rekabette var olmak isteyen işletmeler ancak; kontrol edilebilen, etkili üretim proses tasarımlarıyla hedeflerine ulaşabilirler. Günümüzde önemi artan çevresel hassasiyetlerimizin amacına ulaşması, sürdürülebilirliğin sağlanması ve kaynak kullanımının azaltılması, kısacası yeşil üretim anlayışının uygulanabilmesi için endüstriyel proses tasarımlarının işlevsel ve verimli olması zorunluluğumuz, aynı zamanda gelecek kuşaklara karşı sorumluluğumuzdur. Bu anlayışla; üretim aşamasında minimum kaynak kullanarak, maksimum verim elde etme amacına hizmet edecek tasarım ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Esterler kimya sektöründe geniş kullanım alanına sahiptirler. Hammadde olarak çeşitli proseslerde kullanılmaktadırlar. Etil asetat ve metil asetat geniş kullanım alanına sahip ve endüstriyel önem taşıyan esterlerin başında gelmektedir. Esterleşme tepkimeleri dengeyi sınırladığı tepkimelerdir ve tepkime sonrasında bir dizi ayırma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Tepkimeli damıtma bu problemi ortadan kaldırmaktadır. Kimyasal tepkimenin ve ayırma işleminin tek bir birimde toplanması dengeyi ürünler yönüne kaydırarak dönüşümü ve ürün seçiciliğini arttırmaktadır (Bayram, 2010).

Bu çalışma, tepkimeli damıtma kolonunda metanol ve asetik asit tepkimesi sonucunda oluşan metil asetat üretiminin Chemcad ortamında gerçekleştirilen simülasyonu ile ilgilidir. Ayrıca deneysel tasarım programı ile elde edilen modelin istatistiksel analizi ve işletim değişkenlerinin optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada tepkimeli damıtma kolonunun en önemli giriş değişkenleri olan besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı için, optimum işletim koşulları belirlenerek minimum kaynakla en verimli metil asetat üretim tasarımının yapılması amaçlanmıştır. Proses tasarımlarının, ürün elde etme bakımından olgunlaştırılması, matematiksel modelleme, istatistiksel analiz ve optimizasyon çalışmaları yapılarak, rekabetçi, işlevsel ve verimliliği yüksek bir proses tasarımı oluşturulması hedeflenmiştir. Bu anlayışla oluşturulan üretim prosesinin, çevresel hassasiyetleri gözetmekle birlikte, işletmelerin esas varoluş amacı olan karlılığın arttırılması hedefine de ulaşılması düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Moraru ve diğ. (2021), metakrilatlar ve poli-metil metakrilat' ın üretimi için hammadde olarak kullanılan temel bir kimyasal olan metil metakrilat üretimi üzerine çalışmışlardır. Üretim prosesinin tasarımı ve kontrolü için Aspen Plus ve Aspen Plus Dynamics' te proses simülasyonları gerçekleştirmişlerdir. Akış şemasını, sabit yataklı, boru yapılı bir reaktör ve ardından gelen bir süzme aracı ile birleştirilmiş olan üç damıtma kolonundan oluşturmuşlardır. Gerçekleştirdikleri çalışma ile metil metakrilat üretimi için yeni önerilen bu prosesin (metakrilik asidin katı bazlı bir katalizör kullanılarak metanol ile esterleştirilmesiyle) uygulanabilirliğini simülasyonlar ile göstermişlerdir. Sonuç olarak, sürecin teknik olarak uygulanabilir, enerji açısından verimli, uygun maliyetli, kontrol edilebilir ve mükemmel sürdürülebilirlik ölçütlerine sahip olduğunu, sadece 2.05 MJ/kg metil metakrilat gerektirdiğini ve % 99.7 karbon verimliliğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Andres ve diğ. (2020), izobütil asetat üretimi için bir tepkimeli damıtma prosesinin tasarımında statik ve tepkimeli kalıntı eğrisi grafiklerinin analizlerine dayanan kavramsal bir tasarım metodolojisi kullanmışlardır. Yoğunlaştırılmış süreç, katalizör olarak Amberlyst 15 kullanılarak, izobütanolün asetik asit ile heterojen olarak katalize edilerek esterleştirilmesi sonucu oluşturulmuştur. Tasarım metodolojisini, doğrulanmış faz dengesi ve kinetik modellere dayandırmışlardır. Statik analizle, beklenen ürünlere, denge hatlarına ve kolondaki kalıntı eğrilerine göre tepkime bölgesinin kolon içindeki konumunu belirlemişlerdir. Tasarımı değerlendirerek maksimum dönüşüm ve yüksek izobutil asetat saflıkları elde etmek için anahtar değişkenleri belirlemişler ve bu değişkenleri sermaye ve enerji maliyetlerini azaltarak ve reaktant dönüşümünü artırarak ekonomik potansiyeli en üst düzeye çıkarmak için optimizasyona tabi tutmuşlardır. Optimizasyon sonucunda izobutil asetat üretim maliyetini 0.98 USD/kg olarak tespit etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, saf izobütil asetatın, tepkimeli damıtma kolonundan saf ürün olarak elde edilemeyeceğini göstermiştir. Bununla birlikte, izobutil asetatın, üretilen sınıfı spesifikasyonlarını karşılamak için yeterli saflıkta alt ürün olarak elde edilebileceğini ileri sürmüşlerdir. Kolonun alt kısmında, izobutil asetat molar bileşiminin ağırlıkça > % 99 ile neredeyse tam reaktant dönüşümü elde etmeyi sağlayan nihai bir tepkimeli damıtma tasarımı geliştirmişlerdir.

Muthia ve diğ. (2019), tepkimeli damıtma, maliyetlerin düşürülmesi ve enerji tasarrufu gibi önemli faydalar sağlamanın yanında, Ar-Ge süreçlerinin anlaşılması ve tasarımının

genellikle kapsamlı çalışmalar ve titiz simülasyonlar içeren karmaşık görevler gerektirdiğini belirtmişler, bu karmaşıklığı ve gereken zamanı azaltmak için, yaptıkları çalışmayla, tersinir dörtlü sistemlere tepkimeli damıtma uygulanabilirliğine, hızlı bir şekilde iç görü sağlamak için yeni bir grafiklendirme yöntemi uygulanmasını önermişlerdir. Bu grafiklendirme yöntemi kullanılarak, tepkimeli damıtma proseslerinin ön ekonomik sıralanması ve azaltılmış enerji gereksinimi (yani daha düşük geri akma oranı) ile optimum besleme koşulları ile ilgili hızlı sonuçlar elde edilebileceğini savunmuşlardır. Bileşenlerin kaynama noktası sıralamalarının tepkimeli damıtma entegrasyon sistemleri üzerinde önemli etkileri olduğunu ve grafiklendirme yönteminin, optimum besleme koşullarının elde edildiği bölgeleri belirlemek için de oldukça yararlı olduğunu belirtmişlerdir. Oluşturdukları tüm gruplar için, iki beslemeli girişler arasında, daha kısa mesafe ve daha hafif reaktant girişinin her zaman yukarısından daha ağır reaktiflerin girişi ile faydalı olacağını bildirmişlerdir.

Bangga ve diğ. (2018), tepkimeli olmayan ve tepkimeli damıtma, ayırma raflı kolonların hidrodinamiğini analiz etmeye ve ayırma raf sisteminin akış davranışını modellemede, hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonunun doğruluğunu test etmeye çalışmışlardır. Tepkimeli damıtma sistemi için metil asetat üretim sürecinde 25. ayırma rafı için çalışmalar yapmışlar, raf geometrisi ve çalışma koşulunun bir fonksiyonu olarak raf üzerindeki net sıvı yüksekliğini belirlemek için Aspen Plus V 9.0 yazılımı ile simülasyon çalışması yapmışlardır. Oluşturdukları modelde metil asetat üretmek için toplam 38 aşamalı tek bir tepkimeli damıtma tasarımını uygulamışlar ve sonuçları mevcut çıktılarla karşılaştırmışlardır, Bazı sapmalar olsa da sonuçlar arasında makul bir uyum elde etmişlerdir. Türbülans-kimya etkileşimi ve kütle transfer etkisinin, gözlemlenen tutarsızlıklara katkıda bulunduğunu savunarak, hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonları ile metil asetat üretim prosesi için mol kesirlerinin, sıcaklığın ve tepkime hızının belirli aralıklardaki dağılımlarını görselleştirerek, bahsedilen değişkenlerin akış davranışına bağımlılığı gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, yüzeysel hızın etkilerini araştırarak, yüzeysel hızın artmasıyla genliğin daha da arttığını savunmuşlardır. Metil asetat üretiminin, büyük ölçüde bu değişkene bağlı olduğunu ve yaklaşık 0.6 m/s' lik taşınım hızı için optimum değer gösterdiğini belirlemişlerdir. Başka bir deyişle, metil asetat ve su açısından üretilen ürünlerin yüzeysel hızı; 0.6 m/s olduğunda maksimum ürüne ulaşılacağı sonucuna varmışlardır.

Sarma ve diğ. (2016), ürün saflığını istenen seviyede tutmak için tepkimeli bir damıtma kolonunu kontrol etmede Aspen Plus yazılımını kullanmışlardır. Bunun için basınç, sıcaklık,

akış, bileşim ve geri akış kontrol edicilerden oluşan sağlam bir kontrol şeması kullanmışlardır. Metil asetat sistemi için tepkimeli damıtma kolonunun tasarımı ve kontrolü için uygulanan kontrol yapısının, yüksek saflık gereksinim senaryosu için bile etkin kontrol sağladığını tespit etmişlerdir. Ürün bileşimlerinin doğrudan kontrolünün olmamasından dolayı sıcaklık kontrol cihazı ayar noktası ve geri akış oranının en zor koşulların üstesinden gelecek şekilde ayarlanması gerektiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak daha gelişmiş model öngörmeli kontrol gibi farklı kontrol edici uygulayarak daha fazla çalışma yapılmasını önermişlerdir.

Mallaiah ve Reddy (2016), sürekli dolgulu katalitik tepkimeli damıtma kolunda metanol ile asetik asit esterleşmesi ile elde edilen metil asetat üretimini incelemişlerdir. Katalizör olarak Indion 180 iyon değişim reçinesini kullanmışlardır. Deney tasarımında, merkezi kompozit tasarım optimizasyon yöntemine dayanan yanıt yüzey metodolojisi kullanılmıştır. Belirlenen değişkenlerin dönüşüm üzerindeki etkisini görmek için farklı çalışma koşulları altında deneyler yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarım ve deneysel verilere dayanarak regresyon modelini geliştirmişlerdir. İstatistiksel yöntemlerden yararlanarak, modelin deneysel verilerle yakın bir uyum sergilediğini tespit etmişlerdir. Modelden, metil asetatın maksimum saflığını elde etmek için optimum geri akma oranını 1.95, kazan sıcaklığını 80 °C ve metanol/asetik asit mol oranını 1.05 olarak belirlemişlerdir.

Prohit ve diğ. (2013), tepkimeli damıtma kolonlarında süreç esnasında tepkime ve damıtma etkileşimi olması nedeniyle, çoklu davranışı tanımlamak için bir yöntem önermişlerdir. Hem enerji hem de malzeme için doğrusal ve doğrusal olmayan terimleri, korunum denklemlerinden ayırt ederek, ürün oranı gibi uygun değişkenler kullanarak grafiğe aktarmışlardır. Bunun sonucunda doğrusal ve doğrusal olmayan terimlerin toplu kesişimlerinin, çoklu davranışı gösterdiği ve çatallanma analizine gerek kalmadan çoğulluğun varlığının tespit edilebildiğini göstermeye çalışmışlardır. Önerilen yaklaşımın, ısı etkileri olan ve olmayan her iki durumda da iyi çalıştığı, sistemin çoklu durum varlığı ve bunun nedenlerini belirlemek için kullanılabileceği ifade edilmiştir. Denge durumunda olan ya da olmayan tepkimeler için, tüm termal etkilerin yokluğunda bile çokluğun meydana gelebileceği, tepkimelerin sadece hafif ekzotermik (metil asetat) olsa bile çokluk oluşabileceği ve elde edilen sonuçların literatürdeki verilerle uyum gösterdiğini belirlemişlerdir.

Tang ve diğ. (2005), asetik asidin beş farklı alkolle esterleşmesini incelemişlerdir. İlk olarak, makroskopik işlem akış şeması ve mikroskobik faz dengesi arasındaki niteliksel ilişkileri kurarak, işlem akış şemalarını beş sistemde sınıflamışlardır. Toplam yıllık maliyete dayalı olarak tasarımı optimize etmek için, sistematik bir tasarım yöntemi oluşturmuşlar ve geliştirdikleri akış şemasının ekonomik potansiyellerini araştırmışlardır. Faz dengelerinden niteliksel olarak akış şeması oluşturmuş, bununla birlikte aşamalı tasarım yönteminden işlem akış diyagramını nicel olarak tamamlayarak tepkimeli damıtma tasarımını sistemleştirmenin mümkün olduğunu ileri sürmüşlerdir. Tasarımın, akış şeması yapısı belirlendikten sonra toplam yıllık maliyeti en aza indirerek aşamalı bir şekilde gerçekleştirilmesi gerektiğini söylemişlerdir. Metil asetat' ın düşük toplam yıllık maliyete sahip olmasının, asetatın saflık seviyesinin 0.98 (mol kesri) olmasından kaynaklandığını, saflık seviyesi farkının toplam yıllık maliyette çok önemli bir azalmaya yol açmayacağını öne sürmüşlerdir.

Popken ve diğ. (2000), kimyasal denge ve tepkime kinetiği açısından asetik asit ile metanolün tersinir esterleşmesini araştırmışlardır. Tepkimeli damıtma kolonlarının tasarımı, faz dengesi verileri, kimyasal denge verileri, taşıma özelliği verileri ve çeşitli saf bileşen özellikleri gibi bilgilerin yanı sıra güvenilir kinetik verilerin gerekliliğinden bahsetmişlerdir. Tepkimeyi, hem homojen olarak asetik asidin kendisi tarafından hem de asidik bir iyon değişim reçinesi olan Amberlyst 15 ile heterojen olarak katalize etmişlerdir. Kinetik bilgileri, çeşitli başlangıç bileşimlerinde 30 °C ile 70 °C arasındaki sıcaklıklarda elde etmişler ve herhangi bir başlangıç bileşiminde uygulanabilen bir model elde etmek için hem esterleşme hem de hidroliz tepkimesini araştırmışlardır. Ortaya çıkardıkları modelin ticari simülatörlere eklenebileceğini, bununla birlikte bu modelin kinetik ve termodinamik (kimyasal denge) arasında homojen modelden daha iyi uyum sağladığını ileri sürmüşlerdir. Sonuç olarak, kinetik modelden hesaplanan kimyasal denge bileşiminin, ölçülen kimyasal denge ile uyumlu olduğunu bildirmişlerdir.

3. GENEL KISIMLAR

3.1. Tepkimeli Damıtma

Tepkimeli damıtma, kimyasal tepkime olayı ile ürün ayrıştırmanın aynı anda ve tek ünite de gerçekleştiği proseslerdir. Ürünün damıtma yoluyla ayrılması, saflaştırılması ve tepkimenin gerçekleşmesi aynı anda ve tek ünite de gerçekleşir. Tepkimeli damıtma kolonlarının tasarımı, birçok değişkenin etkileşimi nedeniyle karmaşık bir süreçtir. Towler ve Sinnott (2008)

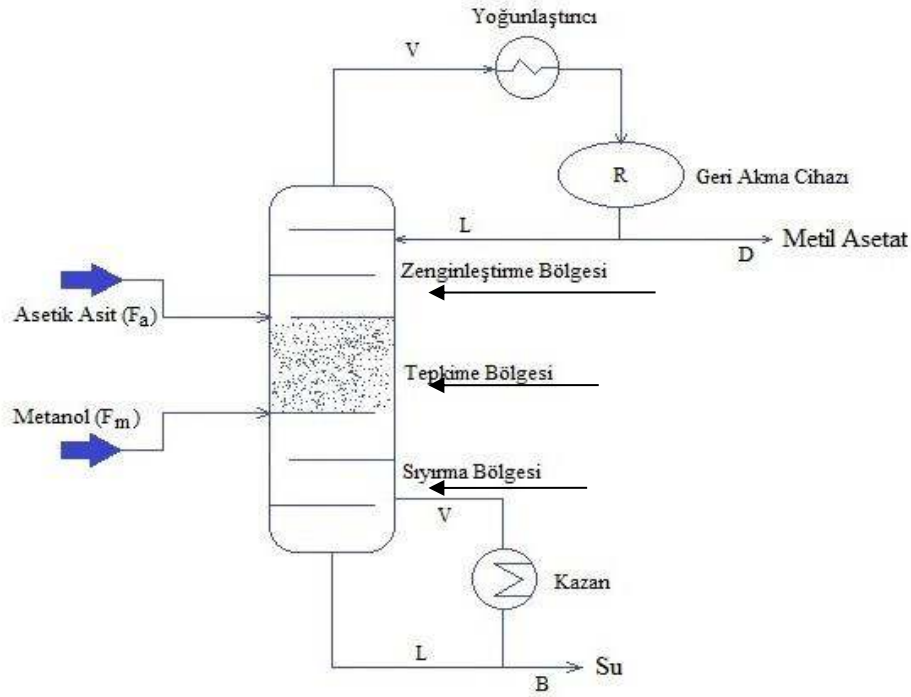
Tepkimeli damıtma, geçmişte eterleştirme, esterleştirme, hidrojenasyon, hidrodesülfürizasyon ve polimerizasyon gibi çeşitli tepkimeler için başarıyla kullanılmış ve araştırılmıştır. En eski metil asetat üretim süreci patentleri 1920' li yıllarda Backhaus adına kayıt edilmiştir. Tepkimeli damıtma işlemi ilk olarak 1932' de etil asetat üretimi için ortaya çıktı ve Eastman Chemical Company, metil asetat üretimi için ticari bir tepkimeli damıtma işlemine sahip olduğu için 1980' li yıllarda yeni bir ilgi odağı haline geldi. Metil asetat sentezi için tepkimeli damıtma geçmişte birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Metil asetat, fotografik film tabanı, selüloz asetat, tenite selülozik plastikler ve estron asetat gibi çeşitli polyesterlerin üretiminde bir ara ürün olarak kullanılır. 1980' li yıllardan önceki geleneksel süreçlerde, esterin yüksek dönüşümünü sağlamak için, reaktantlardan birinin fazlalığı esas alınarak çoklu reaktörler kullanılmıştır (Edreder, 2010). Tablo 3.1' de, kesikli, yarı kesikli ve sürekli damıtma kolonlarının karşılaştırılabilmesi için bazı özellikler verilmiştir (Aqar, 2018).

Tablo 3.1. Kolonların İşletim Türlerine Göre Kıyaslanması

Özellik	Kesikli	Yarı Kesikli	Sürekli
Yatırım	Düşük	Orta	Yüksek
Esneklik	Daha esnek	Daha esnek	Daha az
Üçlü karışım için tek kolon	Evet	Evet	Hayır
Isı entegrasyonu	Hayır	Hayır	Evet
Otomatik kontrol	Nadiren	Kısmen	Sıklıkla
Verim	Düşük	Orta	Yüksek

3.1.1. Tepkimeli Damıtma Kolonunun Şematik Gösterimi

Tepkimeli damıtma kolonu, sıyırma bölgesi, tepkime bölgesi ve zenginleştirme bölgesi denilen üç bölümden oluşmaktadır. Şekil 3.1' de Tepkimeli damıtma prosesinin akış şeması verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere asetik asit ve metanol tepkime bölgesine sürekli olarak beslenmiş olup metil asetat üst ürün olarak elde edilmektedir.



Şekil 3.1. Tepkimeli Damıtma Kolonunun Şematik Gösterimi

3.1.2. Tepkimeli Damıtmanın Avantajları

- Tepkimeli damıtmada ürün seçiciliği yüksektir,
- Tepkime ısısının damıtmada kullanımı ve ısı kaybını önleme enerji ihtiyacını azaltır,
- Katalizör ve hammadde ihtiyacı azdır,
- Tepkime ve damıtma aynı ünite de gerçekleştiği için ekipman ihtiyacı ve amortisman süresi azdır,
- Yan ürün ve atık oluşumu azdır,
- Tepkime ürünlerinin damıtma sonucu ortamdan uzaklaştırılması kimyasal denge sınırlamalarını ortadan kaldırır,
- Tepkimeye giren kimyasalların dönüşüm oranını artırır,
- Azeotropları damıtma gibi zor ayırmaları kolaylaştırır, azeotrop oluşumunu önler,
- Daha iyi ürün ile yüksek verim sağlar,

- Daha düşük yatırım ve işletim maliyeti vardır(Kumar, 2010).

3.1.3. Tepkimeli Damıtmanın Dezavantajları

- Damıtma ve tepkime için uygun şartlar sağlanması gerekir,
- Kimyasal maddeler arasında elverişli uçuculuk ölçülerinin sağlanması gerekir,
- Yüksek debide çalışılması durumunda kontrol ve tasarımda sıkıntılar oluşabilir,
- Damıtma sınırlarının tepkime nedeniyle aşılması sonucu, kimyasal dengenin yön değiştirmesi durumu karmaşa oluşturabilir,
- Katalizör uzun ömürlü olması gerekir (Bayram, 2010).

3.1.4. Geleneksel Damıtma İle Tepkimeli Damıtmanın Karşılaştırılması

Tepkimeli damıtmanın kullanımı, sağladığı avantajlar nedeniyle artarak devam etmektedir.

Tablo 3.2’ de, geleneksel damıtma ile tepkimeli damıtmanın karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 3.2. Geleneksel Damıtma İle Tepkimeli Damıtma Karşılaştırması

Nitelik	Geleneksel Damıtma	Tepkimeli Damıtma
Seçimlilik	Daha düşük	Daha yüksek
Enerji ihtiyacı	Daha fazla	Daha az
Katalizör ihtiyacı	Daha fazla	Daha az
Hammadde ihtiyacı	Daha fazla	Daha az
Ekipman ihtiyacı	Daha fazla	Daha az
Amortisman süresi	Daha fazla	Daha az
Yan ürün oluşumu	Daha fazla	Daha az
Atık oluşumu	Daha fazla	Daha az
Kimyasal denge sınırlaması	Var	Yok
Dönüşüm oranı	Daha düşük	Daha yüksek
Azeotrop ayırma	Daha zor	Daha kolay
Azeotrop oluşumu	Önleme daha zor	Önleme daha kolay
Verim	Daha düşük	Daha yüksek
Kurulum sermayesi	Daha yüksek	Daha düşük
İşletim maliyeti	Daha yüksek	Daha düşük
İşletim şartlarını sağlama	Daha kolay	Daha zor
Uygun uçuculuk sağlama	Daha kolay	Daha zor
Yüksek debide çalışma	Daha kolay	Daha zor
Tasarım ve kontrol	Daha kolay	Daha zor
Kimyasal denge kontrolü	Daha kolay	Daha zor

3.1.5. Tepkimeli Damıtma Proseslerinin İşletim Değişkenleri

Tepkimeli damıtma kolonunda, oluşturulmak istenen üretim prosesinin tasarım prensipleri doğrultusunda, önemli görülen değişkenler seçilerek kolon tasarımı gerçekleştirilir. Bu değişkenler üretim sürecini doğrudan ya da dolaylı olarak etkileyeceğinden yatırım ve işletim maliyetleri göz önüne alınarak, önceliklere göre en etkili olan değişkenler belirlenir. Aşağıda tasarım değişkenleri maddeler halinde verilmiştir(Ersingün, 2019).

- Kolon işletim türü (kesikli, yarı kesikli, sürekli),
- Kolon tipi (dolgu veya tepsili, akışkan yatak),
- Dolgu malzemesi özellikleri (dolgu kolonlarda),
- Kolonun tepsi sayısı,
- Kolonun fiziksel özellikleri (basınç, sıcaklık vs.),
- Seçilen katalizör tipi,
- Kimyasalların bağıl (relatif) uçuculukları,
- Kimyasalların besleme oranları, besleme debisi,
- Geri akma (reflux) oranı,
- Isıtıcı yükü.

3.2. Bileşenlerin Fiziksel Özellikleri

Bileşenler arasındaki ilişkilerin daha iyi anlaşılabilmesi için fiziksel özelliklerinin bilinmesinde fayda vardır. Tablo 3.3’ de, bileşenlerin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir(Önder Yıldırım, 2020).

Tablo 3.3. Bileşenlerin Fiziksel Özellikleri

Bileşen Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/mL) (20 °C)	Kaynama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Koku
Asetik Asit	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	1.05	118	16.6	Keskin
Metanol	CH ₄ O	32.04	0.79	64.7	-97.8	Hafif
Metil Asetat	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	0.93	57	-98	Güzel
Su	H ₂ O	18.01	1	100	0	

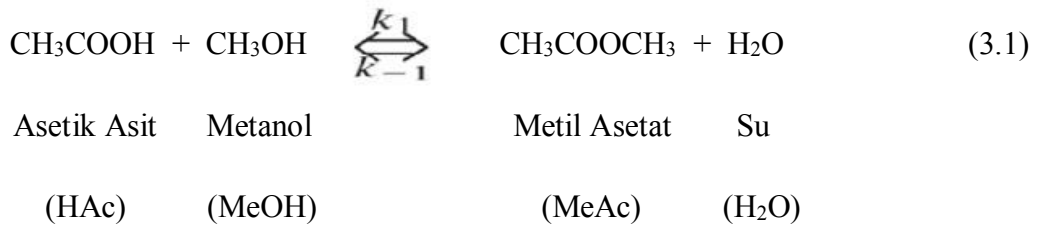
3.3. Esterleşme Tepkimesi

Karboksilik asit ve alkol tepkimesi sonucu esterler elde edilir. Bu tepkime, esterleşme olarak bilinen bir kondenzasyon tepkimesi ile esterleri sentezler ve kuvvetli asitlerin yokluğunda süreç oldukça yavaş ilerler. Bunun nedeni esterleşmenin asit katalizli bir tepkime olmasıdır. Tepkime, bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfürik asit ya da hidrojen klorür varlığında, geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengelenir. Ortaya çıkan ester miktarı dengenin yönüne bağlıdır, bunun için karboksilik asit ve alkolün piyasada bulunurluğu ve fiyatı göz önüne alınarak, kullanım miktarlarının arttırılması ürün verimliliğini arttırır. Ayrıca suyun ortamdan uzaklaştırılması da tepkimenin verimini artırılabilir. Solomons ve Fryhle (2002)

Esterleşme tepkimesinin gerçekleştirilmesi için geniş bir sıcaklık aralığı kullanılabilir. Oda sıcaklığında bile ölçülebilir bir hızda tepkime gerçekleşebilir. Fakat tepkime hızının arttırılması için kaynama noktasına yakın sıcaklıklar seçilir. Esterleşme tepkimeleri yüksek denge sabitine sahip çift yönlü tepkimelerdir. Elde edilen ester, tepkimede ortaya çıkan su ile tekrar bir araya gelerek alkol ve karboksilik asidi oluşturmaya eğilimlidir. Buna hidroliz tepkimesi adı verilir ve bu tepkime de asitler tarafından katalize edilir. Ürün verimini yükseltmek için bir denge tepkimesi olan esterleşme tepkimesinde kaynama noktası düşük olan esterlerin, ortamdan damıtma işlemiyle uzaklaştırılması tepkimeyi ürünler lehine döndürür(Terzioğlu, 1999).

3.3.1. Metil Asetat Tepkimesi

Tepkimeli damıtma kolonunun tepkime bölgesinde, hammadde olarak kullanılan metanol ve asetik asidin tepkimeye girmesi sonucu ürün olarak metil asetat, alt ürün olarak da su elde edilir. Aşağıda asetik asit ve metanolün tepkimesiyle metil asetat üretimi (3.1) denklemiyle verilmektedir. Pambudi ve Wibowo (2020)



Denklem (3.2) ve (3.3)' te tepkime hız sabitlerinin değerleri verilmiştir.

İleri yönde tepkime hız sabiti:

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

Geri yönde tepkime hız sabiti:

$$k_{-I} = 1.348 \times 10^6 \exp \left(\frac{-69230}{RT} \right) \quad (3.3)$$

Tepkime yönü Le Chatelier ilkesi doğrultusunda belirlenir. Tepkime sonucu oluşan ürünler ayırma ile tepkime bölgesinden uzaklaştırılır. Bunun sonucunda tepkime dengesinin yönü ürünler lehine döneceği için tepkimenin dönüşüm oranı artar. Ancak geri yönde tepkimenin dönüşüme etki etme yeteneğinin sınırlı bir noktaya kadar mümkün olacağı ortadadır. Bu noktadan sonra tepkime ürünlerinin derişiminin azaltılması dönüşüm oranını arttırmaz. Geri yönde tepkimenin dönüşüme sağladığı fayda çok az hale gelir ve dönüşüm sadece alıkonma süresi ve tepkime hız sabitinin fonksiyonu olan ileri yönde tepkimeden etkilenir. Böylece iki işletim koşulu ayırt edilebilir;

- Damıtma ile kontrol, tepkime dönüşümünün ayrılan bileşenlerin derişiminden etkilendiği aralık,
- Kinetik ile kontrol, tepkime dönüşümünün alıkonma süresi ve tepkime sabitinden etkilendiği aralık olarak belirlenmektedir(Önder Yıldırım, 2020).

3.3.2. Azeotrop Kavramı ve Azeotropik Değerler

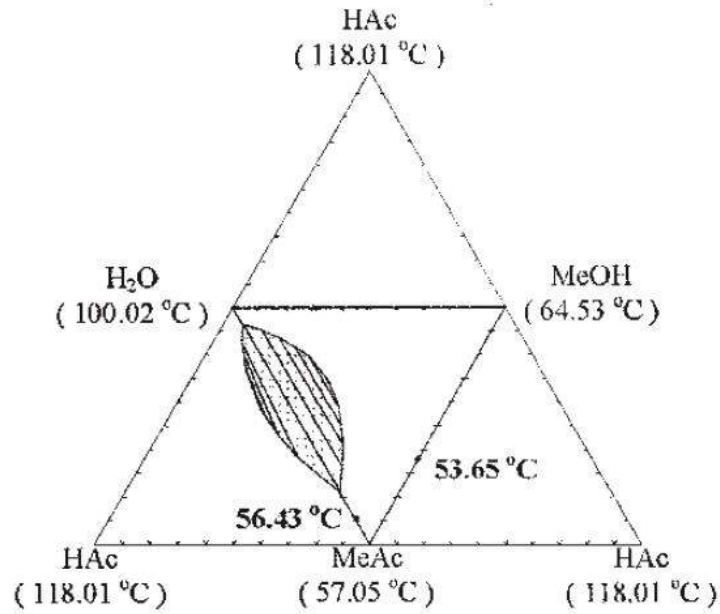
Azeotrop kavramı, iki veya daha fazla bileşenden oluşan, belirli sıcaklık ve basınçta dengedeki buhar ve sıvı bileşimleri aynı olan sıvı faz karışımlarıdır. Diğer bir ifadeyle, belirli bir bileşim ve sıcaklıkta kaynayan ve bu durumda tek bir bileşen gibi davranan sıvı karışımlardır. Kaynama noktası yakın karışımların ayrılmasında bağıl uçuculukların oranı 1'e yaklaştıkça kolon raf sayısının ve geri akma oranının arttırılması gerekir, bu durumda maliyet açısından ayırmada geleneksel damıtma yöntemlerinin tercih edilmesi uygun değildir. Bağıl uçuculuk oranının 1 olduğu azeotropik karışımlarda ise bu yöntemlerle ayırma yapmak mümkün değildir. Bunu aşmak için azeotrop noktasını değiştirecek veya ortadan kaldıracak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Çözücü eklenen yöntemlerden olan azeotropik damıtma ve ekstraktif damıtma yöntemlerinde çözücü ile azeotropik karışımın buhar-sıvı denge davranışı değiştirilerek ayırma gerçekleştirilir. Bunun yanında çözücü eklenmeyen yöntemler olarak da basınç değiştirmeli damıtma ve tepkimeli damıtma

yöntemleri geliştirilmiştir(Hoşgör, 2013). Tablo3.4’ te, metil asetat esterleşme tepkimesinde azeotropik değerler verilmiştir. Tang ve diğ. (2005)

Tablo 3.4. Metil Asetat Oluşumunda Ortaya Çıkan Azeotropik Değerler

Bileşen Adı	Sıcaklık (°C)	Mol Kesri Aralığı	Sıcaklık (°C)	Mol Kesri Aralığı
Metanol / Metil Asetat	53.65	(0.3407 - 0.6593)	54	(0.359 - 0.641)
Metil Asetat / Su	56.43	(0.8904 - 0.1096)	56.4	(0.8804 - 0.1196)

Azeotropik sıcaklıklar ve sıvı-sıvı fazlara ait azeotropik sıcaklıklar şeması aşağıda Şekil 3.2’ de verilmiştir. Tang ve diğ. (2005)



Şekil 3.2. Azeotropik Sıcaklıklar Ve Sıvı-Sıvı Fazlar

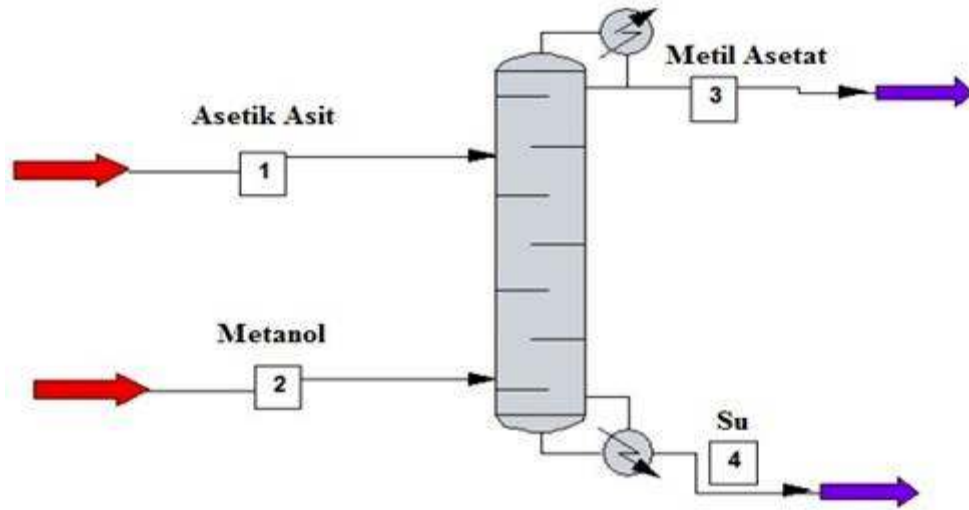
3.4. Metil Asetatın Kullanım Alanları

Metil asetat önemli bir organik hammaddedir, çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunlar; ilaç, boya, vernik, plastik, esans, yapıştırıcı, yapay deri, kaplama malzemeleri, kozmetik, çıkarıcılar, reçineler ve bazı yağların üretiminde ya da çözücü olarak kullanılmaktadır(Çilçiler, 2020).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Chemcad ile Metil Asetat Üretiminin Proses Tasarımı

Esterleşme tepkimesi sonucunda asetik asit ve metanolün tepkimeye girmesi ile ürün olarak metil asetat elde edilir. Teorik olarak yürütülen bu çalışmada, Chemstations şirketinin geliştirmiş olduğu proses simülasyon yazılımı olan Chemcad (6.5.7) programının deneme sürümü kullanılarak, hem ayırma hem de tepkimenin bir arada gerçekleştiği tepkimeli damıtma kolonunda, farklı işletim koşullarındaki deneyler için simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tasarımın öncelikli amacı, en yüksek verimliliğe sahip; üretilen her birime karşılık gelen ürünü üretebilmek için, yatırım ve işletme maliyetlerinde ihtiyaç duyulan kaynaklar bakımından değerlendirildiğinde en ekonomik şartlarda metil asetat üretimini sağlayan sistemin entegrasyonudur. Deney simülasyonları için oluşturulan sistem modelinde, tepkimeli damıtma kolonu besleme girişi olarak metanol ve asetik asitten oluşan giriş hatları, kazan, yoğunlaştırıcı, geri akma birimi, bununla birlikte üst ve alt ürün çıktısının alınmasını sağlayan toplama hatları bulunmaktadır. Chemcad ortamında oluşturulan tepkimeli damıtma kolonu aşağıda Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1. Tepkimeli Damıtma Kolonu Proses Akım Şeması

Chemcad programı yardımıyla tasarlanarak yapılandırılan tepkimeli damıtma kolon sisteminde, işletim prosesinin yürütülmesi ve sisteme beslenen bileşenlerin birbiriyle

tepkimeye girmesi sonucu üst ürün olarak metil asetat, alt ürün olarak ise su diğer bileşenlerden ayrılarak elde edilmiştir.

4.1.1. Chemcad ile Tepkimeli Damıtma Kolonunun Tasarımı

Chemcad ortamında simülasyon çalışmalarını yapabilmek için tasarlanan modelin özelliklerine uygun olarak, tepkimeli damıtma kolon elamanları, elemanların özellikleri ile tepkimeye giren çıkan akımların bağlantı bileşenleri seçilerek programa tanımlanmıştır. Tepkime ve damıtma süreçlerinin verimine etki eden değişkenlerden hangisinin daha etkili olduğunu tespit etmek için taramalar gerçekleştirilmiştir. Oluşan sistem gereksinimleri doğrultusunda, iyi bir üretim modeli oluşturma amacına hizmet eden ve her bir tasarım detayı hakkında ayrı ayrı yapılmış olan literatür çalışmalarının incelenmesi sonucunda tasarım ayrıntıları belirlenmiştir. Simülasyon denemelerinin uygulama sonuçları değerlendirilerek çalışma aralıkları belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, sistemin çalışma esaslarını oluşturacak sayısal değerler programa tanımlanmıştır. Yatırım ve işletim maliyetleriyle birlikte tepkime ve damıtma süreçlerini de doğrudan ya da dolaylı olarak etkileyen tepkimeli damıtma kolonunun çalışma basıncı, kolon kademe sayısı, asetik asit besleme kademesi, metanol besleme kademesi gibi sabit tasarım unsurlarının sisteme tanımlanması sonucunda tasarlanan modelin ana hatları oluşturulmuştur. Tablo 4.1’ de, tepkimeli damıtma kolonu özellikleri için sayısal değerler verilmiştir.

Tablo 4.1. Tepkimeli Damıtma Kolonu Özellikleri

Özellikler	Değerler
Kolon kademe sayısı	20
Asetik asit besleme kademesi	10
Metanol besleme kademesi	14
Tepkimenin gerçekleştiği kademe aralığı	10-14
Kolon basıncı (kPa)	101

Tepkimeli damıtma kolonunun simülasyonunun yapılması;

- Zaman ve kaynak tasarrufunu,
- Uygun raf sayısının tespit edilmesini,
- Uygun besleme kademesinin seçilmesini,
- Yüksek saflıkta kimyasal elde edilmesini,
- Sonuca en çok etki eden öncelikli tepkime değişkenlerinin belirlenmesini,

- Kolon için en iyi işletim koşullarının oluşturulmasını,

Sonuç olarak, proses tasarımının iyileştirilerek üretimde verim artışının yakalanmasını sağlar(Ersingün,2019).

4.2. Deneysel Tasarım Yöntemi ile Varyans Analizi ve Optimizasyon

Chemcad programıyla gerçekleştirilen deney simülasyonu çıktılarından elde edilen model öngörülerini doğrultusunda State Ease şirketinin geliştirmiş olduğu Design Expert (7.0.0) deneysel tasarım programının deneme sürümü kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda; besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı gibi değişkenlerin metil asetat ürün verimi üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, daha yüksek üretim verimini sağlamak adına en uygun çalışma koşulları tespit edilmiştir. Yapılacak çalışmalara kaynak oluşturması açısından değişkenler arasındaki ikili ilişkiler, oluşturulan 3D grafikler yardımıyla incelenmiştir.

4.2.1. Deneysel Tasarım Yöntemi

Deneysel tasarım, sonuçların analizinden sonra deney için önemli görülen değişkenleri seçerek ilgilenilen yanıt üzerindeki tesirini bulmak için değişimin denetlendiği bir süreç analiz çeşididir. Çeşitli bağımsız etkenlerin bağımlı bir etken üzerindeki tesirinin tespit edilebilmesi bu analiz süreci sayesinde olanak bulmaktadır. İstatistiksel deney tasarım yöntemleri işletim şartlarının optimizasyonu, verimin yükseltilmesi, gerçekleştirilen deney adet ve maliyetinin azaltılması açısından bir takım üstünlüklere sahiptir. Akkuş ve Karabudak (2020)

Deneysel tasarım yönteminde geleneksel yöntemlere göre daha kısa zamanda, daha az deney gerçekleştirilerek ve düşük maliyetlerle amaca ulaşılmaktadır. Deneysel tasarım yönteminin en belirgin avantajı ise geleneksel yöntemlerde sadece değişkenlerin tek başına etkileri incelenirken deneysel tasarım yönteminde hem tekli hem de ikili değişken etkileşimleri incelenmektedir. Bununla birlikte etkileşimlerin nihai sonuca etkileri de gözlemlenmektedir. Böylece optimizasyon aşamasında daha güvenli ve iyi sonuçlar alınabilmektedir(Pingo, 2020).

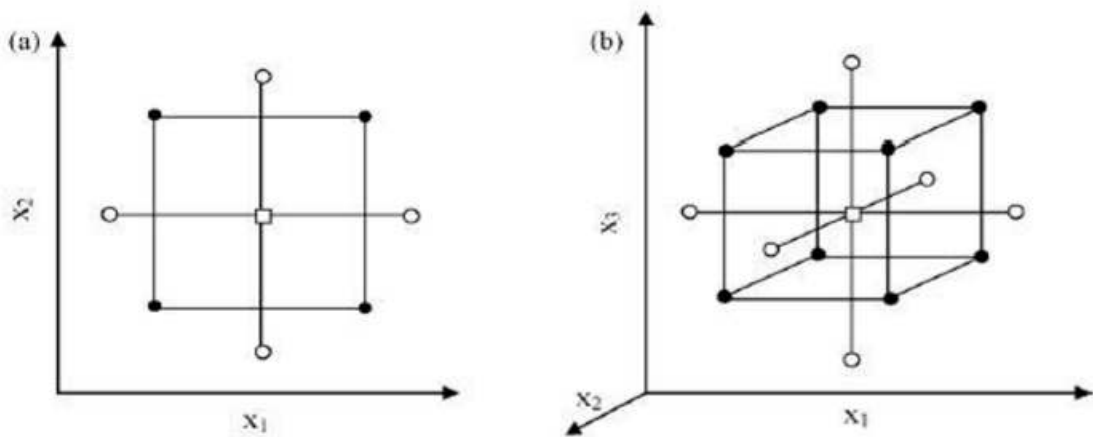
4.2.1.1. Merkezi Kompozit Tasarımı

Merkezi kompozit tasarım, son yıllarda oldukça ilgi gören ve oluşturulan deneysel modelin uygulanabilirliği konusunda gerekli bilgiyi sağlayan kullanışlı bir tekniktir. Merkezi kompozit tasarımın bileşenleri;

- Merkezi nokta,
- Tam faktöriyel ya da parçalı faktöriyel tasarım,
- Yıldız tasarım; merkezden “ α ” değeri kadar uzak ve değişken adedine bağlı olan noktaları içerir.

Merkezi kompozit tasarımın özellikleri;

- Değişkenler beş seviyede uygulanır; “ $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$ ”
- Gerçekleştirilecek deney adedi, $N = k^2 + 2k + C_p$ eşitliği ile elde edilir. Bu eşitlikte “ k ” değişken sayısı, “ C_p ” ise merkezin tekrar adedidir.
- “ α ” değeri; $\alpha = 2^{(k-p)/4}$ eşitliğinde değişken adedi ile bağlantılı olarak elde edilir. Eşitlik kullanılarak iki değişken için 1.41, üç değişken için 1.68, dört değişken için 2.00 değerleri bulunur(Ersingün,2019). Şekil 4.2’ de merkezi kompozit tasarım düzlemleri iki değişkenli (a) ve üç değişkenli (b) olarak verilmiştir.



Şekil 4.2. İki Ve Üç Değişkenli Merkezi Kompozit Tasarım Geometirileri

4.2.1.2. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) ile Matematiksel Modelleme

Yanıt yüzey yöntemi (RSM), kimyasal ve diğer proseslerin modellenmesi ve analizi için yararlı olan, çıktının birkaç bağımsız değişken tarafından etkilendiği ve amacın çıktıyı optimize etmek olduğu matematiksel ve istatistiksel tekniklerin birleşimidir. Bu çalışmada Yanıt yüzey yöntemi (RSM), tepkimeli damıtma kolonunda metil asetat üretimi için işletim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılmıştır. Giriş değişkenlerinin metil asetat bileşimi üzerindeki etkisini belirlemek için belirlenen sayıda bağımsız değişkene sahip merkezi kompozit tasarım (CCD) kullanılır. Bağımsız değişkenler, -1, 0 ve +1 arasında üç seviyede kodlanır; burada, -1 minimum değere karşılık gelir, +1 her değişkenin maksimum değerine karşılık gelir ve 0, maksimum ve minimum değerlerin merkezi değerine karşılık gelir. İstatistiksel anlamlılık denklemler ile kontrol edilir. Mallaiah ve Reddy (2016)

Yanıt Yüzey Yöntemi, sağladığı optimizasyon olanakları, değişkenler arasında matematiksel model oluşturması, etkili değişkenleri teşhis edebilmesi ve aralarındaki bağlantıları tespit edebilmesi gibi üstünlüklerden dolayı son zamanlarda bilimsel araştırmalarda sık kullanılmaktadır (Özden, 2020). Tablo 4.2' de, Tepkimeli damıtma ile metil asetat üretiminin deneysel tasarımı için kodlanan bağımsız değişken değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Deneysel Tasarım İçin Kodlanan Değerler

Değişken Kodu	Bağımsız Değişken	Düşük değer (Kodlanmış değer)	Merkezi değer (Kodlanmış değer)	Yüksek değer (Kodlanmış değer)
A	Besleme oranı	2.5	3.75	5
B	Geri akma oranı	1	1.25	1.5
C	Besleme sıcaklığı (°C)	30	45	60

Örneğin, besleme sıcaklığı 30 ila 60 °C arasında değişir. Burada “-1” 30 °C' ye, “0” 45 °C' ye ve “+1” 60 °C' ye karşılık gelir. Değişkenlerin minimum ve maksimum değer aralıkları, Chemcad programı ile yapılan deney simülasyonlarında elde edilen sonuçların fizibilitesiyle belirlenir. Bu çalışmada yanıt yüzeyi oluşturmak ve deneysel verileri analiz etmek için Design Expert 7.0.0 paket programının deneme sürümü kullanılmıştır.

Yanıt yüzey yöntemi, sadece uygun çalışma koşullarını belirlemekle kalmayıp, bununla birlikte proses tasarımında gereken verileri de ortaya koymaktadır. Yanıt yüzey yöntemi, Taylor birinci ve ikinci derece denklemlerle birleştirilerek uygun çalışma koşullarını tespit etmek için kullanılan bilimsel bir yaklaşımdır. Yanıt yüzey yönteminde yanıtı, (verim,

safsızlık seviyesi vb.) tanımlanan Taylor genişleme eğrisinin yüzeyi belirler ve bu yöntemde değişkenlerin sayısı tasarım için belirleyici bir rol oynar. Değişkenlerin miktarı arttıkça tasarımın oluşturması gereken deney miktarı da doğru orantılı olarak artmaya devam etmektedir. Yanıt Yüzey Yöntemi' nin diğer bir avantajı da değişkenler ve yanıtlar arasında oluşan ilişkinin grafiksel olarak gösterilebilmesidir. Akkuş ve Karabudak (2020)

Denklem (4.1)' de deneysel tasarım ile oluşturulan matematiksel modelin denklemi verilmiştir.

Metil Asetat Kütlesel Akış Hızı =

$$150.24-0.62*A-13.35*B+19.32*C+5.20*AB-4.82*AC-0.43*BC-32.15*A^2-11.44*B^2-7.06*C^2 \quad (4.1)$$

4.2.1.3. İstatistiksel Teknikler ile Varyans Analizi (ANOVA)

Deneysel tasarım programında ilgilenilen şartlar, faktör (factor) olarak isimlendirilmektedir. Faktörler iki ya da daha fazla düzeyden oluşabilirler. Deneyi yapan kişi, düzey sayılarını belirleyebileceği gibi deney yapan kişinin kontrolü dışında olan durumlarda olabilir. Deneylerden sağlanan gözlem verilerine varyans analizi tekniği uygulanarak çalışma konusu olan faktörlerin istatistiksel açıdan anlamlı olup olmadığı tespit edilmeye çalışılır. Varyans Analizi (ANalysis Of VAriance - ANOVA) Ronald Aylmer Fisher tarafından oluşturulan ve sıklıkla tercih edilen bir tekniktir. Deneylerde, üzerinde bilgi edinilmek istenen ayırt edici yapısal özelliklere yanıt veya bağımlı değişken denir. Bağımlı değişken sayısal veya niteliksel bir yapıda olabilir. Kontrol edilebilir yapıda ve bağımlı değişkenin alacağı değerleri etkileme özelliği olan deneysel değişkenlere faktör ya da bağımsız değişken denir(Bayram,2019).

4.2.1.4. İşletim Koşulları Optimizasyonu

Optimizasyon çalışmalarında Design Expert (7.0.0) deneme programının RSM (Response Surface Methodology) ve Merkezi Kompozit Tasarımı (Central Composite Design) kullanılmıştır. Oluşturulan modelden alınan sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir. Deneysel Tasarım, üretim proseslerine rahatlıkla uygulanabilen istatistiksel ve matematiksel bir optimizasyon yöntemidir. Literatür tarama çalışmaları sırasında tepkime ve damıtma süreçlerine etki eden değişkenler araştırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, tepkimeli damıtma sistemine en çok etki eden değişkenler olarak; besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı belirlenmiştir. Deneysel tasarım programında bu değişkenler

bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Yanıt fonksiyonu olan bağımlı değişken ise metil asetat verimi kg/h olarak belirlenmiştir(Bayram,2019). İyileştirilmek istenen değişken özelliğine göre farklı bir değişken seçilip bağımlı değişken olarak belirlenebilir.



5. BULGULAR

Tepkimeli damıtma prosesinde uygulanan yöntemler ile sırasıyla Chemcad ve deneysel tasarım programlarıyla teorik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Chemcad ortamında giriş değişkenlerinin yatışkın hal deneyleri yapılarak çalışma aralıkları; besleme oranı için 2.5-5, geri akma oranı için 1-1.5 ve besleme sıcaklığı için 30-60 °C olarak belirlenmiştir. Bu çalışma koşulları göz önüne alınarak deneysel tasarım programı ile 20 farklı deney seti çalışılmıştır. Deneysel tasarım programının önerdiği bu deney setleri Chemcad programı ile simüle edilerek, metil asetat ürün verimleri (kg/h) elde edilmiştir. Son olarak elde edilen veriler deneysel tasarıma işlenerek 3D (üç boyutlu) görsel grafiklerle değişkenler arasındaki etkileşimler detaylı olarak analiz edilmiş ve optimum değerler hesaplanmıştır.

5.1. Chemcad ile Yapılan Çalışmalar

Yapılan simülasyon çalışmaları ile kolon boyunca sıcaklık profili gözlenmiştir. Beklenildiği gibi kazandan yoğunlaştırıcıya çıkıldıkça sıcaklığın düştüğü fakat tepkime bölgesinde (10. ve 14. kademeler arası) ısıveren bir tepkime olduğu için sıcaklığın arttığı gözlemlenmiştir. Kolon boyunca toplam buhar ve toplam sıvı faz kütleli akış hızı değerleri Tablo 5.1’ de verilmiştir. Tepkime bölgesinde hem sıvı faz hem de buhar faz değerlerinin kayda değer bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

Tablo 5.1. Toplam Buhar Ve Toplam Sıvı Faz Kütleli Akış Hızı Değerleri

Kademe No	Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	Sıvı Faz (kg/h)	Buhar Faz (kg/h)	Ürün (kg/h)
1	120.4	1	142.82		95.21
2	122.7	1	136.27	238.03	
3	121.2	1	132.21	231.48	
4	120.7	1	131.25	227.42	
5	120.6	1	131.06	226.46	
6	120.6	1	131.02	226.27	
7	120.6	1	131.02	226.23	
8	120.6	1	131.01	226.23	
9	120.6	1	131.01	226.22	
10	120.6	1	1418.20	226.22	808.68
11	113.2	1	1282.27	704.73	
12	107.6	1	1197.69	568.80	
13	103.1	1	1134.91	484.22	
14	98.7	1	1247.25	421.44	64.08
15	105.1	1	1343.94	469.71	
16	110.5	1	1431.42	566.40	
17	114.0	1	1493.15	653.87	
18	116.0	1	1530.74	715.60	
19	117.1	1	1552.28	753.19	
20	117.7	1		774.73	777.55

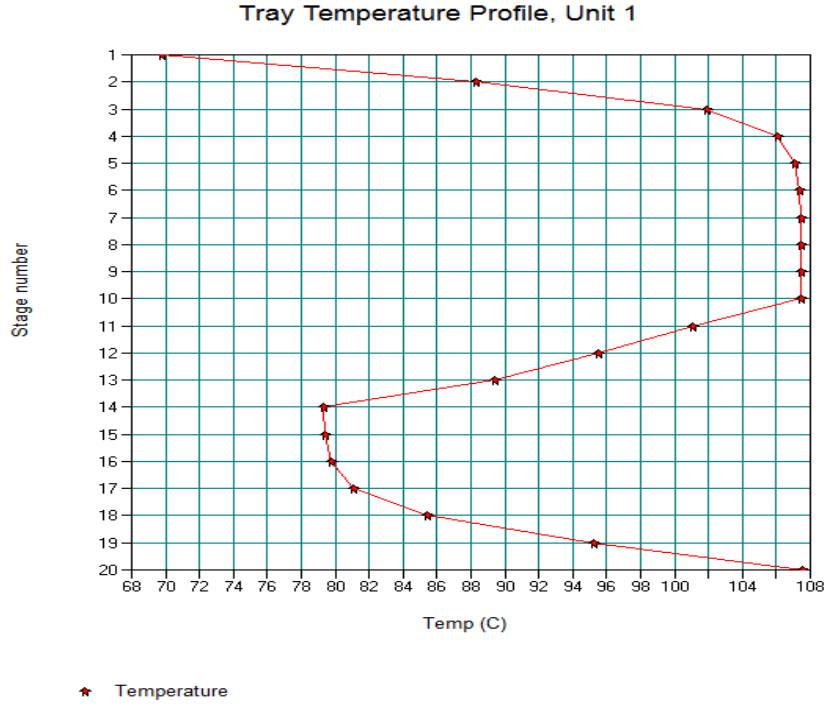
Tablo 5.2 incelendiğinde ise sıvı fazın kütle ve hacimsel debileri, viskozitesi, termal iletkenliği ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerine ait sayısal değerler verilmiştir. **Tablo 5.2. Kolon Boyunca Toplam Sıvı Faz Fiziksel Değerleri**

Kademe No	Kütleli Debi (kg/h)	Hacimsel Debi (m ³ /h)	Yoğunluk (kg/m ³)	Viskozite (cP)	Termal İletkenlik (Kcal/h-m-C)	Yüzey Gerilimi (N/m)
1	143	0.24	593.97	0.1939	0.099	0.011
2	136	0.23	594.24	0.1945	0.100	0.011
3	132	0.22	596.51	0.1971	0.100	0.011
4	131	0.22	597.12	0.1978	0.101	0.011
5	131	0.22	597.24	0.1979	0.101	0.011
6	131	0.22	597.27	0.1980	0.101	0.011
7	131	0.22	597.27	0.1980	0.101	0.011
8	131	0.22	597.27	0.1980	0.101	0.011
9	131	0.22	597.27	0.1980	0.101	0.011
10	1418	2.37	597.27	0.1980	0.101	0.011
11	1282	2.11	606.74	0.2094	0.103	0.012
12	1198	1.95	613.77	0.2185	0.104	0.013
13	1135	1.83	619.47	0.2263	0.105	0.013
14	1247	2.00	625.14	0.2343	0.106	0.014
15	1344	2.18	616.88	0.2227	0.105	0.013
16	1431	2.18	610.09	0.2137	0.103	0.012
17	1493	2.47	605.71	0.2081	0.102	0.012
18	1531	2.54	603.22	0.2050	0.102	0.012
19	1552	2.58	601.86	0.2034	0.102	0.012
20	778	1.29	601.11	0.2025	0.101	0.012

Tablo 5.3 incelendiğinde ise buhar fazın kütle ve hacimsel debileri, viskozitesi, termal iletkenliği ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerine ait sayısal değerler verilmiştir. **Tablo 5.3. Kolon Boyunca Toplam Buhar Faz Fiziksel Değerleri**

Kademe No	Kütleli Debi (kg/h)	Hacimsel Debi (m ³ /h)	Yoğunluk (kg/m ³)	Viskozite (cP)	Termal İletkenlik (Kcal/h-m-C)	Yüzey Gerilimi (N/m)
1	0	0	0.0000	0.0000	0.000	0.000
2	238	68	3.4980	0.0079	0.017	0.959
3	231	70	3.3187	0.0080	0.017	0.961
4	227	69	3.2755	0.0080	0.017	0.962
5	226	69	3.2669	0.0080	0.017	0.962
6	226	69	3.2653	0.0080	0.017	0.962
7	226	69	3.2650	0.0080	0.017	0.962
8	226	69	3.2649	0.0080	0.017	0.962
9	226	69	3.2649	0.0080	0.017	0.962
10	226	69	3.2649	0.0080	0.017	0.962
11	705	260	2.7149	0.0085	0.017	0.969
12	569	237	2.3991	0.0089	0.016	0.973
13	484	222	2.1854	0.0092	0.016	0.975
14	421	210	2.0060	0.0095	0.016	0.977
15	470	206	2.2782	0.0091	0.016	0.974
16	566	222	2.5566	0.0087	0.016	0.971
17	654	236	2.7671	0.0085	0.017	0.969
18	716	247	2.8996	0.0083	0.017	0.967
19	753	253	2.9766	0.0083	0.017	0.966
20	775	257	3.0203	0.0082	0.017	0.965

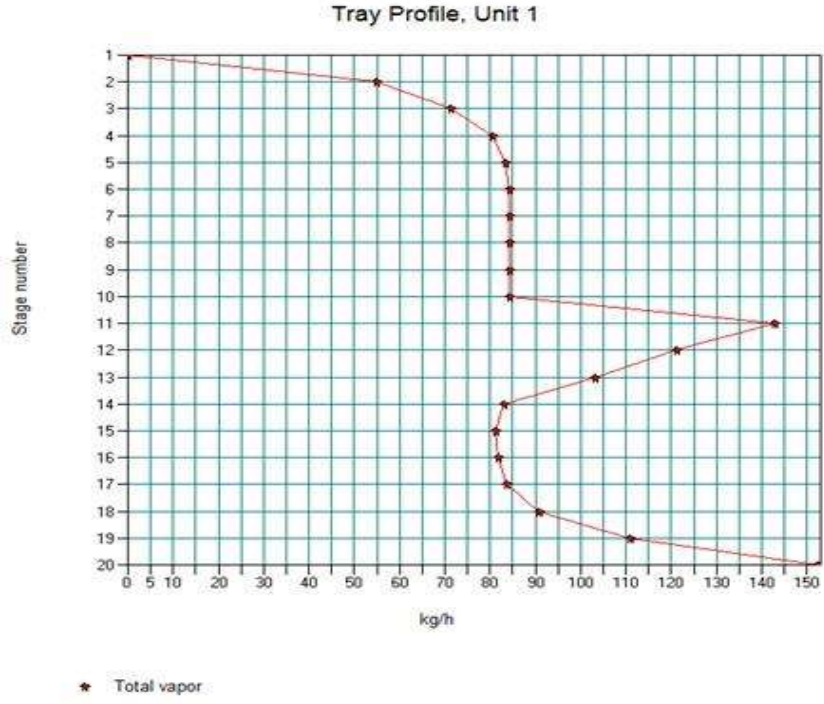
Şekil 5.1' de kolon boyunca oluşan sıcaklık değişimi verilmiştir.



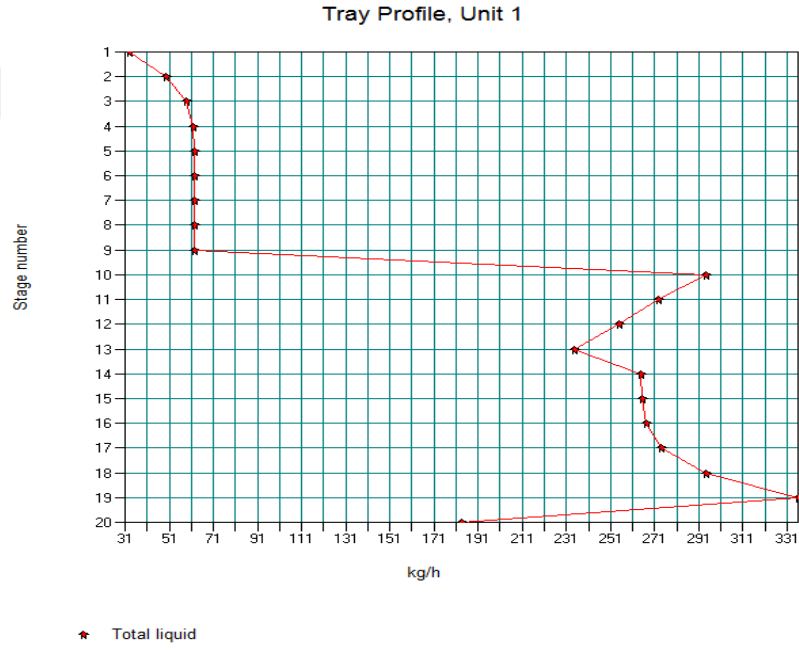
Şekil 5.1. Tepkimeli Damıtma Prosesinde Sıcaklık Profili

Damıtma sürecinde toplam buhar ve toplam sıvı faz dengeleri göz önüne alındığında tepkimeli damıtma prosesi için elde edilen değişimler sırasıyla Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' te verilmiştir.

Profiller incelendiğinde kazan ve yoğunlaştırucu arasında, toplam buhar ile sıvı fazların kolon boyunca düştüğü belirlenmiş fakat tepkime bölgesinde belirgin derecede sıcaklık artışına bağlı olarak, kütleli akış hızlarında beklenildiği gibi bir artış yaşandığı gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Tepkimeli Damıtma Prosesinde Toplam Buhar Faz Profili



Şekil 5.3. Tepkimeli Damıtma Prosesinde Toplam Sıvı Faz Profili

5.2. Deneysel Tasarım ile Yapılan Çalışmalar

5.2.1. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) Çalışmaları

Bağımsız değişkenler olan besleme sıcaklığı, besleme oranı ve geri akma oranı ($k = 3$) için Merkezi Kompozit Tasarımı uygulandığında merkezdeki deneylerin sayısı $2k = 2 \times 3 = 6$ olarak belirlenir. Bu yöntemin önerdiği 20 deneyden 6'sı merkez olmak üzere 14 nokta merkez dışında belirlenir. Tablo 5.4' te besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı olarak belirlenen tasarım değişkenlerinin aralıkları verilmiştir.

Tablo 5.4. Deneysel Tasarım Yöntemi İçin Belirlenen Değişkenler Ve Aralıkları

Bağımsız Değişken	Tasarım Değişkeni	-1.68 (- α)	-1	0	+1	+1.68 (+ α)
Besleme Oranı	A	1.64	2.5	3.75	5	5.85
Geri Akma Oranı	B	0.82	1	1.25	1.5	1.67
Besleme Sıcaklığı (°C)	C	19.77	30	45	60	70.22

5.2.2. Varyans Analizi (ANOVA) Sonuçları

Tablo 5.5' te metil asetat üretimi için önerilen quadratik modelin ANOVA (varyans analizi) tablosu verilmiştir. Varyans analiz tablosunda da görüldüğü üzere modelin 4.93' lük F-değeri (Fisher variation ratio - F Value) metil asetat üretimi için modelin uygun ve anlamlı olduğunu ortaya koymaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada korelasyon katsayısı değeri $R^2 = 0.8160$ olarak bulunmuştur. Yüksek R^2 değeri oluşturulan model ile simülasyon sonuçları arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.5. Önerilen Quadratik Modelin Varyans Analizi (ANOVA) Tablosu

Kaynak	Kareler Ortalaması	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değeri
Model	23969.81	9	2663.31	4.93	0.0101 Anlamlı
A	5.36	1	5.36	0.0099	0.9227
B	2434.06	1	2434.06	4.50	0.0598
C	5098.61	1	5098.61	9.43	0.0118
AB	216.11	1	216.11	0.3997	0.5414
AC	186.05	1	186.05	0.3441	0.5705
BC	1.48	1	1.48	0.0027	0.9593
A ²	14893.87	1	14893.87	27.55	0.0004
B ²	1887.31	1	1887.31	3.49	0.0913
C ²	718.62	1	718.62	1.33	0.2758
Artık	5406.73	10	540.67		
Uyum	5406.73	5	1081.35		
Eksikliği					
Hata	0.0000	5	0.0000		
TOPLAM	29376.54	19			

5.2.3. İşletim Değişkenlerinin Metil Asetat Ürün Verimine Etkisi

Tepkimeli damıtma prosesinde deneysel tasarımın önerdiği çalışma koşulları ve ürün değerleri Tablo 5.6' da verilmiştir. Gerçek değer Chemcad ile yapılan simülasyon çalışmaları sonucunda elde edilen metil asetat kütleli akış hızını (kg/h), modelin öngördüğü değerler ise yanıt yüzey yönteminin tanımlanan aralıklara göre oluşturduğu metil asetat kütleli akış hızı değerlerini (kg/h) göstermektedir.

Tablo 5.6. Modelin Öngördüğü Ve Simülasyondan Elde Edilen Metil Asetat Kütleli Akış Hızı Değerleri

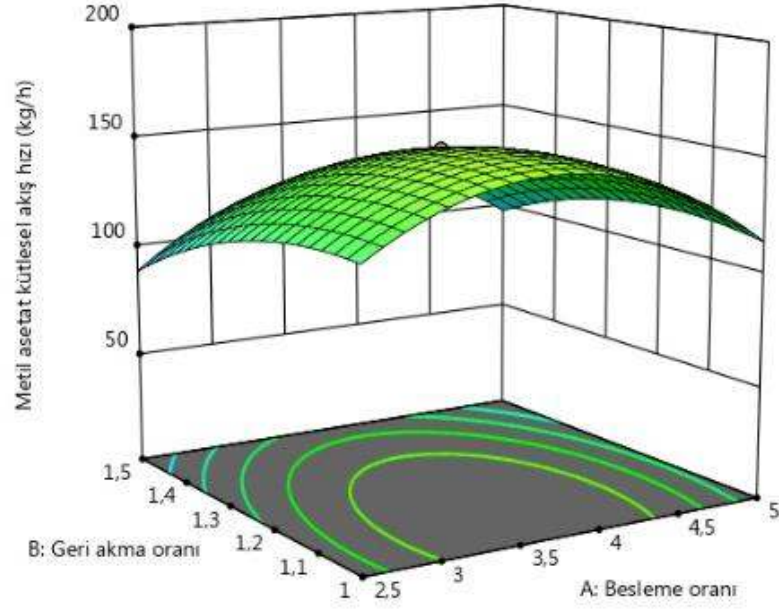
Simülasyon No	Besleme Oranı (A)	Geri Akma Oranı (B)	Besleme Sıcaklığı (C) (°C)	Gerçek Değer (Simülasyon)	Modelin Öngördüğü Değerler
1	5	1.5	60	84.29	92.18
2	2.5	1	30	149.21	150.24
3	2.5	1.5	30	168.31	140.32
4	2.5	1	60	67.17	57.95
5	3.75	1.25	19.77	128.07	143.33
6	3.75	1.25	45	149.21	150.24
7	2.5	1.5	60	199.79	162.76
8	5	1	30	149.21	150.24
9	3.75	0.83	45	89.38	104.87
10	3.75	1.25	45	86.52	58.26
11	3.75	1.25	45	66.61	76.73
12	3.75	1.67	45	87.43	122.04
13	3.75	1.25	45	103.33	95.42
14	5.85	1.25	45	87.88	105.38
15	5	1.5	30	149.21	150.24
16	1.64	1.25	45	149.21	150.24
17	5	1	60	149.21	150.24
18	3.75	1.25	70.22	96.64	97.77
19	3.75	1.25	45	84.29	94.18
20	3.75	1.25	45	68	60.36

5.2.4. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen 3D Grafikler

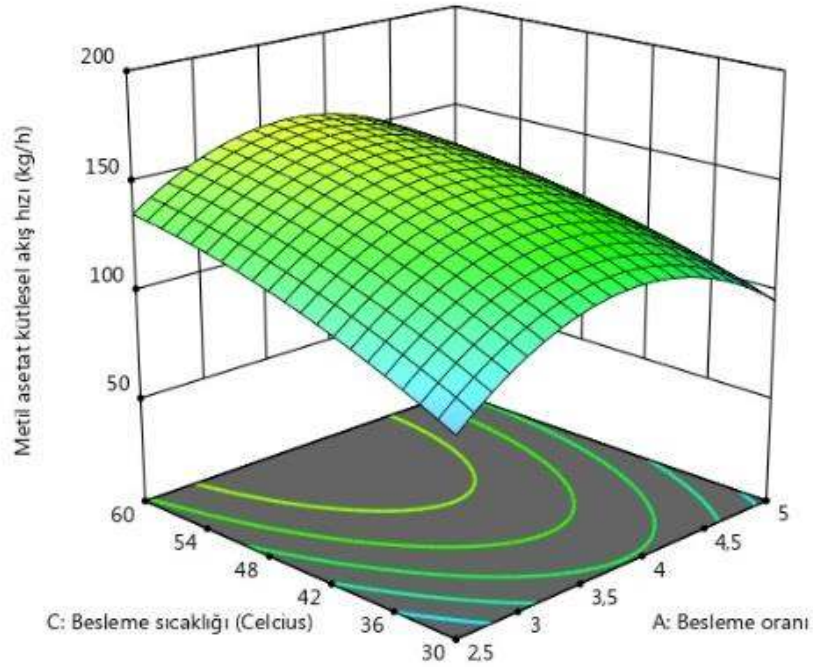
Deneysel tasarım ile elde edilen 3D grafikler Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde giriş değişkenleri olan besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığının birbiriyle olan ikili etkileşimleri sonucu elde edilen ürün veriminin analizi yapılmıştır.

Şekil 5.4 incelendiğinde besleme oranının ve geri akma oranının eşanlı olarak ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Artan besleme oranı ve artan geri akma oranı değerlerinde ürün akış hızının arttığı görülmüş, A = 3.6 ve B = 1.2 değerlerinde maksimum metil asetat akış hızı yaklaşık olarak 140 kg/h elde edilmiştir. Bu değerlerin üzerinde çalışıldığında metil

asetat akış hızının ciddi ölçüde azaldığı gözlenmektedir. Teorik olarak da damıtma proseslerinde çok yüksek besleme oranında ve çok yüksek geri akma oranında çalışılması işletim maliyeti açısından tercih edilen bir durum değildir.



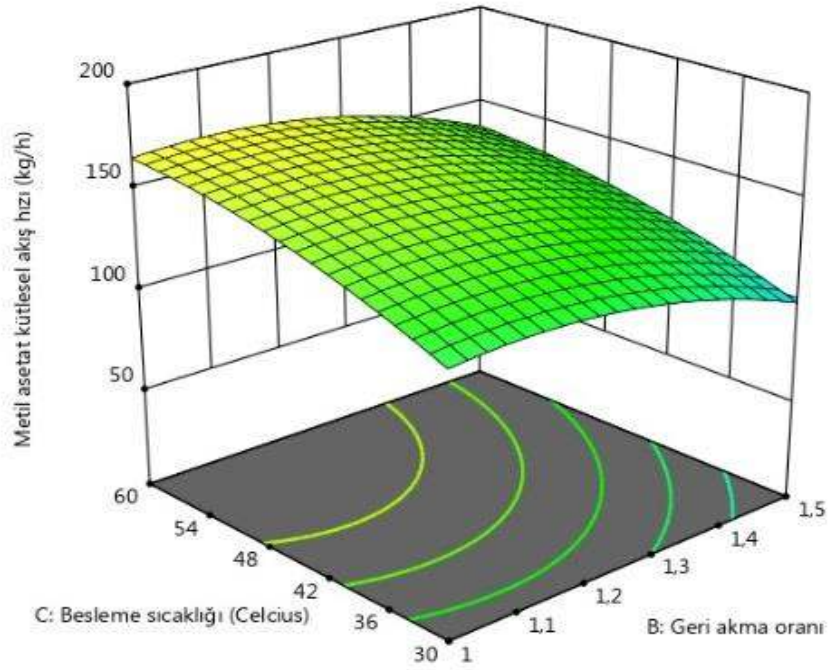
Şekil 5.4. Geri Akma Oranı Ve Besleme Oranının Etkileşim Grafiği



Şekil 5.5. Besleme Sıcaklığı Ve Besleme Oranının Etkileşim Grafiği

Şekil 5.5 incelendiğinde besleme sıcaklığının ve besleme oranının eşanlı olarak ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir.

Besleme oranının artan değerlerinde metil asetat kütleli akış hızı değeri artarken yaklaşık olarak $A = 4$ değerinden sonra tam ters durum söz konusu olmuş ve ürün verimi azalan yönde bir profil göstermiştir. Ayrıca prosesin ekzoterm tepkime ile yürüdüğü düşünüldüğünde sıcaklık arttıkça ürün veriminin de arttığı gözlenmektedir. Fakat çok yüksek sıcaklıklarda çalışmanın, enerji sarfıyatı açısından ekonomik bir durum olmadığının da göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere sıcaklığın kontrol edilmesi zorunluluktur. Bunun için farklı bir çalışma programı ile tepkimeli damıtma prosesinin kontrolü yapılmalıdır.



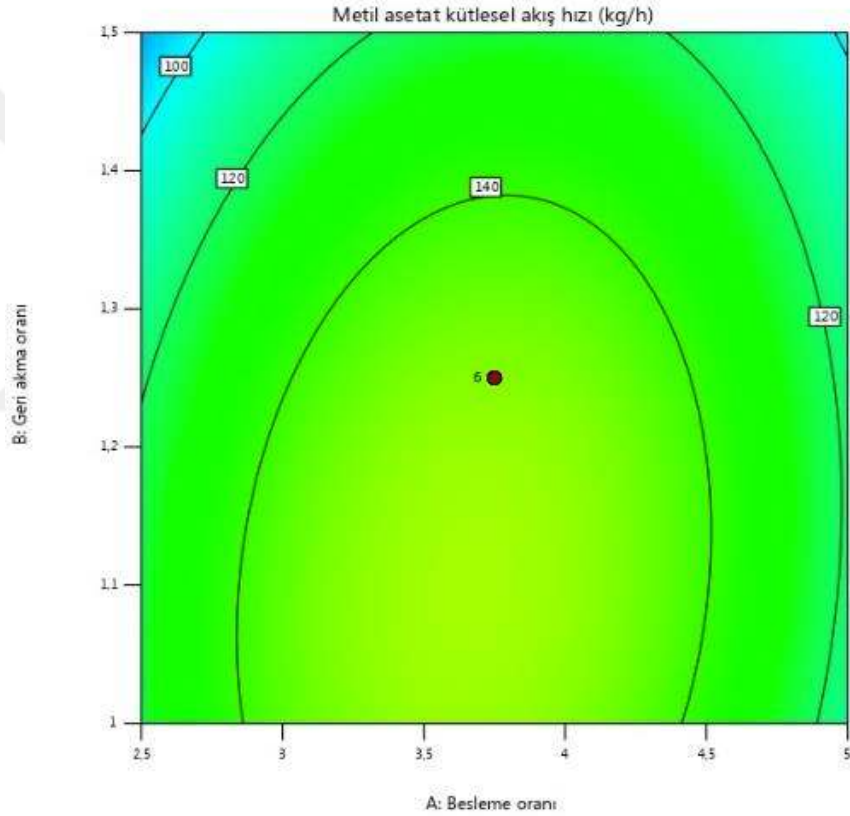
Şekil 5.6. Besleme Sıcaklığı Ve Geri Akma Oranının Etkileşim Grafiği

Şekil 5.6 incelendiğinde besleme sıcaklığının ve geri akma oranının eşanlı olarak ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Beklenildiği üzere düşük geri akma oranlarında ve yüksek sıcaklık değerlerinde metil asetat kütleli akış hızının arttığı görülmüştür. Bu durum için de sıcaklık kontrolünün varlığında geri akma oranının optimizasyonu, işletme maliyeti açısından oldukça önemlidir.

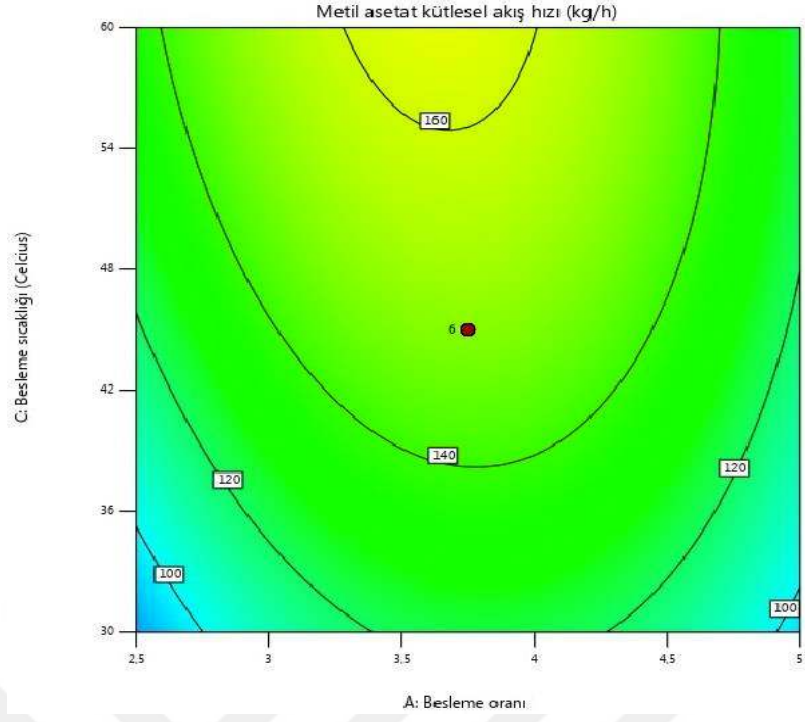
5.2.5. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen İzohips Grafikleri

Deneysel tasarım ile elde edilen izohips grafikleri Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’ da verilmiştir.

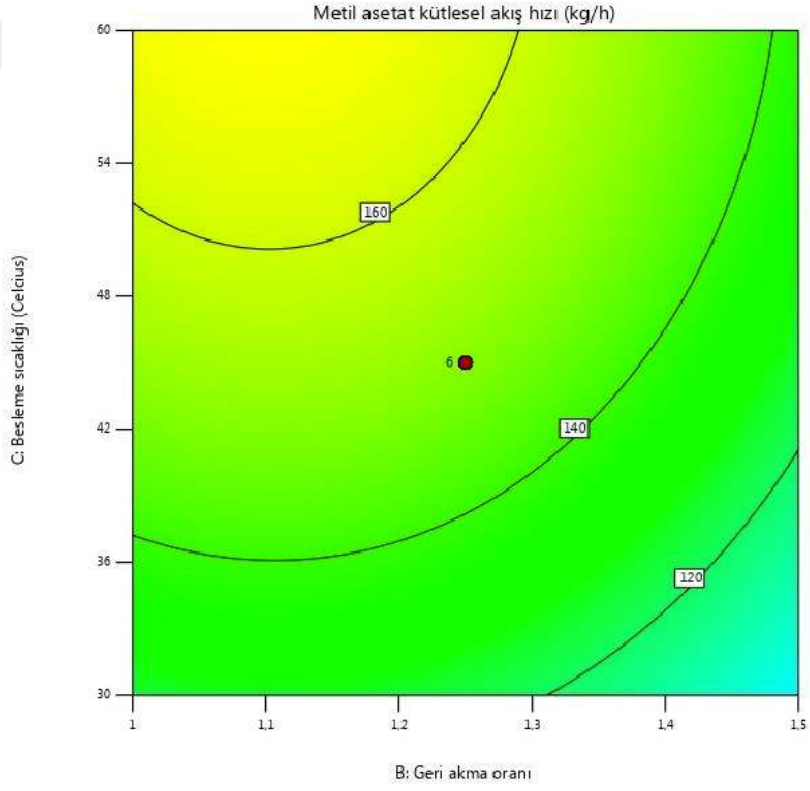
Grafikler incelendiğinde giriş değişkenleri olan besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığının birbiriyle olan etkileşimleri sonucu elde edilen ürün veriminin analizi yapılmıştır. İzohips grafikler yardımıyla aynı değere sahip noktalar, aynı anda verilerek aralarındaki ilişkinin daha iyi analiz edilmesi sağlanmaya çalışılmıştır.



Şekil 5.7. Geri Akma Oranı Ve Besleme Oranı Etkileşiminin İzohips Grafiği



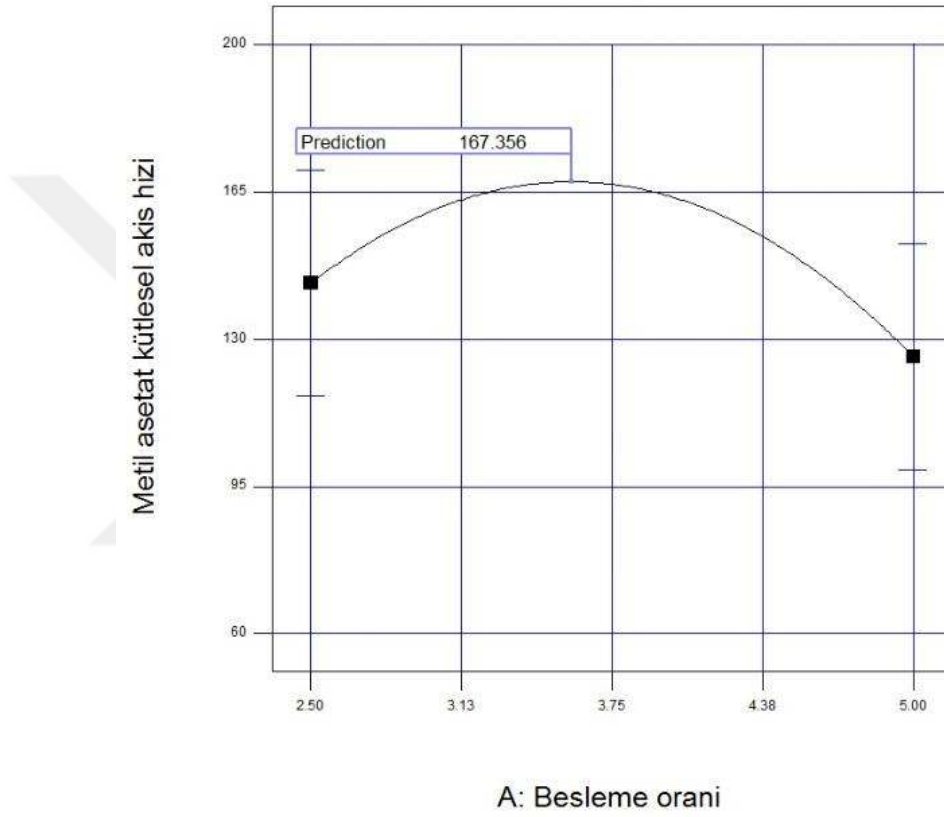
Şekil 5.8. Besleme Sıcaklığı Ve Besleme Oranı Etkileşiminin İzohips Grafiği



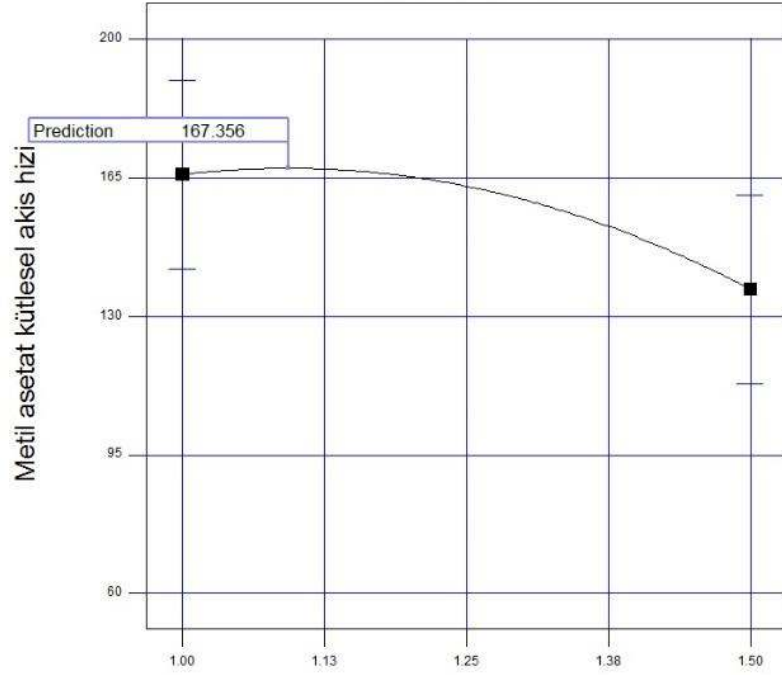
Şekil 5.9. Besleme Sıcaklığı Ve Geri Akma Oranı Etkileşiminin İzohips Grafiği

5.3. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Elde Edilen Giriş Değişkenleri Grafikleri

Deneysel tasarım ile elde edilen grafikler sırasıyla besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı için Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’ de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde giriş değişkenleri için en yüksek metil asetat ürün veriminin elde edildiği değerler görülmektedir.

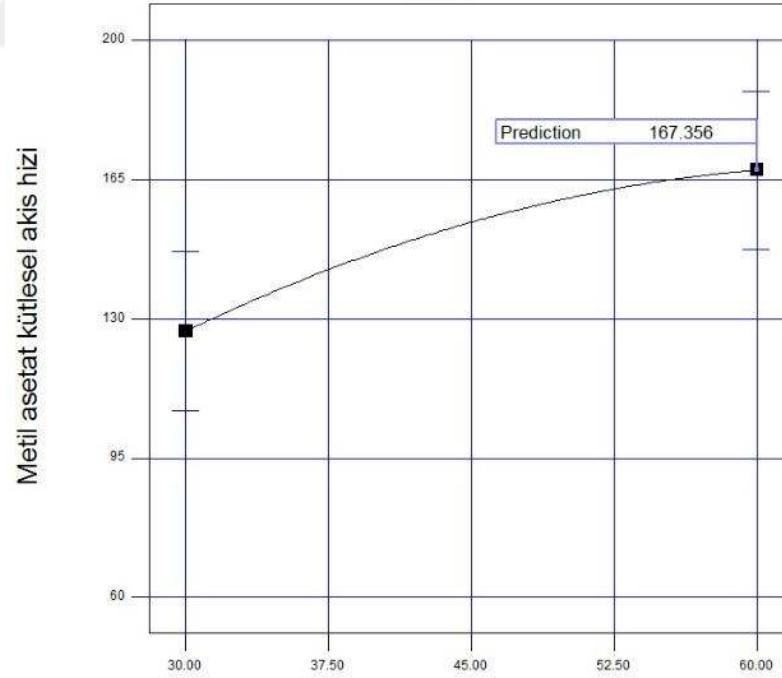


Şekil 5.10. Besleme Oranı Etkisinde Modelin Öngördüğü Verim Grafı



B: Geri akma oranı

Şekil 5.11. Geri Akma Oranı Etkisinde Modelin Öngördüğü Verim Grafiği



C: Sıcaklık

Şekil 5.12. Besleme Sıcaklığı Etkisinde Modelin Öngördüğü Verim Grafiği

5.4. Optimizasyon Çalışmaları ve Sonuçları

Üretim prosesinden istenilen verimin elde edilebilmesi için uygun giriş değişkenlerinin belirlenerek optimize edilmesi şarttır. Deneysel tasarım yöntemiyle gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında sayısal (numerical) optimizasyon tekniği kullanılmıştır. Sistemin önerdiği model ile optimizasyon çalışmalarının öngörüsü yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. İlgili çözüm sonuçları Tablo 5.7 de verilmiştir.

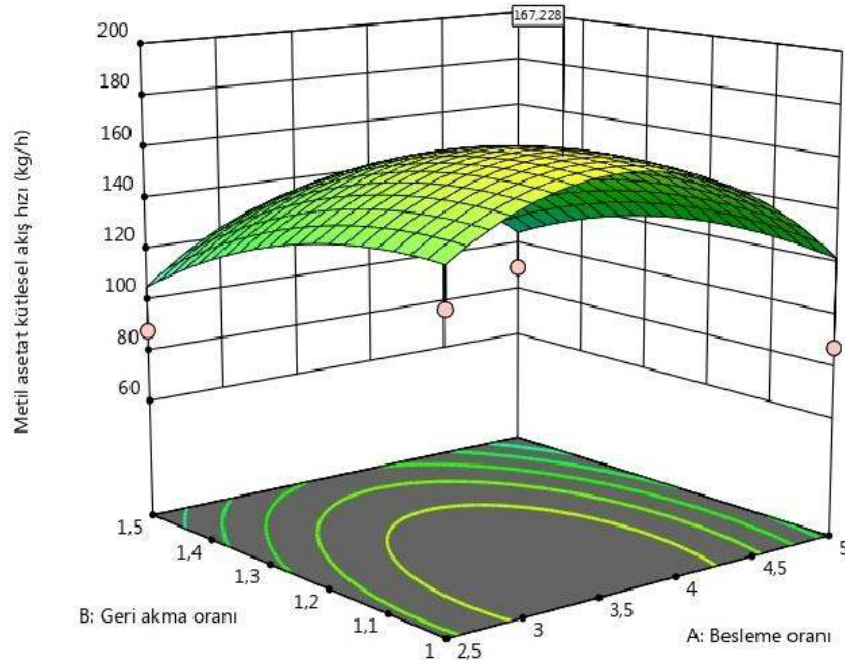
Tablo 5.7. Optimizasyon Çalışmaları Sonucu Sistem Tarafından Sunulan Çözümler

Çözüm No	Besleme Oranı (A)	Geri Akma Oranı (B)	Besleme Sıcaklığı (C) (°C)	Metil Asetat Kütlesel Akış Hızı (kg/h)	İstenirlik
1	3.58	1.09	60.00	167.334	0.756
2	3.58	1.09	60.00	167.333	0.756
3	3.58	1.09	60.00	167.328	0.756
4	3.56	1.10	60.00	167.325	0.756
5	3.60	1.11	59.28	166.976	0.754
6	3.56	1.09	60.00	167.321	0.756
7	3.70	1.13	60.00	166.932	0.753
8	3.56	1.08	60.00	167.302	0.756
9	3.60	1.12	60.00	167.191	0.755

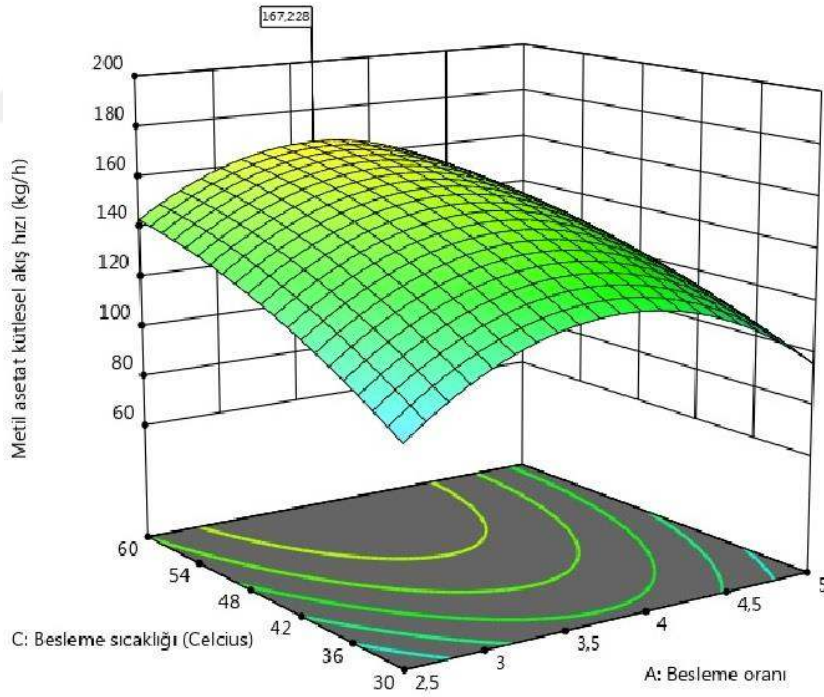
5.4.1. Deneysel Tasarım Yöntemiyle Optimize Edilmiş 3D Grafikleri

Deneysel tasarım ile elde edilen 3D optimizasyon grafikleri Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’ te verilmiştir. Grafikler incelendiğinde giriş değişkenleri olan besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığının birbiriyle olan ikili etkileşimleri sonucu elde edilen ürün veriminin optimizasyon analizi yapılmıştır.

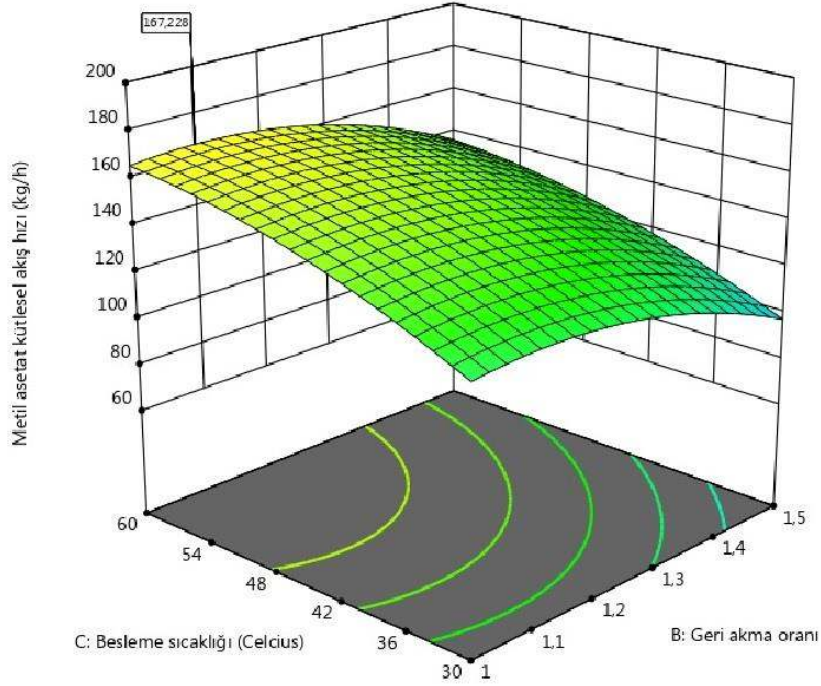
Tablo 5.7’ de verildiği gibi optimizasyon çalışmaları sonucu sistem tarafından sunulan çözüm değerleri; besleme oranı = 3.58, geri akma oranı = 1.09 ve besleme sıcaklığı = 60 °C olarak elde edilmiştir. Bu giriş değişkenlerine karşılık tasarım modelinin sunduğu optimum kütlesel akış hızı değeri = 167.334 kg/h’ tir.



Şekil 5.13. Optimizasyon Sonucunda Geri Akma Oranı Ve Besleme Oranının Etkileşim Grafiği



Şekil 5.14. Optimizasyon Sonucunda Besleme Sıcaklığı Ve Besleme Oranının Etkileşim Grafiği

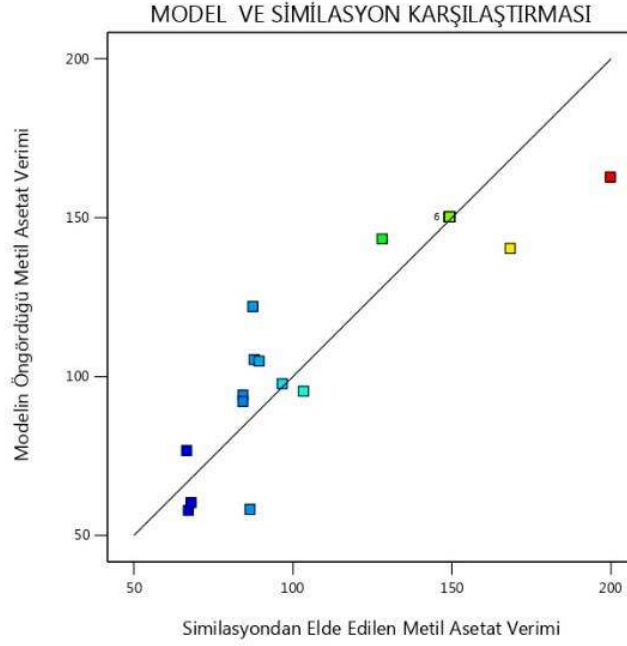


Şekil 5.15. Optimizasyon Sonucunda Besleme Sıcaklığı Ve Geri Akma Oranının Etkileşim Grafiği

5.4.2. Model ve Simülasyon Karşılaştırması

Deneysel tasarım programının önerdiği algoritma doğrultusunda yapılan 20 adet deneyin sonucunda elde edilen veriler ile oluşturulan modelin aynı koşullarda elde ettiği değerler arasındaki ilişki Şekil 5.16’ da verilmiştir.

Grafik incelenerek oluşturulan modelin öngördüğü metil asetat verimi ile simülasyondan elde edilen metil asetat veriminin analizi yapılarak model ve simülasyon karşılaştırılması yapılmıştır. Besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı için belirlenen optimum koşullarda, model ile deneysel verilerin sonuçlarının uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.16. Metil Asetat Veriminin Model Ve Simülasyon Karşılaştırması

Deneysel tasarım ile elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre; daha önce belirtildiği gibi giriş değişkenleri olan besleme oranı 3.58, geri akma oranı 1.09 ve besleme sıcaklığı 60 °C olarak tespit edilmiştir.

Matematiksel modelin çözümlenmesi ile ANOVA analizinde F-değeri 4.93 ve $R^2 = 0.816$ olarak hesaplanmış, geri kalan 0.184' lük açıklanamayan bölüm ise modelde yer verilmeyen, kontrol dışı diğer değişkenlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. P-değeri, % 95 güven aralığı olarak kabul edilen değerden (0.05) daha küçüktür. Bu sonuçlar ile model anlamlı ve uygulanabilir kabul edilmektedir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tepkimeli damıtma sistemi hem reaksiyon işleminin hem de damıtma prosesinin birlikte entegre edildiği bir prosestir. Geleneksel damıtma yöntemi ile kıyaslandığında ürün verimi ve maliyet ekonomisi bakımından daha uygun bir sistem olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada simülasyonu yapılan tepkimeli damıtma kolonunda besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı olarak bilinen işletim parametrelerinin metil asetat ürün verimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Deneysel tasarım yöntemi ile bu parametrelerin ikili etkileşimlerinin ürün verimi üzerine etkileri 3D (üç boyutlu) grafiklerle gösterilmiştir.

Deneysel tasarım ile optimizasyon çalışmaları yapılmış ve sistem için besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı optimize edilerek metil asetatın maksimum verimde üretimi sağlanmıştır. Ayrıca simülasyon ve deneysel tasarımın öngördüğü ürün (metil asetat) akış hızı değerleri arasında bir uyumun olduğu gözlenmiştir. Elde edilen quadratik model üzerinde giriş parametrelerinin etkileri matematiksel olarak değerlendirilmiş ve istatistiksel varyans analizi (ANOVA) sonucu $R^2 = 0.81$ olarak hesaplanmıştır. ANOVA ile modeldeki F-değeri 4.93 olarak hesaplanmış ve % 1.01' e karşılık gelen bu değişimin sistemdeki gürültüden kaynaklandığı tahmin edilmiştir. F-değerinin modeli önemli kılmasının yanında P-değerinin de 0.0101 (<0.05) öngörülmesi modeli anlamlı olarak ifade etmektedir. Tepkimeli damıtma prosesinde özgün bir yaklaşım olarak değerlendirdiğimiz deneysel tasarım yöntemi istatistiksel olarak modelin uygunluğunu ortaya koymuş ve optimizasyon ile ürün verimi açısından efektif bir sonuç elde edilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında optimizasyon çalışmaları sonucu sistem tarafından sunulan çözüm değerleri sırasıyla; besleme oranı = 3.58, geri akma oranı = 1.09 ve besleme sıcaklığı = 60 °C olarak elde edilmiştir. Bu giriş değişkenlerine karşılık tasarım modelinin sunduğu optimum kütleli akış hızı değeri = 167.334 kg/h' tir. Bu sonuçları yapılan literatür çalışması ile kıyasladığımızda sürekli çalışma prensibi ile iki beslemeli tepkimeli damıtma prosesinde girişler arasında daha kısa mesafe olması ve reaktant girişinin her zaman üstten daha ağır reaktiflerin girişi ile faydalı olacağı sonucuna varılmıştır. Muthia ve diğ. (2019) Tepkimeli damıtma prosesinde maliyetlerin düşürülmesi ve enerji tasarrufu gibi parametreler göz önüne alındığında, azaltılmış enerji gereksinimi (yani daha düşük geri akma oranı) ile optimum besleme koşullarında hızlı sonuçlar alınabilmesi yaptığımız bu çalışmayı destekler niteliktedir.

Ekonomik açıdan bakıldığında damıtma sistemlerinin kullanım maliyetinin önemli bir kısmını elektrik, buhar ve soğutma suyu maliyetleri oluşturmaktadır. Geri akma oranı arttıkça gelen sıvıyı buharlaştırmak için daha fazla kaynama ısısı tüketilir ve bu da enerji kaybına neden olur. Ayrıca ısıtma amaçlı buhar daha fazla boşa harcanır. Daha yüksek ısıtıcı yükü nedeniyle, daha uçucu bileşen yoğunlaştırucuya daha yüksek oranda ulaştığından, soğutma suyu ihtiyacı artacak ve bu da yine enerji kaybına neden olacaktır. Literatür çalışmalarında geri akma oranı arttıkça TUC ve TOC' nin arttığı, ısıtıcı yükünün arttırılmasının da yine maliyetleri arttırdığı görülebilir(Vandana, 2019). Proses için belirlenen önceliklere göre yatırım ve işletim maliyetlerinin düşük tutulabilmesi için, kolon kademe sayısının ve geri akma oranının daha az olduğu sistemler tercih edilebilir.

Yapılan tez çalışması ile tepkimeli damıtma prosesinin ürün verimi ve işletim maliyeti açısından tercih edilebilir bir proses olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca yapılan dinamik çalışmaların giriş değişkenleri (besleme oranı, geri akma oranı ve besleme sıcaklığı) açısından düşünüldüğünde her birinin gerekli kontrol algoritmaları geliştirilerek prosesin kontrol edilmesi önerilmektedir.

Bu tez çalışmasının, metil asetat üretimi için Chemcad simülasyonu ile deneysel tasarım yöntemini birlikte kullanan öncü bir yaklaşım olduğu, ayrıca gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları ile oluşturulan modelin uygunluğunun istatistiksel olarak belirlendiği, işletim maliyetlerinin minimize edilerek maksimum verimde ürün elde edilmesi bakımından başarı sağladığı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akkuş, M.S. ve Karabudak, S., 2020, Biyoproses Çalışmalarında Deneysel Tasarım Yönteminin Uygulanması, *İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi*, 1 (2), 188-197.
- Aqar, D.Y., 2018, *Modelling and Optimization of Conventional and Unconventional Batch Reactive Distillation Processes*, (PhD), University of Bradford.
- Bangga, G., Novita, F.J. ve Lee, H.Y., 2019, Evolutional Computational Fluid Dynamics Analyses of Reactive Distillation Columns for Methyl Acetate Production Process. *Chemical Engineering and Processing*, 135, 42-52.
- Bayram, İ., 2010, *Tepkimeli Bir Damıtma Kolonunun Doğrusal Olmayan Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrolü*, Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi.
- Bayram, S., 2019, *Etanol Kosolventli Süperkritik Karbondioksit Özütlemesi Metodu ile Kırmızı Kantaron Bitkisinden İlaç Etken Maddesi Flavonoidlerin ve Toplam Antioksidan Maddelerin Tespiti*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi.
- Chemcad v6.5.7. Chemstation Inc.. 3100 Wilcrest Drive Suite 300 Houston TX 77042.
- Çilçiler, M., 2020, *Tepkimeli Bir Damıtma Kolonunda Metil Asetat Üretim Prosesinin Aspen Hysys İle Benzetimi*, Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi.
- Design-Expert®, (7.0.0) Trial, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, ABD, www.statease.com
- Edreder, E.A., 2010, *Modelling And Optimisation Of Batch Distillation Involving Esterification And Hydrolysis Reaction Systems*, (PhD), University of Bradford.
- Ersingün, D., 2019, *Dinamik Benzetimi Yapılan Bir Reaktif Distilasyon Kolonunun Cevap Yüzey Yöntemi İle Optimum İşletme Koşullarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Hoşgör, E., 2013, *Kloroform/Metanol Azeotropik Karışımı İçin Basınç Değiştirmeli Ve Ekstraktif Distilasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Kiss, A.A ve Smith, R., 2020, Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry, *Energy*, 203, 117788.

- Mallaiah, M. ve Reddy, G.V., 2016, Optimization studies on a continuous catalytic reactive distillation column for methyl acetate production with response surface methodology, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 69, 25-40.
- Moraru, M.D., Bildea, C.S., Kiss, A. A., 2021, Novel Eco-Efficient Process for Methyl Methacrylate Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (3).
- Muthia, R., Ham, A., Jobson, M., Kiss, A. A., 2019, Effect of boiling point rankings and feed locations on the applicability of reactive distillation to quaternary systems, *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 184-193.
- Önder Yıldırım, E., 2020, *Tepkimeli Bir Damıtma Kolonunun Dolaylı Kontrolü*, Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi.
- Pambudi, L.K. ve Wibowo, A.A., 2020, Studi Kasus Pengaruh Tekanan Feed Pada Pre-pressure Swing Distillation Metil Asetat Berbasis Chemcad, *Distilat Jurnal Teknologi Separasi*, 6 (2), 103-110.
- Pingo, E., 2020, *Deneysel Tasarım Uygulanarak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile İlaç Analizi ve Validasyonu Tepkimeli Bir Damıtma Kolonunun Dolaylı Kontrolü*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Popken, T., Götze, L. ve Gmehling, J., 2000, Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (7), 2601-2611.
- Purohit, J.L., Mahajani, S.M. ve Pathwardhan, S.C., 2013, Analysis of steady state multiplicity in reactive distillation columnns, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (14), 5191-5206.
- Sarma, S.K., Singh, K. ve Dohare, R.K., 2016, Control of a reactive distillation column for methyl acetate system using Aspen Plus, *International Journal of Advanced Technology and Engineering Exploration*, 4 (26), 12-16.
- Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., 2002, *Karboksilik Asitler ve Türevleri*, Organik Kimya, 18, Literatür Yayıncılık, İstanbul, ISBN: (975-8431-87-0), 828-829.
- Tang, Y.T., Chen, Y.W., Huang, H.P. ve Yu, C.C., 2005, Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification, *AIChE Journal*, 51 (6), 1683 – 1699.
- Terzioğlu, H. Z., 1999, *Metil Asetatın Katalitik Reçine Varlığında Dolgulu Bir Destilasyon Kolonunda Üretimi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.

- Towler, G. ve Sinnott, R., 2008, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*, Butterworth-Heinemann (Elsevier), United States of America, ISBN: (13:978-0-7506-8423-1).
- Vandana, S., 2019, Economic Analysis for Energy Efficient Reactive Distillation, *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 8, 1001 – 1006.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Alper GÜNAY
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Marmara Üniversitesi
Fakülte	Teknik Eğitim Fakültesi
Bölümü	Tekstil Eğitimi
Mezuniyet Yılı	2005

Yüksek Lisans	
Üniversite	Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Programı	İleri Teknolojiler
Mezuniyet Tarihi	Devam ediyor.

Makale ve Bildiriler	
İsmail Bayram, Alper Günay.2021. Deneysel Tasarım Yöntemi İle Tepkimeli Damıtma Prosesinde Elde Edilen Ürün Veriminin Optimize Edilmesi UKMK2020 14.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Konya Teknik Üniversitesi.	