

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PVC FABRİKASI OPTİMİZASYONU
PVC SIYIRMA KOLONU MODELLEMESİ VE SİMÜLASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sercan SERTDEMİR
600114004**

**Sistem Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Sistem Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Femin YALÇIN

Teslim Tarihi: 10 Ekim 2017



İKÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 600114004 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, Sercan SERTDEMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "PVC FABRİKASI OPTİMİZASYONU PVC SIYIRMA KOLONU MODELLEMESİ VE SİMULASYONU " başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Femin YALÇIN
İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

.....

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU
İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Femin YALÇIN
İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

.....

Yrd. Doç. Dr. Hande TUNÇEL GÖLPEK
Dokuz Eylül Üniversitesi

.....

Teslim Tarihi : 26 Mayıs 2017

Savunma Tarihi : 10 Ekim 2017





Annem, Babam ve Eşime



ÖNSÖZ

Bu tezde bir PVC fabrikasında mevcut sistemde kullanılan degazör sistemi ve yerine düşünülen sıyırma kolonu sisteminde, PVC reçine içinde dönüşmemiş kalan vinil klorür (VCM) miktarını 1 ppm'nin altına düşürülmesi işlemi, modelleme ve simülasyon ile incelenmek istenmiştir.

Öncelikle tez konusunu seçerken isteklerimi göz önünde bulundurup bana yardımcı olan tez danışmanım Doç. Dr. Fehin YALÇIN'a ve katkılarından dolayı Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Aspen Plus modelleme programını kullanmamda bana yardımcı olan ve destek veren Sayın Sinan ÜÇYİĞİTLER'e çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca tüm zorluklara benimle birlikte göğüs geren ve beni her zaman destekleyen eşim Gökçe SERTDEMİR'e, hayatım boyunca benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen annem Fahriye SERTDEMİR ve babam Ramazan SERTDEMİR'e sonsuz teşekkür ederim.

Ekim 2017

Sercan SERTDEMİR
Kimya Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER.....	IX
KISALTMALAR.....	XI
SEMBOLLER.....	XIII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XV
ŞEKİL LİSTESİ.....	XVII
ÖZET.....	XIX
SUMMARY.....	XXI
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer Kimyasına Giriş.....	1
1.2. Vinil Klorür Monomeri (VCM).....	3
1.3. Polivinil Klorür (PVC).....	4
1.4. Polivinil Klorür (PVC) Üretimi	6
1.4.1. Kütle polimerizasyonu.....	6
1.4.2. Süspansiyon polimerizasyonu.....	6
1.4.3. Emülsiyon polimerizasyonu.....	7
1.4.4. Mikro süspansiyon polimerizasyonu.....	7
1.4.5. Üretim proseslerinin karşılaştırılması.....	8
1.5. Polivinil Klorür'ün (PVC) Kullanım Alanları.....	8
1.5.1. Endüstrilere göre PVC kullanımı.....	8
1.5.2. Dünya'da ve Türkiye'de PVC tüketimi ve geleceği.....	9
1.6. PVC Fabrikası Üretim Aşamaları.....	12
1.6.1. Polimerizasyon.....	13
1.6.2. Degazör.....	14
1.6.3. Kurutma.....	14
1.6.4. Geri kazanma.....	14
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	17
2.1. Süspansiyon Polimerizasyonunu Etkileyen Faktörler.....	17
2.1.1. Askıda tutucu kimyasallar.....	17
2.1.2. Karıştırıcı.....	18
2.1.3. Sıcaklık.....	19
2.1.4. Başlatıcı.....	19
2.1.5. Oksijen.....	19
2.2. VCM Konsantrasyonunun Azaltılması.....	19
2.3. PVC Reçine Sıyırma.....	20
2.4. Sıyırma Kolonu.....	21
2.4.1. Metot Gelişimi.....	23
2.4.1.1. VCM desorpsiyonu.....	23

2.4.1.2. PVC içinde VCM çözünürlüğü.....	25
2.4.1.3. Kütle ve enerji denklıkları.....	26
2.4.1.4. VCM kütle denkliği.....	27
2.4.1.5. Basınç profili.....	28
2.4.1.6. Raf verimi.....	28
2.5. Proses Simülasyonu.....	30
3. POLİVİNİL KLORÜR (PVC) SIYIRMA KOLON MODELLEMESİ VE SİMÜLASYONU	33
3.1. Çalışmanın Amacı ve Metot Seçimi.....	33
3.2. Degazör Sistemi Modellemesi ve Simülasyonu.....	34
3.2.1. Degazöre transfer.....	34
3.2.2. Buhar ile ısıtma.....	35
3.2.3. Degazörü soğutma.....	36
3.3. PVC Sıyırma Kolon Modellemesi ve Simülasyonu.....	37
4. SONUÇLAR.....	43
5. KAYNAKLAR.....	45
6. ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

IHS	: Information Handling Services
PLASFED	: Plastik Sanayicileri Federasyonu
LS	: Düşük Basınçlı Buhar
CW	: Soğutma Suyu
CHW	: Soğutulmuş Su
ppm	: Parts-per-million, 10 ⁻⁶





SEMBOLLER

PVC	: Polivinil Klorür
VCM	: Vinil Klorür Monomeri
PVA	: Polivinil Alkol
N₂	: Azot
NH₃OH	: Amonyum Hidroksit
k	: Desorpsiyon sabiti, s ⁻¹
C	: Reçinedeki ortalama VCM konsantrasyonu, ağırlık fraksiyonu
C_{eq}	: Reçine parçacıklarının dışındaki gaz fazında mevcut olan VCM ile dengede reçine
E_a	: Aktivasyon enerjisi, cal/mol
R	: İdeal gas sabiti, cal/mol.K
t_R	: Kolonda kalma süresi, sn
D	: Kolon çapı, m
F_A	: İndirici tarafından meşgul edilmemiş kolon sütun fraksiyonu
h_L	: Rafdaki sıvı yüksekliği, m
Q	: Raf likit/katı hacimsel akışı, m ³ /sa
P_m	: VCM kısmi basıncı, atm
P_{m0}	: VCM buhar basıncı, atm
Ø	: Şişkin reçinedeki PVC'nin hacimsel fraksiyonu
X	: Solvent etkileşimi parametresi
ρ_m	: Doymuş sıvı VCM yoğunluğu, g/cm ³
ρ_P	: PVC yoğunluğu, sabit varsayılmıştır (1.35 g/cm ³)
C_{eq}	: Ağırlık, ppm
P_m	: Basınç, atm
T	: Sıcaklık, K
L	: Sıvı akışı (sadece su içerir), kg/sa
V	: Buhar akışı (sadece su içerir), kg/sa
P	: PVC akışı (sadece PVC içerir) , kg/sa
β	: Kolon top noktasındaki su buharı/VCM buharı kütle oranı
P₀	: Besleme PVC akımı, kg/saat
C₀	: Besleme PVC akımındaki VCM'in ağırlıkça konsantrasyonu
P_{A0}	: Su kısmi basıncı, atm
P	: Raf üzerindeki basınç, atm
V_m	: VCM buharı kütle akışı, kg/sa
V	: Su buharı kütle akışı, kg/sa
MW_A	: Su molekül ağırlığı
MW_{MVC}	: VCM molekül ağırlığı
y_e	: Kademeyi terkeden sıvı akımı ile dengede bulunan buharın bileşimidir
M	: Denge doğrusunun eğimi

V : Buharın molar akış hızı
L : Sıvının molar akış hızı



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. VCM Özellikleri.....	3
Çizelge 1.2. PVC'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
Çizelge 1.3. Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması.....	8
Çizelge 1.4. Türkiye PVC İthalatı.....	10
Çizelge 1.5. Türkiye'de Toplam PVC Arz ve Talep Gelişimi (1000 Ton).....	11
Çizelge 2.1. Üç Kademeli Sıyırma Kolonunda PVC Reçineden Ayrılan VCM Miktarı.....	20
Çizelge 3.1. Bileşenlerin Seçimi.....	33
Çizelge 3.2. Bileşen Miktarları (kg).....	33
Çizelge 3.3. Besleme (FEED) Özellikleri.....	34
Çizelge 3.4. Degazöre Transfer Simülasyon Sonuçları.....	35
Çizelge 3.5. Pompa Simülasyon Sonuçları.....	35
Çizelge 3.6. Buhar (LS) Özellikleri.....	36
Çizelge 3.7. Buhar (LS) ile Isıtma Simülasyon Sonuçları.....	36
Çizelge 3.8. Degazörü Soğutma Simülasyon Sonucu.....	37
Çizelge 3.9. Sıyırma Kolonu Isı Değiştirici Dizayn Sonuçları.....	39
Çizelge 3.10. Sıyırma Kolonu Optimum Yıllık Maliyet Sonuçları.....	40
Çizelge 3.11. Sıyırma Kolonu Tepesinden Ayrılan VCM Miktarı Sonuçları.....	41
Çizelge 3.12. Sıyırma Kolonu Dibinden Ayrılan (S6) VCM Konsantrasyonu Sonuçları.....	42



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Maddenin Halleri.....	1
Şekil 1.2. Polimer Zincirlerinin Şematik Gösterimi.....	2
Şekil 1.3. Vinil Klorür Monomeri Yapısı.....	3
Şekil 1.4. Direkt Klorlama Yöntemi ile VCM Üretimi Formülasyonu.....	4
Şekil 1.5. Etilen Oksiklorlama Formülasyonu.....	4
Şekil 1.6. VCM Üretim Formülasyonu.....	4
Şekil 1.7. Vinil Klorür ve Polivinil Klorür Yapısı.....	5
Şekil 1.8. Süspansiyon Polimerizasyon Reaksiyonu.....	7
Şekil 1.9. Global Kullanıma Göre PVC Market Hacmi, 2013.....	8
Şekil 1.10. Avrupa Endüstriyel PVC Uygulama Alanları, 2014.....	9
Şekil 1.11. Dünya PVC Tüketiminin Bölgelere Göre Dağılımı, 2012.....	9
Şekil 1.12. Türkiye PVC İthalatı.....	10
Şekil 1.13. Türkiye’de PVC Kullanımının Sektörlere Göre Dağılımı.....	11
Şekil 1.14. PVC Fabrikası Akış Şeması.....	12
Şekil 2.1. Bir Askıda Tutucu Kimyasalın VCM Dış Yüzeyindeki Kombinasyonu A: damlacık; B: birincil; C: ikincil.....	17
Şekil 2.2. Sıyırma Kademelerinin Basınç, Sıcaklık ve Zaman İlişkisi.....	21
Şekil 2.3. Sıyırma Kolon Sistemi Örneği.....	22
Şekil 2.4. Raf Akış Diyagramı.....	26
Şekil 2.5. Kolon En Üst Noktası.....	26
Şekil 2.6. Proses Simülasyon Problemleri.....	31
Şekil 3.1. Degazör Sistemi Modellemesi.....	34
Şekil 3.2. Termodinamik Model Seçim Ağacı.....	38
Şekil 3.3. Sıyırma Kolon Sistemi Modellemesi.....	39
Şekil 3.4. Buhar Miktarı ile Raf Sayısı Arasındaki Değişim.....	40
Şekil 3.5. Raf Sayısının Kolon Tepesinden Ayrılan VCM Miktarına Etkisi.....	41



PVC FABRİKASI OPTİMİZASYONU

PVC SIYIRMA KOLONU MODELLEMESİ VE SİMULASYONU

ÖZET

Bu çalışmada VCM'nin ayrıştırılması amacıyla kullanılan mevcut degazör ve sıyırma kolon sistemlerinin bilgisayar ortamında Aspen Plus simülasyon programı kullanılarak modellenmesi ve benzetimi yapılmıştır. Bu simülasyon çalışmasındaki amaç, PVC reçine içinde kalan VCM miktarının 1 ppm'nin altına düşürülmesini sağlamak ve sıyırma işleminde kullanılan optimum buhar miktarını elde etmektir. K sayısı 68 olan pencere kapı profil yapımında kullanılan türe ait miktarlar tasarım değerlerine göre belirlenmiş ve bir reaktör yüklemesi baz alınmıştır. Mevcut sistemin simülasyon modellemesinde ekipman olarak dram ve pompa kullanılmıştır. Degazörde işlem üç aşamada gerçekleşmiştir. Birinci aşamada reaksiyonu biten ürün degazöre transfer edilmiştir. İkinci aşamada basıncı düşen degazör buhar ile ısıtılmıştır. Son aşamada ise degazör belirli sıcaklığa düşene kadar soğutulmuştur. Mevcut sistem kesikli bir prosesdir. Degazörde PVC reçine içinden VCM'yi geri kazanma işleminin düşük sıcaklıkta ve uzun sürelerde gerçekleştiğinden dolayı VCM'nin verimli ve yüksek saflıkta geri kazanılamadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Sıyırma kolon sisteminin modellenmesi için dram, pompa, ısı değiştirici ekipmanı ve sıyırma kolonu kullanılmıştır. Sıyırma kolonu ile yapılan simülasyon (benzetim) çalışmasında farklı raf sayıları kullanılmıştır. Her bir tasarım için kolona beslenecek buhar akış debisi hesaplanmıştır. VCM bileşeninin kolon dibinde 1 ppm'den daha düşük değeri sağlayan buhar debisi raf sayısı değiştirilerek hesaplanmış, ısı değiştirici dizaynı yapılarak optimum ısı yük bulunmuştur. Raf sayısı arttıkça kolona dipten beslenen buhar miktarı azaldığı bulunmuştur. Raf sayısı arttıkça kolon yüksekliği de arttığından dolayı yatırım maliyetinin arttığı görülmüştür. Fakat buhar miktarı da düştüğünden dolayı raf sayısı arttıkça enerji maliyetinin de düştüğü görülmüştür.

Simülasyon sonuçlarına göre mevcut sistemin eski metot, kesikli bir proses olması ve işlem süresinin uzun sürmesi bir üretim kaybı olduğu gibi PVC reçine içinden VCM'yi geri kazanmanın yeterli olmadığı görülmüştür. Sıyırma kolon sisteminin ise sürekli bir proses olduğu, yüksek sıcaklıkta çalıştığı ve işlem süresinin kısa olmasının

yanında buhar tüketiminde mevcut sisteme oranla daha az olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PVC reçine, VCM, sıyırma kolonu, degazör



PVC PLANT OPTIMIZATION

PVC STRIPPING COLUMN MODELLING AND SIMULATION

SUMMARY

In this study, modeling and simulation of the existing degasser and stripping column systems used for the decomposition of VCM were performed by using Aspen Plus simulation program in computer environment. The purpose of this simulation study is to ensure that the amount of VCM remaining in the PVC resin is reduced to below 1 ppm and to obtain the optimum amount of steam used in the stripping process. The quantities belonging to the type used in the construction of window profile with K value 68 are determined according to design values and a reactor load is taken as basis. In the simulation model of the present system, drama and pump are used as equipment. Degassing process was carried out in three stages. In the first step, the reaction product is transferred to the degasser. In the second stage, the pressurized degasser is heated by steam. In the last stage, the degasser cooled down to a certain temperature. The current system is a batch process. The recovery of VCM from the PVC resin in the degasser is achieved at low temperature and for a long time, thus achieving the result that the VCM can not be recovered efficiently and in high purity.

In the stripping column system modelling, blowdown flash drum, pump, heat exchanger equipment and stripping column were used for the simulation. Numerous shelf numbers were used in the simulation study with the stripping column. For each design, the vapor flow rate to be fed into the column is calculated. The amount of steam, which gives a value lower than 1 ppm in the column bottom of the VCM component, was calculated by changing the number of shelves, and the optimum heat load was found by designing the heat exchanger. As the number of shelves increased, the amount of steam fed from the bottom of the collar was found to decrease. As the number of shelves increased, the cost of investment increased because of the increase in column height. However, as the amount of steam dropped, the cost of energy also decreased as the number of shelves increased.

According to the simulation results, It was seen that the existing system is old method batch process that recovery of VCM is not sufficient from the slurry PVC and long process time is loss of production. Instead, the stripping column system is

continuous process which is achieved at a higher temperature and a shorter process time, as compared to the existing system in terms of steam consumption.

Key words: PVC slurry, VCM, stripping column, degasser

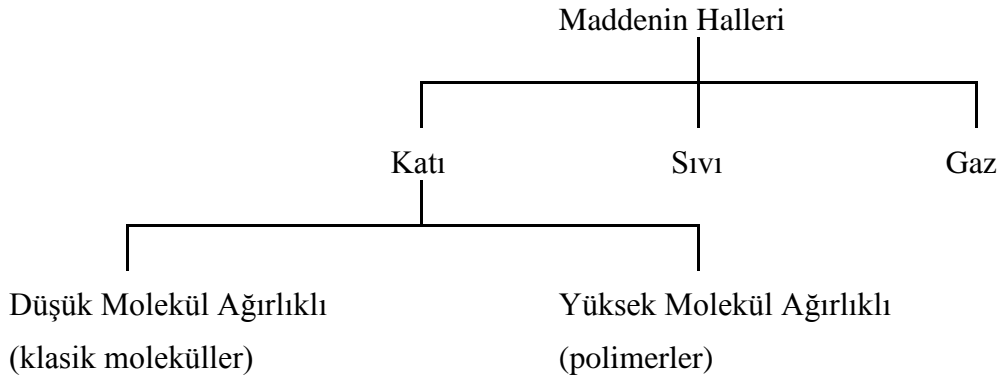


1.GİRİŞ

1.1. Polimer Kimyasına Giriş

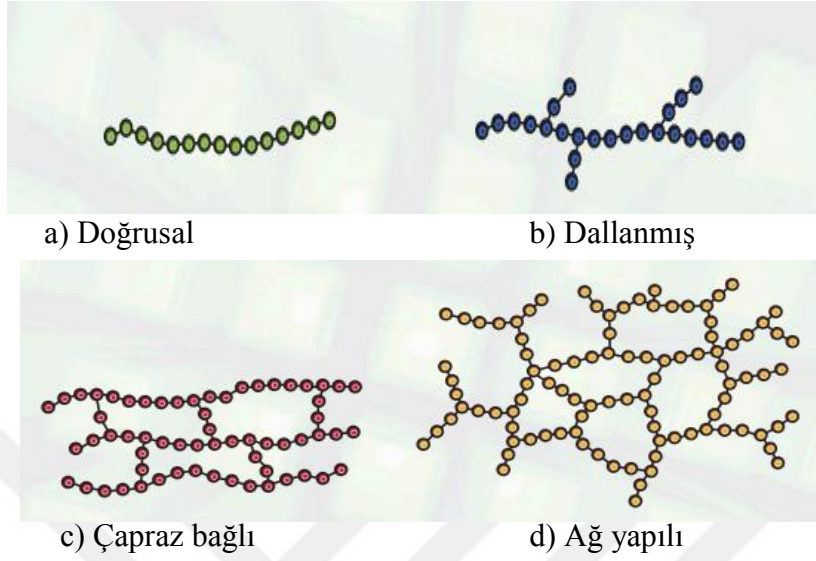
Polimerler, günümüzde malzeme biliminde çok önemli bir yere sahiptir. Günlük hayatımızda kauçuk, plastik, reçine, yapıştırıcı ve bantlar gibi birçok alanda kullanımları mevcuttur. Polimer kelimesi yunanca olup poly=çok, mers=birim kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşmuştur. Bir başka deyişle moleküllerin birleşerek oluşturdukları büyük yapıdaki veya yüksek moleküler ağırlıktaki makromoleküllerdir. Bu makromolekülleri oluşturan küçük moleküllere ise monomer denir. Birden fazla monomerin birbirine kovalent bağla bağlandıkları reaksiyonlara ise polimerizasyon denir. Polimerizasyon bir kimyasal reaksiyondur. İki veya daha fazla kimyasal maddenin su, solvent veya ısı yardımıyla ya da kendiliğinden birleşerek oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı maddelere polimer, başlatıcı maddeye ise monomer denir[1].

Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu nedenle polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri kapsar. Davranış ve özellikleri nedeniyle polimerler katıların bir alt grubunu oluşturur. Katı hal ayrıca kendi içerisinde, küçük organik molekülleri kapsayan düşük molekül ağırlıklı katılar, polimerlerin yer aldığı yüksek molekül ağırlıklı katılar şeklinde iki ayrı grupta incelenebilir.



Şekil 1.1. Maddenin Halleri [2]

Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini etkiler. Polimer molekülleri doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılarında olabilir. Çapraz bağ oranının fazla olması ağ-yapılı polimere yol açar.



Şekil 1.2. Polimer Zincirlerinin Şematik Gösterimi

Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ-yapılı bir polimerin eritilmesi ya da çözünmesi olası değildir. Bu gibi zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde ayrıca termoplastikler, elastomerler ve termosettingler olmak üzere üç ana grup altında ayrıca toplanabilir[2].

Termoplastikler

Termoplastikler, makromoleküller zincirlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu makromoleküller lineer veya dallanmış yapıda polimer zincirlerinden meydana gelmektedir[3].

Bu yapıdaki moleküller ısıtıldıkları zaman yumuşar ve erir. Soğutulunca tekrar sertleşir ve katlaşır. Bu işlemler tekrarlanabilir olduğundan şekillendirme esnasında hiçbir kimyasal değişime uğramazlar[4].

Elastomerler

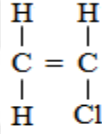
Elastomerler (kauçuklar) esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu özellikleri polimer zincirleri arasındaki az orandaki çapraz bağdan kaynaklanır. Çapraz bağ oluşumundan dolayı elastomerlerin erimesi söz konusu değildir[2].

Termosetler

Termosetler yoğun çapraz bağ içeren polimerlerden oluşur. Epoksi, akrilat, poliüretan, doymamış polyester gibi birçok malzemeyi içerir. Termoplastiklerin aksine kullanım alanlarında kimyasal reaksiyon içerir. Bu reaksiyonların sonucunda malzemenin viskozitesi artar ve çapraz bağlar ayarlanır. Sonunda malzeme akamaz ve çözünemez hale gelir[5]. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar[2].

1.2. Vinil Klorür Monomeri (VCM)

Vinil klorür monomeri (VCM), polivinil klorürün hammaddesidir. Normal şartlar altında renksiz bir gazdır. Molekül ağırlığı 62,5 gr/mol olup kaynama noktası -13,8°C'dir. Basınç altında sıvı olarak depolanır. Bu yüzden üretimi sert kalite ve güvenlik kontrol şartları altındadır. Etilenin termal kraking (oksiklorlama) yöntemi ve direkt klorlama yöntemi olmak üzere iki tür üretimi vardır[6].

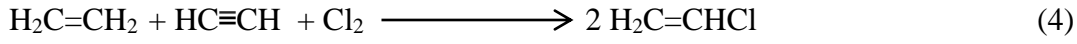
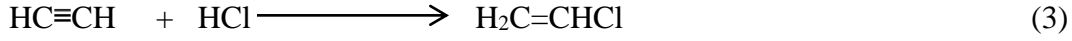
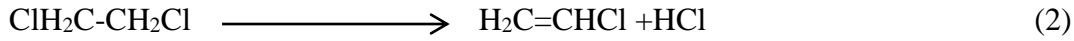
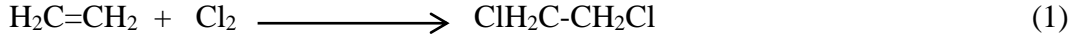


Şekil 1.3. Vinil Klorür Monomeri Yapısı [2]

Çizelge 1.1. VCM Özellikleri [7]

Koku	Hafif tatlımsı koku
Koku Eşiği	-
pH	-
Molekül Ağırlığı	62,5 gr/mol
Donma Noktası	-
Erime Noktası	-153,8°C
Kaynama Noktası	-13,37°C
Kendiliğinden Tutuşma sıcaklığı	450°C
Parlama Noktası	-78°C
Alevlenebilirlik	Aşırı Yanıcı
Patlayıcı Özellikler	Patlayıcı değil
Oksitleyici Özellikler	-
Bağıl Yoğunluk (20°C)	0,91 gr/ml
Suda Çözünürlük, wt%	0,95

VCM iki yöntem ile elde edilir. Bunlardan bir tanesi direkt klorlama yöntemidir.



Şekil 1.4. Direkt Klorlama Yöntemi ile VCM Üretimi Formülasyonu [7]

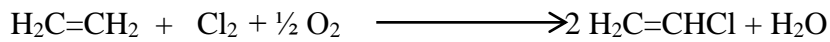
(1) Etilen klor ile reaksiyona girerek ara ürün olan 1,2-dikloreten (EDC) oluşturur. EDC distilasyon kolonunda su ile saflaştırılır. Distilasyon işleminden sonra 500°C’de piroliz işlemine gönderilir. Piroliz işlemin sonunda VCM ve HCl (2) oluşur. Bu işlemde klorun sadece yarısı reaksiyona girerek VCM’yi oluşturur. Ancak HCl asetilen katalisti ile de tepkimeye girerek (3) VCM üretilir[7]. Bu üç reaksiyon sonucunda saf VCM üretimi (4) gerçekleşir[8].

Diğer yöntem oksiklorlama ile VCM üretimidir. Etilen ile HCl oksiklorlama tepkimesinden oluşmaktadır. Burada Bakır(II)Klorid (CuCl_2) katalist olarak görev yapmaktadır[8].



Şekil 1.5. Etilen Oksiklorlama Formülasyonu [7]

Oksiklorlama yöntemi ile direkt klorlama yönteminde (1) ve (2) no’lu reaksiyonları birleştirince VCM üretimi için balans formülasyonu ortaya çıkmaktadır.

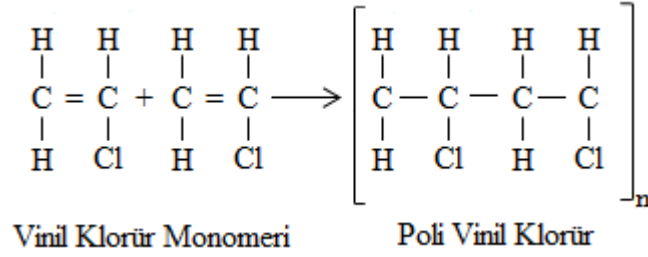


Şekil 1.6. VCM Üretim Formülasyonu [7]

VCM üretiminde etilen ve klor hammadde olarak kullanılmaktadır. Oksiklorlama ile VCM üretimi, ara ürün EDC’siz gerçekleşen üretim olup en çok kullanılan VCM üretim yöntemidir. Dünyada klor üretiminin yaklaşık %35’i VCM üretiminde kullanılmakla birlikte VCM’de PVC üretimi ile son bulmaktadır[9].

1.3. Polivinil Klorür (PVC)

Polimer dünyasında özel bir yere sahip olan polivinil klorür (PVC) dünya plastik sektöründe giderek büyüyen bir öneme sahiptir. Genel olarak vinil reçine olarak tanımlanır ve molekül ağırlığı $M_w=39000$ gr/mol ile $M_w=168000$ gr/mol arasında değişen beyaz toz veya renksiz granül şeklinde bir yapıya sahiptir[10].



Şekil 1.7. Vinil Klorür ve Polivinil Klorür Yapısı [2]

PVC, polietilen ve polipropilen ile birlikte dünyada en çok üretilen termoplastiklerdendir. PVC sert bir plastik olduğundan daha yumuşak ve daha esnek hale getirmek için plastifiyanlar ilave edilir. PVC ürünleri genelde sert ve yumuşak olmak üzere iki ana gruba ayrılır[11]. Sert PVC'ler genellikle boru ve profil, yumuşaklar ise film ve kablo kılıfı gibi ürünlerin üretiminde kullanılır[12].

Polimerizasyon ekzotermik olup yaklaşık olarak 80°C'de yumuşar. Isıtıldığında klorlanmış hidrokarbonlar tarafından çözünür[13]. PVC molekül ağırlığının %57'sini klor, %43'ünü hidrokarbonlar oluşturur[14]. Genel olarak 1,014 ton VCM'ye karşılık 1 ton PVC üretimi gerçekleşmektedir[15].

Polivinil klorür halojen içerdiğinden dolayı yanmaya karşı dirençlidir. Açık alevle temas ettiğinde yanmamaktadır. Kablo izolasyonunda plastikleştiriciler katılarak kauçuk gibi kullanılır. Trikrezil fosfat, dioktil ftalat, dibütil sebasat, polipropilen glikol, plastikleştirici olarak vinil monomerler katılır ve kauçuksu özellik verirler[14].

Çizelge 1.2. PVC'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [15]

Görünüm	Toz Katı
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Koku eşiği	-
Kaynama Noktası	-
Erime Noktası	>100°C
Parlama Noktası	390°C
Kendiliğinden Tutuşma sıcaklığı	450°C
Patlayıcı Özellikler (Havada)	-
Bağıl Yoğunluk (20°C), gr/ml	0,950 – 0,970
Suda Çözünürlük	Çözünmez

PVC büyük bir dirence sahip olmasından dolayı birçok kimyevi maddelerden, asit, yağ, alkol ve alifatik hidrokarbonlardan etkilenmez. Ayrıca elektrik direnci de yüksektir. Bu yüzden elektrik tesisatlarında kablo kılıfı olarak kullanılır[16].

Güneş ışınlarına karşı nispeten direnci olan PVC'nin hava şartlarına karşı dayanıklılığının artırılması, yeterli miktarda katkıların ilavesi ile sağlanmaktadır. PVC direkt olarak ısıya maruz kaldığında hidrojen klorür açığa çıkar ve PVC renginde sararmalar meydana gelir. Bozunma derecesine bağlı olarak PVC'de sırası ile sararma, kızıllaşma, kahverengi ve siyah renkler gözlenir[11].

1.4. Polivinil Klorür (PVC) Üretimi

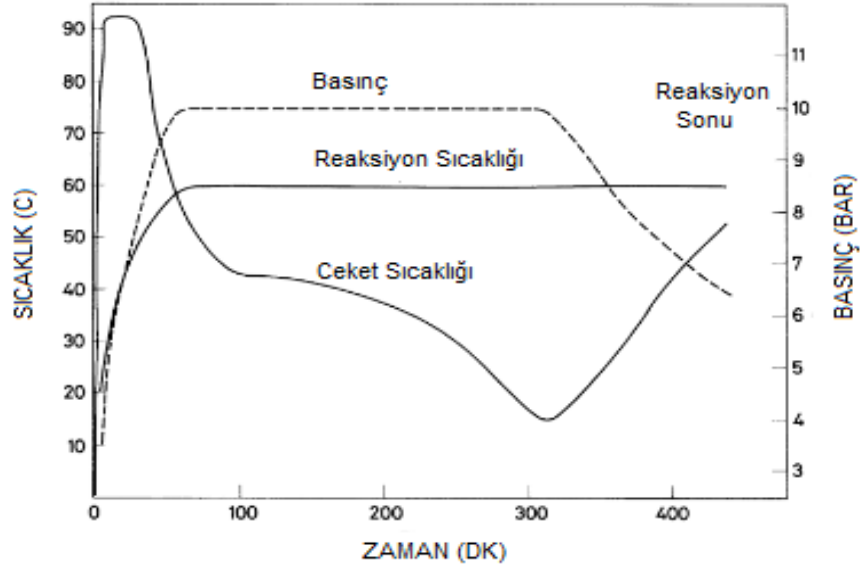
1.4.1. Kütle polimerizasyonu

VCM taşıyıcı ortam olarak kendisi kullanılarak polimerize edilir. Bu proses, süspansiyon polimerizasyon prosesinde kullanılan serbest radikal başlatıcılar kullanılarak genellikle iki kademede gerçekleştirilir. Birinci kademe yüksek hızda karıştırılan bir otoklavda molekül büyüklüğü artırılır. Polimerizasyon düşük bir dönüşüm oranında durdurulur ve polimer monomerden ayrılır. Monomer geri döndürülür, ürün granül halindedir[11].

1.4.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu büyük ölçekli reaktörlerde VCM'nin su içerisinde başlatıcı (initiator) ve çeşitli katkı kimyasallarının reaksiyona girmesiyle üretilir. Katkı kimyasallarından polivinil alkol (PVA) suyun içinde dağılımını sağlar ve askıda tutar. Diğer kimyasallar, antioksidant, pH ayarlayıcı, köpük önleyici gibidir. Reaktör karıştırıcısı monomeri damlalar şeklinde dağıtırken polimerizasyon işlemini de genişletir. Tercih edilen dönüşüm oranına ulaşıldığında polimerizasyon işlemi durdurulur. VCM dönüşüm oranı %85 - %90'a ulaşıncaya kadar devam eder.

Poroz ve katı halde bulunan PVC'nin içinde su ile birlikte damlacık halinde çözünmemiş VCM bulunur. Dönüşmemiş VCM polimerden sıyırma işlemi yapılarak uzaklaştırılır ve tekrar geri kazanılır. Su santrifüj işlemi ile ayrıştırılır ve nemli ürün kurutucu da kurutularak toz halini alır[17].



Şekil 1.8. Süspansiyon Polimerizasyon Reaksiyonu [35]

1.4.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Bu proste monomer, suda çözünen bir başlatıcı ve emülsiyon yapıcı bir maddenin bulunduğu sulu bir ortamda polimerleştirilir. Yaratılan özel emülsiyon ortamı istenilen PVC dokusunun oluşmasını sağlar. Polimerizasyon bir otoklavda yapılır. Sıcaklığı 40°C – 60°C aralığında ve basıncı 6,4 – 10,0 bar'dır[18].

1.4.4. Mikro süspansiyon polimerizasyonu

Mikro dağılım (microdispersion) olarak da bilinen bu proses emülsiyon prosteden farklı olarak monomer ile başlatıcı (initiator) homojenizerde (homogeniser) karışarak çözünür. Karışımlar reaktörde yerini almadan homojenizerde hazırlanır. Reaktöre gelen monomer, su ile damlacık şeklinde ayrışır. Damlacıklar yüzey aktif maddesi ile birleşerek reaksiyon boyunca sabit kalmasını sağlar. Başlatıcı ve polimerizasyon işlemi damlacığın içinde gerçekleşir[19].

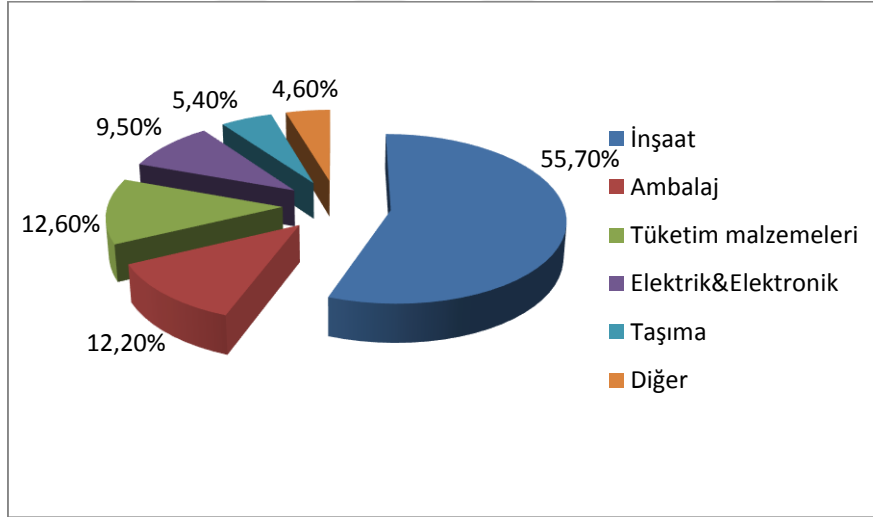
1.4.5. Üretim proseslerinin karşılaştırılması

Çizelge 1.3. Üretim Proseslerinin Karşılaştırılması [11]

Faktör	Kütle	Mikro süspansiyon	Emülsiyon	Süspansiyon
Başlatıcı çözünürlüğü	VCM içinde çözünür	VCM içinde çözünür	VCM içinde çözünmez	VCM içinde çözünür
Katkı Kimyasalı	Yok	Solvent	Su, emülsifer	Su, Dağıtıcı kimyasalı
Karıştırıcı	Gerekli değil	Gerek değil	Gerekli	Gerekli
Sıcaklık Kontrol	Zor	Olası	Kolay	Kolay
PVC ayırıcısı	VCM geri kazanılır	Solvent PVC yapısına katılır	Emülsiferin yapısına katılır	Dağıtıcı PVC yapısına katılır
Tanecik aralığı	60 - 300	<0,1	0,1	20 - 300

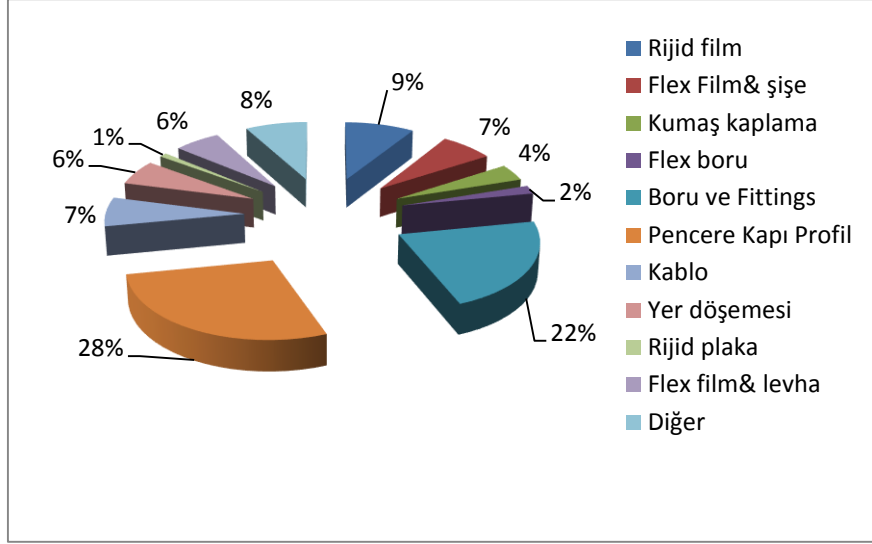
1.5. Polivinil Klorür'ün (PVC) Kullanım Alanları

1.5.1. Endüstrilere göre PVC kullanımı



Şekil 1.9. Global Kullanımına Göre PVC Market Hacmi, 2013 [20]

PVC dünyada en çok kullanılan plastiklerin başında gelmektedir. Global alanda yıllık kullanım miktarı 35 milyon tonu geçmekte ve her yıl %5 büyümeye devam etmektedir. Endüstriye göre tüketimlerde pastadan en çok payı inşaat sektörü almaktadır[20].

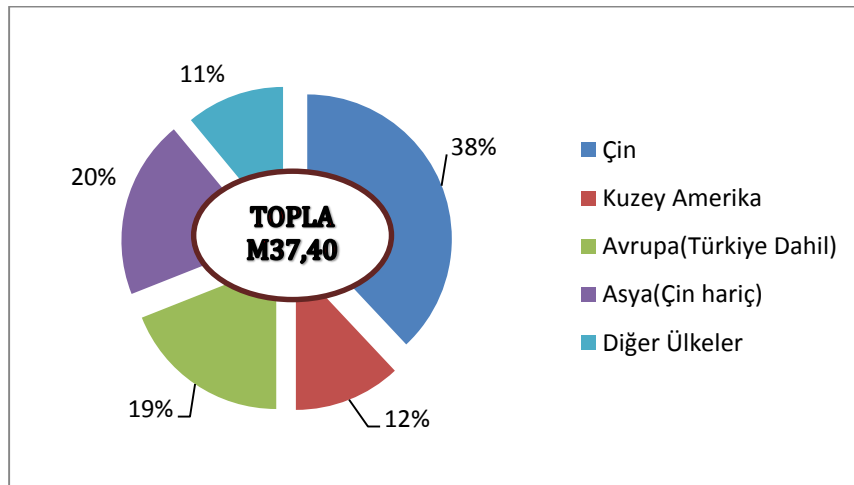


Şekil 1.10. Avrupa Endüstriyel PVC Uygulama Alanları, 2014 [6]

Çok yönlü olan PVC'den birçok ürün uygulaması üretilebilmektedir. 2014 yılında yapılan bir araştırmada Avrupa da PVC den 8 milyon ton ürün üretilmektedir. Avrupa'nın yıllık PVC tüketimi ise 6,5 milyon tondur. Toplam plastik kullanımının %15'i Avrupa'dadır[6].

1.5.2. Dünya'da ve Türkiye'de PVC tüketimi ve geleceği

Vinnolit firmasının 2012 yılında yaptığı PVC pazarı market araştırmasına göre dünya çapında üretilen toplam PVC 54 milyon ton'dur. Bunun 2009'dan beri 9 milyon ton arttığı gözlenmiştir. Kapasite artışlarının en büyük olduğu yerlerin en başında gelen Çin, toplam kapasitenin %44'ünü oluşturmaktadır. 24 milyon ton üretim kapasitesinin yanında 14 milyon ton yıllık iç talebi de bulunmaktadır. Kuzey Amerika ise dünya toplam PVC üretiminin %12'sini karşılamaktadır[21].



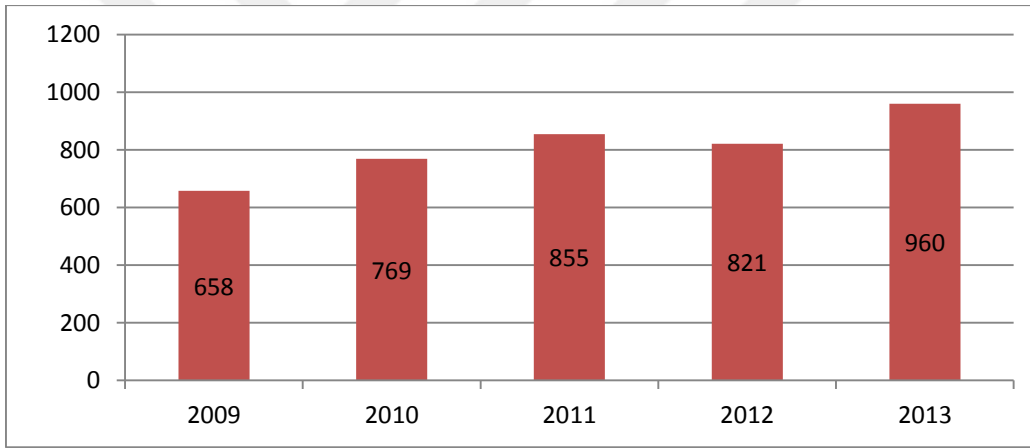
Şekil 1.11. Dünya PVC Tüketiminin Bölgelere Göre Dağılımı, 2012 [21]

Poli vinil klorür (PVC) ürününün Türkiye'deki tek üreticisi Petkim Petrokimya Holding A.Ş.'dir. Aliğa/İzmir de bulunan komplekste 150.000 ton/yıl kapasiteli PVC üretimi mevcuttur.

2013 yılında yayınlanan PLASFED'in Dünya ve Türkiye PVC raporunda Türkiye'nin son beş (5) yıl içinde ithal etmiş olduğu toplam PVC yılda ortalama %10, değer bazında da %17 artmış ve 658 bin tondan 960 bin tona ulaşmıştır.

Çizelge 1.4. Türkiye PVC İthalatı [22]

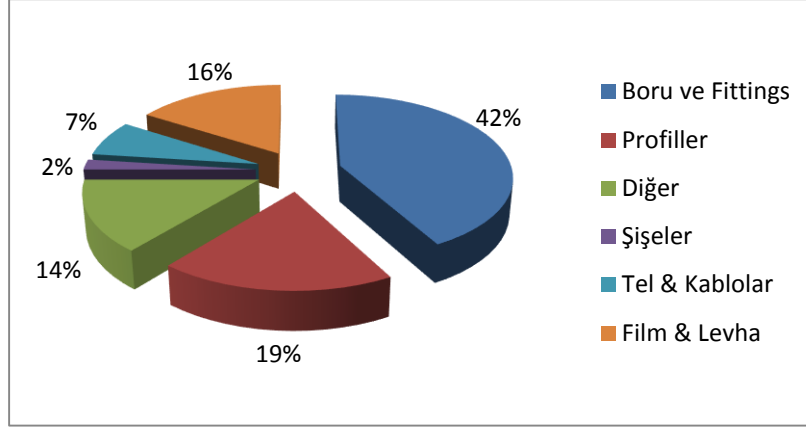
Yıl	2009	2010	2011	2012	2013
1000 ton	658	769	855	821	960



Şekil 1.12. Türkiye PVC İthalatı [22]

Türkiye'nin son 5 yıl içinde toplam PVC üretiminin yılda ortalama %3 azaldığı, ithalatının %10 arttığı, ihracatının %6 azaldığı ve iç tüketiminin de yılda ortalama %8 arttığı gözlemlenmektedir.

Türkiye'de toplam PVC'nin % 42'si boru ve fitting, %19'u profil, %16'sı film ve levha, %7'si tel ve kablo, %2'si şişe üretiminde kullanılmakta olup, diğer tüm sektörlerin PVC kullanımı %14 civarındadır. Bu açıdan bakıldığında inşaat sektörünün PVC tüketimi toplam tüketim içinden %61, ambalaj sektörü ise %18 pay almaktadır.



Şekil 1.13. Türkiye’de PVC Kullanımının Sektörlere Göre Dağılımı [22]

2009 yılında iç talebin %85 ithalatla karşılanırken, ithalat bağımlılığının 2013 yılında %90’a çıktığı görülmektedir. 2009 yılında yerli üretimin %18’inin ihraç edildiği ancak ihracatın üretim içindeki payının 2013 yılında %15’e gerilediği izlenmektedir. PVC ihracatının ithalatı karşılama oranı 2013 yılında %2’ye düşmüştür.

Çizelge 1.5. Türkiye’de Toplam PVC Arz ve Talep Gelişimi (1000 Ton) [22]

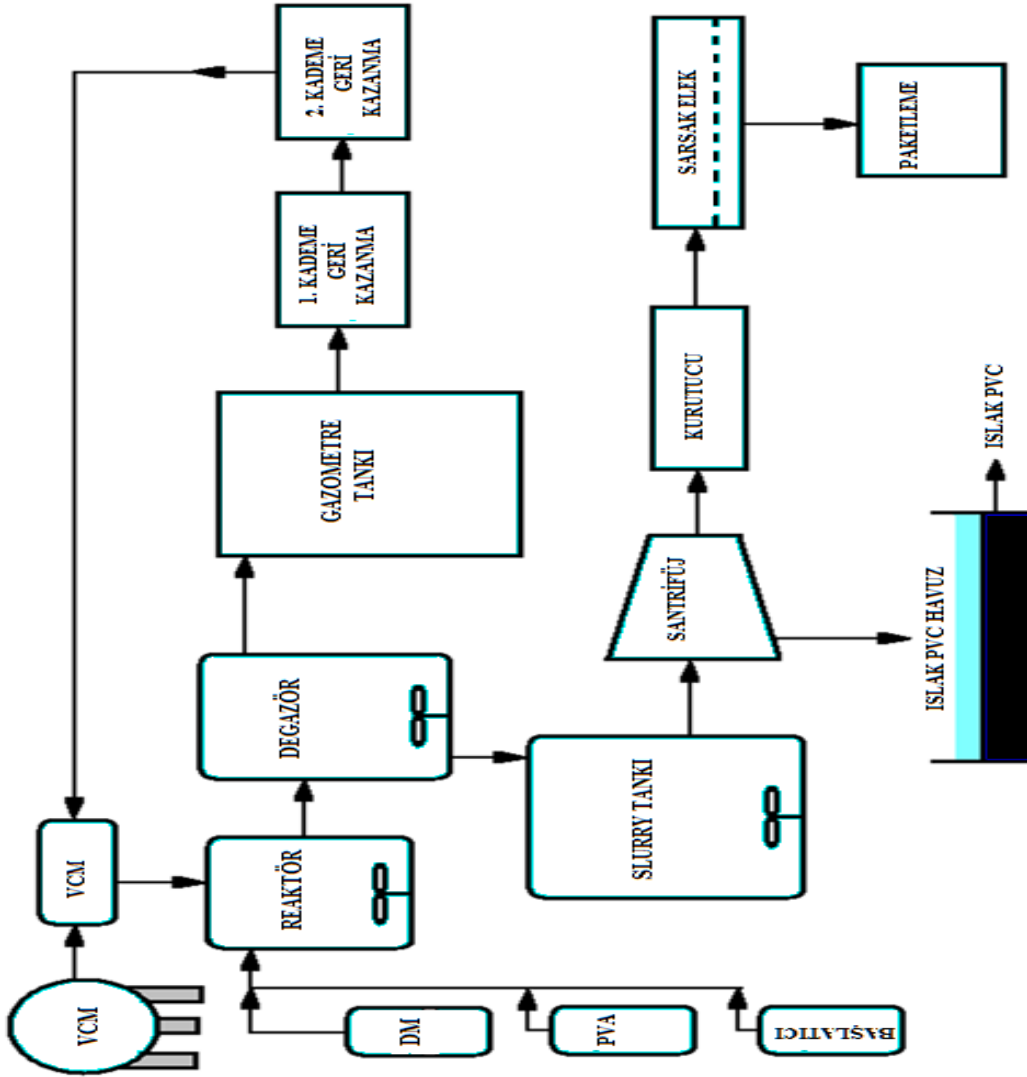
	2009	2010	2011	2012	2013	CAGR %
Üretim	138	148	145	146	121	-3,2
İthalat	658	769	855	821	960	9,9
İhracat	24	23	28	23	19	-6,4
İç Tüketim	772	893	972	943	1.062	8,3
İthalat/ İç Tüketim (%)	85	86	88	87	90	
İhracat/ Üretim (%)	18	16	20	16	15	
İhracat/ İthalat (%)	4	3	3	3	2	

Türkiye’nin toplam PVC arz ve talep denge tahminleri, 2018 yılında PVC iç pazar talebinin 1,7 milyon tona çıkacağını, yerli üretimin %20’sinin ihraç edilmesi ve mevcut üretim kapasitesinin %90 kullanılması halinde ithalat bağımlılığının 2018 yılında en az %93’e çıkacağını göstermektedir. İç talepteki artış trendi ve artışın büyük ölçüde ithalatla karşılanacağı dikkate alınarak ihracatın ithalatı karşılama

oranının %1,3'e gerileyeceği tahmin edilmektedir. 2018 yılında PVC dış ticaret açığının 1,5 milyon tonu bulacağı öngörülmektedir.

Türkiye dünyanın önemli PVC ithalatçısı ülkelerinden biridir. Plastik sektöründeki hızlı büyüme trendi, PVC iç talebinin de hızla artmasına neden olmaktadır. Ancak PVC yerli üretimi bu talebi karşılamaktan uzak kalmaktadır. İç tüketim tahminleri 2018 yılında ithalat bağımlılığının %93'e ulaşacağını göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında Türkiye'nin PVC üretimi için mevcut veya muhtemel petrokimya tesisleri için önemli bir pazar niteliği taşıdığı görülmektedir[22].

1.6. PVC Fabrikası Üretim Aşamaları



Şekil 1.14. PVC Fabrikası Akış Şeması

1.6.1. Polimerizasyon:

PVC fabrikası prosesi itibariyle batch (kesikli) sisteme sahiptir. Polimerizasyona başlamadan önce her reaktör mutlaka yüksek basınçlı su ile temizlenir. Daha sonra ilk yükleme demineralize suyu alınır. Her bir türe ait reçeteye göre katkı kimyasalları ilave edilir ve son olarak polimerizasyon reaksiyonu başlatıcısı olan kimyasallarda eklendikten sonra reaktör kapağı kapatılır. Reaktör içindeki oksijen VCM için tehlikeli olduğundan ve polimerizasyon kinetiğini etkilediğinden dolayı vakum yapılarak alınır. İstenilen vakuma ulaştığında VCM alınır. Reaktörün dışındaki ceket sirkülasyona başlar ve türüne göre değişmekle birlikte reaktör T_0 sıcaklığına ulaşınca kadar düşük basınçlı buhar (LS) verilir. T_0 'a ulaşma işlemini hızlandırmak için toplam suyun kalan kısmını da VCM girdikten sonra sıcak su olarak (190°C) ilave edilerek polimerizasyon işlemi başlar. Polimerizasyon ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığı her tür için ayrı olup 50°C - 70°C civarında değişmektedir. Reaksiyon boyunca ısı açığa çıkarır. Patlamalara, bozunmalara ya da istenmeyen ürünlerin oluşmasına engel olmak amacıyla açığa çıkan ısı, sirküle edilen soğutma suyu (CW) ile alınır. (CW sıcaklığı: 22 - 28°C) Böylece reaksiyon sıcaklığı sabit tutulmuş olur. Reaksiyon ilerledikçe soğutma suyu (CW) açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmaya yetmez ve soğutulmuş su (CHW) devreye girerek reaksiyon ısısını yeniden sabitler. (CW sıcaklığı: 4 - 9°C) Reaksiyon bitişi reaktördeki basınç düşüşü ile belirlenir. Reaksiyonu bitirmek için %10 Amonyum Hidroksit çözeltisi verilir.

Reaktörde VCM'den PVC'ye dönüşüm oranı yaklaşık %80-%90 olarak gerçekleşir. Kalan VCM tekrar kullanılmak üzere VCM geri kazanma ünitesine gönderilir. Reaksiyon bittikten sonra reaktör boşaltılarak degazör'e gönderilir. Reaktör içindeki kalan VCM'yi de sıyırmak için buhar ile ısıtılır. Buhar girerken son vakum da çalışır ve kalan VCM geri kazanma ünitesine gönderilir. Reaktör kapağını açmak için vakum azot (N_2) ile kırılır. Kapak açılır ve polimerizasyon işlemi tamamlanır. Reaktör yıkanır ve tekrar yüklenmek üzere hazır hale getirilir.

1.6.2. Degazör:

Reaksiyonu biten PVC degazöre alınır. PVC içinde çözünmüş halde yaklaşık %3'lük VCM bulunmaktadır. Kalan VCM'yi ayırmak için buhar (LS) ile sıyrarak ayırma işlemi uygulanır. Buhar verme işlemi degazör 95°C'yi görene kadar devam eder. Bu işlem yaklaşık 20 dakika sürer. Ayrılan VCM geri kazanma ünitesine gönderilmek üzere vakuma alınır ve sıcaklık 75°C'ye kadar devam eder. Vakum işlemi 70 dakika sürer.

Degazörde toplam işlem bir buçuk saat sürer ve bu işlem sonunda PVC içindeki kalan VCM 100-300 ppm arasına düşürülür. Oluşan forma "reçine" denir. Reçine kurutma işlemi yapılmak üzere reçine tankına gönderilir.

1.6.3. Kurutma:

Kurutma ünitesi kendi içerisinde sürekli (continuous) bir prosese sahiptir. Sürekli besleme yapılabilmesi için ilk olarak reçine tanklarında depolanır. Buradan pompa ile santrifüjlere gönderilir. Santrifüjlerde sıvı katı birbirinden ayrılır. Katı kısmı PVC'den ibaret olup yaklaşık %30 nemli kek halindedir. Daha sonra nemli kek akışkan yataklı kurutucuya gönderilir. Kurutucunun kırıcıları sayesinde içerde homojen olarak dağılım sağlanır. Kurutucu içinde sıcak su sirküle eden tüplerden (serpantin) oluşmaktadır. Aynı zamanda kurutucuda rendeyi andıran ve taneciklerin tek yönlü hareketini sağlayan bir yatak bulunmaktadır. Kurutucuya alttan sıcak hava verilir. Kek haldeki PVC burada kurur. Alttan verilen sıcak hava ile kurutucudan çıkıp önce çarpma siklonuna oradan sarsak eleklerde iri tanelerden arındırılıp bunkere alınır. Oradan paketleme sistemine geçerek paketlenir.

1.6.4. VCM Geri Kazanma

Polimerize olmayan VCM'nin geri kazanılması işlemi degazörde gerçekleşir. Reçine haldeki PVC gazlarla birlikte degazöre alındıktan sonra mevcut VCM basınç farkından yararlanarak bir kısım gaz köpük tutucudan geçirerek tabii akış ile gazometre tankına gönderilir. Daha sonra sistemdeki gazlar son vakum pompası vasıtasıyla emilir. Bir kısım köpük tutuculardan geçerek gazometre tankına gelir. Burada gazlar depo edilir.

Geri kazanma ünitesinin dizaynında aşağıdaki gaz karışım analizi esas alınmıştır.

- VCM : %97,6 ağırlıkça
- İnert (Azot) : %1,8 ağırlıkça
- Su buharı : %0,6 ağırlıkça

Gazometre ağızları birbirine bakacak şekilde iç içe geçmiş iki bardak gibidir. Üst kısım hareketlidir. İçeride gaz biriktikçe yükselir. Gazometrede toplanan gazlar kompresör vasıtasıyla basınçlandırılır ve iki kademedeki sıvılaştırma işlemi yapılır. Birinci kademedeki soğutulmuş su yardımıyla eşanjörde 9°C'ye kadar soğutulur. Bu işlemde gaz VCM'nin büyük kısmı sıvılaşır ve dekantörde (su ayırıcı) su VCM'den ayrılır. Birinci kademedeki sıvılaşmayan gazlar, ikinci kademedeki bulunan kondensere giderek -40°C'deki freon gazı ile soğutulur. Sıvılaştırılan VCM her iki kademedeki kolona alınır. Bu kolonda hafif bir ısıtma işlemi yapılarak VCM'nin inert gazlardan arındırılması sağlanır. Bu şekilde geri kazanılan VCM toplama dramına alınır. Buradan tekrar kullanılmak üzere pompalar vasıtasıyla surge dramına gönderilerek fresh (taze) VCM ile belli bir oranda karıştırılır ve polimerizasyon işlemi kullanılır.



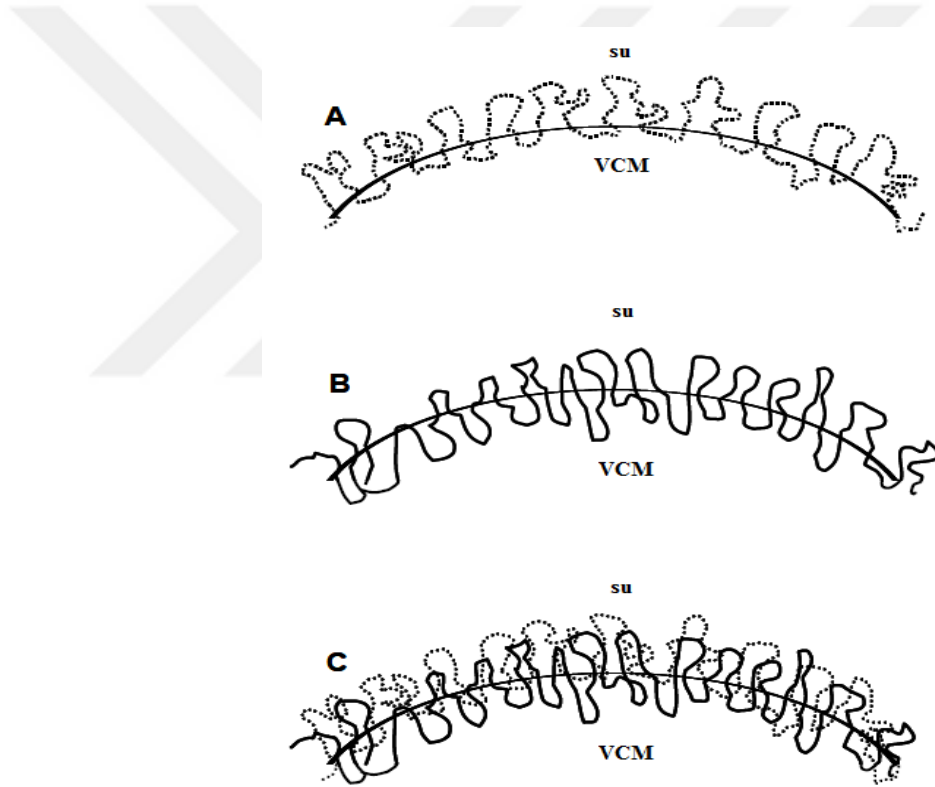
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Süspansiyon Polimerizasyonunu Etkileyen Faktörler

2.1.1. Askıda tutucu kimyasallar

Süspansiyon PVC morfolojisi, askıda tutucu kimyasalların derecesi ile belirlenir. Bu kimyasallar polimerizasyon sırasında VCM'nin bireysel olarak damlacık şeklinde dağılmasını önler[23].

Askıda tutucu kimyasallar kısmen suda çözünen polimerlerdir[24]. Çok çeşitli hidroliz derecesine sahip polivinil asetat (PVA), birçok yerde ticari PVC üretiminde kullanılmaktadır[25]. PVA, PVC taneciğinin son şeklini ve gözenekliliğinin belirlenmesinde koruyucu olarak görev alır[26].



Şekil 2.1. Bir Askıda Tutucu Kimyasalın VCM Dış Yüzeyindeki Kombinasyonu A: damlacık; B: birincil; C: ikincil [28]

Birincil kimyasal polimerin tanecik boyutunu ayarlar. Bu PVA yüksek hidroliz derecesi (>%70) içermektedir ve orta-yüksek moleküler ağırlıktadır ($M_w=30000$ gr/mol)[25]. PVA hidrolifik karakterinden dolayı çoğunlukla damlacık dışındadır (Şekil 2.1A). Böyle bir PVA, VCM damlacıklarının bozulmasını önleyecek kadar stabil hale getirebilir ve bu PVA'yı partikül boyutunu ayarlamaya çok uygun hale getiren başlangıç damlacıklarıyla aynı ebatta olan nihai taneciklere neden olur[26].

İkincil askıda tutucu kimyasal ise polimerin gözenekliliğini düzenlemesinde kullanılır. İkincil askıda tutucu kimyasal olarak kullanılan PVA'nın hidroliz derecesi orta (%20-%60) ve düşük-orta molekül ağırlığındadır ($M_w < 20000$ gr/mol). Bu PVA damlacık içine daha fazla çekilir. Yüzey gerilimi düşer ve bu da başlangıçtaki damlacıkları daha az stabil yapar (Şekil 2.1B). Bu nedenle, damlacık polimerizasyon sırasında tekrar bir araya gelerek çok daha küçük damlacıklara bölünürler çünkü flokülasyona karşı yeterince stabilize değildirler[27]. Bu şekilde oluşan son parçacıklar ilk damlacıklardan daha büyüktür ve agregalar içindeki boşlukların neden olduğu düzensiz bir şekle ve yüksek gözenekliliğe sahiptir[28].

Birincil ve ikincil askıda tutucuları kombinasyonlarını kullanırken ara koşullara ulaşmakta mümkündür (Şekil 2.1C). Başlangıç damlacıkları yine de parçalanacak fakat daha küçük bir oranda olacak[25]. Parçalanmış bu damlacıkların sadece birkaçı polimerizasyon sırasında tekrar bir araya toplanarak, ilk damlacıklarla kabaca aynı boyutta, ancak biraz daha yüksek gözeneklilik derecesine sahip olan bir nihai parçacık oluşturacaktır[26]. PVC taneciklerindeki gözeneklilik kalan VCM'nin giderilmesi açısından da önemlidir[27]. Gözenekli PVC tanecikleri kısa zincir uzunlukları vardır ve bu gözeneklerin içine monomer dağılır. Dolayısıyla monomerin gözeneklerden uzaklaştırılması daha kolaydır[28].

2.1.2. Karıştırıcı

Polimerizasyon sırasında polimerizasyon ortamı sürekli karıştırılmalıdır[26]. Başlangıçta vinil klorürü damlacıklara ayırmak, aynı zamanda reaksiyon ortamı ve soğutulmuş reaktör çeperleri arasında iyi bir ısı transferine dikkat edilmelidir[28]. Askıda tutucu kimyasalın doğası, karıştırma türünü ve karıştırma hızını, polimer parçacıklarının nihai büyüklüğünü ve morfolojisini de etkiler[29].

Karıştırma hızı aralığı yüksek veya düşük olmak üzere ayarlanabilir. Düşük karıştırma hızında VCM damlacıklarının suyun içindeki dağılımı az olduğundan büyük tanecikli polimerler oluşturur. Karıştırıcı hızı yükseldiğinde damlacıklar ve oluşan son polimer tanecikleri de küçülür. Karıştırma seviyesi yükseldikçe VCM damlacıkları küçülür ve yüzey alanı korunması o kadar genişler[27]. Minimum karıştırma hızı, organik fazın su içinde tamamen dağılabildiği minimum hız olarak tanımlanır. Ancak, karıştırma hızı sadece polimerizasyonun başlangıcında VCM'nin su içerisinde tam bir dağılımının elde edilmesi için azaltıldığında, polimerizasyon sisteminin viskozitesi arttıkça karıştırıcı artan dönüşüm ile yetersiz hale gelebilir.

Sonuç olarak bir büyük polimer bloğu ortaya çıkabilir. Karıştırma hızı aynı zamanda taneciğin gözenekliliğini büyük ölçüde etkiler[26].

2.1.3. Sıcaklık

PVC parçacıkların gözenekliliği de polimerizasyon sıcaklığına bağlıdır. Daha yüksek bir polimerizasyon sıcaklığı daha düşük gözenekliliğe neden olur[27]. Çünkü iç partiküller daha fazla kaynaşma eğilimi gösterir. Bu da daha kompakt bir iç yapıya neden olur. Polimerizasyon sıcaklığı PVC'nin moleküler ağırlığını da etkiler[30].

2.1.4. Başlatıcı

Polimerizasyon, monomerde çözünür bir başlatıcı eklenerek başlatılır. Polimerizasyon için kullanılacak başlatıcı konsantrasyonu ve tipi, polimerizasyon sıcaklığına ve gerekli polimerizasyon hızına bağlıdır. Organik peroksitlerin etkinliği, dekompresyon oranına bağlıdır. Peroksitlerin etkinliği belirli bir sıcaklıkta yarılanma ömrü ile ifade edilir [30].

2.1.5. Oksijen

Oksijen varlığı, polimerizasyon işleminde indüksiyon periyoduna neden olur. İndüksiyon periyodu, başlangıç oksijen konsantrasyonunda yarı düzen bağımlılığını göstermektedir. Ancak, VCM'nin polimerizasyon hızı ilk oksijen miktarından bağımsızdır[30].

2.2. VCM Konsantrasyonunun Azaltılması

VCM'den üretilen PVC'nin %80'i süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilir. Polimerizasyon işlemi VCM'nin suyun içinde damlacıklar halinde başlatıcı kimyasal ile reaksiyona girerek moleküler zincir uzunluğunun büyümesi şeklinde gerçekleşir ve reçine halini alır. Temel problemlerden biri PVC reçine içindeki VCM konsantrasyonunun 1 ppm üstünde olmasıdır. Sıyırma işlemi PVC reçine içindeki çözülmüş VCM'yi ayırmak için en önemli faktördür. Çünkü direkt olarak reçine içindeki kalan VCM'nin ayrıldığı aşamadır. Buhar ile sıyırma işleminin sürekli ve stabil olması da çözünmemiş VCM'nin varlığını korumasında etkindir[31].

Vinil klorürden polivinil klorüre polimerizasyon prosesinde üretilen yonteme ve türün çeşidine göre dönüşüm oranı genel olarak %85-%90 aralığındadır. Dönüşmeyen %10-%15'lik VCM geri kazanılarak tekrar kullanılır. Bununla beraber PVC reçine içinde VCM %1.0 ile %3.0 arasında çözünmemiş olarak kalmaya devam

eder. Kalan vinil klorür ürün kalitesini ve atmosfere zarar gibi çevre kirliliğini de direkt etki etmektedir. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda bu koşulları en iyi sağlayan teknik sıyırma kolon tekniğidir[32].

2.3 PVC Reçine Sıyırma

Reçine içindeki kalan VCM'nin azaltılması PVC ürününün tanecik boyutuna da bağlıdır. Tanecik boyutu dağılımı, camsı ve poroz (gözenekli) taneciklerden oluşur. Bu yüzden en uygun sıyırma şartını oluşturmak için üretilen PVC türünün belirlenmesi önemlidir[33]. Süspansiyon PVC reçinelerin morfolojisi (molekül yapısı) ve gözenekliliği kalan monomer içeriğini ve PVC reçinenin işleme özelliklerini etkilemektedir[34].

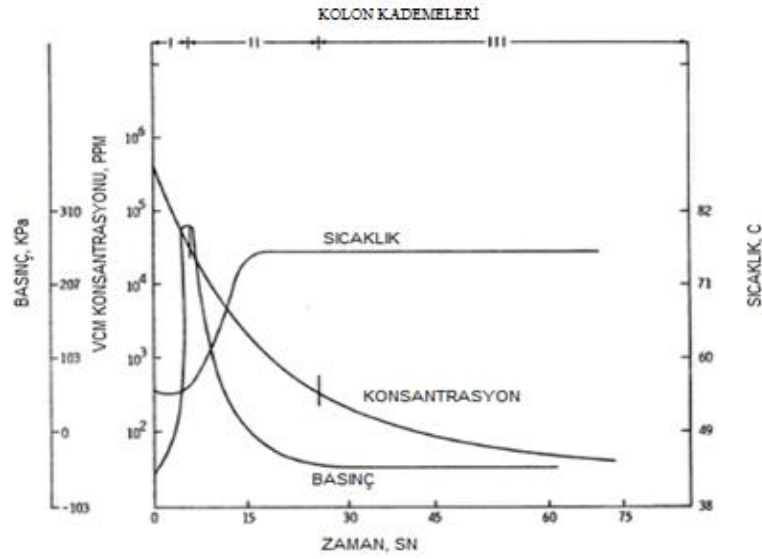
Buhar ile sıyırma, buharın direkt olarak reçine içine verilerek sıcaklığın giderek yükselmesi ile VCM'nin ayrılmasını içermektedir. Zıt akışlı çok rafli sıyırma kolon sistemi araştırmasında VCM sıyırma oranı, PVC reçine içindeki VCM miktarı ve reçineyi çevreleyen sudaki VCM miktarı arasındaki fark ile orantıdır. Çok rafli zıt akışlı sıyırma kolonunun en öncelikli avantajı maksimizasyon kuvvetidir. Çünkü reçine, kolonu VCM kalıntısı kalmadan terk etmektedir. Çizelge 2.1'de bir reaktöre sarj edilen 4450 kg (10000 lb) VCM %85 dönüşümden sonra 3 kademeli sıyırma kolonuna girmektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, basınç ilk birkaç dakikada çok hızlı bir şekilde yükselmektedir. Daha sonra operasyon koşullarına ve aynı zamanda operasyon sıcaklığına da ulaşır.

Çizelge 2.1. Üç Kademeli Sıyırma Kolonunda Reçineden Ayrılan VCM Miktarı

	Kolon Raf Kademesi		
	1	2	3
PVC içindeki VCM, ppm			
Giriş	180000	30000	500
Çıkış	30000	500	1
Kayıp VCM miktarı			
kg	580	114	1,8
lb	1,275	251	4

Not 1: Yaklaşık Dönüşüm %85

Not 2: VCM'nin sıyırma sırasındaki ağırlıkça oranları (buhar, sıvı içinde ve katı içinde) 1:100:1000



Şekil 2.2 Sıyırma Kademelerinin Basınç, Sıcaklık ve Zaman İlişkisi

1. Kademe'de genellikle katı içindeki yaklaşık %18 monomerin ve reaktörde reaksiyona girmemiş yaklaşık %80 monomerin ayrılması ile sonuçlanır. 2. kademe kalan monomer konsantrasyonu 500 ppm'ye, 3. kademe ise 1 ppm'nin altına düşmektedir[35].

2.4. Sıyırma Kolonu

Süspansiyon PVC, reçine şeklinde olup %10 ile %20 dönüşmemiş VCM içermektedir. Kalan VCM'nin degazörde buhar ile sıyırılarak alınmasıyla bu miktar %1 ile %3 aralığına düşmektedir. Fakat PVC içindeki dönüşmemiş VCM oranı 1 ppm'nin altında olması gerekmektedir.

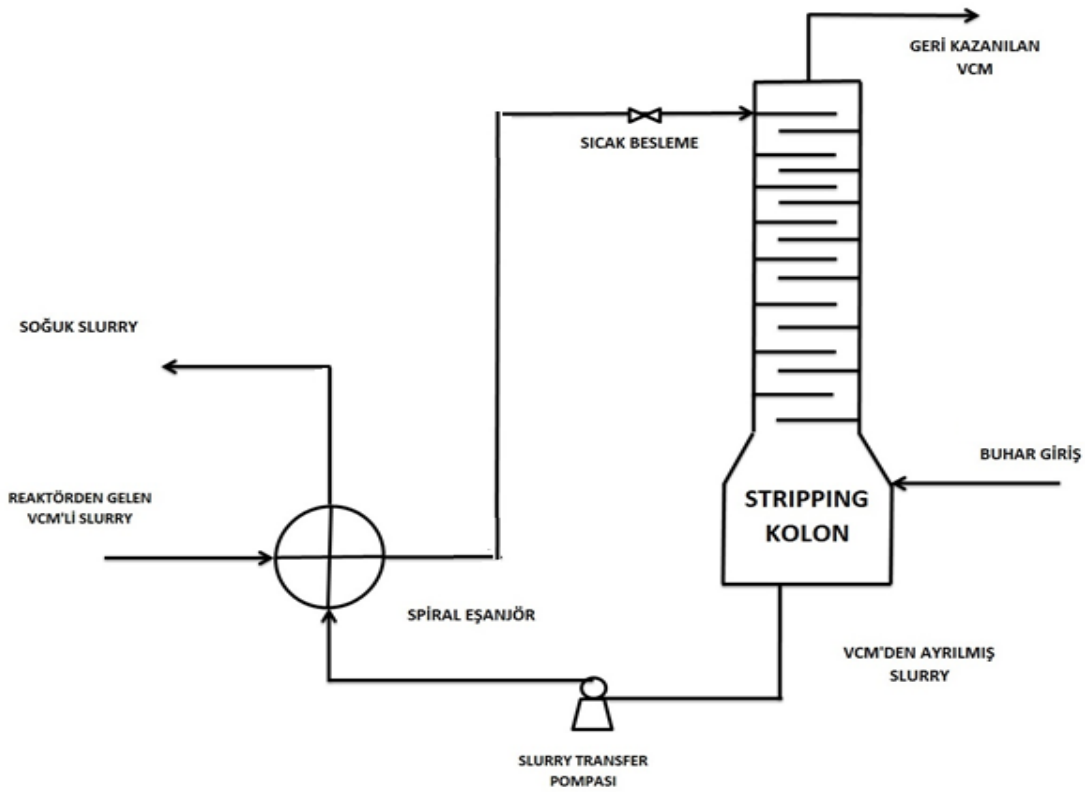
PVC reçine içindeki kalan VCM'nin geri kazanımı batch sıyırma (degazör) tekniği ile gerçekleştirilmektedir. Bu teknik kalan dönüşmemiş VCM'nin ayrılmasında geliştirilen ilk yöntem olmakla birlikte PVC de termal olarak bozunmaya neden olan durumlara yol açmaktadır. Bunun temel sebebi kesikli (batch) sıyırma ile uzun ısıtma sürecinin olmasıdır. Yüksek sıcaklıkta kısa süreli ısıtma tekniğinin geliştirilmesi ile PVC de termal bozunmanın önüne geçilmiştir. Bu teknik ise sürekli Sıyırma kolon sistemidir.

Sıyırma kolon ayrıştırmasında en önemli etkenlerden biri kütle ve entalpi balansının iyi yapılmasıdır. Kolon içindeki raflar reçine için mükemmel bir karıştırma tankı

görevi görmektedir. Reçine besleme sıcaklığı kolon içindeki raf sıcaklığından yüksek ise kolon içindeki gazlaşma çok hızlı olur. Burada önemli olan nokta besleme hızına göre kolon büyüklüğünü ve raf miktarını doğru seçmektir[36].

Sıyırma kolonu, içinde perfore raflardan oluşan bir ekipmandır. Buhar, kolonun en altından yukarı yönlü akış ile girerken, PVC reçine, kolona en üst veya üste yakın uygun yan taraftan aşağı yönlü akış ile girer. PVC içindeki VCM konsantrasyonunun 1 ppm ve altında olması sürekli sıyırma işlemine bağlıdır.

Sıyırma kolon performansı buhar ve PVC reçine oranına bağlı olarak da değişmektedir. Yüksek buhar oranı ve yüksek sıcaklıklar likit fazdan gaz faza geçişi arttırmaktadır. Kalan VCM'nin kısa sürede ayrıştırılması PVC'nin tanecik boyutuna ve morfolojisine (molekül zincir uzunluğu) bağlıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklıklar ayrıştırmayı hızlandıracaktır.



Şekil 2.3. Sıyırma Kolon Sistemi Örneği [36]

Normal operasyon koşullarında sıyırma kolonda tüketilen tipik buhar 0,25 kg/ 1 kg PVC'dir. %1-%3 arasındaki kalan VCM kolon içerisinden ayrıştırılır. Bu sıyırma teknolojisi sadece ekolojik açıdan değil önemli derecede ekonomik olduğundandır. PVC reçinenin kolon içinde kalma süresi maksimum 10 dk kadar olmalıdır.

Yüksek sıcaklıkta buhar ile sıyırma işleminde kolon dibindeki sıcaklık maksimum 110°C'ye kadar olmalıdır. Çünkü buharın büyük bir kısmı kolonda yukarı ilerlerken likitleşmektedir. Artan buhar kondens olarak kolondan ayrılırken gaz VCM likitleştirilmek üzere geri kazanma sistemine gönderilir[36].

2.4.1. Metot gelişimi

2.4.1.1. VCM desorpsiyonu

Süspansiyon ve emülsiyon reçinelerde bir PVC matrisi vasıtasıyla VCM difüzyonunu teorik ve pratik olarak tanımlanmıştır. Düşük VCM konsantrasyonlarında desorpsiyon olaylarını reçine birincil parçacık çapıyla ilişkisi Fickian difüzyon bir süreç olarak başarıyla işlemektedir.

Buna göre desorpsiyon kinetikleri Fickian modeli ile tanımlanır.

$$\frac{dc}{dt} = -k(C - C_{eq}) \quad (1)$$

Buradaki,

k; desorpsiyon (bozunma) sabiti, sn⁻¹

C; reçinedeki ortalama VCM konsantrasyonu, ağırlık fraksiyonu

C_{eq}; Reçine parçacıklarının dışındaki gaz fazında mevcut olan VCM ile dengede reçineyi göstermektedir.

Bozunma sabiti, Berens verilerinden ve birincil parçacık çapı ölçümlerinden hesaplanabilir ve sıcaklıkla aynı türde bir ilişki izler[37].

$$k = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

Burada,

E_a; aktivasyon enerjisi, cal/mol

R; ideal gaz sabiti, cal/mol.K

T; sıcaklık, K

k₀; kolon en üst noktasındaki bozunma sabitini (sn⁻¹) göstermektedir.

Kolon rafları mükemmel karıştırılmış tanklar olarak kabul edilir ve kalış süresi dağılımının herhangi bir etkisi göz önüne alınmaz, böylece reçine konsantrasyonu rafdan rafa göre değişir.

$$\frac{C_{i+1}-C_{eqi}}{C_i-C_{eqi}} = e^{(-kt_r)} \quad (3)$$

$$t_r = \frac{\pi D^2 F_a h_L}{4 Q} \quad (4)$$

(3) ve (4) numaralı eşitliklerdeki,

t_r ; kolonda kalma süresi, sn

D; kolon çapı, m

F_a ; indirici tarafından meşgul edilmemiş kolon sütun fraksiyonu

h_L ; raftaki sıvı yüksekliği, m

Q; raf likit/katı hacimsel akışı, m³/s'dır.

Süspansiyon tipi PVC polimerizasyonu proseslerinde, VCM desorpsiyonu ürünün yapısıyla değişmektedir. Mikroskobik deneylerde gözenekli ve gözeneksiz PVC reçinelerin desorpsiyon miktarlarının farklı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu laboratuvar desorpsiyon sonuçlarına göre, PVC reçinelerin çok düşük monomer seviyelerine hızlıca sıyırılması iki önemli gereklilik yerine getirildiğinde başarılabilir: Birincisi, sıyırma işlemi VCM'den PVC reçineye çok hızlı difüzyon gerçekleşirken VCM'nin uzaklaştırılmasını sağlamalıdır. İkincisi, PVC reçinelerin mümkün olan en az gözeneksiz veya "camsı" parçacık içeriğiyle üretilmesi gerekmektedir.

Süspansiyon tipi PVC'den ticari monomer çıkarma, artık sürekli, karşı akımlı bir buhar sıyırma işlemi halinde gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyon kaplarından çıkan PVC reçinesi yukarıya doğru buhar akışına karşı bir sıyırma kolonundan geçirilir. Sürekli proses, buhar sıcaklıklarındaki PVC maruziyetini bir kaç dakikaya sınırlar ve böylece laboratuvar deneylerinde gösterilen hızlı VCM emilim oranlarını kullanan polimere termik hasarı en aza indirir. Karşı akım işlemi, PVC parçacıklarının sürekli olarak maksimum VCM konsantrasyon gradyanına (partikülden çevre buharına) maruz kalmasını sağlar ve böylece difüzyon hesaplamalarında varsayıldığı sıfır VCM buhar konsantrasyon koşullarına yaklaşır. Sıyırma kolonlarının gerçek performansı, küçük reçine numuneleri üzerindeki gaz kromatografi VCM desorpsiyon kinetik verilerinden tahmin edilen oranları yakından takip etmektedir.

Sürekli sıyırma teknolojisinden tam olarak yararlanabilmek için, süspansiyon PVC'nin parçacık yapısının kontrolünde evrimsel gelişmeler yapılmıştır. Aynı

moleküler ağırlığa sahip üç süspansiyon reçinesi için üretim yılına göre tanımlanan gaz kromatografi VCM desorpsiyon eğrilerini karşılaştırmaktadır. Desorpsiyon kinetiklerindeki en büyük fark, desorpsiyon hızı yavaşlamadan önce çıkan kalıntı VCM'nin fraksiyonudur. Daha etkili sıyırma prosedürlerinin uygulanması ve daha elverişli VCM desorpsiyon kinetiği gösteren reçinelerin geliştirilmesi, ticari süspansiyon PVC reçinelerinin artık monomer içeriğinde kayda değer bir azalmaya neden olmuştur. 1 ppm veya daha düşük artık monomer içeriğine sahip PVC'nin bugün ki büyük ölçekli üretimine ulaşılmıştır[38].

2.4.1.2. PVC içinde VCM çözünürlüğü

Berens, PVC'deki VCM'nin 4000 ppm'nin altındaki konsantrasyonlarda çözünürlüğünün bir Henry Yasası davranışını gösterdiğini bulmuştur. J. H. P. Brooman ve R. P. Brito'nun yaptığı çalışmada Flory-Huggins modeli sıfırdan 20000 ppm'ye kadar geçerli sayılmıştır. Flory-Huggins model denklemi şu şekilde verilmektedir:

$$\frac{P_m}{P_{m0}} = (1 - \phi)e^{(\phi + \chi\phi^2)} \quad (5)$$

Burada,

P_m ; VCM kısmi basıncı, atm

P_{m0} ; VCM buhar basıncı, atm

ϕ ; şişkin reçinedeki PVC'nin hacimsel fraksiyonu

χ ; solvent etkileşim parametresidir.

Denge halinde VCM ağırlık fraksiyonu (6) numaralı eşitlikte verilmiştir.

$$C_{eq} = \frac{(1-\phi)\rho_m}{\phi\rho_p} \quad (6)$$

ρ_m ; Doymuş sıvı VCM yoğunluğu, gr/cm³

ρ_p ; PVC yoğunluğudur ve 1,35 gr/cm³sabit varsayılmıştır.

Kurulan tüm ilişkiler sonunda şu denklik ortaya çıkar:

$$C_{eq} = C_{eq}(T, P_m) \quad (7)$$

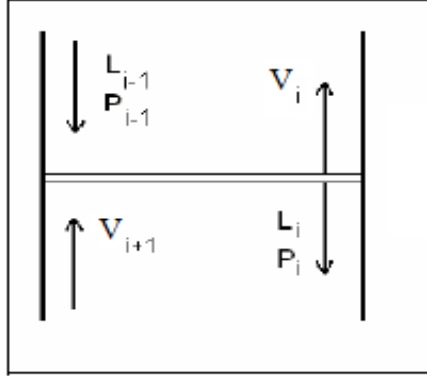
Bu denklem sistemi için analitik bir çözüm bulunmadığından, 90 °C-130 °C x 1 ppm - 15000 ppm aralığı için üretilen verilere dayanılarak yaklaşık bir kuadratik ifade geliştirilmiştir. Son durumda aşağıdaki gibi bir ilişki elde edilmiştir:

$$C_{eq} = 35621P_m + 146,77P_m^2 - 78.84P_mT - 2.84 \quad (8)$$

J. H. P. Brooman ve R. P. Brito'nun yaptığı çalışmada % 99.9'luk bir R-kare korelasyon katsayısı elde edilmiştir, bu da çalışma bölgesi içindeki hataların düşük olduğunu göstermiştir.[39].

2.4.1.3. Kütle ve enerji denklikleri

Genel olarak bir kolondaki raf akış diyagramı aşağıdaki şekilde gibidir.



Şekil 2.4. Raf Akış Diyagramı [39]

L_i ; i kademedeki sıvı akışı (sadece su içerir), kg/sa

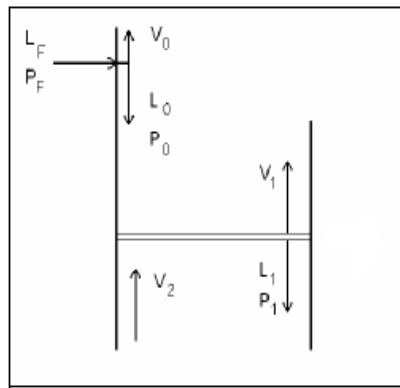
V_i ; i kademedeki buhar akışı (sadece su içerir), kg/sa

P_i ; i kademedeki PVC akışı (sadece PVC içerir) , kg/sa

$$L_{i-1} + P_{i-1} + V_{i+1} = L_i + P_i + V_i \quad (9)$$

$$h_{L_{i-1}}L_{i-1} + h_{P_{i-1}}P_{i-1} + h_{V_{i+1}}V_{i+1} = h_{L_i}L_i + h_{P_i}P_i + h_{V_i}V_i \quad (10)$$

PVC buharlaşmadığı ya da çözünmediği için, $P_i = P_0 = P_F$ varsayılmıştır.



Şekil 2.5. Kolon En Üst Noktası [39]

Sıcak beslemenin, 1. raftaki sıcaklığa ulaşmadan önce ayrılacağı düşünülüyordu. Bu yaklaşım kızgın buharın, raf 1 üzerindeki VCM'nin kısmi basıncını düşürmediğinden ölçülüdür.

Buna göre sıcak besleme kütle ve enerji denkleği yeniden yazıldığında,

$$L_F + P_F = L_0 + P_0 + V_0 \quad (11)$$

$$L_F h_{LF} + P_F h_{PF} = L_0 h_{L0} + P_0 h_0 + V_0 h_{V0} \quad (12)$$

Burada,

L_F ; kolona beslenen sıvı akışı (sadece su içerir),

V_0 ; kolon en üst noktasındaki buhar akışı (sadece su içerir),

P_F ; kolona beslenen PVC akışı (sadece PVC içerir) ,

L_0 ; kolon en üst noktasındaki sıvı akış miktarı,

h_{LF} ; kolon beslenen sıvı-buhar karışımının özgül entalpisi,

h_{V0} ; buhar fazın özgül entalpisi,

h_{PF} ; kolona beslenen akımdaki PVC özgül entalpisi anlamına gelmektedir.

Kolon en üst noktası ve buhar akımlarının denklemleri birleşir ise aşağıdaki denklemler elde edilmektedir:

$$L_0 = \frac{(h_{V0} - h_{LF})L_F + (h_{V0} - h_{PF})P_F - (h_{V0} - h_0)P_0}{(h_{V0} - h_{L0})} \quad (13)$$

$$V_0 = (L_F + P_F) - (L_0 - P_0) \quad (14)$$

Akış hızı denklemleri ise (15) ve (16) numaralı eşitliklerde verilmiştir.

$$L_i = L_{i+1} + P_{i-1} + V_{i+1} - P_i - V_i \quad (15)$$

$$V_{i+1} = \frac{(h_{Li} - h_{Pi})P_i + (h_{Li} - h_{Vi})V_i - (h_{Li} - h_{Li-1})L_{i-1} - (h_{Li} - h_{Pi-1})P_{i-1}}{(h_{Li} - h_{Vi+1})} \quad (16)$$

Kolon boyunca sıcaklık artışı düşük olduğu için h_{Vi+1} , h_{Vi} olarak hesaplanabilir.

Yani (16) yerine (17) numaralı eşitlik kullanılabilir.

$$V_{i+1} = \frac{(h_{Li} - h_{Pi})P_i + (h_{Li} - h_{Vi})V_i - (h_{Li} - h_{Li-1})L_{i-1} - (h_{Li} - h_{Pi-1})P_{i-1}}{(h_{Li} - h_{Vi})} \quad (17)$$

2.4.1.4. VCM kütle denkleği

PVC akımında absorbe edilen VCM kolondan akarken, VCM buharı, (3) numaralı denkleme göre desorbe edilecektir. Her tepsi i için, akış P_{i-1} 'de gelen VCM miktarı buhar halinde yükselir. Bu da sıyırma kolonunun dip akımında VCM olmadan

mükemmel bir şekilde çalışacağını ve desorpsiyon hesaplamalarında daha yüksek bir VCM kısmi basıncına neden olacağı için ölçülü bir varsayım olduğunu varsaymaktadır.

Bir çalışma parametresi, raf 1 üzerindeki su buharı / VCM buhar kütle oranıdır. (18)
numaralı eşitlik raf 1 üzerinde gerekli su buharı akış oranını göstermektedir.

$$V_1 = \beta P_0 C_0 \quad (18)$$

β ; kolon en üst noktasındaki su buharı/VCM buhar kütle oranı

P_0 ; besleme PVC akımı, kg/saat

C_0 ; besleme PVC akımındaki VCM'nin ağırlıkça konsantrasyonudur.

2.4.1.5. Basınç profili

Kolon üst basıncı biliniyor ve kontrol edilir ve su doymuş hale geldiğinde, tepsi 1 sıcaklığı ve tüm sıcaklığa bağlı özellikler hesaplanabilir.

$$P = P_{A0} + P_m \quad (19)$$

$$P_{A0} = P \left[1 + \left(\frac{V_m}{V} \right) \left(\frac{MW_A}{MW_{MVC}} \right) \right] \quad (20)$$

P_{A0} ; su kısmi basıncı, atm

P ; raf üzerindeki basınç, atm

P_m ; VCM kısmi basıncı, atm

V_m ; VCM buharı kütle akışı, kg/saat

V ; su buharı kütle akışı, kg/saat

MW_A ; su molekül ağırlığı

MW_{MVC} ; VCM molekül ağırlığını ifade etmektedir.

Her raf için bir basınç düşüşü varsayılarak, her raf basıncı hesaplanabilir ve (21)
numaralı eşitlik her rafa uygulanır.[40]

$$P_{i+1} = P_i + \Delta P \quad (21)$$

P_i ; i kademedeki basıncı, atm

P_{i+1} ; i+1 kademedeki basıncı, atm

2.4.1.6. Raf Verimi:

Tasarımcı, çok kademeli proseslerin matematik analizleri için uygun olduğu varsayılan teorik denge kademeleri ile değil gerçek kademeler ile ilgilidir. Gerçek kademelerde dengeye nadiren ulaşılır. Teorik denge kademesi ile pratikte kullanılan

kademelerin performansı arasında bir ilişki ortaya koymak amacıyla raf verimi (stage efficiency) tanımlanmıştır.

Verimin üç ayrı tanımı vardır:

1. Murphree raf verimi:

Murphree buhar fazın bileşimine bağlı olarak raf verimini (22) numaralı eşitlikle tanımlamıştır.

$$E_{mV} = \frac{y_i - y_{i-1}}{y_e - y_{i-1}} \quad (22)$$

y_e : kademeyi terkeden sıvı akımı ile dengede bulunan buharın bileşimidir.

y_i : kademeyi terkeden buhar akımındaki mol kesri

y_{i-1} ; buhar akımındaki i-1 bileşenin mol kesri

Murphree raf verimi kademedeki gerçek ayırmanın, denge kademesinde ulaşılabilir ayırmaya oranıdır. Bu tanımda sıvı ve buhar akımlarının birbirleri ile tam olarak karıştıkları varsayılmıştır.

2. Nokta verimi (Murphree Point Efficiency):

Eğer kademe üzerindeki herhangi bir noktadaki bileşen değerleri alınarak (22) bağıntısı tekrar yazılacak olursa bu bağıntı nokta verimini verir E_{mV} .

3. Kolon Verimi (Overall Column Efficiency):

Bu tanım bazen raf verimi ile birbirine karıştırılır. O nedenle kolon veriminin tanımı aşağıda verilmiştir.

$$E_o = (\text{Teorik kademe sayısı}) / (\text{Gerçek kademe sayısı})$$

Ayırma için gerekli ideal kademelerin sayısı bilindiğinde gerçek kademe sayısını bulmak için toplam kolon verimine gerek vardır. Bazı yöntemlerde, Murphree raf verimlerinden yararlanarak kolon verimi bulunabilir. İşletme ve denge eğrilerinin bir doğru olduğu ideal durumlarda Murphree raf verimine bağlı olarak, toplam kolon verimi aşağıda verilen bağıntı yardımıyla hesaplanabilir

$$E_o = \frac{\log\left[1 + E_{mV}\left(\frac{mV}{L} - 1\right)\right]}{\log\left(\frac{mV}{L}\right)} \quad (24)$$

Buradaki,

m: Denge doğrusunun eğimi

V: Buharın molar akış hızı

L: Sıvının molar akış hızıdır.

Bu bağıntının, bu şekliyle kullanılması pratik değildir. Çünkü işletme ve denge doğrularının eğimi kolon boyunca değişir. O nedenle zenginleştirme ve sıyırma bölgeleri için eğimleri ayrı ayrı hesaplamak gerekir. Zenginleştirme ve sıyırma bölgeleri için hesaplanan kolon verimlerinin ortalaması alınır[41].

4. Raf Veriminin Tahmin Edilmesi:

Yeni bir kolonun tasarımında kullanılacak raf verimleri, mümkün olduğu takdirde benzeri sistemlerden elde edilen deneysel veriler temel alınarak hesaplanır. Sistemin fiziksel özelliklerine ve raf tasarım parametrelerine bağlı olarak raf verimlerini tahmin etmek için çok yeterli bir yöntem yoktur. Yine de güvenilir deneysel verilerin olmadığı durumlarda bu bölümde verilen yöntemleri kullanarak kabaca bir hesaplama yapılabilir. Raf ve kolon verimleri normal olarak %30-70 arasındadır. Ön tasarım sırasında verim kabaca %50 olarak alınabilir. Vakum altında işletilen distilasyonlarda verim daha da düşüktür. İkili sistemlerde bir bileşen için elde edilen verim diğer bileşen içinde geçerlidir. Çok bileşenli karışımlar için bu yöntemler kullanışlı değildir. Çünkü ağır bileşenler için elde edilen verim hafif bileşenler için elde edilen verimden düşüktür. Yine de bu yöntemlerden yararlanarak kolon verimi hesaplanabilir [41].

2.5. Proses Simülasyonu

Simülasyonun amacı, bir prosese ait performansı modellemek ve tahmin etmektir. Performansın bireysel olarak incelenmesi için sürecin kendi oluşturucu öğelerine (örnek birimler) ayrışması gerekir. Proses özellikleri (örneğin akış oranı, kompozisyonlar, sıcaklıklar, basınçlar, özellikler, ekipman büyüklükleri, vb.) analiz teknikleri kullanılarak tahmin edilmektedir. Bu teknikler, matematiksel modeller, ampirik korelasyonlar ve bilgisayar destekli süreç simülasyon araçları (örn. ChemCad, Aspen Plus) içerir. Buna ek olarak, süreç analizi, performansı öngörmek ve doğrulamak için deneysel araçların kullanılmasını gerekebilir. Dolayısıyla, süreç simülasyonunda proses girdileri ve akış şeması verilir ve buradan proses çıktıları bulunur.



Şekil 2.6. Proses Simülasyon Problemleri [42]

Bilgisayar destekli simülasyonun birkaç avantajı vardır. Tasarımcının sentezlenmiş işlem akış çizelgelerinin performansını hızla test etmesine ve süreç sentezi faaliyetlerine geribildirim vermesine izin verir. Optimum entegre tasarımlar geliştirmek için proses sentezi ile koordine edilebilir. Deneysel ve ölçek büyütme çabalarını en aza indirir. "What-if" sorularını cevaplayarak süreç esnekliğini ve duyarlılığını araştırır. Süreci kantitatif olarak modeller ve süreç performansı üzerine fikir verir[42].

Aspen Plus, yıllar önce kimya mühendisleri tarafından kullanılan akış şemalarını geliştirme tekniklerine dayanan bir simülasyon programıdır. Bilgisayar programları yeni kullanılmaya başlandığında tek bir çeşit vardı ve genellikle tek birim tasarımı için kullanılıyordu. Geri dönüşüm gerektirmeyen basit akış şeması için malzeme ve enerji dengelerinin çözümü, bir mühendisin her birimi teker teker tasarlamasına ve elle önceden tasarlanmış bir birimin çözüm değerlerini bir sonraki birimin girdisine tanıtmasına gerek duyar. Geri dönüşümle uğraşmak gerektiğinde, hesaplama geri dönüşüm değerlerinin tahminiyle başlardı ve döngüdeki son birimin ürettiği değerler tahminlerle eşleştğinde hesaplamalar sona ererdi. Bu, çok fazla tekrarlanan işi içeriyordu ve bir araya gelmesi garanti değildi. Bu prosedür, yukarıdaki prosedürü taklit edecek ve sürecin geri dönüşüm unsurlarını birleştirmek için sağlam matematiksel yöntemleri kullanan bir şekilde yazılım tarafından birbirine bağlanabilen tasarım modelleri yerine, ünitelerin derecelendirme modellerinin oluşturulması yoluyla gelişti. Bu tür bir sistem sıralı modüler simülatör olarak adlandırılır.

Aspen Plus, temel olarak ardışık bir modüler simülatör olmasına rağmen önemli ölçüde büyümüştür ve detaylı ısı eşanjörü tasarımı, dinamik simülasyon, toplu işlem modeli oluşturma, maliyet tahmini ve diğerleri gibi özel yazılımlarla olan bağlantıları olan birçok gelişmiş işlevlere sahiptir. Aynı zamanda, bazı modellerinde, süreç modellemesinde tasarım özelliklerinin rahatça kullanılmasına ve sıkı teknik

özelliğe sahip sorunları çözmeye olanak tanıyan denklem tabanlı bir yaklaşım kullanma imkânı vardır[43].



3. POLİVİNİL KLORÜR (PVC) SIYIRMA KOLON MODELLEMESİ VE SİMÜLASYONU

3.1. Çalışmanın Amacı ve Metot Seçimi

Bu çalışmada, bir PVC fabrikasındaki reaktörde %85 oranında gerçekleşen polimerizasyon dönüşüm işleminden sonra sulu PVC reçine içinde kalan VCM'nin ayrıştırılması amacıyla kullanılan mevcut degazör ve sıyırma kolon sistemlerinin bilgisayar ortamında Aspen Plus simülasyon programı kullanılarak modellenmesi ve benzetimi yapılmıştır. Bu simülasyon çalışmasındaki amaç, PVC reçine içinde kalan VCM miktarının 1 ppm'nin altına düşürülmesini sağlamak ve sıyırma işleminde kullanılan optimum buhar miktarını elde etmektir.

Yapılan simülasyonda "POLYNRTL ve NRTL-RK" temel metot yöntemi olarak alınmıştır. Model çözümü aşamasında Redlich – Kwon denklem modeli ve Henry'nin kanunları polimer simülasyonundan yararlanılmıştır. Modellemede bileşenler "SU", "VCM" ve "PVC" olarak belirlenmiştir.

Redlich-Kwon-Soave denklemi hidrokarbon proses uygulamaları, gaz prosesleri, rafineri ve petrokimya proseslerinde tercih edilen bir standarttır.

Çizelge 3.1. Bileşenlerin Seçimi

Bileşen ID	Bileşen Tipi	Bileşen İsmi	Formülü
VINYL-01	Sıvı-Buhar	Vinil Klorür Monomeri	CH ₂ - CH ₂ - Cl
WATER	Sıvı-Buhar	Su	H ₂ O
POLY(-01)	Katı	Vinil Klorür Polimeri	[CH ₂ - CH ₂ - Cl] _n

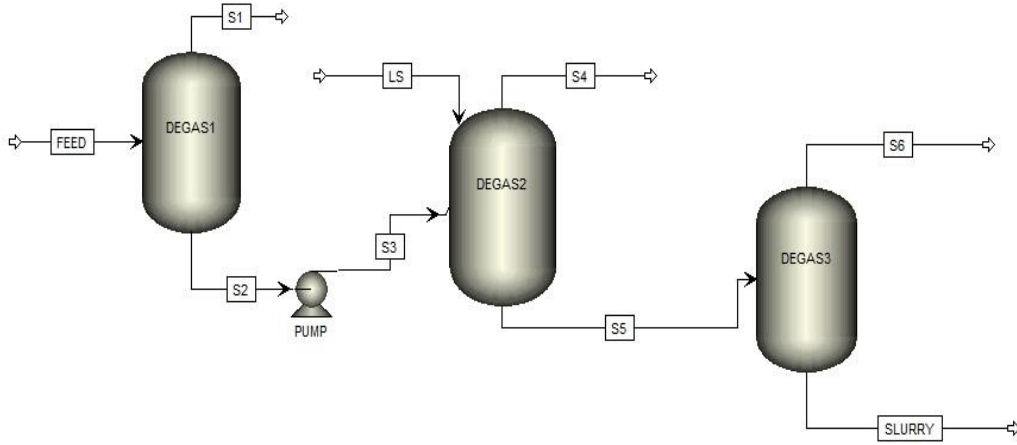
K sayısı 68 olan pencere kapı profil yapımında kullanılan türe ait miktarlar tasarım değerlerine göre belirlenmiş ve bir reaktör yüklemesi baz alınmıştır. Bileşen miktarları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Bileşen Miktarları (kg/sa)

Bileşen ID	Miktar
VINYL-01	1710
WATER	12300
POLY(-01)	9690

3.2. Degazör Sistemi Modellemesi ve Simülasyonu

Degazör sistemi simülasyonu mevcut şartlarda çalışan proses aşamalarına göre yapılmıştır. Mevcut sistem simülasyonu sıyırma kolonu simülasyonu ile karşılaştırılması için önemlidir. Simülasyon 3 adımdan oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Degazör Sistemi Modellemesi

3.2.1. Degazöre transfer

Reaktörde %85 polimerizasyon sonucunda oluşan ürün degazöre gönderilir. Degazör hacimce 55m³'tür ve ilk aşamada vakum altındadır. Reaktör basıncı 7 kg/cm² olduğundan degazöre transfer basınç farkı ile gerçekleşmektedir. Transfer sonunda degazör basıncı 4 kg/cm² ve sıcaklık 55,45°C'dir.

Çizelge 3.3. Besleme (FEED) Özellikleri

Bileşen ID	Miktar	Birim
VINYL-01	1710	kg/sa
WATER	12300	kg/sa
POLY(-01)	9690	kg/sa
Sıcaklık	55,7	°C
Basınç	7	kg/cm ²

Çizelge 3.4. Degazöre Transfer Simülasyon Sonuçları

Bileşen ID	Birim	FEED	S1	S2
Faz		Sıvı	Buhar	Sıvı
Sıcaklık	°C	55,7	55,44	55,44
Basınc	kg/cm ²	7	4	4
Kütle Akış	kg/saat	23700	1718,22	21981,77
WATER	kg/saat	12300	14,08	12285,91
VINYL-01	kg/saat	1710	1704,13	5,86
POLY(-01)	kg/saat	9690	0	9690
Kütle Kesri				
WATER		0,518987	0,008199	0,558913
VINYL-01		0,072151	0,991800	0,000266
POLY(-01)		0,408860	0	0,440819

Simülasyon sonuçları incelendiğinde birinci aşamada basınç farkı ile gelen ürün, hacim genişlemesinden dolayı gaz olarak kalan yüksek miktarda VCM ve bir miktar suyun buhar olarak ayrıldığı görülmüştür. Transfer sonunda ayrılan VCM miktarı 1704,13 kg, ürün içinde kalan VCM ise 5,86 kg'dır.

3.2.2. Buhar ile ısıtma

Degazör ısıtma işlemine başlamadan önce mevcut sistemdeki basıncı 1,2 kg/cm²'dir. Modellemede degazör basıncını 1,2 kg/cm²'ye düşürmek için pompa eklenmiştir.

Çizelge 3.5. Pompa Simülasyon Sonuçları

Bileşen ID	Birim	S2	S3
Faz		Sıvı	Buhar
Sıcaklık	°C	55,44	55,46
Basınc	kg/cm ²	4	1,2
Kütle Akış	kg/saat	21981,77	21981,77
WATER	kg/saat	12285,91	12285,91
VINYL-01	kg/saat	5,86	5,86
POLY(-01)	kg/saat	9690	9690
Kütle Kesri			
WATER		0,558913	0,558913
VINYL-01		0,000266	0,000266
POLY(-01)		0,440819	0,440819

Degazörü 95°C 'ye ısıtmak için 2000 kg/saat buhar kullanılmıştır. Isıtma işlemi 20 dakika sürmektedir. Buhar ürün içine verilerek kalan VCM sıyrılmıştır.

Çizelge 3.6. Buhar (LS) Özellikleri

Bileşen ID	Birim	
Sıcaklık	°C	165
Basınc	kg/cm ²	5
Miktar	kg/saat	2000

Simülasyon sonuçları incelendiğinde buhar ile ısıtma sonucu degazör sıcaklığı 95°C ve sistem basıncı 1,2 kg/cm²'dir. Isıtma sonunda ayrılan VCM miktarı 0,62 kg, ürün içinde kalan VCM miktarı 5,23 kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.7. Buhar (LS) ile Isıtma Simülasyon Sonuçları

Bileşen ID	Birim	LS	S3	S4	S5
Faz		Sıvı	Buhar	Sıvı	Sıvı
Sıcaklık	°C	165	55,46	95	95
Basınc	kg/cm ²	5	1,2	1,2	1,2
Kütle Akış	kg/saat	2000	21981,77	0,72	23981,05
WATER	kg/saat	2000	12285,91	0,09	14285,81
VINYL-01	kg/saat	0	5,86	0,62	5,23
POLY(-01)	kg/saat	0	9690	0	9690
Kütle Kesri					
WATER		1	0,558913	0,133240	0,595712
VINYL-01		0	0,000266	0,866759	0,000218
POLY(-01)		0	0,440811	0	0,404069

3.2.3. Degazörü soğutma

Degazör 95°C sıcaklığa ulaştıktan sonra ısıtma işlemi biter ve soğuma işlemi başlamaktadır. Bu işlem 70 dakika sürmektedir. Soğutma vakum pompası ile sistem basıncı 0,4 kg/cm² ve sıcaklığı 75°C'ye düşene kadar devam etmektedir.

Çizelge 3.8. Degazörü Soğutma Simülasyon Sonucu

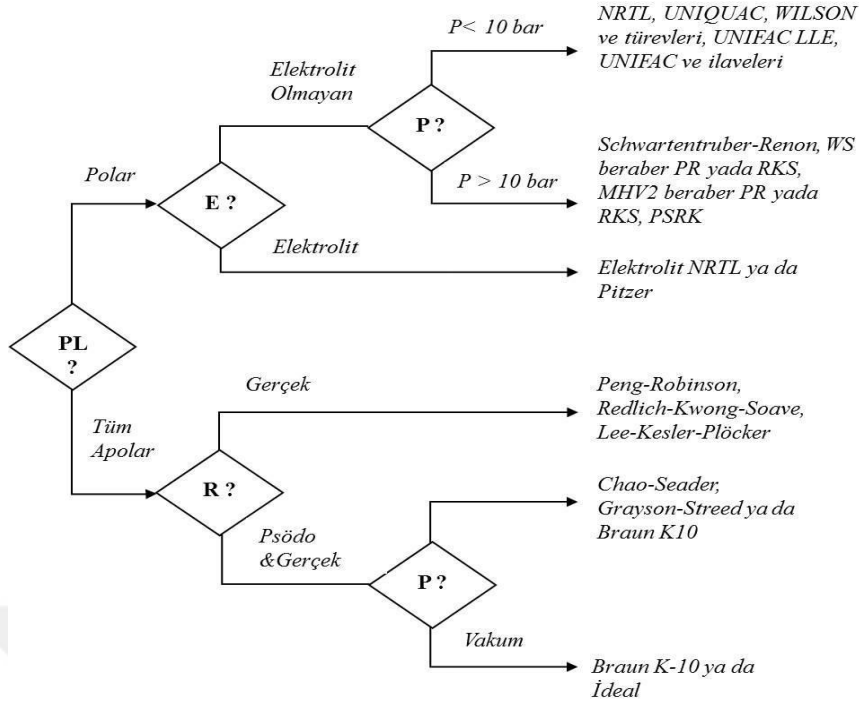
Bileşen ID	Birim	S5	S6	SLURRY
Faz		Sıvı	Buhar	Buhar
Sıcaklık	°C	95	75	75
Basınc	kg/cm ²	1,2	0,4	0,4
Kütle Akış	kg/saat	23981,05	2.89	23978,15
WATER	kg/saat	14285,81	0.23	14285,57
VINYL-01	kg/saat	5,23	2,66	2,57
POLY(-01)	kg/saat	9690	0	9690
Kütle Kesri				
WATER		0,595712	0,081707	0,595774
VINYL-01		0,000218	0,918292	0,000107
POLY(-01)		0,404069	0	0,404117

Simülasyon sonuçları incelendiğinde kendiliğinden soğutma işlemi sonunda degazör sistem basıncı 0,4 kg/cm² ve sıcaklığı 75°C'ye düşmüştür. Soğuma süresince ayrılan VCM miktarı 2,66 kg, PVC reçine içinde kalan VCM miktarı ise 2,57 kg olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre PVC reçine içindeki VCM oranı (0,000107) 107 ppm olarak bulunmuştur. Modelleme mevcut sistemde PVC reçine içinde kalan VCM oranını doğruladığı görülmüştür.

3.3. PVC Sıyırma Kolon Modellemesi ve Simülasyonu

Sıyırma kolonu simülasyonunda yapılması gereken ilk iş varsayımların belirlenmesidir. Kolon verimi murphree raf verimi olarak seçildi. Ön tasarım için kolon verimi %30 ve her raf için verim eşittir. Isı değiştirici tasarımı ısıl yükü soğuk hat çıkışı (S4) ile sıcak hat girişi (S6) arasındaki farka göre seçildi. Isı değiştirici tipi olarak karşıt (counter-current flow) akışlı tasarım varsayıldı. Optimum ısı transferi için sıcak hat girişi (S6) ile soğuk hat çıkışı arasındaki sıcaklık farkı 5°C, 10°C, 15°C, 20°C olan ısı değiştirici ekipmanları tasarlanmıştır. Kolona dipten sıyırma işlemi için verilen buhar basıncı 5 kg/cm² ve sıcaklığı 16°C olarak varsayıldı.

VCM, PVC ve Su bileşenleri için Şekil 3.2'de verilen termodinamik model seçim ağacından faydalanılarak uygun model seçimi yapılmıştır[55].



Şekil 3.2 Termodinamik Model Seçim Ağacı [44]

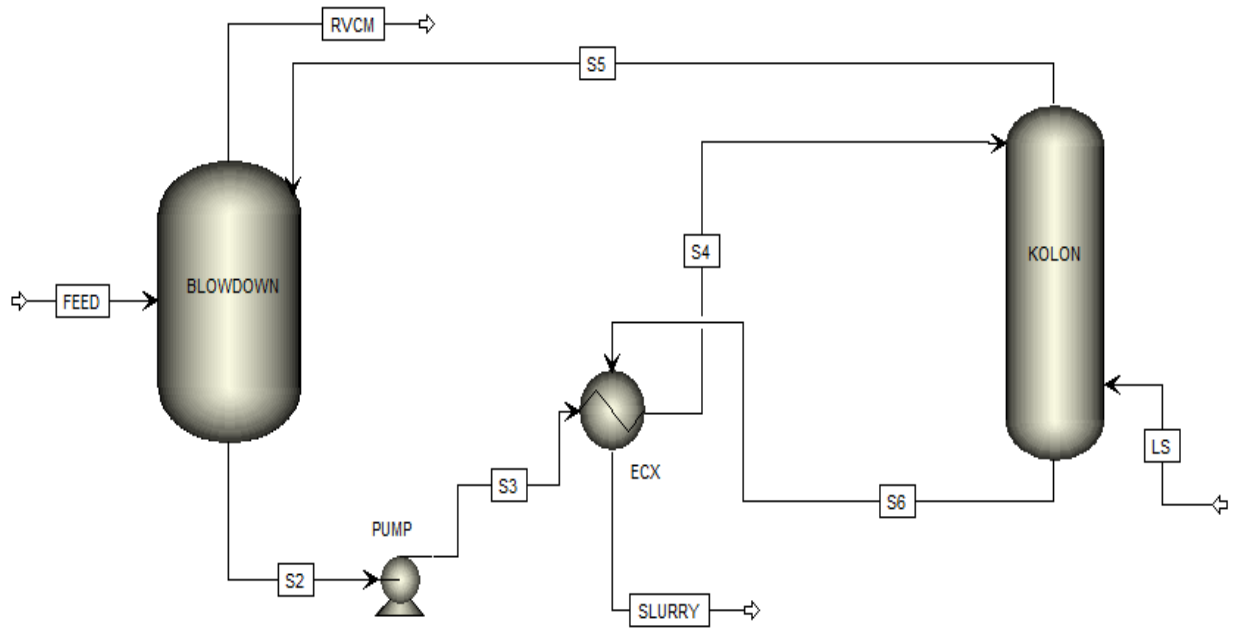
Buna göre proses bileşenleri gerçek gaz ve 10 bar basıncın altında çalışılacağından model olarak NRTL kullanılmasına karar verilmiştir. Model çözümlemesi olarak “Redlich-Kwong-Soave” denklem modeli kullanılmışına karar verilmiştir.

Yapılan çalışmada sıyırma kolonunun raf sayısı değiştirilmiştir. Her bir tasarım için kolona beslenecek buhar akış debisi ayrı ayrı hesaplanmıştır. VCM bileşeninin kolon dibinde 1 ppm’den daha düşük değeri sağlayan buhar debisi raf sayısı değiştirilerek hesaplanmıştır.

Bu çalışmada yapılan optimizasyon işlemi toplam yıllık maliyet hesabına dayanmaktadır. Prosesin toplam yıllık maliyeti temel olarak yatırım ve işletme maliyetlerinden oluşmaktadır. Toplam yıllık maliyet hesabı için “Aspen Process Economic Analyzer” programından yararlanılmıştır.

β ; yatırım süresini (3 yıl) göstermek üzere,

$$\text{Toplam yıllık maliyet(TYM)} = \text{Yıllık operasyon maliyeti} + \frac{\text{yatırım maliyeti}}{\beta}$$



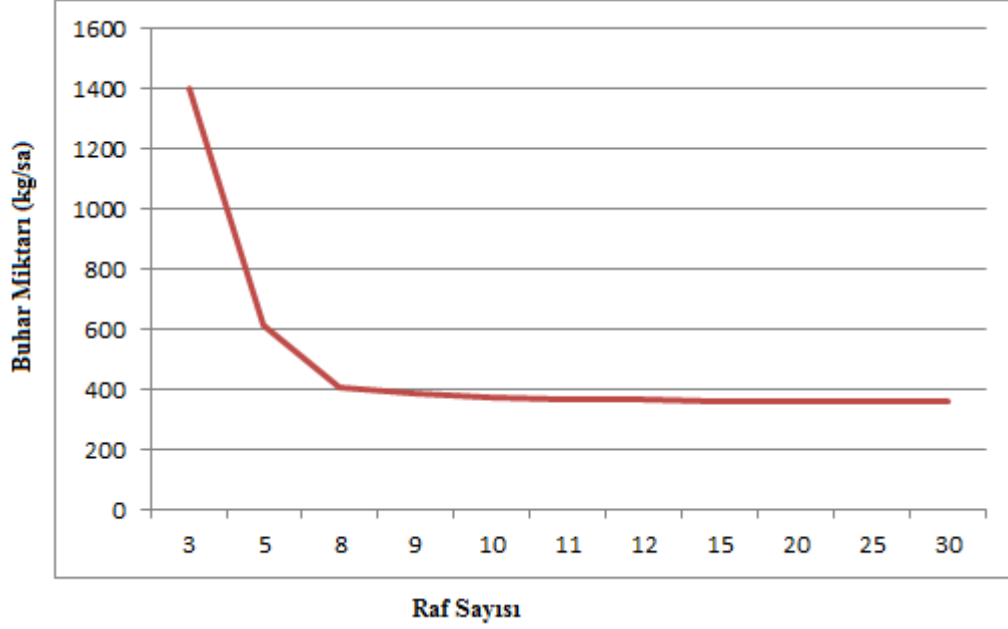
Şekil 3.3. Sıyırma Kolon Sistemi Modellemesi

Optimum ısı transferi için sıcak hat girişi (S6) ile soğuk hat çıkışı (S4) arasındaki sıcaklık farkı 5°C, 10°C, 15°C, 20°C olan ısı değiştirici tasarımları için hesaplamalar yapılmıştır. Çizelge 3.9'a göre optimum maliyetle ısı transferi ekipmanı sıcak hat girişi (S6) ve soğuk hat çıkışı (S4) arasındaki fark 10°C olan tasarım uygun bulunmuştur.

Çizelge 3.9. Sıyırma Kolonu Isı Değiştirici Dizayn Sonuçları

	Raf Sayısı	5°C	TYM 10 ³ \$/yıl	10°C	TYM 10 ³ \$/yıl	15°C	TYM 10 ³ \$/yıl	20°C	TYM 10 ³ \$/yıl
Tas1	3	1300	2253	1400	2269	1500	2298	1600	2323
Tas2	5	550	2088	615	2082	680	2091	760	2112
Tas3	10	305	2052	375	2039	465	2049	565	2068
Tas4	15	280	2055	360	2044	455	2058	555	2075
Tas5	20	280	2068	360	2057	450	2069	555	2089
Tas6	25	280	2082	360	2071	450	2082	555	2102
Tas7	30	280	2100	360	2088	450	2101	555	2120

Raf sayısı arttıkça kolona dipten beslenen buhar miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Raf sayısı arttıkça kolon yüksekliği de arttığından dolayı yatırım maliyeti artar. Fakat buhar miktarı düşeceğinden dolayı raf sayısı arttıkça enerji maliyeti de düşer.



Şekil 3.4. Buhar Miktarı ile Raf Sayısı Arasındaki Değişim

Çizelge 3.10. Sıyırma Kolonu Optimum Yıllık Maliyet Sonuçları

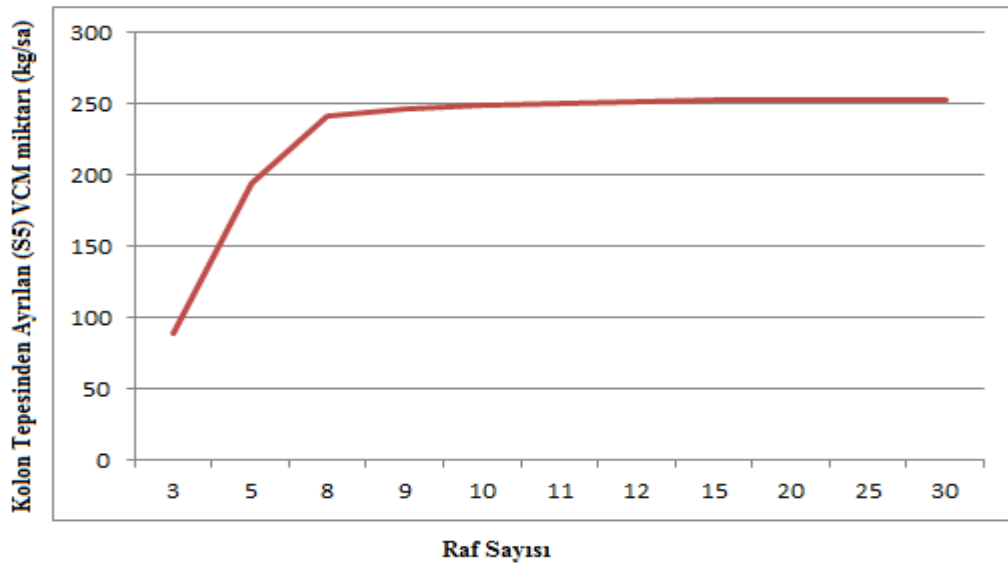
	Raf Sayısı	S4 (kg/sa)	Besleme giriş kademesi	Buhar giriş kademesi	LS buhar (kg/sa)	Toplam Yıllık Maliyet 10 ³ \$/yıl
Tasarım1	7	22371,88	1	7	435	2040,99
Tasarım2	8	22353,73	1	8	405	2034,75
Tasarım3	9	22341,68	1	9	385	2040,33
Tasarım4	10	22335,68	1	10	375	2039,36
Tasarım5	11	22332,68	1	11	370	2040,24
Tasarım6	12	22329,70	1	12	365	2040,41

Çizelge 3.10.'da sıyırma kolonunun iteratif yöntemlerle elde edilen sonuçları verilmiştir. 2034,75 10³\$/yıl ile minimum toplam yıllık maliyete sahip olan optimum tasarım 8 raflı bir sıyırma kolonla elde edilmiştir.

Çizelge 3.11. Sıyırma Kolonu Tepesinden Ayrılan VCM Miktarı Sonuçları

	Raf Sayısı	LS buhar (kg/sa)	S5 VCM miktarı (kg/sa)
Tasarım1	3	1400	89,50
Tasarım2	5	615	193,59
Tasarım3	8	405	241,22
Tasarım4	9	385	246,48
Tasarım5	10	375	249,18
Tasarım6	11	370	250,52
Tasarım7	12	365	251,90
Tasarım8	15	360	253,27
Tasarım9	20	360	253,30
Tasarım10	25	360	253,27
Tasarım11	30	360	253,16

Çizelge 3.11'den de görüldüğü üzere, sıyırma kolonunda üstten ayrılan VCM miktarı (S5) raf sayısı arttıkça belli bir değere kadar artmakta ve 15. raftan itibaren yaklaşık olarak 253,30 kg/sa değerinde sabit kalmaktadır (Şekil 3.5). Kolon dibinden ayrılan reçine içindeki VCM miktarı ise çok düşük mertebelere düşmektedir. Raf sayısı arttıkça kolon dibindeki reçine içindeki VCM miktarı da azalmaktadır.



Şekil 3.5. Raf Sayısının Kolon Tepesinden Ayrılan VCM Miktarına Etkisi

8 raflı kolon kullanıldığında PVC reçine içinde elde edilen VCM konsantrasyonu 1 ppm'nin altında kalarak 0,754 ppm olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.12. Sıyrma Kolonu Dibinden Ayrılan (S6) VCM Konsantrasyonu Sonuçları

	Raf Sayısı	LS buhar (kg/sa)	S6 VCM konsantrasyonu, ppm
Tasarım1	8	405	0,754
Tasarım2	9	385	0,790
Tasarım3	10	375	0,680
Tasarım4	11	370	0,439
Tasarım5	12	365	0,438

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada PVC reçine içerisindeki VCM'nin ayrılmasında kullanılan degazör ve sıyırma kolonu sistemlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amacı gerçekleştirmek için Aspen Plus simülasyon programından yararlanılmıştır. İteratif yöntemler kullanılarak optimum tasarımlar elde edilmiş ve toplam yıllık maliyet üzerinden ekonomik analiz karşılaştırılması yapılmıştır.

Degazörde buhar ile sıyırma yönteminde reaksiyon PVC reçine içinde kalan VCM'nin ayrılması işlemi için 2000 kg/sa buhar PVC reçineye verilmiştir. 95°C'ye ısıtma yapılmış ve sonrasında sıcaklığın vakum ile 75°C'ye kadar düşmesi sağlanmıştır. Degazör işlemi kesikli proses olup işlem yaklaşık 90 dakika sürmektedir. İşlem sonunda reçine içinde kalan VCM miktarı 107 ppm olarak elde edilmiştir.

Sıyırma kolonu ile yapılan simülasyon (benzetim) çalışmasında farklı raf sayıları kullanılmıştır. Her bir tasarım için kolona beslenecek buhar akış debisi hesaplanmıştır. VCM bileşeninin kolon dibinde 1 ppm'den daha düşük değeri sağlayan buhar debisi raf sayısı değiştirilerek hesaplanmış, ısı değiştirici dizaynı yapılarak optimum ısı yük bulunmuştur. Bu sonuçlara göre optimum tasarım değeri VCM oranı 0,754 ppm, toplam yıllık maliyeti 2034,75 10³\$/yıl ve buhar tüketimi 405 kg/sa olan 8 raflı bir sıyırma kolonu uygun bulunmuştur.

Sıyırma kolonunun PVC reçine içindeki VCM'yi ayırmada degazör sistemine göre daha etkili olduğu, kolona beslenen ürünün sıcaklığının yüksek olması ve kolon raf sayısı ile orantılı olarak buhar tüketimini %75-%80 oranında düşürdüğü ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak enerji maliyetlerini de düşüreceği de bulunmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V. and Shreedhar, J.. (2005). Polymer Science, New Age International, New Delhi, s200.
- [2] Prof. Dr. Mehmet SAÇAK. (1998), Polimer Kimyasına Giriş, Ankara, s2-10.
- [3] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., and Schmachtenberg, E..(2002) Plastic Material Science, C. Hanser-Verlag, Munchen., 5, s232.
- [4] Prof. Dr. İrfan Ay, Plastik Malzemeler. (2008). <http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastik.malzemeye.giris.pdf>
- [5] Joseph D. Menczel and R. B. Prime. (2009). Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, <http://www.primethermosets.com/>
- [6] Arjen SEVENSTER, <http://www.pvc.org/en/p/how-is-pvc-made>, 2015
- [7] Wypych, G. (2015). PVC Degradation and Stabilization, ChemTec Publishing, 2,
- [8] Wesselhoft, R. D., Woods, J. M., Smith, J. M. (1959). AIChE Journal, Vinyl Chloride from Acetylene and Hydrogen Chloride: Catalytic Rate Studies, 5, s361-366.
- [9] Hileman, B.; Long, J. R.; Kirschner, E. M. (1994). Chem.Eng.News, 72, 12-26.
- [10] Polymer Science & Engineering Course, PVC, http://faculty.ksu.edu.sa/alhajali/ChE534_CourseNotes/PVC.pdf.
- [11] Emre KIRCI. (2012). Mühendislik Ekonomi Projesi,
- [12] Anatole A. Klyosov. (2007). Wood-Plastic Composites, 1, s59-60.
- [13] Central Pollution Control Board (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India.(2008) Central Pollution Control Board, Minimising Release and Environmental Implications of Chlorine and It's Compounds, s13-22.
- [14] Hazer , B. (1993). Polimer Teknolojisi, <http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/729.pdf>
- [15] Petkim. (2014). PVC msds, https://app.petkim.com.tr/web/files/msds/tr/UR.10-BF-TE001_11.pdf
- [16] Gaggione SAS. (2007) Polyvinyl Chloride (PVC),. <http://www.gaggione.com/downloads/polyvinylchloridepvc.pdf>
- [17] Stuart G. Patrick. (2005), Practical Guide to Polyvinyl Chloride, s12-20.
- [18] Prof.Dr. Bilsen Beşergil. (2008). Polimer Kimyası, s58-60.

- [19] J. Leadbitter, J. A. Day, J. L. Ryan. (1994). Compounds, Processing and Applications, 7, s5-12.
- [20] Polyvinyl Chloride (PVC) Market Analysis By Application (Construction, Consumer, Packaging, Electrical & Electronics, Transportation) And Segment Forecasts To 2020, (2015).
- [21] Carl Hanser Verlag. (2013). Munich Kunststoffe International, Polyvinil Chloride-Vinnolit. Special K 2013.p14-16,
- [22] Plasfed Dünya ve Türkiye PVC Raporu, 2013. http://rapor.plasfed.org.tr/admin/PICS/files/Dunya_ve_Turkiye_PVC_11182.pdf
- [23] S Carnie - (1995). PVC Autoclave Model.
- [24] BROOKS, B.W., 2010. Suspension polymerization processes. Chemical Engineering and Technology, 33 (11), pp. 1737-1734
- [25] Ioana-Miruna DOROBANTU.(2012). Vinyl chloride polymerization in microdroplet reactor.
- [26] J. Leadbitter, J. A. Day, J. L. Ryan. (1994). Compounds, Processing and Applications, 7, s46.
- [27] Allsopp, M. W. (1981). The Development and Importance of Suspension PVC Morphology. Pure Appl.Chem., 53, s449-465.
- [28] Barclay, L. M. (1976). Aspect of Vinyl Chloride Suspension Polymerization.Angew Chem. 52, s1-20.
- [29] Özkaya, N.; Erbay, E.; Bilgiç, T.; Savasçi, Ö. T. (1993). Angew Chem., 211, s35-51.
- [30] Pauwels, Kim Francesca Daniëla.(2004). New aspects of the suspension polymerization of vinyl chloride in relation to the low thermal stability of poly(vinyl chloride). University of Groningen. p30
- [31] Shukla Harsh, Shukla Akanksha, Reduction of Vinyl Chloride Monomer Concentration in Poly Vinyl Chloride, International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN (Online): 2319-7064 Index Copernicus Value (2013): 6.14 | Impact Factor, 2016.
- [32] Shu-zhi Gao, Jing Yang, Jie-sheng Wang. (15 April 2015). D-FNN Based Modeling and BP Neural Network Decoupling Control of PVC Stripping Process
- [33] Nexant, Polivinyil Chloride (PVC), 2004. <http://database.thinking.nexant.com/reports/search/docs/abstracts/0304-2-abs.pdf>

- [34] Yong-zhong Bao, Zhen-li Wei, Zhi-xue Weng and Zhi-ming Huang, “Particle Morphology of Poly(vinyl Chloride) Resin Prepared by Suspended Emulsion Polymerization”, 2003.
- [35] R. H. Burgess. (2005). Manufacturing and Processing of PVC, s1-32.
- [36] Ramon J. ALBALAK. (1996). Polymer Devolatilization, s496-505.
- [37] Berens, A. (1974b). The Diffusion of Vinyl Chloride in Polyvinylchloride. Polym. Prep. 15(2), 203.
- [38] A. R. Berens. (1981). Vinyl Chloride Monomer in PVC: From Problem to Probe, Pure & Appl. Chem. , Vol.53, s365—375.
- [39] J. H. P. Brooman, R. P. Brito, (2015). PVC Stripping Column Modelling and Simulation. <https://www.researchgate.net/publication/237797623>
- [40] Berens, A. (1974a). The Solubility of Vinyl Chloride in Polyvinylchloride. Polym. Prep. 15(2), 197.
- [41] Prof.Dr.Hasip Yeniova.(2007). Distilasyon kolonlarının tasarımı. p43
- [42] Mario Richard Eden.(2012). Chemical Engineering Department. Auburn University. Introduction to ASPEN PLUS Simulation. CHEN 4460
- [43] Ralph Schefflan.(2014)Teach Yourself the Basics of Aspen Plus 2nd edition
- [44] Bruce A. Finlayson.(2014).Introduction to Chemical Engineering Computing. 2nd edition.



ÖZGEÇMİŞ



KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sercan SERTDEMİR

Doğum Yeri : İzmir

Doğum Tarihi : 25/08/1988

Medeni Durumu : Evli

ÖĞRENİM DURUMU

2006 - 2010 Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

2002 - 2005 Şemikler Lisesi

1994 - 2002 Cemil Akyüz İ.Ö.O

İŞ TECRÜBELERİ

2012 / 2013 - ALON Metal Makine Metalurji San. Ve Tic. Ltd. Şti. Teknik Satış Mühendisi

2013 / Devam ediyor - PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. PVC Fabrikası Üretim Uzman Mühendisi