

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DİNAMİK BENZETİMİ YAPILAN BİR REAKTİF DİSTİLASYON
KOLONUNUN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMUM İŞLETME
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Dilan ERSİNGÜN
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DİNAMİK BENZETİMİ YAPILAN BİR REAKTİF DİSTİLASYON
KOLONUNUN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMUM İŞLETME
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Dilan ERSİNGÜN

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2018-6965
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR danışmanlığında, Dilan ERSİNGÜN tarafından sunulan “**Dinamik Benzetimi Yapılan Bir Reaktif Distilasyon Kolonunun Cevap Yüzey Yöntemi İle Optimum İşletme Koşullarının Belirlenmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 18/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç.Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Emir TOSUN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.06/2019 tarih ve 2019/24- I sayılı kararı ile onaylanmıştır.



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 ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Dilan ERSİNGÜN

ÖZET

DİNAMİK BENZETİMİ YAPILAN BİR REAKTİF DİSTİLASYON KOLONUNUN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMUM İŞLETME KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

ERSİNGÜN, Dilan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

Haziran 2019, 64 sayfa

Bu tez kapsamında, dinamik benzetimi yapılan bir reaktif distilasyon (RD) kolonunda işletme koşullarının optimizasyonu yapıldı. Tasarımı yapılan raflı RD kolonunda işletim parametrelerinin etanol ile asetik asit arasındaki reaksiyonu sonucu etil asetat üretim hızına etkileri değerlendirildi. RD kolonunun optimum işletme koşullarının belirlenmesi için cevap yüzey yöntemi (CYY) uygulandı. CYY’de kullanılan deney tasarımı Design Expert 7.0.0 programının deneme versiyonu ile oluşturuldu. Placket-Burman (PB) tasarım yöntemi kullanılarak RD kolonunu etkileyen en önemli parametreler asetik asit besleme hızı (kmol/h), etanol besleme hızı (kmol/h), geri döngü ve sıcaklık olarak belirlendi. Daha sonra RD kolonunun optimum işletme koşullarının belirlenmesi için Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) uygulandı. Cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi ve elde edilen verileri incelemek üzere ANOVA analizi kullanıldı. Etil asetat üretim hızının bağımsız değişkenlere göre ikinci dereceden regresyon modeli, Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak geliştirildi. MKT’de oluşturulan üç boyutlu (3D) grafikler yorumlandı. En yüksek etil asetat üretim hızı elde etmek için optimum RD işletme koşulları sırasıyla asetik asit besleme hızı 149.86 kmol/h, etanol besleme hızı 99.99 kmol/h, geri döngü oranı 2.50 ve besleme sıcaklığı 70°C optimum değerler olarak belirlendi. Bu çalışma, CYY’ nin RD kolonundaki işletim parametrelerinin optimizasyonu için uygun bir yöntem olabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: ANOVA, Cevap yüzey yöntemi, Dinamik benzetim, Optimizasyon, Reaktif distilasyon

ABSTRACT

DETERMINATION OF OPTIMUM OPERATING CONDITIONS WITH A DYNAMIC SIMULATION OF A REACTIVE DISTILLATION COLUMN BY RESPONSE SURFACE METHOD

ERSİNGÜN, Dilan

M.Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Adnan ALDEMİR

June 2019, 64 Pages

In the scope of this thesis, the optimization of operating conditions was performed in a dynamic simulated reactive distillation (RD) column. The effect of the operating parameters on the production rate of ethyl acetate was determined by the reaction between ethanol and acetic acid. Response Surface Methodology (RSM) was applied to determine the optimum operating conditions of the RD column. The simulation design used in RSM was created with the trial version of Design Expert 7.0.0. program. Acetic acid feed rate (kmol/h), ethanol feed rate (kmol/h), reflux ratio and temperature were determined as the most important parameters effect on the RD column using Placket-Burman (PB) design. Central Composite Design (CCD) was applied to determine the optimum operating conditions of the RD column. Analysis of variance (ANOVA) was used to examine the interaction between the response and independent variables and the obtained data. The second order regression model of the production of ethyl acetate according to independent variables was developed using the Design Expert 7.0.0 program. Three-dimensional (3D) graphs which created with CCD were interpreted. In order to the highest ethyl acetate production rate, acetic acid feed rate, ethanol feed rate, reflux ratio and temperature were determined 149.86 kmol/h, 99.99 kmol/h, 2.50 and 70°C, respectively. This study shows that the RSM can be a suitable method for optimization of operating parameters in the RD column.

Keywords: ANOVA, Dynamic simulation, Optimization, Reactive distillation, Response surface methodology

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli arkadaşlarıma, bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan aileme, sırdaşım ve dostum, her anımda yanımda destek olan biricik annem Aynur ERSİNGÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma; Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FYL-2018-6965) tarafından desteklenmiştir.

18/06/2019

Dilan ERSİNGÜN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Distilasyon.....	1
1.1.1. Distilasyon çeşitleri	1
1.1.1.1. Basit (diferansiyel) distilasyon	1
1.1.1.2. Flaş distilasyon.....	2
1.1.1.3. Fraksiyonlu distilasyon	2
1.1.1.4. Su buharı distilasyonu.....	2
1.1.1.5. Vakumlu distilasyon.....	2
1.1.2. Distilasyon işletme şekli	3
1.1.2.1. Kesikli distilasyon	3
1.1.2.2. Sürekli distilasyon	3
1.1.3. Distilasyon kolon çeşitleri	3
1.1.3.1. Raflı (tepsili) kolonlar.....	3
1.1.3.2. Dolgulu kolonlar	4
1.1.4. Distilasyonun avantajları ve dezavantajları	5
1.2. Reaktif Distilasyon	6
1.2.1. Reaktif distilasyon kolonlarının avantajları ve dezavantajları	9
1.2.2. Reaktif distilasyon kolonunun benzetimi	10
1.2.3. Reaktif distilasyon kolonunda önemli işletim parametreleri.....	10
1.3. Deney Tasarımı.....	10
1.3.1. Deney tasarımı ilkeleri	12
1.3.2. Deney tasarımı aşamaları	13
1.3.3. Deney tasarım uygulamaları.....	16
1.4. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY).....	17

	Sayfa
1.4.1. Cevap yüzeyi yönteminin temel elemanları	19
1.4.2. Cevap yüzey yöntemi esasları	20
1.4.3. Cevap yüzey yönteminin avantaj ve dezavantajları	23
1.4.4. Merkezi kompozit tasarım (MKT)	23
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Esterleşme Reaksiyonu Seçimi.....	35
3.1.1. Etil asetatın sentezi	35
3.2. Reaktif Distilasyon Kolon Tasarımı	36
3.3. Deney Tasarımı ve Optimizasyon.....	38
3.3.2. MKT ile RD kolonunun optimum işletme koşullarının belirlenmesi	42
3.3.3. Sonuçların optimizasyonu	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
4.2. RD Kolonunun Optimizasyonu	50
4.2.1. PB deneyleri ve sonuçları	50
4.2.2. MKT benzetim programı ve sonuçları.....	52
4.2.3. Optimizasyon sonuçları	60
5. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR	65
ÖZ GEÇMİŞ.....	69

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. MKT için deney matrisi (a) iki değişkenli, (b) üç değişkenli	24
Çizelge 3.1. RD kolonunda bileşenlerin ve ürünlerin kimyasal özellikleri.....	36
Çizelge 3.2. Etil asetat sistemi için azeotropik veriler	36
Çizelge 3.3. CHEMCAD programında tasarımı yapılan RD kolonun akış özeti.....	38
Çizelge 3.4. Placket-Burman tasarım ile incelenen parametreler ve düzeyleri.....	41
Çizelge 3.5. RD kolonunu etkileyen değişkenlerin elenmesi için PB tarafından önerilen deney programı.....	41
Çizelge 3.6. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri	44
Çizelge 3.7. MKT için önerilen benzetim programı.....	44
Çizelge 4.1. PB deneyleri ve sonuçları.....	51
Çizelge 4.2. PB regresyon analiz sonuçları	51
Çizelge 4.3. MKT benzetim programı ve sonuçları	53
Çizelge 4.4. Program tarafından belirtilen modellerin kareler toplamı, F ve p-değerleri	54
Çizelge 4.5. Program tarafından belirtilen modellerin istatistiksel özeti	54
Çizelge 4.6. MKT için regresyon analiz sonuçları	55
Çizelge 4.7. Çalışılan aralık için yazılım programının optimizasyon kriterleri	61
Çizelge 4.8. Çalışılan aralıkta yazılım programının optimizasyon çözümleri	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Raflı distilasyon kolon gösterimi.	4
Şekil 1.2. Dolgulu distilasyon kolon gösterimi.	5
Şekil 1.3. Çeşitli dolgu malzemeleri.....	5
Şekil 1.4. Sürekli karıştırılmalı kabı (SKTR).	7
Şekil 1.5. (İçine SKTR yerleştirildiği varsayılan) reaktif distilasyon kolonu.	8
Şekil 1.6. Şematik şekilde bir prosesin gösterimi (Montgomery, 2009).	12
Şekil 1.7. CYY için işlem akışı (Montgomery, D.C., 2002).....	17
Şekil 1.8. CYY uygulamasında deneysel strateji.....	21
Şekil 1.9. (a) İki değişkenli ve (b) üç değişkenli MKT'lerin gösterimi.	24
Şekil 3.1. CHEMCAD programında tasarlanan RD kolon gösterimi	37
Şekil 3.2. RD kolonu işletme verileri örnek gösterimi	38
Şekil 4.1. A.A besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisi	47
Şekil 4.2. Etanol besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisi	48
Şekil 4.3. Geri döngü oranının etil asetat üretim hızına etkisi	48
Şekil 4.4. Sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.....	49
Şekil 4.5. A.A besleme kademesinin etil asetat üretim hızına etkisi	49
Şekil 4.6. Etanol besleme kademesinin etil asetat üretim hızına etkisi	50
Şekil 4.7. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı	56
Şekil 4.8. Tasarlanan RD kolonunda A.A ve etanol besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisi	57
Şekil 4.9. Tasarlanan RD kolonunda A.A besleme hızı ve geri döngünün etil asetat üretim hızına etkisi.....	58
Şekil 4.10. Tasarlanan RD kolonunda A.A besleme hızı ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.....	58
Şekil 4.11. Tasarlanan RD kolonunda etanol besleme hızı ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.....	59
Şekil 4.12. Tasarlanan RD kolonunda etanol besleme hızı ve geri döngünün etil asetat üretim hızına etkisi.....	60
Şekil 4.13. Tasarlanan RD kolonunda geri döngü ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrat derece sıcaklığı
Kmol	Kilomol
H	Saat
%	Yüzde
R²	Regresyon kararlılık indeksi
X	Kodlu değişken
β_i	Regresyon katsayısı
E	Deneysel hata
DF	Serbestlik derecesi

Kısaltmalar	Açıklama
DT	Deney Tasarımı
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
MKT	Merkezi Kompozit Tasarımı
A.A	Asetik Asit
RD	Reaktif Distilasyon
PB	Placket-Burman

1. GİRİŞ

1.1. Distilasyon

Kimya endüstrisinin temel taşı oluşturan kısımlardan biri reaksiyon kısmıdır. Fakat bir reaksiyonda fazla ürünün olabilmesi ve reaksiyon sonucu tamamen dönüşümün gerçekleşmemesi sebebiyle reaksiyon kısmını genelde bir ayırma işlemi izler. Bu nedenle evaporasyon, distilasyon, ekstraksiyon gibi çeşitli ayırma türlerinden faydalanılmaktadır. Distilasyon prosesi bu ayırma türleri içindeki en fazla kullanıma sahip olan yöntemdir.

Distilasyon işlemi, bir karışımı ortaya çıkaran bileşenlerin buhar basınçlarının farklı olmasından yararlanan bir ayırma prosesidir. Bu işlem için lazım olan ikinci faz farklı kütle aktarım işlemlerinde olduğu şekilde dışarıdan ihtiyaç duyulmayıp, sıvının bir miktarını buharlaştırmak suretiyle gerçekleştirilir. Bakıldığı gibi distilasyon sürecinde sistemi meydana getiren fazlar sıvı ve buhar fazıdır. Bu iki farklı faz arasında gerçekleşen kütle aktarımlarının sonucu olarak faz çeşitleri bileşenlerce zenginleştirilir. Sıvı bir karışımın sahip olduğu bileşenlerini birbirlerinden ayırmak için en gerekli şart, denge konumuna gelmiş buhar ve sıvı sistemindeki buhar fazının, sıvı fazdan farklı bir bileşimde olması gereklidir. Buhar fazının bileşim yönünden sıvı fazla aynı çeşide sahip olursa, distilasyon prosesi ile bir ayırım gerçekleşemez. Teorik bakımdan distilasyon işlemi ile tam anlamıyla saf bileşenler üretilemez. Faz çeşitleri arasında kütle geçişini etkileyen en mühim durum buhar fazı ile sıvı fazın arasında kurulan dengedir. Bu nedenle kaynama noktası çizeneklerinden faydalanılır (Geankoplis, 2011).

1.1.1. Distilasyon çeşitleri

1.1.1.1. Basit (diferansiyel) distilasyon

Aralarında en az 80°C'lik kaynama noktası farkına sahip karışımların birbirlerinden ayrılmasında kullanılan bir prostedir. Bu yöntem genelde %80-95' lik oranda saf bir şekilde bulunan sıvıların safsızlık durumlarından arındırmak amaçlı kullanılır. Distilasyon sistemindeki termometrede sıcaklık azar azar artış göstermeye başladığı zaman, düşük derecede kaynama noktasına sahip safsızlıklar buharlaşmaya

başlar ve soğutucu kısmında yoğunlaşır toplanmaya başlar. Termometrede görülen sıcaklık noktası sabit noktada kaldığı zamandan itibaren ana fraksiyon alınabilir. Bu hal göz önünde bulundurularak toplama kabında ilk safsızlıklar alınmalıdır. Ana fraksiyon toplandıktan sonraki yüksek derecedeki kaynama noktasına sahip safsızlıklar distilasyon sonucunda kaptan kalır ve sıvı saflaştırma işlemi gerçekleşir.

1.1.1.2. Flaş distilasyon

Karışım halindeki sıvının belli bir miktarı, bir tank içerisinde buharlaştırılarak buhar fazı elde edilir. Buhar fazı ile sıvı fazı etkileşime maruz bırakılarak, fazların denge noktasına ulaşması sağlanır. Buhar fazı alınarak bir kondensör bölümünde yoğunlaştırılır.

1.1.1.3. Fraksiyonlu distilasyon

Karışımında bulunan kaynama dereceleri birbirine çok yakın olan maddelerin fraksiyon aparatı yardımıyla saflaştırılması durumuna fraksiyonlu distilasyon adı verilir.

1.1.1.4. Su buharı distilasyonu

Suyla birlikte karışmayan uçucu olan sıvılar su yardımıyla distile edilerek saflaştırılabilirler. Normal şekildeki distilasyonun tersine her bir bileşen ayrı şekilde toplam basınca katkı sağlamaktadır. Su buharı distilasyonunu kullanmak için en emniyetli metotlardan birisi ise dışarıdan alınmış buhar fazının distilasyon haznesi içerisinde geçirilmiş olmasıdır.

1.1.1.5. Vakumlu distilasyon

Kaynama dereceleri çok yüksek noktaya sahip olan veya kaynama noktasında bozunabilen sıvıların distilasyonunda kullanılmaktadır.

1.1.2. Distilasyon işletme şekli

1.1.2.1. Kesikli distilasyon

Özellikle ufak çaplı endüstride ve laboratuvar uygulamalarında uçuculuk farkları yeterince olan bileşenleri ayırmak amacıyla seçilen bir sistemdir. Saflaştırılacak madde oranı yüksek olduğu zaman, distilasyonun periyodik olmayan süre aralıklarında uygulanması gerektiği durumlarda, sadece belli kaynama aralığı durumunda fraksiyonun alınmasının gerektiği hallerde kesikli distilasyon uygulanabilir.

1.1.2.2. Sürekli distilasyon

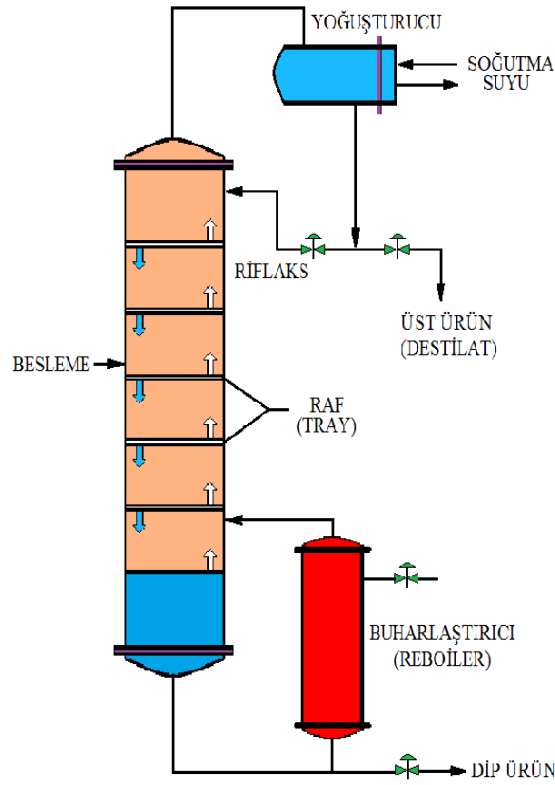
Karışım kolona sürekli olarak beslenir ve büyük kapasiteli tesisler için seçilir. Sürekli distilasyon kolonlarının bütün bölümlerinde akış hızları ve bileşenleri zamandan ayırır.

1.1.3. Distilasyon kolon çeşitleri

Distilasyon kolonları raflı kolonlar ve dolgulu kolonlar olmak üzere iki şekilde tasarlanır:

1.1.3.1. Raflı (tepsili) kolonlar

Bu kolonlarda genellikle içinde sıvı-buhar fazlarının kademe kademe birbirleriyle temasını sağlayan içine delikli raflar yerleştirilen dik silindirik kolonlardır. Genellikle petrol rafineri alanlarında ham petrolü parçalayarak fraksiyonlarına ayırmak ve daha ekonomik kullanımını sağlamak amacıyla tercih edilmektedir.

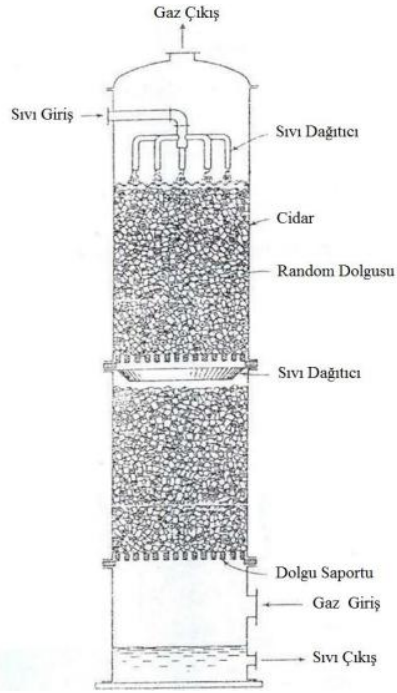


Şekil 1.1. Rafli distilasyon kolon gösterimi.

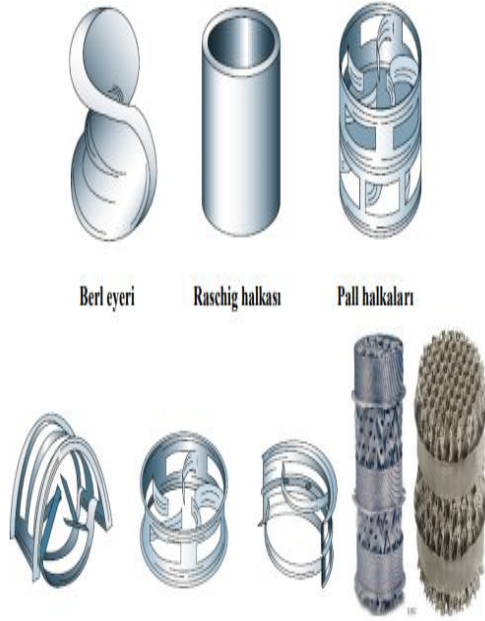
1.1.3.2. Dolgulu kolonlar

Dolgulu kolonlar, silindir şeklinde içi inert dolgu malzemesi ile doldurulmuş kolonlardır. Kolon içindeki dolgu malzemelerinin özelliği gaz ve sıvı fazların temas yüzeylerinin artmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kütle transfer prensibi rafli kolonlarda olduğu şekildedir.

Sıvı yukarıdan aşağıya doğru, gaz aşağıdan yukarıya doğru hareketi sırasında kolon içerisinde dolgu malzemesinin boşluklarında temas ederken birbirileriyle fazlar arası kütle aktarımı yaparak istenilen ayrışma sağlanır. Dolgulu kolonların tasarımında basınç düşmesi, dolgu yüksekliği ve akış hızı gibi mekanik durumlar göz önünde alınır.



Şekil 1.2. Dolgulu distilasyon kolon gösterimi.



Şekil 1.3. Çeşitli dolgu malzemeleri.

1.1.4. Distilasyonun avantajları ve dezavantajları

Avantajları:

- Distilasyon kolonu boyunca birim yükseklikte basınç düşmesi az orandadır.
- Düşük kapasitede rahat ve ekonomik olarak da çalışabilmektedir.
- Korozif olan çözeltiler ile kullanılabilirliği yüksektir.
- Isıya duyarlı çözeltilerde bile uygulanabilmektedir.

Dezavantajları:

- Dolgu yüksekliği fazla olduğu durumlarda sıvı dağılımının güç olması
- Geniş işletme alanına sahip olmaması (McCabe ark., 2005)

1.2. Reaktif Distilasyon

Reaktif distilasyon tanımı ilk olarak 1920'li yılların başında ester üretim gereksinimi nedeniyle sürekli prosesi düzenleme amaçlı çalışmalar yapan Backhaus tarafından öne atılmıştır. Daha sonra ilerleyen yıllarda Keyes, Leyes ve Othmer Schniep, Dunning ve Lathrop Berman, Melnychuk ve Othmer ve Berman ve arkadaşları, esterifikasyon, trans-esterifikasyon ve hidroliz şeklinde homojen olan kataliz reaksiyonları ilk defa reaktif distilasyon kolonlarında gerçekleştirebilmişlerdir. 1966 yılında ise Spes heterojen kataliz reaksiyonlarını gerçekleştirmek için reaktif distilasyon kolonlarına ihtiyaç duymuştur.

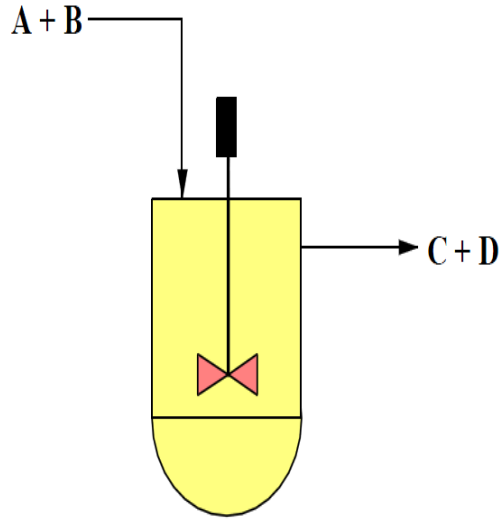
1995 yılında Sirola'nın iki adet reaktan ve iki adet ürüne sahip bir sistem olarak metil asetatın üretimi amacıyla yapmış olduğu çalışma sayesinde, reaktif distilasyon kolonlarının klasik sistemlere oranla 5 kat daha fazla maliyet alanında avantajlı olduğunu kanıtlamıştır.

Reaktif distilasyon kolonu, reaktörle distilasyon kolonu malzemelerinin birleşmesinden oluşan bir sistemdir. Bir reaktif distilasyon kolonu; reaksiyon, sıyırma ve zenginleştirme kısımlarından meydana gelmektedir. Bu kısımların birleşmesi sonucunda meydana gelen kolon; ekipman ve enerji harcamalarının az miktarda olması sebebiyle önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu durumun yanında reaksiyon sonucunda meydana gelen ürünlerin seri olarak ayırma bölgelerine varmasıyla yan ürün oluşum durumunun da azaltıcı bir etki sağladığı görülmektedir. Reaktif distilasyon kolonlarının en fazla kullanıldığı reaksiyon proseslerinden birisi, iki adet reaktan ve iki adet ürün içeren proseslerdir. Çok üniteye sahip bir sistemde, elde edilen ürünlerin istenilen derecede saflığı elde etmek amacıyla en uygun koşulda bir adet reaktör ve iki adet distilasyon kolonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı şekilde işlem, bir reaktif distilasyon kolonuyla gerçekleştirildiğinde ise üç adet ekipman yerine tek bir adet ekipman yeterli gelmektedir. Fakat ekipman sayısı ile birlikte serbestlik derecesinin de azalma durumundan dolayı reaktif distilasyon kolonlarının çok üniteli sistemlerle karşılaştırıldığında kontrol edilebilirlik durumu daha zor bir halde olmaktadır.

Kimya endüstri sektöründe çoğunlukla bir reaktöre sahip ve bu reaktörden elde edilen karışımı birbirinden ayırmak amacıyla bileşen sayısına doğrudan ilişkili olarak bir distilasyon kolonu zinciri kullanılmaktadır. Klasik çok üniteli proseslerde ekipman

harcamalarının yaklaşık olarak %50 enerji tüketimini distilasyon kolonları sarfettiğinden dolayı enerji bakımından yüksek maliyet oluşturmaktadır. Özellikle de ekzotermik reaksiyonlar sonucu açığa çıkan enerjinin distilasyon kolonlarında ihtiyaç duyulmadığı göz önünde bulundurulduğunda enerji bakımından maliyet daha da artış göstermektedir. Reaktif distilasyonda, iki bileşenden birisiyle tersinir bir şekilde reaksiyona giren bir madde kullanılarak relatif uçuculuğu yüksek oranda olan bir ürün elde edilmesiyle ayırma işlemi yapılır. Reaksiyon ürünüyle reaksiyona girmeyen bileşen öncelikli olarak ayrıldıktan sonra reaksiyon tersine döndürülür ve ilk olan bileşen elde edilir.

Bilindiği üzere, reaksiyonlar reaktör içerisinde gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon gerçekleştirildikten sonra, birden çok ürün olduğu durumda, ürünlerin özellikle de istenilen ürünün saflaştırılması gerekmektedir.

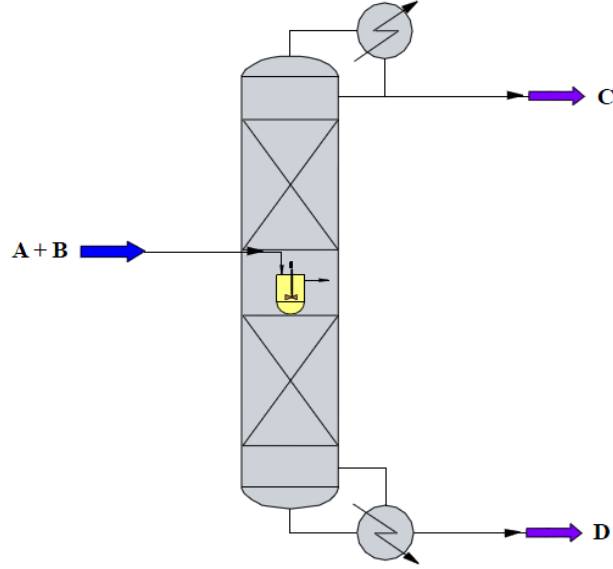


Şekil 1.4. Sürekli karıştırılmalı kabı (SKTR).

A ve B besleme ve C ve D ürünler olarak ele alındığında SKTR içinde gerçekleşen denge tepkimesi şöyledir:



Aslında, reaktif distilasyon kolonu, normal distilasyon kolonunun içine bir reaktörün yerleştirilmesi şeklinde düşünebilir ve reaktörden çıkan ürünler kolonun ayırma bölümüne geçirilerek ayırma sağlanmaktadır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. (İçine SKTR yerleştirildiği varsayılan) reaktif distilasyon kolonu.

Bu proses tasarımı, reaksiyon ile ayırma kısımlarının tek ekipmanda gerçekleştirilmesi yönünden klasik prosesler ile karşılaştırıldığında çok önemli ekonomik yararlar sağlamaktadır.

Reaktif distilasyon için asıl önemli olan kaynama noktasıdır. Çünkü reaktif distilasyon prosesin gerçekleştirilebilmesi için prosesin bileşenlerinden istenilen ürünün kaynama noktası en yüksek ya da en düşük değerde olmalıdır.

Reaktif distilasyonda, ekzotermik reaksiyonlarda açığa çıkan reaksiyon ısısı sıvı bileşenleri buharlaştırmak amacıyla kullanıldığından ilave ısıya ihtiyaç duyulmadığından enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Reaktif distilasyon prosesleri kullanılan katalizörün türüne göre homojen ve heterojen olmak üzere iki çeşittir: Homojen reaktif distilasyon prosesinde, katalizör sıvı fazındadır. Eğer katalizör olarak asit kullanılmaktaysa, korozyon problemleri oluşabilir. Ayrıca, katalizörü geri kazanmak amacıyla farklı bir sıvı ayırma prosesine ihtiyaç vardır (Rafli kolon). Heterojen reaktif distilasyon prosesinde, distilasyon kolonu dolgu katı katalizörleri içermektedir. Reaksiyon tüm kolon boyunca değil, belli bir bölgede oluşur.

Katalizörün ömrü deaktivasyon ile kısıtlanabilir ve katalizörü ayırmaya gerek duyulmaz (Dolgulu kolon).

1.2.1. Reaktif distilasyon kolonlarının avantajları ve dezavantajları

Avantajları:

- Reaktör ve ayırma üniteleri birleştirilerek ekipman maliyetinden büyük ölçüde tasarruf sağlanır.
- Bileşenlerin yüksek dönüşümü üretim harcamalarını azaltır.
- Reaksiyon sonucunda meydana gelen karışım içerisinde reaktanların düşük oranlarda olmasını sağlar ve yan reaksiyon durumlarının oluşumunun önüne geçer.
- Aynı miktarlardaki dönüşümler için kullanılan katalizör seviyesini önemsenecek miktarda azaltır.
- Eğer reaksiyon ekzotermikse, reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı distilasyon işleminde kullanılır.
- Yüksek dönüşümün yanında seçimlilik sağılarak, verimi arttırır.
- Hammadde kullanım miktarını azaltır.
- Atık problemlerinin azalmasını sağlar.
- Sıcaklık kontrolü gerçekleştirilerek enerji tasarrufu sağlanır.

Dezavantajları:

- Reaksiyon ile distilasyona ortak işletme ortamı gerekir.
- Reaksiyon sebebiyle distilasyon sınır noktalarının değişmesi, kimyasal denge durumunun farklı yöne gitmesine neden olabilir. Bu etki durumları reaktif distilasyonu karmaşık bir işlem durumuna getirir.
- Bileşenlerin içinde uygun uçuculuk değerlerinin saptanması gerekir.
- Uzun süreli katalizör seçimi yapılmalıdır. Aksi halde maliyet artacaktır.
- Yüksek debilerde işletilmesi halinde tasarım sorunları meydana gelmektedir.

1.2.2. Reaktif distilasyon kolonunun benzetimi

Reaktif distilasyon kolonunun benzetimi;

- Kolonun en uygun işletme şartlarını belirlemek,
- Uygun besleme bölgesini belirlemek,
- Sürekli şartlarda raf sayısını tespit etmek,
- Katalizör miktarı ve reaksiyon parametrelerini belirlemek,
- İstenilen ve yüksek saflıkta kimyasallar elde etmek amacıyla yapılır.

1.2.3. Reaktif distilasyon kolonunda önemli işletim parametreleri

Reaktif distilasyon kolonunda önemli işletme parametreleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Demirel, 2013).

- Kolona besleme debisi,
- Kolon işletim türü (kesikli veya sürekli),
- Geri döngü (reflux) oranı,
- Kolonun fiziksel özellikleri (sıcaklık, basınç vs),
- Kolon tipi (dolgulu veya raflı),
- Kullanılan raf sayısı (raflı kolon ise),
- Kullanılan dolgu malzemesi çeşidi (dolgulu kolon ise),
- Katalizör çeşidi,
- Relatif (Bağıl) uçuculuk.

1.3. Deney Tasarımı

Bir sistem veya prosesin belirli olan bir özelliği ya da parçasına ait detayları incelemek için yapılan faaliyetlere deney denilmektedir. Deney, doğrular elde etmek, kendinden önce olan sonuçları doğrulamak ya da reddetmek amacıyla planlanmış iş olarak görülmektedir. Gerçekleştirilen deney belirli olan sürecin, devamının ya da değiştirilmesinin önerilmesi açısından bir kesin yargıya ulaşılmasında destek olur. Deneyler tek ya da birden fazla soruya cevap bulmak amacıyla gerçekleştirilebilir. Deneyler, net ve karşılaştırmalı deneylerle tek ve çok faktörlü deneyler olarak iki

değişik türde yapılmaktadır (Çömlekçi, 2003). Net ve karşılaştırmalı deneyler, bilinmeyen ilke ya da etkiyi ortaya koymak amacıyla yapıldığı gibi, aynı anda bilinen ya da ileriye sürülen tezi onaylamak amacıyla da gerçekleştirilen deneylerdir. Tek ve çok etmenli deneylerse, tek ya da birden fazla faktörün durum yada proses üstündeki etkisini tayin etmek sadece o an için geliştirilen şartlarda yapılan deneylerdir. Deneyler aynı anda çalışmanın içeriği olan deney tasarımları için yapılan deney çeşitleridir.

Tasarlanmış deney tanımıysa; sistem ya da prosese sahip olan girdi faktörlerinin amacıyla olan bir takım değişikliklere bağlı tutulması ve bu değişiklikler sonucunda oluşan çıktı üzerindeki değişme nedenlerinin bulunmaya çalışılması için testlerin gerçekleşmesi demektir (Çömlekçi, 2003). Deney tasarımı (DT) terimiyle alakalı farklı tanımlar yapılması muhtemeldir. DT; bağlı faktördeki değişikliğin sebebiyle elde edilen bağımsız faktörün etkilerinin ölçülmesi işlemini yürütmek amacıyla kullanılan bir tekniktir (Şanyılmaz, 2006). Deney tasarım işlemi, prosesteki giren faktörler üzerinde beklenen değişikliklerin sistemli olacak şekilde yapılmasıyla cevap değişkeni üzerindeki değişikliğin incelenmesi ve yorumlanması şeklinde tarif edilebilir (Çömlekçi, 2003).

Kimya mühendisliği alanında DT'nin tasarım yapan kişiye kazandırdığı en önemli yararlarından bir tanesi sistemdeki değişkenliğin azaltılmasını sağlayarak kalitenin artırılmasıdır. Bilindiği üzere kimya mühendisliğinin ana kısmı değişkenliğe sebep olan faktörlerin belirlenip giderilmesiyle proseste oluşan değişkenliğin en küçük değeri ya da başka bir ifade ile kararlılık durumunun artırılmasıdır (Çömlekçi, 2003).

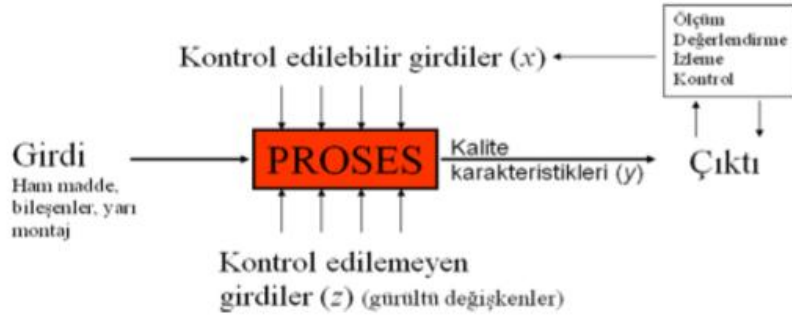
Deney tasarımı yöntemleri, güncel bir sistem geliştirmede ve performans durumunu arttırmak nedeniyle eldeki prosesi düzenleme çalışmalarında mühim rol oynamaktadır. Deney tasarımının amaçları özetle aşağıdaki gibi sıralanabilir (Şanyılmaz, 2006).

- Sonuç üzerinde önemli girdi faktörlerini belirlemek.
- Performans durumunu belirlenen noktaya en yakın olacak sonuca getirecek girdi faktörlerinin seviye durumlarını belirlemek.
- Kontrol edilmesi mümkün olmayan girdi faktörlerinin çıktı üzerindeki etkisinin az olacak şekilde kontrol edilen girdi faktörleri kombinasyonunu oluşturmak.

Deney tasarım işleminde, süreci değiştiren her türden etki “faktör” şeklinde isimlendirilir. Faktörlerin farklı kısımları, dereceleri ve yoğunlukları “seviye” olarak

isimlendirilir. Deney tasarımı esnasında birçok faktör ve seviye kısımları bulunabilir (Çömlekçi, 2003).

Süreç ya da proses, Şekil 1.6'daki modelle gösterilebilir, (Montgomery, 2009). Süreci makine, insan, metot birleşmesi, ya da girdiler incelenebilir çıktıya dönüşen kaynaklar şeklinde görülebilir. Süreç değişkenleri $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ gibi denetlenebilir ve $z_1, z_2, z_3, \dots, z_q$ gibi denetlenemeyen değişkenler olacak şekilde iki bölüme ayrılır.



Şekil 1.6. Şematik şekilde bir prosesin gösterimi (Montgomery, 2009).

Şekil 1.6 üzerinden D.T. amaçları şu şekilde sıralanabilir:

1. y çıktısındaki en çok hangi değişken parametrelerin etkili olduğunu belirleme
2. y çıktısını beklenen uygun değer seviyesinde tutmak nedeniyle etkili x değişken noktalarının hangi seviyelerde belirlemek gerektiğini bulmak
3. y çıktısının değişebilirliğini minimum miktarda tutmak nedeniyle etkili olan x değişkenlerini hangi değerlerde belirlemek gerektiğini bulmak
4. $z_1, z_2, z_3, \dots, z_q$ gibi denetlenemeyen değişkenlerin etkilerini minimum miktarda tutmak nedeniyle, etkili x değişkenlerini hangi seviyelerde belirlemek gerektiğini bulmak

1.3.1. Deney tasarımı ilkeleri

Deney tasarımı işleminde kullanılan 3 önemli kural vardır. Bunlar Tekrarlama, Rassallaştırma ve Bloklama kurallarıdır.

Tekrarlama: Ele alınan deneyin tekrarlanması işlemine denmektedir. Örnek verilecek olursa, alüminyum alaşımının soğutulması işleminde, yağ ile soğutulması işlemi ve su ile soğutulması işlemi tekrar tekrar yapılmış olur. Her farklı soğutma işlemi

için beşer adet örnek yapıldığı zaman, deneyler tekrar yapılmış olur. Bu durum iki mühim özelliğe sahiptir: Birinci durum tekrar işlemiyle deneyci, deneysel hataları tahmin eder. Hataların tahmin edilmesi sayesinde, bilgiler arasında ki farklarla istatistiksel anlamda mühim olup olmadığına karar verilmesinde ki ana noktadır. İkinci durum ise, bilgiler ışığında daha kesin bilgiye ulaşılmasını sağlar. Bu durumun anlamı: n olarak tekrar sayısı artış gösterdikçe, örnek ortalamasının varyansı azalış gösterir; yani daha kesin sonuca ulaşılır (Çömlekçi, 2003).

Rassallaştırma: Rassallıkla belirtmek istenen, kişisel olarak yapılan deneylerde hem deneysel ekipmanların, hem de sırasının rassal şekilde dağıtılması işlemidir. İstatistiksel işlemler, gözlemlerin ve hataların bağımsız şekilde dağılmış rassal değişkenler olmasını sağlar. Rassallık, genelde bu varsayımı geçerli yapar. Deneyleri doğru şekilde rassallaştırılması olabilecek dış etkilerin deney sonuçlarına olan etkilerini bertaraf etmiş olur. Örnek verilecek olursa, alüminyum sertleştirilmesi işleminde, örneklerin farklı kalınlıklarda olduklarını ve soğutma aracı üstündeki kalınlığın etkisi olduğunu varsayalım. Eğer, yağla soğutmada kullanılacak olan örneklerin hepsi, su ile soğutmada kullanılan örneklerden daha çok kalınsa, bir soğutma işlemi farklı bir işleme tercih ederken yanılığa düşmek olasıdır. Halbuki soğutma araçlarına rassal dağıtım, bu sıkıntıyı bertaraf edecektir (Çömlekçi, 2003).

Bloklama: Deneyin net durumunu arttırmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bir deneyde, deneysel malzemelerin hepsinde farklılık gösteren fakat birbirleriyle homojen şekilde dağılmış değerlere sahip deneysel ekipman parçası, bir blok meydana getirir. (Çömlekçi, 2003).

1.3.2. Deney tasarımı aşamaları

Deney tasarımı ve analiz işlemlerinde istatistik olarak yaklaşımını değerlendirmek için, üzerinde çalışılacak olan deney konusunun açık şekilde belirtilmesi ve anlaşılması, bilgilerin toplanma yöntemi ve elde edilen bilgilerin ne şekilde analiz edilmesi gerektiği seçilmelidir. Deney tasarım önerileri için ana noktalar aşağıda özetlenmiştir (Şanyılmaz, 2006).

- Problem belirleme ve tanımlama işlemi
- Faktörleri, seviyelerini ve aralıklarını saptama

- Çıktı değişkeninin belirlenmesi
- DT belirleme
- Deneyi yapma
- Verilerin istatistik incelemelerini gerçekleştirme
- Sonucu ve önerileri

Problem belirleme ve tanımlama: Deneysel işlem gerektirecek sorunu saptamak genelde zordur. Bir deneyin yapılacağı an, amaçla alakalı bütün ayrıntılar göz önünde bulundurulmalıdır. Probleme net çözüm bulmak nedeniyle problemin iyi şekilde belirlenmesi ve yorumlanması lazımdır, (Özkurt, 1999, Şanyılmaz, 2006).

Faktörleri, seviyelerini ve aralıklarını seçme: Deneysel işlemde değiştirilecek olan etken durumlar seçilmeli, bu etkenlerin farklı aralık değerleri bulunmalı ve deneme işleminde hangi noktalarda tutulması gerektiğini belirlemek gerekir. Bu etkenlerin belirlenen noktalarda ne şekilde kontrol altında tutulacağı ve ölçülmeleri gerektiği üzerinde durulması gereken olan konulardandır. Bu nedenle süreç bilgisine ihtiyaç duyulacaktır. Süreç bilgisi, pratiksel deneyim ve teorik bilgilerin harmanlanmasından oluşabilmektedir. Deneyin amacı etken incelemesi olduğu zaman, faktör seviye noktalarının düşük miktarda tutmakta fayda vardır. Genelde iki seviye belirleme, bu tür çalışmalar için güzel sonuçlar elde ettirmektedir. Aralık seçme durumu mühim bir konudur. Faktör inceleme sürecinde bakılan aralığın geniş tutulması verimli sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır. Akabinde, hangi değişkenlerin mühim olacağını ve hangi noktalarda iyi sonuçlar verdiğini farketmedikçe, bakılan aralık daha fazla daraltılabilir (Özkurt, 1999, Şanyılmaz, 2006).

Çıktı değişkeninin belirlenmesi: Çıktı değişkeninin belirlenmesinde önemli olan nokta, üzerinde çalışılan süreç hakkında yeterli bilgiyi sağlamasıdır. Birden çok çıktı değişkeni seçilmesi de olasıdır, (Özkurt, 1999, Şanyılmaz, 2006).

Deney tasarımını seçme: Deney yapılma öncesinde planlama kısımları doğru olacak şekilde yapıldıktan sonra, aşama daha kolay bir hal alır. Örnek sayısının saptanması, her farklı deney koşulunun sırası ve tekrar sayısının belirlenmesi, blok ya da farklı kısıtlayıcı koşullarının olup olmadığının bulunması gibi kısımlar, deney tasarımını oluşturmaktadır (Özkurt, 1999). Programa; faktör sayıları, seviyeler, aralık girilir ve belirlenen tasarım biçimine göre analizler yapılır. Tasarım seçilirken, deney amaçlarını ön planda tutmak mühimdir. Hangi faktörlerin çıktı üzerinde farklılık

oluşturduğu ve ne açıdan etkili olduklarını, bu durum içinde analiz ederiz. Bu durumda hangi faktörlerin fark durumunu oluşturduğu ve çıktı değişkeni üzerinde ne miktarda etkin olduğunu belirlemek isteriz. Bizim için benzerlik veya eşitliğin mühim olduğu koşullarda da öne çıkabilir. Örneğin, X standart ve Y daha çok masraflı yöntem olarak, iki farklı üretim şeklinin karşılaştırılması ile ilgilenilebilir. Bu biçimde, iki farklı yöntemin çıktı değişkeni üzerinde fark oluşturmadığını göstermeye yönelik bir deney olabilmektedir (Şanyılmaz, 2006).

Deneyi gerçekleştirme: Deneyi gerçekleştirme sırasında, tamamın planlandığı gibi yapıldığından emin olmak amacıyla süreci gözlemlemek çok önemlidir. Deney sırasındaki hatalar, deneyin geçerli olmasına engel olacaktır (Özkurt, 1999).

Verilerin istatistiksel çözümlemesini yapma: Veri analizlerini güçlendirecek değişik yazılım paketleri vardır, deney tasarımını belirlemede bu paketlerden faydalanılmaktadır. Özellikle basit grafiksel yöntemleri, sapma ya da hata incelemeleri ve model uygunluk kontrolleri mühim analiz yöntemleridir, (Özkurt, 1999). Hata analizleri ve model uygunluk durumlarında da kullanılan önemli analiz yöntemlerindedir. İstatistiksel yöntem, faktör ya da faktörlerin etki durumlarını kanıtlayacak nitelikte değildir. Sadece sonuçların doğruluğu üzerinde bilgi verir. İstatistiksel yöntem oluşan farklılıkların ölçülmesine ve seçilen bir güven aralığının atanmasına yarar. İstatistiksel işlemlerin en mühim kazanımı, karar verme sürecine nesnel olgu katmasıdır (Şanyılmaz, 2006).

Sonuç ve öneriler: Veri analiz işlemlerinden sonra, deneyci, sonuçlara bakarak bazı çıkarımlarda bulunmalı, nasıl bir yol izleyeceğini belirlemelidir. Bu kısımda grafiklerden çokca yararlanılmaktadır. Tüm süreç boyunca, deney öğrenmenin bir parçasıdır: Sistemi ilgililendiren hipotezler formül şekline getirilir, bunların geçerli olduğunu incelemek amacıyla deneyler yapılır, çıkan sonuçlara bakılarak yeni hipotezler geliştirilir. Deney işlemi, iteratif bir çalışma şeklidir. Başarılı bir deney yapmak için gerekli olanlar, önemli faktörler, bunların değişeceği aralık, doğru seviye noktaları ve bu değişkenlerin doğru bir biçimde ölçümlerini bilmektir. Genelde, bu soruların yanıtları tam anlamıyla başta bilinmez, fakat deney işlemince öğrenilir. Deneyde yol aldıkça, bazı değişkenler eklenir, bazı değişkenler çıkarılır, bazı faktörler için aralık farklılaştırılır veya başka çıktı değişkeni üzerinde durulur. Genel bir şart

olarak, olan kaynakların %25' inden fazlası ilk deney için kullanılmamaktadır. Böylelikle deney işleminde, diğer aşamalar için kaynak yeterli olur (Şanyılmaz, 2006).

1.3.3. Deney tasarım uygulamaları

Deneyisel tasarım sistemleri birden fazla kategoride uygulama alanı bulmaktadır. Aslında deneyler bilimsel sürecin bir parçası olarak görülebilir. Genel anlamda, tahmin edilenler süreç ilerledikçe öğrenilir, süreç içerisinde bilgi elde edebilmek amacıyla deney yapılır, yeni tahminler için deney sürecinde edinilen bilgilerden yararlanır, bu tahminleri değerlendirmek için tekrar deneyler yapılır (Özkurt, 1999). Deney tasarımları mühendislik sektöründe üretim işlemlerinin performansını güçlendirmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bunun yanında, yeni süreçlerin gelişmesinde önemli bir rolü vardır. Deney tasarım tekniklerinin sonucunda:

1. İyileşmiş çıktı süreci
2. Azaltılmış değişkenlikler ve belirlenen özelliklere daha da yakın uygunluk
3. Azaltılmış geliştirme süresi
4. Azaltılmış harcamalar elde edilmiştir.

Deney tasarım sistemleri, yeni oluşan ürünlerin geliştirildiği ve sahip olunan ürünlerin iyileştirildiği mühendislik tasarım çalışmalarında da mühim rol oynamaktadır. Mühendislik tasarımı kısmında deney tasarım uygulamalarına aşağıdakileri belirtebiliriz:

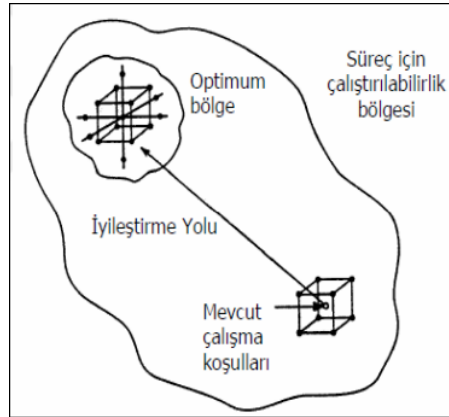
1. Temel tasarım şekillerinin karşılaştırılması ve incelenmesi
2. Farklı malzemelerin değerlendirilmesi
3. Ürünün farklı çevre durumlarından etkilenmemesini sağlayacak tasarım değişkenliklerinin belirlenmesi ki böylelikle ürünün daha dirençli olmasının sağlanması
4. Ürün performansı üstünde etkili tasarım değişkenlerinin seçilmesi

Böyle alanlarda kullanılan deney tasarımları, daha kolay üretilecek olan ürünler, performansı ve güvenilirliği geliştiren ürünler, azaltılmış olan ürün harcamaları, kısaltılmış olan ürün tasarım ve geliştirme çalışmalarıyla sonuçlanabilir.

1.4. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Cevap yüzey yöntemi (CYY), birtakım değişkenlerin, cevap değişkenine etkisini görmek ve değişken değer grupları içinden cevap değişkenini maksimum veya minimum yapan değeri ya da değerleri belirlemek amacıyla gerek duyulan bir yöntemdir. Yöntem; cevap ve bağımsız olan değişkenler arasındaki bağıntı tanımlanmasında kullanılan birçok matematiksel ve istatistiksel yöntemden oluşmaktadır. Bu yöntemler işlemde bağımsız olan değişkenlerin tek başına ya da kombine olarak cevap üzerine olan etkilerini incelemektedir. CYY’de yapılacak ilk işlem cevap değişkeni üzerine etkili olduğu görülen bağımsız değişkenleri saptamaktır. CYY’ de deney tasarımı, regresyon analizi ve optimizasyon yöntemleriyle kullanılır.

CYY, cevap değişkenine etki eden çok sayıda değişkenin olduğu durumlarda; problemin analiz edilmesinde ve modellenmesinde kullanılan istatistiksel tekniklerin ve matematiksel ifadelerin birleşiminden oluşmuştur. Genel olarak, CYY optimizasyon süreçlerinin geliştirilmesinde ve iyileştirilmesinde, yeni ürün tasarımlarında ve yaygın olarak kullanılmaktadır. CYY’de yapılan deneysel çalışmaların sonuçları kullanılarak optimum sonuca ulaşmak hedeflenir ve her aşamada elde edilen sonuç bir sonraki aşamada kullanılır bu şekilde sürekli iyileştirme hedeflenmiş olur. CYY’de bir veya daha fazla bağımlı değişken olabileceği gibi, bir bağımsız değişkenden optimum bir nokta elde etmek hedef alınır. CYY sayesinde; kaynakların verimli değerlendirilmesi, deney sayılarının azaltılması, çalışmalara harcanan zamandan ve maliyetten tasarruf elde edilmiş olunur (Uzunoğulları, 2010). CYY için seçilen çalışma koşulları, optimum bölge ve süreç bölgesini gösteren diagram Şekil 1.7’de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. CYY için işlem akışı (Montgomery, D.C., 2002).

CYY, ilk olarak Box ve Wilson kişilerince endüstri sektöründeki deneysel işlemlerde yararlanılması için geliştirilmiştir. Box ve Wilson'dan önce yapılan çalışmalarda genel anlamda modelleme işlemleri üzerinde uğraşmıştır. İlgili duyulan cevap eğrileri olmuştur. İlk olarak bitki ve hayvanların büyüme durumlarını göstermek kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda Mead ve Pike (1975) kişileri tarafından ziraatla alakalı çalışmalarda, Carter, Wampler ve Stablein (1983) kişileri tarafından tıbbi alandaki incelemelerde ve Vining ve Myers (1990) kişileri tarafından kalite kontrolünde kullanılmıştır. Modern olarak cevap yüzeyi yönteminin ana taşları Box ve Wilson tarafından öne sürülmüştür. Cevap yüzeyi yöntemine Box ve Wilson'ın araştırmaları Myers ve ekibi tarafından,

- Deneysel tasarımlarının cevap yüzeyi yönteminin içeriğine alınması,
- Optimum noktaların belirlenmesi ve değişik deneysel tasarımlarına ilişkin performans karşılaştırma düşüncesinin ortaya atılması,
- Optimizasyon tekniklerinin cevap yüzeyi yönteminin içine girmesi ve en iyi noktaların bulunmasında en hızlı çıkış yönteminin belirlenmesi,
- Merkezsel bileşik tasarımların istatistik literatürüne kazandırılmış olması

olarak verilmiştir (Myers ark., 1981). Bu çalışmalar, daha sonraki yıllarda hızlı bir şekilde gelişmesini sürdürmüştür. Box ve Wilson'dan sonraki çalışmalar tasarım düzeyindeki gelişmeler ve analiz düzeyindeki gelişmeler olarak ikiye ayrılabilirler.

CYY' nin kullanıldığı alanlarda ve model sistemlerinde değişikliklere doğrusal olarak modern tasarımlar geliştirilmiştir. Geliştirilen sistemlerden birkaçı, dönersel sistemler, sağlam sistemler, ikinci dereceden model sistemler, optimal sistemler, madde karışım deneyleriyle alakalı sistemler ve özel amaçlı sistemlerden oluşur. CYY' de kullanılan tasarımlarla alakalı geniş bir şekilde kaynak çalışması 1999 yılının sonuna kadar Köksoy (2001) tarafından yapılmıştır. İlerleyen senelerde, Allen ve Yu, çok daha düşük masraflı cevap yüzeyi yöntemleri için tasarımlarla alakalı benzetim programlarıyla ilgilenmişlerdir. 2003 yılında ise Forrester ve arkadaşları daha az masraflı cevap yüzeyi tasarımları üstünde çalışmalar yapmışlar ve bir örneğin üzerinde de deneysel uygulamalarını gerçekleştirmişlerdir.

Diğer bir yandan, cevap yüzeyleri 1990'lı senelerden sonraki yıllarda çeşitli uygulama alanları için kullanılmıştır. Çalışmalardan birkaçı;

- Tıp sanayisi, kimya sanayisi ve ilaç sanayisi,

- Gıda sektörü,
- Bilgisayar ve otomotiv sektörüdür,

CYY' nin uygulama yerlerinin çoğalmasıyla, model karakteristiğinde de farklılıklar olmuştur. Bunlar, özellikle Poisson ve Gamma modellerinin cevap yüzeyi yönteminde kullanılması düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, “Bayesci tasarımlar” da gündeme gelmiştir (Myers, 1999).

1.4.1. Cevap yüzeyi yönteminin temel elemanları

CYY, giriş değişkenlerden, değişkenler, etkileyen cevap değişkeninden, cevap fonksiyonundan, cevap yüzeyinin 2 ve 3 boyutlu şekillerinden, deneysel alanda ve işlevsel kısımlardan meydana gelmektedir (Baş, 2010).

Değişkenler:

Deneysel kontrol altında tutabildiği değerleri alandan bağımsız değişkenlerdir. Bunlar, genelde iki yada daha fazla kodlanmış düzeyinde karşımıza gelmektedir. Değişken aralıkları değiştiğinde cevap değişkeninin değeri de değişmektedir. Değişkenler, gübrenin yapısı, cinsiyete benzer şekilde nitel veya sıcaklık düzeyi veya gübrenin miktarı şeklinde nicel değişkenleri şeklindedir. Cevap yüzeyi sorunlarında etkenlerin çoğunlukla nicel olduğu koşullar incelenmektedir. Son zamanlarda sıralı değişkenler içinde çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Değişkenler X_1, X_2, \dots, X_k gibi simgelerle kodlanmaktadır (Baş, 2010).

Cevap Değişkeni:

Cevap değişkeni, deneysel sınıktı olmadığında değişkenlerin bir fonksiyonudur. Çalışmada değişken düzeylerinin farklı kombinasyonuna denk düşen cevap değişkeninin gerçek olan değeri “ η ” ile gösterilir. Ölçümler içinde olduğu tüm deneysel çalışmalarda deneysel hata barındırdığından, değişken düzeylerinin herhangi kombinasyonuna ölçülmüş ve gözlenmiş cevap değişkeni, η ’ dan farklıdır. Bu durumda cevap değişkeninin gözlenen değeri (Y), $Y = \eta + \varepsilon$ ile formüle edilmektedir. Burada ε , deneysel hatayı belirtmektedir (Baş, 2010).

Cevap Fonksiyonu:

X_1, X_2, \dots, X_k , k adet nicel etkinin düzeylerine bağlı olarak, gerçek cevap η sayılır.

$$\eta = \varphi (X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (1.2)$$

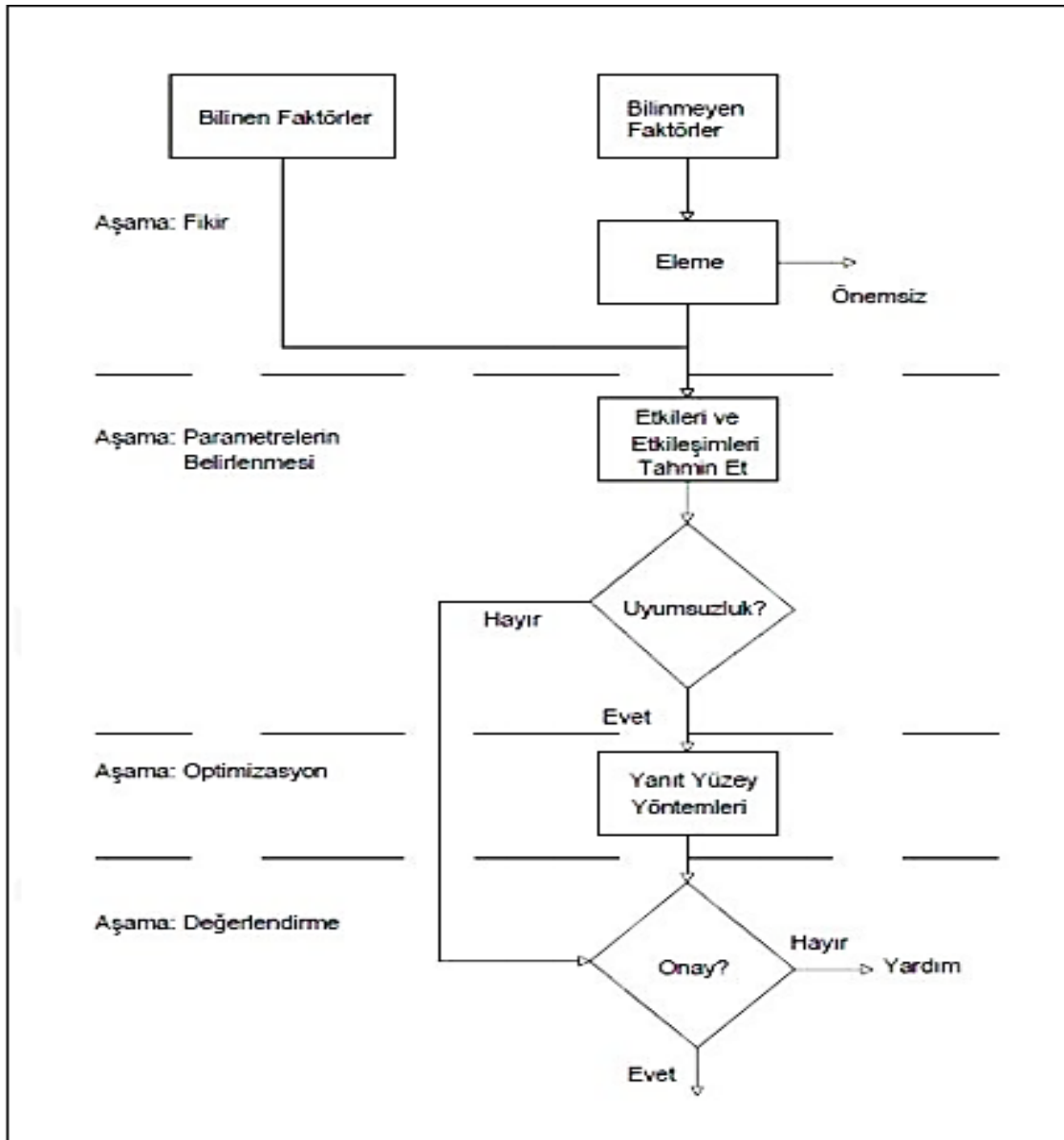
şeklinde fonksiyondur.

φ fonksiyonu cevap fonksiyonu şeklinde gösterilir ve devamlı değişken olarak X_i ' lerin ($i = 1, 2, \dots, k$) bir fonksiyonu olduğu farzedilir (Baş, 2010).

1.4.2. Cevap yüzey yöntemi esasları

CYY uygulamalarının doğasını, genel olarak, istatistiksel ve matematiksel teknikler oluşturduğu için izlenmesi gereken bazı aşamalar vardır. Bu sebeple, bu aşamalarda ilk olarak, proses ile ilgili bazı düşüncelerin öne sürülerek sistemin karakterize edilmesini sağlayacak bazı kriterler ve performans ölçülerinin (yanıtlar) belirlenmesi ve bunlar üzerinde etkili olacak faktör ve değişkenlerin belirlenmesi gerekir. Çoğu proste, bu faktörler oldukça çoktur ve bu da oldukça kabarık bir faktörler listesinin oluşmasına sebep olur. Bu sebeple, araştırmacının proses hakkında yeterli bilgiye sahip olup, bazı ön denemeler (eleme) yaparak en mühim faktörleri seçip ve bir işletme bölgesi belirlemesi zaman ve kaynak yönetimi açısından oldukça faydalı olacaktır. Bu aşamanın sonucunda önemli değişken ve deneme bölgesi belirlenir ve CYY uygulamasının ikinci aşamasına geçilir. Genel anlamda, ikinci aşamadaki amaç, bağımsız olan değişkenlerin deneme alanı içerisinde seçilen seviyelerinin sistem hedefinde oluşturdukları değer, optimum noktaya yakın değerleri verip vermediğinin belirlenmesidir. Optimum olan noktaya gelindikçe, oluşan yanıt yüzeyinin eğriliği daha belirgin bir hal alacaktır. Bu durum metodun bu kısmında birinci dereceden modellerin kullanılarak bu eğriliğin test edileceğini belirtir. Şayet, sistem yanıtının belirlenmesinde birinci dereceden modeller yetmiyorsa belirlenen deneme alanının sistemin optimum performansından uzakta bir noktada olduğu, yeni deneme bölgelerinin belirlenmesi gerektiği ve faktör ayarlamasının yapılması gerektiği anlaşılır. Bu işlemler, cevap yüzeyindeki eğriliğin en mühim ve açık olduğu kısımlar belirleninceye kadar sürdürülür. Bu işlem, bölge tarama (region seeking) olarak tanımlanır. CYY'de üçüncü olan kısım, işlem optimum noktaya vardığında başlamaktadır. Optimum nokta etrafında gerçek yanıt fonksiyonunun hassas ve doğru şekilde tahmininde bulunulur ve bu tahmin optimum nokta çevresinde önemli ve belirgin bir eğrilik ortaya koymaktadır. Genel anlamda, eğriliğin tahmininde ikinci dereceden modeller tercih edilir. Bu ikinci

dereceden modellemede, önceki kısımda kullanılan deneysel şekle ek olarak deneysel noktaların eklenmesi gerekmektedir. Tüm bu aşamalardan sonra uygun bir model elde edilerek, optimum noktanın araştırılmasında kullanılır. Bununla birlikte, bazı fiziki kısıtlamalar sebebi ile tasarım değişkenleri belirli aralıklar içerisinde incelenir yani deneme bölgesi ve işletme bölgesi aynıdır. Bu nedenle bölge taramasına gerek yoktur. Genel olarak cevap yüzey yönteminin başlıca aşamaları; deneylerin tasarlanması, deneylerin sırayla yapılması ve sonuçların toplanması, modelin geliştirilmesi, varyans analizi (ANOVA) ve optimizasyon şeklindedir (Sabuncu, 2014). CYY uygulamasında deneysel strateji Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. CYY uygulamasında deneysel strateji.

Oluşturulan sistemin yanıtı, bağımsız olan değişkenin doğrusal fonksiyonu şeklinde açıklanabiliyorsa, birinci dereceden bir polinomiyal denklem model şeklinde kullanılabilir, fakat sistemin yanıt yüzeyinde bir eğrilik var ise, birinci dereceden denklem yetersiz kalacağından dolayı hata oranı yüksek olacaktır bu nedenle cevap yüzeyindeki eğriliği belirlemede ikinci dereceden polinomiyal “Eş.1.3” ile “Eş.1.4” kullanılmalıdır (Aygün, 2012).

Birinci dereceden polinomiyal “Eş.1.3”;

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (1.3)$$

İkinci dereceden polinomiyal “Eş.1.4”;

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n (b_i X_i) + \sum_{i=1}^n (b_{ii} X_i^2) + \sum_{i < j}^n [\sum_j (b_{ij} X_i X_j)] + \beta \quad (1.4)$$

şeklinde elde edilir.

“Eş.1.4” i ve j; lineer ve ikinci dereceden katsayı, b_0 ; sabit katsayı, b_i ; lineer katsayı, b_{ii} ; etkileşimli katsayı b_{ij} ; ikinci dereceden katsayısı şeklindedir. Örneğin üç bağımsız değişken için düzenlenmiş “Eş.1.5” ile verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (1.5)$$

İkinci dereceden fonksiyonların CYY’de tercih edilmesinin temel sebepleri aşağıda belirtildiği gibidir.

- Esnekliği sebebiyle fazla çeşitli fonksiyonel yapılara girebildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahmin edilebilmesinde avantaj sağlaması,
- Katsayı değerlerinin karışık işlemler olmadan en ufak kareler yönteminden yararlanılarak tahmin edilebilmesine olanak sağlaması,
- CYY’nin problem çözümünde başarıyla uygulanabildiğini gösteren çok sayıda deneysel işlem olması,
- Optimum nokta, matematiksel olarak kolayca belirlenebilir olmasıdır.

İkincil dereceden modellerin matris şeklinde gösterimi, çözümü ve kolaylığı açısından tercih sebebidir ve en küçük kareler yöntemi ile çözülmektedir. Bu yöntemde, hatanın rastgele şekilde ve hataların ortalamasının sıfır ve birbirinden bağımsız olduğu kabul edilmektedir (Aygün, 2012)

1.4.3. Cevap yüzey yönteminin avantaj ve dezavantajları

Her uygulamanın olduğu gibi CYY' nin de avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

CYY' nin avantajları;

- Daha az miktarda deneyle daha fazla bilginin elde edilmesi,
- Bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesini mümkün hale getirilmesi,
- Sistemin matematiksel modelle açıklanması, dolaylı olarak bağımlı değişken ve bağımsız değişken arasındaki bağımlı bu model ile gösterilebilmesidir.

Cevap yüzey yönteminin dezavantajları ise;

- Elde alınan modelin biyokimyasal işlemler gibi doğrusal olmayan proseslerin modellenmesinde başarılı olamaması,
- Hiperbolik veya çan eğrisi biçiminde asimetric olan fonksiyonlar polinomlarla modellenememesidir (Ürküt, 2007).

1.4.4. Merkezi kompozit tasarım (MKT)

MKT, ardışık olan deneysel işlemler için fazlasıyla uygundur. Çok fazla sayıda deney yapmaya gerek olmadan deneylerin uygunluğunu hakkında yeterli miktarda bilgi sağlar.

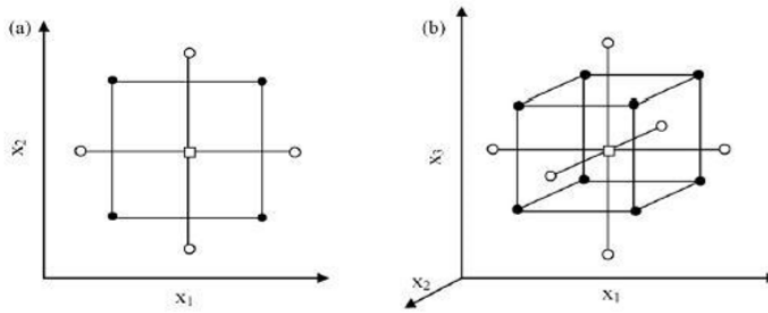
Box ve Wilson tarafından sunulan bu tasarım farklı bileşenlerden oluşur.

1. Full faktöriyel ya da fraksiyonel faktöriyel tasarım
2. Star tasarım; değişken sayısına bağlı olarak merkezden α uzaklığında olan noktalardan oluşur.
3. Merkez nokta

Bu tasarımın taşıdığı özellikler şunlardır:

- a) Yapılacak deney sayısı, $N = k^2 + 2k + C_p$ eşitliği ile bulunur. Burda k etken sayısı, C_p ise merkezdeki tekrar sayısıdır.
- b) α değeri değişken sayısına bağlı olan bir değerdir ve $\alpha = 2^{(k-p)/4}$ eşitliği ile bulunur. İki, üç ve dört değişken için sırasıyla, 1.41, 1.68, ve 2.00 değerleri elde edilir.
- c) Bütün etkenler beş seviyede çalışır ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$).

İki değişkenli ve üç değişkenli MKT düzlemleri Şekil 1.9'da gösterilmiş ve iki değişkenli ve üç değişkenli MKT deney matrisi Çizelge 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.9. (a) İki değişkenli ve (b) üç değişkenli MKT'lerin gösterimi.

Çizelge 1.1. MKT için deney matrisi (a) iki değişkenli, (b) üç değişkenli

A			b			
	X_1	X_2		X_1	X_2	X_3
Faktöriyel Tasarım	-1	-1	Faktöriyel Tasarım	-1	-1	-1
	1	-1		1	-1	-1
	-1	1		-1	1	-1
	1	1		1	1	-1
Eksen Nokta	$-\alpha$	0		-1	-1	1
	A	0		1	-1	1
	0	$-\alpha$		-1	1	1
	0	A		1	1	1
Merkez Nokta	0	0	Eksen Nokta	$-\alpha$	0	0
				A	0	0
				0	$-\alpha$	0
				0	A	0
				0	0	$-\alpha$
				0	0	A
			Merkez Nokta	0	0	0

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Chua ve ark. (2017), tarafından izopropil alkolün (IPA) RD kolonu kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilmesi önerilmiştir. Bunlar, azeotropik ayırmadan kaçınmak için aşırı propilen (RD-ayırıcı) ve propilenin fazla miktarda su ile tam dönüşümü (RD-ED) kolonu ile sağlamaktır. IPA'nın üretimi ayrı ekipmanlarda geri dönüşümlü reaksiyon ve azeotropik distilasyon içeren propilenin doğrudan hidrasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmadaki amaç, IPA üretim sürecinin tasarımı ve optimizasyonu ile sermaye ve işletme maliyetlerini en az seviyeye indirgenmesidir. Elde edilen sonuçlara göre RD ayırıcı prosesiyle Toplam Yıllık Maliyet (TYM) 11.4 milyon \$/yıl (besleme maliyeti hariç) ve birim üretim maliyeti 32.3 \$/kmol olarak belirlenmiştir. RD-ED prosesi için Toplam Yıllık Maliyet (TYM) 8.3 milyon \$/yıl (besleme maliyeti hariç) ve birim üretim maliyeti 31.7 \$/kmol olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, IPA üretimi için RD-ED prosesi RD-ayırıcı prosesine göre daha düşük maliyetli olduğu için tercih edilebilir.

Feyzi ve Beheshti (2017), tarafından karbon monoksit ile metanolden bir RD kolonunda asetik asit üretim performansını değerlendirmek için ekserji analizi yapılmıştır. Bu RD kolonu, farklı işletme parametreleri ve bu parametrelerin ekserji kayıpları üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Ekserji kaybının optimizasyonu için CYY uygulanmıştır. Elde edilen modelin reaktif distilasyon kolonundaki ekserji kayıpları için etkinliği, varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. ANOVA çalışmasının sonucu olarak, en önemli işletme parametrelerinin, besleme giriş sıcaklığı, kaynama oranı ve geri akış oranı olduğu belirlenmiştir. Bu optimizasyon sonucunda RD kolonundaki ekserji kayıpları ve enerji tüketimi sırasıyla %28 ve %12 oranında azaldığı görülmüştür.

Contreras-Zarazua ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada difenil karbonat sentezi için dört adet yoğunlaştırılmış RD kolon konfigürasyonları ASPEN Plus simülasyon programı ile karşılaştırılmıştır. Bunlar; klasik reaktif distilasyon (RD), termal olarak birleştirilmiş reaktif distilasyon (TRD), buhar sıkıştırırmalı reaktif distilasyon (BRD) ve buhar sıkıştırmasına sahip reaktif distilasyonda termal olarak birleştirilmiş hibrit prosesler (VTCR) dir. Tasarlanan RD konfigürasyonları için

ekonomik analizler yapılmış ve kontrol edilebilirlikleri geri beslemeli PI ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, enerji entegrasyonuna sahip proseslerin klasik RD prosesine göre önemli ölçüde enerji tasarrufu sağladığını ve yoğunlaştırılmış RD proseslerinin kontrol performanslarının daha iyi olduğunu göstermiştir.

Medina-Herrera ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada fotovoltaik hücrelerin üretiminde ekonomik olarak güneş gücü sağlayan silan üretimi için gerekli olan reaktörler ve ayırma kolanlarının yerine yoğunlaştırılmış RD kullanılması önerilmiştir. Yüksek saflıkta silan, monoklorosilan ve diklorosilan üretimi için tek RD kolonu tasarlanmıştır. RD kolonu ASPEN Plus programında tasarlanmış ve toplam yıllık maliyetin en düşük değerlerine dayalı olarak optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyon için değişkenler olarak; kademe sayısı, besleme giriş kademesi, kolon basıncı, reaktif bölgedeki toplam sıvı tutunması ve reaktif bölge için kademelerin sayısı seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar üç silan ürününün üretimi için maksimum sıcaklıkların yatışkın koşul değerleri üzerine çok küçük bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Aqar ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada benzoik asit ile etanolün esterifikasyonunda etil benzoat'ın (EtBZ) sentezi, bir RD kolonunda gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta klasik ve birleştirilmiş kesikli distilasyon kolonların (BKDK) optimum işletimi modele dayalı tenikler kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak birleştirilmiş kesikli distilasyon kolonunda KDK'ya göre daha yüksek ürün saflığı ve daha yüksek benzoik asit dönüşümü görülmüştür. Aynı zamanda BKDK'da tüm işletme süresinin %81.12 azaldığı ve enerji tüketiminin %80.25 azaldığı belirlenmiştir.

Petchsoongsakul ve ark. (2017), tarafından atık yemeklik yağdan biyodizel üretimi için esterifikasyon ve transesterifikasyon proseslerinin birleştirildiği tek bir RD kolonu önerilmiştir. Sürekli işletme koşullarında iki farklı heterojen katalizör tipi kullanılarak tek bir reaktif distilasyon kolonu tasarlanmıştır. Amberlyst-15, esterifikasyon ile serbest yağ asitini gidermek için reaktif bölümün üstünden ve CaO / Al₂O₃ transesterifikasyon ile biyodizel sentezi için reaktif bölümün en altından beslenmiştir. Uygun tasarım parametreleri ve çalışma koşulları, ASPEN Plus simülasyon programı kullanılarak belirlenmiştir. Amberlyst-15 ve CaO / Al₂O₃ ile katalizlenmiş RD kolonu klasik alkali katalizlenmiş prosese kıyasla ekipman sayısı, beslemedeki metanol miktarı ve enerji tüketimini azaltmıştır. Net özgül enerji ihtiyacı, 216 kWhr / kmol biyodizel (veya %98 gliserol yan ürününün saflığına ayrılan 197 kWhr

/ kmol biyodizel) olarak düşük değer elde edilmiştir. Bu değer, klasik proses ve de seri bağlı iki RD kolonundan sırasıyla 665 ve 224 kWh / kmol biyodizel daha dūřuktur. Hibritlenmiř RD kolonunun uygun tasarımı 4 esterifikasyon ve 20 transesterifikasyon kademesi ile optimum işletme koşulları, 0.1 geri dōngü oranı ve 4:1 metanolün yaęa molar besleme hızına oranıdır. Hibritlenmiř RD kolonunda basıncın 1 bardan 3 bara yükseltilmesi 24 reaktif bölge kademe sayısını 8 kademeye dūřürmüřtür.

Harvianto ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada metil asetat ve bütanolün transesterifikasyon ile bütül asetat ve metanol üretimi için yüksek seçicilikteki pervaporasyona sahip olan bir hibrit RD kolonu incelenmiştir. Yüksek seçicilikli pervaporasyonun RD ile birleştirilmesi, metanol ve metil asetat azeotropun ayrılması için gerekli olan kolonu ortadan kaldırmıştır. Poliamid-6 membran, metanol için yüksek seçiciliği ve aynı zamanda yeterli akışa izin vermesi nedeniyle kullanılmıştır. Geri dōngüde kazanılan yüksek saflıktaki metil asetat RD kolonunda yüksek dönüşüm sağlamakta ve bu işlem enerji tasarrufunu %71'e kadar arttırmaktadır. Önerilen hibrit prosesin ve çeşitli alternatif tasarımların fizibilitesi, ASPEN Plus simölasyon programı ile değerlendirilmiştir. Çeřitli tasarımların ve işletme parametrelerinin etkileri önerilen tasarım için incelenmiştir. Bütül asetat üretimi için hibrit RD kolonu ve pervaporasyon sistemi hem TYM'yi dūřürmesi hem de oluşan azeotropun kırılması için çok önemlidir.

Kaewwisetkul ve ark. (2017), tarafından bir RD kolonunda metanolün dehidratasyon reaksiyonunda dimetil eter üretimi araştırılmıştır. Biyodizel üretiminden elde edilen ham gliseroldeki metanol, dimetil eter üretiminde hammadde olarak kabul edilir. Bir proses simölatörü kullanılarak RD'nin bir modeli geliştirildi ve hem metanol dönüşümü hem de TYM'yi göz önüne alarak bu modelin performansı analiz edildi. Metanol dönüşümü üzerine işletme parametrelerinin etkisi incelendi. TYM'nin asgariye indirilmesi için optimum proses tasarımı belirlenmiştir. Buna göre saf gliserol üretimi için distilasyon kolonunun optimum 11 kademesi olmalıdır. Bunlardan; 8 tanesi reaktif kademe, 2 tanesi sıyırma ve 2 tane de zenginleşme kademesinden oluşan TYM'yi kullanan dimetil eter için optimum RD konfigürasyonları tercih edilmiştir.

Xia ve ark. (2017), tarafından propiyonik asit ve N-propanolden yüksek saflıktaki N-propil propiyonat üretilmi için bir sürükleyici bağlı reaktif distilasyon prosesi önerilmiştir. Siklohegzan uygun sürükleyici olarak seçilmiştir ve minimum TYM hesaplanarak RD prosesi optimize edilmiştir. RD prosesi iki kolonlu prosese

göre %46.11 TYM ve %41.4 kazan ısısından tasarruf edildiği belirlenmiştir. Ayrıca RD kolonu için iki kontrol yöntemi uygulanmıştır. Bunlardan biri temel kontrol yapısı (CS1) ve diğeri çift sıcaklık kontrol yapısı (CS2) dir. Dinamik sonuçlar geliştirilmiş kontrol yapısının (CS2) düstürbans problemlerini çözebildiğini ayrıca ürün saflıklarını küçük sapmalarla ve kısa oturma süreleriyle istenilen set noktalarına çok yakın tutabildiği görülmüştür.

Huang ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada etilen glikol ve 1,2-butandiol azeotrop karışımının ayrılması için asetaldehit ile aldolizasyon reaksiyonunun etkin bir yöntem olduğunu göstermişlerdir. Aldolizasyon reaksiyon kinetiğini çalışarak RD prosesini geliştirmişlerdir. Aldolizasyon reaksiyonları kesikli bir reaktörde farklı sıcaklıklar, katalizör miktarları ve besleme oranları içeren çeşitli koşullarda gerçekleştirilmiştir. Görünür kinetikler homojen model yardımıyla deneysel veriler kullanılarak ilişkilendirilmiştir. Reaksiyon kinetiğine dayalı olarak yeni bir RD kolonu içeren uygulanabilir bir RD prosesi tasarlanmıştır. Prosesin simülasyonları ASPEN plus paket programı ile yapılmıştır. Proses çalışmalarında besleme kademesi, reaktif bölgenin başlangıç kademesi, geri döngü oranı, sıyırma bölgesinin kademe sayısı, kazan hacmi ve molar besleme hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar etilen glikol üretiminde çok büyük endüstriyel uygulama potansiyeli gösteren bu prosesin hem glikollerin tamamen dönüşebildiği hemde onların asetaldehitlerinin kolayca ayrılabilirdiğini göstermiştir.

Huang ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada reaktif distilasyon ve basınç salınımlı distilasyon teknolojilerinin entegrasyonuna dayanarak propilen karbonat ve metanol ile transesterifikasyon yoluyla dimetil karbonatın sentezi için yeni bir proses geliştirilmiştir. Bu çalışmada TYM'nin en düşük değerine göre prosesin optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonuçlarından metanolün propilen karbonata göre molar besleme oranı 2.61:1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca %18.6 enerji tasarrufunun ve %99.9 propilen karbonat dönüşümünün sağlanabildiğini göstermiştir. Ayrıca proses için etkin bir kontrol yapısı geliştirilmiştir. Dinamik simülasyon sonuçları kaskat kontrole dahil basit sıcaklık kontrolü ile yapılan sıcaklık ve akış hızı kontrolünün reaktifin besleme hızı ve besleme bileşimindeki değişimler karşısında hem ürün saflığı hem de dönüşümün istenilen değerlerde tutulabildiğini göstermiştir.

Santaella ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada eş zamanlı reaksiyon-ayırma teknolojileri ile etanol ve sitrik asitin doğrudan esterifikasyonundan üretilen tri etil sitrat (TEC) için iki farklı proses tasarımı önerilmiştir. Tasarım yöntemi kontrol edilebilirlik ve kararlılık kriterlerinin eş zamanlı optimizasyonunu içerir. Tasarlanan prosesin deneysel olarak doğrulanmış modeller kullanılarak ASPEN Plus programında simülasyonu ve çok değişkenli bir algoritma kullanılarak optimizasyonu yapıldı. Proseste TEC üretim kapasitesi 10 kton/yıl olarak seçildi. Son tasarımlardan %99.9 sitrik asit dönüşümü, 3-5 MJ/kg enerji tüketimini ve yaklaşık 1.5 USD/kg'lık TEC üretim maliyetini göstermiştir

Pérez-Cisneros ve ark. (2016), tarafından biyodizel üretimi için entegre bir RD prosesi önerilmiştir. Bu reaktif ayırma prosesi sırasıyla kinetik olarak kontrol edilen yağ asitlerinin esterifikasyonunun (FFA) ve gliseridlerin metanol ile transesterifikasyonunu içeren iki adet RD kolonundan (RDC) oluşur. Esterifikasyon RD kolonu Amberlyst 15 katalizörü doldurulmuş bir reaktif bölüm ve trans-esterifikasyon RD kolonu MgO ile doldurulmuş iki reaktif bölüm olarak tasarlanmıştır. Tasarlanan prosesin ASPEN Plus programı ile simülasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar enerji maliyeti, katalizör miktarı, metanol akış hızı parametrelerinin proses performansı üzerinde çok önemli olduğunu göstermiştir.

Zhang ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada ASPEN Plus programı kullanılarak amil asetat sentezi için farklı basınçta termal olarak birleştirilmiş (DPT-RD) RD prosesinin tasarımı ve simülasyonu yapılmıştır. Bu prosesin ekonomik fizibilite ve kontrol edilebilirliği yatışkın hal optimizasyon ve dinamik kontrol çalışmalarına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Kolondaki kademelerin sayısı, besleme akımlarının giriş kademesi, geri döngü oranı, kolon çapı, besleme akış hızı değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Klasik RD prosesine göre optimum proses koşullarında %33.74 enerji tasarrufu ve %7.96 TYM düşüşü elde edilebilir. Prosesin oransal kontrol ile temel kontrol yapısı hazırlanmıştır ve sıcaklık-bileşim kaskat kontrole sahip kontrol yapısı geliştirilmiştir. Dinamik sonuçlar geliştirilmiş kontrol yapısının besleme akış hızındaki $\pm\%20$ ve besleme bileşimindeki %5 değişimlerin olumsuz etkilerini ortadan kaldırabileceğini göstermiştir.

Simasatitkul ve Arpornwichanop (2017), tarafından biyodizel üretimi için bir RD prosesinin ekonomik analizi yapılmıştır. Trigliseridler, nem ve serbest yağ

asitlerinin karışımlarından oluşan palmiye yağ asidi distilatı (PFAD) bir hammadde olarak kullanılmıştır. ASPEN Plus programı ile bir RD kolonuna dayalı biyodizel üretim prosesinin simülasyonu yapılmıştır. RD prosesinin performansı iki sürekli reaktör kullanılan klasik proses ile karşılaştırılmıştır. Simülasyon sonuçları RD prosesinde daha yüksek biyodizel üretimi ve saflığı için tek basamaklı asit katalizli bir proses ile yapılabileceğini göstermiştir. Reaktif kademelerin sayısı, geri döngü oranı, sıvı tutulması değişkenlerinin yağ asitlerinin dönüşümü üzerine etkileri incelenmiştir. Geri sirkülasyonlu ve geri sirkülasyonsuz RD için serbest yağ asitlerinin dönüşümü sırasıyla %99.3 ve %99.8 olarak belirlenmiştir. Reaktif bölgedeki optimum kademelerinin sayısı 9 ve %99 dönüşüm için optimum sıvı tutulması 0.7 m^3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca RD prosesi, klasik prosese göre %51.2 enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Norkobilov ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada yaygın bir yakıt katkı maddesi ve üretim maliyeti çok yüksek olan Etil ters-bütül eter (ETBE)'nin üretimi için iki klasik proses arasında karşılaştırma yapılmıştır. İki yoğunlaştırılmış alternatif prosesin simülasyonu ASPEN Plus programı ile yapılmıştır. ETBE' nin ayırma ve saflaştırma bölümünün iyileştirilmesi için alternatif yöntemlerden birisi istenilen ETBE saflığını daha düşük bir enerji tüketimi ile sağlayan alkol seçici membranların kullanıldığı bir hibrit distilasyon-pervaporasyon işlemidir. Klasik proseste ısı entegrasyonundan sonra üç distilasyon kolonundaki kazan ısısının enerji tüketimi sırasıyla 2.4 MW, 1.8 MW ve 1.2 MW olarak belirlenmiştir. Soğutma tesislerinin enerji tüketimi sırasıyla 2.2 MW ve 2.6 MW (ısı entegrasyonu ile) olarak belirlenmiştir. ETBE üretiminin birleştirilmiş hibrit prosesinde 6420 kg/h ürün elde edilmiştir. Reaktör besleme akışındaki molar stikiyometrik %10 fazla miktarda etanol beslemesi ile %94.3 izobütan dönüşümü sağlanmıştır.

Contreras-Zarazúa ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada fosgen rotası üzerinden polikarbonat üretimi için klasik prosesin oluşturduğu çevresel problemlerin yerine difenil karbonat (DFK) ın sentezi için yoğunlaştırılmış RD prosesi incelenmiştir. Bu yoğunlaştırılmış prosesler çeşitli serbestlik derecelerinden dolayı yapıları karmaşıktır. Bu proseslerin maliyet ve kontrol özellikleri gibi önemli parametrelerinden dolayı optimize edilmesi gerekir. DFK üretmek için klasik RD, termal olarak yoğunlaştırılmış RD (TRD), buhar geri sıkıştırılmalı ısı entegrasyonuna sahip RD

(BIRD), buhar geri sıkıştırılmalı ısı entegrasyonu ve termal birleştirilmiş RD (BITRD) olmak üzere dört farklı proses tasarımı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kontrol özellikleri üzerinde kademelerdeki sıvı-buhar tutulmalarını ve kolon çaplarının çok etkili olduğunu ve bunların yüksek değerleri için kontrol özelliklerinin daha iyi olduğunu göstermiştir. Kontrol özellikleri ayrıca reaktif ve ayırma kolonlarındaki ara bağlantı akışlarından etkilendiği görülmüştür. Tasarlanan dört farklı RD prosesi için %99 DFK ve metil asetat (MA) saflığı dönüşümü elde edilmiştir. DFK üretimi için birim ton başına enerji tüketimi toplam enerji, tüketim miktarı en düşük BITRD ile elde edilmiştir. En düşük TYM TRD ile elde edilmiştir.

Wierschem ve ark. (2017), tarafından butil buturat (BB) sentezi için pilot ölçekli deneysel bir enzimatik RD (ERD) prosesi tasarlanmış ve diğer sistemlere hızla adapte olabilen proses tasarımı için kinetiğe dayalı bir model kurulmuştur. Bu tasarımın yeniliği iki farklı tipte katalitik paketten oluşan heterojen katalizör olarak enzimlere sahip bir sürekli RD kolonunun işletilmesidir. ERD prosesinin kinetik temelli modelleri ASPEN programında deneysel veriler kullanılarak doğrulanmıştır. ERD kolonunun basıncı 20-60 kpa, geri döngü oranı 6.1-8.1 kg/h, %90 n-butanol ve %10 izo butanol bileşiminde, 4 kg/h besleme akışında deneyler gerçekleştirilmiştir. En iyi BB sentezi için 320-340 K kolon sıcaklığı belirlenmiştir.

Wierschem ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada %99 saflıkta 10 kiloton/yıl butil butirat (BB) sentezi için ultrason-enzimatik reaktif distilasyon (US-ERD) tasarlanmıştır. Prosesin tekno-ekonomik analizi asgari TYM sağlayacak şekilde optimizasyonu yapıldı. elde edilen sonuçlar US-ERD prosesinin ERD prosesiyle yaklaşık eşit maliyetlerde olduğunu göstermiştir. US ekipmanlarının kurulum maliyetinin yüksek olmasına karşılık %12 daha düşük reaksiyon bölgesi ve %7 toplam kolon yüksekliğinden dolayı US-ERD kolonu ERD'ye göre daha avantajlıdır.

Leyva ve ark. (2015), tarafından yapılan çalışmada proiyonik asit ve izoamil alkolün esterifikasyon reaksiyonu ile izoamil propionatın sürekli bir RD kolonunda üretimi çalışılmıştır. Prosesin deneysel değerlendirilmesi 8 cm çapında ve 6 metre yüksekliğinde katalizör olarak Amberlyst 70 iyon değişim reçinesi kullanılan bir pilot ölçekli cam kolonda gerçekleştirilmiştir. RD kolonu işletme basıncı 1010 kPa ve sıcaklığıda 323.15 K' de işletilmiştir. Prosesin modellenmesi ve simülasyonu ASPEN Plus programında yapılmıştır. Deneysel ve simülasyon sonuçlarının çok uyumlu olduğu

görülmüştür. Eş molar tek besleme için %96 propiyonik asit dönüşümü ve %98 izoamil propiyanat saflığı elde edilmiştir.

Harvianto ve ark. (2017), tarafından metil asetat ve n-bütanol transesterifikasyonu ile n-butil asetatın üretimi için termal bağlı RD ile membran kullanılan pervaporasyon hibrit prosesi tasarlanmıştır. Önerilen proses tasarımının işletimi ve optimizasyonu ASPEN Plus programının sümüstasyonları ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tasarlanan prosesin klasik RD'ye göre enerji verimliliğini arttırdığı belirlenmiştir. Toplam kazan kayıpları %63 ve TYM %43 düşürüldüğü belirlenmiştir.

Yuan ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada bir egzotermik reaksiyon içeren ideal RD sisteminin ısı entegrasyonlu proses tasarımları yatışkın hal işletme koşulları ve kapalı hal kontrol edilebilirlikleri karşılaştırılmıştır. Sıyırma bölgesi üzerinden reaktif bölgenin yerleştirilmesi işletme koşullarının değişimlerinde düşük hassasiyetler dolayısıyla olumlu etki göstermiştir. Alt besleme kademesi artırılırken ısı entegrasyonlu zıt etkisi ve çalışma koşullarındaki değişikliklere çok hassasiyet göstermesi nedeniyle bir miktar zararlı etki oluşturur. Katalizörün reaktif kısımda yeniden dağıtılması için çalışma koşullarındaki değişikliklere duyarlılık nedeniyle oldukça düşük olumsuz etki oluşturur. Yapılan çalışmada ideal kademelerin sayısı 5 sıyırma, 5 zenginleşme ve 10 tane reaksiyon bölgesi olarak 20 kademe seçilmiştir. A ve B bileşenlerinin akış hızları 12.6 mol/sn ve B bileşeni 6. Kademedeki ve A bileşeni 15. Kademedeki beslenerek proses işletilmiştir. Üst üründeki C bileşeninin ve alt üründeki D bileşeninin saflığı %95 olarak belirlenmiştir. Üst ve alt besleme kademelerinin yerini eş zamanlı değiştirmenin dinamik ve statik etkisi incelenmiştir.

Zhang ve ark. (2015), tarafından yapılan çalışmada bağlı uçuculuklarının istenmeyen aralıklarda reaksiyon karışımının ayrılması için iki reaktif bölge bulunan RD kolonunun (RDC-TRS) tasarımı ve sentezi incelenmiştir. Yapılan tasarım asetik asit ve metanolün esterleşmesi ve bütül asetat ile etanolün transesterifikasyonunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Proses tek bir reaktif bölüme sahip olan RD kolonunun ayırma ve fizibilitedeki etkinliğinin çok iyi olduğunu göstermiştir. RDC-TRS' nin reaktif bölümünün altından bir geri döngüye sahip RD kolonu ile karşılaştırıldığında daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir. RD Proseslerin tasarım ve yatışkın hal modelleri ASPEN Plus ticari programda yapılmıştır.

Komesu ve ark. (2015), tarafından yapılan çalışmada bir RD sistemi kullanılarak laktik asit saflaştırılması incelenmiştir. Bu çalışmada deneysel tasarım uygulanmış ve laktat verimi üzerine etanol/laktik asit molar oranı, kazan sıcaklığı, katalizör derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar etil laktatın yüksek ürün dönüşümü ve hammaddeden 3 kat daha yüksek konsantrasyona sahip laktik asit üretimi elde edilmiştir. Elde edilen Etil laktat verimi %7.86 ile %99.94 aralığında değişmektedir. Sonuçlara göre yüksek verim elde etmek için gerekli olan alkol fazlasını yüksek etanol/laktik asit oranının arttırılması ile elde edilebilir. En yüksek etil laktat verimi için RD kolonunun 18.41 etanol/laktik asit molar oranı, 125 derece kazan sıcaklığı, ağırlıkça %6 katalizör derişiminde işletilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Domingues ve ark. (2017), tarafından yapılan çalışmada etil ter-butil eter (ETBE) üretimi için RD içeren bir klasik prosesin ekonomik analizi yapılmıştır. Doğrusal olmayan birinci dereceden modeller geliştirilmiş ve ilgili fiziksel özellikler ASPEN Plus programıyla hesaplanmıştır. RD kolonunun tasarımı doğrusal olmayan bir çözümleyici algoritmaya sahip optimizasyon temelli strateji geliştirilerek yapılmıştır. Tasarlanan prosesin kinetik modeli, termodinamik modeli, reaktör modeli, RD kolon modeli, hız kontrol edici modeli, su akış hızı kontrol edici modeli, ısı değiştirici birleştirilmiş modeli, ısıtıcı ve soğutucu modeli, pompa modeli gösterilmiştir. Yapılan ekonomik analizde RD kolonu, kazan ve yoğunlaştırıcı alınırsa geri ödeme süresi 3 yıl, sadece RD kolonu satın alınırsa bu sürenin yarıya dūēeęi belirlenmiştir. RD içeren prosesin avantajları daha yüksek ETBE ürün verimi ile birlikte daha düşük etanol ve buhar maliyetleri elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

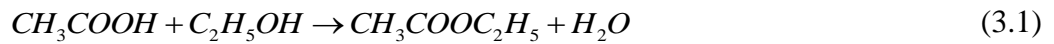
3.1. Esterleşme Reaksiyonu Seçimi

Esterler kimya sektöründe geniş kullanım alanına sahiptirler. Hammadde olarak çeşitli proseslerde kullanılmaktadır. Etil asetat ve metil asetat geniş kullanım alanına sahip ve endüstriyel önem taşıyan esterlerin başında gelmektedir. Esterleşme reaksiyonları dengenin sınırladığı reaksiyonlardır ve reaksiyon sonrasında bir dizi ayırma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. RD bu problemi ortadan kaldırmaktadır. Kimyasal reaksiyonun ve ayırma işleminin tek bir birimde toplanması dengeyi ürünler yönüne kaydırarak dönüşümü ve ürün seçimliliğini arttırmaktadır. Bir cihazda reaksiyon ve distilasyonun birlikte entegrasyonu, esterleşme ve eterleşme gibi özellikle denge sınırlamalı reaksiyonlarda önemli ekonomik avantajlar sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ekzotermik reaksiyonlu prosesler için reaksiyon ısısı sıvı bileşenlerin buharlaştırılması için kullanıldığından ilave bir ısıya gereksinim duyulmadığı için enerji tasarrufu sağlamaktadır.

3.1.1. Etil asetatın sentezi

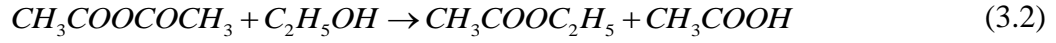
Etil asetat, çözücü ve kuruma geciktirici olarak boya sektöründe, proses sıvısı olarak mürekkep ve yapıştırıcı sektöründe, baskıda boya açıcı olarak etiket ve matbaacılık sektöründe, kozmetik ve ambalaj sektörü gibi sektörlerde kullanım alanı bulmaktadır.

Etil asetat genellikle asetik asit ve etanol reaksiyonu sonucu elde edilir. Bu reaksiyon denklemi “Eş.3.1” ile gösterilmiştir.



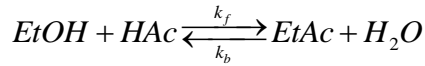
Etil asetat

Ayrıca, asit anhidritler ile alkollerin reaksiyonu sonucu elde edilebilirler. Bu reaksiyon denklemine örnek “Eş.3.2” ile gösterilmiştir.



Asetik asit anhidridi Etil asetat

Distilasyon kolonunun reaksiyon bölümünde etil alkol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonuyla etil asetat üretimi gerçekleşmektedir. RD kolonunda bileşenlerin ve ürünlerin kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de ve ürün olarak elde edilen etil asetat için azeotropik veriler Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.



Reaksiyon hız sabitleri aşağıdaki gibidir (Lone ve Ahmad, 2012).

$$k_f = 4.76 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-59774}{RT}\right) \text{ (J / gmol)}$$

$$k_b = 1.63 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-59774}{RT}\right) \text{ (J/gmol)} \quad (3.3)$$

Çizelge 3.1. RD kolonunda bileşenlerin ve ürünlerin kimyasal özellikleri

Kimyasal adı	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (kg/m ³)	Kaynama noktası (°C)	Donma noktası (°C)
Asetik asit	CH ₃ COOH	60.05	1.04	118.1	16.6
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.06	789	78.4	-114.5
Etil asetat	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	897	77.1	-83.6
Su	H ₂ O	18.01	1	100	0

Çizelge 3.2. Etil asetat sistemi için azeotropik veriler

Azeotrop	EtAC (%ağ.)	EtOH (%ağ.)	H ₂ O (%ağ.)	T (°C)
EtOH-H ₂ O	-	95.5	4.5	78.1
EtAc-EtOH	70.2	29.8	-	71.8
EtAc-H ₂ O	91.3	-	8.7	70.9
EtAc-EtOH-H ₂ O	82.0	9.8	8.2	70.4

3.2. Reaktif Distilasyon Kolon Tasarımı

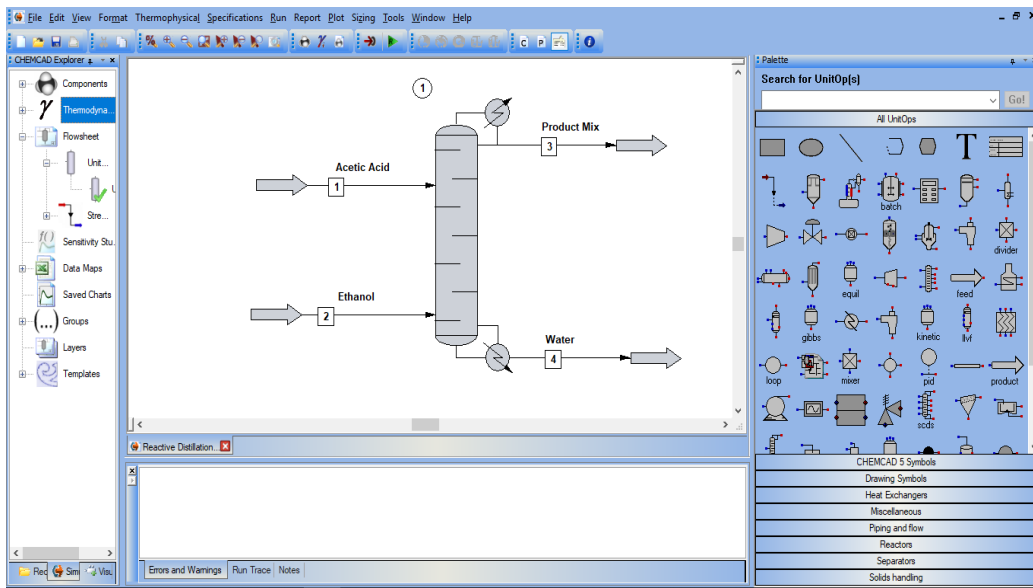
Tez kapsamında, etil asetat üretimi için CHEMCAD 6.5.7 programının deneme sürümü üzerinde kademeli bir distilasyon kolonu seçilerek bu kolona iki adet besleme

akımı bağlanmıştır. Bu distilasyon kolonunda asetik asit ve etanol reaktif olarak, asetik asit kolonun üst kısmından ve etanol kolonun alt kısmından kolona beslenmiştir. Distilasyon kolonunda gerçekleşen reaksiyon sonucunda üst ürün olarak etil asetat ve alt ürün olarak su elde edilmiştir. Asetik asit besleme hızı, etanol besleme hızı, asetik asit besleme kademesi, etanol besleme kademesi, geri döngü oranı ve besleme sıcaklığı değiştirilerek bu parametrelerin etil asetat üretimi üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Bu değişimler ile elde edilen grafikler yorumlanmıştır. RD kolon tasarım ve modellemesi ile ilgili prosedür için literatürdeki örnek çalışmalardan yararlanılmıştır (Krishna, ve Taylor, 2000), (Hernández- Segovia, ark., 2015).

Kolon tasarımı ve işletilmesi sırasında aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır;

- Buhar tutulması ihmal edilebilir düzeyde ve homojen buhar fazı oluşmaktadır.
- Kolon sabit basınç (atmosferik basınç) altında çalıştırılmaktadır.
- Reaksiyon sonrasında tam yoğuşma sağlanmaktadır.
- Kademe üzerinde mükemmel karışım sağlanmaktadır.
- Kademeler adyabatik ve kolon güçlü enerji dinamiğine sahiptir

CHEMCAD programı üzerinde reaktif distilasyon kolon gösterimi Şekil 3.1’de reaktif distilasyon akış verileri ise Şekil 3.2’de gösterilmiştir. CHEMCAD programında tasarımı yapılan RD kolonun akış özeti Çizelge 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.1. CHEMCAD programında tasarlanan RD kolon gösterimi.

Edit Streams				
Flash				
Stream No.	1	2	3	4
Stream Name	Acetic Acid	Ethanol	Product Mix	Water
Temp C	30	30	71.4387	95.0296
Pres bar	1.013	1.013	1.013	1.013
Vapor Fraction	0	0	0.111288	0.000484414
Enthalpy kcal/h	-2.68941e+006	-3.26517e+006	-4.31942e+006	-1.76226e+006
Total flow	25	50	48.6626	26.3374
Total flow unit	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
Comp unit	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
Ethanol	0	42.984	17.8594	0.553487
Acetic Acid	25	0	0.428737	0.000210685
Ethyl Acetate	0	0	24.5711	2.29735e-006
Water	0	7.016	5.80339	25.7837

Şekil 3.2. RD kolonu işletme verileri örnek gösterimi.

Çizelge 3.3. CHEMCAD programında tasarımı yapılan RD kolunun akış özeti

CHEMCAD 6.5.7				
Simulation: Reactive Distillation				
FLOW SUMMARIES:				
Stream No	1	2	3	4
Stream Name	Acetic Acid	Ethanol	Product Mix	Water
Temp (°C)	70.0000	70.0000	71.4387	95.0296
Pres (bar)	1.2000	1.2000	1.0130	1.0130
Enth (kcal/h)	-2.6894E+006	-3.2652E+006	-4.3194E+006	-1.7623E+006
Vapor mole frac.	0.00000	0.00000	0.11129	0.00048441
Total kmol/h	25.0000	50.0000	48.6626	26.3374
Total kg/h	1501.3251	2106.6230	3117.9182	490.0040
Total std L(m ³ /h)	1.4241	2.6132	3.5497	0.4965
Total std V(m ³ /h)	560.34	1120.68	1090.71	590.32
Flow rates in(kg/h)	-	-	-	-
Ethanol	0.0000	1980.2299	822.7657	25.4986
Acetic Acid	1501.3251	0.0000	25.7469	0.0127
Ethyl Acetate	0.0000	0.0000	2164.8577	0.0002
Water	0.0000	126.3932	104.5480	464.4926

3.3. Deneysel Tasarımı ve Optimizasyon

CYY, çok değişkenli mühendislik problemlerinin analiz ve modellenmesi için istatistiksel ve matematiksel metodların bir arada kullanıldığı faydalı bir optimizasyon yöntemidir. RD kolonuna uygulanacak olan CYY yanıt olarak etil asetat üretim hızı, çeşitli bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olarak değişmektedir. Bu çalışmada, CHEMCAD 6.5.7 programında tasarımı ve simülasyonu yapılan bir reaktif distilasyon

kolonunda etil asetat üretim hızının arttırılması için besleme akımlarının akış hızları ve kolona giriş kademeleri, besleme akımı sıcaklığı, geri döngü oranı gibi işletim parametrelerinin optimizasyonu, CYY ile gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında, dinamik benzetimi yapılacak reaktif distilasyon kolonunun çalışması sırasında bazı kısıtlamalar söz konusu olabilir. Bunlardan birincisi, üretilen ürün akış hızının, temel üretim koşullarındaki ürün akış hızından daha düşük olmamalıdır ve ikincisi ürünün saflığı yüksek olmalıdır. Bu kısıtlamalar göz önüne alınarak CYY ile yapılacak optimizasyon çalışmasındaki amaç, RD kolonundaki ürün üretim hızı arttırılırken, ürün akış hızının ve ürün saflığının da arttırılmasıdır. CYY izlenecek basamaklar şunlardır:

- a) Prosesin işletim koşullarına göre işletme parametrelerinin alt ve üst sınırlarının belirlenmesi,
- b) Tüm benzetim denemelerinde yanıtın değerini hesaplamak için işletim parametrelerinin uygulanması ve bu durumda geliştirilen simülasyondan prosesin çalıştırılması,
- c) Benzetim sonuçlarına göre elde edilen yanıtın proses işletim parametrelerine bağımlılığını gösteren bir matematiksel modelin elde edilmesi ve bu modelin benzetim sonuçları ile uyumluluğunun test edilmesi,
- d) Optimum işletim koşullarının belirlenmesi için matematiksel modelin çözümlenmesidir.

Yanıt (ürün üretim hızı), çeşitli bağımsız değişkenlerin (işletme parametreleri) bir fonksiyonu olarak düşünülür.

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots) \quad (3.4)$$

Bağımsız değişkenler ile cevap arasındaki fonksiyonel ilişkiyi temsil edebilecek, matematiksel model “Eş.3.5” ile gösterilmiştir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^k \beta_{ij} x_i x_j + err \quad (3.5)$$

Bu modelde y yanıt (ürün üretim hızı), β_0 sabit bir katsayısı, β_i doğrusal katsayı, β_{ii} kuadratik katsayı, β_{ij} parametreler arasındaki ilişki katsayısı, k parametre sayısı, x_i işletme parametrelerini (değişkenler) göstermektedir.

Bilgisayar ortamında CHEMCAD 6.5.7 programı ile tasarımı yapılan RD kolonunun işletme koşullarının optimizasyonu için belirlenen işletme koşullarında

deney tasarımı yapılmış ve bu koşullardaki kolonun simülasyonu çalıştırılarak etil asetat üretim miktarı yanıt olarak belirlenmiştir. İki aşamalı optimizasyon prosedürü kullanılmıştır. İlk aşama olarak; RD kolonunda asetik asit ve etanol reaksiyonu etil asetat üretimi için belirlenen parametrelerin reaksiyon üzerine etkileri tespit edilerek en etkili parametrelerin belirlenmesi işlemi gerçekleştirildi. Bunun için Dizayn-Expert 7.0.0 programında bulunan Plackett-Burman (PB) tasarımı yapılarak program tarafından önerilen işletme koşullarında RD kolonunun simülasyonu CHEMCAD programında çalıştırılmıştır. İkinci aşamada, ilk aşamada belirlenen en etkili parametrelerin seçilen işletme aralıklarındaki optimizasyonu MKT kullanılarak gerçekleştirilmiş ve programdan elde edilen model denkleminin çözümlenmesi ile optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Ayrıca gerekli olan istatistiksel analizler Design Expert 7.0.0 programının deneme versiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.PB ile RD kolonunu etkileyen en önemli parametrelerin belirlenmesi

PB, deneysel bir sistemde seçilen herhangi bir bağımlı parametre üzerinde (aranan cevap üzerinde) sistemdeki diğer bağımsız parametrelerin her birinin tek başına ve diğer parametrelerle birlikte cevaba olan etkilerini veren bir bağımsız değişken elimine yöntemidir. PB istatistiksel bir yöntem olup x^{n-k} ile gösterilebilir.

Burada;

x: araştırılan her bir faktör seviyesinin sayısı

n: araştırılan faktörlerin sayısı

k: kullanılan kesrin büyüklüğü olarak tanımlanır.

Kodlanmış değerlere göre regresyon “Eş.3.6” ile gösterilebilir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i \quad (3.6)$$

Burada;

Y : Yanıt (Etil asetat miktarı kmol/h)

β_0 : Model katsayısı

β_i : Lineer katsayı

X_i : Bağımsız değişkenlerin düzeyi olarak tanımlanır.

RD kolonunu etkileyen en önemli parametrelerin belirlenmesi için 2 seviyeli PB deney tasarım yöntemi kullanıldı. Programın verdiği toplamda 12 deney gerçekleştirildi. RD kolonunu etkileyen parametreler asetik asit besleme hızı (kmol/h), etanol besleme hızı (kmol/h), A.A besleme rafı, etanol besleme rafı, geri döngü miktarı ve sıcaklık olarak belirlendi.

Her değişken için yüksek(+) ve düşük(-) olmak üzere iki işletme sınırı belirlendi. Değişkenlerin yüksek ve düşük sınır değerleri, tasarlanan RD kolonunda yapılan ön denemeler ve çeşitli literatür araştırmaları ile belirlenmiştir (Contreras-Zarazua ve ark., 2017; Harvianto ve ark., 2017).

PB ile RD kolonunu üzerinde etkileri incelenen parametreler ve bu parametrelerin yüksek ve düşük sınırları Çizelge 3.4’de verilmektedir. Değişkenlerin eliminasyonu için PB tarafından önerilen deney programı Çizelge 3.5’de verilmektedir.

Çizelge 3.4. Plackett-Burman tasarım ile incelenen parametreler ve düzeyleri

Parametre No	Parametre	Düşük düzey(-1)	Yüksek düzey(+1)
X ₁	Asetik asit besleme hızı (kmol/h)	25	200
X ₂	Etanol besleme hızı (kmol/h)	50	100
X ₃	A.A.besleme rafı	4	10
X ₄	Etanol besleme rafı	12	18
X ₅	Geri döngü	2.5	5
X ₆	Sıcaklık (°C)	30	70

Çizelge 3.5. RD kolonunu etkileyen değişkenlerin elenmesi için PB tarafından önerilen deney programı

Deney No	A. A. Besleme Hızı (kmol/h)	Etanol Besleme Hızı (kmol/h)	A. A. Besleme Rafı	Etanol Besleme Rafı	Geri Döngü	Sıcaklık (°C)
1	200	50	4	12	5	30
2	25	50	4	12	2.5	30
3	200	50	10	18	5	30
4	25	100	10	12	5	70
5	200	100	4	18	5	70
6	25	50	10	12	5	70
7	25	100	10	18	2.5	30
8	200	100	10	12	2.5	30
9	25	50	4	18	2.5	70
10	200	100	4	12	2.5	70
11	200	50	10	18	2.5	70
12	25	100	4	18	5	30

3.3.2. MKT ile RD kolonunun optimum işletme koşullarının belirlenmesi

MKT, CYY içerisinde en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir. MKT üç kısma ayrılabilir. Bunlar iki düzey noktalar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi, α) ve merkez noktalarıdır. Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, bir faktörün + veya - yani en yüksek veya en düşük düzeylerinden oluşur. Aksiyal noktalar, deneycinin belirlediği iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan program tarafından “Eş.3.7” ile belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerlerdir. Program bu yolla deneycinin belirlediği düzeyleri genişleterek hatayı azaltmayı amaçlamaktadır.

$$\alpha = 2^{k/4} \quad (k = \text{çalışılan bağımsız değişken sayısı}) \quad (3.7)$$

Merkez noktalar ise; deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalarıdır. Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır. Sonuç olarak MKT’de her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 ile ifade edilen faktöriyel noktalar, $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile ifade edilen aksiyal noktalar, 0 olarak ifade edilen merkez noktalarıdır.

RD kolonunun optimum işletme koşullarının belirlenmesi için MKT, Dizayn-Expert 7.0.0 deneme versiyonu kullanılarak uygulandı. Dört değişkenli deneylerin toplam sayısı, $= 2k + 2^k + 6$ formülüne göre 30 olarak hesaplandı. Burada k; değişkenlerin sayısı olarak ifade edilir. Hatayı tespit etmek için değişkenlerin merkez noktasında toplam 6 deney yapıldı. Optimizasyon prosedüründe yanıt lineer veya quadratik olarak seçilen değişkenlerle ilgili olabilir. Bir quadratik model denklemini “Eş.3.8” ile gösterilmiştir.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.8)$$

\hat{y} : Yanıt (Etil asetat üretim hızı, kmol/h)

β_0 : Sabit katsayı

X_i : Çalışılan değişkenler

β_i : Lineer katsayı

β_{ii} : Quadratik katsayı

β_{ij} : İnteraksiyon katsayısı

k : Parametre sayısı

Yanıt ve değişkenler arasındaki etkileşimi elde etmek için ANOVA testi içeren Design-Expert 7.0.0 programı kullanılarak “Eş.3.8” ile uygun bir model elde edildi. Modelin uygunluğu belirlenen R^2 ile ifade edildi ve istatistiksel önemi, aynı programda bulunan F testi ile incelendi. F testi iki ölçüm takımının kesinliğini karşılaştırmak için basit bir metoddur. Numuneler, rastgele hata kaynaklarının aynı olduğunun kabul edilebileceği kadar birbirine benzediği sürece, veri takımlarının aynı numuneden elde edilmesine gerek yoktur. F testi null hipotezine dayanır ve bu yüzden kesinliklerin aynı olduğunu kabul eder. İki ölçümün varyanslarının oranı olarak tanımlanan F büyüklüğü, iki ölçüm takımının kesinlikleri arasında bir fark yok ise, hesaplanır ve F’ nin beklenen maksimum değeri (belirli bir olasılık seviyesinde) ile karşılaştırılır. Deneysel F değeri, olasılık tablolarından bulunan kritik değeri geçerse, iki standart sapmanın aynı olduğu null hipotezinin sorgulanması için istatistiksel bir dayanak vardır. F testi iki sorunun cevabının aranmasında kullanılır. Bunlardan birincisi; metot A’ nın metot B’ den daha kesin olup olmadığının araştırılmasında ve ikincisi ise, iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığının anlaşılmasındadır. Dört değişken ile optimizasyon deneylerinde değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerlerine bağlı çalışma aralıkları Çizelge 3.6’da ve MKT için önerilen deney programı Çizelge 3.7’de verilmektedir.

Önceki bölümde PB tasarımı ile RD kolonunun işletilmesinde en etkili olan parametrelerin işletme sınırları MKT deney tasarımı için aynen kullanılmıştır. Belirlenen en önemli değişkenlerin (asetik asit besleme hızı, etanol besleme hızı, geri döngü miktarı ve sıcaklık) işletme sınırlarının sayısal olarak pozitif değerlerde olmasını sağlamak amacıyla deney tasarımındaki aksiyal noktaların belirlenmesi için kullanılan $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerleri Design Expert 7.0.0 programında 1.41421 olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.6. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri

Değişkenler	Kodlu değerler				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
A.A besleme hızı(X_1) (kmol/h)	41.37	60	105	150	168.64
Etanol besleme hızı(X_2) (kmol/h)	51.72	60	80	100	108.29
Geri döngü(X_3)	2.40	2.5	2.75	3.0	3.10
Sıcaklık(X_4) (°C)	21.72	30	50	70	78.29

Çizelge 3.7. MKT için önerilen benzetim programı

Deney No	Asetik Asit Besleme Hızı (kmol/h)	Etanol Besleme Hızı (kmol/h)	Geri Döngü	Sıcaklık (°C)
1	105(0)	80(0)	2.75(0)	78.28(+ α)
2	150(+1)	100(+1)	2.5(-1)	30(-1)
3	60(-1)	60(-1)	3.0(+1)	70(+1)
4	150(+1)	100(+1)	2.5(-1)	70(+1)
5	60(-1)	100(+1)	2.5(-1)	70(+1)
6	105(0)	80(0)	3.1(+ α)	50(0)
7	150(+1)	60(-1)	2.5(-1)	30(-1)
8	60(-1)	60(-1)	3.0(+1)	30(-1)
9	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)
10	41.36(- α)	80(0)	2.75(0)	50(0)
11	168.64(+ α)	80(0)	2.75(0)	50(0)
12	105(0)	51.72(- α)	2.75(0)	50(0)
13	105(0)	108.28(+ α)	2.75(0)	50(0)
14	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)
15	150(+1)	100(+1)	3.0(+1)	70(+1)
16	60(-1)	60(-1)	2.5(-1)	70(+1)
17	150(+1)	60(-1)	3.0(+1)	70(+1)
18	150(+1)	60(-1)	3.0(+1)	30(-1)
19	60(-1)	100(+1)	3.0(+1)	70(+1)
20	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)
21	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)
22	105(0)	80(0)	2.75(0)	21.72(- α)
23	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)
24	60(-1)	60(-1)	2.5(-1)	30(-1)
25	105(0)	80(0)	2.40(- α)	50(0)
26	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)
27	60(-1)	100(+1)	3.0(+1)	30(-1)
28	150(+1)	60(-1)	2.5(-1)	70(+1)
29	150(+1)	100(+1)	3.0(+1)	30(-1)
30	60(-1)	100(+1)	2.5(-1)	30(-1)

3.3.3. Sonuçların optimizasyonu

Bu bölümde, RD kolonunda etil asetat üretimi için belirlenen en etkili parametrelerin X_1 (A.A besleme hızı), X_2 (Etanol besleme hızı), X_3 (Geri döngü) ve X_4 (Sıcaklık) optimum üretim koşulları belirlenecektir. Bunun için sadece MKT' de

bulunan quadratik model eşitliği yeterlidir. CYY' de elde edilen grafikler optimizasyon için önemli bir rol oynar. Cevap yüzeyi analizi için bilgisayar yazılımı kullanan düzgün grafikleri üreterek bir deneyci genellikle yüzeyin şeklini karakterize edebilir ve iyi bir tahminle optimum noktayı tayin edebilir (Montgomery, 2002).

Elde edilen verilerin Desing Expert 7.0.0 programında istatistiksel analizi yaptırılarak hangi fonksiyonun önerildiği belirlenmiştir. Bu belirleme yapılırken; her bir fonksiyon için 'Sequential Model Sum of Squares (Type I)' ve 'Lack of fit' testleri yapılmış ve her bir fonksiyon için standart sapma (standart deviation), R^2 (R_squared), ayarlanmış R^2 (adjusted R_squared) ve öngörülen R^2 (predicted R_squared) değerleri hesaplanmıştır. Bir sonraki aşamada ise çalışılan sistemi en iyi temsil eden model ANOVA tablosu ile belirlenmiştir. Sistemi temsil eden model seçilirken aşağıda verilen kriterleri sağlaması istenir.

- Model; 'significant' (önemli)
- Lack of fit; 'insignificant' (önemsiz)
- Bütün model terimleri; 'Values of (Prob>F)<0.05' (%95 güven aralığı),
- R_squared;~1,
- Adjusted R_squared;~1,
- Predicted R_squared;~1,
- Adjusted R_squared;~Predicted R_squared,
- Coefficient of variation (C.V.%); minimum (en düşük)

Sistemi en iyi temsil eden model belirlendikten sonra, üç boyutlu cevap yüzey grafikleri, Desing Expert 7.0.0 programı aracılığıyla oluşturulmuştur.

Desing Expert 7.0.0 üç farklı optimizasyon gerçekleştirebilen bir deney tasarım programıdır; 'Numerical optimization', 'Graphical optimization' ve 'Point Prediction'. Optimizasyonun amacı; istenilen cevabın elde edilmesini sağlayacak parametrelerin kesin değerlerini belirlemektir. Ayrıca program tarafından farklı koşullar için önerilen sayısal optimizasyon (numerical optimization) sonuçları kullanılmıştır. Optimizasyon kriterleri olarak;

- A.A besleme hızı: 'in range'(çalışma aralığında)
- Etanol besleme hızı: 'in range'(çalışma aralığında)
- Geri döngü oranı: 'in range'(çalışma aralığında)
- Sıcaklık: 'in range'(çalışma aralığı)

- Etil asetat üretim hızı: 'maximize'(maksimum değer)
- En iyi çözüm belirlenirken de verilen çözümler içinde en yüksek etil asetat üretim hızını sağlayan ve istenirliği 1' e (desirability=1) en yakın olan çözüm seçilmiştir.

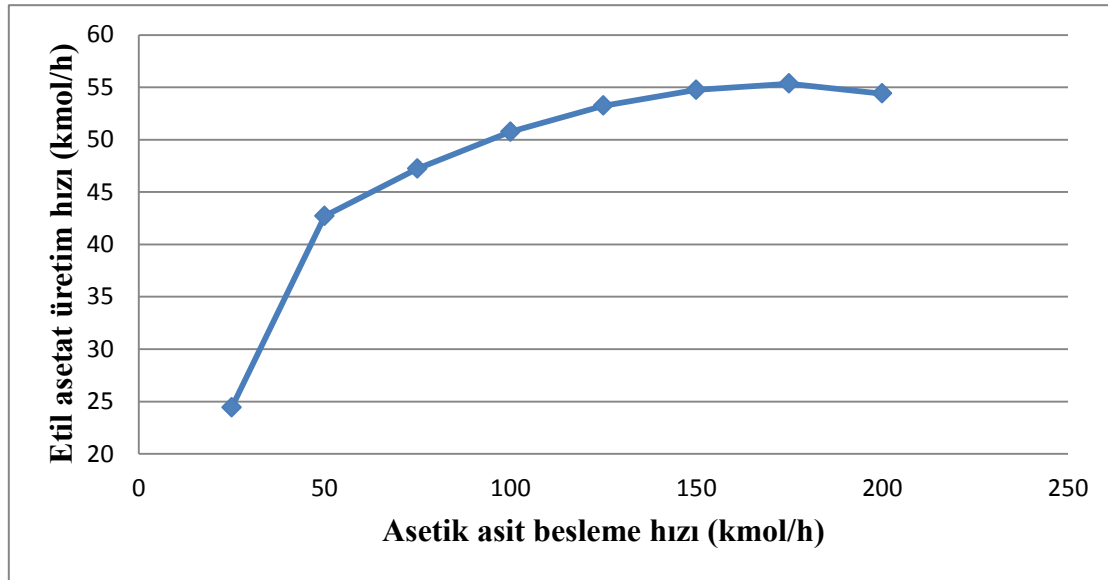
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde dinamik benzetimi yapılan bir reaktif distilasyon kolonunda etil asetat üretimi için optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.1. RD Kolonunda İşletme Parametrelerinin Ürün Üretim Hızı Üzerine Etkileri

Reaktif distilasyon kolonunda ürün üretim hızı üzerine, A.A besleme hızı, etanol besleme hızı, besleme kademelerinin yeri, geri döngü oranı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiş ve bu parametrelerin değişimleri ile ürün üretim hızının değişimleri Şekil 4.1 ile Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

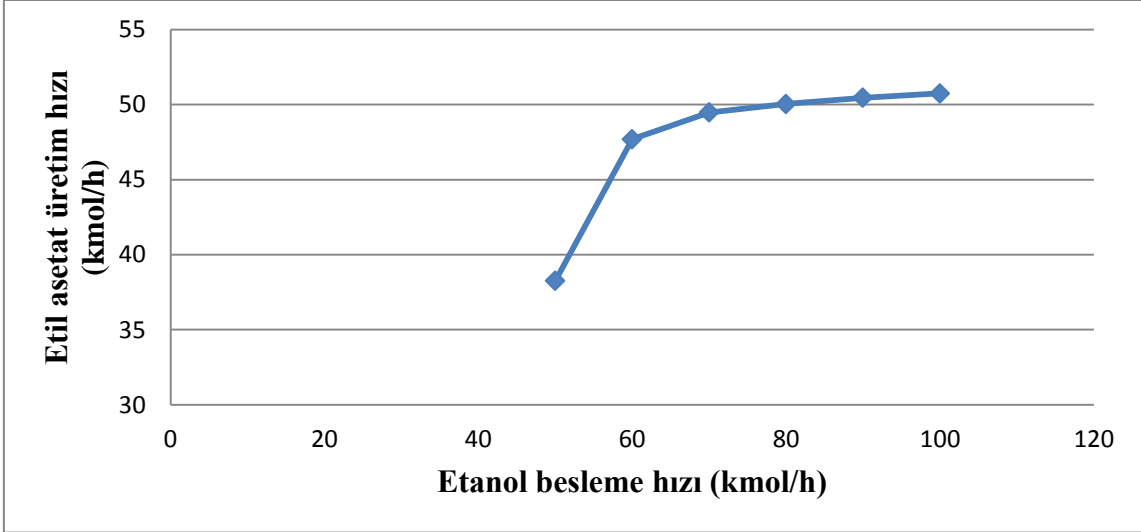
Asetik asit besleme hızının ürün üretim hızı üzerindeki etkisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. 25 kmol/h'dan itibaren arttırıldığında 200 kmol/h besleme hızına kadar etil asetat üretim hızının arttığı görülmüştür. 200 kmol/h A.A besleme hızlarında ürün üretim hızının azalmaya başladığı belirlenmiştir.



Şekil 4.1. A.A besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisi.

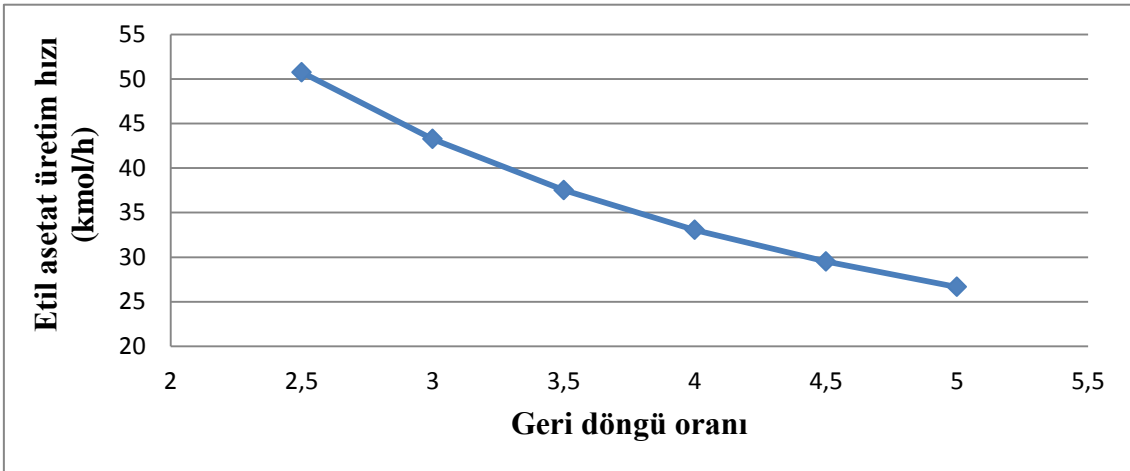
Etanol besleme hızının ürün üretim hızı üzerindeki etkisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. 50 kmol/h'dan itibaren arttırıldığında 100 kmol/h besleme hızına kadar

etil asetat üretim hızının arttığı ve 100 kmol/h değerinde ürün üretim hızının sabitlenmeye başladığı görülmüştür.



Şekil 4.2. Etanol besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisi.

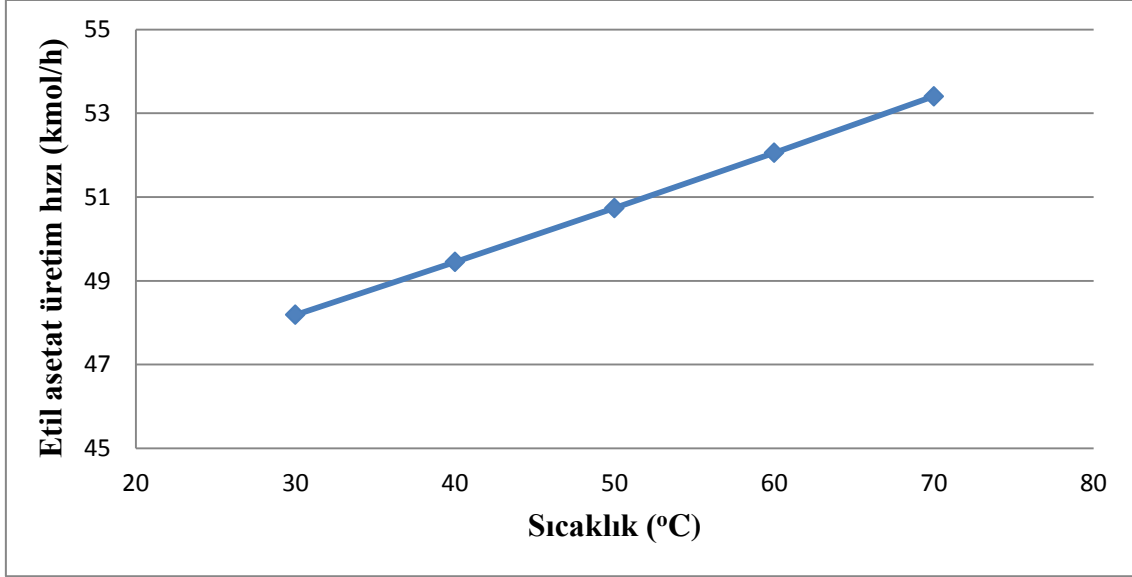
Geri döngü oranının ürün üretim hızı üzerindeki etkisi Şekil 4.3’de gösterilmiştir. 2.5 ve 5.0 değerleri arasında geri döngü oranı arttıkça ürün üretim hızının azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Geri döngü oranının etil asetat üretim hızına etkisi.

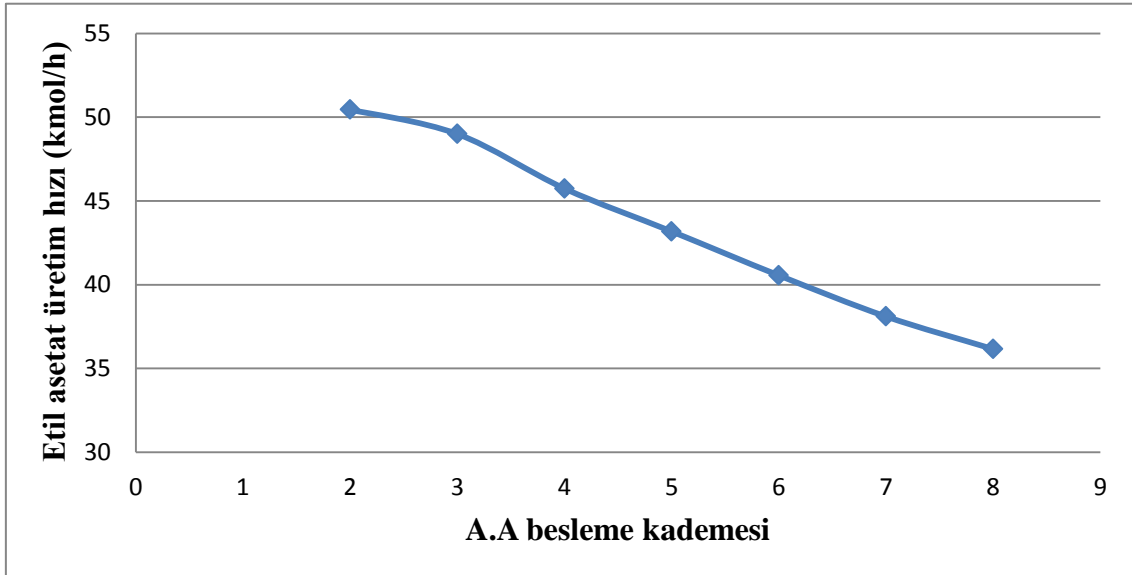
A.A besleme sıcaklığı ve etanol besleme sıcaklığının ürün üretim hızı üzerindeki etkisi Şekil 4.4’de gösterilmiştir. 30°C-70°C aralığında incelenmiştir. Reaktiflerin besleme sıcaklığının artmasıyla etil asetat üretim hızının arttığı gözlenmiştir. Ancak Çizelge 3.2’de etil asetat sistemi için verilen azeotropik değerler incelendiğinde 70°C

üzerindeki sıcaklıklarda azeotrop karışım oluşma durumuna karşı bu sıcaklığın üzerinde çalışmanın uygun olmadığı belirlenmiştir.



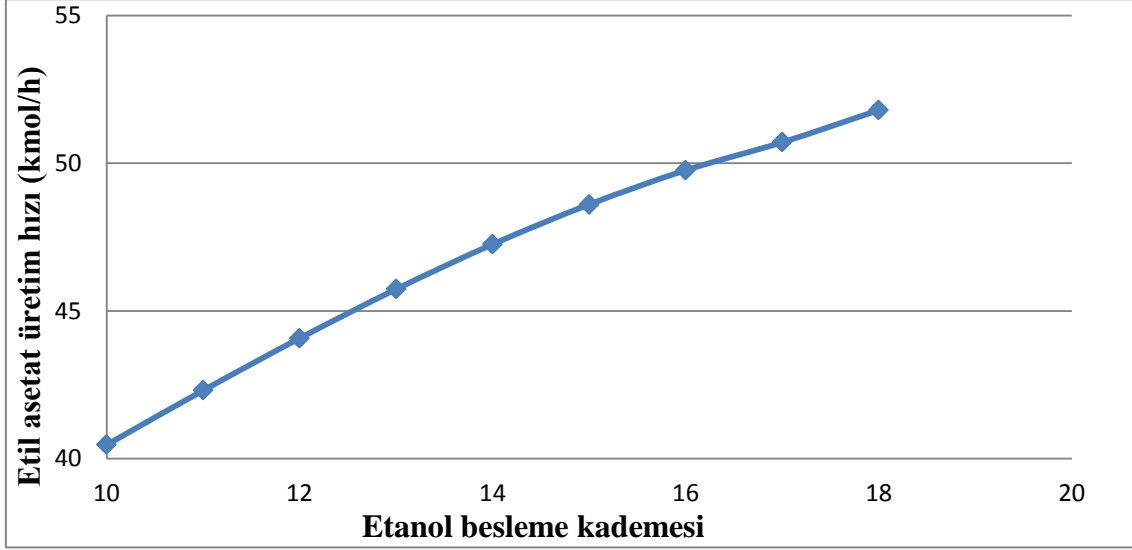
Şekil 4.4. Sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.

A.A besleme kademesinin etil asetat üretim hızına etkisi Şekil 4.5’de görülmektedir. A.A besleme kademesinin 2’den 8’e doğru getirildiğinde ürün üretim hızının azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5. A.A besleme kademesinin etil asetat üretim hızına etkisi.

Etanol besleme kademesinin etil asetat üretim hızına etkisi Şekil 4.6'da görülmektedir. Etanol besleme kademesinin 10'dan 18'e doğru getirildiğinde ürün üretim hızının arttığı görülmüştür.



Şekil 4.6. Etanol besleme kademesinin etil asetat üretim hızına etkisi.

4.2. RD Kolonunun Optimizasyonu

Tez kapsamında CHEMCAD 6.5.7 programının deneme sürümünde tasarımı yapılan RD kolonuyla etil asetat üretim koşullarının optimizasyonu iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda; PB deneyleri gerçekleştirilerek üretilen etil asetat üretim hızını etkileyen en etkili parametreler belirlenmiştir. İkinci adımda ise; MKT deneyleri gerçekleştirilmiş ve en iyi yanıtın alındığı noktalar belirlenmiştir.

4.2.1. PB deneyleri ve sonuçları

Etil asetat üretim hızını etkilediği değerlendirilen asetik asit besleme hızı (kmol/h), etanol besleme hızı (kmol/h), asetik asit besleme rafı, etanol besleme rafı, geri döngü ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) bağımsız değişkenlerinin çalışma aralıkları yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir.

Bu değişkenlerin etil asetat üretim hızlarına olan etkileri Design Expert 7.0.0 deneme versiyonunda bulunan PB deney tasarımı kullanılarak analiz edildi. PB'nin önerdiği deney programı ve sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. PB deneyleri ve sonuçları

Deney No	A. A. Besleme Hızı (kmol/h)	Etanol Besleme Hızı (kmol/h)	A. A. Besleme Rafı	Etanol Besleme Rafı	Geri Döngü	Sıcaklık (°C)	Etil Asetat Miktarı (kmol/h)
1	200	50	4	12	5	30	27.6849
2	25	50	4	12	2.5	30	24.0349
3	200	50	10	18	5	30	24.6841
4	25	100	10	12	5	70	21.459
5	200	100	4	18	5	70	39.142
6	25	50	10	12	5	70	21.5787
7	25	100	10	18	2.5	30	24.5389
8	200	100	10	12	2.5	30	37.201
9	25	50	4	18	2.5	70	23.8923
10	200	100	4	12	2.5	70	47.2146
11	200	50	10	18	2.5	70	36.7946
12	25	100	4	18	5	30	21.5733

Elde edilen veriler programa girildikten sonra sistem tarafından verilen regresyon analizlerinin sonuçları da Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PB regresyon analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	DF	F-Değeri	p-Değeri	Etki Seviyesi (%)
Model	789.98	6	21.59	0.0020	99.80
X_1 (A.A bes. hızı, kmol/h)	476.84	1	78.20	0.0003	99.97
X_2 (Etanol bes. hızı, kmol/h)	87.80	1	14.40	0.0127	98.73
X_3 (A.A besleme rafı)	24.90	1	4.08	0.0993	90.07
X_4 (Etanol besleme rafı)	6.09	1	1.00	0.3635	63.65
X_5 (Geri döngü)	117.53	1	19.27	0.0071	99.29
X_6 (Sıcaklık, °C)	76.83	1	12.60	0.0164	98.36

Değişkenlerin temel etkileri ve girdi parametreleri arasındaki etkileşimleri (ilişkileri) belirlemek için veriler üzerinde regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analiz sonuçları incelendiğinde RD kolonunu etkileyen en önemli parametrelerin %95 güven aralığına göre ($p < 0.05$ değeri için) asetik asit besleme hızı, etanol besleme hızı, geri döngü ve sıcaklık olduğu görülmektedir. p-değerlerine bakıldığında bu parametrelerin yüzde sapma değerlerinin diğer parametrelere nispeten daha düşük olduğu açıktır. Düşük p değeri, parametrenin gerçek ve önemli olduğunu göstermektedir. p değeri parametre katsayılarının önemini incelemek için önemli bir veri olarak kullanılır (Aldemir ve ark., 2015). Model için verilen 0,0020’lik p

değeri, %99.98'lik etki seviyesinde verilen modelin cevap üzerinde önemli ve geçerli olduğu anlamına gelir. PB deney sonuçlarına göre birinci derece kodlu ve gerçek değerlere bağlı elde edilen modeller sırasıyla “Eş.4.1” ve “Eş.4.2” ile gösterilmiştir. Bu eşitlikler incelendiğinde, A.A besleme hızı, etanol besleme hızı ve sıcaklık katsayılarının pozitif olduğu yani kolondaki gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürün (etil asetat) miktarını olumlu etkilediği anlaşılmaktadır. Ayrıca bu eşitliklere göre geri döngü miktarı katsayısının negatif olduğu yani kolonda oluşan ürün (etil asetat) miktarını olumsuz etkilediği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar distilasyon kolon tasarımı ile uygun olmakla birlikte literatürdeki sonuçlarla uyusmaktadır (Feyzi ve Beheshti., 2017).

$$\begin{aligned} \text{Etil asetat miktarı(Gerçek değerler)}(\text{kmol/h}) = & +22.91576 + 0.072042[\text{A.A} \\ & \text{bes.hız.}] + 0.10820[\text{Etanol bes.hız.}] - 0.48016[\text{A.A bes.rafi}] - 0.23744[\text{Etanol bes.rafi}] - \\ & 2.50362[\text{Geri döngü}] + 0.12652[\text{Sıcaklık}] \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Etil asetat miktarı(Kodlu değerler)}(\text{kmol/h}) = & +29.15 + 6.30[\text{X}_1] + 2.70[\text{X}_2] - 1.44[\text{X}_3] \\ & - 0.71[\text{X}_4] - 3.13[\text{X}_5] + 5.53[\text{X}_6] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Cevap üzerine etki eden en önemli 4 parametrenin (A.A besleme hızı (X_1), etanol besleme hızı (X_2), geri döngü miktarı (X_3) ve sıcaklık (X_4)) olduğu belirlendikten sonra bu parametrelerin optimum değerleri MKT deney tasarımı uygulanarak belirlendi.

4.2.2. MKT benzetim programı ve sonuçları

PB ile üretilen etil asetat hızını etkileyen en önemli parametreler, A.A besleme hızı, etanol besleme hızı, geri döngü ve sıcaklık olarak belirlenerek bu parametrelerin optimizasyonu için dört değişkenli bir MKT uygulandı. Etil asetat üretim hızı yanıt olarak alındı. PB sonuçlarına göre belirlenen optimuma yakın aralıklar MKT deneylerinin en yüksek ve en düşük parametre değerleri olarak girildi. MKT benzetim programı ve sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. MKT benzetim programı ve sonuçları

Deney No	A.A Besleme Hızı (kmol/h)	Etanol Besleme Hızı (kmol/h)	Geri Döngü	Sıcaklık (°C)	Gözlenen Yanıt (y_0) (kmol/h)	Hesaplanan Yanıt (y_p) (kmol/h)	$\varepsilon(y_0-y_p)$
1	105(0)	80(0)	2.75(0)	78.28(+ α)	50.0045	51.94	-1.93
2	150(+1)	100(+1)	2.5(-1)	30(-1)	51.3608	38.23	13.12
3	60(-1)	60(-1)	3(+1)	70(+1)	39.143	58.29	-19.15
4	150(+1)	100(+1)	2.5(-1)	70(+1)	58.2772	46.63	11.64
5	60(-1)	100(+1)	2.5(-1)	70(+1)	46.6006	43.00	3.59
6	105(0)	80(0)	3.1(+ α)	50(0)	41.9107	47.46	-5.55
7	150(+1)	60(-1)	2.5(-1)	30(-1)	47.8399	36.57	11.26
8	60(-1)	60(-1)	3.0(+1)	30(-1)	36.5458	46.42	-9.87
9	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)	46.6132	38.50	8.10
10	41.36(- α)	80(0)	2.75(0)	50(0)	38.2886	50.16	-11.87
11	168.64(+ α)	80(0)	2.75(0)	50(0)	49.808	41.50	8.24
12	105(0)	51.72(- α)	2.75(0)	50(0)	39.6624	46.17	-6.51
13	105(0)	108.28(+ α)	2.75(0)	50(0)	47.4752	46.42	1.05
14	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)	46.6132	51.14	-4.52
15	150(+1)	100(+1)	3.0(+1)	70(+1)	50.4469	42.46	7.97
16	60(-1)	60(-1)	2.5(-1)	70(+1)	41.9185	46.33	-4.42
17	150(+1)	60(-1)	3.0(+1)	70(+1)	47.0598	41.40	5.65
18	150(+1)	60(-1)	3.0(+1)	30(-1)	41.7617	40.30	1.45
19	60(-1)	100(+1)	3.0(+1)	70(+1)	39.8758	46.42	-6.54
20	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)	46.6132	46.42	0.19
21	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)	46.6132	44.16	2.44
22	105(0)	80(0)	2.75(0)	21.72(- α)	43.4181	46.42	-3.00
23	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)	46.6132	41.81	4.80
24	60(-1)	60(-1)	2.5(-1)	30(-1)	42.8358	51.67	-8.84
25	105(0)	80(0)	2.40(- α)	50(0)	52.2371	46.42	5.81
26	105(0)	80(0)	2.75(0)	50(0)	46.6132	36.23	10.37
27	60(-1)	100(+1)	3.0(+1)	30(-1)	36.5708	51.40	-14.83
28	150(+1)	60(-1)	2.5(-1)	70(+1)	51.4019	43.79	7.60
29	150(+1)	100(+1)	3.0(+1)	30(-1)	44.2948	43.56	0.73
30	60(-1)	100(+1)	2.5(-1)	30(-1)	42.7919	87.26	-44.46

* ε =DeneySEL hata, y_0 gözlenen yanıt ve y_p tahmin edilen yanıt arasındaki fark

Cevap yüzey modeli regresyon parametrelerinin önemlilik derecesi varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. ANOVA ile cevap ile proses değişkenleri arasında ki ilişkiyi kurmak için oluşturulan verilerin grafiksel analizi yapılmıştır. Modelden elde edilen korelasyon katsayısı yani R^2 , deneysel veriler ve model verilerinin yakınlığı ve tatmin ediciliği hakkında yorum yapılmasını sağlar. Modelin istatistiksel önemi Fisher F-testi ile kontrol edilmiştir. Terimlerin önemlilik derecesi kareler toplamı, F değeri ve p değeri ile belirlenmektedir. Kareler toplamı değerinin yüksek olması değişkenin etki derecesinin önemli olduğunu göstermektedir. Kareler toplamı değerinin artması, o değişkenin önemini de arttırmaktadır. F değerinin büyük olması, o terimin çok anlamlı olduğunu, F değerine bağlı p değerinin küçük olması F değerinin önemli olup olmadığını gösterir. p değerinin 0,05'den küçük olması, karşılık

gelen model terimin önemli olduğunu, 0,1'den büyük olması ise karşılık gelen model terimin diğer terimlere göre daha az önemli olduğunu göstermektedir. p değeri 0,0001'den küçük olması terimin çok önemli olduğu ve modelin %95 olasılıkla önemli olduğu anlamına gelir (Kasap 2017). Design Expert 7.0.0 programı tarafından belirtilen modellerin kareler toplamı Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Ayrıca yine aynı program tarafından belirtilen bu modellerin istatistiksel özetleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Program tarafından belirtilen modellerin kareler toplamı, F ve p-değerleri

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	p Değeri	
Ortalama-Toplam	61763	1	61763	-	-	
Lineer-Ortalama	665.50	4	166.38	56.55	<0.0001	
2FI-Lineer	30.09	6	5.01	2.19	0.0894	
<u>Kuadratik-2FI</u>	<u>30.95</u>	<u>4</u>	<u>7.74</u>	<u>9.26</u>	<u>0.0006</u>	<u>Önerilen</u>
Küçük-Kuadratik	11.43	8	1.43	9.14	0.0043	
Toplam	62502.06	30	2083.40	-	-	

Çizelge 4.5. Program tarafından belirtilen modellerin istatistiksel özeti

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahmin Edilen R ²	
Lineer	1.72	0.9005	0.8845	0.8516	
2FI	1.51	0.9412	0.9102	0.8678	
<u>Kuadratik</u>	<u>0.91</u>	<u>0.9830</u>	<u>0.9672</u>	<u>0.9080</u>	<u>Önerilen</u>
Küçük	0.40	0.9985	0.9939	0.8134	

Sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.6'da gösterilen regresyon analizi ile değerlendirildi. Sonuçlara göre önerilen modelde $p(0,0001) < 0.05$ olduğu görülmektedir. Bu sonuç önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99.50 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.4'te ki sonuçlara göre X_1 (A.A besleme hızı), X_3 (geri döngü oranı), F değerlerinin diğer değerlere göre en yüksek olduğu ve p değerlerinin diğer değerlere göre en düşük olduğunda yanıt üzerinde en etkili parametreler olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6. MKT için regresyon analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	DF	F-Değeri	p-Değeri	
Model	726.53	14	62.14	<0.0001	Önemli
X ₁	339.91	1	407.00	<0.0001	
X ₂	53.67	1	64.26	<0.0001	
X ₃	191.78	1	229.63	<0.0001	
X ₄	80.15	1	95.96	<0.0001	
X ₁ X ₂	7.45	1	8.92	0.0092	
X ₁ X ₃	0.68	1	0.82	0.3802	
X ₁ X ₄	10.78	1	12.91	0.0027	
X ₂ X ₃	4.36	1	5.23	0.0372	
X ₂ X ₄	5.81	1	6.96	0.0186	
X ₃ X ₄	0.99	1	1.19	0.2931	
X ₁ ²	10.18	1	12.20	0.0033	
X ₂ ²	15.40	1	18.44	0.0006	
X ₃ ²	2.05	1	2.45	0.1384	
X ₄ ²	0.77	1	0.92	0.3528	

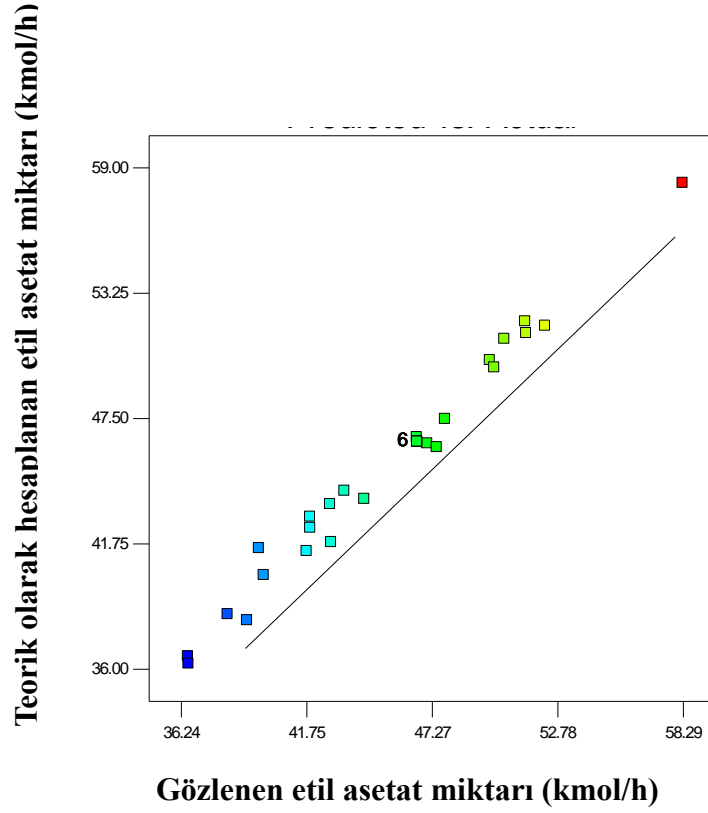
Çizelge 4.6'daki sonuçlara göre asetik asit besleme hızının (X₁), etanol besleme hızının (X₂), geri döngü oranının (X₃) ve sıcaklık (X₄) parametrelerinin etil asetat üretim hızı üzerinde en önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte bağımsız değişkenler arasındaki etkileşim katsayıları incelendiğinde X₁X₂, X₁X₄, X₂X₃, X₂X₄ önemli olduğu görülmüştür. Regresyon analizinden sonra üretilen etil asetat hızının asetik asit besleme hızı, etanol besleme hızı, geri döngü ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği gerçek ve kodlu değerleri için “Eş.4.3” ve “Eş.4.4” ile verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Etil Asetat Mik. (kmol/h)}(\text{Gerçek değerler}) = & +87.26168 + 0.14416[\text{A.A bes. hız.}] \\ & + 0.72795[\text{Etanol bes. hız.}] - 45.79012[\text{Geri döngü}] - 0.32483[\text{Sıcaklık}] + 7.58361\text{E-} \\ & 4[\text{A.A bes. hız.}][\text{Etanol bes. hız.}] - 0.018362[\text{A.A bes. hız.}][\text{Geri döngü}] + 9.12153\text{E-} \\ & 4[\text{A.A bes. hız.}][\text{Sıcaklık}] - 0.10445[\text{Etanol bes. hız.}][\text{Geri döngü}] + 1.50659\text{E-}3[\text{Etanol bes. hız.}][\text{Sıcaklık}] \\ & + 0.049783[\text{Geri döngü}][\text{Sıcaklık}] - 5.15866\text{E-}4[\text{A.A bes. hız.}]^2 - \\ & 3.21095\text{E-}3[\text{Etanol bes. hız.}]^2 + 7.49074[\text{Geri döngü}]^2 + 7.17179\text{E-}4[\text{Sıcaklık}]^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Etil Asetat Mik. (kmol/h)}(\text{Kodlu değerler}) = & +46.52 + 4.12[\text{X}_1] + 1.64[\text{X}_2] - \\ & 3.10[\text{X}_3] + 2.00[\text{X}_4] + 0.68[\text{X}_1][\text{X}_2] - 0.21[\text{X}_1][\text{X}_3] + 0.82[\text{X}_1][\text{X}_4] - \\ & 0.52[\text{X}_2][\text{X}_3] + 0.60[\text{X}_2][\text{X}_4] + 0.25[\text{X}_3][\text{X}_4] - 1.04[\text{X}_1]^2 - 1.28[\text{X}_2]^2 + 0.47[\text{X}_3]^2 + 0.29[\text{X}_4]^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Şekil 4.7'de model tarafından teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen

değerlerin ilişkisini göstermektedir. Dinamik benzetim ile verilerle modelden hesaplanan değerlerin genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir.

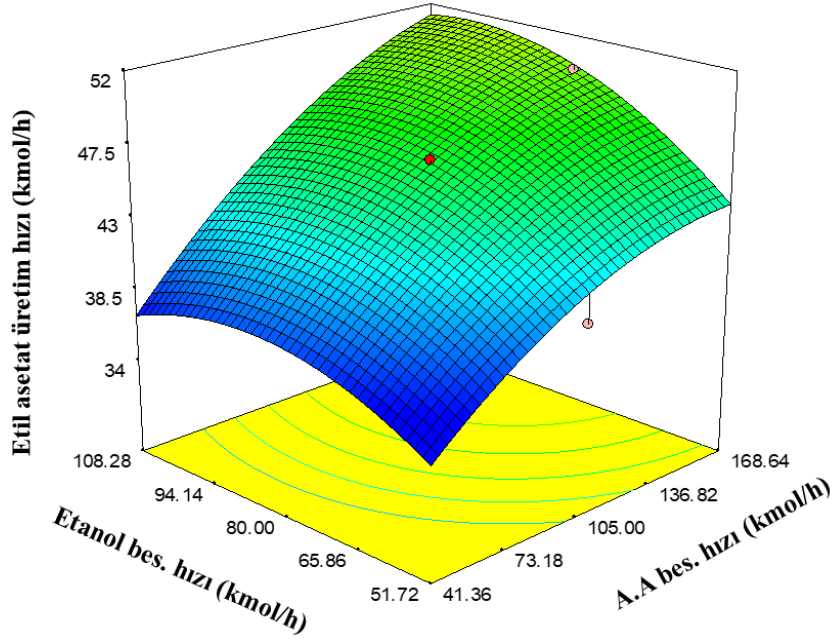


Şekil 4.7. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı.

Şekil 4.8, asetik asit ve etanol besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere asetik asit ve etanol besleme hızlarının belirli bir değere kadar etil asetat üretim hızını arttırdığı ve bu değerlerin üzerinde etil asetat üretim hızını azalttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan A.A besleme hızının etil asetat üretim hızı üzerinde etanol besleme hızına göre daha önemli değişikliğe neden olduğu anlaşılmıştır. Etanol besleme hızı 51.72 kmol/h' dan yaklaşık 108.28 kmol/h' a artarken etil asetat üretim hızı artmakta ve bu değer üzerinde etanol besleme hızında, etil asetat üretim hızı azaldığı görülmektedir.

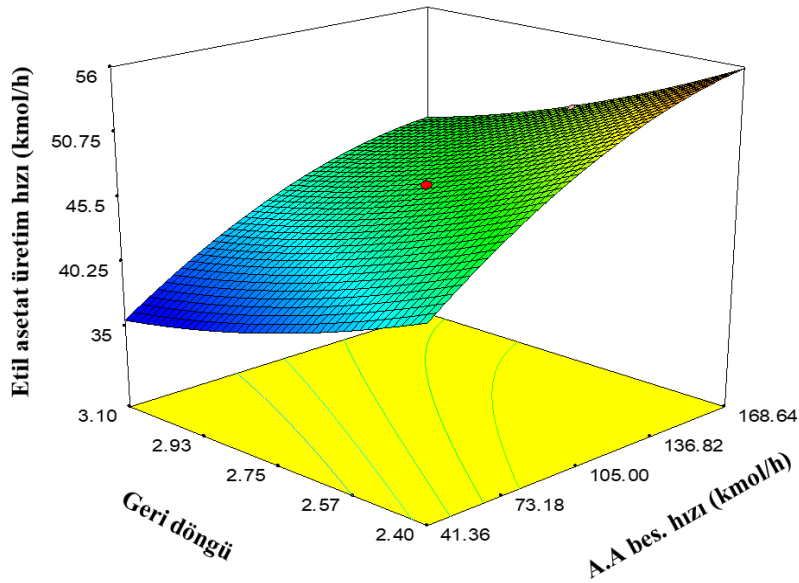
Şekil 4.8'de A.A besleme hızının 41.36 kmol/h' dan yaklaşık 168.64 kmol/h' a artmasıyla belirli bir değere kadar etil asetat üretim hızını arttırdığı ve bu değerlerin üzerinde etil asetat üretim hızını azalttığı görülmektedir. A.A besleme hızı, 41.36 kmol/h' dan yaklaşık 168.64 kmol/h' a artarken etil asetat üretim hızı artmakta ve bu değer üzerinde A.A besleme hızında, etil asetat üretim hızının azaldığı

görülmektedir.



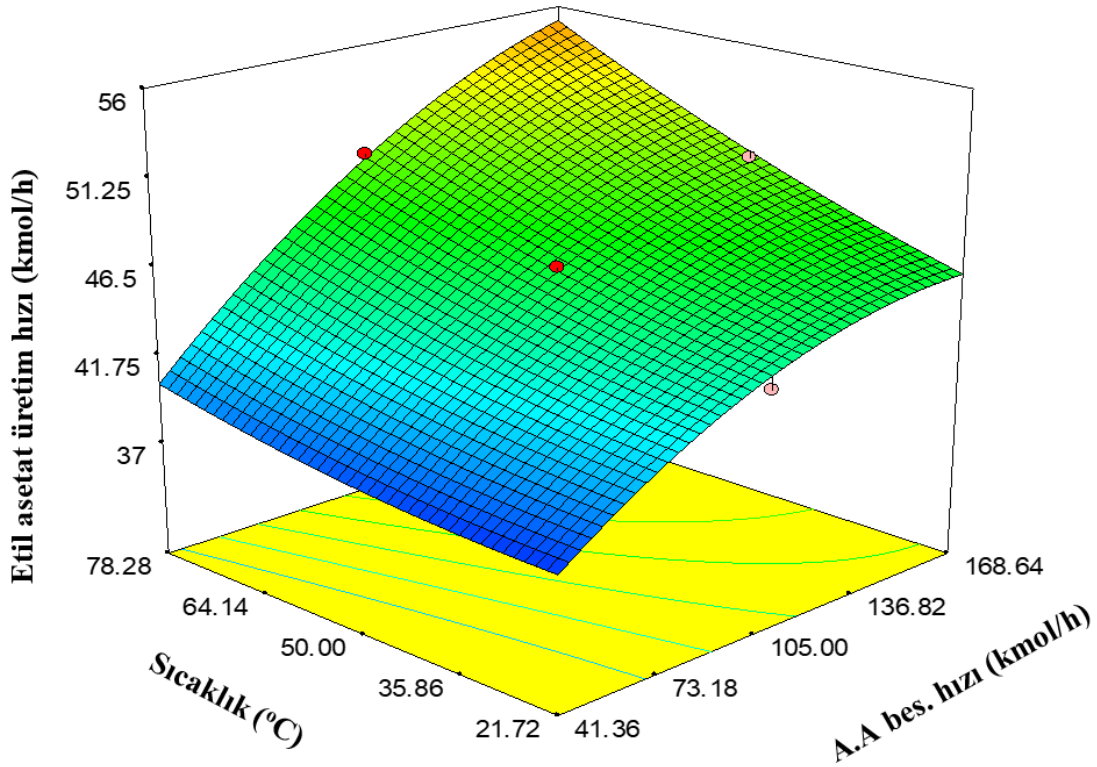
Şekil 4.8. Tasarlanan RD kolonunda A.A ve etanol besleme hızının etil asetat üretim hızına etkisi.

Şekil 4.9, A.A besleme hızının ve geri döngü miktarının etil asetat üretim hızına etkisini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere geri döngü miktarının 2.40'dan 3.10'a artarken etil asetat üretim hızının azaldığı ve bu değer üzerinde de üretim hızının arttığı görülmektedir. Geri döngü ile üretilen üründen belirli bir oranda alınarak kolona tekrar beslenmesi ürün üretim hızında azalmaya sebep olmuştur.



Şekil 4.9. Tasarlanan RD kolonunda A.A besleme hızı ve geri döngünün etil asetat üretim hızına etkisi.

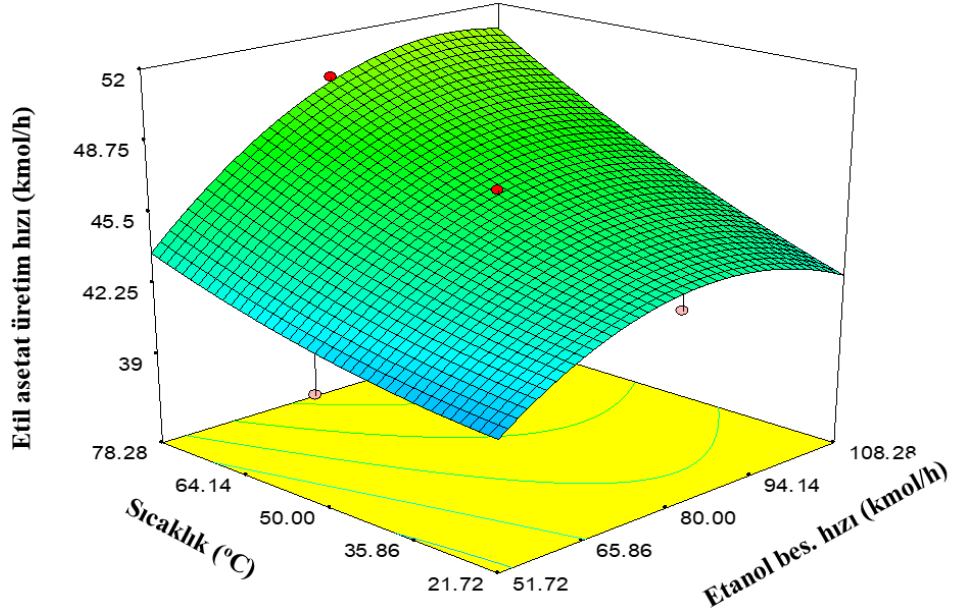
Şekil 4.10'da sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisini açıklamaktadır. Şekilden de görüleceği üzere sıcaklık 21.72'den 78.28°C'ye yükselirken etil asetat üretim hızını çok az miktarda arttırdığı gözlenmektedir ancak Çizelge 3.2'de etil asetat sistemi için verilen azeotropik değerler incelendiğinde 70°C'nin üzerinde azeotrop karışımların oluşabileceği göz önüne alınarak bu değer üzerinde sıcaklıklar ayırma işlemini olumsuz etkileyecektir. Dolayısıyla sıcaklığın maksimum 70°C'ye kadar arttırılabileceği anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Komesu ve ark., (2015) tarafından da gözlenmiştir. Asetik asit besleme hızının arttıkça etil asetat üretim hızının arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.10. Tasarlanan RD kolonunda A.A besleme hızı ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.

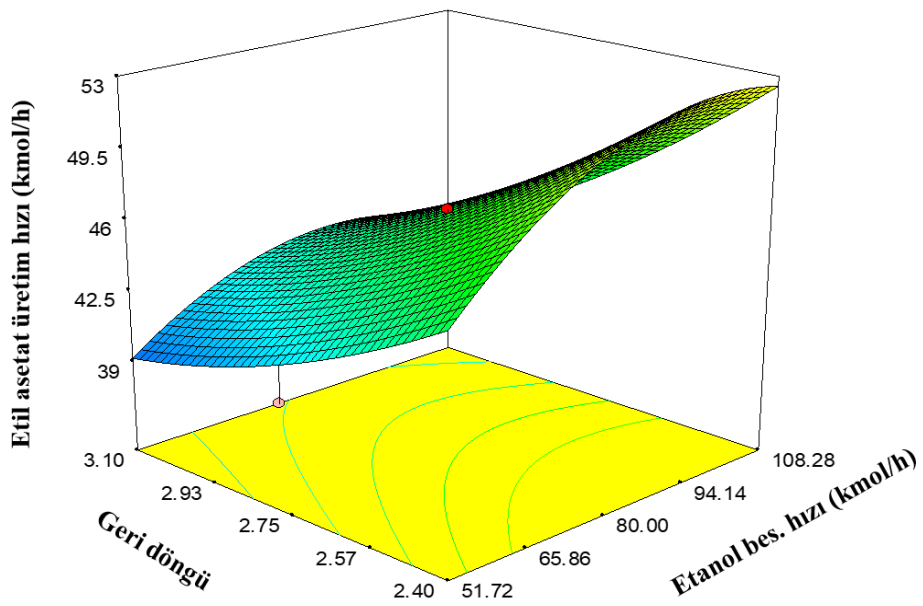
Etanol besleme hızı ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkileri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekilden etanol besleme hızının 90 kmol/h değerine kadar artmasıyla ürün üretim hızı artmakta ve bu değerinin üzerinde ürün üretim hızı azalmaya başladığı görülmektedir. Şekil incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla etil asetat üretim hızının

arttığı görülmektedir.



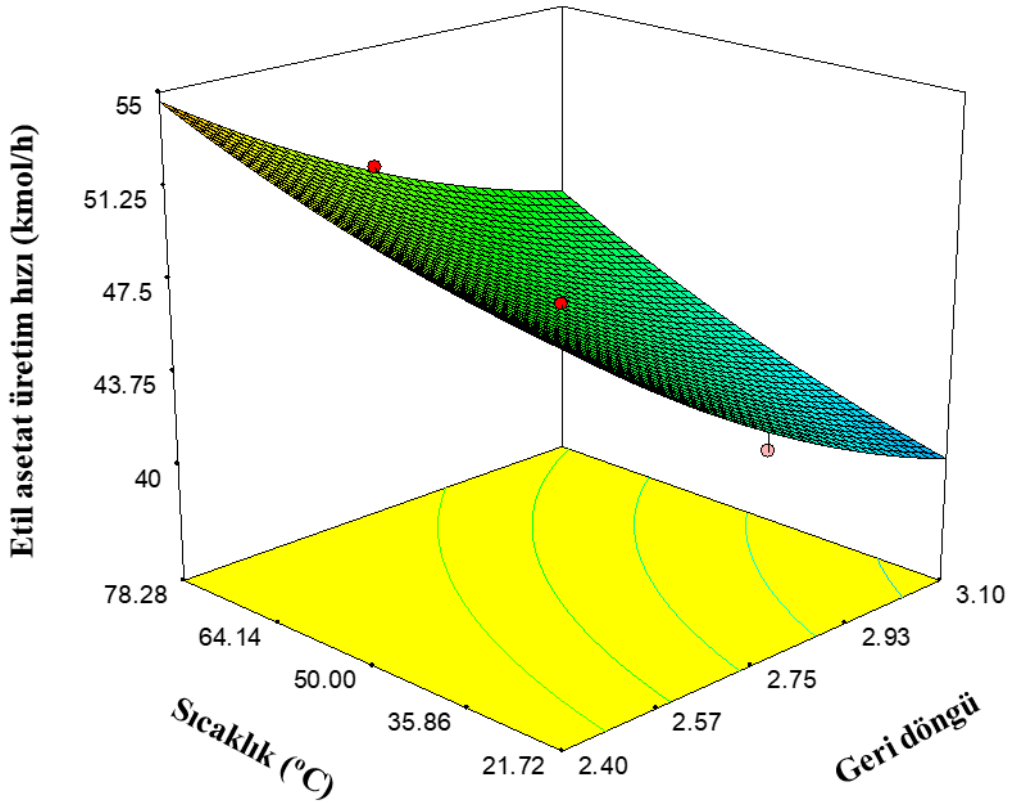
Şekil 4.11. Tasarlanan RD kolonunda etanol besleme hızı ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.

Etanol besleme hızı ve geri döngünün etil asetat üretim hızına etkileri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Geri döngü oranının artmasıyla etil asetat üretim hızı azalmaktadır. Şekilden etanol besleme hızının 90 kmol/h değerine kadar artmasıyla ürün üretim hızı artmakta ve bu değerinin üzerinde ürün üretim hızı azalmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 4.12. Tasarlanan RD kolonunda etanol besleme hızı ve geri döngünün etil asetat üretim hızına etkisi.

Geri döngü ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkileri Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla etil asetat üretim hızının arttığı görülmektedir. Geri döngü oranının artmasıyla da etil asetat üretim hızı azalmaktadır. Buna göre etil asetat üretim hızı üzerinde sıcaklığın pozitif ve geri döngünün negatif etkili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13. Tasarlanan RD kolonunda geri döngü ve sıcaklığın etil asetat üretim hızına etkisi.

4.2.3. Optimizasyon sonuçları

Optimizasyon prosedüründe proses maliyeti oldukça önemlidir bu sebeple maliyetin düşük, sonucun maksimum olduğu proses araştırılmalıdır. İstenilen düzeyde ve kalitede verimin alınabilmesi için, proses parametrelerinin (asetik asit besleme hızı, etanol besleme hızı, geri döngü miktarı, sıcaklık) optimum değerlerinin belirlenmesi gereklidir. Bu nedenle optimizasyon prosedüründe seçilen aralıklar ve yapılan deneyler

zaman ve maliyet açısından ekonomik olmalıdır. MKT için seçilen dört değişkenin etil asetat üretim hızı üzerinde çok önemli parametreler olduğu Çizelge 4.6'daki sonuçlara göre belirlenmiştir. Bu nedenle optimizasyon için A.A besleme hızı, 60-150 kmol/h aralığında seçilmiştir. Etanol besleme hızı etil asetat üretim prosesinde en etkili parametrelerden biridir. Bu sebeple aralıklar maksimum yanıtın alındığı noktayı belirleyebilecek şekilde 60-100 kmol/h olarak belirlenmiştir. Sıcaklık PB' den de belirlendiği üzere etil asetat üretim hızını etkileyen üçüncü en önemli parametredir. Sıcaklıktaki artışın etil asetat üretim hızını önemli ölçüde değiştirmedeğini bu nedenle PB' den elde edilen sonuçlar ve diğer literatür çalışmaları doğrultusunda sıcaklık aralığı 30-70°C olarak belirlenmiştir. Son olarak etil asetat üretim hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri geri döngü miktarıdır. PB' den elde edilen sonuçlar doğrultusunda geri döngü miktar aralığı 2.5-3 olarak belirlenmiştir.

Tasarımı yapılan RD kolonundaki etil asetat üretiminin optimum koşullarının belirlenmesi için Bölüm 3.3'te belirtildiği gibi sayısal optimizasyon kullanılmıştır. Materyal ve Yöntem kısmında belirtilen optimizasyon kriterleri Design Expert 7.0.0 programına işlenmiştir. Program tarafından önerilen optimizasyon çözümleri elde edilmiştir. Tasarımı yapılan RD kolonunda etil asetat üretimi için Design Expert 7.0.0 programının optimizasyon kriterleri Çizelge 4.7'de ve program tarafından önerilen optimizasyon çözümleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Bu optimizasyon çözümleri yanıt olarak istenilen en yüksek etil asetat üretim hızı değerlerine göre sıralanmıştır.

Çizelge 4.7. Çalışılan aralık için yazılım programının optimizasyon kriterleri

Parametreler	Değişim	Alt limit	Üst limit	Önem değeri
A.A besleme hızı	Çalışılan aralıkta	60	150	3
Etanol besleme hızı	Çalışılan aralıkta	60	100	3
Geri döngü miktarı	Çalışılan aralıkta	2.5	3	3
Sıcaklık	Çalışılan aralıkta	30	70	3
Etil asetat miktarı	Maksimum	36.5458	58.2772	3

Çizelge 4.8. Çalışılan aralıkta yazılım programının optimizasyon çözümleri

Sıra	A.A bes.hız	Etanol bes. hız.	Geri döngü	Sıcaklık	EtAc miktarı	İstenirlik
1	149.86	99.99	2.50	70	58.2787	1.000
2	150	99.36	2.50	70	58.2648	0.999
3	150	99.10	2.50	70	58.2521	0.999
4	149.27	100	2.50	70	58.2333	0.998
5	149.97	97.90	2.50	69.99	58.184	0.996
6	150	98.24	2.50	69.78	58.166	0.995
7	150	96.03	2.50	70	58.0695	0.990
8	149.99	91.34	2.50	70	57.673	0.972
9	149.37	100	2.50	66.39	57.5623	0.962
10	149.99	93.44	2.50	68.20	57.5498	0.962
11	150	89.62	2.50	70	57.4931	0.964
12	141.43	100	2.50	69.23	57.4058	0.960
13	139.25	100	2.50	70	57.299	0.955
14	143.74	89.34	2.50	69.49	56.8877	0.936
15	150	84.11	2.50	70	56.7864	0.931
16	150	100	2.59	70	56.7496	0.930
17	133.29	99.94	2.50	69.56	56.6828	0.927
18	149.33	100	2.50	59.47	56.3487	0.911
19	150	100	2.62	70	56.1874	0.904
20	149.99	77.23	2.50	70	55.6252	0.878
21	125.28	98.36	2.52	70	55.5025	0.872
22	150	99.49	2.71	70	54.885	0.844
23	150	82.36	2.50	50.57	53.665	0.788
24	150	92.76	2.85	70	52.6792	0.742
25	149.18	100	2.90	70	52.1728	0.719
26	149.99	91.07	2.50	30	51.8313	0.703
27	90.13	93.51	2.50	69.98	51.3363	0.681

5. SONUÇLAR

Reaktif distilasyon kimyasal reaksiyon ve ayırma işleminin tek bir birimde toplanması kimyasal dengeyi ürünler yönüne kaydırarak dönüşümü ve ürün saflığını arttırmaktadır. Aynı ekipmanda reaksiyon ve distilasyon işlemlerinin birlikte entegrasyonu, esterleşme ve eterleşme gibi özellikle denge sınırlamalı reaksiyonlarda önemli ekonomik avantajlar sağlamaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verileri özet olarak aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Tez kapsamında asetik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonu sonucunda etil asetat üretimi için CHEMCAD 6.5.7 programında bir RD kolon tasarımı yapılmıştır.
2. Kolonda yapılan ön denemeler ile farklı işletme parametrelerinin ve çalışma koşullarının etkileri incelenmiştir. RD kolonuyla etil asetat üretim prosesinde, A.A besleme hızı, etanol besleme hızı, A.A besleme rafı, etanol besleme rafı, geri döngü miktarı ve sıcaklık işletme parametreleri olarak tespit edilmiştir.
3. Tasarlanan RD kolonunda etil asetat üretim hızını etkileyen en önemli parametreler PB deney tasarımı ile (etki sırasına göre) A.A besleme hızı, etanol besleme hızı, geri döngü miktarı ve sıcaklık olarak belirlenmiştir. PB sonuçlarına göre, A.A besleme hızı, etanol besleme hızı ve sıcaklığın katsayılarının pozitif olduğu yani kolondaki gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürün (etil asetat) miktarını olumlu etkilediği ayrıca geri döngü miktarı katsayısının negatif olduğu yani ürün (etil asetat) miktarını olumsuz etkilediği görülmüştür.
4. Optimizasyon için tasarlanan RD kolonu işletme aralıkları Design Expert 7.0.0 programı tarafından önerilen simülasyon deneyleri CHEMCAD 6.5.7 programında sırasıyla gerçekleştirilmiştir.
5. Simülasyon sonuçları ile üretilen etil asetat miktarları Design Expert 7.0.0 programı işlenerek ikinci dereceden model denklemini elde edilmiştir. Design Expert 7.0.0 programı tarafından en yüksek etil asetat üretim hızı elde etmek için asetik asit besleme hızı 149.86 kmol/h, etanol besleme hızı 99.99 kmol/h, geri döngü oranı 2.50 ve besleme sıcaklığı 70°C optimum değerler olarak

önerilmiştir. Bu optimum değerler kullanılarak etil asetat üretim hızı 58.2787 kmol/h olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aldemir, A., Hapoğlu, H., Alpbaz, M. 2015. Optimization of generalized predictive control (GPC) tuning parameters by response surface methodology (RSM). *International Journal of Control and Automation*, **8** (2): 393–408.
- Aqar, D. Y., Rahmanian, N., Mujtaba, I. M., 2017. Feasibility of integrated batch reactive distillation columns for the optimal synthesis of ethyl benzoate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **122**: 10–20.
- Aydemir-Koksoy, A., Abramowitz, J., Allen, J. C. 2001. Ouabain-induced signaling and vascular smooth muscle cell proliferation. *Journal of Biological Chemistry*, **276** (49): 46605–46611.
- Aygün, A., 2012. *Tekstil Endüstrisi Reaktif Ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi İle Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu*, (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bahar, A., Özgen, C., 2009. Experimental and modeling studies for a reactive batch distillation column. *IFAC Proceedings Volumes*, **42** (11): 845–850.
- Bamford, D. R., Forrester, P. L. 2003. Managing planned and emergent change within an operations management environment. *International Journal of Operations & Production Management*, **23** (5): 546–564.
- Baş C., 2010. *Cevap Yüzeyi Tasarımları ve Sinir Ağları Yaklaşımı*, (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bejan, A., Tsatsaronis, G., Moran, M., 1995. *Thermal Design And Optimization*, Wiley – Interscience Publication, New York
- Chua, W. J., Rangaiah, G. P., Hidajat, K., 2017. Design and optimization of isopropanol process based on two alternatives for reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **118**: 108–116.
- Contreras-Zarazúa, G., Vázquez-Castillo, J. A., Ramírez-Márquez, C., Segovia-Hernández, J. G., Alcántara-Ávila, J. R., 2017. Multi-objective optimization involving cost and control properties in reactive distillation processes to produce diphenyl carbonate. *Computers & Chemical Engineering*, **105**: 185–196.
- Çömlekçi, N., 2003. *Deney Tasarımı İlke ve Teknikleri*. Alfa yayınları, İstanbul.
- Demirel, B., 2013. *Reaktif Distilasyon Kolonların İki ve Üç Nokta Sıcaklık Kontrollerinin Karşılaştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Domingues, L., Pinheiro, C. I. C., Oliveira, N. M. C., 2017. Economic comparison of a reactive distillation-based process with the conventional process for the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE). *Computers & Chemical Engineering*, **100**: 9–26.
- Eren, İ., 2004. *Patateslerin Osmotik Dehidrasyonunun Response Surface Metodu Kullanılarak Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Feyzi, V., Beheshti, M., 2017. Exergy analysis and optimization of reactive distillation column in acetic acid production process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **120**: 161–172.
- Geankoplis, C., 2011. *Taşınma Süreçleri ve Ayırma Süreci İlkeleri (Temel İşlemleri İçerir)* - (Sinan Yapıcı, Ed.) (1.Baskı). İzmir. Güven Bilimsel Kitabevi.

- Harvianto, G. R., Ahmad, F., Lee, M., 2017. A hybrid reactive distillation process with high selectivity pervaporation for butyl acetate production via transesterification. *Journal of Membrane Science*, **543**: 49–57.
- Harvianto, G. R., Ahmad, F., Lee, M., 2017. A thermally coupled reactive distillation and pervaporation hybrid process for n-butyl acetate production with enhanced energy efficiency. *Chemical Engineering Research and Design*, **124**: 98–113.
- Huang, W., Li, H., Wang, R., Li, X., Gao, X., 2017. Application of the aldolization reaction in separating the mixture of ethylene glycol and 1,2-butanediol: Kinetics and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **120**: 173–183.
- Huang, Z., Lin, Y., Wang, X., Ye, C., Li, L., 2017. Optimization and control of a reactive distillation process for the synthesis of dimethyl carbonate. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25** (8): 1079–1090.
- Jana, A. K., 2010. Heat integrated distillation operation. *Applied Energy*, **87** (5): 1477–1494.
- Kaewwisetkul, P., Simasatitkul, L., Arpornwichanop, A., 2017. Design and optimization of dimethyl ether production from crude glycerol in a reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **117**: 80–88.
- Kasap, T., 2017. *Kağıt Endüstrisi Atıksularının Peroksit İlaveli Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımında Cevap Yüzey Yöntemi Kullanılarak Proses Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Klein, H. K., Myers, M. D. 1999. A set of principles for conducting and evaluating interpretive field studies in information systems. *MIS Quarterly*, **23** (1): 67.
- Komesu, A., Martinez, P. F. M., Lunelli, B. H., Filho, R. M., Maciel, M. R. W., 2015. Lactic acid purification by reactive distillation system using design of experiments. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **95**: 26–30.
- Leyva, F., Orjuela, A., Kolah, A., Lira, C., Miller, D., Rodríguez, G., 2015. Isoamyl propionate production by reactive distillation. *Separation and Purification Technology*, **146**: 199–212.
- Lone, S. R., Ahmad, S. A., 2012. Modeling and simulation of ethyl acetate reactive distillation column using aspen plus. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **3** (8): 1-5.
- Marcelo F. A., 2005, Marcelo C., Modeling and simulation of reactive distillation columns using computer algebra, *Computers and Chemical Engineering*, **29**: 1875- 1884.
- Mäkelä, M., 2017. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, **151**: 630–640.
- Mccabe, W., Smith, J., Peter H., 2005. *Unit Operations of Chemical Engineering - (Fourth Edition)*. McGraw-Hill Education.
- Mead, R., Pike, D. J. 1975. A review of response surface methodology from a biometric viewpoint. *Biometrics*, **31** (4): 803–51.
- Medina-Herrera, N., Tututi-Avila, S., Jiménez-Gutiérrez, A., Segovia-Hernández, J. G., 2017. Optimal design of a multi-product reactive distillation system for silanes production. *Computers & Chemical Engineering*, **105**: 132–141.

- Montgomery, D.C., 2002. *“Design and Analysis of Experiment”*, John Wiley&Sons Inc, New York.
- Montgomery, D.C., 2009. *Statistical Quality Control: A Modern Introduction. John Wiley and Sons, (6 Edition)*,USA.
- Norkobilov, A., Gorri, D., Ortiz, I., 2017. Comparative study of conventional, reactive-distillation and pervaporation integrated hybrid process for ethyl tert-butyl ether production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **122**: 434–446.
- Olujić, Ž., Jödecke, M., Shilkin, A., Schuch, G., Kaibel, B., 2009. Equipment improvement trends in distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **48** (6): 1089–1104.
- Özdamar, Kazım., 2004. *İstatistiksel Paket Programlar ile Veri Analizi 1. (5.Baskı)*, Kaan Kitabevi, 528-536.
- Özkurt, Ö., 1999. *Deney Tasarımları ve İstatistiksel Veri Analizi*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pérez-Cisneros, E. S., Mena-Espino, X., Rodríguez-López, V., Sales-Cruz, M., Viveros-García, T., Lobo-Oehmichen, R., 2016. An integrated reactive distillation process for biodiesel production. *Computers & Chemical Engineering*, **91**: 233–246.
- Petchsoongsakul, N., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Aiouache, F., Assabumrungrat, S., 2017. Process design of biodiesel production: Hybridization of ester-and transesterification in a single reactive distillation. *Energy Conversion and Management*, **153**: 493–503.
- Sabuncu, M.E., 2014. *Süt Ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımında RSM Kullanılarak Proses Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sağbaş, A., Yılmaz, B. Altınışık, F., 2006. “RSM Tekniği Uygulanarak Derlin Malzemesinin Optimum Aşınma Değerinin Tahmin Edilmesi”, *TİMAK-Tasarım Kongresi-Balıkesir*
- Santaella, M. A., Jiménez, L. E., Orjuela, A., Segovia-Hernández, J. G., 2017. Design of thermally coupled reactive distillation schemes for triethyl citrate production using economic and controllability criteria. *Chemical Engineering Journal*, **328**: 368–381.
- Seader J.D. Ernest J. H., 2010, *Separation Process Principles*, 2nd Edition, Wiley India Pvt.Limited.
- Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S., Bonilla Petriciolet, A., 2015. Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **97**: 134–143.
- Simasatitkul, L., Arpornwichanop, A., 2017. Economic evaluation of biodiesel production from palm fatty acid distillate using a reactive distillation. *Energy Procedia*, **105**: 237–243.
- Stablein, D. M., Carter, W. H., Wampler, G. L. (1983). Confidence regions for constrained optima in response-surface experiments. *Biometrics*, **39** (3): 759–63.
- Stichmair J.G., Frey T., 1999, Reactive distillation processes, *Chemical and Engineering Technology*, **22**: 95-103.
- Taylor, R., Krishna, R., 2000. Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, **55** (22): 5183–5229.

- Tgarguifa, A., Abderafi, S., Bounahmidi, T., 2017. Energetic optimization of moroccan distillery using simulation and response surface methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **75**: 415–425.
- Şanyılmaz, M., 2006. *Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemi ile Bir Uygulama*. (Yüksek Lisans Tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya
- Şenel, A., 2003. *Buhar Püskürtmeli Gaz Türbinli Kojenerasyon Sistemlerinin Termoekonomik Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Turan, D. ve Altundoğan, S., 2011. “*Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı*”, Madencilik, Elazığ, **50** (3): 11-23.
- Uzunoğulları, P., 2010. *Patates Atığında Aureobasidium pullulan ile Pullulan Üretimi ve Cevap Yüzey Yöntemi ile Proses Koşullarının Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Ürküt, Z., 2007. *Kalsiyum Aljinatta İmmobilize Edilmiş Aureobasidium Pullulans P56 Hücreleri İle Pullulan Üretiminin Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Vera Candiotti, L., De Zan, M. M., Cámara, M. S., Goicoechea, H. C., 2014. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, **124**: 123–138.
- Vining, G. G., Myers, R. H. 1990. Combining taguchi and response surface philosophies: A dual response approach. *Journal of Quality Technology*, **22** (1): 38–45.
- Wierschem, M., Schlimper, S., Heils, R., Smirnova, I., Kiss, A. A., Skiborowski, M., Lutze, P., 2017. Pilot-scale validation of enzymatic reactive distillation for butyl butyrate production. *Chemical Engineering Journal*, **312**: 106–117.
- Xia, H., Dai, X., Ye, Q., Feng, S., Li, R., Suo, X., 2017. Design and control of entrainer-assisted reactive distillation for N-propyl propionate production. *Computers & Chemical Engineering*, **106**: 559–571.
- Yuan, Y., Zhang, L., Chen, H., Wang, S., Huang, K., Shao, H., 2017. Interpreting the dynamic effect of internal heat integration on reactive distillation columns. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25** (1): 89–102.
- Yusri, I. M., Abdul Majeed, A. P. P., Mamat, R., Ghazali, M. F., Awad, O. I., Azmi, W. H., Azmi, W. H., 1997. *Renewable & sustainable energy reviews. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **90**: 665-686.
- Zhang, L., Chen, H., Yuan, Y., Yu, J., Wang, S., Huang, K., 2015. Synthesis and design of reactive distillation columns with two reactive sections. *Chemical Engineering Research and Design*, **100**: 311–322.
- Zhang, Q., Guo, T., Yu, C., Li, Y., 2017. Design and control of different pressure thermally coupled reactive distillation for amyl acetate synthesis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **121**: 170–179.

ÖZ GEÇMİŞ

1994'de Ağrı/Doğubayazıt'da doğdu. 2012 yılında LYS ile Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'den mezun oldu. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 20 / 05 / 2019

Tez Başlığı / Konusu: DİNAMİK BENZETİMİ YAPILAN BİR REAKTİF DİSTİLASYON KOLONUNUN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMUM İŞLETME KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 66 sayfalık kısmına ilişkin, 20 / 05 / 2019 tarihinde şahsım/tez danışmamın tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 5 (beş) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

20.05.2019



Adı Soyadı: Dilan ERSİNGÜN

Öğrenci No: 169101050

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimya Mühendisliği

Statüsü: Y. Lisans


Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Dr.Öğr.Üyesi Adnan ALDEMİR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. Suat ŞENSOY
(Unvan, Ad Soyad, İmza)
Enstitü Müdürü