

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İBE FERMANTASYONUNDAN BUTANOL VE İZOPROPANOL
SAFLAŞTIRMA PROSESİNİN TASARIMI VE KONTROLÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap DEMİRDELEN

506171035

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç Dr. Devrim Barış KAYMAK

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506171035 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi, "Serap DEMİRDELEN", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**İBE FERMANTASYONUNDAN BUTANOL VE İZOPROPANOL SAFLAŞTIRMA PROSESİNİN TASARIMI VE KONTROLÜ**" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2019

Savunma Tarihi : 13 Haziran 2019





Sevgili aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca, bilgi ve deneyimleriyle en büyük yol göstericim olan, yardımsever tavrıyla manevi desteğini her zaman hissettiren, bu süreç boyunca karşılaştığım tüm sorunlara büyük bir sabırla çözüm arayan, özverili tavrıyla bana örnek olan ve hayata karşı farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun süreç boyunca desteğini her daim hissettiğim, sabırla ve sevgiyle bütün sıkıntılara ortak olan ve takıldığım her engelde beni motive ederek yola devam etmemi sağlayan Bartu YEŞİLBAG'a, motive edici tavrıyla ve yardımlarıyla Asilcan ÖZKAYNAK'a, en sıkıntılı anlarımla hep yanımda olan Semra ASLANBEY'e ve desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu çalışma süreci boyunca da sonsuz sevgi ve desteğiyle yanımda olan annem Ayşe DEMİRDELEN, babam Alahattin DEMİRDELEN, ablalarım Sevda DEMİRDELEN ve Sevgi DEMİRDELEN başta olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2019

Serap DEMİRDELEN
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1 Biyoyakıtlar: Biyobütanol.....	3
2.2 Biyobütanol Saflaştırma Prosesleri	5
2.2.1 ABE saflaştırma prosesleri.....	6
2.2.2 IBE saflaştırma prosesleri	9
2.3 ABE/IBE Saflaştırma Proseslerinin Kontrolü.....	10
3. TASARIM VE KONTROL TEMELLERİ.....	17
3.1 Çalışılan Proses	17
3.2 Boyutlandırma ve Ekonomik Analiz.....	27
3.3 Kontrol Yapıları	28
3.4 Kontrol Edicilerin Ayarlanması	36
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Tasarım Sonuçları	39
4.2 Kontrol Sonuçları	41
4.2.1 CS1'in dinamik davranışları	42
4.2.2 CS2'nin dinamik davranışları	47
4.2.3 CS1 ve CS2 kontrol yapılarının karşılaştırılması.....	52
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

KISALTMALAR

ABE	: Aseton, bütanol, etanol
ATV	: Otomatik ayar yöntemi
BB	: Besleme bileşimi
BUTOH	: Bütanol
CC	: Bileşen kontrolü
CS1	: Birinci kontrol yapısı
CS2	: İkinci kontrol yapısı
D	: Çap [m]
DECIN	: Dekanter ana besleme akımı
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DWC	: Duvarla bölünmüş kolon
H	: Yükseklik [m]
HEX	: Isı değiştirici
IBE	: İzopropanol, bütanol, etanol
IPA	: İzopropanol
L	: Uzunluk [m]
P	: Oransal
PI	: Oransal-İntegral
M&S	: Marshall & Swift Ekipman İndeksi
PSD	: Basınç değiştirmeli distilasyon
TAC	: Toplam yıllık maliyet [\$/yıl]
TC	: Sıcaklık kontrolü
U	: Isı transfer katsayısı [kW/m ² .K]
ÜD	: Üretim debisi [kg/h]
W	: Su



SEMBOLLER

C_{shell}	: Kolonun kabuk kısmının maliyeti
C_{trays}	: Kolonun raf kısmının maliyeti
C_{HEX}	: Isı değiştirici maliyeti
F_m	: Malzeme faktörü
$F_{p,col}$: Kolon basınç faktörü
F_t	: Kolon raf tipi faktörü
F_d	: Isı değiştirici model faktörü
$F_{p,hex}$: Isı değiştirici
β	: Yatırım maliyetini geri kazanma süresi
K_c	: Kazanç
τ_1	: İntegral zaman sabiti
K_U	: Nihai kazanç
P_U	: Nihai periyot
N_T	: Toplam raf sayısı
$Q_{cond.}$: Yoğuşturucu ısı yükü
$Q_{reb.}$: Kaynatıcı ısı yükü
$C_{col.}$: Kolon maliyeti
$C_{cond.}$: Yoğuşturucu maliyeti
$C_{reb.}$: Kaynatıcı maliyeti
x_{BUTOH}	: Bütanol saflığı
x_{IPA}	: İzopropanol saflığı
t_{BUTOH}	: Bütanol saflığının yatışkın hale gelme süresi
t_{IPA}	: İzopropanol saflığının yatışkın hale gelme süresi
T_D	: Kolon tepe sıcaklığı
T_B	: Kolon taban sıcaklığı



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: Çalışmada kullanılan ana besleme akımı.	17
Çizelge 3.2: Çalışılan sistemin UNIQUAC parametreleri*.....	20
Çizelge 3.3: İzopropanol, su ve DMSO sisteminin NRTL parametreleri*.....	20
Çizelge 3.4: Sistemdeki saf bileşenlerin ve azeotropik karışımların kaynama noktaları.	21
Çizelge 3.5: C-1 kolonuna ait tasarım parametreleri.	21
Çizelge 3.6: C-2 kolonuna ait tasarım parametreleri.	22
Çizelge 3.7: C-3 ve C-4 kolonlarına ait tasarım parametreleri.	24
Çizelge 3.8: C-3 ve C-4 kolonlarına ait tasarım parametreleri.	25
Çizelge 3.9: Boyutlandırma ve ekonomik analizde kullanılan sabitler.	28



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: IBE saflaştırma prosesi.....	10
Şekil 2.2: IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen kontrol yapısı.....	11
Şekil 2.3: IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen birinci kontrol yapısı	12
Şekil 2.4: IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen ikinci kontrol yapısı	12
Şekil 2.5: Etanol-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen birinci kontrol yapısı	13
Şekil 2.6: Etanol-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen ikinci kontrol yapısı.	14
Şekil 2.7: Dekanter-kolon sistemine ait geliştirilen kontrol yapısı.....	15
Şekil 2.8: ABE saflaştırma prosesi ve proses için oluşturulan kontrol yapısı.....	16
Şekil 3.1: İzopropanol/su ikili karışımının 1 atm'de T-xy grafiği.....	18
Şekil 3.2: Bütanol/su ikili karışımının 1 atm'de T-xy grafiği.	19
Şekil 3.3: BUTOH-W azeotropunu ayırma işlemi için tasarlanan hibrid ayırma sistemi.	22
Şekil 3.4: IBE saflaştırma prosesine ait genel proses akım şeması.	26
Şekil 3.5: CS1 kontrol yapısı.....	30
Şekil 3.6: CS2 kontrol yapısı.....	31
Şekil 3.7: (a) C-1 kolonu sıcaklık profili, (b) C-2 kolonu sıcaklık profili.....	33
Şekil 3.8: (a) C-3 kolonu sıcaklık profili, (b) C-4 kolonu sıcaklık profili.....	34
Şekil 3.9: (a) C-5 kolonu sıcaklık profili, (b) C-6 kolonu sıcaklık profili.....	36
Şekil 3.10: Karakteristik ATV ayar testi sonuç grafiği.	37
Şekil 4.1: CS1'de TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	43
Şekil 4.2: CS1'de TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime cevabı.....	44
Şekil 4.3: CS1'de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.....	45
Şekil 4.4: CS1'de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime cevabı.....	46

Şekil 4.5: CS1’de TC _{H1} ve TC _{H2} kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.	46
Şekil 4.6: CS1’de TC _{H1} ve TC _{H2} kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.	47
Şekil 4.7: CS2’de TC3 ve TC5 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.	48
Şekil 4.8: CS2’de TC3 ve TC5 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.	49
Şekil 4.9: CS2’de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.	50
Şekil 4.10: CS2’de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.	50
Şekil 4.11: CS2’de TC _{H1} ve TC _{H2} kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.	51
Şekil 4.12: CS2’de TC _{H1} ve TC _{H2} kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.	52

IBE FERMANTASYONUNDAN BUTANOL VE İZOPROPANOL SAFLAŞTIRMA PROSESİNİN TASARIMI VE KONTROLÜ

ÖZET

Günümüzde artan enerji ihtiyacına, azalan enerji kaynaklarına ve çevresel kaygılara bağlı olarak alternatif temiz ve yenilenebilir yakıt arayışları başlamıştır. Biyokütle temelli biyobütanol, sahip olduğu üstün yakıt özellikleri sebebiyle iyi bir alternatif yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyobütanol, aseton-bütanol-etanol (ABE) ve izopropanol-bütanol-etanol (IBE) fermantasyonları ile elde edilebilmesine karşın, izopropanolün asetona göre daha avantajlı bir yan ürün olması sebebiyle IBE fermantasyonu ile biyobütanol eldesine olan ilgi artmıştır. Fermantasyon yoluyla elde edilen ABE/IBE ürünlerinin saflaştırılması, ürün akımının yüksek oranda su içermesi ve ürünlerin su ile çeşitli azeotrop karışımlar oluşturması sebebiyle oldukça zorlayıcı bir ayırma prosesidir. Buna ek olarak IBE ürünlerin ABE ürünlerinden sayıca daha fazla azeotrop karışım içermesi, IBE ürünlerinin saflaştırılmasını daha karmaşık hale getirmektedir. Azeotropik karışımlar gibi karmaşık sistemlerin etkili bir şekilde ayrılmasında, distilasyon yaygın olarak kullanılan ve endüstriyel uygulamalarla da kendini kanıtlamış bir ayırma yöntemidir. Bu çalışmanın amacı, özelleşmiş ve hibrid distilasyon uygulamaları ile IBE fermantasyonu ürünlerinden bütanolün ve izopropanolün saflaştırılmasını sağlamaktır. Bu amaçla simülatör olarak Aspen Plus kullanılarak bir saflaştırma prosesi tasarımı yapılmıştır. Sonuç olarak tasarlanan IBE saflaştırma prosesi ile %99,5 saflıkta bütanol ve izopropanol elde edilmiştir. Ardından, yatışkın hal tasarımının dinamik kontrolünü sağlamak amacıyla farklı kontrol yapıları oluşturulmuştur. Birinci kontrol yapısında, ana ürün saflıkları dolaylı olarak sıcaklık kontrol edicilerle kontrol edilmektedir. İkinci kontrol yapısında ise ana ürün saflıkları doğrudan bileşen kontrol edicilerle kontrol edilmektedir. Oluşturulan kontrol yapılarını test etmek amacıyla sisteme üretim debisinde $\pm\%20$ ve besleme bileşiminde $\pm\%3$ oranında bozan etkenler verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, her iki kontrol yapısının da prosesin genelini etkili bir şekilde kontrol edebildiği görülmüştür. Ancak birinci kontrol yapısında ürün saflıklarında çok küçük miktardaki sapmalar görülürken, ikinci kontrol yapısında ürün saflıklarında herhangi bir sapma yaşanmamıştır. Ancak ürün saflıklarının tekrar yatışkın hal değerine ulaşması, birinci kontrol yapısına kıyasla ikinci kontrol yapısında daha fazla zaman almaktadır.



DESIGN AND CONTROL OF BUTANOL-ISOPROPANOL PURIFICATION PROCESS FROM IBE FERMENTATION

SUMMARY

Nowadays, the search for novel and clean energy sources has started due to the gradually decreasing fossil fuel resources, increasing energy demand and environmental concerns. Recently, studies on biomass based fuels such as biodiesel, bioethanol and biobutanol shows that biofuels have a potential to be an alternative to fossil fuel sources. Biobutanol is a clean and renewable energy source due to its advantages as a biofuel and its superior fuel potential (Dürre, 2007). It has been known that biobutanol can be obtained as a product of acetone-butanol-ethanol (ABE) and isopropanol-butanol-ethanol (IBE) fermentations (Jones and Woods, 1986). Since isopropanol is a by-product with superior properties compared to acetone, the interest in biobutanol production with IBE fermentation has increased.

Separation processes of ABE/IBE products have some challenges due to the great amount of water existing in the fermentation broth since alcohol products form azeotropic mixtures with water. The azeotropes existing in ABE fermentation broth are; butanol/water heterogeneous binary azeotrope and ethanol/water homogeneous binary azeotrope. In addition to these azeotropic mixtures, there is also isopropanol/water homogeneous binary azeotrope in IBE fermentation products. It is known that the azeotropes cannot be separated by conventional distillation. For this reason, enhanced separation methods such as extractive distillation, pressure-swing distillation, and hybrid separation systems consisting of decanter and distillation columns are used for the separation of azeotropic mixtures. In literature, there are many studies on the separation processes of the products from ABE fermentation. However, the studies on the separation processes of the products from IBE fermentation are limited.

The aim of this study is to design and control of butanol-isopropanol purification process from IBE fermentation by using complex and hybrid distillation separation methods. In order to conduct steady-state design and control simulations, Aspen Plus and Aspen Dynamics are used. The first part of the study includes steady-state design of the purification process. This purification process consists of six distillation columns, one decanter and two heat exchangers. The whole process can be divided into three main parts. First part includes removal of the excess water in the feed stream and separation of the azeotropes into two group. These two group of azeotropes are butanol/water heterogeneous binary azeotrope and isopropanol/water homogeneous binary azeotrope. In the second part, separation and purification of butanol from butanol/water heterogeneous binary azeotrope are carried out. In order to purify butanol, a hybrid system that consists of decanter and distillation columns is used. First, decanter is used in order to break this heterogeneous liquid-liquid azeotrope. Second, distillation columns are used in order to purify butanol from organic phase and water from aqueous phase. In the third part, separation and purification of isopropanol from isopropanol/water homogeneous binary azeotrope are carried out. In

order to purify isopropanol, extractive distillation method is applied by using dimethyl sulfoxide as a solvent. First, isopropanol is obtained from the top of the extractive distillation column while water/solvent mixture is obtained from bottom of the column. Second, water/solvent mixture is separated in the solvent recovery column and entrainer is recycled to the extractive distillation column by mixing a solvent make-up stream. As a conclusion, butanol and isopropanol are obtained with 99.5% purity.

Total annual cost (TAC) is calculated for each process equipment. Results of economic analysis show that, the second column in the process which provides the separation of the azeotropes into two group as butanol/water and isopropanol/water has the highest capital cost. Also this separation is the most energy intensive step in the whole purification process. The first column in the process has the second place after the second column by means of both capital and energy costs. That shows removal of the excess water from the feed stream is an energy intensive process.

The second part of the study includes dynamic control of the purification process. With this aim, two control structures are formed as CS1 and CS2. In control structure CS1, butanol and isopropanol purities are inferentially controlled by temperature controllers (TC). In control structure CS2, butanol and isopropanol purities are directly controlled by composition controllers (CC). The way of the controlling purities of the main products is the only difference between CS1 and CS2. Except this, rest of the control structures are conducted by the same control strategy. Main feed stream flowrate is flow controlled and used as production rate handle in both control structures. Reflux drum and base levels of distillation columns are controlled by manipulating distillate and bottom flowrates, respectively; except that base level of solvent recovery column is controlled by manipulating make-up flowrate. First and second liquid levels of decanter are controlled by manipulating organic phase and aqueous phase flowrates, respectively. Condenser heat duties are manipulated to control pressure of the distillation columns. Appointed tray temperature of distillation columns are controlled by manipulating reboiler heat duty. Slop analysis is conducted in order to select the tray locations for temperature control loops. The trays with the greatest slop in the steady-state temperature profiles of the columns are selected.

PI controllers with 1 min and 3 min time lag are used for temperature and composition control, respectively. In order to obtain optimum controller parameters of PI controllers that are used in temperature and composition control, closed loop ATV test is applied. Then the controllers are tuned by using Tyreus-Luyben tuning parameters. In order to test the dynamic behaviors of the control structures CS1 and CS2, disturbances in the production rate and feed composition are given to the system. Dynamic responses of the process to the disturbances are examined in three group. First, the changes in the purities of the butanol, isopropanol and dimethyl sulfoxide are observed against to disturbances. Second, the changes in the temperatures of the first, second and fourth columns are observed against to disturbances. Third, changes in the temperatures of the decanter feed stream and solvent feed stream are observed against to disturbances.

In control structure CS1, purities of the butanol and isopropanol have an offset as a result of change in the production rate and feed composition. The main reason of that situation is inferential control of purities by using temperature controllers. Unlike control structure CS1, there is no offset in the steady-state values of the product purities in control structure CS2 due to the direct control of the purities by using composition controllers. However, the settling times of the product purities to the steady-state values take longer in the control structure CS2.

As a result of this thesis, it is shown that the designed purification process can achieve butanol and isopropanol with high purities, so the products can be used in biofuel applications. Also it is known that, the dynamic stability of the process is as important as the steady-state design of the process. Results also show that both control structures can achieve dynamic stability against the disturbances in the product rate and feed composition.





1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde fosil yakıt kaynaklarının giderek azalması, enerji ihtiyacının sürekli artması ve çevresel kaygılar sebebiyle yeni ve temiz enerji kaynakları arayışı başlamıştır. Son zamanlarda fosil yakıt kaynaklarına alternatif olarak biyokütle temelli yakıtlar üzerine yapılan çalışmalar artmış; biyodizel, biyoetanol ve biyobütanol gibi biyoyakıtlar gündeme gelmiştir. Biyobütanol, biyoyakıt olarak sahip olduğu avantajlardan ve üstün yakıt potansiyelinden dolayı temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır (Dürre, 2007).

Biyobütanol, aseton-bütanol-etanol (ABE) ve izopropanol-bütanol-etanol (IBE) fermantasyonları sonucu elde edilebilmektedir (Jones ve Woods, 1986). Ancak son zamanlarda izopropanolün asetona göre daha üstün özelliklere sahip bir yan ürün olması sebebiyle IBE fermantasyonu ile biyobütanol üretimine olan ilgi artmıştır. Bununla beraber literatürde IBE ürünlerinin saflaştırılmasına yönelik yapılmış çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Fermantasyon sonucunda elde edilen IBE ürünlerinin saflaştırılması, içerdiği azeotropik karışımlar sebebiyle zorlayıcı bir ayırma işlemi olmaktadır. Azeotrop karışımların geleneksel distilasyon kolonları ile ayrılamadığı bilinmektedir. Bu sebeple azeotropik karışımların ayrılması için ekstraktif distilasyon, basınç değiştirmeli distilasyon gibi özelleşmiş distilasyon yöntemleri ile dekanter ve distilasyon kolonlarından oluşan hibrid ayırma sistemleri gibi özelleşmiş ayırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada; Pyrgakis ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada IBE fermantasyonu sonucunda elde edilen ve yerinde kazanımı yapılmış, düşük etanol ve yüksek su içeriğine sahip IBE ürün akımından biyobütanolün ve izopropanolün saflaştırılmasına yönelik bir prosesin tasarımı yapılmıştır. Böylece ana ürün olarak yüksek saflıkta biyobütanol ve yan ürün olarak da yüksek saflıkta izopropanol elde edilmesi amaçlanmıştır. Tasarlanan saflaştırma prosesinin uygulanabilir olduğunu söyleyebilmek için yatışkın hal tasarımı kadar prosesin dinamik olarak kontrol edilebilirliği de önemlidir. Bu amaçla tasarlanan saflaştırma prosesinin dinamik kontrolünü sağlamak amacıyla farklı kontrol yapıları oluşturulmuştur. Oluşturulan

kontrol yapılarının gürbüzlüğünü ölçmek amacıyla sisteme farklı bozan etkenler verilmesi planlanmıştır.

Bu çalışmada yürütülen yataşkın hal ve dinamik simülasyonlarda, kimyasal proses benzetimi alanında yaygın olarak kullanılan bir simülasyon programı olan Aspen Plus (Versiyon 10) ve Aspen Dynamics (Versiyon 10) kullanılmıştır.



2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Biyoyakıtlar: Biyobütanol

Günümüzde, enerjiye olan bağımlılığın giderek artması ile beraber mevcut enerji kaynakları yetersiz kalmaya başlamıştır. Fosil yakıt kaynaklarının giderek azalması, ekonomik ve sosyal sebeplerden dolayı petrol fiyatlarındaki artış, fosil yakıtların kullanımından kaynaklı çevresel kirlilikler ve bu kirliliklere getirilen kısıtlamaların artması gibi sebepler, yeni ve temiz enerji kaynakları arayışına sebep olmuştur. Biyokütle, yenilenebilir ve daha temiz bir enerji kaynağı olması sebebi ile günümüzdeki bu enerji sorunlarına çözüm sunabilecek bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle taşımacılıkta yakıt olarak kullanılan benzin yerine kullanılabilir alternatif yakıt arayışları son yıllarda oldukça araştırılan konulardan biri haline gelmiştir. Bu sebeple kaynağı biyokütle olan yakıtlar olarak tanımlayabileceğimiz biyoyakıtlar gündeme gelmiştir.

Biyoyakıtların politik, ekonomik ve çevresel etkileri incelendiğinde, biyoyakıtların geleneksel yakıtlara göre avantajları şu şekildedir; sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynağı olması, çevreye karşı daha az olumsuz etkilere sahip olması, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltması, ekonomik koşulların değişkenliğinden daha az etkilenmesi, yakıt çeşitliliği ve yüksek yanma verimliliğine sahip olması (Demirbaş, 2009).

Son zamanlarda, alternatif yakıt kaynakları arayışında biyodizel gibi yağ asidi türevi ve biyoetanol ile biyobütanol gibi alkol türevi olan biyoyakıtlar önemli bir yere sahip olmaya başlamıştır (Kumar ve diğ, 2013). Biyodizel, geleneksel dizel yakıtı göre daha temiz yanabilmesi, toksik olmaması, yüksek alevlenme noktasına sahip olması nedeniyle kullanımının daha güvenli olması ve daha az emisyon içeriğine sahip olması gibi avantajlara sahip olmasıyla beraber; kolay bozunması nedeni ile depolamada zorluk yaşanması, farklı sıcaklıklarda akış karakteristiğinde farklılıkların meydana gelmesi ve daha az üretilmesinden kaynaklı olarak daha pahalı olması gibi dezavantajlara sahiptir (Jin, 2011). Alkol türevli biyoyakıtlar olan biyoetanol ve biyobütanol ise benzin ve dizel ile karıştırılarak kullanılabilmesi, temiz ve

yenilenebilir enerji kaynağı olması ve yakıt özelliklerinin iyi olması sebepleriyle alternatif yakıt kaynağı olarak tercih edilmektedir. Ancak son zamanlarda, biyobütanol biyoetanole göre daha iyi bir alternatif biyoyakıt seçeneği olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun nedenleri ise biyobütanolün biyoetanole göre sahip olduğu şu avantajlardır (Dürre, 2007):

- Daha yüksek karbon ve enerji içeriğine sahip olması,
- Daha düşük buhar basıncına sahip olması, dolayısıyla kullanımının daha güvenli olması,
- Su ile heterojen karışması ve bu nedenle yeraltı su kirliliğine neden olmaması,
- Daha az korozif olmasından kaynaklı olarak taşıma, depolama ve proses içi ekipmanlarda kullanım açısından daha zararsız olması,
- Mevcut taşıt motorları ile uyumlu olması,
- Saf halde kullanılabildiği gibi benzin ile herhangi bir oranda karıştırılarak da kullanılabilir olması,
- Hidrofobik yapısından dolayı benzin ile karıştırıldığında faz ayrımına sebep olmaması ve bu nedenle etanolün aksine, kullanılmadan hemen önce benzinle karıştırılmak gibi bir sınırlamasının olmaması,
- Kendiliğinden tutuşma sıcaklığının daha düşük olması, dolayısıyla daha kolay yanabilir olması,
- Yakıt özelliklerinin benzinin yakıt özelliklerine daha yakın olması.

Bütanolün sahip olduğu avantajların yanı sıra Jin (2011) bir çalışmasında biyobütanolün sahip olduğu dezavantajları şu şekilde belirtmiştir; biyobütanol yüksek enerji içeriğine sahip olmasına rağmen oktan sayısı biyoetanolünkinden daha düşüktür ve oktan sayısının düşük olması yanma motorunun veriminin daha düşük olması ile sonuçlanmaktadır, ayrıca biyoetanole kıyasla daha yüksek viskoziteye sahip olduğu için kıvılcım ateşlemeli motorlarda kullanıldığında aşınmaya ve korozyona neden olma potansiyeli mevcuttur. Bunun yanısıra biyoetanol üretimi, biyobütanol üretimine kıyasla daha çok çalışılmış ve günümüzde kanıtlanmış bir teknoloji olduğu için biyobütanol üretim kapasitesi açısından geride kalmaktadır, ayrıca fermantasyon ile biyobütanol eldesindeki biyobütanol dönüşüm verimi biyoetanolünkine göre daha düşüktür ve bu da düşük üretim kapasitesine sebep olmaktadır (Pfromm ve diğ., 2010).

Biyobütanol; C_4H_9OH formülü ile gösterilen, renksiz, yanıcı, dört karbonlu bir alkoldür. Biyobütanol solvent olarak boya sanayinde, çözücü olarak ilaç sanayinde, buz çözücü akışkan olarak tekstil sanayinde, öncü madde olarak akrilik esterlerin, glikol eterlerin, butil asetat, butil aminlerin üretiminde kullanılmakla beraber sahip olduğu iyi yakıt özellikleri ile biyoyakıt olarak enerji sektöründe de kullanılmaktadır (Mahapatra ve Kumar, 2017). Biyobütanol eldesi, *Clostridium acetobutylicum* enzimleriyle katalizlenen bir seri enzimatik reaksiyon sonucunda gerçekleşmekte olup hem ABE fermantasyonu hem de IBE fermantasyonu ile elde edilebildiği bilinmektedir (Jones ve Woods, 1986). Ancak son zamanlarda ABE fermantasyonu yerine IBE fermantasyonu ile biyobütanol eldesi dikkat çeken bir konu haline gelmiştir. Bunun nedeni ise IBE fermantasyonu ile ABE fermantasyonundan farklı olarak yan ürün olarak aseton yerine izopropanol (IPA) açığa çıkmasıdır. Rogers ve arkadaşları (2006), asetonun fenolün sentezi sırasında üretilebildiğini ve bu üretimin piyasadaki aseton ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayabildiğini, piyasadaki fenole ve asetona olan ihtiyaç değişmediği sürece asetonun çok da talep edilen bir ürün olmadığını belirtmiş; bunun yanı sıra biyobütanol üretimi sırasında elde edilen izopropanolün daha kullanışlı bir yan ürün olduğuna dikkat çekmiştir. İzopropanolü asetona göre daha kullanışlı bir yan ürün yapan sebepler ise izopropanolün daha yüksek enerji içeriğine sahip olması, taşıt motorlarında benzinle olan karışımları kullanıldığında enerji verimini artırma ve açığa çıkan emisyonları azaltma potansiyeline sahip olması, motor parçaları üzerinde daha az aşındırıcı etkiye sahip olması ve oktan sayısının daha yüksek olması şeklindedir (Li ve diğ, 2018). Ayrıca Collas ve arkadaşları (2012) çalışmalarında, izopropanolün endüstrideki en önemli uygulama alanlarından birinin plastik gibi birçok ürünün üretiminde kullanılan bir kimyasal olan propilen üretiminde öncü madde olarak kullanılması olduğuna değinmişlerdir. Bu olgularla beraber, son zamanlarda IBE fermantasyonu ile biyobütanol üretimi oldukça araştırılan bir konu haline gelmesine rağmen, literatürde yer alan IBE fermantasyonu ürünlerinin saflaştırılmasına dair çalışmalar oldukça kısıtlıdır.

2.2 Biyobütanol Saflaştırma Prosesleri

Biyobütanol biyokütleden ABE ve IBE fermantasyonları ile elde edilebilmektedir. ABE fermantasyonu sonucu ürün olarak bol miktarda su ile beraber aseton, bütanol ve

etanol açığa çıkarken; IBE fermantasyonu sonucu ürün olarak olarak bol miktarda su ile beraber izopropanol, bütanol ve etanol açığa çıkmaktadır. ABE ve IBE fermantasyonu farklı ürün içeriğine sahip olmasından dolayı, bu fermantasyon ürünlerinin saflaştırma prosesleri de farklılık göstermektedir. Saflaştırma proseslerindeki farklılığın en temel sebebi ise ürünlerin kendi içerisinde birbirleriyle farklı etkileşimler göstermesidir. ABE fermantasyonu ürünlerinden; etanol ile su homojen azeotrop karışım oluştururken, bütanol ile su heterojen azeotrop karışım oluşturmaktadır. Aseton ise diğer ürünler ile herhangi bir azeotrop karışım oluşturmamaktadır. Bunun yanısıra, ABE fermantasyonu ürünlerindeki etkileşimlerden farklı olarak IBE fermantasyonu ürünlerinden izopropanol, su ile homojen azeotrop karışım oluşturmaktadır. Azeotrop karışımların ayrılması ve saflaştırılması zorlu bir ayırma işlemi olmak ile birlikte; IBE fermantasyonu ürünlerinin saflaştırılması, sahip olduğu azeotrop karışımlarının sayıca fazla olması sebebiyle ABE fermantasyon ürünlerinin saflaştırılmasına göre daha zorlayıcı bir prosestir. Bu sebeplerden dolayı ABE ve IBE saflaştırma proseslerini ayrı ayrı ele alıp incelemek daha uygun olur.

2.2.1 ABE saflaştırma prosesleri

ABE fermantasyon ürünlerinin ayrılması prosesini bir bütün olarak düşünecek olursak; fermentasyon ürünlerinin fermantasyon karışımından geri kazanımı ve daha sonra bu ürünlerin çeşitli yöntemlerle saflaştırılması işlemleri bu bütünü oluşturmaktadır.

Fermantasyon sonucu elde edilen biyobütanolün ayrılması aşamasında dikkat edilmesi gereken bazı önemli noktalar karşımıza çıkmaktadır. Bunlar, biyobütanolün genellikle düşük verimle elde edilmesi (ağırlıkça yaklaşık %20) ve biyobütanolün düşük derişimlerde dahi (5-10 g/l) fermantasyonu gerçekleştiren enzimler üzerinde inhibitör etkisine sahip olmasıdır (Mariaro ve Filho, 2012). Bu sebeplerden dolayı, fermantasyon ürünlerinin “yerinde geri kazanımı” önemli bir konu olmaktadır. Biyobütanolün fermantasyon sonunda ya da fermantasyon sırasında yerinde geri kazanılması, biyobütanolün enzimler üzerinde sahip olduğu inhibitör etkisini azalttığı bilinmektedir (Abdehagh, 2014). Bunun yanısıra, fermantasyon ürünlerinin verimli bir şekilde geri kazanılması, saflaştırma aşamalarında gerekli olan maliyetin azalmasına katkı sağlamaktadır (Vrije, 2013).

Günümüzde ABE fermantasyon ürünlerinin ayrılmasında kullanılan çeşitli ayırma yöntemleri şu şekildedir; distilasyon, adsorpsiyon, gaz sıyırma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ters ozmoz, membran sistemleri ve pervoparasyon (Kujawska, 2015). Kullanılan bu yöntemler içerisinde, kaynama noktası farklılığına dayanarak ayırma işleminin yapıldığı distilasyon yöntemi; ikili ve çok bileşenli karışımların ayrılmasında kullanılan geleneksel distilasyon ile birlikte, azeotropların veya yakın kaynama noktasına sahip karışımların ayrılmasında kullanılan basınç değiştirmeli distilasyon (PSD), ekstraktif distilasyon ve azeotropik distilasyon gibi daha gelişmiş distilasyon uygulamaları sayesinde günümüzde yaygın olarak kullanılan, endüstriyel uygulamalarda da kendini kanıtlamış bir ayırma yöntemi olmuştur (Kiss, 2013). Buna bağlı olarak, ABE fermantasyonu ürünlerinin farklı azeotrop karışımlar içermesi ve bu karışımların ayrılması aşamasında distilasyonun etkili ve kendini kanıtlamış ve ayırma yöntemi olması sebebiyle distilasyon ile ayırma yöntemi sıkça tercih edilmektedir.

Kraemer ve arkadaşları (2011), biyobütanolün ABE fermantasyonu ürünlerinden distilasyon ile ayrılması ile ilgili yaptıkları çalışmalarında, geri kazanım ve saflaştırma işlemlerinin tamamında sadece distilasyon yönteminin kullanılması durumunda biyobütanol ayırma işleminin daha fazla enerji gerektirdiğini ve dolayısıyla ekonomik olmadığını, ancak saflaştırma aşamasında kullanılacak distilasyon yönteminin fermantasyon ürünlerinin geri kazanılması aşamasında kullanılacak olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile beraber kullanıldığı bir hibrid ayırma prosesinin daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir. Merwe ve arkadaşları (2013) ise yaptıkları çalışma ile fermantasyon ürünlerinin geri kazanımı aşamasında gaz sıyırma yönteminin kullanılmasını takiben saflaştırma aşamalarında sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve distilasyon yöntemlerinin beraber kullanıldığı bir ayırma prosesinin petrokimyasal olarak üretilen bütanol ile ekonomik açıdan rekabet edebilecek kapasiteye sahip bir ayırma prosesi olduğunu göstermişlerdir. Distilasyon ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemlerinin beraber kullanıldığı hibrid ayırma işlemlerinin daha ekonomik olduğunu gösteren bu çalışmalar ile beraber, biyobütanolün hibrid ayırma prosesleri ile saflaştırılmasına yönelik yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Bunun üzerine Errico ve arkadaşları (2015; 2016) da ABE ürünlerinin saflaştırılmasına yönelik sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile distilasyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı farklı hibrid ayırma prosesleri üzerinde çalışmışlardır ve bunlar arasında sıcak akımların kolona geri beslendiği distilasyon sistemlerinin kullanıldığı ayırma proseslerinin ekonomik ve

çevresel etkiler yönünden diğer ayırma proseslerine göre daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir.

Biyobütanolün, petrokimya temelli bütanol ile ekonomik ve çevresel açılardan rekabet edebilir bir yakıt olması için fermantasyon ürünlerinin saflaştırılması aşamasının daha ekonomik hale getirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Hibrid ayırma proseslerinin ekonomik ve çevresel etkiler düşünüldüğünde tercih edilebilir bir proses olduğunu gösteren çalışmalarla birlikte; saflaştırma aşamasında kullanılan distilasyon yöntemi etkili bir ayırma yöntemi olmasına karşın enerji tüketimi yüksek bir prosesdir ve kolon sayısı, yoğunlaştırıcı ve kaynatıcı ısı yükleri gibi parametrelerin artmasıyla beraber saflaştırma işleminin maliyeti de artmaktadır. Bu sebeple etkin bir saflaştırma işlemini daha farklı distilasyon sistemi tasarımlarıyla daha ekonomik olarak gerçekleştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Biyobütanolün etkili bir şekilde saflaştırılması aşamasında; Bildea ve arkadaşları (2016), konuyla ilgili daha önce çalışılmış ayırma proseslerini (Merwe ve diğ, 2013) incelemiş ve distilasyon ile saflaştırma işlemlerini iyileştirmek adına, bütanol ve su heterojen azeotrop karışımının organik ve sulu faz olarak iki farklı sıvı faza ayrıldığı dekanter sistemini saflaştırma prosesinin ilk aşamasında kullanılarak daha sonraki aşamalarda hafif ürünlerin sistemde birikme yapmasını ve distilasyon kolonunda bütanol-su faz ayrılmasını önlemeyi hedeflemişlerdir. Biyobütanol saflaştırma proseslerinin daha ekonomik hale getirilmesi aşamasında ise; Patraşcu ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, Bildea ve arkadaşlarının (2016) çalıştıkları yeni ABE saflaştırma prosesinde farklı bir kolon çeşidi olan duvarla bölünmüş distilasyon kolonu (DWC) kullanarak aynı saflaştırma prosesinde daha az ekipman ve daha az enerji kullanımını sağlayarak ekonomik açıdan bir iyileştirme yapmışlardır. Bununla beraber ABE ürünlerinin saflaştırılması proseslerindeki geleneksel distilasyon kolonu yerine DWC kullanılma ihtimali olan proses aşamaları üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Sánchez-Ramírez ve diğ, 2017; Errico ve diğ, 2017). Farklı kolon tipleri kullanımıyla saflaştırma proseslerinde yapılan iyileştirmelere yönelik bir diğer önemli çalışma ise (Kaymak, 2018); saflaştırma aşamasında sistemdeki fazla suyun etilen oksit ile tepkime vererek etilen glikole dönüşme reaksiyonunun gerçekleştiği reaktif distilasyon kolonunun kullanımı olmuştur. Böylece sistemde dolaşan fazla suyun tüketilmesi sağlanmış ve diğer saflaştırma kolonlarında uzaklaştırılan su miktarındaki azalmaya bağlı olarak kolonlardaki enerji tüketiminde düşüş sağlanmıştır.

ABE saflaştırma proseslerinde hibrid sistemlerin kullanılması, proste yer alan ekipman sayısı ve türüne yönelik yapılan çalışmalar ile birlikte; enerji iyileştirmelerine yönelik çalışmalar devam etmiş ve saflaştırma proseslerinde ısı entegrasyonu sağlanarak enerji ihtiyacının azaltmasına bağlı olarak ekonomik açıdan sürdürülebilir saflaştırma proseslerinin mümkün olduğu belirtilmiştir (Patraşcu ve diğ., 2018).

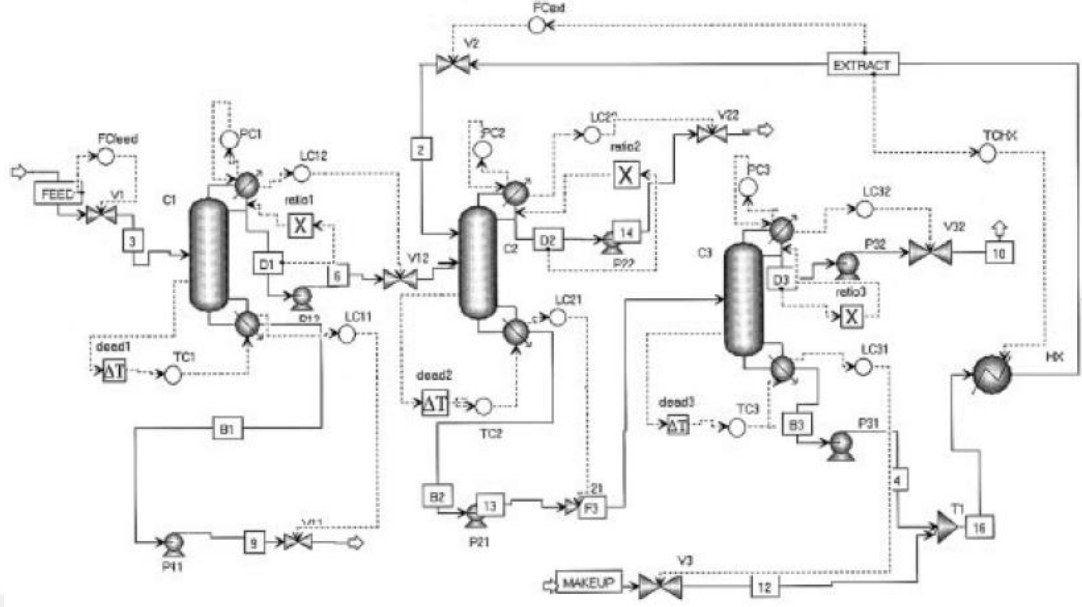
2.2.2 IBE saflaştırma prosesleri

ABE ürünlerinden farklı olarak izopropanolün asetona göre daha avantajlı bir ürün olması sebebi ile ABE ürünlerinin yanısıra IBE ürünlerinin biyoyakıt özellikleri bakımından daha üstün olduğu görülmüştür (Li ve diğ., 2018). Böylelikle IBE ürünlerinden biyoyakıt eldesi üzerine çalışmalar başlamıştır ancak IBE ürünlerinin saflaştırılması proseslerine dair yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. ABE ürünlerinden farklı olarak IBE ürünlerinde ek olarak izopropanol-su homojen azeotrop karışımı karışımıza çıkmaktadır. Azeotrop karışımların sayısındaki artış ise saflaştırma işlemleri için daha zorlayıcı olmaktadır.

ABE ürünlerinin ayrılmasında olduğu gibi, IBE ürünlerinin ayrılması aşamasında da biyobütanolün fermantasyonu gerçekleştiren enzimler üzerindeki inhibitör etkisini elimine etmek ve ürünlerin saflaştırılması aşamasında maliyeti düşürebilmek amacıyla ürünlerin yerinde kazanımı önemli bir konudur (Vrije, 2013). Bununla birlikte Pérez-Bibbins ve arkadaşları (2018), düşük fermantasyon verimine bağlı olarak düşük IBE üretim kapasitesinin etkisini azaltmak adına ürünlerin geri kazanımı aşamasında hibrid sistemlerin birlikte kullanılması konusunda çalışma yapmışlardır.

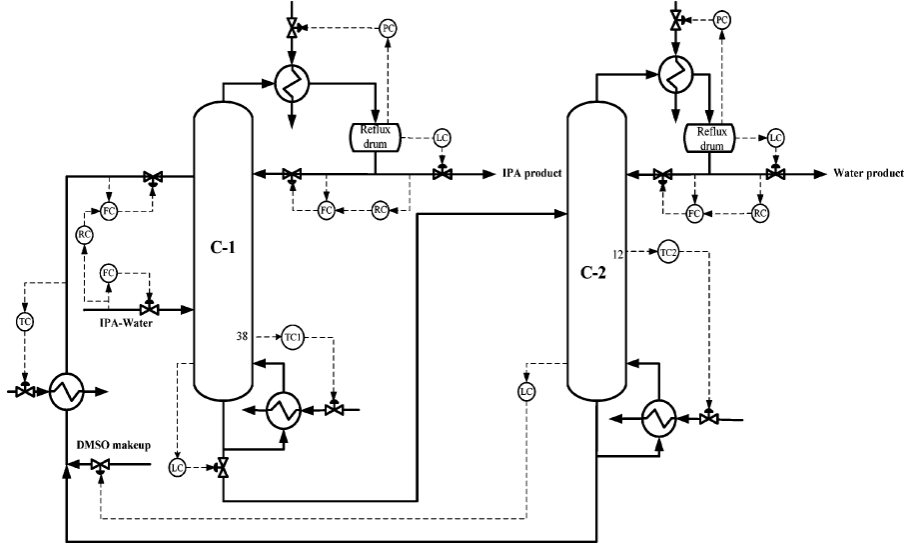
Díaz ve Tost (2017), fermantasyon sonucu bol su ile birlikte açığa çıkan IBE ürünlerinin dehidrasyonu üzerine yaptıkları çalışmada azeotropik distilasyon yöntemini kullanmışlardır. Bütanol-su azeotropunu kırmak için kullandıkları dekanterden elde edilen bütanolün distilasyon kolonuna sürükleyici akışkan olarak geri beslenmesi prensibine dayanarak azeotrop karışımların dehidrasyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir.

Pyrgakis ve arkadaşları (2016), IBE ürünlerinin geri kazanımı ve saflaştırılmasına yönelik yaptıkları çalışmada ürünlerin geri kazanımı amacıyla gaz sıyırma yöntemi ile adsorpsiyon yöntemini birlikte kullanmışlar ve devamında ürünlerin saflaştırılması amacıyla distilasyon-dekanter hibrid sistemi tasarımı yapmışlardır. Çalışmada simülatör olarak Aspen Plus kullanılmıştır. Distilasyon-dekanter sisteminden oluşan

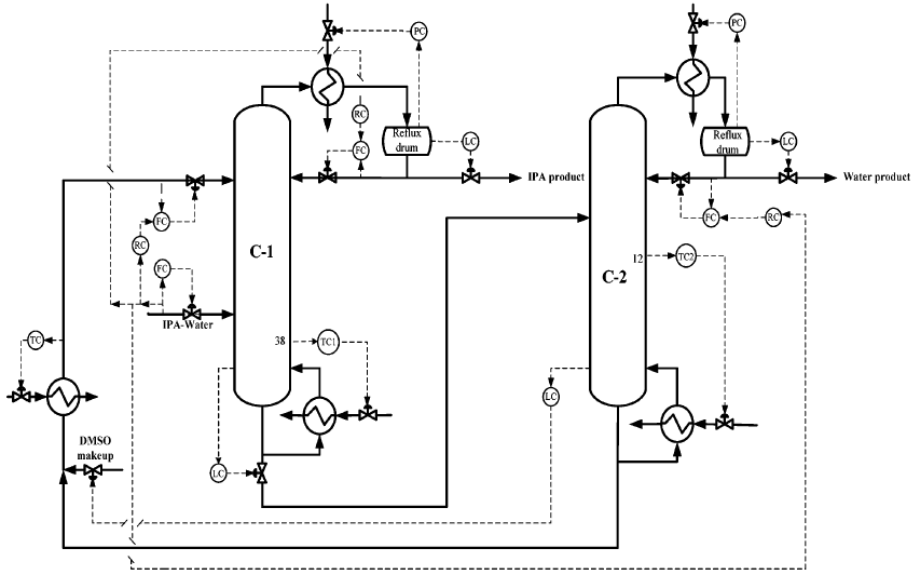


Şekil 2.2: IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen kontrol yapısı (Luyben, 2006).

Geliştirilen kontrol yapısının gürbüzlüğünü ölçmek amacıyla üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik ve besleme bileşimindeki $\pm\%5$ 'lik değişimler karşısında sistemin dinamik cevapları incelenmiştir. Sonuç olarak geliştirilen kontrol yapısının sistemi bozan etkenlere karşı etkili bir şekilde kontrol edebildiği görülmüştür. İzopropanol-su homojen azeotrop karışımının ekstraktif distilasyon ile ayrılması üzerine yapılan bir diğer çalışmada Arifin ve Chien (2008), çözücü olarak dimetil sülfoksitin (DMSO) kullanıldığı iki kolonlu IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesinin kontrolü üzerine çalışmışlar ve iki farklı kontrol yapısı geliştirmişlerdir. Simülasyon olarak Aspen Dynamics kullanılmıştır. Geliştirilen birinci kontrol yapısında (Şekil 2.3) ilk kolondaki reflaks akımı sabitlenmiş olup, geliştirilen ikinci kontrol yapısında (Şekil 2.4) ilk kolondaki reflaks akımı taze beslemeyle orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 2.3: IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen birinci kontrol yapısı (Arifin ve Chien, 2008).

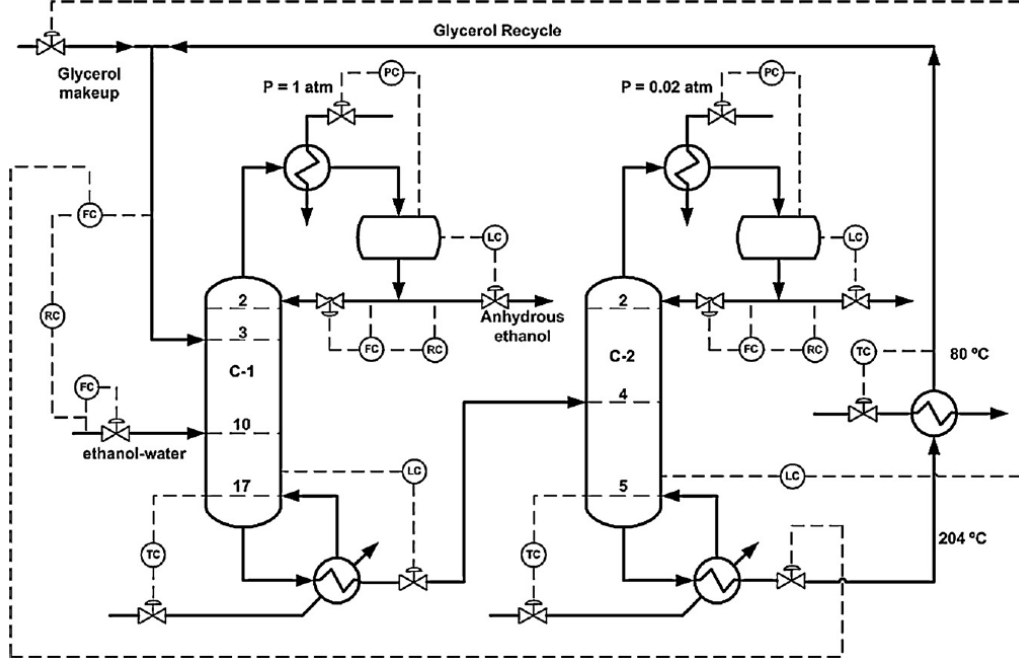


Şekil 2.4: IPA-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen ikinci kontrol yapısı (Arifin ve Chien, 2008).

Geliştirilen kontrol yapılarının kontrol edebilirliği üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişim ve IPA bileşimindeki $\pm\%20$ 'lik değişim ile test edilmiştir. Sonuç olarak IPA bileşiminde $\pm\%20$ 'lik değişim olduğu durumda birinci kontrol yapısının çalışmadığını belirtmişler ve ikinci kontrol yapısını önermişlerdir.

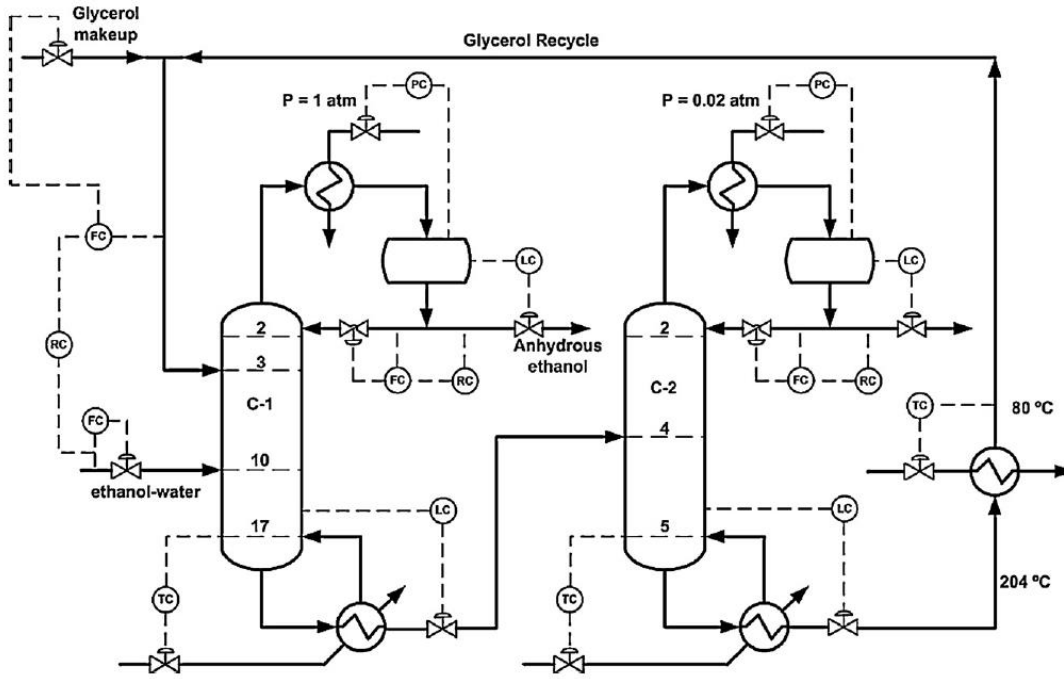
Gil ve arkadaşları (2012), etanol-su homojen azeotrop karışımının çözücü olarak gliserol kullanılarak ayrılmasında kullanılan iki kolonlu ekstraktif distilasyon prosesinin kontrolüne ait yaptıkları çalışmada iki farklı kontrol yapısı geliştirmişlerdir. Simülasyon olarak Aspen Dynamics kullanılmıştır. Geliştirilen birinci kontrol

yapısında, sistemin ikinci kolonu olan çözücü geri kazanım kolonundaki taban sıvı seviyesi çözücü telafi akımı ile kontrol edilmektedir. Birinci kontrol yapısı Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5: Etanol-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen birinci kontrol yapısı (Gil ve diğ, 2012).

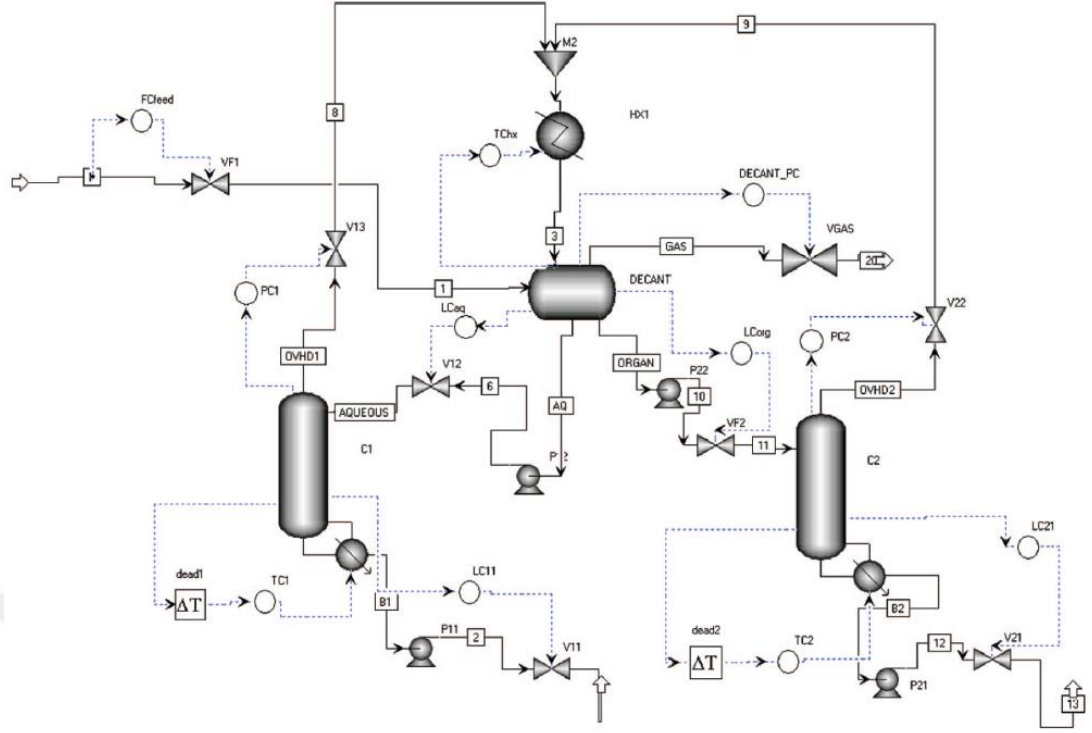
Birinci kontrol yapısından farklı olarak ikinci kontrol yapısında, çözücü geri kazanım kolonundaki taban sıvı seviyesi bu kolonun taban akımı ile kontrol edilmiştir. Çözücü telafi akımı ise taze besleme akımıyla orantılı olarak birinci kolona beslenen çözücü akımının kontrolünde kullanılmıştır. Geliştirilen ikinci kontrol yapısı Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6: Etanol-su ekstraktif distilasyonu prosesine ait geliştirilen ikinci kontrol yapısı (Gil ve diğ, 2012).

Sisteme verilen üretim debisindeki ve besleme bileşimindeki değişimlere karşılık iki farklı kontrol yapısının dinamik cevapları incelenmiştir. Birinci kontrol yapısının bozan etkenlere karşı etkili bir dinamik performans göstermesine karşılık, iyi bir kontrol edilebilirlik için ikinci kolonun taban sıvı seviyesinde ayar yapmanın gerekli olduğu belirtilmiştir. Bunun yanısıra ikinci kontrol yapısının, kolonların sıcaklık profilindeki ufak değişiklikler ile birlikte yüksek ürün saflığının elde edilebildiği bir kontrol yapısı olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak ikinci kontrol yapısı önerilmiştir.

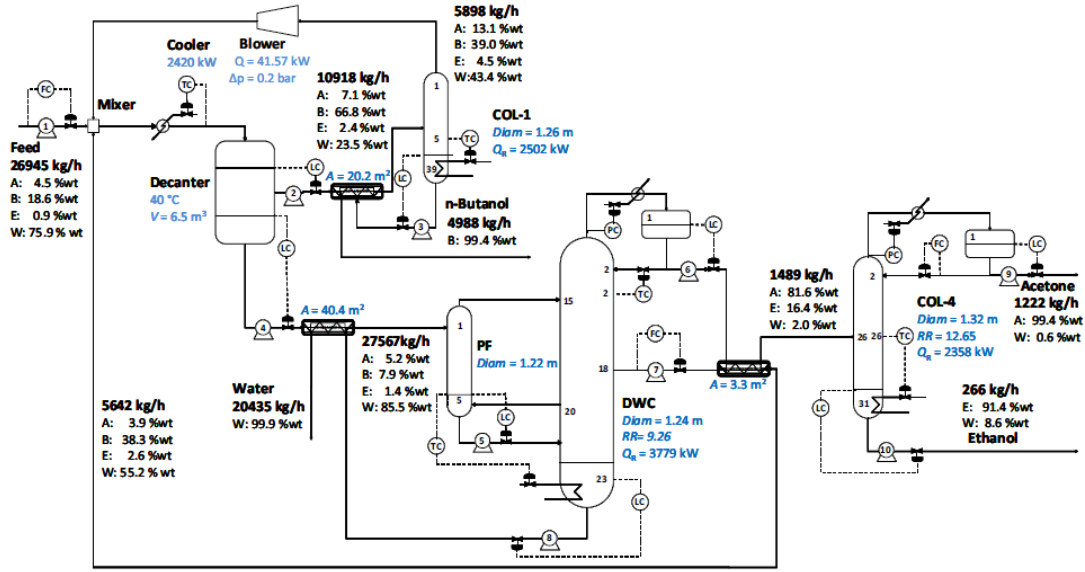
Bütanol-su heterojen azeotropik karışımının ayrılmasına dair geliştirilen proseslerde etanol-su ve izopropanol-su homojen azeotropik karışımlarının ayrılmasına dair geliştirilen proseslerden farklı olarak, dekanter ve distilasyon kolonu içeren hibrid bir ayırma sistemi kullanılmaktadır. Burada dekanter, heterojen ikili azeotrop akımını organik ve sulu faz olarak iki sıvı akıma ayrılmasında; distilasyon kolonları ise ayrılan bu akımların saflaştırılmasında kullanılır. Luyben (2008) bütanol-su heterojen ikili azeotrop karışımının ayrılmasına dair yaptığı çalışmada, ayırma prosesinin kontrol yapısı üzerine çalışmıştır. Simülasyon olarak Aspen Dynamics kullanılmıştır. Dekanter-kolon sistemine ait geliştirdiği kontrol yapısı Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7: Dekanter-kolon sistemine ait geliştirilen kontrol yapısı (Luyben,2008).

Geliştirilen kontrol yapısını test etmek amacıyla sisteme üretim debisinde ve besleme bileşiminde $\pm\%50$ değişim verilmiş ve buna karşılık sistemin dinamik cevapları incelenmiştir. Sonuç olarak, ürün saflıkları istenilen değere yakın bir değerde tutularak kontrol yapısının büyük bozan etkenlere karşı etkili bir şekilde sistemi kontrol ettiği görülmüştür.

Patraşcu ve arkadaşları (2017), Aspen Plus kullanarak tasarladıkları ABE saflaştırma prosesinde bütanol/su heterojen azeotropunu ayırmak amacıyla dekanter ve distilasyon kolonlarından oluşan hibrid ayırma sistemi kullanmışlardır. Ardından tasarladıkları prosesin kontrolünü sağlamak amacıyla bir kontrol yapısı oluşturmuşlardır. Kontrol yapısını test etmek amacıyla sisteme besleme debisinde ve bileşiminde değişime yol açacak bozan etkenler verilmiş ve bunlara karşılık prosesin dinamik cevapları incelenmiştir. Oluşturulan kontrol yapısı Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8: ABE saflaştırma prosesi ve proses için oluşturulan kontrol yapısı (Patraşcu ve diğ, 2017).

3. TASARIM VE KONTROL TEMELLERİ

3.1 Çalışılan Proses

Pyrgakis ve arkadaşları (2016), IBE fermantasyonu sonucu elde edilen alkol ürünlerin gaz sıyırma ve adsorpsiyon yöntemlerinin birlikte kullanımı ile yerinde kazanımı sonrasında üç farklı bileşimde fermantasyon suyu akımı elde etmişlerdir. Saflaştırılmak üzere elde edilen akımların bileşimleri ise şu şekildedir;

- Senaryo 1: Su, butanol, izopropanol ve etanol,
- Senaryo 2: Su, butanol ve izopropanol,
- Senaryo 3: Su, butanol.

Bu çalışmada, Çizelge 3.1’de gösterilen ve senaryo 2’deki bileşime sahip fermantasyon suyu akımı temel alınarak bu akımın saflaştırılmasına yönelik proses tasarımı gerçekleştirilmiş ve ardından bu prosese ait kontrol yapıları kurulmuştur. Tasarım aşamasındaki simülasyonlar için Aspen Plus (Versiyon 10.0) ve kontrol aşamasındaki simülasyonlar için Aspen Dynamics (Versiyon 10.0) ticari simülatörü kullanılmıştır.

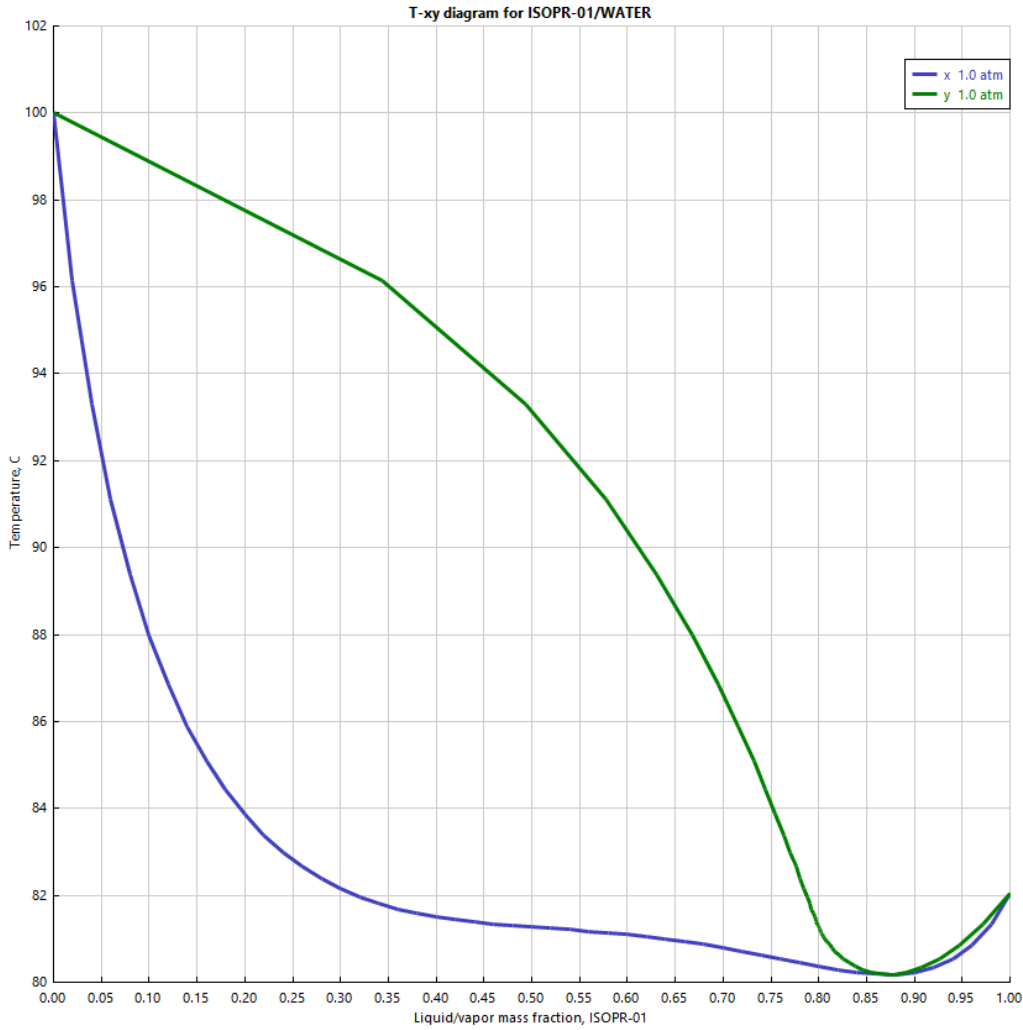
Çizelge 3.1: Çalışmada kullanılan ana besleme akımı (Pyrgakis ve diğ, 2016).

Bileşen	Kütlesel Debi (kg/h)
Etanol	2,9
İzopropanol	736,3
Butanol	1390,0
Su	5616,7
Toplam	7745,9

Ana besleme akımında etanolün miktarda çok az olmasından dolayı etanolün ayrıca saflaştırılmasına yönelik bir girişimde bulunulmamış, temel olarak ana ürün olan biyobütanolün ve yan ürün olan izopropanolün saflaştırılması amaçlanmıştır. İzopropanolün su ile homojen ikili azeotrop karışım oluşturduğu, butanolün ise su ile heterojen ikili azeotrop karışım oluşturduğu bilinmektedir. Ürün akımlarının

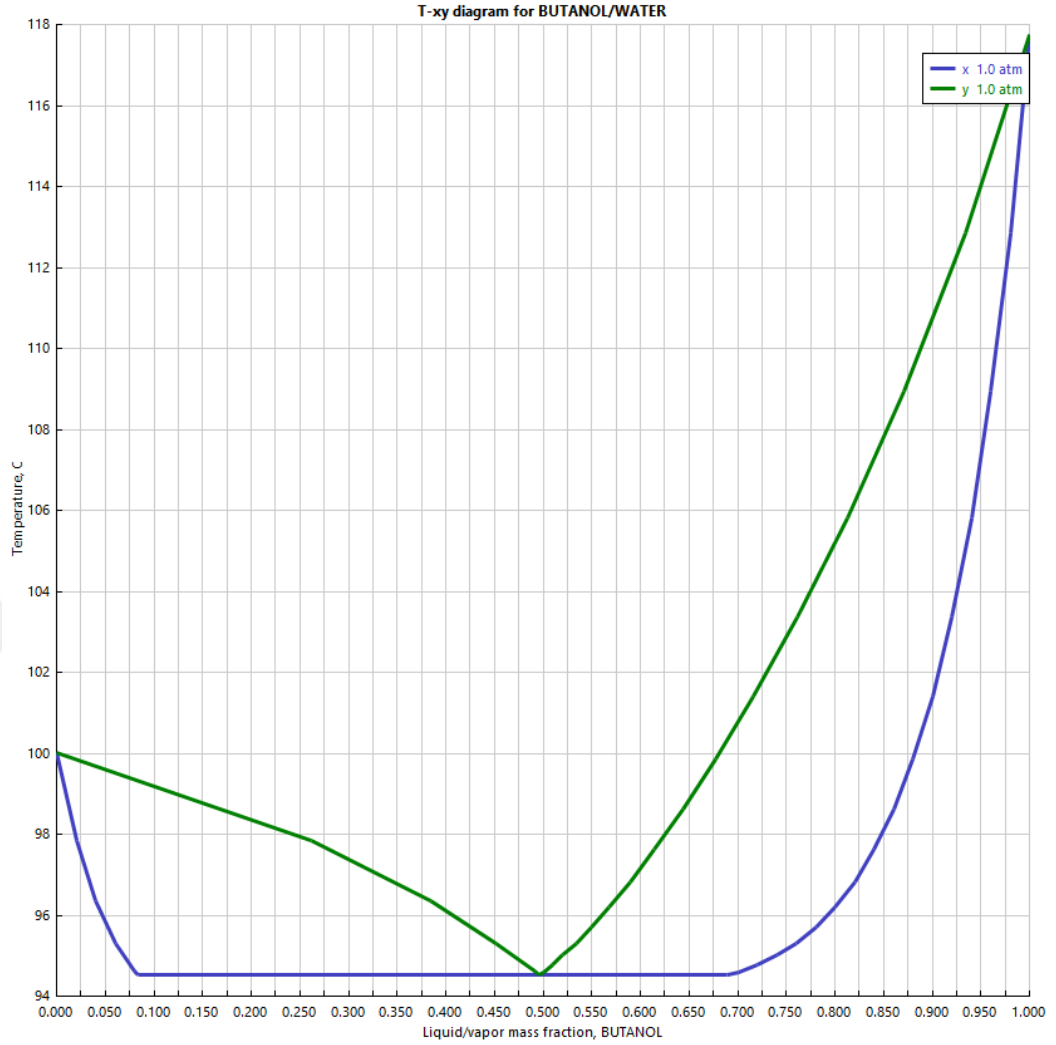
saflaştırılması aşamasını daha iyi anlayabilmek için sistemdeki azeotropların özelliklerini incelemek gerekir.

Şekil 3.1’de verilen izopropanol/su karışımının 1 atmosfer basınçta çizdirilen T-xy grafiğine göre, karışımın 80,18°C’de ve 0,87 izopropanol kütle fraksiyonunda azeotrop oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 3.1: İzopropanol/su ikili karışımının 1 atm’de T-xy grafiği.

Benzer şekilde bütanol/su azeotrop karışımının özelliklerine inceleyecek olursak; Şekil 3.2’de verilen bütanol/su karışımının 1 atmosfer basınçta çizdirilen T-xy grafiğine göre, karışımın 94,52°C’de ve 0,50 bütanol kütle fraksiyonunda azeotrop oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 3.2: Bütanol/su ikili karışımının 1 atm'de T-xy grafiği.

Çalışmada bütanol/su heterojen ikili azeotrop karışımının ayrılmasında dekanter ve distilasyon kolonlarından oluşan hibrid bir ayırma sistemi kullanılmıştır (Luyben, 2008). İzopropanol/su homojen ikili karışımının ayrılmasında ise çözücü olarak DMSO kullanılan ekstraktif distilasyon sistemi kullanılmıştır (Ghugue ve diğ., 2017).

Çok düşük miktarda etanol ve bol miktarda su içeren IBE akımını saflaştırma prosesinde, sistemdeki azeotrop karışımları etkili bir şekilde ayırmak için bileşenlerin termodinamik davranışlarını en iyi şekilde ifade eden termodinamik modelin kullanılması önemlidir. Bu amaçla ana termodinamik model UNIQUAC olarak seçilmiştir. Ancak izopropanol/su homojen azeotrop karışımının ayrılması aşamasında, bu sistemin termodinamik davranışlarını daha uygun bir şekilde ifade eden NRTL termodinamik modeli kullanılmıştır (Arifin ve Chien, 2008). Çalışılan sistemdeki etanol (ETOH), izopropanol (IPA), bütanol (BUTOH) ve su (W)

bileşenlerinin birbirleriyle etkileşimlerini ifade eden UNIQUAC parametreleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2: Çalışılan sistemin UNIQUAC parametreleri*.

i bileşeni	ETOH	ETOH	ETOH	IPA	W
j bileşeni	IPA	W	BUTOH	BUTOH	BUTOH
aij	-0,0260	2,0046	0	0	6,6320
aji	-0,3572	-2,4936	0	0	-70,9673
bij	97,5813	-728,9710	87,2629	-130,2060	-16,4914
bji	22,4165	756,9480	-132,5790	114,4970	3132,8300
cij	0	0	0	0	-1,3234
cji	0	0	0	0	10,6317

*T(°C).

Sistemdeki izopropanol, su ve dimetil süfoksit bileşenlerinin birbirleriyle etkileşimlerini ifade eden NRTL parametreleri ise Çizelge 3.3’te gösterilmektedir.

Çizelge 3.3: İzopropanol, su ve DMSO sisteminin NRTL parametreleri*.

i bileşeni	IPA	IPA	W
j bileşeni	W	DMSO	DMSO
aij	-1,3115	0	-1,2449
aji	6,8284	0	1,7524
bij	426,3980	115,2790	586,8010
bji	-1483,4600	-25,0123	-1130,2200
cij	0,3	0,3	0,3

*T(°C).

Aspen Plus kullanılarak tasarlanan saflaştırma prosesinin ilk aşamasında, azeotropik karışımların yapısında bulunan suyun dışında kalan fazla suyun sistemden atılması hedeflenmiştir. Bu amaçla RadFac model kolon kullanılmıştır. Distilasyon kolonunda gerçekleşen ayırma işlemleri bileşenlerin kaynama noktalarındaki farklılıklara dayanmaktadır. Sistemde bulunan saf bileşenlerin ve azeotropik karışımların kaynama noktaları Çizelge 3.4’te yer almaktadır.

Çizelge 3.4: Sistemdeki saf bileşenlerin ve azeotropik karışımların kaynama noktaları.

Bileşen	Kaynama Noktası (°C)
ETOH-W	78,16
ETOH	78,31
IPA-W	80,18
IPA	82,05
BUTOH-W	94,52
W	100,02
BUTOH	117,75

Sistemdeki bütanol su ile birlikte azeotropik karışım halinde bulunduğu için temel alınan IBE akımının ana besleme olduğu ilk kolonda (C-1) en ağır bileşen sistemdeki fazla sudur. Dolayısıyla sistemdeki fazla su kolonunun tabanından alınarak uzaklaştırılır. C-1 kolonuna ait tasarım parametreleri Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5: C-1 kolonuna ait tasarım parametreleri.

Parametre	Değer
Toplam Raf Sayısı	10
Besleme Rafı	3
Riflaks Oranı	0,15
Taban Akımı Debisi (kg/h)	4072

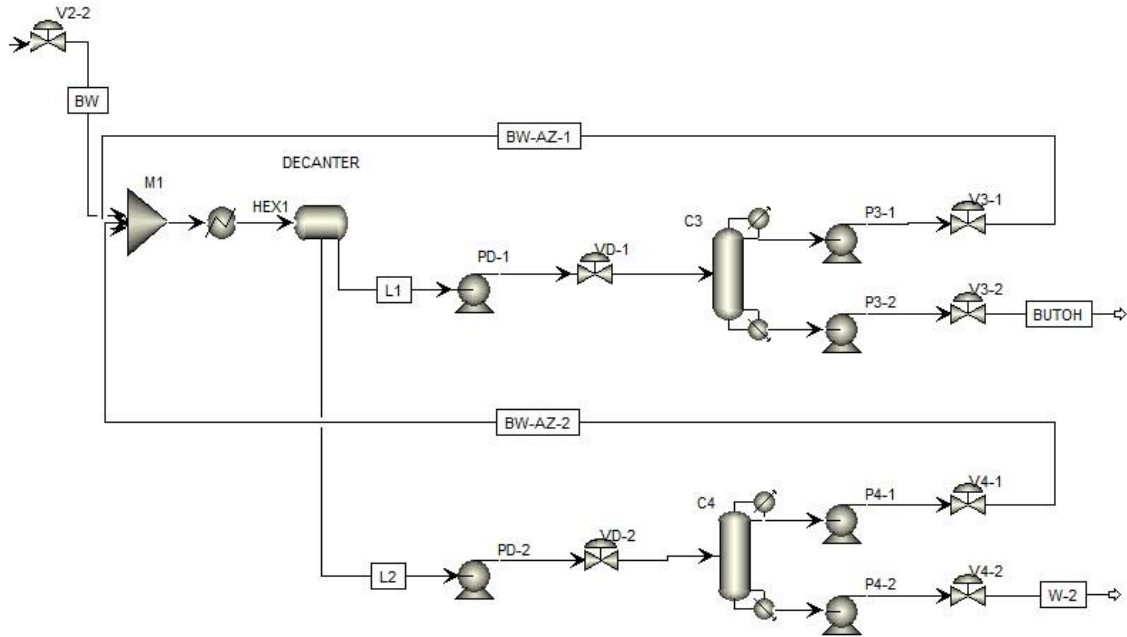
Sistemdeki fazla suyun uzaklaştırılmasının ardından, birinci kolonun tepe akımı, IPA-W ve BUTOH-W azeotrop karışımlarına ayrılmak üzere RadFac model ikinci bir kolona beslenir (C-2). Burada en hafif bileşen olan etanol, IPA-W azeotrop karışımı ile beraber kolonu tepeden terk ederken, ağır bileşen olan BUTOH-W azeotropu ise sistemi tabandan terk eder. Bu ayırma işlemi için tepe akımındaki kütlece IPA saflığı ve taban akımındaki kütlece ETOH miktarı sırasıyla riflaks oranı ve taban debisi ile ayarlanmıştır. C-2 kolonuna ait tasarım parametreleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6: C-2 kolonuna ait tasarım parametreleri.

Parametre	Değer
Toplam Raf Sayısı	44
Besleme Rafı	21
Riflaks Oranı	7,93
Tepe Akımı Debisi (kg/h)	861,58

İkinci kolonda besleme akımının IPA-W ve BUTOH-W azeotropları olarak ayrılmasını takiben gerçekleşecek olan proses aşamalarını, BUTOH-W azeotrop karışımından bütanolün saflaştırılması ve IPA-W azeotrop karışımından izopropanolün saflaştırılması şeklinde iki kısımda inceleyebiliriz.

Dekanter ve distilasyon kolonlarından oluşan hibrid bir ayırma sistemi ile BUTOH-W azeotropik karışımı ayrılmakta ve bütanol saflaştırılmaktadır. Bu ayırma sistemine ait Aspen Plus kullanılarak gerçekleştirilen proses tasarımı Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3: BUTOH-W azeotropunu ayırma işlemi için tasarlanan hibrid ayırma sistemi.

BUTOH-W hibrid ayırma sisteminin ilk aşamasında, ikinci kolonun tabanından gelen BUTOH-W heterojen ikili azeotropu dekanterde organik ve sulu faz olmak üzere sırasıyla L1 ve L2 sıvı akımlarına ayrılır. Dekanterin çalışma sıcaklığı; organik fazın bütanolce zengin ve sulu fazın suca zengin olması, aynı zamanda dekantere beslenen

sıcak akımın soğutulması için sistemden alınması gereken ısı miktarının yüksek olmaması durumları göz önünde bulundurularak 65°C olarak belirlenmiştir. Dekanterden ayrılan bütanolce zengin L1 akımı RadFac model distilasyon kolonuna (C-3) beslenerek tabandan saf bütanol, tepeden ise azeotrop noktasına yakın bileşimde BUTOH-W azeotrop karışımı alınır. Benzer şekilde su içeriği bakımından zengin L2 akımı RadFac model distilasyon kolonuna (C-4) beslenerek tabandan saf su, tepeden ise azeotrop noktasına yakın bileşimde BUTOH-W azeotrop karışımı alınır. Tasarlanan sistemin iki geri döngü ile çalışması, simülasyonun ilk denemede yakınsama ihtimalini zorlaştırmaktadır ve sistem yakınsamamaktadır. Bu nedenle ilk önce geri döngü akımları olmadan, sistemin içinde dönecek olan azeotrop akımların miktarı ve bileşimi hesaplama yoluyla bulunmuş, bu akımlar dekantere ayrıca beslenmiştir. Bu uygulamadaki temel mantık; dekantere ayrıca beslenen azeotrop akımları ile kolonların tepesinden gelen azeotrop akımlarının eşitlendiği durumda bu tepe akımlarının yakınsama sorunu olmadan geri döngü olarak sisteme dahil edilebilmesidir. Dekantere geri döngü olmadan ayrıca beslenen azeotrop akımlarının besleme şartlarının belirlenmesinde yararlanılan hesaplamanın adımları ise şu şekildedir;

- i. Öncelikle dekantere sadece ikinci kolonun tabanından gelen BUTOH-W azeotrop karışımının beslenmesi durumunda, dekanter çıkışındaki L1 ve L2 akımlarındaki su/bütanol oranı hesaplanmıştır.
- ii. Ardından dekanter ana besleme akımındaki bütanolün tamamının saf bir şekilde C-3 kolonunun tabanından alınacağı düşünüldüğünde, C-3 kolonunda bütanolden ayrılan suyun azeotrop noktasına yakın bir bileşimde beraberinde bütanol taşıyacağı varsayılmıştır. Aynı zamanda bu azeotrop akımının dekantere geri beslenmesi durumunda L1 akımındaki su/bütanol oranını bozmaması gerekmektedir. Buna dayanarak oluşturulan kütle eşitlikleri ile tepe akımında bulunması gereken bütanol miktarı hesaplanır. Bundan yola çıkarak da kolonun tepesinden dekantere geri beslenecek azeotrop akımının bileşimi bulunur.
- iii. C-3 kolonundakine benzer mantıkla; dekanter ana besleme akımındaki suyun tamamının saf bir şekilde C-4 kolonunun tabanından alınacağı düşünüldüğünde, C-4 kolonunun tepesinde bütanol ile birlikte azeotrop noktasına yakın bileşimde ve bulunacak su miktarı L2 akımındaki su/bütanol

oranının bozulmaması dikkate alınarak hesaplanır. Bundan yola çıkarak da kolonun tepesinden dekantere geri beslenecek azeotrop akımının bileşimi bulunur.

- iv. Dekantere beslenecek azeotrop akımların bileşiminin belirlenmesinin ardından akımlar dekantere beslenir, ardından C-3 ve C-4 kolonlarındaki tepe akımları elde edilir.
- v. Son olarak dekantere ayrıca beslenen azeotrop akımları silinir ve kolonların tepe akımları geri döngü olarak dekantere geri beslenir. Böylece yakınsama sorunu olmaksızın BUTOH-W azeotrop karışımının etkili bir şekilde ayrılması ve saflaştırılması sağlanır.

C-3 kolonunda bütanolün saflaştırılması aşamasında tabandaki kütlece bütanol saflığı 0,995 olacak şekilde riflaks oranı değiştirilerek ayarlanır. C-4 kolonunda suyun saflaştırılması aşamasında ise tabandaki kütlece su saflığı 0,999999 olacak şekilde riflaks oranı değiştirilerek ayarlanır. C-3 ve C-4 kolonlarına ait tasarım parametreleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7: C-3 ve C-4 kolonlarına ait tasarım parametreleri.

Parametre	C-3	C-4
Toplam Raf Sayısı	18	20
Besleme Rafı	3	9
Riflaks Oranı	0,06	0,3
Taban Akımı Debisi (kg/h)	1396,98	1415,35

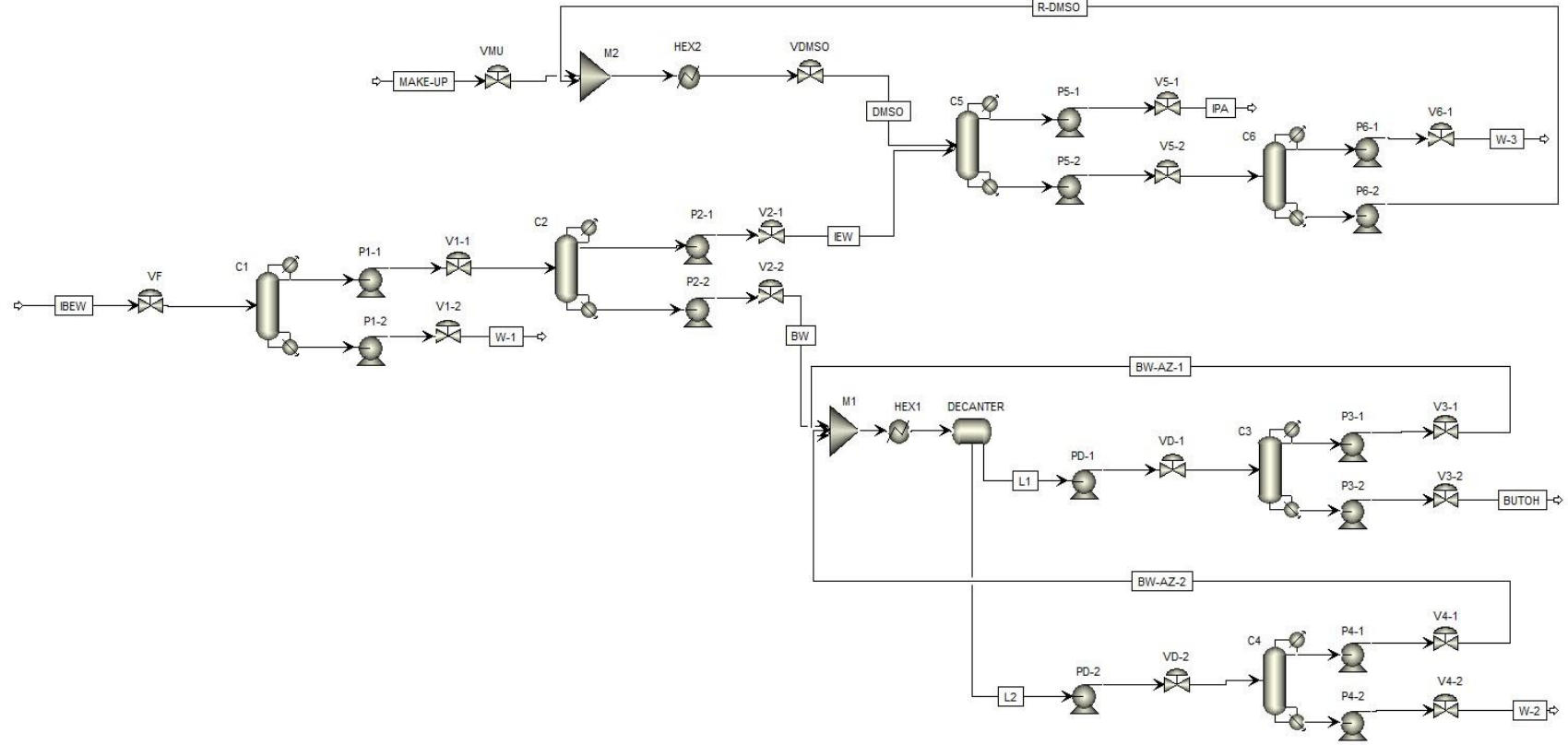
Saflaştırma prosesinin son aşamasında, C-2 kolonunun tepe akımından alınan çok düşük miktarda etanol ile IPA-W azeotrop karışımı ekstraktif distilasyonla ayrılıp saflaştırılmak üzere RadFac model kolona (C-5) gönderilir. Ghuge ve arkadaşları (2017), operasyon parametrelerinin IPA-W azeotrop karışımının ekstraktif distilasyon ile ayrılması üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmalarında, çözücü olarak kullanılan DMSO’nun toplam 41 raf içeren kolona 6. raftan, IPA-W beslemesinin ise 33. raftan yapılmasını önermişlerdir. Aynı zamanda, molce çözücü/taze besleme oranının 1 olduğu durumda ekstraktif ayırma işleminin etkili olduğunu belirtmişlerdir. Kolon tasarım parametrelerinin ve gerekli çözücü miktarının hesaplanmasında bu çalışmanın vargılarından yararlanılmıştır. C-5 kolonunda, DMSO’nun IPA-W azeotrop karışımıyla olan etkileşimi sonucu sistemdeki bileşenlerin bağıl uçuculukları

değişir ve bunun sonucunda hafif bileşen olan IPA kolonu tepeden, ağır bileşenler olan DMSO ve su ise kolonu tabandan terk eder. Besleme akımında bulunan çok düşük miktardaki etanol ise safsızlık olarak IPA akımı ile beraber kolonu terk eder. Bundan sonraki aşamada DMSO ve su akımı, çözücü geri kazanım kolonuna (C-6) beslenir. Burada su saf bir şekilde kolonu tepeden terk ederken, DMSO ise saf bir şekilde kolonu tabandan terk eder. C-6 kolonundan çıkan çözücü akımı, hafif ürünler ile birlikte kolonların tepesinden kaçan çözücü kayıplarını telafi etmek amacıyla düşük miktarda taze DMSO akımı ile birleştirilip soğutularak C-5 kolonuna geri beslenir. İzopropanolün saflaştırıldığı C-5 kolonunda, tepedeki IPA saflığı kütlece 0.995 olacak şekilde riflaks oranı ile ayarlanır. Ekstraktif distilasyon sistemindeki C-5 ve C-6 kolonlarına ait tasarım parametreleri Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8: C-3 ve C-4 kolonlarına ait tasarım parametreleri.

Parametre	C-5	C-6
Toplam Raf Sayısı	41	20
Besleme Rafi	6 - 33	7
Riflaks Oranı	0,8	1
Tepe Akımı Debisi (kg/h)	740	
Taban Akımı Debisi (kmol/h)		19,05

Temel alınan IBE akımından, ana ürün olarak biyobütanolün ve yan ürün olarak izopropanolün saflaştırıldığı prosesin tamamına ait proses akım şeması Şekil 3.4’te gösterilmektedir.



Şekil 3.4: IBE saflaştırma prosesine ait genel proses akım şeması.

3.2 Boyutlandırma ve Ekonomik Analiz

Proseste yer alan kolonlara ait çap (D) ve yükseklik (H) bilgileri Aspen Plus simülatörü yardımıyla bulunmuştur. Yoğuşturucuda soğutma işlemini gerçekleştirmek üzere yaklaşık 36 °C'de soğutma suyu kullanıldığı varsayılarak gerekli sıcaklık farkı hesaplanmış; kaynatıcı da ise soğuk akım ile sıcak akım arasındaki sıcaklık farkının 34,8 olduğu kabul edilmiştir (Luyben, 2008a).

Dekanterin boyutlandırılmasında, öncelikle dekantere beslenen akımın hacimsel debisi yardımıyla sıvının dekanterin hacimce %50'sini kapladığı ve dekanterde kalma süresinin 5 dakika olduğu varsayılarak dekanterin hacmi hesaplanmış, ardından uzunluk/çap (L/D) oranının 2 olduğu kabul edilerek Eşitlik 3.1'e göre dekanterin çapı ve yüksekliği hesaplanmıştır (Luyben, 2013).

$$Hacim = \frac{\pi D^2}{4} (2D) \quad (3.1)$$

Ekonomik analizde kullanılan kolonun kabuk kısmına ait maliyet hesabı (C_{shell}) Eşitlik 3.2'de, kolonun raflarına ait maliyet hesabı (C_{trays}) Eşitlik 3.3'te, ısı değiştiricilere ait maliyet hesabı ise (C_{HEX}) Eşitlik 3.4'te verilmiştir (Patraşcu ve diğ, 2017). Toplam kolon maliyeti, kolon kabuk maliyeti ile kolon raf maliyetinin toplamı eşittir.

$$C_{shell}(\$) = \frac{M\&S}{280} (957,9D^{1,066}H^{0,802})(2,18 + F_m F_{p,col}) \quad (3.2)$$

$$C_{trays}(\$) = N_T (M\&S)/280 (97,2D^{1,55})(F_t + F_m) \quad (3.3)$$

$$C_{HEX}(\$) = (M\&S)/280 (474,7A^{0,65} [2,29 + F_m (F_d + F_{p,hex})]) \quad (3.4)$$

Maliyet hesaplamalarında kullanılan sabitler Çizelge 3.9'da verilmektedir.

Çizelge 3.9: Boyutlandırma ve ekonomik analizde kullanılan sabitler (Luyben, 2008a; Turton ve diğ., 2012; Patraşcu ve diğ., 2017).

Parametre	Değer
Isı Transfer Katsayısı (U) (kw/m ² .K)	0,581
Düşük Basınçlı Buhar Maliyeti (\$/GJ)	4,7
Orta Basınçlı Buhar Maliyeti (\$/GJ)	14,05
Yüksek Basınçlı Buhar Maliyeti (\$/GJ)	14,83
Soğutma Suyu Maliyeti (\$/GJ)	0,354
Marshall & Swift Ekipman İndeksi (M&S)	1536,5
Malzeme Faktörü (F _m)	1 (Karbon çelik)
Isı Değiştirici Basınç Faktörü (F _{p,hex})	0 (P<20 bar)
Kolon Basınç Faktörü (F _{p,col})	0,98 (P=1 atm)
Kolon Raf Tipi Faktörü (F _t)	0 (Elek tipi raf)
Isı Değiştirici Model Faktörü (F _d)	0,8 (Sabit boru tipi)
Yatırım Maliyetini Geri kazanma Süresi (β) (Yıl)	3
Yıllık Üretim Süresi (h)	8000

Proses ekipmanlarına ait toplam yıllık maliyet (TAC) Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır (Turton ve diğ., 2012).

$$TAC \left(\frac{\$}{\text{yıl}} \right) = \text{Enerji Maliyeti} + (\text{Yatırım Maliyeti})/\beta \quad (3.5)$$

3.3 Kontrol Yapıları

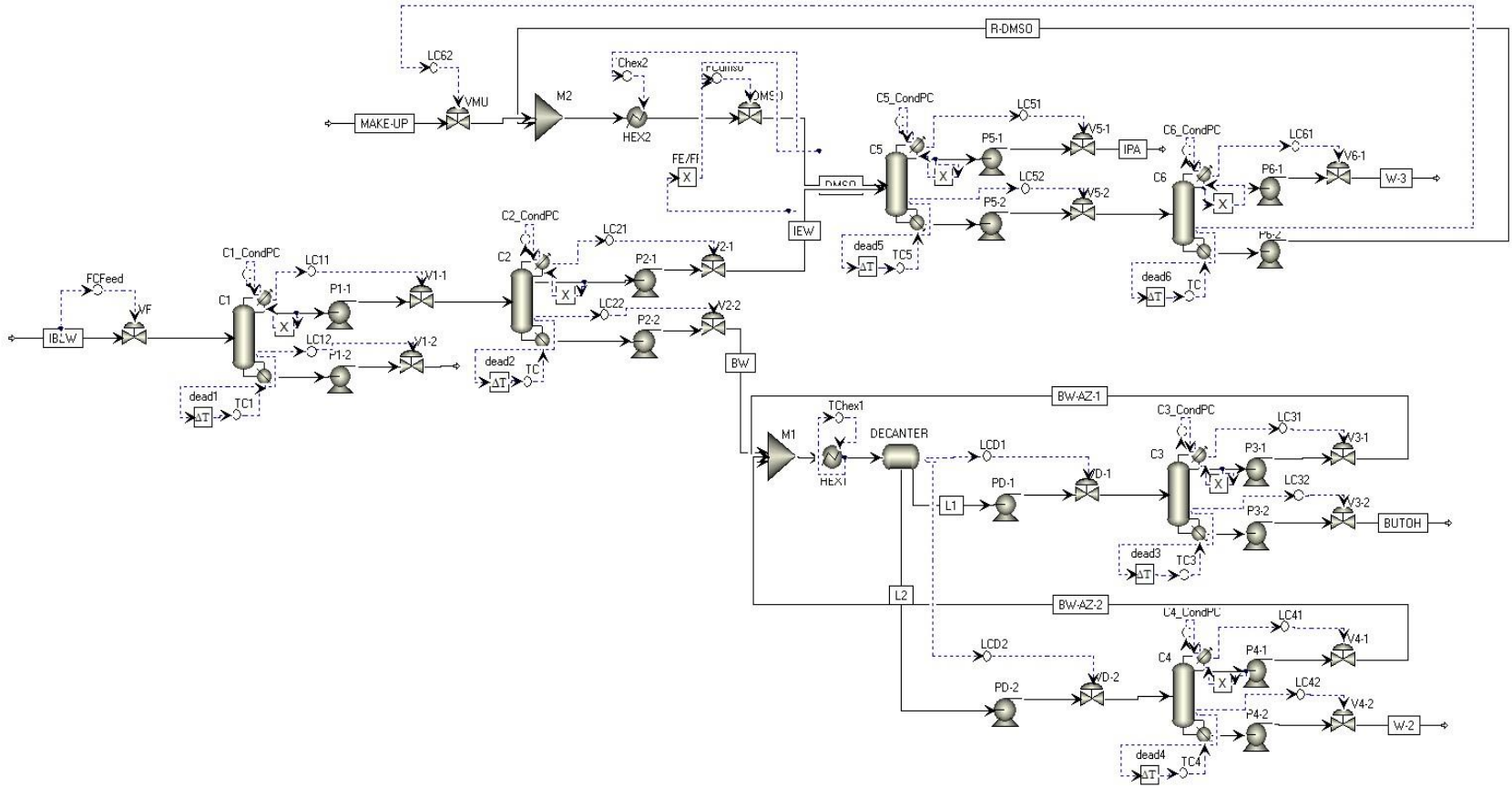
Tasarlanan saflaştırma prosesine ait oluşturulan kontrol yapılarıyla aşağıda belirtilen parametrelerin kontrol altında tutulması amaçlanmıştır:

- Ana besleme akımının ve DMSO besleme akımının debileri
- Kolonlardaki ve dekanterdeki sıvı seviyeleri
- Kolon basınçları
- Kolonlardaki belirlenmiş rafların sıcaklıkları
- Çözücü ve ürün saflıkları

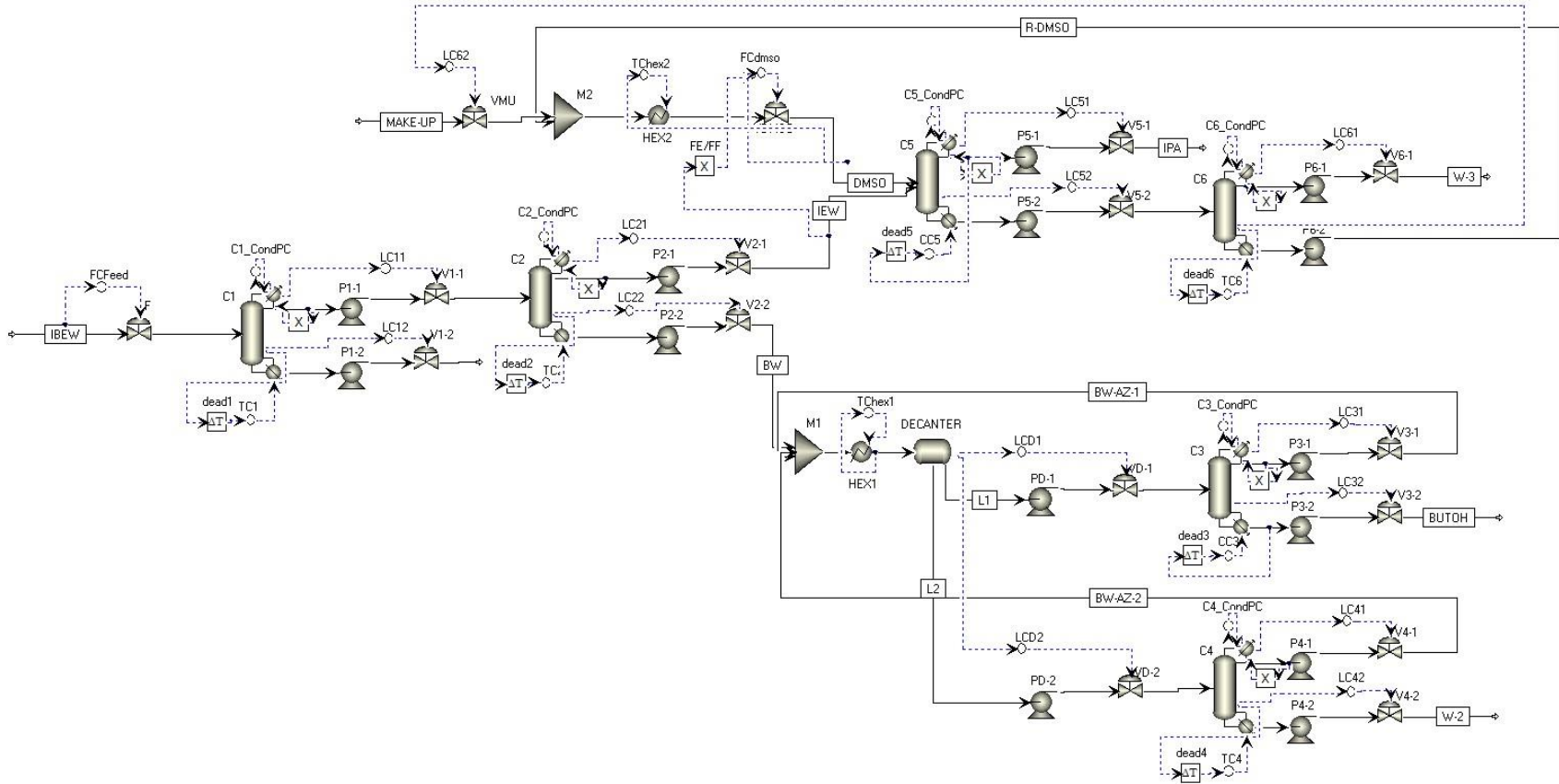
Kontrol yapısındaki bütün sıvı seviyeleri oransal kontrol edicilerle (P) kontrol edilmekte olup kazanç (K_c) değeri 2'dir. Prosesteki her bir kolon için riflaks oranları

sabitlenmiştir. Bunun dışındaki kontrol çevrimlerinde oransal-integral (PI) kontrol ediciler kullanılmıştır. Kolonların basınçları Aspen Dynamics tarafından otomatik olarak atanan kontrol çevrimleri ile yoğunlaştırucu ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Bu kontrol çevrimlerine ait kontrol edici parametreleri olan K_c ve integral zaman sabiti (τ_i) değerleri sırasıyla 20 ve 12'dir. Prosesteki akış kontrol edici parametreleri K_c ve τ_i değerleri sırasıyla 0,5 ve 0,3'tür. Sıcaklık kontrollerinde 1 dakika, bileşen kontrollerinde ise 3 dakika gecikme zamanı kullanılmıştır. Bunun sebebi ise sıcaklık ve bileşen ölçümlerinde kullanılan analizörlerden elde edilen sonuçların kontrol edicilere iletilmesi sırasında yaşanan gecikmelerdir.

Bütanol ve izopropanol saflıklarını kontrol etmeye yönelik CS1 ve CS2 olarak iki farklı kontrol yapısı geliştirilmiştir. Birinci kontrol yapısında (CS1) bütanol ve izopropanol saflıkları sıcaklık kontrolü yardımıyla dolaylı olarak kontrol edilirken, ikinci kontrol yapısında (CS2) bütanol ve izopropanol saflıkları bileşen kontrol edicilerle doğrudan kontrol edilmektedir. CS1 ve CS2 kontrol yapıları sırasıyla Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



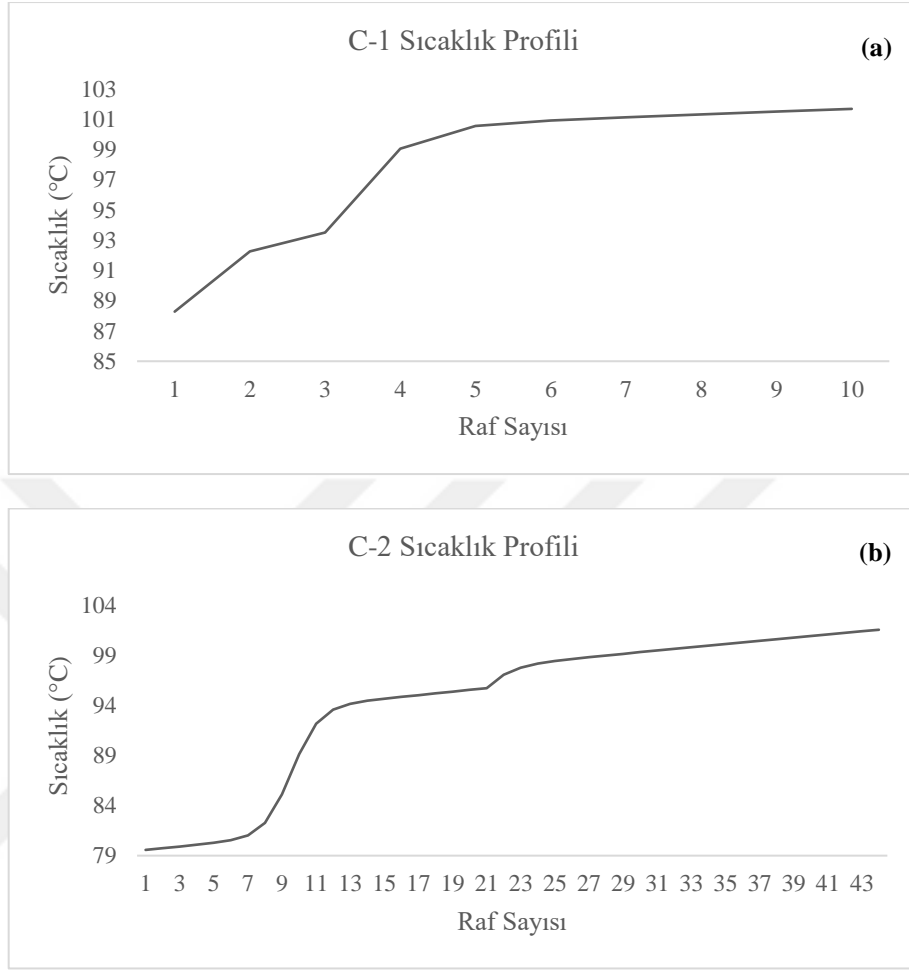
Şekil 3.5: CS1 kontrol yapısı.



Şekil 3.6: CS2 kontrol yapısı.

Prosesle ait oluşturulan kontrol yapısını; IPA-W ve BUTOH-W azeotroplarının ayrıldığı birinci kısım, hibrid ayırma sistemi ile BUTOH-W heterojen azeotropunun ayrıldığı ikinci kısım ve ekstraktif distilasyon ile IPA-W homojen azeotropunun ayrıldığı üçüncü kısım olmak üzere toplam 3 kısımda inceleyebiliriz. Prosesin birinci kısmına ait kontrol yapısının oluşturulmasında takip edilen adımlar şu şekildedir:

- i. Üretim debisi (ana besleme akımı debisi) akış kontrollüdür ve kontrol edicinin aksiyon şekli ters aksiyondur. Çünkü besleme debisinde meydana gelen artışa karşılık kontrol edici besleme debisini yatışkın hal değerinde sabit tutmak amacıyla besleme debisini azaltmaya yönelik aksiyon alacaktır.
- ii. C-1 ve C-2 kolonlarındaki riflaks haznesi sıvı seviyeleri tepe ürün akımı ile, taban seviyeleri ise taban ürün akımlarıyla kontrol edilmiştir. Seviye kontrol edicilerin aksiyon tipi doğrudan aksiyondur. Sıvı seviyelerindeki artışa karşılık seviye kontrol edici manipüle ettiği akımın debisini arttırmaya yönelik aksiyon alacaktır.
- iii. C-1 ve C-2 kolonlarında riflaks oranı sabitlenmiştir. Bu amaçla kolonlara dönen riflaks akımı, tepe ürün akımı ile beraber riflaks oranını sabit tutmak adına orantılı olarak değişmektedir.
- iv. C-1 ve C-2 kolon basınçları yoğuşturucu ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Kontrol edici aksiyon tipi ters aksiyondur.
- v. C-1 ve C-2 kolonlarının sıcaklık kontrollerini sağlamak amacıyla; C-1 kolonunda 4. rafın sıcaklığı, C-2 kolonunda ise 9. rafın sıcaklığı kaynatıcı ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Kontrol edicilerin aksiyon tipi ters aksiyondur. Sıcaklık kontrolünde kullanılan raflar, kolonların sıcaklık profili grafiklerinden eğim analizi yapılarak en yüksek sıcaklık farkının görüldüğü rafların belirlenmesiyle seçilmiştir. C-1 ve C-2 kolonlarına ait sıcaklık profili grafikleri şekil 3.7’de görülmektedir.

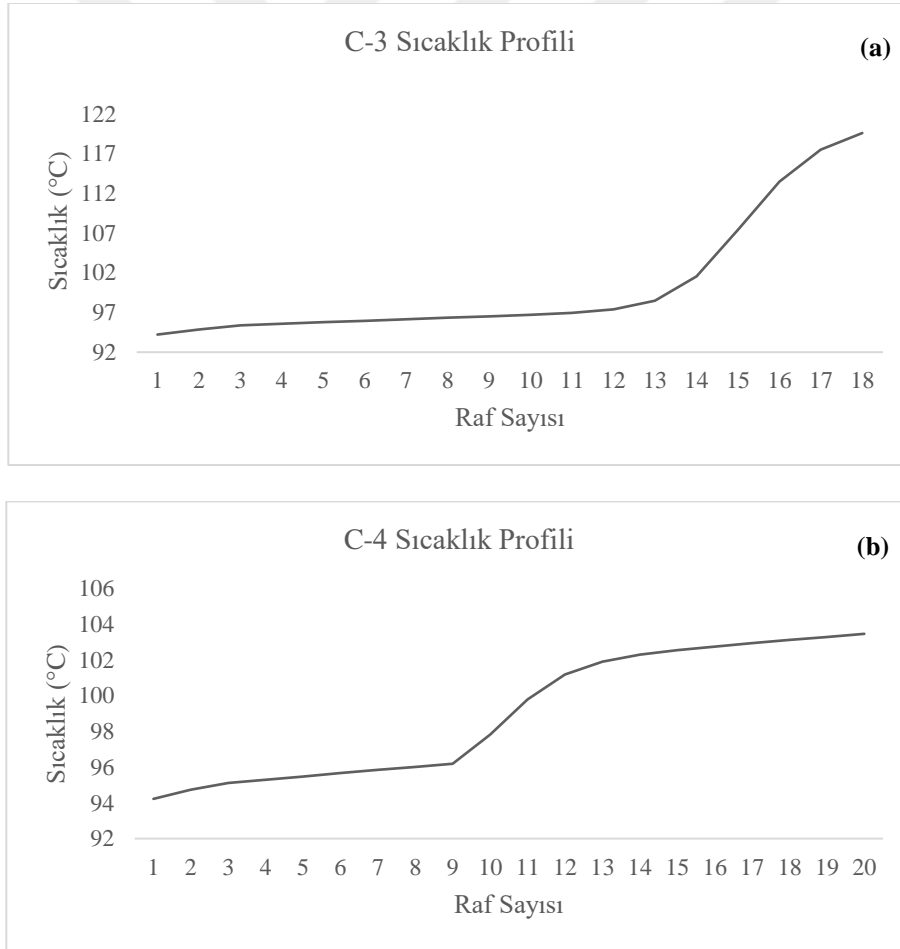


Şekil 3.7: (a) C-1 kolonu sıcaklık profili, (b) C-2 kolonu sıcaklık profili.

Prosesin ikinci kısmına ait kontrol yapısının oluşturulmasında takip edilen adımlar ise şu şekildedir:

- i. Dekanter besleme akımının sıcaklığı HEX-1 ısı değiştiricisinin ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir.
- ii. Dekanterdeki birinci ve ikinci sıvı faz seviyeleri sırasıyla L1 ve L2 akımlarıyla kontrol edilmektedir. Kontrol edici aksiyon tipi doğrudan aksiyondur.
- iii. C-3 ve C-4 kolonlarındaki riflaks haznesi sıvı seviyeleri tepe ürün akımı ile, taban seviyeleri ise taban ürün akımlarıyla kontrol edilmiştir. Seviye kontrol edicilerin aksiyon tipi doğrudan aksiyondur.
- iv. C-3 ve C-4 kolonlarındaki riflaks oranları sabitlenmiştir.
- v. C-3 ve C-4 kolon basınçları yoğunlaştırucu ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Kontrol edici aksiyon tipi ters aksiyondur.

vi. C-3 kolonunun taban ürünü olan bütanolün saflığını kontrol etmek amacıyla iki farklı kontrol yapısı kullanılmıştır. CS1 kontrol yapısında bütanol saflığını dolaylı olarak kontrol etmek amacıyla 15. rafın sıcaklığı kaynatıcı ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir, CS2 kontrol yapısında ise bütanol saflığı doğrudan bileşen kontrolü ile kaynatıcı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. C-4 kolonunun taban ürünü olan suyun saflığını dolaylı olarak kontrol etmek amacıyla 10. rafın sıcaklığı kaynatıcı ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Kontrol edilecek raflar, kolon sıcaklık profili grafiklerinden eğim analizi yapılarak belirlenmiştir. C-3 ve C-4 kolonlarına ait sıcaklık profili grafikleri Şekil 3.8’de görülmektedir. Bu kontrol edicilere ait aksiyon tipi ters aksiyondur.

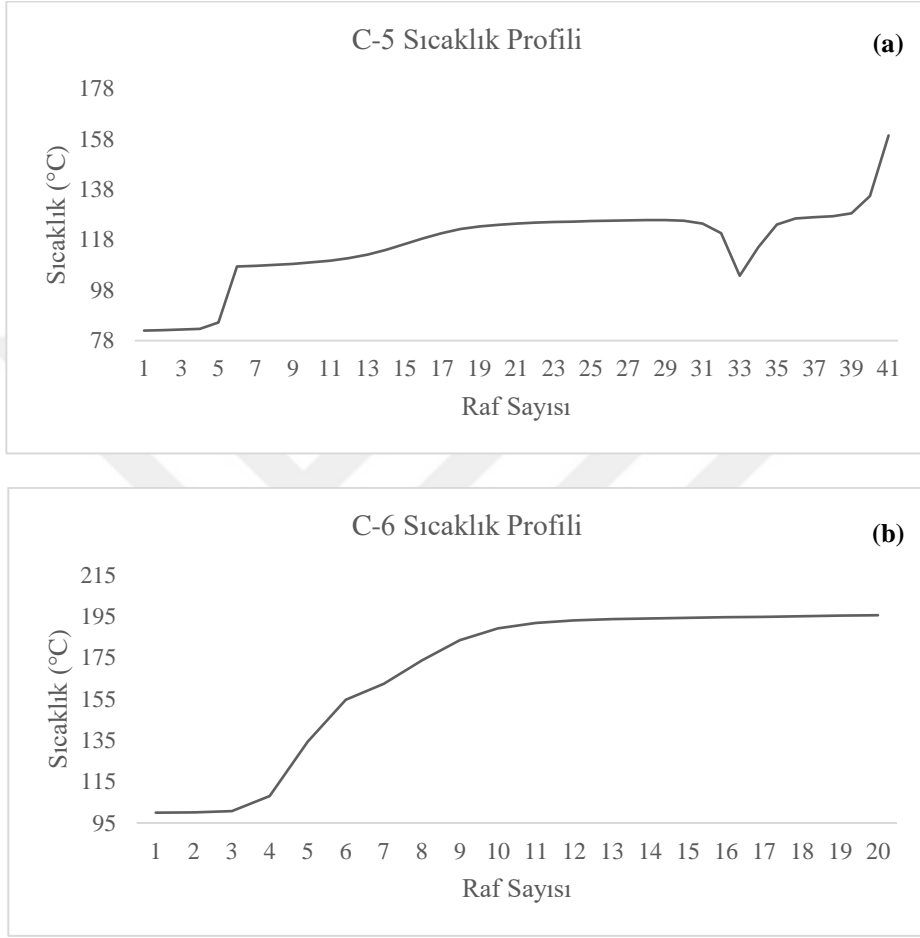


Şekil 3.8: (a) C-3 kolonu sıcaklık profili, (b) C-4 kolonu sıcaklık profili.

Prosesin üçüncü kısmına ait kontrol yapısının oluşturulmasında takip edilen adımlar ise şu şekildedir:

- i. Ekstraktif distilasyon kolonuna beslenen çözücü besleme akımının debisi, molce çözücü miktarı/ana besleme miktarı oranı 1 olacak şekilde kolona giden ana besleme akımı debisiyle orantılı olarak akış kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Kontrol edici aksiyonu, iki akımın arasındaki ilişkinin doğru orantılı olmasına bağlı olarak doğrudan aksiyondur.
- ii. Ekstraktif distilasyon kolonuna beslenen çözücü besleme akımının sıcaklığı, HEX-2 ısı değiştiricisinin ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Kontrol edicinin aksiyon tipi ters aksiyondur.
- iii. C-5 kolonunun riflaks haznesinin sıvı seviyesi kolonun tepe akımıyla, taban sıvı seviyesi ise kolonun taban akımıyla kontrol edilmektedir. Kontrol edicilerin aksiyon tipi doğrudan aksiyondur. Çözücü geri kazanım kolonu olan C-6 kolonunun riflaks haznesinin sıvı seviyesi kolonun tepe akımıyla kontrol edilirken, taban sıvı seviyesi diğer kolonlardan farklı olarak taban akımıyla değil, çözücü telafi akımı ile kontrol edilmektedir. Bu seviye kontrol ediciye ait aksiyon tipi doğrudan aksiyon yerine ters aksiyondur. Çünkü taban seviyesinin artması durumunda, kontrol edici seviyeyi tekrar azaltmak amacıyla çözücü telafi akımının debisini düşürme yönünde aksiyon alacaktır.
- iv. C-5 ve C-6 kolonlarındaki riflaks oranları sabitlenmiştir.
- v. C-5 ve C-6 kolon basınçları yoğunlaştırıcı ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. Kontrol edici aksiyon tipi ters aksiyondur.
- vi. C-5 kolonunun tepe ürünü olan izopropanolün saflığı, CS1 ve CS2 kontrol yapılarında farklı şekillerde kontrol edilmektedir. CS1 kontrol yapısında izopropanol saflığını dolaylı olarak kontrol etmek amacıyla 40. rafın sıcaklığı kaynatıcı ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir, CS2 kontrol yapısında ise izopropanol saflığı doğrudan bileşen kontrol edici ile kaynatıcı yükü manipüle edilerek kontrol edilmektedir. C-6 kolonunun taban ürünü olan çözücü geri döngü akımının saflığı, 10. rafın sıcaklığının kaynatıcı ısı yükü manipüle edilerek kontrol edilmesiyle dolaylı olarak istenilen değerde tutulmaktadır. Sıcaklık kontrol edicilerin aksiyon tipi ters aksiyon iken, bileşen kontrol edici aksiyon tipi doğrudan aksiyondur. Kontrol edilecek raflar, kolon sıcaklık profili grafiklerinden

eğim analizi yapılarak belirlenmiştir. C-3 ve C-4 kolonlarına ait sıcaklık profili grafikleri Şekil 3.9’da görülmektedir.

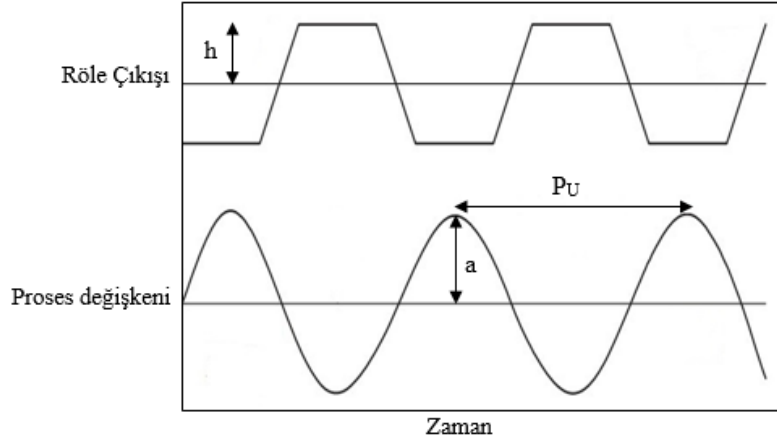


Şekil 3.9: (a) C-5 kolonu sıcaklık profili, (b) C-6 kolonu sıcaklık profili.

3.4 Kontrol Edicilerin Ayarlanması

Kontrol yapılarında kullanılan sıcaklık ve bileşen kontrol edicilerin parametrelerini ayarlamak için Äström ve Hägglund (1984) tarafından geliştirilen “Otomatik Ayar Yöntemi (ATV)” kullanılmıştır. Bu yöntemin uygulama prensibi şu şekildedir; geri beslemeli bir kontrol edici devre dışı bırakılarak yerine genliği kullanıcı tarafından tanımlanmış bir röle eklenir, ardından sistem kapalı çevrim şeklinde yürütülür. Bunun sonucunda kontrol edilen proses değişkeni röle çıkışındaki periyodik değişimlere göre sürekli bir salınım gösterir. Bu salınımlar ATV testinin karakteristik özelliğidir. Karakteristik bir ATV ayar testi grafiği Şekil 3.10’da gösterilmiştir. Test sonucu proses

değişkeni ve kontrole edici çıkışının gösterdiği dinamik cevaplar üzerinden nihai kazanç (K_U) ve nihai periyot (P_U) hesaplanır.



Şekil 3.10: Karakteristik ATV ayar testi sonuç grafiği.

Şekil 3.10'da görüldüğü üzere, nihai periyot (P_U) ATV test sonuç grafiği üzerinden bulunur. Grafikten elde edilen parametreler yardımıyla Eşitlik 3.6 kullanılarak nihai kazanç (K_U) hesaplanır (Seborg ve diğ, 2011).

$$K_U = (4h)/(\pi a) \quad (3.6)$$

ATV testi yardımıyla nihai kazanç ve nihai periyod değerleri bulunduktan sonra, Tyreus-Luyben ayar değişkenleri kullanılarak Eşitlik 3.7 ile kontrol edici kazancı K_C ve Eşitlik 3.8 ile integral zaman sabiti τ_I hesaplanmıştır (Tyreus ve Luyben, 1992).

$$K_C = K_U / 3,2 \quad (3.7)$$

$$\tau_I = P_U * 2,2 \quad (3.8)$$



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Tasarım Sonuçları

Proseste yer alan distilasyon kolonlarına ait boyutlandırma ve maliyet hesaplarında Eşitlik 3.2, Eşitlik 3.3, Eşitlik 3.4 ve Çizelge 3.9 kullanılmıştır. Distilasyon kolonlarına ait; tepe (T_D) ve taban sıcaklıkları (T_B), toplam raf sayısı (N_T), çap (D), yükseklik (H), yoğuşturucu ısı yükü ($Q_{cond.}$), kaynatıcı ısı yükü ($Q_{reb.}$), kolon maliyeti ($C_{col.}$), yoğuşturucu maliyeti ($C_{cond.}$) ve kaynatıcı maliyeti ($C_{reb.}$) bilgileri Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1: Distilasyon kolonlarına ait tasarım sonuçları.

Parametre	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
T_D (°C)	88,3	79,6	94,2	94,2	82,0	100,0
T_B (°C)	101,7	101,6	119,6	103,5	159,4	195,5
N_T	10	44	18	20	41	20
D (m)	0,73	0,88	0,60	0,24	0,31	0,32
H (m)	5,70	30,85	11,11	12,31	31,07	12,88
$Q_{cond.}$ (kW)	-1511	-1910	-500	-83	-245	-153
$Q_{reb.}$ (kW)	1527	1964	615	160	315	184
$C_{col.}$ (10^3 \$)	51,2	245,7	71,4	27,9	79,3	40,6
$C_{cond.}$ (10^3 \$)	95,1	123,0	43,5	13,5	31,4	19,0
$C_{reb.}$ (10^3 \$)	95,7	112,5	67,2	22,5	60,1	24,1

Hacimsel debisi $0,08 \text{ m}^3/\text{dk}$ olan BUTOH-W azeotropunun beslendiği dekanterin hacmi $0,82 \text{ m}^3$ olarak bulunmuştur. Eşitlik 3.1 yardımıyla dekanterin çapı $0,8 \text{ m}$, uzunluğu ise $1,6 \text{ m}$ olarak hesaplanmıştır. Dekanter ekipman olarak basınçlı tank sınıfına girdiği için,

kolonun kabuk kısmına ait maliyet hesabında kullanılan Eşitlik 3.2 yardımıyla ekipman kurulum maliyeti 19,4 (10^3 \$) olarak hesaplanmıştır.

Proseste dekanter besleme akımını 65°C 'ye soğutmak amacıyla kullanılan ısı değiştirici (HEX-1) ile ekstraktif distilasyon kolonuna beslenen çözücü akımını 75°C 'ye soğutmak amacıyla kullanılan ısı değiştirici (HEX-2) maliyetleri Eşitlik 3.4 yardımıyla hesaplanarak sırasıyla 30,5 (10^3 \$) ve 18,2 (10^3 \$) olarak bulunmuştur. HEX-1 ve HEX-2 ısı değiştiricilerine ait ısı yükleri ise sırasıyla -225 kW ve -102 kW şeklindedir.

Proses ekipmanlarının toplam yıllık maliyeti (TAC), Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Proses ekipmanlarına ait hesaplanan maliyet sonuçları.

Ekipman	Yatırım Maliyeti (10^3 \$)	Enerji Maliyeti (10^3 \$/yıl)	TAC (10^3 \$/yıl)
C-1	241,9	633,3	713,9
C-2	481,2	814,2	974,6
C-3	182,1	254,0	314,6
C-4	64,0	65,6	86,9
C-5	170,7	137,0	193,9
C-6	83,7	95,4	123,3
Dekanter	19,4	-	6,5
HEX-1	24,6	2,3	10,5
HEX-2	8,3	1,0	3,8
TOPLAM	1.275,9	2.002,8	2.428,0

Maliyet hesabı sonucunda da görüldüğü gibi prosesteki en yüksek yatırım ve enerji maliyetine sahip kolon, ana beslemedeki azeotrop karışımların IPA-W ve BUTOH-W olmak üzere iki ayrı ürün akımı olarak ayrıldığı C-2 kolonudur. Bu bilgi ile azeotrop karışımları ayırmanın daha yüksek maliyetli ekipmanlar ve daha fazla enerji ihtiyacı ile gerçekleştiği sonucunu çıkarabilmekteyiz. İkinci en yüksek maliyet ise fazla suyun prosesten uzaklaştırıldığı C-1 kolonuna aittir. Butanolün saflaştırıldığı C-3 kolonu ile izopropanolün saflaştırıldığı C-5 ekstraktif distilasyon kolonu bu sırayı takip etmektedir.

4.2 Kontrol Sonuçları

Oluşturulan kontrol yapılarında kullanılan bütün sıcaklık (TC) ve bileşen kontrol edicilerine (CC) kapalı devre ATV testi uygulanarak nihai kazanç (K_U) ve nihai periyot (P_U) değerleri bulunmuştur. Tyreus-Luyben ayar yöntemi kullanılarak her bir kontrol edici için hesaplanan K_c ve τ_i değerleri Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3: TC ve CC kontrol edici parametreleri.

Kontrol Yapısı	Çevrim	K_U	P_U (dakika)	K_c	τ_i (dakika)
CS1	$Q_{R1} - T_{1,4}$	9,76	3,00	3,05	6,60
	$Q_{R2} - T_{2,9}$	4,54	5,40	1,42	11,88
	$Q_{H1} - T_{DECIN}$	3,68	0,12	1,15	0,26
	$Q_{R3} - T_{3,15}$	4,96	3,60	1,55	7,92
	$Q_{R4} - T_{4,10}$	6,75	4,80	2,11	10,56
	$Q_{H2} - T_{DMSO}$	1,02	0,12	0,32	0,26
	$Q_{R5} - T_{5,40}$	3,65	3,00	1,14	6,60
	$Q_{R6} - T_{6,5}$	1,57	4,80	0,49	10,56
CS2	$Q_{R1} - T_{1,4}$	9,76	3,00	3,05	6,60
	$Q_{R2} - T_{2,9}$	4,54	5,40	1,42	11,88
	$Q_{H1} - T_{DECIN}$	3,68	0,12	1,15	0,26
	$Q_{R3} - X_{D3,BUTOH}$	2,43	14,40	0,76	31,68
	$Q_{R4} - T_{4,10}$	6,75	4,80	2,11	10,56
	$Q_{H2} - T_{DMSO}$	1,02	0,12	0,32	0,26
	$Q_{R5} - X_{D5,IPA}$	1,76	34,20	0,55	75,24
	$Q_{R6} - T_{6,5}$	1,57	4,80	0,49	10,56

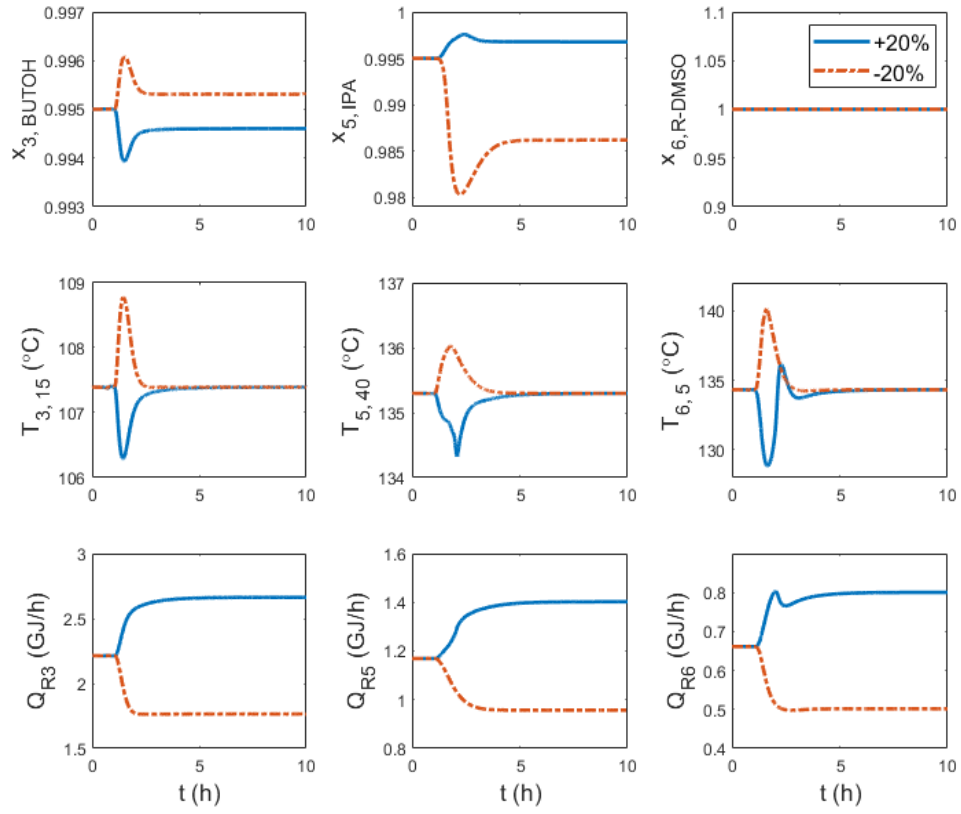
Seviye ve akış kontrol edicilerin ayarları Luyben (2013) tarafından önerilen değerlerle yapılmıştır. Seviye kontrol edicileri P tipidir ve $K_c=2$ olarak tanımlanmıştır. Akış kontrol edicileri ise PI tipidir ve $K_c=0,5$ ve $\tau_i=0,3$ dakika olarak tanımlanmıştır.

CS1 ve CS2 kontrol yapılarının dinamik davranışlarını test etmek amacıyla üretim debisine $\pm\%20$, ana besleme akımındaki bütanol bileşimine de $\pm\%3$ oranında bozan etkenler verilmiştir. Ürün saflıkları, kontrol edilen raf sıcaklıkları ve ilgili manipüle edilen değişkenler göz önünde bulundurularak kontrol yapılarının bozan etkenlere karşı verdiği dinamik cevaplar değerlendirilmiştir.

4.2.1 CS1'in dinamik davranışları

C-3 kolonunun taban ürünü olan bütanol ile C-5 kolonunun tepe ürünü olan izopropanolün saflıklarınının dolaylı olarak sıcaklık kontrol edicilerle kontrol edildiği kontrol yapısının üretim debisindeki $\pm\%20$, ana besleme akımındaki bütanol bileşimindeki $\pm\%3$ oranında bozan etkenlerine karşı gösterdiği dinamik davranışlar incelenmiştir. Bu amaçla; bütanol saflığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevrimi (TC3), izopropanol saflığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevrimi (TC5), DMSO saflığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevrimi (TC6), bunların dışında kalan diğer proses kolonlarına ait sıcaklık kontrol çevrimleri (TC1, TC2 ve TC4), dekanter besleme akımının (DECIN) sıcaklığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevrimi (TC_{H1}) ile DMSO akımının sıcaklığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevriminin (TC_{H2}) bozan etkenlere karşı verdiği dinamik cevaplar gözlemlenmiştir.

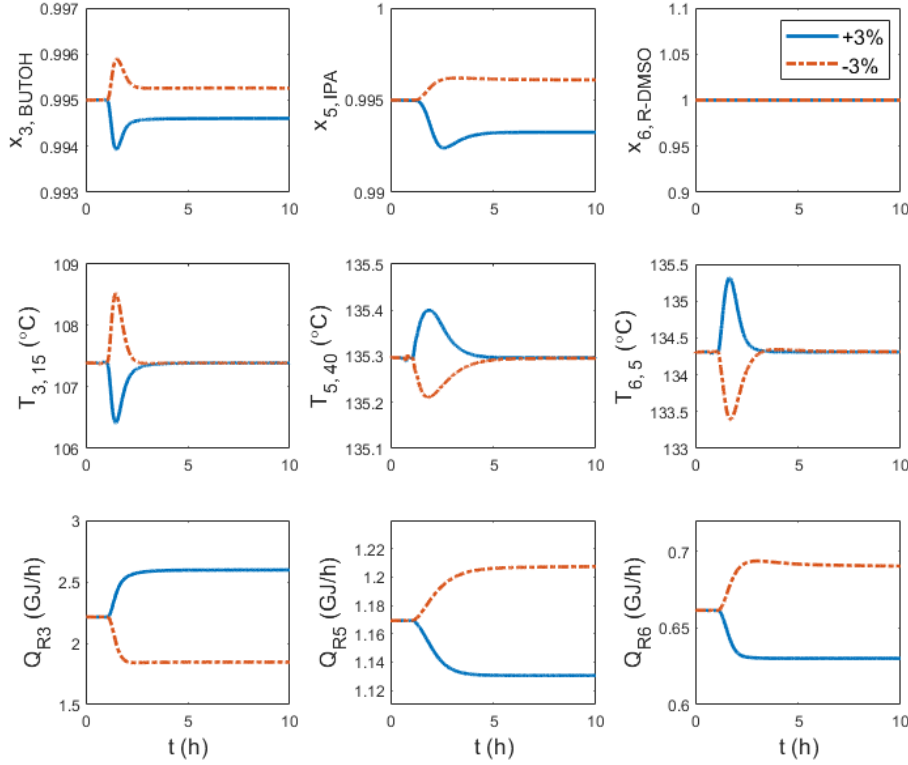
TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: CS1’de TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm 20\%$ ’lik değişime cevabı.

DMSO saflığı dolaylı olarak sıcaklık kontrol edicilerle kontrol edilmesine karşın yatışkın hal değerinde herhangi bir sapma göstermemiştir. Bütanol ve izopropanol saflıkları ise sıcaklık kontrolleriyle dolaylı olarak kontrol edilmelerine bağlı olarak yatışkın hal değerlerinden çok uzaklaşmadan yeni bir değere yerleşmişlerdir. Bütanol saflığı üretim debisindeki $+20\%$ değişim durumunda eski yatışkın hal değerinden $\sim 0,04$ uzaklaşarak yeni yatışkın hal değeri olan $0,9946$ ’ya oturmuştur. Üretim debisindeki -20% değişim durumunda ise eski yatışkın hal değerinden $\sim 0,03$ uzaklaşarak yeni yatışkın hal değeri olan $0,9953$ ’e yerleşmiştir. İzopropanol saflığı ise üretim debisindeki $+20\%$ değişim durumunda eski yatışkın hal değerinden $\sim 0,18$ uzaklaşarak yeni yatışkın hal değeri olan $0,9968$ ’e oturmuştur. Üretim debisindeki -20% değişim durumunda ise bir önceki duruma göre daha büyük bir farkla eski yatışkın hal değerinden $\sim 0,88$ uzaklaşarak yeni yatışkın hal değeri olan $0,9862$ ’ye yerleşmiştir. Sıcaklıklar kısa süren salınımlar ile eski yatışkın hal sıcaklıklarına otururken, manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri yeni yatışkın hal

değerlerine oturmuşlardır. TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

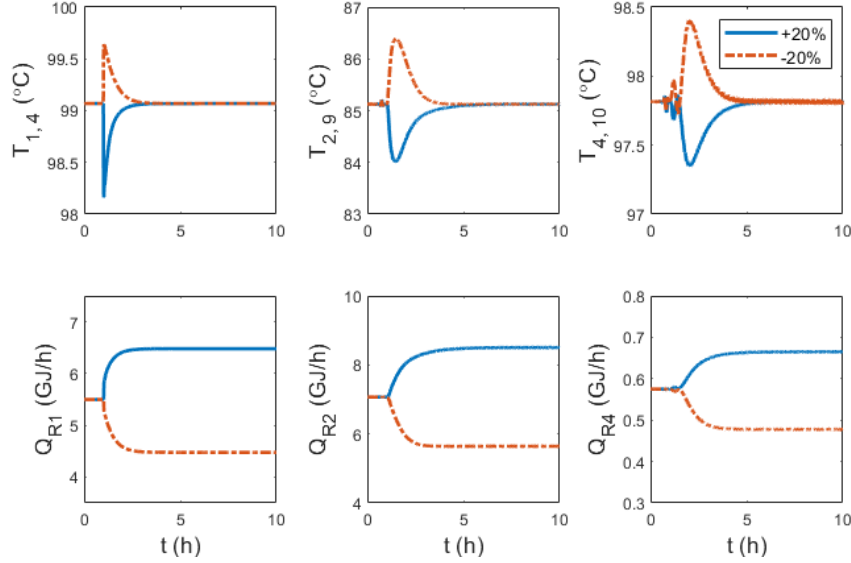


Şekil 4.2: CS1'de TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime cevabı.

Besleme bileşiminde sisteme bozan etken verilmesi durumunda TC3, TC5 ve TC6 kontrol çevrimlerinin gösterdiği dinamik davranışlar, sisteme üretim debisi üzerinden bozan etken verilmesi durumunda gösterdiği dinamik davranışlar ile oldukça benzerdir. Bütanol saflığının dolaylı olarak kontrol edildiği TC3 kontrol çevriminin verdiği dinamik cevaplar bir önceki durumdaki ile birebir aynıdır. Ancak IPA ve DMSO saflıklarının kontrol edildiği TC5 ve TC6 kontrol çevrimleri bir önceki duruma göre tersine davranış göstermişlerdir. Bununla beraber DMSO saflığı yatışkın hal değerinde herhangi bir sapma göstermemeye devam etmiştir. İzopropanol saflığı ise besleme bileşimindeki $+\%3$ değişim durumunda eski yatışkın hal değerinden $\sim\%0,17$ uzaklaşarak yeni yatışkın hal değeri olan 0,9933'e oturmuştur. Besleme bileşimindeki $-\%3$ değişim durumunda ise eski yatışkın hal değerinden $\sim\%0,11$ uzaklaşarak yeni yatışkın hal değeri olan 0,9961'e

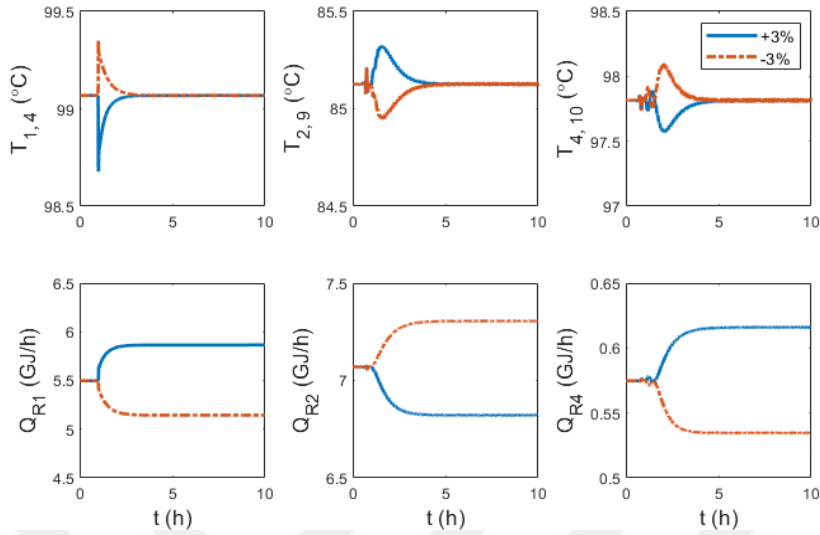
yerleşmiştir. Sıcaklıklar kısa süren salınımlar ile eski yatışkın hal sıcaklıklarına otururken, manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri yeni yatışkın hal değerlerine oturmuşlardır.

Çözücü ve ana ürün saflıklarının kontrol edildiği kolonlardaki sıcaklık kontrolleri dışında kalan TC1, TC2, TC4 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: CS1'de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

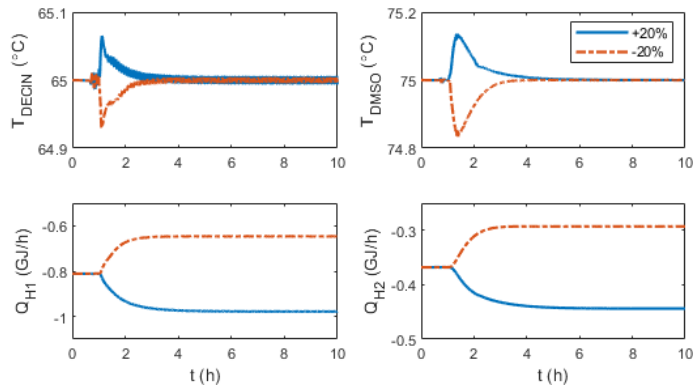
Üretim debisindeki değişime karşılık TC1, TC2 ve TC4 sıcaklık kontrollerinde kısa süreli salınımlar ile birlikte sıcaklık kontrolünde kullanılan ilgili raf sıcaklıklarının eski yatışkın hal değerlerine oturdukları görülmektedir. Ancak Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi, C-4 kolonunun 10. raf sıcaklığında ($T_{4,10}$) sistemin genel dinamik yapısını bozmayacak kadar küçük miktarda sürekli salınımların olduğu görülmektedir. Bu salınımlar prosesin yatışkın hal dinamiğinden kaynaklanmakta olup, genel kontrol yapısı üzerinde bozucu bir etkiye sahip değildir. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri kısa süre sonra yeni yatışkın hal değerlerine oturmaktadır. TC1, TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: CS1’de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.

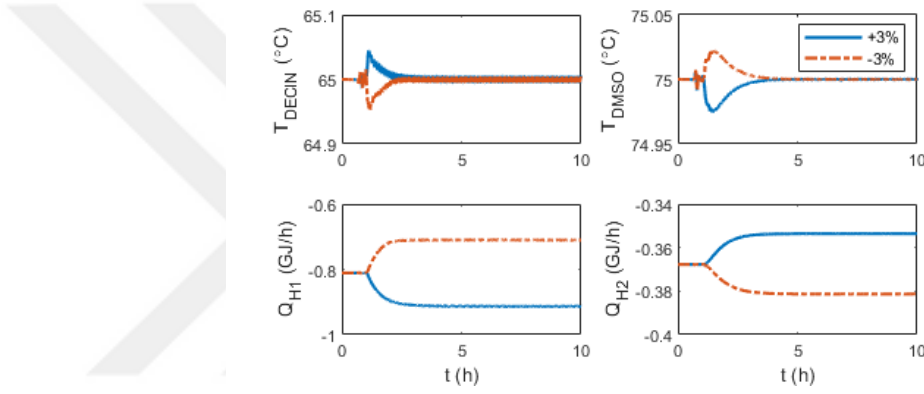
Sisteme, besleme bileşiminde $\pm\%3$ ’lük değişim uygulanması durumunda; TC1, TC2 ve TC4’te sıcaklık kontrolü yapılan ilgili raf sıcaklıkları küçük ve kısa süreli salınımlar ile eski yatışkın değerlerine oturmaktadır. 2. kolonun 9. raf sıcaklığı ($T_{2,9}$) ile 4. kolonun 10. raf sıcaklığında ($T_{4,10}$) sistemin yatışkın hal dinamiğinden kaynaklı küçük miktardaki sürekli salınımlar görülmektedir. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri ise kısa sürede yeni yatışkın hal değerlerine yerleşmiştir.

TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.5’te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: CS1’de TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.

Sistemin yatışkın hal dinamiğinden kaynaklanan küçük salınımların etkisi dekanter besleme akımı sıcaklığı üzerinde daha net görülmektedir. Ancak bu çok küçük miktardaki salınımlar sistemin genel dinamik yapısını bozmamaktadır. Bununla beraber üretim debisindeki değişimlere karşılık, dekanter besleme akımı sıcaklığı ve DMSO besleme sıcaklığı küçük salınımlar ile kısa sürede eski yatışkın hal değerlerine yerleşmektedir. Manipüle edilen ısı değiştirici ısı yükleri ise kısa süre içerisinde yeni yatışkın hal değerlerine oturmaktadır. TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: CS1'de TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime cevabı.

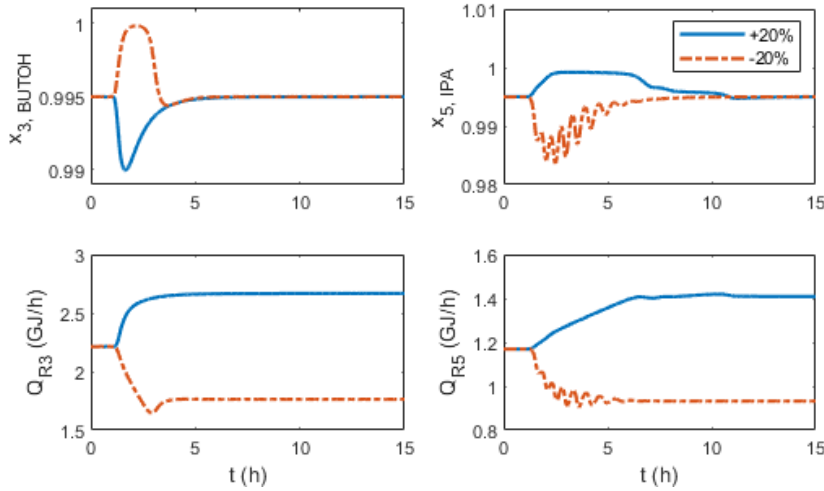
Besleme bileşimindeki değişimlere karşılık; dekanter ve çözücü besleme akımı sıcaklıkları küçük salınımlar ile kısa sürede eski yatışkın hal değerlerine oturmaktadır. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri ise kısa süre yeni yatışkın hal değerlerine yerleşmiştir.

4.2.2 CS2'nin dinamik davranışları

C-3 kolonunun taban ürünü olan bütanol ile C-5 kolonunun tepe ürünü olan izopropanolün saflıklarınının doğrudan bileşen kontrol edicilerle kontrol edildiği kontrol yapısının üretim debisindeki $\pm\%20$, ana besleme akımındaki bütanol saflığındaki $\pm\%3$ oranında bozan etkenlerine karşı gösterdiği dinamik davranışlar incelenmiştir. Bu amaçla; bütanol saflığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan bileşen kontrol çevrimi (CC3), izopropanol saflığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan bileşen kontrol çevrimi (CC5), bunların dışında kalan diğer proses kolonlarına ait sıcaklık kontrol çevrimleri (TC1, TC2 ve TC4),

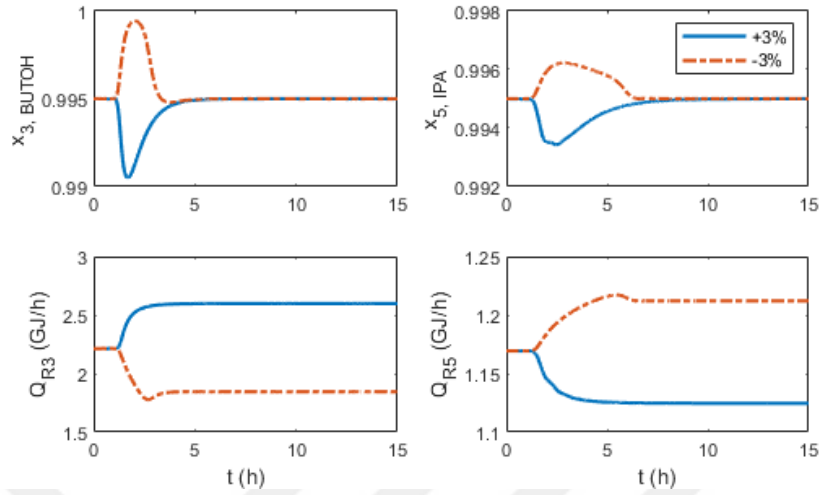
dekanter besleme akımının (DECIN) sıcaklığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevrimi (TC_{H1}) ile DMSO akımının sıcaklığını kontrol etmek amacıyla oluşturulan sıcaklık kontrol çevriminin (TC_{H2}) bozan etkenlere karşı verdiği dinamik cevaplar gözlemlenmiştir.

CC3 ve CC5 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: CS2'de TC3 ve TC5 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

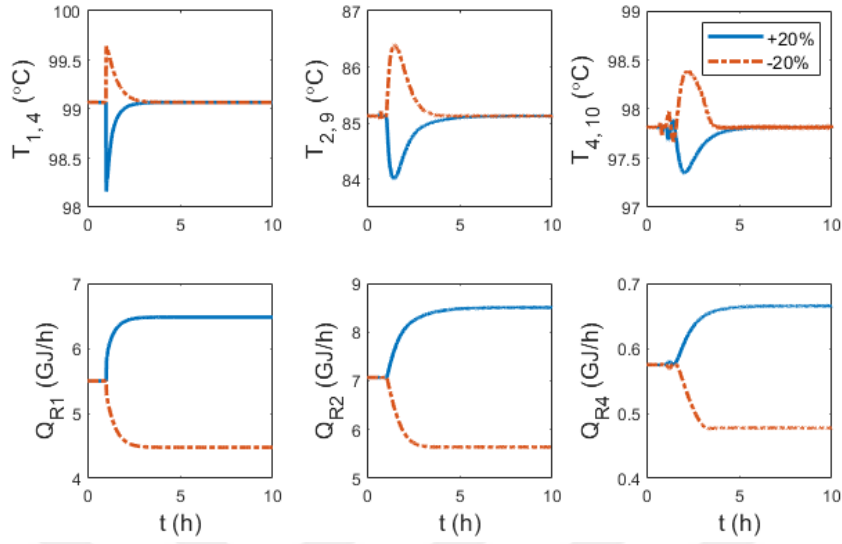
Bütanol saflığı, üretim debisindeki değişimler karşısında, saflık %99'un altına düşmeden 5 saat içerisinde eski yatışkın hal değerine oturmuştur. İzopropanol saflığı üretim debisindeki $+\%20$ 'lik değişime karşılık yatışkın hal değerinden $\sim\%0,42$ uzaklaşarak 0,9992 değerine ulaşmış; 6. saatten itibaren tekrar eski yatışkın hal değerine yaklaşmaya başlamıştır ve 10 saatin sonunda eski yatışkın hal değerine yerleşmiştir. Üretim debisindeki $-\%20$ 'lik değişime karşılık, IPA saflığı sık ve küçük salınımlar ile birlikte eski yatışkın hal değerinden $\sim\%1,14$ uzaklaşarak 0,9836'ya kadar azalmıştır. 2.5 saat sonra saflık tekrar artmaya başlamış ve 10 saatin sonunda IPA saflığı eski yatışkın hal değerine yerleşmiştir. Manipüle edilen kaynatıcı ıçı yükleri ise yeni yatışkın hal değerlerine oturmuşlardır. CC3 ve CC5 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: CS2’de TC3 ve TC5 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm 3\%$ ’lük değişime cevabı.

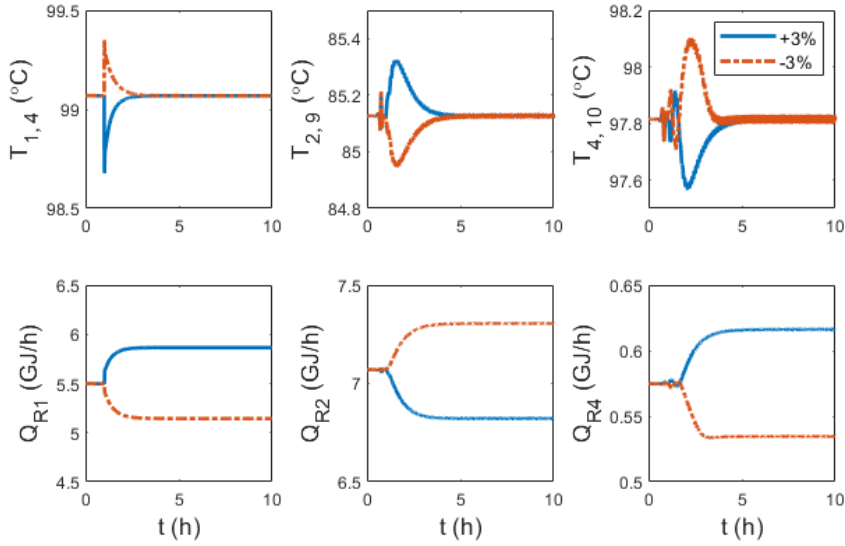
Bütanol saflığı, besleme bileşimindeki değişimler karşısında tek bir salınımla, saflık %99’un altına düşmeden 5 saat içerisinde eski yatışkın hal değerine oturmuştur. İzopropanol saflığı ise üretim debisindeki değişime verdiği cevaplara kıyasla besleme bileşimindeki değişimlere karşı daha az agresif cevaplar vermiştir. Tek bir salınımla saflık %99,3’ün altına düşmeden 6 saat sonunda eski yatışkın hal değerine oturmuştur. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri ise yeni yatışkın hal değerlerine yerleşmişlerdir.

TC1, TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm 20\%$ ’lik değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Üretim debisindeki değişime karşılık TC1, TC2 ve TC4 sıcaklık kontrollerinde kısa süreli salınımlar ile birlikte sıcaklık kontrolünde kullanılan ilgili raf sıcaklıklarının eski yatışkın hal değerlerine oturdukları görülmektedir. Ancak Şekil 4.9’da da görüldüğü gibi, C-4 kolonunun 10. raf sıcaklığında ($T_{4,10}$) prosesin yatışkın hal dinamiğinden kaynaklanan küçük salınımların etkisi görülmektedir. Ancak bu salınımlar çok küçük miktarda gerçekleşmekte olup sistemin genel dinamik yapısını etkilememektedir. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri kısa süre sonra yeni yatışkın hal değerlerine oturmaktadır.



Şekil 4.9: CS2’de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ ’lik değişime cevabı.

TC1, TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.10’da gösterilmiştir.

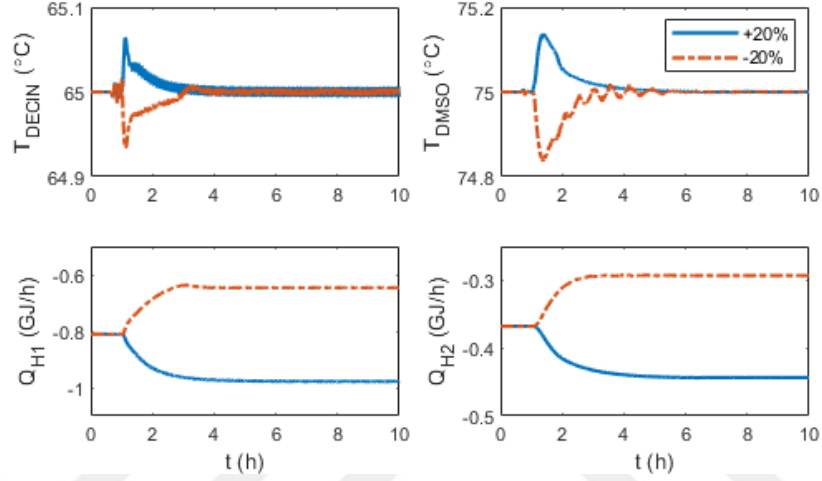


Şekil 4.10: CS2’de TC1,TC2 ve TC4 kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.

Besleme bileşiminde $\pm\%3$ ’lük oranda sisteme bozan etken verilmesi durumunda; TC1, TC2 ve TC4’te sıcaklık kontrolü yapılan ilgili raf sıcaklıkları küçük ve kısa süreli salınımlar ile eski yatışkın değerlerine oturmaktadır. 2. kolonun 9. raf sıcaklığı ($T_{2,9}$) ile

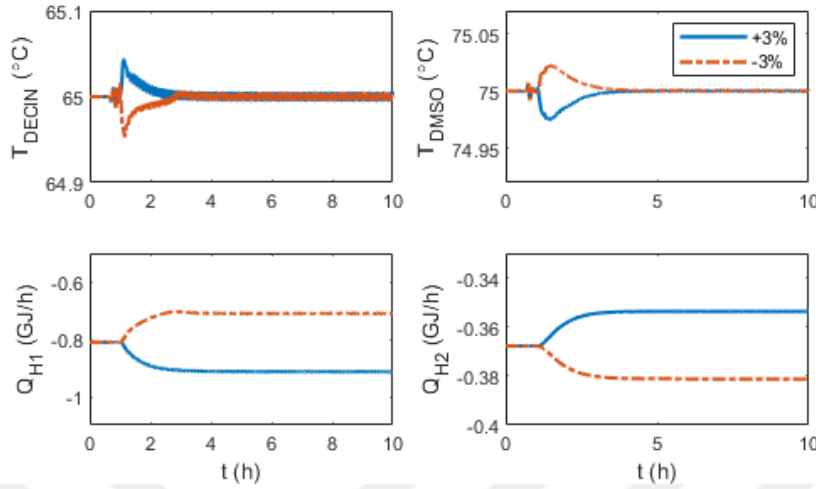
4. kolonun 10. raf sıcaklığında ($T_{4,10}$) sistemin yatışkın hal dinamiğinden kaynaklı küçük miktardaki sürekli salınımların etkisi görülmektedir. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri ise kısa süre yeni yatışkın hal değerlerine yerleşmiştir.

TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: CS2'de TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin üretim debisindeki $\pm\%20$ 'lik değişime cevabı.

Sistemin yatışkın hal dinamiğinden kaynaklanan küçük salınımların etkisi dekanter besleme akımı sıcaklığı üzerinde daha net görülmektedir. Ancak bu çok küçük miktardaki salınımlar sistemin genel dinamik yapısını bozmamaktadır. Bununla beraber üretim debisindeki değişimlere karşılık, dekanter besleme akımı sıcaklığı 4 saat içerisinde eski yatışkın hal değerine yerleşirken, DMSO besleme sıcaklığı küçük salınımlar ile 6 saat içerisinde eski yatışkın hal değerlerine yerleşmektedir. Manipüle edilen ısı değiştirici ısı yükleri ise kısa süre içerisinde yeni yatışkın hal değerlerine oturmaktadır. TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ 'lük değişime karşı verdiği dinamik cevaplar Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: CS2’de TC_{H1} ve TC_{H2} kontrol çevrimlerinin besleme bileşimindeki $\pm\%3$ ’lük değişime cevabı.

Besleme bileşimindeki değişimlere karşılık; dekanter ve çözücü besleme akımı sıcaklıkları küçük salınımlar ile kısa sürede eski yatışkın hal değerlerine oturmaktadır. Manipüle edilen kaynatıcı ısı yükleri ise kısa süre yeni yatışkın hal değerlerine yerleşmiştir.

4.2.3 CS1 ve CS2 kontrol yapılarının karşılaştırılması

Temel olarak CS1 ve CS2 kontrol yapıları, bütanol ve izopropanol saflıklarını kontrol etmeye yönelik oluşturulan kontrol çevrimleri bakımından farklılık göstermektedir. CS1 kontrol yapısında bütanol ve izopropanol saflığı dolaylı olarak ilgili kolon sıcaklıkları üzerinden sıcaklık kontrol edicilerle kontrol edilmekteyken; CS2 kontrol yapısında bütanol ve izopropanol saflığı doğrudan ürün akımları üzerinden bileşen kontrol edicilerle kontrol edilmektedir.

Her iki kontrol yapısı, sisteme verilen üretim debisindeki (ÜD) $\pm\%20$ ve besleme bileşimindeki (BB) $\pm\%3$ bozan etkenlerine karşı verdiği dinamik cevaplar bakımından değerlendirilmiştir. Bozan etkenlere karşılık ürün saflıklarındaki yeni yatışkın hal değerleri (X_{BUTOH} ve X_{IPA}) ve ürün saflıklarının tekrar yatışkın hale gelme süreleri (t_{BUTOH} ve t_{IPA}) Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4: Ürün saflıklarının bozan etkenler sonucu meydana gelen ürün saflıklarındaki sapma değerleri ve tekrar yatışkın hale gelme süreleri.

Kontrol Yapısı	Bozan Etken	$ \Delta X_{BUTOH} $	t_{BUTOH} (h)	$ \Delta X_{IPA} $	t_{IPA} (h)
CS1	ÜH +%20	0,0004	1,5	0,0018	2,4
	ÜH -%20	0,0003	1,4	0,0012	4,1
	BB +%3	0,0003	2,5	0,0017	4,8
	BB -%3	0,0003	1,2	0,0011	1,6
CS2	ÜH +%20	0	5,3	0	9,9
	ÜH -%20	0	4,3	0	9,2
	BB +%3	0	4,3	0	7,2
	BB -%3	0	4,9	0	5,3

Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi, ürün saflıklarının CS1 kontrol yapısıyla kontrol edilmesi durumunda saflıkların yatışkın hal değerlerinde sapma meydana gelmektedir. Yeni yatışkın hal saflıkları, üretim debisindeki -%20 oranında bozan etkenine karşılık IPA saflığında görülen düşüş hariç hiç bir zaman %99'un altına düşmemiştir. Ürün saflıklarının CS2 kontrol yapısıyla kontrol edilmesi durumunda saflıkların yatışkın hal değerlerinde herhangi bir sapma yaşanmamıştır. Ancak CS2 kontrol yapısında ürün saflıklarının yatışkın hale oturmaları için geçen süre, CS1 kontrol yapısındaki tekrar yatışkın hale gelme süresine oranla daha fazladır.

Ürün saflıklarının kontrol edildiği kontrol çevrimleri dışında kalan kontrol çevrimleri ise (TC1, TC2, TC4, TC_{H1} ve TC_{H2}), CS1 ve CS2 kontrol yapılarında bozan etkenlere karşı benzer dinamik davranışlar göstermişlerdir.



5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, IBE fermantasyonu sonucu elde edilen düşük etanol içeriğine sahip fermantasyon suyundan bütanol ve izopropanol ürünlerinin saflaştırılmasına yönelik proses tasarımı yapılmıştır. Yapılan tasarımda simülatör olarak Aspen Plus kullanılmıştır. Sistemdeki bütanol/su heterojen azeotrop karışımının dekanter ve distilasyon kolonlardan oluşan hibrid ayırma sistemi ile başarılı bir şekilde ayrıldığı görülmüştür. Ayrıca izopropanol/su homojen azeotrop karışımı da çözücü olarak dimetil sulfoksitin kullanıldığı ekstraktif distilasyon sistemi ile başarılı bir şekilde ayrılmıştır. Ana ürün olan biyobütanol ve yan ürün olan izopropanol %99,5 saflıkla elde edilmiştir. Proses ekipmanlarına ait boyutlandırma ve maliyet hesaplamaları yapılarak her bir ekipman için toplam yıllık maliyet (TAC) hesaplanmıştır. Maliyet sonuçlarına göre, prosesin enerji maliyetinin fazla olması dikkat çekmektedir. Prosesin enerji ihtiyacını azaltmaya yönelik, proste ısı integrasyonu şeklinde iyileştirmeler yapılarak enerji maliyetlerinin düşürülebileceği öngörülmektedir.

Bir sonraki aşamada, tasarlanan prosesin dinamik kontrolünü sağlamaya yönelik CS1 ve CS2 olmak üzere iki farklı kontrol yapısı oluşturulmuştur. Proses kontrolü aşamasında simülatör olarak Aspen Dynamics kullanılmıştır. Oluşturulan kontrol yapılarını test etmek amacıyla sisteme üretim debisinde $\pm\%20$ oranında ve besleme bileşiminde $\pm\%3$ oranında değişime yol açan bozan etkenler verilmiş, bunlara karşılık sistemin dinamik cevapları incelenmiştir. CS1 kontrol yapısında, ürün saflıkları bozan etkenler karşısında yatışkın hale geçiş döneminde %99'un altına düşmeden yeni bir yatışkın hal değerine yerleşmişlerdir. Bunun sebebi CS1 kontrol yapısında ürün saflıklarının doğrudan değil, dolaylı olarak sıcaklık üzerinden kontrol edilmesidir. Ürün saflıklarının doğrudan bileşen kontrol edicilerle kontrol edildiği CS2 kontrol yapısında ise ürün saflıkları yatışkın hale geçiş döneminde en fazla %98'e kadar düşerek (sadece IPA için üretim debisindeki +%20 değişim durumunda) eski yatışkın hal değerlerine oturmuşlardır. Ancak CS1'e kıyasla, CS2'de ürün saflıklarının tekrar yatışkın hal değerlerine yerleşmesi daha uzun sürmüştür.

Sonuç olarak, her iki kontrol yapısının da sistemi bozan etkenler karşısında etkili bir şekilde kontrol edebilir nitelikte olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- Abdehagh, N., Tezel, F. H. ve Thibault, J.** (2014). Separation techniques in butanol production: Challenges and developments, *Biomass and Bioenergy*, 60, 222-246.
- Arifin, S., ve Chien, I. L.** (2008). Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 790–803.
- Äström, K. J. ve Hägglund, T.** (1984). Automatic tuning of simple regulators with specification on the gain and phase margins, *Automatica*, 20, 645-651.
- Bîldea, C. S., Patraşcu, I., Segovia-Hernandez, J. G. ve Kiss, A. A.** (2016). Enhanced down-stream processing of biobutanol in the ABE fermentation process, *Computer Aided Chemical Engineering*, 38, 979-984.
- Collas, F., Kuit, W., Clément, B., Marchal, R., López-Contreras, A. M. ve Monot, F.** (2012). Simultaneous production of isopropanol, butanol, ethanol and 2,3-butanediol by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 engineered strains, *AMB Express*, 2:45.
- Demirbaş, A.** (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Applied Energy*, 86, 108–117.
- Díaz, V. H. G. ve Tost, G. O.** (2017). Energy efficiency of a new distillation process for isopropanol, butanol, and ethanol (IBE) dehydration, *Chemical Engineering and Processing*, 112, 56–61.
- Dürre, P.** (2007). Biobutanol: An attractive biofuel, *Biotechnology*, 2, 1525-1534.
- Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Rong, B. G. ve Segovia-Hernández, J. G.** (2017). Multiobjective optimal acetone–butanol–ethanol separation systems using liquid–liquid extraction-assisted divided wall columns, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 11575-11583.
- Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G. ve Rong, B. G.** (2015). Alternative hybrid liquid-liquid and distillation sequences for the biobutanol separation, *Computer Aided Chemical Engineering*, 37, 1127-1132.
- Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G. ve Rong, B. G.** (2016). Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification, *Computers and Chemical Engineering*, 84, 482–492.

- Ghuge, P. D., Mali, N. A., ve Sirsam, R. S.** (2018). Study of the effect of operating parameters on the extractive distillation of isopropyl alcohol–water mixture using dimethyl sulphoxide as an entrainer, *Indian Chemical Engineer*, 60, 141–161.
- Gil, I. D., Gómez, J. M., ve Rodríguez, G.** (2012). Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer, *Computers and Chemical Engineering*, 39, 129–142.
- Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C. F. ve Ji, J.** (2011). Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4080–4106.
- Jones D. T. ve Woods D. R.** (1986). Acetone–butanol fermentation revisited. *Microbiological Reviews*, 50, 484–524.
- Kaymak, D.** (2018). A novel process design for biobutanol purification from ABE fermentation, *Chemical Engineering Transactions*, 69, 445–450.
- Kiss, A. A.** (2013). *Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications*, Wiley.
- Kraemer, K., Harwardt, A., Bronneberg, R. ve Marquardt, W.** (2011). Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction–distillation process, *Computers and Chemical Engineering*, 35, 949–963.
- Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M. ve Kujawski, W.** (2015). ABE fermentation products recovery methods - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 648–661.
- Kumar, S., Cho, J. H., Park, J. ve Moon, I.** (2013). Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 46–72.
- Li, Y., Chen, Y., Wu, G., Lee, C. ve Liu, J.** (2018), Experimental comparison of acetone–n-butanol–ethanol (ABE) and isopropanol–n-butanol–ethanol (IBE) as fuel candidate in spark-ignition engine, *Applied Thermal Engineering*, 133, 179–187.
- Luyben, W. L.** (2006). Plantwide control of an isopropyl alcohol dehydration process, *AIChE Journal*, 52, 2290–2296.
- Luyben, W. L.** (2008a). Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone–methanol separation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 2696–2707.
- Luyben, W. L.** (2008b). Control of the heterogeneous azeotropic n-butanol/water distillation system, *Energy and Fuels*, 22, 4249–4258.
- Luyben, W. L.** (2013). *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*, 2. Baskı, New Jersey Wiley.

- Mahapatra, M. K. ve Kumar, A.** (2017). A short review on biobutanol, a second generation biofuel production from lignocellulosic biomass, *Journal of Clean Energy Technologies*, 5, 27-30.
- Mariano, A. P. ve Filho R. M.** (2012). Improvements in biobutanol fermentation and their impacts on distillation energy consumption and wastewater generation, *Bioenergy Research*, 5, 504-514.
- Merwe, A.B., Cheng, H., Görgens, J. F. ve Knoetze, J. H.** (2013). Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses, *Fuel*, 105, 451-458.
- Patraşcu, I., Bîldea, C. S. ve Kiss, A. A.** (2017). Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process, *Separation and Purification Technology*, 177, 49–61.
- Patraşcu, I., Bîldea, C. S. ve Kiss, A. A.** (2018). Eco-efficient downstream processing of biobutanol by enhanced process intensification and integration, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 5452-5461.
- Pérez-Bibbins, B., Peñas, H. G., Toth, E., Coupard, V. ve Lopes-Ferreira, N.** (2018). Hybrid in situ product recovery technique applied to (A)IBE fermentation, *Process Biochemistry*, 65, 21–27.
- Pfromm, P. H., Amanor-Boadu, V., Nelson, R., Vadlani, P. ve Madl, R.** (2010). Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*, *Biomass and Bioenergy*, 34, 515-524.
- Prygakis, K. A., Vrije, T., Budde, M. A. W., Kyriakou, K., López-Contreras, A. M. ve Kokossis, A.C.** (2016). A process integration approach for the production of biological iso-propanol, butanol and ethanol using gas stripping and adsorption as recovery methods, *Biochemical Engineering Journal*, 116, 176-194.
- Rogers, P., Chen, J. S. ve Zidwick, M. J.** (2006). Organic acid and solvent production. Part III: Butanol, acetone and iso-propanol; 1,3 and 1,2 propanediol production; and 2,3 butanediol production, *Applied Microbiology*, 1, 67-755.
- Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramirez, J. J., Hernández, S., Segovia- Hernández, J. G. ve Kiss, A. A.** (2017). Optimal hybrid separations for intensified downstream processing of biobutanol, *Separation and Purification Technology*, 185, 149–159.
- Seborg, D. E., Edgar, T. F., Mellichamp, D. A. ve Doyle, F. J.** (2011). *Process Dynamics and Control*, 3. Baskı, New Jersey Wiley.
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. ve Shaeiwitz, J. A.** (2012). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 4. Basım, New York, Prentice Hall.

Tyreus, B. D. ve Luyben, W. L. (1992). Tuning PI controllers for integrator-deadtime processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 2625-2628.

Vrije, T., Budde, M., Wal, H., Claassen P. A. M. ve López-Contreras, A. M. (2013). “In situ” removal of isopropanol, butanol and ethanol from fermentation broth by gas stripping, *Bioresource Technology*, 137, 153–159.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Serap DEMİRDELEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.11.1993 - İZMİR
Adres : Osmaniye Mah. Sugözü Sok. No: 40/15 Bakırköy/İST.
E-posta : serapdemirdelen@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2017