ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİTKİSEL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN YAPILDIĞI BİR TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN ASPEN HYSYS İLE DİNAMİK BENZETİMİ

Canan SOMUNCU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2020

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİTKİSEL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN YAPILDIĞI BİR TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN ASPEN HYSYS İLE DİNAMİK BENZETİMİ

Canan SOMUNCU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Bu çalışma tepkimeli damıtma kolonunda atık yemeklik yağdan biyodizel üretiminin dinamik benzetimi üzerine yapılmıştır. Çalışma teorik incelemeleri ve bununla beraber benzetim çalışmalarını kapsamaktadır. Biyodizel üretimi için bitkisel atık yağ ve metanol kullanılarak Aspen HYSYS programı ile dinamik benzetim çalışmaları yapılmıştır. Prosesin iletim fonksiyonları elde edildikten sonra geri beslemeli kontrol sisteminin ayar parametreleri Ziegler Nichols yöntemi ile bulunmuştur. Sistemin kontrolü için geri beslemeli kontrol algoritması kullanılmıştır. Tepkimeli damıtma kolonunun alt ürününden elde edilecek olan biyodizel mol kesri kontrol edilmiştir. Bunun için ayarlanabilir parametre olarak ise kazana verilen ısı miktarı ve geri akma hızı seçilmiştir. Sistemin kontrolü için geri beslemeli PID kontrol algoritması kullanılmıştır. Kazanı ve geri akma hızını kontrol eden vanaların açıklığına farklı pozitif ve negatif etkiler verilerek alt akım biyodizel mol kesrinin değişimi gözlenmiştir. Kazan ısısı vana açıklığı kontrol edilirken ilk olarak vana açıklığı %15 seçilmiş sonra pozitif etki verilerek bu açıklık %35'e çıkarılmış, ikinci PID kontrol çalışmasında ise vana açıklığı %100 olarak belirlenmiş sonra negatif etki verilerek bu değer %60'a düşürülmüştür. Son olarak kazan ısısı vana açıklığı %100 seçilmiş sonra negatif basamak etkisi verilerek %85'e düşürülmüştür. Bu etkiler sonucunda M-Oleat (Biyodizel) mol kesri sırasıyla 0,5872, 0,5009 ve 0,4514 olarak kaydedilmiştir. Geri akma hızı kontrol edilirken ilk olarak sistemde geri akma hızı OP değeri olarak %100 seçilmiş ve sonra %50'ye düşürülerek sisteme negatif etki verilmiştir, ikinci PID kontrol çalışmasında ise geri akış hızı %0 olarak belirlenmiş ve bir süre sonra potizif basamak etkisi verilerek %25'e çıkarılmıştır. Bu etkiler sonucunda M-Oleat mol kesri sırasıyla 0,6824 ve 0,4732 olarak kaydedilmiştir.

Ekim 2020, 67 sayfa

Anahtar kelimeler: Tepkimeli damıtma, biyodizel, dinamik benzetim, bitkisel atık yağ, geri beslemeli kontrol

ABSTRACT

Master Thesis

DYNAMIC SIMULATION OF A REACTIVE DISTILLATION COLUMN FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM VEGETABLE WASTE OILS WITH ASPEN HYSYS

Canan SOMUNCU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

This study was conducted on dynamic simulation of biodiesel production from waste cooking oil in reactive distillation column. The study includes theoretical studies and simulation studies. Dynamic simulation studies were carried out with Aspen HYSYS program using vegetable waste oil and methanol for biodiesel production. After obtaining the transfer functions of the process, the control parameters of the feedback control system were found with the Ziegler Nichols method. Feedback control algorithm is used for the control of the system. The biodiesel mole fraction to be obtained from the bottom product of the reactive distillation column was controlled. For this, the amount of heat supplied to the boiler and reflux flow rate were selected as adjustable parameters. The feedback control algorithm is used for the control of the system. The change of biodiesel mole fraction at the bottom was observed by giving different positive and negative effects to the opening of the valve controlling the boiler and reflux flow rate. While controlling the boiler temperature valve opening, firstly the valve opening was selected by 15%, then this opening was increased to 35% by giving a positive effect, and in the second PID control study, the valve opening was determined to be 100%, then this value was reduced to 60% by giving a negative effect. Finally, the boiler temperature valve opening was selected as 100% and then reduced to 85% by giving a negative step effect. As a result of these effects, the mole fraction of M-Oleat (Biodiesel) was recorded as 0,5872, 0,5009 and 0,4514, respectively. While controlling the reflux flow rate, firstly, the reflux flow rate in the system was chosen as 100% and then reduced to 50% with a negative effect. In the second PID control study, the reflux rate was determined as 0%, and after a while it was increased to 25% by giving a positive effect. As a result of these effects, the mole fraction of M-Oleate was recorded as 0,6824 and 0,4732, respectively.

October 2020, 67 pages

Key Words: Reactive distillation, biodiesel, dynamic simulation, vegetable waste oil, feedback control

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

"Bitkisel Atık Yağlardan Biyodizel Üretiminin Yapıldığı Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Aspen HYSYS ile Dinamik Benzetimi" isimli yüksek lisans tez çalışması Prof. Dr. Süleyman KARACAN danışmanlığında Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü Proses Simülasyonu Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yardımcı olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Süleyman KARACAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman koruyup kollayan, desteklerini ve sevgilerini asla esirgemeyen, eğitim hayatımı sürdürebilmem için her türlü fedakârlığı gösteren canım babam Metin ORANLI'ya, canım annem Fatma ORANLI'ya ve ilk oyun arkadaşım, yol göstericim canım abim Cihan ORANLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. İyi ki varsınız iyi ki benim ailemsiniz, sizi çok seviyorum.

Lisans ve yüksek lisans hayatımda sevgisiyle her zaman yanımda olan, desteğini asla esirgemeyen canım eşim, biricik yol arkadaşım Mustafa Burak SOMUNCU'ya çok teşekkür ederim. İyi ki varsın, seni çok seviyorum.

Tez çalışmalarım sürecinde desteğini esirgemeyen, umudumu kaybettiğimde yoluma devam etmemi sağlayan Esra ÖNDER YILDIRIM'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yapabilmeme imkân sağlayan, eğitime olan desteklerini her koşulda gösteren Ankara Seramik A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın İlhami ŞAHİN'e, Genel Müdürü Sayın Neval KARŞIDAĞ'a, Ar-Ge Müdürü Sayın Aliosman TİRYAKİ'ye sonsuz teşekkür ederim. Ar-Ge Merkezi'nde beraber çalıştığım çalışma arkadaşlarıma tez çalışmalarım sırasında beni idare edip desteklerini esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Canan SOMUNCU
Ankara, Ekim 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **3**
2.1 Biyodizel Özellikleri **3**
2.2 Transesterifikasyon Reaksiyonu **5**
2.2.1 Transesterifikasyon reaksiyonu kinetik modeli **7**
2.3 Damıtma **7**
2.3.1 Tepkimeli damıtma **8**
2.4 Tepkimeli Damıtma Kolonu Matematik Modellemesi **9**
2.4.1 Yoğunlaştırıcının matematiksel modellenmesi **11**
2.4.2 Kazanın matematiksel modellemesi **15**
2.5 Geri Beslemeli Kontrol **18**
2.5.1 PID Parametrelerinin belirlenmesi **20**
3. KAYNAK ARAŞTIRMALARI **23**
4. MATERYAL VE METOT **27**
4.1 Aspen HYSYS Ortamında Yapılan Çalışmalar **27**
4.1.1 Tepkimeli Damıtma Kolonu İşletim Parametrelerinin Belirlenmesi **27**
4.1.2 Aspen HYSYS paket programına değerlerin tanıtılması **29**
5. ARAŞTIRMA BULGULARI **37**
5.1 Aspen HYSYS ile Yapılan Çalışmalar **37**
5.1.1 Yatışkın durum sonuçları **37**
5.1.2 Optimizasyon çalışmaları **39**
5.1.3 Dinamik benzetim çalışmaları **42**
5.1.4 PID Parametrelerinin hesaplanması **45**

6. SONUÇLAR VE YORUM 55
KAYNAKLAR 59
EKLER 63
EK 1 NRTL Model 64
EK 2 Birinci Mertebeden Pade Yaklaşımı 65
EK 3 PID Parametrelerinin Bulunması 66
ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGELER DİZİNİ

ΔH	Tepkime entalpisi
°C	Santigrat
A	Amper, elektrik akım şiddeti
A_c	Kolon yüzey alanı
B	Alt ürün molar akış hızı (kmol/s)
D	Üst ürün molar akış hızı (kmol/s)
F	Besleme molar akış hızı (kmol/s)
G	Gaz molar akış hızı (kmol/s)
Gc	Kontrol edici iletim fonksiyonu
G_d	Düzensizlik iletim fonksiyonu
G_p	Proses iletim fonksiyonu
k	Tepkime hız sabiti
K_c	Oransal kazanç sabiti
k_i	Denge sabiti
L	Litre, hacim birimi
L_{xi}	Sıvı akış hızı
Ml	Mililitre, hacim birimi
N_G	Molar akı
r	Reaksiyon hız ifadesi
R_{Li}	Toplam bileşen yığın sıvı faz reaksiyon hızı
U_i	Sıvı yığını molar birikimi
V	Volt
Φ_L	Hacimsel sıvı birikimi
Q	Kazan ısısı (kJ/s)
W	Watt, İş
x	Sıvı mol kesri (kmol/kmol)
y	Gaz mol kesri (kmol/kmol)
z	Eksenel koordinat (m)

Kısaltmalar

AYY	Atık Yemeklik Yağ
CCD	Yanıt Yüzeyi Metodolojisi
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Tepkime Kabı
DG	Digliserit
IAE	Hatanın Mutlak Değerleri Toplamı
ISE	Hatanın Kareleri Toplamı
M	Metanol
MG	Monogliserit
NBD	Net Bugünkü Değer
P	Oransal Kontrol
PI	Oransal-İntegral Kontrol
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
RD	Reaktif (Tepkimeli) Damıtma
RSM	Yanıt Yüzeyi Metodolojisi
YA	Yağ Asidi
YAME	Yağ Asidi Metil Esteri (Biyodizel)
YG	Yatırım Getirisi
TG	Trigliserit
λ	Potansiyel buharlaşma ısısı (J/kmol)
ρ	Yoğunluk (kg/m3)
γ	Aktivite katsayısı
ε	Hata
τ	Model zaman sabiti (sn ya da dk)
B	Alt ürün
G	Gaz faz
i	Bileşen
j	Kolon birimi
L	Sıvı faz
m	Bileşen sayısı

M	Metanol
n	Kademe sayısı
o	Yağ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Trigliserid ve alkolün transesterifikasyonu 6
Şekil 2.2 Transesterifikasyon reaksiyon şeması 6
Şekil 2.3 Biyodizel üretimi reaksiyonunun hız ifadesi 7
Şekil 2.4 Tepkimeli damıtma kolonunun genel konfigürasyonu 8
Şekil 2.5 Tepkimeli damıtma kolonu 10
Şekil 2.6 Yoğunlaştırıcı etrafında kütle denkliği kurulması 11
Şekil 2.7 Tepkime bölgesi hacim elemanı 13
Şekil 2.8 Kazan etrafında kütle denkliğinin kurulması 15
Şekil 2.9 Geri beslemeli kontrol için blok diyagramı 19
Şekil 2.10 Sürekli salınımın sağlandığı son kazanç ve periyot 21
Şekil 2.11 Proses reaksiyon eğrisi 22
Şekil 4.1 Yatışkın koşul proses akım diyagramı 29
Şekil 4.2 Benzetimde kullanılacak bileşenlerin seçilmesi 29
Şekil 4.3 Akışkan paketinin seçilmesi 30
Şekil 4.4 Reaksiyon bilgilerinin tanıtılması 30
Şekil 4.5 Reaksiyonun akışkan paketine tanıtılması 31
Şekil 4.6 Metanol giriş akımı özellikleri 32
Şekil 4.7 Metanol giriş akımı bileşen kesirleri 32
Şekil 4.8 Triolein giriş akımı özellikleri 33
Şekil 4.9 Triolein giriş akımı bileşen kesirleri 33
Şekil 4.10 Kolon kademe sayısı ve besleme kademelerinin belirlenmesi 34
Şekil 4.11 Tepkimeli damıtma kolonu sayısal metodunun seçilmesi 34
Şekil 4.12 Kolona reaksiyon setinin tanıtılması ve reaksiyonun gerçekleştiği kademelerin belirlenmesi 35
Şekil 4.13 Kolon iç tasarımının yapılması 36
Şekil 4.14 Tepkimeli damıtma kolonu yatışkın koşul benzetimine ait spesifikasyonlar 36
Şekil 5.1 Yatışkın koşulda sıcaklık-kademe grafiği 38
Şekil 5.2 Yatışkın koşulda bileşen mol kesri-kademe grafiği 38
Şekil 5.3 Besleme akış hızlarının değişimi ile biyodizel mol kesri değişimi 39

Şekil 5.4 Geri akma oranındaki değişimin biyodizel mol kesrine olan etkisi.....40
Şekil 5.5 Kazana verilen ısı ile biyodizel mol kesrinin değişimi.....40
Şekil 5.6 Optimum koşullarda bileşen mol kesri-kademe grafiği.....41
Şekil 5.7 Optimum koşullarda sıcaklık-kademe grafiği.....41
Şekil 5.8 Dinamik benzetim için düzenlenen proses akış diyagramı.....42
Şekil 5.9 PID kontrolörün bağlantılarının yapılması 43
Şekil 5.10 PID kontrolörü ayarlamalarının yapılması.....43
Şekil 5.11 Kontrol vanası parametrelerinin tanıtılması.....44
Şekil 5.12 Kazan ısısına etki verildiğinde biyodizel mol kesri değişimi 44
Şekil 5.13 Reaksiyon eğrisinin eğiminin gösterimi 45
Şekil 5.14 PID kontrol sistemi ile kazan ısısı vana açıklığına verilen pozitif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü.....47
Şekil 5.15 PID kontrol sistemi ile kazan ısısı vana açıklığına verilen negatif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü.....48
Şekil 5.16 PID kontrol sistemi ile kazan ısısı vana açıklığına verilen negatif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü.....49
Şekil 5.17 Reaksiyon eğrisinin çizilmesi 51
Şekil 5.18 PID kontrol sistemi ile geri akma hızına verilen negatif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü 53
Şekil 5.19 PID kontrol sistemi ile geri akma hızına verilen pozitif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü 54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Ziegler-Nichols kapalı devre ayar değişkenleri (Ay, 2006).....21
Çizelge 4.1 Tepkimeli damıtma kolonu işletim parametreleri.....28
Çizelge 5.1 Yatışkın durum için alt ve üst akım özellikleri.....37
Çizelge 5.2 Yatışkın duruma ait üst ve alt ürün özellikleri.....37
Çizelge 5.3 Ziegler-Nichols ayarlama yöntemi ile elde edilen kazan ısısı vana açıklığı PID parametreleri. 47
Çizelge 5.4 %15'ten %35'e pozitif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri.....48
Çizelge 5.5 %100'den %60'a negatif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri.....49
Çizelge 5.6 %100'den %85'e negatif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri.....50
Çizelge 5.7 Kazan Isısı Vana Açıklığı PID Kontrol Edici Performans Değerleri 50
Çizelge 5.8 Ziegler-Nichols ayarlama yöntemi ile elde edilen geri akma hızı PID parametreleri.....52
Çizelge 5.9 %100'den %50'ye negatif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri.....53
Çizelge 5.10 %0'dan %25'e pozitif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri 54
Çizelge 5.11 Geri akma hızı PID Kontrol Edici Performans Değerleri.....54

1. GİRİŞ

Kömür, doğalgaz ve petrol ürünleri içeren fosil yakıtlar ana enerji kaynaklarıdır. Ancak tüm dünyada bu yakıtlara olan bağımlılık giderek artan bir endişeyi ortaya çıkarmaktadır (Aboelazayem vd. 2017). Fosil kaynaklardan elde edilen enerji küresel ısınma, CO_2 emisyonu gibi ana kirliliklerin ortaya çıkmasına katkıda bulunmaktadır. Çevresel sorunların giderek artması nedeniyle sürdürülebilir kalkınma ve enerji güvencesi için alternatif enerji kaynaklarının bulunması ve geliştirilmesi önemli bir konudur (Petchsoongsakul vd. 2017). Bu nedenle fosil kaynakların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine giderek daha da fazla ihtiyaç duyulmaktadır (Aboelazayem vd. 2017).

Biyoyakıtlar, biyokütle ile elde edilmektedir ve dünyanın enerji ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Biyoyakıtlar yaygın biyokütle kaynaklarından kolaylıkla temin edilebilmektedir. Biyoyakıtlar önemli ölçüde çevre dostudur, biyobozunurluk özellikleri sayesinde sürdürülebilirliğe katkıda bulunur ve kullanımı ile çevreye, ekonomiye ve tüketicilere birçok fayda sağlamaktadır. Biyoyakıtlar temel olarak biyoetanol, biyobutanol, biyodizel, bitkisel yağlar, biyometanol, piroliz yağları, biyogaz ve biyohidrojen içermektedir (Demirbaş 2017).

Bitkisel yağlar, gliserol ve yağ asitlerinin esterlerinden oluşan doymuş hidrokarbonlar (trigliseritler) içermektedir. Ek olarak, yağ asitleri farklı sayıda bağlara ve karbon zincir uzunluklarına sahiptir. Seyreltme, piroliz, transesterifikasyon ve mikroemülsifikasyon gibi farklı modifikasyon yöntemleri bulunmaktadır. Bununla birlikte, yüksek kalitede biyodizel üretmek için en iyi yöntem transesterifikasyondur. Transesterifikasyon reaksiyonu geri dönüşümlüdür ve aşırı alkol dengeyi ürün tarafına kaydırmaktadır (Talebian-Kiakalaieh vd. 2013).

Biyodizel, bir katalizör eşliğinde ayçiçeği, kolza, soya, aspir gibi bitkisel veya balık yağı, tavuk yağı gibi hayvansal yağların metanol ve etanol gibi kısa zincirli alkoller ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ve yakıt olarak kullanılabilen bir üründür (Kafadar 2010).

Biyodizel üretiminde hayvansal veya bitkisel yağlar gibi kaynakların kullanımı, bazıları önemli gıda zinciri malzemeleri olduğundan, bazı endişelere yol açmıştır. Başka bir deyişle,

biyoyakıtların insan besin kaynaklarından üretilmesi gıda krizine neden olabilir. Bu nedenle, araştırmacıların çoğu, yosun yağı, mikroalg, jatropha yağı ve gres yağı gibi biyodizel üretimi için hammadde olarak yenilebilir olmayan ya da atık yemeklik yağlara odaklanmıştır. Biyodizel sanayileşmesi ve ticarileşmesindeki en önemli engel üretim maliyetleridir. Bu nedenle, yemeklik yenilebilir yağların kullanımı biyodizel üretim maliyetlerini %60-90 azaltabilir (Talebian-Kiakalaieh vd. 2013).

Biyodizel üretimi, yüksek hammadde fiyatları ve işletme maliyeti sebebiyle petrol temelli yakıt üretimi yanında ekonomik değildir. Bunun sebebi klasik biyodizel üretim proseslerinin fazla ünite içermesi ve yüksek alkol/yağ oranına ihtiyaç duymasıdır. Yapılan simülasyon çalışmaları sonucunda biyodizel üretmek için transesterleşme ve esterleşme reaksiyonlarının tepkimeli damıtma kolonunda yapılmasının enerji ihtiyacını düşürdüğü ve alkol/yağ oranını azalttığı görülmüştür. Tepkimeli damıtma sayesinde düşük reaksiyon verimi, düşük ürün saflığı ve korozyon gibi sorunlar çözülebilmektedir (Prasertsit vd. 2013).

Tepkimeli damıtma (RD) ayırma ve reaksiyon kuşaklarından oluşmaktadır. Bu da işletme ve ekipman masrafları ile enerji harcamalarını da düşürmekte ve termodinamik ve denge kısıtlamalarının da üstesinden gelmektedir (Gomez-Castro vd. 2010).

Bu çalışma tepkimeli damıtma kolonunda atık yemeklik yağdan biyodizel üretiminin dinamik benzetimi üzerine yapılmıştır. Çalışma teorik incelemeleri ve benzetim çalışmalarını kapsamaktadır. Biyodizel üretimi için bitkisel atık yağlardan ve metanol bileşenleri kullanılarak Aspen HYSYS paket programı ile dinamik benzetim çalışmaları yapılmıştır. Proses işletim parametreleri; besleme akış hızları, geri akma oranı ve kazan ısısı için optimum koşullar Aspen HYSYS paket programı yardımıyla belirlenmiştir. Prosesin iletim fonksiyonları elde edildikten sonra geri beslemeli kontrol sisteminin ayar parametreleri bulunmuştur. Sistemin kontrolü için geri beslemeli kontrol algoritması kullanılmıştır. Tepkimeli damıtma kolonunun alt ürününden elde edilecek olan biyodizel mol kesri kontrol edilmiştir. Bunun için ayarlanabilir parametre olarak ise kazana verilen ısı miktarı seçilmiştir. Kontrol çalışmaları Aspen HYSYS paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. En yüksek saflıkta biyodizel üretimi için optimum kontrol parametreleri bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyodizel Özellikleri

Biyolojik olarak parçalanabilen, sürdürülebilir, temiz yanan ve toksik olmayan bir ulaşım yakıtı olarak biyodizel son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Aslında bu yeşil yakıt iştiraklerin uygulanması ve vergi muafiyetleri sayesinde dünyanın birçok bölgesinde giderek daha ekonomik hale gelmiştir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyodizel endüstrisinin ekonomik faydalarını daha da arttırmak için, biyodizel üretim tesislerinin yan ürünü olan gliserol, dizel/biyodizel için yanma geliştiricilerinde değerlendirilebilir. Bu çabalara rağmen, biyodizelin üretim maliyeti, ticarileştirme ve sanayileşme aşamalarının yanı sıra fosil yakıtlarla rekabet için hala bir zorluk olmaya devam etmektedir.

Kimyasal olarak biyodizel, çeşitli yenilenebilir lipit hammaddelerinden (bitkisel veya hayvansal yağlar) sentezlenen yağ asitlerinin bir alkil esteridir ve çoğunlukla yağ asidi metil esteri (YAME) olarak adlandırılmaktadır (Tabatabaei vd. 2019).

Biyodizel kullanımının avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır ve bunlar aşağıda sıralanmıştır.

Avantajlar;

- Yenilenebilirdir ve yerel imkânlarla üretilebilir. Ekonomik ve ulusal çıkarlara uygundur.
- Biyolojik olarak parçalanabilir ve zehirli değildir.
- CO_2 atmosferde birikmez ve bu sayede sera etkisine sebep olmamaktadır. Çünkü biyodizelin yanması ile ortaya çıkan CO_2 biyodizel üretiminde kullanılan bitkiler tarafından fotosentez amacıyla kullanılmaktadır.
- Parlama noktası daha yüksektir. Bundan dolayı, daha güvenli taşınır ve kullanılır
- Petrol dizeline göre biyodizel daha iyi bir yağlayıcıdır ve bu da motorun kullanım ömrünü uzatmaktadır.
- Bitkisel ve hayvansal atık yağlardan üretilebilir.

- Kanserojen madde ve kükürt içermez.
- Petrol dizeline oranla daha yüksek setan sayısına sahiptir ve bu sayede motorun çok daha verimli çalışmasını sağlamaktadır.

Dezavantajlar;

- Kinematik viskozite dizel yakıttan daha yüksektir. Bu, enjeksiyon esnasında yakıt atomizasyonunu etkiler ve bundan dolayı da yakıt enjeksiyon sisteminin de modifiye edilmesi gerekir.
- Yüksek oksijen içeriğinden dolayı, yanma esnasında nispeten daha fazla NO_x oluşmasına neden olur.
- Oksidasyon kararlılığı petrol dizeline göre daha düşük olduğundan, uzun saklama koşullarında, araç bileşenlerine zararlı olabilecek oksidasyon ürünlerinin oluşması mümkündür.
- Biyodizel higroskopiktir. Bundan dolayı, havanın neminden iyi korunmalıdır.
- Biyodizel üretimi yeterince standardize edilmemiştir. Avrupa ya da ABD standartlarının dışındaki biyodizel korozyona, yakıt sisteminde tıkanmaya, conta hatalarına, filtre tıkanmasına ve püskürtme pompalarındaki birikintilere neden olabilir.
- Biyodizel hacimsel olarak daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Buda aynı mesafe için daha fazla yakıtın taşınması gerektiği anlamına gelir.
- Motor yağının azalmasına neden olabilir, bu da standart dizel yakıtlı motorlarda olduğundan daha sık yağ değişimi gerektirir (Arslan 2018).

Biyodizelin yakıt özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Biyodizel alevlenme noktası, petrol dizeline oranla daha yüksektir (110°C'den büyük). Biyodizelin bu özelliği sayesinde kullanımı, taşınımı ve depolanması daha güvenlidir.
- Petrol kökenli dizel ile biyodizel her oranda karıştırılabilir. Böylece petrol kökenli dizelin kalitesi yükseltmektedir. Bu sayede yanma ile oluşan zararlı gazların emisyonu düşer, motorun yağlanma derecesi artar ve motor gücünün azalmasına sebep olan birikintiler çözünür.

- Biyodizel, dizel yakıt ile kullanılan motorlar üzerinde hiç bir teknik değişiklik yapılmadan kullanılabilmektedir.
- Biyodizelin çözücü özelliği sayesinde yakıt deposu ve borulardaki kalıntıları çözmektedir bu sebeple filtrelerin tıkanma ihtimali için bir takım önlemler alınması gerekmektedir (Anonim 2019).

Biyodizel çevresel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

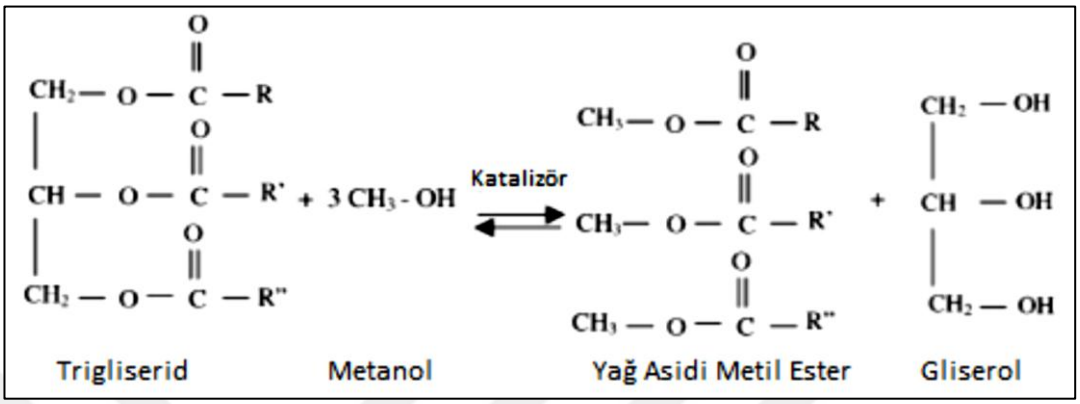
- Biyodizel çevreye uyumlu bir yakıttır. Biyodizel atıkları doğada %99,5 oranında parçalanabilmektedir.
- Biyodizel kullanımı ile sağlığı olumsuz etkileyen çevresel faktörler çoğunlukla giderilecektir.
- Dizel yakıtların içerdiği hidrokarbon çeşitlerinin emisyonlarını %80-90 oranında düşürebilmektedir.
- Biyodizel ve dizel/biyodizel karışımlarının kullanıldığı zaman partikül madde (PM), hidroflorik asit (HF), kükürt oksitler (SO_x), metan (CH_4) ve karbon monoksit (CO) emisyonları azalmaktadır.
- Biyodizel, karbon döngüsünde fotosentez ile karbondioksiti (CO_2) dönüştürmektedir. Sera etkisini arttırmadığından karbon döngüsünü hızlandırmaktadır ve sülfür içermediği için de asit yağmurlarına neden olmamaktadır.
- Biyodizelin hava kirliliği ortaya çıkarma eğilimi dizel yakıtlara göre %50 daha azdır (Özdemir ve Mutlubaş 2016).

2.2 Transesterifikasyon Reaksiyonu

Transesterifikasyon, alkoliz olarak da adlandırılmaktadır ve biyodizel üretiminin en yaygın yoludur. Transesterifikasyonda katalizör varlığında bitkisel yağ ile alkol arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu yağ asidi metil esterleri (yani biyodizel) ve gliserol oluşmaktadır (Shinde vd.2011).

Bitkisel ve hayvansal yağlar gliserine bağlı üç esterden oluşmaktadır ve bu nedenle bitkisel yağlar “trigliseritler” olarak adlandırılmaktadır. Trigliseritler yağın ana

bileşenidir ve transesterifikasyon işlemi ile karşılık gelen mono alkil esterlerine dönüştürülmektedir (Uzun, 2018). Transesterifikasyon reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Trigliserid ve alkolün transesterifikasyonu (Uzun 2018)

Transesterifikasyon reaksiyonu 3 ardışık ve tersinir reaksiyondan oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar Şekil 2.2'de verilmiştir.

$$TG + CH_3OH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} DG + RCOOCH_3$$

$$DG + CH_3OH \underset{k_4}{\overset{k_3}{\longrightarrow}} MG + RCOOCH_3$$

$$MG + CH_3OH \underset{k_6}{\overset{k_5}{\longrightarrow}} GL + RCOOCH_3$$

Şekil 2.2 Transesterifikasyon reaksiyon şeması (Simasatitkul vd.2013)

Yukarıdaki reaksiyon şemasında görüldüğü üzere, trigliserit (TG), biyodizel ürünü olarak metil esterler (RCOOCH3) ve yan ürün olarak da digliserit (DG), monogliserit (MG) ve gliserol (GL) üretimi için katalizör varlığında metanol ile reaksiyona girmektedir (Simasatitkul vd.2013).

Transesterifikasyon reaksiyonlarında metanol, etanol, propanol, butanol, izopropanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılabilmektedir. En çok kullanılan alkoller ise metanol ve etanoldür. Bir transesterifikasyonunda 3:1 alkol metanol oranı gerekmektedir.

Transesterifikasyon için alkali, asit, enzimatik ve inorganik heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Alkali katalizör olarak genellikle sodyum hidroksit, potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Asit katalizörü olarak genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, sülfonik asit, fosforik asit gibi asitler kullanılmaktadır. Enzimatik katalizör olarak ise lipazlar ve heterojen katalizör olarak da katı faz katalizörler kullanılabilmektedir (Kılınçlı 2011).

2.2.1 Transesterifikasyon reaksiyonu kinetik modeli

Daha önce de belirtildiği gibi, bitkisel yağların içerdiği trigliseritin ve alkol ile transesterifikasyonu üç tersinir reaksiyonu içermektedir. Her reaksiyon için kinetik ifadeler ve hız sabitleri, proses simülasyonları için gerekli bilgilerdir. Reaksiyon hız ifadeleri Şekil 2.3'te görüldüğü gibidir.

$$r_{TG} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][A]$$
$$r_{DG} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E]$$
$$r_{MG} = k_3[DG][A] - k4[MG][A] - k_5[MG][A] + k_6[GL][E]$$
$$r_E = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E]$$
$$r_{GL} = k_5[MG][A] - k_6[GL][E]$$

Şekil 2.3 Biyodizel üretimi reaksiyonunun hız ifadesi (TG:Trigliserit, DG:Digliserit, MG:Monogliserit, E:Yağ Asidi Metil Esteri-Biyodizel, A:Alkol, GL:Gliserol) (Simasatitkul vd.2013)

2.3 Damıtma

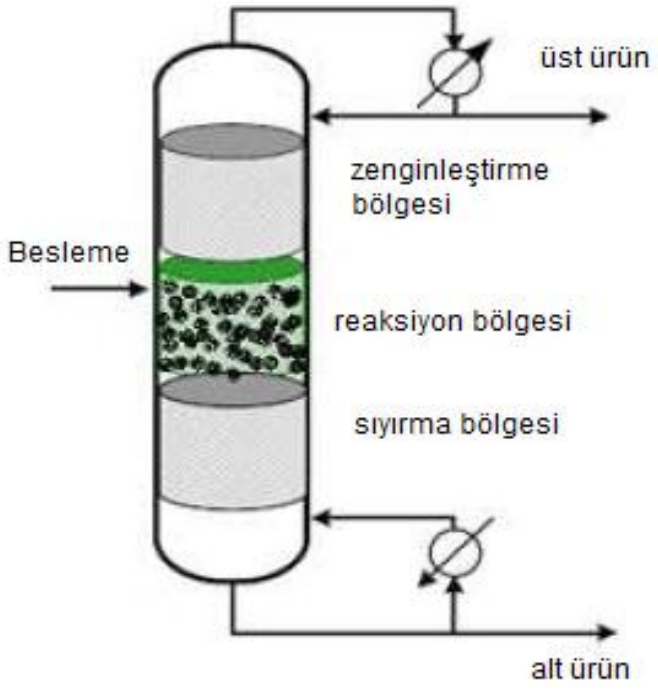
Damıtma, bir karışımı oluşturan bileşenlerin buhar basınçlarının (uçuculuklarının) farklılığından yararlanan ayırma işlemlerinden biridir. Damıtma, karışımı oluşturan bileşenlerin buhar basınçlarının (uçuculuk derecelerinin) farklılıklarından yararlanarak en az iki bileşenden (A+B gibi) oluşan bir karışımı "A bileşeni" ile zengin bir ürün ile "B bileşeni" tarafından zengin başka bir ürüne ayırma işlemidir. Damıtma ile bahsi edilen ayırma işleminde, buhar fazı ile sıvı fazlarının temas etmesi sağlanmaktadır ve

daha uçucu olan bileşen buhar faza geçerken daha az uçucu olan bileşen sıvı faza geçmektedir. Damıtma işleminde buhar fazı ve sıvı faz arasındaki denge fazlar arasındaki kütle aktarımını etkileyen en önemli faktördür (Uysal, 2003).

2.3.1 Tepkimeli damıtma

Tepkimeli damıtma, kimyasal reaksiyonun ve damıtma işleminin tek bir ünitede, bir arada ve aynı anda gerçekleşmesini sağlayan bir proses ekipmanıdır. Tepkimeli damıtma kolonu, üst kısımda zenginleştirme bölgesi, orta kısımda reaktif bölge ve alt kısımda ise sıyırma bölgesinden oluşmaktadır (Shinde vd.2011). Tepkimeli damıtma kolonu temsili olarak Şekil 2.4'te verilmiştir.

Tepkimeli damıtma, reaksiyonun bir veya daha fazla reaktif fazlalığı ile yapılması gerektiğinde, bir reaksiyonun oluştuğu ürünlerden bir veya daha fazlasının çıkarılmasıyla bir reaksiyonun tamamlanmasına sürüldüğü durumlarda veya ürün geri kazanımı ya da yan ürün geri dönüşüm şeması karmaşık olduğunda ya da azeotrop oluşumu ile olanaksız kılındığında sıvı faz reaksiyon sistemleri için avantajlı olabilir (Perry vd.1997).



Şekil 2.4 Tepkimeli damıtma kolonunun genel konfigürasyonu (Shinde vd. 2011)

Tepkimeli damıtma kolonunun avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Tasarımı sayesinde hem reaktör hem de damıtma kolonunu bünyesinde birleştirdiğinden işletme maliyetini ve enerji kullanımını azaltır.
- Daha yüksek dönüşüm sağlar. Dönüşümdeki bu artış, azalan geri dönüşüm maliyetleri için bir avantajdır.
- Ürünlerden reaksiyon karışımından çıkarılması veya reaktiflerin düşük konsantrasyonunun korunması, yan reaksiyon hızlarının düşmesine ve dolayısıyla istenen ürünler için gelişmiş seçimlilik sağlar.
- Aynı dönüşüm derecesi için katalizör gereksinimini önemli ölçüde azaltır.
- Yan Ürün oluşumunun azalmasını sağlar.
- Tepkimeli damıtma koşulları sayesinde azeotropların ayrımı sağlanabilir.
- Prosesteki çözücülerin azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılmasını sağlar.
- Tepkimeli damıtma, denge reaksiyonlarının sınırlamalarını kaldırarak reaksiyonun dönüşümünün artmasını sağlar (Shinde vd.2011).

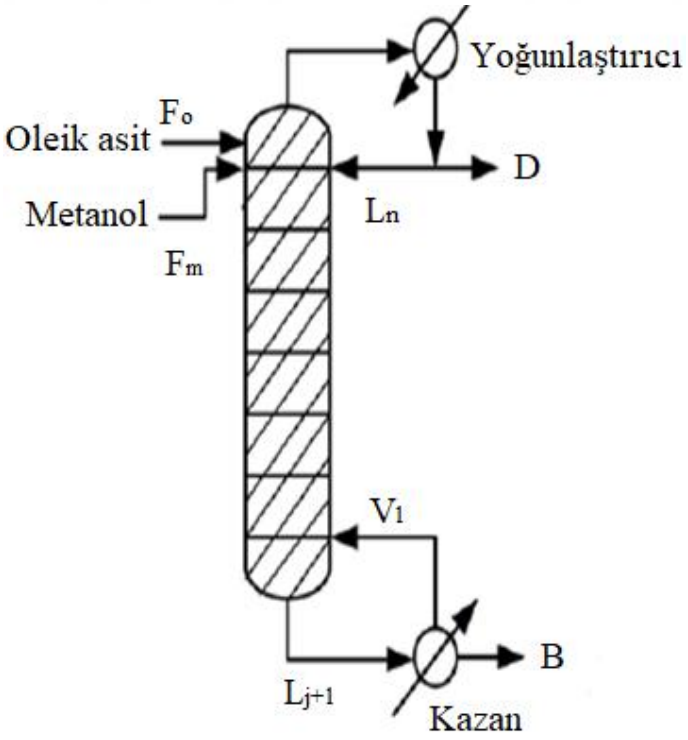
Tepkimeli damıtma kolonun dezavanjları aşağıda sıralanmıştır.

- Hem reaksiyon hem de damıtma işlemleri için ortak işletme şartlarını oluşturmak zordur.
- Reaksiyon sebebi ile damıtma prosesinin sınırları aşılmaktadır ve bu da kimyasal denge yönünün değiştirmesine neden olabilmektedir. Sayılan bu etkilerin varlığı tepkimeli damıtma işlemini son derece karışık bir prosese dönüştürmektedir.
- Girdi ve çıktı bileşenleri arasındaki uçuculuk değerlerinin uygun olması gerekmektedir.
- Uzun süre kullanılabilen katalizör gerekmektedir.
- Yüksek akış hızlarında çalışılması halinde tasarım sorunları ortaya çıkabilmektedir (Akman, 20009).

2.4 Tepkimeli Damıtma Kolonu Matematik Modellemesi

Şekil 2.5'te verilen tepkimeli damıtma kolonu için matematik modelleme yapılmıştır. Modelleme için aşağıdaki varsayımlar kabul edilmiştir.

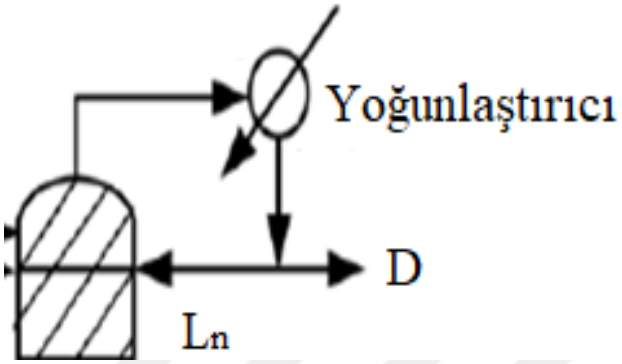
- Atık yemeklik yağ ve metanol girdileri tepkime bölgesine sürekli beslenir.
- Radyal yönde değişim ihmal edilir.
- Katalizör yüzeyine metanol kütle transfer hızının ve katalizör yüzeyi aktif bölgelerine adsorpsiyon hızının toplam reaksiyon üzerine kısıtlayıcı etkisi yoktur.
- Uygun katalizör miktarı ile trigliserit kütle aktarım direnci veya gecikmenin ihmal edilebilecek seviyeye azaldığı kabul edilir.
- Yüzeydeki metoksit iyonu ile trigliserit arasındaki reaksiyon hızı toplam reaksiyon hızını belirler.
- İç difüzyon hızının reaksiyon üzerine kısıtlayıcı etkisi yoktur.
- Metanoliz reaksiyonu katalizör yüzeyine adsorplanmış metoksit iyonları ve gliserit arasında ve sıvı fazda meydana gelir.
- Katalizör yüzeyindeki toplam transesterleşme reaksiyonu, trigliserit derişimine bağlı olarak kaydırılmış birinci mertebe kinetiği takip eder.
- Ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu yığın sıvıya karışımada kütle transfer hızının toplam reaksiyon üzerine kısıtlayıcı etkisi yoktur (Veljkovic vd.2009).



Şekil 2.5 Tepkimeli damıtma kolonu

2.4.1 Yoğunlaştırıcının matematiksel modellenmesi

Şekil 2.6'da gösterilen yoğunlaştırıcı bölge için kütle ve enerji denklemleri oluşturulacaktır (Bayram 2010).



Şekil 2.6 Yoğunlaştırıcı etrafında kütle denkliği kurulması

- Toplam kütle denkliği

Yoğunlaştırıcı n. birim olarak kabul edilmektedir ve toplam kütle denkliği Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$\frac{dM_n}{dt} = V_{n-1} - L_n - D \tag{2.1}$$

- Bileşen kütle denkliği

i. bileşen için kütle denkliği aşağıdaki gibi kurulabilmektedir.

$$\frac{d(M_n x_{n,i})}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} \tag{2.2}$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} + x_{n,i} \frac{dM_n}{dt} = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} \tag{2.3}$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} + x_{n,i}(V_{n-1} - L_n - D) = V_{n-1} y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} \tag{2.4}$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} = V_{n-1}y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - Dx_{n,i} - x_{n,i}(V_{n-1} - L_n - D) \quad (2.5)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} = V_{n-1}y_{n-1,i} - L_n x_{n,i} - Dx_{n,i} - V_{n-1}x_{n,i} + L_n x_{n,i} + Dx_{n,i} \quad (2.6)$$

$$M_n \frac{dx_{n,i}}{dt} = V_{n-1}y_{n-1,i} - V_{n-1}x_{n,i} \quad (2.7)$$

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{V_{n-1}y_{n-1,i} - V_{n-1}x_{n,i}}{M_n} \quad (2.8)$$

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{V_{n-1}(y_{n-1,i} - x_{n,i})}{M_n} \quad (2.9)$$

- Enerji korunum denkliği

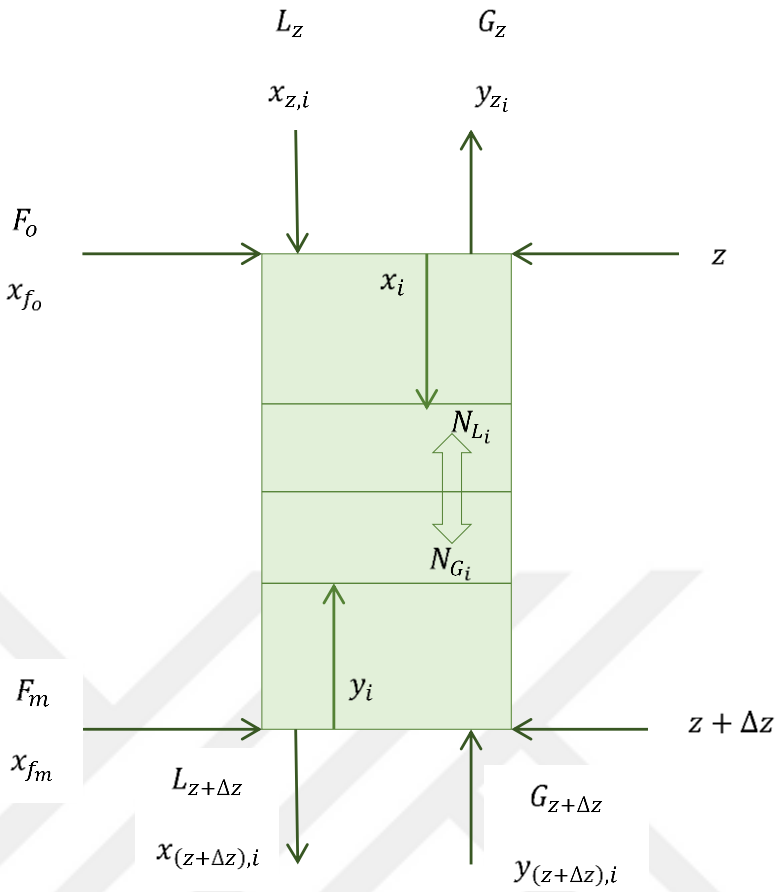
Enerji korunum denklemi aşağıdaki gibi kurulabilmektedir.

$$\frac{d(M_n h_n)}{dt} = V_{n-1}H_{n-1} - L_n h_n - Dh_n - Q_n \quad (2.10)$$

- Kolonun matematiksel modellemesi

Kolondaki akımların denkliği eşitlik 2.11'de olduğu gibi ifade edilebilir.

$$Giren - Çıkan + Üretilen - Kaybolan = Birikim \quad (2.11)$$



Şekil 2.7 Tepkime bölgesi hacim elemanı (Bayram 2010)

- Sıvı fazdaki hacim elemanı için kütle denkliği aşağıdaki gibi kurulabilir.

i. bileşen, j=2'den n-1'e kadar olduğunda;

$$\frac{F_{o,j}x_{f_{o,j}}}{A_c}\Big|_z - \frac{F_{o,j}x_{f_{o,j}}}{A_c}\Big|_{z+\Delta z} + \frac{L_j x_{j,i}}{A_c}\Big|_z - \frac{L_j x_{j,i}}{A_c}\Big|_{z+\Delta z} + N_j a\Delta z + R_j \emptyset_j \Delta z = \frac{\Delta z \Delta(x_{j,i}M_j)}{A_c \Delta t} \quad (2.12)$$

$$F_{o,j}x_{f_{o,j}}\Big|_z - F_{o,j}x_{f_{o,j}}\Big|_{z+\Delta z} + L_j x_{j,i}\Big|_z - L_j x_{j,i}\Big|_{z+\Delta z} + N_j a\Delta z A_c + R_j \emptyset_j \Delta z A_c = \frac{\Delta z \Delta(x_{j,i}M_j)}{\Delta t} \quad (2.13)$$

$$\frac{F_{o,j}x_{f_{o,j}}\Big|_z - F_{o,j}x_{f_{o,j}}\Big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{L_j x_{j,i}\Big|_z - L_j x_{j,i}\Big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{N_j a\Delta z A_c}{\Delta z} + \frac{R_j \emptyset_j \Delta z A_c}{\Delta z} = \frac{\Delta z \Delta(x_{j,i}M_j)}{\Delta t \Delta z} \quad (2.14)$$

$$\frac{F_{o,j}x_{f_{o,j}}\big|_z - F_{o,j}x_{f_{o,,j}}\big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{L_j x_{j,i}\big|_z - L_j x_{j,i}\big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + N_j a A_c + R_j \emptyset_j A_c = \frac{\Delta(x_{j,i}M_j)}{\Delta t} \quad (2.15)$$

Limit Δz→0 için alındığı durum için;

Beslemenin yapıldığı birimlerde;

$$-\frac{\partial}{\partial z}F_{o,j}x_{f_{o,j}} - \frac{\partial}{\partial z}L_j x_{j,i} + N_j a A_c + R_j \emptyset_j A_c = \frac{\partial(x_{j,i}M_j)}{\partial t} \quad (2.16)$$

Diğer birimler için;

$$-\frac{\partial}{\partial z}L_j x_{j,i} + N_j a A_c + R_j \emptyset_j A_c = \frac{\partial(x_{j,i}M_j)}{\partial t} \quad (2.17)$$

- Buhar fazdaki hacim elemanı için kütle denkliği aşağıdaki gibi kurulabilir.

i. bileşen için, j=2'den n-1'e kadar;

$$\frac{F_{m,j}y_{f_{m,j}}}{A_c}\Big|_{z+\Delta z} - \frac{F_{m,j}y_{f_{m,j}}}{A_c}\Big|_z + \frac{G_j y_{j,i}}{A_c}\Big|_{z+\Delta z} - \frac{G_j y_{j,i}}{A_c}\Big|_z - N'_j a \Delta z = \frac{\Delta z \Delta(y_{j,i}M'_j)}{A_c \Delta t} \quad (2.18)$$

$$F_{m,j}y_{f_{m,j}}\Big|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f_{m,j}}\Big|_z + G_j y_{j,i}\Big|_{z+\Delta z} - G_j y_{j,i}\Big|_z - N'_j a \Delta z A_c = \frac{\Delta z \Delta(y_{j,i}M'_j)}{\Delta t} \quad (2.19)$$

$$\frac{F_{m,j}y_{f_{m,j}}\big|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f_{m,j}}\big|_z}{\Delta z} + \frac{G_j y_{j,i}\big|_{z+\Delta z} - G_j y_{j,i}\big|_z}{\Delta z} - \frac{N'_j a \Delta z A_c}{\Delta z} = \frac{\Delta z \Delta(y_{j,i}M'_j)}{\Delta t \Delta z} \quad (2.20)$$

$$\frac{F_{m,j}y_{f_{m,j}}\big|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f_{m,j}}\big|_z}{\Delta z} + \frac{G_j y_{j,i}\big|_{z+\Delta z} - G_j y_{j,i}\big|_z}{\Delta z} - N'_j a A_c = \frac{\Delta(y_{j,i}M'_j)}{\Delta t} \quad (2.21)$$

Limit Δz→0 için alındığı durum için;

$$\frac{\partial}{\partial z}F_{m,j}y_{f_{m,j}} + \frac{\partial}{\partial z}G_j y_{j,i} - N'_j a A_c = \frac{\partial(y_{j,i}M'_j)}{\partial t} \quad (2.22)$$

Tepkimenin sadece sıvı fazda olduğu varsayıldığında;

Beslemenin yapıldığı birimlerde;

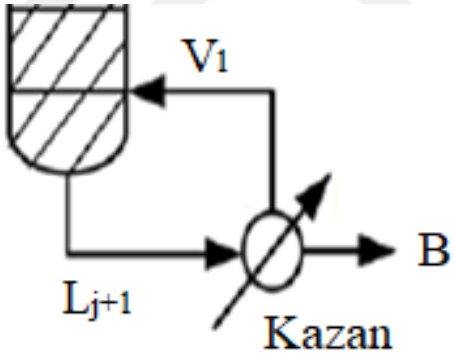
$$\frac{\partial}{\partial z}F_{m,j}y_{f_{m,j}} + \frac{\partial}{\partial z}G_j y_{j,i} - N'_j a A_c = \frac{\partial(y_{j,i}M'_j)}{\partial t} \quad (2.23)$$

Diğer birimler için;

$$\frac{\partial}{\partial z}F_{m,j}y_{f_{m,j}} - N'_j a A_c = \frac{\partial(y_{j,i}M'_j)}{\partial t} \quad (2.24)$$

2.4.2 Kazanın matematiksel modellemesi

Şekil 2.8'de gösterilen yoğunlaştırıcı bölge için kütle ve enerji denklemleri oluşturulacaktır (Bayram 2010).



Şekil 2.8 Kazan etrafında kütle denkliğinin kurulması

- Toplam kütle denkliği

Toplam kütle denkliği aşağıdaki gibi kurulmuştur.

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu v_j \quad (2.25)$$

- Bileşen için kütle denkliği

j = n ve i. bileşen için;

$$\frac{d(M_j x_{j,i})}{dt} = L_{j+1}x_{j+1,i} - Bx_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j \quad (2.26)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1}x_{j+1,i} - Bx_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i}\frac{dM_j}{dt} \quad (2.27)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1}x_{j+1,i} - Bx_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i}\left(L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu v_j\right) \quad (2.28)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1}x_{j+1,i} - Bx_{j,i} - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i}L_{j+1} + x_{j,i}B + x_{j,i}V_1 - x_{j,i}R_j \mu v_j \quad (2.29)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1}x_{j+1,i} - x_{j,i}L_{j+1} + x_{j,i}V_1 - V_1 y_{1,i} + R_j \mu_i v_j - x_{j,i}R_j \mu v_j \quad (2.30)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1}\left(x_{j+1,i} - x_{j,i}\right) + V_1\left(x_{j,i} - y_{1,i}\right) + R_j v_j\left(\mu_i - \mu x_{j,i}\right) \quad (2.31)$$

$$\frac{dx_{j,i}}{dt} = \frac{L_{j+1}(x_{j+1,i} - x_{j,i}) + V_1(x_{j,i} - y_{1,i}) + R_j v_j(\mu_i - \mu x_{j,i})}{M_j} \quad (2.32)$$

j=1 olursa;

$$\frac{dx_{j,1}}{dt} = \frac{L_2(x_{2,i} - x_{1,i}) + V_1(x_{1,i} - y_{1,i}) + R_1 v_1(\mu_i - \mu x_{1,i})}{M_1} \quad (2.33)$$

- Enerji korunumu denkliği

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = L_{j+1}h_{j+1} - Bh_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.34)$$

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = M_j \frac{dh_j}{dt} + h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.35)$$

$\frac{dh_j}{dt}$ zamanla değişmediğinden ihmal edilebilir ve "0" olarak varsayılabilir.

Bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.36)$$

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.37)$$

$$h_j\left(L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu v_j\right) = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.38)$$

$$h_j L_{j+1} - h_j B - h_j V_1 + h_j R_j \mu v_j = L_{j+1} h_{j+1} - B h_j - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.39)$$

$$h_j L_{j+1} - h_j B + B h_j - h_j V_1 + h_j R_j \mu v_j = L_{j+1} h_{j+1} - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.40)$$

$$h_j L_{j+1} - h_j V_1 + h_j R_j \mu v_j = L_{j+1} h_{j+1} - V_1 H_1 + Q_j \quad (2.41)$$

$$V_1 H_1 - h_j V_1 = L_{j+1} h_{j+1} - h_j L_{j+1} - h_j R_j \mu v_j + Q_j \quad (2.42)$$

$$V_1\left(H_1 - h_j\right) = L_{j+1}\left(h_{j+1} - h_j\right) - h_j R_j \mu v_j + Q_j \quad (2.43)$$

$$\left(H_1 - h_j\right) = \frac{L_{j+1}\left(h_{j+1} - h_j\right) - h_j R_j \mu v_j + Q_j}{V_1} \quad (2.44)$$

$$V_1 = \frac{L_{j+1}(h_{j+1}-h_j)-h_j R_j \mu v_j + Q_j}{(H_1-h_j)} \quad (2.45)$$

j=1 olursa;

$$V_1 = \frac{L_2(h_2-h_1)-h_1 R_1 \mu v_1 + Q_1}{(H_1-h_1)} \quad (2.46)$$

$$h_2 = \sum_{i=1}^{s} \left(x_{2,i} C_{p_{j+1,i}} T_2 \right) \quad (2.47)$$

$$h_1 = \sum_{i=1}^{s} \left(x_{1,i} C_{p_{1,i}} T_1 \right) \quad (2.48)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^{s} \left(y_{1,i} C_{p_{1,i}} T_1 + \lambda_{1,i} \right) \quad (2.49)$$

- Buhar-sıvı dengesi için aşağıdaki ifadeler geçerlidir.

j=1'den n'ye kadar;

$$\sum_{i=1}^{s} x_{j,i} = 1 \quad (2.50)$$

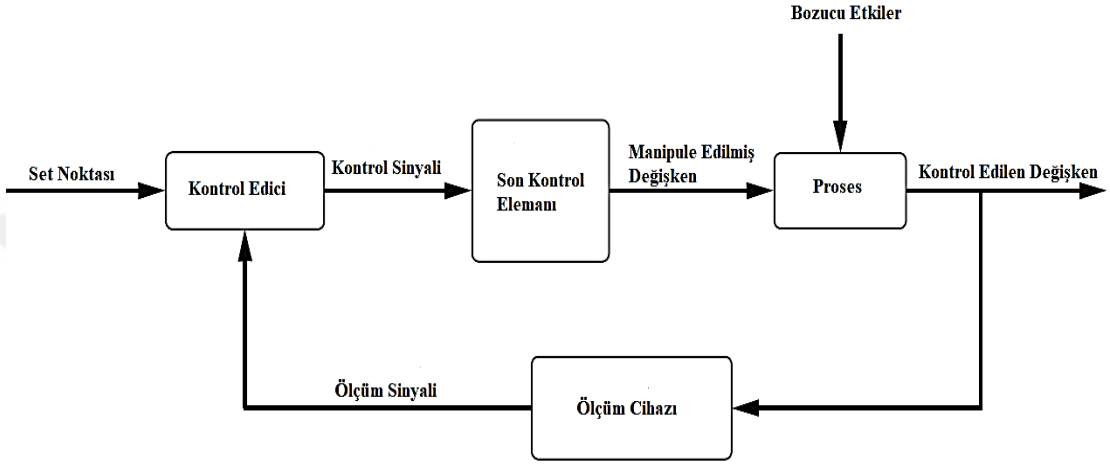
$$\sum_{i=1}^{s} y_{j,i} = 1 \quad (2.51)$$

$$y_{j,i} = K_{j,i} x_{j,i} \quad (2.52)$$

2.5 Geri Beslemeli Kontrol

Geri besleme kontrol sistemleri proses değişkenlerini istenen değerlerde tutmak için kullanılır. Örneğin, bir kontrol sistemi bir ürün sıcaklığını (bir çıktı) ölçebilir ve buhar

akış hızını (bir girdi) istenen sıcaklığı korumak için ayarlayabilir. Karmaşık sistemler, özellikle çok sayıda girdi ve çıktıya sahip olanlar için, kontrol sistemi tasarımını bir proses modeline dayandırmak gerekir. Ayrıca, bir proses üzerinde karmaşık bir kontrol sistemi uygulanmadan önce, normalde bilgisayar simülasyonu kullanılarak beklenen performans simülasyonu yapılarak test edilir (Bequette, 1998). Geri beslemeli kontrol sistemi için genel blok diyagram Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Geri beslemeli kontrol için blok diyagramı (Coughanowr 1965)

Geri beslemeli kontrol sistemlerinde üç ana kontrol yapısı bulunmaktadır. Burada C_s kontrol edici çıktısıdır ve oransal, integral ve türevsel kontrol eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 2.53, 2.54 ve 2.55'te verilmiştir (Karacan, 1997).

i. Oransal Kontrol (P)

$$C_s = K_c * \varepsilon(t) \tag{2.53}$$

ii. İntegral Kontrol (I)

$$C_s = K_I * \int_0^1 \varepsilon(t)dt \tag{2.54}$$

iii. Türevsel Kontrol

$$C_s = K_D * \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \tag{2.55}$$

Bu eşitliklerde K_C, K_I, K_D, oransal, integral ve türevsel kazançlardır.

$\tau_I = \frac{K_c}{K_I}$, $\tau_D = \frac{K_D}{K_c}$ U(s) kontrol edici çıkış ifadesi, ε(s) de hata sinyali ve aynı zamanda da kontrol edicinin giriş ifadesidir.

$$U(t) = K_c \left[\varepsilon(t) + \frac{1}{\tau_I} * \int_0^1 \varepsilon(t)dt + \tau_D * \frac{d\varepsilon(t)}{dt}\right] \quad (2.56)$$

$$U(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I * s} + \tau_D * s\right) \varepsilon(s) \quad (2.57)$$

$$C_s = \frac{U(s)}{\varepsilon(s)} = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I * s} + \tau_D * s\right) \quad (2.58)$$

2.5.1 PID parametrelerinin belirlenmesi

PID kontrol parametrelerinin belirlenmesi için bir takım deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden Ziegler-Nichols (1942) ve Cohen-Coon (1953) yöntemleri en yaygın kullanılan temel parametre belirleme yöntemlerindendir (Aldemir 2014).

- Ziegler-Nichols Ayarlama Yöntemi

Proses yanıtının "birinci derece ölü zamanlı proses" yanıtına benzer olduğu yaklaşımıyla ortaya çıkmıştır. Prosese ait transfer fonksiyonu Eşitlik 2.60'ta verilmiştir.

$$G(s) = \frac{K * e^{-\theta s}}{\tau s + 1} \quad (2.60)$$

Ziegler-Nichols ayarlama yönteminin kullanımı aşağıda verilmiştir.

- Proses kapalı devre oransal kontrole çevrilir.

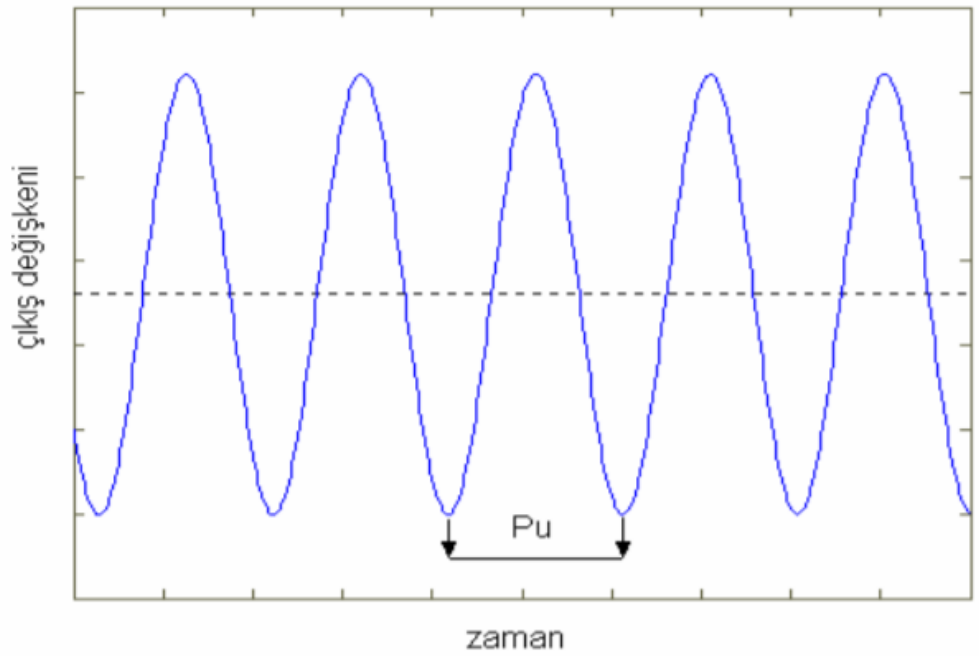
i. İntegral zaman sabiti sonsuz yapılır (reset hızı; 0)

ii. Türev zaman sabiti 0 yapılır. (türev hızı; 0)

iii. Kontrol edicinin kazancı için yeterli küçüklükte bir değer verilir.

- Küçük bir basamak etkisi set noktasında verilir ve prosesin değişkeni izlenir.
- Kontrol edicinin kazancı yavaşça arttırılır ve proses değişkeni sürekli olarak salınım veren duruma getirilir.
- Salınımın sürekli gözlendiği zaman, salınım periyodu (P_u) ve kontrol ediciye ait son kazanç (K_u) kaydedilir.

Şekil 2.10'da kontrol edicinin sürekli olarak salınımda olduğu son kazanç değeri için (K_u) salınım periyodu (P_u) görülebilmektedir (Ay, 2006).



Şekil 2.10 Sürekli salınımın sağlandığı son kazanç ve periyot (Ay 2006)

Ziegler-Nichols ayarlama metodu kullanılarak optimum kontrol parametrelerinin bulunması için denklemler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ziegler-Nichols kapalı devre ayar değişkenleri (Ay 2006)

Kontrolör	**P**	**PI**	**PID**
K_c	$\frac{K_u}{2}$	$\frac{K_u}{2{,}2}$	$\frac{K_u}{1{,}7}$
τ_I		$\frac{P_u}{1{,}2}$	$\frac{P_u}{2}$
τ_D			$\frac{P_u}{8}$

- Cohen-Coon Ayarlama Yöntemi

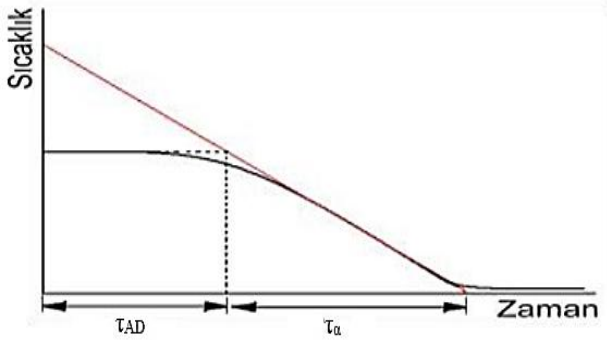
Kontrol parametrelerinin bulunmasında kullanılan yöntemlerden birisi de Cohen-Coon ayarlama yöntemidir. Sistem yanıtının Eşitlik 2.61'e uyduğu kabul edilmiştir (Karacan 1997).

$$G(s) = \frac{U_s * e^{-(\tau_{AD} * s)}}{1 + \tau_\alpha * s} \tag{2.61}$$

Bu ayarlama yönteminde bulunan kontrol parametrelerine ait optimum değerler kullanılarak ortaya çıkarılan kontrol, set noktası civarından minimum sapma ile çıkış değişkeninin belli bir süre içerisinde istenen değer ile arasındaki alanın minimum olarak vermektedir.

- Prosesin yatışkın durum değerleri bulunur.
- Kontrol sistemi devreden çıkartılır.
- Ayarlanan değişkene belirli bir kademe etkisi verilir.
- Kontrol değişkenin tekrardan yeni bir yatışkın duruma gelmesi beklenir.

Yeni yatışkın durumda değerler kaydedilerek bu değerlerin zamana karşı grafikleri çizilir. Grafik Şekil 2.11'de verilmiştir ve reaksiyon eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Reaksiyon eğrisinin maksimum noktasında bir teğet çizilir ve bu teğetin apsis ile kesiştiği nokta ölü zamandır (τ_{AD}) ve teğetin eğiminden de $m=\beta_s/\tau_\alpha$ bulunmaktadır. Burada β_s, çıkış değişkenine ait son yatışkın durum değerini, τ_α ise sistemin zaman sabitini vermektedir. U_s açık hat durumunun yatışkın durum kazancıdır ve kademe etkisinin bu ayar değişkenine verilmesi durumunda çıkış değişkeninin yatışkın durumlar arasındaki farklarının kademe değişimi değerine bölümüdür (Karacan, 1997).



Şekil 2.11 Proses reaksiyon eğrisi (Aldemir 2014)

3. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

Fonseca vd. (2019), yapmış oldukları derleme çalışmalarında atık yemeklik yağlarının (AYY) biyodizel üretiminde hammadde açısından umut verici bir kaynak olduğunu ve tipik rafine bitkisel yağlarından daha düşük bir maliyete sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. AYY kullanımının çevre için duyarlı bir yol olduğundan bahsetmişlerdir. Bununla birlikte, AYY kullanımı ile baz katalizör reaksiyonlarda nihai ester verimini etkileyen yüksek serbest yağ asidi ve su içeriği sebebiyle bazı sınırlamaların olduğundan bahsetmişlerdir. Bu çalışmada, AYY'nin hammadde olarak kullanıldığı son teknoloji biyodizel üretim yöntemlerinden bahsedilmiştir. Burada katalitik ve katalitik olmayan yöntemler anlatılmıştır ve AYY kullanmanın avantajları ve dezavantajları üzerinde durulmuştur. Ayrıca, biyodizelin saflaştırılmasına yönelik teknikler, patentler ve üretim ve saflaştırma açısından gelecekteki potansiyel çalışmalar anlatılmıştır.

Simasatitkul ve Arpornwichanop (2017), çalışmalarında biyodizel üretiminde tepkimeli damıtma prosesinin ekonomik değerlendirmesini yapmışlardır. Trigliserit, nem ve serbest yağ asitleri içeren palm yağı asidi damıtığı hammadde olarak kabul edilmiştir. Aspen Plus paket programı kullanılarak tepkimeli damıtma ile biyodizel üretim sürecinin simülasyon modeli geliştirilmiştir. Reaktif kademe sayısı ve sıvı tutma gibi önemli çalışma parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Ekonomik analiz toplam yatırım maliyetleri, işletme maliyetleri ve yatırım getirisi (YG) ve net bugünkü değer (NBD) gibi ekonomik göstergelerden oluşmaktadır. Tepkimeli damıtma prosesinin performansı, iki sürekli reaktörün kullanıldığı geleneksel prosesler ile karşılaştırılmıştır. Simülasyon sonuçları, tek aşamalı asit katalizörlü bir prosesin daha yüksek biyodizel verimliliği ve saflığı sağlayan tepkimeli damıtma prosesi ile gerçekleştirilebildiğini göstermektedir. Geleneksel prosesin toplam üretim maliyetinin daha düşük olmasına rağmen, tepkimeli damıtma prosesi daha ekonomiktir ve daha yüksek bir YG ve NBD sağlamaktadır. Ayrıca, tepkimeli damıtma, geleneksel prosese kıyasla %51,2'lik enerji tasarrufu sağlamıştır.

Poddar vd. (2017), yaptıkları çalışmada hammadde olarak soya fasulyesi yağı kullanmışlardır ve iki tepkimeli damıtma prosesinin simülasyonunu

gerçekleştirmişlerdir. İlk proseste homojen alkali katalizör; ikincisinde ise heterojen katalizör kullanmışlardır. Her iki proses de yüksek saflıkta biyodizel ürünü vermiştir. Mevcut çalışmada, proses simülasyon ASPEN Plus v8.4 kullanılarak yapılmıştır. Her iki proses de yatırım getirisi (YG), geri ödeme süresi ve birim üretim maliyeti gibi kârlılık göstergeleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar heterojen katalizörlü prosesin, biyodizel üretimi için alkali katalizörlü prosesten daha karlı olduğunu göstermektedir. YG, geri ödeme süresi ve birim üretim maliyeti sırasıyla %486, 0,2 yıl ve 0,712 $/kg biyodizel bulunmuştur. Analiz için yıllık 35,4 kiloton/yıl biyodizel üretim kapasitesi olduğu varsayılmıştır.

Aboelazayem vd. (2017), yaptıkları çalışmada katalizör kullanmadan süperkritik metanol kullanarak biyodizel üretimi gerçekleştirmişlerdir ve biyodizel verimini etkileyen ana faktörleri analiz etmişlerdir. Tepki Yüzey Metodolojisi (RSM) kullanılarak kuadratik bir polinom modeli geliştirmişlerdir. Box-Behnken Design (BBD), dört bağımsız değişkenin yani metanol yağ mol oranı, sıcaklık, basınç ve sürenin biyodizel verimi üzerindeki etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır. Optimum biyodizel verimi, metanol yağ mol oranı, sıcaklık, basınç ve 37:1, 253,5°C, 198,5 bar ve 14,8 dakika reaksiyon süresinde %91 olarak bulunmuştur. Genel reaksiyon kinetiği, 0.0006 s^{-1} reaksiyon hızı sabiti ile birinci dereceden reaksiyonun sonuçlandığı optimum koşullarda incelenmiştir. Ayrıca, reaksiyonun termodinamiği 240-280°C arasındaki sıcaklık aralığında analiz edilmiştir ve frekans faktörü ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 4,05 s^{-1} ve 50,5 kJ/mol bulunmuştur. Elde edilen kinetik veriler kullanılarak HYSYS üzerinde bir kinetik reaktör simülasyonu yapılmıştır, bu da deney sonuçlarının %0,2 bağıl hatası ile trigliseritlerin (TG) %91,7 dönüşümü ile sonuçlanmıştır.

Pérez-Cisneros vd. (2016), yaptıkları çalışmada biyodizel üretimi için entegre bir tepkimeli damıtma prosesi önermişlerdir. Tepkimeli ayırma işlemi, sırasıyla serbest yağ asitlerinin esterifikasyonunun ve gliseritlerin metanol ile transesterifikasyonunun kinetik reaksiyonlarının gerçekleştiği bağlı iki tepkimeli damıtma kolonundan oluşmaktadır. Tepkimeli damıtma kolonlarının tasarımı, elementler açısından tepkimeli artık eğri haritalarının oluşturulması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Esterifikasyon tepkimeli damıtma kolonunun tasarımı, Amberlyst 15 katalizörü ile doldurulmuş bir reaktif bölgeden oluşmaktadır ve transesterifikasyon reaktif kolonu için MgO

doldurulmuş iki reaktif bölge kullanılmıştır. Karmaşık kinetik ifadeler ve PC SAFT EOS dikkate alınarak entegre tepkimeli prosesin simülasyonu Aspen Plus kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nihai entegre tepkimeli damıtma prosesi, bitkisel yağda bulunan yağ asidi içeriğinin ağırlıkça %1'den fazlasını işleyebilmiştir. Bununla birlikte, sonuçlar, bitkisel yağ beslemesindeki yağ asitlerinin miktarının, entegre esterifikasyon-transesterifikasyon tepkimeli damıtma işleminin performansı (enerji maliyeti, katalizör yükü, metanol akış hızı) üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir.

Ignat ve Kiss (2013), duvar bölmeli tepkimeli damıtma kolonu (DWC) kullanarak biyodizel üretimi yapmışlardır. Çalışmalarındaki amaç, biyodizel üretim prosesinde maksimum ürün saflığına ulaşmaktır. Yatışkın hal ve dinamik simülasyonların yanı sıra duvar bölmeli tepkimeli damıtma kolonu kullanılarak biyodizel üretimi prosesinin optimizasyonunu gerçekleştirmek için AspenTech, Aspen Plus ve Aspen Dynamics paket programları kullanılmıştır.

Prasertsit vd. (2013), palm yağı ve metanol ile biyodizel üretim prosesinde biyodizelin saflığını etkileyen kazan sıcaklığı katalizör miktarı metanol/yağ oranı ve kolon uzunluğu gibi parametrelerin incelenmesi amacıyla laboratuvar ölçekli bir tepkimeli damıtma kolonunda deneysel bir çalışma yürütmüşlerdir. Boş kolondaki sonuçlar sistemin 8 saat içerisinde yatışkın hale geldiğini göstermiştir. KOH katalizörünün fazla miktarda kullanılması ve yüksek kazan sıcaklığı sabunlaşmayı artırmaktadır. Optimum çalışma koşulları, kazan sıcaklığı 90°C, metanol:yağ molar oranı 4.5:1.0, yağ ağırlığının %1'i kadar KOH ve kolonda kalma süresi 5 dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullar taze metanol beslemesinin klasik proseslerden %25 daha az olmasını ve oluşan metil esterinin %92,27 saflıkta olmasını sağlamıştır.

Noshadi vd. (2012), yaptıkları çalışmada katı heteropoli asit ($H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$) kullanarak atık yemeklik yağdan tepkimeli damıtma kolonunda biyodizel üretimi gerçekleştirmişlerdir. Proseste toplam besleme akış hızı, besleme sıcaklığı, kazan ısısı ve metanol/yağ oranı gibi parametrelerin optimizasyonunu yanıt yüzey yöntemiyle (RSM) yapmışlardır. $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ tarafından katalize edilen reaksiyon, atık yemeklik yağın yüksek serbest yağ asidi ve su içeriği ile geleneksel transesterifikasyonunda meydana gelen nötralizasyon probleminin üstesinden gelmektedir. Deneyi tasarlamak için merkezi karma tasarıma (CCD)

dayanan yanıt yüzeyi yöntemi (RSM) kullanılmıştır ve dört çalışma parametresi analiz edilmiştir; toplam besleme akışı, besleme sıcaklığı, kazan ısısı ve metanol/yağ oranı. Optimum koşullar 116,23 mol/s toplam besleme akış hızı, 29,9°C besleme sıcaklığı, 1,3 kW kazan ısısı ve 67,9 metanol/yağ oranı olarak belirlenmiştir. Optimum ve gerçek yağ asidi metil esteri (YAME) verimi, sırasıyla %93,98 ve %93,94 bulunmuştur; bu da RSM'nin, doğru bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Bildea vd. (2011), biyodizel üretiminin yapıldığı tepkimeli absorpsiyon kolonunda Aspen Plus paket programı kullanarak yüksek ürün derişimini amaçlayan etkili bir kontrol yapısı elde etmek amacıyla çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarında geri beslemeli PI kontrol kullanmışlardır.

Simasatitkul vd. (2011), soya yağının NaOH katalizörlüğünde biyodizele transesterleşmesini tepkimeli damıtma kolonu kullanarak incelemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma için bir tepkimeli kolon tasarlamışlar ve bu kolonun benzetimini Aspen HYSYS kullanarak yapmışlardır. Simülasyon sonuçları tepkimeli damıtma kolonunun tepkimeli 3 kademeden oluştuğunu göstermiştir. Tepkimeli damıtma için optimum koşullar; metanol/yağ molar besleme oranı 4,5:1, geri besleme oranı 3, kazan ısısı $1,6*10^7$ kJ/h olarak bulunmuştur. Metanol ve yağ kolona birinci kademeden benlenmelidir.

Tepkimeli damıtma kolonunda biyodizel üretimi ile ilgili yapılan araştırmalar ışığında tez çalışmalarına yön verilmiştir. Metanol/yağ oranı, besleme akış hızları, besleme sıcaklık ve basınçları gibi giriş değişkenleri literatür araştırmalarına göre düzenlenmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasında biyodizel üretiminin benzetim çalışmaları tepkimeli damıtma kolonunda Aspen HYSYS V9 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Literatürde aynı konulu çalışmalarda yatışkın ve dinamik koşullar Aspen HYSYS üzerinde gerçekleştirilirken kontrol çalışmaları MATLAB Simulink üzerinden devam etmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında ise benzetim ve kontrol çalışmalarının tümünün Aspen HYSYS üzerinden gerçekleştirilmiş olması bu çalışmayı literatürdeki diğer çalışmalardan ayıran önemli bir özelliktir. Ayrıca hammadde olarak atık yağın seçilmesi ise geri dönüşüme destek olmakla birlikte çevre kirliliğini azaltmayı amaçlamaktadır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Aspen HYSYS Ortamında Yapılan Çalışmalar

4.1.1 Tepkimeli Damıtma Kolonu İşletim Parametrelerinin Belirlenmesi

Bitkisel atık yağlardan biyodizel üretiminin yapıldığı bir tepkimeli damıtma konunun benzetim çalışmalarını yapmadan önce modelleme kabulleri yapılmış ve işletim parametreleri belirlenmiştir.

Biyodizel üretim reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

Toplam reaksiyon;

$$Trigliserit(TG) + 3ROH \xleftrightarrow{katalizör} 3R'CO_2R + gliserin(GL) \quad (4.1)$$

Reaksiyon adımları;

1. $$TG + ROH \underset{DG - TG\ (k_4)}{\overset{TG - DG\ (k_1)}{\rightleftarrows}} Digliserit\ \ (DG) + R'CO_2R \quad (4.2)$$

2. $$DG + ROH \underset{MG - DG\ (k_5)}{\overset{DG - MG\ (k_2)}{\rightleftarrows}} Monogliserit\ \ (MG) + R'CO_2R \quad (4.3)$$

3. $$MG + ROH \underset{GL - MG\ (k_6)}{\overset{MG - GL\ (k_3)}{\rightleftarrows}} Gliserin + R'CO_2R \quad (4.4)$$

Reaksiyona ait hız ifadeleri ide Eşitlik 4.5'te verilmiştir.

$$-r_a = -\frac{d[TG]}{dt} = k' \cdot [TG] \cdot [ROH]^3 \quad (4.5)$$

Bu ifade genel reaksiyon için dördüncü dereceden bir reaksiyon hızı yasasını göstermektedir. Bununla birlikte, metanolün yağa yüksek molar oranı nedeniyle, metanol konsantrasyonundaki değişiklik reaksiyon sırasında sabit kabul edilebilir. Bu, metanolü fazla alarak konsantrasyonunun reaksiyon sırasını etkilemediği ve birinci dereceden kimyasal reaksiyon olarak davrandığı anlamına gelir. Dolayısıyla, reaksiyon

yalancı birinci dereceden kinetiklere uyar. Böylece reaksiyon hız ifadesi Eşitlik (4.6)'da verildiği gibi yazılabilmektedir (Çağatay ve Karacan, 2018).

$$-r_a = -\frac{d[TG]}{dt} = k \cdot [TG] \tag{4.6}$$

$$k = k' [ROH]^3 \tag{4.7}$$

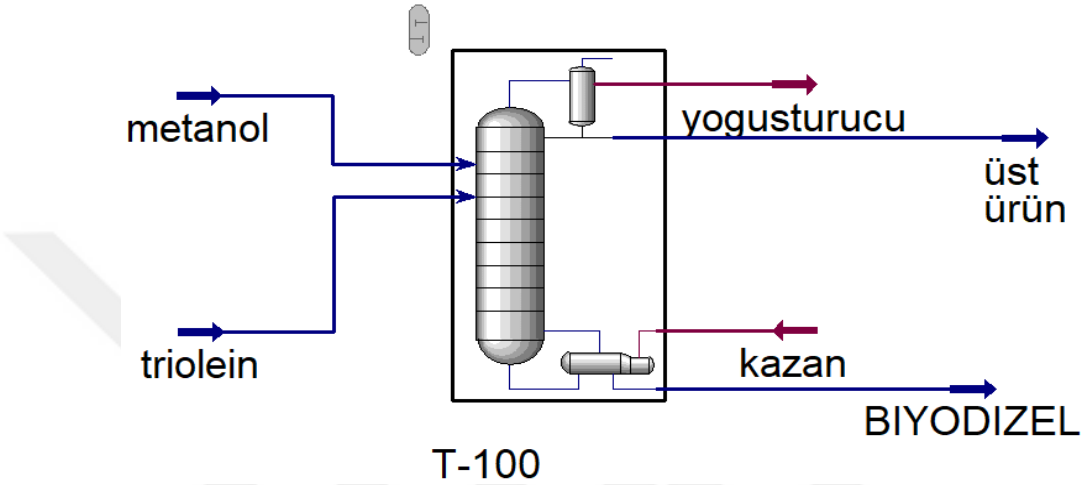
Tepkimeli dolgulu damıtma kolonunun yatışkın koşullar için işletim koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Tepkimeli damıtma kolonu işletim parametreleri (Çağatay ve Karacan, 2018)

Parametre	**Değer**
Akışkan paketi	NRTL
Kolon basamak sayısı	15
Toplam besleme hızı (kmol/saat)	$5{,}6*10^{-3}$
Metanol/AYY mol oranı	6:1
Geri akma oranı	6
Kazan ısısı (kW)	0,025
Besleme giriş sıcaklığı (°C)	40
AYY besleme hızı (kmol/saat)	$8{,}0*10^{-4}$
AYY besleme basıncı (atm)	1
AYY besleme basamağı	1
Metanol besleme hızı (kmol/saat)	$4{,}8*10^{-3}$
Metanol besleme basıncı (atm)	1
Metanol besleme basamağı	1
Kolon Özellikleri	
Konfigürasyon	Yukarıdan aşağıya
İşletme basıncı (atm)	1
Yoğuşturucu (toplam)	
tip	Dikey silindirik
yükseklik (m)	0,225
çap (m)	0,05
Tepkime bölgesi	
dolgu tipi	CaO
yükseklik (m)	0,80
Sıyırma bölgesi	
dolgu tipi	Raschig halkası
yükseklik (m)	0,40
Kazan	
tip	küresel
hacim (m^3)	$3*10^{-3}$
seviye (m)	%50

4.1.2 Aspen HYSYS Paket Programına Değerlerin Tanıtılması

Aspen HYSYS V9 kullanılarak yapılan çalışmalarda ilk olarak sistemin yatışkın koşul benzetimi yapılmıştır. Benzetim çalışmaları için oluşturulan proses akım diyagramı Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Yatışkın koşul proses akım diyagramı

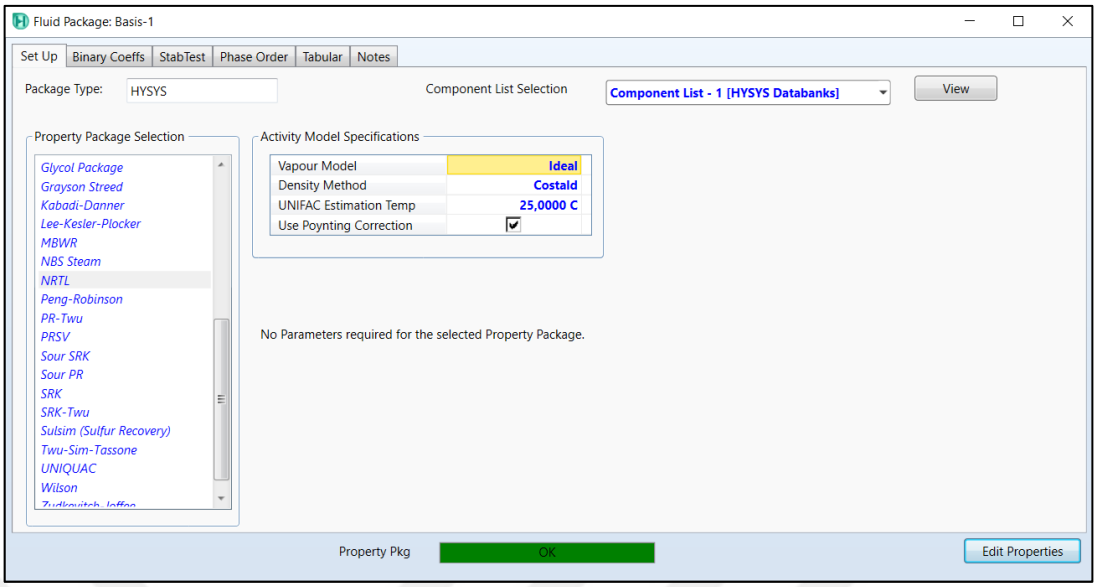
Aspen HYSYS paket programına işletme koşulları tanıtılmıştır. Öncelikler benzetimde yer alan bileşenler seçilmiş (Şekil 4.2) ve daha sonrasında akışkan paketi (Şekil 4.3) NRTL olarak seçilmiştir. NRTL akışkan paketi denklikleri EK-1'de verilmiştir.

Component List View: Component List - 1 [HYSYS Databanks]

Source Databank: HYSYS

Component	Type	Group
Triolein	Pure Component	
Methanol	Pure Component	
M-Oleate	Pure Component	
Glycerol	Pure Component	

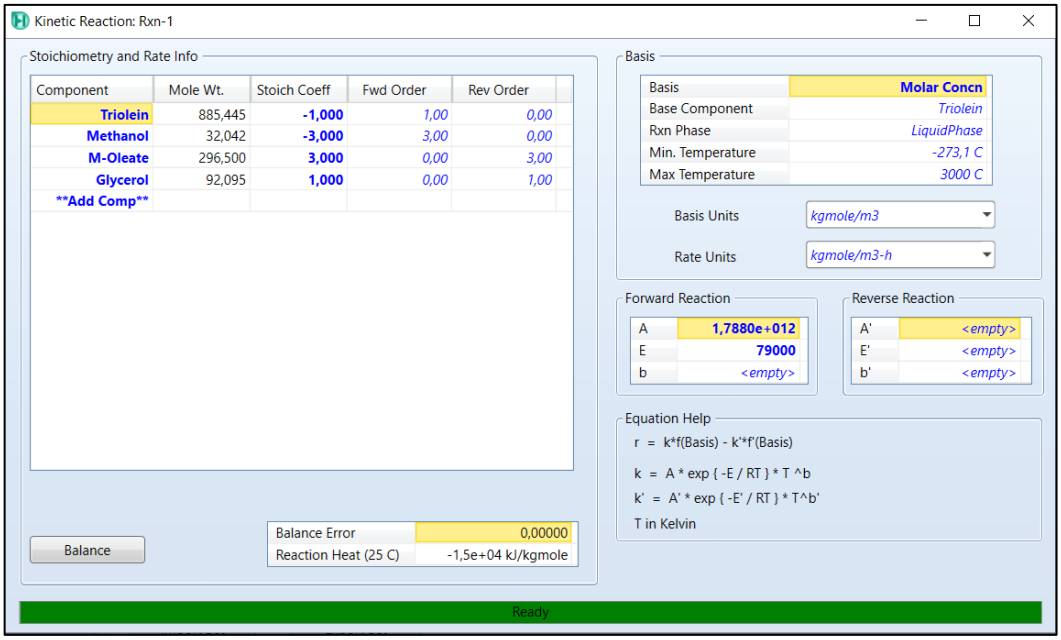
Şekil 4.2 Benzetimde kullanılacak bileşenlerin seçilmesi



Şekil 4.3 Akışkan paketinin seçilmesi

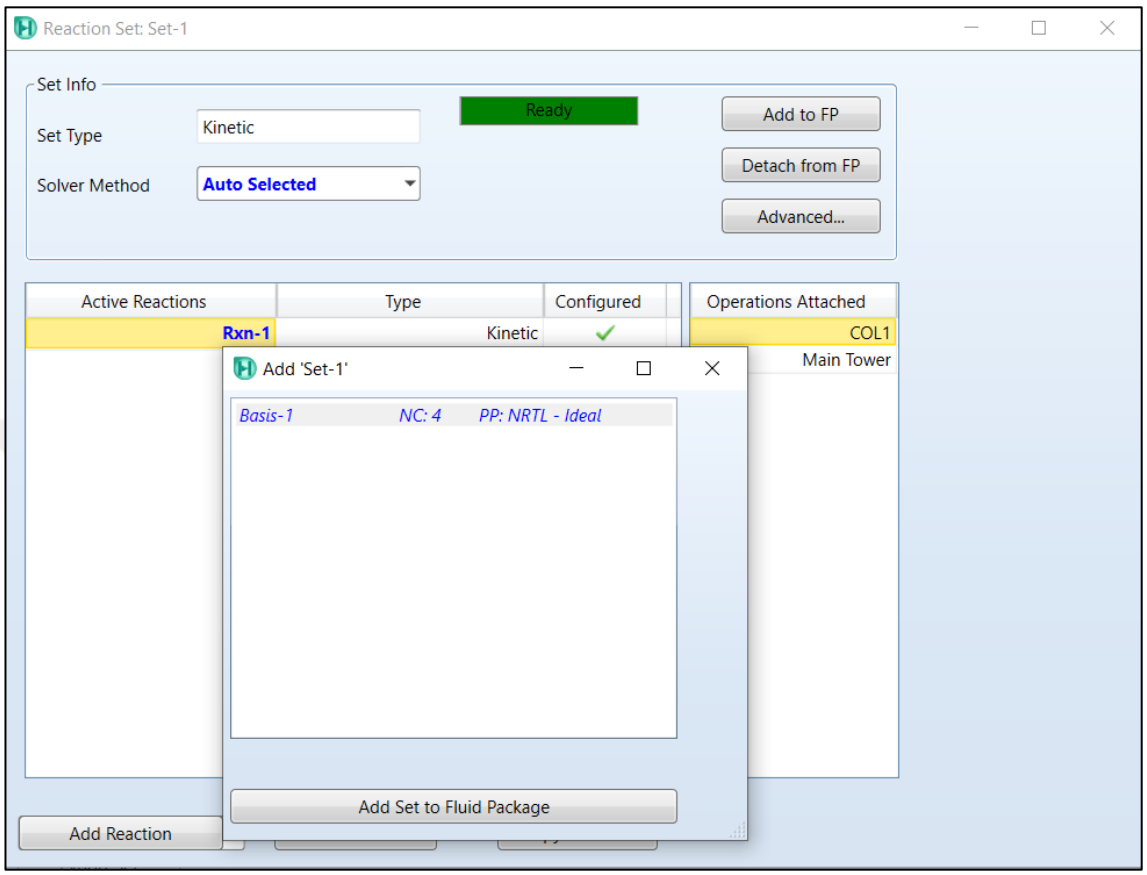
Bileşenler ve akışkan paketinin tanıtılmasından sonra benzetim programına reaksiyon tanıtılmıştır. Gerçekleşecek olan reaksiyon kinetik reaksiyondur. Eşitlik 4.8'de verilen Arrhenius Eşitliği için kinetik veriler E_a=7900 kj/kmol ve A_0=1,788*10^{12} h^{-1}olarak sisteme tanıtılmıştır. Yapılan işlemler Şekil 4.4'te verilmiştir.

$$k = A_0\, e^{(-E_a / RT)} \tag{4.8}$$



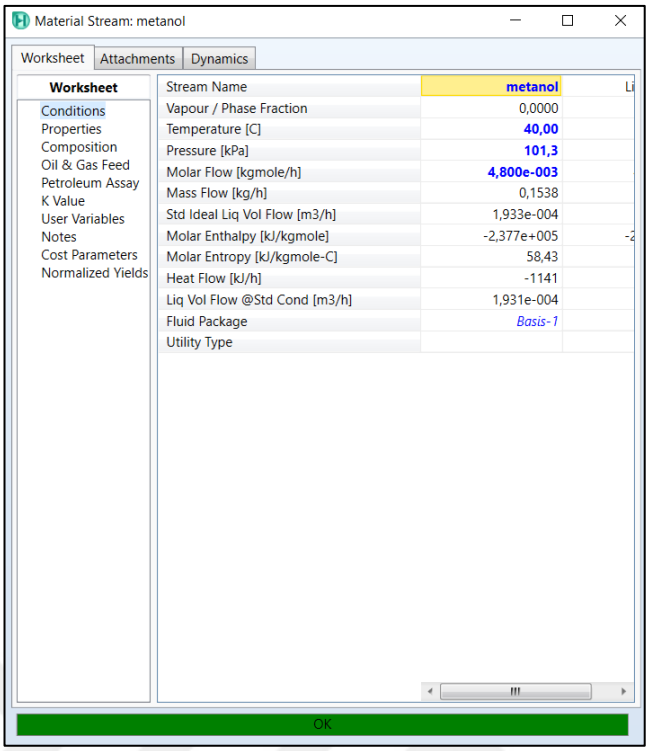
Şekil 4.4 Reaksiyon bilgilerinin tanıtılması

Reaksiyon bilgileri benzetime tanıtıldıktan sonra akışkan paketine “Add to FP” ile tanıtılır (Şekil 4.5) ve sonrasında benzetim ortamına geçiş yapılır.

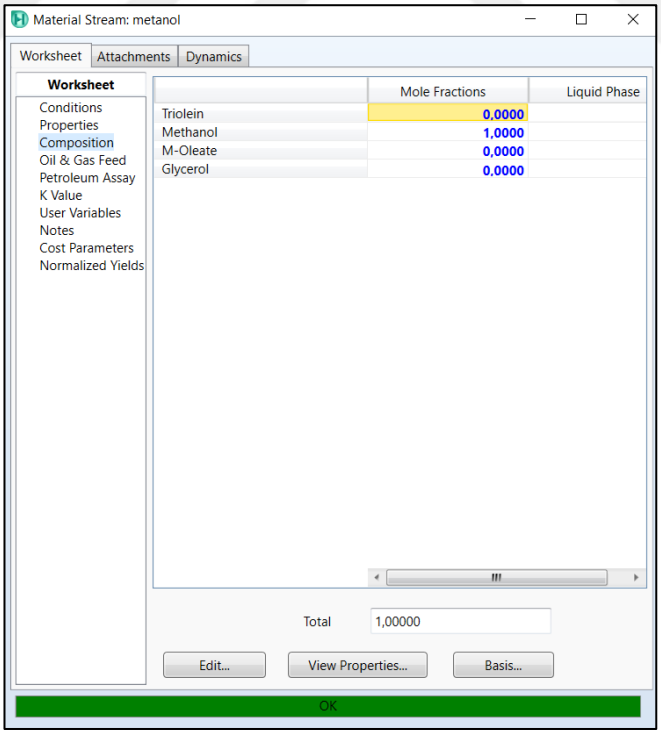


Şekil 4.5 Reaksiyonun akışkan paketine tanıtılması

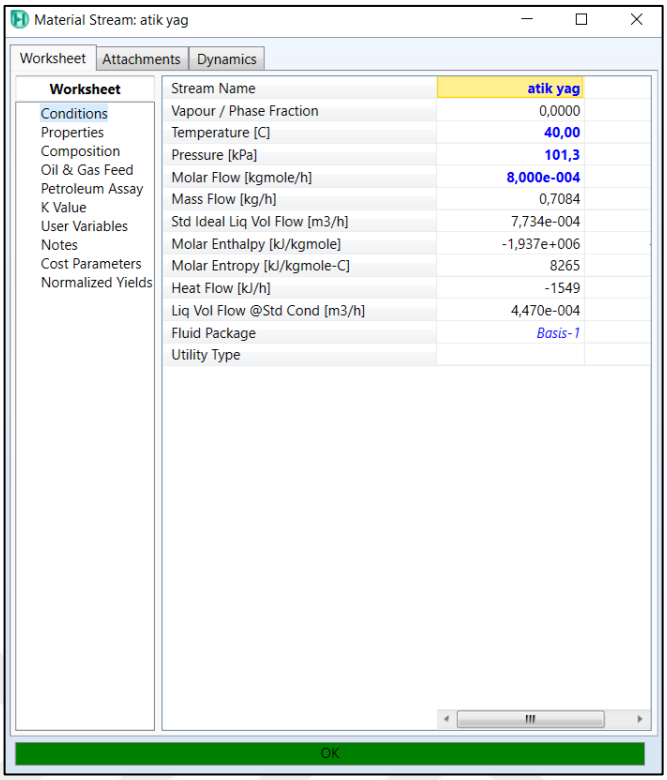
Yapılan işlemlerden sonra proses akış diyagramı çizilir ve bileşen akımlarının bilgileri tanıtılır. Metanol (Şekil 4.6, Şekil 4.7) ve Triolein (Şekil 4.8, Şekil 4.9) için akım bilgilerinin tanıtılması aşağıda sıralanmıştır.



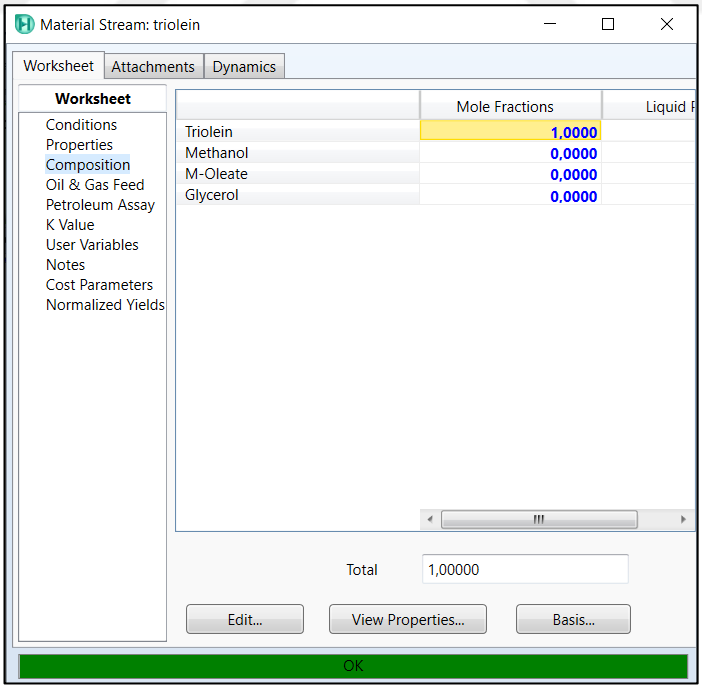
Şekil 4.6 Metanol giriş akımı özellikleri



Şekil 4.7 Metanol giriş akımı bileşen kesirleri

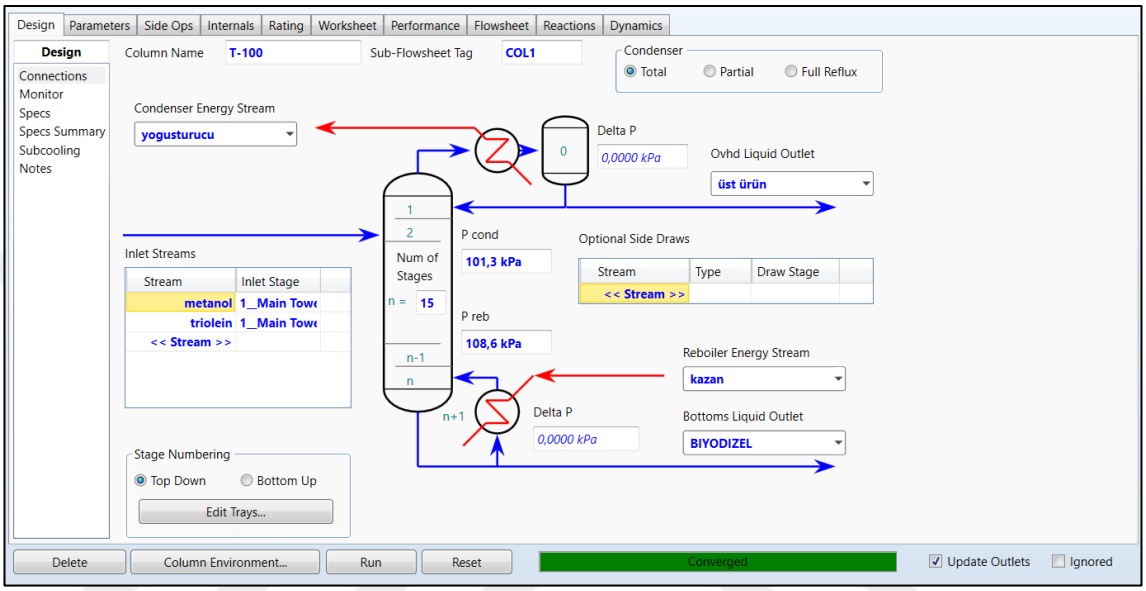


Şekil 4.8 Triolein giriş akımı özellikleri

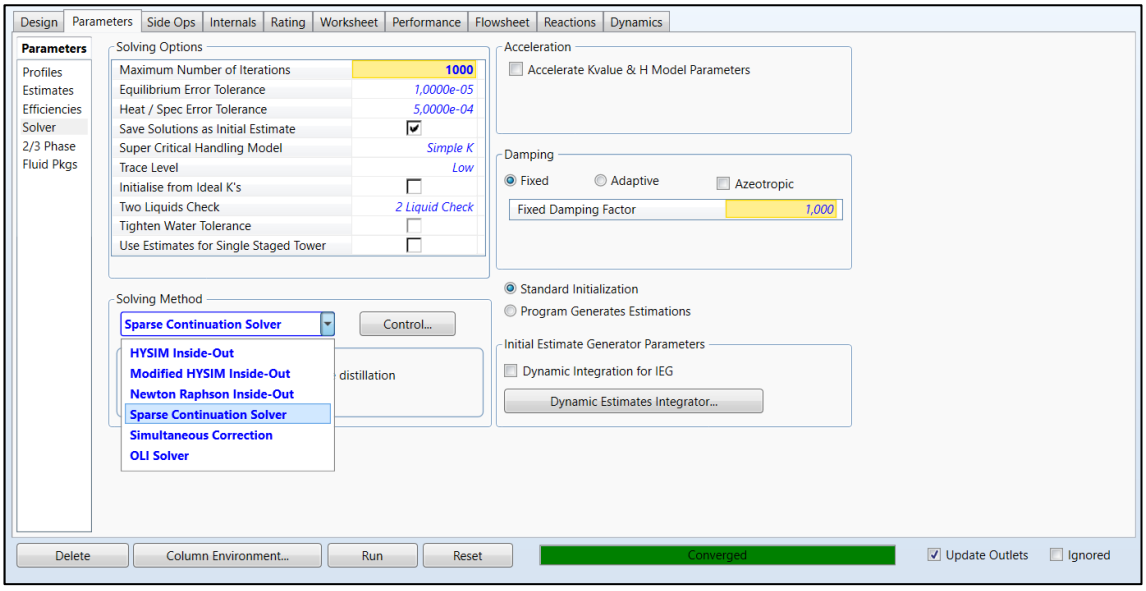


Şekil 4.9 Triolein giriş akımı bileşen kesirleri

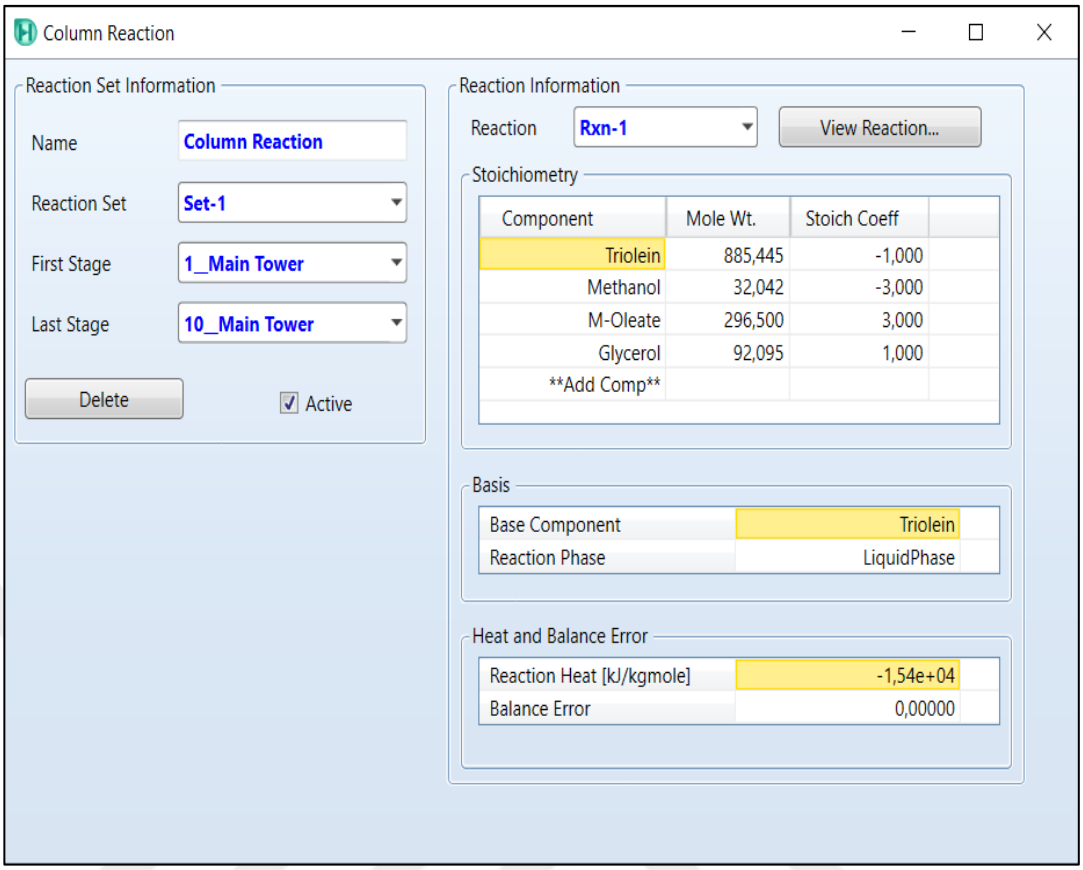
Giriş akımlarının özellikleri ve bileşen kesirleri sisteme tanıtıldıktan sonra kolon özellikleri tanıtılmıştır. Kolon kademe sayısı, bileşenlerin giriş kademeleri (Şekil 4.10), damıtma kolonu sayısal çözüm metodu (Şekil 4.11) bilgileri girildikten sonra kolonda gerçekleşecek olan reaksiyon aktif hale getirilerek reaksiyonun gerçekleştiği kademeler (Şekil 4.12) belirtilmiştir. Yapılan işlemler aşağıda sıralanmıştır.



Şekil 4.10 Kolon kademe sayısı ve besleme kademelerinin belirlenmesi

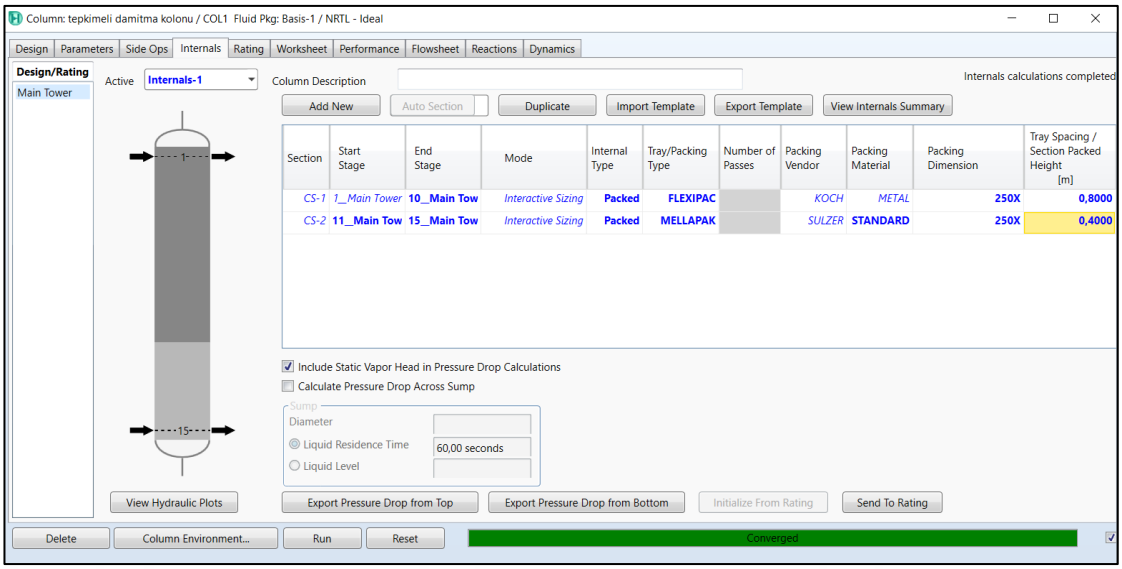


Şekil 4.11 Tepkimeli damıtma kolonu sayısal metodunun seçilmesi



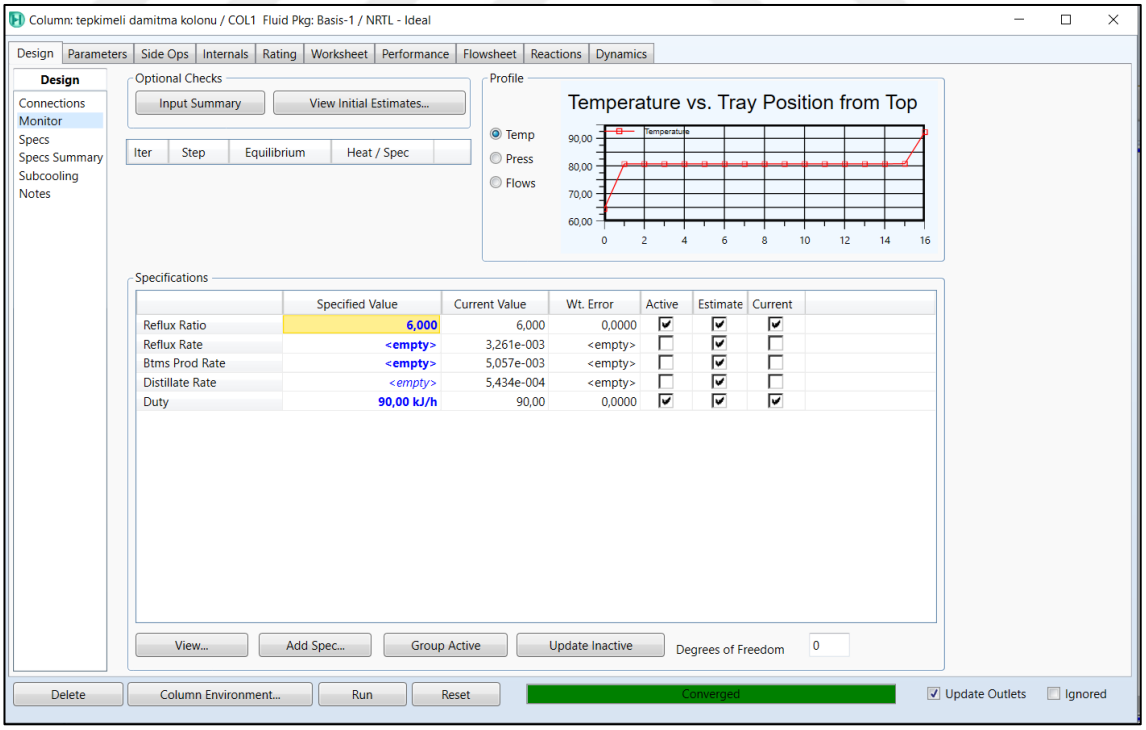
Şekil 4.12 Kolona reaksiyon setinin tanıtılması ve reaksiyonun gerçekleştiği kademelerin belirlenmesi

Daha sonra "Internals" sekmesinden kolon iç tasarımı yapılmıştır (Şekil 4.13). ASPEN HYSYS paket programında katalizör olarak CaO tanımlı olmadığı için reaksiyon bölgesinde "FLEXIPAC METAL 250X" ve sıyırma bölgesinde "MELLAPAC STANDARD 250X" kullanılmıştır (Çağatay ve Karacan, 2018).



Şekil 4.13 Kolon iç tasarımının yapılması

Yapılan bu işlemlerin ardından kolon spesifikasyonları belirlenir (Şekil 4.14) ve serbestlik derecesi (degrees of freedom) "0" olduktan sonra kolon "run" butonu ile çalıştırılır.



Şekil 4.14 Tepkimeli damıtma kolonu yatışkın koşul benzetimine ait spesifikasyonlar

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 Aspen HYSYS ile Yapılan Çalışmalar

5.1.1 Yatışkın durum sonuçları

Tepkimeli damıtma kolonunda yapılan benzetim çalışmasına ait yatışkın koşul sonuçları Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

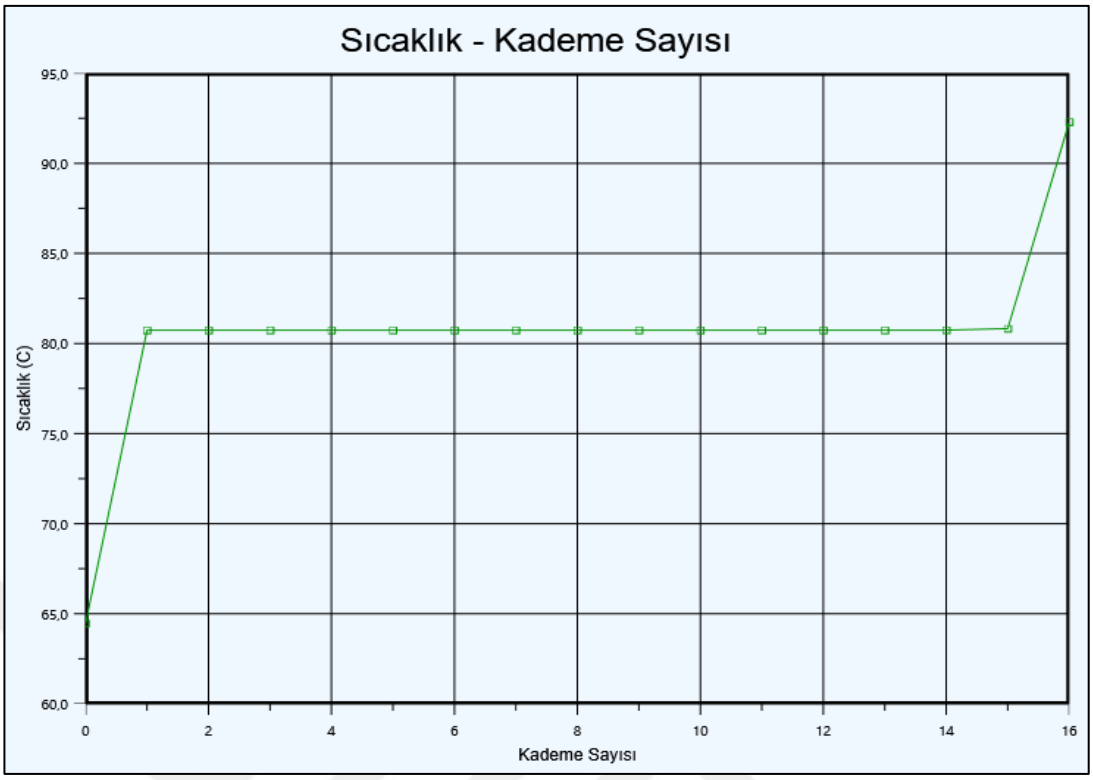
Çizelge 5.1 Yatışkın durum için alt ve üst akım özellikleri

Özellik	Üst Akım	Alt Akım
Sıcaklık (^{0} C)	64,48	92,30
Basınç (kPa)	101,3	101,3
Molar Akış Hızı (kmol/h)	$5,434*10^{-4}$	$5,07*10^{-3}$
Kütle Akış Hızı (kg/h)	$1,741*10^{-2}$	0,8448
Molar Entalpi (kJ/kmol)	$-2,348*10^5$	$-5,61*10^5$
Molar Entropi (kJ/kmol^0 C)	75,74	251,5
Isı Akışı (kJ/h)	-127,6	-2610

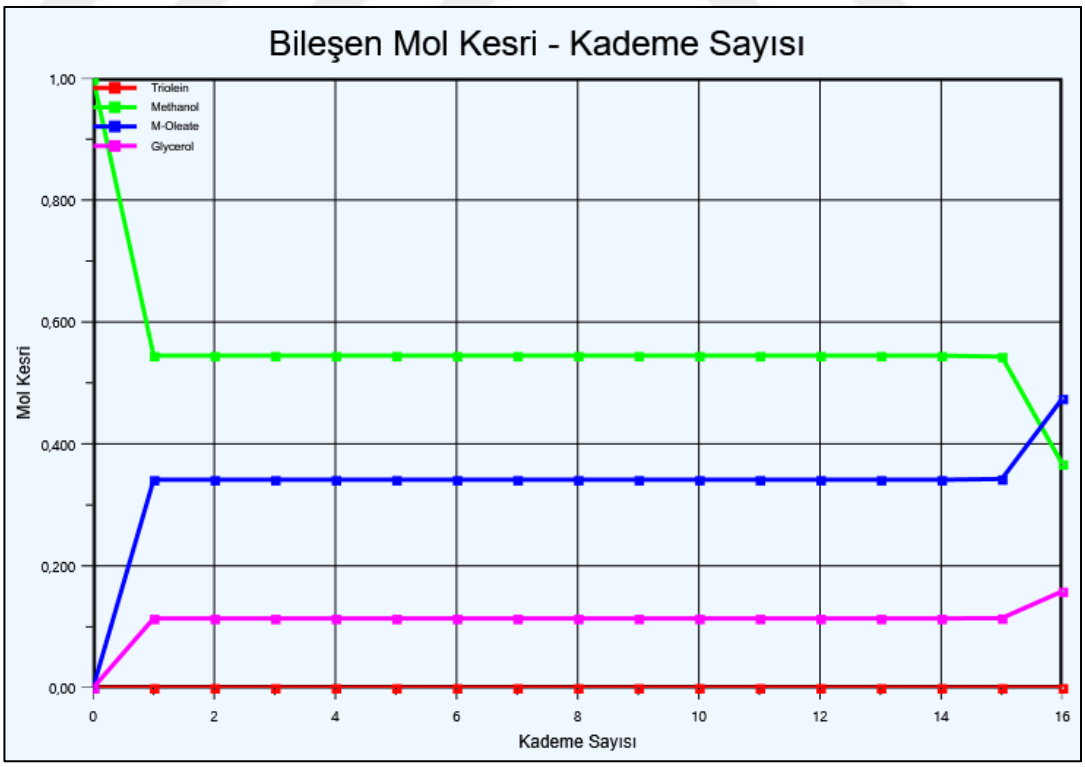
Çizelge 5.2 Yatışkın duruma ait üst ve alt ürün özellikleri

Bileşen	Molar Akış Hızı (kmol/h)		Mol Kesri	
	Üst Ürün	Alt Ürün	Üst Ürün	Alt Ürün
Triolein	0	0	0	0
Metanol	0,0005	0,0019	1	0,3672
M-Oleat	0	0,0024	0	0,4762
Gliserin	0	0,0008	0	0,1582

Kolona ait yatışkın durumda kademelere karşı sıcaklık ve mol kesri grafikleri sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.



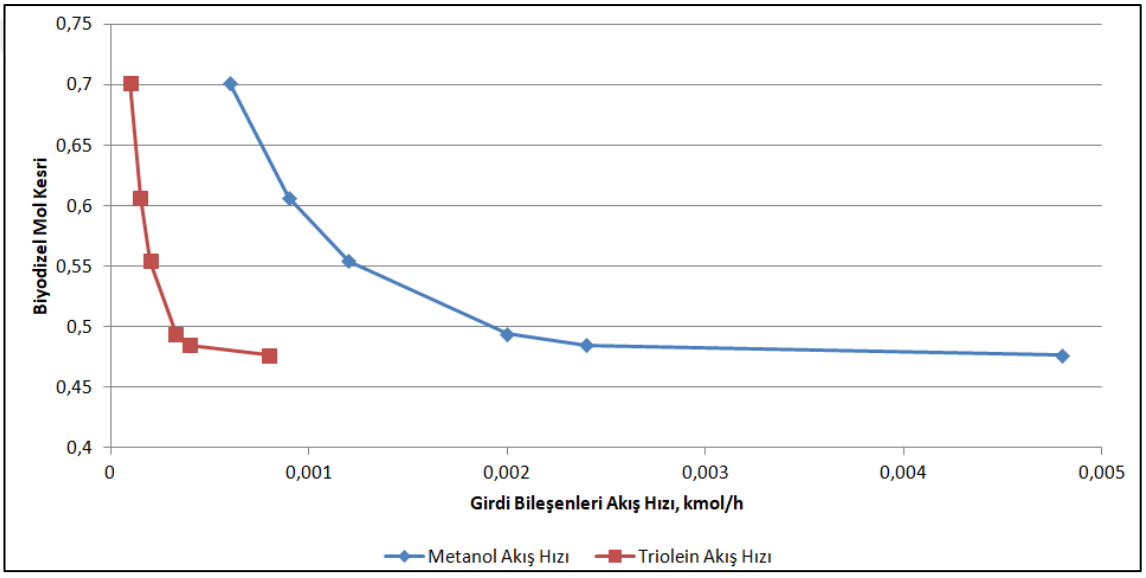
Şekil 5.1 Yatışkın koşulda sıcaklık-kademe grafiği



Şekil 5.2 Yatışkın koşulda bileşen mol kesri-kademe grafiği

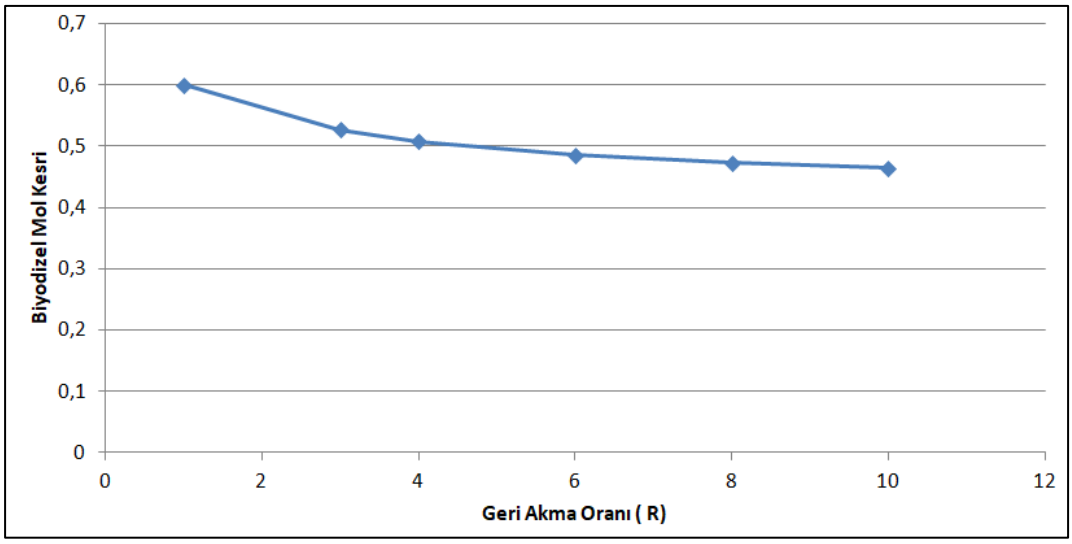
5.1.2 Optimizasyon çalışmaları

Proses giriş değişkenlerinin (besleme akış hızı, geri akma oranı ve kazan ısısı) optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla benzetim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Besleme akımlarından metanol için $6*10^{-4}$ – $4{,}8*10^{-3}$kmol/h, triolein için ise $1*10^{-4}$ – $8*10^{-4}$ kmol/h aralığında değerler verilerek M-Oleat (Biyodizel) mol kesri incelenmiştir. Besleme akış hızı değişimine karşılık biyodizel mol kesri Şekil 5.3'te verilmiştir. Metanol akış hızının $6*10^{-4}$ ve triolein akış hızının $1*10^{-4}$ olduğu koşulda biyodizel mol kesri 0,7019 olarak bulunmuştur.



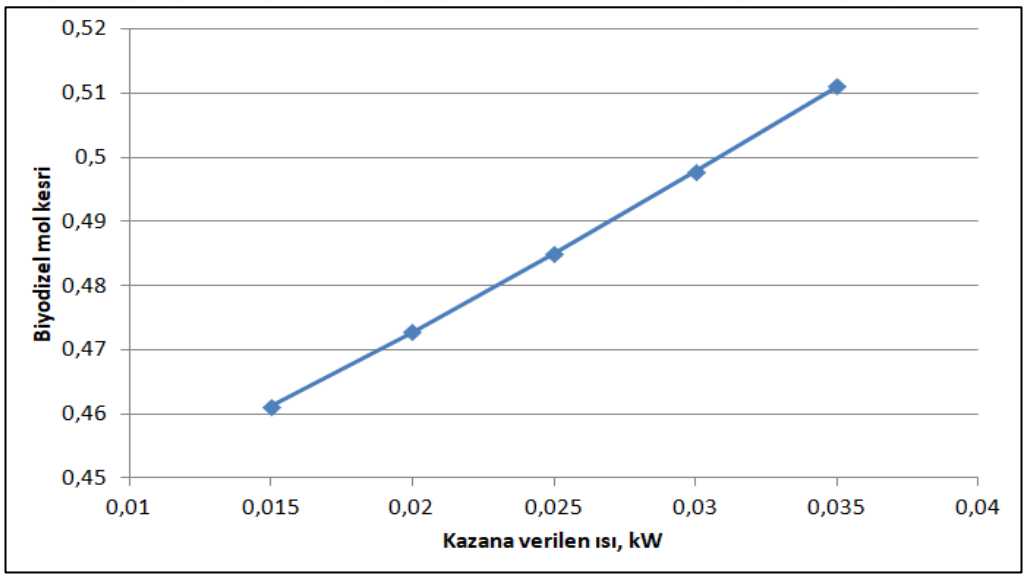
Şekil 5.3 Besleme akış hızlarının değişimi ile biyodizel mol kesri değişimi

Geri akma oranına 3 ile 10 arasında değerler verilerek biyodizel mol kesrindeki değişimler incelenmiştir. Geri akma oranı değişimine karşılık biyodizel mol kesrine ait grafik Şekil 5.4'te verilmiştir. Geri akma oranının 1 olduğu durumda biyodizel mol kesri 0,6003 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.4 Geri akma oranındaki değişimin biyodizel mol kesrine olan etkisi

Kazana verilen ısı için yapılan optimizasyon çalışmaları sırasında kazan ısısına 0,015 kW ile 0,035 kW arasında değerler verilmiş ve biyodizel mol kesrine etkisi incelenmiştir. Bu denemelere ait grafik Şekil 5.5'te verilmiştir. Kazana verilen ısının 0,035 kW olduğu koşulda biyodizel mol kesri 0,5111 olarak bulunmuştur.

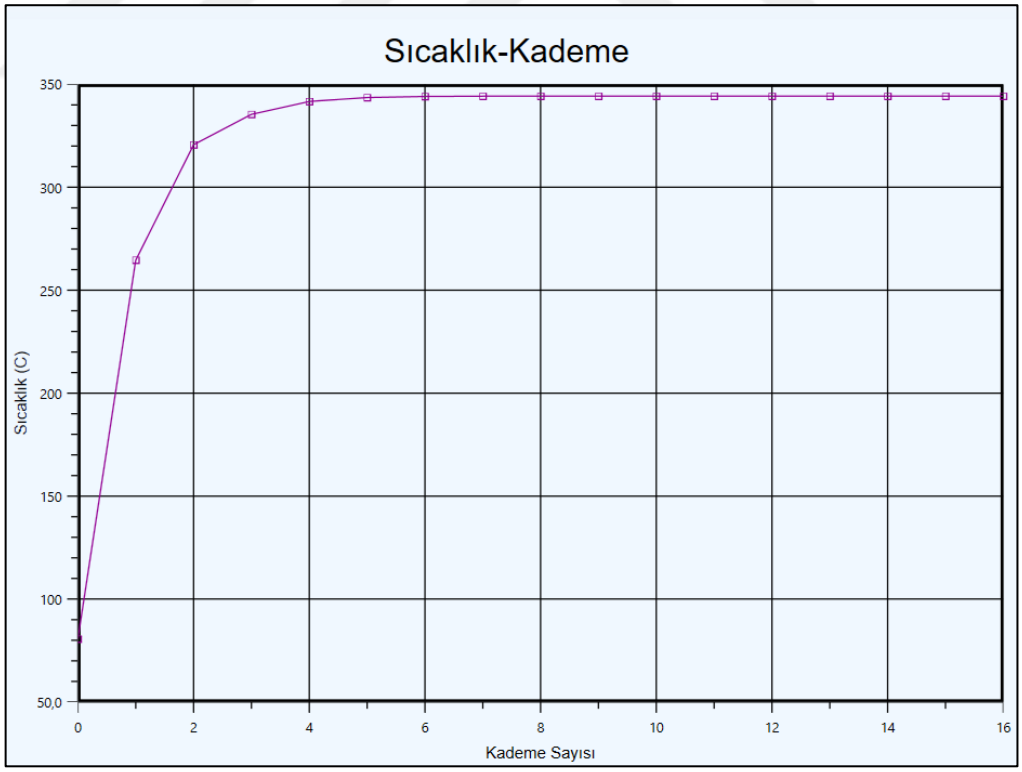


Şekil 5.5 Kazana verilen ısı ile biyodizel mol kesrinin değişimi

Elde edilen optimum koşullar ile gerçekleştirilen çalışma sonucunda elde edilen kademelere karşı sıcaklık ve mol kesri grafikleri sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.



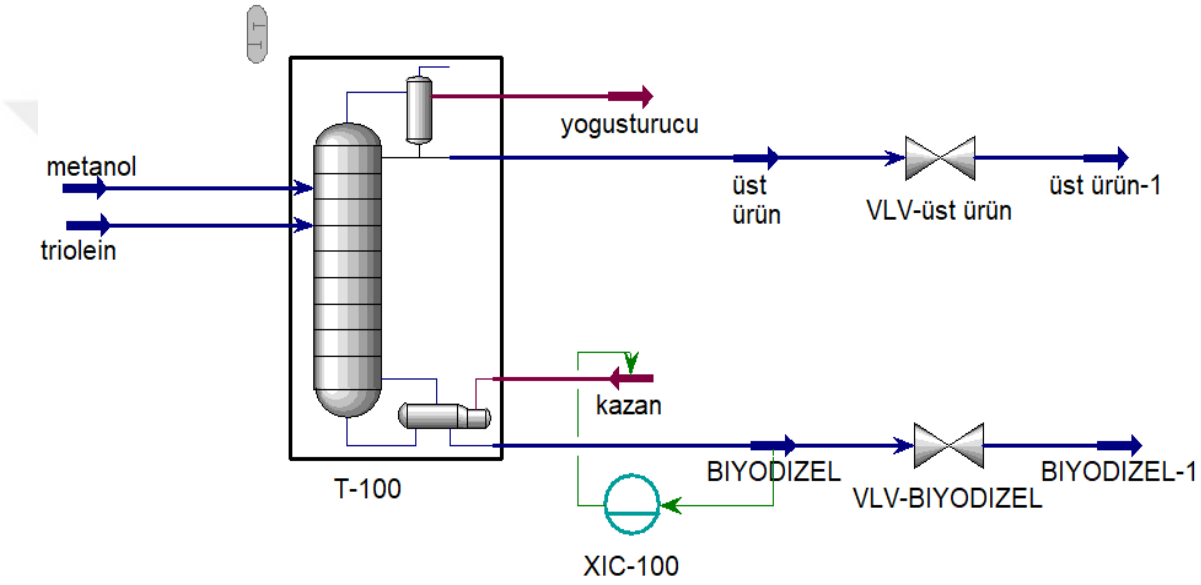
Şekil 5.6 Optimum koşullarda bileşen mol kesri-kademe grafiği



Şekil 5.7 Optimum koşullarda sıcaklık-kademe grafiği

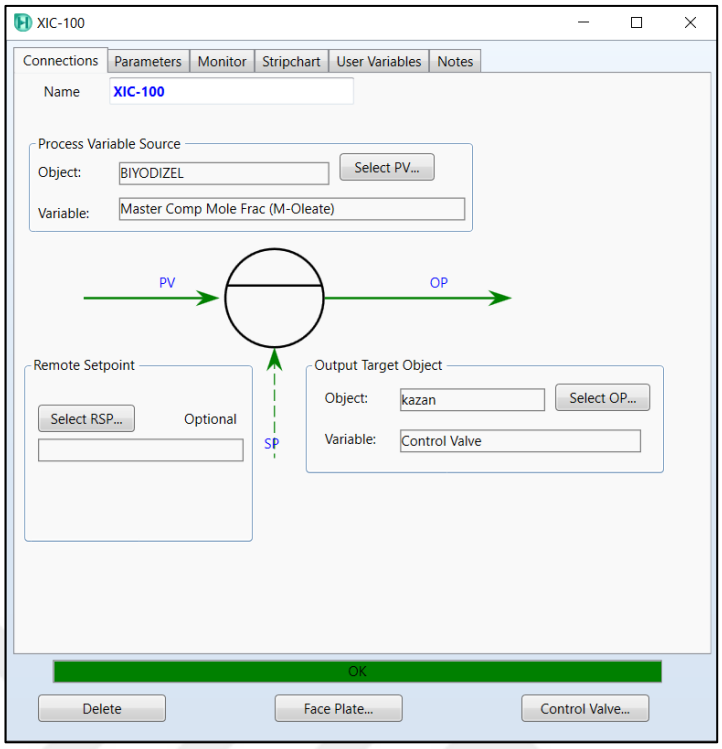
5.1.3 Dinamik benzetim çalışmaları

Yatışkın koşul benzetimi yapıldıktan sonra Aspen HYSYS paket programında dinamik benzetim için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle "dynamics" sekmesi üzerinden "dynamic asisstant" seçilir, sistemde çıkış akımlarına vanalar ve kontrolü yapılacak olan kazan çevresine PID kontrolörü eklenir. "Dynamic Mode" seçilerek sistem dinamik duruma getirilir. Dinamik benzetim için düzenlenen proses akış diyagramı Şekil 5.8'de verilmiştir.

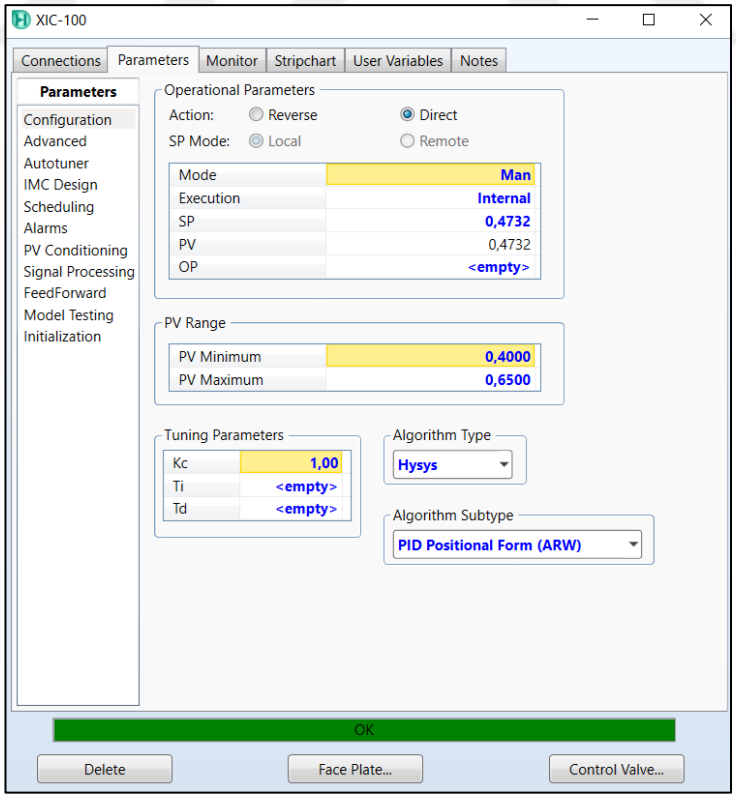


Şekil 5.8 Dinamik benzetim için düzenlenen proses akış diyagramı

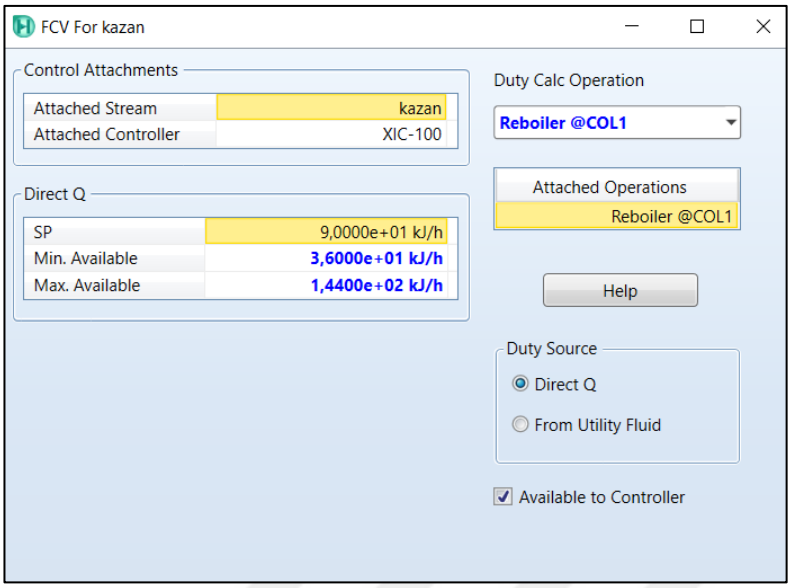
Yapılan düzenlemelerden sonra PID kontrolörünün bağlantı akımları belirlenerek (Şekil 5.9) işletim parametreleri sisteme tanıtılır (Şekil 5.10) ve vana parametreleri girilir (Şekil 5.11).



Şekil 5.9 PID kontrolörün bağlantılarının yapılması

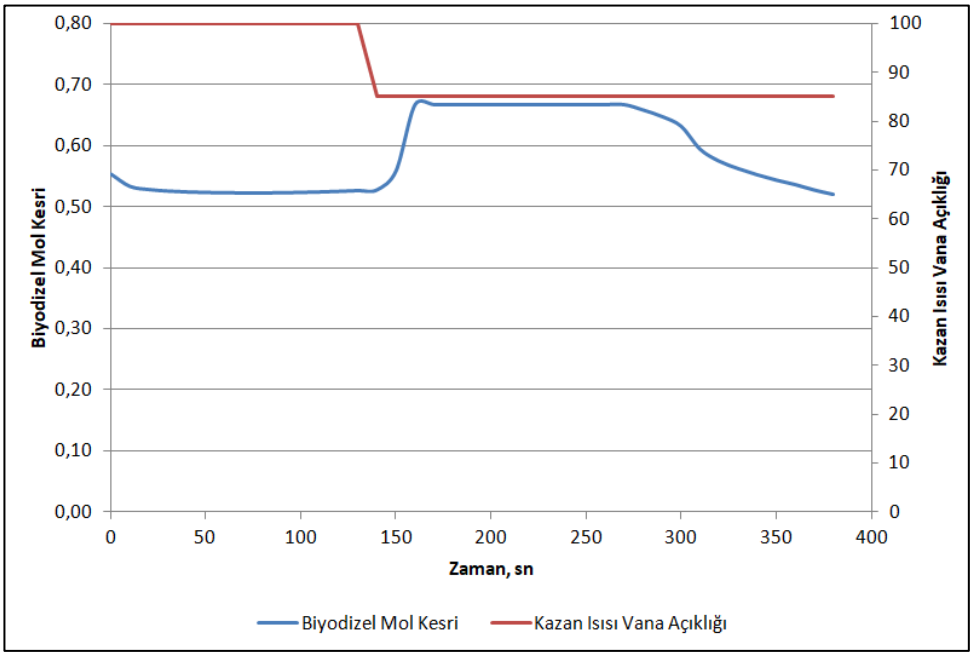


Şekil 5.10 PID kontrolörü ayarlamalarının yapılması



Şekil 5.11 Kontrol vanası parametrelerinin tanıtılması

Yapılan bu işlemlerin ardından "Dynamics" sekmesinden "Integrator"a girilir ve kolonun çalışması için süre girilir. Verilen süre içerisinde "OP" değeri ilk olarak %100 açıklık olarak girilmiş ve kontrol vanasının bu durum için tepkisi gözlenmiştir. Daha sonra 130. saniyede "OP" değeri %85'e düşürülerek sistem cevabı gözlenmiştir. Tüm bu etkilere karşı prosesin verdiği cevaplar izlenmiş ve kaydedilmiştir. Verilen etkiler sonucunda prosese ait biyodizel mol kesri grafiği Şekil 5.12'de verilmiştir.

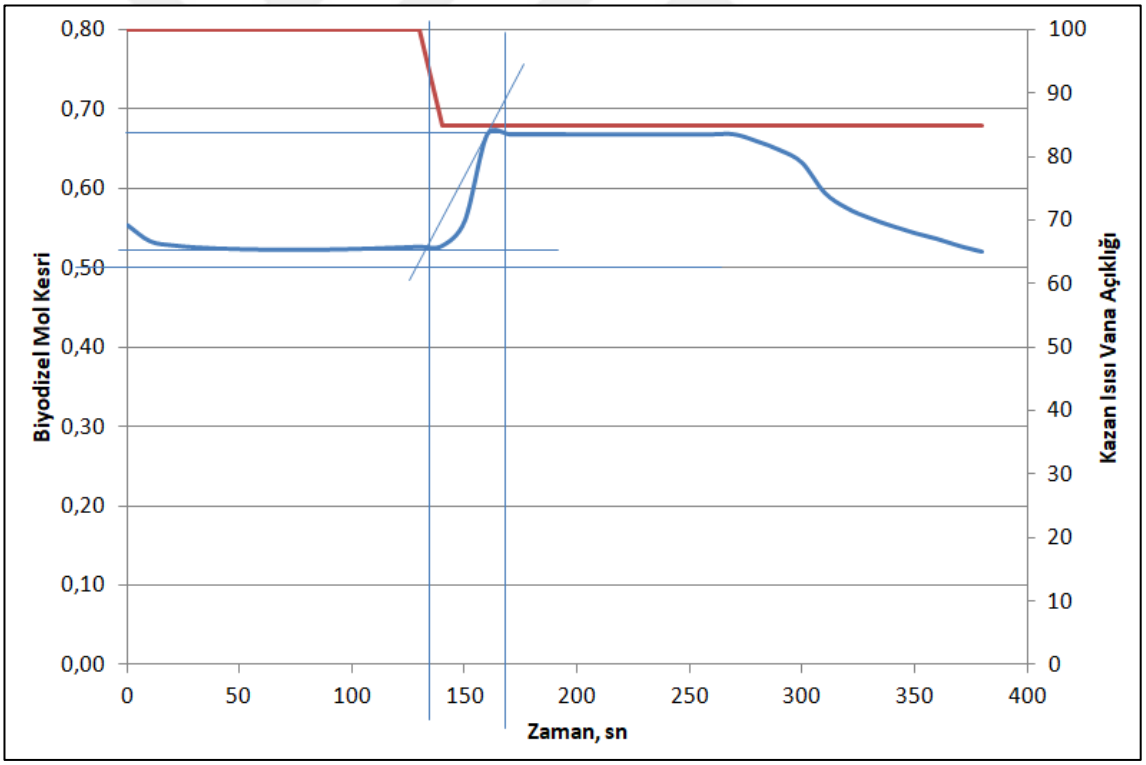


Şekil 5.12 Kazan ısısına etki verildiğinde biyodizel mol kesri değişimi

5.1.4 PID Parametrelerinin hesaplanması

- Kazan Isısı Çalışmaları

PID parametrelerinin hesaplanması için öncelikle Şekil 5.13'te verilen grafikte görüldüğü üzere reaksiyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu reaksiyon eğrisi kullanılarak prosesin birinci mertebe ölü zamanlı iletim fonksiyonu oluşturulacaktır. Şekil 5.13'te verilen grafikten de görüleceği gibi prosese verilen etki sonrası gerçekleşen salınıma en yüksek nokta ile en düşük noktalardan yatay doğrular çekilir. Bu doğrulardan eğime teğet olarak doğrular çizilir ve kesişimleri okunarak ölü zaman denklem değeri hesabı için gerekli veriler elde edilir. Elde edilen teğet eğiminden K değeri (Eşitlik 5.1), teğet çizgisinin değdiği ilk zaman noktasından θ değeri, son zaman noktası ile ilk zaman noktası arasındaki farktan ise τ değeri bulunmaktadır.



Şekil 5.13 Reaksiyon eğrisinin eğiminin gösterimi

$$K = \frac{\Delta y}{\Delta u} = \frac{0,67-0,53}{(170-140)/60} = 0,28 \qquad (5.1)$$

$$\theta = 140sn = 2{,}3\ dakika \tag{5.2}$$

$$\theta_2 = 170sn = 2{,}8\ dakika \tag{5.3}$$

$$\tau = \theta - \theta_2 = 30\ sn = 0{,}5\ dakika \tag{5.5}$$

Bu değerler kullanılarak iletim fonksiyonu elde edilir. Elde edilen iletim fonksiyonu ölü zamanlı bir fonksiyondur ve Eşitlik 5.7'de verilmiştir. Ziegler-Nichols ayarlama yöntemine göre PID parametrelerinin elde edilebilmesi için 1. Mertebeden Pade Yaklaşımı'na göre iletim fonksiyonu yeniden düzenlenmiştir.

$$G(s) = \frac{K*e^{-\theta s}}{\tau s+1} \tag{5.6}$$

$$G(s) = \frac{0{,}28*e^{-2{,}3s}}{0{,}5s+1} \tag{5.7}$$

"1. Mertebeden Pade Yaklaşımı" ile düzenlenen yeni iletim fonksiyonu Eşitlik 5.8'de verilmiştir.

$$G(s) = \frac{-0{,}644s+0{,}56}{1{,}15s^2+3{,}3s+2} \tag{5.8}$$

MATLAB ortamında Eşitlik 5.8'de verilen bu iletim fonksiyonu kullanılarak kontrol edicinin kazancı (K_u) ve salınım periyodu (P_u) aşağıdaki eşitliklerde görüldüğü gibi bulunmuştur. Kullanılan MATLAB komutları EK-2'de verilmiştir.

$$Gm = Ku = 5{,}1243 \tag{5.9}$$

$$P_u = \frac{2\pi}{Wcg} = \frac{2\pi}{2{,}0579} = 3{,}05 \tag{5.10}$$

$$K_c = \frac{K_u}{1{,}7} = 3{,}014 \tag{5.11}$$

$$\tau_I = \frac{P_u}{2} = 1{,}525 \tag{5.12}$$

$$\tau_D = \frac{P_u}{8} = 0{,}38 \tag{5.13}$$

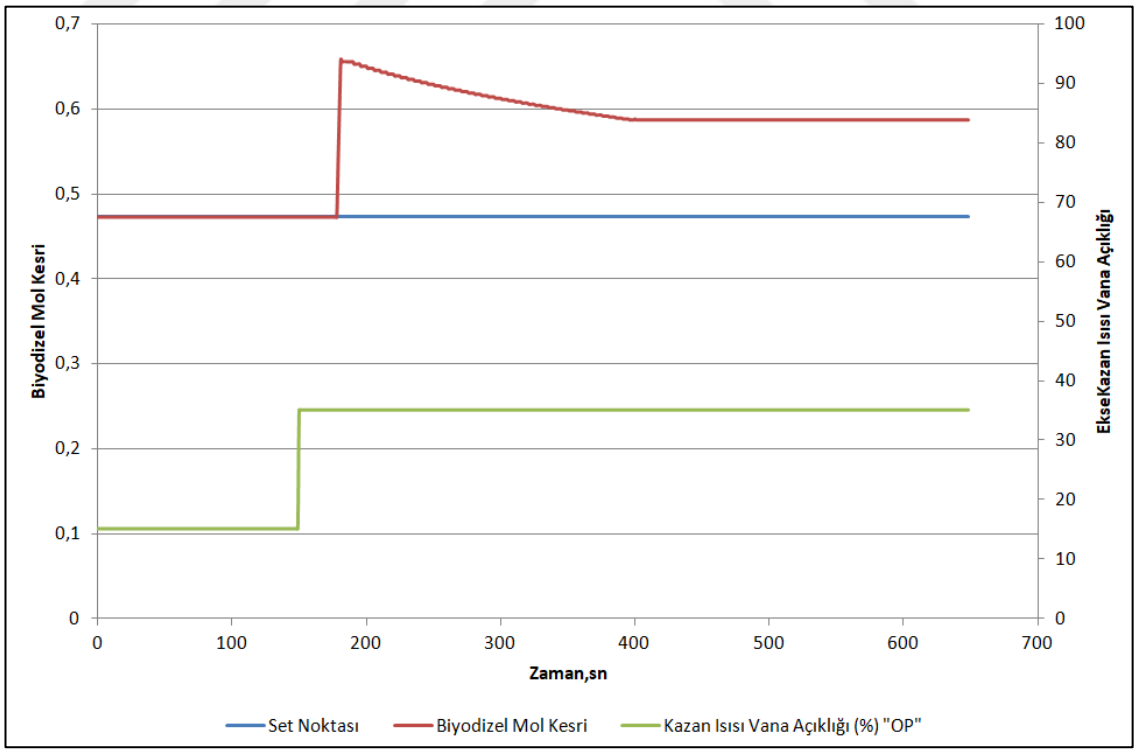
Çizelge 5.3'te alt akıma ait PID kontrol parametreleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Ziegler-Nichols ayarlama yöntemi ile elde edilen kazan ısısı vana açıklığı PID parametreleri

İletim Fonksiyonu	PID Parametreleri		
	Kc	τ_I (dk)	τ_D (dk)
$G(s) = \frac{0{,}28 * e^{-2{,}3s}}{0{,}5s + 1}$	3,014	1,525	0,38

Elde edilen PID parametreleri sistemde tekrar yerine koyulmuş ve PID kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sisteme çeşitli kazan ısısı vana açıklığı değerleri girilerek biyodizel mol kesri değişimleri izlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda kazan ısısı vana açıklığı "OP" değeri ilk olarak %15 seçilmiştir ve daha sonra sisteme pozitif etki verilerek "OP" değeri %35'e çıkarılmıştır. Verilen bu etkilere karşı prosesin verdiği cevaplar izlenmiş ve kaydedilmiştir. Verilen basamak etkisi (OP) sonucunda prosese ait biyodizel mol kesri grafiği Şekil 5.14'te verilmiştir. Çizelge 5.4'te ise alt akım bileşen mol kesirleri görülmektedir.

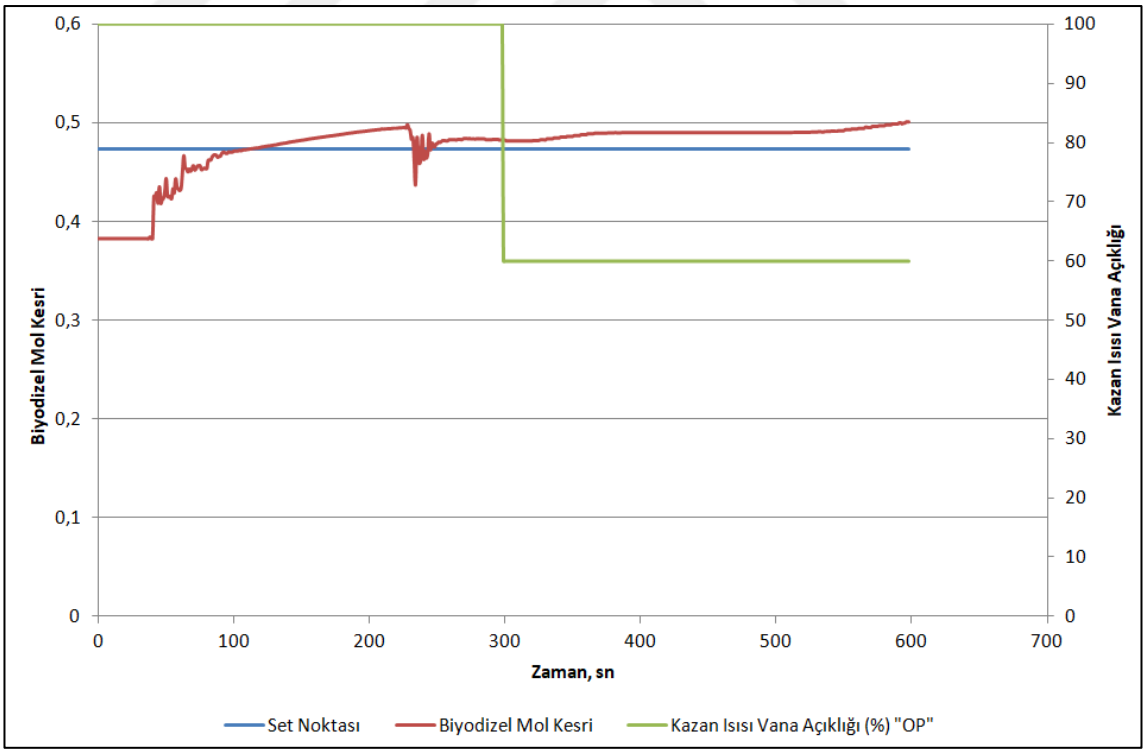


Şekil 5.14 PID kontrol sistemi ile kazan ısısı vana açıklığına verilen pozitif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü

Çizelge 5.4 %15'ten %35'e pozitif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri

Bileşen	Mol Kesri
Triolein	0,0345
Metanol	0,1095
M-Oleat	0,5872
Gliserol	0,2688

Bir diğer kontrol çalışması sırasında kazan ısısı vana açıklığı öncelikle %100 seçilmiş ve negatif etki verilerek "OP" değeri %60'a düşürülmüş ve sistemin tepkisi gözlenmiştir. Verilen bu etkilere karşı prosesin verdiği cevaplar izlenmiş ve kaydedilmiştir. Verilen basamak etkisi (OP) sonucunda prosese ait biyodizel mol kesri grafiği Şekil 5.15'te verilmiştir. Çizelge 5.5'te ise alt akım bileşen mol kesirleri görülmektedir.

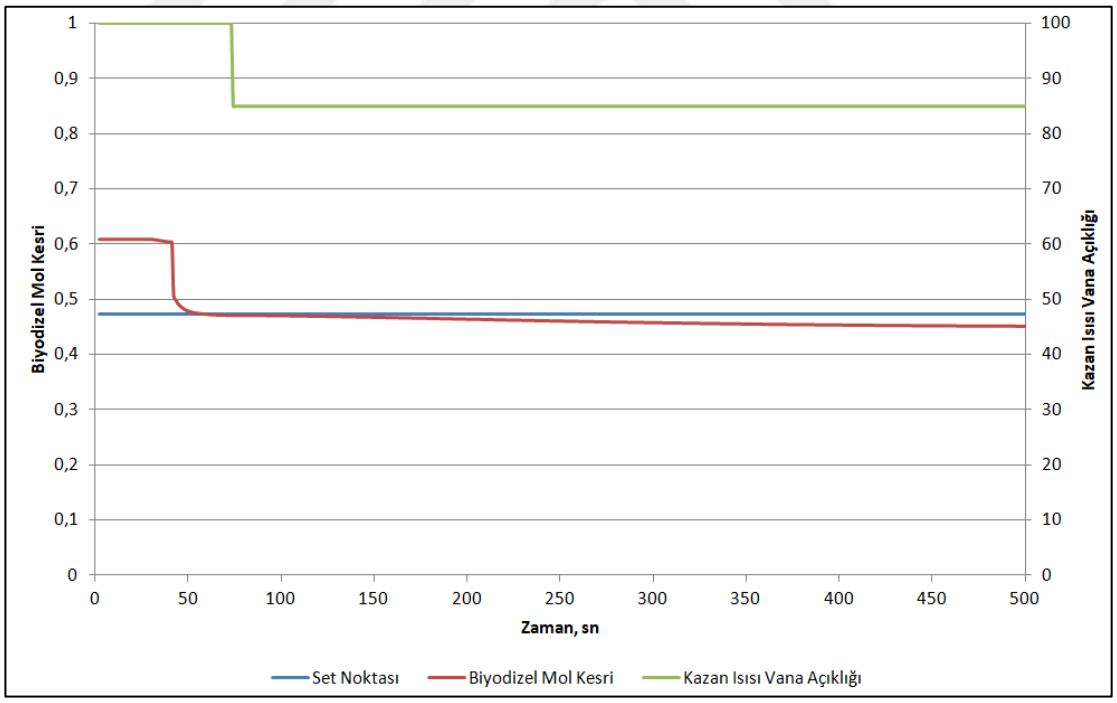


Şekil 5.15 PID kontrol sistemi ile kazan ısısı vana açıklığına verilen negatif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü

Çizelge 5.5 %100'den %60'a negatif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri

Bileşen	Mol Kesri
Triolein	0,032
Metanol	0,2232
M-Oleat	0,5009
Gliserol	0,2439

Bir diğer çalışmada kazan ısısı vana açıklığı "OP" değeri ilk olarak %100 seçilmiştir ve daha sonra sisteme negatif etki verilerek "OP" değeri %85'e düşürülmüştür. Verilen bu etkilere karşı prosesin verdiği cevaplar izlenmiş ve kaydedilmiştir. Verilen basamak etkisi (OP) sonucunda prosese ait biyodizel mol kesri grafiği Şekil 5.16'da verilmiştir. Çizelge 5.6'da ise alt akım bileşen mol kesirleri görülmektedir.



Şekil 5.16 PID kontrol sistemi ile kazan ısısı vana açıklığına verilen negatif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü

Çizelge 5.6 %100'den %85'e negatif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri

Bileşen	Mol Kesri
Triolein	0,0306
Metanol	0,3553
M-Oleat	0,4514
Gliserol	0,1627

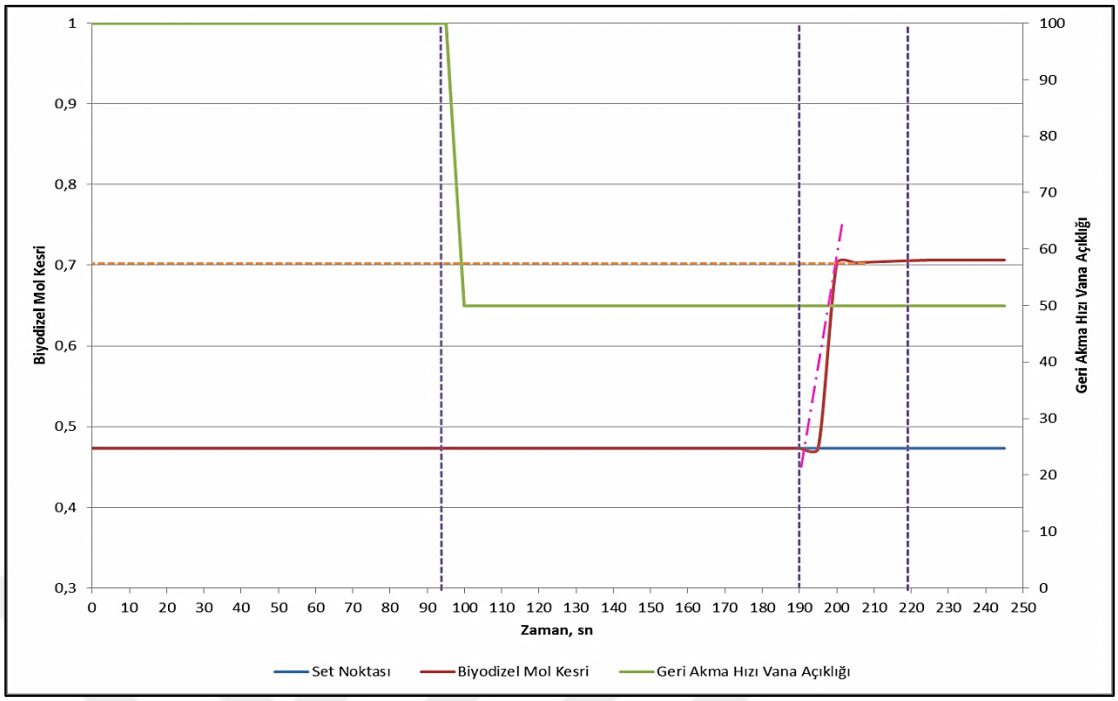
Yapılan bu kontrol çalışmalarının "Hatanın Kareleri Toplamı (ISE)" ve "Hatanın Mutlak Değerinin Toplamı (IAE)" hesaplanarak kontrol edicinin performans değerleri elde edilmiştir. Yukarıda verilen üç durum için elde edilen değerler Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Kazan Isısı Vana Açıklığı PID Kontrol Edici Performans Değerleri

Durum	ISE	IAE
%15'ten %35'e Etki	7,92	60,21
%100'den %60'a Etki	0,87	12,77
%100'den %85'e Etki	12,32	0,51

- Geri Akma Oranı Çalışmaları

PID parametrelerinin hesaplanması için öncelikle Şekil 5.17'de verilen grafikte görüldüğü üzere reaksiyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu reaksiyon eğrisi kullanılarak prosesin birinci mertebe ölü zamanlı iletim fonksiyonu oluşturulacaktır. Şekil 5.17'de verilen grafikten de görüleceği gibi prosese verilen etki sonrası gerçekleşen salınıma en yüksek nokta ile en düşük noktalardan yatay doğrular çekilir. Bu doğrulardan eğime teğet olarak doğrular çizilir ve kesişimleri okunarak ölü zaman denklem değeri hesabı için gerekli veriler elde edilir. Elde edilen teğet eğiminden K değeri (Eşitlik 5.1), teğet çizgisinin değdiği ilk zaman noktasından θ değeri, son zaman noktası ile ilk zaman noktası arasındaki farktan ise τ değeri bulunmaktadır.



Şekil 5.17 Reaksiyon eğrisinin çizilmesi

$$K = \frac{\Delta y}{\Delta u} = \frac{0{,}473-0{,}706}{(195-220)/60} = 0{,}56 \tag{5.14}$$

$$\theta = 195sn = 3{,}25\ dakika \tag{5.15}$$

$$\theta_2 = 220sn = 3{,}66\ dakika \tag{5.16}$$

$$\tau = \theta - \theta_2 = 25\ sn = 0{,}42\ dakika \tag{5.17}$$

Bu değerler kullanılarak iletim fonksiyonu elde edilir. Elde edilen iletim fonksiyonu ölü zamanlı bir fonksiyondur ve Eşitlik 5.18'de verilmiştir. Ziegler-Nichols ayarlama yöntemine göre PID parametrelerinin elde edilebilmesi için 1. Mertebeden Pade Yaklaşımı'na göre iletim fonksiyonu yeniden düzenlenmiştir.

$$G(s) = \frac{0{,}56*e^{-3{,}25s}}{0{,}42s+1} \tag{5.18}$$

"1. Mertebeden Pade Yaklaşımı" ile düzenlenen yeni iletim fonksiyonu Eşitlik 5.19'da verilmiştir.

$$G(s) = \frac{-1{,}82s+1{,}12}{1{,}365s^2+4{,}09s+2} \tag{5.19}$$

MATLAB ortamında Eşitlik 5.19'de verilen bu iletim fonksiyonu kullanılarak kontrol edicinin kazancı (K_u) ve salınım periyodu (P_u) aşağıdaki eşitliklerde görüldüğü gibi bulunmuştur. Kullanılan MATLAB komutları EK-2'de verilmiştir.

$$Gm = Ku = 2{,}2473 \tag{5.20}$$

$$P_u = \frac{2\pi}{Wcg} = \frac{2\pi}{1{,}8191} = 3{,}454 \tag{5.21}$$

$$K_c = \frac{K_u}{1{,}7} = 1{,}322 \tag{5.22}$$

$$\tau_I = \frac{P_u}{2} = 1{,}727 \tag{5.23}$$

$$\tau_D = \frac{P_u}{8} = 0{,}432 \tag{5.24}$$

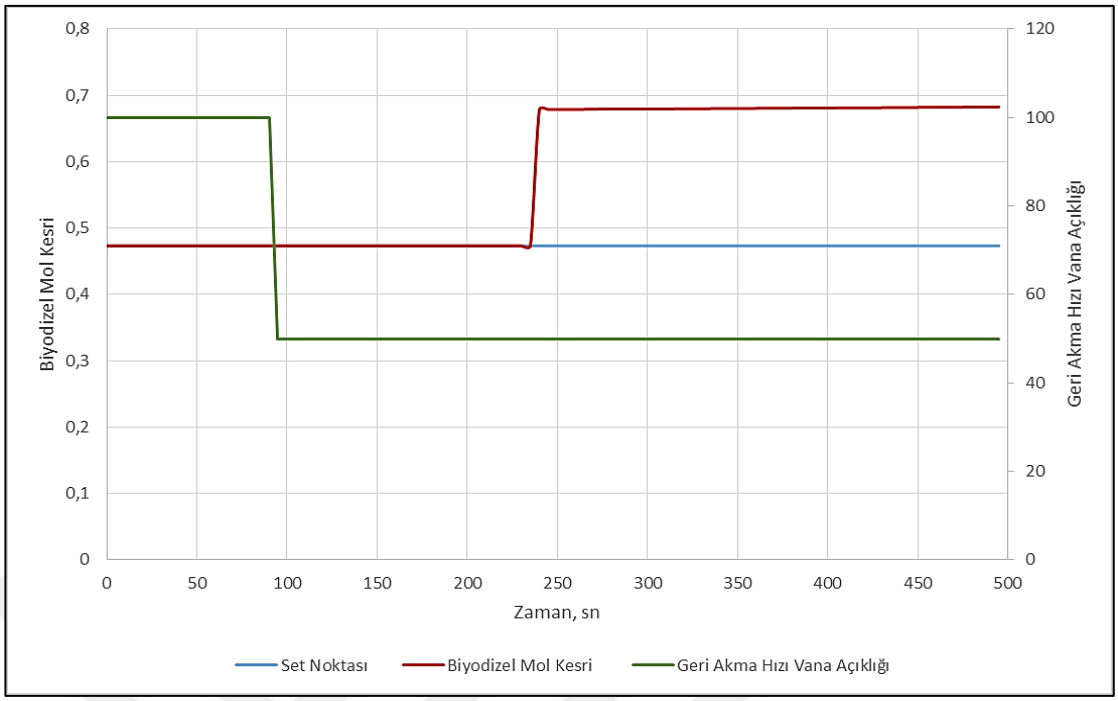
Çizelge 5.8'de alt akıma ait PID kontrol parametreleri verilmiştir.

Çizelge 5.8 Ziegler-Nichols ayarlama yöntemi ile elde edilen geri akma hızı PID parametreleri

İletim Fonksiyonu	PID Parametreleri		
	Kc	τ_I (dk)	τ_D (dk)
$G(s) = \frac{0{,}56 * e^{-3{,}25s}}{0{,}42s + 1}$	1,322	1,727	0,432

Elde edilen PID parametreleri sistemde tekrar yerine koyulmuş ve PID kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sisteme çeşitli geri akma hızı değerleri girilerek biyodizel mol kesri değişimleri izlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda geri akma hızı "OP" değeri ilk olarak %100 seçilmiştir ve daha sonra sisteme negatif etki verilerek "OP" değeri %50'ye düşürülmüştür. Verilen bu etkilere karşı prosesin verdiği cevaplar izlenmiş ve kaydedilmiştir. Verilen basamak etkisi (OP) sonucunda prosese ait biyodizel mol kesri grafiği Şekil 5.18'de verilmiştir. Çizelge 5.9'da ise alt akım bileşen mol kesirleri görülmektedir.

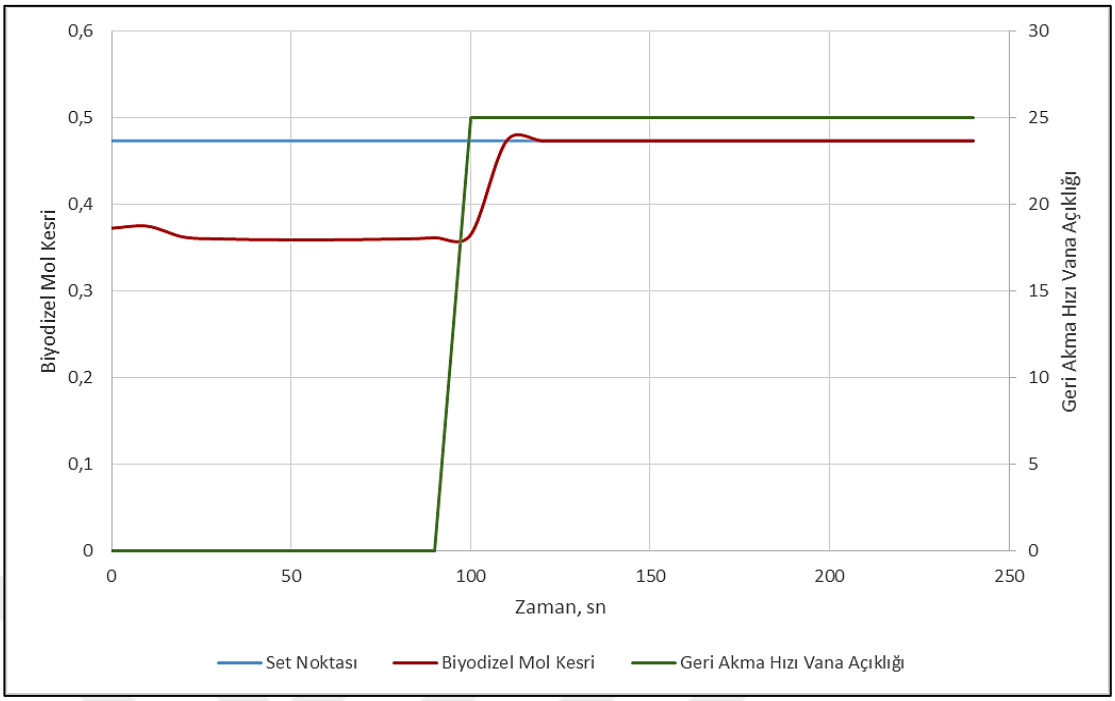


Şekil 5.18 PID kontrol sistemi ile geri akma hızına verilen negatif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü

Çizelge 5.9 %100'den %50'ye negatif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri

Bileşen	Mol Kesri
Triolein	0,0481
Metanol	0,0036
M-Oleat	0,6824
Gliserol	0,2659

Bir diğer kontrol çalışması sırasında geri akma hızı öncelikle %0 seçilmiş ve pozitif etki verilerek “OP” değeri %25’e çıkarılmış ve sistemin tepkisi gözlenmiştir. Verilen bu etkilere karşı prosesin verdiği cevaplar izlenmiş ve kaydedilmiştir. Verilen basamak etkisi (OP) sonucunda prosese ait biyodizel mol kesri grafiği Şekil 5.19’da verilmiştir. Çizelge 5.10’da ise alt akım bileşen mol kesirleri görülmektedir.



Şekil 5.19 PID kontrol sistemi ile geri akma hızına verilen pozitif etki-biyodizel mol kesrinin kontrolü

Çizelge 5.10 %0'dan %25'e pozitif etki verilmesi sonucunda alt akım mol kesri değerleri

Bileşen	Mol Kesri
Triolein	0
Metanol	0,3691
M-Oleat	0,4732
Gliserol	0,1577

Yapılan bu kontrol çalışmalarının "Hatanın Kareleri Toplamı (ISE)" ve "Hatanın Mutlak Değerinin Toplamı (IAE)" hesaplanarak kontrol edicinin performans değerleri elde edilmiştir. Yukarıda verilen üç durum için elde edilen değerler Çizelge 5.11'de verilmiştir

Çizelge 5.11 Geri akma hızı PID Kontrol Edici Performans Değerleri

Durum	ISE	IAE
%100'den %50'ye Etki	2,23	10,78
%0'dan %25'e Etki	0,134	1,213

6. SONUÇLAR VE YORUM

"Bitkisel Atık Yağlardan Biyodizel Üretiminin Yapıldığı Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Aspen HYSYS ile Dinamik Benzetimi" konusunda yapılan tez çalışması sırasında, tepkimeli damıtma kolonunda biyodizel üretiminin benzetim çalışmaları Aspen HYSYS benzetim programı ile yapılmıştır. Teorik olarak yapılan bu çalışmada sistemin öncelikle yatışkın durum benzetimi yapılmış ve daha sonra da dinamik benzetimi yapılarak proses iletim fonksiyonu oluşturulmuş ve sistem kontrol parametreleri belirlenmiştir. Kontrol edici olarak PID kontrol edici kullanılarak geri beslemeli kontrol gerçekleştirilmiştir.

Yatışkın durum çalışmaları gerçekleştirilirken sistem işletim parametreleri Aspen HYSYS paket programına girilmiş ve tepkimeli damıtma kolonunun tasarımı gerçekleştirilmiştir. Yapılan yatışkın koşul çalışmaları sonrasında alt üründe biyodizel (M-Oleat) mol kesri 0,4762 olarak elde edilmiştir.

Yatışkın durum çalışmaları ardından sistemin optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Besleme akış hızları, kazan ısısı ve geri akma oranına verilen değerler ile biyodizel mol kesri değişimi gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucu elde edilen optimum koşullar ile sistem çalıştırıldığında ise alt üründen alınan biyodizelin mol kesri 0,9998 olarak bulunmuştur.

Aspen HYSYS paket programı ile dinamik benzetim yapılırken yatışkın durumda kullanılan ilk işletim parametreleri ile devam edilmiştir. Dinamik durum benzetim çalışmaları sırasında ilk aşamada ayar değişkeni olarak kazana verilen ısı seçilmiştir. Kazan ısısı vana açıklığı ilk durumda %100 seçilmiştir ve sisteme 100. dakikada negatif basamak etkisi verilerek kazan ısısı vana açıklığı değeri %85'e düşürülmüştür. Verilen bu etkiye karşı sistemin verdiği yanıt gözlenmiştir. Elde edilen veriler Excel ortamında grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikte teğetler yardımı ile sistemin kazancı, zaman sabiti ve ölü zaman değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler ile prosesin iletim fonksiyonuna ulaşılmıştır. Prosesin iletim fonksiyonu birinci mertebeden ölü zamanlı bir fonksiyon olduğu için "Pade Yaklaşımı" ile iletim fonksiyonu düzenlenmiş ve

MATLAB ortamında kontrol edicinin kazancı (K_u) ve salınım periyodu (P_u) bulunmuştur. Bulunan bu değerler ile birlikte geri beslemeli PID kontrol sistemi parametreleri Ziegler Nichols yöntemi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda K_c, τ_I ve τ_D sırasıyla 3,014, 1,525 ve 0,38 olarak bulunmuştur.

Kontrol çalışmaları sırasında dinamik çalışma sonucunda elde edilen PID kontrol parametreleri sisteme tanımlanmış ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kazan ısısına pozitif ve negatif etkiler verilerek sistem yanıtları izlenmiş ve yorumlanmıştır. İlk olarak sistemde kazan açıklığı olarak %15 seçilmiş ve bir süre sonra bu açıklık %35'e çıkarılarak sisteme pozitif etki verilmiştir. Bu etki sonucunda M-Oleat (Biyodizel) mol kesri 0,5872 olarak kaydedilmiştir. İkinci PID kontrol çalışmasında ise kazan ısısı vana açıklığı %100 olarak belirlenmiş ve bir süre sonra negatif basamak etkisi verilerek bu değer %60'a düşürülmüştür. Bu etki sonucunda ise M-Oleat mol kesri 0,5009 olarak kaydedilmiştir. Son olarak ise sistemde kazan ısısı vana açıklığı yine %100 seçilmiştir ve bir süre sonra negatif basamak etkisi verilerek %85'e düşürülmüştür. Bu etki sonucunda ise M-Oleat mol kesri 0,4514 olarak bulunmuştur.

Bir diğer kontrol çalışmasında ise ayar değişkeni olarak geri akma hızı seçilmiş ve yukarıda anlatılan işlemler bu aşamada da gerçekleştirilmiştir. Öncelikle geri akma hızı OP değeri %100 olarak belirlenmiş ve daha sonra %50'ye düşürülerek sistemin verdiği yanıt gözlenmiştir. Buna göre reaksiyon eğrisi çizilmiş teğetler yardımı ile sistemin kazancı, zaman sabiti ve ölü zaman değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler ile prosesin iletim fonksiyonuna ulaşılmıştır. Prosesin iletim fonksiyonu birinci mertebeden ölü zamanlı bir fonksiyon olduğu için "Pade Yaklaşımı" ile iletim fonksiyonu düzenlenmiş ve MATLAB ortamında kontrol edicinin kazancı (K_u) ve salınım periyodu (P_u) bulunmuştur. Bulunan bu değerler ile birlikte geri beslemeli PID kontrol sistemi parametreleri Ziegler Nichols yöntemi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda K_c, τ_I ve τ_D sırasıyla 1,322, 1,727 ve 0,432 olarak bulunmuştur.

Kontrol çalışmaları sırasında dinamik çalışma sonucunda elde edilen PID kontrol parametreleri sisteme tanımlanmış ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Geri akma hızına pozitif ve negatif etkiler verilerek sistem yanıtları izlenmiş ve yorumlanmıştır. İlk olarak sistemde geri akma hızı OP değeri olarak %100 seçilmiş ve bir süre sonra bu %50'ye

düşürülülerek sisteme negatif etki verilmiştir. Bu etki sonucunda M-Oleat (Biyodizel) mol kesri 0,6824 olarak kaydedilmiştir. İkinci PID kontrol çalışmasında ise geri akış hızı %0 olarak belirlenmiş ve bir süre sonra potizif basamak etkisi verilerek bu değer %25'e çıkarılmıştır. Bu etki sonucunda ise M-Oleat mol kesri 0,4732 olarak bulunmuştur.

Kazan ısısı vana açıklığının yükselmesi ile birlikte sistemdeki kazan ısısı artmaktadır ve bunun sonucunda da M-Oleat mol kesrinin azaldığı görülmektedir. Gerçekleşen tepkime kinetik ve ekzotermik bir tepkimedir. Bu sebeple kazan ısısında artış olması ile birlikte tepkimenin girenler yönüne kaymasına sebep olacaktır. Bunun sonucunda da giren bileşenlerin ürünlere dönüşümü azalmış ve M-Oleat ürün mol kesri düşmüştür.

Geri akma hızı OP değerinin %100'den %50'ye negatif etki verildiği durumda biyodizel mol kesri set noktasından uzaklaşmıştır ancak OP değerine %0'dan %25'e pozitif etki verildiği durumda ise sistemin set noktasını yakaladığı görülmüştür. Düşük geri akış hızlarında sistemin daha kararlı çalıştığı görülmüştür.

PID "oransal-integral-türevsel denetleyici" kontrol yöntemi, endüstriyel sistemlerde yaygın kullanılan geri beslemeli kontrol yöntemidir. Bir PID kontrol edici sürekli olarak hata değerini, yani amaçlanan sistem ile mevcut sistem arasındaki farkı, hesaplamaktadır. Kontrol edici proses kontrol girdisini ayarlayarak hatayı en aza indirmeye çalışmaktadır. Sistemde gerçekleştirilen PID kontrol çalışmalarına ait veriler ile ISE ve IAE değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçların tatmin edici düzeyde olduğu görülmüştür. PID kontrol edici ile daha yüksek biyodizel mol kesirleri elde edilebilmiş ve kontrol sonuçlarının başarılı olduğu görülmüştür. Tepkimeli damıtma kolonunda biyodizel üretiminin kontrolünde PID kontrolün uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Gelecekte yapılabilecek çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

1) Sistemin optimizasyonu sonucunda elde edilen optimum işletme koşulları için de geri beslemeli kontrol çalışması gerçekleştirilebilir.

2) PID kontrol dışında MPC ve GPC gibi kontrol türleri de uygulanabilir ve kontrol edicilerin sonuçları karşılaştırılabilir.
3) Aspen HYSYS dışında CHEMCAD gibi diğer paket programlarla da çalışmalar yapılarak iki farklı paket programın verdiği sonuçlar değerlendirilebilir.
4) Teorik olan bu çalışma deneysel olarak da gerçekleştirilerek teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

Aboelazayem, O., Gadalla, M., Saha, B., 2017. Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation, Renewable Energy, 1-11.

Akman, O. 2009. Metil asetat üretiminin yapıldığı kesikli tepkimeli bir dolgulu damıtma kolonunun kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Anonim, 2019. Web Sitesi: http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyodizel.aspx Erişim Tarihi: 19.12.2019

Arslan, U., 2018. Heterojen katalizör varlığında soya yağından biyodizel üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

Aspen, 2012, Aspen HYSYS V.8.0 installation guide. U.S.A: Aspen Technology.

Ay, S. 2006. Çok Bileşenli Bir Karışımın Damıtıldığı Laboratuvar – Ölçekli Dolgulu Damıtma Kolonunun Kısıtlanmış Model Öngörmeli Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Bayram, İ. 2010. Tepkimeli Bir Damıtma Kolonunun Doğrusal Olmayan Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Bequette, B.W. 1998. Process Dynamics: Modeling, Analysis and Simulation, Prentice Hal, New Jersey.

Bildea, C. S. Ve Kiss, A. A. 2011. Dynamics and Control of a Biodiesel Process by Reactive Absorption, Chemical Engineering Research and Design, 89, 187–196.

Coughanowr, D. R., & Koppel, L. B., 1965. Process systems analysis and control (Vol. 3), McGraw-Hill, New York.

Çağatay, M. T., Karacan, S., 2018. Simulation and optimization of reactive packed distillation column for biodiesel production using heterogeneous catalyst, International Journal of Energy Applications and Technologies, 5(4), 153-160

Demirbas, A., 2017. Tomorrow's Biofuels: Goals and Hopes, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 39, 673-679.

Fonseca, J. M., Teleken, J. G., Almeida, V. C., Silva, C., 2019. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification, Energy Conversion and Management, 184, 205–218.

Gomez-Castro, F. I., Rico-Ramirez, V., Segovia-Hernandez, J. G., Hernandez, S., 2010. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production, Chemical Engineering and Processing:Process Intensification, 49, 262-269.

Green, D. W., Perry, R. H., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 1997, McGraw-Hill, New York.

Ignata, R. M. ve Kiss A. A. 2013. Optimal Design, Dynamics and Control of a Reactive DWC for Biodiesel Production. Chemical Engineering Research and Design, 91, 1760–1767.

Kafadar, A. B., 2010. Yağlardan biyodizel eldesine etki edem faktörlerin araştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.

Karacan, S. 1997. Dolgulu Damıtma Kolonunda Optimum Adaptif Genellestirilmis Predictive Kontrolünün Uygulanması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisligi Anabilim Dalı. Ankara.

Kılınçlı, Ö., 2011. Biodiesel Production, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

Matlab 11, The MathWorks, Inc., Apple Hill Drive, Natick, MA.,2016.

Nattawat Petchsoongsakula, Kanokwan Ngaosuwanb, Worapon Kiatkittipongc, Farid Aiouached, Suttichai Assabumrungrata, 2017. Process design of biodiesel

production: Hybridization of ester-and transesterification in a single reactive distillation, Energy Conversion and Management 153, 493–503.

Noshadi, I., Amin, N.A.S., Parnas, R.S., 2012. Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). Fuel, 94, 156–164.

Özdemir, Z. Ö., Mutlubaş, H., 2016. Biyodizel üretim yöntemleri ve çevresel etkileri, Kırklareli University Journal of Engineering and Science, 2, 129-143

Pérez-Cisnerosa, E. S., Mena-Espinoa, X., Rodríguez-López c, V., Sales-Cruzb, M., Viveros-Garcíaa, T., Lobo-Oehmichena, R., 2016. An integrated reactive distillation process for biodiesel production, Computers and Chemical Engineering, 91, 233-246

Poddar, T., Jagannath, A., Almansoori, A., 2017. Use of reactive distillation in biodiesel production: A simulation-based comparison of energy requirements and profitability indicators, Applied Energy, 185, 985-997.

Prasertsit, K., Mueanmas, C., Tongurai, C., 2013. Transesterification of palm oil with methanol in a reactive distillation column, Chemical Engineering and Processing, 70, 21–26.

Shinde, G.B., Sapkal, V.S., Sapkal, R.S., ve Raut, N.B., 2011. Transesterification by Reactive Distillation for Synthesis and Characterization of Biodiesel, Biodiesel- Feedstocks and Processing Technologies, Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-713-0, InTech

Simasatitkul, L., Arpornwichanop, A., 2017. Economic evaluation of biodiesel production from palm fatty acid distillate using a reactive distillation. Energy Procedia, 105, 237–243.

Simasatitkul, L., Siricharnsakunchai, P., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S., Arpornwichanop, A., 2011, Reactive distillation for biodiesel production from soybean oil, Korean J. Chem. Eng. 28, 649–655.

Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., and Dehhaghi, M., 2019. Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review, Progress in Energy and Combustion Science 74, 239–303

Talebian-Kakalaieh, A., Amin, N. A. S., Mazaheri, H., 2013. A Review on Novel Processes of Biodiesel Production From Waste Cooking Oil, Applied Energy, 104, 683–710

Uysal, B. Z., 2019. Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, Gazi Kitabevi, Ankara.

Uzun, G., 2018, Yağ asidi katkılı kolza yağından biyodizel üretimi ve üretilen biyodizellerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Veljkovic, V. B., Stamenkovic, O. S., Todorovic, Z. B., Lazic, L. M., Skala, D. J., 2009. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, Fuel, 88, 1554–1562.

EKLER

EK 1 NRTL Model

EK 2 Birinci Mertebeden Pade Yaklaşımı

EK 3 PID Parametrelerinin Bulunması

EK 1 NRTL Modeli

Renon Prausnitz tarafından 1968 yılında ortaya çıkarılan NRTL denklemi, Wilson denkleminin bir uzantısıdır. Sıvı yapıyı göstermek için istatistiksel mekanik ve sıvı hücre teorisi kullanılmıştır. Bu kavramlar Wilson denkleminin yerel kompozisyon modeli ile beraber VLE, LLE ve VLLE faz davranışını gösterebilen bir denklem üretebilmektedir.

HYSYS'de kullanılan NRTL denklemi aşağıda verilmiştir.

$$ln_{\gamma_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{n} \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{kj}} \right)$$

γ_i = i bileşeni aktivite katsayısı

$G_{ij} = \exp[-\tau_{ij}\alpha_{ij}]$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}$$

x_i = i bileşeni mol kesri

T = sıcaklık (K)

n = toplam bileşen sayısı

a_{ij} = i ve j bileşenleri arasında sıcaklığa bağlı olmayan enerji parametresi (cal/gmol)

b_{ij} = i ve j bileşenleri arasındaki sıcaklığa bağlı enerji parametresi (cal/gmol-K)

α_{ij} = İkili etkileşim için NRTL rastgele olmayan sabit, tüm ikililerde $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ 'dir.

EK 2 Birinci Mertebe Pade Yaklaşımı

Açık çevrim transfer fonksiyonun analitik ifadesinin karmaşıklığını artırmamak için rasyonel bir fonksiyon kullanarak daha uygun bir yaklaşım elde edilir. Herhangi bir fonksiyonu Pade yöntemi kullanarak ($R_{n,m}$) rasyonel bir fonksiyon biçiminde yazabilmek için öncelikle fonksiyonun ve türevinin s=0 da sürekli olması gerekir.

Bilgisayarla simüle edilen sistemlerde taşınım gecikmesini yaklaştırmaya yönelik bir yaklaşım, $e^{-\tau s}$'i $1/e^{\tau s}$ olarak yazmak ve paydayı bir Taylor serisi olarak ifade etmektir. Sonuç;

$$e^{-\tau s} = \frac{1}{e^{\tau s}} = \frac{1}{1 + \tau s + {\tau^2 s^2}/{2} + {\tau^3 s^3}/{3!} + \cdots}$$

Paydadaki sadece ilk iki terim tutulursa;

$$e^{-\tau s} \cong \frac{1}{1 + \tau s}$$

Sadece birinci dereceden olan bu yaklaşım, bir taşınım gecikmesinin kaba bir yaklaşımıdır. Taşınım gecikmesini şu şekilde ifade ederek bir iyileştirme yapılabilir;

$$e^{-\tau s} = \frac{e^{-\tau s/2}}{e^{\tau s/2}}$$

Taylor serisinde pay ve payda genişletilir, sadece birinci dereceden terimler korunursa;

$$e^{-\tau s} \cong \frac{1-\tau s/2}{1+\tau s/2}$$ birinci mertebe Pade Yaklaşımı

EK 3 MATLAB Ortamında Kontrol Edici Kazancı ve Salınım Periyodunun Bulunması

```
>> num = [-0.644 0.56];

>> den = [1.15 3.3 2];

>> Gp = tf (num, den);

>> [Gm, Pm, Wcg, Wcp] = margin(Gp)
```

Matlab'a yazılan bu eşitlik ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

```
Gm =

    5.1243

Pm =

    Inf

Wcg =

    2,0579

Wcp =

    NaN
```

Burada; Gm, gain margin yani kazanç marjini, Pm, phase margin yani faz marjini, Wcg, Gm'ye karşılık gelen köşe frekansı, Wcp, Pm'ye karşılık gelen köşe frekansıdır.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Canan SOMUNCU

Doğum Yeri : Yenimahalle Ankara

Doğum Tarihi : 01.10.1992

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Prof. Dr. Şevket Raşit Hatipoğlu Lisesi, 2010

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 2015

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D. (Eylül, 2015 –Kasım 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Hititkim Yapı Kimyasalları Ltd. Şti. – Nisan 2016-Nisan 2017

Mikropor A.Ş. – Nisan 2017-Ağustos 2018

Ankara Seramik Porselen A.Ş. – Ağustos 2018-Ağustos 2020

Nurol Teknoloji San. ve. Mad. Tic. A.Ş. – Eylül 2020-Devam Ediyor

Ulusal Kongre Sunum

Biyodizel Üretiminin Yapıldığı Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Benzetimi, 2015. Sözlü Sunum, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale