T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

RAFİNERİ PROSESLERİNDE ENERJİ VERİMLİLİĞİNİN ARTTIRILMASI İÇİN ÇEŞİTLİ DESTİLASYON KOLONLARININ TASARLANMASI ve MODELLENMESİ

Bayram Fatih DEMİR

DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail İNCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ....., ...nda ..... olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr.İsmail İNCİI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Doç. Dr. Nil ACARALI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. İsmail İNCİ'ye sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşım Araş. Gör. Dr. Nilay BAYLAN' a teşekkür ederim. Doktora eğitimimim sırasında ilgilerini ve desteğini esirgemeyen Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı ve desteği sağlayan Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. (TÜPRAŞ) şirketine teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teşekkürler ederim.

Mayıs 2020 Bayram Fatih DEMİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1. REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMLERİ 2
2.1.2. Reaktif Destilasyon Sistemi Kullanım Alanları 3
2.2. BÖLÜNMÜŞ DUVAR (DIVIDED WALL) DESTİLASYON SİSTEMLERİ 5
2.2.1. DWC' nin Avantaj ve Limitleri 8
2.2.2. DWC Uygulamaları 10
2.3. KONVANSİYONEL DESTİLASYON SİSTEMLERİ 10
3. MALZEME VE YÖNTEM **13**
3.1. REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMLERİNDE YAKIT KATKISI OLARAK KULLANILAN OKSİJENATLAR VE PROSES SEÇİMİ 13
3.2. REAKSİYON KİNETİĞİ 15
3.3. PROSES SİMÜLASYONU 17
3.3.1. Model Parametrelerinin Seçimi 18
3.5. TERMAL OLARAK BAĞLANMIŞ DWC SİSTEMLERİ 19
3.5.1. Yeniden Karıştırma (Remixing) Etkisi 19
3.6. KISMİ TERMAL OLARAK BAĞLANMIŞ DESTİLASYON SİSTEMLERİ (PARTİALLY THERMALLY COUPLED DİSTİLLATİON SYSTEM – PTCDS) 22
3.7. TAM TERMAL OLARAK BAĞLANMIŞ DESTİLASYON SİSTEMLERİ (FULL THERMALLY COUPLED DİSTİLLATİON SYSTEM – FTCDS) 22
3.7.1. FTCDS / DWC Sistemi İçin Kolon Tasarımı Temel Adımları 24
3.7.2. Fenske – Underwood – Gilliland (FUG) Eşitlikleri Kısa yol (Short-Cut) Metodu 26
4. BULGULAR **28**

4.1. REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMİ AKIŞ DİYAGRAMLARI OLUŞTURMA 28
4.1.1. Model Çalışmaları 28
4.1.1.1. FCC Debütenizer Tepeden Çıkan LPG' nin ETBE' ye Dönüşümü 28
4.1.1.2. C3/C4 Ayırıcı' dan çıkan LPG' nin ETBE' ye Dönüşümü 36
4.1.1.3. C_3/C_4 Ayırıcı dipten çıkan ve SHU reaktörüne beslenen akımın reaktif destilasyon sisteminde modellenmes 42
4.2. DWC SİSTEMİ ÖRNEK SİMÜLASYON ÇALIŞMASI – BTX KOLONU 44
4.2.1. Kısa yol (Short Cut) Destilasyon Modeli Tasarımı 45
4.2.2. FTCDS – BTX Sistemi Rigorous (MESH) Simülasyonu 52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 57
5.1. REAKTİF DESTİLASYON VE KLASİK SİSTEMDE MODEL SONUÇLARI.....57
5.2. DWC SİSTEMİ ÖRNEK SİMÜLASYON ÇALIŞMASI – DIH KOLONU (33C-216/TÜPRAŞ) 61
KAYNAKLAR 75
ÖZGEÇMİŞ 84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Reaktif destilasyon sistemi [10].....4

Şekil 2.2: Reaktif Destilasyon çalışmalarındaki patent ve yayın sayılarının yıllara göre değişimi [11].....4

Şekil 2.3: Yıllara göre endüstride kullanılan DWC sayısı [16]. 6

Şekil 2.4: Üç bileşenli karışımın konvansiyonel iki kolonlu sistemle ayrılması [22].....8

Şekil 2.5: Bölünmüş duvarlı DWC sistemi [22]. 8

Şekil 2.6: Üç bileşenli karışımları ayırmak için direk sıralama. 11

Şekil 2.7: Üç bileşenli karışımları ayırmak için dolaylı sıralama [29, 34]. 11

Şekil 2.8: Direk, dolaylı ve dağıtılmış sıralı destilasyon sistemleri [29, 34]. 12

Şekil 3.1: Geciktirilmiş koklaştırıcı ünitesi (Delayed Coker Ünitesi). 17

Şekil 3.2: Akışkanlaştırılmış Katalitik Kraking (Fluid Catalytic Cracking, FCC) Ünitesi. 18

Şekil 3.3: Yan çekiş akımıyla doğrudan sıralı dizilim [57, 58]. 20

Şekil 3.4: Yan çekiş akımıyla dolaylı sıralı dizilim [57, 58]. 20

Şekil 3.5: 3-bileşenli klasik destilasyon sistemi [28-30].....21

Şekil 3.6: Klasik iki kolonlu bir sistemde *B*' nin Yeniden karıştırma etkisi [28-30].....21

Şekil 3.7: Kısmi termal olarak bağlanmış destilasyon sistemleri(PTCDS) [29, 20].....22

Şekil 3.8: Tam Termal Olarak Bağlanmış Destilasyon Sistemleri (FTCDS). Soldaki pre-fractionaterdan oluşan Petyluk kolonu; sağdaki ise divided Wall column sistemi [28-30]. 23

Şekil 4.1: Reaktif destilasyon (RD) çalışması temel tasarım. 28

Şekil 4.2: Reaktif destilasyon (RD) modeli oluşturulurken kullanılan parametre değerleri. 30

Şekil 4.3: FCC Debütanizer tepeden alınan ve reaktif destilasyon kolonuna beslenen LPG - gaz akımı özellikleri. 30

Şekil 4.4: FCC Debütanizer tepeden alınan ve reaktif destilasyon kolonuna beslenen LPG - gaz akımı kompozisyonları. 31

Şekil 4.5: Etanol akımının özellikleri. 31

Şekil 4.6: Etanol akımının kompozisyonu. 32

Şekil 4.7: Reaktif destilasyon kolonu simülasyon gösterimi. 32

Şekil 4.8: Reaktif destilasyon (RD) modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri. 33

Şekil 4.9: Etanol ve izobütilenin reaksiyonu sonucu oluşan ETBE için reaksiyon parametrelerinin modele tanımlanması. 33

Şekil 4.10: ETBE oluşum reaksiyonu için reaksiyon denge sabitlerinin modele tanımlanması. 34

Şekil 4.11: Tepsilerdeki buhar-sıvı akış profilleri. 34

Şekil 4.12: Tepsilerdeki kompozisyon değişimi. 35

Şekil 4.13: Tepsilerdeki sıcaklık değişimi. 35

Şekil 4.14: Tepsilerdeki basınç değişimi. 36

Şekil 4.15. C3/C4 Ayırıcı' dan çıkan LPG' nin klasik reaksiyon ve ayırma sisteminde ETBE' ye dönüşümü. 38

Şekil 4.16: C_3/C_4 Ayırıcı' dan çıkan LPG - gaz akımı özellikleri. 39

Şekil 4.17: C_3/C_4 Ayırıcı' dan çıkan ve konveksiyonel sisteme beslenen LPG - gaz akımı kompozisyonları. 39

Şekil 4.18: Etanol akımının özellikleri. 40

Şekil 4.19: Etanol akımı kompozisyonu. 40

Şekil 4.20: Klasik sistemde dönüşüm reaktörü ve destilasyon kolonunun simülasyonda gösterimi. 41

Şekil 4.21: Klasik sistemde ETBE üretim modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri. 41

Şekil 4.22: Klasik sistemde etanol ve izobütilenin reaksiyonu sonucu oluşan ETBE için reaksiyon parametrelerinin reaktör modeline tanımlanması. 42

Şekil 4.23: Reaktif destilasyon (RD) modeli oluşturulurken kullanılan parametre değerleri. 43

Şekil 4.24: Reaktif destilasyon sisteminde ETBE üretim modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri. 43

Şekil 4.25: FTCDS tasarımı için bilinmesi ve tahmin edilmesi gereken değişkenler. 44

Şekil 4.26: 3-kolonlu kısayol (short-cut) destilasyon modeli. 46

Şekil 4.27: T.100 Kolonu HYSYS parametreleri. 48

Şekil 4.28: T.101A Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri. 48

Şekil 4.29: T.101B Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri. 49

Şekil 4.30: 3-kolonlu kısayol (short-cut) destilasyon model tasarımı sonuçları. 50

Şekil 4.31: Isıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları. 51

Şekil 4.32: FTCDS sistemi için oluşturulmuş rigorous simülasyon akış diyagramı. 53

Şekil 4.33: T.100 Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri. 54

Şekil 4.34: T.100 Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri. 55

Şekil 4.35: Isıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları. 56

Şekil 5.1: Klasik destilasyon sistemin ASPEN HYSYS' de maliyet hesaplamaları. 59

Şekil 5.2: RD sisteminin ASPEN HYSYS' de maliyet hesaplamaları. 59

Şekil 5.3: DIH Sistemi için 3-kolonlu short-cut destilasyon modeli. 62

Şekil 5.4: T.100 Kolonu HYSYS parametreleri. 63

Şekil 5.5: T.101 Kolonu HYSYS parametreleri. 64

Şekil 5.6: T.102 Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri. 64

Şekil 5.7: DIH Sistemi için 3-kolonlu short-cut destilasyon modeli. 65

Şekil 5.8: DIH-short cut sistemi için ısıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları. 66

Şekil 5.9: FTCDS sistemi için oluşturulmuş rigorous simülasyon akış diyagramı. 67

Şekil 5.10: DIH Kolonu rigorous sistemi besleme akımı ASPEN HYSYS parametreleri. 68

Şekil 5.11: DIH Kolonu rigorous sistemi besleme akımı kompozisyonları ASPEN HYSYS parametreleri. 69

Şekil 5.12: Isıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları. 69

Şekil 5.13: 33 C-216 DIH kolonu için simülasyon çalışmaları. 71

Şekil 5.14: 33 C-216 DIH kolonunun akım şeması. 72

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: RD sisteminden elde edilen sonuçlar [25].....10

Tablo 3.1: Benzin ve bazı oksijenli yakıt katkı maddelerinin önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri.....13

Tablo 4.1: FCC Debütanizer tepeden alınan destilat gaz kompozisyonları.....29

Tablo 4.2: RD modelinden elde edilen sonuçlar. 37

Tablo 4.3: C_3/C_4 ayırıcı çıkışı (seçici hidrojen ünitesi reaktör girişi) bileşen oranları. 38

Tablo 4.4: T-100, T-101A, T-101B kolonları için spesifikasyon değerleri.....47

Tablo 4.5: T-100, T-101A, T-101B kolonları için basınç değerleri. 47

Tablo 4.6: Şarj ve ürün özellikleri. 54

Tablo 4.7: Klasik destilasyon sistemi ve DWC sistemi model sonuçlarının karşılaştırılması.....55

Tablo 5.1: Klasik reaksiyon ve ayırma sisteminden elde edilen sonuçlar. 57

Tablo 5.2: RD sisteminden elde edilen sonuçlar. 58

Tablo 5.3: Klasik reaksiyon ve destilasyon sisteminden elde edilen maliyet sonuçları. 60

Tablo 5.4: RD sisteminden elde edilen sonuçlar. 60

Tablo 5.5: İstenen ürün spesifikasyonları**.**.....61

Tablo 5.6: T-100, T-101, T-102 kolonları için spesifikasyon değerleri. 62

Tablo 5.7: T-100, T-101A, T-101B kolonları için basınç değerleri. 63

Tablo 5.8: Besleme ve ürün özellikleri.....68

Tablo 5.9: Klasik destilasyon sistemi ve DWC sistemi sonuçlarının karşılaştırılması. 70

Tablo 5.10: Besleme ve ürün kompozisyonları. 72

Tablo 5.11: İstenen ürün spesifikasyonları. 73

Tablo 5.12: TÜPRAŞ' ın DIH kolonu ve DWC modeli sonuçları, tepe, yan çekiş ve dip akımı kompozisyonları**.** 73

Tablo 5.13: TÜPRAŞ' ın DIH kolonu ve DWC modeli sonuçları, tepe, yan çekiş ve dip akımı miktarları. 74

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

N_m : Minimum tepsi sayısı
R_m : Minimum reflüks oranı
R : Gerçek reflüks oranı
N : Total reflüks oranı
$N_{F,m}$: Total reflüks için besleme kademesi

Kısaltmalar **Açıklama**

RD : Reaktif destilasyon
DWC : Bölünmüş duvar kolonu (Divided wall column)
MTBE : Metil tersiyer bütil eter
ETBE : Etil tersiyer bütil eter
GTBE : Gliserol tersiyer bütil eter
TAME : Tersiyer amil metil eter
TAEE : Tersiyer amil etil eter
LHHW : Langmiur-Hinshelwood-Hougen-Watson
SHU : Selective Hydrogenation Unit

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TEZ RAFİNERİ PROSESLERİNDE ENERJİ VERİMLİLİĞİNİN ARTTIRILMASI İÇİN ÇEŞİTLİ DESTİLASYON KOLONLARININ TASARLANMASI ve MODELLENMESİ

Bayram Fatih DEMİR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İsmail İNCİ

Rafineri proseslerinde çok büyük enerjiye ihtiyaç duyulan destilasyon sistemleri, tipik bir kimyasal ünitenin yatırım ve operasyon giderlerinin %40-70'ini içermektedir. Bu durum rafineri proseslerinde milyonlarca dolar maliyet oluşturmaktadır. Ayrıca dünyadaki enerji tüketiminin %3'ünü oluşturmaktadır. Bununla birlikte akışkanlar için ayırma sistemlerinin %95'i destilasyonla gerçekleşir.

Rafineri proseslerinde maliyet düşürme çalışmaları kapsamında gerek yatırım ve operasyon maliyetlerini azaltacağımız, gerek boşluk alan hacmini daha verimli kullanacağımız gerekse ürün saflığını arttırabileceğimiz; böylece daha az birimle istenen saflıkta ve verimde ürün elde edeceğimiz çeşitli destilasyon kolon çalışmaları büyük önem kazanmaktadır.

Yapılan literatür araştırmalarında, rafineri proseslerinin enerji verimliliğinde ve ürün saflığında artış sağlayıp, yatırım maliyetlerinin düşmesini sağlayan reaktif destilasyon kolonu ve bölünmüş duvar destilasyon kolonunun (divided-wall column, DWC) ülkemizde kullanılmadığı ve bunlarla ilgili yeterli tasarım, modelleme ve fizibilite çalışmalarına esas teşkil edecek akademik çalışmaların yapılmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında rafineri proseslerinde meydana gelen darboğazların giderilmesi için yeni konfigürasyonlar oluşturularak yüksek verim ve saflıkta, düşük maliyetle sanayiye yönelik çeşitli destilasyon kolon tasarım çalışmaları yapılacaktır. Diğer taraftan, yapılacak bu çalışmayla beraber reaktif destilasyon ve DWC kolonlarının tasarımı yapılarak mevcut durumda ülkemizde kullanılan kolonlarla kıyaslanacak ve endüstriyel olarak kolonların enerji verimliliği ve ürün saflıkları ortaya çıkarılacaktır. Böylece elde edilen sonuçların bu konudaki uluslararası bilimsel

çalışmalara öncülük yapması ve endüstriye yol göstererek ekonomiye katkı sağlaması amaçlanmaktadır.

Mayıs 2020, 101 sayfa.

Anahtar kelimeler: Reaktif destilasyon, Bölünmüş duvar destilasyon kolonu, Enerji verimliliği, Süreç yoğunlaştırma

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DESIGN and MODELLING of VARIOUS DISTILLATION COLUMNS for INCREASING ENERGY EFFICIENCY in REFINERY PROCESSES

Bayram Fatih DEMİR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İsmail İNCİ

Distillation systems, which require huge energy in refinery processes, comprise 40 to 70% of the investment and operational costs of a typical chemical unit. This costs millions of dollars in refinery processes. It also constitutes 3% of the world's energy consumption. However, 95% of the separation systems for fluids are performed by distillation.

Within the scope of cost reduction activities in refinery processes, we will reduce investment and operation costs, use space volume more efficiently and increase product purity; thus, various distillation column studies in which we will obtain the desired purity and yield with less units come into prominence.

In the literature studies, it was seen that reactive distillation and divided-wall distillation columns, which provide an increase in energy efficiency and product purity of refinery processes and decrease investment costs, are not used in our country and there were not enough studies that would be the basis for adequate design, modeling and feasibility studies. Within the scope of this study, new configurations will be created to eliminate bottlenecks occurring in refinery processes, and various distillation column design studies will be carried out for industry, with high efficiency and purity, at low cost. In this case, the energy efficiency and product purity of the columns will be compared with the columns used in our country. It is

aimed to lead the international scientific studies in this field and contribute to the economy by guiding the industry.

May 2020, 101 pages.

Keywords: Reactive distillation, Divided-wall column, Energy efficiency, Process intensification

1. GİRİŞ

Rafineri proseslerinde çok büyük enerjiye ihtiyaç duyulan destilasyon sistemleri, tipik bir kimyasal ünitenin yatırım ve operasyon giderlerinin %40-70'ini içermektedir. Ayrıca dünyadaki enerji tüketiminin %3'ünü oluşturmaktadır. Bununla birlikte akışkanlar için ayırma sistemlerinin %95'i destilasyonla gerçekleşir. Bu durum rafineri proseslerinde milyonlarca dolar maliyet oluşturmaktadır [1]. Bu nedenle maliyet düşürme çalışmaları kapsamında yatırım ve operasyon maliyetlerini azaltacağımız, gerek boşluk alan hacmini daha verimli kullanacağımız gerekse ürün saflığını arttırabileceğimiz; böylece daha az birimle istenen saflıkta ve verimde ürün elde edeceğimiz çeşitli destilasyon kolon çalışmaları büyük önem kazanmaktadır. Bunlarla birlikte emisyonlarda %20'nin üzerinde azalma sağlayarak çevresel boyutta katkısı olmakta ve daha az reaktif birim ve kaçak oluşturma hassasiyeti nedeniyle iş sağlığı ve güvenliği açısından da sosyal faydaları bulunmaktadır. Bu kapsamda özellikle destilasyon kolonlarında 'Proses Yoğunlaştırma (Process Intensification)' başlığı altında birçok çalışma yapılmaktadır [2]. Tez çalışması sırasında da yeni konfigürasyonlar oluşturularak ve ekipmanlarda internal değişiklikler yapılarak optimizasyon çalışmalarının yapılmak istenmesi sebebiyle çeşitli alternatifler değerlendirilecektir.

Rafineri proseslerinin enerji verimliliğinde ve ürün saflığını artış sağlayıp, yatırım maliyetlerinin düşmesini sağlayan reaktif destilasyon ve bölünmüş duvar destilasyon kolonlarının (DWC) ülkemizde kullanılmadığı ve bunlarla ilgili yeterli tasarım, modelleme ve fizibilite çalışmalarına esas teşkil edecek akademik çalışmaların yapılmadığı görülmektedir. Bu sebeple, yapılacak bu çalışmayla beraber reaktif ve DWC destilasyon kolonlarının tasarımı yapılarak mevcut durumda ülkemizde kullanılan kolonlarla kıyaslanacak ve endüstriyel olarak kolonların enerji verimliliği ve ürün saflığını belirlenecektir. Böylece elde edilen sonuçların akademik alanda yayına dönüştürülerek bu konudaki uluslararası bilimsel çalışmalara öncülük yapması ve endüstriye yol göstererek ekonomiye katkı sağlaması amaçlanmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMLERİ

Sera gazı emisyonlarını azaltmak için çıkan yasalara paralel olarak fosil yakıtların sürdürülebilirliği hakkındaki mevcut endişeler endüstriyi geleneksel yakıtların yerine daha küçük karbon ayak izlerine sahip yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmektedir [3]. Yakıt katkısı olarak kullanılan oksijenatlar, kimyasal yapılarında oksijen bulunmaktadır. Bu katkılar oktan sayısını ve yanma kalitesini arttırır, partikül emisyonunu ve karbon monoksit üretimini azaltır [4].

1984' de Eastman Chemicals şirketindeki Agreda ve arkadaşları homojen bir kataliz reaksiyonu kullanarak metil asetat üretimi için ticari proseslerini patentledi. Eastman'ın ilk reaktif destilasyon kulesi 4 m çapında ve 80 m uzunluğundaydı. 200.000 mton üzerinde yıllık üretim kapasitesine sahipti. Devam eden yıllarda hem araştırmalarda hem de endüstride reaktif destilasyona (RD) olan ilgi ciddi boyutlarda arttı. Kimya mühendisleri destilasyon kolonunda reaksiyon meydana geldiğinde ayırma prosesinin verimini etkileyen ve istenmeyen hidroliz, dimerizasyon ve polimerleşme reaksiyonlarının elimine edilmesi için arayışlarını sürdürdüler [5].

Tersiyer alkil eterler, MTBE ve ETBE' ler, sıvı yakıtlar için yaygın bir şekilde oktan iyileştirici olarak kullanılmaktadır. MTBE' nin çevreye negatif etkileri nedeniyle, ETBE yakıtlar için daha popüler bir katkı olarak ortaya çıkmaktadır. Buna ilave olarak ETBE daha yüksek ısıl değere ve daha düşük oksijen içeriğine sahip olurken, suda daha az çözünür ve toprakta daha hızlı yok olur [6].

Reaktif destilasyonla ilgili metil tersiyer bütil eter (MTBE), etil tersiyer bütil eter (ETBE), gliserol tersiyer bütil eter (GTBE) ve tersiyer amil metil eter (TAME) gibi yakıt eterlerin üretimi, etilen glikol ve daha birçok kimyasalın üretimi için her sene birçok yeni uygulama geliştirilmektedir [7].

Maliyet düşürme çalışmaları kapsamında hem reaksiyonları hem de ayırmayı aynı birimde gerçekleştirebileceğimiz, özellikle azeotropik karışımların ayrılması için kullanılan, böylece daha az birimle istenen saflıkta ve verimde katkı maddesi elde edebileceğimiz reaktif destilasyon prosesi çalışmaları önem kazanmaktadır [6–8].

RD' nin önemli avantajlarından bazıları, akış diyagramını basitleştirme, önemli bir yatırım tasarrufu, iyileştirilmiş dönüşüm ve seçicilik, geri besleme maliyetinde ve gerekli kataliz miktarında azalma, azeotrop oluşumunu engelleme ve bazen reaksiyon ısısının kullanılarak ısı entegrasyonunda fayda sağlanması olarak belirtilmektedir [9]. RD' nin birçok endüstriyel başarısına rağmen bazı durumlarda avantajlı ve uygulanabilir olmamaktadır [6]. RD' nin uygulanabilir ve ekonomik bir alternatif olması için en önemli parametre, reaksiyon bölgesindeki relatif uçuculukların, düşük konsantrasyonlu ürünler ve yüksek konsantrasyonlu reaktanlar sağlamak için uygun olmasıdır. Ürünlerin yüksek relatif uçuculuğa sahip olması gerekmektedir. Uçuculuk kısıtı sağlandıktan sonra diğer önemli parametre reaksiyon ve destilasyon için proses şartlarını iyileştirmek olacaktır. Bazı proseslerde destilasyon için gerekli optimum sıcaklık ve basınç şartları, reaksiyon için gerekli optimal şartlardan uzak olmaktadır. Bir diğer önemli parametre kolonun içerisindeki kalma zamanıdır ki reaksiyonların kinetik kontrolü için gereklidir [8]. Sürdürülebilir prosesler, daha temiz ve saf ürünler ve minimum çevresel etki gibi amaçlarla gerçekleştirilen yeni proses alternatifleri bulma merakı, RD' lere olan ilgiyi sürekli arttırmaktadır [8].

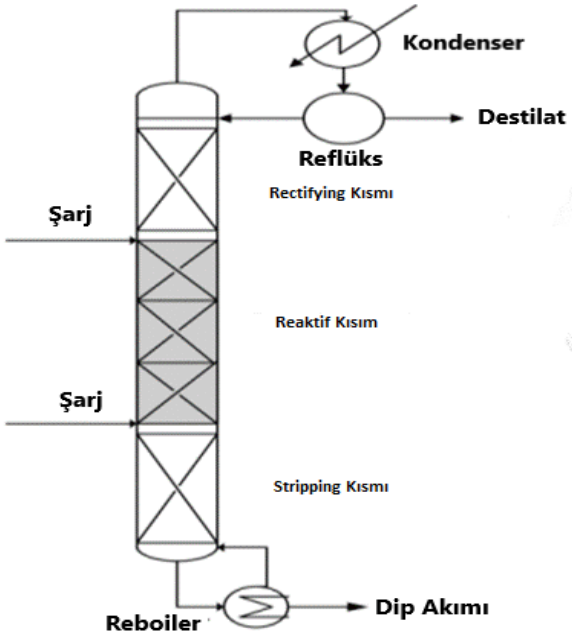
Şekil 2.1. de gösterilen bu sistem özellikle eterifikasyon, hidroliz gibi denge-limitli reaksiyonlarda çok kullanışlı olmaktadır. Reaksiyon ürünlerinin, reaktif bölgeden sürekli çekilmesi sonucu denge halindeki beklenen dönüşümden daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşılabilmektedir. Böylece hem yatırım maliyetlerinde, hem de operasyonel giderlerde tasarruf sağlanmaktadır [6].

2.1.2. Reaktif Destilasyon Sistemi Kullanım Alanları

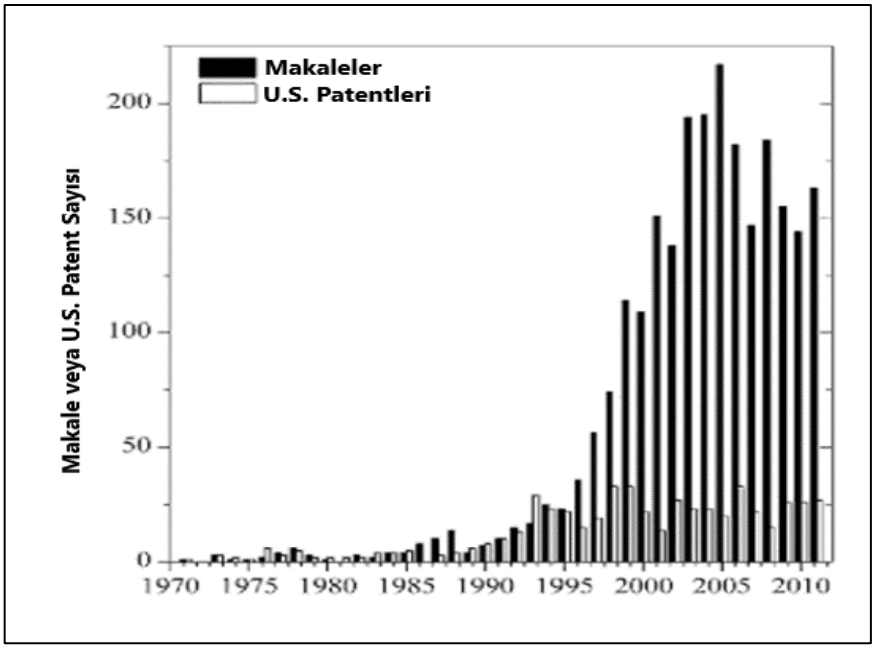
Reaktif destilasyon (RD) kolonlarının başlıca kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir [10];

- Esterifikasyon
- Transesterifikasyon
- Hidroliz
- Eterifikasyon
- Hidrojenasyon
- Dehidrojenasyon
- Alkilasyon
- Hidrasyon ve Dehidrasyon

- Karbonilasyon
- Polimer Üretim



Şekil 2.1: Reaktif destilasyon sistemi [10].



Şekil 2.2: Reaktif Destilasyon çalışmalarındaki patent ve yayın sayılarının yıllara göre değişimi [11].

Şekil 2.2’ de verilen sayılar Scopus veri bankası ve US Patent Ofisi’ nden elde edilmiştir. Bu veriler içerisinde konferans yayınları ve sunumlar bulunmamaktadır. RD yayın hızları 2005’ e kadar çok yüksek oranlarda artış göstermekte; 2005’ den sonra ise küçük bir azalışla beraber yılda ortalama 25 patent ve 150’ ye yakın yayınla sabit bir seviye yakalamaktadır [11]. Birçok makale ve patent gösteriyor ki, RD gittikçe iyi bilinen bir operasyon haline gelirken, bu sisteme olan ilgi de gerek akademide gerek endüstride sürekli artmaktadır.

2.2. BÖLÜNMÜŞ DUVAR (DIVIDED WALL) DESTİLASYON SİSTEMLERİ

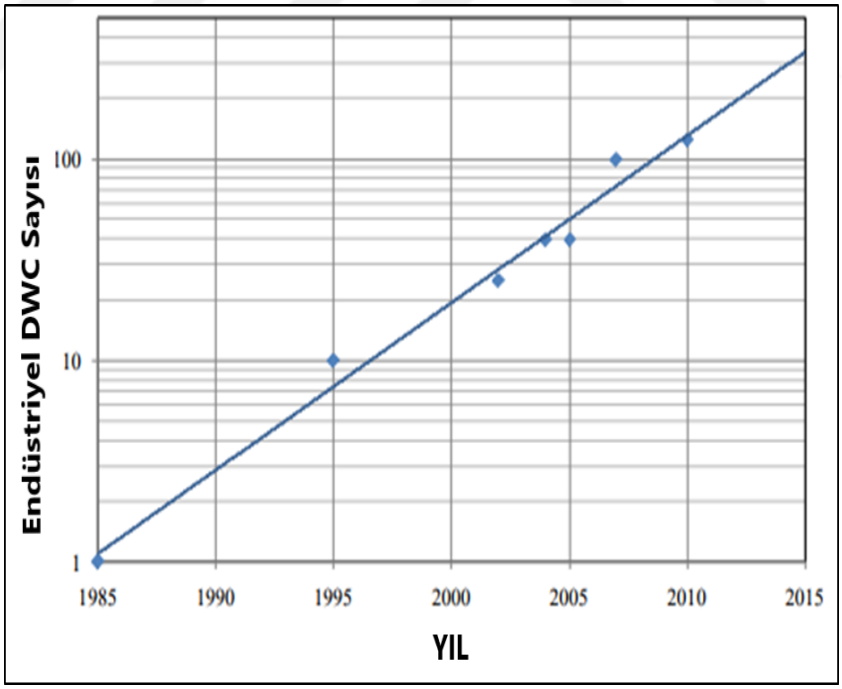
Destilasyon, kimya ve petrokimya endüstrilerinde en çok kullanılan ayırma işlemidir ve uygulamalarının sürekli genişlemesiyle beraber enerji tüketiminde de büyük bir artış meydana gelmektedir. Destilasyon, kimya endüstrisindeki tüm sıvı ayırmaların yaklaşık % 95' i için kullanılmakta olup; dünyadaki toplam enerji tüketiminin yaklaşık % 3' ünün destilasyon ünitelerinde kullanıldığı bilinmektedir. Son zamanlardaki tahminlere göre, rafineri ve diğer kimyasal işlemlerde yer alan enerjinin yaklaşık % 40’ı destilasyon ünitelerinde tüketilmektedir. Bu nedenle, enerji tasarruflu tasarımlar ve destilasyon süreçlerinin operasyonu çeşitli literatürlerde tartışılan önemli bir konudur. Bu analizler sadece enerjiye odaklanarak, enerji kalitesini arka planda bıraktı. Enerji tasarrufu için artan baskı nedeniyle, bir destilasyon sisteminin enerji tüketimi önemli bir performans faktörü haline gelmiştir [1, 12-14].

Farklı destilasyon sistemlerindeki minimum enerji ihtiyacının belirlenmesi, yapısal alternatifleri ve verimliliği karşılaştırmak için erken bir değerlendirme aracı sunabilir. Reboiler’ a eklenen termal enerji bir sıvı karışımını buharlaştırmak için kullanılır ve bir reflüks sıvı akışı elde etmek için kondenserdeki buhar akışını sıvılaştırırken kaybolur. Bununla birlikte, kondenserde geri kazanılan termal enerji, aynı destilasyon kolonundaki diğer akışları ısıtmak için kullanılamaz; çünkü soğutma ortamının sıcaklığı genellikle kolonun içerisindeki akışlardan daha düşüktür. Araştırmacılar, destilasyon işlemlerindeki artan enerji talebinden hareketle hem enerji hem de sermaye maliyetlerinde tasarruf sağlayabilecek yeni düzenlemeler geliştirdiler [12].

Destilasyon sistemlerindeki yüksek enerji tüketimi, kimyasal proseslerdeki akışkan karışımların ayrılması için daha yüksek enerji tasarruflu şemaların araştırılmasına yol açmıştır. Bu seçeneklerden biri, birbirine bağlı destilasyon sistemlerinin kullanımıdır. Üç-bileşenli karışımların ayrılması için termal olarak birleştirilmiş düzenlemeler daha da geliştirilmiş ve bir

yan rektifikasyon kolonu veya yan sıyırıcı kolonunun, tam termal olarak destilasyon kolonuna bağlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Böylece konvansiyonel destilasyon sistemlerine göre önemli derece enerji tasarrufu sağlayan tam termal entegre edilmiş kolonlar (Petlyuk sistemi) tasarlanmıştır [12-14]. İlerleyen dönemlerde Petlyuk sistemi geliştirilmiş ve DWC destilasyon kolonları ortaya çıkmıştır.

Bölünmüş duvar destilasyon kolonu (DWC, Divided wall column) ilk olarak 1933'de Standart Oil Company' den E.W. Luster tarafından patentlenmesiyle ortaya çıkmıştır. Genel kullanım amaçlı ilk DWC ise 1949'da R. O. Wright tarafından patentlenmiş; 1980'de V.A. Giroux, Philips Petroleum Company' de ilk ticari patentini almıştır. İlk endüstriyel uygulama ise 1985'de BASF SE'de yapılmış; 2006 yılında BASF'deki DWC sayısı 50' ye çıkmıştır (Çapları 0,6-5,0 m; yükseklikleri 10-107 m; basınçları 2 mbar-10 bar). Daha sonra ise BP, Coryton Rafinerisi' nde uygulamıştır. Linde AG, SASOL için dünyanın en büyük DWC' sini yapmıştır; 107 m uzunluk, 5 m çapında (University of Paderborn). 2010 itibariyle dünya çapında 100 kadar DWC bulunmaktadır (Şekil 2.3) [15].



Şekil 2.3: Yıllara göre endüstride kullanılan DWC sayısı [16].

Azeotropik olmayan çok bileşenli bir karışımı üç ürüne ayırabilmek için bir yan destilasyon kolonu kullanılabilir. Bu nedenle iki kolonlu bir sistemin yerini tutabilir. Bununla birlikte bir yan destilasyonun saflığı, termodinamik ve destilasyon prosesinin niteliği ile sınırlanmaktadır.

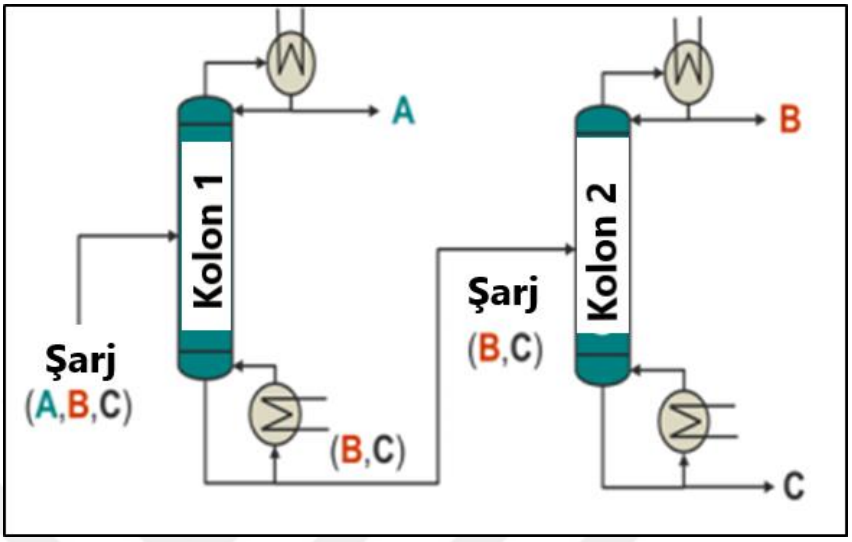
Bu kolonlar genellikle geri dönüşüm kompozisyonunun katı bir gereksinimi olmadığında geri dönüşüm akışları oluşturmak için uygundur. Bunlar ayrıca saf ürünlerden ziyade karışımların üretildiği petrol endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [16].

Bölünmüş duvar (Divided-Wall) destilasyon kolonu seçeneklerinin avantajlarını analiz ederek, enerji tüketiminde büyük bir fayda sağladığını gösteren birçok makale bulunmaktadır. Bu çalışmalar, DWC sistemlerinin konvansiyonel direk ve indirek destilasyon sistemlerine göre %30'a varan enerji tasarrufu sağladığını göstermektedir [17, 18]. Bunun yanı sıra, reboiler, kondenser ve pompa gibi ekipmanların sayısı ve destekleri nedeniyle yatırım ve yer tasarrufu sağlanabilir. Bu nedenle DWC, mevcut rekabet senaryosunda ve çevresel kaygı için enerji kullanımını azaltmak amacıyla kimya ve ilgili endüstrilere çok çekici gelmektedir [16].

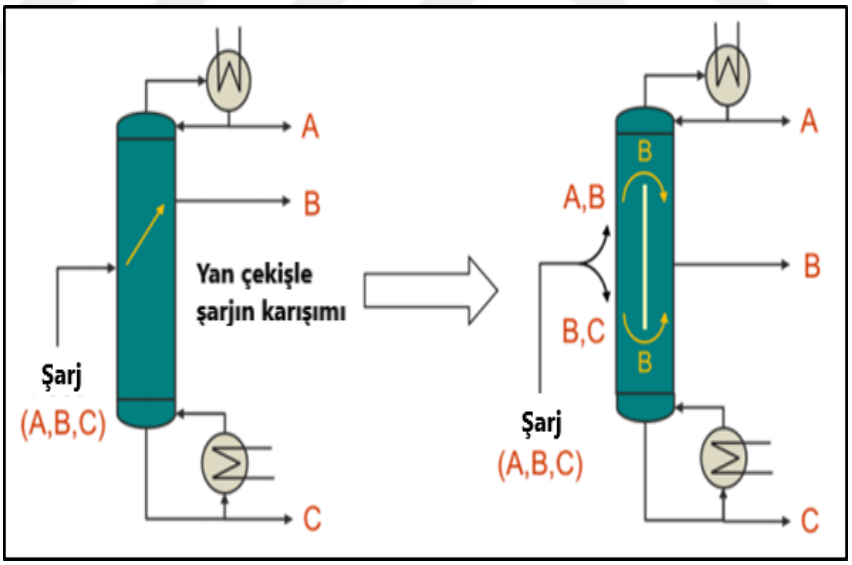
DWC' nin yüksek ekonomik faydalarına rağmen, güvenilir tasarım yöntemlerinin eksikliği ticari uygulamalarını engelleyebilmektedir [19]. DWC' lerde, bütün ayırma görevi, konvansiyonel destilasyon kolonlarına kıyasla çok daha zor bir tasarım yapısı olan termal olarak birleştirilmiş bir kolon içerisinde gerçekleşir. Bunun için üç kolonlu bir model kullanılarak tam termal olarak bağlanmış bir destilasyon kolonu çalışılmıştır. Model, serbestlik derecelerini ve tepsilerin sayısını kolay bir şekilde araştırmak için iyi bir temel sağlar; bununla birlikte, bağlantı akışlarının kompozisyonlarının eşleştirilmesi için deneme - yanılma adımlarını gerektirir [19, 20, 21].

Üç ürünün konvansiyonel destilasyon sistemiyle ayrılması genellikle iki kolonun sıralı kombinasyonuyla gerçekleşmektedir (Şekil 2.4). Bazı ayırma sistemlerinde yan çekişler bulunur. Hem iki kolonlu sistemler hem de yan çekişli sistemler termodinamik olarak verimsizliklere yol açmaktadır. DWC sistemleri bu verimsizlikleri başarılı bir şekilde elimine etmekte ve aynı ayırma oranları için gereken kullanımları minimize ederken, tüm ayırma verimini artırır. Bu durum kolonun ortasında izole bir duvar yardımıyla oluşmaktadır. Sonuç olarak, kolon bir ön fraksiyonlaştırıcı bölümü ve ana fraksiyonlaştırıcı bölümü olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır. Bölünmüş duvar beslemenin yan çekişle karışma olasılığını ortadan kaldırarak daha iyi bir ürün kalitesine yol açar. Mevcut ön-fraksiyonlaştırıcı alanı nedeniyle, orta kaynama noktasına sahip bileşenler uçuculuk derecesine göre en hafif ve en ağır anahtar bileşenler olarak dağılmaktadır. Sonuç olarak ortadaki bileşenler, ana-fraksiyonlaştırıcı bölümünün merkezinde konsantre edilir ve çekilir (Şekil 2.5). Böylece bir DWC, tek bir

kolonda daha iyi bir ürün kalitesi üretebilir. Ön-fraksiyonlaştırmanın ilave avantajlarından dolayı ısıtma giderleri % 20-30 oranı da azaltılmaktadır [22].



Şekil 2.4: Üç bileşenli karışımın konvansiyonel iki kolonlu sistemle ayrılması [22].



Şekil 2.5: Bölünmüş duvarlı DWC sistemi [22].

2.2.1. DWC' nin Avantaj ve Limitleri

- Yatırım maliyetlerinde %40 civarı, operasyonel giderlerde %30 civarı azalma sağlanabilmektedir [23].
- Konvansiyonel sistemlere göre daha az boşluk alan ihtiyacı olmaktadır.

- Kolon bölümleri arasında işletme basınçlarında değişim mümkün değildir [24-26].
- Üç bileşenli karışımlar için ayarlanmış iki kolona kıyasla, kondenser ve reboiler arasında daha yüksek sıcaklık farkı bulunmaktadır.
- Birbirinden ayrı iki kolona kıyasla, DWC için daha uzun bir kolon gerekmektedir [25].
- İdeal olmayan karışımlar için özel araştırma gerekir [25].
- DWC' de genellikle daha kompleks modelleme, tasarım ve kontrol yapılmalıdır.
- Petyluk kolonu, üçlü karışımlar için daha az sıyırma buharı ister.
- DWC sistemi de minimum buhar akış hızı olasılığına sahiptir. Minimum buhar akış hızı daha düşük ısıl yükler ve daha küçük reboiler ve kondenser anlamına gelir [23].
- 3 bileşenli karışımlar için Petyluk konfigürasyonu, direk ve dolaylı sistemlere göre 10-50% arasında toplam buhar akışını azaltır [24-27].
- Normal kolonlar iki reboiler ve iki kondenser kullanırken (iki kolonlu sistemler), Petyluk/DWC kolonları bir reboiler ve bir kondenser kullanırlar. Bu nedenle yatırım maliyeti ve operasyon giderleri ciddi oranda düşmektedir [27].
- Kriyojenik uygulamalar için termodinamik verimden dolayı çok uygun olmayabilir. Ama yüksek sıcaklık uygulamalarında termodinamik verim çok önemli olmadığından uygulanabilir.
- FTCDS'ler minimum hizmet kullanımı sağladığından en ekonomik uygulamalardan biridir.
- DWC için duvarlar boyunca akışkanlar arasındaki ısı transferinden sakınmak gerekir. DWC' nin en iyi performansı göstermesi için DWC kolonu izole edilmelidir [28].

DWC, normal destilasyon kolonlarıyla kıyaslandığında;

- Yatırım maliyetlerinde %25,
- Operasyon giderlerinde %35,
- Boşluk alan ihtiyacında %40 (reboiler, kondenser, pompa sayısı vb.)

tasarruf sağlar [29, 30].

2.2.2. DWC Uygulamaları

DWC sistemleri, karışımların üç ve daha fazla bileşenle ayrılması için uygulanır. Başlangıçta, bu sistemler hafif ve ağır kaynama noktasına sahip bileşenlerin düşük fraksiyonları için uygulanıyordu. Şu anda ise DWC' ler hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, ketonlar, asetatlar, aminler vb. çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [15]. Diğer yandan DWC' ler azeotropik, ekstraktif ve reaktif destilasyon sistemleri içinde kullanılmaktadır. DWC teknolojisi işletme ve sermaye maliyetlerinde önemli bir düşüş sağlamasına rağmen endüstriyel uygulamaları hala sınırlıdır. Ayrıca özel DWC uygulamalarıyla ilgili bilgi de çok azdır. Tablo 2.1' de literatürde yapılmış DWC uygulamaları gösterilmiştir [25].

Tablo 2.1: RD sisteminden elde edilen sonuçlar [25].

Sistem	Sayı
Üçlü Karışımlar	>116
Üçten fazla bileşene sahip karışımlar	2
Reaktif sistem	-
Azeotropik sistem	1
Ekstraktif sistem	2
Yenilemeler (Rewamps)	4

Tablo 2.1'de endüstriyel uygulamaların yıllara göre sayısı belirtilmiştir. Toplamda 125' den sonra fazla uygulama vardır. Yıllar içerisinde eksponensiyel bir artış gözlemlenmektedir [25]. DWC' nin endüstriyel uygulamaları 1980' den itibaren hızla artmıştır. GTC gibi firmaların uygulamaları ise aşağıda sıralanmıştır [29];

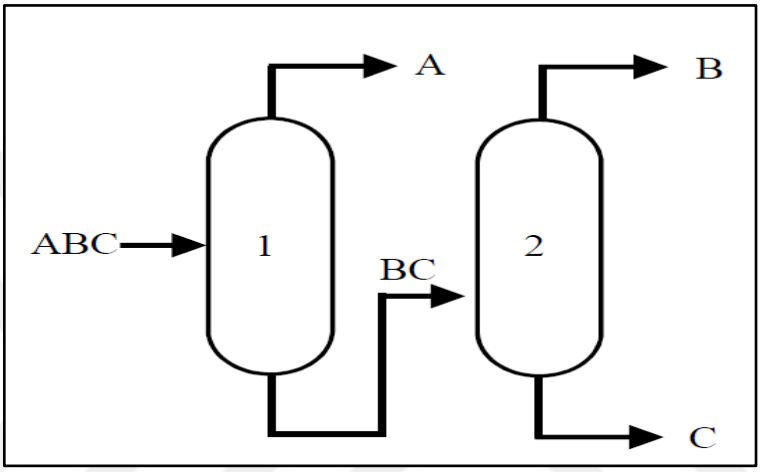
- Benzen / Toluen / Ksilen/ C9 Aromatik Bileşikler
- Debütanizer / Deisobütanizer Sütunu
- Reformat Ayırıcı
- Nafta Ayırıcı
- Deisohekanizer İzomerat Ayırıcı / Depropanizer / Deisohekzanizer

2.3. KONVANSİYONEL DESTİLASYON SİSTEMLERİ

Konvansiyonel kolonları kullanarak çok bileşenli karışımları ayırmak için, farklı ayırma dizilimleri bulunmaktadır. Genellikle direk sıralama ve dolaylı sıralama en çok tercih edilen

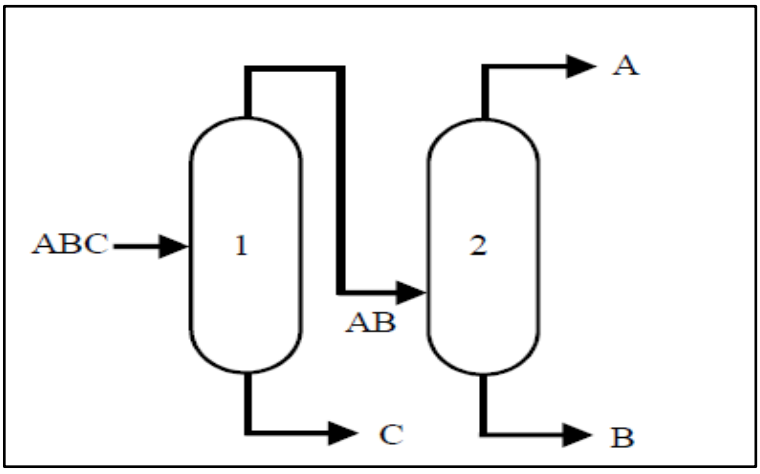
dizilimlerdir [25, 29-33]. Konvansiyonel destilasyon sistemleri tek bir akım ve iki veya daha kolondan oluşur [29-31].

Direk sıralama (Direct): İlk kolonda hafif bileşenler, ikinci kolonda ağır bileşenler ayrışır. İlk kolon en hafif ürünü destilat olarak ayırır ve kalanı dipteki akımın ayrıştırılması için ikinci kolona besler. İki kolon birbirinden ayrı olduğundan ve bir sıvı akışı ile bağlandıklarından kolon basınçları akımı ikiye ayırmak için ayrı ayrı optimize edilir [29, 34, 35].



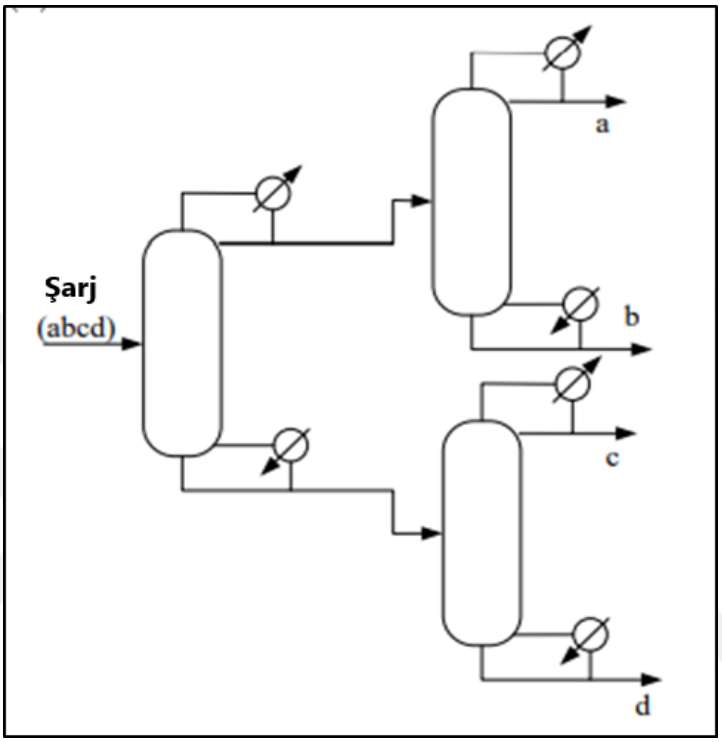
Şekil 2.6: Üç bileşenli karışımları ayırmak için direk sıralama.

Dolaylı sıralama (Indirect): İlk olarak ağır bileşenler, daha sonra hafif bileşenler ayrışır. Bu dizilimde ilk olarak en ağır ürün ayrılarak, ayırma sırası tersine çevrilir. Bu sistemde, ikinci kolon genellikle kompresör kullanılmadan doğal buhar akışını sağlamak için ilk kolonun altındaki bir basınçla çalıştırılır [34, 35].



Şekil 2.7: Üç bileşenli karışımları ayırmak için dolaylı sıralama [29, 34].

Dağıtılmış sıralama (Distributed): Özellikle kaynama noktası birbirine yakın azeotrop karışımların ayrışması için kullanılır. Diğer basit kolon dizilimlerinin aksine, bu iç kolonlu bir dizide karışım kayıplarını en aza indirmek için eğimli (veya dağıtılmış) bölmeler kullanılır.



Şekil 2.8: Direk, dolaylı ve dağıtılmış sıralı destilasyon sistemleri [29, 34].

Birinci kolonun destilatı, a bileşenini b' den ayırmak için ikinci kolonu beslerken, üçüncü kolon, birinci kolondaki b bileşenini c' den ayırmak için birinci kolonu kullanır. Bu konfigürasyonun ayırma verimliliği, birinci kolonda bir kısmi kondenser kullanıldığı zaman en yüksek seviyeye çıkmaktadır. Bununla birlikte, bu durum a/b ayrımını yapan kolonun işletme basıncına daha düşük bir limit uygular. Diğer kolonun basıncı bağımsız olarak optimize edilebilir. Bu dizilim, ısıtma ve soğutma yükünün bir kısmını ilk kolonun kondenserinin ara seviyelerine kaydırır. Bu nedenle, daha sıcak bir soğuk kullanım veya daha soğuk bir sıcak kullanımla, daha düşük kalitede bir enerji kullanılabilir. Bununla birlikte ayrım kademelerini dağıtmak üçüncü bir kolona ve ek ısı değiştiricilerine ihtiyaç duyacağından daha yüksek bir sermaye yatırımı gerektirir [29, 34].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMLERİNDE YAKIT KATKISI OLARAK KULLANILAN OKSİJENATLAR VE PROSES SEÇİMİ

Oksijenatlar (Oksijenli yakıt katkıları), molekül yapılarında bir veya daha fazla sayıda oksijen atomu içeren organik bileşenlerdir. Bu bileşenler alkoller, eterler, esterler ve karbonatlardan oluşur. Ancak primer alkoller ve eterler bunlar içerisinde en bilinenleri ve ticari olarak kullanılan katkılardır [36]. Alkoller yaklaşık 100 yıldır yakıt olarak kullanılmaktadır. Fakat geçmiş yıllarda petrolün bol ve ucuz olması nedeni ile alkoller yerine benzin tercih edilmiştir [37]. Diğer yandan günümüzde zararlı egzoz gazlarını ve fosil yakıt kullanımını azaltmak için yenilenebilir kaynaklardan üretilen alkol ve eterlerin kullanımı önem kazanmıştır. Etanol, metanol ve bütanol gibi alkoller biyokütlenin fermantasyonu ile üretilebilir ancak bu yöntemle sadece etanolün üretimi ekonomik olmaktadır. Metanol ile propanol, bütanol ve pentanol gibi büyük moleküllü alkoller doğal gazdan veya diğer karbon kaynaklarından (kömür vb.) üretilmektedir [38]. Alkollerin kullanımı sırasında meydana gelen faz ayırımı ve yakıt buhar basıncının artması gibi önemli teknik sorunlar nedeni ile alternatif oksijenli yakıt katkıları olarak eterler kullanılmaya başlanmıştır.

Tablo 3.1' de benzin ve bazı alkol ile eterlerin önemli fiziksel ve kimyasal yakıt özellikleri verilmiştir [39]. Tablo 3.1' de görüldüğü gibi eterlerin yakıt özelikleri, benzin ile alkollerin yakıt özellikleri arasında yer almaktadır.

Tablo 3.1: Benzin ve bazı oksijenli yakıt katkı maddelerinin önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri.

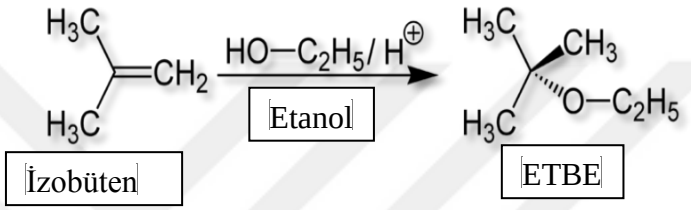
Özellik	Benzin	Metanol	Etanol	MTBE	ETBE	TAEE	TAME	DIPE
Kapalı Formül	-	CH_4OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_7H_{16}O$	$C_6H_{14}O$	$C_6H_{14}O$
Mol Kütlesi (kg/kmol)	-	32,04	46,07	88,15	102,18	116,21	102,18	102,18
Oksijen içeriği (küt.%)	-	49,93	34,8	18,2	16	13,8	16	16
Yoğunluk (kg/m^3, 20 °C'de)	760	792	789	758	736	761	766	721
Gizli Buharlaşma Entalpisi (kJ/kg)	307	1103	873	340	306	-	-	318
Stokiyometrik H/Y Oranı	14,6	6,5	8,95	11,76	12,17	12,49	12,17	12,17
Alt Isıl Değer (kJ/kg)	43000	20000	26900	35200	36000	37000	36000	39300
Reid Buhar Basıncı (kPa)	41-103	31,7	1403	53,8	30,2	11,8	9>	15,9>
Araştırma Oktan Sayısı	-	111	108	116	118	>105	>105	>105
Motor Oktan Sayısı	-	92	92	101	-	-	-	-

Eterler, alkoller ve petrol esaslı hidrokarbonların reaksiyonuyla oluşmaktadır. Bu reaksiyon için asidik bir katalizör (Amberlyst 15 vb.) gerekmektedir. MTBE, metanol ve izobütenin asidik bir katalizörle yüksek basınç ve sıcaklıkta reaksiyona sokulmasıyla elde edilir [40]. Aynı şekilde, metanol yerine etanol kullanıldığında etil tersiyer bütil eter (ETBE) elde edilir. ETBE üretiminde biyokütleden elde edilen etanol kullanıldığı için kısmen yenilenebilir bir yakıt katkısıdır. Reaksiyon sonunda ETBE/etanol azeotropik karışımı oluşur. ETBE' in bu karışımdan basit destilasyon yöntemiyle ayırmak mümkün değildir. Ayırma işlemi için öncelikle reaksiyon ortamına su ekleyerek oluşan azeotropik moleküllerin parçalanması ve ardından izobüten, etanol ve suyun ortamdan uzaklaştırılarak ETBE'in saflaştırılması gerekmektedir [41, 42]. Azeotropik karışımlar basit destilasyonla ayrılamamaktadır. Bu süreç ise ETBE'in üretim maliyetini arttırmaktadır [39, 43]. Yüksek maliyetinden dolayı bu karışımı direk yakıt katkısı olarak kullanmak daha avantajlı hale gelmektedir. Bu karışımın özellikleri ETBE ve etanolün özellikleri arasındadır [36-39]. Motorlardan salınan egzos gazı emisyonlarını azaltmak, yakıtın vuruntu direncini arttırmak için kullanılacak yenilenebilir oksijenli yakıt miktarının önümüzdeki yıllarda daha çok artacağı göz önünde bulundurulduğunda, ETBE/Etanol azeotropik karışımlarının sahip olduğu avantajlar nedeniyle çok yüksek potansiyele sahip olduğu çok açıktır.

Tersiyer amil metil eter (TAME) metanolun, izoamilen ile (C5 olefinler) asidik bir katalizör eşliğinde reaksiyona sokularak elde edilmekte; reaksiyonda metanol yerine etanol kullanılması durumunda tersiyer amil etil eter (TAEE) elde edilmektedir. TAEE üretiminde biyokütlenin fermantasyonu ile elde edilen etanol kullanıldığı için kısmen yenilenebilir oksijenli yakıt katkı maddesidir. Fakat TAEE'in günümüzde ticari olarak üretimi yapılmamaktadır [44]. Üretiminde etanol kullanılan eterler kısmen oksijenli yakıt katkısı olarak ifade edilebilmektedir. Diğer yakıt katkılarının üretiminde tamamen petrol esaslı maddeler kullanıldığı için yenilenebilir yakıt katkıları değildir. Etil eterlerin (ETBE ve TAEE) oktan sayısı MTBE'ye göre yüksek ve MTBE' ye göre Reid buhar basınçları daha düşüktür [39, 40].

Son yıllarda bazı kimyasal sistemler için reaktif destilasyon kolonu kullanımı daha az maliyetli ve daha verimli prosesler sunmaktadır. En son çevresel problemler nedeniyle benzin karışımında MTBE yerine, ETBE kullanımı büyük ilgi görmektedir [45].

Literatürde yer alan makaleler incelendiğinde, alkollerin kullanımı sırasında meydana gelen faz ayırımı ve yakıt buhar basıncının artması gibi önemli teknik sorunların yanında MTBE' nin oktan sayısının ETBE' den daha düşük, Reid buhar basıncının ise daha yüksek olması ve MTBE' nin özellikle kanalizasyon sularında kirliliğe sebep olması gibi nedenlerden dolayı bu tez çalışması kapsamında ETBE prosesi seçilmiştir. Buna ilaveten ETBE üretiminde biyokütleden elde edilen etanol kullanılması, onun kısmen yenilenebilir bir yakıt katkısı olmasına sebep olmaktadır [46, 47, 48]. ETBE üretimi için reaktif destilasyon kolonları kullanılarak verim hesaplanacak ve proses maliyeti öngörülecektir.



(3.1)

ETBE oluşturmak için etanol ve izobüten reaksiyona girmektedir. Besleme akımı, izobüten, normal büten ve reaksiyona girmeyen bütenden oluşmaktadır. Kimyasal olarak inert normal büten, ETBE' den daha hafiftir ve bu nedenle distilat akımı olarak kolonun tepesinden çıkarken, ETBE dipten çıkmaktadır. Reaksiyona girmeyen izobüten distilattan çıkar. Kolona aşırı etanol beslemesi durumunda, bu etanol ETBE ile beraber dip akımından çıkarak benzin havuzuna gider. Homojen bir operasyon bile olsa eğer dönüşüm yavaşsa, reaksiyona girmeyen etanol dip akımından çıkar [45].

3.2. REAKSİYON KİNETİĞİ

ETBE' nin ticari üretimi, etanol ve izobütilenin asit iyon kataliziyle (Amberlyst 15) denge limitli ekzotermik reaksiyonuyla meydana gelmektedir [49]. Reaktif destilasyonla üretilen ETBE için kolona beslenen akım ya tek bir tepsiden karışık olarak verilmekte ya da 2 akım şeklinde farklı tepsilerden verilebilmektedir. Hidrokarbon akımı, FCC (Akışkanlaştırılmış katalitik kraking), Steam kraker, izobüten dehidrejenasyon, coker vb. rafineri yukarı akım ünitelerinden kazanılmaktadır. Büten üreten bu ünitelerden herhangi birinin akımı, izobüten, normal büten ve diğer hafif hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu nedenle kolona beslenen büten akımının içindeki inert bileşenler, ETBE' den daha hafif olduğu için tepe akımından dışarı

çıkarlar. Taze etanol akımı yan reaksiyonları minimize etmek için genellikle yeteri kadar saftır [50-52].

ETBE, etanol ve izobütenin tersinir reaksiyonuyla (Denklem 3.1) ve asit katalizi olarak Amberlyst 15' in kullanılmasıyla oluşur.

Reaksiyon dengesi endüstriyel olarak önemli bir sıcaklık aralığıyla limitli; 70^0C' de reaktan karışımının sitokiometrisinden denge dönüşümü 84,70 %' dir. Zhang ve arkadaşları kimyasal denge ve reaksiyon kinetiğiyle ilgili bir yayın yaptı. Onlar denge sabiti için bir ifade geliştirdi ve LHHW modelini baz alarak ETBE' nin sıvı fazda sentezi için reaksiyon kinetiği oluşturdu [47-56].

Reaksiyon denge sabiti:

$$In\ K_{EQ} = 10{,}39 + \frac{4060{,}59}{T} - 2{,}89 * In\ T - 0{,}019 * T + 5{,}29 * 10^{-5} * T^2 - 5{,}3 * 10^{-8} * T^3 \quad (3.2)$$

Adsorpsiyon denge sabiti:

$$In\ K_A = -1{,}0707 + \frac{1323{,}1}{T} \quad (3.3)$$

Reaksiyon hız sabiti (mol/saat/g kataliz):

$$k = 7{,}418 * 10^{12} * \exp\left(\frac{-60{,}4 * 10^3}{R * T}\right) \quad (3.4)$$

Genel hız eşitliği (mol/saat):

$$r_{ETBE} = \frac{M * k * \partial_{EtOH}{}^2 * \left(\partial_{iBut} - \frac{\partial_{ETBE}}{K_{ETBE}}\right)}{(1 + K_A * \partial_{EtOH})^3} \quad (3.5)$$

Aktivite:

$$\partial_i = \gamma_i * x_i \quad (3.6)$$

∂_i aktiviteyi, γ_i sıvı aktivite katsayısını, x_i sıvı mol fraksiyonu, R gaz sabitini (J/mol.K), M katalizin kütlesini (g) ve T sıcaklığı (K) gösterir.

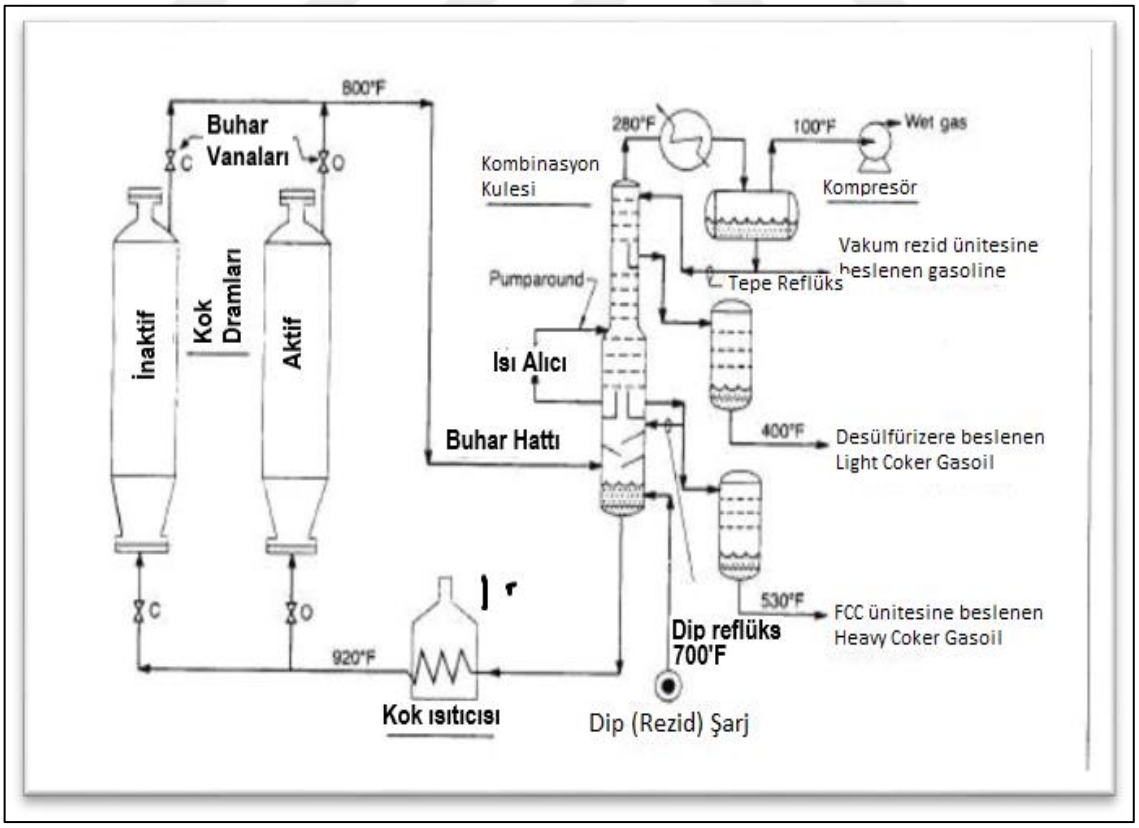
ETBE reaksiyon sisteminde aynı zamanda bir yan reaksiyon diizobüten üretimi için izobütenin dimerizasyonu gerçekleşmektedir:

$(CH_3)_2C=CH_2 + CH_3)_2C=CH_2 \longleftrightarrow [(CH_3)_2C=CH_2]_2$ Diizobüten üretimi (3.7)

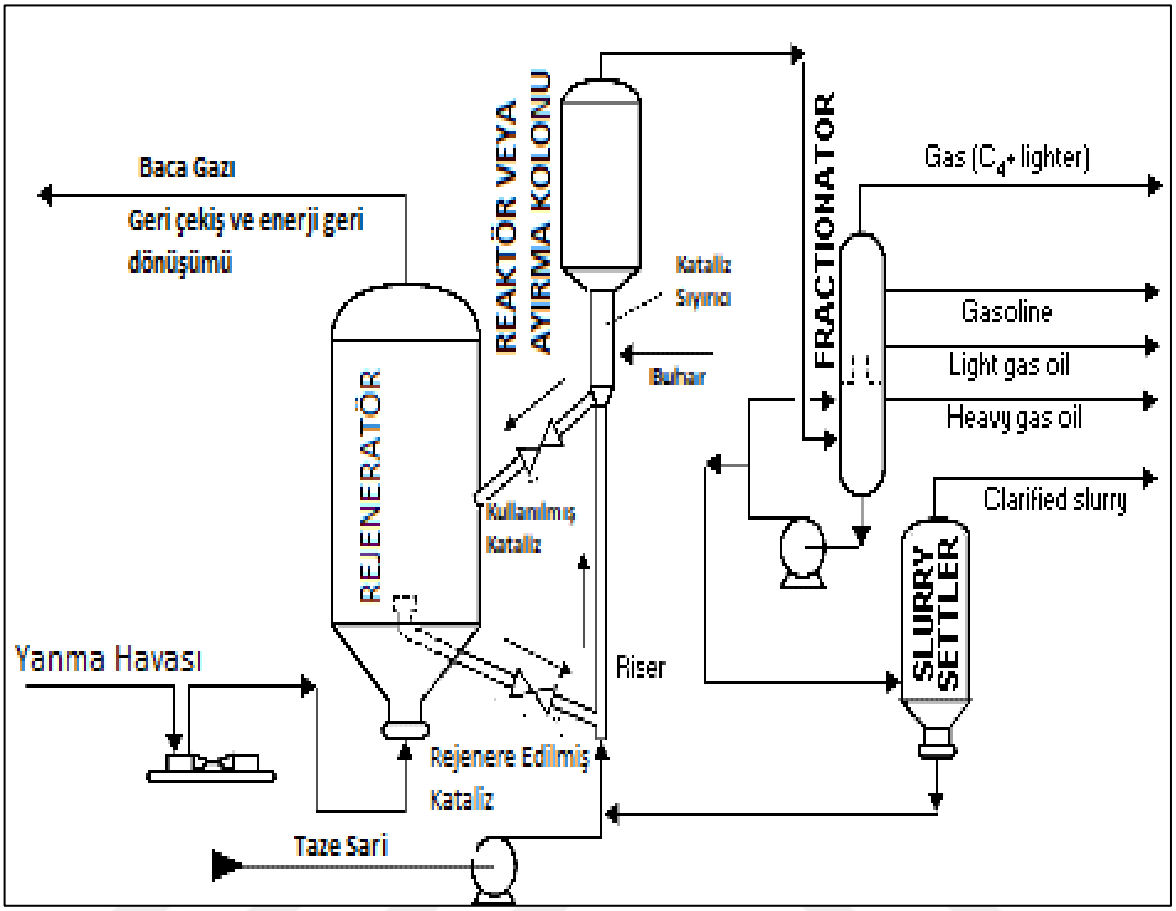
Ancak etanolün izobütene göre aşırı beslendiği durumda, yan reaksiyon ihmal edilir. Aksi takdirde reaksiyon kinetiği kolay bir şekilde elde edilememektedir [47-56].

3.3. PROSES SİMÜLASYONU

Rafinerilerdeki dönüşüm üniteleri düşünüldüğünde Şekil 3.1 ve Şekil 3.2' de gösterilen geciktirilmiş koklaştırıcı (Delayed Coker) ve FCC ünitelerinden elde edilen LPG-izobütilen karışımının reaktif destilasyon sisteminde metanol, etanol, gliserol ile reaksiyonu sonucu elde edilecek ürünlerin yüksek saflıkta ayrılması yine reaktif destilasyon sisteminde gerçekleştirilecek ve de çok daha az birim kullanılarak ekipman ve enerji maliyeti düşürülmüş olacaktır.



Şekil 3.1: Geciktirilmiş koklaştırıcı ünitesi (Delayed Coker Ünitesi).



Şekil 3.2: Akışkanlaştırılmış Katalitik Kraking (Fluid Catalytic Cracking, FCC) Ünitesi.

Geleneksel yöntemlerle üretilen ETBE için;

- ✓ Gerek yatırım maliyetini düşürecek,
- ✓ Gerek prosesin daha iyi kontrolünü sağlayacak,
- ✓ Gerekse de ürün saflığını arttıracak,

tasarım çalışmasının reaktif destilasyon (RD) Kolonları kullanılarak gerçekleştirilecektir [47].

3.3.1. Model Parametrelerinin Seçimi

Simülasyon programı kullanılarak yapılan modelleme çalışmalarında, hesaplamaların yapılabilmesi için aşağıda belirtilen parametrelerin bilinmesi gerekmektedir:

- ➢ Besleme koşulları (Sıcaklık, basınç, akış hızı, kompozisyon)
- ➢ Kolon koşulları (Tepsi sayısı, rektifikasyon/sıyırma/reaktif kademe sayıları, kondenser basıncı, reboiler basıncı, çözüm metodu)

- Reaktör koşulları (Bileşenler, stokiyometrik katsayılar, reaksiyon fazı, baz alınan bileşen, reaksiyon kinetik bilgileri)
- Kolon ve ürün spesifikasyonları (Reflüks oranı, dip üründeki ETBE fraksiyonu, tepe akış hızı, dip ürün akış hızı vb.)

Kinetik model aktiviteler cinsinden konsantrasyon terimini içermektedir. Reaksiyon hızı basit üstten bir fonksiyon değil; şeklindeki adsorpsiyon terimiyle ifade ediliyor [45].

Spesifik reaksiyon hızı ($mol.s^{-1}.kg^{-1}$):

$$k = 2{,}0606 * 10^{12} * \exp\left(\frac{-60{,}4 * 10^3}{R * T}\right) \quad (3.8)$$

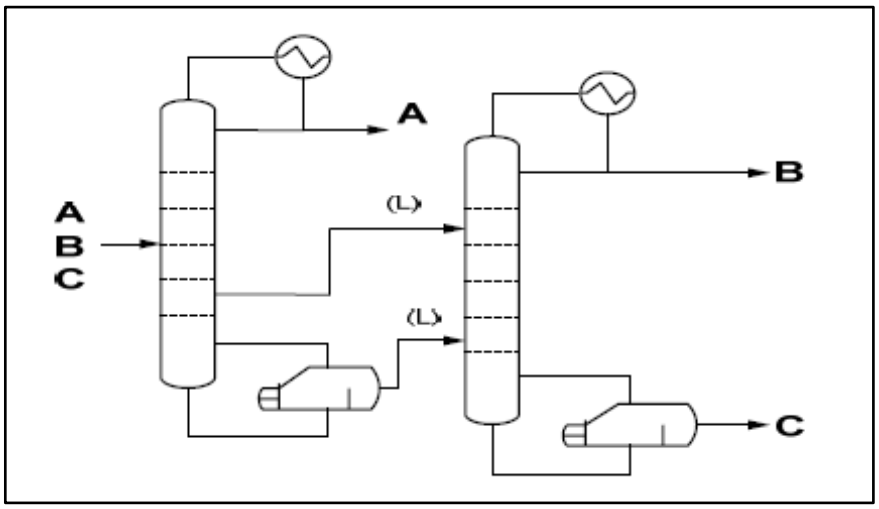
Reaksiyon denge sabiti:

$$In\, K_{EQ} = 10{,}39 + \frac{4060{,}59}{T} - 2{,}89 * In\, T - 0{,}019 * T + 5{,}29 * 10^{-5} * T^2 - 5{,}3 * 10^{-8} * T^3 \quad (3.9)$$

3.5. TERMAL OLARAK BAĞLANMIŞ DWC SİSTEMLERİ

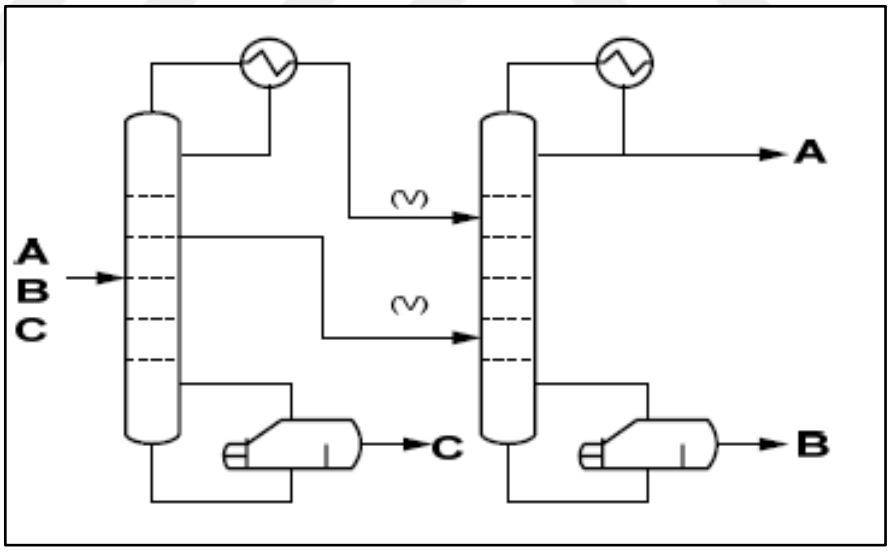
3.5.1. Yeniden Karıştırma (Remixing) Etkisi

Yeniden karıştırma etkisinden dolayı konvansiyonel destilasyon sistemlerinde yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin Şekil 3.3' teki gibi gösterilen konvansiyonel direk sıralamalı dizide, birinci kolondaki ara bileşenin konsantrasyonu, besleme kademesinin altında maksimuma ulaşır ve daha sonra yeniden karıştırma olarak bilinen etkiyle birlikte kolonun altındaki kademelere doğru düşmeye başlar. İkinci kolondaki B ve C ikili karışımını ayırmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulacaktır. Benzer bir durum, Şekil 3.4' de gösterilen dolaylı sıralı dizilimde de ortaya çıkmaktadır. Doğrudan sıralı dizilimde Yeniden karıştırma etkisini azaltmak veya ortadan kaldırmak için, Şekil 3.5' deki gibi gösterilen merkezi bileşen konsantrasyonun en yüksek olduğu noktada besleme kademesinin altına bir sıvı yan akım bağlanır ve sıvı besleme akımının üzerinde ikinci kolona transfer edilir [57-58].



Şekil 3.3: Yan çekiş akımıyla doğrudan sıralı dizilim [57, 58].

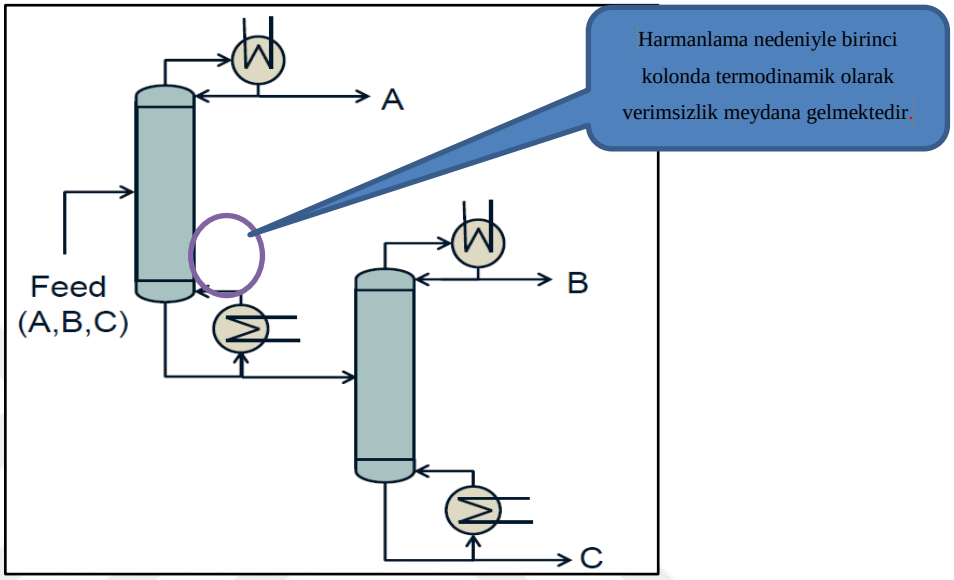
Dolaylı sıralı dizilimde Şekil 3.3' de gösterildiği gibi buhar akışı, orta bileşenin altındaki ikinci kolona aktarılan maksimum akım konsantrasyonundaki besleme akımına ve buhar besleme akışına bağlanır [57].



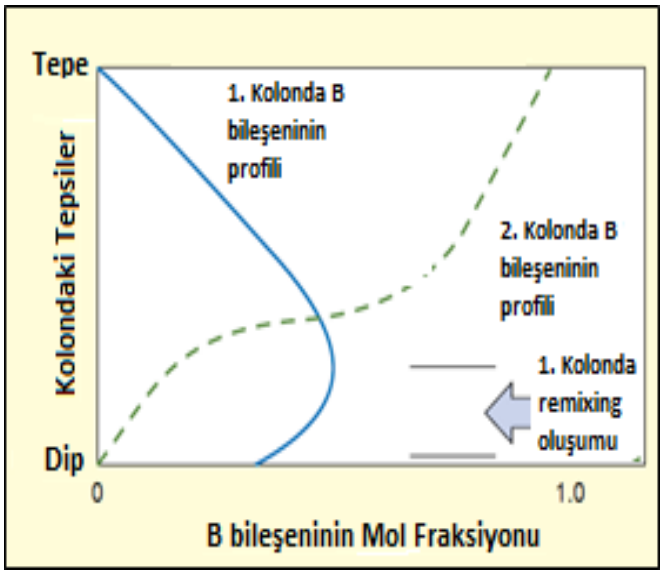
Şekil 3.4: Yan çekiş akımıyla dolaylı sıralı dizilim [57, 58].

Klasik destilasyonu düşündüğümüzde 2' den fazla bileşenli sistemler için termodinamik olarak verimsiz olduğunu görürüz. Örneğin *A,B,C* bileşenlerinden oluşan 3' lü bir sistemi düşünelim (Şekil 3.4), *A* en uçucu, *C* en ağır bileşen olsun. Şekil 3.5' a bakacak olursak, birinci kolondaki B' nin konsantrasyonunun en yüksek olduğu tepsinin dip seviyeye yakın yerlerde olduğu

söylenebilir. Bu noktanın aşağısındaki tepsilerde, en ağır bileşen *C'* nin miktarı artmaya devam ederken, *B'* nin miktarı aşağı doğru giden her tepside azalır. *B*' yi maksimum saflıkta ayırabilmek için enerji kullanılır ancak bu noktada *B* çekilemediği için, sürekli Yeniden karıştırmaya (remixing) uğrar ve dipte çekildiğindeki konsantrasyonuna seyreltilir. Bu Yeniden karıştırma etkisi ise termal olarak verimsizliğe neden olur [28-30].



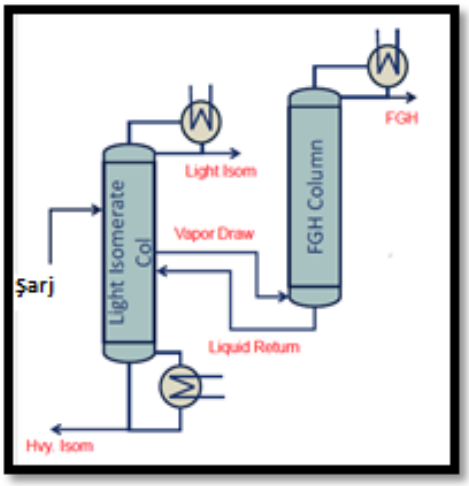
Şekil 3.5: 3-bileşenli klasik destilasyon sistemi [28-30].



Şekil 3.6: Klasik iki kolonlu bir sistemde *B*' nin Yeniden karıştırma etkisi [28-30].

3.6. KISMİ TERMAL OLARAK BAĞLANMIŞ DESTİLASYON SİSTEMLERİ (PARTİALLY THERMALLY COUPLED DİSTİLLATİON SYSTEM – PTCDS)

Termal olarak bağlanmış sistemlerde termodinamik verimliliğin artması, karışımın yapısına bağlıdır; fakat genel olarak, termal bağlı sistemler geleneksel damıtma dizilerinden daha yüksek termodinamik verime sahiptir. Termal bağlantı, yeniden karıştırmayı (remixing) önlemek için yeni kolon konfigürasyonlarının kullanılmasını gerektirir [59]. Ön Fraksiyonlama (Pre-fractionator) uygulaması ilk kolonda beslemeyi iki akıma ayırıyor, daha sonra ana kolona besleniyor (Şekil 3.7). Bu sistem dağıtılmış sıralı sistemle benzer ancak ön fraksiyonlama ilk kolonda kısmi kondenser kullanımıyla kısmi termal bağlı olarak kullanılmaktadır. Basit sistemlere göre bir kondenser veya bir reboileri sistemden çıkarırız [29, 30].



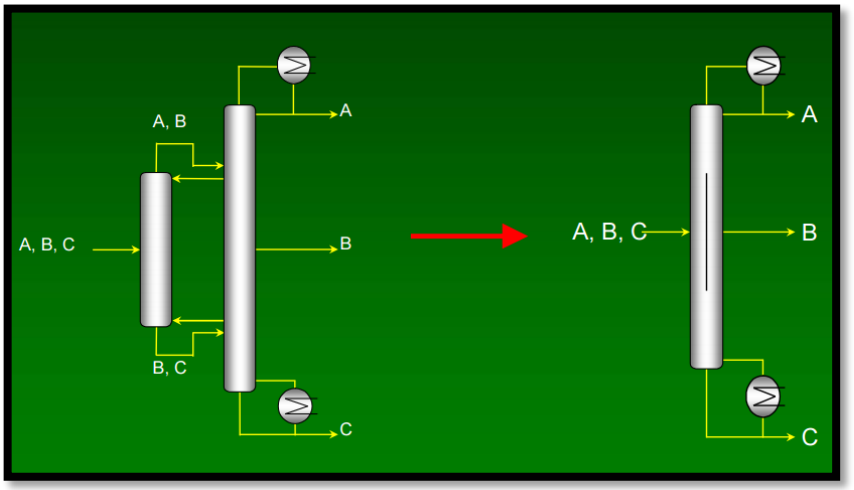
Şekil 3.7: Kısmi termal olarak bağlanmış destilasyon sistemleri(PTCDS) [29, 20].

3.7. TAM TERMAL OLARAK BAĞLANMIŞ DESTİLASYON SİSTEMLERİ (FULL THERMALLY COUPLED DİSTİLLATİON SYSTEM – FTCDS)

Üçlü karışımlar için yaygın olarak çalışılan üç tip sistem vardır: Petlyuk kolonu, tam termal olarak bağlı sistemler, termal olarak bağlanmış doğrudan sıralı ve termal olarak bağlanmış dolaylı sıralı [60]. Termal olarak bağlı sistemlerin, geleneksel sistemlere kıyasla enerji gereksinimlerini %30–50 civarında azaltabildiği ve geleneksel sistemlerden daha iyi dinamik özellikler göstermektedir. [61]. Bununla birlikte, Petlyuk sisteminin fiziksel uygulaması, istenmeyen basınç profili nedeniyle uygun değildir. Bunun yerine, pilot ve endüstriyel ölçeklerde, bölünmüş duvar kolonu (DWC) olarak bilinen termodinamik olarak eşdeğer bir

şema kullanılmıştır [62-64]. DWC, kolonu bölen ve kolonun iç akışlarını yeniden dağıtan metalik bir levhaya sahip tek bir kabuktan oluşur [59].

Tam termal olarak bağlanmış sistemler tüm buhar gereksiniminin sağlandığı tek bir reboilerdan ve tüm reflüksün gerçekleşmesini sağlayan tek bir kondenserden oluşmaktadır. Termodinamik olarak eşdeğer konfigürasyonlar termal olarak birleştirilmiş ardışık 2 kolon arasında reflüks akış hızını veya buhar akışını sağlayan bir reboiler ve bir kondenserden oluşan tek bir kolon bölmesi olarak üretilebilir. DWC sistemi de yatırım maliyetini düşürebileceğimiz diğer konfigürasyondur [65]. Önerilen konfigürasyon, yeniden karıştırma (remixing) etkisinin ortadan kaldırıldığı tasarımlar oluşturur. Tam termal olarak birleştirilmiş dizilimlerin bize sağladığı 3 kural bulunmaktadır; İlk olarak düşünülen her iki besleme kompozisyonunu ayırmak için daima daha az enerji tüketimi gerekmektedir. İkinci olarak besleme kompozisyonundaki ara bileşenlerin düşük içeriği enerji tasarrufunu arttırmaktadır. Üçüncü olarak ise hesaplanan ikinci yasanın verimi, optimize edilmiş termal bağlantıların kullanılmasının, termodinamik verimliliği arttırdığını göstermektedir. Sonuçlar gösteriyor ki bu termal bağlantıların optimizasyonu önemli derecede enerji tasarrufu sağlıyor ve ikinci kanunun verimliliğinin değerini ifade etmektedir [66-68]. FTCDS sistemleri direk ve dolaylı basit destilasyon kolonlarına (2 kolonlu) kıyasla enerji tüketimini % 45' e kadar düşürmektedir. Ayrıca Petyluk ve DWC sistemlerinin (Şekil 3.8) termodinamik olarak aynı olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir [28-30].



Şekil 3.8: Tam Termal Olarak Bağlanmış Destilasyon Sistemleri (FTCDS). Soldaki pre-fractionaterdan oluşan Petyluk kolonu; sağdaki ise divided Wall column sistemi [28-30].

Petyluk kolonu (FTCDS), buhar ve sıvının iki kolon arasında rotasyonuyla kullanılmaktadır. İlk kolon ön fraksiyonlama benzer ancak reboiler ve kondenser olmadığından buhar ve sıvı yükleri ikinci kolonda birikmektedir. Bu nedenle Petyluk kolonu, üç ürünü ayırmak için iki kolon, bir reboiler ve bir kondenser' den oluşur. Termodinamik olarak bu sistem daha verimlidir [30].



FTCDS kapsamı, DWC dediğimiz tek bir sistemde birleştirilmektedir. Sermaye yatırımları ve enerji tüketiminin azaltılmasına neden oldu. DWC, aynı kolon içinde bir ön fraksiyonlama içine dikey bir kısım (duvar) entegre edilerek dizayn edilmiştir.

3.7.1. FTCDS / DWC Sistemi İçin Kolon Tasarımı Temel Adımları

DWC özellikle yan çekişte yüksek saflıkta ürün isteniyorsa büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca 3' lü karışımı (*A, B, C*) örnek verirsek; besleme fraksiyonundaki *B*' nin ~70% civarı kalanın ise *A* ve *C*' den oluşması DWC' yi daha avantajlı hale getirmektedir (Şekil 3.8). Buna karşılık klasik destilasyon sisteminde kullanılan iki kolon arasında çok fazla basınç farkı varsa genellikle tavsiye edilmez. Ayrıca klasik sistemlerde her kolon için farklı sıcaklıkta kullanımları istenebilir (soğutma, soğutma suyu vb.); bu da DWC sistemleri için tavsiye edilmez [29,31].

3' lü karışımları ayırmak için kullanılacak DWC sistemleri için önemli parametreler şunlardır [69];

- Kolon basıncı,
- İzole duvarın her iki tarafındaki kısımlara sıvı dağılımı (vana veya zaman bazlı kontrolör),
- İzole duvarın her iki tarafındaki buhar dağılımı (Kesit alanı ve iç parçalar - eşit basınç düşüşü için akış dağılımı),

- Her ürün başına reboiler yükü, reflüks oranı ve yan çekiş miktarı

Literatürde her bir kolon bölümündeki istenen tepsi sayısının ve daha detaylı tasarım metotları (model tabanlı ve ilaveten optimizasyon dahil) yaklaşımı için farklı stratejiler bulunabilir. Bu stratejilerden birinde iki kolonlu klasik bir sistemle başlanarak genel tasarım değerleri oluşturulabilir. Buna dayanarak, DWC için toplam kademe sayısı belirlenen değerlere kabaca %80 oranında uymalıdır. Kolonun ortasına konacak bir duvarın iyi bir tahminle kolonun toplam yüksekliğinin %33-66 arasında olması beklenmektedir. Reboiler ve kondenser yüklerinin başlangıçtaki iki kolonlu klasik sistemin yüklerinin %70' i civarına denk geldiğini varsayılabilir. İçteki duvar bölmeleri için ilk buhar ve sıvı oranı %50 civarına kurulmalıdır. Bu ilk kabullerden sonra detaylı (rigorous) simülasyon hala gereklidir ve buhar ve sıvı miktarlarının ve duvarın her iki tarafındaki basınç düşüşünün de dikkatli bir şekilde analiz edilmesi gerekmektedir [70].

FTCDS / DWC sisteminin modelini oluştururken çeşitli adımlar kullanılmaktadır, bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz [29];

- Detaylı simülasyonda gerekli değişkenlerin ilk tahmin değerleri için kısa yol (short-cut) destilasyonu yapılması
- FTCDS' nin detaylı simülasyonu
- Sistemin optimizasyonu
- DWC' nin dizaynı ve boyutlandırılması

Bir DWC kolonu duvarın iki tarafından herhangi bir ısı transferi olmadan modellenmiştir. Kolona beslenen akım doymuş buhar ve sıvı karışımı olarak biriktirilir. Bağlantı noktalarındaki bileşenlerin kompozisyonları bulmak için Fenske eşitliği ve Gilliland korelasyonu kullanılabilir, diğer taraftan Underwood eşitliğiyle beraber kısa bir yol izlenmiştir [71,78].

Temel bir tasarımda ilk önce entegre olmamış bölümler için kısa yol (short-cut) metodu uygulanarak veriler elde edilir (ön fraksiyonlama içeren iki kolonlu bir sistem). Daha sonra ısıl olarak bağlanmış kararlı hal detaylı simülasyonda istenen ürün verimlerini elde etmek için kısa yoldaki (short-cut) parametreler kullanılır. Minimum enerji tüketimini sağlamak için iki tane serbestlik derecesi elde edilir [24, 72-78].

3.7.2. Fenske – Underwood – Gilliland (FUG) Eşitlikleri Kısa yol (Short-Cut) Metodu

Detaylı bilgisayar metotları, çok bileşenli ayırma problemlerini çözmek için bir metot olmasına rağmen, optimum ayırma sırasına karar verebilmek ve ön tasarım, parametrik çalışmalar, optimum tasarım koşullarını tahmin etmek için çeşitli yaklaşım metotları kullanılmalıdır. FUG metodu, bu metotlar içinde en bilinen yöntemlerden biridir. Bu yöntemler eğer fiziksel özellikler kompozisyondan bağımsız ise manuel hesaplamalarla uygulanabilmesine rağmen bilgisayar hesaplamaları tercih edilmelidir. Çoğu bilgisayar destekli tasarım programında FUG metodu kullanılır [79,82-84].

Kısa-yol tasarım yöntemi bir ayırma operasyonunda toplam ve minimum reflükse göre kolonun gerçek performansını Fenske' nin eşitliği, Underwood' un eşitliği ve Gilliland' ın korelasyonuyla ilişkilendirir. Bir kolondaki minimum kademe (N_{min}) sayısı Fenske' nin eşitliği ile, minimum reflüks oranı (R_{min}) Underwood' un eşitliğindeki gerçek kademe sayısı herhangi bir reflüks oranı (R) Gilliland' ın eşitliği ile bulunur [28, 30, 79].

FUG eşitlikleri sabit uçuculuklar ve sabit molar akış varsayımında bulunur. Gerçek sistemlerde bu varsayımlar tek bir ayırma durumunda veya farklı ayırma sistemlerinde geçerli olmayabilir. Hataların birikmesi yanlış sonuçlar doğurabilir. İyi bir rigorous simülasyon modeli her zaman modeli iyi bir şekilde analiz eder ve eğer gerekirse her iki model arasında iyi bir uyum sağlamak için her bir ayırma operasyonunda relatif uçuculukları değiştirebilir [79-84].

FUG metodu, reflüksün minimum reflükse oranı, distilat ve bottom saflığı parametreleriyle ağır ve hafif anahtar bileşenlere göre yeni bir kolon dizaynı yapılırken kullanılır.

Fenske eşitliği total reflüks şartlarında, minimum tepsi sayısını, N_{min}, verir. Underwood eşitliği minimum reflüks oranını, R_{min}, verir. Gilliland korelasyonu ise verilmiş reflüks oranıyla, R_{min}, istenen teorik tepsi sayısını bulmamızı sağlar.

Bu eşitlikleri çözerken iki varsayım yapılır [28,30,79];

- Herhangi iki komponent arasındaki relatif uçuculuk sabit,
- Sıvı / buhar molar akış hızı bütün kademelerde ve tek bir beslemede sabit (reflüks ve kaynama akımı hariç)

Ön dizayn parametreleri aşağıdaki shortcut eşitliğiyle bulunur;

$$\frac{N - N_m}{N + 1} = 0{,}75[1 - \left(\frac{R - R_m}{R + 1}\right)^{0{,}5688} \tag{3.10}$$

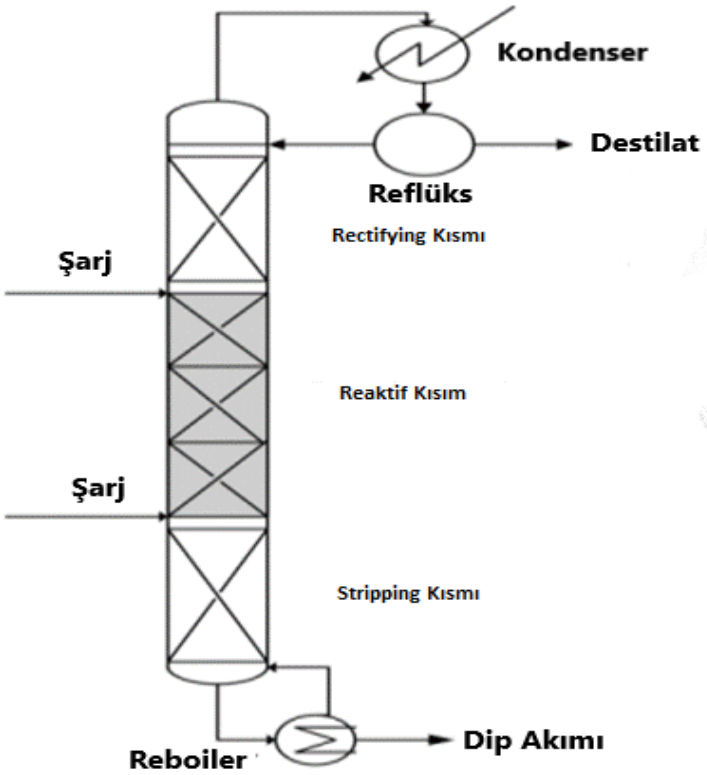
$$N_F = \frac{N_{F,m}}{N_m} \tag{3.11}$$

$$N_{F,m} = \frac{In\left[\left(\frac{x_{D,LK}}{x_{D,HK}}\right) \Big/ \left(\frac{x_{F,LK}}{x_{F,HK}}\right)\right]}{In\alpha_{LK-HK}} \tag{3.12}$$

4. BULGULAR

4.1. REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMİ AKIŞ DİYAGRAMLARI OLUŞTURMA

Destilasyon kolonu tasarımı için bilgisayar paket programı olarak ASPEN HYSYS V10 kullanılmıştır. Akış diyagramları oluşturulurken ilk olarak temel tasarım üzerinden çalışılacaktır. Hem ayırma hem de reaksiyonlar aynı kolonda meydana geleceği için ASPEN HYSYS' deki akış diyagramımız Şekil 4.1' deki gibi olacaktır.



Şekil 4.1: Reaktif destilasyon (RD) çalışması temel tasarım.

4.1.1. Model Çalışmaları

4.1.1.1. FCC Debütenizer Tepeden Çıkan LPG' nin ETBE' ye Dönüşümü

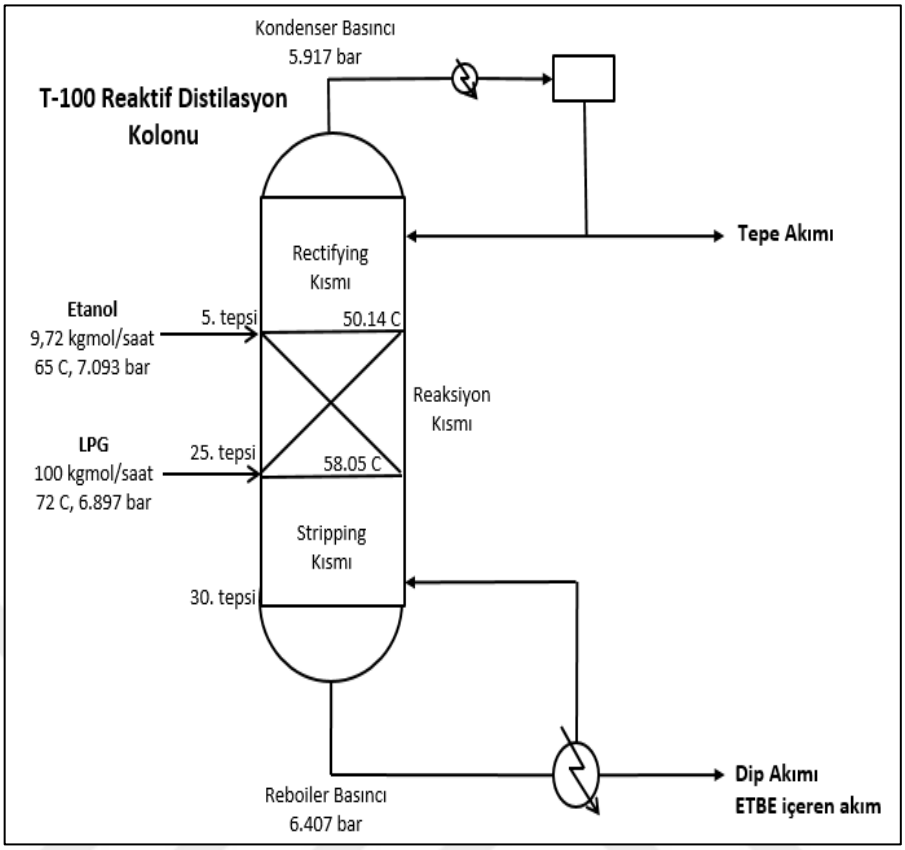
Model çalışmaları kapsamında, kolona beslenecek şarj olarak etanol ve LPG kullanılmıştır. LPG içeriği FCC Debütanizer tepeden alınan 1 nolu akımın kompozisyonu olarak Tablo 4.1' deki gibi alınmıştır.

Tablo 4.1: FCC Debütanizer tepeden alınan destilat gaz kompozisyonları.

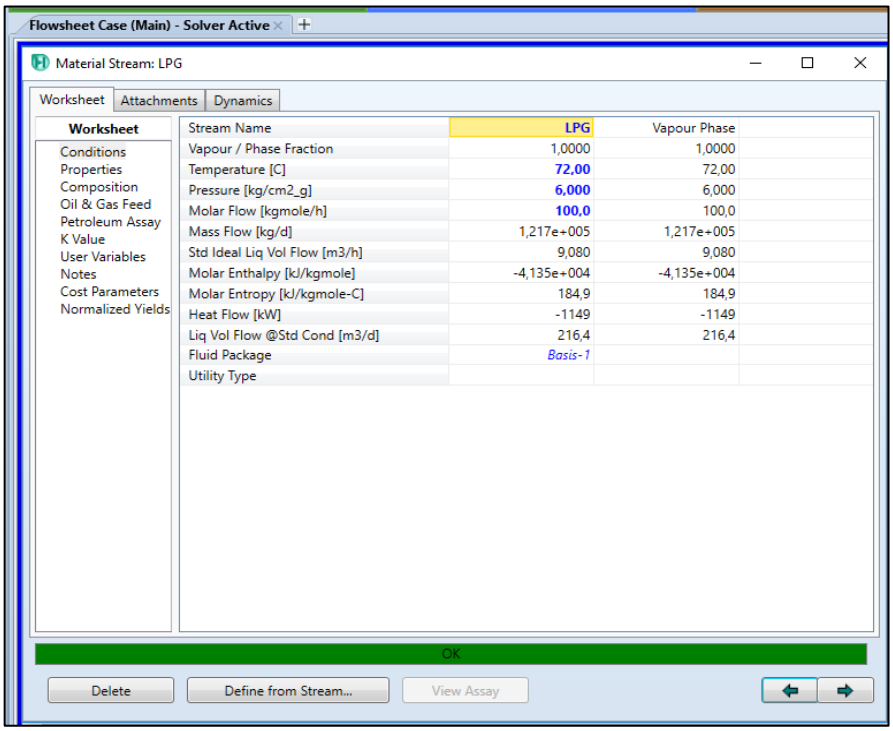
LPG ANALİZLERİ											
Akım No	**13-Bütadien**	**1-Büten**	**C2büten***	**i-bütan***	**i-büten***	**N_2**	**n-Bütan**	**O_2**	**Propan**	**Propen**	**T_2büten***
1	0,28	7,24	4,29	20,60	9,72	0,53	7,60	0,12	11,63	31,33	6,70
2	0,28	7,24	4,29	20,60	9,72	0,53	7,60	0,12	11,63	31,33	6,70
3	0,28	7,24	4,29	20,60	9,72	0,53	7,60	0,12	11,63	31,33	6,70
4	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
5	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
6	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
7	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
8	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
9	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
10	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
11	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
12	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
13	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
14	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
15	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
16	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
17	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
18	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48
19	0,25	6,75	5,04	19,15	8,73	0,00	11,09	0,08	12,12	29,33	7,48

* C2büten: Cis-2-büten i-bütan: İzobütan
T2büten: Trans-2-büten i-büten: İzobüten

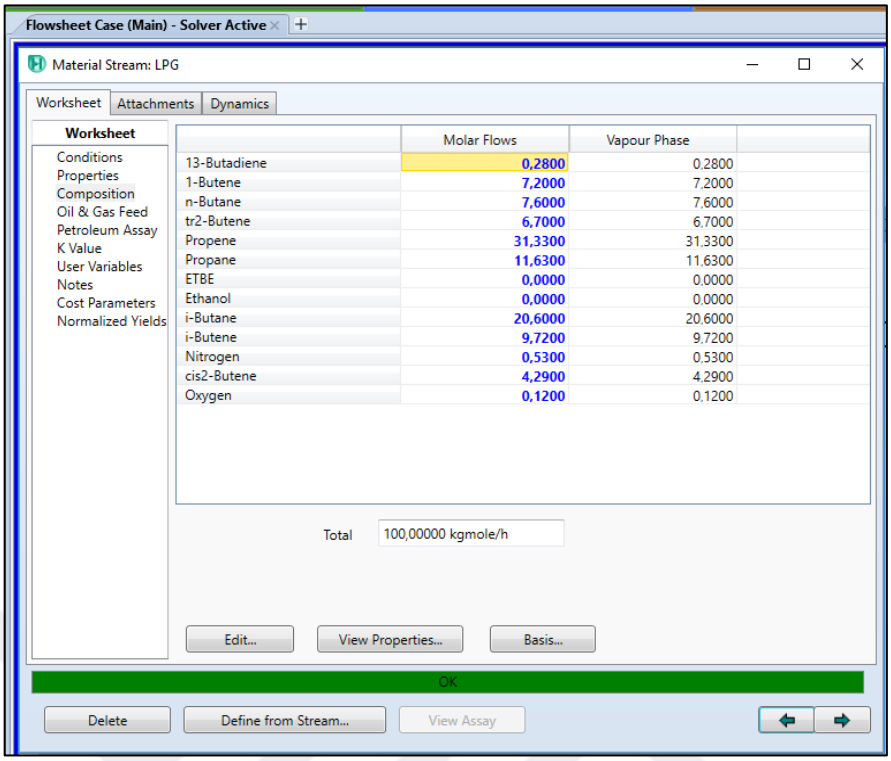
LPG şarjı RD kolonunun 25. tepsisine 100 kg.mol/saat olarak girmektedir. Ayrıca etanol şarjı reaksiyon sitokiyometrisine uygun olarak 5. Tepsiden 9,72 kgmol/saat olarak girmektedir (Şekil 4.2). Kavramsal bir çalışma olduğu için şarj akış hızları, basınç, sıcaklık gibi değerler reaksiyonların ve ayırmanın iyi bir şekilde yapılacağı şartlara yakın seçildi [45, 85-87]. Bu veriler, simülasyon programına Şekil 4.3-4.7' daki gibi girilmiştir. Reaktif destilasyon kolonunun simülasyon programındaki gösterimi Şekil 4.8' te verilmiştir.



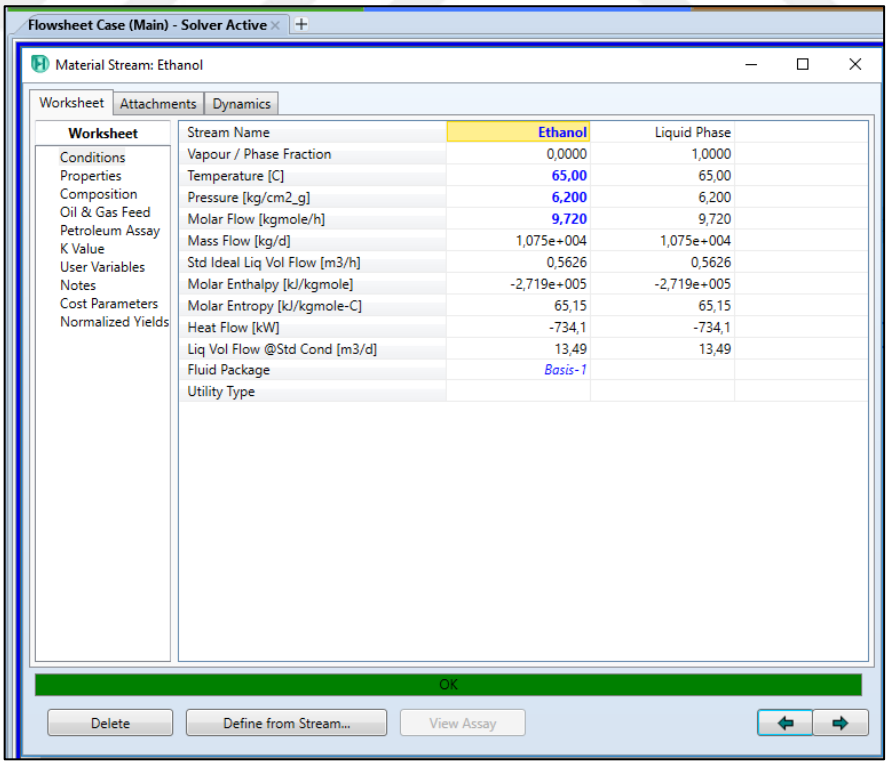
Şekil 4.2: Reaktif destilasyon (RD) modeli oluşturulurken kullanılan parametre değerleri.



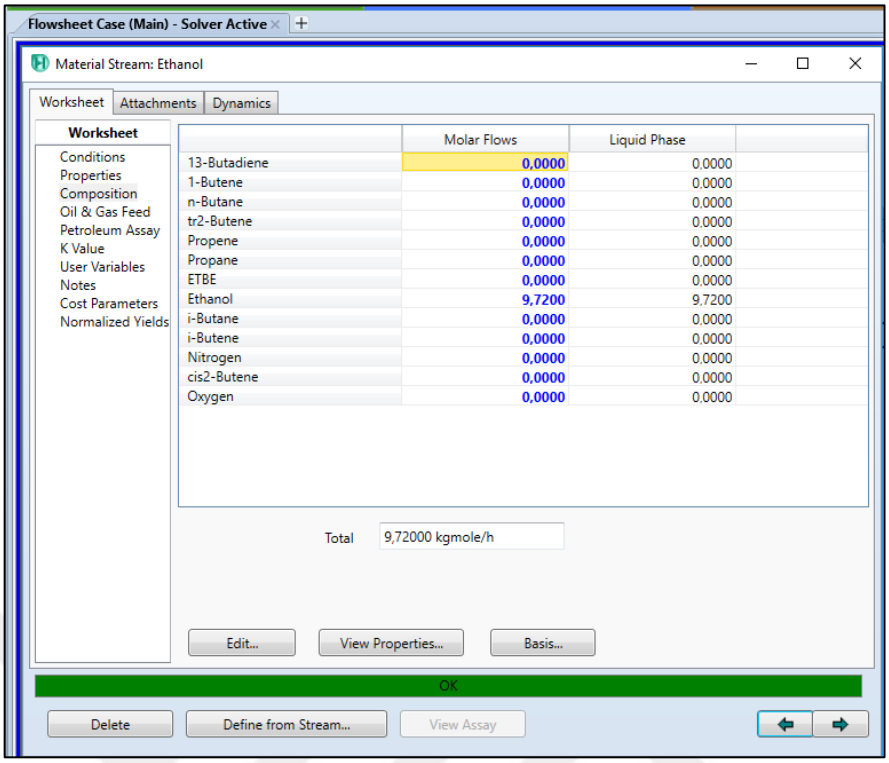
Şekil 4.3: FCC Debütanizer tepeden alınan ve reaktif destilasyon kolonuna beslenen LPG - gaz akımı özellikleri.



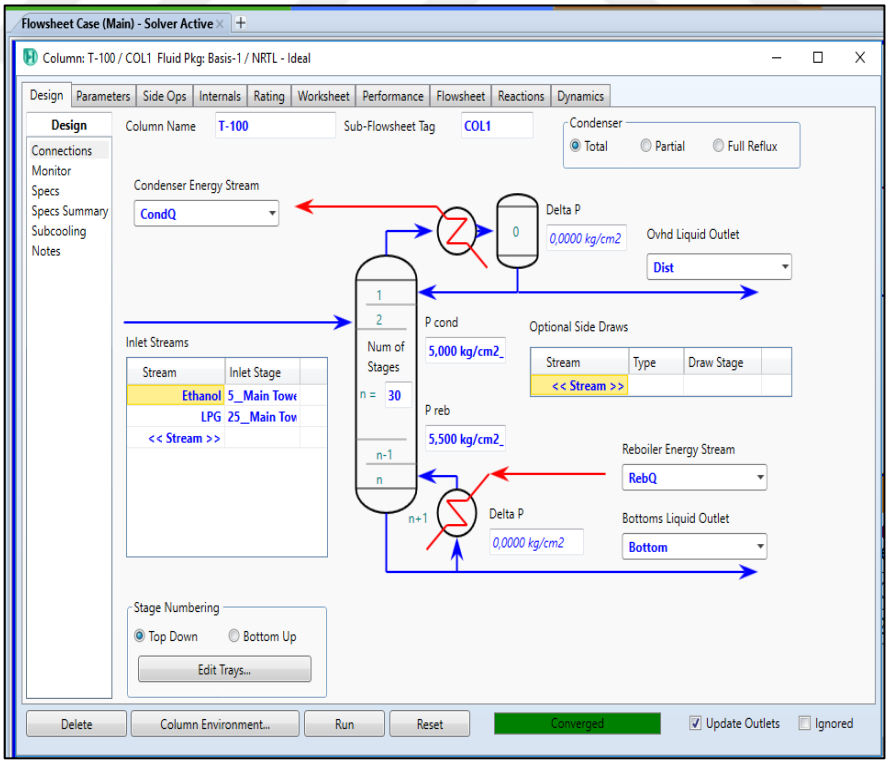
Şekil 4.4: FCC Debütanizer tepeden alınan ve reaktif destilasyon kolonuna beslenen LPG - gaz akımı kompozisyonları.



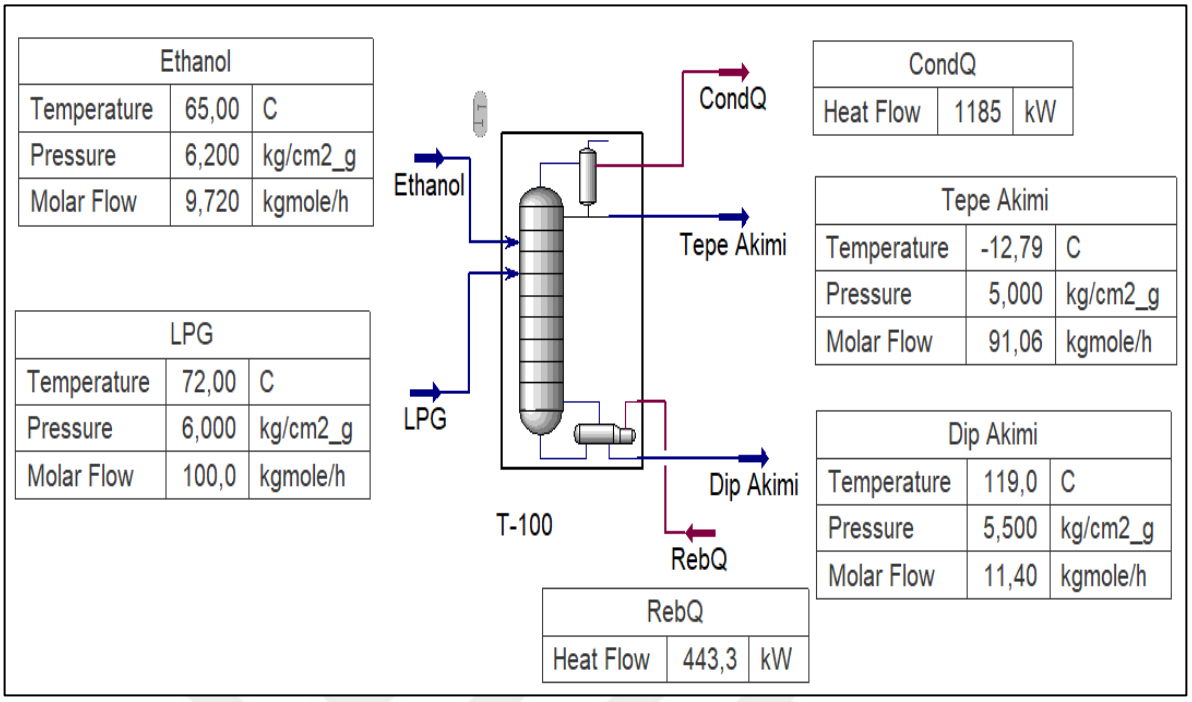
Şekil 4.5: Etanol akımının özellikleri.



Şekil 4.6: Etanol akımının kompozisyonu.

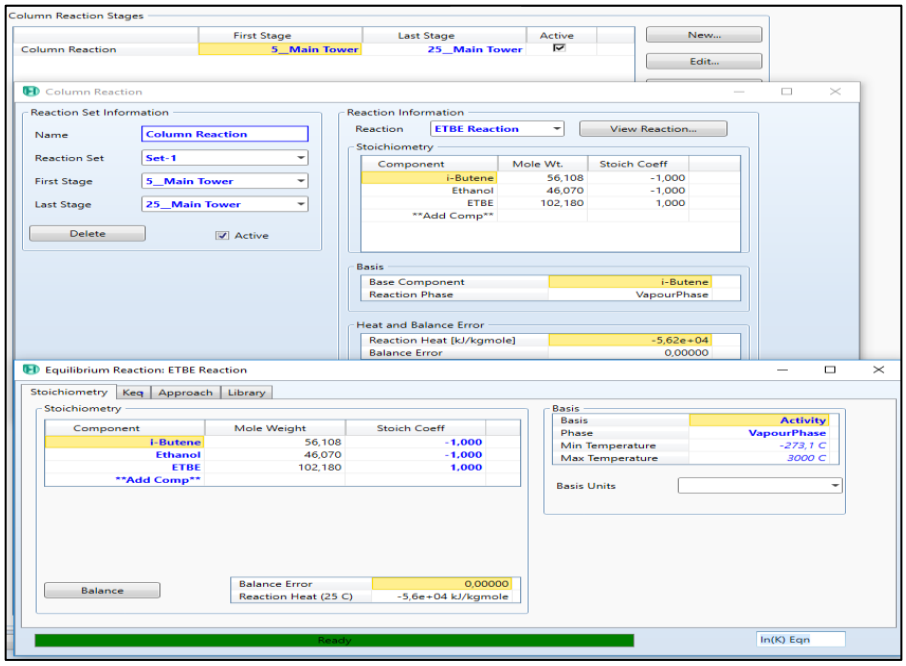


Şekil 4.7: Reaktif destilasyon kolonu simülasyon gösterimi.

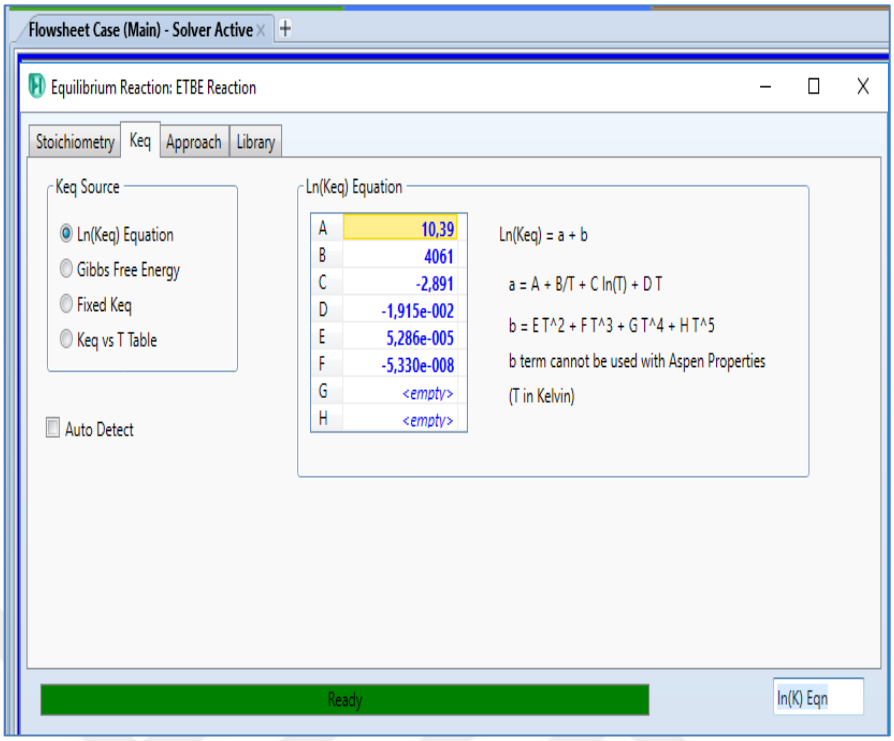


Şekil 4.8: Reaktif destilasyon (RD) modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri.

Reaktif destilasyon modeli oluşturulurken kullanılacak reaksiyon parametreleri simülasyon programındaki reaksiyon bölümüne Şekil 4.9 ve 4.10' daki gibi girilir.

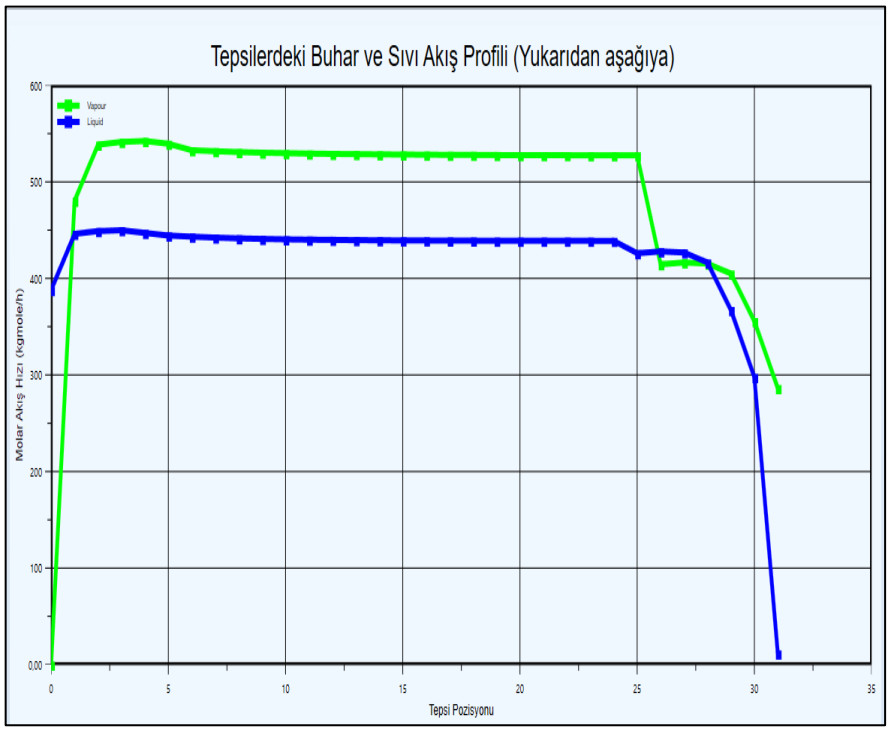


Şekil 4.9: Etanol ve izobütilenin reaksiyonu sonucu oluşan ETBE için reaksiyon parametrelerinin modele tanımlanması.

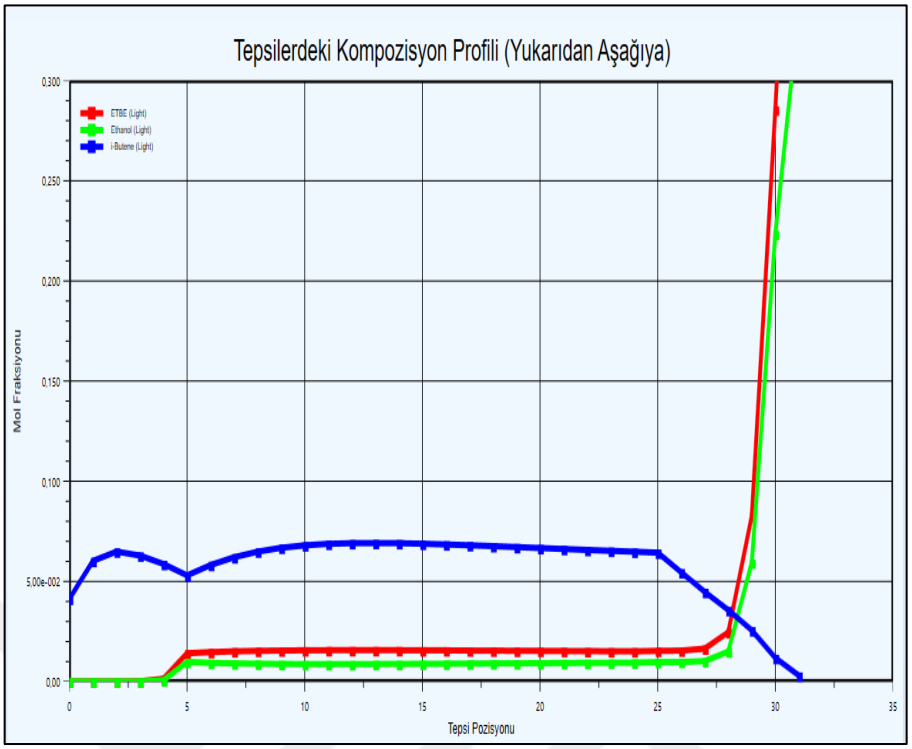


Şekil 4.10: ETBE oluşum reaksiyonu için reaksiyon denge sabitlerinin modele tanımlanması.

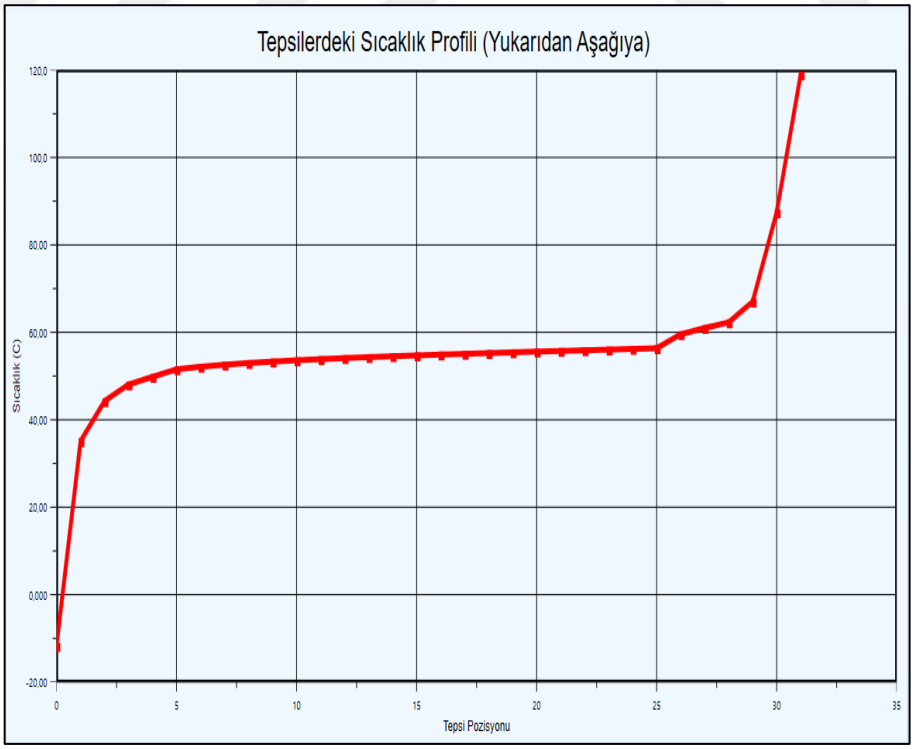
Etanol ve izobütilenin RD kolonuna beslenmesi sonucu, kolonun tepsilerinde oluşan buhar-sıvı, molar akış, sıcaklık ve basınç profilleri Şekil 4.11-4.14'de gösterilmiştir.



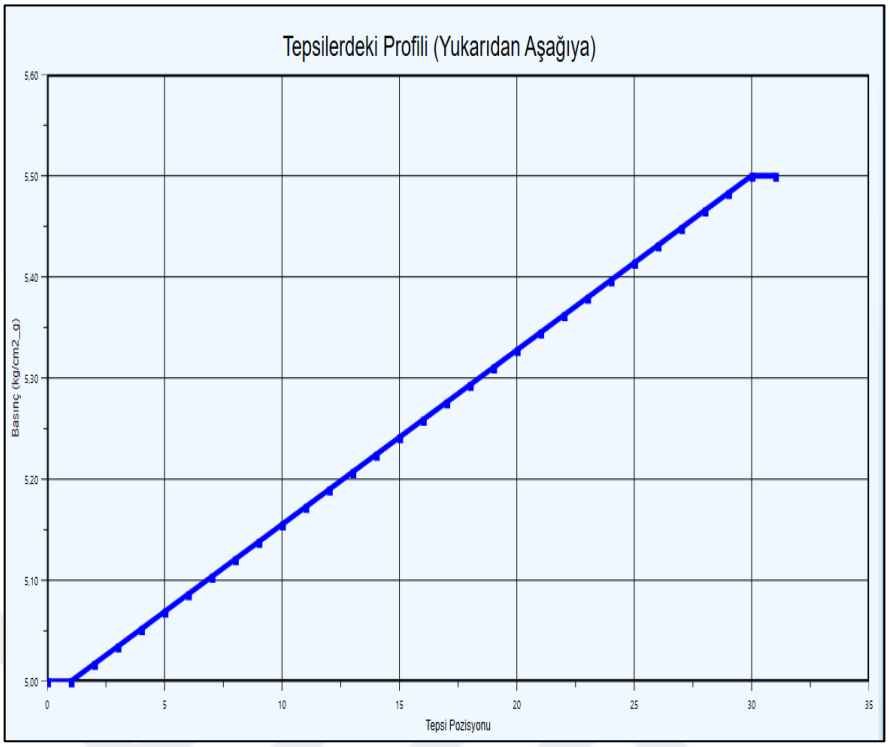
Şekil 4.11: Tepsilerdeki buhar-sıvı akış profilleri.



Şekil 4.12: Tepsilerdeki kompozisyon değişimi.



Şekil 4.13: Tepsilerdeki sıcaklık değişimi.



Şekil 4.14: Tepsilerdeki basınç değişimi.

RD modeli sonucu LPG ve etanol akımlarının kolona beslenmesi ve izobütilen/etanol reaksiyonu sonucu elde edilen model çıktıları Tablo 4.2' de gösterilmektedir.

4.1.1.2. C3/C4 Ayırıcı' dan çıkan LPG' nin ETBE' ye Dönüşümü

Rafineride özellikle 4-karbonlu ve çift bağlı bileşenlerce zengin akımları dönüştürebilme potansiyelini görebilme açısından çeşitli akımları inceleyebiliriz. Bu çalışmada C_3/C_4 Ayırıcı dipten çıkan ve seçici hidrojen ünitesi reaktörüne beslenen akımın etanolle reaksiyonu sonucu meydana gelen dönüşüm ve ayırma oranları analiz edilmiştir (Tablo 4.3).

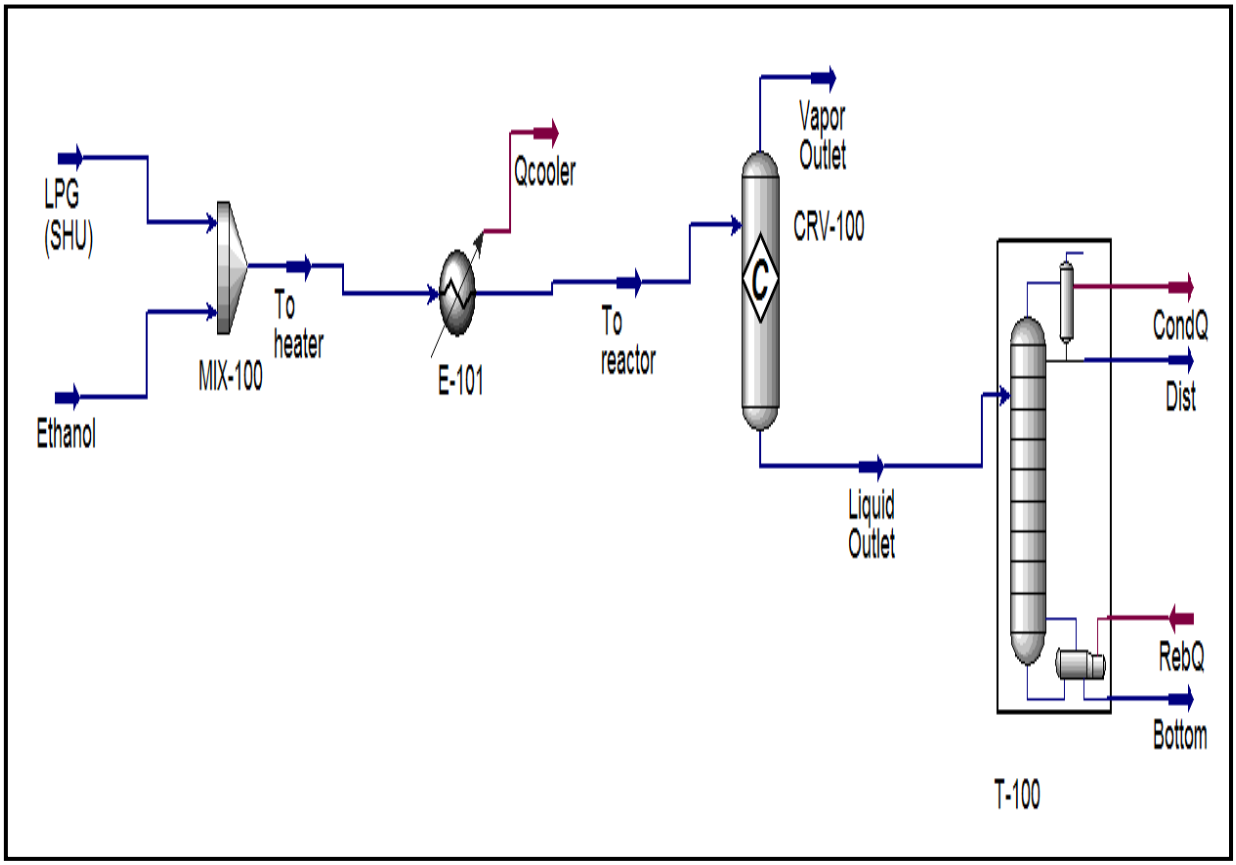
LPG şarjı RD kolonunun 25. tepsisine 100 kg.mol/saat olarak girmektedir. Ayrıca etanol şarjı reaksiyon sitokiyometrisine uygun olarak 5. Tepsiden 11,41 kg.mol/saat olarak girmektedir (Şekil 4.23). Reaktif destilasyon kolonunun simülasyon programındaki gösterimi Şekil 4.15'de verilmiştir. LPG (Seçici hidrojen ünitesi, SHU) akımı ve etanol akımının özellikleri ve kompozisyonları simülasyon programına Şekil 4.16-4.19 gibi tanımlanmıştır. Daha sonra reaksiyon ve ayırma kolonunun parametreleri Şekil 4.20' deki gibi oluşturulmuştur.

Tablo 4.2: RD modelinden elde edilen sonuçlar.

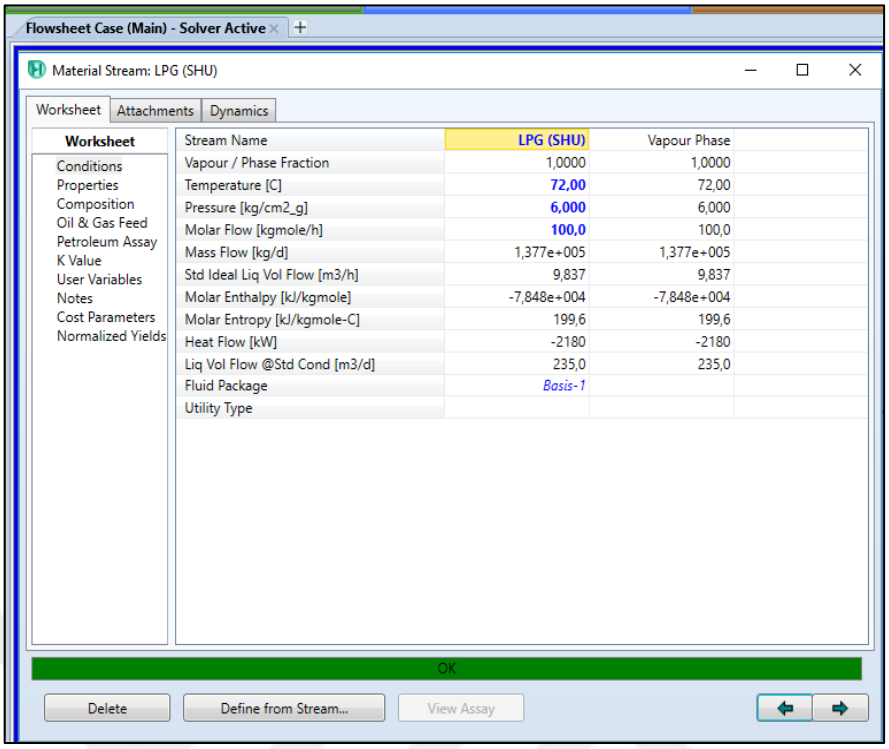
Parametreler	**Sonuçlar**
$N_{rektifiye}/N_{reaksiyon}/N_{sıyırma}$	5/20/5
İzobütilen Dönüşümü	74,6
Reflüks Oranı	1
Bileşenler	
Tepe Akımı	**Mol Fraksiyonu**
1,3-Bütadien	0,003
1-Büten	0,0779
n-Bütan	0,0788
Trans-2-büten	0,0695
Propen	0,3441
Propan	0,1277
ETBE	0,0000
Etanol	0,0000
i-Bütan	0,2249
i-Büten	0,0256
Nitrojen (N_2)	0,0058
Cis2-Büten	0,0413
Oksijen (O_2)	0,0013
Dip Akımı	**Mol Fraksiyonu**
1,3-Bütadien	0,0004
1-Büten	0,009
n-Bütan	0,0373
Trans-2-büten	0,0326
Propen	0
Propan	0
ETBE	0,6376
Etanol	0,2152
i-Bütan	0,0107
i-Büten	0,011
Nitrojen (N_2)	0
Cis2-Büten	0,0463
Oksijen (O_2)	0
Tepe Akış Hızı (kg.mol/saat)	91,06
Dip Akış Hızı (kg.mol/saat)	11,4
Reboiler Yükü (kW)	443,3
Kondenser Yükü (kW)	-1185

Tablo 4.3: C_3/C_4 ayırıcı çıkışı (seçici hidrojen ünitesi reaktör girişi) bileşen oranları.

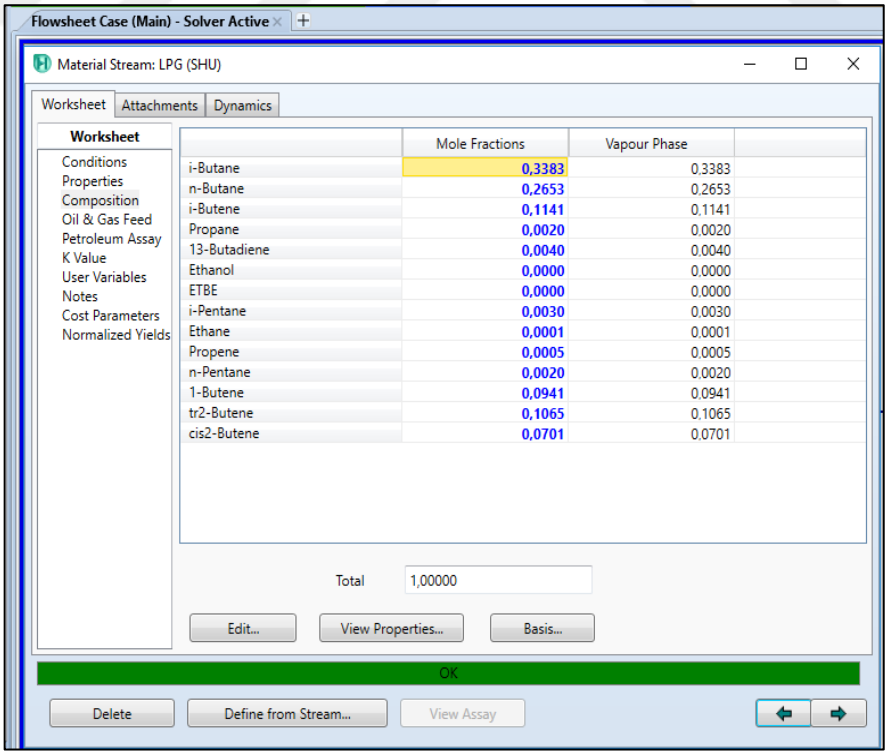
LPG ANALİZLERİ											
Etan	**Propan**	**Propen**	**i-Bütan**	**n-Butan**	**1-Büten**	**i-Büten**	**T2Büten**	**i-Pentan**	**C2Büten**	**n-Pentan**	**1,3 Bütadien**
0,0001	0,0020	0,0005	0,3383	0,2653	0,0941	0,1141	0,1065	0,0030	0,0701	0,0020	0,0040



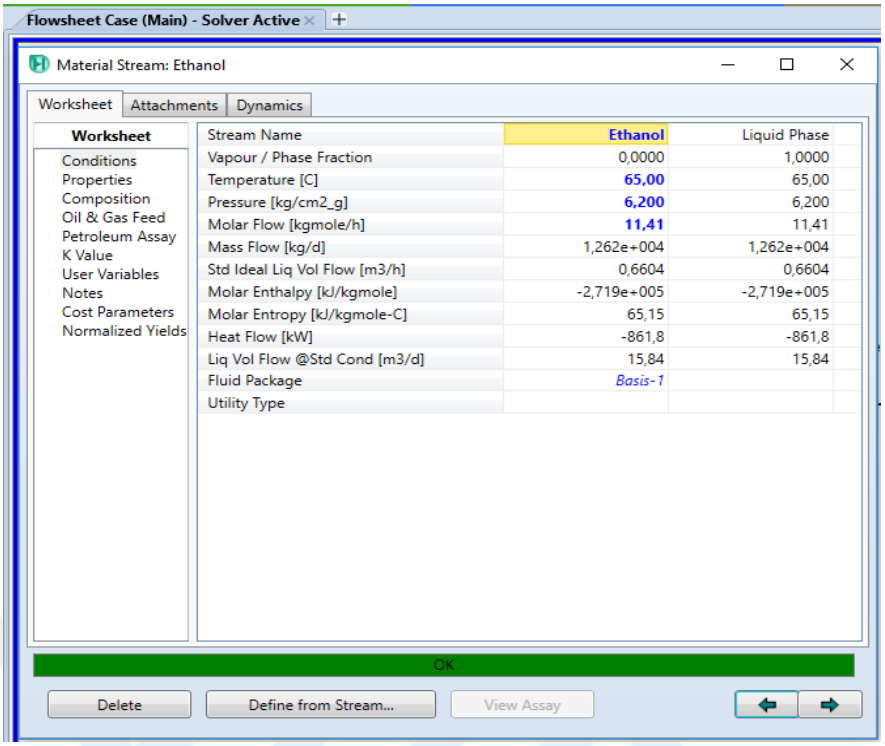
Şekil 4.15. C3/C4 Ayırıcı' dan çıkan LPG' nin klasik reaksiyon ve ayırma sisteminde ETBE' ye dönüşümü.



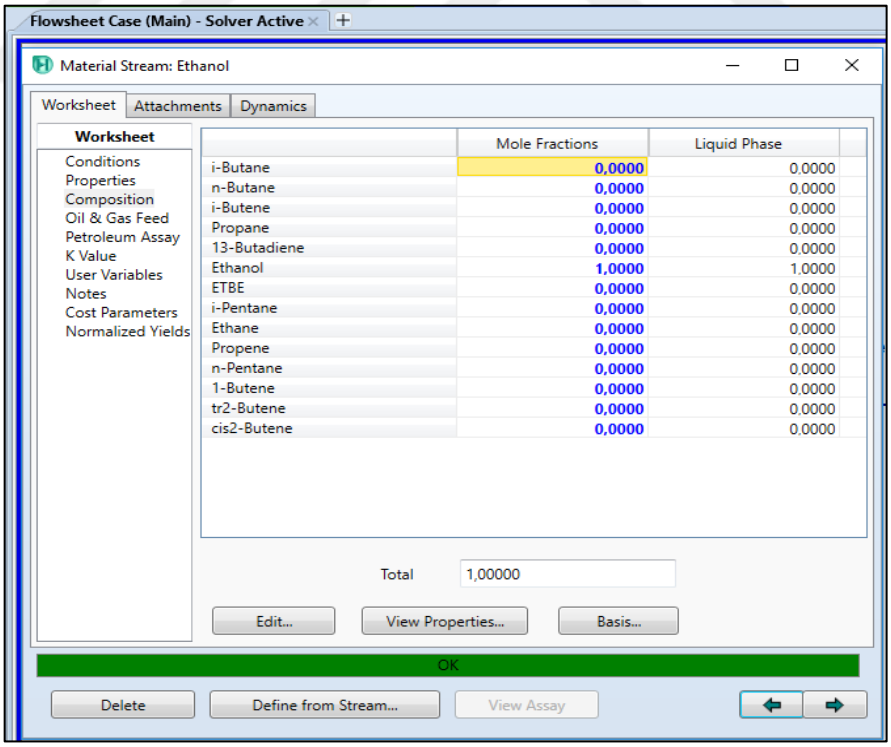
Şekil 4.16: C_3/C_4 Ayırıcı' dan çıkan LPG - gaz akımı özellikleri.



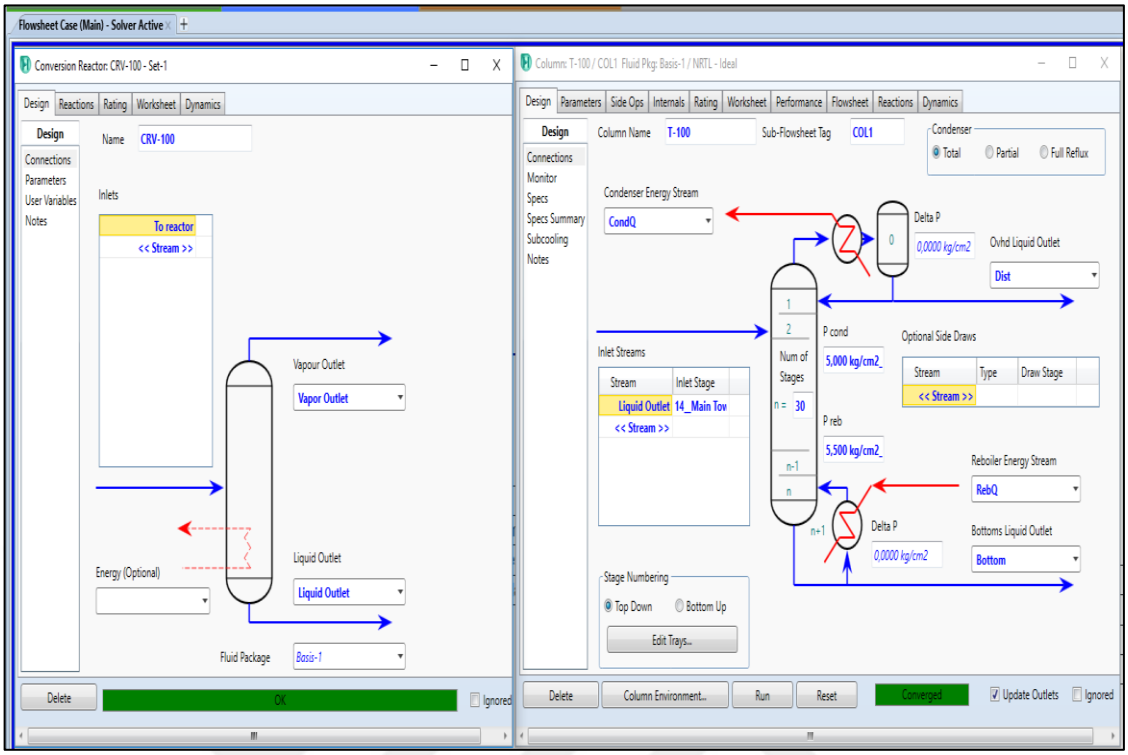
Şekil 4.17: C_3/C_4 Ayırıcı' dan çıkan ve konveksiyonel sisteme beslenen LPG - gaz akımı kompozisyonları.



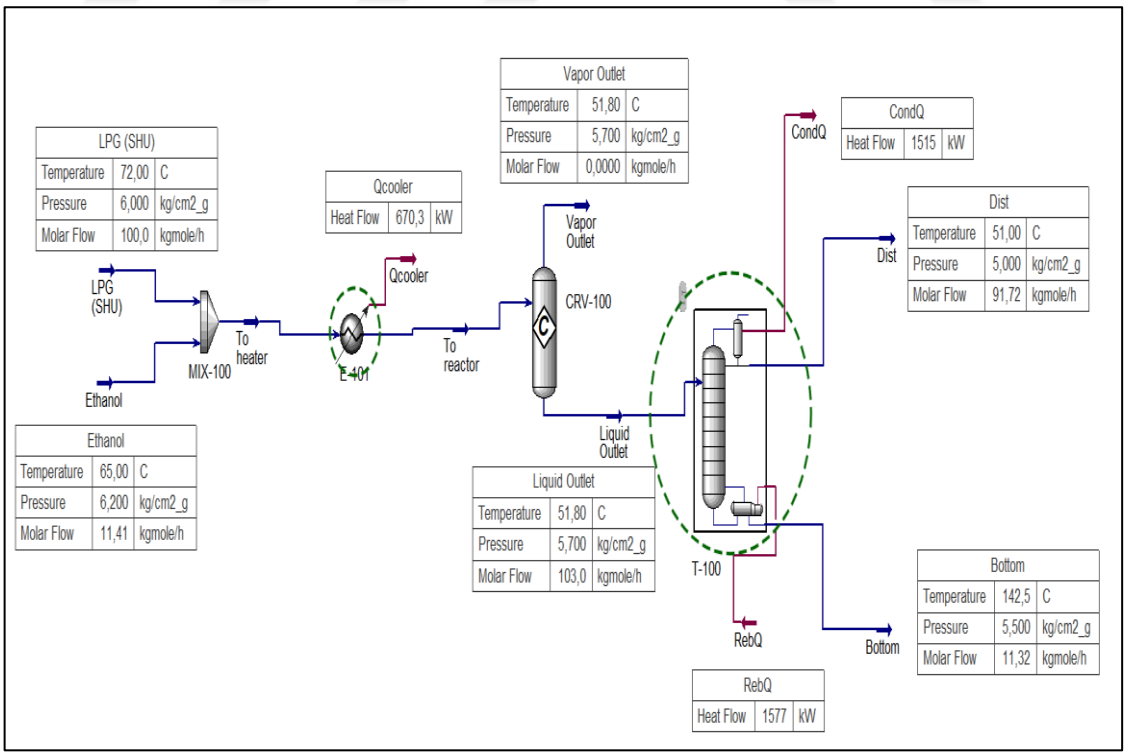
Şekil 4.18: Etanol akımının özellikleri.



Şekil 4.19: Etanol akımı kompozisyonu.

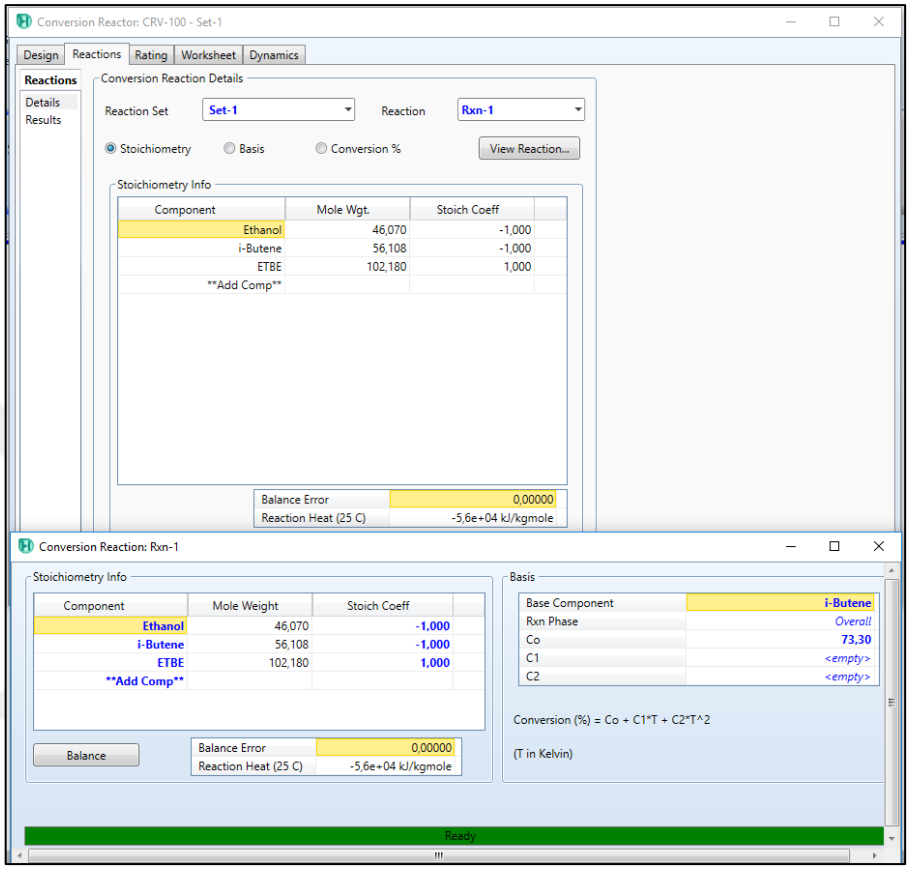


Şekil 4.20: Klasik sistemde dönüşüm reaktörü ve destilasyon kolonunun simülasyonda gösterimi.



Şekil 4.21: Klasik sistemde ETBE üretim modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri.

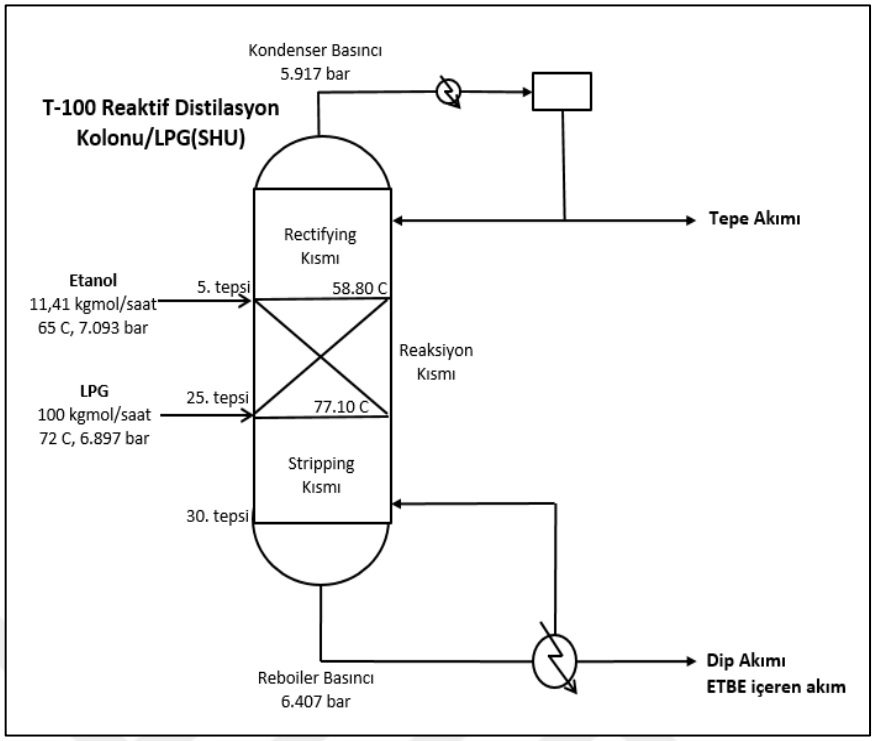
Klasik sistemde oluşturulan ETBE üretim modelinin simülasyonda gösterimi Şekil 4.21' de gösterilmekte olup; etanol ve izobütilenin reaksiyonu sonucu oluşan ETBE için reaksiyon parametrelerinin reaktör modeline tanımlanması ise Şekil 4.22' de belirtilmektedir.



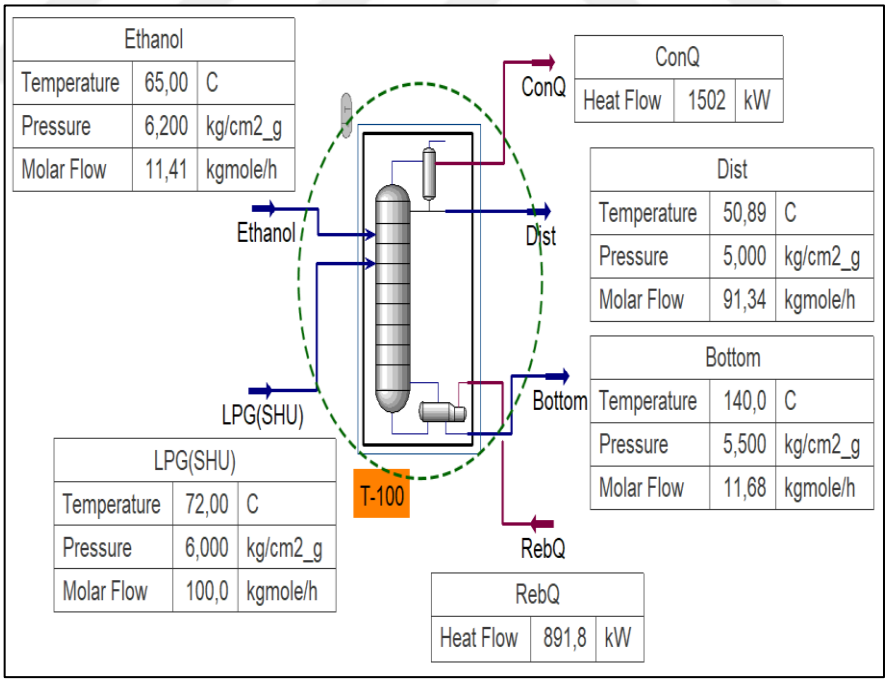
Şekil 4.22: Klasik sistemde etanol ve izobütilenin reaksiyonu sonucu oluşan ETBE için reaksiyon parametrelerinin reaktör modeline tanımlanması.

4.1.1.3. C_3/C_4 Ayırıcı dipten çıkan ve SHU reaktörüne beslenen akımın reaktif destilasyon sisteminde modellenmesi

C_3/C_4 Ayırıcı dipten çıkan ve SHU reaktörüne beslenen akımın reaktif destilasyon sisteminde modellenmesi ASPEN HYSYS simülasyon programında oluşturulan akış diyagramı Şekil 4.23' de gösterilmiştir. Reaktif destilasyon sisteminde ETBE üretim modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri ise Şekil 4.24' de gösterilmiştir.



Şekil 4.23: Reaktif destilasyon (RD) modeli oluşturulurken kullanılan parametre değerleri.



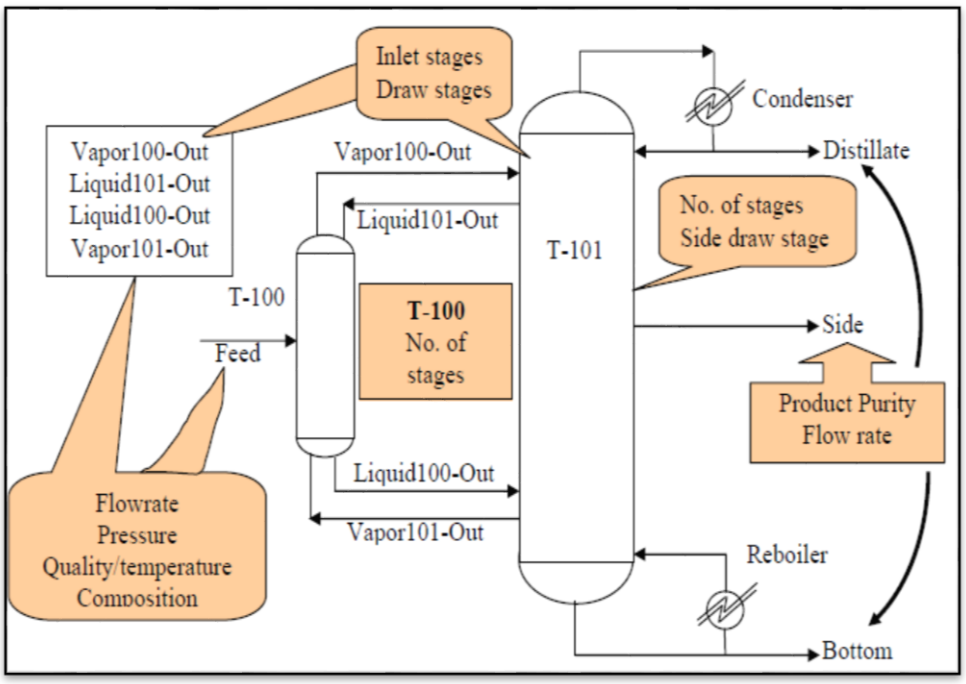
Şekil 4.24: Reaktif destilasyon sisteminde ETBE üretim modeli oluşturulurken kullanılan ve model tarafından hesaplanan parametre değerleri.

4.2. DWC SİSTEMİ ÖRNEK SİMÜLASYON ÇALIŞMASI – BTX KOLONU

DWC teknolojisi üzerinde yapılan kapsamlı incelemelerde görülebileceği üzere başta benzen-toluen-ksilen gibi üç bileşenli aromatik karışımların ayrılması, DWC' nin simülasyon performansını ve çeşitli ısıl birleşim yaklaşımlarını gösteren başlıca parametredir. Bu durum, petrol rafinerilerindeki aromatik kompleks bileşimlerle karşılaştırıldığında ideal bir varsayım diyebiliriz [88]. Ancak DWC' nin performansını görme açısından uygun bir sistem olarak düşünülmektedir.

Simülasyon yaklaşımı olarak bakıldığında DWC klasik bir destilasyon kolonuna göre daha fazla tasarım değişkenine sahiptir. Klasik bir yan akım kolon sistemiyle karşılaştırıldığında ilave tasarım değişkenleri olarak ön fraksiyonlamanın iki kademesi ve sıvı-buhar ayırma oranlarının sisteme dahil olması gerekmektedir. Bu nedenle detaylı bir simülasyon tasarım modeli kurmak için iyi bir ilk kısa-kestirim metodu (short-cut) gerekmektedir [88-94].

DWC tasarımı yapılırken sistemi tam termal olarak bağlanmış destilasyon sistemi (FTCDS) kullanılmıştır. Bu amaçla sistemin iskeletini oluştururken FTCDS prensiplerini ve tasarım değişkenlerini belirlemeliyiz. Tasarımı için gerekli değişkenler Şekil 4.25' de gösterilmektedir [54].



Şekil 4.25: FTCDS tasarımı için bilinmesi ve tahmin edilmesi gereken değişkenler.

Daha önce de belirttiğimiz gibi tasarım değişkenlerini belirlemek ve sistemin modelini tamamlamak için 4 temel adımımız bulunmaktadır. İlk olarak BTX sistemi için short cut destilasyon modeliyle bilinmeyen ve tahmin edilmesi gereken değişkenler bulunur.

4.2.1. Kısa yol (Short Cut) Destilasyon Modeli Tasarımı

Çok bileşenli karışımların basit destilasyonu için Smith-Brinkley (SB) ve Fenske-Underwood-Gilleland (FUG) metodu olmak üzere iki kısa yol (short-cut) metodu bulunmaktadır. İlk metod, kademeli ayırma prosesleri için sonlu-fark eşitlikler temelinde kademelerdeki ve kademeler arasındaki akış hızları bilindiği durumlarda kullanılır ve bir boyutlandırma metodu olarak bilinir. FUG metodu ise iki anahtar bileşen arasında belirlenen bir ayırma değeri için Fenske' nin toplam reflüks eşitliği, Underwood' un minimum reflüks eşitliği ve gerçek kolon performansıyla ilişkili Gilliland korelasyonunu birleştirir [54, 82-94].

Yapılan değerlendirmeler basit ama güvenilir bir kısa yol (short-cut) methoduyla bir veya birden fazla kısma sahip DWC kullanılarak aromatik bileşenlere sahip bir karışımın 3 veya 4 fraksiyona ayrılacağını göstermektedir. Detaylı (Rigorous) simülasyon çalışmasıyla elde edilen sonuçlarla, kademe sayısını, kolonun içindeki buhar ve sıvı akışlarını hesaplayabiliriz [95].

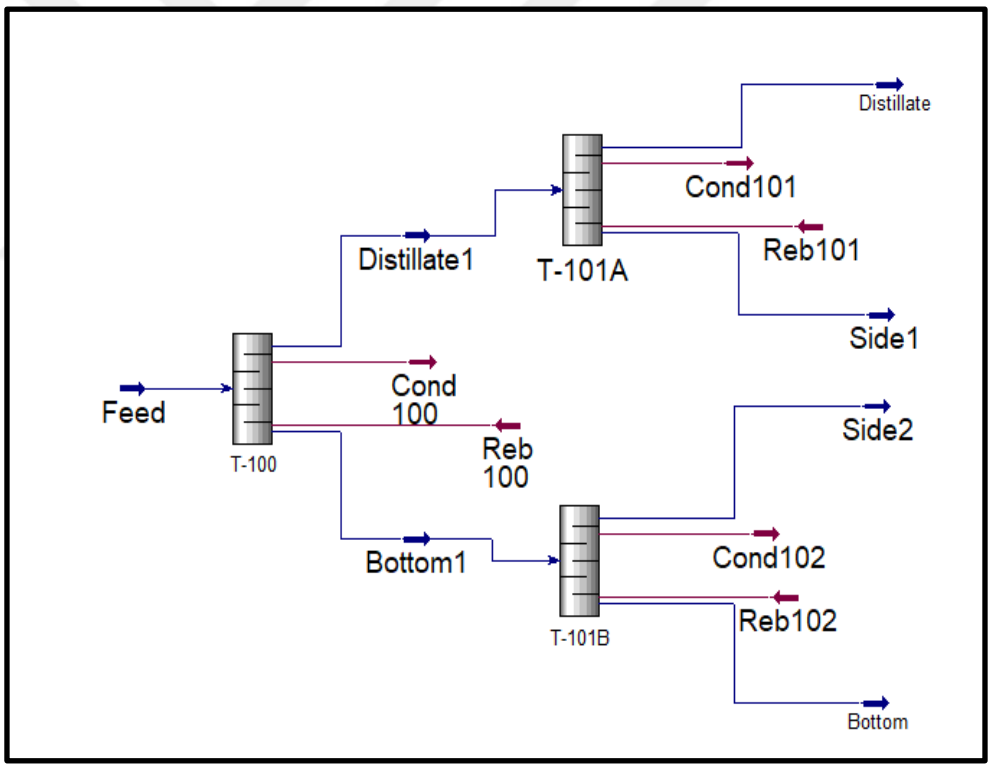
DWC, ASPEN HYSYS simulasyon programında bir unit operasyon olarak yer almamaktadır. Bu yapı, benzer ve eşdeğer birimler kullanılarak yapılır. DWC' nin ilk konfigürasyonunu oluşturmak için (DWC' nin her kademedeki tepsi sayısı, besleme tepsisi, yan çekişler ve buhar-sıvı akımlarının pozisyonları), ASPEN HYSYS proses simülatöründe çalışılan bir kısa yol (short-cut) tasarımI yapılmalıdır. Birinci kademe ön fraksiyonlama, ikinci kademe ise ana kolonu oluşturmaktadır. Gereken saflık değerleri (0,98 mol fraksiyonu) ve minimum enerji tüketimini sağlamak için 3 kolonlu eşdeğer seçilerek detaylı (rigorous) simülasyon için gereken ilk tahmin değerleri hesaplanabilir [96, 97].

DWC' nin matematiksel modeli, bir DWC' deki gibi gerçek akış dağılımını temsil eden buhar ve sıvı akışlarıyla birbirine bağlanmış birkaç tepsi bölümüyle kompleks destilasyon kolonunun benzetimine dayanır. İçteki yapılar iki, üç, dört veya altı kolon bölümünden oluşabilir. Tasarım değerlerini içeren (tepsi sayısı, besleme ve yan çekiş pozisyonları) güvenilir ilk tahmin değerlerini tahmin etmek ve detaylı (rigorous) modelde kullanmak için, short-cut tasarım adımı yapılmalıdır. Tepsi kademeleri arasındaki bağlantıları tanımlayan kütle dengesi eşitlikleriyle basit kolonların tasarımlarında kullanılan spesifik eşitliklerle birkaç short-cut methodu

bulunmaktadır. Ancak sıklıkla kullanılan short-cut yöntemi Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) tasarım yöntemidir [98-100].

FUG metodu, yeni kolon tasarımı yapılırken reflüksün minimum reflükse oranı, ağır ve hafif anahtar bileşenlere göre tepe ve dip kısmın saflığı gibi parametreler için uygundur.

BTX sisteminin kısayol (short-cut) methodu ile modellenmesi için ASPEN HYSYS simülasyon programında 3 kolonlu bir sistem olarak düşünülebilir. Bu modeli sadece gerekli tahmin değerlerinin belirlenmesi için kullanacağız. Şekil 4.26' ya bakacak olursak T-100 kolonunu ön fraksiyonlama kolonu gibi düşünüp kullanılan kondenseri, kısmi kondenser olarak seçeriz; bu nedenle Distillate1 buhar akımıdır. Termodinamik özellikleri belirleyen paket olarak Peng-Robinson seçilir [52-54, 96-100].



Şekil 4.26: 3-kolonlu kısayol (short-cut) destilasyon modeli.

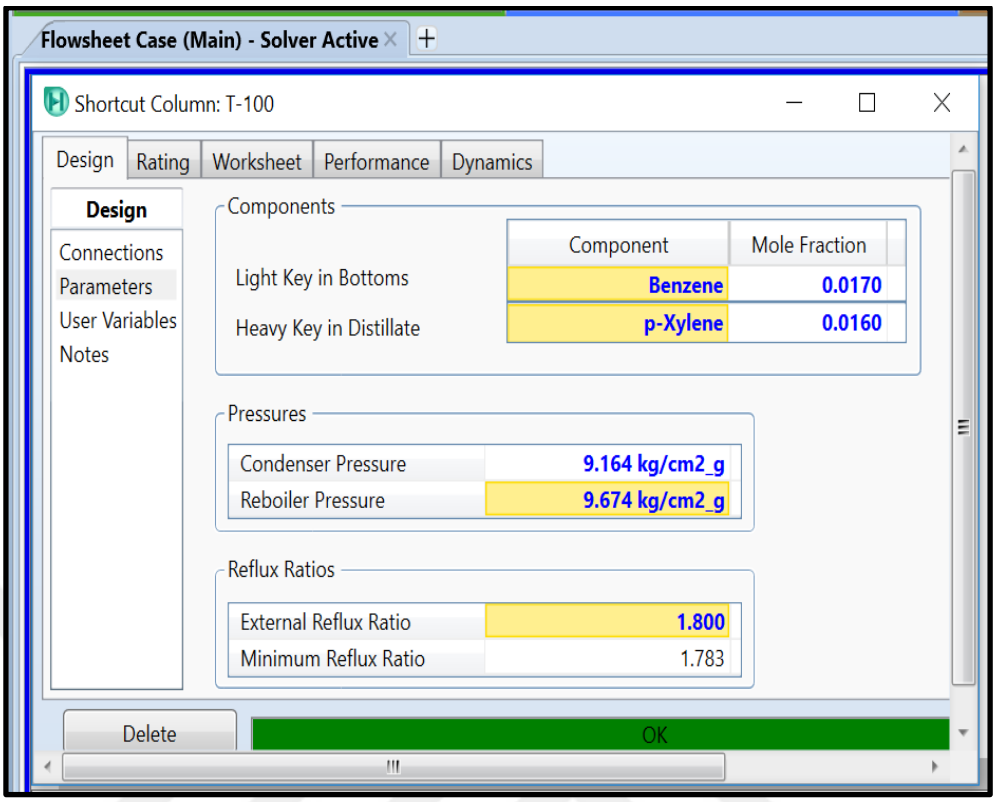
Kolonlardaki tepe ve dip spesifikasyonları için Tablo 4.4'deki değerler girilir. Tablo 4.5' deki basınç değerleri kolonların parametre sayfalarına Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29' daki gibi yazılır. Reflüks oranlarının da minimum reflüksten yüksek olması gerekmektedir.

Tablo 4.4: T-100, T-101A, T-101B kolonları için spesifikasyon değerleri.

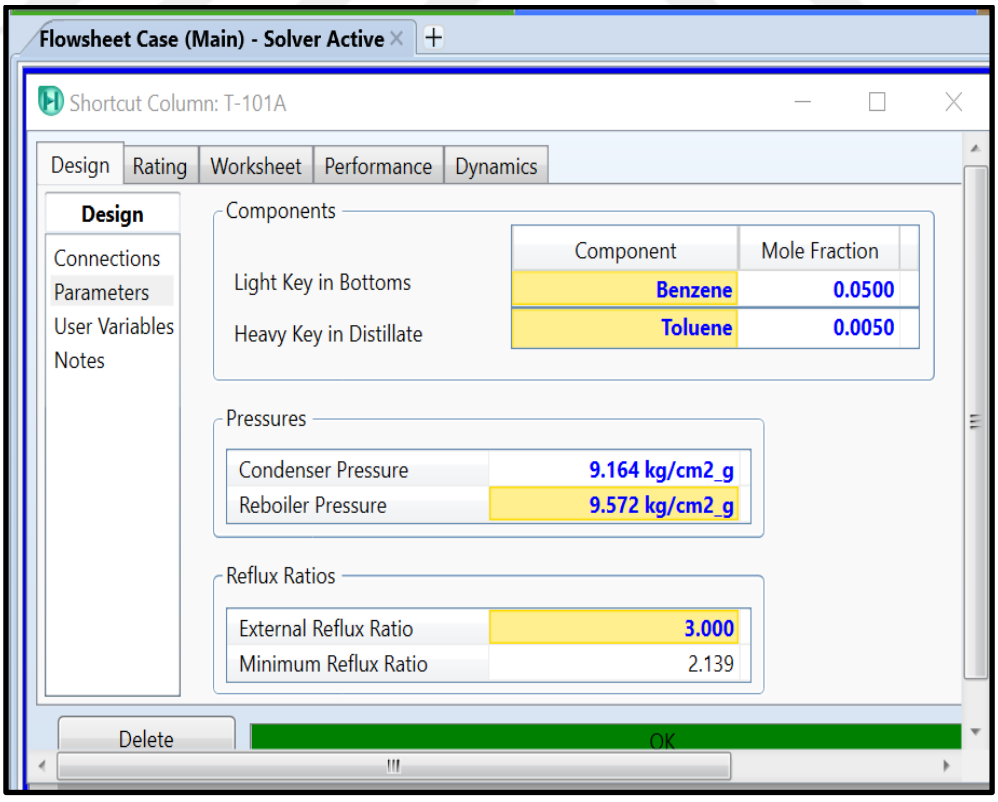
T -100 Kolonu		
	Bileşen	**Mol Fraksiyonu**
Dipteki Anahtar Bileşen	Benzen	0.017
Tepedeki Anahtar Bileşen	p-ksilen	0.016
T-101A Kolonu		
	Bileşen	**Mol Fraksiyonu**
Dipteki Anahtar Bileşen	Benzen	0.050
Tepedeki Anahtar Bileşen	Toluen	0.005
T-101B Kolonu		
	Bileşen	**Mol Fraksiyonu**
Dipteki Anahtar Bileşen	Toluen	0.080
Tepedeki Anahtar Bileşen	P-Ksilen	0.040

Tablo 4.5: T-100, T-101A, T-101B kolonları için basınç değerleri.

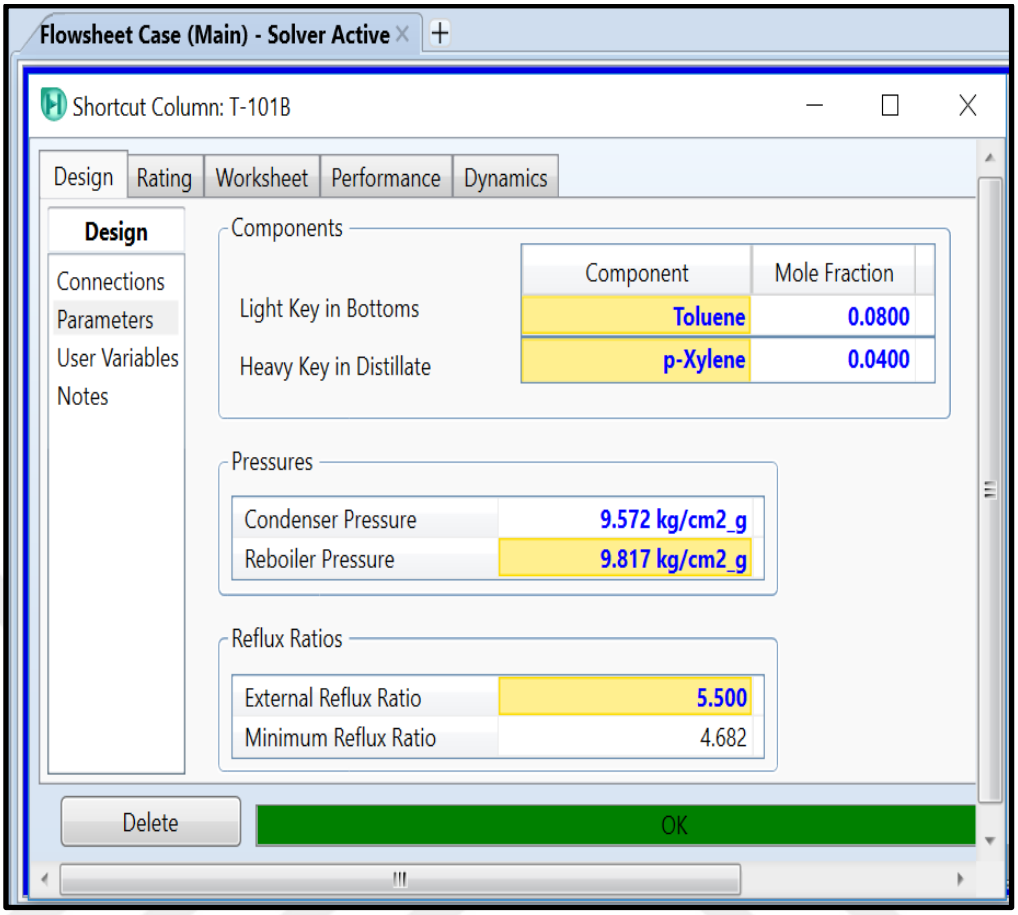
T-100 Kolonu	
Kondenser Basıncı	1000 kPa
Reboiler Basıncı	1050 kPa
T-101A Kolonu	
Kondenser Basıncı	1000 kPa
Reboiler Basıncı	1040 kPa
T-101B Kolonu	
Kondenser Basıncı	1040 kPa
Reboiler Basıncı	1064 kPa



Şekil 4.27: T.100 Kolonu HYSYS parametreleri.



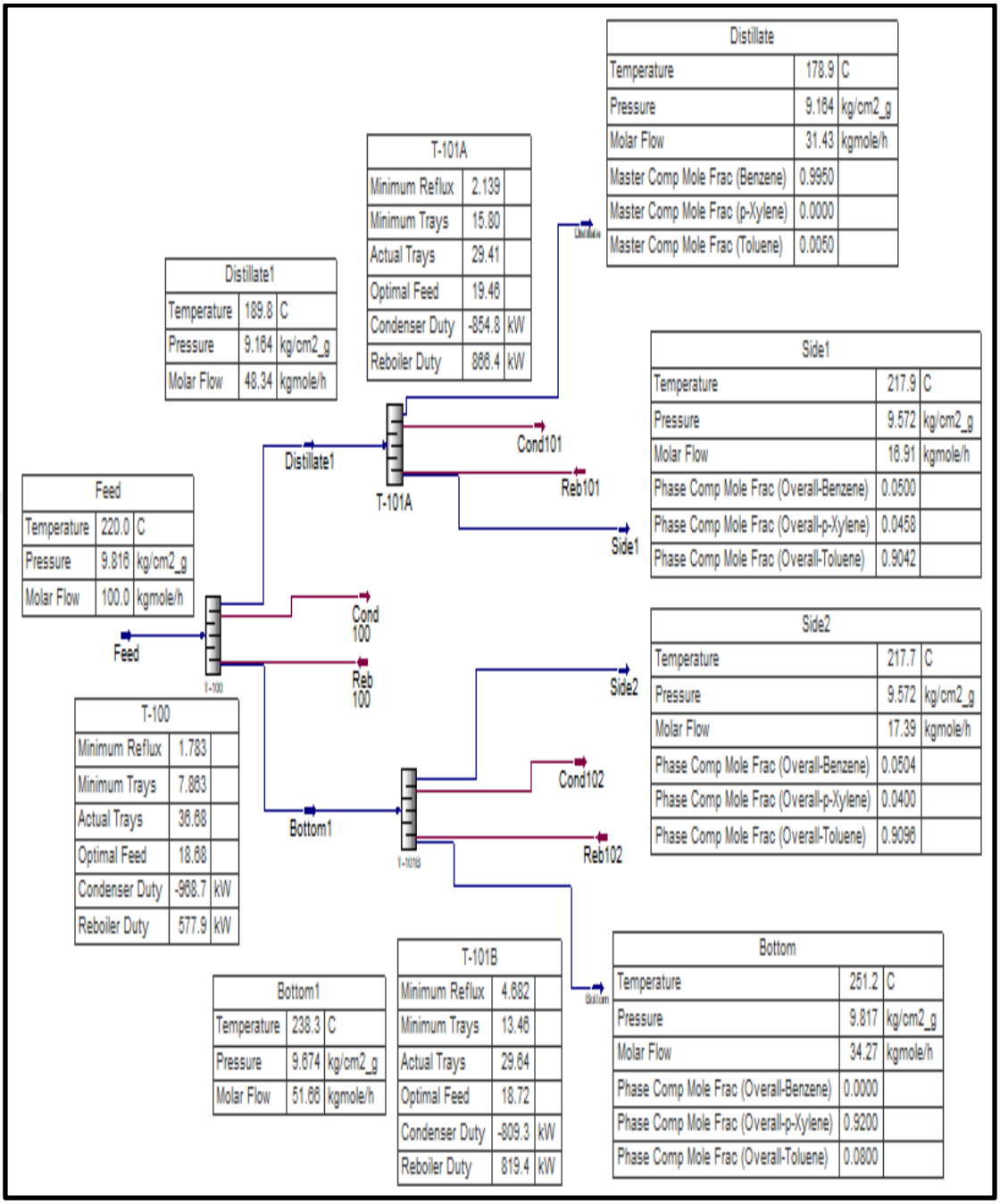
Şekil 4.28: T.101A Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri.



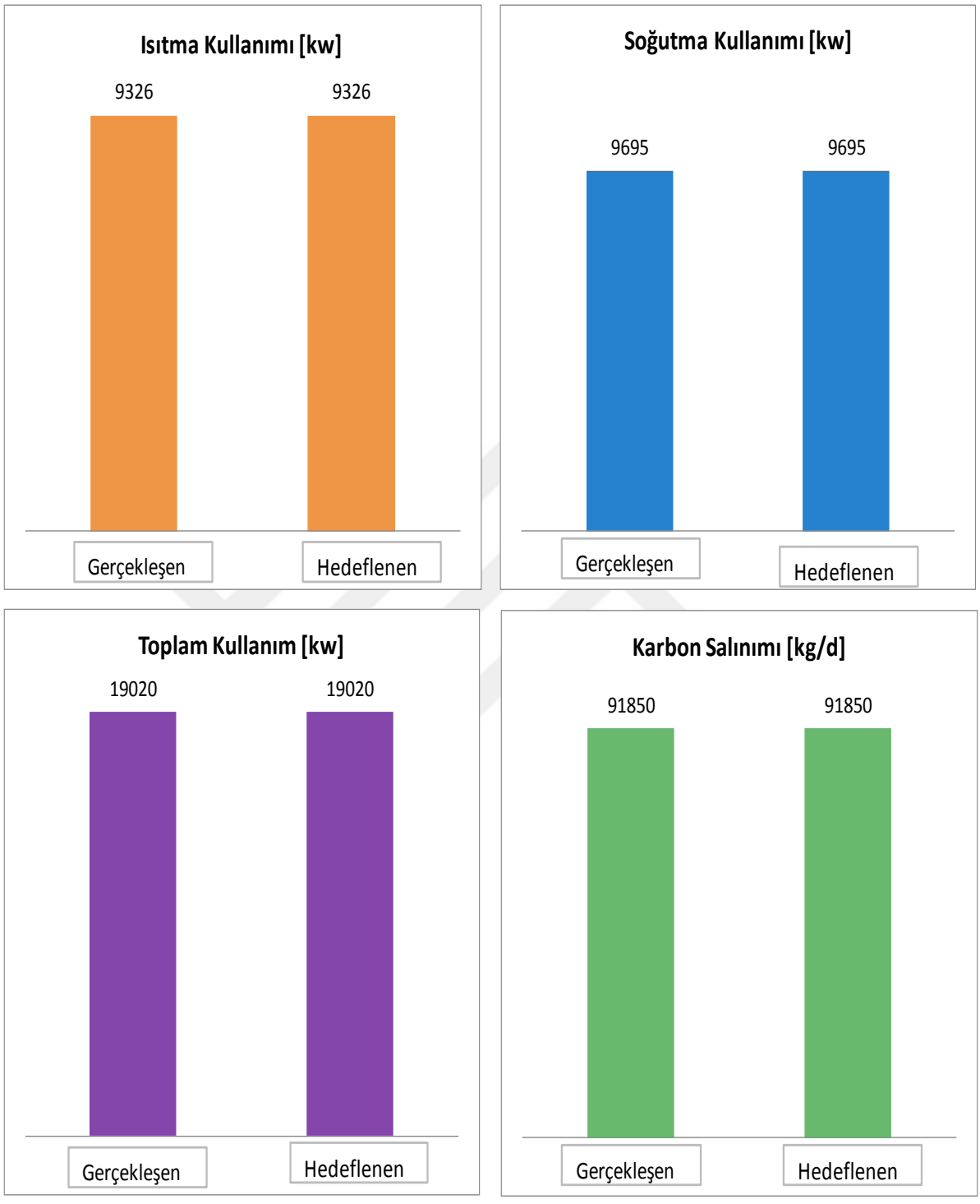
Şekil 4.29: T.101B Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri.

Tüm değerler girildikten sonra Side1 ve Side2 akımlarının kompozisyonlarının eşit olması gerekmektedir. Eğer eşit değilse eşitlenene kadar ağır ve hafif anahtar bileşen parametrelerinde ince ayarlar yapılır. Bu ayarlamalarda yapıldıktan sonra short-cut model tasarımı sonucunda Şekil 4.30' daki verilen değerler elde edilir.

Son olarak istediğimiz kompozisyonlarda (Side1/Side2 kompozisyonları) çözülmüş akış diyagramından elde edilen veriler (Gerçek tepsi sayıları, reflüks oranı, optimum besleme tepsisi, Distillate1 ve Bottom akımlarının kompozisyonları) bir sonraki model tasarımında (rigorous modeli) kullanılacaktır.



Şekil 4.30: 3-kolonlu kısayol (short-cut) destilasyon model tasarımı sonuçları.



Şekil 4.31: Isıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları.

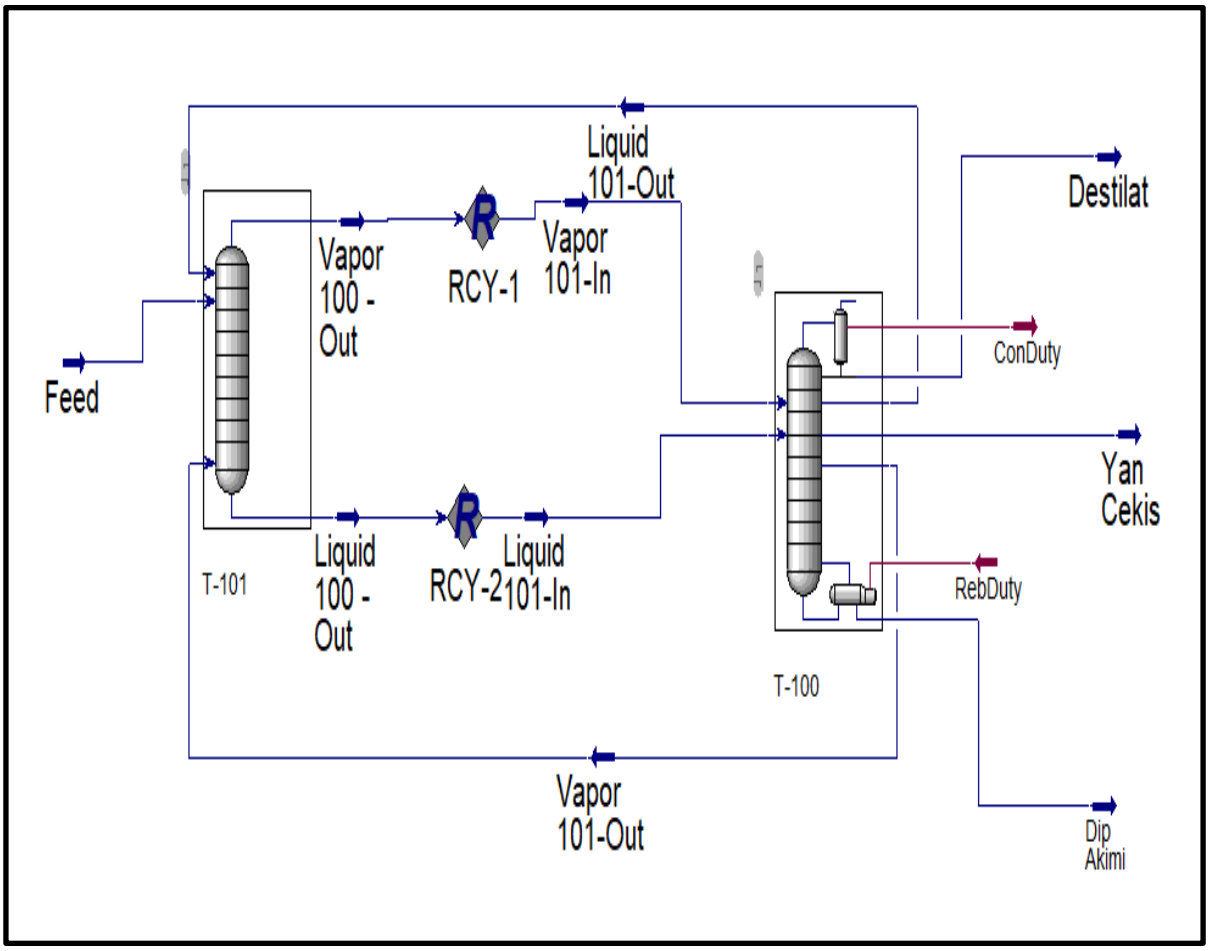
4.2.2. FTCDS – BTX Sistemi Rigorous (MESH) Simülasyonu

Klasik destilasyon kolonlarının aksine, DWC' ler tasarım ve simülasyon için daha fazla serbestlik derecesine sahiptir. Dahası ASPEN PLUSTM, ChemCAD veya ASPEN HYSYS gibi ticari yazılım paketlerinde standart DWC modülü bulunmamakta ve direk tasarım ve simülasyon yapılamamaktadır. Modeli oluşturmak için klasik kolonlar kullanılarak gerekli düzenlemeler yapılmalıdır. Her biri çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahip ticari simülasyon paketleri kullanılarak basit bir DWC' yi simüle eden birkaç strateji bulunmaktadır. Bunlardan ilki DWC' nin Petlyuk sistemi olarak modellendiği kolon yaklaşımıdır. Bununla birlikte, ön fraksiyonlama kolonunun altındaki basınç ana kolonun bağlantı noktasındaki basınçtan daha az olması gerekirken, ön fraksiyonlama kolonunun tepesindeki basıncın ana kolonun bağlantı noktasındaki basınçtan daha fazla olması gerektiği için, orijinal Petlyuk düzenlemesi potansiyel bir soruna sahiptir. Basınç ve bu iki kolon arasındaki basınç düşüşü önemli bir kısıtlamadır. Ancak, ikinci kolonun basıncı birinci kolonun basıncından biraz daha yüksek olabilir. Bu düzenlemenin simülasyonunda iki destilasyon kolonu kullanırken, klasik sıralı modüler simülatörler bu sistemleri iteratifli (tekrarlı) bir şekilde çözer. Bununla birlikte bu simülasyonlar birimler arasında güçlü etkileşim olması nedeniyle zayıf yakınsama gösterir. Kompleks karışımları içeren büyük kolonlarda hesaplamalar büyük maliyetlere neden olabilir [101-104].

FUG metodu modeli çeşitli varsayımlarla oluşturulur. Örneğin; herhangi iki bileşen arasındaki relatif uçuculuk sabittir; sıvı/buhar molar akış hızları besleme kademesinde ve tüm kademelerde sabittir. Ancak bu varsayımlar sistemi yansıtmak için yeterli olmayabilir ve rigorous simülasyona ihtiyaç duyulur.

Detaylı (Rigorous) simülasyon için yapılan yaklaşımlar daha az varsayım içermekte ve FUG eşitliklerinden daha gerçekçi bir model oluşmaktadır. Rigorous model iki şekilde oluşturulmaktadır; denge-kademe modeli (equilibrium-stage) ve hız-temelli model (rate-based). Denge-kademe modeli, her kademe için kütle, denge, mol fraksiyonlarının toplamı ve entalpi eşitliklerini kullanır. Hız-temelli model ise kütle transfer hızlarını kullanır. Denge-kademe modeli simülatörlerde daha genel kullanılır ve ideale yakın destilasyon sistemleri için yeterli olmaktadır. ASPEN HYSYS ve diğer simülatörlerde hem araştırmalarda hem de endüstride bu modeli kullanmaktadırlar [104-108].

Bu çalışmada da denge-kademe modeli kullanılmıştır. HYSYS' de yeni bir dosya açılıp bileşen listesi ve termodinamik paket (Peng Robinson) seçilir. FTCDS iki geri döngü (recycle) döngüsü içerdiğinden simülasyona iki geri döngü (recycle) bloğu eklenir (Şekil 2.45).



Şekil 4.32: FTCDS sistemi için oluşturulmuş rigorous simülasyon akış diyagramı.

Burada önemli noktalardan biri geri döngü (recycle) bloğu için girilmesi gereken ilk tahmin değerlerini, short-cut destilasyon modelinden elde edilen veriler kullanarak akımın özelliklerine girilmesidir. (Kompozisyon, sıcaklık, basınç, akış hızı vb.). Bir diğer nokta ön fraksiyonlama kolonunun ön fraksiyonlama kolonu için HYSYS de reboiler ve kondensere sahip olmayan absorber kolonu seçilir. Ana kolon için normal destilasyon kolonu seçilir.

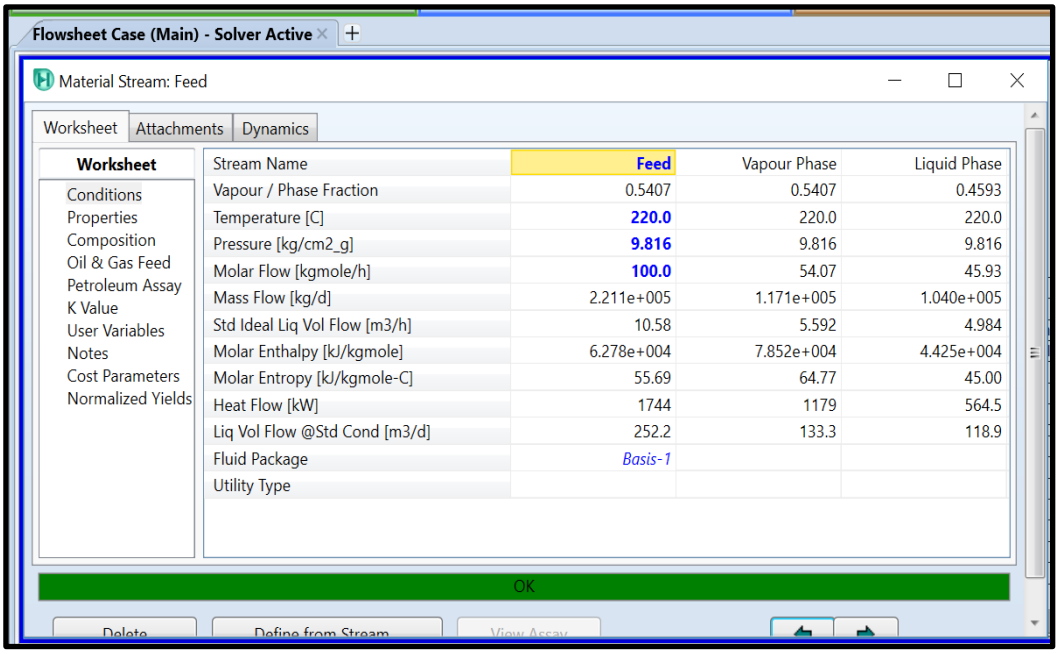
Ana kolondaki tepsi sayılarını girerken T-101A ve T-101B kolonlarının tepsi sayıları toplanır ayrıca reboiler ve kondenser içinde fazladan 2 tepsi eklenir. Yan çekişin yapıldığı tepsinin yeri,

short-cut destilasyondaki T-101A' nın son tepsisinin olduğu yer olarak seçilir. Ön fraksiyonlama kolonundan çıkan akımların ana kolona girdiği yerler, aynı şekilde ana kolondan ön fraksiyonlama kolonuna dönen akımlarla aynı tepsidedir.

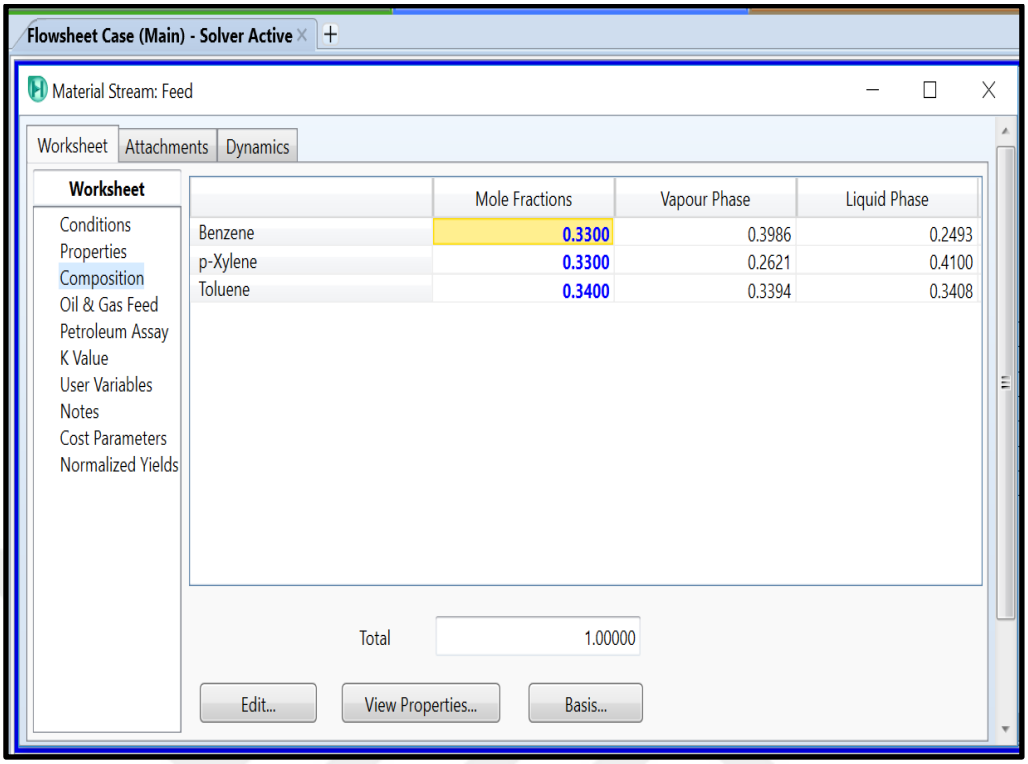
Literatürden alınan şarj ve operasyon değerleriyle, spesifikasyonları (Tablo 4.6) modelimize yerleştirdikten sonra, normal bir destilasyon kolonu ve DWC sistemini aynı ürün saflığına ulaşması için ne kadar reboiler ve kondenser gerektiği karşılaştırdığımızda Tablo 4.7' deki verilere ulaşırız.

Tablo 4.6: Şarj ve ürün özellikleri.

Şarj Kompozisyonları	Benzen: 0,33 (mol fraksiyonu) Toluen: 0,33 (mol fraksiyonu) p-Ksilen: 0,34 (mol fraksiyonu)
Ürün Spesifikasyonları	Benzen: 99,5 (% molce) Toluen: 91 (% molce) p-Ksilen: 92 (% molce)
Diğer Özellikler	Kolon basıncı: 10 atm Toplam kondenser Peng Robinson



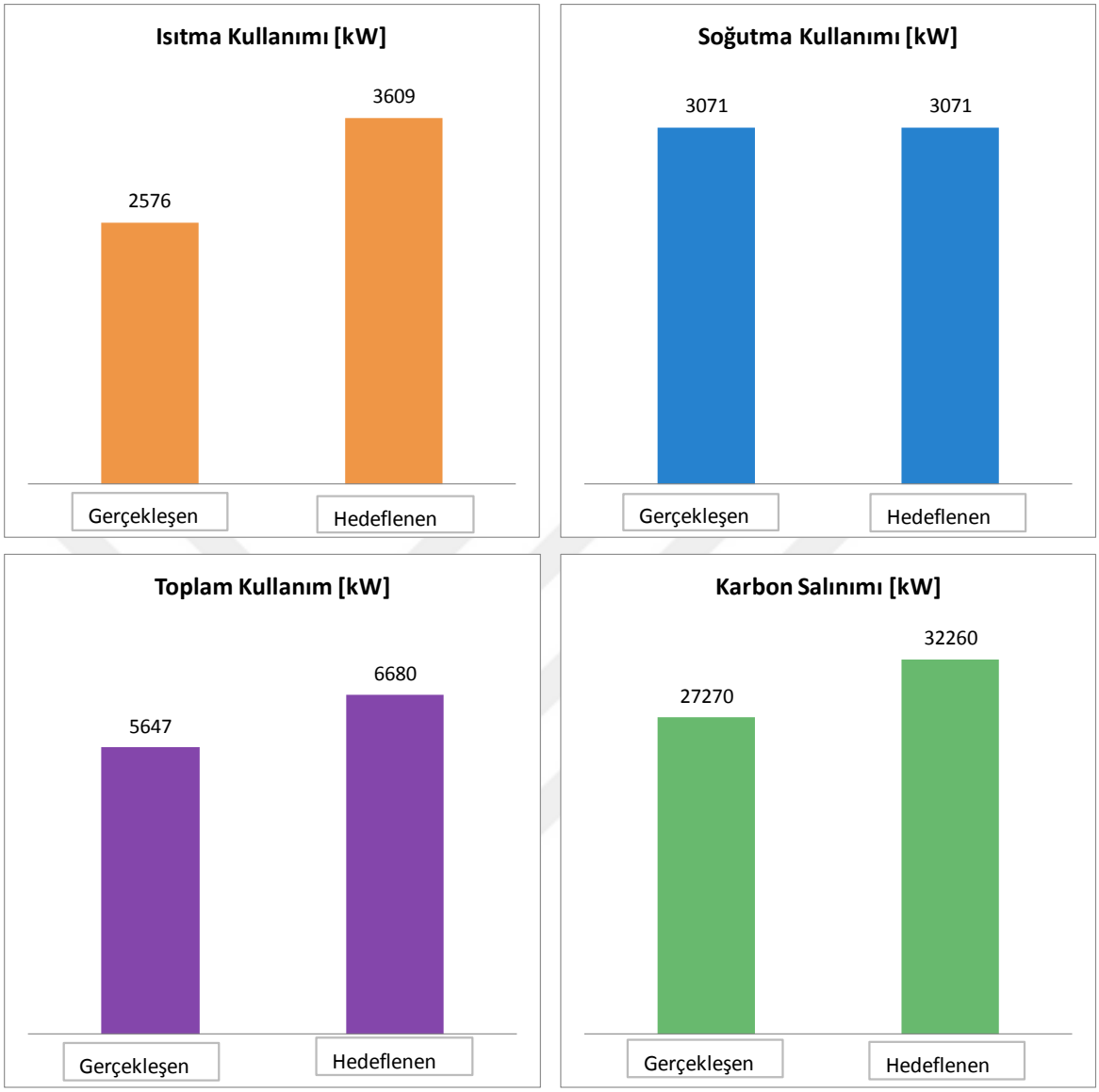
Şekil 4.33: T.100 Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri.



Şekil 4.34: T.100 Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri.

Tablo 4.7: Klasik destilasyon sistemi ve DWC sistemi model sonuçlarının karşılaştırılması.

Destilasyon Kolonu Temel Tasarım				**DWC Kolonu Tasarımı**			
Reboiler Yükü	9326 kW			**Reboiler Yükü**	2576 kW		
Kondenser Yükü	9695 kW			**Kondenser Yükü**	3071 kW		
Karbon Emisyonu	91850 kg/d			**Karbon Emisyonu**	27270 kg/d		
	Tepe Akımı	**Yan Çekiş**	**Dip Akımı**		**Tepe Akımı**	**Yan Çekiş**	**Dip Akımı**
Debi (kg.mol/h)	31,43	34,30	34,27	**Debi (kg.mol/h)**	31,87	35,00	33,13
Benzen	0,9950	0,0500	0,0000	**Benzen**	0,9950	0,0368	0,0001
Toluen	0,0050	0,9100	0,0800	**Toluen**	0,0050	0,9100	0,0600
p-Ksilen	0,0000	0,0500	0,9200	**p-Ksilen**	0,0000	0,0532	0,9400



Şekil 4.35: Isıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları.

Tablo 4.7'de klasik destilasyon sistemi ve DWC sistemi model sonuçları karşılaştırılmıştır. Tablo 4.7'deki sonuçlar incelendiğinde, aynı bileşimde ürün elde etmek için normal destilasyon sistemine nazaran DWC sisteminde reboiler ve kondenser yüklerinde ciddi anlamda tasarruf sağlanmakta ve DWC sisteminin enerji performansına önemli miktarda avantaj sağladığı görülmektedir. Bununla birlikte, DWC sisteminin karbon emisyonlarının klasik sisteme nazaran oldukça düşük olduğu ve çevre kirliliğini önleme anlamında pozitif bir etkisinin olacağı ortaya çıkmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. REAKTİF DESTİLASYON VE KLASİK SİSTEMDE MODEL SONUÇLARI

Klasik reaksiyon ve reaktif destilasyon sisteminde, izobütilen/etanol reaksiyonu sonucu elde edilen model çıktıları Tablo 5.1' de gösterilmektedir.

Tablo 5.1: Klasik reaksiyon ve ayırma sisteminden elde edilen sonuçlar.

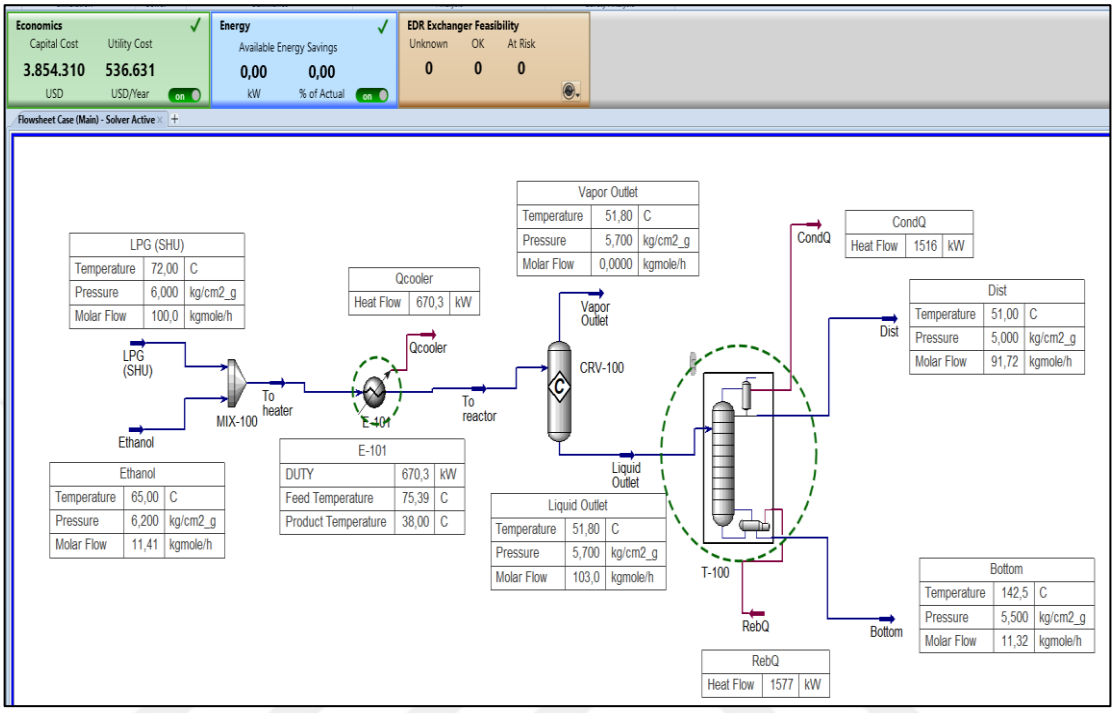
Parametreler	**Sonuçlar**
$N_{rektifiye}/N_{reaksiyon}/N_{sıyırma}$	5/20/5
İzobütilen Dönüşümü	73,3
Reflüks Oranı	2
Bileşenler	
Tepe Akımı	**Mol Fraksiyonu**
i-Bütan	0,3689
n-Bütan	0,2892
i-Büten	0,0332
Propan	0,0022
1,3-Bütadien	0,0044
Etanol	0,0008
ETBE	0,0001
i-Pentan	0,0033
Etan	0,0001
Propen	0,0005
n-Pentan	0,0022
1-Büten	0,1026
Trans-2-büten	0,1161
Cis2-büten	0,0764
Dip Akımı	**Mol Fraksiyonu**
i-Bütan	0,0000
n-Bütan	0,0000
i-Büten	0,0000
Propen	0,0000
1,3-Bütadien	0,0000
Etanol	0,2623
ETBE	0,7377
i-Pentan	0,0000
Etan	0,0000
Propen	0,0000
n-Pentan	0,0000
1-Büten	0,0000
Trans-2-büten	0,0000
Cis2-büten	0,0000
Tepe Akış Hızı (kg.mol/saat)	91,72
Dip Akış Hızı (kg.mol/saat)	11,32
Reboiler Yükü (kW)	1577
Kondenser Yükü (kW)	-1516

RD modeli sonucu LPG ve etanol akımlarının kolona beslenmesi ve izobütilen/etanol reaksiyonu sonucu elde edilen model çıktıları Tablo 5.2' de gösterilmektedir.

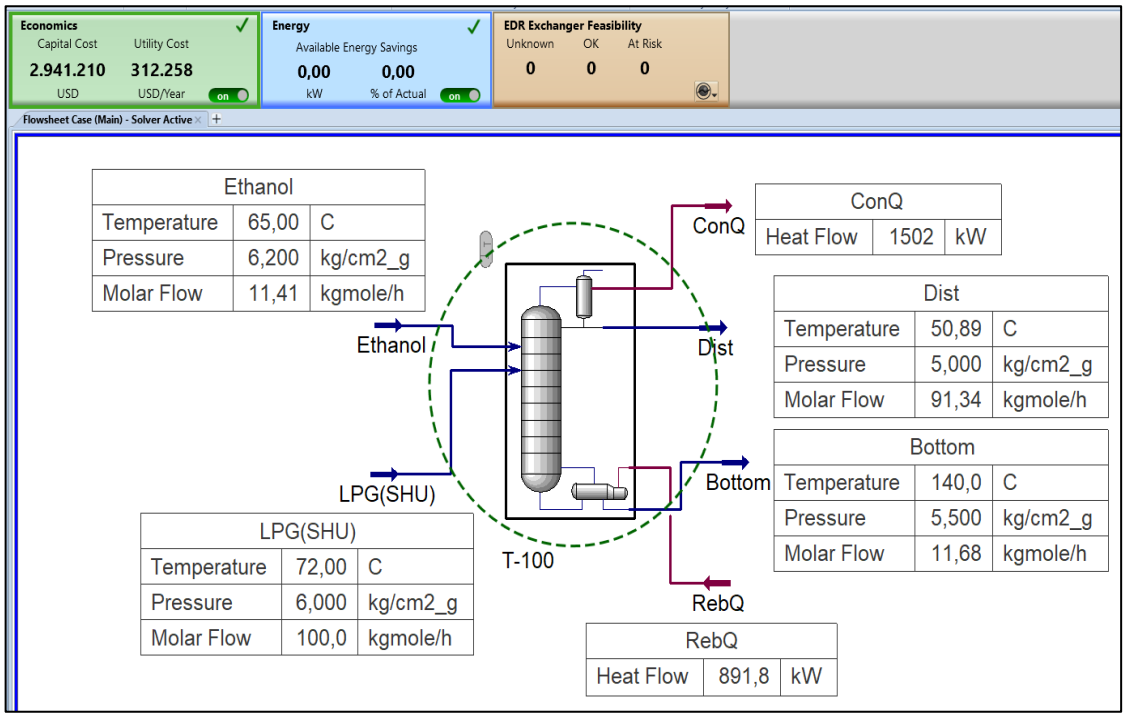
Tablo 5.2: RD sisteminden elde edilen sonuçlar.

Parametreler	**Sonuçlar**
$N_{rektifiye}/N_{reaksiyon}/N_{sıyırma}$	5/20/5
İzobütilen Dönüşümü	73,3
Reflüks Oranı	2
Bileşenler	
Tepe Akımı	Mol Fraksiyonu
i-Bütan	0,3704
n-Bütan	0,2903
i-Büten	0,0331
Propan	0,0022
1,3-Bütadien	0,0044
i-Pentan	0,0027
Etan	0,0001
Propen	0,0005
n-Pentan	0,0000
Cis2-büten	0,0767
Trans-2-büten	0,1166
Etanol	0,0000
ETBE	0,0000
1-Büten	0,1030
Dip Akımı	Mol Fraksiyonu
i-Bütan	0,0001
n-Bütan	0,0005
i-Büten	0,0001
Propen	0,0000
1,3-Bütadien	0,0000
i-Pentan	0,0046
Etan	0,0000
Propen	0,0000
n-Pentan	0,0169
Cis2-büten	0,0003
Trans-2-büten	0,0002
Etanol	0,2587
ETBE	0,7186
1-Büten	0,0001
Tepe Akış Hızı (kg.mol/saat)	91,34
Dip Akış Hızı (kg.mol/saat)	11,68
Reboiler Yükü (kW)	891,8
Kondenser Yükü (kW)	-1502

RD ve klasik sistemdeki ünitelerin yatırım ve operasyonel maliyetleri Şekil 5.1 ve 5.2'deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 5.1: Klasik destilasyon sistemin ASPEN HYSYS' de maliyet hesaplamaları.



Şekil 5.2: RD sisteminin ASPEN HYSYS' de maliyet hesaplamaları.

Tablo 5.3: Klasik reaksiyon ve destilasyon sisteminden elde edilen maliyet sonuçları.

SHU LPG/KLASİK REAKSİYON VE AYIRMA SİSTEMİ	
Yatırım Maliyeti (USD)	3,854,310
Toplam Utilite Maliyeti (USD/Yıl)	536,631
Toplam Operasyon Maliyeti (USD/Yıl)	1,864,040
Distilasyon Sistemi	
Ekipman Maliyeti	180,200
Installed (USD)	546,600
Ağırlık (Ton)	19,27
Yüklenen Ağırlık (Ton)	48,76
Operasyonel Maliyet (USD/Saat)	53,02
Reaktör Sistemi	
Ekipman Maliyeti (USD)	77,400
Installed (USD)	219,900
Ağırlık (Ton)	10,30
Yüklenen Ağırlık (Ton)	3,26
Operasyonel Maliyet (USD/Saat)	-
Soğutucu Sistemi	
Ekipman Maliyeti (USD)	16,800
Installed (USD)	76,200
Ağırlık (Ton)	5,37
Yüklenen Ağırlık (Ton)	1,72
Operasyonel Maliyet (USD/Saat)	1,64

Tablo 5.4: RD sisteminden elde edilen sonuçlar.

SHU LPG/REAKTİF DESTİLASYON SİSTEMİ	
Yatırım Maliyeti (USD)	2,941,210
Toplam Utilite Maliyeti (USD/Yıl)	312,258
Toplam Operasyon Maliyeti (USD/Yıl)	1,276,870
Ekipman Maliyeti	179,800
Installed (USD)	533,300
Ağırlık (Ton)	45,31
Yüklenen Ağırlık (Ton)	44,50
Operasyonel Maliyet (USD/Saat)	35,62

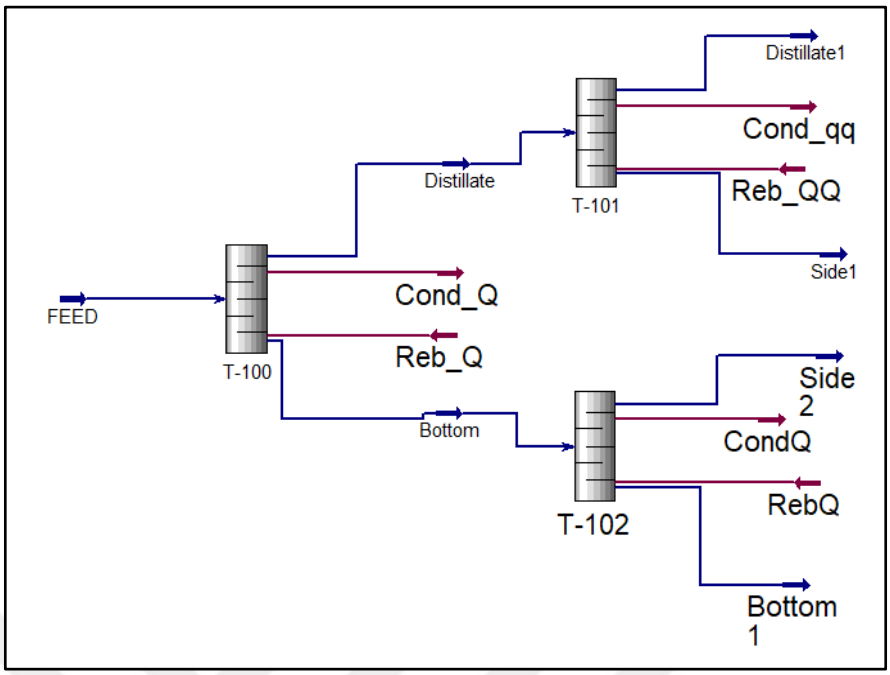
5.2. DWC SİSTEMİ ÖRNEK SİMÜLASYON ÇALIŞMASI – DIH KOLONU (33C-216/TÜPRAŞ)

Bu çalışmada amacımız DIH (Deizohekzanizer) kolonunun tasarımında değişiklik yaparak dönüşüme uğramamış oktan sayısı düşük n-hekzan ve metilpentanları mümkün olduğunca çok yan çekişle Penex reaktörlerine geri göndermek ve tepeden oktan sayısı yüksek i-pentanları yine mümkün olduğunca çok çekerek, tanklara beslenen paçaldaki oktan sayısı yüksek bileşen miktarını arttırmaktır.

Tablo 5.5: İstenen ürün spesifikasyonları**.**

BİLEŞEN	RON
i-Pentan	93.5
n-Pentan	61.7
2,2 Dimetilbütan	94.0
2,3 Dimetilbütan	105.0
2-Metilpentan	74.4
3-Metilpentan	75.5
n-Hekzan	31.0
Benzen	120.0
Siklohekzan	84.0
Metilsiklopentan	96.0

Bir önceki örnekte çalıştığımız BTX sisteminde olduğu gibi DIH kolonununda shortcut metoduyla modellenmesi için ASPEN HYSYS' de 3 kolonlu bir sistem oluşturmamız gerekiyor. Bu modeli sadece gerekli tahmin değerlerinin belirlenmesi için kullanacağız. Şekil 5.3' e bakacak olursak T-100 kolonunu ön fraksiyonlama (prefractionater) gibi düşünüp kullanılan kondenseri, kısmi kondenser olarak seçeriz; bu nedenle Distillate1 buhar akımıdır. Termodinamik özellikleri belirleyen paket olarak Peng-Robinson seçilir [28-30, 96-100].



Şekil 5.3: DIH Sistemi için 3-kolonlu short-cut destilasyon modeli.

Tablo 5.6: T-100, T-101, T-102 kolonları için spesifikasyon değerleri.

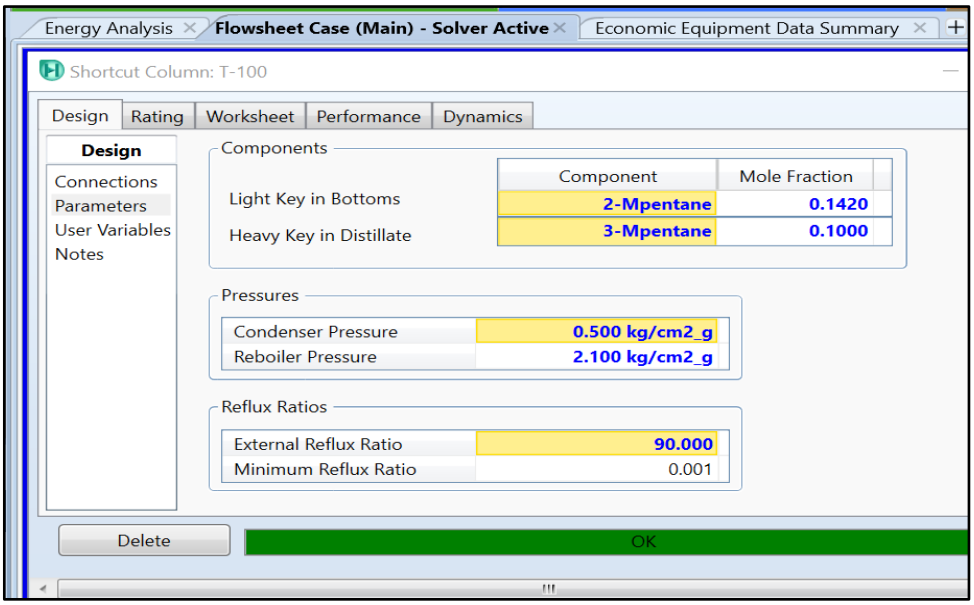
	T -100 Kolonu	
	Bileşen	**Mol Fraksiyonu**
Dipteki Anahtar Bileşen	2-Metilpentan	0.1420
Tepedeki Anahtar Bileşen	3-Metilpentan	0.1000
	T-101 Kolonu	
	Bileşen	**Mol Fraksiyonu**
Dipteki Anahtar Bileşen	2,3 Dimetilbütan	0.0020
Tepedeki Anahtar Bileşen	3-Metilpentan	0.0128
	T-102 Kolonu	
	Bileşen	**Mol Fraksiyonu**
Dipteki Anahtar Bileşen	n-Hekzan	0.0030
Tepedeki Anahtar Bileşen	Metilsiklopentan	0.1575

Kolonlardaki tepe ve dip spesifikasyonları için Tablo 5.5'deki değerler girilir. Tablo 5.6' daki basınç değerleri kolonların parametre sayfalarına Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6' daki gibi yazılır. Reflüks oranlarının da minimum reflüksten yüksek olması gerekmektedir.

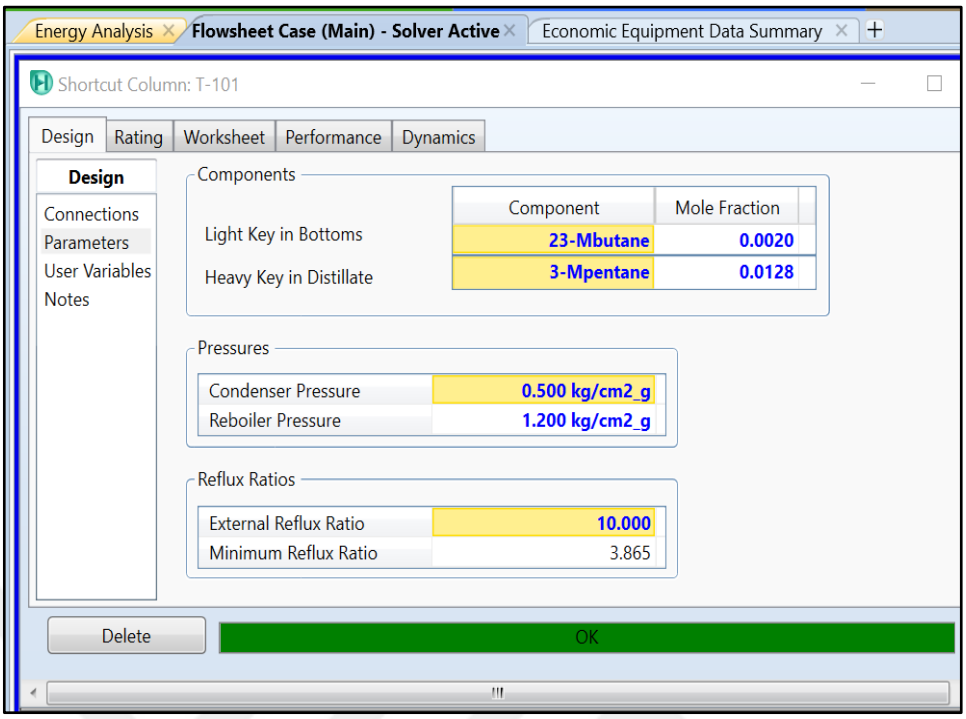
Tablo 5.7: T-100, T-101A, T-101B kolonları için basınç değerleri.

T-100 Kolonu	
Kondenser Basıncı	150,4 kPa
Reboiler Basıncı	307,3 kPa
T-101 Kolonu	
Kondenser Basıncı	160,2 kPa
Reboiler Basıncı	219 kPa
T-102 Kolonu	
Kondenser Basıncı	219 kPa
Reboiler Basıncı	307,3 kPa

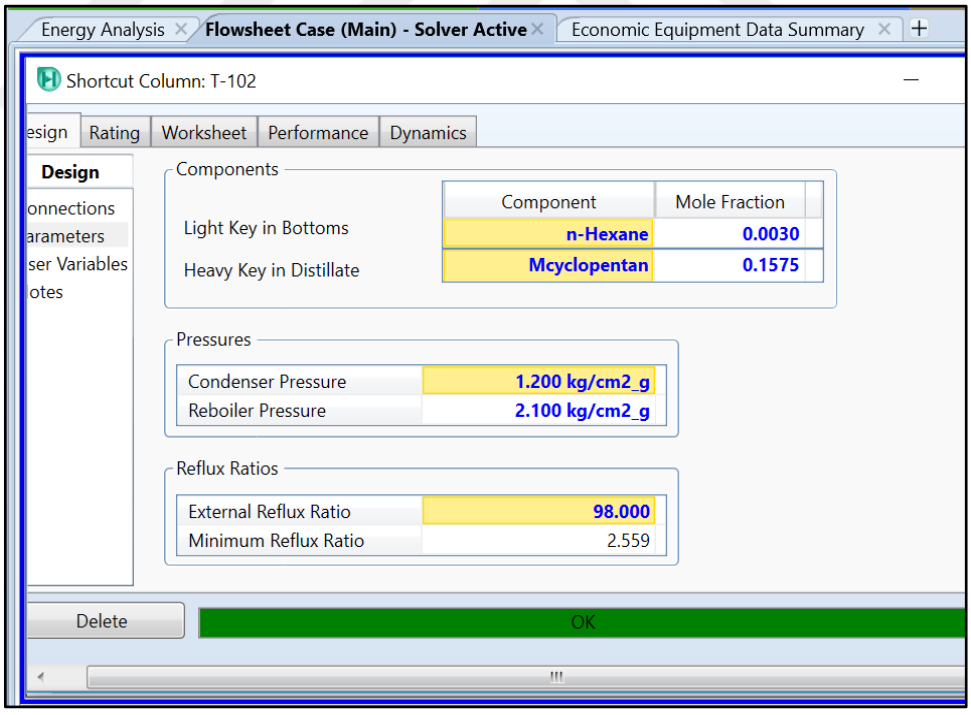
Tüm değerler girildikten sonra Side1 ve Side2 akımlarının kompozisyonlarının birbirine yakın olması gerekmektedir. Eğer eşit değilse eşitlenene kadar ağır ve hafif anahtar bileşen parametrelerinde ince ayarlar yapılır. Bu ayarlamalarda yapıldıktan sonra short-cut simülasyonumuz Şekil 5.7' deki değerleri alır.



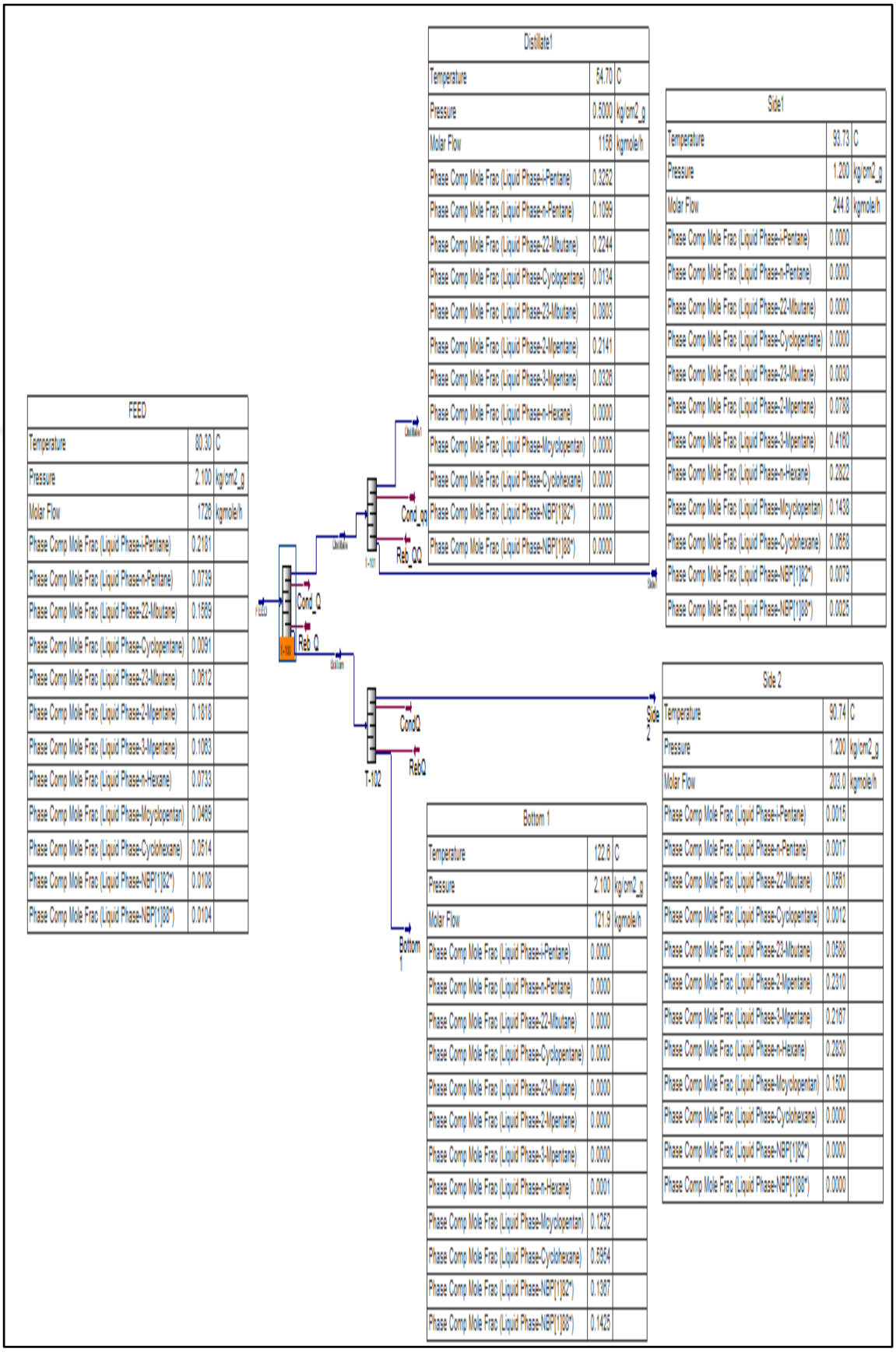
Şekil 5.4: T.100 Kolonu HYSYS parametreleri.



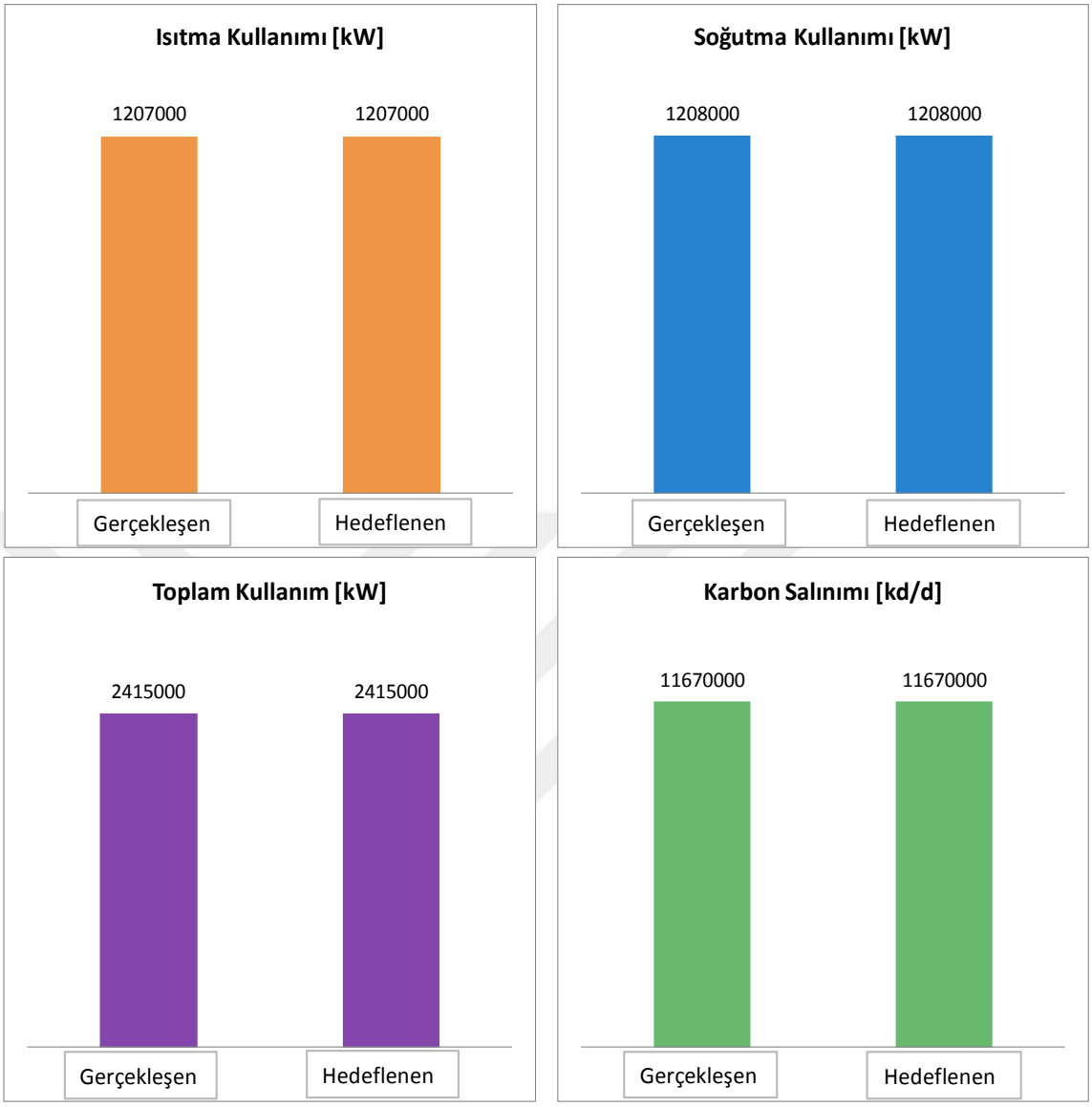
Şekil 5.5: T.101 Kolonu HYSYS parametreleri.



Şekil 5.6: T.102 Kolonu ASPEN HYSYS parametreleri.

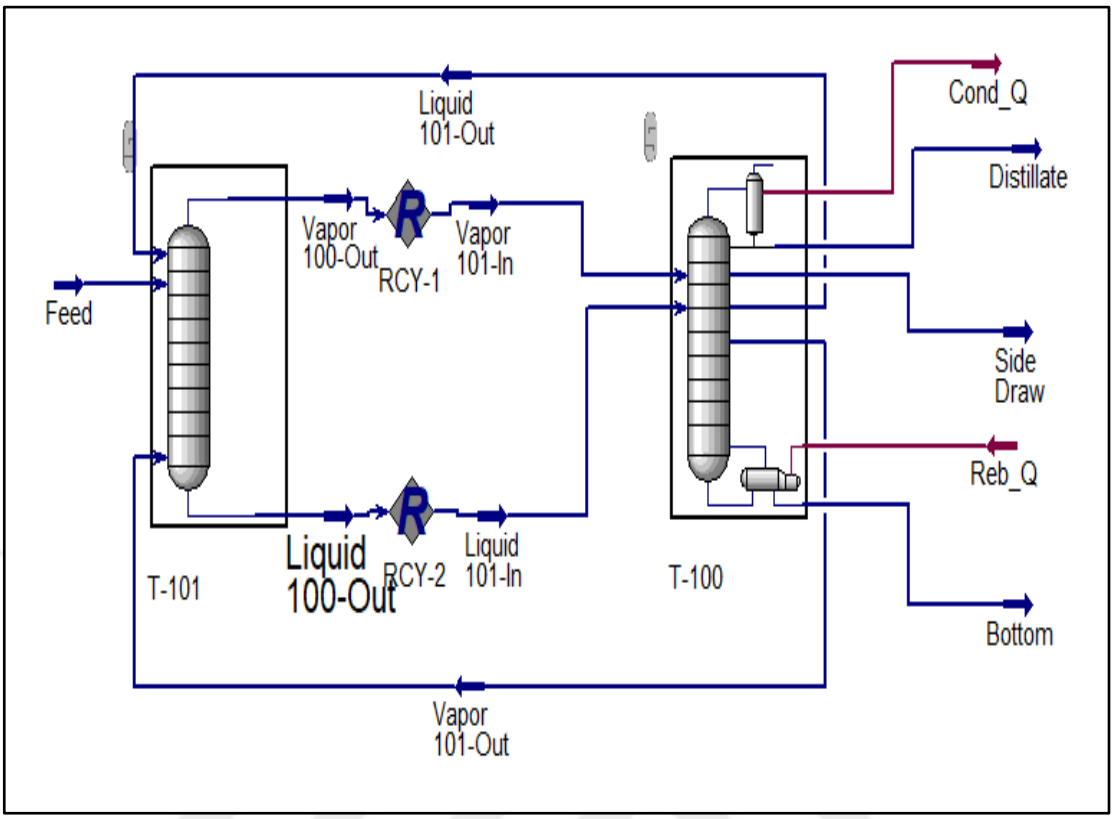


Şekil 5.7: DIH Sistemi için 3-kolonlu short-cut destilasyon modeli.



Şekil 5.8: DIH-short cut sistemi için ısıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları.

Son olarak istediğimiz kompozisyonlarda (Side1/Side2 kompozisyonları) çözülmüş akış diyagramımızdan aldığımız verilerini (Gerçek tepsi sayıları, reflüks oranı, optimum besleme tepsisi, Distillate1 ve Bottom akımlarının kompozisyonları) rigorous modelimizde kullanmak için ikinci bölüme geçeriz. Bu çalışmada da denge-kademe modeli kullanılacaktır. ASPEN HYSYS' de yeni bir dosya açılıp bileşen listesi ve termodinamik paket (Peng Robinson) seçilir. FTCDS iki recycle döngüsü içerdiğinden simülasyona iki recycle bloğu eklenir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9: FTCDS sistemi için oluşturulmuş rigorous simülasyon akış diyagramı.

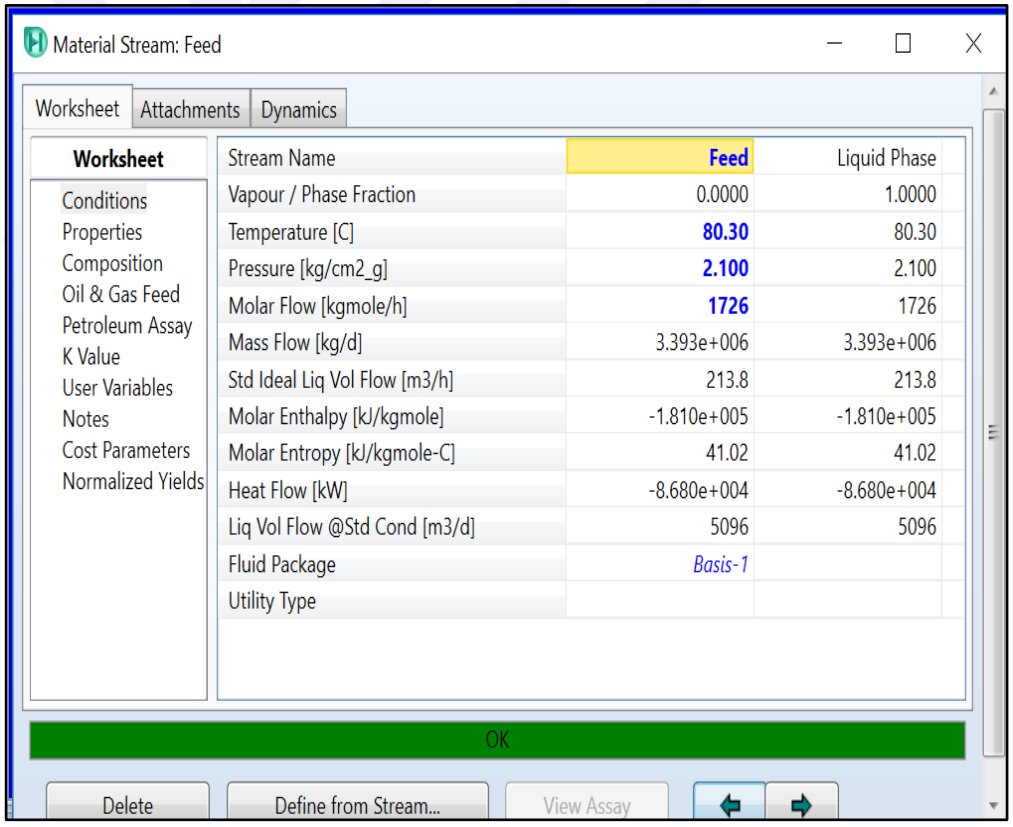
Burada önemli noktalardan biri recycle bloğu için girilmesi gereken ilk tahmin değerlerini, short-cut destilasyon hesaplamalarından elde ettiğimiz verileri kullanarak akımın özelliklerine ekleriz (Kompozisyon, sıcaklık, basınç, akış hızı vb.). Bir diğer nokta ön fraksiyonlama kolonu için ASPEN HYSYS de reboiler ve kondensere sahip olmayan absorber kolonu seçilir. Ana kolon için normal destilasyon kolonu seçilir.

Ana kolondaki tepsi sayılarını girerken T-101 ve T-102 kolonlarının tepsi sayıları toplanır ayrıca reboiler ve kondenser içinde fazladan 2 tepsi eklenir. Yan çekişin yapıldığı tepsinin yeri, short-cut destilasyondaki T-101' in son tepsisinin olduğu yer olarak seçilir. Ön fraksiyonlama kolonundan çıkan akımların ana kolona girdiği yerler, aynı şekilde ana kolondan ön fraksiyonlama kolonuna dönen akımlarla aynı tepsidedir.

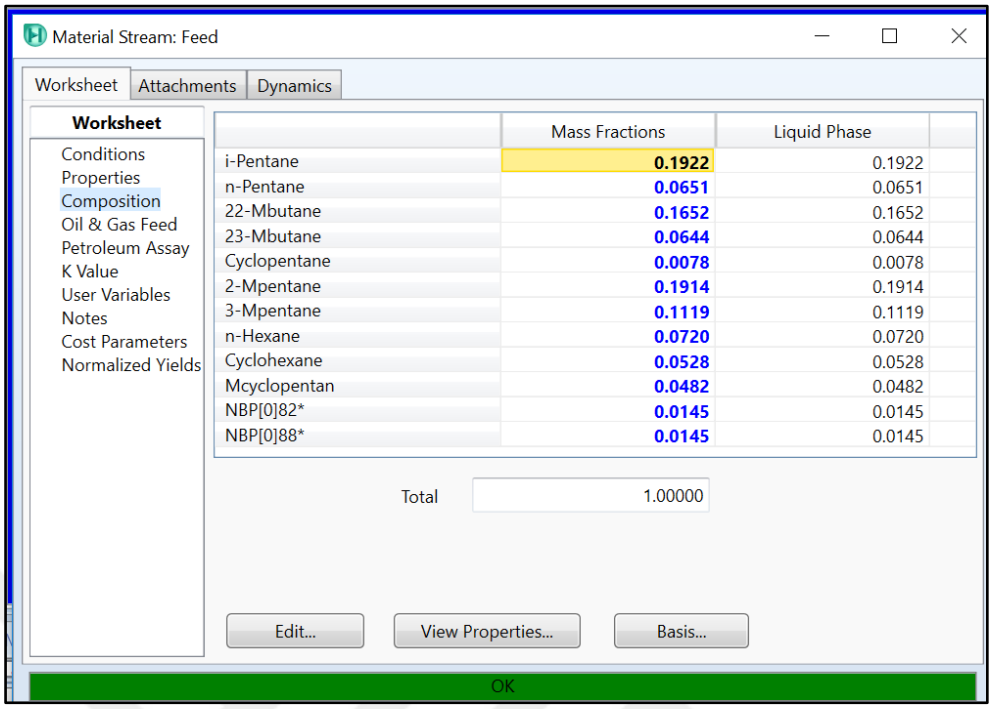
Literatürden alınan şarj ve operasyon değerleriyle, spesifikasyonları (Tablo 5.8) modelimize yerleştirdikten sonra, normal bir destilasyon kolonu ve DWC sistemini aynı ürün saflıklarına ulaşması için ne kadar reboiler ve kondenser yükü gerektiğini karşılaştırdığımızda Tablo 5.9' daki veriler elde edilir.

Tablo 5.8: Besleme ve ürün özellikleri.

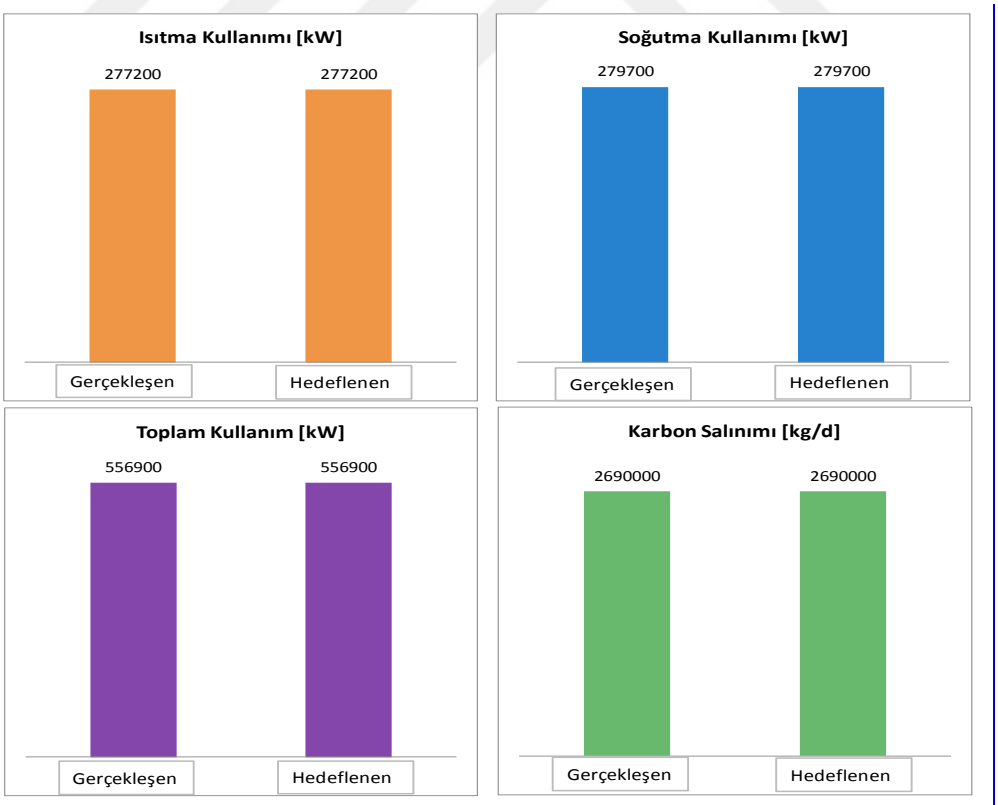
Şarj Özellikleri	Sıcaklık: 80,3 ^{0}C Basınç: 2,1 kg/cm^{2}g Molar Akış: 1726 kg.mol/saat
Ürün Spesifikasyonları	2MP: 11.65 (% kütlece) – Tepe ürünü 2,3 MB:7 (%kütlece) – Yan Çekiş Msiklopentan:11.79 (% kütlece)- Dip ürün
Diğer Özellikler	Kolon basıncı: 0,6-1,8 kg/cm^{2}g Toplam kondenser Peng Robinson



Şekil 5.10: DIH Kolonu rigorous sistemi besleme akımı ASPEN HYSYS parametreleri.



Şekil 5.11: DIH Kolonu rigorous sistemi besleme akımı kompozisyonları ASPEN HYSYS parametreleri.



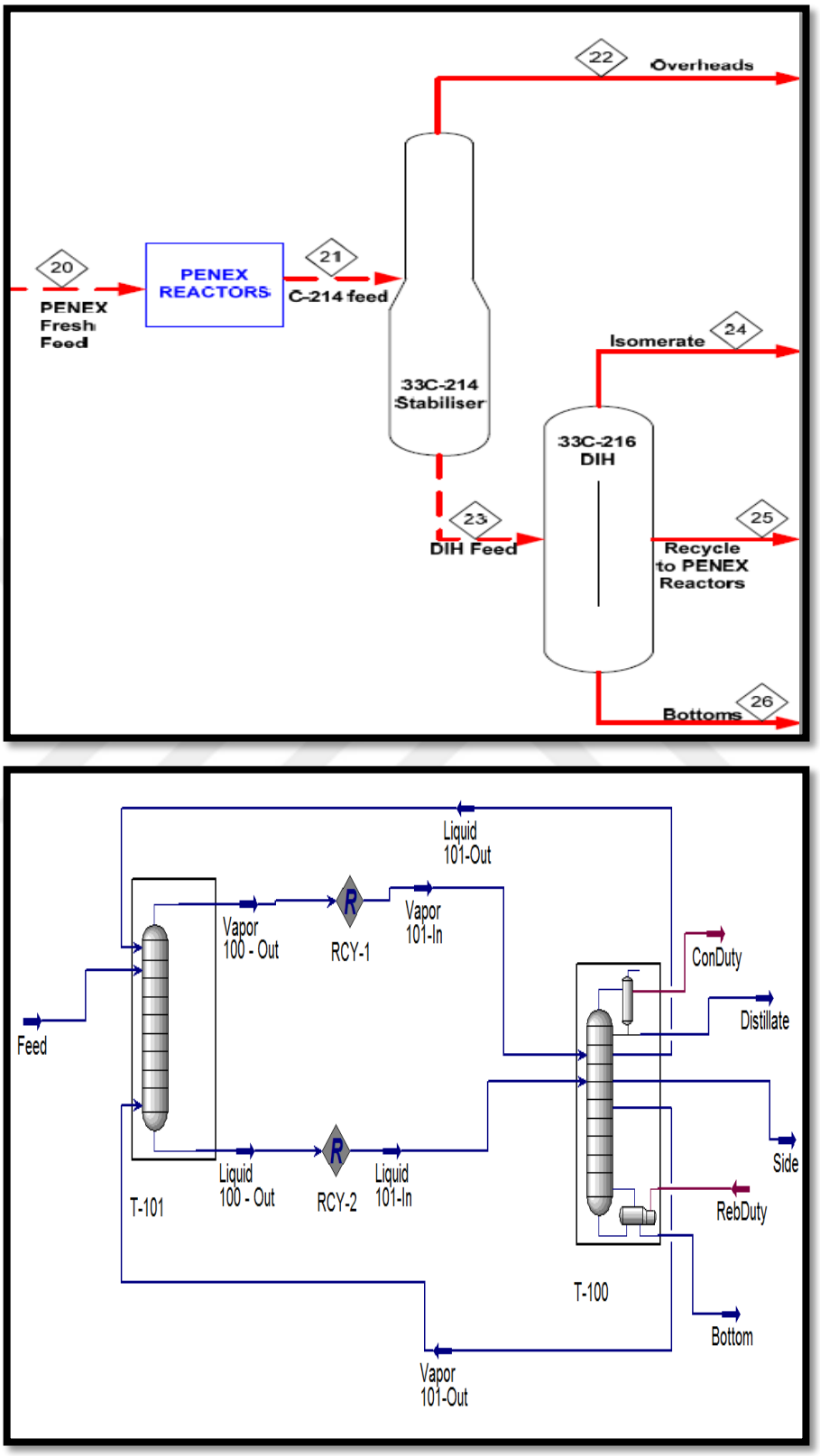
Şekil 5.12: Isıtma ve soğutma için kullanılan eşanjör ve soğutucuların enerji sarfiyatları ve kolonların karbon emisyonları.

Tablo 5.9: Klasik destilasyon sistemi ve DWC sistemi sonuçlarının karşılaştırılması.

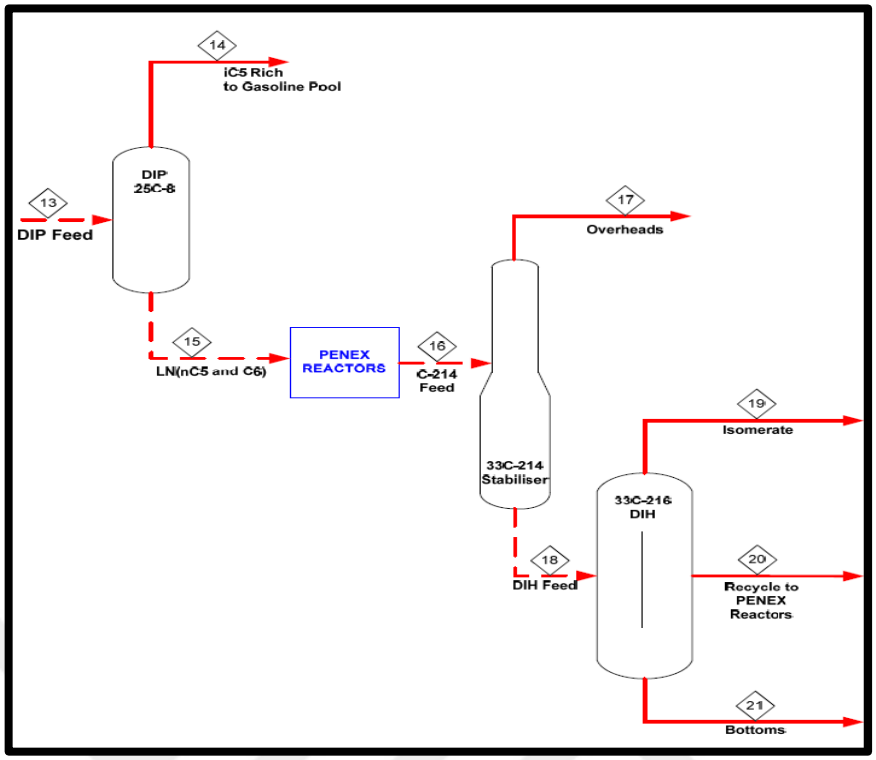
Destilasyon Kolonu Temel Tasarım				**Divided Wall Kolonu Tasarımı**			
Reboiler Yükü	1.207,000 kW			**Reboiler Yükü**	277.200 kW		
Kondenser Yükü	1.208,000 kW			**Kondenser Yükü**	279.700 kW		
Karbon Emisyonu	11.670,000 kg/d			**Karbon Emisyonu**	2.690,000 kg/d		
	Tepe Akımı	**Yan Çekiş**	**Dip Akımı**		**Tepe Akımı**	**Yan Çekiş**	**Dip Akımı**
Akış Hızı (kg.mol/h)	1.127,00	478,30	120,40	**Akış Hızı (kg.mol/h)**	1.124,00	452,00	149,70
i-Pentan	0.3336	0.0006	0.0000	i-Pentan	0.3324	0.0065	0.0000
n-Pentan	0,1128	0,0007	0,0000	n-Pentan	0,1123	0,0030	0,0000
22-Mbütan	0,2302	0,0238	0,0000	22-Mbütan	0,2341	0,0173	0,0000
23-Mbütan	0,0826	0,0260	0,0000	23-Mbütan	0,0870	0,0170	0,0000
Siklopentan	0,0137	0,0005	0,0000	Siklopentan	0,0137	0,0006	0,0000
2-Mpentan	0,2143	0,1509	0,0000	2-Mpentan	0,2200	0,1474	0,0000
3-Mpentan	0,0128	0,3534	0,0000	3-Mpentan	0,0005	0,4050	0,0001
n-Hekzan	0,0000	0,2639	0,0030	n-Hekzane	0,0000	0,2608	0,0028
Siklohekzane	0,0000	0,0338	0,6022	Siklohekzan	0,0000	0,0002	0,5914
Msiklopentan	0,0000	0,1410	0,1121	Msiklopentan	0,0000	0,1421	0,1102
NBP[1]82*	0,0000	0,0040	0,1384	NBP[1]82*	0,0000	0,0000	0,1499
NBP[1]88*	0,0000	0,0013	0,1443	NBP[1]88*	0,0000	0,0000	0,1456

Tablo 5.9'daki sonuçlar incelendiğinde aynı bileşimde ürün elde etmek için normal destilasyon sistemine nazaran DWC sisteminde reboiler ve kondenser yüklerinde ciddi anlamda tasarruf sağlanmakta ve DWC sisteminin enerji performansına önemli miktarda avantaj sağladığı görülmektedir. Bununla birlikte DWC sisteminin karbon emisyonlarının klasik sisteme nazaran oldukça düşük olduğu ve çevre kirliliğini önleme anlamında pozitif bir etkisinin olacağı ortaya çıkmaktadır.

Bir diğer çalışmada, Tüpraş DIH kolonu spesifikasyonları ve besleme kompozisyonları kullanılarak, aynı besleme değerleri DWC kolonuna eklenerek sonuçlar kıyaslanmıştır.



Şekil 5.13: 33 C-216 DIH kolonu için simülasyon çalışmaları.



Şekil 5.14: 33 C-216 DIH kolonunun akım şeması.

Bununla birlikte simülasyonda kullanılan besleme akımı ve ürün özellikleri Tablo 5.10 ve 5.11' de gösterilmektedir.

Tablo 5.10: Besleme ve ürün kompozisyonları.

Bileşen	Birim	Şarj	Tepe Akımı	Orta Çekiş	Dip Akımı
C_4, C_4 -	kütlece yüzde (%)	0,24	0,15	0,00	0,00
i-Pentan	kütlece yüzde (%)	19,22	35,01	0,00	0,00
n-Pentan	kütlece yüzde (%)	6,51	11,74	0,00	0,00
2,2-Dimetil bütan	kütlece yüzde (%)	16,52	30,32	0,04	0,00
Siklopentan	kütlece yüzde (%)	0,78	1,47	0,00	0,00
2,3-Dimetil bütan	kütlece yüzde (%)	6,44	6,35	7,40	0,12
2-Metilpentan	kütlece yüzde (%)	17,14	11,65	32,51	0,94
3-Metilpentan	kütlece yüzde (%)	11,19	2,84	24,25	1,86
n-Hekzan	kütlece yüzde (%)	7,72	0,34	17,89	6,58
Metilsiklopentan	kütlece yüzde (%)	4,82	0,12	10,41	11,79
Benzen	kütlece yüzde (%)	0,00	0,00	0,00	0,00
Siklohekzan	kütlece yüzde (%)	5,28	0,01	6,59	46,90
C_7 +	kütlece yüzde (%)	2,12	0,00	0,90	30,61

Tablo 5.11: İstenen ürün spesifikasyonları.

Ürün	Bileşen	Yorumlar
Tepe Akımı	2,3 DMB	Max 2,3 DMB
	MP	Min MP
Yan Çekiş	MP	Max MP
Dip Akımı	MP	Min MP

Tablo 5.12: TÜPRAŞ' ın DIH kolonu ve DWC modeli sonuçları, tepe, yan çekiş ve dip akımı kompozisyonları**.**

	TEPE AKIMI		YAN ÇEKİŞ		DİP AKIMI	
Bileşenler	**TÜPRAŞ**	**ASPEN**	**TÜPRAŞ**	**ASPEN**	**TÜPRAŞ**	**ASPEN**
i-Pentan	**0,3501**	**0,3771**	**0**	**0,0173**	**0**	**0**
n-Pentan	**0,1174**	**0,1260**	**0**	**0,0080**	**0**	**0**
2,2-Dimetil bütan	**0,3032**	**0,2917**	**0,004**	**0,0543**	**0**	**0**
2,3-Dimetil bütan	**0,0635**	**0,0856**	**0,074**	**0,0550**	**0,0012**	**0**
Siklopentan	**0,0014**	**0,0140**	**0,0074**	**0,0016**	**0**	
2-Metilpentan	**0,1165**	**0,1050**	**0,3251**	**0,3450**	**0,0094**	**0,0001**
3-Metilpentan	**0,0028**	**0,0001**	**0,2425**	**0,2754**	**0,0186**	**0,0006**
n-Hekzan	**0,003**	**0**	**0,1789**	**0,1728**	**0,0658**	**0,0151**
Siklohekzan	**0**	**0**	**0,06**	**0,0001**	**0,4690**	**0,5044**
Metilsiklopentan	**0**	**0**	**0,1041**	**0,0704**	**0,1179**	**0,2**
C_7^+	**0**	**0**	**0,009**	**0,0000**	**0,3061**	**0,28**

Tablo 5.13: TÜPRAŞ' ın DIH kolonu ve DWC modeli sonuçları, tepe, yan çekiş ve dip akımı miktarları.

	TEPE AKIMI		YAN ÇEKİŞ		DİP AKIMI	
	TÜPRAŞ	**ASPEN**	**TÜPRAŞ**	**ASPEN**	**TÜPRAŞ**	**ASPEN**
Molar Akış (kmol/saat)	**890**	**862**	**676**	**652**	**110**	**163**
Kütlesel Akış	**1751**	**1752**	**1329**	**1325**	**217**	**336**

Tüpraş DIH kolonu ve aynı besleme özelliklerinde oluşturulan DWC kolonu sonuçları kıyaslandığında (Tablo 5.12 ve Tablo 5.13), yan çekişten reaktörlere beslenen 2-Metilpentan ve 3-Metilpentan gibi oktan sayısı düşük izomerleşmemiş bileşenlerin miktarlarının DWC kolonunun yan çekiş akımı içerisinde daha da arttığı ve tepe ve dip akımda beslenen oktan sayısı yüksek bileşenlerin DWC kolonunda daha fazla çekildiği görülmektedir. Böylece klasik DIH kolonuna nazaran DWC' li DIH kolonunda verimlerin çok daha iyi olduğu gözlemlenmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Saxena, N., Mali, N. and Satpute, S., 2016, Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation, *Indıan academy of science*, 42(1), 1-10.

[2] Shah, M., Kiss, A., Zondervan, E. and Haan, A., 2012, A systematic framework for the feasibility and technical evaluation of reactive distillation processes, *Chemical engineering and processing*, 60, 55-64.

[3] Lopez, R., S., 2017, Simultaneous etherification of C4 and C5 iso-olefins with ethanol over acidic ion-exchange resins for greener fuels, Thesis (PhD), Universitat De Barcelona.

[4] Bardin, M.E., El-Dein Hussin, A.M.T.A., Gushchin, V.A. and Vinokurov, Burluka, A.A., 2014, Technical aspects of ethyl tert-butyl ether (ETBE) for large-scale use as gasoline improver, *Energy technology*, 2, 194-204.

[5] Agreda, V.H. and Partin, L.R., 2004, *Reactive distillation process for the production of methyl acetate*, U.S. Patent 4.435.595.

[6] Mansouri, S., S., Cruz, M., S., Huusom, J., K. and Gani, R., 2016, Systematic Integrated Process Design and Control of Binary Element Reactive Distillation Processes, *AIChE journal*, 62(9), 3137-3154.

[7] Lapuerta, M., Ballesteros, R. and Barba, J., 2017, Strategies to Introduce n-Butanol in Gasoline Blends, *Sustainability*, 9, 589

[8] Dragomir, R.M. and Domancich, 2004, *Synthesis and Design of reactive distillation columns*, Thesis (PhD), University of Manchester Institute of Science and Technology.

[9] Taylor R. and R. Krishna, 2000, Review: Modelling reactive distillation, *Chemical engineering science*, 55, 5183-5229.

[10] Hiwale, R.S., Mahajan Y.S., Bhate N.V. and Mahajani S.M., 2004, Industrial applications of reactive distillation: Recent trends, *International journal of chemical reactor engineering*, 1 (2), 1-2.

[11] Gorak, A. and Olujic, Z., 2014, *Distillation equipment and process*, Academic Press, ISBN: 978-0-12-386878-7.

[12] Darabi, M., Mohammadiun, H. and Mohammadiun, M., 2015, Advanced exergy analysis of distillation tower and simulation and optimization by HYSYS, *International journal of scientific word*, 3(1), 163-177.

[13] Engelien, H.K., Larsson T. and Skogestad S., 2003, Implementation of optimal operation for heat integrated distillation columns, *Transactions of the institution of chemical engineers*, 81, 277-81.

[14] Faria, S.H.B. and Zemp, R. J., 2005, Using exergy loss profiles and enthalpy-temperature profiles for the evaluation of thermodynamic efficiency in distillation columns, *Journal of thermal engineering*, 4, 76-82.

[15] Kaibel, B., Jansen, H., Zich E. and Olujic, Z., 2006, Unfixed dividing wall technology for packed and tray distillation columns, *Distillation absorption*, 152, 252-266.

[16] Long, N.V.D. and Lee, M., 2012, Application of response surface methodology to optimize the retrofit of a side column to a DWC, *AIChe*, 712-749.

[17] Hern´andez, S. and Jim´enez, A., 1999a, Design of energy-efficient petlyuk systems. *Computers and chemical engineering*, 23(8), 1005-1010.

[18] Sotudeh, N. and Shahraki, B.H., 2008, Extension of a method for the design of divided Wall columns. *Chemical engineering & technology: industrial chemistry- plant equipment- process engineering- biotechnology*, 31(1), 83-86.

[19] Shamsuzzoha, M.,, Seki, H. and Lee, M., 2013, Design and analysis of divided wall column, *Proceedings of the 6th international conference on process systems engineering (PSE ASIA)* 25-27.

[20] Halvorsen, J. and Skogestad, S., 2004, Shortcut Analysis of Optimal Operation of Petlyuk Distillation, *Industrial and engineering chemistry research*, 43(14), 3994-3999.

[21] Lee, S.H., Shamsuzzoha, M., Han, M., Kim, Y.H. and Lee, M.Y., 2011, Study of structural characteristics of a divided wall column using the sloppy distillation arrangemen, *Korean journal of chemical engineering*, 28, 348-356.

[22] Fidkowski, Z. and Krolikowski, L., 1987, Minimum energy requirements of thermally coupled distillation systems, *AIChE journal*, 33 (4), 643-653.

[23] Triantafyllou, C. and Smith, R., 1992, The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns: Process design. *Chemical engineering research and design, 70*, 118–132.

[24] Kolbe, B. and Wenzel, S., 2004 Novel distillation concepts using one-shell columns. *Chemical Engineering and processing: process intensification.* 43, 339-346.

[25] Yildirim, Ö., Kiss, A.A. and Kenig, E.Y., 2011. Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities. *Separation and purification technology*, 80(3), 403-41.

[26] Kiss, A.A. and Bildea, C.S., 2011. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 50(3), 281-292.

[27] Schultz, M.A., Stewart, D.G., Harris, J.M., Rosenblum, S.P. and Shakur, M.S., 2002. Reduce costs with dividing-wall columns. *Chemical engineering progress*, 98(5), 64-71.

[28] Ashrafian, R., 2014, *Using dividing wall columns (DWC) in LNG production*, Thesis (Master), Norwegian University of Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering.

[29] Premkumar, R., 2007, *Retrofitting industrial, conventional column systems to petyluk/divided wall columns*, Thesis (Master), National University of Singapore.

[30] Le, Q.K., 2014, *Design and simulation of dividing wall column for ternary heterogeneous distillation*, Thesis (Master), Norwegian University.

[31] Hernandez, J.G.S., Petriciolet, A.B. and Estrada, L.I.S., 2006, Dynamic analysis of thermally coupled distillation sequences with undirectional flows, *Korean journal of chemical engineering*, 23(5), 689-698.

[32] Hernandez, J.G.S., Hernandez, S., Femat, R. and Jimenez, A., 2007, Control of thermally coupled distillation arrangements with dynamic estimation of load disturbances, *Industrial and engineering chemistry research*, 46, 546-558.

[33] Dejanovic, I., Matijesevic, L. and Olujic, Z., 2010, Dividing wall column application for platformate splitter – A case study, *20th European symposium on computer aided process engineering*, Milano, Elsevier Science Ltd.

[34] Ghadrdan, M., 2014, *Optimal operation of kaibel columns*, Thesis (PhD), Norwegian University of Science and Technology, Innovation and Creativity (NTNU).

[35] Zhai, C., Liu, Q., Romanoli, J., A. and Sun, W., 2019, Modeling/simulation of the dividing wall column by using the rigorous model, *Processes*, 7, 26.

[36] Arteconi, A., Mazzarini, A. and Di Nicola, G., 2011, Emissions from ethers and organic carbonate fuel additives: A review, *Water, air, and soil pollution*, 221 (1-4), 405.

[37] Awad, O.I., Mamat, R., Ali, O. M., Sidik, N. A. C., Yusaf, T., Kadirgama, K. and Kettner, M., 2018, Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 82, 2586-2605.

[38] Elfasakhany, A., 2015, Investigations on the effects of ethanol-methanol-gasoline blends in a spark-ignition engine: Performance and emissions analysis, *Engineering Science and Technology, an International Journal xxx*, 1-7.

[39] Çakmak, A.V. and Özcan, H., 2018, Benzin için oksijenli yakıt katkıları, *Journal of polytechnic*, 21(4), 831-840.

[40] Manzetti, S. and Andersen, O., 2014, A review of emission products from bioethanol and its blends with gasoline. Background for new guidelines for emission control, *Fuel*, 140 (2015) 293–301

[41] De Menezes, E.W. and Cataluña, R., 2008, Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process, *Fuel processing technology*, 89(11), 1148-1152.

[42] De Menezes, E.W., Cataluña, R., Samios, D. and Da Silva, R., 2005, Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines, *Fuel*, 85(17), 2567-2577.

[43] Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) – Its Movement and Fate in the Environment and Potential for Natural Attenuation (Air Force Center for Environmental Excellence 1999, 13-17.

[44] Da Silva, R., Cataluna, R., de Menezes, E. W., Samios, D. and Piatnicki, C. M. S., 2005, Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline, *Fuel*, 84(7), 951-959.

[45] Al-Arfaj, M.A. and Luyben, W.L., 2002, Control study of ethyl tert-butyl ether reactive distillation, *Industrial and engineering chemistry research*, 41, 3784-3796.

[46] Groemping, M., Dragomir, R.M. and Jobson, M., 2004, Conceptual Design of Reactive Distillation Columns Using Stage Composition Lines, University of Manchester Institute of Science and Technology.

[47] Melles, S., Grievink, J. and Schrans, S. M., 2000, Optimisation of the conceptual design of reactive distillation columns. *Chemical engineering science*, 55, 2089-2097.

[48] Malone, M. F. and Doherty, M. F., 2000, Reactive Distillation. *Industrial and engineering chemistry research*, 39, 3953.

[49] Jensen, K.L. and Datta, R., 1995, Equilibrium thermodynamic analysis of the liquid-phase ethyl tert-butyl ether reaction, *Industrial and engineering chemistry research* 34, 392–399.

[50] Leal, J., E., J., Petriciolet, A., B., Hernandez, J., G., S., Hernandez, S. and Escoto, H., H., 2013, On the multiple solutions of the reactive distillation column for production of fuel ethers, *Chemical engineering and processing*, 72, 31–41.

[51] Patle, D., S. and Datta, D., 2010, Sensitivity analysis of steady-state methyl acetate synthesis reactive distillation column using aspen plus, *The IUP journal of science & technology*, 6, 2.

[52] Patil, K., 2007, Reactive Distillation: Synthesis, Design, Modeling and Simulation, Maharashtra Institute of Technology.

[53] Gor, N., Mali, N. and Satpute, S., 2017, Simulation and Analysis of Divided Wall Column for Energy Efficient and Intensified Distillation, *International Conference on Sustainable Development for Energy and Environment.*

[54] Norkobilov, A., Gorri, D. and Ortiz, I., 2017, Comparative study of conventional, reactive-distillation and pervaporation integrated hybrid process for ethyl tert-butyl ether production, *Chemical engineering and processing: process ıntensification*, 122, 434–446.

[55] Sneesby, M.G., Tade, M. O. and Smith, T.N.A, 2000, A multi-objective control scheme for an ETBE reactive distillation column. *Chemical engineering research and design*, 78(2), 283-292.

[56] Kiss, A.A., 2018, Novel Catalytic Reactive Distillation Processes for a Sustainable Chemical Industry, *Topics in Catalysis.*

[57] Emtir, M. and Etoumi, A., 2007, Improving conventional distillation configuration for ternary mixtures, *Chemical engineering transactions*, 12, 201-206.

[58] Hernandez, J.G.S., Hernandez, S., Femat, R. and Jimenez, A., 2007, Control of thermally coupled distillation arrangements with dynamic estimation of load disturbances, *Industrial and engineering chemistry research*, 46, 546-558.

[59] Gómez-Castro, F.I., Rico-Ramírez, V., Segovia-Hernández, J.G., Hernández-Castro, S., González-Alatorre, G. and El-Halwagi, M. M. (2012). Simplified methodology for the design and optimization of thermally coupled reactive distillation systems. *Industrial and engineering chemistry research*, 51(36), 11717-11730.

[60] Petlyuk, F. B., Platonov, V. M. and Slavinskii, D. M., 1965, Thermodynamically optimal method for separating multicomponent mixtures, *International journal of chemical engineering*, 5(3), 555-561.

[61] Hernández, S. and Jiménez, A., 1999, Controllability analysis of thermally coupled distillation systems, *Industrial and engineering chemistry research*, 38(10), 3957-3963.

[62] Jiménez, A., Hernández, S., Montoy, F. A. and Zavala-García, M., 2001, analysis of control properties of conventional and nonconventional distillation sequences. *Industrial and engineering chemistry research*, 40(17), 3757-3761.

[63] Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., and Jiménez, A., 2002, Control behaviour of thermally coupled distillation sequences. *Chemical engineering research and design*, 80(7), 783-789.

[64] Segovia-Hernández, J.G. and Hernández, S, 2006, Dynamic behavior of thermally coupled distillation configurations for the separation of multicomponent mixtures, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 20 (2), 125-133.

[65] Khalili-Garakani, A., Ivakpor, J. and Kasiri, N., 2016, Three-component distillation columns sequencing: including configurations with divided-wall columns, *Iranian journal of oil & gas science and technology*, 5 (2) 66-83.

[66] Calzon-McConville, C.J., Rosales-Zamora, B. and Segovia-Herna´ndez, J.G., 2006, Design and optimization of thermally coupled distillation schemes for the separation of multicomponent mixtures, *Industrial and engineering chemistry research*, 45, 724-732.

[67] Nguyen, T.D., Rouzineau, D., Meyer, M. and Meyer, X., 2016, Design and simulation of divided wall column: Experimental validation and sensitivity analysis. *Chemical engineering and processing: process intensificatio*n, 104, 94-111.

[68] Patil, K., Choudhary, P. and Bhatia, T., 2009, Distillation Operations: Methods, Operational and Design Issues, *National Conference on Advances in Heat & Mass Transfer,* FAMT, Ratnagiri, 30-31.

[69] Lorenza, H.M., Staaka, D., Grütznerb, T. and Repkec, J.U., 2018, Divided wall columns: usefulness and challenges, *Chemical engineering transactions*, 69.

[70] Grützner, T., Schnider, C., Zollinger, D., Seyfang, B.C. and Künzle, N., 2016, Reducing Time to Market by Innovative Development and Production Strategies, *Chemical engineering and technology*, 39, 1835–1844.

[71] Chafi, N., S. and Shahraki, B., H., 2007, A Method for the design of divided wall columns, *Chemical engineering and technology*, 30(9):1284-1291.

[72] Mustafa, F., Ibrahim, N., Abdulsamad, N.A.F., Ibrahim, K.A., Kamaruddin, M. and Hamid, A.B.D, 2014, Design of energy efficient distillation columns for separation of oxygenates process, *27th Symposium of Malaysian chemical engineers (SOMChE 2014*), Subang Jaya Selangor.

[73] Rodríguez, J. P., Moreno, E., Segovia-Hernández, J. G., Jiménez, A. and Maya-Yescas, R. (2007). Control and energy savings of the Petlyuk distillation system. *IFAC Proceedings*, 40(5), 195-200.

[74] Grossmann, I.E., Aguirre, P.A. and Barttfeld, M., 2005, Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models, *Computers & chemical engineering*, 29, 1203-1215.

[75] Halvorsen, I.J. and Skogestad, S., 1999, Optimal operation of Petlyuk distillation: Steady-state behavior. *J. process control*, 9, 407–424.

[76] Halvorsen, I.J. and Skogestad, S., 1997, Optimizing control of Petlyuk distillation: Understanding the steady-state behavior, *Computers & chemical engineering*, 21, S249–S254.

[77] Rewagad, R.R. and Kiss, A.A., 2012, Dynamic optimization of a dividing-wall column using model predictive control, *Chemical engineering science*, 68, 132–142.

[78] Tututi-Avila, S., Jiménez-Gutiérrez, A. and Hahn, J., 2014, Analysis of multi-loop control structures of dividing-wall distillation columns using a fundamental model, *Processes*, 2, 180-199.

[79] Bashir, S., 2015, *Optimal Design and Retrofit of Three Product Divided Wall Column*, Thesis (MSc), King Fahd University of Petroleum and Minerals.

[80] Caballero, J.A. and Grossmann, I.E., 2007, A sequential algorithm for the rigorous design of thermally coupled distillation sequences, *Computer aided chemical engineering*, 37, 1019-1024.

[81] Seihoub, F.Z., Benyounes, H., Shen and W., Gerbaud, V., 2017, An improved shortcut design method of divided wall columns exemplified by a liquefied petroleum gas process, *Industrial and engineering chemistry research*, 56(34), 9710-9720.

[82] Nguyen, M.T. D., 2015, *Conceptual design, simulation, and experimental validation of divide wall column: Application for non-reactive and reactive mixture*, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Thesis (PhD).

[83] Nguyen, T.D., Rouzineau, D., Meyer, M. and Meyer, X., 2016, Design and simulation of divided wall column: experimental validation and sensitivity analysis, *Chemical engineering and processing: process intensification*, 104, 94-111.

[84] Jern, L.R., 2012, Design of Multicomponent Heat Integrated Distillation Systems, 2012, Faculty of Engineering and Science Universiti Tunku Abdul Rahman, Thesis (MsC).

[85] Domingues, L., Pinheiro, C.I.C. and Oliveira, N.M.C., 2014, Optimal design of reactive distillation systems: Application to the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE). *Computers and chemical engineering*, 64, 81-94.

[86] Murat, M.N., Mohamed, A.R. and Bhatia, S., 2003, Modeling of a reactive distillation column: methyl tertiary butyl ether (mtbe) simulation studies, *IIUM engineering journal*, 4,(2), 13-30.

[87] Al-Arfaj, M.A. and Luyben, W.L., 2000, Effect of number of fractionating trays on reactive distillation performance, *AIChE journal*, 46(12), 2417-2425.

[88] Dejanoviæ, I. and Matijaševiæ, Lj., 2011, An effective method for establishing the stage and reflux requirement of three-product dividing wall columns, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 25 (2) 147–157.

[89] Halvorsen, I.J. and Skogestad, S., 2003, Minimum energy consumption in multicomponent distillation. 1. vmin diagram for a two-product column, *Industrial & engineering chemistry research*, 42, 596-604.

[90] Tarjani, A.J., Toth, A.J., Nagy, T. and Haaz, E., 2018, Controllability features of dividing-wall columns, *Chemical engineering transactions* 69, 403-408.

[91] Shahin Seyed Aghae, S., S., Motlagh, M., R., J., 2017, Model predictive control of dividing wall distillation column, *Scinzer J. Eng*, 3 (1), 62-70.

[92] Kiss, A., A. and Rewagad, R.R., 2011, Energy efficient control of a BTX dividing wall column, *Computers & chemical engineering* 35(12), 2896-2904.

[93] Dohare, R., Singh, K. and Kumar, R., 2015, Modeling and model predictive control of dividing wall column for separation of benzene–toluene-o-xylene, *Systems science & control engineering*, 3(1), 142–153.

[94] Barakat, T.A. and Koko, I., 2015, Modelling and control analysis of dividing wall distillation columns (dwc), annual conference of postgraduate studies and scientific

research, *Basic and Engineering Studies Board*, 17-20 February 2012, Friendship Hall, Khartoum.

[95] Dejanovi´c, I., Matijasevic, L. and Halvorsen, I.J., 2011, Designing four-product dividing wall columns for separation of a multicomponent aromatics mixture, *Chemical engineering research and design*, 89(8) 1155-1167.

[96] Smith, R., Klemes, J., Amminudn, K., A., Webb, D., R. and Skogestad, S., 1998, *Complex distillation columns disc*, Publishable Final Report, DISC - JOE 3-CT 95-0035.

[97] Ignat, R.M. and Woinasroschy, A., 2011, Dynamic analysis and controllability of dividing-wall distillation columns using a four points control structure, *UPB scientific bulletin, series b: chemistry and materials science*, 73(4), 71-80.

[98] Isopescu, R. and Woinaroschy, A., 2008, Energy reduction in a divided wall distillation column, *Revista de chimie*, 59(7), 812-815.

[99] Isopescu, R., Woinaroschy, A. and Draghiciu, L., 2009, Capital cost reduction by the use of divided wall distillation column, *Revista de chimie*, 60, 1056-1060.

[100] Segovia-Hernandez, J.G., Hernandez-Vargas, E.A. and Marquez-Vargas, J.A., 2007, Control properties of thermally coupled distillation sequences for different operating conditions, *Computers & chemical engineering* 31(7):867-874.

[101] Zhou, J., Kooijman, H. and Taylor, R., 2019, A rate-based equation-oriented parallel column model: application to dividing wall columns, *Chemical engineering research and design*, 146, 48-59.

[102] Zhou, J., 2019, *Equation-oriented modeling of dividing wall columns*, Thesis (PhD), Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University.

[103] Ruíz-Marín , L.E., Castro-Agüero, A., Ramírez-Corona, N. and Jiménez- Gutiérrez, N., 2008, *Analysis of minimum vapor flowrate requirements fır the fully thermally coupled distillation system with postfractionator*, AIChE Annual Meeting.

[104] Sangal, V., Kumar, V. and Mishra, I., 2013, Optimization of a divided wall column for the separation of C_4-C_6 normal paraffin mixture using Box-Behnken design, *Chemical industry and chemical engineering quarterly*, 19(1), 107-119.

[105] Sangal, V., Kumar, V. and Mishra, I., 2012, Optimization of structural and operational variables for the energy efficiency of a divided wall distillation column, *Computers & chemical engineering*, 40, 33-40.

[106] Masoumi, M.E. and Kadkhodaie, S., 2012, Optimization of energy consumption in sequential distillation column, *International journal of chemical and biological engineering*, 6(1), 67-80.

[107] Khushalani, K., Maheshwari, A. and Jain, N., 2014, Separation of mixtureby divided wall column using aspen plus, *International journal of emerging technology and advanced engineering*, 4(8), 563-571.

[108] Lee, S., H., Han, M. and Shamsuzzoha, M., 2011, Study of the structural characteristics of a divided wall column using the sloppy distillation arrangement, *Korean journal of chemical engineering* 28(2), 348-356.