

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİTKİSEL ATIK YAĞDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN YAPILDIĞI BİR
TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN SICAKLIK DENETİMİ**

Tuba ŞİMŞEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİTKİSEL ATIK YAĞDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN YAPILDIĞI BİR TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN SICAKLIK DENETİMİ

Tuba ŞİMŞEK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Bu çalışma, bitkisel atık yağlardan biyodizel üretiminin yapıldığı laboratuvar ölçekli bir tepkimeli damıtma kolonunda prosesin sıcaklık denetimini sağlamak için yapılmıştır. Bu kapsamda, teorik olarak benzetim çalışmalarına ek deneysel çalışmalar da yapılmıştır. Kazan sıcaklığındaki aşırı yükselmeler bu proste sabunlaşmaya neden olduğundan, deneysel ve teorik benzetim çalışmaları yapılırken özellikle bu parametre üzerinde durulmuştur. Deneysel çalışmalara başlamadan önce Aspen HYSYS paket programı kullanılarak önerilen prosesin yatışkın hal benzetimi, optimizasyonu ve dinamik hal (MPC) benzetimleri yapılmıştır. Sistemin yatışkın koşul optimum işletim parametreleri; kazan ısısı 0,028 kW, geri akma oranı 3, toplam besleme akış hızı 0,0007 kmol/sa, metanol:yağ molar oranı 6:1 olarak bulunmuştur. Bu işletim parametreleri yatışkın koşul deneysel çalışmaları için kullanılmıştır. Daha sonra deneysel çalışmalardan elde edilen dinamik verilerle en küçük kareler yöntemiyle prosesin iletim fonksiyonu hesaplanmıştır. ASPEN HYSYS paket programında teorik ve MATLAB'da deneysel dinamik benzetim çalışmaları yapılmıştır. Kazan ısısına 40,50 ve 60 W değerleri verilerek kazan sıcaklığının zamanla değişiminin bulunduğu teorik ve deneysel çalışmalar karşılaştırılmıştır. Elde edilen yatışkın koşul numunelerin GC analizleri yapılmış ve kazan ısıları 40, 50 ve 60 W değerleri için sırasıyla %92,450, %94,398 ve %94,568 biyodizel içeriği tespit edilmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda, tepkimeli dolgulu damıtma kolonunun kazan sıcaklığının denetimi doğrusal olmayan model öngörülü denetim (NLMPC) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. MATLAB ortamında yapılan bu benzetim kazan sıcaklığına artı ve eksi yönde set noktası etkileri verilerek yapılmıştır. Hata Mutlak Değerlerinin Toplamı (IAE) ve Hata Karelerinin Toplamı (ISE) yöntemleriyle sonuçların güvenilirliği değerlendirilmiştir.

Şubat 2022, 77 sayfa

Anahtar kelimeler: Tepkimeli damıtma kolonu, biyodizel, dinamik benzetim, bitkisel atık yağ, Aspen HYSYS, doğrusal olmayan model öngörülü denetim.

ABSTRACT

Master Thesis

TEMPERATURE CONTROL OF A REACTIVE DISTILLATION COLUMN WHERE BIODIESEL IS PRODUCED FROM VEGETABLE WASTE OIL

Tuba ŞİMŞEK

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

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

This study was carried out to provide temperature control of the process in a laboratory scale reaction distillation column where biodiesel is produced from waste vegetable oils. In this context, additional experimental studies were carried out on theoretical simulation studies. Since excessive increases in the boiler temperature cause saponification in this process, this parameter has been especially emphasized while conducting experimental and theoretical simulation studies. Before starting the experimental studies, steady state simulation, optimization and dynamic state (MPC) simulations of the proposed process were made using the Aspen HYSYS package program. Steady condition optimum operating parameters of the system; The reboiler temperature was 0.028 kW, the reflux ratio was 3, the total feed flow rate was 0.0007 kmol/h, and the methanol:oil molar ratio was 6:1. These operating parameters were used for steady-state experimental studies. Then, the transmission function of the process was calculated by the least squares method with the dynamic data obtained from the experimental studies. Theoretical simulation studies were carried out in ASPEN HYSYS package program and experimental dynamic simulation studies were carried out in MATLAB. By giving 40, 50 and 60 W values to the reboiler heat, the theoretical and experimental studies in which the reboiler temperature changes over time are compared. GC analyzes of the aforementioned experimental studies were carried out and the biodiesel content of 92.450%, 94.398% and 94.568% was determined for the reboiler heat of 40, 50 and 60 W, respectively. In line with these studies, the bottom product temperature control of the reactive packed distillation column was carried out by the nonlinear model predictive control (NLMPC) method. This simulation made in the MATLAB environment was made by giving the positive and negative set point effects to the boiler temperature. The reliability of the results was evaluated by the IAE (integral of the absolute value of error) and ISE (integral of the square of the error) methods.

February 2022, 77 pages

Keywords: Reactive distillation column, biodiesel, dynamic simulation, waste vegetable oil, Aspen HYSYS, nonlinear model predictive control.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yardımcı olan, karşılaştığım zorluklar karşısında her zaman beni destekleyen ve çözümler sunan danışmanım Sayın Prof. Dr. Süleyman KARACAN'a çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarında yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Mehmet Tuncay ÇAĞATAY'a, zorlandığımda bana fikir ve bilgileriyle manevi desteğini sunan değerli hocam Sayın Dr. Baran ÖZYURT'a, analiz çalışmalarında beni yönlendiren, yol gösteren Dr. Şeref KARADENİZ'e ve çalıştığım yerde tanıştığım, tez çalışmalarında manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni yürekten destekleyen, her türlü fedakarlığı yapan canım annem Bedriye ŞİMŞEK'e, canım babam Sinami ŞİMŞEK'e ve kardeşlerim Hiranur ve M.Abidin ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkür ederim. İyi ki varsınız ve iyi ki benim ailemsiniz.

İlkokuldan yüksek lisansıma kadar benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her daim yanımda varlığını hissettiğim, üzerimde büyük emeği olan canım ablam Gülşah ÇELİK'e ve eşi Kadir ÇELİK'e sonsuz teşekkür ederim.

Kendimi bildim bileli yanımda olan beni her zaman destekleyen, birlikte büyüdüğüm canım çocukluk arkadaşım Selen AKSOY'a, liseden beri hayatımda olan üniversite tercihlerimizi bile birlikte yaptığımız beraber Ankara'ya gelip beraber zorlukların üstesinden geldiğimiz manevi kardeşim canım arkadaşım Gülcan ŞAHİN ve eşi Ramazan ŞAHİN'e sonsuz teşekkür ederim. İyi ki varsınız, sizi çok seviyorum. Benden desteğini esirgemeyen canım kuzenim Büşra HANBABA'ya, üniversite hayatım boyunca her daim yanımda olan ve benden desteklerini esirgemeyen fedakar, canım arkadaşım Emire UYANIK'a sonsuz teşekkür ederim.

Tuba ŞİMŞEK
Ankara, Şubat 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Biyodizel.....	4
2.1.1 Biyodizelin özellikleri.....	4
2.1.2 Biyodizelin avantajları.....	5
2.1.3 Biyodizelin dezavantajları	6
2.1.4 Biyodizelin transesterifikasyon ile üretimi	7
2.1.4.1 Transesterifikasyon.....	7
2.1.4.1.1 Transesterifikasyon yöntemine etki eden faktörler	7
2.1.4.2 Transesterifikasyon tepkimesinin kinetik modeli	8
2.2 Tepkimeli Damıtma Kolonunda Biyodizel Üretimi	9
2.2.1 Tepkimeli damıtma kolonunun matematiksel modellemesi.....	11
2.3 En Küçük Kareler Yöntemiyle İletim Fonksiyonunun Hesaplanması	18
2.3.1 Doğrusal regresyon yöntemi.....	18
2.4 MPC Nedir?.....	19
2.4.1 MPC'nin tarihçesi	19
2.4.2 MPC'nin avantaj ve dezavantajları	20
2.4.3 Model öngörülü denetim	21
2.4.4 Geleneksel NLMPC.....	23
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	26
3.1 BAY'den Biyodizel Üretiminin Optimizasyonu	26
3.2 Aspen HYSYS'de TDK'da Biyodizel Üretiminin Benzetimi	26
3.3 Süreç Denetleme Çalışmaları	27
4. MATERYAL VE METOT.....	32
4.1 Materyal	32
4.1.1 Deneyin düzeneği ve yapılışı.....	32
4.2 Yöntem	34
4.2.1 Aspen HYSYS paket programı kullanılarak yapılan benzetim.....	34
4.2.1.1 Aspen HYSYS'de kullanılacak işletim parametrelerinin belirlenmesi.....	34
4.2.1.2 Aspen HYSYS'de yapılan yataşkın hal benzetimi	36
4.2.1.3 Aspen HYSYS'de yapılan dinamik benzetim	42
4.2.2 MATLAB ortamında yapılan benzetim	44
4.2.2.1 Çalışmada kullanılacak denetim algoritmaları	45
4.3 Analiz Yöntemi	45
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
5.1 Aspen HYSYS Paket Programı Kullanılarak Yapılan Benzetim	46
5.1.1 Aspen HYSYS'de yapılan yataşkın hal benzetiminin sonuçları.....	46

5.2 Deneysel Dinamik Çalışmadan İletim Fonksiyonunun Hesaplanması	50
5.2.1 İletim fonksiyonunun hesaplanması.....	50
5.3 Aspen HYSYS V9 ve MATLAB R2018b Programlarında Yapılan Dinamik Benzetim Sonuçları	54
5.4 NLMPC için Deneysel Kazan Sıcaklıkları Set Noktası Etkileri	56
5.5 Deneysel Çalışmalar için Yapılan Analiz Sonuçları	58
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	60
6.1 Öneriler	62
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	67
EK 1 Deneysel Dinamik Çalışma İçin MATLAB R2018b Programıyla Hazırlanan ‘m’ Dosyası.....	68
EK 2 Deneysel Dinamik Çalışma İçin MATLAB Simulink’de Yapılan Benzetim ..	69
EK 3 NLMPC İçin MATLAB Kodları.....	70
EK 4 Deneysel Çalışmalar Sonucu 40, 50 ve 60 W’lık Deneyler İçin Yapılan GC Analizi Sonuçları	74
ÖZGEÇMİŞ.....	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	genlik
A_c	kolonun yüzey alanı (m^2)
B	alt ürün akış hızı (kmol/s)
C_p	spesifik ısı kapasitesi ($J/(kmol \cdot ^\circ C)$)
D	prosesin boştaki yanıtı
D_i	i. bileşenin üst ürün akış hızı (kmol/s)
F	besleme akış hızı (kmol/s)
G	sistemin basamak yanıtı
G_c	denetimin iletim fonksiyonu
G_i	i. bileşenin gaz akış hızı (kmol/s)
G_p	proses iletim fonksiyonu
G_{PNLMPC}	pratik NLMPC kısaltmasıyla verilen gradyan matris
K	kazanç sabiti
k	mevcut örnekleme anı
k_i	i. bileşenin tepkime hız sabiti
kW	kilovat
L	sıvı akış hızı (kmol/s)
M	kontrol ufku
M_i	i. bileşen için molar birikim
P	tahmin ufku
R	gaz sabiti ($cal/(mol \cdot K)$)
r_{TG}	TG için tepkime hızı ($mol/(dm^3 \cdot dk^1)$)
t	zaman
T	sıcaklık ($^\circ C$)
T_{alt}	alt akım sıcaklığı
T_{reaks}	tepkime sıcaklığı
$T_{üst}$	üst akım sıcaklığı
T_{s_alt}	alt akım sıcaklığı set noktası
T_{s_reaks}	tepkime sıcaklığı set noktası
$T_{s_üst}$	üst akım sıcaklığı set noktası
u	ayar giriş değişkeni
u_k	proses girdileri
V	buhar akış hızı (kmol/s)
y	yanıtım / çıktı
\hat{y}	tahmin edilen çıktılar
\tilde{Y}	sistemin yanıtının referans değeri

y_i	i. bileşenin gaz mol kesri
y_k	ölçülen proses çıktıları
z	eksenel koordinat
x_i	i. bileşenin sıvı mol kesri
x_k	denetlenen proses durum değişkenleri
Q	kazan ısısı (kW)
θ	ölü zaman
\emptyset	hacimsel birikim
α	tepkime mertebesi
w_k	değişken bozucuları
ε_k	ölçüm hataları

Kısaltmalar

A	Frekans Faktörü
BAY	Bitkisel Atık Yağ
CV	Denetim Değişkenleri
DG	Diğliserit
DMC	Dinamik Matris Denetimi
DV	Ölçülebilen Bozucu Değişkenler
EA	Aktivasyon Enerjisi
FAME	Yağ Asidi Metil Ester
GC	Gaz Kromotografi
GL	Gliserol
GMC	Genelleştirilmiş Model Denetim
GPC	Genelleştirilmiş Öngörülü Denetim
H	Entalpi
IAE	Hata Mutlak Değerinin Toplamı
IMC	Dahili Model Denetimi
ISE	Hatanın Karesinin Toplamı
MAC	Model Algoritma Denetimi
MG	Monogliserit
MIMO	Çok Girişli Çok Yanıtlı
MPC	Model Öngörülü Denetim
MV	Girdi Değişkenleri veya Ayar Değişkenleri
NLGMC	Doğrusal Olmayan Genelleştirilmiş Model Denetim
NLMPC	Doğrusal Olmayan Model Öngörülü Denetim
NNDMPC	Sinir-Ağı Ayrımlı Model Öngörülü Denetim
NNPC	Sinir Ağı Öngörülü Denetim

PCA	Temel Bileşenler Analizi
PFC	Öngörülü Fonksiyonel Denetim
PI	Oransal-İntegral Denetim
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Denetim
PLS	Kısmi En Küçük Kareler
RSM	Tepki Yüzey Metodolojisi
SISO	Tek Girişli Tek Yanıtlı
SQP	Sıralı Kuadratik Programlama
TAME	tert-amil metil eteri
TD	Tepkimeli Damıtma
TDK	Tepkimeli Damıtma Kolonu
TFDMPC	Ayrımlı Model Öngörülü Denetim
TG	Trigliserit
YSA	Yapay Sinir Ağı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tipik bir tepkimeli damıtma kolonu.....	10
Şekil 2.2 Tepkimeli damıtma kolonu.....	11
Şekil 2.3 Tepkimeli damıtma kolonu kazan bölgesi.....	12
Şekil 2.4 Tepkimeli damıtma kolonu yoğuşturucu bölgesi.....	15
Şekil 2.5 Tepkime bölgesi hacim elemanı.....	16
Şekil 2.6 Model öngörülü denetim (MPC) için blok diyagram.....	21
Şekil 2.7 MPC için temel kavramlar.....	23
Şekil 4.1 Biyodizel sentezi için oluşturulan deney düzeneği.....	33
Şekil 4.2 Biyodizel sentezi için toplu tepkime.....	35
Şekil 4.3 Biyodizel üretim prosesinin Aspen HYSYS V9’da oluşturulan yatışkın hal akış diyagramı.....	36
Şekil 4.4 Aspen HYSYS V9’da akışkan paketin seçilmesi.....	37
Şekil 4.5 Aspen HYSYS V9’da proses reaksiyonunun tanımlanması.....	37
Şekil 4.6 Aspen HYSYS V9’da metanol bileşiğinin sisteme tanımlanması.....	38
Şekil 4.7 Aspen HYSYS V9’da BAY bileşiğinin sisteme tanımlanması.....	38
Şekil 4.8 Aspen HYSYS V9’da kolon kademelerinin sisteme tanımlanması.....	39
Şekil 4.9 Aspen HYSYS V9’da kazan seçiminin yapılması.....	39
Şekil 4.10 Aspen HYSYS V9’da reaksiyonun sisteme tanımlanması.....	40
Şekil 4.11 Aspen HYSYS V9’da reaksiyon kademelerinin özelliklerinin sisteme tanımlanması.....	41
Şekil 4.12 Aspen HYSYS V9’da kazan ısıısının sisteme eklenmesi.....	41
Şekil 4.13 Biyodizel üretim prosesinin Aspen HYSYS V9’da oluşturulan dinamik hal akış diyagramı.....	42
Şekil 4.14 MPC denetleyicisinin bağlantıları.....	43
Şekil 4.15 MPC denetleyicisine girilen en düşük ve en yüksek sıcaklık kısıtları.....	44
Şekil 5.1 Yatışkın haldeki sıcaklığın kademelere etkisi.....	47
Şekil 5.2 Yatışkın haldeki mol kesirlerinin kademelere göre değişimi.....	47
Şekil 5.3 Biyodizel mol kesirinin kazan ısıısıyla değişimi.....	48

Şekil 5.4 Geri akma oranının biyodizel mol kesrine etkisi.....	49
Şekil 5.5 Toplam besleme akış hızının biyodizel mol kesrine etkisi.....	49
Şekil 5.6 Metanol:yağ molar oranının biyodizel mol kesrine etkisi.....	50
Şekil 5.7 Proses reaksiyon eğrisi.....	52
Şekil 5.8 Zamana karşı $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ grafiği.....	53
Şekil 5.9 Deneysel ve teorik kazan sıcaklıklarının zamanla değişimi ($Q = 40$ W).....	54
Şekil 5.10 Deneysel ve teorik kazan sıcaklıklarının zamanla değişimi ($Q = 50$ W).....	55
Şekil 5.11 Deneysel ve teorik kazan sıcaklıklarının zamanla değişimi ($Q = 60$ W).....	55
Şekil 5.12 NLMPC kullanılarak kazan sıcaklığının kapalı döngü yanıtı ($T_{s_alt} = 77,2$ °C)	56
Şekil 5.13 Set noktasına eksi yönde etki verildiğinde NLMPC ile deneysel kazan ısı yükünün değişimi.....	57
Şekil 5.14 NLMPC kullanılarak kazan sıcaklığının kapalı döngü yanıtı ($T_{s_alt} = 78,4$ °C).....	57
Şekil 5.15 Set noktasına eksi yönde etki verildiğinde NLMPC ile deneysel kazan ısı yükünün değişimi.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Tepkimeli damıtmanın avantajları ve dezavantajları.....	10
Çizelge 4.1 Tepkimeli damıtma kolonunun işletim parametreleri.....	35
Çizelge 4.2 GC kolonu için fırın sıcaklık programı.....	45
Çizelge 5.1 Yatışkın hal benzetiminin üst ve alt akım özellikleri.....	46
Çizelge 5.2 Yatışkın hal benzetiminin üst ve alt akım bileşimleri.....	46
Çizelge 5.3 Deneysel veriler.....	51
Çizelge 5.4 Zamana karşı $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ verileri.....	53
Çizelge 5.5 Deneysel set noktası etkisi çalışmalarında NLMPC kullanılarak kazan sıcaklıklarının kapalı döngü yanıtlarının hata değerleri.....	58
Çizelge 5.6 Farklı kazan ısıları (30, 40 ve 50 W) ile sentezlenen biyodizelin GC analizi sonuçları.....	59

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte oluşan hızlı sanayileşme ve kentleşme ile enerji talebi oldukça artmıştır. Fosil yakıtların tükenmek üzere olmasının temel nedeni bu olmakla birlikte dünyadaki enerji talebinin yaklaşık %80'i hala fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Fosil yakıtlara olan bu bağımlılık, petrol fiyatlarını son yıllarda artmasına neden olmuştur. Öte yandan, karbondioksit emisyonunun %98'i fosil yakıtların yanmasıyla oluşur. Bunun getirisi olarak oluşan fazla karbondioksit gazı, küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerine neden olan lider sera gazıdır. Bu sebeplerle, gelecekte enerji krizleriyle karşılaşmak kaçınılmazdır. Günümüzde bu çevresel endişeler gidermek için yenilenebilir enerji kaynakları önerilmektedir (Mondal ve Jana 2019).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de biyodizeldir. Biyodizel bitkisel, hayvansal ve atık yağlardan elde edilebilir ve dizel motorlarda kullanılabilir. Dizel motorlarında herhangi bir değişiklik yapılmaksızın doğrudan petrol dizeli ile karıştırılarak veya doğrudan kullanılabilir, çünkü özellikleri benzerdir (Giwa vd. 2016). Biyodizel, biyobozunurluğu, ihmal edilebilir kükürt içeriği, petrol dizelininkilere benzer özellikleri, sera gazı emisyonu oranının daha düşük olması (%78 daha az), kolay depolanabilmesi ve kolay nakliye edilebilmesi ve daha yüksek parlama noktasına sahip olmasıyla oldukça önemlidir (May-Vázquez vd. 2017; Mondal ve Jana 2019). Biyodizel üretiminin maliyeti petrol yakıtlarının üretimine kıyasla daha yüksektir. Hammade maliyeti biyodizel yakıtının toplam maliyetinin %60-75'ini oluşturmaktadır. Bunun dışında işletme giderleri de bir sorundur. Bu sorunların giderilmesi için, tepkimeli damıtma kolonunda (TDK) yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile biyodizel üretimi önerilmektedir (Karacan ve Karacan 2015; Mondal ve Jana 2019).

TDK, reaksiyonun ve ayırma işleminin tek bir üniteye birleştirilmiş halidir. TDK, ekipman ve tesis büyüklüğünde azalma (düşük sermaye yatırımı), yüksek verim, seçicilik, düşük enerji tüketimi (düşük işletme maliyeti) gibi birçok potansiyel avantaj sunan yeni bir tekniktir (Sharma ve Singh 2012).

Bir prosesin denetlenebilirliği en az ekonomik avantajlar kadar önemlidir. Tepkimeli damıtma (TD) gibi proseslerde serbestlik derecesinin küçük olması reaksiyona girecek akımların doğru oranda beslenmesine dolayısıyla ürünlerdeki yüksek saflığa engel teşkil etmektedir. Dolayısıyla bu prosesin denetimi daha çok önem kazanmaktadır (Bildea ve Kiss 2010). TDK'de biyodizel üretimi hakkında literatürde son yıllarda yapılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Joda ve Ahmadi, geleneksel biyodizel üretim yöntemi ve TDK'de biyodizel üretim yöntemlerini ekonomik olarak karşılaştırmışlardır. Bu prosesin Aspen PLUS v8.2'de simülasyonunu yapmışlardır (Joda ve Ahmadi 2019).

Mondal ve Jana, alglerden elde edilen yağ ile TDK'de biyodizel üretimi incelemişlerdir. Bu çalışmadaki simülasyonu MATLAB'da yapmışlardır. Bu sistem için ekonomik analiz yapıp geleneksel yöntemle karşılaştırmışlardır. TD prosesi geleneksel yöntemle kıyasla yaklaşık iki kat daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir (Mondal ve Jana 2019).

Silva ve arkadaşları, TDK'de biyodizel üretimini deneysel ve simülasyon (Aspen PLUS) çalışmaları yapıp karşılaştırmış ve enerji değerlendirmesini yapmışlardır. Deneysel çalışmada TD geleneksel yöntemle göre 3 kat daha hızlı sonuç verdiğini tespit etmişlerdir (Silva vd. 2019).

Wahid ve Putra, dimetil eter (dizel yakıt) üretimi için TDK'nin çok değişkenli model öngörölü denetim (MPC) tasarımını yapmışlardır. Bu çalışmadaki simülasyonu UniSim Design ile yapmışlardır. Bu proses için PI denetimi ve MPC'yi karşılaştırmışlardır. MPC, PI'a göre daha hızlı yatışkın koşula (daha az salınımlı) geldiği görölmüştür (Wahid ve Putra 2018).

Giwa ve arkadaşları, TDK'de biyodizel üretimi için bir simülasyon (MATLAB/simulink) çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada PID denetimi ve MPC'yi karşılaştırmışlardır. Prosese basamak etki verildiğinde MPC, PID'ye göre daha az salınımlı ve daha hızlı bir sonuç verdiğini (yatışkın hale daha hızlı geldiğini) görmüşlerdir. Bu sonuçlardan yola çıkarak MPC'nin daha iyi sonuç verdiğini söylemişlerdir (Giwa, Adeyi, ve Giwa 2016).

Sharma ve Singh, tert-amil metil eteri (TAME) TDK'de üretimi üzerinde durmuşlardır. Bu prosesin üç farklı denetimini (Geleneksel PID, MPC ve sinir ağı öngörülü denetim (NNPC)) yapıp karşılaştırmışlardır. Çalışmada simülasyonu MATLAB/Simulink'te yapmışlardır. Sonuç olarak NNPC diğer iki denetime göre daha hızlı yanıt verdiğini görmüşlerdir. Diğer iki denetim kıyaslandığında MPC, PID'ye kıyasla daha iyi sonuçlar verdiğini kanıtlamışlardır (Sharma ve Singh 2012).

Bu çalışma, BAY'den biyodizel üretiminin yapıldığı laboratuvar ölçekli bir TDK'de sürecin sıcaklık denetimini sağlamak için yapılmıştır. Sıcaklık, teorik olarak Aspen HYSYS paket programında, deneysel olarak MATLAB programında benzetimleri yapılarak denetlenmiştir. Deneysel çalışmalardan önce Aspen HYSYS paket programında sistemin yataşkin hal benzetimi, optimizasyonu ve dinamik hal (MPC) benzetimleri yapılmıştır. Yataşkin hal optimum işletim parametreleri deneysel çalışmalar için kullanılmış olup buradan elde edilen dinamik deneysel verilerle sistemin transfer fonksiyonu hesaplanmıştır. Yapılan teorik ve deneysel çalışmalar karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda, tepkimeli dolgulu damıtma kolonunun alt ürün sıcaklığının denetimi NLMPC yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. MATLAB ortamında yapılan bu benzetim kazan sıcaklığına artı ve eksi yönde set noktası etkileri verilerek yapılmıştır. Sonuçların güvenilirliği IAE ve ISE yöntemleriyle değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyodizel

Fosil yakıtların tükenmesi, yol açtıkları çevresel sorunlar (karbon dioksit emisyonunun sebep olduğu küresel ısınma, vb.) ve enerji/yakıt fiyatlarındaki yükseliş, alternatif enerji kaynağı ihtiyacı doğurmaktadır. Bu alternatif enerji kaynaklarından bir tanesi de yenilenebilir bir yakıt olan biyodizeldir. Biyodizel, yağ oranı yüksek bitkilerinden, hayvansal ve atık yağlardan metanol gibi alkollerle transesterleşme tepkimesi sonucu elde edilen yenilenebilir özellikte bir enerji kaynağıdır (Mondal ve Jana 2019).

2.1.1 Biyodizelin özellikleri

- Biyodizel, içeriğinde zehirli atık bulundurmaz ve doğada kolayca çözünür (Metin 2018).
- Biyodizelin yoğunluğu, standart dizel yakıtlara nazaran daha fazladır. Yoğunluk yakıt sarfiyatını ve yanma ısısını etkilemektedir. Biyodizelin yoğunluğu, kullanılan yağın türüne göre değişiklik gösterebilir. Biyodizel yüksek yoğunluğa sahip olmasına rağmen, hacimsel enerji içeriği anlamında standart dizel yakıtından %5 ile %6 oranında daha düşüktür (Metin 2018).
- Parlama noktası, taşıma ve depolama için yüksek olması istenmektedir. Biyodizelin parlama noktası, 220°C civarında olmakla birlikte dizel yakıttan (74°C) oldukça yüksektir (Altınsoy, 2007).
- Dizel motorda kullanılacak yakıtlarının tutuşma özelliği setan sayısı olarak ifade edilir. Yakıtın setan sayısı ne kadar yüksek olursa tutuşma gecikme süresi daha da kısalmır. Yüksek setan sayısı tutuşma gecikmesini süresini azaltır, soğukta çalışmayı kolaylaştırır, gürültüyü azaltır ve motorun ömrünü uzatır.
- Bulutlanma noktası, sıvıların soğutulması ile parafin kristal bulutunun görülmeye başlandığı sıcaklıktır. Yakıtın sıcaklık değeri bulutlanma noktası sıcaklığının altına inmeye devam ettiğinde yakıtta jelleşme başlar. Biyodizel üretilirken hammadde olarak doymuş yağ asidi oranı yüksek olan yağlar

kullanıldığında, elde edilen biyodizele ait bulutlanma noktası da yüksek olur. Bu önemli özellik, yakıtların soğuk iklim şartlarından etkilenip donmalarına, depolanmaları ve kullanımları sırasında sorunlar oluşmasına sebep olmaktadır.

- Biyodizeli meydana getiren metil esterler doğada rahatlıkla ve hızlıca parçalanır. Su ile karışma durumunda, biyodizelin yirmi sekiz gün gibi kısa bir sürede %95'i, dizelin ise sadece %40'ı bozunmaktadır (Metin 2018).
- Biyodizelin diğer yakıtlara kıyasla toksik özelliği oldukça azdır (Altınsoy, 2007)

2.1.2 Biyodizelin avantajları

- Biyodizelin dizel motorlarda yakıt olarak tercih edilmesinin en önemli nedeni çevre dostu olmasıdır.
- Yenilenebilir ve sürdürülebilirlik özelliği olan bir yakıt türüdür.
- Zehirleyici etkisi yok denecek kadar azdır.
- Biyodizel, bitkisel veya hayvansal yağların kullanımı ile üretildiği için motorun yağlanması katkıda bulunarak motor elemanlarının daha rahat hareket etmesini sağlar.
- Kanserojen maddeler ve kükürt içermez. Dizel yakıtlarının sebep olduğu kanserojen etkileri %95 oranlarında azaltılmaktadır.
- Biyodizel, biyolojik anlamda basit ve çabuk bozunabilen yakıt tipidir. Biyodizel suya bırakıldığı zaman 30 gün içerisinde %95'i bozunabilmektedir ve bu değer dizel yakıtında %40 civarındadır.
- Biyodizel, motorun içinde oluşan tortuları bir çözücü gibi hareket ederek çözer ve tıkanmalara neden olabilecek tortuları, artıkları giderir. Bu sayede motorun ömrünü uzatmış olur.
- Moleküler yapısında %10-12 civarında oksijen ihtiva eder.
- Alevlenme noktasının yüksek olması nedeniyle taşınması ve depolanması güvenli bir yakıttır.
- Biyodizel üretiminde yan ürün olarak gliserol de üretilmektedir (Altuntaş 2006; M.A. Khan ve Adewuyi 2019; B. Metin 2018; Reşitoğlu 2010; G. Uzun 2018).

2.1.3 Biyodizelin dezavantajları

- Biyodizelin viskozitesi, motorine göre daha yüksektir. Viskozitenin yüksek oluşu, yanma odası içerisindeki yakıtın damlacık boyutlarında büyümeye sebep olarak tam yanmaya engel olmaktadır. Bu ise yanma odası içinde birikimlere, enjektörlerde koklaşmaya ve tıkanmaya bunların yanı sıra yağlama yağına bulaşmasına sebebiyet vermektedir.
- Biyodizel, doymamış bağlar içerir. Doymamış yapıların yağlama yağına karışması ve bu alanda polimerizasyona uğraması, motorda aşınmalara neden olacak viskozite artışlarına sebep olmaktadır.
- Biyodizel soğuk hava şartlarından bulutlanma noktası dizel yakıtına oranla daha yüksektir. Biyodizel yakıtları yüksek oranlarda doymuş yağ asidi içerdiği için, kış ayları içerisinde yakıt filtresinde ve yakıt hattı borularında tıkanmalara neden olabilmektedir. Bu etki ise biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanılmasında sınırlandırıcı bir faktör olmaktadır.
- Biyodizelin ısı değeri, dizel yakıtı ile kıyaslandığında yaklaşık %10 daha azdır. Biyodizelin bu özelliği ise motor içerisindeki yanma işlemi sonunda güç düşüşüne sebep olmaktadır.
- Biyodizelin jelleşme noktası (0°C-26°C arası) yüksektir.
- Biyodizel oksitlenme eğilimindedir. Yüksek sıcaklıklarda hava ile temasında hızlıca oksitlenmeye başlar.
- Biyodizelin doğal ve butil kauçukları parçalaması sebebiyle uzun süre depolanması öngörülmez. Saf biyodizel kullanıldığı zaman ise motor elemanlarında özellikle ise yakıt donanımında bulunan ekipmanların uygun parçalar ile değiştirilmesi gerekebilir.
- Biyodizelin azot oksit emisyonları dizel yakıtına oranla daha yüksektir.
- Yakıt tüketimi konusu biyodizelde hacimsel olarak %11, ağırlık anlamında ise %5-6 oranlarında dizel yakıtına göre daha fazladır.
- Biyodizeli araçlarda yakıt olarak kullanmadan önce araç depoları iyice temizlenmelidir (Khan ve Adewuyi 2019; B. Metin 2018; Uzun 2018).

2.1.4 Biyodizelin transesterifikasyon ile üretimi

Biyodizel üretiminde esterleşme teknolojisi kullanılmaktadır. Biyodizel ester yapıya sahip, önemli bir yağ kimyasalıdır. (Karaosmanoglu, 2006). Kimyasal yöntemlerle biyodizel üretim yöntemleri: inceltme, mikro-emülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyondur. Bu çalışmada, avantajlarından dolayı transesterifikasyon tepkimesi yapılacaktır.

2.1.4.1 Transesterifikasyon

Transesterifikasyon yöntemi, ekonomik oluşu, tepkime süresi ve verimlilik anlamında en uygun yöntemdir. Bu bilgi doğrultusunda tez kapsamında, alkali katalizli transesterifikasyon ile biyodizel üretimi yapılmıştır. Alkali katalizör olarak kalsiyum oksit, alkol olarak metanol ve yağ olarak BAY kullanılmıştır. Alkali katalizör olarak sodyum hidroksitin seçilmeme sebebi, sabunlaşma tepkimesi sonucu sabun oluşuma neden olup tepkime verimini düşürmesinin yanı sıra ürünün gliserolden ayrılmasını güçleştirmesidir (Aksoy 2010).

2.1.4.1.1 Transesterifikasyon yöntemine etki eden faktörler

Transesterifikasyon tepkimesinin üretim ve kalite standartlarında başarılı olabilmesine birden fazla faktör etki etmektedir. Deneysel çalışmalar ile belirtilen bu faktörler aşağıda maddelendirilmiştir.

- *Alkol ve molar oranın etkisi.* Biyodizel üretimi sırasında en çok tercih edilen alkoller etanol ve metanoldür. Fiyatının düşük oluşu, kolay temin edilebilmesi ile metanol daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca metanol trigliseritler ile çabucak tepkimeye girer ve NaOH, metanol içerisinde hızlı ve basit bir şekilde çözünmektedir. Transesterifikasyon tepkimesinin tersinir olması sebebiyle dengenin ürünler tarafına kayabilmesi için daha fazla alkol kullanımı

gerekmektedir. Literatür araştırmalarına göz atıldığında alkol:yağ molar oranı, 6:1 en verimli ürünü vermiştir.

- *Tepkime sıcaklığının etkisi.* Transesterifikasyon tepkimesi kullanılan yağın türüne göre değişik sıcaklıklarda olabilmektedir. Tepkimede olması gereken sıcaklık seviyesi oda sıcaklığı şartı altında alkolün kaynaması için gerekli olan sıcaklık noktası ve bu sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklık seviyesinde gerçekleşebilmektedir. Tepkimede kullanılan alkolün kaynama noktasına eşdeğer sıcaklıklara kadar diğer parametreler sabit tutulduğu sürece sıcaklık, biyodizel verimine olumlu bir şekilde etki etmektedir.
- *Tepkime süresinin etkisi.* Transesterifikasyon tepkime süresi uzadıkça tepkimenin sonucunu etkilenir, çünkü tepkime verimi ile zaman doğru orantılıdır. Eğer tepkime süresi yeterince uzun tutulmazsa kullanılan yağın bir kısmı tepkimeye girmeyecektir ve buna bağlı olarak ester verimi düşük olacaktır. Transesterifikasyon tepkimesinin süresi uzadıkça ester dönüşümünde artış olmasıyla birlikte yağ asidi alkil esterleri ve gliserol üretilmiş olur.
- *Katalizör türünün etkisi.* Transesterifikasyon tepkimesini hızlandırabilmek amacıyla asit, baz ya da enzimatik katalizörler kullanılmaktadır. Transesterifikasyon tepkimesinde kolayca temin edilebilmesi ve ucuz oluşundan dolayı en çok tercih edilen alkali katalizör sodyum hidroksittir. Genel anlamda bir inceleme yapıldığında alkali katalizörler transesterifikasyon tepkimesini asit katalizörlere kıyasla daha hızlı gerçekleştirilir. Bu fark da önemli bir tercih sebebidir. Alkali katalizör kullanılan transesterifikasyonda, gliserollerin ve alkollerin su içermemesi istenir; çünkü suyun varlığı sabunlaşma tepkimesine sebebiyet verir. Sabun oluşması ile ester miktarında azalma olur, ester ve gliserolün birbirinden ayrılması zorlaşır. Buradan yola çıkılarak bu çalışmada, alkali heterojen CaO katalizörü kullanılmıştır (Metin 2018).

2.1.4.2 Transesterifikasyon tepkimesinin kinetik modeli

Transesterifikasyon, bitkisel yağların içerdėđi trigliseritin ve alkol ile üç tersinir tepkimeyi içermektedir. Her tepkime için kinetik ifadeler ve hız sabitleri, proses

simülasyonları için gerekli bilgilerdir. Tepkime hız ifadeleri Eşitlik 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 ve 2.5’de görüldüğü gibidir.

$$r_{TG} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][A] \quad (2.1)$$

$$r_{DG} = k_1[TG][A] - k_2[DG][FAME] - k_3[DG][A] + k_4[MG][FAME] \quad (2.2)$$

$$r_{MG} = k_3[DG][A] - k_4[MG][A] - k_5[MG][A] + k_6[GL][FAME] \quad (2.3)$$

$$r_E = k_1[TG][A] - k_2[DG][FAME] + k_3[DG][A] - k_4[MG][FAME] + k_5[MG][A] - k_6[GL][FAME] \quad (2.4)$$

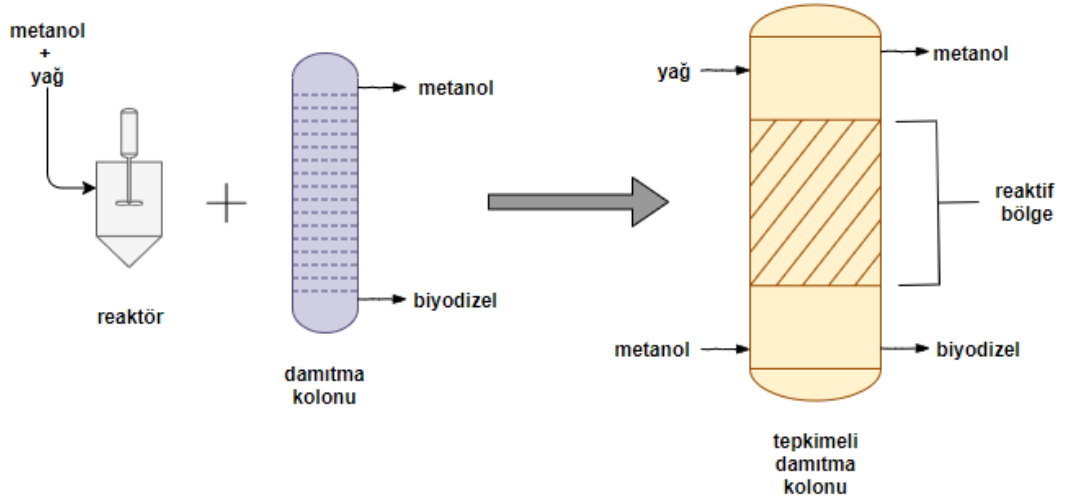
$$r_{GL} = k_5[MG][A] - k_6[GL][FAME] \quad (2.5)$$

Burada, TG:Trigliserit, DG:Digliserit, MG:Monogliserit, FAME:Yağ Asidi Metil Esteri-Biyodizel, A:Alkol, GL:Gliserol’dür (Simasatitkul vd. 2013).

2.2 Tepkimeli Damıtma Kolonunda Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretimi, yüksek hammadde fiyatları ve işletme maliyeti sebebiyle petrol temelli yakıt üretimi yanında ekonomik değildir. Bunun sebebi klasik biyodizel üretim proseslerinin fazla ünite içermesi ve yüksek alkol/yağ oranına ihtiyaç duymasıdır. Yapılan simülasyon çalışmaları sonucunda biyodizel üretmek için transesterleşme ve esterleşmenin TDK’de yapılmasının enerji ihtiyacını düşürdüğü ve alkol/yağ oranını azalttığı görülmüştür. TD sayesinde düşük tepkime verimi, düşük ürün saflığı ve korozyon gibi sorunlar çözülebilmektedir.

TD, kimyasal tepkime ve damıtmayı tek bir üniteye birleştiren bir proses olduğundan kullanımı birçok avantaj (yüksek dönüşüm, düşük maliyet, gelişmiş seçicilik gibi) sağlar. Biyodizel üretimi de bir çeşit transesterleşme tepkimesi olduğundan (sınırlı- denge tepkimeleri) TDK oldukça kullanışlıdır. Şekil 2.1’de tipik bir TDK gösterilmiştir (Khan ve Adewuyi 2019; Mondal ve Jana 2019). Çizelge 2.1’de TD’nin avantajları ve dezavantajları verilmiştir.



Şekil 2.1 Tipik bir tepkimeli damıtma kolonu

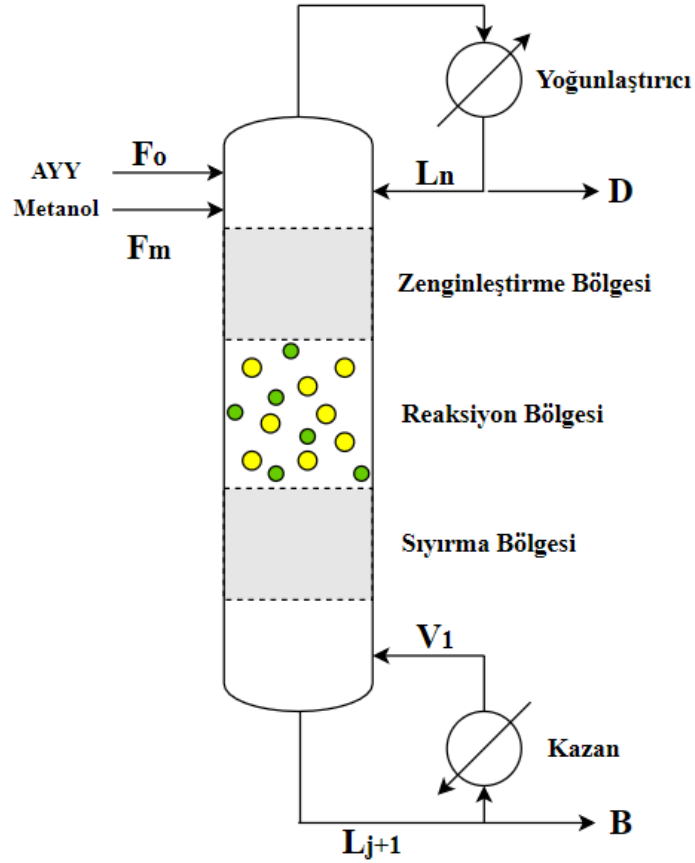
Çizelge 2.1 Tepkimeli damıtmanın avantajları ve dezavantajları

Tepkimeli damıtmanın avantajları	Tepkimeli damıtmanın dezavantajları
Denge sınırlamalarını kaldırır. Yan ürün oluşumunu azaltır.	Tepkimenin ve damıtmanın her ikisi içinde uygun koşullar oluşturulmalıdır.
Aynı miktarlardaki dönüşümler için kullanılan katalizör seviyesini önemli miktarda azaltır.	Tepkime nedeniyle damıtma sınırlarının geçilmesi, dengenin yön değiştirmesi ile sonuçlanabilir. Bu etkiler TD'yi oldukça zorlu bir işlem yapmaktadır.
Hammadde kullanımını ve atık problemini azaltır.	Maddeler arasında uygun uçuculuk değerlerinin bulunması gerekir.
Eğer tepkime ekzotermikse, tepkime sonucu açığa çıkan ısı damıtma işleminde kullanılır.	Uzun ömürlü katalizör seçilmelidir. Aksi durumda maliyet artacaktır.
Azeotropik ayırma gibi güç ayırma işlemlerini gerçekleştirir.	Yüksek debilerde çalışıldığında tasarım sorunları ortaya çıkmaktadır.
Yüksek dönüşüm, seçicilik ve verim sağlar. İşletme maliyetini azaltır.	Basıncı 10 bar'dan, sıcaklığı 400°C'den yüksek olan tepkime koşulları için uygun değildir.
Reaktör ve ayırma üniteleri birleştirilerek yatırım maliyetinden büyük ölçüde tasarruf sağlanır.	Yüksek debide bir akış için TDK tasarımı zordur. Sıvının saçılması kolon dolgu maddesinde problemlere neden olabilir (Ersingün 2019).

2.2.1 Tepkimeli damıtma kolunun matematiksel modellemesi

TDK'nin benzetimini yapabilmek için matematiksel modelinin oluşturulması gerekmektedir. Şekil 2.2'de bu çalışma için bir TDK çizilmiştir. Modeli oluşturmak için yapılan varsayımlar:

- Buhar tutma (vapor holdup) ihmal edilmiştir.
- Reaksiyonun sıvı fazda meydana gelmektedir.
- Radyal yönde değişim yoktur.
- Reaksiyon birinci mertebe kinetiğe sahiptir.
- Kolona sürekli metanol ve atık yemeklik yağ beslemesi yapılmaktadır.
- Oluşabilecek adsorpsiyon/desorpsiyon ihmal edilmiştir (Bayram 2010).



Şekil 2.2 Tepkimeli damıtma kolonu

- **Kazan için matematiksel model;**

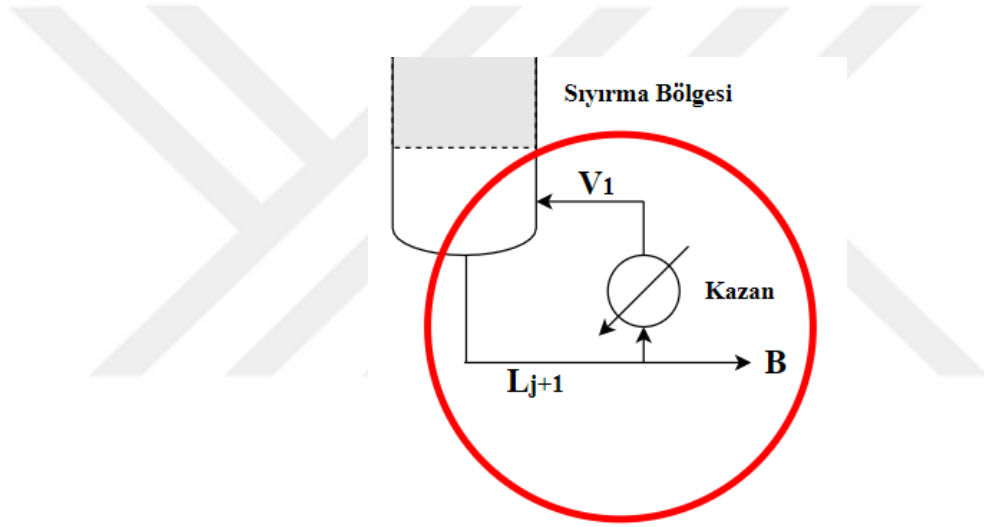
Şekil 2.6’de verilen kazan için *toplam kütle denklği* aşağıdaki şekilde kurulmuştur.

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu_i V_j \quad (2.6)$$

Bileşen kütle denklği;

$j = n$ ve i . bileşen için yazılırsa;

$$\frac{dM_j x_{j,i}}{dt} = L_{j+1} \cdot x_{j+1,i} - B \cdot x_{j,i} - V_1 \cdot y_{1,i} + R_j \mu_i V_j \quad (2.7)$$



Şekil 2.3 Tepkimeli damıtma kolonu kazan bölgesi

İlk terim için çarpımın türevi alınsa,

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} + x_{j,i} \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} \cdot x_{j+1,i} - B \cdot x_{j,i} - V_1 \cdot y_{1,i} + R_j \mu_i V_j \quad (2.8)$$

$x_{j,i} \frac{dM_j}{dt}$, terimi eşitliğin karşısına atılırsa,

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} \cdot x_{j+1,i} - B \cdot x_{j,i} - V_1 \cdot y_{1,i} + R_j \mu_i V_j - x_{j,i} \frac{dM_j}{dt} \quad (2.9)$$

$\frac{dM_j}{dt}$ terimi yerine Eşitlik 2.6 yazılırsa,

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} \cdot x_{j+1,i} - B \cdot x_{j,i} - V_1 \cdot y_{1,i} + R_j \mu_i V_j - x_{j,i} (L_{j+1} - B - V_1 + R_j \mu V_j) \quad (2.10)$$

Parantez içi dağıtılır ve denklem düzenlenir.

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} \cdot x_{j+1,i} - B \cdot x_{j,i} - V_1 \cdot y_{1,i} + R_j \mu_i V_j - L_{j+1} x_{j,i} + B x_{j,i} + V_1 x_{j,i} - R_j \mu V_j x_{j,i} \quad (2.11)$$

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} \cdot x_{j+1,i} - L_{j+1} x_{j,i} + V_1 x_{j,i} - V_1 \cdot y_{1,i} + R_j \mu_i V_j - R_j \mu V_j x_{j,i} \quad (2.12)$$

Ortak olanlar paranteze alınırsa;

$$M_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j+1} \cdot (x_{j+1,i} - x_{j,i}) + V_1 (x_{j,i} - y_{1,i}) + R_j V_j (\mu_i - \mu x_{j,i}) \quad (2.13)$$

M_j terimi karşıya bölü olarak atılarak denklem düzenlenirse;

$$\frac{dx_{j,i}}{dt} = \frac{L_{j+1} \cdot (x_{j+1,i} - x_{j,i}) + V_1 (x_{j,i} - y_{1,i}) + R_j V_j (\mu_i - \mu x_{j,i})}{M_j} \quad (2.14)$$

j=1 alınrsa;

$$\frac{dx_{1,i}}{dt} = \frac{L_2 \cdot (x_{1+1,i} - x_{1,i}) + V_1 (x_{1,i} - y_{1,i}) + R_1 V_1 (\mu_i - \mu x_{1,i})}{M_1} \quad (2.15)$$

Kazan için enerji korunumu eşitliği yazılırsa;

$$\frac{d(M_j h_j)}{dt} = L_{j+1} \cdot h_{j+1} - B h_j - V_1 \cdot H_1 + Q_j \quad (2.16)$$

İlk terim için çarpımın türevi alınsa,

$$M_j \frac{dh_j}{dt} + h_j \frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} \cdot h_{j+1} - B \cdot h_j - V_1 \cdot H_1 + Q_j \quad (2.17)$$

M_j , sabit kabul edilirse,

$$M_j \frac{dh_j}{dt} = L_{j+1} \cdot h_{j+1} - B \cdot h_j - V_1 \cdot H_1 + Q_j \quad (2.18)$$

Bu denklemde entalpi (H) yerine $C_p T$ yazılır, C_p sabit kabul edilir, iyi karışma varsayılır, kazan ısısı ihmal edilir ve buhar/sıvı sıcaklığı eşit kabul edilirse,

$$M_j \frac{d(C_p T_j)}{dt} = L_{j+1} \cdot C_p T_{j+1} - B \cdot C_p T_j - V_1 \cdot C_p T_1 \quad (2.19)$$

C_p terimi her iki taraftan sadeleştirilirse,

$$M_j \frac{d(T_j)}{dt} = L_{j+1} T_{j+1} - B \cdot T_j - V_1 T_1 \quad (2.20)$$

M_j terimi karşıya bölü olarak atılarak denklem düzenlenirse;

$$\frac{d(T_j)}{dt} = \frac{L_{j+1} T_{j+1} - B \cdot T_j - V_1 T_1}{M_j} \quad (2.21)$$

Sıcaklığın zamanla değişim eşitliği elde edilmiş olur.

- **Yoğuşturucu için matematiksel model;**

Şekil 2.22’de verilen yoğuşturucu için *toplam kütle denkleği* aşağıdaki şekilde kurulmuştur.

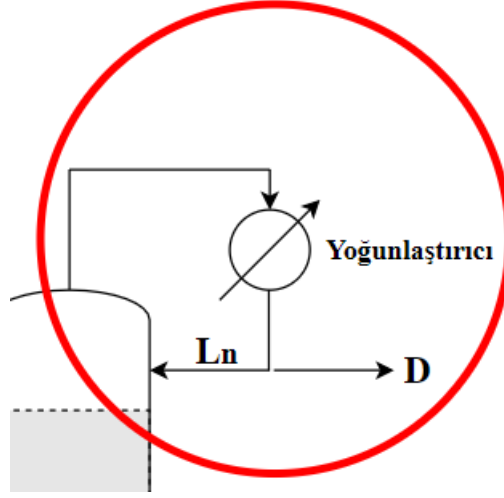
$$\frac{dM_n}{dt} = V_{n-1} - L_n - D \quad (2.22)$$

Bileşen kütle denkleği; i. bileşen için kütle denkleği aşağıdaki şekilde kurulabilir.

$$\frac{d(M_n x_{n,i})}{dt} = V_{n-1} \cdot y_{n-1,i} - L_n \cdot x_{n,i} - D \cdot x_{n,i} \quad (2.23)$$

İlk terim için çarpımın türevi alınsa,

$$M_n \frac{d(x_{n,i})}{dt} + x_{n,i} \frac{d(M_n)}{dt} = V_{n-1} \cdot y_{n-1,i} - L_n \cdot x_{n,i} - D \cdot x_{n,i} \quad (2.24)$$



Şekil 2.4 Tepkimeli damıtma kolonu yoğuşturucu bölgesi

$d(M_n)/dt$, terimi yerine Eşitlik 2.22 yazılırsa,

$$M_n \frac{d(x_{n,i})}{dt} + x_{n,i}(V_{n-1} - L_n - D) = V_{n-1} \cdot y_{n-1,i} - L_n \cdot x_{n,i} - D \cdot x_{n,i} \quad (2.25)$$

Parantez içi dağıtılıp karşıya atılırsa,

$$M_n \frac{d(x_{n,i})}{dt} + V_{n-1}x_{n,i} - L_n x_{n,i} - D x_{n,i} = V_{n-1} \cdot y_{n-1,i} - L_n \cdot x_{n,i} - D \cdot x_{n,i} \quad (2.26)$$

$$M_n \frac{d(x_{n,i})}{dt} = V_{n-1} \cdot y_{n-1,i} - L_n \cdot x_{n,i} - D \cdot x_{n,i} - V_{n-1}x_{n,i} + L_n x_{n,i} + D x_{n,i} \quad (2.27)$$

Denklem düzenlenirse,

$$M_n \frac{d(x_{n,i})}{dt} = V_{n-1} \cdot y_{n-1,i} - V_{n-1}x_{n,i} \quad (2.28)$$

V_{n-1} , parantezine alınıp, M_n , terimi karşı tarafa bölü olarak geçirilip denklem düzenlenirse,

$$\frac{d(x_{n,i})}{dt} = \frac{V_{n-1} \cdot (y_{n-1,i} - x_{n,i})}{M_n} \quad (2.29)$$

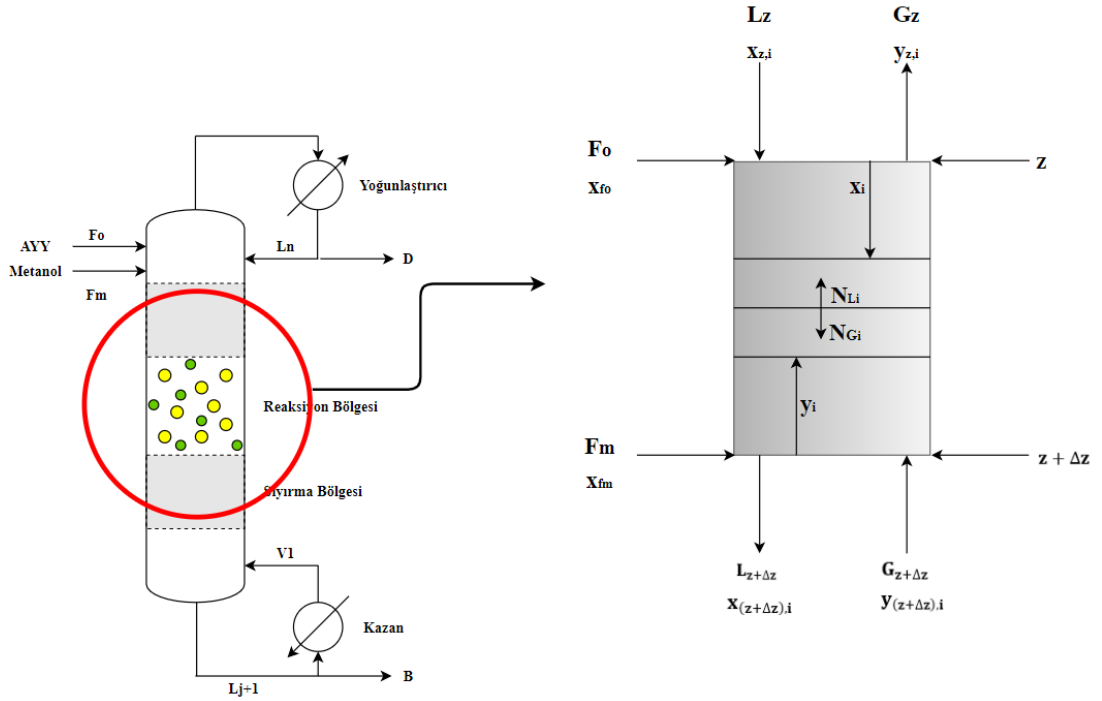
Yoğuşturucu için enerji korunumu eşitliği yazılırsa;

$$\frac{d(M_n h_n)}{dt} = V_{n-1} \cdot H_{n-1} - L_n \cdot H_n - D \cdot h_n - Q_n \quad (2.30)$$

- **Kolon için matematiksel model;**

Kolon için yazılacak en genel kütle denkleği aşağıdaki şekilde sözel olarak ifade edilebilir.

$$\text{Giren} - \text{Çıkan} + \text{Üretilen} - \text{Kaybolan} = \text{Birikim} \quad (2.31)$$



Şekil 2.5 Tepkime bölgesi hacim elemanı

Şekil 2.5'deki hacim elemanı baz alınarak sıvı faz için kütle denkleği aşağıdaki şekilde kurulur. Burada, i. bileşen, j=2'den n-1'e kadar kabul edilirse,

$$\frac{F_{oj} x_{oj}}{A_c} \Big|_z - \frac{F_{oj} x_{oj}}{A_c} \Big|_{z+\Delta z} + \frac{L_j x_{j,i}}{A_c} \Big|_z - \frac{L_j x_{j,i}}{A_c} \Big|_{z+\Delta z} + N_j \alpha \Delta z + R_j \phi_j \Delta z = \frac{\Delta z \Delta (x_{j,i} M_j)}{A_c \Delta t} \quad (2.32)$$

Her iki tarafı A_c ile çarparsak,

$$F_{o,j}x_{o,j}|_z - F_{o,j}x_{o,j}|_{z+\Delta z} + L_j x_{j,i}|_z - L_j x_{j,i}|_{z+\Delta z} + A_c N_j \alpha \Delta z + A_c R_j \phi_j \Delta z = \frac{\Delta z \Delta (x_{j,i} M_j)}{\Delta t} \quad (2.33)$$

Her iki tarafı Δz ile bölersek,

$$\frac{F_{o,j}x_{o,j}|_z - F_{o,j}x_{o,j}|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{L_j x_{j,i}|_z - L_j x_{j,i}|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{A_c N_j \alpha \Delta z}{\Delta z} + \frac{A_c R_j \phi_j \Delta z}{\Delta z} = \frac{\Delta z \Delta (x_{j,i} M_j)}{\Delta t \Delta z} \quad (2.34)$$

Gerekli sadeleşmeler yapılırsa,

$$\frac{F_{o,j}x_{o,j}|_z - F_{o,j}x_{o,j}|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{L_j x_{j,i}|_z - L_j x_{j,i}|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + A_c N_j \alpha + A_c R_j \phi_j = \frac{\Delta (x_{j,i} M_j)}{\Delta t} \quad (2.35)$$

Her iki tarafa $z \rightarrow 0$ limiti alınır, besleme kademeleri için,

$$-\frac{\partial}{\partial z} F_{o,j} x_{o,j} - \frac{\partial}{\partial z} L_j x_{j,i} + A_c N_j \alpha + A_c R_j \phi_j = \frac{\partial (x_{j,i} M_j)}{\partial t} \quad (2.36)$$

Diğer kademeler için,

$$-\frac{\partial}{\partial z} L_j x_{j,i} + A_c N_j \alpha + A_c R_j \phi_j = \frac{\partial (x_{j,i} M_j)}{\partial t} \quad (2.37)$$

Hacim elemanı baz alınarak buhar faz için kütle denkliği aşağıdaki şekilde kurulur.

Burada, i . bileşen, $j=2$ 'den $n-1$ 'e kadar kabul edilirse,

$$\frac{F_{m,j} y_{f,m,j}}{A_c} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{F_{m,j} y_{f,m,j}}{A_c} \Big|_z + \frac{G_j y_{j,i}}{A_c} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{G_j y_{j,i}}{A_c} \Big|_z - N_j' \alpha \Delta z = \frac{\Delta z \Delta (y_{j,i} M_j')}{A_c \Delta t} \quad (2.38)$$

Her iki tarafı A_c ile çarparsak,

$$F_{m,j} y_{f,m,j} \Big|_{z+\Delta z} - F_{m,j} y_{f,m,j} \Big|_z + G_j y_{j,i} \Big|_{z+\Delta z} - G_j y_{j,i} \Big|_z - N_j' \alpha \Delta z A_c = \frac{\Delta z \Delta (y_{j,i} M_j')}{\Delta t} \quad (2.39)$$

Her iki tarafı Δz ile bölersek,

$$\frac{F_{m,j} y_{f,m,j} \Big|_{z+\Delta z} - F_{m,j} y_{f,m,j} \Big|_z}{\Delta z} + \frac{G_j y_{j,i} \Big|_{z+\Delta z} - G_j y_{j,i} \Big|_z}{\Delta z} - \frac{N_j' \alpha \Delta z A_c}{\Delta z} = \frac{\Delta z \Delta (y_{j,i} M_j')}{\Delta t \Delta z} \quad (2.40)$$

Gerekli sadeleşmeler yapılırsa,

$$\frac{F_{m,j}y_{f_{m,j}}|_{z+\Delta z} - F_{m,j}y_{f_{m,j}}|_z}{\Delta z} + \frac{G_j y_{j,i}|_{z+\Delta z} - G_j y_{j,i}|_z}{\Delta z} - N'_j \alpha A_c = \frac{\Delta(y_{j,i} M'_j)}{\Delta t} \quad (2.41)$$

Her iki tarafa $z \rightarrow 0$ limiti alınır,

$$\frac{\partial}{\partial z} F_{m,j} y_{f_{m,j}} + \frac{\partial}{\partial z} G_j y_{j,i} - N'_j \alpha A_c = \frac{\partial(y_{j,i} M'_j)}{\partial t} \quad (2.42)$$

Sadece sıvı fazda reaksiyon olduğu varsayımıyla, besleme kademeleri için Eşitlik 2.42 kullanılabilir. Diğer kademeler için ise Eşitlik 2.43 yazılır.

$$\frac{\partial}{\partial z} F_{m,j} y_{f_{m,j}} - N'_j \alpha A_c = \frac{\partial(y_{j,i} M'_j)}{\partial t} \quad (2.43)$$

2.3 En Küçük Kareler Yöntemiyle İletim Fonksiyonunun Hesaplanması

2.3.1 Doğrusal regresyon yöntemi

1.mertebeden ölü zamanlı bir proses Laplace alanında Eşitlik 2.44 ile verilen transfer fonksiyonu ile tanımlanır.

$$G_p(s) = \frac{y(s)}{u(s)} = \frac{K \cdot e^{-\theta \cdot s}}{\tau \cdot s + 1} \quad (2.44)$$

Burada, sapma değişkenleri ($y(s)$ ve $u(s)$), kazanç K , ölü zaman θ ve zaman sabiti τ olarak ifade edilmiştir. Bu proses, A genlikte olan bir basamak girdiye yanıtını Eşitlik 2.45'de verilmiştir (Hapoğlu vd. 2014).

$$y(s) = \frac{K \cdot e^{-\theta \cdot s}}{\tau \cdot s + 1} \cdot \frac{A}{s} \quad (2.45)$$

Eşitlik düzenlenip ters laplace alınır bu prosesin zaman alanındaki yanıtım ifadesi Eşitlik 2.46'daki gibi elde edilecektir.

$$y(t) = A.K(1 - e^{-(t-\theta)/\tau}) \quad (2.46)$$

Her iki tarafın doğal logaritması alınarak Eşitlik 2.45, Eşitlik 2.47’de verildiği şekilde doğrusal bir yapıya dönüştürülebilir.

$$\ln\left(1 - \frac{y(t)}{A.K}\right) = -\frac{t}{\tau} + \frac{\theta}{\tau} \quad (2.47)$$

Burada $K = y_{\infty} / A$ alınarak denklem tekrar düzenlenirse Eşitlik 2.48 elde edilir.

$$\ln\left(\frac{y_{\infty} - y(t)}{y_{\infty}}\right) = -\frac{t}{\tau} + \frac{\theta}{\tau} \quad (2.48)$$

Eşitlik 2.48 doğrusal bir eşitliktir. Bu eşitlik bir şekle dökülürse, birinci mertebeden ölü zamanlı model ile tanımlanan sistemin model parametrelerini bulunabilmektedir. Bu doğrultuda bir şekil oluşturulursa kayması θ/τ ve eğimi $-1/\tau$ olan doğru elde edilir.

2.4 MPC Nedir?

MPC, genelde karmaşık proseslerde kullanılan ileri bir denetim tekniğidir. MPC, MIMO proseslerde, giriş ve çıkış değişkenleri eşitsizlik kısıtlamalarını tahmin ederken, bu tahmin için doğru dinamik bir proses modeli oluşturulursa çıktıların gelecek değerlerini tahmin etmek için bu model ve mevcut ölçümler kullanılabilir. Daha sonra girdi değişkenlerindeki değişiklikler tahminlere ve ölçümlere dayalı olarak hesaplanabilir. Bütün girdi değişkenlerindeki değişiklikler, süreç modeli tarafından temsil edilen girdi-çıkı ilişkileri dikkate alındıktan sonra işleme tabii edilir. MPC’de denetim değişkenleri CV, girdi değişkenleri veya ayar değişkenleri MV ve ölçülebilen bozucu değişkenler ise DV olarak adlandırılır (Seborg vd. 2004).

2.4.1 MPC’nin tarihçesi

MPC, Kalman ve ark. (1960) tarafından bulunmuştur. Kalman ve ark., proses ayrık-zamanlı doğrusal durum uzayı gösterimini ele almışlardır. Kısaca algoritma özetlenecek olursa (Kalman, 1960);

$$x_{k+1} = Ax_k + Bu_k + Gw_k \quad (2.49)$$

$$y_k = Cx_k + \varepsilon_k \quad (2.50)$$

Bu eşitliklerde, u_k , proses girdilerini, y_k , ölçülen proses çıktılarını, x_k , denetlenen proses durum değişkenlerini, w_k , değişken bozucuları, ε_k ise ölçüm hatalarını ifade etmektedir.

1970'lerden sonra MPC oldukça geliştirilmiş olup bilinenlerden en klasikleri; Model Algoritma Denetimi (MAC), Dinamik Matris Denetimi (DMC), Genelleştirilmiş Öngörülü Denetim (GPC) ve Öngörülü Fonksiyonel Denetim (PFC)'dür. MAC, uzun bir zaman ufkuна sahip öngörülere dayalı olarak çıkış referans yörüngelerinin takip edilmesine dayalı, hata değişiminin en aza indirildiği algoritmalarla, çok değişkenli endüstriyel sistemlerde kullanılmıştır (Camacho ve Bordons 2007). DMC, belirli bir tahmin ufku için komut yerine komut artışı kriteri kullanır. Genellikle kısıtlamaları olmayan doğrusal ve çok değişkenli sistemler için uygun bir algoritmadır. GPC, 1987'de Tuffs vd, tarafından önerilmiş endüstride ve akademik çalışmalarda en çok kullanılan MPC metodu olmuştur (Camacho ve Bordons 2007). PFC, 1992'de Richalet tarafından ortaya koyulmuştur. Hızlı davranan prosesler için önerilmiş olup denetim sinyali daha önce belirlenmiş doğrusal fonksiyonları ve kontrol ufku boyunca maliyet fonksiyonunu hesaplamak için çakışma noktaları kullanılarak oluşturulur (Maciejowski 2002). MPC algoritmalar konusundaki araştırmalar ve geliştirmeler günümüzde halen yoğun bir şekilde devam etmektedir.

2.4.2 MPC'nin avantaj ve dezavantajları

MPC'nin avantajları;

- Çok karmaşık dinamiğe sahip proseslerde, büyük zaman gecikmelerinde, kararsız sistemlerde kullanılabilir.
- Çok değişkenli proseslerde kullanılabilir.
- Doğrusal denetim uygulaması oldukça kolaydır.
- Tasarım proseslerine kısıtlamalar, kolayca sistematik olarak eklenebilir.

- Gelecekteki tahminlerin bilinmesi durumunda çok pratiktir.
- Doğru tahminler oluşabilecek sorunları erkenden uyarır (Seborg et al., 2004).

MPC'nin dezavantajları;

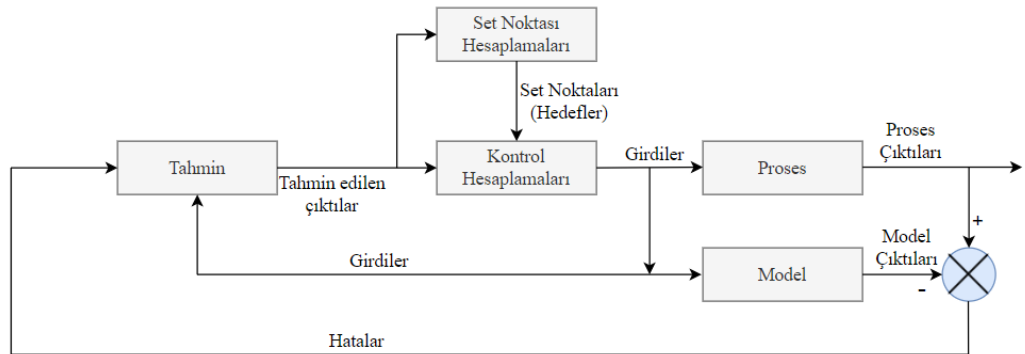
- Klasik PID'ye göre daha fazla hesaplama gerektirir.
- Proses veya sistem kısıtlamaları baz alındığında, çözüm iterasyonla yapılabilmekte bu sebeple hesaplama süresi oldukça önem arz etmektedir.
- Prosesin dinamik davranışının açık bir modeli olmadan ayarlanamaz (Levine ve Rakovic 2019).

2.4.3 Model öngörülü denetim

MPC'nin genel amaçları 2003'de Qin ve Badgwell tarafından özetlenmiştir:

- Girdi ve çıktı kısıtlamalarındaki bozulmaların önlenmesi,
- İstenilen çıkış değişkenini set noktasına getirirken diğer çıktıların belirlenen aralıklar içinde tutulması,
- Giriş değişkenlerini olabildiğince sabit tutup, aşırı hareketlenmesinin önlenmesi,
- Bir sensör veya işletici olmadığında, mümkün olduğunca proses değişkenlerinin denetimi (Qin ve Badgwell 2003).

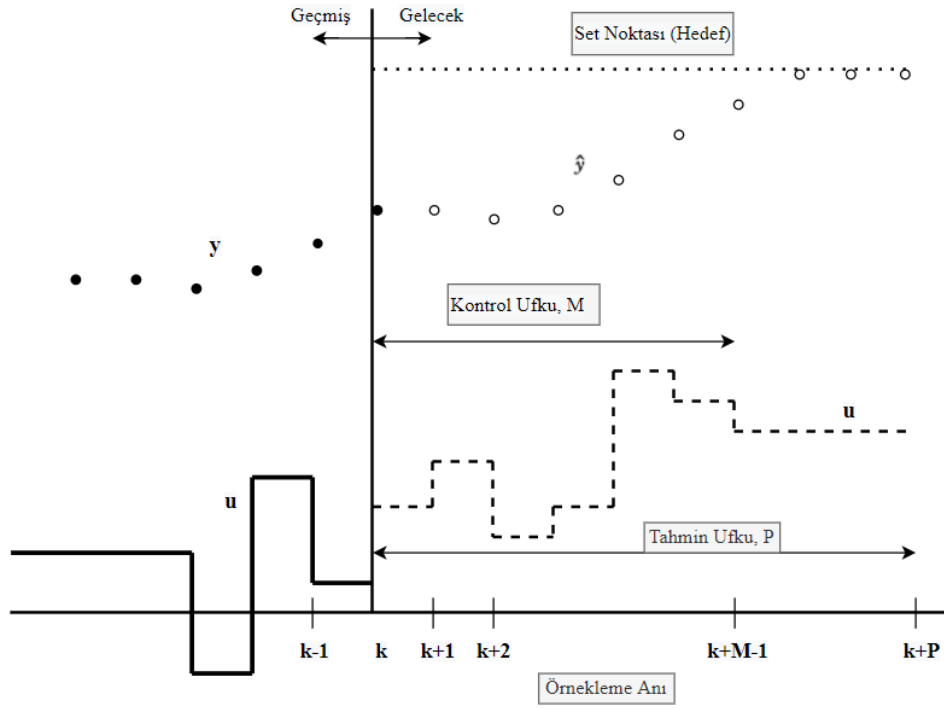
Bir MPC sisteminin kapalı döngü blok diyagramı Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 Model öngörülü denetim için blok diyagram

MPC, aslında bir proses modelinin çıkış değişkeninin gelecekteki değerlerini tahmin etmek için kullanılır. Gerçek çıktı değeri ve tahmin edilen çıktı değeri arasındaki fark, yani hata, tahmin bulağına giren bir sinyal olarak kullanılır. Tahminler, her bir örnekleme anında gerçekleştirilen iki tür MPC hesaplamasında kullanılır; ayar noktası hesaplamaları ve denetim hesaplamaları. Model ise prosesle paralel olarak hareket eder ve hata, bir geri besleme sinyali olarak sistemde yer alır. MPC, kısıtlı MIMO denetim prosesleri için daha uygundur. Bu sebeple, endüstriyel uygulamalarda, MPC, IMC (Dahili model denetimi) veya Smith öngörülü denetimden çok daha büyük etkiye sahiptir.

Set noktaları (hedefler), geleneksel olarak doğrusal model prosesinin yatışkın hal modeline dayalı bir ekonomik optimizasyonla hesaplanır. Set noktalarının optimum değerleri, proses koşullarındaki ve eşitsizlik kısıtlamalarındaki değişiklikler nedeniyle sürekli değişir. Kısıtlamalardaki değişiklikler ise, proses koşullarındaki ve ekipmandaki değişiklikler ile fiyat ve maliyetler gibi ekonomik verilerden kaynaklanmaktadır. MPC hesaplamaları, mevcut ölçümlere ve çıktıların gelecekteki değerlerinin tahminlerine dayanmaktadır. MPC denetimi hesaplamalarının amacı, ayar giriş değişkenlerini belirlemek, böylelikle tahmini yapılan yanıt set noktasına optimum şekilde hareket etmesini sağlamaktır. SISO sistemler için; y , çıktıları, \hat{y} , tahmin edilen çıktıları ve u , ayar giriş değişkeni Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Burada, k , mevcut örnekleme anında, MPC, $\{u(k + i - 1), \quad i = 1, 2, \dots, M\}$ girişinin bir M (Kontrol ufku) değerini hesaplar. Bu dizi, mevcut (şimdiki) girdiler, $u(k)$ ve gelecekteki girdilerden, $M-1$ oluşur. Girdi, M kontrol hareketinden sonra sabit tutulur ve P (Tahmin ufku) dizisi çıktıları $y(k + i), \quad i = 1, 2, \dots, P\}$ optimum set noktasına ulaşacağı şekilde hesaplanır.



Şekil 2.7 MPC için temel kavramlar

2.4.4 Geleneksel NLMPC

Doğrusal olmayan modellerde, denetim karesel programlamadan konveks programlama modeline dönüşür. Bu durumda çözüm karmaşıktır ve optimum değerini bulma garantisi yoktur. Bu durumda, yine örnekleme zamanında zaruri hesaplamalar yapılmalıdır ve kararlı bir denetim işareti ($u[n+P]$) modellemek için uygun optimal çözümler yeterlidir (Scokaert ve Rawlings 1998). Her örnekleme basamağında gereken tek hesaplama, hedef fonksiyonunda yeterli azalma gösteren bir çözümün bulunmasıdır (Maciejowski, 2002). Tahmin ufku (P), boyunca gerçekleştirilen tahminlerin ($\hat{y}[n+P]$), giriş değerine ($u[n]$) göre türevlerinden oluşan bir gradyan matrisi kullanılarak yapılan çalışmalarda vardır (Plucenio vd 2007). Bu yöntemle göre doğrusal bir proses çıkışının, tahmin ufku (P) boyunca alacağı değerler aşağıdaki denklemlerle çözümü elde edilebilir.

$$D = Z\hat{x}[n] = \begin{bmatrix} \hat{c}\hat{A}^1 \\ \hat{c}\hat{A}^2 \\ \vdots \\ \hat{c}\hat{A}^h\hat{b} \end{bmatrix} \hat{x}[n] \quad (2.51)$$

$$G = M = \begin{bmatrix} \hat{c}\hat{b} & 0 & \dots & 0 \\ \hat{c}\hat{A}\hat{b} & \hat{c}\hat{b} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{c}\hat{A}^{h-1}\hat{b} & \hat{c}\hat{A}^h\hat{b} & \dots & \hat{c}\hat{b} \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

$$\Delta u = u = \begin{bmatrix} u[n+P-1] \\ u[n+P-2] \\ \vdots \\ u[n] \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

Denklemler şu şekilde düzenlenebilir.

$$\hat{Y} = D + G\Delta u \quad (2.54)$$

Burada, D, prosesin boştaki cevabını, G, sistemin basamak yanıtını ve Δu , girdi değerindeki değişimi göstermektedir. Sistem doğrusal değilse bu çözüm kullanılamaz. Bunun yerine \hat{Y} 'nin 1. dereceden Taylor açılımını kullanılarak (yani doğrusallaştırılarak) yazılabilir. Bu durumda doğrusal olmayan bir sistemin çıktılarının tahmin ufku (P) süresince alacağı değerler aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$\hat{Y} = D + G_{PNLMPC}\Delta u \quad (2.55)$$

Burada, G_{PNLMPC} , pratik NLMPC kısaltmasıyla verilen gradyan matristir. Bu matris aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$G_{PNLMPC} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \hat{y}_{n+1}}{\Delta u_n} \\ \frac{\partial \hat{y}_{n+2}}{\Delta u_n} \\ \vdots \\ \frac{\partial \hat{y}_{n+P}}{\Delta u_n} \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

Eşitlik 2.54'deki G böylelikle G_{PNLMPC} , matrisine dönüştürülmüştür. Bu matris, tahmin ufku (P) boyunca hesaplanan prosesin çıktılarına ait tahminleri (\hat{Y}), girdi değişimlerine (Δu) göre türevlerinin oluşturduğu değerleri içermektedir. G_{PNLMPC} matrisi elde edildikten sonra Eşitlik 2.55'de iterasyon ile \hat{Y} hesaplanabilir. Bunun için, Euler veya Runge Kutta yöntemleri önerilebilir. Elde edilen tahmin sonuçları, sistem çıktısının referans değerini \tilde{Y} olabildiğince yakından tahmin etmesini sağlayacak şekilde optimize edilmesi gerekir. Yani Eşitlik 2.56'yı (amaç fonksiyonunu) minimize etmek gerekir.

$$F = (\tilde{Y} - \hat{Y})^T (\tilde{Y} - \hat{Y}) + \Delta u^T \Delta u \quad (2.57)$$

Kısıtlama yoksa bu eşitlik analitik olarak kolaylıkla çözülebilir. Kısıtlama olması halinde QP problemi olarak çözülebilmektedir (Plucenio vd 2007). Eşitlik 2.57, amaç fonksiyonunun, girdi değerine göre minimize edilmesi sonucunda $\delta u[n]$, düzeltme teriminin mevcut girdi değerine ($u[n]$) eklenmesiyle, sisteme uygulanacak yeni denetim terimi ($u^*[n]$) Eşitlik 2.58 ile gösterilir.

$$u^*[n] = u[n] + \delta u[n] \quad (2.58)$$

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1 BAY'den Biyodizel Üretimini Optimizasyonu

Omar vd. (2009), atık pişirme yağından iki aşamalı biyodizel üretimini optimize etmişlerdir. Serbest yağ asidini azaltmak amacıyla ön işlem olarak demir sülfat ile asit katalizli esterleşme yapılmıştır. Tepki Yüzey Metodolojisi (RSM) ile ön işlem optimum koşulları belirlenmiştir. Bunlar; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve metanol/yağ molar oranı için sırasıyla 60°C, 3 saat ve 7:1 olup, maksimum Yağ Asidi Metil Ester (FAME) verimi %81.3 olarak bulunmuştur (Omar vd. 2009).

Birla vd (2012), CaO katalizörü kullanılarak kesikli bir sistemde atık yemeklik yağdan transesterifikasyon reaksiyonuyla biyodizel üretimini incelemişlerdir. Reaksiyon için birinci dereceden kinetik model varsayılmış ve aktivasyon enerjisi (EA) 79 kJ/mol, frekans faktörü (A) $2,98 \times 10^{10} \text{ dk}^{-1}$ olarak literatürden alınmıştır. %87.28 verimle %99.58 biyodizel dönüşümü için optimum, metanol:yağ molar oranı, 6:1, reaksiyon sıcaklığı, 60°C ve reaksiyon süresi 8 saat olarak bulunmuştur (Birla vd. 2012).

3.2 Aspen HYSYS'de TDK'da Biyodizel Üretimini Benzetimi

Çağatay ve Karacan (2018), Aspen HYSYS 3.2 benzetim programını kullanarak heterojen katalizör ile TDK'de biyodizel üretimini simülasyonunu ve optimizasyonunu yapmışlardır. Biyodizel için, atık yemeklik yağ ve metanol kolona üstten, birinci kademedden beslenmiştir. Aktivasyon enerjisi (Ea) 79 kJ/mol, frekans faktörü (A₀) $2.98 \times 10^{10} \text{ dk}^{-1}$ olan birinci mertebenden bir reaksiyon varsayılmıştır. %99,7 maksimum dönüşüm için optimum değerler; 0,1 geri akma oranı, kazan ısısı 17,9 W, toplam besleme akış hızı $11,2 \times 10^{-4} \text{ kgmol/h}$ ve metanol/yağ molar oranı 6,42/1 olarak bulunmuştur (Karacan ve Çağatay 2018).

Poddar vd. (2015), TDK'de biyodizel üretiminde kullanılacak alkali ve heterojen katalizörler için Aspen PLUS V8.4'de karşılaştırmalı bir benzetim çalışması yapmışlardır. Kullanılan bu iki katalizör hakkında ekonomik analiz yapılmıştır.

Yaklaşık 35 kiloton/yıl kapasiteye sahip bir işleme tesisi ve petrol hammaddesi için biyodizel ünitesi üretim maliyetleri, heterojen ve alkali katalizli prosesler kullanarak, sırasıyla 1288 \$/ton (4.24 \$/galon) ve 1568 \$/ton (5.18 \$/galon) olarak bulunmuştur. Bu veriden yola çıkılarak heterojen katalizli prosesin yıllık üretim maliyetinin daha düşük olması sebebiyle bu işlemin daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir (Poddar vd. 2015).

Joda ve Ahmadi (2019), geleneksel biyodizel üretim yöntemi ve TDK'de biyodizel üretim yöntemlerini efor bazında karşılaştırmışlardır. Aspen PLUS V8.2 benzetim programı ile yapılan çalışmalar sonucunda, TD, geleneksel sisteme kıyasla; %20 daha az elektrik maliyeti ile çalıştırılabilmektedir (Joda ve Ahmadi 2019).

Khan ve Adewuyi (2019), katalizörlü esterifikasyon reaksiyonu ile TDK'de üretilmesi planlanan biyo-yağın Aspen PLUS benzetim programı ile modellenmesi ve tekno-ekonomik optimizasyonları üzerinde çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, optimum kolon basıncı 1 bar, optimum kolon üst sıcaklığı 92°C, optimum kolon alt sıcaklığı 131°C olarak bulunmuştur (Khan ve Adewuyi 2019).

3.3 Süreç Denetleme Çalışmaları

Zhao vd (2001), bir tesisin verilerinden yola çıkarak doğrusal olmayan durum uzay modellerini (MIMO MPC) tanımlamaya yönelik yeni bir yaklaşımı iki örnek halinde sunmuşlardır. Bu yaklaşım, doğrudan bir tanımlama şeması kullanmakta, tanımlamanın ve elde edilen modelin sağlamlığını ele almak için bir hibrit doğrusal sinir ağı modeli, PCA ve PLS modelleme algoritmaları ve çevrimiçi uyarılma dahil olmak üzere çeşitli teknolojileri entegre etmektedir (Zhao vd. 2001).

Engell ve Fernholz (2003), yarı kesikli bir TD için bazı genel denetim yöntemlerini denemişlerdir. Geleneksel proseslere kıyasla daha karmaşık denetim yapısına, tasarımına ve model tabanlı doğrusal olmayan denetleyicilere ihtiyaç duyulduğunu belirtmişlerdir. Klasik denetim yöntemleri ve yapay sinir ağı içeren doğrusal olmayan model tabanlı yöntemleri karşılaştırmışlardır. Karşılaştırma sonucunda, prosesdeki doğrusal olmayan yapının denetim problemini karmaşıklaştırdığını, optimum koşuldaki

sapmaların proses verimliliğini azalttığını, bu sebeple en uygun ve iyi denetimin NLMPC ile yapılabileceğini bildirmişlerdir (Engell ve Fernholz 2003).

Kawathekar ve Riggs (2007), NLMPC yüksek düzeyde doğrusal olmayan TDK'ye uygulanmasını ele almışlardır. NLMPC, TDK için model denklemlerini oluşturan ODE'leri yaklaşık olarak tahmin etmek için sonlu elemanlar üzerinde ortogonal eşdizim kullanan doğrusal olmayan bir programlama problemi olarak uygulanmıştır. [L/D,V] ve [L/D,V/B] konfigürasyonlarının en iyi performansını belirlemek için diyagonal PI denetimleri kullanılmıştır. NLMPC, [L/D,V] konfigürasyonu kullanılarak uygulanmış ve ilgili PI denetleyicisinden 2-3 kat daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur (Kawathekar ve Riggs 2007).

Venkateswarlu ve Reddy (2008), stokastik optimizasyona dayalı (genetic algorithm (GA) ve simulated annealing (SA)), TD'nin NLMPC denetimini yapmışlardır. Bu algoritmalarla NLMPC stratejilerini, yani GANLMPC ve SANLMPC'yi TD'ye dayalı olarak geliştirmek için bir polinom tipi ampirik süreç modeli ile birleştirilmiştir. Sonuç olarak, stokastik optimizasyon tabanlı NLMPC'lerin konvansiyonel PI denetleyicisi, NLMPC ve sıralı kuadratik programlamaya (SQP) dayalı bir NLMPC'ye göre ayar noktası değişikliklerinin izlenmesinde ve giriş bozuklukları varlığında işlemin stabilize edilmesinde daha iyi verim göstermiştir (Venkateswarlu ve Reddy 2008).

Kathel ve Jana (2010), tepkimeli kesikli bir damıtma kolonunda yüksek saflıkta bütül asetat üretmek için NLGMC modeli önermişlerdir. Bu model bir GMC ve durum tahmin ediciden oluşmuş olup, karşılaştırma yapılabilmesi adına ideal GMC'de tasarlamışlardır. İdeal GMC ile daha iyi performans elde ettiklerini belirtmişlerdir (Kathel ve Jana 2010).

Bildea ve Kiss (2011), tepkimeli bir adsorpsiyon kolonunda biyodizel üretim prosesini Aspen Plus benzetim programı kullanarak PI ile proses denetimini yapmışlardır. Yaptıkları benzetim ile yüksek saflık korunurken, yağ asitlerinin toplam dönüşümü için gerekli olan fazla metanolün sağlanabilmesiyle verimli bir denetim yapısı oluşturmuşlardır (Bildea ve Kiss 2011).

Prakash vd. (2011), kesikli TDK'de esterleşme reaksiyonuyla etil asetat üretmek için YSA temelli doğrusal olmayan denetim modellemiştir. YSA temelli bir durum tahmincisi ve GMC yasasından oluşan bir nöro-tahmin edici temelli GMC proses üzerinde denenmiştir. Tüm modellemeler (kazanç tabanlı oransal integral (GSPI), ideal GMC ve YSA temelli GMC) kıyaslanmış, en iyi performans YSA temelli GMC ile elde edilmiştir (Prakash vd. 2011).

Giwa ve Karacan (2012a), esterleşme reaksiyonuyla etil asetat üretimi dolgulu ve TDK'de gerçekleştirilirken reaksiyonun sıcaklık denetimini iki ayrı denetim modeliyle denetlemiştir. Bu modeller NNDMPC ve TFDMPC'dir. Benzetim MATLAB ortamında yapılmış olup, kolonun üst bölge, reaksiyon bölgesi ve alt bölge sıcaklıkları, geri akma oranı, besleme mol oranı ve kazan ısı yükü denetlenmiştir. Karşılaştırmalar sonucu NNDMPC'nin TFDMPC'ye göre daha iyi performans verdiği belirlenmiştir (Giwa ve Karacan 2012a).

Giwa ve Karacan (2012b), TDK'de esterleşme reaksiyonuyla etil asetat üretiminde MPC'deki durum-uzay modelinin performansını incelemiştir. Benzetim MATLAB ortamında gerçekleştirilmiş olup, kolonun üst bölge, reaksiyon bölgesi ve alt bölge sıcaklıkları, geri akma oranı, besleme mol oranı ve kazan ısı yükü denetlenmiştir. Modelleme çıktısının, az sayıda salınım, hızlı yükselme zamanı ve hızlı cevap verme süresi için durum-uzay MPC kapalı döngü dinamik cevapları kıyaslanmıştır (Giwa ve Karacan 2012b).

Brásio vd (2013), atık bitkisel yağların transesterifikasyon yoluyla biyodizel üretimi için endüstriyel ölçekli bir yarı kesikli reaktörün ekonomik performansı, NLMPC teknolojisi kullanılarak simülasyon yoluyla araştırmışlardır. Dinamik model, NLMPC çerçevesi tarafından, her örnekleme zamanında çoklu çekim tabanlı dinamik optimizasyon probleminin çözüldüğü optimal denetim profillerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Endüstriyel ölçekli bir yarı kesikli reaktörün ekonomik performansı ile simülasyon sonuçları, metanol besleme akış hızını ve ısı yükü ayarlanabilen parametreler olarak kullanılmıştır (Brásio vd. 2013).

Mahindrakar ve Hahn (2016), bir TDK'de MPC ile benzen hidrojenasyonu yapmışlardır. PI denetim yapısına kıyasla, MPC denetimi altındaki sistemin kontrol altına alma süresinin kısaldığı ve kapalı döngü dinamiklerinin önemli ölçüde iyileştiği bulunmuştur (Mahindrakar ve Hahn 2016).

Cong ve Liu (2019), ısı entegreli bir damıtma kolonunun konsantrasyon profili için doğrusal olmayan model tabanlı bir denetim algoritması kullanmışlardır. Öncelikle, konsantrasyon profilini ve yayılma hızını tanımlamak için ısı entegreli bir damıtma kolonunun doğrusal olmayan bir dalga modeli sisteme tanıtılmıştır. Sonrasında, tüm konsantrasyon profili deformasyonunun derecesini analiz etmek için bir bozucu etki verilmiş konsantrasyon dalga profili hızı geliştirilmiştir. Bu dalga hızı temelinde, model doğruluğunu garanti ederken hesaplama fazlalığını azaltmak, uygun bir model parametresi güncelleme frekansını belirlemek için bir model güncelleme yöntemi önerilmiştir. Sonuç olarak bu yöntemle, doğrusal olmayan dalga modeli ve güncelleme yöntemi, ısı entegreli bir damıtma kolonu için model tabanlı bir denetim şeması oluşturmak üzere birleştirilmiş ve önerilen model güncelleme yönteminin performansını değerlendirmek için farklı model güncelleme stratejilerine dayalı denetleyicileri karşılaştırılmıştır (Cong ve Liu 2019).

Bu literatür çalışmasıyla, TDK'de biyodizel üretimi için metanol:yağ molar oranı, geri akma oranı, besleme akış hızları ve sıcaklıkları, beslemenin yapılacağı kademe, reaksiyonun süresi vb. tespit edilmiş olup öncelikle Aspen HYSYS V9 paket programı kullanılarak bir benzetim çalışması yapılmış ve bu verilerin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır.

Optimize edilen benzetime yine Aspen HYSYS V9 paket programında, MPC denetleyicisi ekleyerek sistemin dinamik hali incelenmiş ve veriler (zamana karşı kazan sıcaklığı değişimi) toplanmıştır. Bu doğrultuda MATLAB Simulink ortamında yazılan program ile deneysel dinamik çalışma yapılmış ve verileri (zamana karşı kazan sıcaklığı değişimi) elde edilmiştir. Deneysel ve teorik veriler karşılaştırılmış ve buradan yola çıkılarak prosesin transfer fonksiyonu hesaplanmıştır. Yine MATLAB ortamında yazılan programla NLMPC verileri bu proses için elde edilmiştir.

Bu tezde hem teorik hem deneysel çalışmalar yapılmasıyla birlikte kazan sıcaklığının zamanla değişimi için bir sistem denetim modeli NLMPC ile araştırılmıştır. TDK'nin karmaşık yapısı düşünüldüğünde literatür bilgilerinden de yola çıkılarak NLMPC bu prosese uygun görülmüştür. Kazan sıcaklığı biyodizel üretimi için moleküldeki bozunmalara karşı önem teşkil etmektedir ve denetimi iyi yapılmalıdır. NLMPC ile literatürdeki bu denetim açığının kapatılması amaçlanmaktadır.

Benzetimler için yapılan varsayımlar:

- Kademe verimi %100'dür.
- Kolon 1 atm sabit basınçta çalıştırılır.
- Buhar ve sıvı fazlar homojen olarak karışmaktadır.
- Kolondaki birikim ihmal edilmektedir (Suzuki vd. 1969).
- Hammaddeler olan BAY ve metanol prosese sürekli beslenir.
- Kütle transfer kısıtlamaları ihmal edilmiştir.
- Radyal yöndeki değişimler ihmal edilmiştir.
- Oluşabilecek ara ürünler (monogliserit vb.) ihmal edilmiştir.
- Birinci merteye reaksiyon kinetiği varsayımı yapılmıştır.
- Sabunlaşma %2,3 civarında olduğundan ihmal edilmiştir (Hartman 1956).
- CaO'nun metanoldeki çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle homojen katalizör katkısı ihmal edilebilir düzeydedir (Gryglewicz 1999, 2000).

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

Bu çalışmada TDK'de BAY'den biyodizel üretimi yapılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan hammaddeler, BAY, metanol ve heterojen bazik katalizör kalsiyum oksittir. BAY, yerel bir firmadan temin edilmiş olup bileşiminde palmitik, stearik, oleik ve linoleik yağ asitleri olduğu bilinmektedir. CaO katalizörü ve metanol analitik saflıkta Merck firmasından alınmıştır.

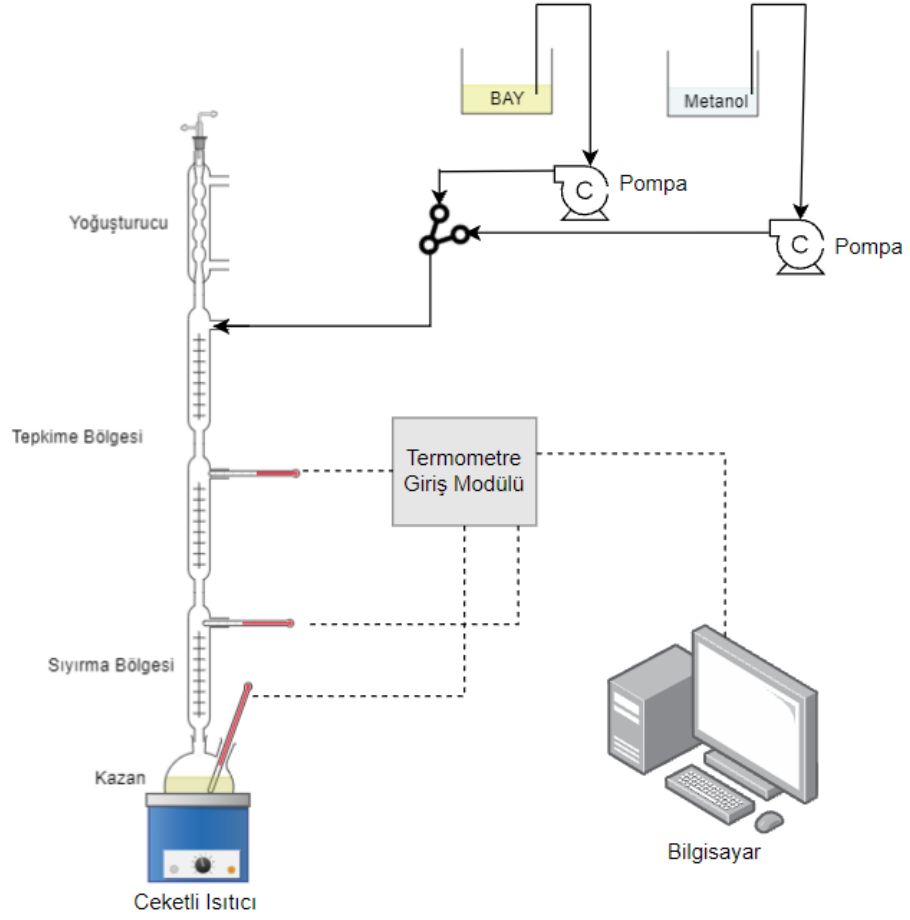
4.1.1 Deneyin düzeneği ve yapılışı

Deneyin Düzeneği:

Deneysel sistem Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu sistemde kullanılan malzemeler cam olup, kolon geri soğutucuların birleştirilmesiyle 1,5 m uzunluğuna ve 5 cm yarıçapa sahiptir. Bunun yanı sıra prosesin sürekliliğini sağlamak için metanol ve BAY besleme hatları bulunmaktadır. Bu iki besleme hattı 0,0002-500 ml/dk aralığında akış hızı sağlayabilen iki pompa ile ayrı ayrı sisteme sürekli pompalanır. En üstte yoğunlaştırıcı ve en altta kazan bulunmaktadır.

Kazanın hemen üst kısmında bulunan sıyırma bölgesi, raschig halkalarıyla doldurulmuş ve 40 cm yüksekliğe sahiptir. Sıyırma bölgesinin üst kısmında bulunan tepkime bölgesi ise raschig halkaları ve CaO katalizörü ile doldurulmuş ve 80 cm yüksekliğe sahiptir.

Bu düzenekte sıcaklık denetimini sağlamak için kazana, sıyırma ve tepkime bölgelerine ayrı ayrı ısı çiftleri yerleştirilmiştir. Buradan elde edilecek verileri (pompa akış hızları ve kazan ısı yükü dahil), düzeneği bilgisayara bağlamak, 'on-line' olarak verilerin kaydedilmesini sağlamak ve sisteme komut verebilmek için bir tane Denetim Modülü sisteme eklenmiştir.



Şekil 4.1 Biyodizel sentezi için oluşturulan deney düzeneği

Deneyin Yapılışı:

Başlangıçta 4 litre hacimli cam kaynatma kazanına 1630 ml BAY ve 395 ml metanol (6:1 molar oran) karışımı beslenmiştir. Bu molar oran değeri, sürekli besleme akımı metanol:BAY molar oranı ile aynı şekilde ayarlanmıştır. Bu sayede kolon ve kazan aynı deney koşuluna getirilmiş olup yatışkın hale bu şartlarda getirilmesi sağlanmıştır. Metanolün tamamı yoğuşturucuda sıvı faza geçerek kolona geri beslenmiştir.

Kazan ısı yükü ve pompa akış hızları, MATLAB ortamında oluşturulan bir m dosyası ile ayarlanmış ve termočiftlerden alınan sıcaklık verileri süreli olarak bilgisayara kayıt edilmiştir. Kazan sıcaklığı metanolün buharlaşım sıvılaşması döngüsüyle zamanla artmış yaklaşık 40-45 dk arasında bu sıcaklık değeri yatışkın hale gelmiştir. Sistem yatışkın hale geldikten sonra molar oran değerini sağlamak için BAY ve metanol pompaları

çalıştırılmıştır. Bu beslemeler bir 't' bağlantı elemanı ile kolona girmeden önce birleştirilmiş ve tek besleme olarak kolona girmiştir.

Bilgisayar ortamında, dinamik çalışma için kazan ısısına sırasıyla 40, 50 ve 60 W değerleri verilerek kazan sıcaklığındaki zamanla olan değişim verileri elde edilmiştir. Deney bittikten sonra pompalar, ceketli ısıtıcı ve bilgisayar kapatılmıştır.

4.2 Yöntem

4.2.1 Aspen HYSYS paket programı kullanılarak yapılan benzetim

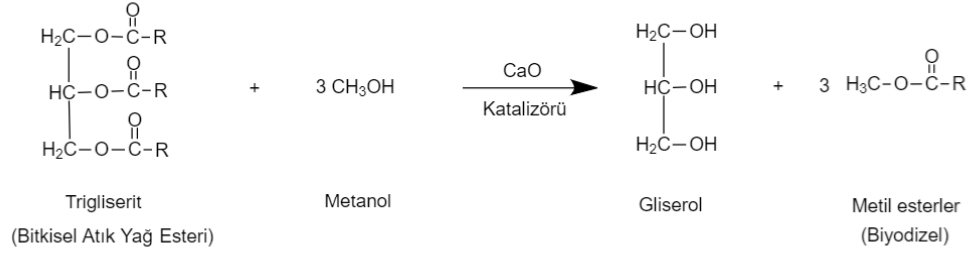
4.2.1.1 Aspen HYSYS'de kullanılacak işletim parametrelerinin belirlenmesi

Bir üretimin, gerçek zamanlı olarak nasıl olacağını görmek için sürecini simüle etmek önemlidir. Bu doğrultuda, bir TDK'de heterojen bazik katalizör CaO ile BAY'nin ve metanolün transesterifikasyon reaksiyonuyla biyodizel üretiminin benzetimi yapılacaktır. Benzetime başlamadan önce kolonu sisteme tanımlamak için bazı parametreler belirlenmiştir.

Biyodizel sentezinin toplu reaksiyonu Şekil 4.2'de verilmiştir. Burada yola çıkılarak reaksiyon hız eşitliği (Eşitlik 4.1) yazılmıştır. Bu eşitlikte metanolün BAY'ye göre molar oranı yüksektir. Bu sebeple, metanolün derişimi sabit kabul edilebildiğinden tepkime yeniden birinci dereceden kimyasal tepkime olarak davranacak şekilde düzenlenmiş ve Eşitlik 4.2 ile verilmiştir. TDK'yi tanımlamak için gerekli bazı işletim parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir (Karacan ve Çağatay 2018).

$$-r_a = -\frac{d(BAY)}{dt} = k' \cdot [BAY] \cdot [Metanol]^3 \quad (4.1)$$

$$-r_a = -\frac{d(BAY)}{dt} = k' \cdot [BAY] \quad k = k' [Metanol]^3 \quad (4.2)$$



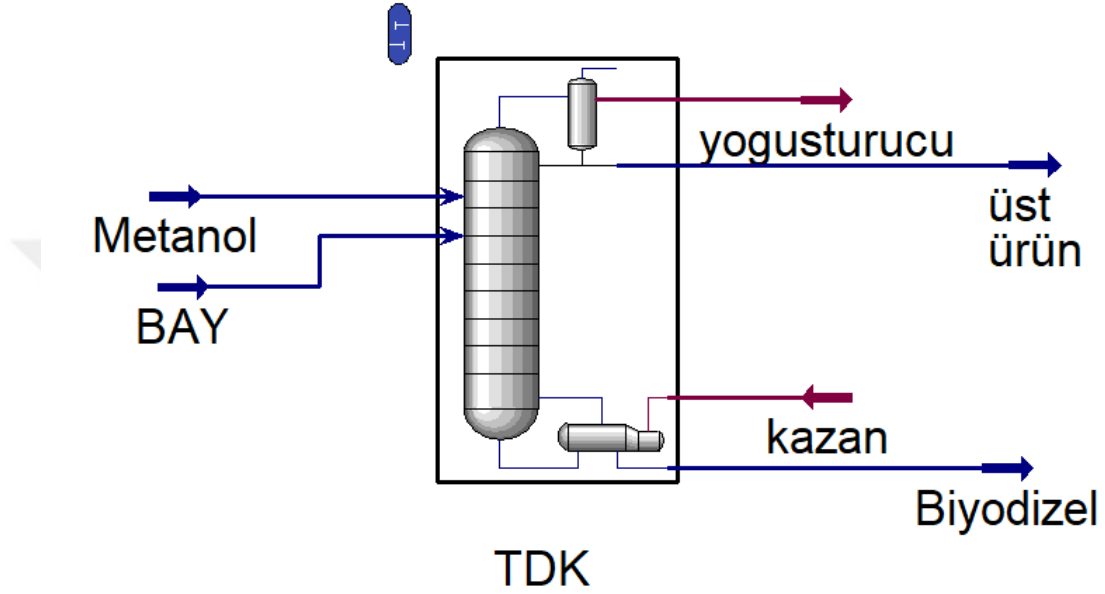
Şekil 4.2 Biyodizel sentezi için toplu tepkime

Çizelge 4.1 Tepkimeli damıtma kolonunun işletme parametreleri (Karacan ve Çağatay 2018)

İşletim Parametresi	Değeri
Akışkan Paket	NRTL
Kolonun toplam kademe sayısı	15
Kolonun tepkime kademe sayısı	10
Metanol ve BAY besleme kademesi	1
Metanol:BAY mol oranı	6:1
Geri akma oranı	6
BAY besleme akış hızı (kmol/h)	8×10^{-4}
Metanol besleme akış hızı (kmol/h)	$4,8 \times 10^{-3}$
Kazan ısısı (kW)	0,025
Besleme giriş sıcaklığı (°C)	40
Metanol ve BAY besleme basıncı (kPa)	101,3
Kolon Özellikleri	
Kolon kademe numaralandırılması	Yukarıdan Aşağıya
Kolon işletme basıncı (kPa)	101,3
Tepkime Bölgesi Özellikleri	
Dolgu Malzemesi	Kalsiyum oksit
Yükseklik (m)	0,8
Sıyırma Bölgesi Özellikleri	
Dolgu Malzemesi	Raschig Halkası
Yükseklik (m)	0,4

4.2.1.2 Aspen HYSYS’de yapılan yatışkın hal benzetimi

Prosesi tanımlamak için Aspen HYSYS V9 paket programı ile yatışkın hal benzetimi yapılmış olup çizilen akış diyagramı Şekil 4.3’de verilmiştir. Yapılan benzetim maddeler halinde aşağıda açıklanmıştır.



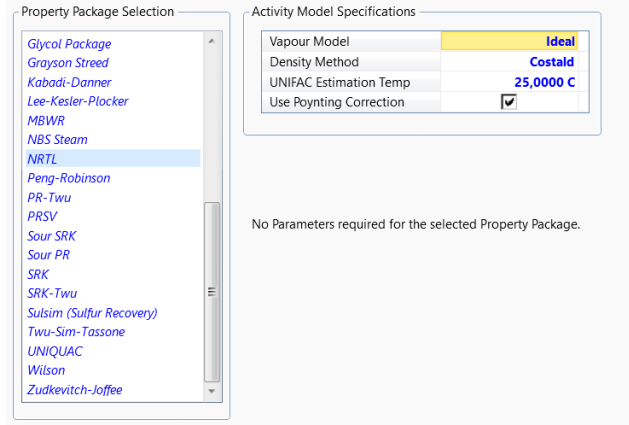
Şekil 4.3 Biyodizel üretim prosesinin Aspen HYSYS V9’da oluşturulan yatışkın hal akış diyagramı

1. Proses bileşenlerinin sisteme tanıtılması:

Bu işlem ‘Component lists’ kısmında yapılmış olup seçilen bileşikler metanol, triolein (karmaşıklık olamaması adına BAY yerine seçilmiştir, normalde BAY daha karmaşık bir yapıdan oluşur), m-oleat (biyodizel yerine seçilmiştir) ve gliseroldür.

2. Akışkan paketin seçilmesi:

Akışkan paketi ‘Fluid Packages’ kısmından NRTL olarak seçilmiştir. Şekil 4.4’de özellikleri gösterilmiştir.

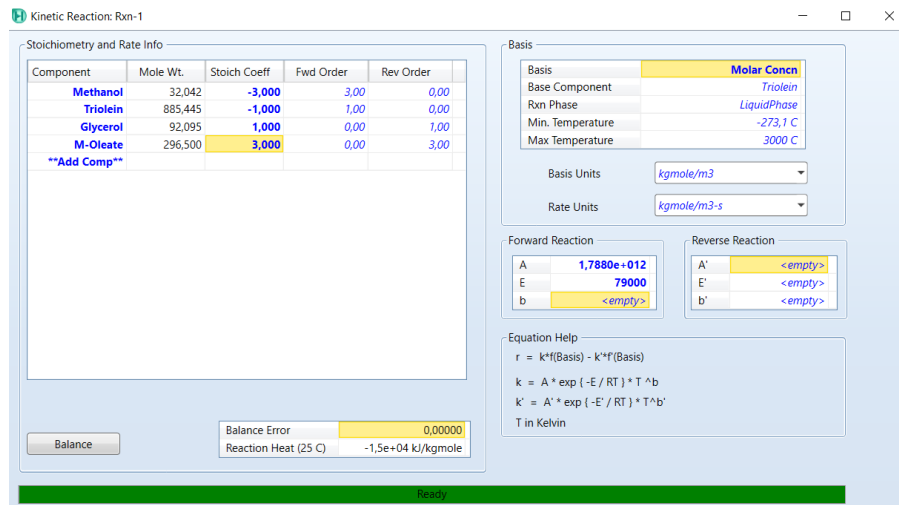


Şekil 4.4 Aspen HYSYS V9’da akışkan paketin seçilmesi

3. Sisteme reaksiyonun tanımlanması:

Reaksiyon sisteme ‘Reactions’ kısmından tanımlanır. ‘Add reactions’ kısmından reaksiyon kinetik seçilmiştir. Eşitlik 4.3’de kinetik reaksiyonun genel formülü verilmiştir. Burada, literatürden alınan bilgiler ışında reaksiyon hız sabiti (A), $1,788 \times 10^{12}$ ve aktivasyon enerjisi (E), 79000 belirlenmiştir. Daha sonra bileşenler girilmiş ve stokiometrik katsayıları (1 Triolein + 3 Metanol = 1 Gliserol + 3 M-oleat) tanımlanmış ve Şekil 4.5’de belirtilmiştir. ‘Add to FP’ye basılarak reaksiyonu sisteme tanımlama işi tamamlanır.

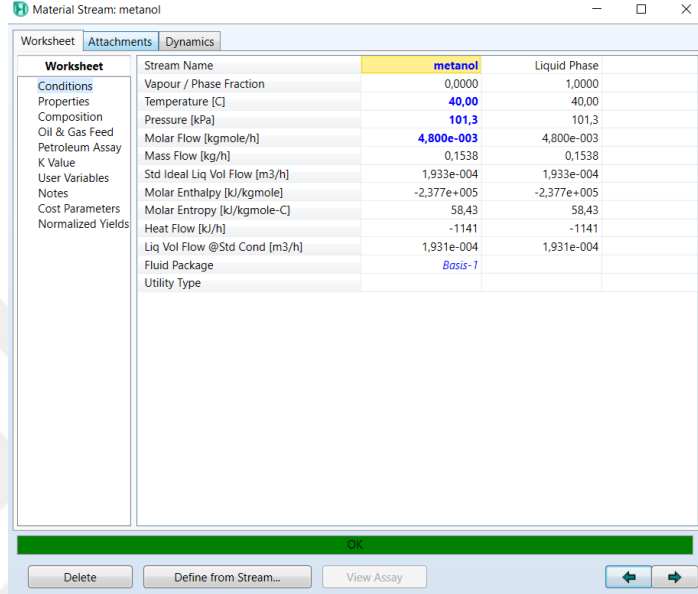
$$k = A_0 e^{(-E_a/RT)} \quad (4.3)$$



Şekil 4.5 Aspen HYSYS V9’da proses reaksiyonunun tanımlanması

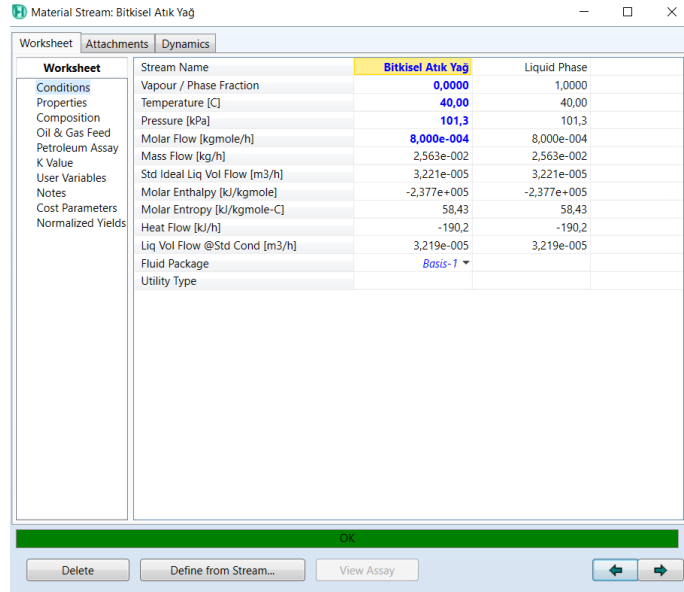
4. Akış şemasının çizilmesi ve hammaddelerin özelliklerinin sisteme tanımlanması:

Giriş/hammadde bileşenlerinden metanol için yapılan tanımlama Şekil 4.6'da, triolein için yapılan tanımlama Şekil 4.7'de belirtilmiştir. Metanol için 'composition' kısmından metanole 1, diğer bileşenlere 0 değeri girilmiştir. Triolein içinse yine 'composition' kısmından trioleine 1, diğer bileşenlere 0 değeri girilmiştir.



Worksheet	Stream Name	metanol	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	40,00	40,00
Composition	Pressure [kPa]	101,3	101,3
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	4,800e-003	4,800e-003
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	0,1538	0,1538
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	1,933e-004	1,933e-004
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,377e+005	-2,377e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	58,43	58,43
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-1141	-1141
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	1,931e-004	1,931e-004
	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Şekil 4.6 Aspen HYSYS V9'da metanol bileşiminin sisteme tanımlanması

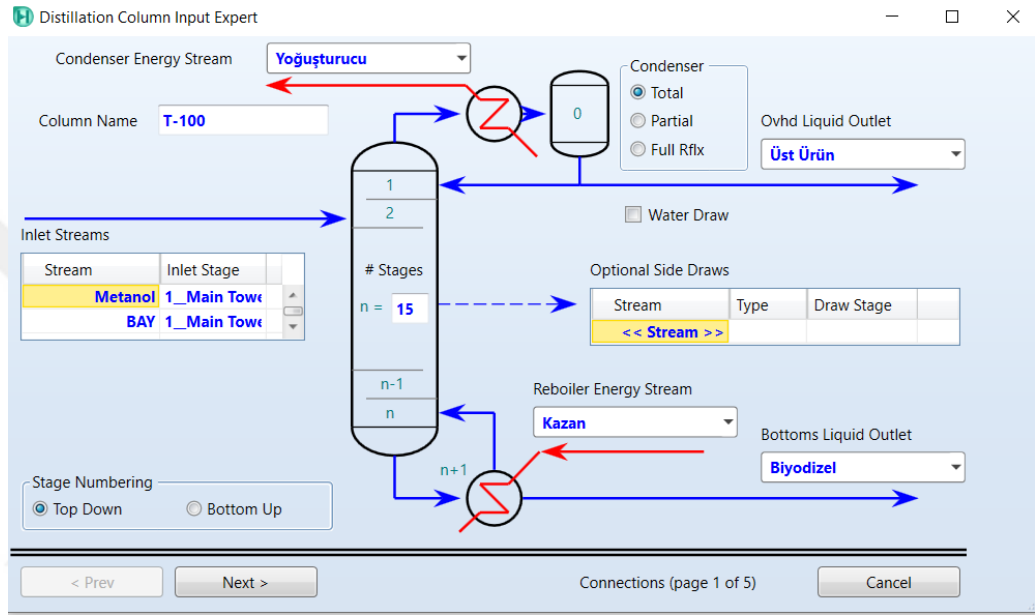


Worksheet	Stream Name	Bitkisel Atık Yağ	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	40,00	40,00
Composition	Pressure [kPa]	101,3	101,3
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	8,000e-004	8,000e-004
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	2,563e-002	2,563e-002
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	3,221e-005	3,221e-005
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,377e+005	-2,377e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	58,43	58,43
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-190,2	-190,2
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	3,219e-005	3,219e-005
	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

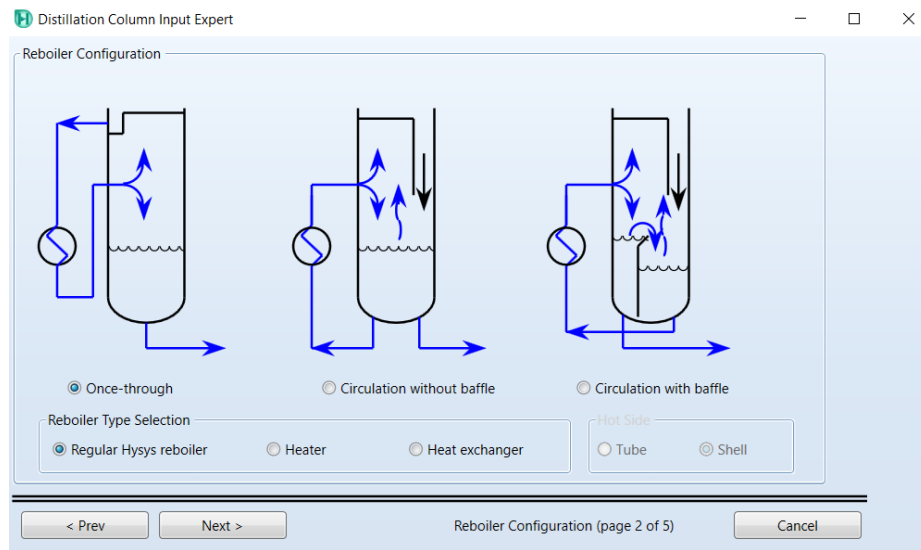
Şekil 4.7 Aspen HYSYS V9'da BAY bileşiminin sisteme tanımlanması

5. Kolon için yapılan tanımlamalar:

Şekil 4.8’de gösterildiği gibi metanol ve BAY’nin beslemesi 1. kademedan yapılmaktadır. 15 kademe seçilmiş ve kolon numaralandırılması yukarıdan aşağı olacak şekilde yapılmıştır. Kazan tipi ‘Regular Hysys Reboiler’ olarak seçilmiştir (Şekil 4.9). Yoğuşturucu basıncı 101,3 kPa, kazan basıncı 108,6 kPa ve geri akma oranı ise 6 olarak sisteme girilmiştir.



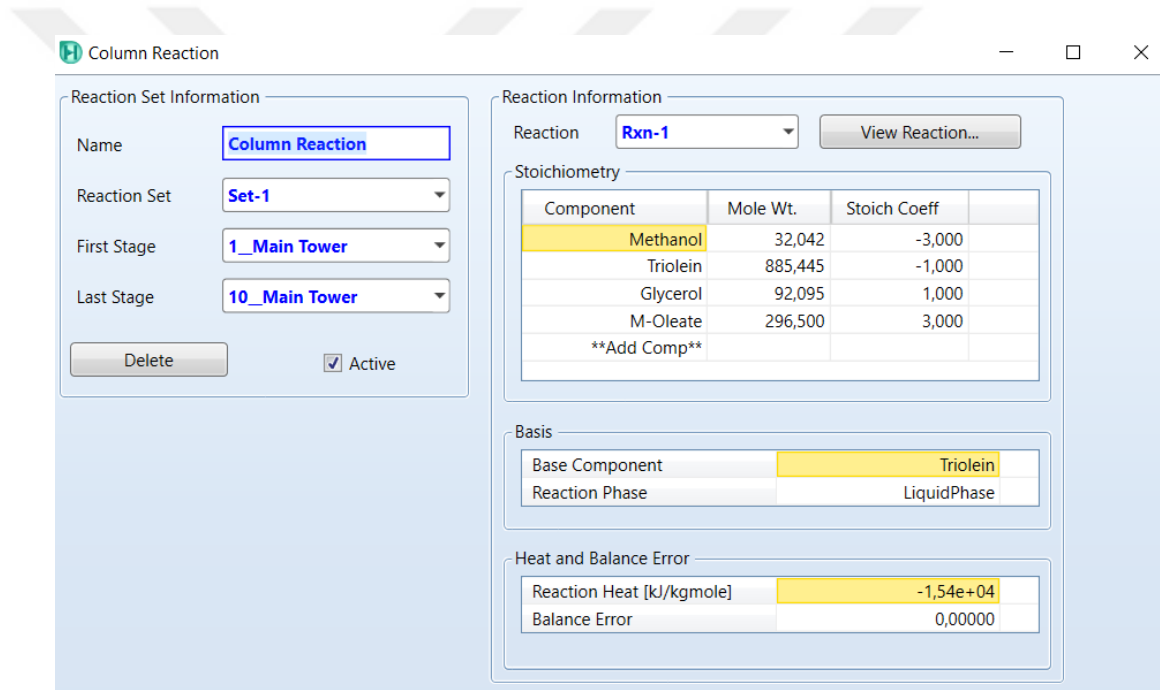
Şekil 4.8 Aspen HYSYS V9’da kolon kademelerinin sisteme tanımlanması



Şekil 4.9 Aspen HYSYS V9’da kazan seçiminin yapılması

6. Kolonun içinde yapılan tanımlamalar;

'Parameters' kısmından 'solver' olarak 'sparse continuation solver' seçilmiş ve en fazla yapılacak iterasyon sayısı 1000 olarak girilmiştir. 'Reactions' kısmında reaksiyon sisteme tanımlanmış (Şekil 4.10) ve 'active' edilmiştir. 'Internals' kısmından reaksiyon kademeleri 1-10 arası olarak seçilmiş ve tanımlamaları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. ASPEN HYSYS V9'da katalizör olarak CaO bulunmadığından literatürdeki kullanılan muadilleri sisteme girilmiştir. Bunlar, reaksiyon bölgesi için 'Flexipac Metal 250x' ve sıyırma bölgesi için 'Mellapac Standard 250x'dir (Çağatay 2020). Son olarak 'design' kısmından 'monitor'a girip 'Add spec' kısmından kazan ısısı (Şekil 4.12) sisteme girilmiştir.



Şekil 4.10 Aspen HYSYS V9'da reaksiyonun sisteme tanımlanması


Active Internals-1 Column Description Internals Input Incomplete

Add New Auto Section Duplicate Import Template Export Template View Internals Summary

Section	Start Stage	End Stage	Mode	Internal Type	Tray/Packing Type	Number of Passes	Packing Vendor	Packing Material	Packing Dimension	Tray Spacing / Section Packed Height [m]
CS-1	1_Main Tower	10_Main Tow	Interactive Sizing	Packed	FLEXIPAC		KOCH	METAL	250X	0,8000
CS-2	11_Main Tow	15_Main Tow	Interactive Sizing	Packed	MELLAPAK		SULZER	STANDARD	250X	0,4000

Include Static Vapor Head in Pressure Drop Calculations
 Calculate Pressure Drop Across Sump

Sump
 Diameter
 Liquid Residence Time 60,00 seconds
 Liquid Level



Şekil 4.11 Aspen HYSYS V9’da reaksiyon kademelerinin özelliklerinin sisteme tanımlanması

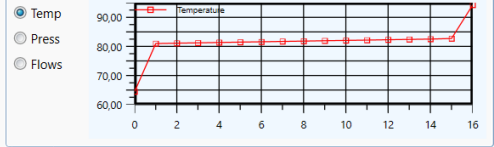
Column: T-100 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / NRTL - Ideal

Design Parameters Side Ops Internals Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics

Design

Optional Checks
 Input Summary View Initial Estimates...

Profile
 Temperature vs. Tray Position from Top



Specifications

	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Active	Estimate	Current
Reflux Ratio	6,000	6,000	0,0000	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Distillate Rate	<empty>	5,275e-004	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Reflux Rate	<empty>	3,165e-003	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Btms Prod Rate	<empty>	5,072e-003	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Duty	90,00 kJ/h	90,00	0,0000	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

View... Add Spec... Group Active Update Inactive Degrees of Freedom 0

Delete Column Environment... Run Reset Converged Update Outlets Ignored

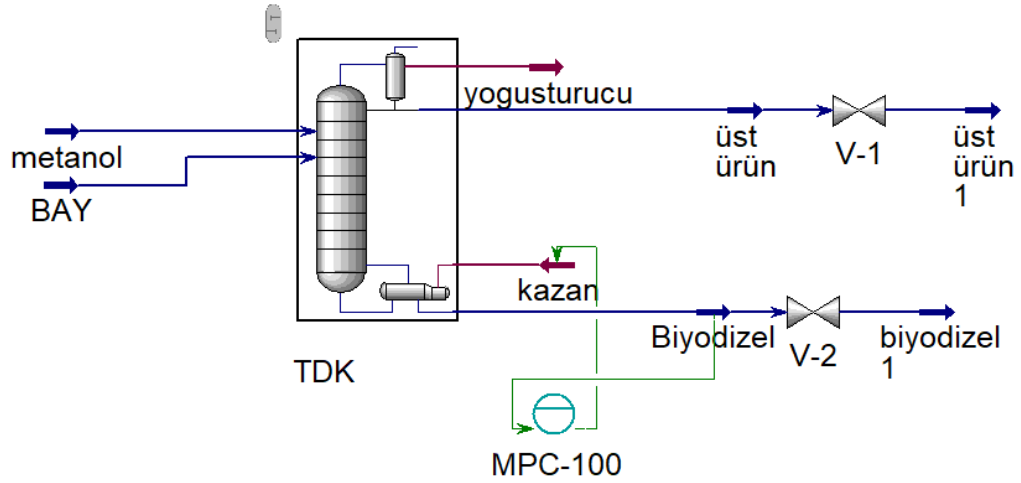
Şekil 4.12 Aspen HYSYS V9’da kazan ısısının sisteme eklenmesi

7. Sistemin çalıştırılması:

Şekil 4.12'de de görülen 'Degrees of Freedom' kısmı yani serbestlik derecesi sıfır olduğunda benzetim 'run' butonuna basılmış ve sistem başarılı bir şekilde tamamlanmıştır.

4.2.1.3 Aspen HYSYS'de yapılan dinamik benzetim

Önceki bölümde anlatılan yataşkın hal benzetiminden sonra sistemin dinamik davranışı incelemek, deneysel çalışmalara hazırlık yapmak ve veriler doğrultusunda iletim fonksiyonunu hesaplamak için yine Aspen HYSYS V9'da sistemin MPC ile dinamik benzetimi yapılmıştır. Bu paket programında NLMPC olmadığından dinamik davranış MPC denetleyicisiyle incelenmiştir. Dinamik benzetim için oluşturulan blok diyagram Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13 Biyodizel üretim prosesinin Aspen HYSYS V9'da oluşturulan dinamik hal akış diyagramı

Dinamik benzetim için aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

1. Akış diyagramının dinamik hale getirilmesi:

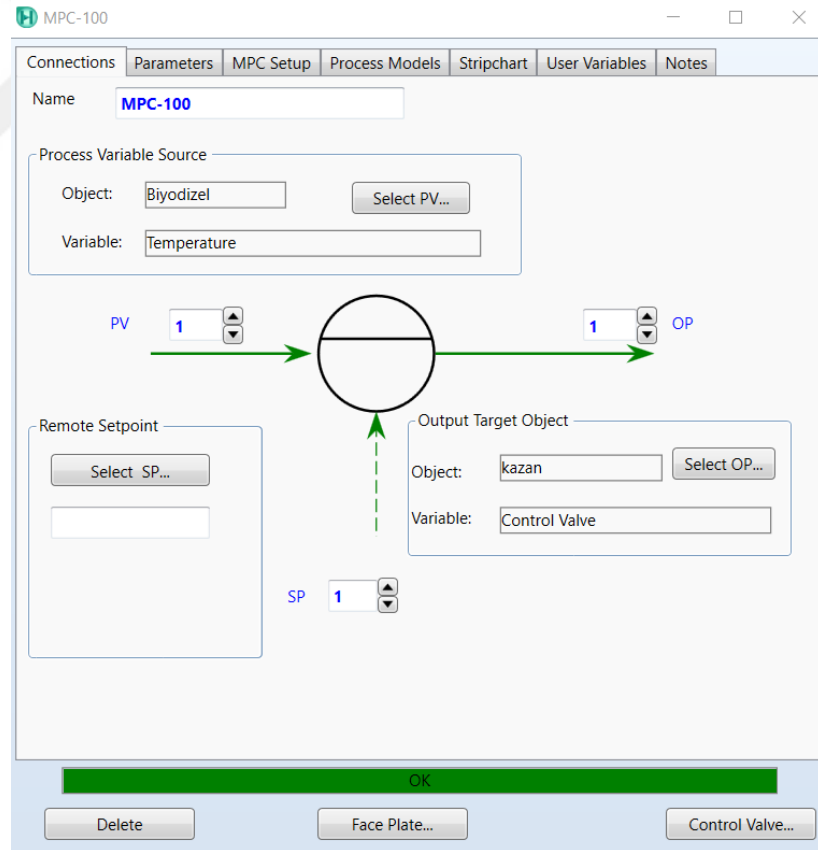
'Dynamics' sekmesinden 'dynamic asisstant' seçilir. Denetimin yapılacağı çıkış akımlarına uygun vanalar eklenir.

2. Denetleyicinin akış diyagramına eklenmesi:

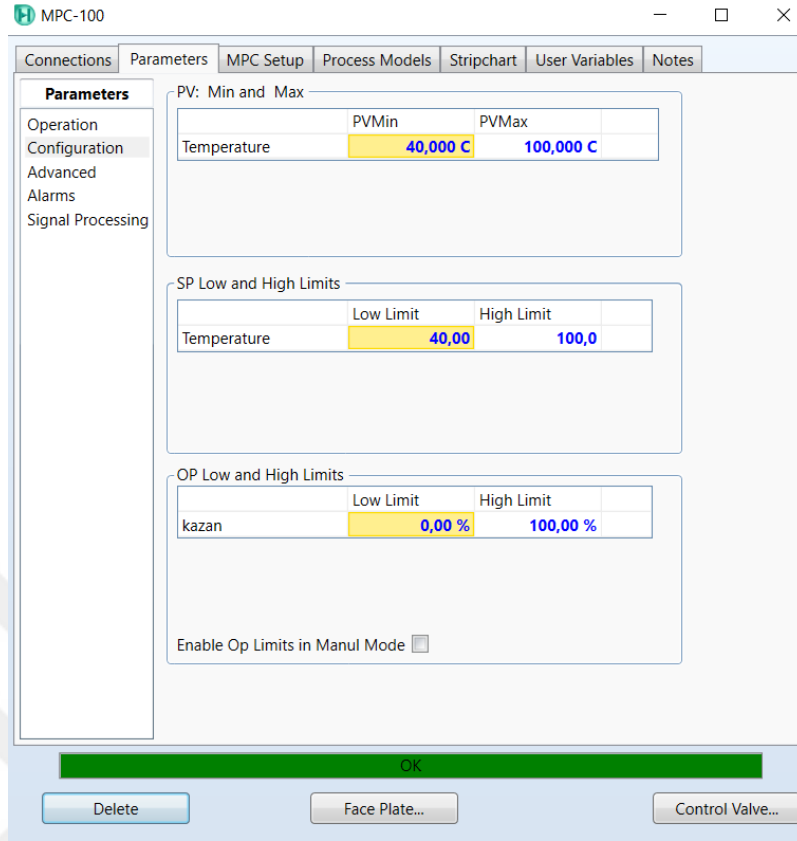
'Palette' eklentisinden, 'Dynamics'e tıklanır. 'MPC Controller' seçilir ve akış diyagramına eklenir.

3. MPC denetleyicisinin tanımlanması:

Denetim kazan sıcaklığı için yapılacağından, alt akımın (biyodizelin) sıcaklıklarını ölçüp kazan sıcaklığına etki verilecek şekilde MPC'ye tanıtılmıştır. Şekil 4.14'de MPC bağlantıları gösterilmiştir. MPC bloğuna 'parameters' kısmından en düşük (40°C) ve en yüksek sıcaklık (100°C) değerleri girilerek denetim özelleştirilmiştir. Bu özelliklerin nasıl girildiği Şekil 4.15'de gösterilmiştir. MPC özellikleri girildikten sonra 'Dynamic Mode' seçilerek sistem dinamik durumuna getirilir. Bu kısım seçildiğinde bir ekran çıkmaktadır. Programın kendi içinde yapacağı düzenlemelere onay vermek için bu ekrandan 'make changes' seçilmiştir.



Şekil 4.14 MPC denetleyicisinin bağlantıları



Şekil 4.15 MPC denetleyicisine girilen en düşük ve en yüksek sıcaklık kısıtları

4. Dinamik verilerin alınması:

Yapılan dinamik benzetim sonucunda 'Dynamics' sekmesinden 'integrator' seçilir. Buradan farklı zaman aralıkları verilerek kazan sıcaklığındaki değişimler not edilmiştir. Bu işlem üç farklı kazan ısısı için tekrar edilmiştir.

4.2.2 MATLAB ortamında yapılan benzetim

Deneysel dinamik çalışma yapmak için MATLAB programında bir 'm' dosyası oluşturulmuş bununla bağlantılı olarak MATLAB Simulink'te bir benzetim çalışması yapılmıştır. Hazırlanan 'm' dosyası ve Simulink benzetim çalışması sırasıyla EK-1 ve EK-2'de verilmiştir.

4.2.2.1 Çalışmada kullanılacak denetim algoritmaları

Bu çalışma, literatürden yola çıkılarak ‘Doğrusal Olmayan Model Öngörülü Denetim’ algoritması esas alınarak yapılmıştır. Literatürden alınan bilgiler doğrultusunda, NLMPC kullanılarak biyodizel sentezi için TDK sürecinin kapalı döngü sistem benzetiminde optimum parametreler sırasıyla; örnekleme anı 1 s, kontrol ufku 8, tahmin ufku 12, ayar değişkenine göre ağırlık oranı 0,05 ve çıkış değişkenine göre ağırlık değişkeni 2,25 olarak alınmıştır (Karacan, 2018). Ardından, MATLAB R2018b programıyla benzetim yapılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Yapılan benzetim (MATLAB kodları) EK-3’te verilmiştir. Set noktasına artı ve eksi yönde etkiler verilerek sistemin denetleme mekanizması incelenmiştir.

4.3 Analiz Yöntemi

Çalışma Agilent 7890A GC Sistemi, Üç Eksen Dedektörlü Agilent 5975C inert MSD marka gaz kromatografisi kütle spektroskopisi cihazında gerçekleştirilmiştir. GC kolonu olarak Agilent HP5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır. GC kolonu fırın sıcaklık programı Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 GC kolonu için fırın sıcaklık programı

	Oran °C/dk	Değer °C	Tutma Süresi dk
		80	0
1. Basamak	20	130	1
2. Basamak	10	170	0
3. Basamak	5	215	12
4. Basamak	40	230	3

Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmış ve GC kolonu fırın sıcaklık programı toplam süresi 31.875 dk olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon portu sıcaklığı 200°C olarak ayarlanmış ve ‘splitless’ model giriş kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 1.0 µL olarak belirlenmiştir. Kütüphane olarak Wiley ve NIST (Wiley Registry of Mass Spectral Data, 7th Edition, NIST 98 Library) kullanılmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 Aspen HYSYS Paket Programı Kullanılarak Yapılan Benzetim

5.1.1 Aspen HYSYS’de yapılan yatışkın hal benzetiminin sonuçları

Aspen HYSYS V9’da yapılan yatışkın hal benzetim sonuçları Çizelge 5.1’de ve Çizelge 5.2’de verilmiştir.

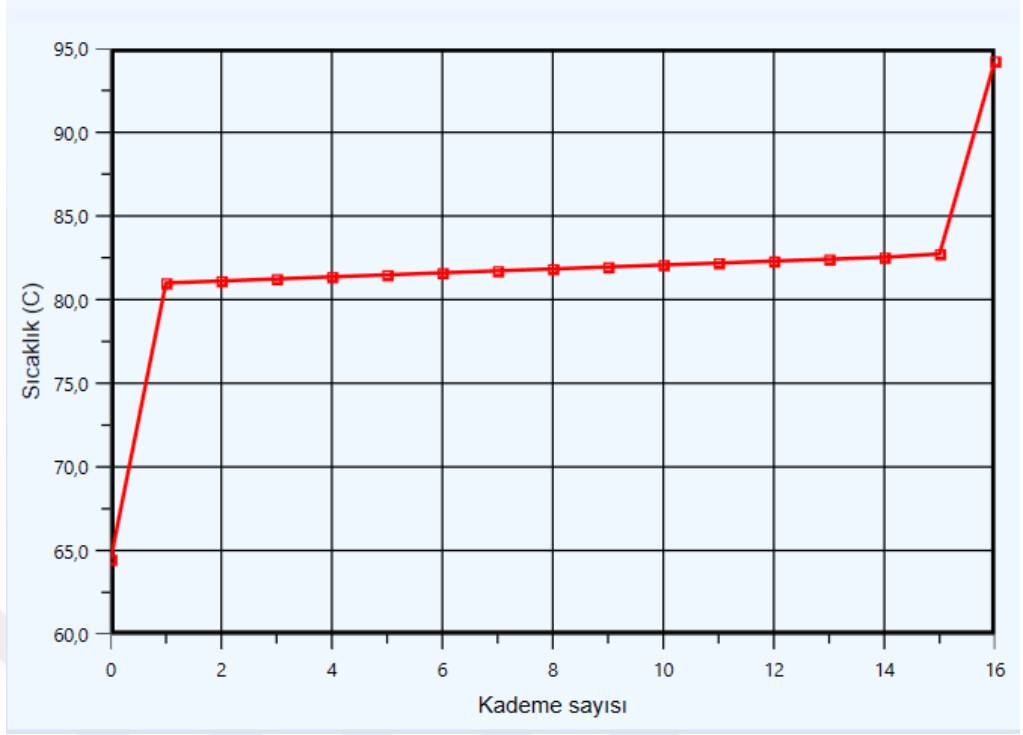
Çizelge 5.1 Yatışkın hal benzetiminin üst ve alt akım özellikleri

Akım Özelliği	Üst Ürün	Alt Ürün (Biyodizel)
Sıcaklık (°C)	64,48	92,28
Basınç (kPa)	101,3	101,3
Molar Akış Hızı (kmol/sa)	$5,275 \times 10^{-4}$	8×10^{-4}
Molar Entropi (kJ/kmol.°C)	75,74	58,43

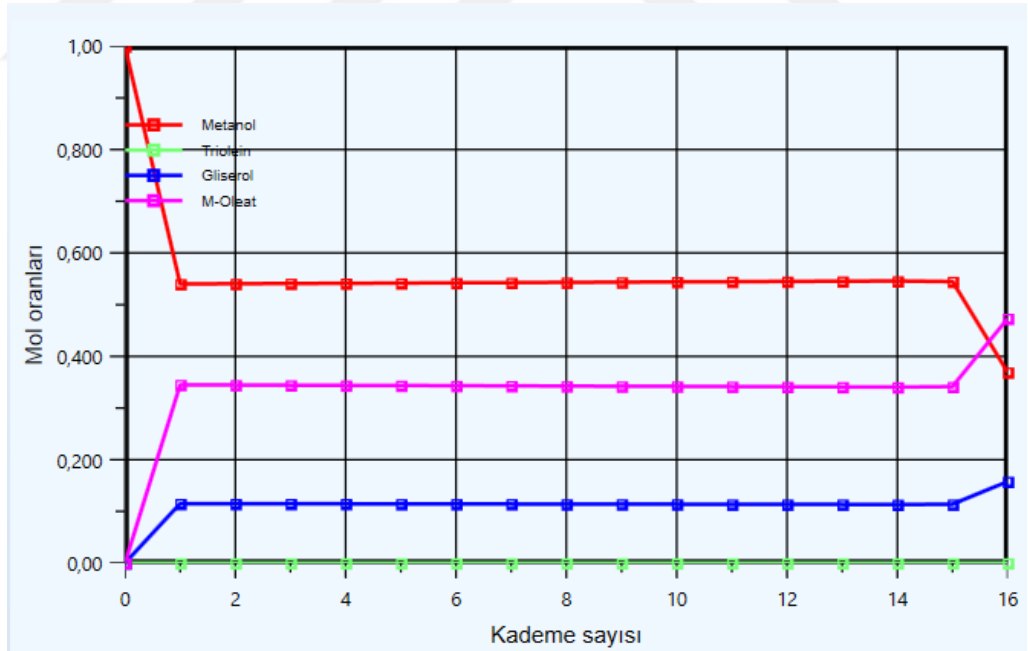
Çizelge 5.2 Yatışkın hal benzetiminin alt ve üst akım bileşimleri

Bileşen	Üst Ürün		Alt Ürün (Biyodizel)	
	Mol kesri	Molar Akış Hızı (kmol/sa)	Mol kesri	Molar Akış Hızı (kmol/sa)
Metanol	1	0,0005	0,3692	0,0019
Triolein	0	0	0	0
Gliserol	0	0	0,1577	0,0008
M-Oleat	0	0	0,4731	0,0024

Aspen HYSYS V9’da yapılan yatışkın hal benzetimi için kademelerdeki sıcaklık değişimi Şekil 5.1’de ve mol kesirlerinin kademelere göre değişimi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Yatışkın haldeki sıcaklığın kademelere etkisi

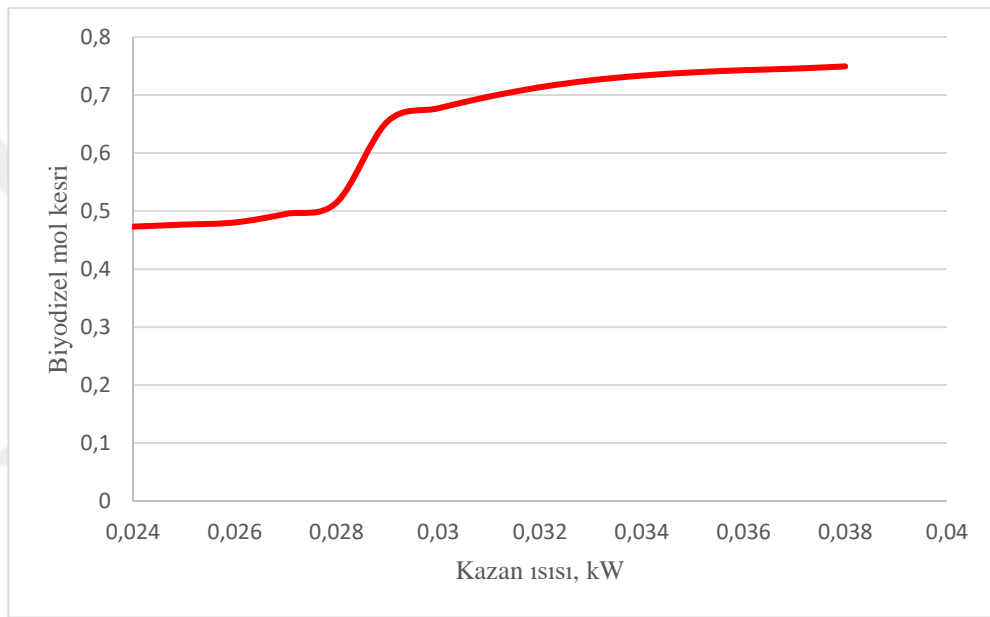


Şekil 5.2 Yatışkın haldeki mol kesirlerinin kademelere göre değişimi

Yapılan bu yatışkın hal benzetiminin sonuçlarından yola çıkılarak biyodizel mol kesrini arttırmaya yönelik bir optimizasyon çalışması yapılması uygun görülmüştür. Teorik

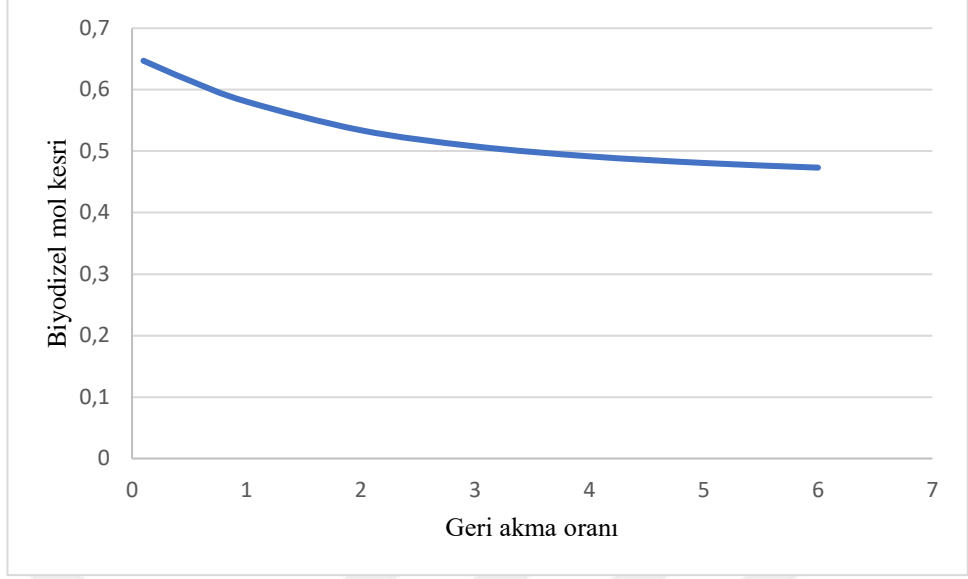
optimizasyon çalışmasında, değişken olarak kazan ısısı, geri akma oranı, toplam besleme akış hızı ve son olarak metanol:yağ molar oranı kullanılarak biyodizel mol kesrine olan etkileri incelenmiştir.

- Kazan ısısının biyodizel mol kesrine etkisi Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekli oluşturmak için kazan ısısına 0,02 - 0,04 kW arasında değerler verilerek biyodizel mol kesirleri not edilmiştir. Şekilden yola çıkılarak optimum kazan ısısı değeri 0,028 kW olarak belirlenmiştir.



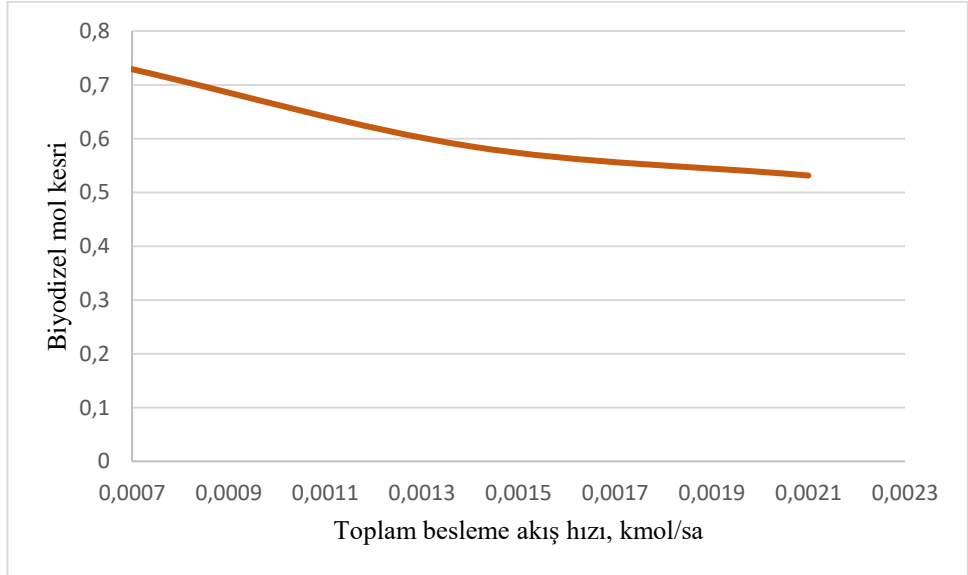
Şekil 5.3 Biyodizel mol kesrinin kazan ısısıyla değişimi

- Geri akma oranının biyodizel mol kesrine etkisi Şekil 5.4’de verilmiştir. Şekli oluşturmak için geri akma oranına 0 - 6 arasında değerler verilerek biyodizel mol kesirleri not edilmiştir. Şekilden yola çıkılarak optimum geri akma oranı 3 olarak belirlenmiştir.



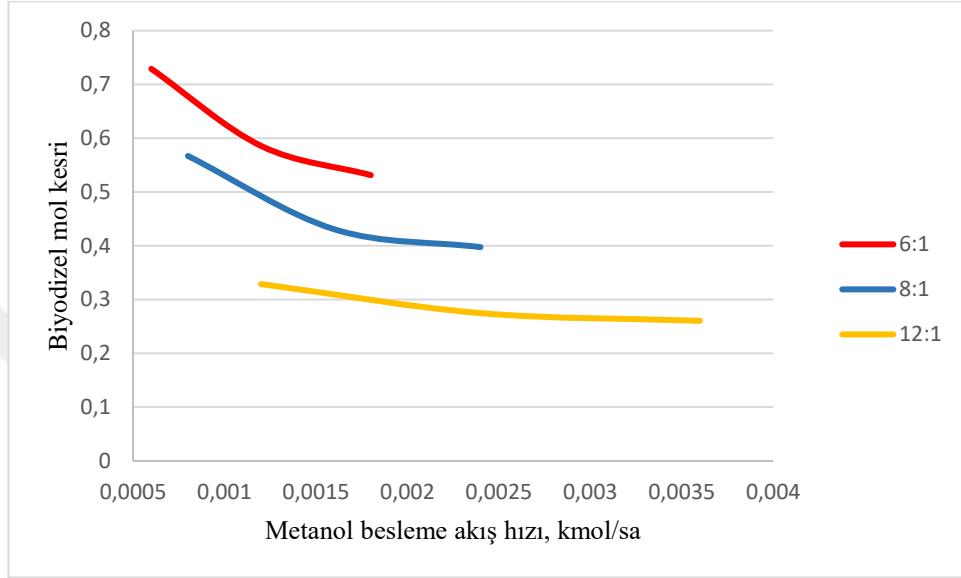
Şekil 5.4 Geri akma oranının biyodizel mol kesrine etkisi

- Toplam besleme akış hızının biyodizel mol kesrine etkisi Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekli oluşturmak için toplam besleme akış hızına 0,0007 - 0,0022 kmol/sa arasında değerler verilerek biyodizel mol kesirleri not edilmiştir. Şekilden yola çıkılarak optimum toplam besleme akış hızı 0,0007 kmol/sa olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.5 Toplam besleme akış hızının biyodizel mol kesrine etkisi

- Metanol:yağ molar oranının biyodizel mol kesrine etkisi Şekil 5.6'de verilmiştir. Şekli oluşturmak için metanol ve yağa ayrı ayrı 6:1, 8:1 ve 12:1 molar oranları sağlayacak şekillerde farklı değerler verilerek biyodizel mol kesirleri not edilmiştir. Şekilden yola çıkılarak optimum metanol:yağ molar oranı 6:1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.6 Metanol:yağ molar oranının biyodizel mol kesrine etkisi

5.2 Deneysel Dinamik Çalışmadan İletim Fonksiyonunun Hesaplanması

Bu bölümde, deneysel dinamik çalışmada sisteme basamak etki verilerek kazan sıcaklığının zamanla değişiminden yola çıkılarak ve en küçük kareler metodu kullanılarak iletim fonksiyonu hesaplanmıştır.

5.2.1 İletim fonksiyonunun hesaplanması

En küçük kareler yöntemiyle iletim fonksiyonu hesabı aşağıda sırasıyla açıklanmıştır (Seborg vd. 2004).

- *Deney verileri:*

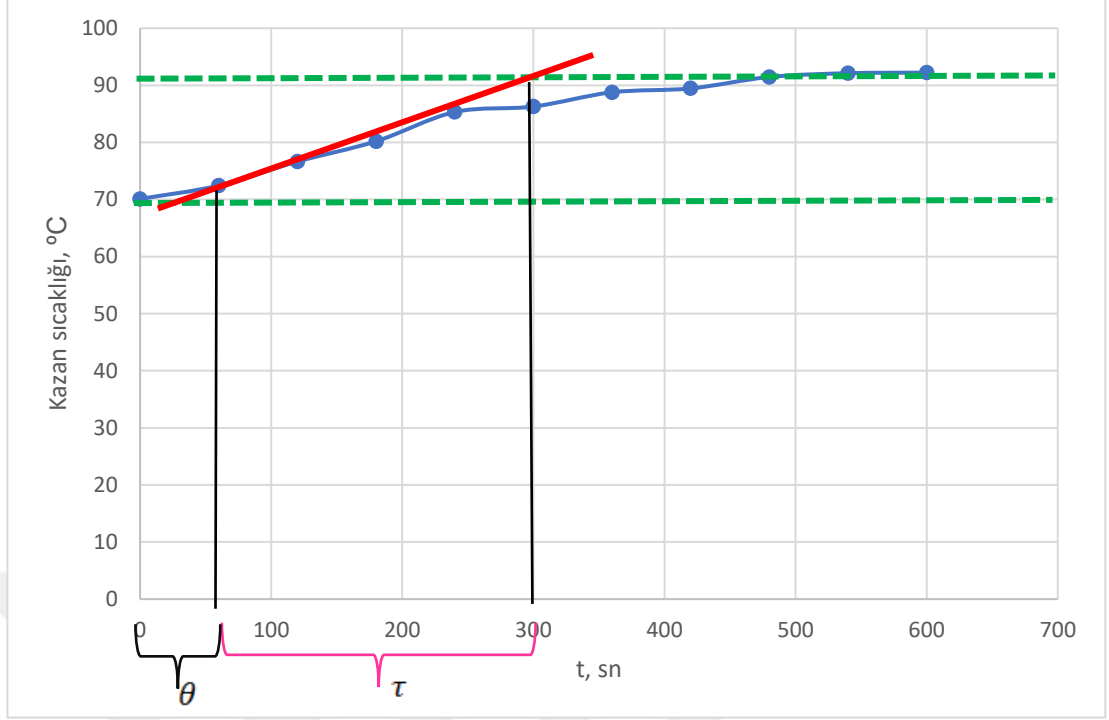
Sistem 50 kW kazan ısısında yatışkın haldeyken kazanı 60 kW'ye çıkararak bir basamak etkisi verilmiştir. Sistemin yatışkın hale gelmesi beklenmiştir. Bu süreçte elde edilen veriler Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Deneysel veriler

t, sn	Kazan sıcaklığı, °C
0	70,1
60	72,44
120	76,64
180	80,2
240	85,32
300	86,28
360	88,78
420	89,46
480	91,46
540	92,12
600	92,23

- *Proses Reaksiyon Eğrisi:*

İlk olarak proses reaksiyon eğrisi (process reaction curve) yöntemiyle kazan sıcaklığının zamanla değişimi, Şekil 5.7 üzerinden hesaplama yapılmıştır. Sistemin ikinci yatışkın koşula getirilmesi sırasında elde edilen verilerle sistemin açık hat davranışı ortaya konmuştur. Alınan verilerle zamana karşı kazan sıcaklığı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.7 Proses reaksiyon eğrisi

Çizilen teğet yardımıyla ölü zaman $\theta:60$ s ve zaman sabiti $\tau:240$ s olarak okunmuştur. Sistem 1. Mertebe bir sistem olarak ele alınırsa Eşitlik 2.44'de sistemin kazancı $K = \Delta y / \Delta u$ şeklinde yazılabilir.

$$K = \frac{\Delta y}{\Delta u} = \frac{92,12 - 72,44}{60 - 50} = 1,97 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}}{\text{kJ}} \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1'den yola çıkılarak Eşitlik 5.2'deki proses iletim fonksiyonu elde edilir.

$$G_p(s) = \frac{y(s)}{u(s)} = \frac{1,97 \cdot e^{-60 \cdot s}}{240 \cdot s + 1} \quad (5.2)$$

- *Lineer regresyon yöntemi ile τ ve θ sabitlerinin belirlenmesi*

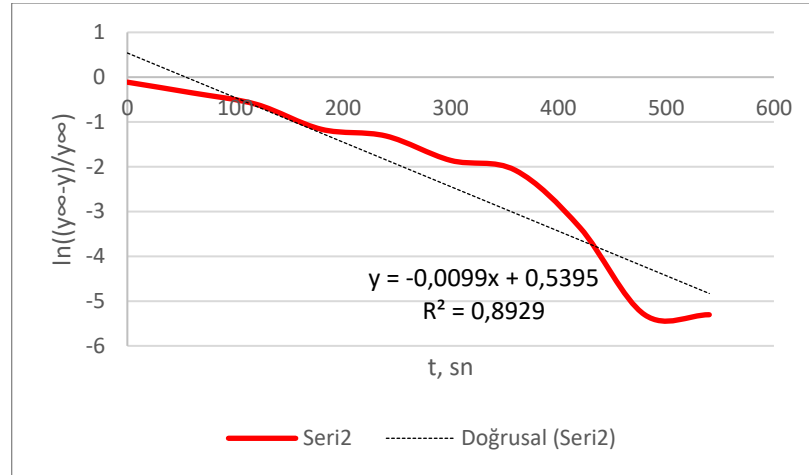
Zamana karşı $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ değerleri grafiğe geçirilirse grafiğin eğimi $-1/\tau$, kayması (θ/τ) 'dir. Buradan τ (zaman sabiti) ve θ (ölü zaman) değerleri bulunur. $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ değerleri hesaplanarak Çizelge 5.4'de verilmiştir. $y(t) = y - y_0$

(sapma değişkeni cinsinden ifade) ve $y_{\infty} = 92,23 - 70,1 = 22,13$ değerleri kullanılarak $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ ifadesi hesaplanır.

Çizelge 5.4. Zamana karşı $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ verileri

t, sn	$\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$
0	-0,112
60	-0,350
120	-0,610
180	-1,164
240	-1,314
300	-1,859
360	-2,078
420	-3,358
480	-5,304
540	-5,304

Çizelge 5.4 'deki veriler kullanılarak zamana karşı $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ çizilerek Şekil 5.8'de verilmiştir.



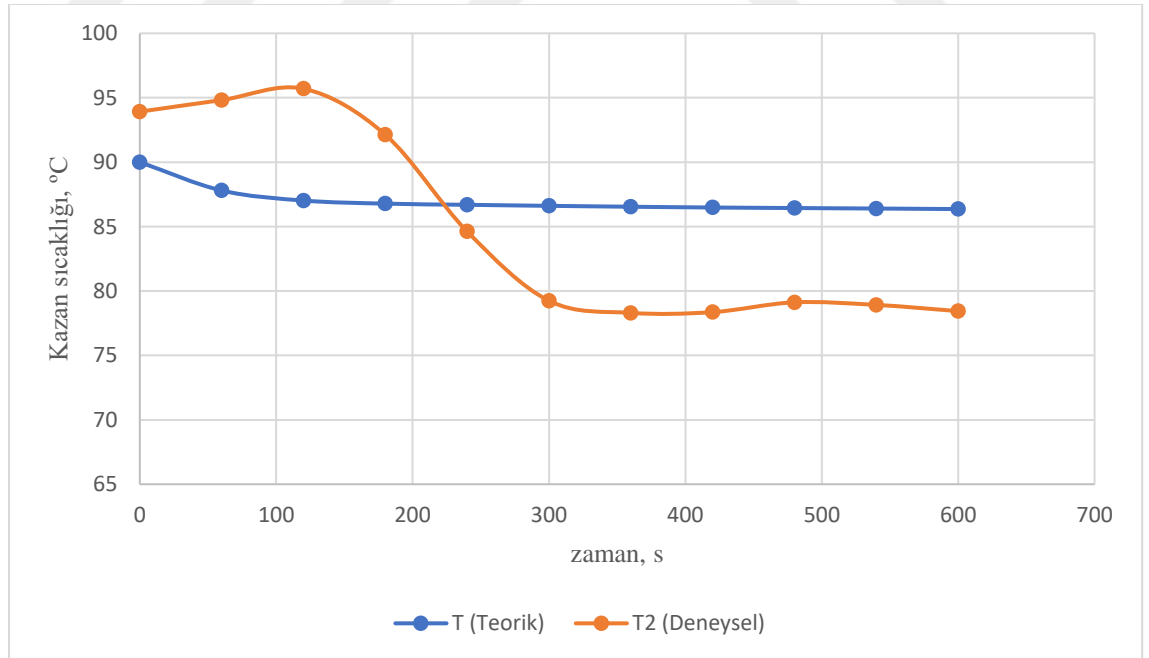
Şekil 5.8 Zamana karşı $\ln((y_{\infty} - y)/y_{\infty})$ grafiği

Excel'de doğrusal regresyon yapıldığında noktalardan geçen en uygun doğruya ait denklem $y = -0,0099x + 0,5395$ olarak elde edilmiştir. Bulunan bu eşitlik, Eşitlik 2.48'e eşitlenirse, τ , 101,01 s ve θ , 54,5 s olarak hesaplanır.

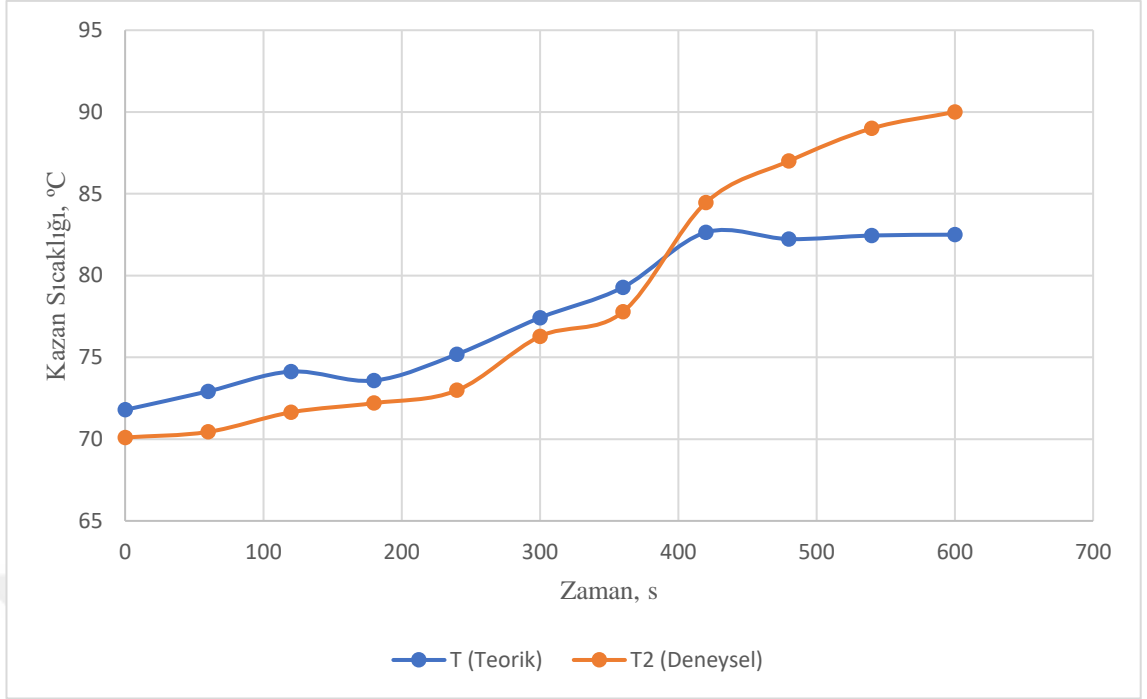
5.3 Aspen HYSYS V9 ve MATLAB R2018b Programlarında Yapılan Dinamik Benzetim Sonuçları

Aspen HYSYS V9'da yapılan dinamik benzetimde kazan ısısına 40, 50 ve 60 W değerleri verilerek zamana karşı kazan sıcaklığı verileri belirlenmiştir. Bu işlem 'integrator' bloğunda farklı zaman aralıkları verilerek yapılmıştır. Bu veriler sistemin teorik verilerini oluşturmaktadır.

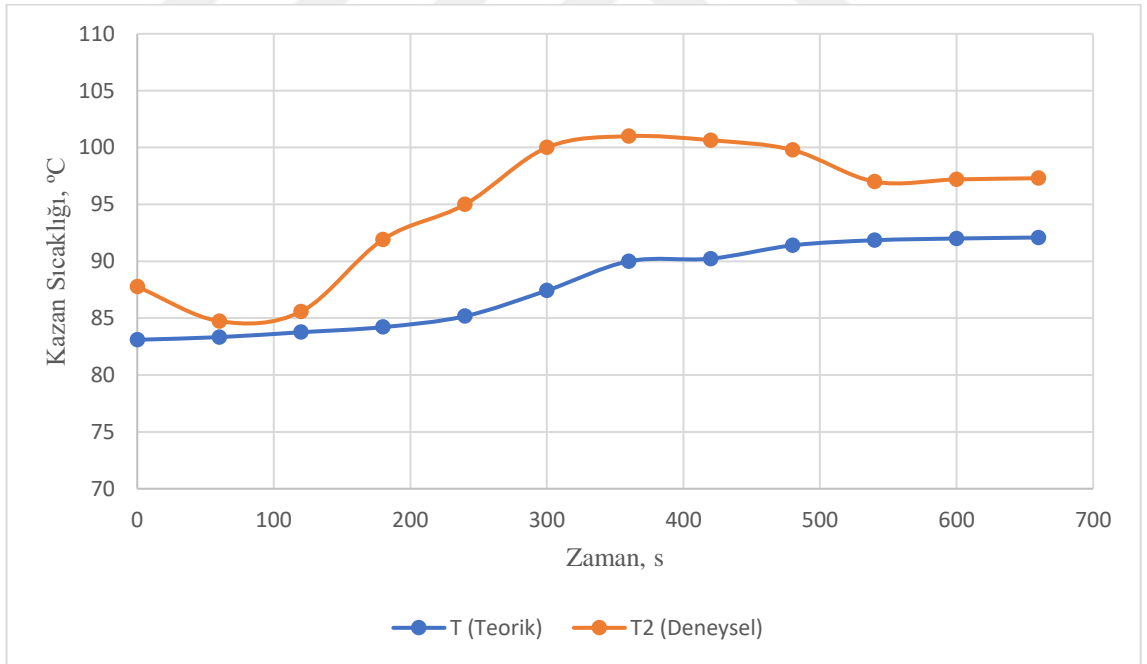
Aynı şekilde MATLAB R2018b programında yapılan benzetimde kazan ısısına sırasıyla 40, 50 ve 60 W değerleri verilerek kazan sıcaklığının verileri deneysel olarak belirlenmiştir. Bu veriler, kolona bağlı termočiftler sayesinde otomatik olarak bilgisayara kayıt edilerek elde edilmiştir. Kazan ısısına bağlı yapılan bu üç deney sonucunda alınan numunelere gaz kromatografi (GC) çekilerek sonuçları değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar doğrultusunda, deneysel ve teorik verileri karşılaştırmak için şekiller çizilmiştir. Bunlar, sırasıyla Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 olmak üzere aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.9 Deneysel ve teorik kazan sıcaklıklarının zamanla değişimi (Q = 40 W)



Şekil 5.10 Deneyel ve teorik kazan sıcaklıklarının zamanla değişimi (Q = 50 W)



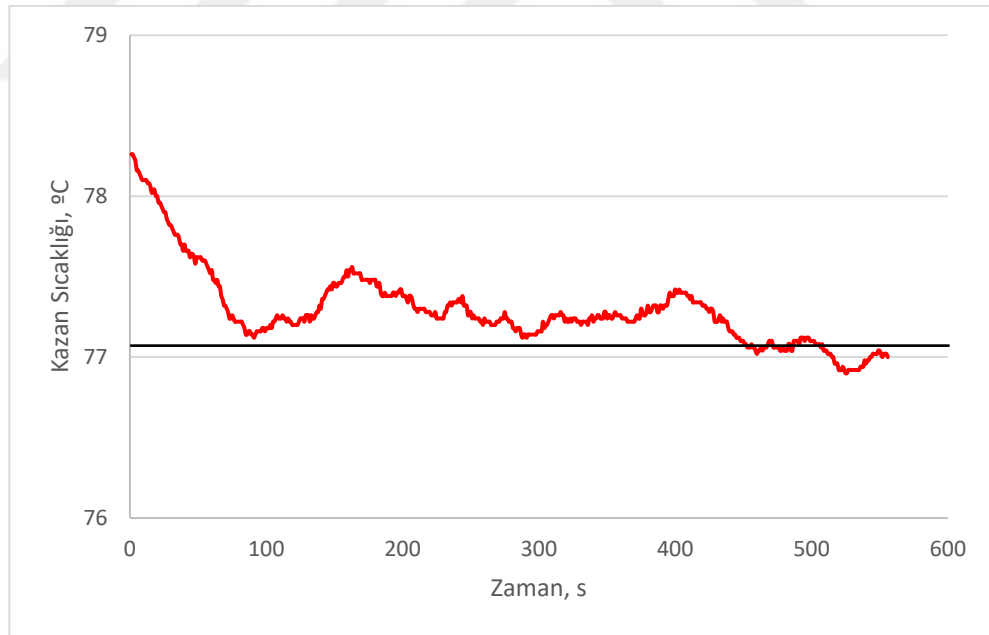
Şekil 5.11 Deneyel ve teorik kazan sıcaklıklarının zamanla değişimi (Q = 60 W)

Bu şekillerden yola çıkarak, deneyel ve teorik veriler birbirlerine yakın bulunarak teyit edilmiştir.

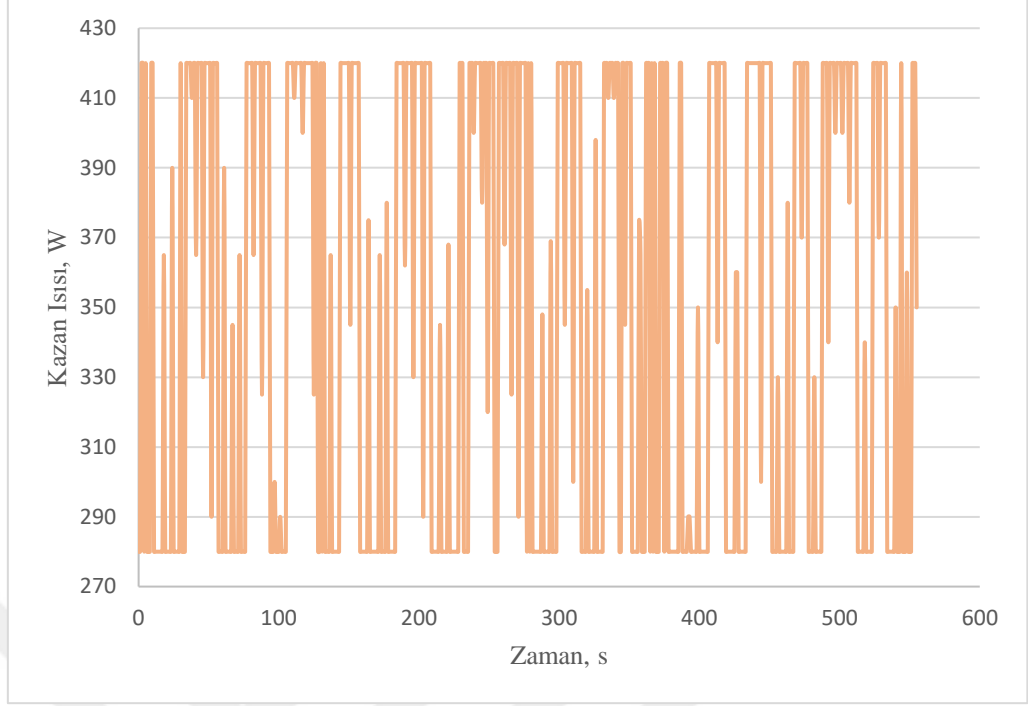
5.4 NLMPC için Deneysel Kazan Sıcaklıkları Set Noktası Etkileri

Bu çalışmada, kontrol değişkeni olarak, kazan sıcaklığı ayarlanabilen değişken olarak ise kazan ısısı seçilmiştir. Set noktasına artı ve eksi yönde etkiler verilerek prosesin yanıtları incelenmiştir. Kazan bölgesinin NLMPC ile deneysel denetiminde elde edilen kazan sıcaklıklarının yanıt profilleri Şekil 5.12 - Şekil 5.14 ile ayar değişkeni olan kazan ısısının değişimi ise Şekil 5.13 - Şekil 5.15 ile verilmiştir. Kazan sıcaklıkları için şekillerin verilerinden yola çıkılarak ayrı ayrı IAE ve ISE'leri hesaplanmış Çizelge 5.5'de değerleri belirtilmiştir. Bu yöntem ile, kazan bölgesinde belirlenen sıcaklık set değerlerine yaklaştığı gözlemlenmiş olup iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Eksi yöndeki etkinin hata değerlerinin yüksek olmasının sebebi kazanın kendini birden soğutamamasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

- *Deneysel set noktası etkisi çalışmasında eksi yönde etki verildiğinde kazan sıcaklığı ve kazan ısısının değişimi;*

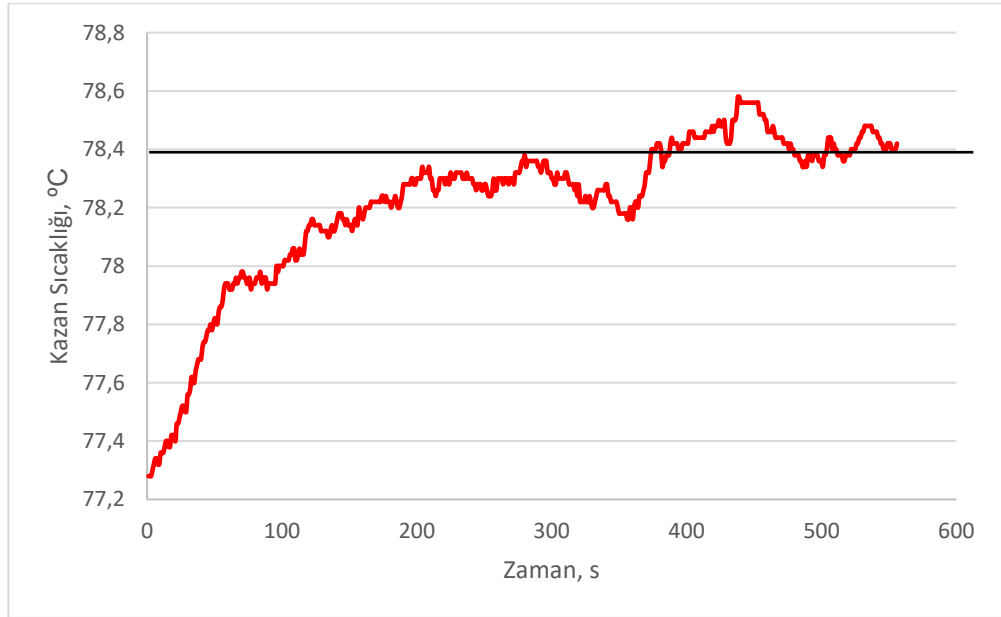


Şekil 5.12 NLMPC kullanılarak kazan sıcaklığının kapalı döngü yanıtı ($T_{s_alt} = 77,2^{\circ}\text{C}$)

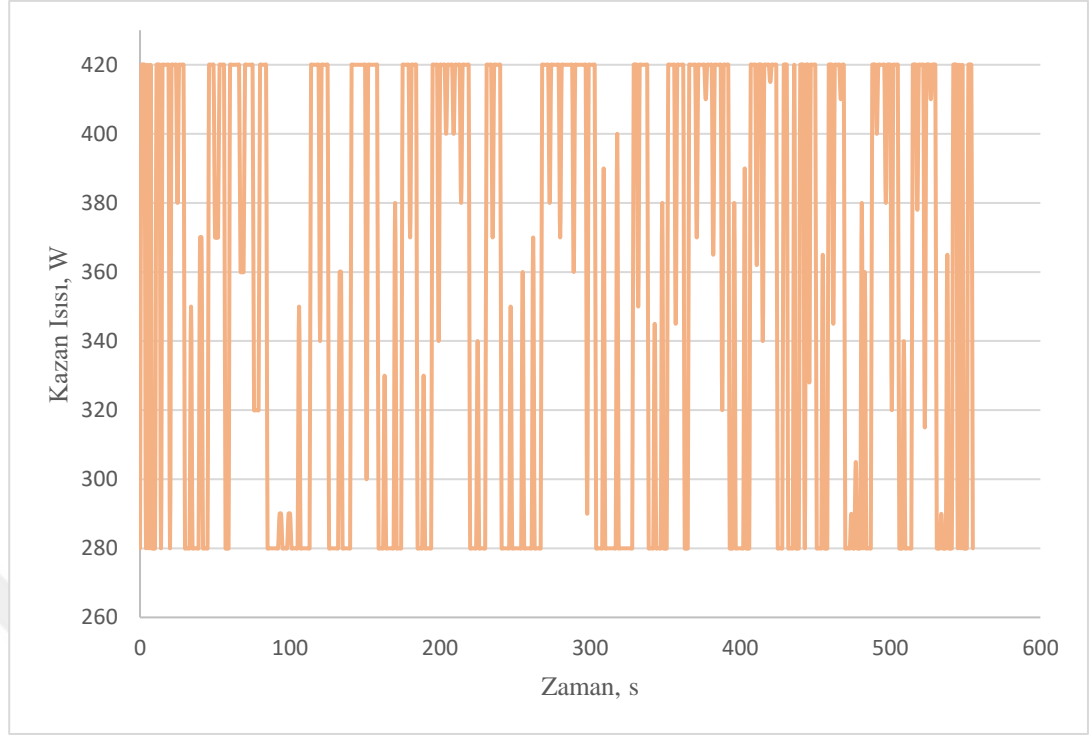


Şekil 5.13 Set noktasına eksi yönde etki verildiğinde NLPMPMC ile deneysel kazan ısı yükünün değişimi

- *Deneysel set noktası etkisi çalışmasında artı yönde etki verildiğinde kazan sıcaklığı ve kazan ısıısının değişimi;*



Şekil 5.14 NLMPC kullanılarak kazan sıcaklığının kapalı döngü yanıtı ($T_{s_alt} = 78,4^{\circ}\text{C}$)



Şekil 5.15 Set noktasına artı yönde etki verildiğinde NLPMP ile deneysel kazan ısı yükünün değişimi

Çizelge 5.5 Deneysel set noktası etkisi çalışmalarında NLMPC kullanılarak kazan sıcaklıklarının kapalı döngü yanıtlarının hata değerleri

	Set Noktaları	IAE	ISE
Kazan sıcaklığı artı yönde etki	78,4 °C	40,54	4,59
Kazan sıcaklığı eksi yönde etki	77,2 °C	77,62	21,79

5.5 Deneysel Çalışmalar için Yapılan Analiz Sonuçları

Bitkisel atık yağdan TDK’de biyodizel üretimi için yatışkın hal deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler, kazan ısısına 40, 50 ve 60 W’lik değerler verilerek yani toplamda üç adet olarak gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.1.1’de deneylerin yapılışı detaylı olarak anlatılmış olup bu deneyler sonucunda alınan numunelerin analizini yapabilmek adına süzme ve evaporasyon işlemleri uygulanmıştır. Böylece gliserol, kalsiyum oksit ve diğer tepkimeye girmeyen bileşenlerin büyük çoğunluğu ayrıştırılmıştır. Sonrasında ise elde edilen numunenin içeriği belirleyebilmek için GC analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları

EK 4’de, özet bilgileri ise Çizelge 5.6’da verilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda sırasıyla 40, 50 ve 60 W’lik deneylerde, %92,450, %94,398 ve %94,568 biyodizel içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.6 Farklı kazan ısıları (40, 50 ve 60 W) ile sentezlenen biyodizelin GC analizi sonuçları

Bileşen	40 W	50 W	60 W
Heksidekanoik asit, metil ester, Metil palmitat içeriği (%) / Benzerlik Oranı (%)	28,554 / 99	28,219 / 99	29,640 / 99
9-Oktadekanoik asit, metil ester, (E)- Elaidik asit, metil ester içeriği (%) / Benzerlik Oranı (%)	57,326 / 99	59,205 / 99	57,482 / 99
Oktadekanoik asit, metil ester, Stearik asit, metil ester içeriği (%) / Benzerlik Oranı (%)	5,404 / 99	5,970 / 99	6,390 / 99
Dokosanoik asit, metil ester, behenik asit metil ester içeriği (%) / Benzerlik Oranı (%)	1,166 / 99	1,004 / 99	1,056 / 99
Diğer bileşen içeriği (%)	7,55	5,602	5,432
Ortalama Biyodizel İçeriği (%)	92,45	94,398	94,568

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında, laboratuvar ölçekli ‘Bitkisel atık yağdan biyodizel üretiminin yapıldığı bir tepkimeli damıtma kolonunun sıcaklık denetimi’ için teorik ve deneysel çalışmalarla yapılmıştır. Bu doğrultuda teorik çalışmalarda Aspen HYSYS V9 paket programı, deneysel çalışmalarda ise MATLAB kullanılmıştır.

İlk olarak, Aspen HYSYS V9 programında sürecin benzetimi, yataşkın hal durumuna getirilmesi ve optimizasyonu yapılmıştır. Yataşkın hal benzetimi, kimyasalların ve tepkimenin sisteme tanıtılması, besleme akım özelliklerinin girilmesi, TDK için belirlenen özelliklerin sisteme tanıtılması ve son olarak sürecin akış diyagramı çizilerek yapılmıştır. Yapılan bu benzetim sonucu TDK’nin alt ürün bileşiminden 0,4731 mol kesrinde biyodizel (m-oleat) elde edilmiştir. Bu bağlamda optimizasyon çalışmaları, kazan ısısı, geri akma oranı, toplam besleme akış hızı, metanol:yağ molar oranı işletim parametreleri için biyodizel mol kesrindeki değişim göz önüne alınarak yapılmıştır. Yataşkın haldeki optimum değerler, kazan ısısı 0,028 kW, geri akma oranı 3, toplam besleme akış hızı 0,0007 kmol/sa, metanol:yağ molar oranı 6:1 olarak bulunmuştur.

Sürecin denetimi için bir zemin oluşturmak amaçlı aynı paket programda ilk yataşkın hal işletim parametreleri kullanılarak MPC denetleyicisiyle dinamik hal benzetimi yapılmıştır. Bu ise, denetleyicinin akış diyagramına eklenmesi ve özelliklerinin girilerek sisteme tanıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Dinamik hal benzetimi ile 40, 50 ve 60 W’lik kazan ısıları için ayrı ayrı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, ‘Dynamics’ sekmesinden seçilen ‘integrator’ yardımıyla sisteme tanıtılan farklı zaman aralıkları ile kazan sıcaklığındaki değişim verileri toplanarak yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, sürekli beslemeli CaO katalizör dolgulu bir TDK’de optimum işletme parametreleriyle biyodizel sentezi yataşkın hale getirilmiştir. MATLAB ortamında bir dinamik benzetim bu veriler doğrultusunda hazırlanmış olup farklı kazan ısılarında (40, 50, ve 60 W) zamanla değişim verileri kolona bağlı termoçifler aracılığıyla alınmış ve teorik çalışmalarda karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik veriler karşılaştırıldığında sonuçların birbirleriyle ve literatürle uyum sağladığı teyit edilmiştir.

Teorik ve deneysel karşılaştırma grafiklerinden yola çıkılarak en küçük kareler metoduyla sürecin iletim fonksiyonu hesaplanmıştır. Bu çalışma, sistemin proses eğrisinin çizilmesi, proses eğrisine çizilen teğet yardımıyla ölü zaman ve zaman sabitinin deneysel olarak belirlenmesi ve bulunan verilerden hesaplanarak iletim fonksiyonun elde edilmesi şeklinde yapılmıştır. Sonrasında lineer regresyon yöntemiyle iletim fonksiyonunun sağlanması yapılmıştır. Bu hesaplama sonucu zaman sabiti τ , 240 s, ölü zaman θ , 60 s olarak bulunmuştur.

Son olarak, dolgulu TDK'de NLMPC denetleyicisiyle deneysel dinamik çalışmalar yapılmıştır. Bu bağlamda, MATLAB R2018b programında bir 'm' dosyası oluşturulmuş bağlantılı olarak MATLAB Simulink'te bir benzetim çalışması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, 'Doğrusal Olmayan Model Öngörülü Denetim' algoritması kullanmıştır. Literatürden alınan ve yapılan benzetim çalışmasında kullanılan optimum benzetim parametreleri; kontrol ufku 8, tahmin ufku 12, ayar değişkenine göre ağırlık oranı 0,05 ve çıkış değişkenine göre ağırlık değişkeni 2,25'dir. NLMPC ile deneysel olarak kazan sıcaklıkları için set noktası etkileri incelenmiştir. Set noktasına artı ve eksi yönde etkiler verilmiş elde edilen sıcaklık verilerinin kapalı döngü yanıtlarının zamanla değişimleri kaydedilmiştir. Bu veriler doğrultusunda kazan sıcaklıkları için IAE ve ISE değerleri hesaplanmıştır. Kazan sıcaklığı için artı yönde IAE / ISE değeri, 40,54 / 4,59, eksi yönde 77,62 / 21,79 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar denetleme mekanizmasının iyi olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra zamana karşı çizilen sıcaklık grafiklerinde tüm sonuçların set noktalarına ulaştığı gözlemlenmiş olup NLMPC denetleyicisinin iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Kazan sıcaklığı verilerinde eksi yönde hata değerlerinin artı yöne göre büyük olmasının sebebi kazanın kendini birden soğutamamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

40, 50 ve 60 W'lik kazan ısıları için yapılan yatışkın hal deneyleri sonucu elde edilen biyodizel miktarını tespit etmek için GC analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarından elde edilen biyodizel içeriği, 40, 50 ve 60 W kazan ısıları için sırasıyla %92,45, %94,398 ve %94,568 olarak bulunmuştur. Bu verilerden yola çıkılarak biyodizel dönüşümünün deneylerde yüksek olduğu ve sonuçların başarılı olduğu belirlenmiştir.

6.1 Öneriler

Bu tez kapsamında kullanılan NLMPC denetleyicisinin yanı sıra NLGPC ve Adaptif PID gibi diğer denetleyiciler için de deneysel çalışmalar yapılarak sonuçlar karşılaştırılabilir.

NLMPC için teorik bir çalışma yapıp aynı koşullardaki deneysel NLMPC çalışması için karşılaştırmalar yapılabilir.

MATLAB ve Aspen HYSYS paket programları yerine diğer benzetim programları (CHEMCAD, PYTHON, vb.) kullanılarak bir çalışma yapıp sonuçlar değerlendirilebilir.

Bu süreç kullanılarak üretilen biyodizel için bir ekonomik analiz yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aksoy, L. 2010. Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri. Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2(3); 45-52.
- Altınsoy, A. S. 2007. Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Altuntaş, A. 2006. Hardal Yağı Biyodizelinde Depolama Süresi ve Şartlarının Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bayram, İ. 2010. Tepkimeli Bir Damıtma Kolonunun Doğrusal Olmayan Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bildea, C.S. and Kiss, A.A. 2011. Dynamics and Control of a Biodiesel Process by Reactive Absorption. Chemical Engineering Research and Design, 89(2); 187–96.
- Bildea, C.S. and Kiss, A.A. 2010. Plantwide Control of a Biodiesel Process by Reactive Absorption. Computer Aided Chemical Engineering, 28(C); 535–40.
- Birla, A. Singh, B. Upadhyay, S.N. and Sharma, Y.C. 2012. Kinetics Studies of Synthesis of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Heterogeneous Catalyst Derived from Snail Shell. Bioresource Technology, 106; 95–100.
- Brásio, A.S.R. Romanenko, A. Leal, J. Santos, L.O. and Fernandes, N.C.P. 2013. Nonlinear Model Predictive Control of Biodiesel Production via Transesterification of Used Vegetable Oils. Journal of Process Control, 23(10); 1471–79.
- Çağatay, M.T. 2020. Atık Yemeklik Yağ ile Biyodizel Üretiminde Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Genelleştirilmiş Öngörmeli Denetimi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Camacho, E.F. and Bordons, C. 2007. Nonlinear Model Predictive Control: An Introductory Review. 2nd Edition, Springer International Publishing, Spain. 380-400.
- Cong, L. and Liu, X. 2019. Nonlinear-Model-Based Control of a Heat Integrated Distillation Column Using Model Updating Based on Distributed Wave Velocity. Industrial and Engineering Chemistry Research, 58(45); 20758–68.
- Engell, S. and Fernholz, G. 2003. Control of a Reactive Separation Process. Chemical Engineering and Processing, 42(2003); 201-10.

- Ersingün, D. 2019. Dinamik Benzetimi Yapılan Bir Reaktif Distilasyon Kolonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile Optimum İşletme Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Giwa, A. 2012. Etil Asetat Üretiminin Yapılacağı Tepkimeli Damıtma Kolonunun Çok Değişkenli Ayrırlı Model Öngörmeli Denetimi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Giwa, A. and Karacan, S. 2012a. Decoupling Model Predictive Control of a Reactive Packed Distillation Column. *International Journal of Advances in Science and Technology*, 4(6); 39-87.
- Giwa, A. and Karacan, S. 2012b. State Space Model Predictive Control of a Reactive Distillation Process. *International Journal of Advances in Science and Technology*, 12(2); 20-33.
- Giwa, S.O. Adeyi, A.A. and Giwa, A. 2016. Application of Model Predictive Control to Renewable Energy Development via Reactive Distillation Process. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 27:95–110.
- Gryglewicz, S. 1999. Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology*; 70(1999); 249-53.
- Gryglewicz, S. 2000. Alkaline-Earth Metal Compounds as Alcoholysis Catalysts for Ester Oils Synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 192; 23–8.
- Hapoğlu, H. Akay, B. ve Alpbaz, M. 2014. Proses Kontrol. 3.Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hartman, L. 1956. Methanolysis of Triglycerides. *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, 33(3); 129–30.
- Joda, F. and Ahmadi, F. 2019. Exergoeconomic Analysis of Conventional and Using Reactive Distillation Biodiesel Production Scenarios Thermally Integrated with a Combined Power Plant. *Renewable Energy*, 132; 898–910.
- Kalman, R. E. 1960. Contributions to the Theory of Optimal Control. *Bulletin de la Societe Mathematique de Mexicana*, 5; 102-19.
- Karacan, S. and Çağatay, M. T. 2018. Simulation and Optimization of Reactive Packed Distillation Column for Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalyst. *International Journal of Energy Applications and Technologies*, 5(4);153-60.
- Karacan, S. And Karacan, F. 2015. Steady-State Optimization for Biodiesel Production in a Reactive Distillation Column. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(5); 1207–15.
- Karaosmanoglu, F. 2006. Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ Araştırmaları. İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Çalıştay ve Sergisi, 212; 110–25.
- Kathel, P. and Jana, A.K. 2010. Dynamic Simulation and Nonlinear Control of a Rigorous Batch Reactive Distillation. *ISA Transactions*, 49(1); 130–37.

- Kawathekar, R. and Riggs, J. B. 2007. Nonlinear Model Predictive Control of a Reactive Distillation Column. *Control Engineering Practice*, 15(2); 231–39.
- Khan, M.A. and Adewuyi, Y.G. 2019. Techno-Economic Modeling and Optimization of Catalytic Reactive Distillation for the Esterification Reactions in Bio-Oil Upgradation. *Chemical Engineering Research and Design*, 148; 86–101.
- Levine, W.S. and Rakovic, S.V. 2019. *Handbook of Model Predictive Control*. Springer International Publishing, Switzerland.
- Maciejowski, J. M. 2002. *Predictive Control with Constraints*. Essex: Pearson Education Limited, Prentice Hall Publishing, England.
- Mahindrakar, V. and Hahn, J. 2016. Model Predictive Control of Reactive Distillation for Benzene Hydrogenation. *Control Engineering Practice*, 52; 103–13.
- May-Vázquez, M.M. Rodríguez-Ángeles, M.A. Gómez-Castro, F.I. and Uribe-Ramírez, A.R. 2017. Hydrodynamic Feasibility of the Production of Biodiesel Fuel in a High-Pressure Reactive Distillation Column. *Chemical Engineering and Processing- Process Intensification*, 112; 31–7.
- Metin, B. 2018. Atık Kızartma-Nötralize Atık Kızartma Yağından Biyodizel Üretiminin Optimizasyonu ve Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Mondal, B. and Jana, A.K. 2019. Techno-Economic Feasibility of Reactive Distillation for Biodiesel Production from Algal Oil: Comparing with a Conventional Multiunit System. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(27); 12028–40.
- Omar, W.N.N. Nordin, N. Mohamed, M. and Amin, N.A.S. 2009. A Two-Step Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: Optimization of Pre-Treatment Step. *Journal of Applied Sciences*, 9(17); 3098–103.
- Plucenio, A. Pagano, D.J. Bruciapaglia, A.H. and Normey-Rico, J.E. 2007. A Practical Approach to Predictive Control for Nonlinear Processes. *IFAC Proceedings Volumes*, 40(12); 210-15.
- Poddar, T. Jagannath, A. and Almansoori, A. 2015. Biodiesel Production Using Reactive Distillation: A Comparative Simulation Study. *Energy Procedia*, 75(2015); 17–22.
- Prakash, K.J. Patle, D.S. and Jana, A.K. 2011. Neuro-Estimator Based GMC Control of a Batch Reactive Distillation. *ISA Transactions*, 50(3); 357–63.
- Qin, S.J. and Badgwell, T. A. 2003. A Survey of Industrial Model Predictive Control Technology. *Control Engineering Practice*, 11(2003); 733–64.
- Reşitoğlu, İ.A. 2010. Atık Yağlardan Üretilmiş Biyodizelin Dizel Motor Performans ve Emisyonuna Etkisinin Deneysel Olarak Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

- Scokaert, P.O.M. and Rawlings, J.B. 1998. Constrained Linear Quadratic Regulation. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 43(8); 1163–69.
- Seborg, D.E. Edgar, T.F. Mellichamp, D.A. and Doyle, F.C. 2004. *Process Dynamic and Control*. 3rd Edition. Wiley, 116–390 p., New Jersey.
- Sharma, N. and Singh, K. 2012. Model Predictive Control and Neural Network Predictive Control of TAME Reactive Distillation Column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 59; 9–21.
- Silva, R.J.M.C.L. Tschoeke, I.C.P. Melo, J.C. Silva, J.P. Pacheco, J.G.A. Silva, J.M.F. and Souza, T.P.C. 2019. Comparison Between Experimental and Simulated Results of Biodiesel Production by Reactive Distillation and Energetic Assessment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36(1); 351–59.
- Simasatitkul, L. Arpornwichanop, A. and Gani, R. 2013. Design Methodology for Bio-Based Processing: Biodiesel and Fatty Alcohol Production. *Computers and Chemical Engineering*, 57; 48–62.
- Suzuki, I. Yagi, H. Komatsu, H. and Hirata, M. 1969. Calculation of Multicomponent Distillation Accompanied by a Chemical Reaction. Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 4; 26–33.
- Uzun, G. 2018. Yağ Asidi Katkılı Kolza Yağından Biyodizel Üretimi ve Üretilen Biyodizellerin Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Venkateswarlu, C. and Reddy, A.D. 2008. Nonlinear Model Predictive Control of Reactive Distillation Based on Stochastic Optimization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(18); 6949–60.
- Wahid, A. and Putra, I.G.E.P. 2018. Multivariable Model Predictive Control Design of Reactive Distillation Column for Dimethyl Ether Production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 334(2018); 012018.
- Zhao, H. Guiver, J. Neelakantan, R. and Biegler, L.T. 2001. A Nonlinear Industrial Model Predictive Controller Using Integrated PLS and Neural Net State-Space Model. *Control Engineering Practice*, 9(2001); 125-33.

EKLER

EK 1 Deneysel Dinamik Çalışma İçin MATLAB R2018b Programıyla Hazırlanan 'm' Dosyası

EK 2 Deneysel Dinamik Çalışma İçin MATLAB Simulink'de Yapılan Benzetim

EK 3 NLMPC İçin MATLAB Kodları

EK 4 Deneysel Çalışmalar Sonucu 40, 50 ve 60 W'lık Deneyler İçin Yapılan GC Analiz Sonuçları



EK 1 Deneysel Dinamik Çalışma İçin MATLAB R2018b Programıyla Hazırlanan 'm' Dosyası

Dinamik Benzetim

```
commandwindow
clear all
clc

signal_t = [0 1 2 3 4 5 6 7];
open('DynamicsModel');
R = 6; %R = 0;
suf = 3;
tt = 0:1:suf*R+suf-1;
Rr = [[R*suf*(ones(1,suf))] zeros(1,suf*R)];

F = 2.5;
% AcH_pump_value = [0 0 0 0 0 0 0];
AcH_pump_value = [6 0 6 0 6 0 0];
EtOH_pump_value = (1/F)*AcH_pump_value;

rebv = 40;
reb_value = [rebv rebv rebv rebv rebv rebv rebv rebv];
Qreb = (rebv/100)*700*2;
sim_t = 0;

for iter = 1:10000
    [t x y] = sim('DynamicsModel', [0 length(tt)]);
    y1 = y(:,1);
    y2 = y(:,2);
    y3 = y(:,3);
    y4 = y(:,4);
    y5 = y(:,5);
    y6 = y(:,6);
    y7 = y(:,7);
    [rt ct] = size(t);
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,1) = y1;
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,2) = y2;
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,3) = y3;
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,4) = y4;
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,5) = y5;
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,6) = y6;
    DynamicsOutput(1+(iter-1)*rt:rt+(iter-1)*rt,7) = y7;
    [r c] = size(DynamicsOutput);
    sim_time = [0:r-1]';
    sim_t = sim_time(end);
    DynamicsResults = [sim_time DynamicsOutput];
    csvwrite('120321 1 Dynamic40k3', DynamicsResults);
end
```


EK 3 NLMPC İçin MATLAB Kodları

```
commandwindow  
clear all  
close all  
clc  
bdclose('all')
```

```
load('ServoRPDC')  
clearvars -except model1 model2 model3 topmodel rxnmodel botmodel NLMPC1  
NLMPC2 NLMPC3
```

```
K = [model1.Kp.value(1) model1.Kp.value(2) model1.Kp.value(3) model2.Kp.value(1)  
model2.Kp.value(2) model2.Kp.value(3) model3.Kp.value(1) model3.Kp.value(2)  
model3.Kp.value(3)];
```

```
KI = inv(K);  
GI = KI;  
k11 = GI(1,1);  
k12 = GI(1,2);  
k13 = GI(1,3);  
k21 = GI(2,1);  
k22 = GI(2,2);  
k23 = GI(2,3);  
k31 = GI(3,1);  
k32 = GI(3,2);  
k33 = GI(3,3);
```

```
g11num = k11;  
g11den = 1;  
g12num = k12;  
g12den = 1;  
g13num = k13;  
g13den = 1;  
g21num = k21;  
g21den = 1;  
g22num = k22;  
g22den = 1;  
g23num = k23;  
g23den = 1;  
g31num = k31;  
g31den = 1;  
g32num = k32;  
g32den = 1;  
g33num = k33;  
g33den = 1;
```

```
stm = 60;  
tstep = 0;  
tstep = tstep/stm;
```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Simulink Models%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% open('InitializationModel');
open('DynamicsModel');
% open('ControlModel');
% open('ServoNLMPCRPDCExp');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Simulations %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
tii = 0;
tfi = 1;
sim('InitializationModel', [tii tfi]);

signal_time = [0 1 2 3 4 5 6 7];
sim_t = 0;
ti = 0;
tf = 0;
iiter = 1;

Ttopss = 25.1200;
Ttopref = 25.4500;
Ttopsp = Ttopref - Ttopss;
Trxnss = 64.0000;
Trxnref = 64.4700;
Trxnsp = Trxnref - Trxnss;
Tbotss = 64,8500;
Tbotref = 65,3200;
Tbotsp = Tbotref - Tbotss;

for iter = iiter-1:iiter
    iter
    tf = tf + 1;
    Ttopws = Tws(1,2);
    Trxnws = Tws(1,3);
    Tbotws = Tws(1,5);
    Ttopdyn = Ttopws-Ttopss;
    Trxndyn = Trxnws-Trxnss;
    Tbotdyn = Tbotws-Tbotss;

    [tcc xcc ycc] = sim('ServoNLMPCRPDCExp', [ti tf]);
    ttop = ycc(:,1);
    utop = ycc(:,2);
    Ttop = ycc(:,3);
    trxn = ycc(:,4);
    urxn = ycc(:,5);
    Trxn = ycc(:,6);
    tbot = ycc(:,7);
    ubot = ycc(:,8);
    Tbot = ycc(:,9);

    R = abs(utop(1))
    R = (R/R)*3
    suf = 3;
    tt = 0:1:suf*R+suf-1;

```

```

Rr = [[R*suf*(ones(1,suf))] zeros(1,suf*R)];
R=0;
F = abs(urxn(1));
F = (F/F)*1;
BAY_pump_value = [6 0 6 0 6 0 0 0]
MeOH_pump_value = (1/F)*BAY_pump_value

rebv = abs(ubot(1))
rebv = 40
rebv = (rebv/rebv)*40;
reb_value = [rebv rebv rebv rebv rebv rebv rebv rebv];
Qreb = (rebv/100)*700;

[t x y] = sim('DynamicsModel', [0 length(tt)]);
y1 = y(:,1);
y2 = y(:,2);
y3 = y(:,3);
y4 = y(:,4);
y5 = y(:,5);
y6 = y(:,6);
y7 = y(:,7);
[rt ct] = size(t);
ControlOutput(1:rt,1) = y1;
ControlOutput(1:rt,2) = y2;
ControlOutput(1:rt,3) = y3;
ControlOutput(1:rt,4) = y4;
ControlOutput(1:rt,5) = y5;
ControlOutput(1:rt,6) = y6;
ControlOutput(1:rt,7) = y7;
end

fiter = inf;
for iter = iiter:fiter
    iter
    tf = tf + 1;
    [rdo cdo] = size(ControlOutput);

    Ttopws = Tws(1,4);
    Trxnws = Tws(1,5);
    Tbotws = Tws(1,7);
    Ttopdyn = Ttopws-Ttopss;
    Trxndyn = Trxnws-Trxnss;
    Tbotdyn = Tbotws-Tbotss;
    [tcc xcc ycc] = sim('ServoNLMPCRPDCExp', [ti tf]);
    ttop = ycc(:,1);
    utop = ycc(:,2);
    Ttop = ycc(:,3);
    trxn = ycc(:,4);
    urxn = ycc(:,5);
    Trxn = ycc(:,6);
    tbot = ycc(:,7);
    ubot = ycc(:,8);
    Tbot = ycc(:,9);

```

```

R = abs(utop(1))
R = round(R)

suf = 3;
tt = 0:1:suf*R+suf-1;
Rr = [[R*suf*(ones(1,suf))] zeros(1,suf*R)];
R=0;
F = abs(urxn(1));
F = round(F);

BAY_pump_value = [6 0 6 0 6 0 0 0]
MeOH_pump_value = (1/F)*BAY_pump_value

rebv = abs(ubot(1));
rebv = round(rebv);

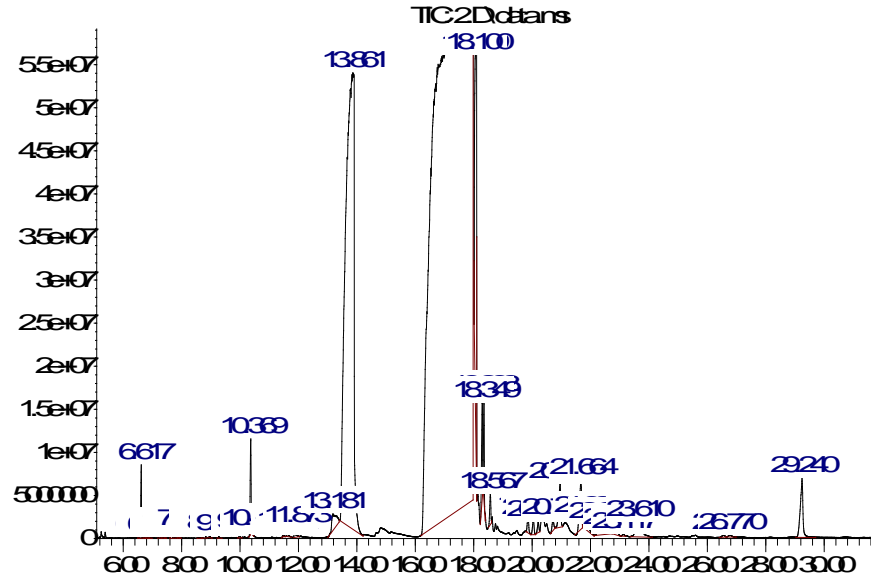
reb_value = [rebv rebv rebv rebv rebv rebv rebv rebv];
Qreb = (rebv/100)*700;
Qreb = 40;
[t x y] = sim('DynamicsModel', [0 length(tt)]);
y1 = y(:,1);
y2 = y(:,2);
y3 = y(:,3);
y4 = y(:,4);
y5 = y(:,5);
y6 = y(:,6);
y7 = y(:,7);
[rt ct] = size(t);
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,1) = y1;
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,2) = y2;
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,3) = y3;
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,4) = y4;
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,5) = y5;
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,6) = y6;
ControlOutput(rdo+1:rdo+rt,7) = y7;
[r c] = size(ControlOutput)
sim_time = [0:r-1]';
sim_t = sim_time(end);
ControlResults = [sim_time ControlOutput];
csvwrite('200921SerNLMPCPer_1', ycc);
csvwrite('200921SerNLMPC_1', ControlResults);
end

```

EK 4 Deneysel Çalışmalar Sonucu 40, 50 ve 60 W'lık Deneyler İçin Yapılan GC Analizi Sonuçları

40 W kazan ısıtı için yapılan deneyin GC Analiz Sonucu;

Abundance

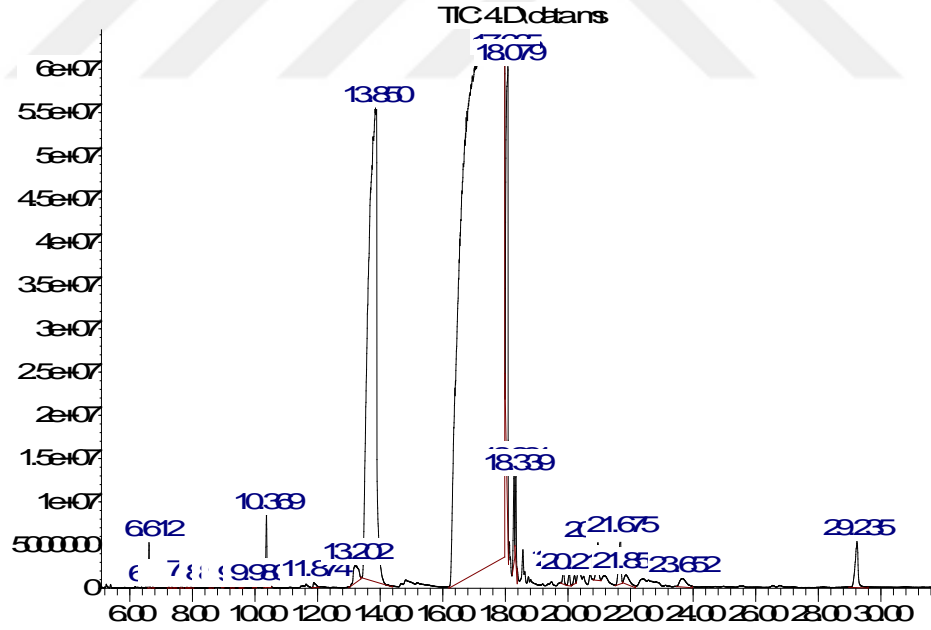


Time>

Bileşik No	RT (min)	Bileşik Adı	Benzerlik oranı (%)	Dağılım Oranı (%)
1	6.514	10-Undecenoic acid, methyl ester, Methyl 10-undecenoate	93	0.007
2	6.617	Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester, methyl azelate semialdehyde	83	0.380
3	6.737	Octanedioic acid, dimethyl ester, Dimethyl suberate	91	0.005
4	6.799	Eicosane, n-Eicosane, Icosane, n - eicosane, n - icosane	83	0.003
5	6.872	Nonadecane, n-Nonadecane	49	0.001
6	6.918	Docosane, n-Docosane, Normal-docosane	90	0.005
7	7.240	2,6-di-t-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadiene-1-one	91	0.023
8	7.339	Eicosane, n-Eicosane, Icosane, n - eicosane, n - icosane	87	0.014
9	7.448	Decane, 3,6-dimethyl- 3,6-Dimethyldecane	38	0.005
10	7.660	Dodecanoic acid, methyl ester, Methyl laurate, Methyl dodecanoate	98	0.049
11	7.821	10-Oxododecanoic acid, methyl ester, Methyl 10-oxododecanoate	91	0.020
12	7.873	Pentacosane, n-Pentacosane	90	0.003
13	7.951	Nonanedioic acid, dimethyl ester, Dimethyl azelate, Methyl azelate	95	0.034
14	8.568	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester, Oleic acid, methyl ester, Emery	30	0.020
15	8.765	10-Undecenoic acid, 9-(3-oxooctanoyloxy)-, methyl ester	50	0.034
16	8.963	Methyl 8-(2-furyl)octanoate	74	0.015
17	9.274	Decanedioic acid, dimethyl ester, Sebacic acid dimethyl ester	93	0.012
18	9.980	7-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)- Methyl (7E)-7-hexadecenoate	86	0.025
19	10.369	Methyl tetradecanoate, Tetradecanoic acid, methyl ester, Metholeneat	99	0.635
20	10.421	Methyl tetradecanoate, Tetradecanoic acid, methyl ester, Metholeneat	96	0.022
21	11.458	7-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)- Methyl (7E)-7-hexadecenoate	83	0.011
22	11.510	9-Octadecenoic acid (Z)- Oleic acid, Red oil, Oelsauere	86	0.010
23	11.624	1,15-Hexadecadiene	66	0.047
24	11.873	Pentadecanoic acid, methyl ester, Methyl n-pentadecanoate	99	0.097
25	13.181	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)- Methyl palmitoleate	99	0.542
26	13.861	Hexadecanoic acid, methyl ester, Methyl palmitate, Uniphat A60	99	28.554
27	17.929	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)- Elaidic acid, methyl ester	99	57.326
28	18.100	Octadecanoic acid, methyl ester, Stearic acid, methyl ester, Kemester	99	5.404
29	18.292	Linoleic acid ethyl ester, Ethyl linoleate, Ethyl linolate, Mandenol	99	0.742
30	18.349	Ethyl Oleate, 9-Octadecenoic acid (Z)-, ethyl ester	98	0.559
31	18.567	Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate	99	0.258
32	19.859	1-methyl-2-methylene-trans-decalin	89	0.180
33	20.035	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester, Linoleic acid	86	0.174
34	20.206	Cyclohexaneethanol, .beta.-methylene- 2-Cyclohexyl-2-propen-1-ol	95	0.112
35	20.720	Methyl 9,10-epoxyoctadecanoate	74	0.138
36	20.959	cis-13-Eicosenoic acid, methyl ester	99	0.662
37	21.664	Eicosanoic acid, methyl ester, Methyl arachisate, Methyl eicosanoate	99	0.760
38	21.825	Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, methyl ester	35	0.333
39	22.329	4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran	41	0.655
40	22.827	2-[2-(Furan-2"-yl)-2',2'-dimethoxyethyl]-3-methylbutanal	38	0.132
41	23.117	methyl octadecan-10(E),12(E)-dien-9-onoate	93	0.030
42	23.610	3-[10'-(Ethenyl)decylidene]-5-hydroxy-tetrahydropyran-2-one	42	0.708
43	26.557	Cyclododecyne, 1-Cyclododecyne	90	0.044
44	26.770	9-Octadecenal, (Z)- Olealdehyde, cis-9-Octadecenal, Oleylaldehyde	91	0.044
45	29.240	docosanoic acid, methyl ester, behenic acid methyl ester, kemester	99	1.166

50 W kazan ısıtı için yapılan deneyin GC Analiz Sonucu;

Abundance

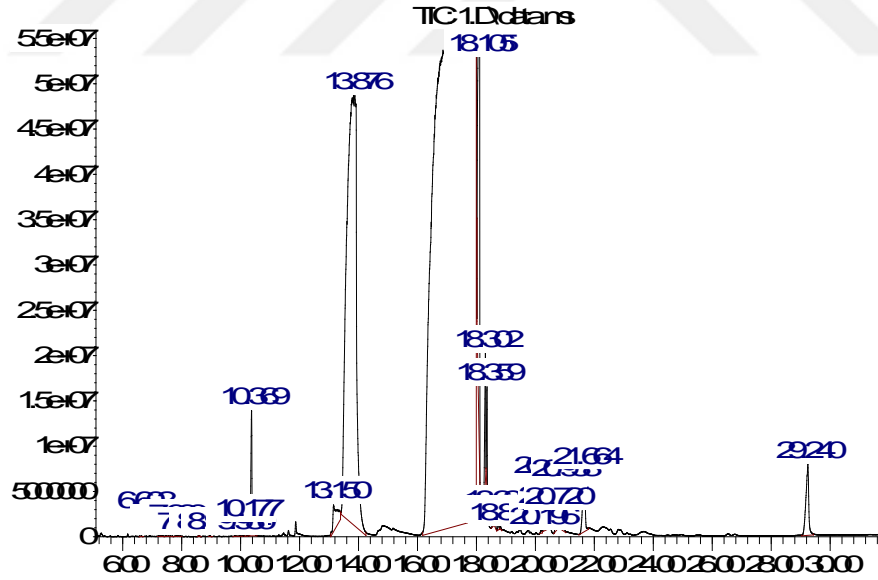


Time->

Bileşik No	RT (min)	Bileşik Adı	Benzerlik oranı (%)	Dağılım Oranı (%)
1	6.612	Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester	83	0.230
2	6.737	Octanedioic acid, dimethyl ester	93	0.004
3	7.240	2,6-di- <i>t</i> -butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadiene-1-one	94	0.010
4	7.339	Decane, 3,8-dimethyl- 3,8-Dimethyldecane	74	0.008
5	7.453	Adipic acid divinyl ester, Hexanedioic acid, diethenyl ester	14	0.003
6	7.666	Dodecanoic acid, methyl ester, Methyl laurate, Methyl dodecanoate	98	0.036
7	7.821	10-Oxododecanoic acid, methyl ester	64	0.011
8	7.873	Octadecane, n-Octadecane	93	0.002
9	7.956	Nonanedioic acid, dimethyl ester, Dimethyl azelate, Methyl azelate	95	0.030
10	8.568	trans-2-Methylindolizine	25	0.015
11	8.968	Methyl 8-(2-furyl)octanoate	74	0.010
12	9.274	Decanedioic acid, dimethyl ester, Sebacic acid dimethyl ester	93	0.008
13	9.528	N-[2-Acetamidoethylthio]-2-aminobenzothiazole	25	0.002
14	9.591	cis,cis-7,10,-Hexadecadienal	83	0.002
15	9.980	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester, Oleic acid, methyl ester	81	0.014
16	10.369	Methyl tetradecanoate, Tetradecanoic acid, methyl ester, Metholeneat	99	0.627
17	11.874	Methyl 13-methyltetradecanoate	99	0.099
18	13.202	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)- Methyl palmitoleate	99	0.631
19	13.850	Hexadecanoic acid, methyl ester, Methyl palmitate	99	28.219
20	17.965	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester, Methyl oleate	99	59.205
21	18.079	Octadecanoic acid, methyl ester, Stearic acid, methyl ester	99	5.970
22	18.281	Linoleic acid ethyl ester, Ethyl linoleate	99	0.715
23	18.339	Ethyl Oleate, 9-Octadecenoic acid (Z)-, ethyl ester	99	0.561
24	19.859	8-Octadecynoic acid, methyl ester, Methyl 8-octadecynoate	78	0.160
25	20.040	Z,E-2,13-Octadecadien-1-ol	90	0.158
26	20.212	2-Cyclohexylprop-2-en-1-ol, Cyclohexaneethanol	95	0.102
27	20.959	cis-13-Eicosenoic acid, methyl ester	99	0.613
28	21.675	Methyl 18-methylnonadecanoate	99	0.757
29	21.856	Phosphoric acid, triethyl ester, Triethyl phosphate, Ethyl phosphate	38	0.360
30	23.652	Methyl 5,9,13-docosatrienoate	30	0.433
31	29.235	Docosanoic acid, methyl ester, Behenic acid, methyl ester	99	1.004

60 W kazan ısıtı için yapılan deneyin GC Analiz Sonucu;

Aurda



Time>

Bileşik No	RT (min)	Bileşik Adı	Benzerlik oranı (%)	Dağılım Oranı (%)
1	6.602	Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester, methyl azelate semialdehyde	99	0.107
2	7.240	2,6-di-t-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadiene-1-one	99	0.017
3	7.334	Eicosane, n-Eicosane	91	0.006
4	7.463	1,4-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester	97	0.010
5	7.660	Dodecanoic acid, methyl ester, Methyl laurate, Methyl dodecanoate	98	0.041
6	7.821	10-Oxododecanoic acid, methyl ester, Methyl 10-oxododecanoate	87	0.004
7	7.878	Pentacosane, n-Pentacosane	72	0.002
8	7.951	Nonanedioic acid, dimethyl ester, Dimethyl azelate, Methyl azelate	94	0.003
9	10.182	Methyl myristoleate	99	0.069
10	10.374	Methyl tetradecanoate, Tetradecanoic acid, methyl ester, Metholeat	99	0.891
11	11.303	Methyl 13-methyltetradecanoate	95	0.006
12	11.630	cis-10-pentadecenoic acid	86	0.035
13	11.874	Pentadecanoic acid, methyl ester, Methyl n-pentadecanoate	99	0.158
14	13.160	Methyl hexadec-9-enoate	99	0.634
15	13.923	Hexadecanoic acid, methyl ester, Methyl palmitate	99	29.640
16	17.960	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester, Methyl oleate	99	57.482
17	18.121	Octadecanoic acid, methyl ester, Stearic acid, methyl ester	99	6.390
18	18.308	Linoleic acid ethyl ester, Ethyl linoleate, Ethyl linolate	99	0.538
19	18.354	Ethyl Oleate, 9-Octadecenoic acid (Z)-, ethyl ester	98	0.317
20	20.362	Oleyl Alcohol, 9-Octadecen-1-ol, (Z)- cis-9-Octadecen-1-ol, Adol 320	87	0.642
21	20.725	Oxiranoctanoic acid, 3-octyl-, methyl ester	93	0.201
22	20.943	Methyl 11-eicosenoate	99	0.456
23	21.665	Eicosanoic acid, methyl ester, Methyl arachisate, Methyl eicosanoate	99	0.763
24	21.919	11,15-Icosadienoic Acid - Methyl Ester	38	0.166
25	22.562	Tetracosanoic acid, methyl ester, Methyl lignocerate	96	0.365
26	29.256	Docosanoic acid, methyl ester, Behenic acid, methyl ester	99	1.056