

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FORMALDEHİT ÇÖZELTİSİ ÜRETİM PROSESİNDE KRİTİK
PARAMETRELERİN VERİMLİLİĞE ETKİSİ

Melike KOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ÖZGÜN YÜCEL

AĞUSTOS 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FORMALDEHİT ÇÖZELTİSİ ÜRETİM PROSESİNDE
KRİTİK PARAMETRELERİN VERİMLİLİĞE ETKİSİ

Melike KOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ÖZGÜN YÜCEL

AĞUSTOS 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**EFFECT OF CRITICAL PARAMETERS ON
PRODUCTIVITY IN FORMALDEHYDE SOLUTION
PRODUCTION PROCESS**

Melike KOÇ

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: DR. ASSIST. PROF. ÖZGÜN YÜCEL

AUGUST 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 29/07/2024 tarih ve 2024/42 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/08/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melike KOÇ'un tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğretim Üyesi Özgün YÜCEL

ÜYE

: Dr. Öğretim Üyesi Mutlu ÇELİK

ÜYE

: Doç. Dr. Peyman MAHOUTİ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Formaldehit endüstride oldukça sık kullanılan en basit aldehit üyesidir. Formaldehit sulu çözeltisi, reçinenin ana hammaddelerinden biri olarak üretilmektedir. Bu çalışmada referans olarak alınan formaldehit tesisi, ağaç bazlı panel sektöründe üretim yapan bir fabrikanın Yonga levha, MDF ve emprenye işletmeleri için tutkal üretimi yapan bir departmanın formaldehit ihtiyacını karşılamaktadır. Metanolden formaldehit üretimi yapan bu tesisteki ekipman ve tasarıma göre üretilebilecek en yüksek verimli formaldehit üretiminin hesaplanması, değişik metanol beslemelerinde dönüşüm takibi yapılarak optimum üretim şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amacı gerçekleştirebilmek için Aspen HYSYS v11 simülasyon programı kullanılmıştır.

Gerçek tesis ile Aspen HYSYS verilerini kıyaslamak için metanolden üretilen formaldehit sonuçları hesaplanmıştır. 137 adet tesis ve 25 adet Aspen HYSYS verisi eklenerek grafikte gösterilmiştir. Veriler sonucunda RMSE değeri hesaplanmıştır. Aspen ile gerçek tesis üretim ortalaması farkı %6,5 bulunarak model başarılı olmuştur. Formaldehit ortalama seçicilik farkı ise %7,3 olarak hesaplanmıştır. Örnek olay (case study) çalışmaları eklenerek metanolden formaldehit üretiminde verimliliğe etki eden parametreler üzerinde çalışılmıştır. Oluşan formaldehit ürün kütlesinin artırılması sadece metanol debisinin artırılması ile mümkün olmuştur. Vaka çalışmalarında kolon sıcaklığı, kolona beslenen su miktarı ve reaktöre giren hava miktarının etkisi incelenmiştir. Bu parametreler formaldehit ürün sıcaklığını düşürmede başarılı olmuştur. Formaldehit sıcaklığının düşürülmesi, formaldehitin ortamdaki gaz emisyonunu düşüreceği için etkilidir. Ayrıca tanklardaki depolama ve stoklama sıcaklığının yüksek olması da gerçek tesis için istenen bir durum değildir. Kolon giriş sıcaklığı 30 °C ve altına çekildiğinde, formaldehit sıcaklığı çok düşük gelmiştir. Kurulan model çok sağlıklı çalışmamıştır. 30 °C Aspen absorpsiyon kolonu çalışma şartları için kritik sıcaklık kabul edilmiştir.

Bu tez sonucunda Aspen Hysys modeli başarılı bulunmuş olup gerçek tesis ile çok yakın değerlerde çalıştırılmıştır. Üretim veriminin hesaplanması ve verimliliğin artırılmasına yönelik çalışmaların yapılabilmesi için Aspen HYSYS simülasyon programının kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Formaldehit, Katalizör, Aspen HYSYS, Metanol

ABSTRACT

Formaldehyde is the simplest aldehyde member used quite frequently in the industry. Formaldehyde aqueous solution is produced as one of the main raw materials of resin. The formaldehyde plant taken as a reference in this study meets the formaldehyde needs of a department producing glue for particleboard, MDF and impregnation businesses of a factory producing in the wood-based panel sector. The aim of this plant producing formaldehyde from methanol is to calculate the highest yield formaldehyde production that can be produced according to the equipment and design, and to determine the optimum production conditions by following the conversion in different methanol feeds.

Aspen HYSYS v11 simulation program was used to achieve this aim. The results of formaldehyde produced from methanol were calculated to compare the real plant with Aspen HYSYS data. 137 plant datas and 25 Aspen HYSYS data were added and shown in the graph. RMSE value was calculated as a result of the data. The model was successful by finding the average production difference between Aspen and real plant as 6,5%. The average selectivity difference between formaldehyde was calculated as 7,3%. By adding case studies, parameters affecting efficiency in formaldehyde production from methanol were studied. Increasing the mass of formaldehyde product formed was possible only by increasing the methanol flow rate. In the case studies, the effects of column temperature, the amount of water fed to the column and the amount of air entering the reactor were examined. These parameters were successful in reducing the formaldehyde product temperature. Reducing the formaldehyde temperature is effective because it will reduce the gas emission of formaldehyde in the environment. In addition, high storage and stocking temperatures in tanks are not desired for the real plant. When the column inlet temperature was reduced to 30 °C and below, the formaldehyde temperature was very low. The established model did not work very well. 30 °C can be accepted as the critical temperature for column operating conditions.

As a result of this thesis, the Aspen Hysys model was found to be successful and was operated at very close values to the real plant. It was seen that the Aspen HYSYS simulation program can be used to calculate production efficiency and conduct studies to increase efficiency.

Keywords: Formaldehyde, Catalyst, Aspen HYSYS, Methanol

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yoğun iş tempoma rağmen desteğini ve anlayışını hiç esirgemeyen, beni doğruya yönlendiren ve yanımda olan danışmanım Özgün Yücel'e çok teşekkür ederim.

Pes etmek üzere olduğum zamanlarda motivasyonumu kaybetmemem için elinden gelen her şeyi yapan sevgili ailem, iyi ki varsınız. Sizler sayesinde geleceğimi şekillendirdiğim için çok şanslıyım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Formaldehit	1
1.1.1. Formaldehit Fiziksel Özellikleri	2
1.1.2. Formaldehit Kimyasal Özellikleri	3
1.1.3. Formaldehit Tarihçe	4
1.1.4. Formaldehit Üretim Prosesleri	6
1.1.4.1. Gümüş Katalizör	6
1.1.4.2. Metal Oksit Katalizörler	7
1.2. Metanol	8
1.2.1. Metanol Fiziksel Özellikleri	10
1.2.2. Metanol Kimyasal Özellikleri	10
1.2.3. Metanol Kullanım Alanları	10
1.3. Proses Simülasyonu	11
1.3.1. Termodinamik Paketler	12
2. MATERYAL VE YÖNTEM	14
2.1. Formaldehit Tesisi Blok Diyagram	14
2.2. Aspen HYSYS	14
2.4.1. Metanol ve Hava Akımlarının Sisteme Eklenmesi	16
2.4.2. PFR Reaktörü	18
2.4.3. Absorpsiyon Kolonu	19
2.4.4. Distilasyon Kolonu	21
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
3.1. Örnek Olay Çalışmaları	26
3.1.1. Sıcaklığın Etkisi	27
3.1.2. Hava Molar Akışının Arttırılması	29
3.1.1. Kolon Su Besleme Akışının Azaltılması	31
3.1.2. Absorpsiyon Kolonu Giriş Sıcaklığının Arttırılması	33
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	41
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	42
EKLER	43

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

sn	: Saniye
°C	: Santigrat
FA	: Formaldehit
Kg	: Kilogram
h	: Saat
kPa	: Kilopascal
ppm	: Milyonda bir birim



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Tipik bir gümüş katalizör prosesi [34].	7
Şekil 1.2: Tipik bir metaloksit katalizörlü formaldehit prosesi [36].	8
Şekil 1.3: Yıllara göre eklenen küresel metanol kapasitesi [40].	9
Şekil 2.1: Formaldehit Üretimi Blok Diyagramı	14
Şekil 2.2: Formaldehit üretim prosesi bileşen listesi.	15
Şekil 2.3: Termodinamik paket seçimi (Peng Robinson).	15
Şekil 2.4: Reaksiyon kinetik ve stokiyometri verileri.	16
Şekil 2.5: Metanol ve hava akımlarının karışımı.	17
Şekil 2.6: Borulu reaktörde formaldehit üretimi.	18
Şekil 2.7: Formaldehit gazını ayırmak için kullanılan absorpsiyon kolonu.	19
Şekil 2.8: Kolona yapılan su beslemesi.	20
Şekil 2.9: Üretim sonucu çıkan ürünlerdeki kütle akış dağılımı.	20
Şekil 2.10: T-101 distilasyon kolonu.	21
Şekil 2.11: Distilasyon kolonu buhar fazı kütle akış hızları.	22
Şekil 3.1: Metanolden formaldehit üreten gerçek bir tesisin tüketim-üretim grafiği.	24
Şekil 3.2: Metanolden formaldehit üreten Aspen tasarımının tüketim-üretim grafiği.	25
Şekil 3.3: Metanolden Formaldehit Üretiminin Formaldehit Tesisi ve Aspen HYSYS Tasarımında Kıyaslanması.	26
Şekil 3.4: Metanol akım verileri (1800 kg/h).	27
Şekil 3.5: Formaldehit Çıkış Akımı (1800 kg/h metanol besleme).	28
Şekil 3.6: Metanol akım verileri (4806 kg/h).	28
Şekil 3.7: Formaldehit Çıkış Akımı (4806 kg/h metanol besleme).	29
Şekil 3.8: Hava Molar Akış – Formaldehit Kütle Akış Grafiği.	30
Şekil 3.9: Hava Molar Akış – Formaldehit Sıcaklığı Grafiği.	31
Şekil 3.10: Kolon Su Molar Akış – Formaldehit Kütle Akış Grafiği.	32
Şekil 3.11: Kolon Su Molar Akış – Formaldehit Sıcaklığı Grafiği.	33
Şekil 3.12: Absorpsiyon Kolon Giriş Sıcaklığı – Formaldehit Ürün Çıkış Sıcaklığı Grafiği.	34
Şekil A.1: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akış Şeması.	43

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Metanol ve hava akımlarının kimyasal verileri (Metanol besleme 1800 kg/h).	17
Tablo 2.2: Metanol ve hava akımlarının kimyasal verileri (Metanol besleme 4999 kg/h).	18
Tablo 2.3: PFR reaktörü giriş ve çıkış akımları.	19
Tablo 2.4: T-100 absorpsiyon kolonu giriş ve çıkış akımları.	20
Tablo 2.5: T-101 distilasyon kolonu giriş ve çıkış akımları.	21
Tablo 3.1: Örnek Olay Çalışması– Hava Molar Akış Hızı.	30
Tablo 3.2: Örnek Olay Çalışması – Kolon Besleme Suyu.	32
Tablo 3.3: Örnek Olay Çalışması – Absorpsiyon Kolon Sıcaklığı.	34
Tablo B.1: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akım Verileri.	44
Tablo B.2: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akım Verileri.	44
Tablo B.3: Farklı metanol beslemelerinde üretilen formaldehitin tesis ve Aspen için kıyaslanması.	44

1. GİRİŞ

1.1. Formaldehit

Formaldehit, 1889'dan beri endüstriyel olarak üretilen en önemli ara kimyasallardan biridir [1]. Metanal olarak bilinen formaldehit, CH_2O kimyasal formülüne sahip aldehit grubuna ait bir bileşiktir. Alifatik aldehit grubunun en basit üyesidir [2]. Alifatik aldehitler serisinin ilki olan formaldehit, reaktif bir moleküldür ve en önemli endüstriyel kimyasallardan biridir [3]. Formaldehit kimyasal yapı bakımından en basit aldehit olmasına rağmen gruptan tanımlanan son aldehittir [4]. Formaldehit, organizmanın doğal yapısında ve doğada doğal olarak bulunur. Yeryüzünde yaşam devam ettiği sürece atmosferdeki fotokimyasal işlemler veya eksik yanma işlemleriyle organik maddelerden oluşacaktır [3]. Bitkilerde ve hayvanlarda düşük ancak ölçülebilir konsantrasyonlarda meydana gelmektedir [5]. Kimya endüstrisinde kuvvetli elektrofilik özelliği nedeniyle oldukça reaktif, oda sıcaklığında kolayca gaz haline geçebilen, yanıcı, suda çok iyi çözünen, renksiz, keskin kokulu ve düşük molekül ağırlıklı zehirli bir gaz olarak bilinir [6].

50'den fazla sanayi kolu, çoğunlukla sulu çözelti halinde formaldehit tüketmektedir [7]. Reçineler, polimerler, yapıştırıcılar ve boyalar gibi birçok endüstride hammadde olarak kullanılması sebebiyle dünyadaki en değerli kimyasallardan biri haline gelmiştir [1]. Yalıtım malzemeleri, boya ve plastik malzemelerin yapımı, ev temizlik ürünleri, inşaat, otomotiv, havacılık, ilaç, kozmetik ve tekstil sektörlerinde de sıkça kullanılmaktadır [6]. Ayrıca formaldehit, proteinleri sertleştirip çürümeleri önlemesinden dolayı biyolojik örneklerin saklanması ve mumyacılıkta da kullanılır [8]. Buna ek olarak sağlık sektöründe dezenfektan olarak kullanılan formaldehit araştırma materyallerinde koruyucu olarak da değerlendirilmektedir [9].

Günümüz dünyasında formaldehit üretimi, hammadde olarak metanol kullanan heterojen katalitik işlemlere dayanmaktadır. Formaldehit, yüksek konsantrasyonlarda kimyasal yanıklara bile neden olabilecek reaktif bir kimyasaldır [10]. Reaktif özelliğinden dolayı genellikle metanol de içeren sulu çözeltilerde depolanır ve işlenir. Formalin olarak bilinen sıvı, %37-40 formaldehit ve %60-63 su (ağırlıkça) içerir. Formaldehitin çoğu düşük polimerler halinde bulunur. Çözünmeyen daha yüksek

polimerler (n'den 100'e kadar) beyaz bir toz olarak paraformaldehit formunda satılmaktadır [11].

Formaldehit gazı keskin bir koku ile karakterize edilir ve düşük konsantrasyonlarda bile göz, burun ve boğazdaki mukoza zarını aşırı derecede tahriş eder [12]. Daha yüksek konsantrasyonda solunması halinde ise solunum sıkıntısına neden olur, dolayısıyla akciğer hasarına meydana getirebilir [8]. En yaygın formaldehit maruziyeti kirli havadan kaynaklanmaktadır. Yenilenmiş evler, ofisler, halka açık alışveriş merkezleri gibi iç mekanlarda formaldehit maruziyeti tehlikeli olabilir [13]. Ayrıca kanserojen içerik olduğunu belirten bazı bilgiler olsa da, insanlarda formaldehit varlığından kaynaklanan kanser tehdidinin derecesi henüz tanımlanmamıştır [14]. Olası formaldehit kaynaklarının kontrol altına alınması ve formaldehit tahribatını önlemek için uluslararası standartların oluşturulması büyük önem taşımaktadır [13]. Formaldehit, endüstrilerdeki üretim süreçleri sırasında atmosfere veya su kaynaklarına salınabilir. Bu sebeple insan ve çevre sağlığı için bir iç mekan kirleticisi olarak kabul edilebilir [15], [16]. İç mekan formaldehit emisyonlarını azaltmak için önemli çabalar sarf edilmiştir [17], [18]. Bu ortamlarda özellikle düşük sıcaklık ve oda sıcaklığında emisyon azaltılması gerekir. Katalitik oksidasyon, formaldehit salınımının (uçucu organik bileşik) azaltılması için en umut verici teknolojilerden biridir çünkü termal oksidasyondan çok daha düşük sıcaklıklarda katalizörler üzerinde CO₂'ye oksitlenebilir [19].

1.1.1. Formaldehit Fiziksel Özellikleri

Formaldehit, ortam sıcaklığında keskin kokuya sahip renksiz bir gazdır [5]. Yanıcı, oldukça reaktif ve ortam sıcaklığında kolayca polimerize olabilir. Kolayca polimerize olduğundan yalnızca çözelti halinde (metanol veya metil/etil selüloz gibi bir stabilizatör içeren sulu çözeltiler) veya polimerize halde satılır ve taşınır/depolanır. Formaldehit suda yüksek oranda çözünür [14]. Sıvı ve gaz formda 80 °C'ye kadar düşük ve normal sıcaklıklarda kolaylıkla polimerize olur. Saf formaldehit gazı 80 ile 100 °C arasında polimerleşmez ve ideal bir gaz gibi davranır [5]. Soğutulduğunda yoğunlaşarak -19 °C'de kaynayan ve -118 °C'de donan bir sıvı oluşturur [14].

Fiziksel özelliklere göre formaldehit üçe ayrılır: Monomerik formaldehit, paraformaldehit ve formalin. Monomerik formaldehit gazı tahriş edici keskin bir koku

ile tanınır. Düşük konsantrasyonlarında dahi boğaz ve solunum yollarını tahriş eder (20 ppm). Monomerik formaldehit ticari olarak yalnızca metanol ile stabilize edilmiş çözeltilerde bulunur. Bu çözeltiler metanol içeriği %1 ile 15 arasında değişen sulu çözeltilerdir [12].

Paraformaldehit molekül başına 8-100 formaldehit birimi içeren polimerik bir yapıyı tanımlar. Görsel olarak granül katı ve beyaz toz şeklindedir. Paraformaldehitteki büyük polimer molekülleri daha enerjik bir işleme ihtiyaç duyar. İlave bir hidroksit iyonu kaynağı olduğu için ısıtma da gereklidir. Yaklaşık 120-170 °C'de ısıtma işlemi gerçekleştirilir [5]. Paraformaldehit yüksek miktarlarda formaldehit içerir (%80-90).

Çoğu zaman formalin olarak adlandırılan çözeltisi, ağırlıkça %37 formaldehit ve %6 ile %15 metanol içerir. Eklenen metanol, formaldehitin polimerizasyonunu önlemek için stabilizatör olarak eklenmektedir. %37'lik formaldehitin yıllık üretimi dünya çapında yaklaşık 20 milyon tondur [15]. Formaldehitin sulu ortamdaki ömrü, gaz fazındakinden daha fazladır [20]. Formalin ayrıca az miktarda format (formik asit) iyonu da içerir. İki formaldehit molekülünün birlikte reaksiyona girdiği, birinin metanole indirgendiği ve diğerinin formik asite oksitlendiği Cannizzaro reaksiyonundan türetilir. Bu reaksiyon sebebiyle herhangi bir formaldehit çözeltisindeki metanol ve format konsantrasyonları uzun süreli depolamayla yavaş yavaş artar [11].

1.1.2. Formaldehit Kimyasal Özellikleri

Ayrışma: 150 °C'de formaldehit, esas olarak metanol ve CO₂ oluşturmak üzere heterojen ayrışmaya uğrar, 350 °C'nin üzerinde CO ve H₂'ye ayrışma eğilimindedir. Bu reaksiyonla metanol, metil format, formik asit, CO₂ ve metan oluşumu gerçekleşir. Platin, bakır, krom ve alüminyum gibi metaller katalizör olarak kullanılır [5].

Polimerizasyon: Gaz halindeki formaldehit, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yavaşça polimerize olur, polimerizasyon polar safsızlıklar tarafından hızlandırılır. Daha yüksek bir sıcaklıkta olduğunda monomer formaldehit, denge buhar basıncında polimerize edilmeden birkaç saat boyunca kolayca muhafaza edilebilir [21].

İndirgeme ve Oksidasyon: Formaldehit, nikel katalizörü kullanılarak hidrojen ile kolayca metanole indirgenir. Oksitlenme reaksiyonu ise nitrik asit, potasyum permanganat, potasyum dikromat veya oksijen gibi kimyasallarla gerçekleşir. Formik

asit veya CO₂ ve su verecek şekilde oksitlenir. Aynı zamanda paraformaldehit katısı, alüminyum veya magnezyum metilatın varlığında reaksiyona girerek metil format oluşturur [5].

Katılma Reaksiyonu: Formaldehit birçok kimyasalla reaksiyona girer. En önemli reaksiyonlarından biri suda az çözünen sodyum formaldehit bisülfitin oluşumudur. Güçlü alkaliler veya kalsiyum hidroksit, bir glikolaldehit ara maddesini içeren çoklu aldol yoğunlaşması yoluyla formaldehiti bir şeker karışımına dönüştürür. Hidrosiyanik asit formaldehit ile reaksiyona girerek glikolonitril oluşturur [5].

Yoğunlaşma Reaksiyonu: Formaldehit birçok bileşiklerle reaksiyona girerek metilol (–CH₂OH) türevleri üretir. Fenol ile reaksiyona girerek metilolfenol, üre ile mono-, di- ve trimetilölüre, melamin ile metilolmelaminleri oluşturur ve organometalik bileşiklerle metal ikameli metilol bileşikleri verir. Önemli yoğunlaşma reaksiyonları, Mannich reaksiyonunun yanı sıra formaldehitin amino gruplarıyla Schiff bazlarını verecek şekilde reaksiyonudur. Formaldehit, malonatlarla veya karbonil grubuna bitişik bir CH₂ grubuna sahip birincil aldehitler veya ketonlarla reaksiyona girdiğinde çift bağlar üretilir [5].

Reçine Reaksiyonu: Formaldehit, üre, melamin, üretanlar, siyanamid, aromatik sülfonamidler, aminler ve fenollerle yoğunlaşarak çok çeşitli reçine üretiminin hammaddesini oluşturur [5].

1.1.3. Formaldehit Tarihçe

Tarihsel olarak formaldehitin neredeyse tamamı metanolden üretilmiş ve üretilmeye devam etmektedir. Ancak II. Dünya Savaşı'nın ardından, Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen formaldehitin yaklaşık %20'si, propan ve bütanların buhar fazında, katalitik olmayan oksidasyonu ile üretilmiştir. Bu seçiciliği düşük olan oksidasyon işlemi, karmaşık ve maliyetli bir ayırma sistemi gerektirmekte ve yüksek miktarda yan ürünler üretmektedir. Bu nedenle metanolden formaldehit üretim prosesi tercih edilir [22], [23].

1800'lerin başında Liebig, metanolün formik asite oksitlenmesinin ve ayrıca karbondioksit ve suya sentezlenmesinin kolaylığı nedeniyle aldehitlerin kimyasal bileşimini ve doğasını keşfetti. Formaldehit, basit yapısına rağmen aldehitler arasında son bulunan üyedir.

Formaldehitin keşfedilmesi direkt olmamıştır. 1859 senesinde Alexandra Mihayloviç Butlerov bir deney yaparken formaldehitin keskin kokusunu fark etmiştir. Laboratuvar deneyi sırasında Butlerov, formaldehit ve su oluşturmak üzere ayrışan metilen asetatı hidrolize ederken formaldehit çözeltisinin farkında varmıştır. Formaldehitin diğer formları hakkında da ayrıntılı bir rapor hazırlamış ve amonyakla reaksiyona girerek heksametilentetramin oluşumunun yanı sıra kimyasal reaksiyonları da raporunda anlatmıştır.

1868'de kimya profesörü ve Berlin Üniversitesi laboratuvarının yöneticisi August Wilhelm von Hofmann, metanol ve hava karışımını ısıtılmış bir platin spiral üzerinden geçirerek başarılı bir buluşa imza atmıştır. Hoffman'ın formaldehiti tanıtmak için yaptığı bu buluş, günümüzde bir metal katalizör kullanılarak sanayileştirilmiştir. Modern formaldehit üretimi bu buluşa dayanmaktadır [24].

1882 formaldehit araştırmalarında iki önemli gelişme olmuştur. Kekule saf formaldehitin hazırlanışını anlattı ve Tollens, metanol buharı:hava oranını düzenleyerek reaksiyonun verimini etkileyen bir yöntem keşfetti. Metanol hava buhar oranı reaksiyon için önemli bir parametredir.

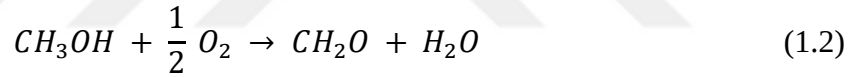
1886'da Leow spiral platin katalizörü yerine daha verimli bakır gazlı bez kullanmıştır. Formaldehitin ticari üretimi, 1889 yılında bir Alman firması olan Mercklin ve Losekann tarafından olmuştur. 1910 yılında bir Alman şirketi olan Hugo Blank gümüş katalizör kullanarak ilk patentli üretimi yapmıştır. 1892 yılında formaldehitin izolasyonu ve saflaştırılması Friedrich Von Stradonitz tarafından sağlandı.

1935'in başlarında, reçineler ve plastikler toplam formaldehit tüketiminin %50'sinden fazlasını oluşturuyordu. 1951'de formaldehit üretiminin yaklaşık %64'ü plastiklere girdi [25]. 20. yüzyılda formaldehit üretimi hızla gelişmiştir. 1958'den 1968'e kadar formaldehit üretimindeki ortalama yıllık büyüme oranı %10'u geçmiştir. 1988'den 1997'ye kadar formaldehitin yıllık büyüme oranı yılda %2,7 idi. 1992'de Amerika Birleşik Devletleri'ndeki en iyi 50 kimyasal arasında 22. sırada yer aldı. 1998 yılında yıllık formaldehit üretiminin 11,3 milyar pound olduğu tahmin edilmektedir. O tarihten bu yana küresel kapasite iki katına çıkarak 2012 yılına kadar 32,5 milyon ton dünya üretimine ulaştı [2]. 2017 yılında, yaklaşık 52 milyon ton formalin (ağırlıkça %37 CH₂O sulu çözeltisi) üretildi ve formaldehitin yıllık küresel tüketiminin birkaç yıl içinde yaklaşık %5 oranında artması bekleniyor [26].

1.1.4. Formaldehit Üretim Prosesleri

Metanolden formaldehit üretiminde yaygın olarak gümüş prosesi ve oksit prosesi olarak anılan iki rakip teknoloji mevcuttur [27]. Ticari formaldehit prosesinde besleme karışımı olarak metanol ve hava, reaksiyonu yoğunlaştırmak için ise katalizör olarak gümüş veya metal oksitler (V_2O_5 , Fe, Mo) kullanılır [28]. Endüstriyel olarak, metanın tek bir aşamada doğrudan formaldehite dönüştürülmesi gelecekte arzu edilen bir hedef olacaktır. Şu anda Dünya metanol üretiminin yaklaşık yarısı boya ve polimer endüstrilerinde kullanılmak üzere formaldehite dönüştürülmektedir ve direkt olarak metandan formaldehit üretimi çalışmaları yapılmaktadır [29], [30].

Formaldehit üretim süreci üç ana aşamadan oluşmaktadır: Doğal gazın buharla reformasyonu, metanol sentez reaksiyonu ve sonunda metanolün kısmi oksidasyonu formaldehit üretimi gerçekleşir. Formaldehit endüstride iki ana reaksiyonla üretilir: Birincisi metanolün dehidrojenasyonu ve diğeri metanolün kısmi oksidasyonudur. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir: [1], [5]

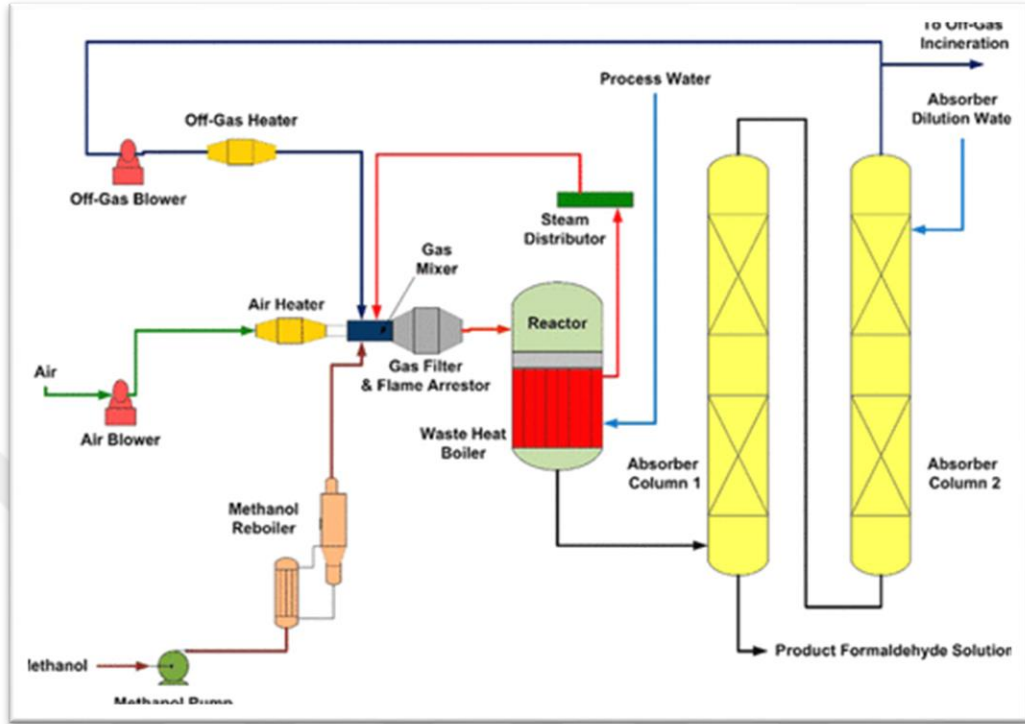


1.1.4.1. Gümüş Katalizör

İlk formaldehit tesislerinde metanol bir bakır katalizör üzerinde oksitleniyordu. Daha sonra bunun yerini neredeyse tamamen gümüş katalizörler almıştır. Gümüşün dikkate değer katalitik özellikleri yüz yıldan uzun süredir bilinmektedir [31]. Metanolün formaldehite dönüştürülmesine yönelik gümüş katalizör işlemleri genellikle atmosferik basınçta ve 600 – 720 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Reaksiyon sıcaklığı, metanol – hava karışımındaki metanol fazlalığına bağlıdır. Gümüş katalizör üretiminin belirgin özelliği, metanolün zengin olmasıdır. Reaksiyon esnasında kullanılan hava miktarı aynı zamanda gümüş yüzeyin katalitik kalitesine göre de belirlenir [32].

Formaldehitin %50 ila 60'ı ekzotermik reaksiyonla ve geri kalanı endotermik reaksiyonla ve reaksiyon ekzotermiminin net sonucu ortaya çıkar. Karbonmonoksit ve karbondioksit, metil format ve formik asit reaksiyonun yan ürünleridir. Ayrıca üründe

fiziksel kayıplar, sıvı faz reaksiyonları ve küçük miktarlarda metanol vardır ve bu da verimin %86-90 olmasına neden olur [2], [33].



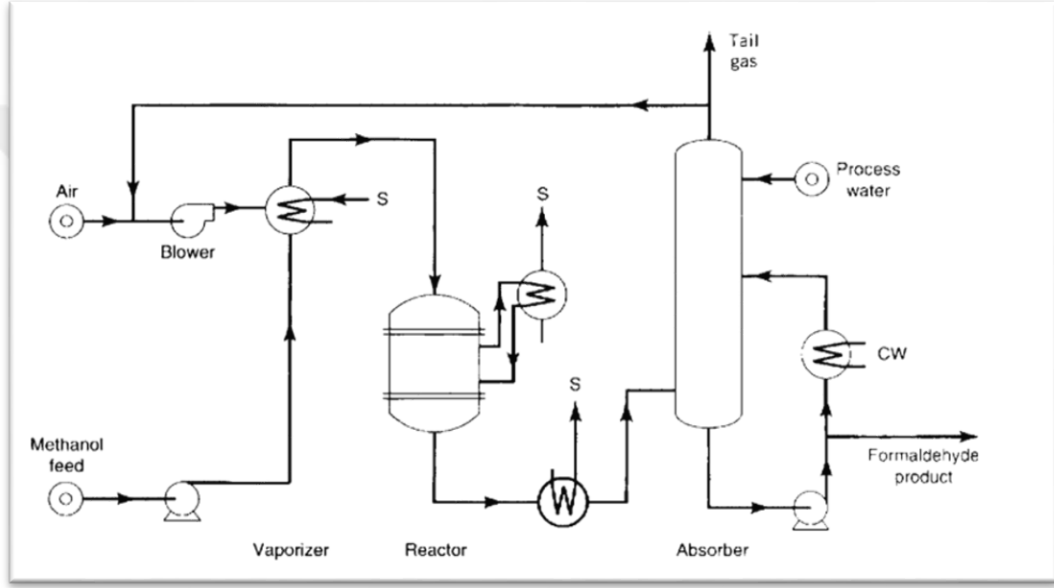
Şekil 1.1: Tipik bir gümüş katalizör prosesi [34].

1.1.4.2. Metal Oksit Katalizörler

Ticari olarak 1950'lerde formaldehit üretim sürecinde metal oksit katalizörleri sıkça kullanılmıştır. Metal oksit katalizör üretimine Formox prosesleri de denmektedir. Formox işleminde, metanolün formaldehite dönüştürülmesi için katalizör olarak bir metal oksit (örneğin demir, molibden veya vanadyum oksit) kullanılır. Metal oksit katalizör patentleri 1921'de alınmıştır. Genellikle oksit karışımının Mo:Fe atom oranı 1,5 – 2,0 olup, az miktarda V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , CoO ve P_2O_5 de mevcuttur. Endüstriyel işlemlerde katalizör olarak $Fe_2(MoO_4)_3$ ve MoO_3 'ün bir kombinasyonu kullanılmıştır. Bu kombinasyon, saf $Fe_2(MO_4)_3$ katalizörüne kıyasla daha uzun bir ömre ve daha yüksek seçiciliğe sahiptir.

Metanol besleme akışı bir buhar evaporatöründen geçerek reaktöre girmektedir. BASF (gümüş katalizör) prosesine benzer şekilde, reaktörün hemen arkasına bir soğutucu yerleştirilir. Bu süreçte formaldehit konsantrasyonunun ayarlanması için kolonunun

tepesine eklenen su miktarı değişkenlik göstermektedir. Ürün akışı, formik asit oluşumunu en aza indirmek için bir anyon değişiminden geçer. Final ürün ağırlıkça %55'e kadar formaldehit ve ağırlıkça %0,5-1,5 metanol içerir. Seçicilik ve verimlilik oldukça yüksektir. Metanol dönüşümü %98-99 civarındadır. Genel verim ise %88 ile %91 arasında olabilir. Metanolün formaldehite dönüşümünde kullanılan yöntemlere bakıldığında metal oksit katalizörlerin daha düşük sıcaklık ve daha yüksek stabilitesi nedeniyle gümüş bazlı katalizörlerden daha verimli olduğu görülmüştür. Ayrıca düşük sıcaklık reaksiyonları daha güvenilir ve enerji verimliliğini de desteklemektedir [35].



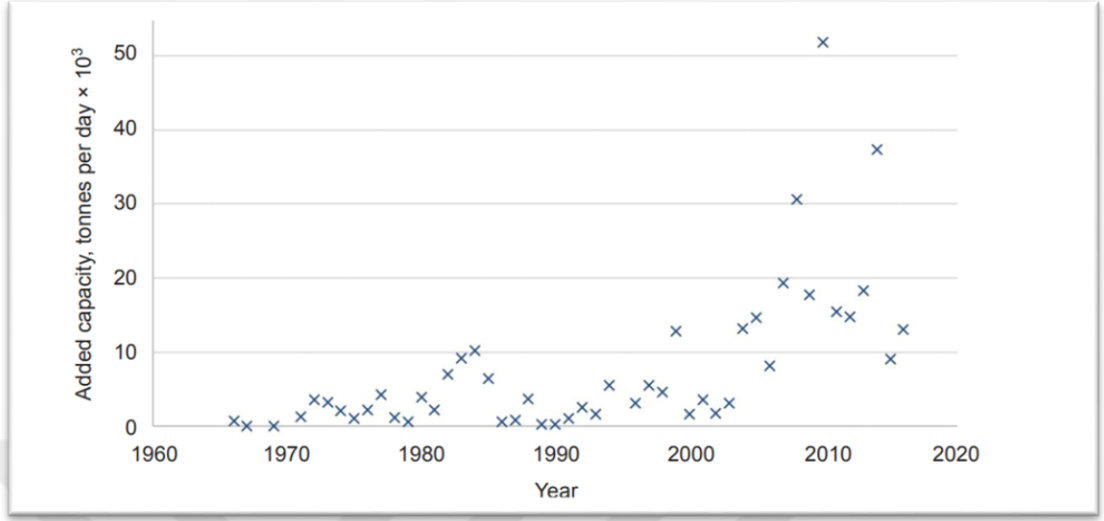
Şekil 1.2: Tipik bir metaloksit katalizörlü formaldehit prosesi [36].

1.2. Metanol

Metil alkol olarak da adlandırılan metanol, CH_3OH en önemli kimyasal hammaddelerden biridir. Bir "metanol ekonomisi" şu anda mevcut olan altyapının çoğunu kullanabilir [37]. 2016 yılında küresel metanol üretimi yaklaşık 85 milyon metrik ton düzeyindeydi [38].

Metanol, birçok modern ürünü oluşturan çok çeşitli sentetik malzemelerin ilk yapı taşlarından biridir ve aynı zamanda yakıt ve yakıt katkı maddesi olarak da kullanılır. Üretilen metanolün yaklaşık %85'i kimya endüstrisinde sentez için başlangıç malzemesi veya çözücü olarak kullanılmaktadır. 1989 yılında dünya çapındaki üretim kapasitesi yaklaşık 21.106 ton/yıldır. 2011 yılında saf metanol tüketimi neredeyse

47.106 ton/yıl'a ulaştı; büyük kısmı formaldehit endüstrisinde, ardından asetik asit endüstrisinde kullanılmaktadır [39].



Şekil 1.3: Yıllara göre eklenen küresel metanol kapasitesi [40].

Metanol 1661 yılında Robert Boyle tarafından ham odun sirkesinin kireç sütü üzerinde rektifiye edilmesi yoluyla elde edildi. Justus Von Liebig ve Dumas 1800'li yılların başında bağımsız olarak metanolün bileşimini belirledi. 1835 yılında onların çalışmalarına dayanarak kimyaya “metil” terimi getirildi. Yaklaşık. 1830'dan 1923'e kadar, ahşabın kuru damıtılmasıyla elde edilen "odun alkolü", metanolün tek önemli kaynağı olarak kaldı. 1913 tarihinde Mittasch ve BASF çalışanları amonyak sentezi üzerine yapılan geliştirme çalışmaları sırasında demir oksit katalizörlerinin varlığında karbonmonoksit ve hidrojenden metanol de dahil olmak üzere oksijen içeren organik bileşikler başarıyla ürettir. Metanolün büyük ölçekli endüstriyel üretiminde belirleyici adım 1920'lerin başında gerçekleşmiştir. M. PIER ve arkadaşları kükürde dirençli çinko oksit-krom oksit ($ZnO-Cr_2O_3$) katalizörünü geliştirmişlerdir. 1923 senesinde BASF üretim aşamasına dönüştürüldü. Ancak 1960'larda ICI, yüksek oranda karbondioksit içeren ve kükürt içermeyen sentez gazının oldukça seçici bakır oksit katalizörleri üzerinde reaksiyona sokulduğu metanol sentezi için bir yol geliştirdi. Günümüzün endüstriyel metanol üretimi hala bu prensiplere dayanmaktadır [41].

1.2.1. Metanol Fiziksel Özellikleri

Ortam koşullarında nispeten yüksek polariteye ve orta buhar basıncına sahip bir sıvıdır. Renksizdir ve yüksek ve orta polariteye sahip maddeleri çözeabilen tipik bir organik çözücü olarak kullanılabilir. Suyla, alkollerle, çeşitli organik çözücülerle ve sınırlı ölçüde sıvı ve katı yağlarla karışabilir [42].

1.2.2. Metanol Kimyasal Özellikleri

Metanol en basit alifatik alkoldür. Bu sınıftaki maddelerin tipik bir temsilcisi olarak reaktivitesi fonksiyonel hidroksil grubu tarafından belirlenir. Metanol reaksiyonları CO veya OH bağının bölünmesi yoluyla gerçekleşir ve H veya OH grubunun (! Alkoller, Alifatik) ikamesi ile karakterize edilir. Metanolün önemli endüstriyel reaksiyonları aşağıdakileri içerir: [43]

- Dehidrojenasyon ve oksidatif dehidrojenasyon
- Karbonilasyon
- Organik veya inorganik asitler ve asit türevleriyle esterleştirme
- Eterifikasyon
- Doymamış bağlara ilave
- Hidroksil gruplarının değiştirilmesi.

1.2.3. Metanol Kullanım Alanları

Dünya çapında üretilen metanolün yaklaşık %70'i kimyasal sentezlerde kullanılmaktadır. Metanol ara kimyasal olsa da oldukça önemlidir. Kullanım sırasına göre: Formaldehit, metil tert-bütül eter (MTBE), asetik asit, dimetil eter (DME), propen, metil metakrilat ve dimetil tereftalat (DMT). Günümüzün gelişen ekonomisiyle birlikte metanol, doğrudan veya dolaylı yolla enerji ve yakıt uygulamaları için araştırılmaktadır. Ayrıca mürekkepler, reçineler, yapıştırıcılar ve boyalar için endüstriyel bir çözücü olarak kullanılır. Kolesterol, streptomisin, vitaminler, hormonlar ve diğer farmasötiklerin üretiminde de çözücü olarak görev alır.

Formaldehit metanolden sentezlenen en önemli kimyasal üründür. 2011 yılında dünya çapında üretilen metanolün %28'i formaldehit sentezlemek için kullanıldı. Son yıllarda formaldehit üretiminde yıllık tahmini bir artış gözlense de, diğer ürünlerin (özellikle

propen ve yakıt uygulamalarının) daha fazla artması nedeniyle metanol tüketiminin payı azalmıştır [41].

1.3. Proses Simülasyonu

Proses simülasyonları kimya mühendisleri tarafından tasarım ve tesis kullanım aşamasında sıklıkla kullanılır. Kimyasal proses simülasyonu, kinetik denklemler ile kütle ve enerji dengelerinin hesaplanmasını içeren bir dönüşüm sürecidir. Simülasyonda matematiksel modellemeler kullanılır. Süreci oluşturan ekipmanların bilinen verileri ile davranışları tahmin edilme yöntemine dayanmaktadır. Günümüzde süreç simülasyonunda için kullanılan bilgisayar programları, süreçlerin dinamik davranışlarının yanı sıra kontrol sistemleri ve operasyonun doğasında olan bozulmalara karşı tepkileri konusunda geniş bir çalışma alanına sahiptir. Ticari ve akademik süreç simülasyon programları arasında en çok kullanılanlar şunlardır: SPEED UP®, ASPEN PLUS®, DESIGN II®, HYSYM®, ASPEN HYSYS®, CHEMCAD® ve PRO II® [44].

Modelleme yapılan bilgisayar destekli çizimler, tasarım aşamasındaki tesislerin geleceği için önemlidir. Tasarım sırasında ekonomik ve işletme kısıtlamalarını karşılamak için bilgilerin dinamik olarak değişmesi, denge sonucunun sürekli olarak ayarlanması ve hayata geçirilmesinin gerekli olması sebebiyle bu programlar kullanılmaktadır [44].

Proses simülasyonunun kullanım amaçları şu şekildedir:

- Enerji kaynaklarının daha iyi kullanılması ve maliyetin azaltılması
- Kirlenici/atık ve emisyonunun en aza indirilmesi
- Verimin ve proses verimliliğinin artırılması
- Prosesin iyileştirilmesi ve kontrol edilebilirlik
- İnsan hatasını en aza indirmek
- Tasarım ve devreye alma için gereken zamanın azaltılması
- Ekipman ömrünün uzatılması
- İyileştirilmiş güvenlik ve çevre yönetimi [45]

1.3.1. Termodinamik Paketler

Bir simülasyon oluştururken saf bileşenlerin ve karışımların özelliklerinin uygun şekilde sisteme entegre edilmesi önemlidir. Özellikleri tahmin etmek için uygun yöntemin seçilmesi simülasyonun geri kalanını etkileyecek en önemli adımlardan biridir. Proses simülasyonu sırasında termodinamik modellerin doğru seçilmesi, doğru proses simülasyonu için bir başlangıç noktası olarak kesinlikle gereklidir. Termodinamik özellik paketi seçimi, proses optimizasyonu sırasında da sıklıkla gözden geçirilmeli, gerekirse değiştirilmelidir [33].

Proses simülasyonu sırasında termodinamik paket seçimi en az iki adımda gerçekleştirilmelidir. İlk olarak, termodinamik özellik paketi buluşsal yöntemlere dayalı olarak seçilmelidir. İkinci olarak, temel durum simülasyonunun sonuçlarına dayanarak, termodinamik özellik paketinin doğruluğunun iyileştirilmesi, spesifik ünite operasyonlarının optimizasyonu, ısı gibi diğer tasarım parametrelerinin optimizasyonuna göre önceliklendirilmelidir. Ekipman seçimi, konfigürasyonu ve işletimi açısından tamamen optimize edilmiş ve başarılı bir süreç, termodinamik modelin yanlış seçilmesiyle değersiz hale gelebilir. Bu nedenle simülasyon çalışmalarında hata yapmamak için en önemli adımlardan biri de uygun termodinamik model seçmektir [46].

Uygun termodinamik modelin seçilmesi için şu adımlar incelenebilir:

1. En uygun modelin seçilmesi.
2. Elde edilen tahminlerin literatürdeki verilerle karşılaştırılması.
3. Seçilen termodinamik pakette bulunmayan bileşenler için tahminlerin eklenmesi. Bu tahminlerin ihmal edilip edilmeyeceğinin belirlenmesi.
4. Termodinamik modeli kontrol etmek için gerekirse laboratuvar verilerinin oluşturulması [47].

Aspen HYSYS için en sık kullanılan termodinamik paketlerden biri Peng Robinson modelidir. Peng-Robinson denklemi birçok soğutucu akışkanın tanımında kullanılan ve temel olarak buhar bölgesinin özelliklerini tanımlayan gerçek gaz hal denklemdir. Hidrokarbon sistemleri için sıvı yoğunluklarının hesaplanmasının yanı sıra buhar-sıvı hesaplamaları için ideal bir termodinamik modeldir. Genellikle ideal olmayan sistemler için kullanışlı değildir [45].

Aspen HYSYS simülasyonunda Peng Robinson modelinin kullanılmasının bazı avantajları vardır. Aspen HYSYS'in en gelişmiş termodinamik modelidir. Geniş sıcaklık ve basınç aralığında yapılan çalışmalarda yüksek hassasiyet sağlaması sebebiyle tercih edilir. İkili parametre veri bankası oldukça geniştir [46].

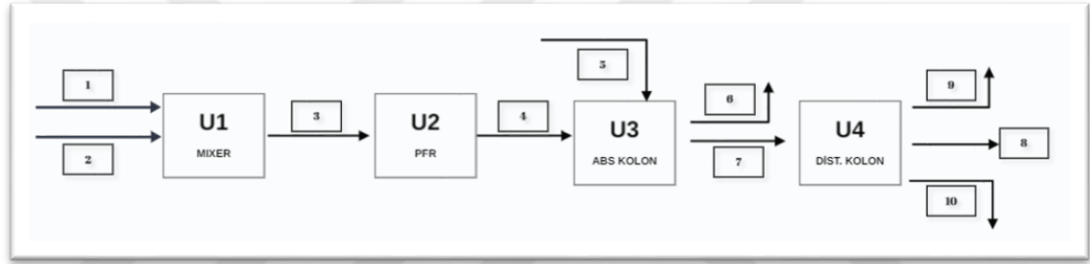


2. MATERİYAL VE YÖNTEM

Formaldehit prosesinin tasarımı için bu tez çalışmasında Aspen HYSYS simülasyon programı kullanılmıştır. Termodinamik paket olarak, Aspen HYSYS programında yüksek hassasiyet göstermesi ve gelişmiş bir model olmasından dolayı Peng Robinson seçilmiştir.

2.1. Formaldehit Tesisi Blok Diyagramı

Formaldehit üretim simülasyonu öncesinde kullanılan ekipmanlar ve akımlar Şekil 2.1’de blok diyagramı vasıtasıyla gösterilmiştir.

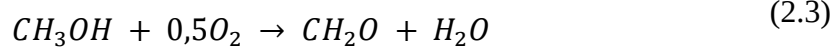


Şekil 2.1: Formaldehit Üretimi Blok Diyagramı

Formaldehit üretim blok diyagramına göre 4 ünite, 10 akım vardır. İlk ünite metanol ve havanın karıştığı mikser-karıştırıcı ünitesidir. İkinci blok diyagram ünitesi boru tipli reaktör olan PFR reaktörüdür. 3. ünite absorpsiyon kolonu, 4. ünite ise su saflaştırılması için kullanılan distilasyon kolonudur. Akımlar sırası ile metanol besleme (1), hava besleme (2), metanol ve hava karışımı (3), formaldehit gaz karışımı (4), su besleme (5), formaldehit ürün (6), reaktör buhar çıkışı (7), sıvı su fazı (8), su buharı fazı (9) ve kolondan çıkan sıvı sudur (10).

2.2. Aspen HYSYS

Bu çalışmada formaldehit üretim süreci Aspen HYSYS V11 kullanılarak simüle edilmiştir. Metanolden formaldehit üretimindeki kimyasal denklem şu şekildedir:



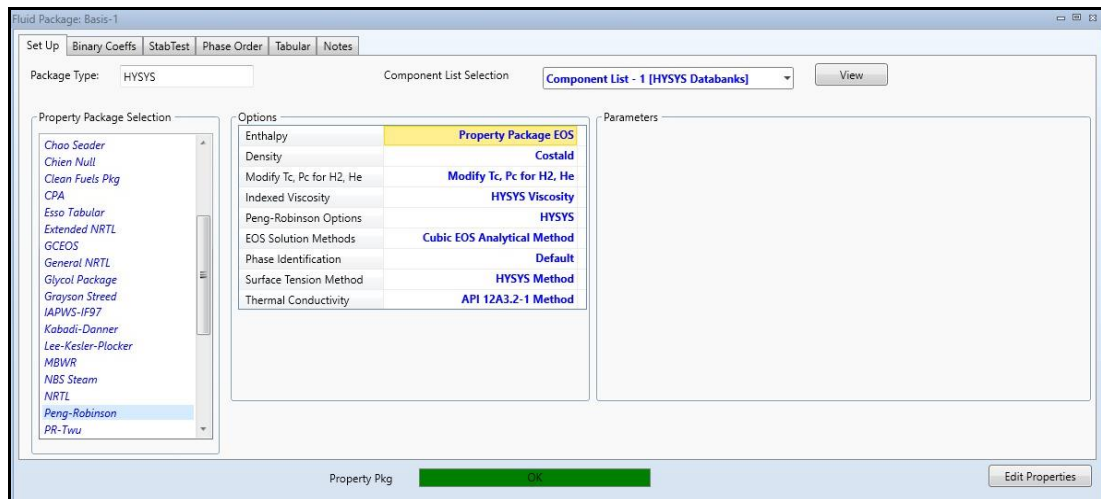
Aspen'de seçilen bileşenlerin listesi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için hava beslemesi kullanıldığı için nitrojen de eklenmiştir.

Source Databank: HYSYS

Component	Type	Group
Methanol	Pure Component	
H2O	Pure Component	
Formaldehyde	Pure Component	
Oxygen	Pure Component	
Hydrogen	Pure Component	
Nitrogen	Pure Component	

Şekil 2.2: Formaldehit üretim prosesi bileşen listesi.

Karışımın gaz fazında olmasından dolayı termodinamik paket olarak Peng Robinson seçilmiştir.



Şekil 2.3: Termodinamik paket seçimi (Peng Robinson).

Formaldehit üretimi boru tipli reaktörlerde yapılmaktadır. Aspen HYSYS çiziminde PFR kullanılması uygun bulunmuştur. Kinetik veriler ve reaksiyon stokiyometrisinin bulunduğu pencere Şekil 2.4’de gösterilmiştir.

Heterogeneous Catalytic Reaction: Rxn-1

Stoichiometry Reaction Rate

Stoichiometry

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff
Methanol	32,042	-1,000
Oxygen	32,000	-0,500
Formaldehyde	30,026	1,000
H2O	18,015	1,000
Add Comp		

Balance

Balance Error 0,00000

Reaction Heat (25 C) -1,6e+05 kJ/kgmole

Basis

Basis Partial Pres

Base Component Methanol

Rxn Phase VapourPhase

Min. Temperature -273,1 C

Max Temperature 3000 C

Basis Units kPa

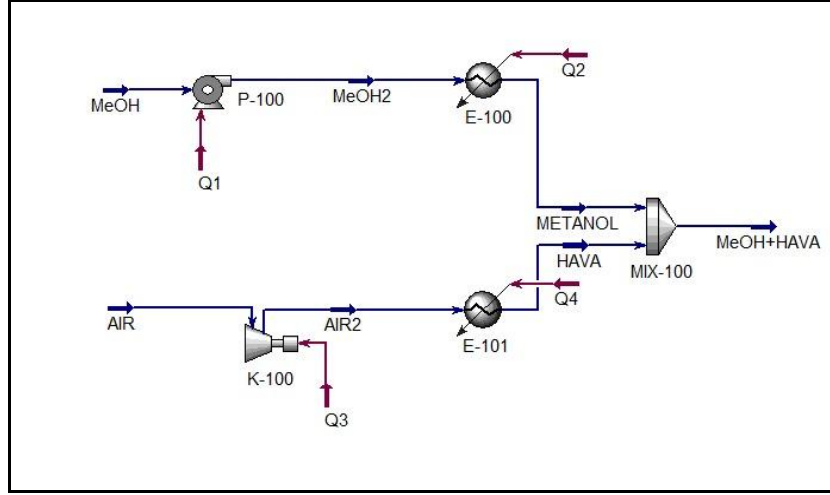
Rate Units kgmole/m3-s

Ready Kinetics Help

Şekil 2.4: Reaksiyon kinetik ve stokiyometri verileri.

2.4.1. Metanol ve Hava Akımlarının Sisteme Eklenmesi

Formaldehit üreten bir tesiste metanol ve hava karışımı gaz fazında reaktöre gönderilir. Bunun için bazı tesisler evaporatör kullanırken, bazı tesislerde ısı değiştirici veya ısıtıcı kullanılır. HYSYS çiziminde sıvı metanol pompa yardımıyla ısıtıcıya gönderilmiştir.



Şekil 2.5: Metanol ve hava akımlarının karışımı.

Hava sıcaklığının artırılması için bir adet kompresör ve ısıtıcı eklenmiştir. Kompresör adyabatik olup verimi %75 olarak seçilmiştir.

Metanol debisinin 1800 kg/h olduğu örnek proses çizimi için akımların sıcaklık, basınç, molar akış, kütle akış ve buhar fraksiyonları Tablo 1’de gösterilmiştir. Gerçek tesis genellikle 1800-2000 kg/h aralığında çalışmaktadır.

Formaldehit çözeltisi %37’lik formalin adıyla bilindiği için molar akışı %37 olacak şekilde veriler eklenmiştir.

Metanol beslemesinin 1800 kg/h olduğu çizimde akımların kimyasal özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Metanol ve hava akımlarının kimyasal verileri (Metanol besleme 1800 kg/h).

ÖZELLİKLER	BİRİM	METANOL	HAVA	METANOL + HAVA KARIŞIMI
Buhar Fraksiyonu		1	1	1
Sıcaklık	C	150	200	182,0
Basınç	kPa	304	265	265
Molar Akış	kgmole/h	56,18	200	256,18
Kütle Akışı	kg/h	1800,1	6001,3	7801,4

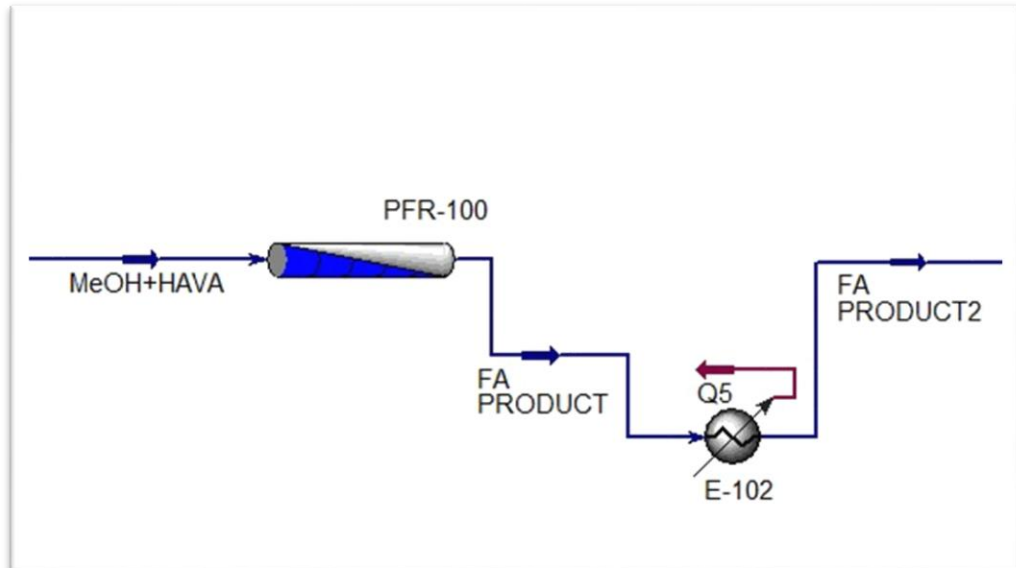
Formaldehit çözeltisinin %37'lik olması için gereken metanol debisinde akımların kimyasal özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Metanol molar flow 156 kgmol/h olmalıdır. Üretilen formaldehit ise 4683 kg/h olmuştur.

Tablo 2.2: Metanol ve hava akımlarının kimyasal verileri (Metanol besleme 4999 kg/h).

ÖZELLİKLER	BİRİM	METANOL	PRODUCT
Buhar Fraksiyonu		1	1
Sıcaklık	C	150	82
Basınç	kPa	304	150
Molar Akış	kgmole/h	156	421
Kütle Akışı	kg/h	4999	10756

2.4.2. PFR Reaktörü

Piston akışlı reaktörler borulu reaktörler olarak da bilinir. Boru veya kanal boyunca katalizör mevcuttur. Gaz ya da sıvı haldeki hammaddeler katalizör yatağı boyunca pompalanır ve ürüne dönüşür. Bu çalışmada da PFR kullanılmıştır.



Şekil 2.6: Borulu reaktörde formaldehit üretimi.

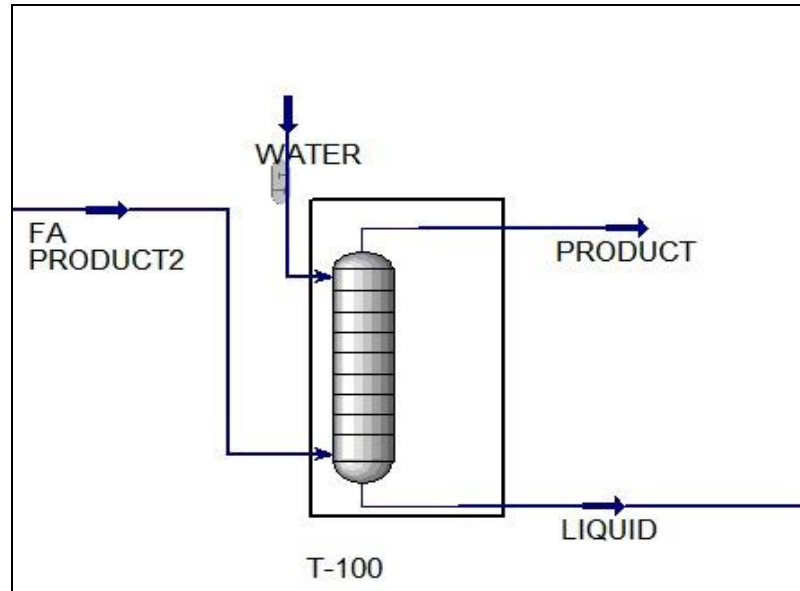
Metanol beslemesinin 1800 kg/h olduğu çizimde akımların kimyasal özellikleri Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.3: PFR reaktörü giriş ve çıkış akımları.

ÖZELLİKLER	BİRİM	METANOL + HAVA KARIŞIMI	FA PRODUCT2
Buhar Fraksiyonu		1	1
Sıcaklık	C	182	100
Basınç	kPa	265	150
Molar Akış	kgmole/h	256	284
Kütle Akışı	kg/h	7801	7801

2.4.3. Absorpsiyon Kolonu

Reaktörden çıkan formaldehit gazı 10 kademeli absorpsiyon kolonuna gönderilir. Üstten sıcak formaldehit gazı çıkarken, alttan sıvı halde su çıkmaktadır. Formaldehit konsantrasyonunu ayarlamak için kolona su beslemesi yapılmaktadır. Su sıcaklığı oda sıcaklığına yakındır.



Şekil 2.7: Formaldehit gazını ayırmak için kullanılan absorpsiyon kolonu.

Tesis verilerine yakın olması için metanol kütle akışı 1800 kg/h olarak seçildi. 1800 kg/h metanol beslemesi için gerekli olan su akışı 3603 kg/h olmuştur.

Worksheet	Stream Name	WATER	Aqueous Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	30,00	30,00
Composition	Pressure [kPa]	138,0	138,0
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	200,0	200,0
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	3603	3603
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	3,610	3,610
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,858e+005	-2,858e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	55,00	55,00
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-5,717e+007	-5,717e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	3,550	3,550
Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Şekil 2.8: Kolona yapılan su beslemesi.

Tablo 2.4: T-100 absorpsiyon kolonu giriş ve çıkış akımları.

ÖZELLİKLER	BİRİM	FA PRODUCT2	PRODUCT	LIQUID
Buhar Fraksiyonu		1	1	0
Sıcaklık	C	100	65,95	70,6
Basınç	kPa	150	150	150
Molar Akış	kgmole/h	284	277	208
Kütle Akışı	kg/h	7801	7664	3741

7664 kg/h kütle akışının içindeki formaldehit miktarı 1686 kg/h saat olmaktadır.

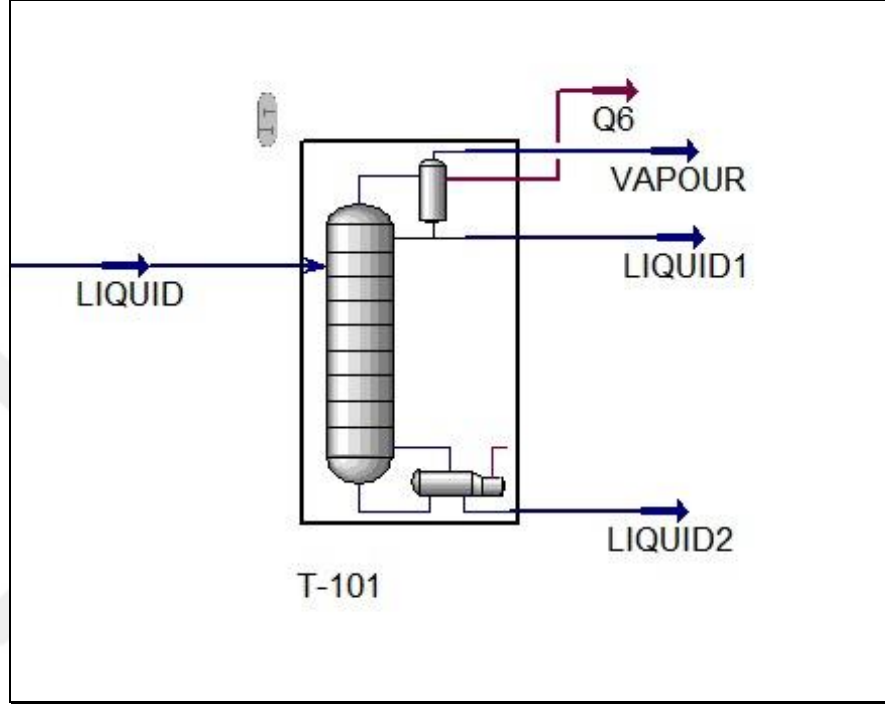
Worksheet	Mass Flows	Vapour Phase
Methanol	0,0000	0,0000
H2O	874,9466	874,9466
Formaldehyde	1686,3818	1686,3818
Oxygen	2301,0958	2301,0958
Hydrogen	0,0000	0,0000
Nitrogen	2801,2758	2801,2758

Total 7663,69999 kg/h

Şekil 2.9: Üretim sonucu çıkan ürünlerdeki kütle akış dağılımı.

2.4.4. Distilasyon Kolonu

Formaldehit çözeltisi absorpsiyon kolonundan ayrıldıktan sonra kalan su distilasyon kolonuna gönderilir. Formaldehitin bir kısmı bu kolona geçebilmektedir. Formaldehit emisyonunun düşük olması ve suyun saflaştırılması, tekrar kullanılması için çizime distilasyon kolonu eklenmiştir.



Şekil 2.10: T-101 distilasyon kolonu.

Tablo 2.5: T-101 distilasyon kolonu giriş ve çıkış akımları.

ÖZELLİKLER	BİRİM	LIQUID	VAPOUR	LIQUID1	LIQUID2
Buhar Fraksiyonu		0	1	0	0
Sıcaklık	C	70,6	107	107	111
Basınç	kPa	150	130	130	150
Molar Akış	kgmole/h	208	40	40	128
Kütle Akışı	kg/h	3741	721	721	2299

Distilasyon kolonu çıkış konsantrasyonlarına bakıldığında gaz faza geçmiş şekilde mol fraksiyonu 0,0004 olan formaldehit görülmüştür. Bu da saatte 0,4771 kg yapmaktadır. Çok küçük bir değer olduğu için dikkate alınmamıştır.

Material Stream: VAPOUR

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet

Conditions
Properties
Composition
Oil & Gas Feed
Petroleum Assay
K Value
User Variables
Notes
Cost Parameters
Normalized Yields
Emissions

	Mass Flows	Vapour Phase
Methanol	0.0000	0.0000
H2O	720.3000	720.3000
Formaldehyde	0.4771	0.4771
Oxygen	0.0192	0.0192
Hydrogen	0.0000	0.0000
Nitrogen	0.0251	0.0251

Total 720,82132 kg/h

Edit... View Properties... Basis...

OK

Delete Define from Stream... View Assay

Şekil 2.11: Distilasyon kolonu buhar fazı kütle akış hızları.

Absorpsiyon kolonundan çıkan formaldehit 1686,38 kg/h, distilasyon kolonundan çıkan formaldehit ise 0,4773 kg/h olmuştur.

Toplam formaldehitin %99,98'i istenen üretim hattından ayrılmıştır.

$$(1686,38 \text{ kg/h}) / (1686,38 + 0,4773 \text{ kg/h}) = 99,98\% \quad (2.4)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Metanolden formaldehit üreten tesis molibden destekli demir katalizörü ile üretim yapmaktadır. Reaksiyon sonucunda oluşan formaldehit, absorpsiyon kolonunda su ile karıştırılarak istenen konsantrasyon elde edilebilir. Tesis %43-44 konsantrasyonda çalıştırılmaktadır.

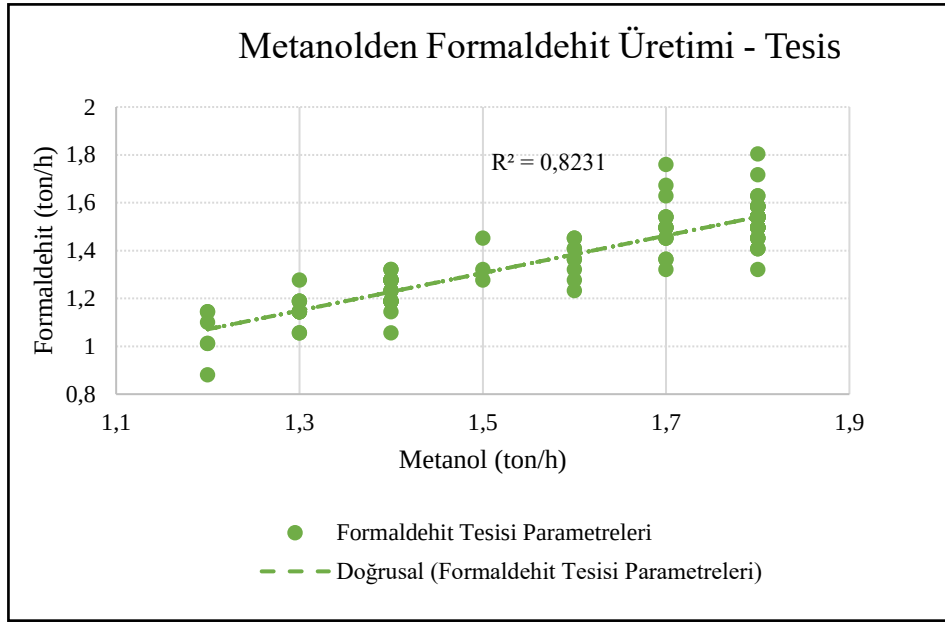
Formaldehit tesisi verilerini Aspen ile kıyaslayabilmek için formaldehit sayaç ve metanol sayaç değerleri alındı. Her saat başı alınan verilerle birlikte toplamda 137 adet metanol tüketim ve formaldehit üretim verileri elde edilmiştir. Ancak tesis konsantrasyonu %37'lik olmadığı için, bütün formaldehit bileşenleri %100 formaldehite çevrilmiştir.

$$(44\% FA) \times 0,44 = 100\% FA \quad (3.5)$$

Örneğin, 137 değerın ortalama metanol tüketimi 1,6 ton/h ve ortalama formaldehit üretimi 3,2 ton/h saat olarak ölçüldü. Formüle göre elde edilen %100'lük formaldehit şu şekilde bulunmuştur:

$$(3,2 \text{ ton/h}) \times 0,44 = 1,41 \text{ ton/h} \quad (3.6)$$

Bu formül bütün değerlere uygulanarak metanol tüketim-formaldehit üretim grafiği çizildi. 137 değer, gerçek tesisi tamamiyle temsil etmektedir. 1200 kg/h ve 1800 kg/h metanol besleme aralığı referans olarak alınmıştır.

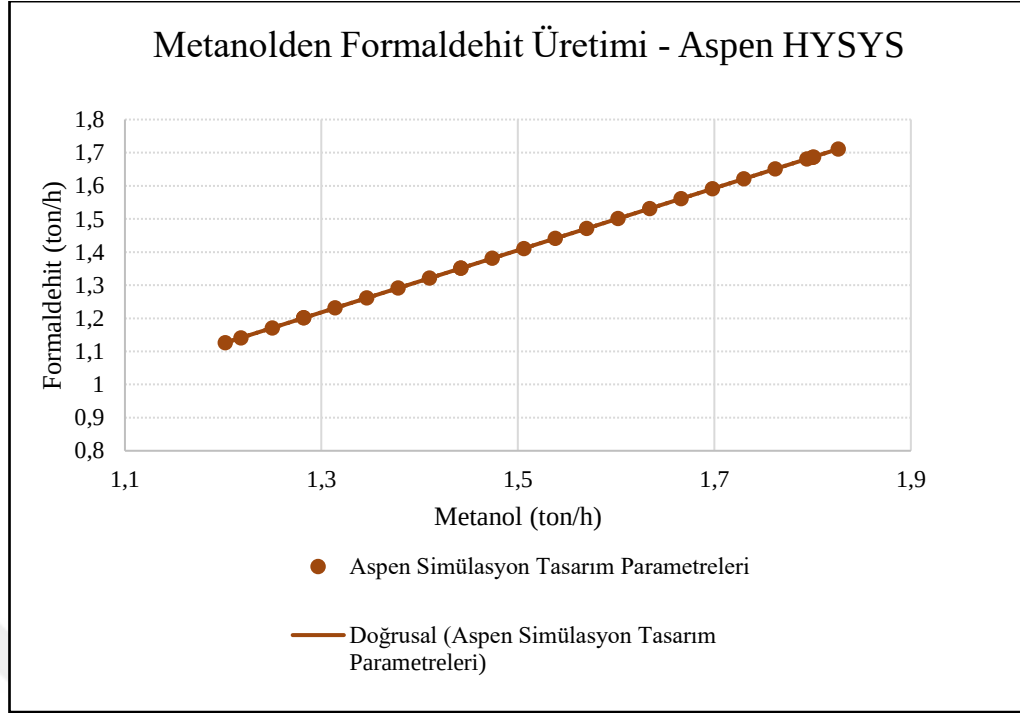


Şekil 3.1: Metanolden formaldehit üreten gerçek bir tesisin tüketim-üretim grafiği.

Grafiğe bakıldığında değerlerde ciddi bir sapma görülmemiştir. Sapmanın derecesini anlamak için grafiğe r^2 değeri eklenmiştir.

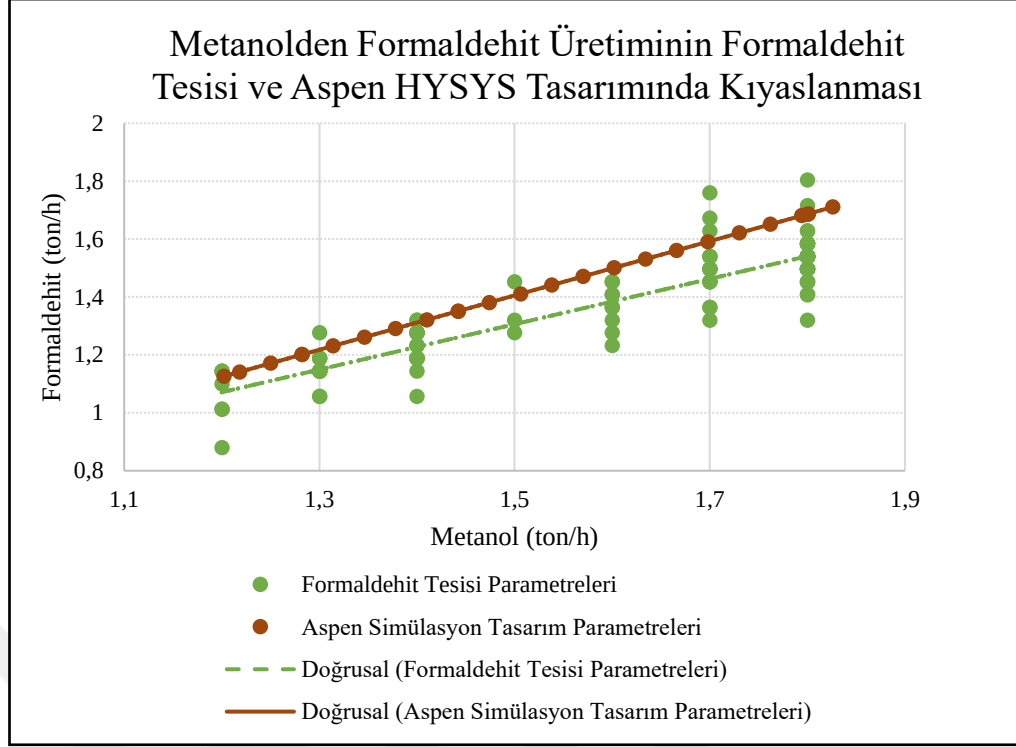
Tesis verileri ile Aspen HYSYS çizimi karşılaştırılması için, Aspen üzerinden 25 adet metanol tüketim-formaldehit üretim değeri alınmıştır. Bu değerler belirlenirken tesisin çalışma aralığına uyması için 1200 kg/h-1800 kg/h metanol besleme kabul edilmiştir. Başlangıç ve bitiş değerleri belirlendikten sonra molar akış 1 kgmol/h arttırılarak 25 adet değer elde edilmiştir.

Aspen çiziminde formaldehit konsantrasyonu %100 olarak verilmiştir. (Mass flow) %37'lik formaldehit için metanol debisinin yükseltilmesi gerekmektedir.



Şekil 3.2: Metanolden formaldehit üreten Aspen tasarımının tüketim-üretim grafiği.

Gerçek tesis ile Aspen değerleri çizildikten sonra iki grafiğin kıyaslanması için aynı grafik üzerinde veriler birleştirildi.



Şekil 3.3: Metanolden Formaldehit Üretiminin Formaldehit Tesisi ve Aspen HYSYS Tasarımında Kıyaslanması.

İki grafik birleştirildiğinde Aspen HYSYS çiziminin gerçek bir tesise çok yakın olduğu görülmüştür. Aspen ve tesis verileri kıyaslandığında farkın (kg cinsinden) R^2 değeri 0,64 ve RMSE (ortalama karekök sapması) değeri 99 olarak bulunmuştur.

Formaldehit seçiciliği hesaplamak için oluşan formaldehit içindeki yan ürünler ihmal edildiğinde denklem (3.7)'den seçicilik hesaplanır:

$$\%FA \text{ Seçicilik} = \frac{\%100 \text{ Formaldehit kütle akış hızı}}{\text{Giriş metanol kütle akış hızı} - \text{Çıkış metanol kütle akış hızı}} \times \%100 \quad (3.7)$$

Bu hesaba göre tesis formaldehit seçiciliği ortalaması %87,7 ve Aspen Simülasyon seçiciliği %95 olarak hesaplanmıştır.

3.1. Örnek Olay Çalışmaları

Aspen HYSYS programında çizilmiş olan tasarım üzerine örnek olay (vaka) çalışmaları denendi. Çok düşük sıcaklıklarda formaldehit oluşumunun azaldığı gözlemlendi.

3.1.1. Sıcaklığın Etkisi

Metanol besleme kütle akışı düştükçe, çıkan formaldehit ürününün sıcaklığı da düştüğü belirlendi. Sıcaklığın yükselmesi ekstra soğutma ve enerji gerektirir. İhtiyaç halinde metanol beslemesi düşürülürse, daha soğuk formaldehit elde edilebilir ve kolon soğutma maliyetleri azaltılabilir.

Worksheet	Stream Name	MeOH	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	25,00	25,00
Composition	Pressure [kPa]	101,3	101,3
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	56,18	56,18
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1800	1800
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2,262	2,262
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,399e+005	-2,399e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	21,68	21,68
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-1,348e+007	-1,348e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	2,260	2,260
Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Şekil 3.4: Metanol akım verileri (1800 kg/h).

Metanol molar akış 56,18 kgmol/h ve kütle akışı 1800 kg/h olduğunda formaldehit sıcaklığı 66,02 °C olmaktadır.

Material Stream: PRODUCT			
Worksheet	Attachments	Dynamics	
Worksheet	Stream Name	PRODUCT	Vapour Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	66,02	66,02
Composition	Pressure [kPa]	150,0	150,0
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	276,6	276,6
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	7663	7663
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	8,614	8,614
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-6,473e+004	-6,473e+004
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	161,2	161,2
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-1,791e+007	-1,791e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	6510	6510
Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Şekil 3.5: Formaldehit Çıkış Akımı (1800 kg/h metanol besleme).

Metanol molar akışı 150 kgmol/h yapıp formaldehit çıkış sıcaklığı kontrol edilmiştir.

Material Stream: MeOH			
Worksheet	Attachments	Dynamics	
Worksheet	Stream Name	MeOH	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	25,00	25,00
Composition	Pressure [kPa]	101,3	101,3
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	150,0	150,0
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	4806	4806
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	6,040	6,040
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,399e+005	-2,399e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	21,68	21,68
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-3,598e+007	-3,598e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	6,035	6,035
Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Şekil 3.6: Metanol akım verileri (4806 kg/h).

Metanol kütlesi artırıldığında formaldehit sıcaklığı 81 °C'ye çıkararak 14,98 °C yükselmiştir.

Material Stream: PRODUCT			
Worksheet Attachments Dynamics			
Worksheet	Stream Name	PRODUCT	Vapour Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	81,00	81,00
Composition	Pressure [kPa]	150,0	150,0
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	411,8	411,8
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1,057e+004	1,057e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	12,63	12,63
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1,208e+005	-1,208e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	164,7	164,7
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-4,974e+007	-4,974e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	15,74	15,74
Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

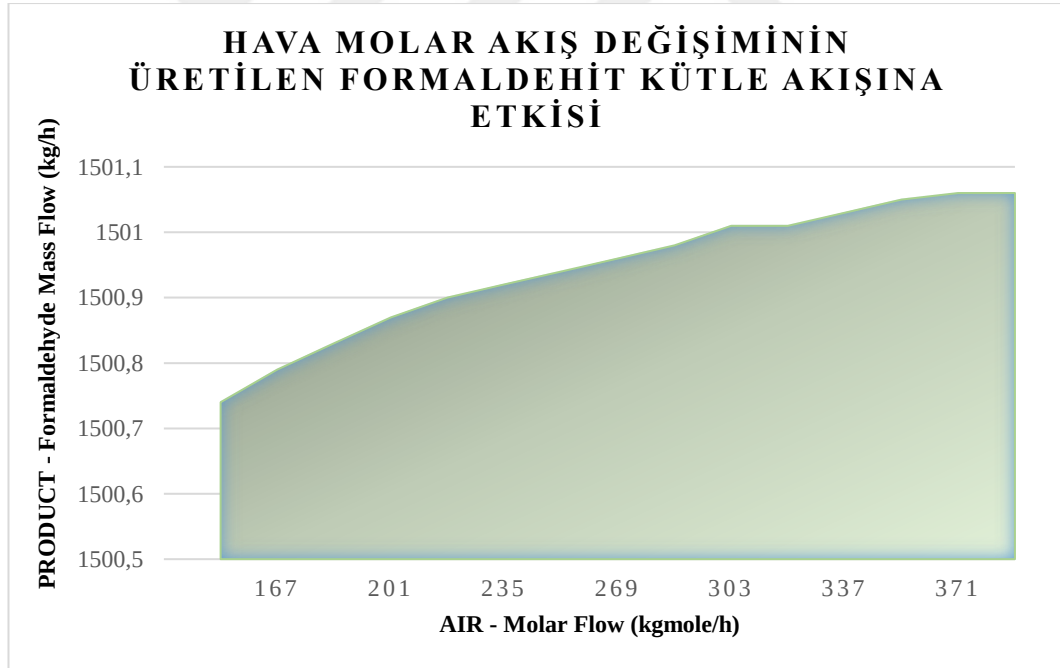
Şekil 3.7: Formaldehit Çıkış Akımı (4806 kg/h metanol besleme).

3.1.2. Hava Molar Akışının Arttırılması

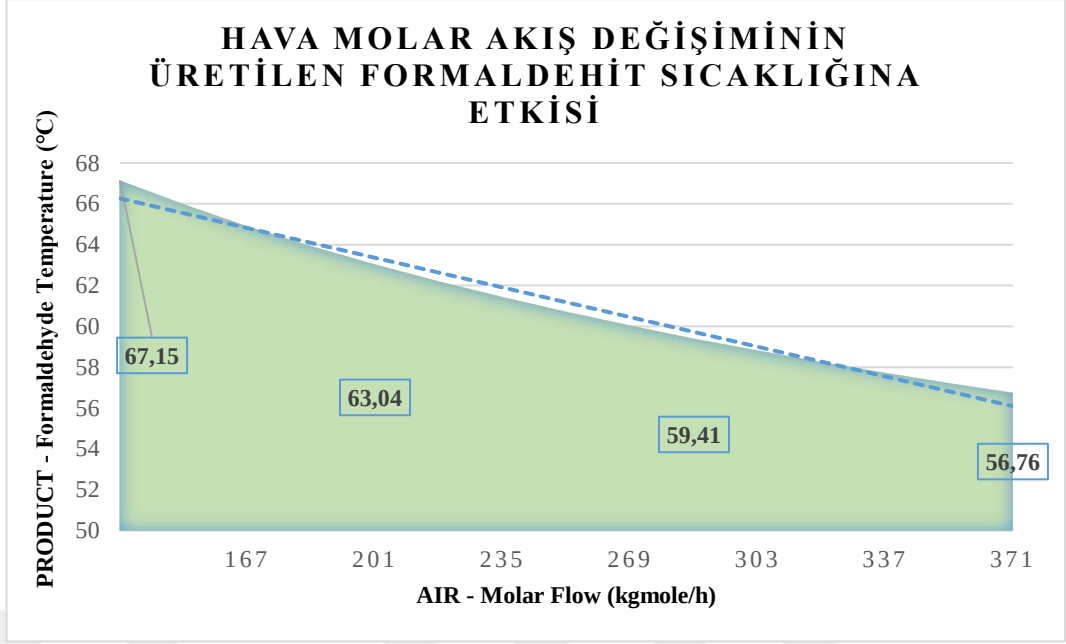
Formaldehit üretimini etkileyen en önemli faktörlerden biri de girişteki havadır. Hava molar akışı 200 kgmol/h olarak belirlenmiştir. 150 °C ve 388 °C sıcaklıkları arasında akış debisi 17 kgmol/h arttırılarak formaldehit kütle akış hızı ve sıcaklığı aşağıdaki tabloda verilmiştir. Bu işlemde metanol debisi sabit tutulmuştur. Bu analize göre formaldehit kütle akışı az da olsa artmıştır. Formaldehitin oluştuğu ürün sıcaklığı ise düşmüştür. Hava molar akışı, ürünün sıcaklığına direkt olarak etki etmektedir.

Tablo 3.1: Örnek Olay Çalışması– Hava Molar Akış Hızı.

State	Hava Molar Akış Hızı [kgmole/h]	Formaldehit Kütle Akış Hızı [kg/h]	Formaldehit Sıcaklığı [°C]
Case 1	150	1500,74	67,15
Case 2	167	1500,79	65,98
Case 3	184	1500,83	64,91
Case 4	201	1500,87	63,94
Case 5	218	1500,9	63,04
Case 6	235	1500,92	62,21
Case 7	252	1500,94	61,44
Case 8	269	1500,96	60,72
Case 9	286	1500,98	60,05
Case 10	303	1501,01	59,41
Case 11	320	1501,01	58,82
Case 12	337	1501,03	58,26
Case 13	354	1501,05	57,73
Case 14	371	1501,06	57,23
Case 15	388	1501,06	56,76



Şekil 3.8: Hava Molar Akış – Formaldehit Kütle Akış Grafiği.



Şekil 3.9: Hava Molar Akış – Formaldehit Sıcaklığı Grafiği.

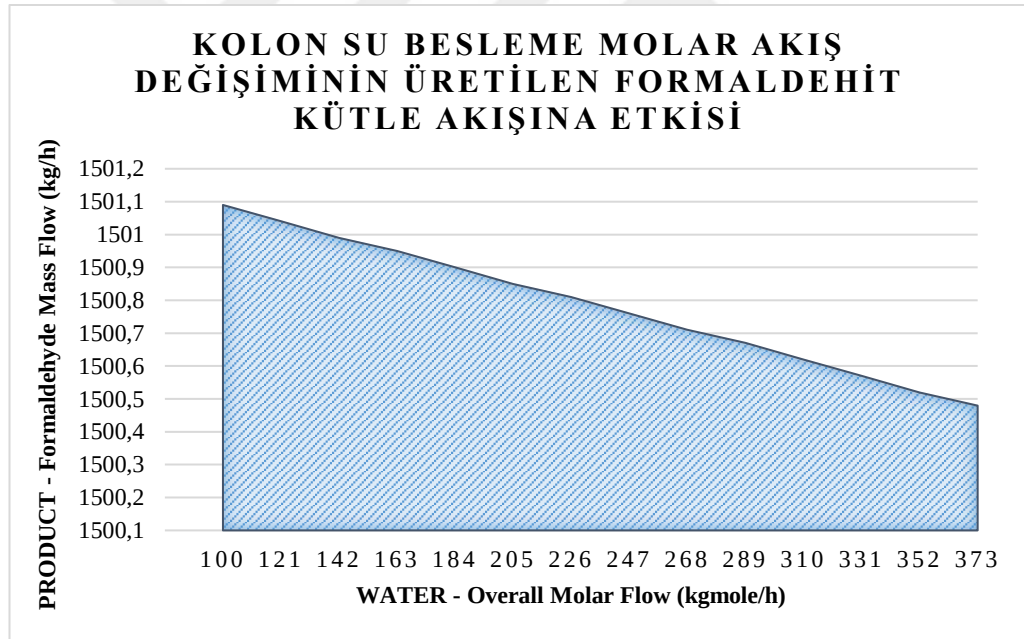
Hava debisinin artışının formaldehit kütle akışına çok etkisi olmamıştır. Ancak formaldehit sıcaklığını ciddi anlamda düşürmüştür. 150 kgmol/h hava akışıyla 67,15 °C çıkan formaldehit, 388 kgmol/h olduğunda 56,76 °C'ye kadar düşmüştür.

3.1.1. Kolon Su Besleme Akışının Azaltılması

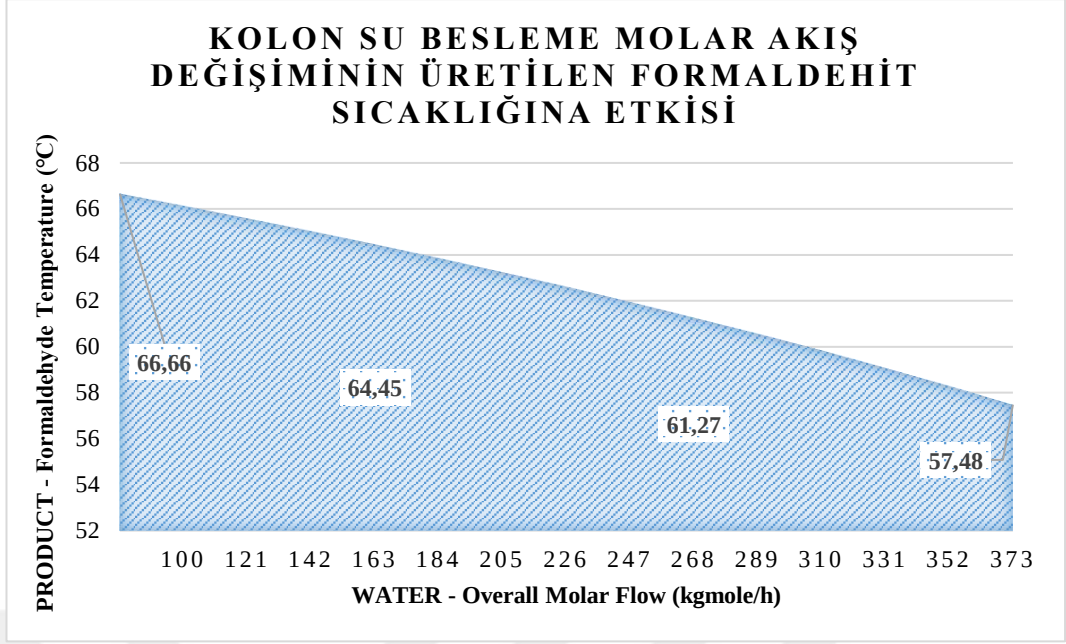
Absorpsiyon kolonuna giren su debisi 200 kg/h olarak belirlenmişti. Örnek olay denemeleri yaparken sadece su kütlesi değiştirilerek formaldehit üretimine bakıldı. 100 ve 394 kg/h aralığında grafik oluşturuldu. Bu sonuca göre su kütlesi arttıkça üretilen formaldehit miktarının azaldığı ve ters orantılı olduğu görülmüştür. Metanol giriş debisi sabit kalmaktadır. Formaldehit ürün sıcaklığı ise azalmaktadır.

Tablo 3.2: Örnek Olay Çalışması – Kolon Besleme Suyu.

State	Su Molar Akış Hızı [kgmole/h]	Formaldehit Kütle Akış Hızı [kg/h]	Formaldehit Sıcaklığı [°C]
Case 1	100	1501,09	66,66
Case 2	121	1501,04	66,13
Case 3	142	1500,99	65,58
Case 4	163	1500,95	65,02
Case 5	184	1500,9	64,45
Case 6	205	1500,85	63,85
Case 7	226	1500,81	63,24
Case 8	247	1500,76	62,61
Case 9	268	1500,71	61,95
Case 10	289	1500,67	61,27
Case 11	310	1500,62	60,57
Case 12	331	1500,57	59,84
Case 13	352	1500,52	59,08
Case 14	373	1500,48	58,29
Case 15	394	1500,43	57,48



Şekil 3.10: Kolon Su Molar Akış – Formaldehit Kütle Akış Grafiği.



Şekil 3.11: Kolon Su Molar Akış – Formaldehit Sıcaklığı Grafiği.

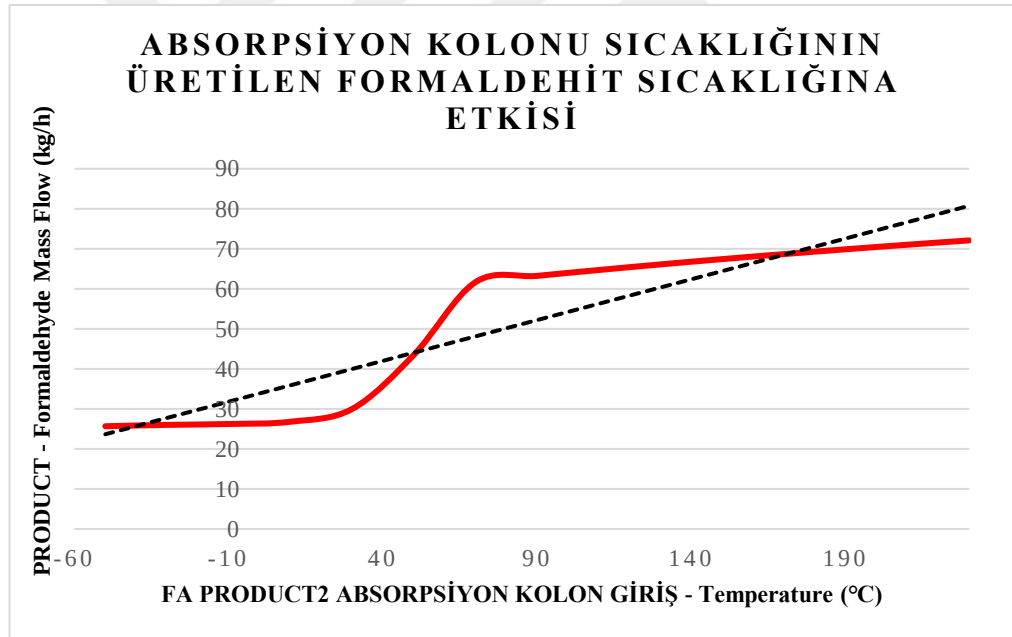
Su molar akışın düzenli arttırılması sonucunda formaldehit kütlesinde çok büyük değişiklikler gözlemlenmemiştir. Kolona gönderilen suyun artışı ile birlikte oluşan formaldehitin sıcaklığı düşmüştür. 100 kgmol/h beslemede 66,66 °C çıkan formaldehit, 394 kgmol/h olduğunda 57,48 °C'ye kadar düşmüştür. Artan su beslemesi ile birlikte formaldehit konsantrasyonunun düştüğü de unutulmamalıdır.

3.1.2. Absorpsiyon Kolonu Giriş Sıcaklığının Arttırılması

Absorpsiyon kolonu istenen konsantrasyonda formaldehit çözeltisini oluşturmak ve gazı yakalamak için kullanılır. Kolon sıcaklığı ilk simülasyonda 100 °C olarak belirlendi. Sıcaklık değişiminin etkisini görmek için -50 ve 230 °C arası örnek olay çalışması yapıldı. Bu sonuca göre oluşan formaldehit debisinin çok az miktarda arttığı görülmüştür. 100 °C'de saatte 1500,865 kg formaldehit üretilirken, kolon giriş sıcaklığının arttırılmasıyla formaldehit üretimi artmıştır. Kolona giriş sıcaklığının arttırılmasında metanol ve hava karışımının sıcaklığı, reaktörün çalışma prensibi, reaktör çıkışındaki soğutucunun etkisi vardır. Kolon giriş sıcaklığının 30 °C altında formaldehit sıcaklığının çok düşük olduğu ve sistemin çok sağlıklı çalışmadığı görülmüştür. 30 °C'den sonra birden artışa geçmektedir. 70 °C'den sonra ise sabit şekilde devam etmiştir.

Tablo 3.3: Örnek Olay Çalışması – Absorpsiyon Kolon Sıcaklığı.

State	Absorpsiyon Kolon Giriş Sıcaklığı (°C)	Formaldehit Kütle Akış Hızı [kg/h]	Formaldehit Sıcaklığı [°C]
Case 1	-50	1500,88	25,69
Case 2	-30	1500,83	26,03
Case 3	-10	1500,82	26,25
Case 4	10	1500,80	26,81
Case 5	30	1500,77	30,00
Case 6	50	1500,78	43,51
Case 7	70	1500,85	61,69
Case 8	90	1500,86	63,25
Case 9	110	1500,87	64,72
Case 10	130	1500,88	66,12
Case 11	150	1500,89	67,44
Case 12	170	1500,9	68,69
Case 13	190	1500,91	69,89
Case 14	210	1500,93	71,03
Case 15	230	1500,94	72,11



Şekil 3.12: Absorpsiyon Kolon Giriş Sıcaklığı – Formaldehit Ürün Çıkış Sıcaklığı Grafiği.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Formaldehit uzun senelerdir üretimi yapılan değerli bir kimyasaldır. Özellikle reçine üretiminde ve ara kimyasal olarak gün geçtikçe tüketimi artmıştır. Bu çalışmayla birlikte metanolden formaldehit üreten bir tesisin Aspen HYSYS programında tasarımı yapıldı. Kritik parametreler değiştirilerek en verimli formaldehit dönüşümü sağlandı. Formaldehitin %99,98'lik kısmı belirlenen üretim hattından ayrıldı. Çok küçük bir değer distilasyon kolonuna gönderilmiş olup bu değer ihmal edilmiştir.

Aspen HYSYS ile gerçek tesis verileri grafiğe aktarıldığında değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Aspen HYSYS programında, gerçek formaldehit üretiminden yaklaşık %6,5 oranında fazla formaldehit üretilmiştir. Bu değer gerçeğe oldukça yakındır. Tesis ve Aspen farkının RMSE değeri 99 olarak hesaplanmıştır. R^2 değeri 0,64 olarak bulunmuştur. Formaldehit seçicilik hesaplandığında ise Aspen HYSYS tasarımında metanolün formaldehite seçiciliğinin, gerçek tesisten %7,3 fazla olduğu bulunmuştur. Gerçek tesis için model hatası deviasyon sınırları içindedir. Sonuç olarak model başarılı bulunmuştur.

Yapılan vaka çalışmalarında (case study) metanol debisinin sabit tutulması ile birlikte oluşan formaldehit ürününün debisi ve sıcaklığı araştırılmıştır. Metanol besleme arttırılmadan diğer parametreler değiştirildiğinde, formaldehit miktarı çok değişmemiştir. Bu tezde görünen en önemli sonuçlardan biri, formaldehit ürün kütlesini değiştiren en büyük etkenin metanol beslemesinin değiştirilmesi olduğudur (kg/h).

Formaldehit çözeltisi emisyon sebebiyle tehlikeli kimyasallar arasındadır. Bu sebeple formaldehit emisyonunun düşürülmesi oldukça önemlidir. Formaldehit sıcaklığı düşürüldüğünde, emisyon derecesi de azalacaktır. Formaldehit sıcaklığının düşürülmek istenmesinin diğer önemli sebebi ise depolama sıcaklığının kritik olmasıdır. Gerçek tesiste depolama ve stoklama sıcaklığı 54-60 °C olarak seçilmiştir. Sıcak formaldehit ile birlikte tanklardaki terleme, buharlaşma ve emisyon artacaktır. Formaldehit sıcaklığının çok düştüğü durumlarda ise paraformaldehit tehlikesi ile birlikte tankta donma olacaktır. Bu sebeplerden dolayı formaldehit sıcaklığı önemlidir.

Kolon sıcaklığı ve hava molar akışın arttırılması ile formaldehit sıcaklığı düşmüştür. 55-56 °C'deki ürün sıcaklığı daha uygun olarak kabul edilebilir. 65 °C üstündeki

formaldehit, depolama anlamında tercih edilmemektedir. Tanktaki buharlaşma ile birlikte emisyon artacaktır.

Kolon sıcaklığı örnek olay çalışmasında 30 °C altında modelde beklenmeyen formaldehit sıcaklığı görülmüştür. 30 °C kolon için kritik sıcaklık kabul edilebilir. 70 °C'den sonra ise grafik sabit devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığı, Aspen formaldehit üretimi kolon çalışma koşulları için seçilebilir.

Aspen simülasyonunda kolona beslenen su miktarı arttırıldığında kolon çıkışındaki formaldehit sıcaklık derecesi düşmüştür. Formaldehit sıcaklığının düşürülmesi önemlidir fakat su miktarı 3 katına çıkarıldığında dahi değişen formaldehit sıcaklığı 9,2 °C olmuştur. Kolona beslenen suyun artışının etkisi çok büyük olmamıştır. Ayrıca su ile birlikte formaldehit çözeltisinin konsantrasyonu da düşmektedir. Reçine reçetelerinde düşük formaldehit çok tercih edilen bir durum değildir. Bu nedenle kolon besleme suyunun arttırılması çok önerilmez.

Formaldehit tesislerinin kurulumu, bu tesislerin verimli çalışması için farklı çalışmalar yapılmaktadır. Kurulum öncesinde yapılacak olan Aspen Plus – Aspen HYSYS simülasyonları ile verim maksimuma çıkarılabilir. Vaka çalışmalarının da yaygınlaşması ile tesis üzerinde verimin arttırılması hedeflenebilir. Tesis içinde büyük değişiklikler yapılmadan önce tasarım aşamasında, kurulum sırasında veya tesis çalışırken Aspen ile desteklenen proseslerde iyileştirmeler yapılabileceği önerilir.

KAYNAKLAR

- [1] Bahmanpour A. M., Hoadley A., Tanksale A., (2014). Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes. *Chemical Engineering*, 30 (6), 583-604.
- [2] Gerberich, H. R., G. C. Seaman, (2004). Formaldehyde. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 12, 107-128.
- [3] Soares A., (2004). Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts. *Catalysis Reviews*, 47, 125-174.
- [4] Abdollahi M., Hosseini A., (2005). Formaldehyde. *Encyclopedia of Toxicology*, 2, 653-656.
- [5] Reuss G., Disteldorf W., Gamer A. O., Hilt A., (2003). Formaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 15, 735-768.
- [6] Ünsaldı E., Çiftçi M. K., (2010). Formaldehit, kullanım alanları, risk grubu, zararlı etkileri ve koruyucu önlemler, *YYU Veteriner Fakültesi Dergisi*, 21 (1), 71-75.
- [7] Shaham J., Bomstein Y., Meltzer A., Kaufman Z., Palma E., Ribak J., (1996). DNA protein crosslinks, a biomarker of exposure to formaldehyde in vitro and in vivo studies. *Carcinogenesis*, 17 (1), 121-125.
- [8] Dan S., Pant M., Kaur T., Pant S., (2020). Toxic of formaldehyde: A systematic review. *International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science*, 2, 179-189.
- [9] Dewi A. L., Ragadhita R., Nandiyanto A. B. D., (2023). Reactor design for formaldehyde production from methanol oxidation using silver catalyst. *Green and Applied Chemistry*, 18, 1-8.
- [10] Ponten A., Bruze M., (2015). Formaldehyde. *American Contact Dermatitis Society*, 26 (1), 3-6.
- [11] Kiernan J. A., (2000). Formaldehyde, formalin, paraformaldehyde and glutaraldehyde: what they are and what they do. *Microscopy Today*, 8 (1), 8-13.
- [12] Srivastava S., Kumari K. M., (2006), "Formaldehyde, environmental analysis of", 1th Edition, John Wiley & Sons.
- [13] He R., (2017), "Formaldehyde and Cognition", 1th Edition, Springer.

- [14] Nelson N., Levine R. J., Albert R. E., Blair A. E., Griesemer R. A., Landrigan P. J., Stayner L. T., Swenberg J. A., (1986). Contribution of formaldehyde to respiratory cancer. *Environmental Health Perspectives*, 70, 23-35.
- [15] Talaiekhosani, A., Fulazzaky, M. A., Ponraj, M., (2013), "Formaldehyde from production to application", 3th Conference of Application of Chemistry in Novel Technologies, 1-16, Johor Bahru, Malaysia, 7 November.
- [16] Park S. J., Bae I., Nam I., Cho B., Jung S. M., Lee J., (2012). Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 392-402.
- [17] Shi C., Chen B., Li X., Crocker M., Wang Y., Zhu A., (2012). Catalytic formaldehyde removal by "storage-oxidation" cycling process over supported silver catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 729-737.
- [18] Li N., Huang B., Dong X., Luo J., Wang Y., Wang H., Miao D., Pan Y., Jiao F., Xiao J., Qu Z., (2022). Bifunctional zeolites-silver catalyst enabled tandem oxidation of formaldehyde at low temperatures. *Nature Communications*, 13, 2209.
- [19] Zhang C., He H., Tanaka K., (2006). Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature. *Catalysis B: Environmental*, 65, 37-43.
- [20] Adewuyi Y. G., Cho S. Y., Tsey R. P., Carmichael G. R., (1984). Importance of formaldehyde in cloud chemistry. *Atmospheric Environment*, 18, 2413-2420.
- [21] Calvert, J. G., Albright L. F., Brennan E., Brooks S. M., Hollowell C. D., (1981). Formaldehyde and other aldehydes. *National Research Council, Washington, USA*.
- [22] Mitchell, R. L., (1956). Make petrochemicals from air and LPG. *Petroleum Refiner*, 35 (7), 179-182.
- [23] Hopkins W. C., Fritsch J. J., (1955). How celanese separates its complex petrochemical mixtures, *Chemical Engineering Progress*, 51, 361.
- [24] Formacare,
<https://www.formacare.eu/about-formaldehyde/history-of-formaldehyde/>.
Erişim Tarihi: 1.06.2024
- [25] Hader R., (1952). Formaldehyde from methanol. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (7), 1508-1518.
- [26] Malik I. M., Abatzoglou N., Achouri I. E., (2021). Methanol to formaldehyde: An overview of surface studies and performance of an iron molybdate catalyst. *Catalysts*, 11, 893.

- [27] Andersson A., Hernelind M., Augustsson O., (2006). A study of the ageing and deactivation phenomena occurring during operation of an iron molybdate catalyst in formaldehyde production. *Catalysis Today*, 112, 40-44.
- [28] Qian M., Liauw M. A., Emig G., (2003). Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts. *Catalysis A: General*, 238, 211-222.
- [29] Brown M. J., Parkyns N. D., (1991). Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde. *Catalysis Today*, 8, 305-335.
- [30] Nguyen L. D., Loidand S., Launay H., Pigamo A., Dubois J. L., Millet J. M. M., (2006). Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 237, 38-48.
- [31] Nagy A., Mestl G., Rühle T., Weinberg G., Schlögl R., (1998). The dynamic restructuring of electrolytic silver during the formaldehyde synthesis reaction. *Journal Of Catalysis*, 179, 548-559.
- [32] Chauvel, A. R., (1973). Select best formaldehyde catalyst. *Hydrocarbon Processing*, 52 (9), 179-184.
- [33] Koivikko N., Laitinen T., Ojala S., Pitkaaho S., Kuchеров A., Keiski R., (2011). Formaldehyde production from methanol and methyl mercaptan over titania and vanadia based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 72-78.
- [34] Millar G., Collins M., (2017). Industrial production of formaldehyde using polycrystalline silver catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (33), 9247-9265.
- [35] Henning M., (1989), “Formaldehyde: A global perspective”, Asian Methanol Conference, Singapore, October.
- [36] Thrane J., Mentzel U. V., Thorhauge M., Hoj M., Jensen A. D., (2021). A review and experimental revisit of alternative catalysts for selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Catalyst*. 11, 1329.
- [37] Aurian B., Halmannt M., Manassen J., (1980). Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials. *Solar Energy*, 25, 165-170.
- [38] Berggren M., (2016), “Global methanol: Demand grows as margins atrophy”, 19th IMPCA Asian Methanol Conference, Singapore, 1-3 November.
- [39] World Methanol Consumption (2010), Chemical Market Associates Inc. (CMAI).
- [40] Matthey J., (2017). Methanol production. *Johnson Matthey Technology Review*, 61 (3), 172-182.

- [41] Ott, J., Gronemann V., Pontzen, F., Fiedler E., Grossmann G., Kersebohm D., (2000), "Methanol". In: "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry", Wiley-VCH.
- [42] Weast R. C., Lide D. R., (1989), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th Edition, CRC Press, Boca Raton.
- [43] Ferri C., (1978). Reaktionen der organischen synthese. *Organische Reactionen*, 212.
- [44] Chaves I., Lopez J., Zapata J., Robayo A., Nino G., (2016), "Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering", 1th Edition, Springer International Publishing Switzerland.
- [45] Sorsamäki L., <https://www.simulationstore.com/node/47>. Erişim Tarihi: 25.05.2024
- [46] Zhao Y., https://processdesign.mccormick.northwestern.edu/index.php/Property_package. Erişim Tarihi: 2016
- [47] Matar A., https://www.researchgate.net/publication/283259774_Selecting_Fluid_Packages_Thermodynamic_Model_for_HYSYS_Aspen_Plus_ChemCAD_Process_Simulators. Erişim Tarihi: 10.2015

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2016 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2020 yılında mezun oldu. 2021 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda tezli yüksek lisans programına başladı. 2021 yılından beri özel sektörde işletme ve üretim mühendisi olarak çalışmaktadır.



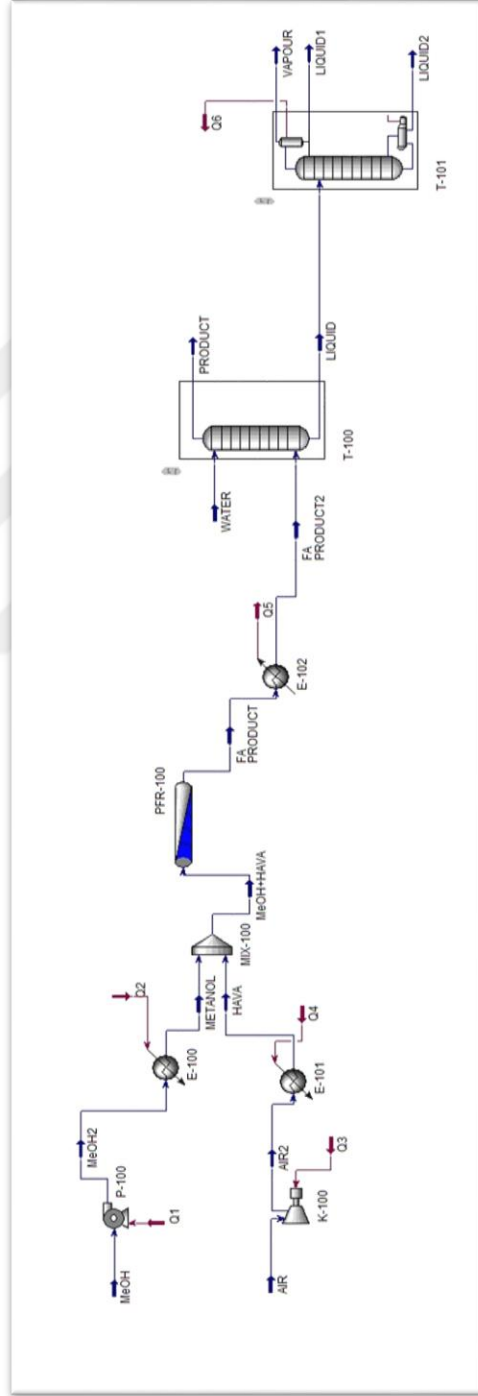
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Koç M., Yücel Ö., (2024), “INCREASING EFFICIENCY BY OPTIMIZING CRITICAL PARAMETERS IN THE FORMALDEHYDE SOLUTION PRODUCTION PROCESS”, International Scientific Research And Innovation Congress, 324-325, Ankara, Türkiye, 5-6 Haziran.



EKLER

Ek-A: Metanolden Formaldehit Üretilen Tesisin Aspen Hysys Programında Çizimi



Şekil A.1: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akış Şeması.

Ek-B: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akım Verileri

Tablo B.1: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akım Verileri.

	Unit	MeOH	MeOH2	METANOL	AIR	AIR2	HAVA	MeOH+HAVA
Vapour Fraction		0,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Temperature	C	25,0	25,0	150,0	25,0	166,4	200,0	182,0
Pressure	kPa	101,3	304,0	304,0	101,3	300,0	265,0	265,0
Molar Flow	kgmole/h	56,2	56,2	56,2	200,0	200,0	200,0	256,2
Mass Flow	kg/h	1800,1	1800,1	1800,1	6001,3	6001,3	6001,3	7801,4
Std Ideal Liq Vol Flow	m3/h	2,3	2,3	2,3	6,3	6,3	6,3	8,5
Heat Flow	kJ/h	-13588923,7	-13588304,8	-10985471,5	-1743,3	837843,2	1042198,0	-9943273,6
Molar Enthalpy	kJ/kgmole	-241881,9	-241870,9	-195540,6	-8,7	4189,2	5211,0	-38813,6
Petroleum Property (API[Petrol])		46,1	46,1	46,1	16,6	16,6	16,6	23,4
Petroleum Property (SG (60/60)[Petrol])		0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	0,9
Petroleum Property (Std. Liquid Density[Petrol])	kg/m3	795,7	795,7	795,7	954,6	954,6	954,6	912,6
Petroleum Property (Kinematic Viscosity @ X C[Petrol])	cSt	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4

Tablo B.2: Metanolden Formaldehit Üretimi – Aspen HYSYS Akım Verileri.

	Unit	FA PRODUCT	FA PRODUCT2	WATER	PRODUCT	LIQUID	LIQUID2	LIQUID1	VAPOUR
Vapour Fraction		1	1	0	1	0	0	0	1
Temperature	C	974,6	100,0	30,0	65,9	70,6	111,3	107,1	107,1
Pressure	kPa	265,0	150,0	138,0	150,0	150,0	150,0	130,0	130,0
Molar Flow	kgmole/h	284,3	284,3	200,0	276,6	207,6	127,6	40,0	40,0
Mass Flow	kg/h	7801,4	7801,4	3603,0	7663,7	3740,7	2299,3	720,6	720,8
Std Ideal Liq Vol Flow	m3/h	8,8	8,8	3,6	8,6	3,7	2,3	0,7	0,7
Heat Flow	kJ/h	-9943157,4	-19435643,6	-57166305,3	-17914306,2	-58687484,4	-35666825,5	-11191940,5	-9562736,1
Molar Enthalpy	kJ/kgmole	-34977,8	-68370,2	-285831,5	-64756,7	-282653,7	-279456,4	-279795,0	-239065,4
Petroleum Property (API[Petrol])		27,1	27,1	10,1	27,4	10,1	10,1	10,1	10,2
Petroleum Property (SG (60/60)[Petrol])		0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Petroleum Property (Std. Liquid Density[Petrol])	kg/m3	891,3	891,3	998,0	889,6	997,9	998,0	998,0	997,8
Petroleum Property (Kinematic Viscosity @ X C[Petrol])	cSt	0,4	0,5	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7

Tablo B.3: Farklı metanol beslemelerinde üretilen formaldehitin tesis ve Aspen için kıyaslanması.

Metanol Akış (kg/h)	Üretilen Formaldehit – Tesis Ortalama (kg/h)	Üretilen Formaldehit – Aspen Ortalama (kg/h)
1200	1049	1124
1300	1151	1218
1400	1228	1312
1500	1349	1405
1600	1364	1499
1700	1504	1593
1800	1534	1686