

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN OPTİMAL
SICAKLIK PROFİLİNE, GENELLEŞTİRİLMİŞ MINİMUM
VARYANS (GMV) KONTROLUNUN UYGULANMASI**

A. Rıza KARAGÖZ

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 30 / 12 / 1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından 90 (Doksan) not takdir edilerek Oybirligi / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ Doç. Dr. Mehmet SAÇAK Doç. Dr. Sebahat ERDOĞAN
(Danışman)



**BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN
OPTİMAL SICAKLIK PROFİLİNE,
GENELLEŞTİRİLMİŞ MİNİMUM VARYANS
(GMV) KONTROLUN UYGULANMASI**

A.Rıza KARAGÖZ

DOKTORA TEZİ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
1998**

ÖZET**Doktora Tezi**

**BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN OPTİMAL SICAKLIK PROFİLİNE
GENELLEŞTİRİLMİŞ MİNİMUM VARYANS (GMV) KONTROLUNUN
UYGULANMASI**

A. Rıza KARAGÖZ

**Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ
1997, Sayfa: 108**

**Jüri : Pof. Dr. Mustafa ALPBAZ
Doç. Dr. Mehmet SAÇAK
Doç. Dr. Sebahat ERDOĞAN**

Yapılan çalışmada, soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktöründe, stirenin serbest radikalik polimerizasyon dinamiği, optimizasyonu ve on-line sıcaklık kontrolu teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Önceden belirlenen veya istenilen monomer dönüşümüne, zincir uzunluğu sayısına ve ortalama molekül ağırlığına en kısa sürede ve minimum başlatıcıyla ulaşabilmek amacıyla sabit ve değişken sıcaklıklarda reaksiyon sıcaklığını belirlemek için optimizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Polimerizasyon, sıcaklık dikkate alınmaksızın diğer işletim koşullarında yapıldığında yani sıcaklık kontrol edilmediğinde, elde edilen dönüşüm, viskozite ve molekül ağırlık dağılımının optimum değerlerden oldukça saplığı görülmüştür. Bu amaçla polimerizasyon reaktörlerinin sıcaklık kontrolü önem kazanmış, ileri kontrol yöntemlerinden biri olan kendinden ayarlamalı Genelleştirilmiş Minimum Varyans kontrol algoritması ile gerçekleştirilmiştir. GMV kontrol sistemindeki parametrelerin optimum değerleri belirlenmiş, ayar parametreleri $k=1$ ve $\lambda=0.95$ olarak seçilmiştir. Model parametreleri, prosese PRBS sinyalleri verilip girdi-çıktı değerleri ölçülerek Bierman algoritması ile en uygun değerler elde edilmiştir. Burada sisteme verilen ısı ayarlanabilen değişken, reaktör içi sıcaklığı ise kontrol edilen değişken olarak seçilmiştir.

Deneysel, dinamik ve kontrol çalışmaları için deneysel ve teorik olmak üzere iki kısımda gerçekleştirılmıştır. Deneysel çalışmalarında on-line bilgisayar kontrol sistemi kullanılmış, aynı zamanda sıcaklıklar, viskozite değişimini ve ıstıciya gönderilen BYT değerleri on-line gözlenmiştir. Reaktörden belli zaman aralıklarında alınan numunelerin % dönüşüm ve molekül ağırlıkları bulunarak, önceden bilinen optimum koşullar ile karşılaştırılmaları yapılarak, teorik sonuçlarla uygunluğunu araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Stiren polimerizasyonu, kesikli reaktör dinamiği, optimizasyon, genelleştirilmiş minimum varyans (GMV) kontrol

ABSTRACT**Ph.D. Thesis**

**APPLICATION OF GENERALIZED MINIMUM VARYANS (GMV) CONTROL TO
OPTIMAL TEMPERATURE POLICY OF A POLYMERIZATION REACTOR**

A. Riza KARAGÖZ

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

**Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ
1997, Page: 108**

Jury : Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ
Assoc. Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Assoc. Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

In this study, the dynamic, optimization and on-line temperature control of the free radical polymerization of styrene in a cooling jacketed batch polymerization reactor were investigated theoretically and experimentally. The optimization techniques were used to find the constant and variable temperature values for obtaining previously determined monomer conversion, chain length number, average molecular weight in the shortest time with the minimum amount of initial initiator.

If the polymerization are done without temperature control, conversion obtained, viscosity and range of molecular weight deviate from optimal values. For this reason temperature control is very important in polymerization reactor and self-tuning Generalized Minimum Variance control which is one of the advanced control techniques was applied to the system. The optimum parameters of the GMV control algorithm are determined, tuning parameters k and λ have been chosen 1 and 0.95 respectively. The best values of model parameters are obtained by utilizing Bierman algorithm with PRBS signal which is used to disturb the system. Where, the heat duty given to the system and the reactor inlet temperature are chosen as manipulated variable and controled variable respectively.

Dynamic and control works were done both experimentally and theoretically. On-line computer control system was used in the experimental studies. The changes of temperature, viscosity and BYT values send to the heater were observed on-line simultaneously. The samples were taken from reactor in certain periods and % conversion and molecular weight were determined and then these values were compared with their optimum values and also with their values obtained theoretically.

Key words: Polymerization of styrene, dynamic of the batch reactor, optimization, generalized minimum variance (GMV) control

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi, ilgi ve desteğini esirgemeyen, önerileriyle bana yön veren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ'a en derin şükranlarımı sunarım.

Ayrıca yardımlarını ve manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Hale HAPOĞLU'na, Araş. Gör. Dr. Gülay ÖZKAN'a ve proses kontrol laboratuvarında ki araştırmacı arkadaşımı teşekkür ederim.

Çalışmalarımda beni sabırla destekleyen eşim Birkan'a, çocuklarım Gülhan ve Şükrü Can'a teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Polimerizasyon Kinetiği, Modelleme ve Optimizasyon	4
2.2. Genelleştirilmiş Minimum Varyans Kontrol Teknikleri	7
3. STİREN POLİMERİZASYONUNUN KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU ve MATEMATİKSEL MODELLEMESİ	12
3.1. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği	12
3.2. Optimizasyon	17
3.2.1. Başlatıcının ani beslenmesi ve sabit sıcaklık koşullarında optimizasyon	17
3.2.2. Başlatıcının ani beslenmesi ve değişken sıcaklık koşullarında optimizasyon	20
3.3. Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli	26
4. GENELLEŞTİRİLMİŞ MİNİMÜM VARYANS KONTROL SİSTEMİ	29
4.1. Genel Bilgiler	29
4.2. Pseudo Random Binary Sequence (PRBS) Etki	32
4.3. Sistem Modelinin Oluşturulması ve Bierman Algoritması	34
4.4. GMV Algoritması	38
5. APARAT TANITIMI ve DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
5.1. Aparat Tanıtımı	39
5.2. Deneyler için Ön Hazırlık ve Temel Ölçümler	43
5.2.1. Stiren monomerinin saflaştırılması	43
5.2.2. Benzoilperoksit başlatıcısının kristallendirme işleminin yapılması	43

5.2.3. Bilya düşmeli viskozimetre ile viskozite tayini	45
5.2.4. Stiren monomer dönüşümünün hesaplanması	46
5.2.5. Viskozite ortalama molekül ağırlık tayini	46
5.2.6. Ortalama zincir uzunluğu sayısının hesaplanması	48
5.3. Deneyin Yapılışı	49
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	50
6.1. Optimum Koşulların Belirlenmesi	50
6.1.1. Başlatıcının ani beslenmesi ve sabit sıcaklık için optimum koşulların belirlenmesiyle ilgili sonuçlar	50
6.1.2. Başlatıcının ani beslenmesi ve değişken sıcaklık için optimum koşulların belirlenmesiyle ilgili sonuçlar	51
6.2. Kesikli Polimer Reaktörünün Dinamiği	52
6.2.1. Deneysel dinamik sonuçları	52
6.2.2. Teorik dinamik sonuçları	60
6.3. Sistem Modelinin Belirlenmesi ile ilgili Sonuçlar	61
6.4. Genelleştirilmiş Minimum Varyans Algoritması ile Sıcaklık Kontrolu	62
6.5. Tartışma ve Öneriler	82
KAYNAKLAR	84
EKLER	87
EK-1. Başlatıcının Ani Beslenmesi ve Sabit Sıcaklık için Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesinde Örnek Hesaplama	88
EK- 2. Başlatıcının Ani Beslenmesi ve Değişken Sıcaklık (optimal sıcaklık profili) için Örnek Hesaplama ve Bilgisayar Programı	90
EK- 3. Bilya Düşmeli Viskozimetre ile Örnek Viskozite Hesaplama	92
EK- 4. Monomer Dönüşümü için Örnek Hesaplama	93
EK- 5. Viskozite ortalama Molekül Ağırlığı için Örnek Hesaplama	94
EK- 6. Kesikli Polimer Reaktör Dinamiği için Teorik Bilgisayar Ana Programı	96
EK- 7. GMV Kontrolunda Kullanılan Teorik Bilgisayar Ana Programı	99
EK- 8. Kesikli Polimer Reaktör Dinamiği ve Kontrolunda Kullanılan Bilgisayar Alt Programları	102
ÖZGEÇMİŞ	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

<p>Şekil 3.1. Kontrol çalışmaları için seçilen minimum zaman optimal sıcaklık profilleri</p> <p>Şekil 4.1. Kendinden ayarlamalı kontrol edici yapısı</p> <p>Şekil 4.2. Sistem yalancı - çıktısının blok diyagramı</p> <p>Şekil 4.3. PRBS sinyalinin şematik olarak gösterilişi</p> <p>Şekil 5.1. Reaktör boyutları</p> <p>Şekil 5.2. Stiren polimerizasyonunun olduğu soğutma ceketli kesikli bir reaktörün on-line bilgisayar kontrolünün yapıldığı deney sistemi</p> <p>Şekil 5.3. Stiren saflaştırma ünitesi</p> <p>Şekil 5.4. Bilya düşmeli viskozimetre</p> <p>Şekil 5.5. Ubbelohde viskozimetresi</p> <p>Şekil 5.6. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi</p> <p>Şekil 6.1. Açık-hat deneysel dinamik sonuçları $(I_0=0.0185 \text{ mol/l}, T=89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=212\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.2. % Dönüşüm-zaman grafiği $(I_0=0.0185 \text{ mol/l}, T=89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=212\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.3. Viskozite-zaman grafiği $(I_0=0.0185 \text{ mol/l}, T=89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=212\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi $(I_0=0.0185 \text{ mol/l}, T=89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=212\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.5. Açık-hat deneysel dinamik sonuçları $(I_0=0.015 \text{ mol/l}, T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=170\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.6. % Dönüşüm-zaman grafiği $(I_0=0.015 \text{ mol/l}, T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=170\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.7. Viskozite-zaman grafiği $(I_0=0.015 \text{ mol/l}, T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=170\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.8. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi $(I_0=0.015 \text{ mol/l}, T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=170\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.9. Açık-hat deneysel dinamik sonuçları $(I_0=0.0125 \text{ mol/l}, T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=127\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.10. % Dönüşüm-zaman grafiği $(I_0=0.0125 \text{ mol/l}, T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=127\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.11. Viskozite-zaman grafiği $(I_0=0.0125 \text{ mol/l}, T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_f=127\text{dk})$</p> <p>Şekil 6.12. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi</p>	<p>25</p> <p>30</p> <p>32</p> <p>33</p> <p>39</p> <p>41</p> <p>44</p> <p>45</p> <p>47</p> <p>47</p> <p>53</p> <p>54</p> <p>54</p> <p>55</p> <p>56</p> <p>56</p> <p>57</p> <p>57</p> <p>58</p> <p>58</p> <p>59</p>
--	---

($I_0=0.015 \text{ mol/l}$, $T=92.67^\circ\text{C}$, $t_f=170\text{dk}$)	59
Şekil 6.13. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolu ($I_0=0.0126 \text{ mol/l}$, $T=103.8^\circ\text{C}$, $t_f=150.6 \text{ dk}$, $m^*=0.5$)	64
Şekil 6.14. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % monomer dönüşümü	64
Şekil 6.15. Sabit set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği	65
Şekil 6.16. Sabit set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	65
Şekil 6.17. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolu ($I_0=0.0038 \text{ mol/l}$, $T=105.5^\circ\text{C}$, $t_f=124 \text{ dk}$, $m^*=0.3$)	67
Şekil 6.18. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % monomer dönüşümü	67
Şekil 6.19. Sabit set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği	68
Şekil 6.20. Sabit set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	68
Şekil 6.21. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolu ($I_0=0.00754 \text{ mol/l}$, $T=114.7^\circ\text{C}$, $t_f=42 \text{ dk}$, $m^*=0.3$)	70
Şekil 6.22. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % monomer dönüşümü	70
Şekil 6.23. Sabit set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği	71
Şekil 6.24. Sabit set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	71
Şekil 6.25. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolu ($I_0=0.0185 \text{ mol/l}$, $T=89.04^\circ\text{C}$, $t_f=212 \text{ dk}$, $m^*=0.5$)	74
Şekil 6.26. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % dönüşüm	74
Şekil 6.27. Değişken set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği	75
Şekil 6.28. Değişken set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	75
Şekil 6.29. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolu ($I_0=0.015 \text{ mol/l}$, $T=92.67^\circ\text{C}$, $t_f=170 \text{ dk}$, $m^*=0.5$)	77
Şekil 6.30. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % dönüşüm	77
Şekil 6.31. Değişken set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği	78
Şekil 6.32. Değişken set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	78

Şekil 6.33. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolu ($I_0 = 0.0125 \text{ mol/l}$, $T = 97.1 {}^\circ\text{C}$, $t_f = 127 \text{ dk}$, $m^* = 0.5$)	79
Şekil 6.34. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % dönüşüm	79
Şekil 6.35. Değişken set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği	80
Şekil 6.36. Değişken set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	80
Şekil E.5. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyon ile değişimi	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. İleri kontrol sistemlerinde yapılan çalışmaların istatistiksel olarak değerlendirilmesi	11
Çizelge 3.1. Stiren monomeri ve benzoilperoksit başlatıcısı için kullanılan bazı kinetik ve fiziksel sabitler	16
Çizelge 6.1. Başlatıcının ani beslenmesi ve sabit sıcaklık koşullarında optimum parametre değerleri	51
Çizelge 6.2. Başlatıcının ani beslenmesi ve değişken sıcaklık koşullarında optimum parametre değerleri	51
Çizelge 6.3. Dinamik deneyler için yatkın hal koşulları	52
Çizelge 6.4. Kesikli polimer reaktör dinamiği deneysel sonuçları	55
Çizelge 6.5. Kesikli polimer reaktör dinamiği teorik sonuçlar	60
Çizelge 6.6. Sabit set noktalı sıcaklık deneyleri için yatkın hal koşulları	62
Çizelge 6.7. Sabit set noktalı sıcaklıklar için deneysel ve teorik kontrol sonuçları	72
Çizelge 6.8. Değişken set noktalı sıcaklık deneyleri için yatkın hal koşulları	73
Çizelge 6.9. Değişken set noktalı sıcaklıklar için deneysel ve teorik kontrol sonuçları	81
Çizelge E.3. Bilya düşmeli viskozimetre ile örnek viskozite hesaplama sonuçları	92
Çizelge E.4. % Monomer dönüşümü için örnek hesaplama sonuçları	93
Çizelge E.5. Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama sonuçları	94

SİMGELER DİZİNİ

A	Isı aktarım alanı (m^2)
A_i	k_i hız sabiti için Arrhenius faktörü
A_d	Başlama basamağı Arrhenius sabiti
A_p	Çoğalma basamağı Arrhenius sabiti
A_t	Sonlanma basamağı Arrhenius sabiti
C_i	Polimer konsantrasyonu (%)
C_p	Reaktör içindeki karışımın ısı kapasitesi (cal/gmol.K)
C_{po}	Soğutma suyunun ısı kapasitesi (cal/gmol.K)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
D_{LM}	Logaritmik ortalama çap (m)
D_T	Reaktör iç çapı (m)
e	Hata değeri
E	Aktivasyon enerjisi (cal/gmol)
E_d	Başlama basamağı için aktivasyon enerjisi (cal/gmol)
E_i	k_i hız sabiti için aktivasyon enerjisi (cal/gmol)
E_p	Çoğalma basamağı için aktivasyon enerjisi (cal/gmol)
E_t	Sonlanma basamağı için aktivasyon enerjisi (cal/gmol)
f	Başlatıcı etkinlik faktörü
g	Jel etkisi
H	Hamiltonian
H_i	Karıştırıcı ile reaktör dibi arasındaki mesafe (m)
h_i	Reaktör içindeki ortama ait film ısı aktarım katsayısı ($w/m^2 \cdot ^\circ C$)
h_o	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı ($w/m^2 \cdot ^\circ C$)
I	Başlatıcı konsantrasyonu (gmol/l)
I^*	Başlatıcı radikali
I_o	Başlangıç anındaki başlatıcı konsantrasyonu (mol/l)
J	Performans indeksi
k	Tüm reaksiyon hız sabiti (l/gmol.s)
k_{AI}	Başlama hız sabiti (l/gmol.s)

k_c	Reaktör duvar ıslı iletkenlik katsayısı (w/m °C)
k_d	Başlatıcı parçalanma hız sabiti (s^{-1})
k_m	Monomere transfer hız sabiti (l/mol.s)
k_p	Çoğalma hız sabiti (l/mol.s)
k_r	Reaktör içindeki karışımın ıslı iletkenlik katsayı (w/m °C)
k_s	Çözücüye transfer hız sabiti (l/mol.s)
k_t	Sonlanma hız sabiti (l/mol.s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (l/mol.s)
k_{td}	Orantısız sonlanma hız sabiti (l/mol.s)
m_c	Soğutma suyu külesel akış hızı (kg/s)
m_d	Monomer dönüşüm oranı (%)
M	Monomer konsantrasyonu (gmol/l)
M^*	Monomer radikali
M_0	Başlangıçtaki monomer konsantrasyonu (gmol/l)
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı
MW	Monomer molekül ağırlığı
N	Karıştırma hızı (devir/dk)
PW	Polimer ağırlığı (g)
q_0	Sıfırıncı moment
q_2	İkinci moment
Q	Reaktöre verilen ısı (cal/s)
Q_o	Yatışkin durumda reaktöre verilen ısı (cal/s)
$r(t)$	Set noktası
R	Gaz sabiti (cal/gmol.K)
R_i	Başlama reaksiyon hızı
R_p	Monomer reaksiyon hızı (gmol/m³s)
S	Çözücü konsantrasyonu (gmol/l)
t	Zaman (s)
t_f	Reaksiyon süresi (dk)

t_0	Ölü zaman (s)
t_t	Toluenin akış süresi
T	Sıcaklık (K)
T_c	Soğutma suyu ortalama sıcaklığı (K)
T_{ci}	Soğutma suyu giriş sıcaklığı (K)
T_{co}	Soğutma suyu çıkış sıcaklığı (K)
T_R	Reaktör içi sıcaklığı (K)
$u(t)$	t zamanındaki giriş değişkeni
U	Tüm ısı aktarım katsayısı (cal/m ² .s.K)
V	Karışımın toplam hacmi (m ³)
V_c	Soğutma suyu hacmi (m ³)
V_s	Stirenin hacmi (m ³)
V_t	Toplam reaktör hacmi (m ³)
y(t)	Sistem çıktısı
x	Reaktör duvar kalınlığı (m)
X_d	İstenen son monomer dönüşümü
z^{-1}	Geriye dönük değiştirme operatörü

Yunan Alfabesi

ΔH	Reaksiyon ısısı (cal/gmol)
λ_i	Aktif radikal dağılımı için i. Moment
β	Ağırlık faktörü
ε	Hata enerjisi
μ_I	İntirinsik viskozite
μ_k	Karışımın viskozitesi
μ_o	Karışımın başlangıçtaki viskozitesi
μ_r	Bağlı viskozite
μ_t	Toluenin viskozitesi
μ_{sp}	Spesifik viskozite

ρ	Karışımın yoğunluğu (g/cm^3)
ρ_c	Soğutma suyunun yoğunluğu (g/cm^3)
ρ_s	Stirenin yoğunluğu (g/cm^3)
ρ_t	Toluenin yoğunluğu (g/cm^3)

Kısaltmalar

A/D	Analog / Dijital çevirici
D/A	Dijital / Analog çevirici
GMV	Genelleştirilmiş Minimum Varyans
ARMAX (CARMA) Model	

1. GİRİŞ

Günümüzde plastikler, modern yaşamın vazgeçilmez temel maddelerinden biri haline gelmiştir. Polimerler, çok büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel taşıyan basit moleküllerin birbirlerine bağlanarak verdiği bileşikler şeklinde tanımlanabilir. Genellikle çok sayıda tekrarlanan ve monomer denilen bu birimler, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bir polimer malzemenin ne kadar yumuşak veya sert olacağı, dayanıklılığı, kırılganlığı, camsı geçiş sıcaklığı gibi fiziksel ve mekanik özellikleri şüphesiz malzemeyi oluşturan polimerler sınırlandırır. Polimer molekülerinin uzun zincir yapıları nedeniyle, polimer malzemelerin yoğunlukları, diğer malzemelere göre küçüktür. Plastiklerde yoğunluk değerleri, genellikle $0.9-1.4 \text{ g/cm}^3$ sınırlıdır. Yalnızca politetraflora etilen polimer moleküllerinde (teflon) bu değer 2.2 g/cm^3 dür. Oysa metallerde yoğunluk değerleri daha yüksektir. (Bakır: 8.9, Çelik: 7.6 ve Aliminyum'da 2.7 g/cm^3). Bu nedenle, ağırlığın kritik olduğu tüm sektörlerde olduğu gibi, artık uzay ve otomotiv endüstrisinde de plastik malzeme vazgeçilmez bir eleman olarak kullanılmaktadır.

XXI.Yüzyıla yaklaşlığımız şu günlerde bu kadar geniş kullanım alanına sahip polimerik maddelerin üretimde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, stiren monomerinden polistiren üretimi gerçekleştirılmıştır. Stiren, petrokimya endüstrilerinde benzen ve etilenden üretilen bir monomer olup, stiren monomerinin radikalik polimerizasyonundan elde edilen polistiren ise önemli bir termoplastiktir. Termoplastikler ısı ve basınç altında çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerlerdir.

Stirenin polimerizasyon kinetiği incelendiğinde, reaksiyon sırasında oluşan ısının (ekzotermik) ortamdan uzaklaştırılması gerekiği ortaya çıkar. Proseslerde ortaya çıkan bu ısı endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Ayrıca radikalik zincir polimerizasyonlarında çok hızlı şekilde yüksek molekül ağırlıklarına çıkıldığı için ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısıl iletkenlikleride düşük olduğundan ısı aktarımı ve dolayısı ile sıcaklık kontrolu son derece zorlaşır. Oysa polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları kullanım alanı açısından oldukça önemlidir.

Polimer reaktörlerinin optimum koşullarda çalıştırılması, istenilen kalitede ürün eldesi ve ekonomik avantajlar sağlanması isteği her işletmecinin hedefleri arasındadır. Bu amaçla polistiren üretiminde, sıcaklık, başlatıcı miktarı, başlatıcının ilave edilme şekli (ani veya sürekli), minimum reaksiyon süresi, % dönüşüm ve zincir uzunluğu sayısı gibi parametrelerin seçimi oldukça büyük önem taşır. Ayrıca elde edilen optimum koşulların reaktörde de oluşturulması için sisteme verilen soğutma suyu akış hızı, soğutma suyu giriş sıcaklığı, dalgıç ısıticının verdiği Q ısısı, karışımın viskozitesi, ısı aktarım katsayısının değişimi, karıştırıcının tipi, hızı ve konumu, monomer konsantrasyonu, çözücüün cinsi ve miktarı gibi özelliklerinin de belirlenmesi gerekmektedir. İstenilen dönüşüme, zincir uzunluğu sayısına, sayıca ortalama molekül ağırlığına en kısa sürede ve en az başlatıcıyla ulaşabilmek için sabit sıcaklık ve zamanla değişen optimal sıcaklık profilleri geliştirilmiştir. Bunun için iki çeşit optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak başlatıcının ani beslenmesi ve sabit set noktalı sıcaklık için optimizasyon denenerek, önceden belirlenen monomer dönüşümü ve ortalama zincir uzunluğu sayısına, üç değişik sıcaklıkta ve farklı başlatıcı miktarları ile minimum reaksiyon süresinde ulaşılması için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. İkinci olarak yine başlatıcının ani beslenmesi ve değişken set noktalı sıcaklıkta, önceden belirlenen dönüşüm ve ortalama molekül ağırlığına, değişik başlatıcı başlangıç konsantrasyonları için minimum zaman da optimal sıcaklık profillerini hesaplayan bilgisayar algoritması kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar, dinamik ve kontrol olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Her iki çalışmada da sıcaklık ve viskozite değerleri bilgisayardan online gözlenmiş, polimer derişimleri, viskozite ve ortalama molekül ağırlıkları analitik olarak ölçülmüştür. Sıcaklık kontrol edilmedeinde başka bir ifade ile sistemin dinamiği incelendiğinde, elde edilen dönüşüm, viskozite ve molekül ağırlıklarının optimum değerlerden oldukça saplığı görülmüştür. Bu nedenle polimer reaktörlerinin sıcaklık kontrolu oldukça önemlidir.

Soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün sıcaklık kontrolu, önceden belirlenen optimum değerlerde, ileri kontrol tekniklerinden Genelleştirilmiş Minimum Varyans ile teorik ve deneysel olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Teorik çalışmalarda kullanılan bilgisayar programı Fortran dilinde yazılmış, matematiksel model denklikleri ve GMV algoritmasından oluşmuştur. Bu algoritmada CARMA tipi model

kullanılmıştır. Bunun için ayarlanabilen değişkene PRBS sinyalleri verilmiş elde edilen veriler yardımıyla Bierman algoritmasından sistem için en uygun model parametreleri bulunmuş GMV algoritmasına yerleştirilmiştir. Ayrıca deneysel kontrol çalışmaları içinde sabit ve değişken set noktalı sıcaklıklarda, sisteme on-line bağlı ve Basic dilinde yazılmış GMV kontrol algoritması kullanılmış bir bilgisayar ile reaktör içi sıcaklığının kontrolü gerçekleştirilmiştir.

Reaktör içi sıcaklığı GMV kontrol sistemi ile hem sabit set noktalı sıcaklıkta, hemde optimal sıcaklık profili üzerinde tutulmaya çalışılmıştır. Deney süresince belli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerden elde edilen % monomer dönüşümü, viskozite ortalama molekül ağırlığı, zincir uzunluğu sayısı gibi değerlere ulaşılıp ulaşılmadığı deneysel ve teorik olarak gözlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde, yapılan çalışma ile ilgili kaynak araştırması verilmiştir. Çalışmada soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktöründe, stiren monomerinin polimerizasyonu ile üretilen polistirenin optimum işletim koşullarının belirlenmesi ve belirlenen optimum değerlerde reaktör içi sıcaklığının kontrolu amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda kaynak araştırması yapılmıştır.

Kaynak araştırması iki aşamada gerçekleştirılmıştır. Bunların ilki kesikli polimer reaktörlerinin radikalik zincir transfer polimerizasyon kinetiği, optimizasyonu ve modellenmesi, diğer ise ileri kontrol tekniklerinden Genelleştirilmiş Minimum Varyans kontrolu ile ilgili kaynak araştırmalarıdır.

2.1. Polimerizasyon Kinetiği, Modelleme ve Optimizasyonu

Biesenberger et al. (1972), kesikli bir polimer reaktöründe, zincir transfer polimerizasyonunu incelemiştir, polimerizasyon reaksiyonunu minimum zamanda gerçekleştirmek için sıcaklık ve ani olarak ilave edilecek başlatıcı miktarının optimal değerlerini bulmuştur. Stiren ve Metilmetakrilat polimerizasyonları için teorik çalışmışlardır.

Optimum koşullar olarak, yükselen sıcaklık profili ve sabit başlatıcı derişiminin gerektiğini, monomer dönüşümü için k' nin sabit olduğunu bulmuştur. Ayrıca güçlü ölü zaman etkisi altında optimum koşulların polimerizasyon süresini kısalttığını göstermişlerdir.

Chan and Lin (1980), stiren polimerizasyonunu iki ayrı aşamada çalışmışlardır. İlk olarak en iyi sabit sıcaklık koşullarında önceden belirlenmiş, monomer derişimi ve ortalama molekül ağırlığına göre hesaplanan başlatıcı miktarını ilave etmişlerdir.

İkinci olarak, termal polimerizasyonun oldukça önemli olduğunu varsayıarak yüksek sıcaklıkta polimerizasyonu gerçekleştirmiştir. Deneyel sonuçlara göre elde ettikleri matematiksel modeli kullanarak, başlatıcı derişimini ve ortalama molekül

ağırlıklarını belirlemişlerdir. Sonuç olarak ikinci aşamadaki optimal prosesin ilkine göre daha iyi sonuç verdiği göstermiştir.

Chan ve Huang (1980), kesikli radikalik zincir polimerizasyonu için minimum sonlanma zamanı problemini, başlatıcı derisimi ve sıcaklık olmak üzere iki kontrol değişkeni çalışmışlardır. Çalışmalarında, optimum başlatıcı reaksiyon hızının ve dönüşüm hızının tüm reaksiyon boyunca sabit kaldığını bulmuşlardır. İzotermik şartlarda başlatıcı derisiminin sabit kalması gerektiğini, izotermik olmayan şartlarda ise yüksek dönüşümlerde sıcaklığın bir maksimuma kadar çıktığını daha sonra düşüğünü böylece başlatıcı gelişimi ile zıt yönde bir değişim olduğunu göstermiştir. Sabit sıcaklık koşullarında optimizasyon için bu kaynaktan yararlanılmıştır.

Ponnuswamy et al. (1987), kesikli bir reaktörde metilmetakrilat çözelti polimerizasyonunun kontrolunu çalışmışlardır. Deneysel ve teorik olarak açık ve kapalı hat optimal kontrol sistemlerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada minimum zaman optimal sıcaklık profili ve minimum polimer dağılımı optimal sıcaklık profili elde etmişlerdir. Bu profiller prosesin matematiksel modeline Maksimum Prensibin uygulanması ile türetilmiştir. Minimum zaman optimal sıcaklık profili çalışması bu yayından faydalانılmıştır.

Clarke and Mohtadi (1987), yapmış oldukları çalışmada Genelleştirilmiş Minimum Varyans (GMV) yaklaşımının tasarım özelliklerinin, Genelleştirilmiş Predictive kontrolun temelini teşkil ettiğini göstermiştir. Benzetim çalışmalarında, gerçek koşullar altında karmaşık proseslerin kontrolunu GPC ile yapmışlardır.

Takamatsu et al. (1988), yaptıkları çalışmada kesikli reaktörde serbest radikalik polimerizasyonda önceden belirlenmiş ortalama molekül ağırlık dağılımını (MWD) içeren polimer son ürününü bulmak için reaktör sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyon miktarları için farklı bir yöntem uygulamışlardır. Önce MWD 'ni elde etmek için dağılım ve zincir uzunluğunun sürekli profilini bulmuşlar, daha sonra reaktörün matematiksel modeline dağılım ve ortalama zincir uzunluğu profillerinden başlatıcı konsantrasyonu ve reaktör

sıcaklığının zaman profillerini belirlemişlerdir. Elde edilen reaktör sıcaklığının zaman profiline “Adaptive Internal Model Control” (AIMC) yöntemini uygulamışlardır. Bu kontrol yönteminin zamana bağlı ve yüksek dereceden doğrusal olmayan sistemlerde uygulanabilir olduğunu da ifade etmişlerdir.

Güzel (1990), soğutma ceketli kesikli bir reaktörde stiren polimerizasyonu için en uygun işletim koşullarını bulmuştur. Polimerizasyonun matematiksel modelini geliştirerek sayısal bilgisayarda çözümlemiştir. Ayrıca polimerizasyon kinetiğini inceleyerek reaksiyon hız denklemini çıkartmıştır. Reaksiyon sırasında zamanla değişen viskoziteyi dönen viskozimetresi ile gözleyerek, teorik viskozite değerleriyle uyum halinde olduğunu göstermiştir. Optimum işletim koşulları için birçok deney yapılmış, monomer konsantrasyonu $C_A : \%70$, başlatıcı konsantrasyonu $C_I : 0,01 \text{ g/gmol.}$, $T=90^{\circ}\text{C}$ olarak seçilmiştir.

Hasan (1990), soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün dinamiğini incelemiştir. Bu çalışmada ısı aktarım katsayılarını hesaplamış ve matematiksel model denklemlerini geliştirmiştir. Ayrıca karışımın başlangıçtaki viskozitesine, monomer ve başlatıcı konsantrasyonuna, monomerin ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak değişen polimerin viskozite denklemini çıkararak, viskozite değişimlerini teorik olarak hesaplamıştır.

Chang and Lai (1992), yaptıkları çalışmada, serbest radikalik polimerizasyon için kesikli bir reaktör kullanmışlardır. Önceden belirlenen molekül ağırlık dağılımına ulaşabilmek için reaktör sıcaklığının ne olabileceğini tahmin etmeye çalışmışlardır. Bunun için iki basamak yöntem geliştirmiştir.

Öncelikle istenen molekül ağırlığı için polimer dağılımı ve ortalama zincir uzunluğu profillerini tahmin etmişler, sonra tekrar reaktör sıcaklığının zamana göre profilini çıkartmışlardır.

2.2. Genelleştirilmiş Minimum Varyans Kontrol Teknikleri

Aström and Wittenmark (1973), ilk olarak Minimum Varyans (MV) teknigi, Aström ve Wittenmark tarafından 1973 yılında aşağıda belirtilen fonksiyonu minimize etmek amacıyla ortaya atılmıştır.

$$J(u, t) = E \{ (y_{t+1} - r_{t+1})^2 \} \quad (2.1)$$

verilen bir girdi - çıktı doğrusal model için maliyet kriterini minimize ederek, hatanın karesini içerir. Burada;

u_t ; Ayarlanabilen değişkeni,

y_t ; Çıktı değişkenini,

r_t ; Set noktasını,

E; Beklenen değeri göstermektedir.

Bu koşul uygun bir kontrol sinyalinin yani u_t 'nin, t zamanında seçilerek minimum edilmesine dayanır. $t + \Delta t$ zamanında yeni bir hal oluşmakta ve buna göre u_{t+1} üretilmektedir. Yukarıdaki denklem ile ifade edilen koşul, ilgili prosesin birim gecikme yaklaşımına dayanarak geliştirilmiştir. Bu durumda eğer zaman gecikimi $k > \Delta t$ ise, yukarıda bahsedilen yaklaşım geçerli olmayacağıdır.

Çünkü kontrol sinyali u_t prosesin çıktısını $t + k$ süresine kadar etkileyemeyecektir. Buna göre denklem;

$$J(u, t) = E \{ (y_{t+k} - r_{t+k})^2 \} \quad (2.2)$$

olur. k ; Zaman gecikimi olup, birim değerde alınmıştır.

Clarke et al. (1975), Clarke ve arkadaşları, Minimum Varyans tekniklerinde karşılaşılan güçlükleri ortadan kaldırmak üzere 1975'de MV'ye bazı modifikasyonlar yaparak Genelleştirilmiş Minimum Varyans teknigini ortaya koymuşlardır.

Öncelikle Minimum Varyans'da karşılaşılan güçlükleri sıralarsak;

- On-line parametre ayarlamadaki sorunlar,
- Minimum olmayan faz sistemlerinin kontrolünde zayıflık
- Zaman gecikiminin bilinmediği ve zaman gecikmesinin sıkça değiştiği sistemlerin

kontrolunun iyi olmaması gibi.

İşte bu güçlükleri aşmak için geliştirilen GMV teknigi yeni bir kriteri, minimize etmektedir. Bu fonksiyon da hatanın karesi ile kontrol çıktısi karesinin toplamını verir. Bu tekniğin maliyet fonksiyonu ise aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$J(u, t) = E\{(y_{t+k} - r_{t+k})^2 + \lambda u_t^2\} \quad (2.3)$$

GMV tekniginde kapali hat kararlılığı korunurken, minimum çıktı değişimi elde edecek şekilde ağırlık parametresi (λ), pozitif ve mümkün olduğunda küçük değerde tutularak değiştirilebilir.

Clarke and Gawthrop (1979), Clarke ve Gawthrop 1979'da, alternatif bir method daha geliştirerek, kontrol çıktısının karesi yerine, ileri fark operatörü kontrol çıktısi karesini Δu_t bulunduran maliyet kriterini minimize etmişlerdir.

u_t yerine Δu_t kullanımı söz konusu olup,

$$\Delta u_t = u_t - u_{t-k} \quad (2.4)$$

maliyet fonksiyonu;

$$J(u, t) = E\{(y_{t+k} - r_{t+k})^2 + \lambda(\Delta u_t)^2\} \quad (2.5)$$

Bu fonksiyon Δu_t bakımından t zamanında minimize edilir. Maliyet fonksiyonunda Δu_t kullanılarak sisteme bir integratör eklenmiştir. Bu tip değişikliğe gidilmesinin nedeni ise, maliyet fonksiyonunda kontrol çıktısi bulundurma durumunda ilgili kontrol stratejisinde kontrol sonucu ofset oluşabilmektedir. Bunlar ofseti ortadan kaldırabilmektedir.

Wittenmark and Aström (1984), çalışmalarında, kendinden ayarlamalı kontrol edicilerin bir çok endüstriyel proseslerde uygulanıyormasına rağmen, simülasyon veya akademik algoritmalar ile pratikte uygulanan algoritmalar arasında büyük farklılıkların olduğunu ifade etmişlerdir. Adaptif veya kendinden ayarlamalı kontrol ediciler, işletim şartlarının geniş bir aralığı üzerinde nonlineerlikleri, modellenmiş dinamikleri ve modellenmiş sıkıntıları ele alabilir olmalıdır. Bu yayında kendinden ayarlamalı kontrol edicilerin nasıl yürütüleceğinin safhaları üzerinde durulmaktadır. Bunlar, kuvvet sinyal

Hasaltun (1996), kesikli polimer reaktörlerinde, monomer son dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığı için değişik başlatıcı derişimlerinde minimum zaman optimal sıcaklık profillerini belirlemiştir. Dinamik Matris Kontrol (DMC) ve PID kontrol yöntemlerini uygulayarak, sıcaklık profilleri üzerinde tutmaya çalışmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar arasında uyum sağladığı gözlenmiştir.

Marcelo et al. (1996), çalışmalarında son yirmi yılda yayınlanan çalışmaların özetini vermişlerdir. Doğrusal olmayan önceden tahmin edilen ve adaptif kontrol sistemleri gibi optimum kontrol teorileri üzerine yapılan araştırmaları yoğunlaştırmışlardır. Yapılan çalışmaların endüstriyel ve akademik alanlarda büyük faklılıkların olduğunu gözlemiştir. Sonuçta polimerizasyon proseslerinde kontrol sistemleri için amacın ölçümün geliştirilmesi ve hal tahmini için gerekli tekniklerin iyi uygulanmasının gerekli olduğu görüşüne varılmıştır. Ayrıca ileri kontrol sistemlerinde yapılan çalışmaların istatiksel olarak değerlendirilmesini vermişlerdir (Çizelge 2.1).

Çağlayan (1996), dolgulu damıtma kolonuna genelleştirilmiş minimum varyans yöntemine göre optimal adaptif kontrolun uygulanmasını çalışmıştır. Öncelikle sistemin dinamğini incelemiş ve metanol-su karışımını damıtmıştır. Dolgulu damıtma kulesinin giriş değişkenlerine kademe etkileri verilerek çıkış değişkenleri olan tepe ürün sıcaklığı ve tepe ürün değişimlerini gözlemiştir. Kontrol çalışmaları PID ve GMV kontrolu ile gerçekleştirmiştir, GMV kontrolun PID'den üstünlüğünü vurgulamıştır.

Özkan (1997), çalışmasında soğutma ceketli kesikli polimer reaktörünün dinamigi, optimizasyonu ve kontrolunu deneysel ve teorik olarak incelemiştir. Kontrol çalışmaları teorik ve deneysel olarak iki kısımda gerçekleştirilmiş, öncelikle doğrusal ARIMAX modelin parametreleri Kalman, Bierman ve Levenberg Marquardt regresyon yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. Ayarlanabilen değişken soğutma suyu akış hızı ve sisteme verilen ısı olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda ise sıcaklık kontrolu LGPC, NLGPC ve PID sistemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Cizelge 2.1. İleri kontrol sistemlerinde yapılan çalışmaların istatistiksel olarak değerlendirilmesi (Marcelo et al. 1996)

	MON	KM	RT	RM	RN	WN	PT	MMV	ECOV
EST	22 % S 17 % VA	72 % FR 83 % FR	86 % STR 91 % STR	50 % SL 28 % EM 54 % SL 24 % BK	50 % I 74 % A	61 % E 61 % S	44 % C 64 % H	XV, T MWD 39 % T T	44 % XV 28 % MWP 25 % T 29 % MWP
AVC	30 % S 27 % MMA	83 % FR	91 % STR	40 % EM	78 % A	56 % S	44 % H	50 % M	42 % C
CCA	36 % S	89 % FR	100 % BAT	30 % SL	83 % A	39 % E	72 % H	38 % T	52 % FT
OCT	33 % S 29 % MMA	90 % FR	84 % BAT	50 % SL 41 % BK	69 % A	77 % S	69 % H 85 % H	46 % HT 53 % HT	24 % MWP 46 % T 37 % MWP
NLC	43 % MMA	85 % FR	93 % STR	69 % SL	69 % A	77 % S	69 % H	46 % HT	46 % T
ADC	40 % S	86 % FR	93 % STR	54 % SL	77 % A	69 % S	85 % H	53 % HT	37 % MWP
LPC	27 % MMA			23 % SP					32 % MWP
	18 % E	56 % FR	90 % STR	67 % SL	56 % I	67 % E	56 % C	26 % HT	42 % XV
	18 % S	44 % ZN	10 % TUB					26 % T	26 % T
	18 % MMA								

MON: Monomer (Styrene, Vinyl Acetate, Methyl Meth Acrylate, Ethylene)

KM : Kinetik Mekanizma (Serdost Radikalik (FR), Ziegler - Natta -Coordination).

RT : Reaktör Türü (Karıstırma Reaktör (CSTR), Kesikli (BAT), Yarık kesikli (BB), Piston akış (TUB)).

RM: Reaksiyon ortamı (Çözücü (SL), Emulsiyon, Süpansiyon, Yığın (BK)).

RH: Araştırma Türü (Akademik (A),Endüstriyel (I)).

WH: Çalışma türü (Teorik (S), Deneysel (E)).

PT: Polimerizasyon türü (Homopolimerizasyon, Kopolimerizasyon)

MMV: Ayarlanabilek değişken, Sicaklık (T), Başlatıcı veya Monomer besleme hızı, Isı aktarımı (HT), Dönüşüm (XV), Molekul Ağırlığı (MWP).

ECOV: Optimize edilen değişken veya kontrol edilen değişken, Dönüşüm (XV), Sicaklık (T), Molekul ağırlık (MWP).

EST: Hata tahmini, AVC: İleri kontrol, LPC: Adaptif kontrol, ADC: Doğrusal kontrol, NLC: Doğrusal olmayan kontrol.

OCT: Optimal kontrol yaklaşımı, CCA: Kimyasal kontrol yaklaşımı.

3. STİREN POLİMERİZASYONUNUN KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU ve MATEMATİKSEL MODELLEME

Bu bölümde stiren monomerinin, toluen çözucusu içerisinde benzoilperoksit başlatıcısıyla oluşturduğu radikalik polimerizasyon kinetiği hakkında bilgiler verilmiş, başlatıcının ani ilave edilmesi halinde, sabit ve değişen set noktalı sıcaklıklarda minimum zaman optimum sıcaklık profilleri için optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün matematiksel modeli enerji ve kütle denklikleri cinsinden挈arțılmıştır.

3.1. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

Polimerizasyon, küçük monomer moleküllerinin, yapılarında bir değişiklik olmadan kovalent bağlarla birbirine eklerek polimer moleküllerini oluşturmasıdır. Polimerizasyon kinetiği ise, tepkime de yer alan maddelerden birinin derişiminin zamana karşı izlenmesi, tepkime hızı ve tepkime hızına etki eden faktörlerin belirlenmesi ve tepkimenin hangi basamaklar üzerinde yürüdüğünün izlenmesi gibi olayların yer aldığı çalışmalardır (Ray 1972).

Genel olarak iki eşit polimerizasyon reaksiyonu vardır:

- i. Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon reaksiyonları
- ii. Zincir polimerizasyon reaksiyonları

Zincir polimerizasyon reaksiyonları da radikalik ve iyonik olmak üzere ikiye ayrırlar. Bu çalışmada stirenin serbest radikalik zincir polimerizasyon reaksiyonu incelenmiştir. Bu tip reaksiyonlar başlama, çoğalma ve sonlanma adımları üzerinde gerçekleşir.

a). Başlama reaksiyonu;

İlk olarak başlama reaksiyonunun oluşabilmesi için başlatıcı molekülünün etken hale geçmesi gereklidir. Bunun için başlatıcı olarak organik peroksitlerden benzoilperoksit seçilmiştir. Benzoilperoksit ($C_{14}H_{10}O_4$), 60-90 °C arasındaki sıcaklıklarda parçalanarak benzoil oksi radikalleri ve az oranda ikincil radikaller verir.



I: Başlatıcı I^{*}: Radikal

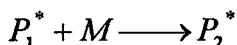
Sonra serbest radikaller monomerin çift bağının bir elektronunu çekerek bağ oluşturur. Diğer elektron ise monomerin ucuna kayar ve ilk polimerik radikal oluşur.



M: Monomer P₁^{*}: Polimerik radikal

b). Çoğalma reaksiyonu;

Oluşan ilk polimerik radikaller monomer katarak zincirin uzamasını sağlar.



.

.



c). Sonlanma reaksiyonu;

Sonlanma iki aktif polimer zincirinin birleşmesiyle veya iki aktif zincirin aynı aynı aktifliğini yitirerek ölü polimer zinciri haline geçmesi şeklinde gerçekleşir.



veya



d). Zincir transfer reaksiyonu;

P_X^{*} radikali başlatıcı, monomer ve polimer molekülü ile de reaksiyona girebilir.



Yukarıda verilen reaksiyon mekanizmalarına göre, başlatıcı (I), monomer (M), X zincir uzunluğuna sahip ölü polimer (P_X) ve aktiflenmiş polimer (P_X^{*}) konsantrasyonları için kütle denklikleri yazılırsa;

Başlatıcı parçalanma hızı;

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] \quad (3.8)$$

Serbest radikal oluşum hızı denklemi;

$$\frac{d[I^*]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{AI}[I^*][M] \quad (3.9)$$

Kararlı halde ;

$$\frac{d[I^*]}{dt} = 0 \quad (3.10)$$

Başlama reaksiyon hızı, ilk monomerik radikalın olduğu basamağın hızına eşittir.

$$R_i = 2fk_d[I] = k_{AI}[I^*][M] \quad (3.11)$$

Polimerizasyon hızı, monomerin harcandığı adımlardır.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{AI}[I^*][M] + k_p[M][P^*] \quad (3.12)$$

şeklinde verilir.

Polimer için;

$$\frac{d[P_1^*]}{dt} = k_i MR^* - k_p MP_1^* - (k_{td} + k_{tc}) P_1^* \sum_{n=1}^{\infty} P_n^* \quad (3.13)$$

Aktiflenmiş polimer konsantrasyonu için;

$$\frac{d[P_X^*]}{dt} = k_p M (P_{X-1}^* - P_X^*) - (k_{td} + k_{tc}) P_X^* \sum_{n=1}^{\infty} P_n^* \quad (3.14)$$

Sonlanma hız sabiti;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} = k_{t0}(y) g^2(X) = A_t e^{(-E_t y)} g^2(X) \quad (3.15)$$

$g(X) \quad M \geq M_1 \quad$ jel etkisi olduğunda

$g = 1 \quad 0 \leq M \leq M_1 \quad$ jel etkisi olmadığımda

Sonlanma hız sabiti, jel etkisi olmadığı durumda;

$$k_t = k_{t0}(y) = k_{t0} \left(\frac{1}{RT} \right) \quad (3.16)$$

Başlama basamağında harcanan monomer, önemsiz olduğu için çoğalma basamağı yanında ihmal edilir.

Polimerizasyon hızı kısaca;

$$R_p = k_p [M] [P^*] \quad (3.17)$$

Sonlanmanın birleşerek sonlanma üzerinden gerçekleştiği varsayılar. Ve orantısız sonlanma adımı ihmal edilirse, sonlanma tepkimesi için hız ifadesi;

$$R_p = (k_{tc} + k_{td}) [P^*]^2 \quad (3.18)$$

Polimerizasyonun başlamasından kısa bir süre sonra ortamdaki radikallerin harcanma ve oluşma hızları hemen hemen birbirine eşit olacağından, polimerizasyon ortamındaki radikal derişimi sabit kalır ve zamanla pek değişmez. Bu duruma kararlı hal denir. Radikalik zincir polimerizasyonu için verilen mekanizmaya dikkat edilirse radikaller başlaticının bozunma adımında oluşmakta, sonlanma tepkimesinde ise kaybolmaktadır. Kararlı halde bu iki hızın birbirine eşit olması gereklidir.

$$2fk_d[I] = (k_{tc} + k_{td}) [P^*]^2 \quad (3.19)$$

ve $[P^*]$ değeri çekilirse;

$$P^* = \left(\frac{2fk_d[I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0.5} \quad (3.20)$$

Denklem (3.20), denklem (3.17)'de yerine konulması ve $f=0.5$ alınması halinde, polimerizasyon hızı;

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{k_d[I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0.5} \quad (3.21)$$

$$k_1 = k_p \left(\frac{k_d}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0.5} \quad (3.22)$$

$$R_p = k_1 [M] [I]^{0.5} \quad (3.23)$$

Reaksiyon hız ifadesi denklem (3.23) de olduğu gibi bulunur. Hesaplamalarda kullanılan kinetik ve fiziksel sabitler Çizelge 3.1'de verilmiştir (Chen and Huang 1980).

Çizelge 3.1. Stiren monomeri ve benzoilperoksit başlatıcı için kullanılan bazı kinetik ve fiziksel sabitler.

Sabit	Değeri	Birim
A_p	1.051×10^7	$1 / \text{mol s}$
A_t	1.255×10^9	$1 / \text{mol s}$
A_d	2.6×10^{16}	$1 / \text{s}$
E_p	7060	$\text{cal} / \text{mol} {}^\circ\text{K}$
E_t	1680	$\text{cal} / \text{mol} {}^\circ\text{K}$
E_d	34200	$\text{cal} / \text{mol} {}^\circ\text{K}$
M_o	6.092	mol / l
\bar{M}_{nd}	52000	g / mol
X_d	0.5	—
f	0.5	—
v	1	—
g	1	—

3.2. Optimizasyon

Stirenin serbest radikalik polimerizasyonunda, önceden belirlenen son monomer dönüşümü (m^*) ve ortalama zincir uzunluğu sayısı (X_n^*) elde etmek için, kullanılacak minimum başlatıcı derişimi (I^*), minimum reaksiyon süresi (t_f)'yi, sabit sıcaklıkta (izoterm) ve değişen sıcaklıklarda, reaksiyon sıcaklığı (T)'yi belirlemek için optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Her iki yöntem de başlatıcının reaktöre anı atılması için denenmiştir.

3.2.1. Başlatıcının anı beslenmesi ve sabit sıcaklık koşullarında optimizasyon

Başlatıcının anı atılması durumunda optimum işletme parametrelerinin hesaplanması için kütle denklemleri ve Lagrange çarpanları yöntemi kullanılmıştır. Radikal konsantrasyonlar için pseudo yarışkin hal yaklaşımını uygulayarak ve moment oluşturucu fonksiyon metodunu kullanarak monomer dönüşümü, başlatıcı dönüşümü ve molekül ağırlık dağılımının (MWD) boyutsuz sıfırıcı ve ikinci momentlerinin eşitlikleri anı başlatıcı için şu şekilde yazılabilir (Biesenberger et al 1972).

İlgili eşitlikleri yazabilmek için denklem (3.19)'dan yararlanılmıştır.

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p = k_p [M] \left[\frac{2fk_d[I]}{k_{t0}} \right]^{0.5} \quad (3.24)$$

$$M = M_o(1 - m) \quad (3.25)$$

$$I = I_o(1 - c) \quad (3.26)$$

$$k_1 = k_p \left(\frac{2fk_d I_0}{k_{t0}} \right)^{0.5} \quad (3.27)$$

Eşitlik (3.24-27)'den, monomer dönüşümü;

$$\frac{dm}{dt} = k_1(1 - c)^{0.5} \frac{(1 - m)}{g} \quad (3.28)$$

Eşitlik (3.8) ve ($k_d = k_2$)'den, başlatıcı dönüşümü;

$$\frac{dc}{dt} = k_2(1 - c) \quad (3.29)$$

Molekül ağırlık dağılımının boyutsuz sıfırıncı momenti;

$$\frac{dq_0}{dt} = (2 - v)\alpha k_2(1 - c) \quad (3.30)$$

$$c = 1 - e^{(-k_2 t)} \quad (3.31)$$

Eşitlik (3.31), denklem (3.30) da yerine konulur ve aşağıda verilen eşitliklerle birlikte yeniden düzenlenirse;

$$k_1 = k_p \left(\frac{2 f k_d I_0}{k_{t0}} \right)^{0.5} = (2 f I_0)^{0.5} A_1 e^{(-E_1 y)} \quad (3.32)$$

$$k_2 = A_2 e^{(-E_2 y)} \quad (3.33)$$

$$v = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = 1 ; \quad \alpha = \frac{f I_0}{M_0} ; \quad g = 1 ; \quad c = 1 - \frac{I}{I_0} ; \quad m = 1 - \frac{M}{M_0} \quad (3.34)$$

$$q_0 = \alpha [1 - e^{-k_2 t}] \quad (3.35)$$

elde edilir.

$X_n(t_f) = X_n^*$ ve $m(t_f) = m^*$ ulaşmak için (3.35) düzenlenirse; $t=t_f$ den

$$t_f = -(1/k_2) \ln(1 - q_0^*/\alpha) = -\left[\frac{1}{A_2 \exp(-E_2 y)} \right] \ln(1 - B/I_0) \quad (3.36)$$

Burada:

$$B = \frac{M_o m^*}{f X_n^*} \quad q_0^* = \frac{m^*}{X_n^*} \quad (3.37)$$

Tekrar eşitlik (3.28)' den

$$\frac{dm}{dt} = k_1(1 - c)^{0.5} \frac{(1 - m)}{g} \quad (3.28)$$

$$w = -\ln(1 - m) \quad (3.38)$$

$$w = 2 \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{k_2 t/2}) \quad (3.39)$$

Eşitlik (3.36), denklem (3.39)' da yazılıp düzenlenirse;

$$w + 2 k_1 / k_2 \left[(1 - q_0^*/\alpha)^{1/2} - 1 \right] = 0 \quad (3.40)$$

veya y ve I_0 için zorlayıcı bir Z fonksiyonu tanımlanırsa;

$$z(y, I_0) = w + 2(2fI_0)^{0.5} \frac{A_1}{A_2} e^{(-E_1+E_2)y} ((1 - \frac{B}{I_0})^{0.5} - 1) = 0 \quad (3.41)$$

Lagrange's çarpanları yöntemine göre bir U fonksiyonu tanımlanırsa;

$$U = t_f(y, I_0) + hZ(y, I_0) \quad (3.42)$$

$$(\frac{\partial U}{\partial I_0})_y = (\frac{\partial U}{\partial y})_{I_0} = 0 \quad (3.43)$$

Eşitlik (3.43) koşulundan Lagrange çarpanı (h) bulunur ve (3.42)'de yerine yazılırsa istenen m^* ve X_n^* için;

$$\frac{E_2}{2(E_2 - E_1)} \ln(1 - B / I_o) + \frac{B}{I_o (1 - B / I_o)^{0.5}} = 0 \quad (3.44)$$

$$\frac{E_2}{2(E_2 - E_1)} \ln\left(1 - \frac{M_0 m^*}{f X_n^* I_0}\right) + \frac{\left(M_0 m^* / f X_n^*\right)}{I_0 (1 - M_0 m^* / f X_n^* I_0)^{1/2}} = 0 \quad (3.45)$$

Denklem (3.45)'i sıfır yapan optimum I_0 değeri bulunur. Aşağıdaki kısaltmalar yerine yazılır ve (T) çekilirse;

$$D = \frac{A_1}{A_2 (2f)^{0.5}} ; \quad X_n^* = \frac{m^*}{q_0} \quad (3.46)$$

Aktivasyon enerjileri;

$$E_2 - E_1 = E_p + \frac{1}{2}(E_1 + E_d) \\ E_2 = E_d \quad (3.47)$$

$$Y = \frac{1}{RT} = \frac{1}{E_2 - E_1} \ln \frac{w}{2D(I_o)^{0.5} (1 - (1 - B/I_o)^{0.5})} \quad (3.48)$$

Denklem (3.48)'den optimal reaksiyon sıcaklığı bulunur (Özdemir vd 1996).

Yukarıda verilen eşitlikler yardımıyla, istenilen dönüşüm ($m^*=0.5, 0.3, 0.3$) ve zincir uzunluğu sayısına ($X_n^*=500$) ulaşmak için optimum I , t_f ve T değerleri üç ayrı deney koşulu için hesaplanmıştır, EK-1'de konu ile ilgili örnek bir hesaplama verilmiştir.

3.2.2. Başlatıcının ani beslenmesi ve değişken sıcaklık koşullarında optimizasyon

Bu optimizasyon yönteminde ise, istenen son monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığı için minimum zamanda, değişken sıcaklıkta, optimal sıcaklık profilleri belirlenmiştir (Ponnuswamy et al 1987).

Başlatıcı konsantrasyonu :

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (3.49)$$

Monomer konsantrasyonu :

$$\frac{d M}{d t} = -k_I M I^{1/2} \quad (3.50)$$

Sıfırıncı moment (ölü polimer dağılımı için), monomere ve çözücüye transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_4 k_d I + k_2 M I^{1/2} + k_3 S I^{1/2} \quad (3.51)$$

İkinci moment :

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_s S + k_m M) \lambda_2 + k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 \quad (3.52)$$

Burada ;

$$\lambda_0 = (2 f k_d I / k_t)^{1/2} \quad (3.53)$$

$$\lambda_1 = \frac{2 f k_d + (k_p M + k_m M + k_s S) \lambda_0}{k_m M + k_s S + k_t \lambda_0} \quad (3.54)$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 + (2 k_p M \lambda_1) / (k_m M + k_s S + k_t \lambda_0) \quad (3.55)$$

$$k_1 = k_p (2 f k_d / k_t)^{1/2} = A_1 \exp(-E_1 / RT) \quad (3.56)$$

$$k_2 = k_m (2 f k_d / k_t)^{1/2} = A_2 \exp(-E_2 / RT) \quad (3.57)$$

$$k_3 = k_s (2 f k_d / k_t)^{1/2} = A_3 \exp(-E_3 / RT) \quad (3.58)$$

$$k_4 = 2 f (1 - v/2) \quad v = k_{tc}/k_t \quad (3.59)$$

Monomer dönüşümü;

$$m^* = (M_0 - M) / M_0 \quad (3.60)$$

Sayıca ortalama molekül ağırlığı;

$$\overline{M}_n = \frac{(MW) M_o m^*}{\mu_o} \quad (3.61)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı;

$$\overline{M}_w = \frac{(MW) \mu_2}{M_o m^*} \quad (3.62)$$

Minimum zaman optimal sıcaklık profiline göre, minimum zamanda istenilen dönüşümde (m^*) ve sayıca ortalama molekül ağırlığında (M_{nd}) polimer üretimi için farklı başlangıç konsantrasyonlarında optimal sıcaklık eğrisini elde etmektedir. Monomer ve çözücüye transfer reaksiyonları ihmal edilerek (3.49) - (3.51) denklemleri yeniden düzenlenirse;

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (3.63)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 MI^{1/2} \quad (3.64)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_4 k_d I \quad (3.65)$$

Minimum zaman optimal sıcaklık profili için aşağıdaki performans indeksinin sağlanması gereklidir.

$$J = \int_0^{t_f} dt \quad (3.66)$$

$$\min t_f = \max \left(- \int_0^{t_f} dt \right) \quad (3.67)$$

Sistem için Hamiltonian tanımlanırsa ;

$$H = -1 - p_1 k_d I - p_2 k_1 MI^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (3.68)$$

Burada ; p_1 , p_2 ve p_3 costate (yalancı) değişkenleridir, bunlar için aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$\frac{dp_1}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial I} = p_1 k_d + \frac{1}{2} p_2 k_1 M I^{-1/2} - p_3 k_4 k_d \quad (3.69)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial M} = p_2 k_1 I^{1/2} \quad (3.70)$$

$$\frac{dp_3}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \mu_o} = 0 \quad (3.71)$$

Hamiltonian prensibine göre aşağıdaki şartların sağlanması gereklidir;

$$H = 0 \quad (3.72)$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \quad (3.73)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0 \quad (3.74)$$

$H = 0$ koşulu denklem (3.68)'e uygulanırsa ;

$$0 = -1 - p_1 k_d I - p_2 k_1 M I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (3.75)$$

$\partial H / \partial T = 0$ koşulu denklem (3.68)'e uygulanıp, gerekli düzenlemeler yapılınrsa ;

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -(p_1 E_d k_d I + p_2 E_1 k_1 M I^{1/2} - p_3 k_4 E_d k_d I) / R T^2 = 0 \quad (3.76)$$

olarak elde edilir.

Eşitlik (3.64) ve (3.70)'den ;

$$\frac{dM}{M} + \frac{dp_2}{p_2} = 0 \quad (3.77)$$

$$\int \frac{dM}{M} = - \int \frac{dp_2}{p_2}$$

$$\ln M = - \ln p_2 + \ln C$$

$$p_2 M = C = \text{sabit} \quad (3.78)$$

Eşitlik (3.75) tekrar düzenlenirse ;

$$p_1 k_d I = -1 - k_1 C I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (3.79)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade (3.76) eşitliğinde yerine yazılırsa ;

$$0 = E_d (-1 - k_1 C I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I) + E_1 k_1 C I^{1/2} - p_3 k_4 E_d k_d I$$

$$0 = E_d (-1 - k_1 C I^{1/2}) + E_1 k_1 C I^{1/2}$$

$$E_d = k_1 C I^{1/2} (E_1 - E_d) \quad (3.80)$$

$k_1 = A_1 \exp(-E_1 / RT)$ olarak tanımlanmıştır. Bu ifade denklem (3.80)'de yerine yazılırsa ;

$$E_d = A_1 \exp(-E_1 / RT) C I^{1/2} (E_1 - E_d) \quad (3.81)$$

ifadesi elde edilir. Buradan T çekilirse ;

$$p_2 k_1 M I^{1/2} = \frac{1}{\left[\frac{E_1}{E_d} - 1 \right]} \quad (3.90)$$

Denklem (3.88), denklem (3.87)' de yerine konulup düzenlenirse ;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left[-E_d^2 + p_2 k_1 M I^{1/2} (E_1^2 - E_d^2) \right] / R T^2 \quad (3.91)$$

Denklem (3.90), denklem (3.91)' de yerine yazılırsa ;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left[-E_d^2 + \frac{1}{(E_1/E_d) - 1} (E_1^2 - E_d^2) \right] / R T^2 \quad (3.92)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - E_1 E_d / R T^2 \quad (3.93)$$

Denklem (3.93) incelenirse, ifadenin daima negatif olacağı görülür. Böylece;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0 \text{ koşulu da sağlanmıştır.}$$

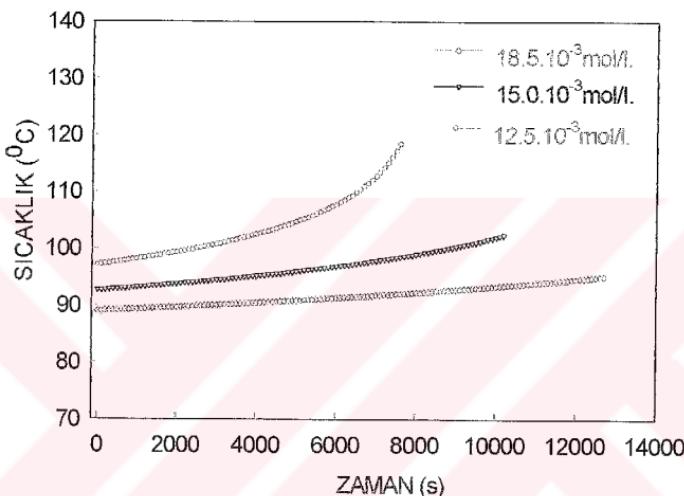
İstenen dönüşüm (m^*) ve sayıca ortalama molekül ağırlığına (\bar{M}_{nd}) ulaşmak için izlenmesi gereken optimal sıcaklık profilleri Çizelge 3.1'de verilen kinetik ve fiziksel sabitler kullanılarak yapılmıştır.

Kontrol amacıyla yapılan çalışmalar üç değişken sıcaklık durumu için seçilmiştir. Birinci seçimde profiline zamana göre değişimlerinde en hızlı değişimin olduğu hal için ve daha sonra orta ve değişimin çok az olduğu haller için yapılmıştır. Bu üç sıcaklık profili elde edilirken dönüşüm $m^* = 0.5$, ortalama molekül ağırlığı $M_{nd} = 52\ 000$ değerlerini sağlayıncaya kadar, deneme yanılma yolu ile $I_0 = 0.0125, 0.0150, 0.0185$ mol/l. için Hamiltonian costate değişkeni p_2 , sırasıyla -5707, -7650, -9503 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.1' de görülen optimal sıcaklık profillerinin çıkarılabilmesi için EK-2'de verilen bilgisayar programından yararlanılmıştır (Hasaltun 1996). Bu programın temel yapısı DYFLO paket programından alınmış olup, bir ana ve alt programlardan oluşmuştur. Sıcaklık profil algoritması aşağıdaki şekilde verilmiştir.

1. $t=0$ anında p_2 için bir başlangıç değeri kabul edilir.
2. $t=0$ anında $p_2 M = C$ 'den C değeri hesaplanır.
3. Eşitlik (3.63 - 3.65)' de verilen, başlatıcı, monomer konsantrasyonu ve sıfırıncı momentle ilgili diferansiyel denklemler integre edilir. Ve her bir adımda optimum sıcaklık değerleri denklem (3.82)' den hesaplanır.

4. Dönüşüm (m), istenilen dönüşümle (m^*), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), istenen M_{nd} değeri ile karşılaştırılır. Bunlar arasında ki değerler hata kabul edilebilir seviyede ise çözüme son verilir.
5. Aksi halde $p_2(0)$ başlangıç değerini düzeltmek üzere ikinci adıma geri dönülür.



Şekil 3.1. Kontrol çalışmaları için seçilen minimum zaman optimal sıcaklık profilleri

3.3. Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli

Stiren polimerizasyonun olduğu soğutma ceketli kesikli bir reaktörünün enerji ve kütle denkliklerinin yazılabilmesi için bazı varsayımlar yapılmalıdır. Bunlar;

1. Reaktör içerisinde karıştırma tamdır.
2. Karışımın ısı kapasitesi sıcaklık ve ısı kapasitesine bağlı değildir.
3. Reaktörde, yoğunluğun her tarafta aynı değerde olduğu kabul edilmiştir.
4. Soğutma suyu giriş sıcaklığının verilen değerde sabit kaldığı varsayılmıştır.
5. Monomer değişim hızı, polimer üretim hızına eşit alınmıştır.
6. Reaksiyon sırasında, başlama, sonlanma basamaklarındaki ısı ihmal edilmiştir.

Çoşalma basamağındaki ısı dikkate alınmıştır.

Reaktör içi enerji denkliği:

$$Q + (-\Delta H)R_m V - UA(T - \bar{T}_c) = V\rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (3.94)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V\rho C_p} - \frac{UA(T - \bar{T}_c)}{V\rho C_p} + \frac{(-\Delta H)R_m}{\rho C_p} \quad (3.95)$$

Ceket için Enerji Denkliği:

$$m_c C_{p0} (T_{c'} - T_{c0}) + UA(T - \bar{T}_c) = V_c \rho_c C_{p0} \frac{dT_{c0}}{dt} \quad (3.96)$$

$$\frac{dT_{c0}}{dt} = \frac{m_c (T_{c'} - T_{c0})}{V_c \rho_c} + \frac{UA(T - \bar{T}_c)}{V_c \rho_c C_{p0}} \quad (3.97)$$

$$\bar{T}_c = \frac{T_{c'} - T_{c0}}{2} \quad (3.98)$$

Tüm Isı Aktarım Katsayısı :

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{D_T X}{\bar{D}_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_0 + 2X)} \frac{1}{h_0}} \quad (3.99)$$

$$\bar{D}_{LM} = \frac{X}{\ln \left(\frac{D_T}{D_T + 2X} \right)} \quad (3.100)$$

Burada, h_i reaktör içindeki ortama ait film ısı aktarım katsayısı olup, tüm ısı aktarım katsayısının hesaplanabilmesi için öncelikle h_i ve h_0 değerlerinin bilinmesi gereklidir.

$$\frac{h_i D_T}{k_r} = 1.01 \left(\frac{\rho N D_i^2}{\mu_r} \right)^{0.66} \left(\frac{C_p \mu_r}{k_r} \right)^{0.33} \left(\frac{H_i}{D_T} \right)^{0.12} \left(\frac{D_i}{D_T} \right)^{0.13} \quad (3.101)$$

Denklem (3.101) h_i için düzenlenirse;

$$\frac{1}{h_i} = \frac{\mu_r^{0.33} D_T^{1.25}}{1.01 k_r^{0.67} \rho^{0.66} N^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (3.102)$$

$$\frac{1}{h_i} = \mu_r^{0.33} S \quad (3.103)$$

Burada;

$$S = \frac{D_T^{1.25}}{1.01 k_r^{0.67} \rho^{0.66} N^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (3.104)$$

olup, tepkime süresince sabit kabul edilmiştir.

h_0 ise soğutma ceketi için film ısı aktarım katsayısı olup, deney süresince sabit alınmıştır. Duvar direncide sabit olduğundan;

$$\frac{h_o D_o}{k_{su}} = 1.86 (N_{pe})^{0.33} \left(\frac{D_o}{D_T} \right)^{0.33} \quad (3.105)$$

$$\frac{1}{h_o} = \frac{D_o}{2.016 k_{su}^{0.67}} \left(\frac{D_T}{m C_p} \right)^{0.33} \quad (3.106)$$

$$F = \frac{D_T}{(D_T + 2X)} \frac{1}{h_0} + \frac{D_T X}{\bar{D}_{LM} k_C} \quad (3.107)$$

olarak sabit alınabilir. Bu durumda, tüm ısı aktarım katsayıısı ;

$$U = \frac{1}{\mu_r^{0.33} S + F} \quad (3.108)$$

Denklem (3.108), ortam viskozitesinin bir fonksiyonu olarak elde edilmiş olur (Hasan 1990).

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için de elde edilen empirik denklem;

$$\mu_r = \mu_0 + 0.9615 \frac{[(M_0 - M) MW]^{0.654}}{(I_0 - I)^{-0.588}} \quad (3.109)$$

$$\mu_0 = 3.727 \times 10^{-3} T_0 + 3.009 \times 10^{-3} M_0^2 - 327.6 I_0^3 \quad (3.110)$$

Enerji denklikleri viskozitenin ilavesi ile yeniden düzenlenirse;

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V\rho C_p} - \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V\rho C_p(S\mu_r^{0.33} + F)} + \frac{(-\Delta H)R_m}{\rho C_p} \quad (3.111)$$

$$\frac{dT_{C_0}}{dt} = \frac{m_c(T_{ci} - T_{c0})}{V_c \rho_c} + \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V_c \rho_c C_{P0}(S\mu_r^{0.33} + F)} \quad (3.112)$$

Başlatıcı ve monomer kütle denklikleri için bazı varsayımlar ;

1. Reaktörde, tam karıştırma olduğu varsayılarak tüm bölgeler için sıcaklık ve dönüşüm aynı kabul edilmiştir.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece derişimde meydana gelen değişimlerin, reaksiyon boyunca oluşan değişimlere eşit olduğu kabul edilmiştir.
3. Viskozite değişimlerinin, çalışma koşulları içerisinde, reaksiyon kinetiğine etkisi olmadığı kabul edilmiştir.
4. Stiren monomerinin ıslık polimerleşmesi gözönüne alınmamıştır.
5. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
6. Jel etkisinin olmadığı varsayılmış, $g(X) = 1$ alınmıştır.

Başlatıcı için kütle denkliği;

$$-\frac{d[I]}{dt} = 2fk_I[I] \quad (3.113)$$

Monomer için kütle denkliği;

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M][I]^{0.5} \quad (3.114)$$

Yukarıda ifade edilen, polimer reaktörünün matematiksel modelinin çözümünden elde edilen çıkış değişkeninin zamana göre değişimi GMV kontrol sistemi ile istenilen değere getirilmesi işlemidir. Matematiksel model denklemlerinin bilgisayarda çözümü için kullanılan program bir ana ve alt programlardan oluşmaktadır. Dinamik ve kontrol bilgisayar ana programlarının listesi EK-6 ve EK-7'de, bilgisayar alt programlarının listesi ise EK-8'de verilmiştir.

4. GENELLEŞTİRİLMİŞ MİNİMUM VARYANS KONTROL SİSTEMİ

4.1. Genel Bilgiler

Polimerleşme reaktörlerinde kontrol büyük önem taşır. Reaktöre verilen ısı miktarı, soğutma suyu akış hızı, karıştırma hızı v.s gibi kontrol edilen değişkenler olarak alınabilir. Önceden belirlenen işletim koşullarında ve istenilen özellikte reaksiyonu sürdürmek amacıyla çeşitli kontrol sistemleri kullanılabilir.

Bunların içerisinde sıcaklık kontrolü polimer reaktörleri için önemli bir tasarım problemidir. Çünkü, polimerleşme işlemlerinde dönüşüm arttıkça, viskozitenin artması karıştırmayı güçleştirir ve ısı aktarımı azalacağından, sıcaklık kontroluda zorlaşır. Aynı zamanda modellemede yapılan yaklaşımlar değiştiğinden çalışmalarda sorunlar çıkar. Tüm bu faktörler polimerleşme reaktörlerini karmaşık hale getirirler. Isı aktarım katsayısı zamanla bazı değerlere gelebilirki, reaktörde ısı aktarımı çok güçleşir ve reaktör sıcaklığı istenmeyecek şekilde yükselir ve böylece reaktör kontrolden çıkar. Bu amaçla polimer reaktörlerinin kontrolleri kaçınılmazdır.

Genel olarak kontrol yöntemleri iki grupta toplanabilir. Bunlar;

a. Geleneksel kontrol yöntemleri (P, PI, PID gibi.)

Kontrol modeli olarak doğrusaldır.

Doğrusal olmayan proseslerede başarı ile uygulanabilmektedir.

Endüstride oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir.

Kontrol parametreleri zamanla değişmez, bir kerede hesaplanır ve algoritma yerleştirilir (Karagöz, 1991).

b. Kendinden ayarlamalı kontrol yöntemleri (GMV, Self-Tuning PID, GPC gibi.)

Genelde doğrusal tasarım teknüğine dayanır.

Doğrusal veya doğrusal olmayan proseslere başarı ile uygulanabilmektedir.

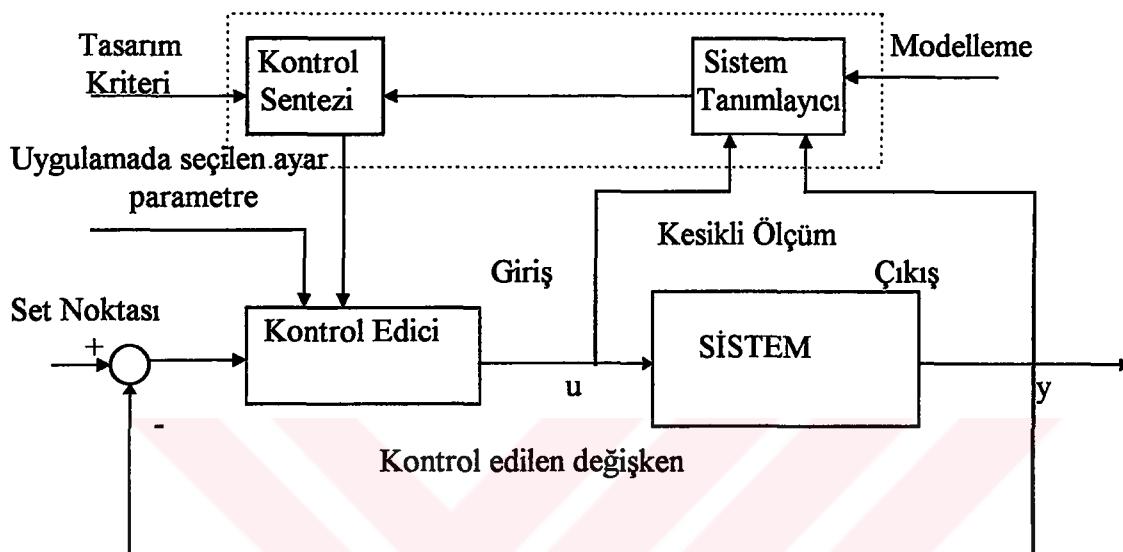
Sistem parametreleri zamanla değişimdir.

Kontrol parametreleri yeniden ayarlanabilmektedir.

Endüstriyel alanda hala geleneksel kontrol yöntemleri başarıyla uygulanıyor olmasına rağmen, akademik çalışmalarada adaptif veya kendinden ayarlamalı (self-tuning) kontrol sistemleri kullanılmaktadır. Bunlardan biride GMV kontrol olup, modele dayalı

ileri kontrol tekniklerindendir. Ancak prosesi temsil edecek bu model doğrusal kabul edilir. Doğrusal tahmin yapılarak kontrolun uygulanışı, doğrusal olmayana göre daha basit ve kontrol özellikleri anlaşılabılır şekildedir (Hang et al.1991).

Kendinden ayarlamalı kontrol edicilerin çalışma prensipleri hakkında genel bir bilgi verilecek olursa;



Şekil 4.1. Kendinden ayarlamalı kontrol edici yapısı

Kontrol edilen sistemin giriş ve çıkış değişkenleri kesikli sinyaller halinde ölçülür. Sistem tanımlayıcıya gönderilir. Burada seçtiğimiz model parametre hesaplama yöntemlerinden biri ile model parametreleri hesaplatılır. Kontrol sentezi bölümünde bu parametreler ve tasarım kriterinde GMV algoritması ile bu kez kontrol parametreleri hesaplatılır. Hesaplatılan kontrol parametreleri ve uygulamada seçtiğimiz ayar parametreleri olan k ve λ değerleri ile kontrol edilen değişken, set noktası farklı olan hata sinyali, kontrol edici tarafından alınır ve kontrol sinyali (u) hesaptilarak prosese gönderilir.

Kendinden ayarlamalı kontrol yöntemlerinin esası, kutup yerleştirme veya maliyet fonksiyonunu minimize etmeye dayanır. Eğer kontrol stratejisi kararlı bir kapalı hat sağlıyorsa, maliyet fonksiyonunu minimize ediyor ve z birim çemberi içine yerleştiriyor demektir.

Bu çalışmada stiren polimerizasyonunun soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktöründe, kendinden ayarlamalı kontrol yöntemlerden biri olan Genelleştirilmiş Minimum Varyans kontrol tekniği kullanılarak sıcaklık kontrolu gerçekleştirılmıştır. Sisteme on-line bağlı bilgisayara GMV kontrol algoritması yerleştirilmiş, ayar değişken olarak reaktördeki dalgıç ısıtıcıdan verilen Q ısısı seçilmiştir.

Minimum Varyans (MV) tekniği, bir girdi-çıktı doğrusal modeli için aşağıdaki maliyet fonksiyonunu minimize etmeye dayanır (Aström and Wittenmark 1973).

$$J(u, t) = E \left\{ (y_{t+k} - r_{t+k})^2 \right\} \quad (4.1)$$

Kaynak araştırması bölümünde de anlatılan MV uygulamalarındaki güçlüklerden dolayı, Clarke et al. 1975 tarafından geliştirilen, GMV teknigi maliyet fonksiyonu;

$$J(u, t) = E \left\{ (y_{t+k} - r_{t+k})^2 + \lambda u_t^2 \right\} \quad (4.2)$$

Ancak, bu ifadenin kullanılmasıyla da sıfırdan farklı set noktası varlığında, sıfır yatışkin hale ulaşılmadığından, Clarke and Gawthrop 1979'da alternatif bir yöntem daha geliştirerek Δu_t 'yi bulunduran bir yapı oluşturmuşlardır.

$$J(u, t) = E \left\{ (y_{t+k} - r_{t+k})^2 + \lambda \Delta u_t^2 \right\} \quad (4.3)$$

$u(t)$: Kontrol sinyali (ayarlanabilen değişken)

$y(t)$: Sistem çıkış değişkeni

$r(t)$: Referans sinyal veya set değeri

k : Sistem gecikmesi

E : Beklenti fonksiyonu

λ : Ağırlık parametresi

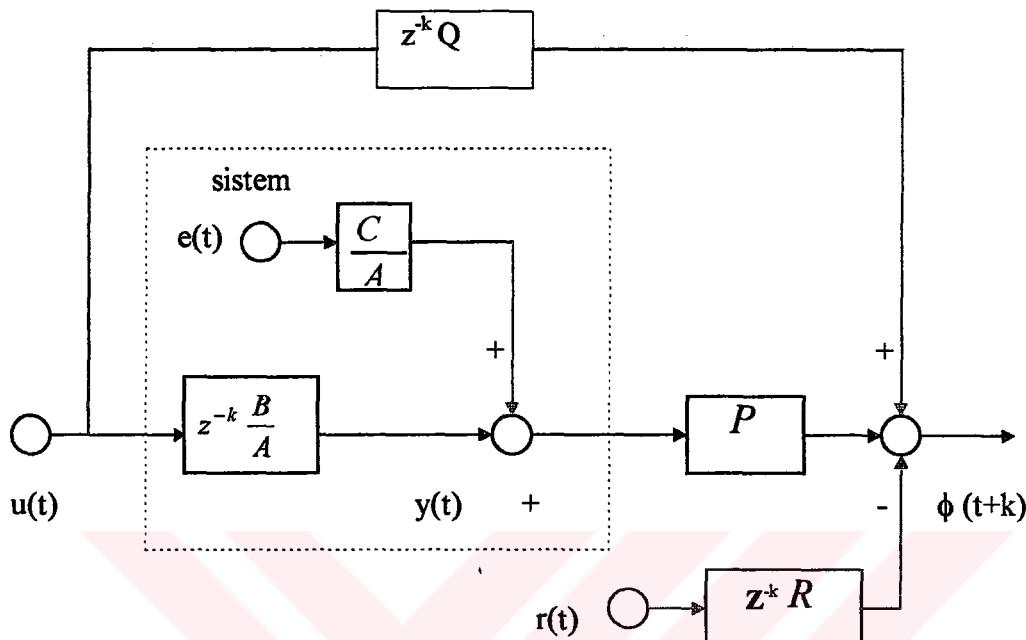
Bu teknikte, istenen amaca oldukça yakın kalabilmek için minimum çıktı değişimini sürdürürken ve kapalı hat kararlılığı korunurken ağırlık parametresi λ mümkün olduğunda küçük seçilmeye çalışılır.

$$\Delta u_t = u_t - u_{t-k} \quad (4.4)$$

Böyle bir değişikliğe gidilmesinin nedeni, maliyet fonksiyonunda kontrol çıktısının karesi bulunduğu durumda ofset oluşabilmesidir. Halbuki Δu_t 'nin kullanılmasıyla sisteme bir integratör eklenmiş ve ofset problemi bir ölçüde ortadan kaldırılmıştır. GMV teknigi, aşağıdaki eşitlikte verilen yalancı-çıktı (pseudo-output) 'yı $\phi(t + k)$ kullanır.

$$\phi(t+k) = P y(t+k) + Q u(t) - R r(t) \quad (4.5)$$

Burada, $\phi(t+k)$ sistem yalancı çıktısını, $r(t)$ set noktasını, P , Q ve R iletim fonksiyonlarını göstermektedir.



Şekil 4.2. Sistem yalancı -çıktısının blok diyagramı

Şekil 4.2'den de görüleceği üzere $\phi(t+k)$ sistem yalancı çıktısını, bir ileri besleme terimi (Q) ve çıktı (P) ile set noktasının (R) filtrelenmesini içerir. Yalancı çıktı $\phi(t+k)$ 'yı elde etmek üzere $y(t+k)$ ile ifade edilen sistem çıktısının tanımlanması gereklidir. P , Q ve R 'nin seçimleri ile kontrol davranışlarının genişce bir aralığı elde edilebilir. Burada,

Q : İleri besleme terimi

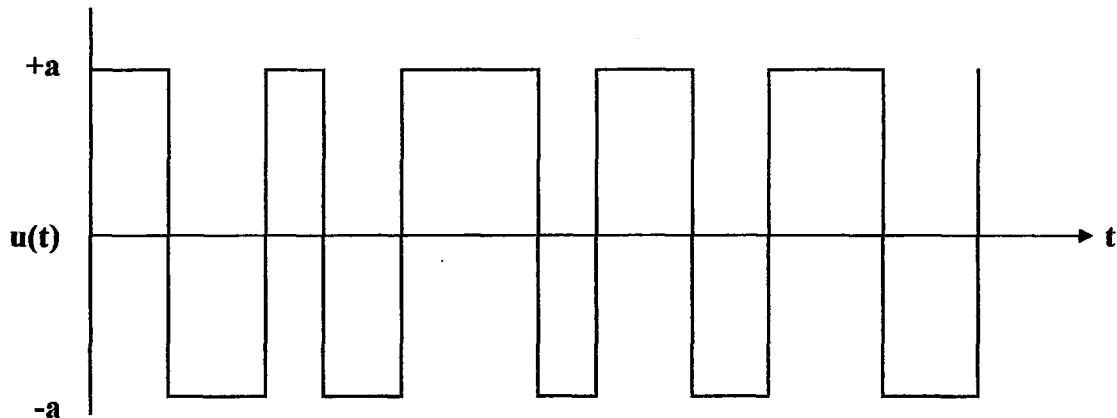
P, R : Sistem çıktısı ve set noktası filtreleridir.

4.2. Pseudo Random Binary Sequence (PRBS) Etki

PRBS etki, sistem modelinin parametre tahmini için test sinyali olarak kullanılır. PRBS'nin verdiği etkiler işletim şartları aralığında olmalıdır. PRBS sinyalleri doğrusal ve doğrusal olmayan prosesler için kullanılabilir. Bunlar şu tip özelliklere sahiptir.

- 1). Ayarlanabilen değişken $+ a$ veya $- a$ değerlerinden birini alabilir.

- 2). Giriş sinyalleri belli aralikta $-a$ ile $+a$ değerlerini alarak PRBS komutuna göre değiştirilir.



Şekil 4.3. PRBS sinyalinin şematik olarak gösterilişi

Şekil 4.3'de görüleceği üzere, ayarlanabilen değişken $+a$ ile $-a$ değerlerini eşit olasılıkla farklı sıklıkta alır. Bir prosesin PRBS etki verilerek model parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan tekrarlamalı hesaplama yöntemi Bierman algoritmasıdır.

PRBS sinyali değiştiğinde Bierman algoritması bir set parametre hesaplar. Her parametre seti farklı değerler içerir. PRBS sinyalleri prosesi belli işletim koşullarında taradığından, bulunan parametrelerde bu işletim koşulları için geçerlidir. Bu nedenle kontrol amacıyla sistem model parametrelerinin tahmininde en uygun değerlerin seçimi gerçekleştirilmiş olur. PRBS sinyallerinin sisteme verdiği etki ile doğrusal veya doğrusal olmayan ardışık modellerin parametreleri kolayca hesaplanabilmektedir.

4.3. Sistem Modelinin Oluşturulması ve Bierman Algoritması

Bu kısımda modern kontrol sistemlerinin tasarımda yaygın bir şekilde kullanılan ARMAX (Auto Regressive Moving Average) modeline yer verilmiştir. Proseslerin modellerini oluşturmak oldukça zordur. Çoğu zaman sistemi etkileyen tüm parametreleri içeren sistem modelleride karmaşıklığa yol açar. Sistem modeli doğrusal bir girdi-çıktı modeli olarak tanımlanmıştır. Sistem girdisi $u(t)$ ve sistem çıktısı $y(t)$ kesikli zaman yapısındadır.

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t - k) \quad (4.6)$$

Denklem (4.6) polinomu açılırsa;

$$Ay(t) = Bu(t - k) \quad (4.7)$$

A ve B z^{-1} terimlerinin polinomları şeklinde verilmektedir.

$$(1 + a_1z^{-1} + a_2z^{-2})y(t) = (b_0 + b_1z^{-1})u(t - k) \quad (4.8)$$

$$y(t) + a_1y(t - 1) + a_2y(t - 2) = b_0u(t - k) \quad (4.9)$$

Genel olarak U(t) ve gürültü olmaksızın sistemin yanıtı y(t) doğrusal bir fark eşitliği şeklinde aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$y(t) + a_1y(t - 1) + \dots + a_{n_a}y(t - n_a) = b_0u(t - k) + b_1u(t - k - 1) + \dots + b_{n_b}u(t - k - n_b) \quad (4.10)$$

A ve B polinomlarının kökleri, sistemin kutupları ve sıfırlarıdır. A polinomunun köklerinden biri, birim çemberin dışında kalırsa sistem kararsızdır. B polinomunun köklerinden biri, birim çemberin dışında kalırsa sistem minimum olmayan faz özelliği gösterir. e(t) sistemin ölçülebilen çıktısını etkileyen bir yük olup, rastgele yük ifadesini de içeren sistem modeli aşağıda verilmiştir.

$$y(t) = \frac{B}{A}u(t - k) + \frac{C}{A}e(t) \quad (4.11)$$

Bu modele CARMA veya ARMAX modeli denir.

$$y(t + k) = \frac{B}{A}u(t) + \frac{Ce(t + k)}{A} \quad (4.12)$$

Denklem (4.5)'de verilen yalancı çıktı ifadesinde, sistem çıktısı $y(t + k)$ yerine, denklem (4.12) no'lu eşitlikten değeri yazılırsa, yalancı çıktı;

$$\phi(t+k) = \frac{PB + QA}{A} u(t) + \frac{PC}{A} e(t+k) - Rr(t) \quad (4.13)$$

Buna göre maliyet fonksiyonu, yalancı-çiktının değişimlerinin minimizasyonunu içerir.

$$J = E \{ \phi^2(t+k) \} \quad (4.14)$$

Diopantien eşitliği (tanım eşitliği) yazılırsa;

$$PC = AE + z^{-k} G \quad (4.15)$$

Eşitliğin her iki tarafına hata terimi eklenir ve A'ya bölünürse,

$$\frac{PC}{A} e(t+k) = Ee(t+k) + z^{-k} \frac{G}{A} e(t) \quad (4.16)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim gelecekteki verileri, ikinci terim ise şimdiki ve geçmişteki verileri gösterir. E ise aşağıda gösterildiği gibi t zamanında ki bilinmeyen verileri şekillendirir.

$$E = 1 + e_1 z^{-1} + \dots + e_{k-1} z^{-(k-1)} \quad (4.17)$$

Genelleştirilmiş CARMA modeline ofset etkisinin ilavesi ile tekrar yazılırsa;

$$Ay(t+k) = Bu(t) + Ce(t+k) + d \quad (4.18)$$

Eşitliğin her iki tarafı E ile çarpılıp,

$$AEy(t+k) = BEu(t) + CEe(t+k) + Ed \quad (4.19)$$

$QCu(t) - CRr(t)$ her iki tarafa eklenir ve gerekli düzenlemeler yapılarak yalancı-çktı şu şekilde elde edilir.

$$\phi(t+k) = \frac{1}{C} [(BE + QC)u(t) + Gy(t) - CRr(t) + Ed] + Ee(t+k) \quad (4.20)$$

J tahmin edilen çıktıyı sıfırda eşitleyerek minimize edilir.

$$\Phi(t+k|t) = 0 \quad (4.21)$$

$$Ee(t+k) = \Phi(t+k) - \Phi(t+k|_t) \quad (4.22)$$

Eşitlik (4.20) ile ifade edilen yalancı çıktıyı düzenleyip sıfırda eşitleyerek maliyet fonksiyonu minimize edilir.

Denklem (4.20)' den, (4.21) koşulu sağlanırsa ve aşağıdaki eşitlikler yerine yazılırsa;

$$F = BE + QC$$

$$\begin{aligned} H &= C R \\ F u(t) + G y(t) - H r(t) + E d &= 0 \end{aligned} \quad (4.23)$$

GMV kontrol kanunu, ayarlanabilen değişkeni şu şekilde ifade eder;

$$u(t) = \frac{H r(t) - G y(t) - E d}{F} \quad (4.24)$$

Eşitlik (4.24) ile verilen ve kontrol kanunun da yer alan F, G, H polinomları bir hesaplama yöntemi kullanılarak belirlenir. Bu amaçla PRBS sinyalleri ve Bierman algoritmasından yararlanılmıştır. Burada E=1 alınmıştır.

Bierman algoritması (Bierman 1976), doğrusal bir modelin katsayı matrisi P'yi $P=UDU^T$ şeklinde çarpanlara ayrılması ile ele alınır. Verimli ve kararlı güncelleştirme işlemi birim üst üçgensel çarpan U ve diagonal çarpanı D için geliştirilmiştir. Bu algoritmanın hesaplama süresi kısa, kararlı ve boyut esnekliğine sahip olması önemli bir avantajdır. Buna UDU^T veya ekonomik bilgisayar zamanlı parametre hesaplama algoritması adı verilmiştir. Algoritmanın uygulanması için sistem açık-hat halindeyken sistemin giriş ya da ayarlanabilen değişkenine bir PRBS'lik etki verilerek çıkış değerleri elde edilir. Ardarda parametre tahmini yapmak için sistem modeli ifadesinden yararlanılır. Eşitlik (4.11)'de verilen sistem modeli ifadesinde k zaman gecikimi değeri bir örnek alma zamanına eşit seçilerek aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir,

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{C}{A} e(t) \quad (4.25)$$

ARMAX modeli, ofsetin ilavesiyle yeniden yazılırsa;

$$Ay(t) = Bu(t-1) + Ce(t) + d \quad (4.26)$$

Genelleştirilmiş CARMA veya ARMAX model formu en çok kullanılan olup, bu çalışmada da CARMA model formu kullanılmıştır.

$$P(t) = U(t)D(t)U^T(t) \quad (4.27)$$

Eşitlik (4.27) ile verilen P(t) katsayı matrisinin başlangıçta belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada P(0) matrisi, bir katsayı ile birim matrisin çarpımı olarak ifade edilebilir.

$$P(0) = \alpha \cdot I \quad (4.28)$$

Denklem (4.25)'den tekrar şu şekilde yazılırsa;

$$y(t) = X^T(t)\theta + e(t) \quad (4.29)$$

X^T veri vektörü olup, sistemin girdi ve çıktı değerlerini içerir.

$$X^T = [y(t-1), \dots, y(t-n_a), u(t-1), \dots, u(t-n_b-1), e(t-1), \dots, e(t-n_c)] \quad (4.30)$$

θ bilinmeyen parametrelerin vektörüdür.

$$\theta^T = [-a_1, \dots, a_{n_a}, b_0, \dots, b_{n_b}, d_0, c_1, \dots, c_{n_c}] \quad (4.31)$$

Bierman hesaplama algoritması şu şekildedir.

1. ADIM: f ve g vektörleri hesaplanır.

$$\begin{aligned} f &= U^T(t-1)X(t) \\ g &= D(t-1)f \end{aligned} \quad (4.32)$$

Burada $U(t)$ üst üçgensel matris, $D(t)$ diyagonal matristir.

2. ADIM: ξ hata değeri hesaplanır.

$$\xi(t) = y(t) - X^T(t)\theta(t-1) \quad (4.33)$$

3. ADIM: $j=1, m$ için (a) ve(b) adımları tekrar edilir.

$$(a) \quad \beta_j = \beta_{j-1} + f_i g_i$$

(b) $I=1, j-1$ için $j>1$ iken hesaplanır.

$$d_j(t) = \beta_{j-1} d_j(t-1) / \beta_j \lambda \quad (4.34)$$

$$u_{ij}(t) = u_{ij}(t-1) - v_i f_j / \beta_{j-1} \quad (4.35)$$

$$v_j = g_j$$

$$v_i = v_i + u_{ij}(t-1)v_j \quad (4.36)$$

4. ADIM: v 'nin değerleri L 'nin elemanları olarak atanır.

$$L^T(t) = [v_1, v_2, \dots, v_m] \quad (4.37)$$

5. ADIM: parametreler güncellenir.

$$\theta(t) = \theta(t-1) + L(t)\xi(t) / \beta_m \quad (4.38)$$

6. ADIM: $t=t+1$ alınarak 1. adıma dönülerek tekrarlanır.

Bu algoritma çeşitli kendinden ayarlamalı kontrol yöntemlerinde model parametrelerinin tahmini için kullanılmaktadır.

4.4. GMV Algoritması

Genelleştirilmiş minimum değişimeli kontrol edici algoritmalarında belirlenen set noktası ve optimum koşullara uygun kontrol parametreleri otomatik olarak hesaplanabilir. Daha önceki kısımlarda da anlatıldığı gibi kontrol edilen sistemin giriş ve çıkış değişkenleri anlık kesikli sinyaller halinde ölçülür ve sistem tanımlayıcıya gönderilir. Buradan model parametreleri hesaplatılır. Ayar parametreleri olan k ve λ değerleri belirlenerek kontrol çıktısı üretilir ve prosese gönderilir. GMV kontrol algoritması ileri beslemeli bir Q fonksiyonu içerir. Bu fonksiyon kontrol performansını etkileyen diğer parametrelerin yanında çok önemli bir faktördür.

GMV algoritması şu şekilde özetlenebilir.

1. Sistem açık hatta iken sisteme bir PRBS sinyali etkileyici kuvvet olarak ve proses çıktısı elde etmek için uygulanır. Bu etki altında sistem girdi ve çıktıları ölçülür.
2. Bierman parametre hesaplama algoritması kullanılarak denklem (4.23)'den F , G , H polinomlarının katsayıları hesaplanır. $E=1$ alınmıştır.
3. Eşitlik (4.24)'de verilen kontrol çıktısından, kontrol sinyali $u(t)$ oluşturulur.
4. $u(t)$, kontrol edilecek prosese uygulanarak kontrol gerçekleştirilir.
5. Kontrol komutuna göre 1 veya 2' ye dönülür.

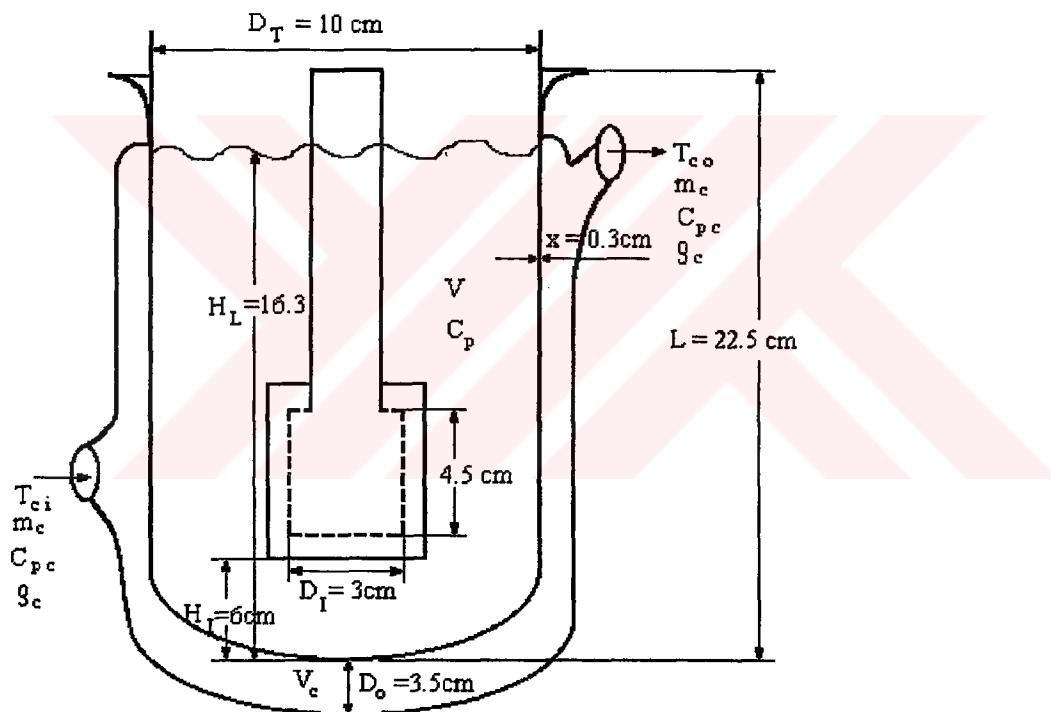
1. Adıma, işletim koşullarının önemli ölçüde değişmesiyle dönülür. Aksi halde Bierman algoritmasının hesapladığı parametre seti alınarak basic dilinde yazılmış GMV algoritmasına yerleştirilir. On-line bilgisayar ile reaktör içi sıcaklığın kontrolü deneysel olarak gerçekleştirilmiş olur. Aynı koşullar fortran 77 dilinde yazılmış teorik bilgisayar programında da kullanılarak sıcaklık kontrolu sağlanmıştır.

5. APARAT TANITIMI ve DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde stiren polimerizasyonunun oluştugu soğutma ceketli kesikli bir reaktörün on-line bilgisayar yardımıyla Genelleştirilmiş Minimum Varyans kontrolunda kullanılan aparatlar, temel bazı ölçümler ve deneyin yapılış yöntemi anlatılmıştır.

5.1. Aparat Tanıtımı

Tepkimenin gerçekleştirildiği soğutma ceketli kesikli cam reaktörün boyutları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Reaktörün iç hacmi 1600 ml. ve soğutma ceketinin hacmi 980 ml. olup, kullanılan toplam çözelti miktarı 1100 ml.'dir.



Şekil 5.1. Reaktör boyutları

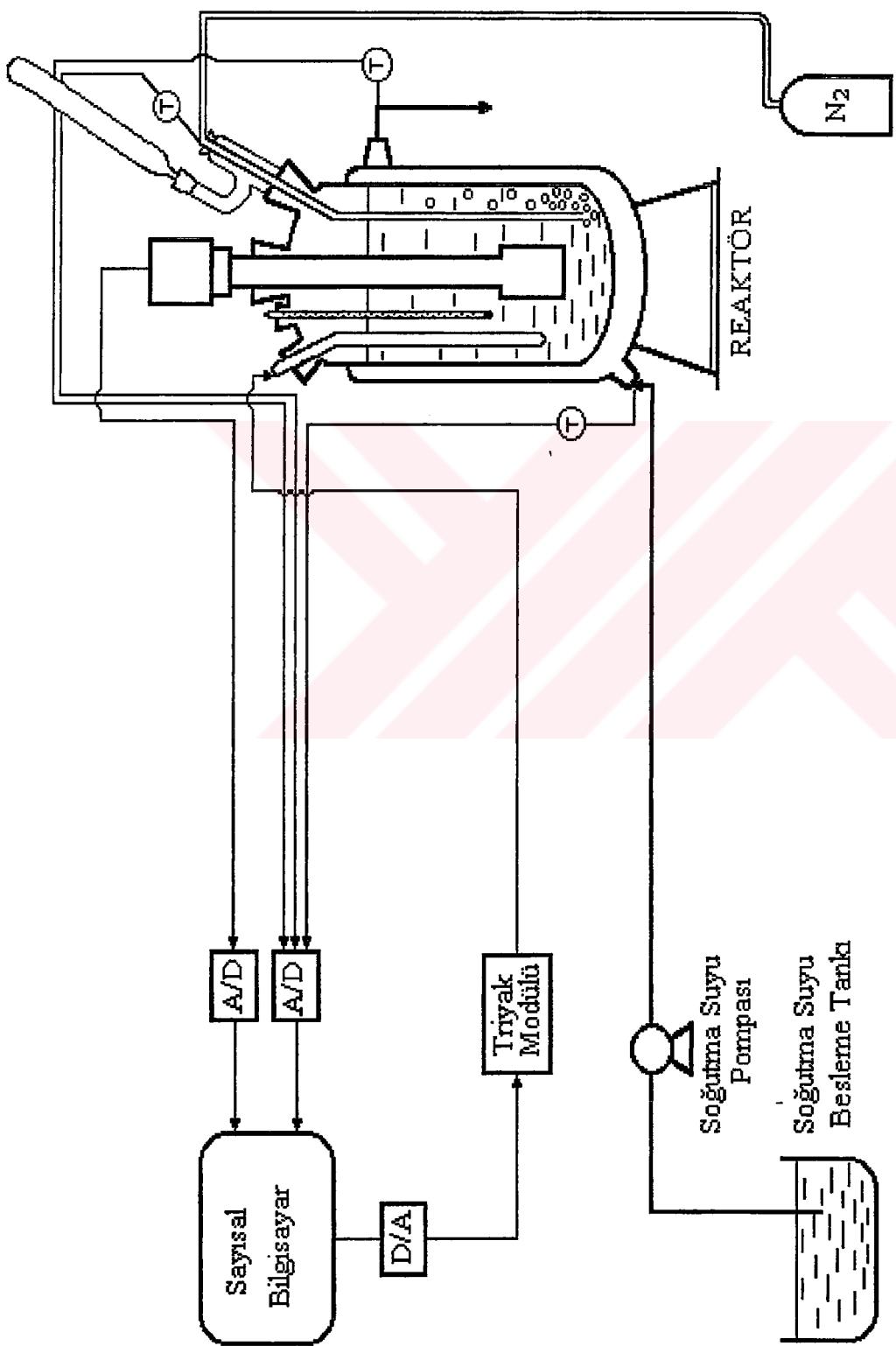
Reaktör kapağı beş rodajlı olup, kapağın tam ortasındaki ağızdan döner viskozimetre girmekte ve kapağa monte edilmiştir. Diğer rodajlara dalgaç ısıtıcı, geri soğutucu, termoçift-azot gazı giriş borusu ve termometre yerleştirilmiştir. Son rodaj ise

tepkimenin başlatılması ve deney boyunca gerekli ölçümler için numune almak amacıyla kullanılmıştır.

Döner viskozimetre, polimerizasyon sırasında meydana gelen viskozite değişimlerini ölçen ve bu ölçümleri sayısal bilgisayarda grafik olarak gösteren bir cihazdır. Aynı zamanda karıştırıcı görevi yapan döner viskozimetrenin çalışma prensibi, 12 voltlu bir DC motor ve buna bağlı karışım içeresine batırılmış milin dönme esasına dayanır. Karışımın viskozitesi arttıkça milin aynı hızla dönebilmesi için daha fazla güç sarfetmesi gerekecektir. İşte bu farklı dönme ve güç çekme özellikleri viskozite değişimlerinden oluşmakta ve viskozite ölçümleri için temel teşkil etmektedir. Bu elektronik bir devre yardımıyla sayısal bilgisayara gelmekte ve A/D çevirici yardımıyla en küçük sıcaklık değişimlerine bile duyarlı viskozite değişimleri bilgisayardan gözlenebilmektedir.

Reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıklarını termoçiftlerle okunmakta ve başka bir A/D çevirici yardımıyla bilgisayara aktarılmaktadır. Termoçiftler iki farklı alaşımın uçlarının kaynaklanması ile oluşan sıcaklık ölçü elemanlarıdır. Kaynak nokta sıcak, diğer açık iki uç ise soğuk nokta diye adlandırılır. Sıcak nokta ile soğuk nokta arasında ki sıcaklık farkından mV. mertebesinde gerilim üretilir. Üretilen gerilimin 0-4 mV. mertebesinde olması ve sayısal bilgisayar ile termoçift arasına bir ön yükselci yerleştirilmesi neticesinde gerilim 0-10 V.'a yükseltilir. Ön yükselticiden çıkan sinyaller A/D çeviricisinden geçtikten sonra bilgisayara gelir. Bilgisayara ulaşan sıcaklık verileri BASIC dilinde yazılmış GMV algoritmasında gerekli hesaplamalar yapılarak kontrol çıktıısı elde edilir. Hesaplanan kontrol çıktıısı yine bir sinyal ile D/A çevirici yardımıyla 4-20 mA. akım şeklinde triyak modülüne iletilir. Triyak modülü bilgisayardan gelen sinyallere göre reaktördeki dalgıç ısıtıcıya verilen ısıyı ayarlar. Yapılan çalışmada Fe-Constant termoçiftler kullanılmıştır. On-line amaçlı kullanılan bilgisayar DATA-80 marka, 640 kB RAM ve 8 Mhz hızındadır.

Reaktör içerisindeki dalgıç ısıtıcı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı kuvars camdan yapılmış, içine $113\ \Omega$ 'luk rezistans (Cr-Ni) tel yerleştirilmiş ve izolasyon için seramik kullanılmıştır. Isıtıcı, bir triyak modülü ve D/A çeviricisi ile bilgisayara bağlanmıştır. Triyak modülü 220 volt şehir şebekesi ile çalışan, bilgisayar ve dalgıç ısıtıcı arasına



Şekil 5.2. Stiren polimerizasyonunun oluştugu soğutma ceketli kesikli bir reaktörün
on-line bilgisayar kontrolünün yapıldığı deney sistemi

yerleştirilmiş elektronik bir devredir. D/A çeviricisinden gelen sinyaller 0-255 Byt arasında istenen kontrol çıkışına göre triyak modülünü devreye sokar ve reaktördeki ısıtıcıya gönderilen enerji, triyaka gelen sinyale göre değişir. Bu sinyaller sisteme paralel bağlı bir lamba aracılığı ile de izlenebilir.

Reaktörde bulunan çözeltinin dibinden azot gazi gönderilerek, reaksiyon oluşumunda meydana gelen radikaller hava içinde ve çözücüde çözünmüş oksijen ile oldukları için, azot gazi ile bozucu etkideki oksijen gazları da ortamdan uzaklaştırılmış ve aynı zamanda tepkime ortaminın da karışması sağlanmıştır. Ayrıca buhar faza geçen toluenin geri kazanımı için de sisteme bir geri soğutucu yerleştirilmiştir.

Yine soğutma ceketinden sabit akış hızında ve değişmeyen sıcaklıkta sürekli olarak geçirilebilmesi için peristaltik pompa kullanılmıştır. Bilgisayar, A/D çeviricisinden gelen sinyaller ile istenen Byt'a göre pompa devrini uygulamadaki set değerine getireilmekte ve sisteme belli kütlesel akış hızında soğutma suyu beslemektedir. Deneysel çalışmalarında kullanılan deney düzeneği Şekil 5.2'de verilmiştir.

5.2. Deneyler için Ön Hazırlık ve Temel Ölçümler

Bu kısımda deneysel çalışmalarında kullanılan monomer ve başlatıcının saflaştırılma işlemleri yapılmıştır.

5.2.1. Stiren monomerinin saflaştırılması

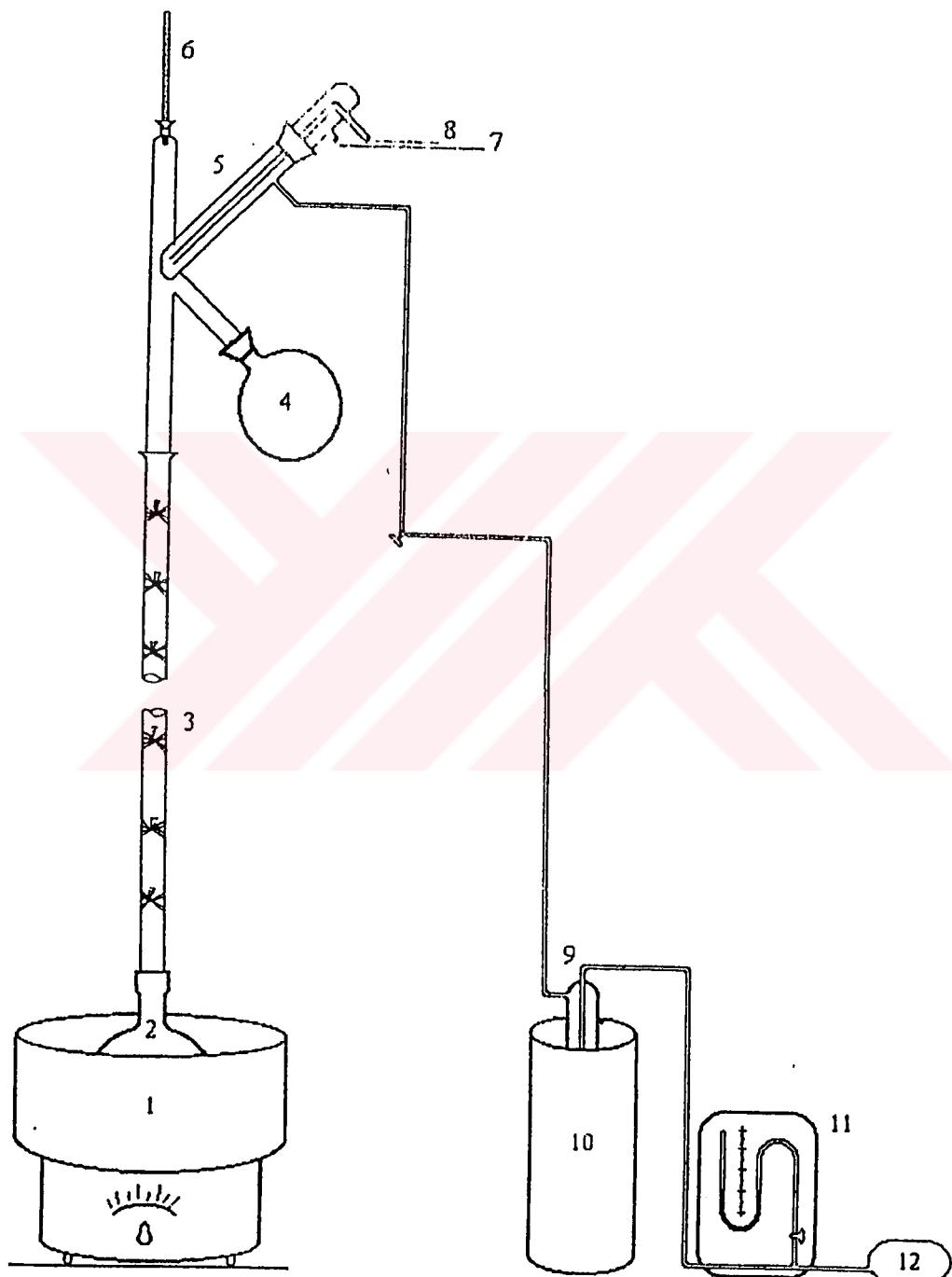
Stiren İzmit'te bulunan YAR-PET'ten temin edilmektedir. Deneylerden kısa süre önce 20-30 mmHg. vakum altında, devar kabı içerisinde sıvı azot kullanılarak distilasyonu yapılmış, stiren içerisinde başta hidrokinon olmak üzere safsızlıklardan uzaklaştırılarak oldukça saf stiren elde edilmiştir. Şekil 5.3'de verilen düzeneğin birimleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Su banyolu ısıticisi
2. Stiren monomeri
3. Vigros kolon
4. Distile edilen stiren toplama balonu
5. Parmak soğutucu
6. Termometre
7. Soğutma suyu girişi
8. Soğutma suyu çıkışı
9. Tuzak
10. Devar kabı
11. Manometre
12. Vakum pompası

5.2.2. Benzoilperoksit başlatıcısının kristallendirme işleminin yapılışı

Stirenin radikalik polimerizasyonunda başlatıcı olarak benzoilperoksit kullanılmıştır. Benzoilperoksit içerisinde bulunan %25 H₂O' nun uzaklaştırılması amacıyla kristalizasyon işlemi kısaca aşağıdaki gibi yapılır.

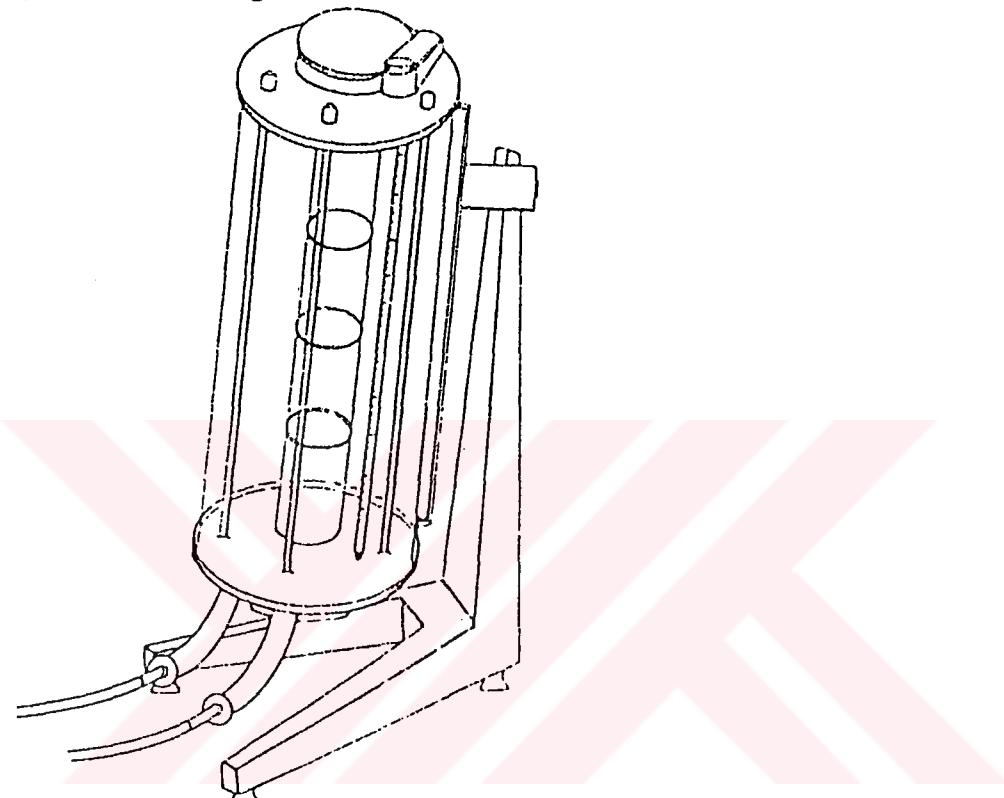
50 g. benzoilperoksit, 200 ml. kloroform içerisinde çözülür, süzülür ve 500 ml. metanol bulunan bir balona boşaltılır. Bu çözelti buzlu ortamda soğutularak benzoilperoksit kristallendirilir ve süzgeç kağıdında süzülmerek desikatörde kurutulur. Böylece % 99 - % 99.5 saflıkta benzoilperoksit elde edilmiş olur.



Şekil 5.3. Stiren saflaştırma ünitesi

5.2.3. Bilya düşmeli viskozimetre ile viskozite tayini

Deneysel çalışmalar sırasında belli zaman aralıklarında reaktör içerisindeki çözeltiden alınan numunelerin viskoziteleri ölçülmüştür. Ölçümlerin yapıldığı Şekil 5.4'de ki cihaz, dikey ile 10^0 lik açı yapan bir silindir ve bu silindirin içinde viskozitesi ölçülecek çözeltinin konulduğu ikinci bir silindir camdan ibarettir.



Şekil 5.4. Bilya düşmeli viskozimetre

Dış silindir, soğutma suyu giriş ve çıkışı olan aynı zamanda su ile doldurulan bir cekettir ve içerisinde bir ısıtıcı vardır. Bu ısıtıcı cekette bulunan suyun ısıtilması ve iç silindire konulan viskozitesi ölçülecek sıvının da aynı sıcaklığa gelmesini sağlar. İç silindire konulan sıvının içerisinde bırakılan bilyanın, üst çizgi ile alt çizgi arasındaki düşme zamanı bir kronometre yardımıyla belirlenir. Aşağıdaki denklemden karışımın viskozitesi cp. cinsinden hesaplanır.

$$\frac{\mu_k}{\mu_t} = \frac{\rho_k t_k}{\rho_t t_t} \quad (5.1)$$

Bilya düşmeli viskozimetre ile ilgili örnek hesaplama ve programı EK-3'de verilmiştir.

5.2.4. Stiren monomer dönüşümünün hesaplanması

Viskozite ölçümlerinde olduğu gibi belli zaman aralıklarında reaktördeki çözeltiden 5 ml.numune alınır ve içerisinde 50 ml. metanol bulunan beher içine dökülecek polistirenin çökmesi beklenir. Bagetle zaman zaman karıştırılarak metanolden uzaklaştırılır, bir gün kadar bekletilen çözelti Goach krozesinde vakumla süzülür ve kurutulur. Kurutulan ve tartılan polimer % dönüşümü denklem (5.2) den hesaplanır.

$$\% \text{Dönüşüm} = \frac{P.W.V_T}{5.V_s.\rho_s} 100 \quad (5.2)$$

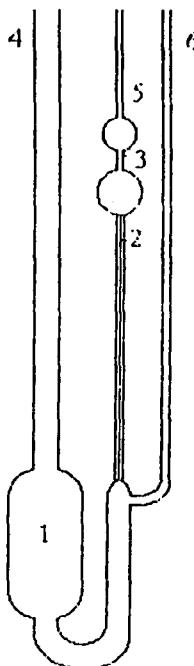
Monomer dönüşümü için örnek hesaplama programı EK- 4'de verilmiştir.

5.2.5. Viskozite ortalama molekül ağırlık tayini

Polimer örneklerinin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunabilmesi için Ubbelohde viskozimetresinden yararlanılmıştır. Yöntem temel olarak seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesinin ölçümüne dayanır. Her deneyin sonunda alınan, çöktürme ve metanolden uzaklaştırma işlemleri yapılan polimer numunesi ortalama molekül ağırlık tayininde kullanılır.

Polistiren numunesinden 0.1 g. alınır ve 10 ml. toluen içerisinde çözülür. Böylece % 1 lik çözelti elde edilir. Gerekli miktarlarda toluen ilavesi ile % 0.8, % 0.6, % 0.5 ve % 0.4 lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır. Farklı derişimlerdeki bu çözeltilerin Ubbelohde viskozimetresinde viskoziteleri ölçülür. Şekil 5.5'de görülen Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan deneysel yöntem aşağıda verilmiştir.

Camdan yapılmış bir su banyosu içerisinde karıştırıcı, termostatlı ısıtıcı ve Ubbelohde viskozimetresi yerleştirilir. Su banyosu 25 °C' de sabit tutulur. Önce çözücü olarak kullanılan toluen, viskozimetrenin 4 noktasından 1 no' lu hazneye konur. 6 nolu borunun ucu parmak ile kapatılarak 5 noktasından bir puar yardımıyla basınç yapılarak, çözeltinin en üstteki balona dolması sağlanır. 5 ve 6 no' lu boruların uçları açılarak çözeltinin 3 ile 2 noktaları arasında serbestçe akması sağlanır. Akış süresi t_o kronometre yardımıyla belirlenir. Bu işlem daha sonra polimerin seyreltik çözeltilerine sırasıyla uygulanır. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler hesaplanır.



Şekil 5.5. Ubbelohde viskozimetresi

$$\mu_r = \frac{t}{t_0} \quad (5.3)$$

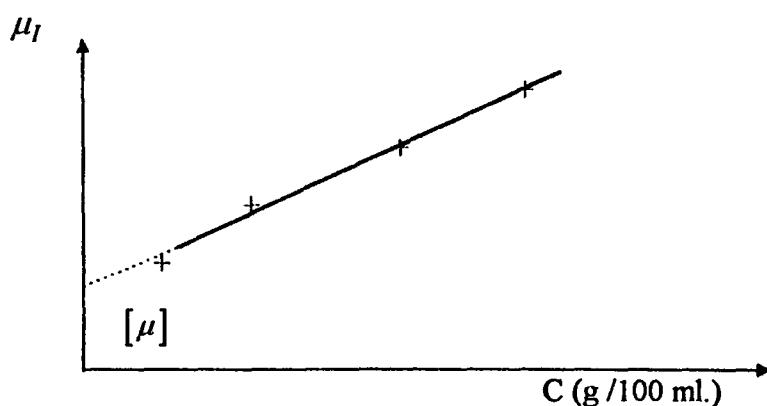
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye geçirilir.

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (5.4)$$

Buradan da her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler bulunur.

$$\mu_s = \frac{\mu_{sp}}{C} \quad (5.5)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler derişime karşı grafiğe geçirilir ve mutlak viskozite $[\mu]$ bulunur.



Şekil 5.6. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Denklem (5.6) dan polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

$$[\mu] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha \quad (5.6)$$

Burada K ve α sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığının büyüklüğüne, çözücüün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak literatürden alınmıştır (Pulat 1985). Deneyler için polimerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve bir hesaplama örneği EK-5' de verilmiştir.

5.2.6. Ortalama zincir uzunluğu sayısının hesaplanması

Polimerik maddelerin fiziksel ve mekanik özellikleri ile ortalama molekül ağırlığı, ortalama zincir uzunluğu sayısı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Her ne şekilde üretilirse üretilsin tüm polimerik maddelerin zincir uzunlukları aynı olmaz. Zincir uzunlukları kimi zaman kısa kısa bazende uzun zincirler halinde bulunurlar. Bunun için zincir uzunlukları için de aynı ortalama sayıca molekül ağırlığı, ortalama viskozite molekül ağırlığı veya ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı gibi ortalama zincir uzunluklarından söz edilir. Önceki kısımda bulunan viskozite ortalama molekül ağırlığından faydalananarak, ortalama zincir uzunluğu sayısı denklem (5.7)'den hesaplanabilir.

$$\bar{M}_n = \bar{D}p \cdot M_i \quad (5.7)$$

Burada, $M_n \equiv M_v$ alınabilmekte (Ortalama molekül ağırlığı)

D_p : Polimerizasyon derecesi

M_i : Stiren monomerinin molekül ağırlığı

Polimerizasyon kinetигinden de bilineceği üzere sonlanma, kombinasyonla ve disproporsiyonasyonla (proton transferi) olmak üzere iki şekilde olmaktadır.

Kombinasyonla sonlanmada:

$$2X_n = \bar{D}p \quad (5.8)$$

Disproporsiyonasyon ile sonlanmada ise polimerizasyon derecesi, kinetik zincir uzunluğuna eşittir. Bu çalışmada disproporsiyonasyonla sonlanma kabulü yapılmış ve

$$X_n = \bar{D}p \quad \text{almıştır.} \quad (5.9)$$

5.3. Deneyin Yapılışı

Çalışmalar, başlatıcının anı beslenmesi durumunda, sabit sıcaklıkta ve değişken sıcaklıkta, dinamik ve kontrol deneyleri olmak üzere iki ana gruptan oluşmaktadır. Tüm deneysel çalışmalarında daha önce anlatılan saflaştırılmış stirenden 770 ml. toluenden 330 ml. olmak üzere toplam 1100 ml. çözelti reaktöre konulmuş ve reaktör kapağının ortasındaki rodaja döner viskozimetre monte edilerek kapak kapatılmıştır. Reaktör içindeki karışım seçilen başlangıç sıcaklığına kadar varyakla ısıtılmış, deney süresince aynı sıcaklıkta sabit kalabilmesi için varyak elle ayarlanmıştır. Reaktöre, çözeltinin dibinden sürekli azot gazı beslenerek inert bir atmosferle birlikte tepkimenin karışması sağlanmış, ayrıca toluen çözücüsünün geri kazanımı için de sisteme geri soğutucu bağlanmıştır. Başlangıçta sıcaklığın zamanla değişmediği gözlenerek, benzoilperoksitin reaktöre anı beslenmesiyle polimerizasyon gerçekleştirilmişdir. Burada istenilen dönüşüm ve zincir uzunluğuna göre hesaplanan optimum reaksiyon süresi ve başlatıcı konsantrasyonu için çeşitli sıcaklıklarda dinamik deneyler yapılmıştır.

Benzer şekilde kontrol çalışmalarında da reaktöre aynı miktar stiren-toluen karışımı konularak sabit akış hızında ve sıcaklıkta soğutma suyu prosese gönderilir. Sistem her iki çalışma durumunda da başlangıç sıcaklığına kadar varyakla ısıtılmış, daha sonra varyak devreden çıkartılarak triyak modülüne bağlanmıştır. Bir süre triyakla bu sıcaklıkta yatkın koşulda tutulmuş gerekli başlatıcı miktarı reaktöre anı beslenerek tepkime başlatılmıştır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan, sıcaklık yükselmeleri GMV kontrol algoritmaları ile engellenmiş, reaktör içi sıcaklığının seçilen sabit sıcaklıklarda ve değişken sıcaklıklarda kontrollü gerçekleştirilmiştir.

Deneysel istenilen dönüşüm ve ortalama molekül ağırlıkları dikkate alınarak önceden hesaplanan minimum reaksiyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu, sabit ve değişken set noktalı sıcaklıklarda yapılmıştır. Sıcaklık ve viskozite değişimleri sayısal bilgisayarda gözlenerek tepkimenin gelişmesi ve sıcaklığın kontrolü GMV algoritması ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerle bilya düşmeli viskozimetrede karışımın viskozitesi, çöktürme yöntemiyle polimer dönüşümü ve Ubbelohde viskozimetresi ile de viskozite ortalama molekül ağırlığı deneysel olarak bulunmuştur.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, stiren polimerizasyonunun olduğu soğutma ceketli kesikli polimer reaktörünün dinamiği ve kontrolundan elde edilen deneysel ve teorik sonuçlara yer verilmiştir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği ve teorik hesaplamalarda kullanılan işletim koşulları her deney için ayrı ayrı gösterilmiştir.

6.1. Optimum Koşulların Belirlenmesi

Bölüm 3.2'de anlatılan ve verilen eşitlikler doğrultusunda, önceden belirlenen monomer dönüşümü, molekül ağırlığı ve ortalama zincir uzunluğu sayısına minimum reaksiyon süresinde ve minimum başlatıcı derişimi ile sabit sıcaklıkta ve değişken sıcaklıklarda deneylerin yapılabilmesi için öncelikle optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır.

6.1.1. Başlatıcının ani beslenmesi ve sabit sıcaklık için optimum koşulların belirlenmesiyle ilgili sonuçlar

Optimum koşullar kütle denklikleri ve Lagrange çarpanları yöntemi kullanılarak istenilen dönüşüm ve zincir uzunluğu sayısının tercih edilmesine bağlı olarak bulunur. Bu çalışmada, ilk olarak % 50 dönüşüm ($m^* = 0.5$) ve 500 ortalama zincir uzunluğuna sahip ($X_n = 500$) ürün elde edilmesi için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Benzer şekilde % 30 dönüşüm, 1000 ortalama zincir uzunluğu sayısı ve % 30 dönüşüm, 500 zincir uzunluğu sayısına ulaşmak amacıyla yapılan tüm optimum koşullar Çizelge 6.1'de tablo halinde verilmiştir. Çalışmada etkinlik faktörü $f=0.5$ olarak alınmış, konu ile ilgili örnek bir hesaplama EK-1'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Başlatıcının ani beslenmesi ve sabit sıcaklık koşullarında optimum parametre değerleri

Optimum Parametreler						
Deney No:	M_0 (mol/l)	T (°C)	I_0 (mol/l)	t_f (dk.)	m^*	X_n^*
1	6.092	103.8	0.0126	150.6	0.5	500
2	6.092	105.5	0.0038	124	0.3	1000
3	6.092	114.7	0.00754	42	0.3	500

6.1.2. Başlatıcının ani beslenmesi ve değişken sıcaklık için optimum koşulların belirlenmesiyle ilgili sonuçlar

EK-2'de verilen bilgisayar programından birçok başlatıcı konsantrasyonlarına karşılık gelen sıcaklık profilleri bulunabilir. Ancak kontrol sisteminin etkinliğini anlamak için uygun üç sıcaklık profili seçilmiştir. Profillerin zamana göre değişimlerini en hızlı, orta ve az olduğu durumlara göre seçimi yapılmıştır. Buna göre yapılan tercihli profiller Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Ayrıca optimizasyon sonucunda elde edilen işletim koşulları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Başlatıcının ani beslenmesi ve değişken sıcaklık koşullarında optimum parametre değerleri

Optimum Parametreler						
Deney No:	M_0 (mol/l)	T (°C)	I_0 (mol/l)	t_f (dk.)	m^*	X_n^*
1	6.092	89.04	0.0185	212	0.5	500
2	6.092	92.67	0.015	170	0.5	500
3	6.092	97.1	0.0125	127	0.5	500

6.2. Kesikli Polimer Reaktörünün Dinamiği

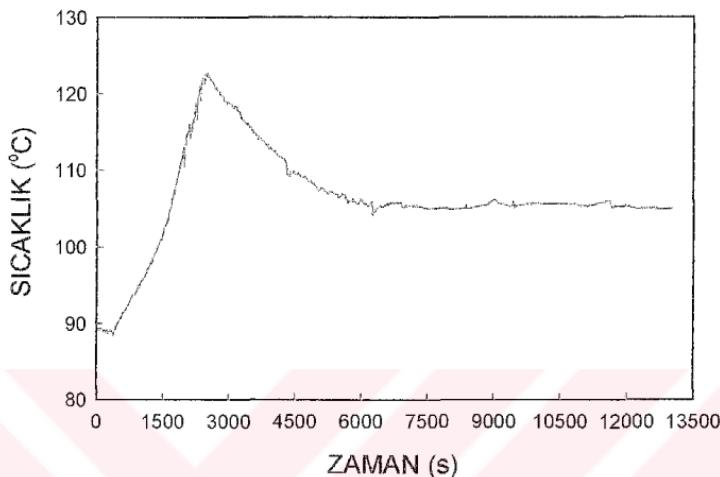
Genel olarak kontrol tasarımlarının yapılabilmesi için sistemin dinamik davranışlarının bilinmesinde yarar vardır. Bu amaçla sistemin giriş değişkenlerine birtakım etkiler verilerek, çıkış değişkenlerinin zamana karşı değişimleri takip edilir. Burada tepkime ısı salan olup, kontrol edilmede reaksiyonun başlangıç sıcaklığından 25-30 °C'ye varan sıcaklık yükselmeleri gözlenmiştir. Dinamik çalışmalar deneysel ve teorik olmak üzere iki aşamada gerçekleştirılmıştır.

6.2.1. Deneysel dinamik sonuçlar

Çizelge 6.2'de verilen optimum işletim koşullarında üç ayrı dinamik deney yapılmıştır. Bölüm 5.2.1'de anlatıldığı üzere hazırlanan stirenden 770 ml. ve toluenden 330 ml. reaktör içerisine konulur. Reaktör içerisinde daldırılan 420 watt'lık dalgıç ısıtıcıya varyak ile verilen gerilim sonucunda reaktör sıcaklığı 89.04 °C'ye kadar ısırılır. Çizelge 6.3'de verilen yatkın hal koşulunda bir süre bekletildikten sonra başlatıcı miktarı olan 0.0185 mol/l. (4.929 g.) benzoilperoksit anı olarak reaktöre beslenerek, reaksiyon başlatılır. Sistem açık hatta, sıcaklığın zamanla değişimi minimum süre olarak bilinen 212 dk. boyunca hem on-line bilgisayar ile gözlenmiş hem de basic programlama diliyle datalar bilgisayara kayıt edilmiştir. Okunan sıcaklık değerleri, zamana karşı grafiğe geçirilerek Şekil 6.1'de verilmiştir.

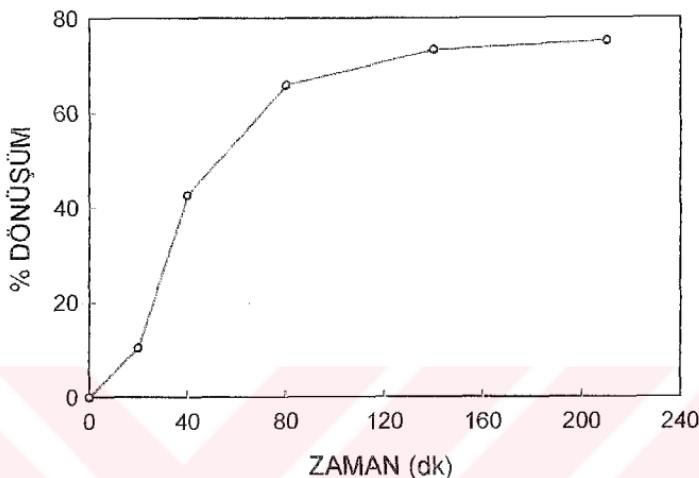
Çizelge 6.3. Dinamik deneyler için yatkın hal koşulları

Deney No	m_e (ml/s)	T_{ci} (°C)	T_{c0} (°C)	T_R (°C)	Q (watt)
1	0.5	18	72	89.04	226.54
2	0.5	18	74	92.67	259.5
3	0.5	18	78	97.1	286.7

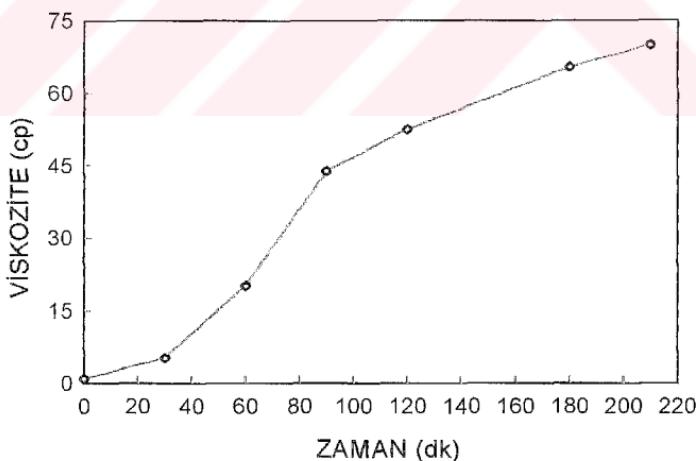


Şekil 6.1. Açık-hat deneysel dinamik sonuçları ($I_0=0.0185 \text{ mol/l}$, $T=89.04^{\circ}\text{C}$, $t_f=212 \text{ dk}$)

Deney süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerin EK-4'de anlatılan % dönüşüm değerleri hesaplanarak, reaksiyon sonucunda % 75.1 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca bilya düşmeli viskozimetre ile viskozitesi, Ubbelohde viskozimetresi ile indirgenmiş viskozite, buradan da ortalama molekül ağırlığı 14755 bulunmuştur. Deneysel sonuçlar sırasıyla Şekil 6.2-4'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. % Dönüşüm - zaman grafiği ($I_0=0.0185 \text{ mol/l}$, $T=89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=212 \text{ dk.}$)



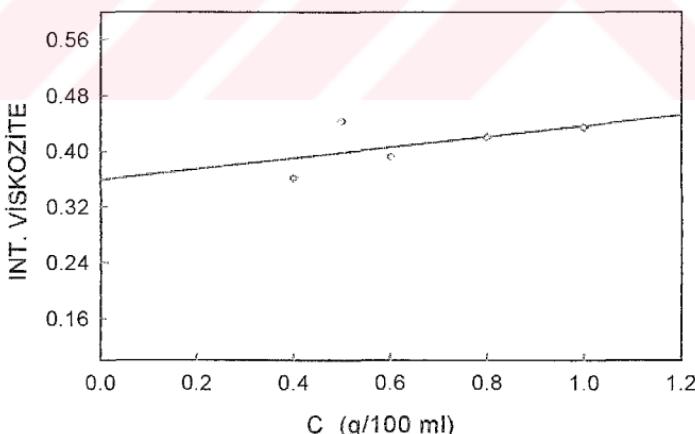
Şekil 6.3. Viskozite-zaman grafiği ($I_0=0.0185 \text{ mol/l}$, $T=89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=212 \text{ dk.}$)

Çizelge 6.2'de verilen, diğer işletim koşulunda deneyler yapılmış, reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 6.5'te verilmiştir. Bu deney verilerine göre ulaşılan son monomer dönüşümü % 70.27, viskozite ortalama molekül ağırlığı 18234 olarak bulunmuştur (Şekil 6.6-8).

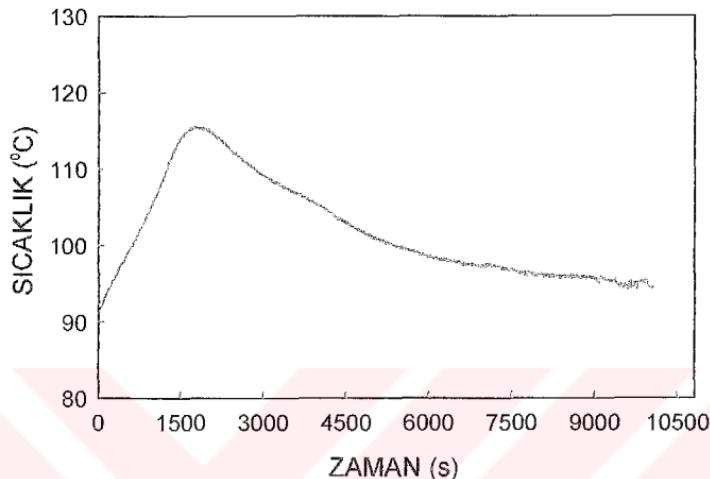
Reaktör içi sıcaklığının dinamiği son olarak 3 no'lu deney işletim koşullarında yapılmış, sıcaklık-zaman değişim grafiği Şekil 6.9'da verilmiştir. Deney sonucunda dönüşüm % 57.79 ve ortalama viskozite molekül ağırlığı 24150 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.10-12'de % dönüşüm, viskozite ve indirgenmiş viskozite-konsantrasyon değişim grafikleri gösterilmiştir. Yukarıda ki koşullarda yapılan dinamik deney verileri Çizelge 6.4'de topluca değerlendirilmiştir.

Çizelge 6.4. Kesikli polimer reaktör dinamiği deneySEL sonuçları

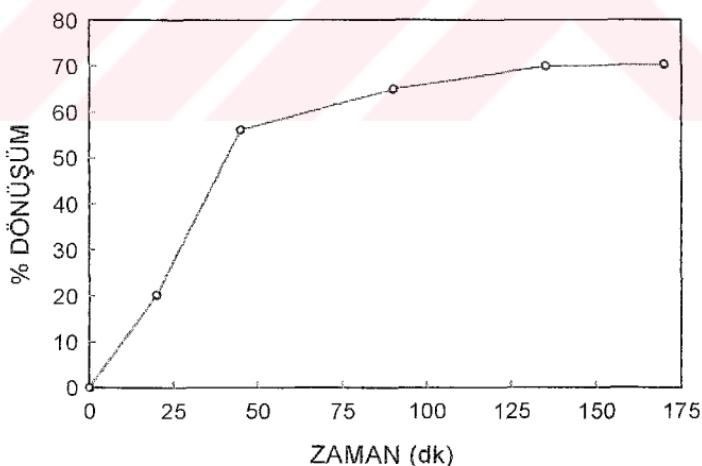
Deney No:	M_0 (mol/l)	I_0 (mol/l)	t_f (dk)	T (°C)	% dön.	M_v (g/mol)	X_n
1	6.092	0.0185	212	89.04	75.1	14755	142
2	6.092	0.0150	170	92.67	70.27	18234	175
3	6.092	0.0125	127	97.1	57.79	24150	232



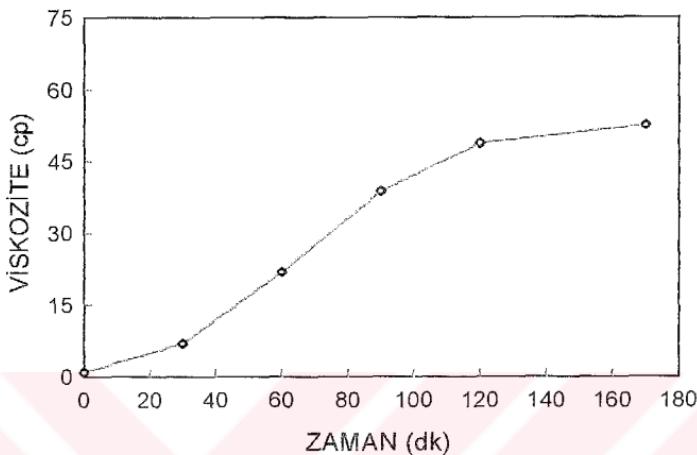
Şekil 6.4. Indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi
($I_0=0.0185$ mol/l, $T=89.04^{\circ}\text{C}$, $t_f=212$ dk.)



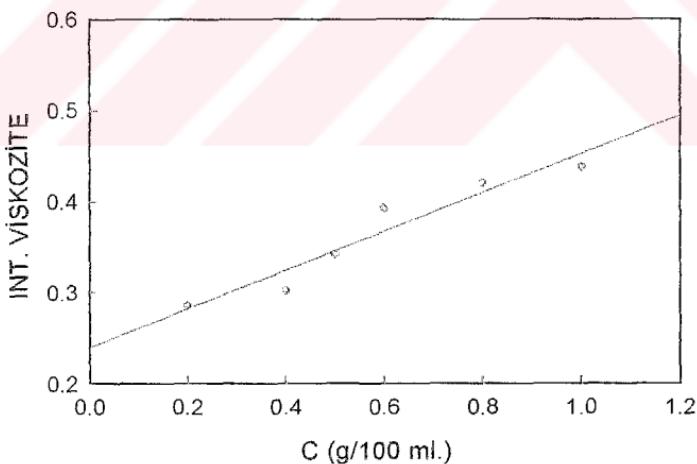
Şekil 6.5. Açık-hat deneysel dinamik sonuçları ($I_0=0.015 \text{ mol/l}$, $T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=170 \text{ dk.}$)



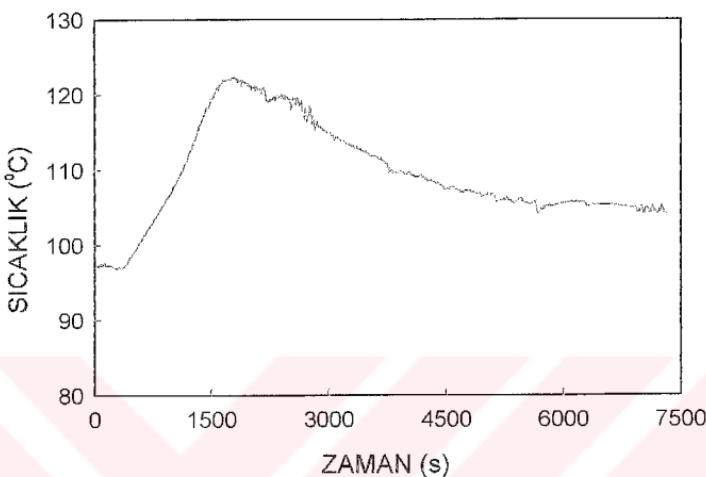
Şekil 6.6. % Dönüşüm - zaman grafiği ($I_0=0.015 \text{ mol/l}$, $T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=170 \text{ dk.}$)



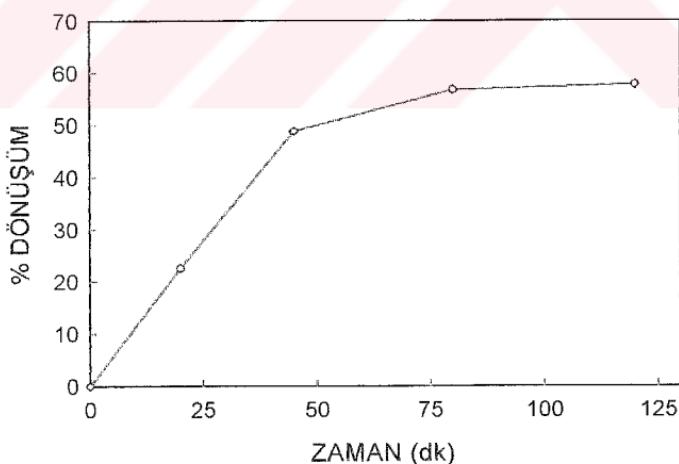
Şekil 6.7. Viskozite-zaman grafiği ($I_0=0.015 \text{ mol/l}$, $T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=170 \text{ dk.}$)



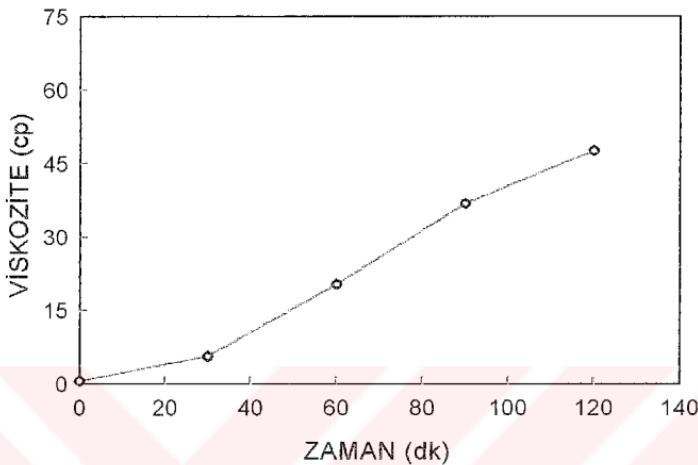
Şekil 6.8. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi ($I_0=0.015 \text{ mol/l}$, $T=92.67 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=170 \text{ dk.}$)



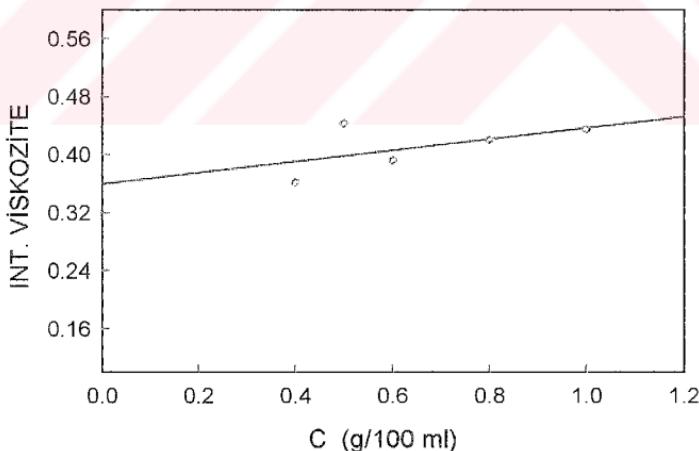
Şekil 6.9. Açık-hat deneysel dinamik sonuçları ($I_0=0.0125 \text{ mol/l}$, $T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=127 \text{ dk.}$)



Şekil 6.10. % Dönüşüm-zaman grafiği ($I_0=0.0125 \text{ mol/l}$, $T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f=127 \text{ dk.}$)



Şekil 6.11. Viskozite-zaman grafiği ($I_0=0.0125 \text{ mol/l}$, $T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_r=127 \text{ dk.}$)



Şekil 6.12. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi ($I_0=0.0125 \text{ mol/l}$, $T=97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_r=127 \text{ dk.}$)

6.2.2. Teorik dinamik sonuçlar

Soğutma ceketli kesikli reaktörün dinamiği deneyel çalışmaların yanısıra teorik olarak incelenmiştir. Bölüm 3.3'de anlatılan prosesin matematiksel modeli kullanılarak reaktörün ve soğutma suyunun enerji denklikleri, başlatıcı ve monomer kütle denklikleri, ölü polimer zincir dağılımının sfirinci moment eşitlikleri oluşturularak Fortran 77 bilgisayar programıyla çözülmüştür. Teorik sonuçlar, Çizelge 6.2'de verilen optimum ve Çizelge 6.3'de ki yatkın hal koşulları ile birlikte dinamik programın çalıştırılması sonucu elde edilmiştir. Reaktör içi sıcaklığı, % dönüşüm ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının teorik sonuçları sonraki kısımlarda kontrol deney sonuçları ile birlikte gösterilmiştir. Ayrıca teorik dinamik sonuçları Çizelge 6.5' de tablo halinde verilmiştir.

Deneysel ve teorik dinamik çalışmaların sonucunda reaktör içi sıcaklığının polimerizasyona etkisi incelenmiş, reaktör sıcaklığının, elde edilen dönüşümün, viskozite ve molekül ağırlıklarının optimum değerlerden oldukça sapığı gözlenmiştir. Ayrıca sonuçlardan da görüleceği gibi dinamik deneysel ve teorik sonuçlar arasında bazı farklılıklar mevcuttur. Bunlar;

- a. Deneyler sırasında analitik ölçümler için alınan numunelerin oluşturduğu hacimsel azalmalar ve sıcaklık etkileşimlerinden olabilmektedir.
- b. Ortalama viskozite molekül ağırlığı deneysel sonuçlardan bulunurken, sayıca ortalama molekül ağırlığı teorik olarak hesaplanmıştır.
- c. Sistem soğutma suyu ile dışardaki sıcaklık etkilerine karşı korunmasına rağmen çözücü buharlaşması sonucu madde kaybı olmakta ve alınan numunelerdeki polimer çözeltisinin derişimi değişmektedir. Bu da deneysel sonuçları oldukça etkilemektedir.

Çizelge 6.5. Kesikli polimer reaktör dinamiği teorik sonuçları

Teorik No:	M_0 (mol/l)	I_0 (mol/l)	t_f (dk)	T (°C)	% dön.	M_n (g/mol)	X_n
1	6.092	0.0185	212	89.04	38	26182	250
2	6.092	0.0150	170	92.67	35	30170	290
3	6.092	0.0125	127	97.1	33	33866	325

6. 3. Sistem Modelinin Belirlenmesi ile ilgili Sonuçlar

Polimer reaktörünün sıcaklık kontrolu bilindiği gibi Genelleştirilmiş Minimum Varyans kontrol ile yapılmıştır. İlgili kontrol sisteminin istenilen düzeyde çalışabilmesi için CARMA tipi bir model kullanılmıştır. Bu modelin etkin bir şekilde kontrol sisteminde uygulanabilmesi için sistem model parametrelerinin sağlıklı tespit edilmesi gereklidir. Bunun için PRBS sinyalleri ve Bierman algoritmasından yararlanılmıştır. Teorik olarak geliştirilen model ve çözüm denklemleri sistemin deneysel dinamik verilerine uygunluğu önceki kısımlarda anlatılmıştır. Bu model ve çözüm yöntemleri kullanılarak olarak sisteme (açık-hat'da) PRBS sinyalleri teorik olarak uygulanmıştır. Ayarlanabilen değişken olarak seçilen Q ısısına etkiler verilmiş, bu etkiler altında sistemin reaktör sıcaklığı teorik olarak gözlenmiştir. Girdi-çıktı verilerinden yararlanılarak ve Bierman algoritması kullanılarak sistemin model parametreleri hesaplanmıştır. Ancak bu parametrelerin kullanılması ile oluşturulan modelin GMV kontrolunda uygulanması istenilen düzeyde etkili olamamıştır. Bunun için hesaplanan parametreler temel alınarak deneysel ve teorik kontrol çalışmaları yapılmış ve parametreler için daha ince ayarlar yapılarak çok daha etkin kontrol sonuçları elde edilmiştir. Sonuç olarak bulunan parametreler ve ARMAX model denkliği aşağıda bulunan sayısal değerler ile birlikte gösterilmiştir.

$$b_0u(t) = 1 + a_1y(t-1) + a_2y(t-2) \quad (6.3.1)$$

$$b_0 = 0.120244.10^{-7}$$

$$a_1 = 0.1$$

$$a_2 = -14.8997.10^{-3}$$

$$0.120244.10^{-7}u(t) = 1 + 0.1y(t-1) - 14.8997.10^{-3}y(t-2) \quad (6.3.2)$$

GMV kontrol algoritmasında, kontrol performansına etki eden bir diğer etken ise ağırlık faktörüdür. Burada λ ağırlık faktörü ve k ayar parametresi olarak kuljajılmaktadır. Ağırlık faktörü teorik kontrol programlarında deneme yanılma yöntemiyle değişik değerler verilerek bulunmuştur. Kapalı-hat kararlılığını en iyi sağlayan yani set noktası etrafında en az salınım yapan $\lambda=0.95$ ve $k=1$ ayar parametreleri kontrol çalışmalarında kullanılmıştır.

6.4. Genelleştirilmiş Minimum Varyans Algoritması ile Sıcaklık Kontrolu

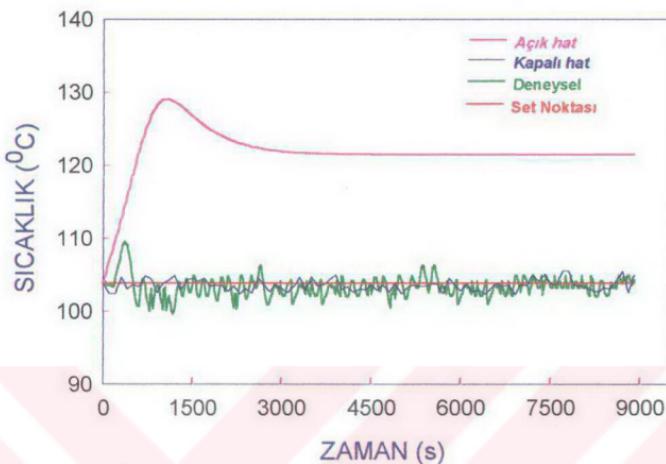
Deneysel ve teorik dinamik çalışmalarдан da görüldüğü gibi stiren polimerizasyon reaksiyonu sırasında ısı açığa çıkmakta ve reaktörde oluşan polimerin özellikleri değişmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle reaktör içindeki polimerin viskozitesi, molekül ağırlığı ve % dönüşüm istenilen değerlerden oldukça fazla farklılıklar göstermekte ve doğal olarak arzu edilen şekilde bir polimer üretimi sağlanamamaktadır. Bu engelin ortadan kaldırılması için sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Ayrıca istenilen amaçta ürün elde edilmesi için optimum koşullar belirlenmiş ve bunlar sıcaklığın sabit ve değişken set noktalı olmasının yanısıra başlatıcı derişiminin reaktöre besleniş şekline bağlı olarak da değişmektedir. Bu çalışmada benzoilperoksitin ani atılması durumu için sabit ve değişken sıcaklıklarda elde edilen optimum koşulların oluşturulması istenmiştir.

Polimer reaktörlerinin sıcaklık kontrolu, ilk olarak sabit set noktalı üç değişik sıcaklıkta, istenilen % dönüşüm ve zincir uzunluğuna sahip olabilmek amacıyla yapılmıştır. Önce reaktör, Çizelge 6.1'de verilen işletim koşulları için hazırlanır. Kontrol edilecek reaktör sıcaklığının istenilen işletim koşullarında belli bir süre yatkın kalması sağlanır. Reaktör belli bir yatkın halde çalışırken benzoilperoksit sisteme ani olarak atılmış, bunun sonucunda sıcaklık yükselmiş, kontrol sistemi sıcaklığı ölçerek ve gerekli hesaplamaları yaparak bilgisayardan bir sinyal üretmiştir. Bu sinyal triyak modülüne ulaşmış ve buradanda reaktördeki Q ısısı ayarlanmıştır. Tüm kontrol çalışmalarında Q ısısı ayarlanabilen değişken olarak seçilmiştir. Deneysel ve teorik kontrol çalışmaları iki ayrı şekilde gerçekleştirilerek aşağıda sırasıyla verilmiştir.

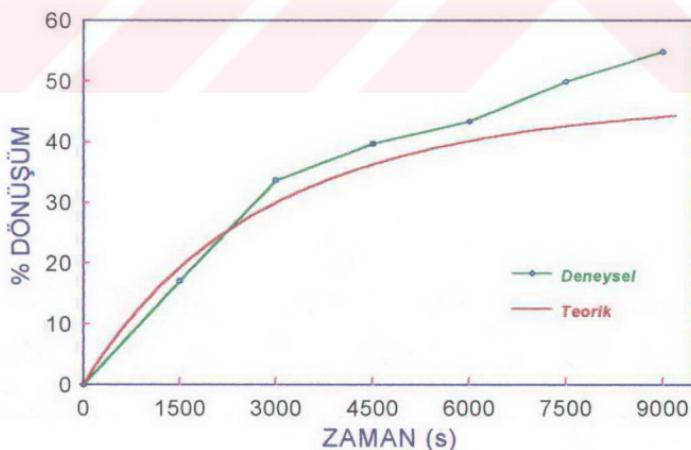
Çizelge 6.6. Sabit set noktalı sıcaklık deneyleri için yatkın hal koşulları

Deney No	m_e (ml/s)	T_{ci} (°C)	T_{e0} (°C)	T_R (°C)	Q (watt)
1	0.5	20	74	103.8	271
2	0.5	20	77	105.5	280
3	0.5	20	83	114.7	302

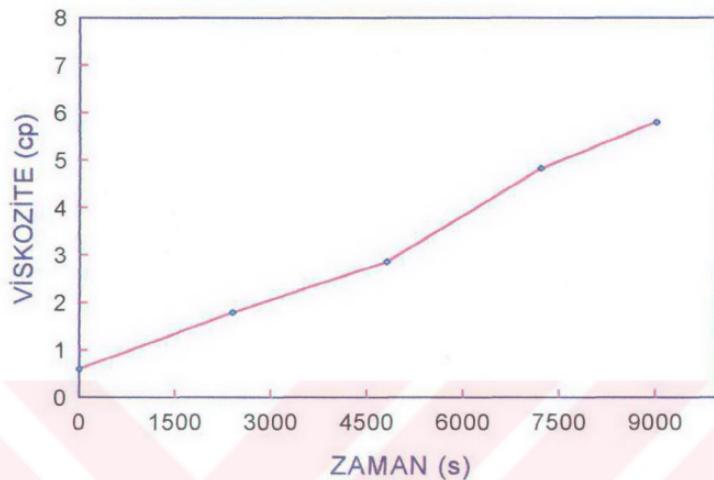
Deney sistemi, Çizelge 6.6'da optimizasyon çalışmasının ilkinde gösterilen yatkın hal koşuluna getirilir. Çizelge 6.1'de ki 1 no'lu deneyden de anlaşılacağı üzere 6.092 mol/l. monomer derişimi ile reaktör 103.8 °C'ye varyak yardımıyla ulaşılır. Sistem bu sıcaklıkta yatkın halde iken varyak devreden çıkartılarak sisteme triyak bağlanır. Reaktör sıcaklığının GMV kontrolu altında 103.8 °C'de kalması sağlanır. Sonra reaktöre 0.0126 mol/l. başlatıcı ani atılarak polimerizasyon başlatılır. Böylece GMV kontrolü reaktör sıcaklığını 103.8 °C'de tutmaya çalışır ve 1.optimal hal için kontrol çalışması gerçekleştirilmiş olur. Ayrıca teorik model ve kontrol algoritmaları kullanılarak benzer çalışma teorik olarakta bulunmuştur. Deneysel ve teorik sıcaklık kontrol sonuçları birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.13'de yapılan çalışma ile ilgili deneysel ve teorik kontrol sonuçları ile birlikte dinamik sonuçlar gösterilmiştir. Şekilde görüleceği gibi sistem açık-hat halindeyken sıcaklık çok yükselmiş, bir süre sonra da sabit kalmıştır. Deneysel sıcaklık kontrol sonuçları set noktası etrafında hafif bir salım yapmış, daha sonra ufak salımlarla set noktası etrafında değişmiştir. Buna karşılık teorik kontrol sonuçları daha küçük salımlarla set noktasını takip etmiştir. Buradan da görüleceği gibi deneysel ve teorik GMV kontrol sabit set noktasında etkili sonuçlar verebilmektedir. Ayrıca bu deneye optimum koşul için deneysel ve teorik % monomer dönüşümü Şekil 6.14'de, viskozite-zaman grafiği Şekil 6.15'de ve indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyon ile değişim grafiğide Şekil 6.16'da verilmiştir. Grafiklerdende anlaşılacağı gibi deneysel olarak istenilen optimum koşul değerlerine ulaşılmıştır. Buna göre deneysel % dönüşüm 54.84, viskozite ortalama molekül ağırlığı ise 48470 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler istenilen % 50 dönüşüm ve ortalama zincir uzunluğu sayısına hemen hemen ulaşıldığını göstermektedir.



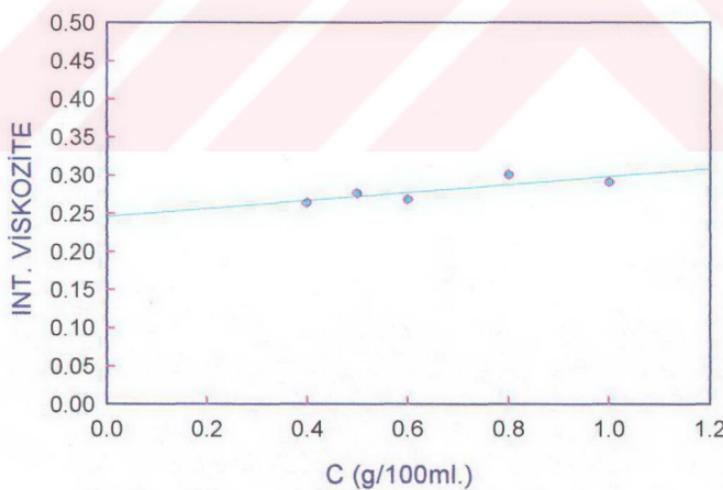
Şekil 6.13. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneyel GMV sıcaklık kontrolü ($I_0 = 0.0126 \text{ mol/l}$, $T = 103.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f = 150.6 \text{ dk}$, $m^* = 0.5$)



Şekil 6.14. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneyel % monomer dönüşümü

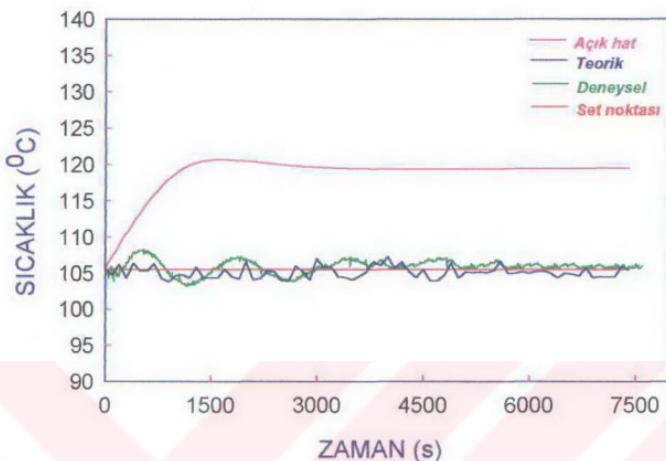


Şekil 6.15. Sabit set noktalı sıcaklık için deneyel viskozite-zaman grafiği

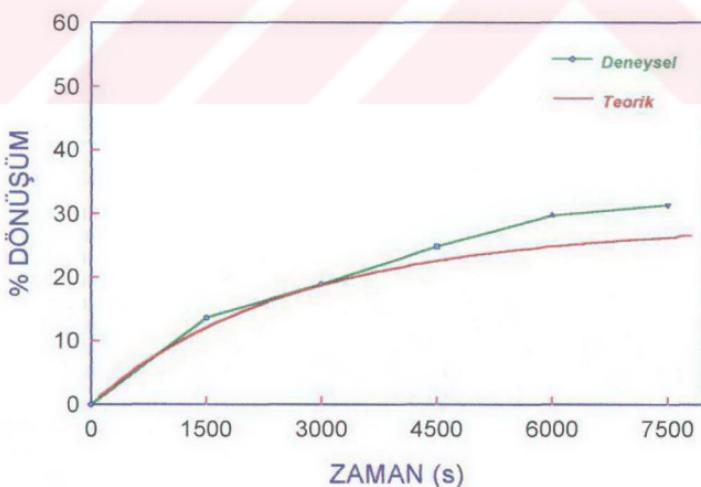


Şekil 6.16. Sabit set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

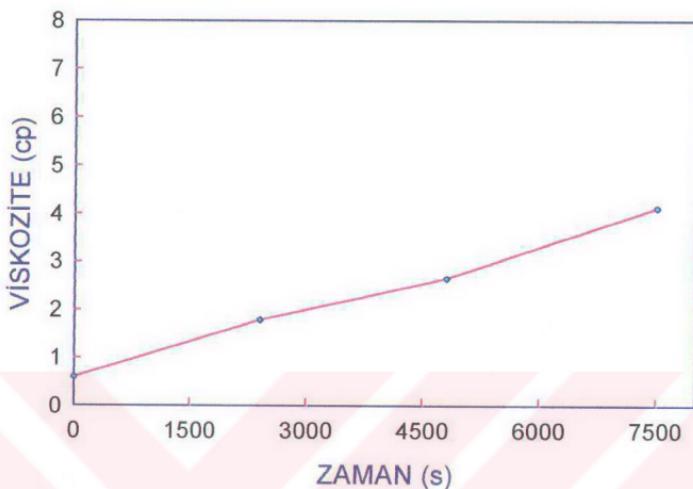
Yukarıdakine benzer şekilde sabit sıcaklık için 2 no'lu deney gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.6'da yatkın hal koşulunda, 6.092 mol/l'lik monomer çözeltisi 105.5°C sıcaklığı getirilir. Bu durumda 0.0038 mol/l. benzoilperoksit çözeltisi anı olarak atılır. Minimum reaksiyon süresi olan 124 dk. boyunca reaktör sıcaklığı GMV ile kontrol edilir. Şekil 6.17'de deneyel ve teorik olarak gerçekleştirilmiş GMV sıcaklık kontrol sonuçları ile teorik dinamik sıcaklık verileri birlikte değerlendirilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi dinamik sıcaklık sonuçları reaksiyon sisisiyla yükselmiş daha sonra aynı düzeyde kalmıştır. Buna karşılık GMV kontrol sistemi bu optimum koşul için deneyel ve teorik reaktör sıcaklığını set noktası etrafında tutabilmisti. Deneyel kontrol sonuçlarında az bir miktar salınınm görülmüş buna karşılık teorik sonuçlarda ise set noktasının etrafında az genlikli daha sık salınımlar görülmüştür. Burada da GMV'nin sabit set noktasında sistemi iyi kontrol ettiği sonucuna varılmıştır. Şekil 6.18'de deneyel ve teorik % monomer dönüşüm gösterilmiştir. Deneyel % dönüşüm 31.30 bulunarak istenilen % dönüşüme ulaşlığı gözlenmiştir. Şekil 6.19'da deneyel viskozite-zaman grafiği, Şekil 6.20'de ise indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişim grafiği verilmiştir. Bu grafikten viskozite ortalama molekül ağırlığı ise 53816 olarak bulunmuştur. Böylece istenilen amaca uygun koşul elde edilmiştir.



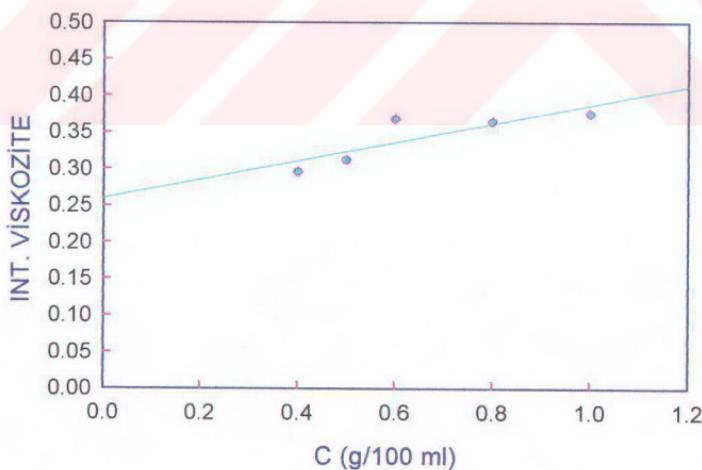
Şekil 6.17. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneySEL GMV sıcaklık kontrolü ($I_0 = 0.0038 \text{ mol/l}$, $T = 105.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f = 124 \text{ dk}m^* = 0.3$)



Şekil 6.18. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneySEL % monomer dönüşümü

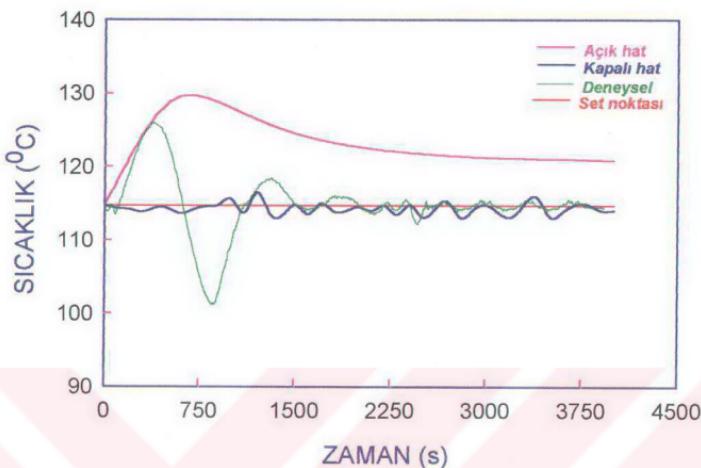


Şekil 6.19. Sabit set noktalı sıcaklık için deneyel viskozite-zaman grafiği

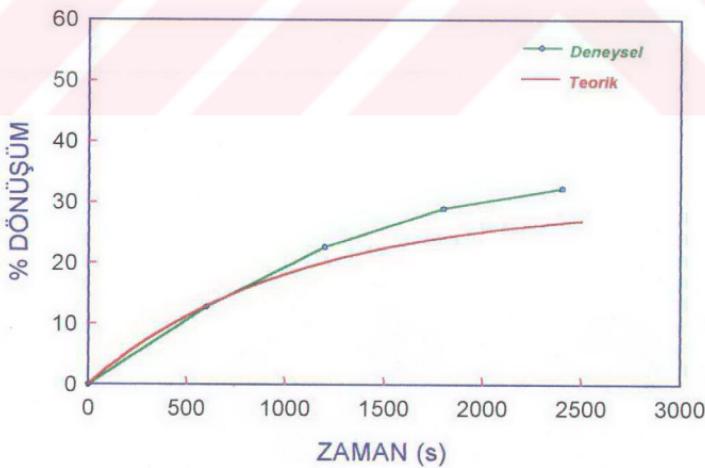


Şekil 6.20. Sabit set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

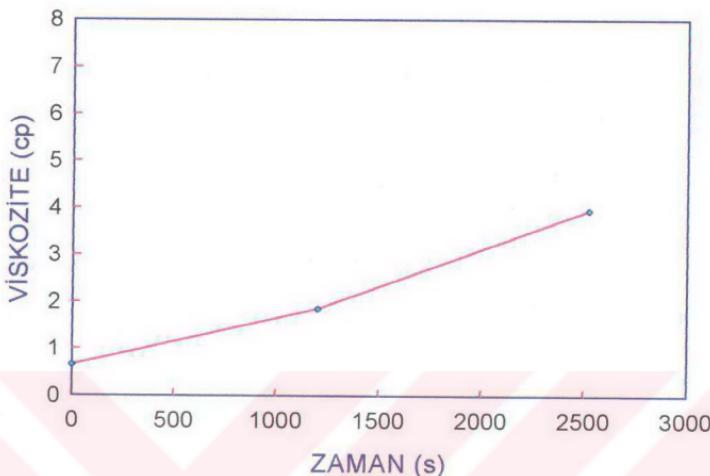
Başlatıcının ani beslenmesi ve sabit set noktalı sıcaklıkta optimum koşullar için yapılan kontrol çalışmalarının sonuncusunda ise sistem 114.7°C sıcaklığa set edilerek 0.00754 mol/l . başlatıcı ilave edilmiştir. Reaksiyonun başlatılmasıyla sıcaklık yükselmesi gözlenmiş, ancak GMV kontrol sistemi reaktör sıcaklığını istenilen sıcaklıkta tutmaya çalışmıştır. Bununla ilgili sonuçlar Şekil 6.21'de verilmiştir. Görüleceği üzere dinamik çalışmada sıcaklık önce yükselmiş daha sonra belli bir miktar düşerek sabit kalmıştır. Buna karşılık kontrol deney sonuçlarında optimum sıcaklık değeri oldukça yüksek olduğundan, reaktör sıcaklığı GMV kontrol etkisiyle önce yükselerek büyük bir salınım göstermiş, sonrasında salınımlar küçülerek sistemi set noktasında tutmayı başarmıştır. Teorik sıcaklık sonuçlarında ise küçük boyutlarda salınımlar gözlenmiş, sıcaklık set noktası üstünde ve altında çok yakın değerlerde seyir etmiştir. Bu deney koşullarında Şekil 6.22'de deneysel ve teorik % monomer dönüşümü, Şekil 6.23'de viskozite-zaman grafiği ve Şekil 6.24'de ise indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişim grafiği verilmiştir. Deneysel % monomer dönüşümü 32.25 bulunarak istenilen % dönüşümü ulaşıldığı gözlenmiştir. Son grafikten de viskozite ortalama molekül ağırlığı 60689 olarak hesaplanmış, buradan da ortalama zincir uzunluğu sayısı 582 bulunmuştur. Tüm sabit set noktalı sıcaklık için verilen deneysel ve teorik kontrol sonuçları Çizelge 6.7'de gösterilmiştir.



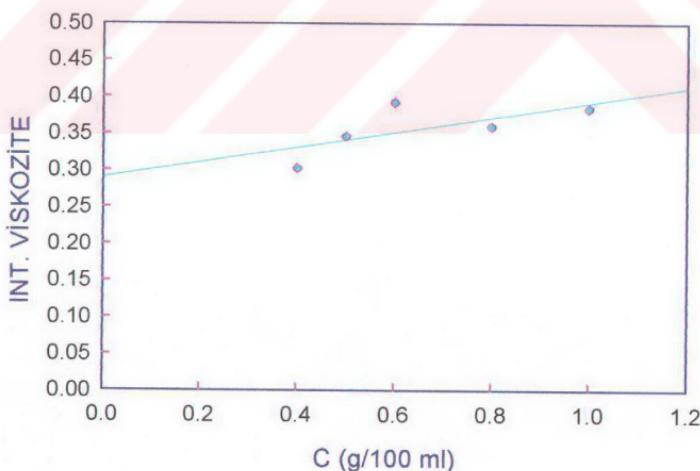
Şekil 6.21. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneySEL GMV sıcaklık kontrolü ($I_0 = 0.00754 \text{ mol/l}$, $T = 114.7^\circ\text{C}$, $t_i = 42 \text{ dk.}$, $m = 0.3$)



Şekil 6.22. Sabit set noktalı sıcaklık için teorik ve deneySEL % monomer dönüşümü



Şekil 6.23. Sabit set noktalı sıcaklık için deneyel viskozite-zaman grafiği



Şekil 6.24. Sabit set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

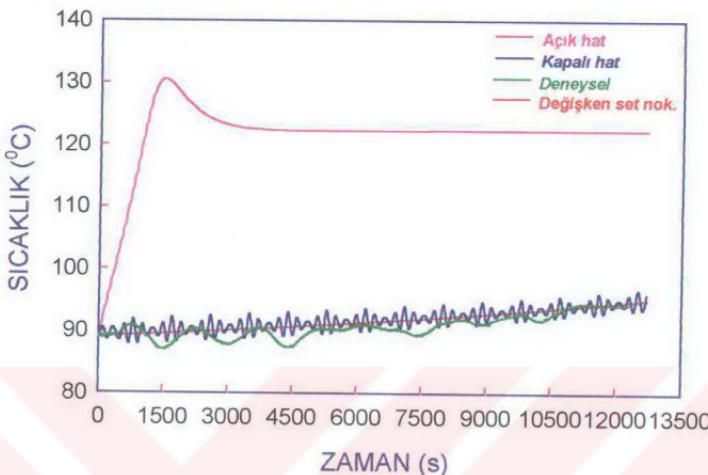
Çizelge 6.7. Sabit set noktalı sıcaklıklar için deneyel ve teorik kontrol sonuçları

DENEY NO	OPTIMUM İŞLETİM KOSULLARI					SABİT SET NOKTALI KONTROL SONUÇLARI							
	M_0 (mol/l)	I_0 (mol/l)	t_r (dk)	T (°C)	m (%)	M_v (g/mol)	X_n	DENYESEL		TEORİK			
								m^*	M_v	X_n	m^*	M_n	X_n
1	6.092	0.0126	150.6	103.8	50	52000	500	54.84	48470	465	44.51	45065	432.7
2	6.092	0.0038	124	105.5	30	104000	1000	31.30	53816	516.76	26.20	87508	840.3
3	6.092	0.00754	42	114.7	30	52000	500	32.25	60689	582	26.99	46125	442.9

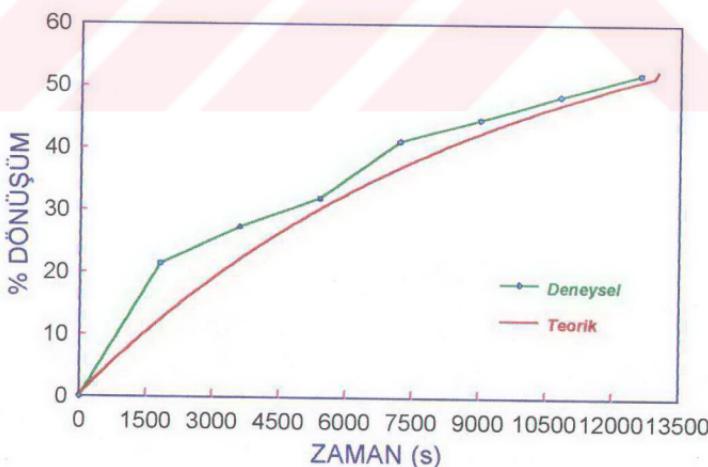
Çalışmanın ikinci kısmında kontrol sisteminin etkinliği 3 farklı değişken set noktalı sıcaklık için denenmiştir. Ani başlatıcı ilaveli ve değişken set noktalı optimal koşullar için deneysel ve teorik GMV kontrolu gerçekleştirılmıştır. Çizelge 6.2 ile Çizelge 6.8'de belirtilen optimum ve yatkın hal koşullarına göre reaktör hazırlanır. Reaktör içi sıcaklığı 89.04°C 'ye varyak yardımıyla getirildikten sonra varyak devreden çıkartılarak GMV kontrol sistemi triyak vasıtıyla reaktöre bağlanır. Belirtilen optimal sıcaklıkta belli bir süre tutularak, yine önceden hesaplanan 0.0185 mol/l . başlatıcı derişimi sisteme anı olarak ilave edilir. Reaktör sıcaklığı bilinen sebeplerden dolayı artar, ancak GMV kontrol reaktör sıcaklığını değişken set noktasında tutmaya çalışır. Bu kontrol çalışması minimum reaksiyon süresi olan 212 dk. sürdürür. Bunun sonucunda elde edilen veriler Şekil 6.25'de dinamik sonuçlarla birlikte gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere sıcaklık 89.04°C 'de başlatıcının ilavesi ile anı olarak yükselmiş sonra çok hafif düşerek sabit kalmıştır. Buna karşılık deneysel kontrol çalışmasında set noktası civarında salınımlara rastlanılmış, teorik kontrol çalışmasında ise bu salınımlar daha sık ve daha az genliktedirler. Ancak her iki çalışma içinde reaktör sıcaklığı sıcaklık profilini çok iyi takip etmektedir. Şekil 6.26'da teorik ve deneysel % dönüşüm grafiği verilmiş, deneysel % dönüşüm 52.05 bulunarak istenilen % 50 dönüşümü ulaşıldığı gözlenmiştir. Şekil 6.27'de viskozite-zaman grafiği, Şekil 6.28'de indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.28'den de viskozite ortalama molekül ağırlığı 58467 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.8. Değişken set noktalı sıcaklık deneyleri için yatkın hal koşulları

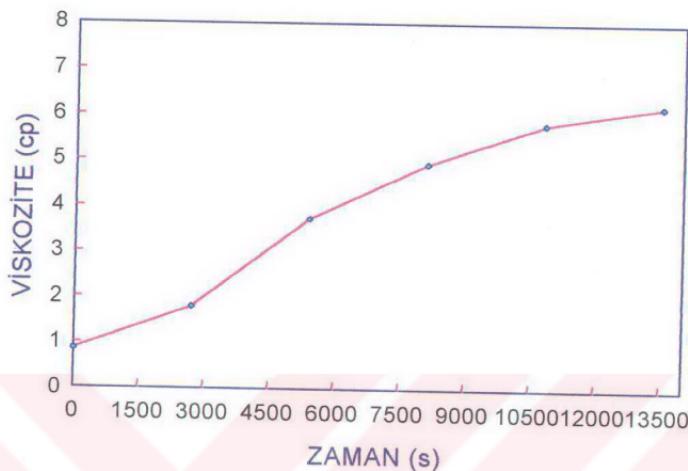
Deney No	m_e (ml/s)	T_{ci} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{e0} ($^{\circ}\text{C}$)	T_R ($^{\circ}\text{C}$)	Q (watt)
1	0.5	20	72	89.04	226
2	0.5	20	74	92.67	240
3	0.5	20	78	97.1	262



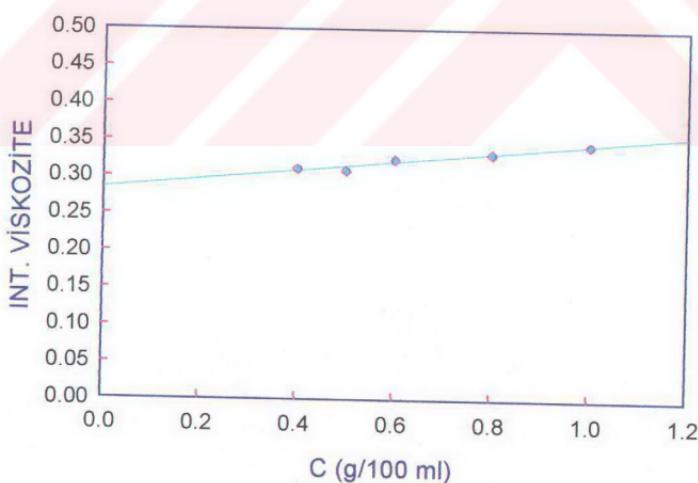
Şekil 6.25. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolü ($I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $T = 89.04 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f = 212 \text{ dk.}$, $m^* = 0.5$)



Şekil 6.26. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % monomer dönüşümü



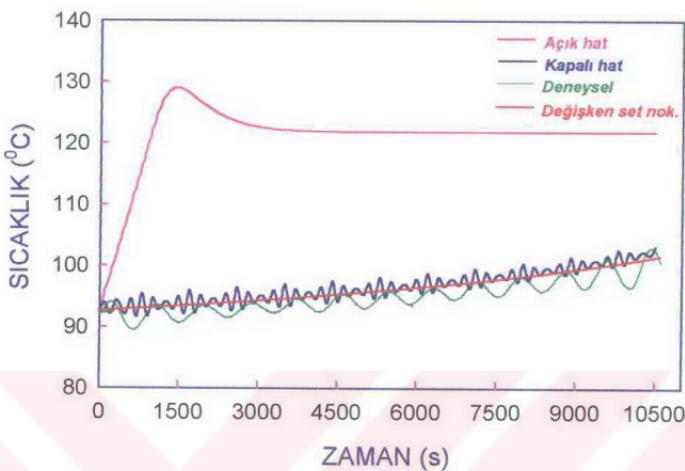
Şekil 6.27. Değişken set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği



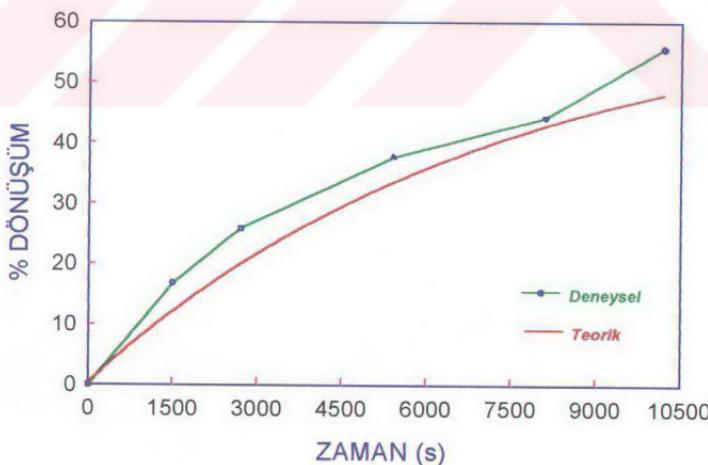
Şekil 6.28. Değişken set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Değişken set noktalı optimum koşullar için Çizelge 6.2'de verilen 2 no'lu deney 92.67 °C başlangıç sıcaklık noktası olarak alınmış ve GMV kontrolü gerçekleştirilmiştir. Reaktör bu sıcaklıkta 6.092 mol/l. derişiminde çözelti ile yatkın halde tutulmuştur (Çizelge 6.8). Sonra 0.015 mol/l.⁷ lik başlatıcı derişimi sisteme ani olarak ilavesiyle sıcaklık yükselmiş, GMV kontrol ile yükselen sıcaklık engellenmiş, minimum reaksiyon süresi olan 170 dk. boyunca bu sıcaklıkta tutulmaya çalışılmıştır. Bununla ilgili dinamik ve kontrol sonuçları Şekil 6.29'da karşılaştırılmış olarak verilmiş, deneyel ve teorik kontrol sonuçlarının sıcaklık profilini etkin bir şekilde izlediği, ancak salınımların olduğu gözlenmiştir. Deneyel ve teorik % dönüşüm Şekil 6.30'da, viskozite-zaman grafiği Şekil 6.31'de ve indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyon ile değişim grafiği ise Şekil 6.32'de verilmiştir. Şekillerden elde edilen sonuçlara bakılırsa, optimal koşul olan % 50 dönüşümü deneyel olarak ulaşıldığı ve az miktarda geçildiği (% 55.68) görülmüştür. Ayrıca ortalama viskozite molekül ağırlığı da optimal koşullara yakın (53005) bulunmuştur.

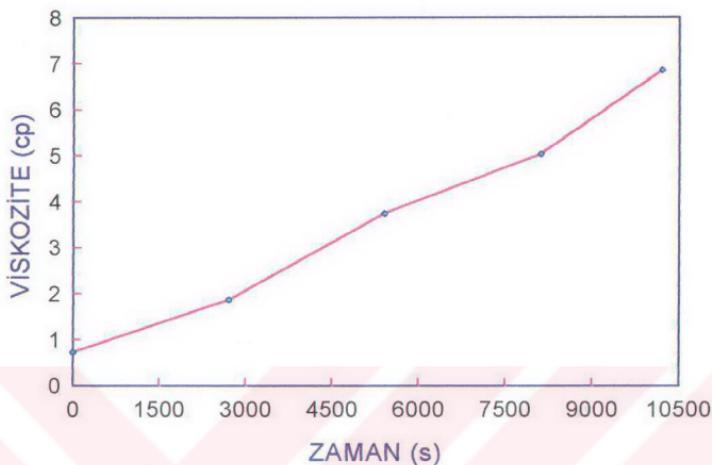
Değişken set noktalı optimum koşullar için seçilen sonuncu deneye ise başlangıç sıcaklık noktası 97.1 °C alınmış, sisteme GMV kontrol gerçekleştirilmiştir. Önceki deney koşullarında olduğu gibi reaktördeki 6.092 mol/l. monomer derişim çözeltisi sözü edilen sıcaklıkta yatkın koşa getirilmiş ve bu sıcaklıkta bir süre tutulmuştur (Çizelge 6.8). Daha sonra 0.0125 mol/l. benzoilperoksit başlatıcısının ani beslenmesiyle yükselen sıcaklık değerleri GMV kontrol ile minimum reaksiyon süresi olan 127 dk. boyunca, değişken set noktası üzerinde tutulmaya çalışılmıştır. Teorik dinamik ve kontrol sonuçları Şekil 6.33'de verilmiş, deneyel ve teorik kontrol sonuçlarının sıcaklık profilini etkin bir şekilde izlediği, ancak deneyel kontrol sonucunda ofset görülmüştür. Şekil 6.34'de teorik ve deneyel % dönüşüm grafiği verilmiş, deneyel dönüşüm % 47.86 bulunarak istenilen % 50 dönüşümü hemen hemen yaklaşıldığı gözlenmiştir. Şekil 6.35'de viskozite-zaman grafiği, Şekil 6.36'da ise indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyon ile değişimini verilmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı 51125 olarak hesaplanmış, buradan da polimerin zincir uzunluğu sayısına geçirilerek 490.9 bulunmuştur. Bu sonuç ise istenilen ortalama zincir uzunluğu sayısına oldukça yakın bir değer olarak kabul edilebilir. Tüm değişken set noktalı sıcaklık için verilen deneyel ve teorik kontrol sonuçları Çizelge 6.9'da gösterilmiştir.



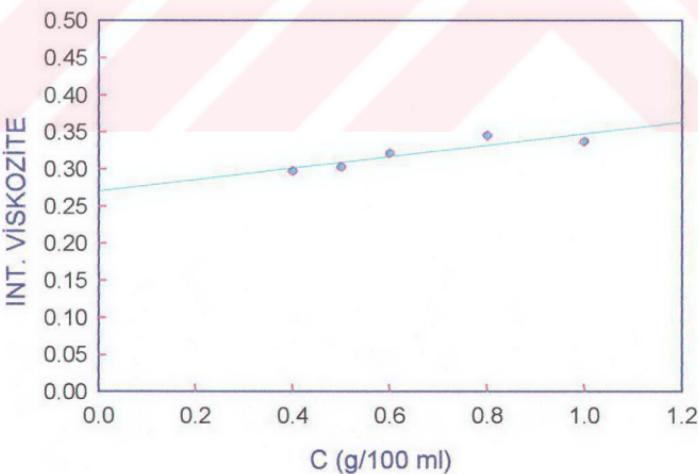
Şekil 6.29. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolü ($I_0 = 0.015 \text{ mol/l}$, $T = 92.67^\circ\text{C}$, $t_f = 170 \text{ dk}$, $m^* = 0.5$)



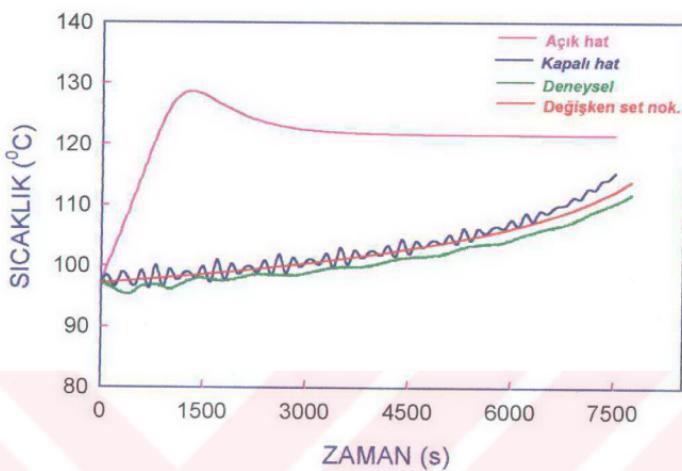
Şekil 6.30. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % monomer dönüşümü



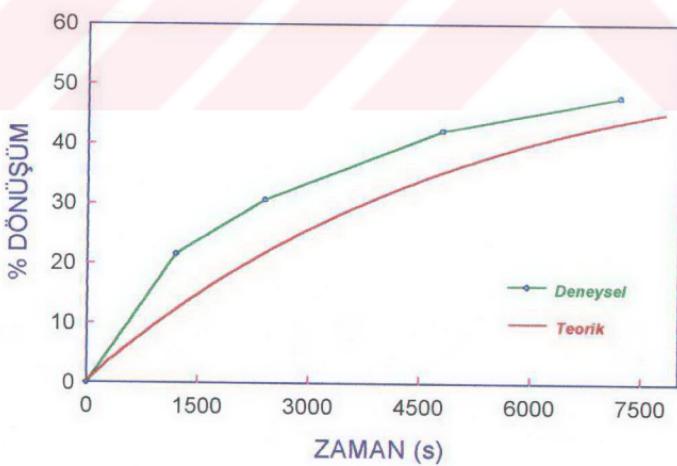
Şekil 6.31. Değişken set noktalı sıcaklık için deneyel viskozite-zaman grafiği



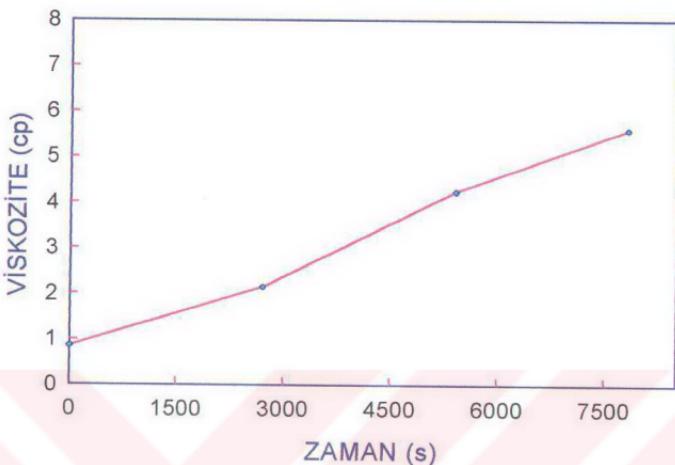
Şekil 6.32. Değişken set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi



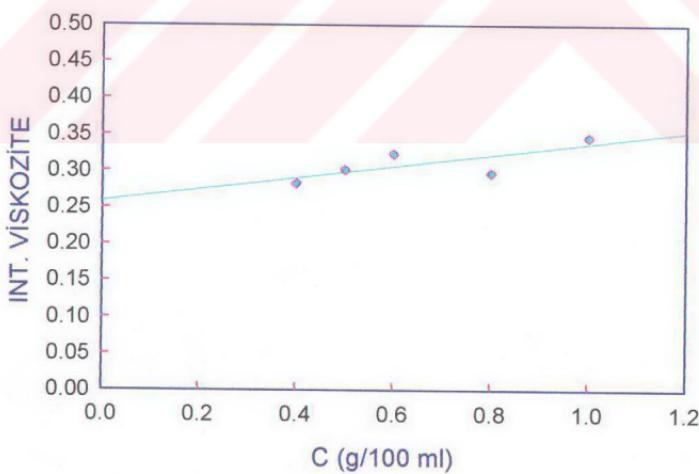
Şekil 6.33. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel GMV sıcaklık kontrolü ($I_0 = 0.0125 \text{ mol/l.}$, $T = 97.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_f = 127 \text{ dk.}$, $m^* = 0.5$)



Şekil 6.34. Değişken set noktalı sıcaklık için teorik ve deneysel % monomer dönüşümü



Şekil 6.35. Değişken set noktalı sıcaklık için deneysel viskozite-zaman grafiği



Şekil 6.36. Değişken set noktalı sıcaklık için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Çizelge 6.9. Değişken set noktalı sıcaklıklar için deneysel ve teorik kontrol sonuçları

DENEY NO	OPTIMUM İŞLETİM KOŞULLARI					DEĞİŞKEN SET NOKTALI KONTROL SONUÇLARI						
	M_0 (mol/l)	I_0 (mol/l)	t_f (dk)	T (°C)	m (%)	M_v (g/mol)	X _n	DENEYSEL			TEORİK	
								m [*]	M_v	X _n	m [*]	M _n
1	6.092	0.0185	212	89.04	50	52000	500	52.05	58467	561.4	51.22	39725
2	6.092	0.0150	170	92.67	50	52000	500	55.68	53005	508.9	48.106	43002
3	6.092	0.0125	127	97.1	50	52000	500	47.86	51125	490.4	44.92	45779

6.5. Tartışma ve Öneriler

Bu çalışmada, soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün reaktör içi sıcaklık kontrolu, ileri kontrol tekniklerinden GMV algoritması ile gerçekleştirilmiştir. Bununla ilgili sonuç, tartışma ve öneriler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Polimerizasyon reaksiyonlarında ekonomik, kaliteli ve dayanıklı polimer üretmek amaçlandığından, amaca uygun üretimi gerçekleştirmek için işletim koşulları ve optimum parametrelerin tesbiti oldukça önemlidir. Bu düşündeden yola çıkılarak, önceden belirlenen veya istenilen monomer dönüşümüne, zincir uzunluğu sayısına ve ortalama molekül ağırlığına ulaşmak amacıyla minimum reaksiyon süresinin, reaksiyonun başlatılması için gerekli minimum başlatıcı miktarının ve optimum sıcaklık koşullarının bulunduğu iki ayrı optimizasyon yapılmıştır. Sabit ve değişken set noktalı sıcaklıklarda yapılan her iki optimizasyon yönteminde de başlatıcı ani ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntem içinde optimum koşullar belirlendikten sonra deneysel ve teorik dinamik çalışmalarına geçilmiştir. Bunun için üç değişik optimum koşulda dinamik deneyler yapılmış, reaktör içi sıcaklığının zamana göre değişimleri ayrı ayrı gösterilmiştir. Ayrıca % monomer dönüşümü, viskozite ve ortalama molekül ağırlıkları deneysel olarak bulunmuştur. Grafiklerden de görüleceği üzere teorik ve deneysel sonuçlar arasında bazı farklılıklar görülmüştür. Bunlar, deneysel hatalar, enerji ve kütle denkliklerinde yapılan kabuller ve teorik hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlığı ile deneysel sonuçlardan bulunan ortalama viskozite molekül ağırlığının eşit varsayılması gibi sebeplerdir.

Çalışmanın ikinci kısmında, dinamik özellikleri incelenen sabit ve değişken set noktalı reaktör sıcaklığında, GMV kontrol algoritması ile önceden belirlenen işletim koşullarında sistemin sıcaklık gelişimi sağlanmıştır. Her iki optimum parametreler için de ayrı ayrı deneyler yapılmış, sisteme on-line bağlı bilgisayara yerleştirilen Basic dilinde GMV kontrol programı ile sabit set sıcaklığına ve değişken set sıcaklıklarını içeren profile uygun kontrol gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolu deneysel yapıldığı gibi teorik olarak da çalışılmıştır. Bu amaçla teorik kontrol çalışmalarında kullanılan bilgisayar programı, Fortran 77 dilinde yazılmıştır. Bu program hem sistemin matematiksel modelini içeren enerji ve kütle denkliklerini hem de GMV algoritması ile bu algoritmada yer alan model parametrelerin belirlendiği Bierman algoritmasını oluşturmaktadır.

Deneysel ve teorik sıcaklık kontrol sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak, istenilen optimum koşullar açısından değişken set noktalı sıcaklık kontrol sonuçlarının, sabit set noktalı sıcaklık kontrol sonuçlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği görüşüne varılmıştır. Gerek deneysel ve gerekse teorik çalışmalarında reaktör istenilen koşullara getirilmiş, sıcaklık başlangıçta set noktası civarında salınım yapmış daha sonra normale dönmuştur. Değişken set noktalı sıcaklık kontrollerinde ise sıcaklık profili üzerinde biraz salınım olmuş ve özellikle son deneyde ofset görülmüştür. Bunun nedeni, optimum sıcaklık profilinde yapılan üçüncü deneyde, set noktasında ki değişim set profinin sonlarına doğru yüksek olduğu görüşüne varılmıştır. Yeni bir λ değeri ayarlanması ile bu sorun ortadan kaldırılabilir.

Bu çalışmalar için bazı öneriler;

Optimum işletim koşulları başlatıcının anı olarak beslenmesi durumu için çalışılmış, başlatıcının sürekli beslenmesi durumunda optimum koşullar yeniden belirlenerek iki çalışma için de karşılaşmalar yapılabilir.

Başka optimizasyon teknikleri deneysel (Box Wilson) ve teorik olarak denenebilir.

Minimum molekül ağırlık dağılımı için değişken set noktalı sıcaklık kontrolu yapılabilir.

Ortalama molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu dağılıminin analitik olarak ölçülmesi ve daha iyi sonuçlar alınabilmesi için Gel Permeation Kromatografi (GPC) cihazı kullanılabilir.

Reaktör boyutu büyütülerek bu çalışmada kazanılan tecrübeler aktarılabilir.

Çalışmada ayarlanabilen değişken olarak Q ısı yükü kullanılmıştır. Bundan böyle ileri ki çalışmalarında ayar değişken olarak soğutma suyu akış hızı ve başlatıcı besleme hızı seçilebilir. Bu amaçla mini DC motorlar kullanılabilir.

Ayarlanabilen değişken, ısı yükü ile soğutma suyu akış hızı birlikte kullanılarak çok girdili - çok çıktılı kontrol gerçekleştirilebilir.

Geleneksel kontrol yöntemleri ile ileri kontrol tekniklerinden GMV'nin karşılaştırılarak etkinlikleri araştırılabılır.

Doğrusal olmayan GMV kontrol çalışılabilir.

Doğrusal olmayan Genetik kontrol yapılabılır.

KAYNAKLAR

- ALPBАЗ, M. ÖZKAN, G., KARAGÖZ, A. R. vd.** 1996. Model based control of optimal temperature policies in batch polymerization reactor, Proceedings of the Fifteenth IASTED International Conference, 116-118, Austria.
- ASTRÖM, K. J., and WITTENMARK, B.**, 1973. On self-tuning regulators, *Automatica*, 9, 185 - 199.
- ASTRÖM, K. J., BORRISON, U., JUNG, L., WITTENMARK, B.**, 1977. Theory and application of self-tuning regulators, *Automatica*, 13, 457-467.
- BIERMAN, G. J.**, 1976. Measurement updating using the U.-D. Factorisation. *Automatica*, 12, 375-382.
- CHANG, J. S., and LAİ, L. J.**, 1992. Computation of optimal temperature policy for molecular weight control in a batch polymerization reactors. *Ind.Eng. Chem. Res.* 31, 861-868.
- CHEN, S. A., and HUANG, N.W.**, 1981. Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization - III. *Chem.Eng.Sci.*, 36, 1295 - 1305.
- CHEN, S. A., and HSU, K.Y.**, 1980. Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization - II. *Chem.Eng.Sci.*, 35, 2325 - 2335.
- CHEN, S. A., and HSU, K.Y.**, 1984. Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization - IV, consideration of chain transfer effect in isothermal operation with one charge of initiator. *Chem.Eng. Sci.*, 39, 177 - 179.
- CHEN, S. A., and HSU, K.Y.**, 1988. Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization. The piecewise initiator addition policy. *Chem.Eng. Sci.*, 43, 1311-1321.
- CLARKE, D.W., PHIL, M. A and GAWTHROOP, P.J.**, 1975. Self-tuning controller, *Proc. IEE*, 122, 929-934.
- CLARKE, D.W. and GAWTHROOP, P.J.**, 1979. Self-tuning controller, *Proc. IEE*, 123, 633-640.
- ÇAĞLAYAN, N.**, 1996. Dolgulu damıtma kolonuna genelleştirilmiş minimum varyans yöntemine göre optimal adaptiv kontrolun uygulanması. Doktora Tezi.

- DAVIS, M. H. A ve VINTER, R. B. 1985.** Stochastic modelling and control, Chapter 7. 291-334.
- DİTTMAR, R., OGONOWSKI, Z. and DAMERT, K., 1991.** Predictive control of a nonlinear open-loop unstable polymerization reactor. *Che. Eng. Sci.* 46, 10, 2679-2682.
- GRIMBLE, M. J., 1982.** Weighted minimum variance self-tuning control. *Int. J. Control.* 36, (4), 597 -609.
- GÜZEL, Y., 1990.** Kesikli polimer reaktörünün dinamik özellikleri, Doktora Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü.
- GÜZEL, Y., KARAGÖZ, A. R., ALPBAZ, M. vd. 1993.** Stirenin kesikli soğutma ceketli bir polimer reaktöründe radikalik polimerleşme dinamiği, *Doğa - Tr. J. Eng and Env. Sci.* 17, 81-90.
- HANG, C.C., LİM, K. W ve Ho, W.K., 1991.** Generalised minimum variance stochastic self-tuning controller with pole restriction, *IEE Proceedings-D*, 138, 1, 25-32.
- HAPOĞLU, H., 1993.** Self-tuning control of packed distillation columns, Dept. of Chem. Eng. Uni. College of Swansea. Ph. D. Thesis.
- HASALTUN, A., 1996.** Kesikli bir stiren polimerizasyon reaktörünün dinamik matris kontrolü, Y.Lisans Tezi. G.Ü.F.B.E.
- HASAN, A. R., 1990.** Soğutma suyu ceketli kesikli bir polimer reaktörünün dinamik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü.F.B.E.
- KARAGÖZ, A. R., 1991.** Stirenin polimerizasyonunun olduğu soğutma ceketli kesikli bir reaktörün çevrimiçi bilgisayar ile kontrolü, Yüksek Lisans Tezi. A.Ü.F.B.E.
- KARAGÖZ, A. R., ERDOĞAN S., ALPBAZ, M. vd. 1996.** Stiren polimer reaktörünün çevrimiçi bilgisayar ile kontrolü. *G.Ü.M.M.Fak.Der.* 11.(1), 31-42.
- MARCELO, E. et al. 1996.** A survey of advanced control of polymerization reactor, *Polymer Eng. Sci.* 36, 433-447.
- MENDOZ, S. A., PENDİLİR, A., and CLUETT, W. R., 1990.** Robust adaptive process control of a polymerization reactor. *Computers Chem. Eng.*, 14, 251-258.

- ÖZDEMİR, M.**, 1994. Bir polimerleşme reaktörüne iç modelli denetim uygulanması.
Yüksek Lisans Tezi. A.Ü.F.B.E.
- ÖZDEMİR, M., KARAGÖZ, A.R., ALPBAZ, M. vd.** 1996. Optimization and model
based control of batch polymerization reactor of styrene. The 1996 IChemE
Research Event. 376-378.
- ÖZKAN, G., KARAGÖZ, A. R., HAPOĞLU, H., ALPBAZ, M.** 1997. Nonlinear
self-tuning control of a batch polymerization reactor of styrene, IChemE.
Research Event, 777 - 780, Nottingham,
- PONNUSWAMY, S. R., SHAH, S. L., and KİPARİSSİDES, C. A., 1987.** Computer
optimal control of batch polymerization reactors, Ind. Eng. Chem. Res., 26
2229 - 2236.
- RAY, W. H.** 1972. On the mathematical modelling of polymerization reactors, j.
Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem, CS (1),1.
- TAKAMATSU, T., SHIOYA, S., and OKADA, Y., 1988.** Molecular weight
distribution control in a batch polymerization reactor, Ind. Eng. Chem. Res.
27, 93 - 99.



EKLER

EK-1. Başlatıcının Ani Beslenmesi ve Sabit Sıcaklık için Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesinde Örnek Hesaplama

Lagrange çarpanlarına göre genel denklem;

$$\frac{E_2}{2(E_2 - E_1)} \ln \left(1 - \frac{M_0 m^*}{f X_n^* I_0} \right) + \frac{\left(M_0 m^* / f X_n^* \right)}{I_0 \left(1 - M_0 m^* / f X_n^* I_0 \right)^{1/2}} = 0 \quad (\text{E.1.1})$$

$$E_d = E_2 = 34200 \text{ cal/mol}^0 K \quad (\text{E.1.2})$$

$$E_1 = -\left(\frac{E_d}{2} + E_p - \frac{E_f}{2} \right) = -\left(\frac{34200}{2} + 7060 - \frac{1680}{2} \right) = -23320 \text{ cal/mol}^0 K \quad (\text{E.1.3})$$

$$A_1 = A_p \cdot A_d^{1/2} \cdot A_f^{-1/2} = 1.051 \cdot 10^7 \left(2.6 \cdot 10^{16} \right)^{1/2} \left(1.255 \cdot 10^9 \right)^{-1/2} \quad (\text{E.1.4})$$

$$A_1 = 4.7837 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$A_2 = A_d = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$m^* = 0.5 (\% d\ddot{o}n.) , \quad X_n^* = 500 (\text{Ort. Zincir Uzunluğu}) , \quad f = 0.5 \quad \text{için};$$

Denklem (E.1.1)'de yerine yazılırsa;

$$\frac{34200}{2(34200 - 23320)} \ln \left(1 - \frac{6.092 \cdot 0.5}{0.5 \cdot 500 \cdot I_0} \right) + \frac{\left(6.092 \cdot 0.5 / 500 \cdot 0.5 \right)}{I_0 \left(1 - \frac{6.092 \cdot 0.5}{0.5 \cdot 500} \right)^{1/2}} = 0$$

$$1.57169 \cdot \ln \left(1 - \frac{0.012184}{I_0} \right) + \frac{0.012184}{(1 - \frac{0.012184}{I_0})^{1/2}} = 0$$

I_0 'a değerler verilerek dene-yanlı yöntemi ile denklemi sıfır yapan optimum I_0 bulunur.

$I_0 = 0.0126 \text{ mol/l.}'dir.$

$$Y = \frac{1}{RT} = \frac{1}{E_2 - E_1} \ln \frac{w}{2D(I_o)^{0.5}(1 - (1 - B/I_o)^{0.5})} \quad (\text{E.1.5})$$

$$D = \frac{A_1}{A_2(2f)^{0.5}} \quad (\text{E.1.6})$$

$$D = \frac{4.783 \cdot 10^{10}}{2.6 \cdot 10^{16}} (2.05)^{1/2} = 1.8396 \cdot 10^{-6}$$

$$B = \frac{M_0 m^*}{f X_n^*} \quad (\text{E.1.7})$$

$$B = \frac{6.092 \cdot 0.5}{0.5500} = 0.012184$$

$$w = -\ln(1 - m) \quad (\text{E.1.8})$$

$$w = -\ln(1 - 0.5) = 0.693$$

$$\frac{1}{RI'} = 9.19 \cdot 10^{-5} \ln \frac{0.693}{3.3789 \cdot 10^{-7}} = 1335656 \cdot 10^{-3}$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol} \text{ } ^\circ\text{K}$$

$T = 376.797 \text{ } ^\circ\text{K}$ bulunur. ($T = 103.8 \text{ } ^\circ\text{C}$)

$$t_f = -\left(\frac{1}{k_2}\right) \ln\left(1 - q_{0^+} / \alpha\right) = -\left[\frac{1}{A_2 \exp^{(-E_2 y)}}\right] \ln\left(1 - B/I_0\right) \quad (\text{E.1.9})$$

$$t_f = -\left[\frac{1}{2.6 \cdot 10^{16} e^{(-34200/1.987 \cdot 376.8)}}\right] \ln\left(1 - \frac{0.012184}{0.0126}\right)$$

$$t_f = 150.6 dk$$

EK-2. Başlatıcının Ani Beslenmesi ve Değişken Sıcaklıkta (optimal sıcaklık profili), Örnek Hesaplama için Bilgisayar Programı

```

BLOCK DATA
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
DATA T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA,XA/0.0,10.,1,0,0,0,0,100*.0/
END
REAL I,M,IO,MO,MUO,MW,Mn,k1,kd
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
C SABİTLERİN GİRİŞİ
DATA Ap,Ad,At,Ep,Ed,Et/1.051E7,2.6E16,1.255E9,7060,34200,1680/
DATA R,v,MW,f/1.987,1,104.14,.5/
DATA IO,MO,MUO,A,VT/0.0185,6.092,0.,0.,1.1/
C TANIMLAMALAR
A1=Ap*SQRT(Ad/At)
E1=(2*Ep+Ed-Et)/2
ALFA=f*(IO/MO)
OPEN (UNIT=1,FILE='185.DAT')
5 READ(*,10)P2
10 FORMAT(F7.1)
      WRITE(1,11)P2
11 FORMAT(1X,'P2=',F7.1)
I=IO
M=MO
X=0.0
T=0.0
MUO=0.0
C=-P2*Mo
To=Ed/(SQRT(2*f*I)*A1*C*(E1-Ed))
To=-E1/(R*Log(To))
TH=To
      WRITE(1,*)' t (s) TH (K) CI (mol/l) CM (mol/l) %X Mn
*      SMn'
      WRITE(1,*)'-----'
*-----'
THA=TH-273
      WRITE(1,15)T,THA,I,M,X,Mn,SMn
15 FORMAT(1X,F6.1,4X,F6.2,3X,F8.6,4X,F8.6,3X,F6.4,3x,F8.1,3X,F8.1)
20 kd=Ad*EXP(-Ed/(R*TH))
      k1=SQRT(2*f*Io)*A1*EXP(-E1/(R*TH))
C MODEL DENKLİKLERİ
DI=-kd*I
DM=-k1*M*SQRT(I/Io)
DMUO=(2-V)*Mo*ALFA*kd*(I/Io)
CALL INTI(T,DT)
CALL INTD(I,DI)
CALL INTD(M,DM)
CALL INTD(MUO,DMUO)
SmolMo=Mo*VT
SmolM=M*VT
Smollo=Io*VT

```

$Smol = I * VT$
 C PW: Reaksiyonla oluşan polimer ağırlığı
 $PW = (Smol_{Mo} - Smol_M) * MW$
 C PM: Polimerin t anındaki mol sayısı
 $PM = (Smol_{Io} - Smol_I)$
 $PMW = PW / PM$
 $SMn = PMW * 2$
 $TH = Ed / (\sqrt{2 * f * I} * A1 * C * (E1 - Ed))$
 $TH = -E1 / (R * \ln(TH))$
 $THB = TH - 273$
 $X = 1 - (M/Mo)$
 $Mn = MW * Mo * X / MUO$
 $A = A + 1$
 IF(A.eq.10.) GOTO 25
 GOTO 35
 25 WRITE(1,30) T, THB, I, M, X, Mn, SMn
 30 FORMAT(1X, F7.1, 3X, F6.2, 3X, F8.6, 4X, F8.6, 3X, F6.4, 3X, F8.1, 3X, F8.1)
 A=0.
 35 IF((X.LE.0.4998).or.(X.GE.0.5003)) GOTO 20
 IF ((Mn.LT.51800).or.(Mn.GT.52200)) GOTO 5
 STOP
 END
 C\$NOLIST
 C\$INCLUDE INTEG.SUB

EK-3. Bilya Düşmeli Viskozimetre ile Örnek Viskozite Hesaplama

Polimerleşme reaksiyonu sırasında, reaktörden puar yardımıyla alınan numunelerin viskoziteleri, bilya düşmeli viskozimetrede Bölüm 5.2.3'de anlatıldığı gibi deneysel olarak ölçülmüştür. Hesaplama için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\mu_k = \mu_t \frac{\rho_k t_k}{\rho_t t_t} \quad (\text{E.3.1})$$

Onceki yapılan çalışmalarda piknometre ile ölçülen karışımın yoğunluğu $\rho_k = 34.9 \text{ g/cm}^3$, çözücü olarak kullanılan toluenin yoğunluğu ise $\rho_t = 30.185 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Toluvenin viskozitesi ortalama $\mu_t = 0.6 \text{ cp}$, toluen çözücüsünün bilya düşmeli viskozimetreden aynı sıcaklıkta bilyanın düşme zamanı ise $t_t = 6.5 \text{ s}$. bulunmuştur.

GMV kontrol deneyi için ($T = 89.04 {}^\circ\text{C}$ 'de $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$. $t_f = 212 \text{ dk}$) örnek bir hesaplama Çizelge E.3'de verilmiştir.

Çizelge E.3. Bilya düşmeli viskozimetre ile örnek viskozite hesaplama sonuçları

$t \text{ (dk)}$	0	30	60	90	120	180	210
$t_k \text{ (s)}$	8	20	51.5	75	90	135	160
$\mu_k \text{ (cp)}$	0.8536	2.134	5.495	8.0	9.6	14.40	17.07

Yukarıdaki şekilde hesaplanan deneysel viskozite değerleri, zamana karşı geçirilerek Bölüm 6'da gösterilmiştir.

EK-4. Monomer Dönüşümü için Örnek Hesaplama

Deney sırasında reaktörden alınan numunelerin dönüşen monomer yüzdelerini hesaplamak için önce metanol içerisinde çöktürme daha sonra goach krozesinde süzme ve kurutma işlemi yapılarak Bölüm 5.2.4'de anlatıldığı gibi polimer ağırlığı bulunmuştur. Polimer % dönüşümünün hesaplanması için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P W \cdot V_T}{5 \cdot V_s \cdot \rho_s} \cdot 100 \quad (\text{E.4.1})$$

Toplam karışımın hacmi $V_T = 1100 \text{ ml}$, stirenin hacmi $V_s = 770 \text{ ml}$. ve stirenin yoğunluğu ise $\rho_s = 0.87 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. PW, g. cinsinden polimer ağırlığıdır.

GMV kontrol deneyi için ($T = 89.04^\circ\text{C}$ 'de $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$. $t_f = 212 \text{ dk}$) örnek bir hesaplama Çizelge E.4'de verilmiştir.

Çizelge E.4. % Monomer dönüşümü için örnek hesaplama sonuçları

t (dk)	20	40	60	80	120	160	210
Boş K. (g)	28.8411	29.341	28.398	28.850	29.35	28.40	28.852
Dolu K. (g)	29.2111	29.966	29.268	29.765	30.585	29.98	30.592
PW (g)	0.37	0.625	0.87	0.915	1.235	1.58	1.74
% Dönüşüm	12.15	20.525	28.571	30.049	40.558	51.888	57.142

EK-5. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı için Örnek Hesaplama

Viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunması için yapılan deneylerin en sonunda alınan numunelerin, çöktürme ve metanolden uzaklaştırma işlemlerinden sonra monomer dönüşüm hesaplamalarında kullanılan polistiren numunesinden 0.2 g. alınır ve 20 ml.toluen içerisinde çözülmerek sırasıyla %1, %0.8, %0.6, %0.5 ve %0.4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır. %1'lik çözeltiden başlayarak 25 °C'deki su banyosu içerisinde Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri her bir konsantrasyonda üçer kez ölçülecek ortalamaları alınmıştır.

Önce çözücü olarak kullanılan toluenin akış süresi $t_0 = 123$ s. ölçülmüştür. Daha sonra ölçülen seyreltik polimer çözeltilerinin akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler denklem (E.5.1)'den hesaplanır.

$$\mu_r = \frac{t}{t_0} \quad (E.5.1)$$

Bağıl viskozite değerleri kullanılarak spesifik viskoziteler hesaplanmıştır.

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (E.5.2)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler denklem (E.5.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\mu_I = \frac{\mu_{sp}}{C} \quad (E.5.3)$$

GMV kontrol deneyi için ($T = 89.04$ °C'de $I_0 = 0.0185$ mol/l. $t_f = 212$ dk) örnek bir hesaplama Çizelge E.5'de verilmiştir.

Çizelge E.5. Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama sonuçları

C (g/100ml)	1	0.8	0.6	0.5	0.4
t (s)	158.8	152.6	142.8	140	136
μ_r	1.2910	1.2406	1.1609	1.1382	1.1057
μ_{sp}	0.2910	0.2406	0.1609	0.1382	0.1057
μ_I	0.2910	0.3008	0.2682	0.2764	0.2640

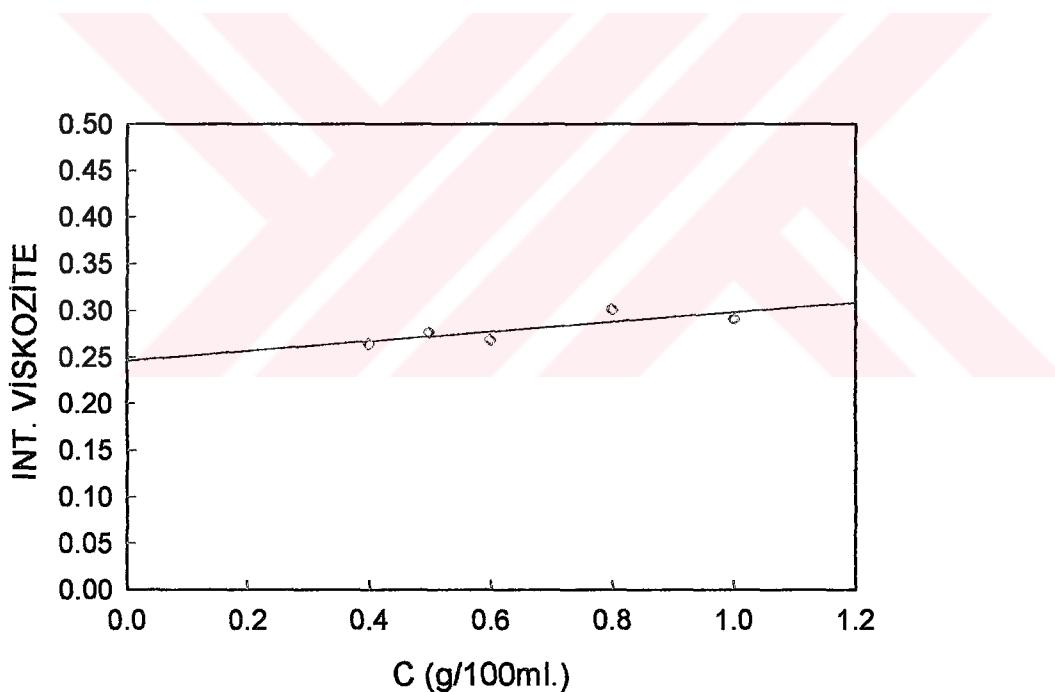
Hesaplanan indirgenmiş viskozite değerleri polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite $[\mu]$ değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak denklem (E.5.4)'den polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları her deneysel çalışma için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$[\mu] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (\text{E.5.4.})$$

25°C 'de ve toluen için, $K=7.5 \times 10^{-5}$ $\alpha=0.75$ olarak alınmıştır. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonları ile değişim grafiği Şekil E.5'de gösterilmiştir. Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler denklem (E.5.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Grafikteki eğimden okunan $[\mu]$ değeri;

$$0.245 = 7.5 \cdot 10^{-5} \cdot M_v^{0.75}$$

$M_v = 48470$ bulunur.



Şekil E.5. İndirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

EK-6. Kesikli Reaktör Dinamiği için Teorik Bilgisayar Ana Programı

```

BLOCK DATA
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
DATA T,DT,JS,JN,JS4,JS1,IOD,DXA,XA/0,10.,0,0,0,1,1,100*0.0/
DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/362.04,345.,6.092E+3,0.0185E+3/
C DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/365.67,347.,6.092E+3,0.0150E+3/
C DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/370.1,351.,6.092E+3,0.0125E+3/
END
INTEGER TIME,PRINT,STEP
REAL MPC1,MPC2,MPC3,MPC4,MPC5,KC,MSIG,KV,KCF,L,M,Q
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/BLOCK4/LAGM,LAGV
COMMON/BLOCK5/SPNT,KC,TR,TD
COMMON/BLOCK6/KV,QO,F1,VSI
COMMON/BLOCK7/MPC1,MPC5,Q
COMMON/BLOCK8/TEMP(10,10)
COMMON/BLOCK9/V(100)
COMMON/BLOCK10/Y0,Y1,YM
COMMON/BLOCK11/ERRM1,ERRM2
COMMON/BLOCK13/U1,U0,U01,U02
COMMON/BLOCK12/A1,A2,A3
COMMON/BLOK3/STEP
COMMON/BLOK4/L,M
COMMON/BLOK5/MPC0,SPNTF,KCF
OPEN ( UNIT = 3, FILE='DINA89.DAT' )
C OPEN ( UNIT = 3, FILE='DINA92.DAT' )
C OPEN ( UNIT = 3, FILE='DINA97.DAT' )
Q=54.2
CMO=0
CM2=0
NSAYAC=0
YAYA=0
UAUA=0
VOLI=1.1E-3
DENI=984.72
OZISI=548.35
AKHIZ=5E-4
REISI=11500
ALANI=0.0611
VOL0=0.98E-3
DEN0=994.586
OZIS0=997.95
MPC1=1/(VOLI*DENI*OZISI)
MPCG=VOLI*DENI*OZISI
MPC2=REISI/(DENI*OZISI)
MPC3=ALANI/(VOLI*DENI*OZISI)
MPC4=AKHIZ/(VOL0*DEN0)
MPC5=ALANI/(VOL0*DEN0*OZIS0)
A(1)=Q*MPC1
A(2)=MPC2
A(3)=MPC3

```

```

A(4)=MPC4
A(5)=MPC5
CB0=0.0185
C CB0=0.0150
C CB0=0.0125
CI=CB0
CA0=6.092
CM=CA0
E1G=(2*7060+34200-1680)/2
A1G=1.051E7*SQRT(2.6E16/1.255E9)
P2=9503.0
C P2=7650.0
C P2=5707.0
CG=-P2*CM
TOG=34200/(SQRT(CI)*A1G*CG*(E1G-34200))
TOG=-E1G/(1.987*LOG(TOG))
JN=0
RESIC=X(1)-273
TIME=120000
MW0=104.14
VISS=3.7266E-3*RESIC+3.009E-3*CA0**2-327.56*CB0***3
V(1)=VISS*1E-3
LAGM=0
LAGV=0
STEP=10
PRINT=100.
KV=0.0015
KC=8.
TD=2.
TR=6.
KCF=0.0
N=4
MPC0=MPC1
SPNTF=0.
L=FLOAT(STEP)
H=10
K=0
J=0
WRITE(3,*)" ZAM',' Q',' POL.DON',' RE.SIC',
*'" IZ.SIC',' VIS',' ORT.M.A!'
WRITE(3,*)'*****'
* '*****'
35 ALI1=X(1)-273
ALI2=X(2)-273
YAY=((6.1095E+3-X(3))/6.1095E+3)*100
XAL=V(1)*1E+3
IF(J.EQ.TIME) THEN
CLOSE (3)
STOP
ENDIF
J=J+100
J4=STEP
T=J-100

```

```

TOA=TOG-273
YAY=YAY/100
WRITE(3,300) T,Q,100.0*YAY,ALI1,TOA,1000.0*V(1),GGPMW
300 FORMAT(F6.0,1X,F8.2,1X,1X,F8.4,1X,F8.4,
*1X,F8.4,1X,F10.6,1X,F10.0,F10.0,1X,F10.4,1X,F10.2)
49 CALL FULM(H)
  YAY=1-(X(3)/(CA0*1E+3))
C REAK.OLUAN POLMER A|IRLI|I
  PW=(CA0-X(3)*1E-3)*104.14*1.1
C POL.T ANINDAK MOL SAYISI
  PM=(CB0-X(4)*1E-3)*1.1
C ORT.MOLEKSL A|IRLI|I
  PMW=(PW/PM)*2
  CALL KUTLE(TOG,CM,CI,CG,THG,E1G,A1G,GYAY,GPMW,CMO,GGPMW,CM2)
  TOG=THG
  SPNT=TOG
  K=K+STEP
  VIS1=.9615*(((CA0-(X(3)*1E-3))*MW0)**.6539)
  VIS2=((CB0-(X(4)*1E-3))**(.589))
  V(1)=(VISS+VIS1*VIS2)*1E-3
  IF(J4.EQ.PRINT) GO TO 35
  J4=J4+STEP
  GOTO 49
END

```

EK-7. GMV Kontrolunda Kullanılan Teorik Bilgisayar Ana Programı

BLOCK DATA

```

COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
COMMON/SEL1/NSAY,NGGS,NFFS,NCCS,ARTIS,KDELAY,ALPHA,QQS,
*   RRS,IPRBS
DATA T,DT,JS,JN,JS4,JS1,IOD,DXA,XA/0,10.,0,0,0,1,1,100*0.0/
DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/362.04,345.,6.092E+3,0.0185E+3/
C DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/365.67,347.,6.092E+3,0.0150E+3/
C DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/370.1,351.,6.092E+3,0.0125E+3/
    DATA NSAY,NGGS,NFFS,NCCS,ARTIS,KDELAY,ALPHA,QQS,RRS,IPRBS/
*   7,3,2,1,1.01,1,1000.0,0,1.0,1/
END
INTEGER TIME,PRINT,STEP
REAL MPC1,MPC2,MPC3,MPC4,MPC5,KC,MSIG,KV,KCF,L,M,Q
COMMON/KAT/NSAYAC,YAYA,UAUA
COMMON/SEL1/NSAY,NGGS,NFFS,NCCS,ARTIS,KDELAY,ALPHA,QQS,RRS,IPRBS
COMMON/GMV11/GGS(20),FFS(20),CCS(20),FIT(20)
COMMON/GMV22/XXXX(20),UUUU(20),YYYY(20),WWWW(20)
COMMON/GMV33/PPPP(20,20),CCCC(20)
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/BLOCK4/LAGM,LAGV
COMMON/BLOCK5/SPNT,KC,TR,TD
COMMON/BLOCK6/KV,QO,F1,VSI
COMMON/BLOCK7/MPC1,MPC5,Q
COMMON/BLOCK8/TEMP(10,10)
COMMON/BLOCK9/V(100)
COMMON/BLOCK10/Y0,Y1,YM
COMMON/BLOCK11/ERRM1,ERRM2
COMMON/BLOCK13/U1,U0,U01,U02
COMMON/BLOCK12/A1,A2,A3
COMMON/BLOK3/STEP
COMMON/BLOK4/L,M
COMMON/BLOK5/MPC0,SPNTF,KCF
DIMENSION CXY2(10),EEL(20),FFL(20,20),GDIA(20)
DIMENSION IWK(164),MBANDS(2),ATIL(20)
DIMENSION ALTI(42),YEDI(42),DEL(2)
DIMENSION HF(21),WMF(21),GSTEP(21),GTG(20,20),GZ(20,20)
OPEN ( UNIT = 24, FILE='P10KAT.DAT' )
OPEN ( UNIT = 3, FILE='POL891.DAT' )
C OPEN ( UNIT = 3, FILE='POL921.DAT' )
C OPEN ( UNIT = 3, FILE='POL971.DAT' )
Q=54.2
CMO=0
CM2=0
NSAYSAY=0.
NSAYAC=0
YAYA=0
UAUA=0
VOLI=1.1E-3
DENI=984.72
OZISI=548.35

```

```

AKHIZ=5E-4
REISI=11500
ALANI=0.0611
VOL0=0.98E-3
DEN0=994.586
OZIS0=997.95
MPC1=1/(VOLI*DENI*OZISI)
MPCG=VOLI*DENI*OZISI
MPC2=REISI/(DENI*OZISI)
MPC3=ALANI/(VOLI*DENI*OZISI)
MPC4=AKHIZ/(VOL0*DENO)
MPC5=ALANI/(VOL0*DENO*OZIS0)
A(1)=Q*MPC1
A(2)=MPC2
A(3)=MPC3
A(4)=MPC4
A(5)=MPC5
N=4
QREB7=Q
CB0=0.0185
C CB0=0.0150
C CB0=0.0125
CI=CB0
CA0=6.092
CM=CA0
E1G=(2*7060+34200-1680)/2
A1G=1.051E7*SQRT(2.6E16/1.255E9)
P2=9503.0
C P2=7650.0
C P2=5707.0
CG=-P2*CM
TOG=34200/(SQRT(CI)*A1G*CG*(E1G-34200))
TOG=-E1G/(1.987*LOG(TOG))
JN=0
SPNT=TOG
DO 666 I=1,20
WWWW(I)=0
YYYY(I)=0
666UUU(I)=0
DO 8113 JN=1,NSAY
UUUU(JN)=(Q-45.0)*1000.0/45.0
WWWW(JN)=(SPNT-80.0)
8113YYYY(JN)=(X(1)-80.0)
RESIC=X(1)-273
TIME=120000
MW0=104.14
VISS=3.7266E-3*RESIC+3.009E-3*CA0**2-327.56*CB0***3
V(1)=VISS*1E-3
LAGM=0
LAGV=0
STEP=10
PRINT=100.
KV=0.0015

```

```

KC=8.
TD=2.
TR=6.
KCF=0.0
N=4
MPC0=MPC1
SPNTF=0.
L=FLOAT(STEP)
H=10
K=0
J=0
WRITE(3,*)' ZAM',' Q',' POL.DON',' RE.SIC',
*' IZ.SIC',' VIS'
WRITE(3,*)'*****'
*,'*****'
35 ALI1=X(1)-273
ALI2=X(2)-273
YAY=((6.1095E+3-X(3))/6.1095E+3)*100
XAL=V(1)*1E+3
IF(J.EQ.TIME) THEN
CLOSE (3)
STOP
ENDIF
J=J+100
J4=STEP
T=J-100
TOA=TOG-273
YAY=YAY/100
WRITE(3,300) T,Q,100.0*YAY,ALI1,TOA,1000.0*V(1)
300 FORMAT(F6.0,1X,F8.2,1X,1X,F8.4,1X,F8.4,
*1X,F8.4,1X,F10.6,1X,F10.0,F10.0,1X,F10.4)
49 CALL FULM(H)
YAY=1-(X(3)/(CA0*1E+3))
PW=(CA0-X(3)*1E-3)*104.14*1.1
PM=(CB0-X(4)*1E-3)*1.1
PMW=(PW/PM)*2
CALL KUTLE(TOG,CM,CI,CG,THG,E1G,A1G,GYAY,GPMW,CMO,GGPMW,CM2)
TOG=THG
SPNT=TOG
K=K+STEP
CALL CONMVC(H,QREB7,BBGG,NSAYSAY)
VIS1=.9615*(((CA0-(X(3)*1E-3))*MW0)**.6539)
VIS2=((CB0-(X(4)*1E-3))**(.589))
V(1)=(VISS+VIS1*VIS2)*1E-3
IF(J4.EQ.PRINT) GO TO 35
J4=J4+STEP
GOTO 49
END

```

EK - 8. Kesikli Reaktör Dinamiği ve Kontrolunda Kullanılan Bilgisayar Alt Programları

```

SUBROUTINE FULM(H)
REAL K
DIMENSION K(4,100),Y(100)
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)
COMMON/BLOCK9/V(100)
Y(1)=X(1)
Y(2)=X(2)
Y(3)=X(3)
Y(4)=X(4)
DO 101 I=1,4
CALL EQNS
K(I,1)=H*FUN(1)
K(I,2)=H*FUN(2)
K(I,3)=H*FUN(3)
K(I,4)=H*FUN(4)
GO TO (103,103,104,105),I
103 X(1)=Y(1)+K(I,1)/2.
X(2)=Y(2)+K(I,2)/2.
X(3)=Y(3)+K(I,3)/2.
X(4)=Y(4)+K(I,4)/2.
GO TO 101
104 X(1)=Y(1)+K(I,1)
X(2)=Y(2)+K(I,2)
X(3)=Y(3)+K(I,3)
X(4)=Y(4)+K(I,4)
GO TO 101
105 X(1)=Y(1)+(K(1,1)+2.*K(2,1)+2.*K(3,1)+K(4,1))/6.
X(2)=Y(2)+(K(1,2)+2.*K(2,2)+2.*K(3,2)+K(4,2))/6.
X(3)=Y(3)+(K(1,3)+2.*K(2,3)+2.*K(3,3)+K(4,3))/6.
X(4)=Y(4)+(K(1,4)+2.*K(2,4)+2.*K(3,4)+K(4,4))/6.
101 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE EQNS
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/BLOCK9/V(100)
Z1=(72.5E-3*10**((1617.11)*((X(1)-303)/(X(1)*303)))*X(3)
Z2=((4.94E-8*10**((6293.62)*((X(1)-303)/(X(1)*303))))*X(4))**0.5
Z3=(66.5E+3*10**((517.91)*((X(1)-303)/(X(1)*303))))**0.5
Z4=((0.062345*(V(1)**0.33))+0.06415)
Z5=((0.062345*(V(1)**0.33))+0.08866)
Z6=(X(1)-((290+X(2))/2))
FUN(1)=A(1)+(A(2)*Z1*(Z2/Z3))-(A(3)*(Z6/Z4))
FUN(2)=A(4)*(290-X(2))+(A(5)*(Z6/Z5))
FUN(3)=(-Z1)*(Z2/Z3)
FUN(4)=-(Z2**2)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE KUTLE(TOG,CM,CI,CG,THG,E1G,A1G,GYAY,GPMW,CMO,GGPMW,CM2)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
VT=1.1
CB0=0.0185
C CB0=0.0150
C CB0=0.0125
CA0=6.092
CALL REACT(CM,CI,TOG,RM,RI,Y,G,DM2)
DM=-RM
DI=-RI
DMO=G
DM2=RM2
CALL INTI(T,DT)
CALL INTD(CM,DM)
CALL INTD(CM2,DM2)
CALL INTD(CMO,DMO)
CALL INTD(CI,DI)
VM=CM*VT
VI=CI*VT
VMO=CMO
VM2=CM2
THG=34200/(SQRT(CI)*A1G*CG*(E1G-34200))
THG=-E1G/(1.987*LOG(THG))
GYAY=1-(CM/CA0)
GPW=(CA0-VM)*104.14*1.1
GPM=(CB0-VI)*1.1
GPMW=(GPW/GPM)*2
GGPMW=104.14*6.092*GYAY/VMO
MWG=104.4*VM2/CA0*GYAY
GZIN=(GPMW/104.14)*2
END

SUBROUTINE REACT(CM,CI,TOG,RM,RI,Y,G,DM2)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
REAL KP,KT,KI,KF,PR,G,Y
DATA AI/2.6E16/EI/17211.87/AT/1.25E9/ET/845.49/AP/1.06E7/EP/3553/
DATA NC/0/
DATA AF/2.31E6/EF/6376.44/
TK=TOG
WRITE(*,*) 'CALISIYOR'
KI=AI*EXP(-EI/TK)
KT=AT*EXP(-ET/TK)
KP=AP*EXP(-EP/TK)
KF=AF*EXP(-EF/TK)
RI=KI*CI
G=.5*CI*KI
Y=KF/(KF+KP)
PR=SQRT(KI*CI/KT)
RM=KP*CM*PR
RM2=3*KP**2*CM**2/KT
END

```

```

SUBROUTINE INTI(TD,DTD)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
JN=0
GO TO (6,5,1,1),IOD
6 JS=2
JS4=4
GO TO 7
5 JS=JS+1
IF(JS.EQ.3) JS=1
IF(JS.EQ.2) RETURN
7 DT=DTD
3 TD=TD+DT
T=TD
RETURN
1 JS4=JS4+1
IF(JS4.EQ.5) JS4=1
IF(JS4.EQ.1) GO TO 2
IF(JS4.EQ.3) GO TO 4
RETURN
2 DT=DTD/2.
GO TO 3
4 TD=TD+DT
DT=2.*DT
T=TD
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE INTD(X,DX)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
JN=JN+1
GO TO (9,8,3,3),IOD
9 X=X+DX*DT
RETURN
8 GO TO (1,2),JS
1 DXA(JN)=DX
X=X+DX*DT
RETURN
2 X=X+(DX-DXA(JN))*DT/2.0
RETURN
3 GO TO(4,5,6,7),JS4
4 XA(JN)=X
DXA(JN)=DX
X=X+DX*DT
RETURN
5 DXA(JN)=DXA(JN)+2.0*DX
X=XA(JN)+DX*DT
RETURN
6 DXA(JN)=DXA(JN)+2.0*DX
X=XA(JN)+DX*DT
RETURN
7 DXA(JN)=(DXA(JN)/6.0)
X=XA(JN)+DXA(JN)*DT
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CONMVC(H,QREB7,BBGG,NSAYSAY)
DIMENSION FXY1(10),FXY2(10),GXY1(10),GXY2(10),CXY1(10)
DIMENSION CXY2(10)
COMMON/KAT/NSAYAC,YAYA,UAUA
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
COMMON/SEL1/NSAY,NGGS,NFFS,NCCS,ARTIS,KDELAY,ALPHA,QQS,RRS,IPRBS
COMMON/GMV11/GGS(20),FFS(20),CCS(20),FIT(20)
COMMON/GMV22/XXXX(20),UUUU(20),YYYY(20),WWWW(20)
COMMON/GMV33/PPPP(20,20),CCCC(20)
COMMON/BLOCK1/X(9)/BLOCK3/A(9)
+/BLOCK5/SPNT,KC,TR,TD/BLOCK6/KV,Q0,F1,VSI
+/BLOCK7/MPC1,MPC5,Q
+/BLOCK12/MVCP
X(1)=X(1)-273
NSAYSAY=NSAYSAY+1
IF(NSAYSAY.GT.8) NSAYSAY=0.
HA1=X(1)
HA17=X(1)
SPNT=SPNT-273
XISTE=SPNT
NSAY=4
USUM=0.0
NGGS=3
NFFS=2
NCCS=1
ARTIS=1.01
KDELAY=1
ALPHA=1
QQS=0.95
RRS=1
IPRBS=1
GGS(1)=1.1202443E-07
GGS(2)=8.986674E-08
GGS(3)=7.02117E-08
DO 139 III=1,NGGS
139 USUM=USUM+GGS(III)
FFS(1)=1.0
FFS(2)=0.0148997
CCS(1)=1
EBIRD=1.0
DO 8117 JK=1,NSAY-1
YYYY(JK)=YYYY(JK+1)
WWWW(JK)=WWWW(JK+1)
8117 UUUU(JK)=UUUU(JK+1)
WWWW(NSAY)=(XISTE-80.0)
UUUU(NSAY)=(Q-45.0)*1000.0/45.0
YYYY(NSAY)=(X(1)-80.0)
WSUM=0.0
YSUM=0.0
ALMBDA=0.0
WCAK=0.0
WCEK=0.0
YAYA=YAYA+YYYY(1)

```

```

UAUA=UAUA+UUUU(1)
DO 8017 JK=1,NSAY-1
YYYY(JK)=YYYY(JK+1)
WWWW(JK)=WWWW(JK+1)
8017 UUUU(JK)=UUUU(JK+1)
WWWW(NSAY)=(XISTE-80.0)
UUUU(NSAY)=(Q-45.0)*1000.0/45.0
YYYY(NSAY)=(X(1)-80.0)
NSAYAC=NSAYAC+1
IF(NSAYAC.LT.5) GO TO 8090
AIKIY=YYYY(2)+YYYY(3)+YYYY(4)+YAYA
IF(AIKIY.EQ.0.0) GO TO 8090
AUCY=YYYY(3)+YYYY(4)+YAYA
IF(AUCY.EQ.0.0) GO TO 8090
ADORTY=YYYY(4)+YAYA
IF(ADORTY.EQ.0.0) GO TO 8090
BBIRU=UUUU(1)+UUUU(2)+UUUU(3)+UAUA
IF(BBIRU.EQ.0.0) GO TO 8090
BIKIU=UUUU(2)+UUUU(3)+UAUA
IF(BIKIU.EQ.0.0) GO TO 8090
BUCU=UUUU(3)+UAUA
IF(BUCU.EQ.0.0) GO TO 8090
BBIRY=YYYY(1)+YYYY(2)+YYYY(3)+YAYA
IF(BBIRY.EQ.0.0) GO TO 8090
BIKIY=YYYY(2)+YYYY(3)+YAYA
IF(BIKIY.EQ.0.0) GO TO 8090
BUCY=YYYY(3)+YAYA
IF(BUCY.EQ.0.0) GO TO 8090
CBIRY=YYYY(1)+YYYY(2)+YAYA
IF(CBIRY.EQ.0.0) GO TO 8090
CIKIY=YYYY(2)+YAYA
IF(CIKIY.EQ.0.0) GO TO 8090
GRUPA=AIKIY/BBIRU
GRUPB=-BBIRY/BBIRU
GRUPC=AUCY/CBIRY
GRUPD=(-BIKIU*AIKIY)/(BBIRU*CBIRY)
GRUPE=-(BIKIY/CBIRY)-(BIKIU*BBIRY)/(BBIRU*CBIRY))
ABIRA=(ADORTY-BUCU*GRUPA-CIKIY*GRUPC-CIKIY*GRUPD)/
*(BUCU*GRUPB+BUCY+CIKIY*GRUPE)
AIKIA=GRUPC+GRUPD+GRUPE*ABIRA
BSIFB=GRUPA+GRUPB*ABIRA
IF(BSIFB.LT.0.0) GO TO 8091
IF(BSIFB.LT.0.1E-07) BSIFB=0.1E-07
IF(BSIFB.GT.3.0E-07) BSIFB=3.0E-07
USUM=BSIFB
8091 IF(-ABIRA.LT.0.0) GO TO 8092
FFS(1)=-ABIRA
8092 IF (-AIKIA.LT.0.0) GO TO 8090
IF(-AIKIA.LT.0.005) AIKIA=-0.005
IF(-AIKIA.GT.0.05) AIKIA=-.05
FFS(2)=-AIKIA
8090 HATA=(XISTE-HA1)

```

```
DO 141 III=1,NFFS
  YSUM=YSUM+FFS(III)*YYYY(NSAY-III+1)
141 FFFFFF=FFS(III)
  DO 142 III=1,NCCS
    WSUM=WSUM+CCS(III)*WWWW(NSAY-III+1)*RRS
142 ALMBDA=ALMBDA+CCS(III)*QQS
142 DELEZ=EBIRD
  HATA=(HA1-XISTE)
  DELEZ=15*(WSUM-YSUM-DELEZ)/(ALMBDA+USUM)
  IF(NSAYSAY.EQ.8) Q=QREB7+DELEZ
  IF(Q.LT.0.0)Q=0.0
  QREB7=Q
  IF(QREB7.LT.50.0)QREB7=50.0
  WRITE(24,*) T,1.0E07*GGS(1),-FFS(1),-1000.0*FFS(2)
  X(1)=X(1)+273
  SPNT=SPNT+273
  A(1)=Q/593
  RETURN
END
```

ÖZGEÇMİŞ

1954 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1979 yılında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1980-1988 yılları arasında Tarım Bakanlığı, Türkiye Süt Endüstrisi Kurumuna bağlı bazı işletmelerde görev aldı. Ekim 1988 - Kasım 1991 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

1988 yılından buyana Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Kimya Yüksek Mühendisi olarak görev yapmaktadır.