

**ENDÜSTRİYEL BOYUTTA KESİKLİ SÜSPANSİYON
POLİMERLEŞTİRME REAKTÖRÜ TASARIMI VE SICAKLIK
KONTROLÜ**

HÜMEYRA KILIÇASLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2008
ANKARA**

Hümeyra KILIÇASLAN tarafından hazırlanan ENDÜSTRİYEL BOYUTTA KESİKLİ SÜSPANSİYON POLİMERLEŞTİRME REAKTÖRÜ TASARIMI VE SICAKLIK KONTROLÜ adlı bu tazin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Tez danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Süleyman KARACA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A. Ü.

Doç. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.

Yrd. Doç. Ayla ALTINEL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih : 05 / 02 / 2008

Bu tez, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans Derecesini onamıştır.

Prof.Dr.Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hümeysra KILIÇASLAN

**ENDÜSTRİYEL BOYUTTA KESİKLİ SÜSPANSİYON POLİMERLEŞTİRME
REAKTÖRÜ TASARIMI VE SICAKLIK KONTROLÜ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Hümeysra KILIÇASLAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2008

ÖZET

Ceketli kesikli reaktörde stirenin süspansiyon polimerleşmesi çalışılmış ve endüstride kullanılmak üzere kesikli süspansiyon polimerleşme reaktörü tasarımı boyut büyütme ile yapılmıştır. Stiren damlacıklarının partikül büyüklükleri, partikül büyüklük dağılımı ve şekilleri, başlatıcı derişimi, süspansiyon yapıcı madde, sıcaklık, karıştırıcı tipi ve hızına bağlıdır. Bu nedenle polistiren damlacıklarının elde edilmesinde çalışma koşulları ve reaktör geometrisi ile karıştırıcı önem taşımaktadır. Bu çalışma da, istenilen özellikde polistiren laboratuvar ölçeli reaktörde ve daha sonra pilot ölçekli reaktörde izotermik koşullarda sıcaklık kontrolü yapılarak elde edilmiştir. Pilot ölçekli reaktör sonuçları kullanılarak,ölçek büyütme yöntemi ile kapasitesi 12 m³ olan endüstriyel boyutta reaktör tasarımı yapılmıştır. Isı aktarım alanı 20,95 m² ve çapı 2,6 m olan endüstriyel süspansiyon polimerleşme reaktöründe karıştırıcı çapı 0,86 m olarak bulunmuştur. Süspansiyon kesikli polimerleşme reaktörünün sıcaklık kontrolü için, PI denetçi endüstride çok kullanıldığı ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle seçilmiştir. Reaktör sıcaklığı, ceket akışkanlarının ve akış hızının ayarlanmasıyla kontrol edilmiştir. Bu amaçla, bir bilgisayar programı hazırlanmış ve pilot ölçekli reaktörde kullanılmıştır. Simülasyon sonuçları, sıcaklığın PI denetçi ile kontrol edilebileceğini ve istenilen

özellikle polistirenin endüstriyel kesikli reaktörde elde edilebileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.079

Anahtar Kelimeler : Kimyasal Proses Tasarımı

Sayfa Adedi : 109

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**INDUSTRIAL BATCH SUSPENSION POLYMERIZATION REACTOR
DESIGN BY SCALE UP AND TEMPERATURE CONTROLLER**

(M. Sc. Thesis)

Hümeýra KILIÇASLAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2008

ABSTRACT

The suspension polymerization of styrene in jacketed batch reactor has been studied and industrial batch suspension polymerization reactor was designed by scale up. The particle dimension, particle size distribution and shape of the styrene drops are depend on the initiator concentration, suspending agent, temperature, agitator type and it's velocity. For theis reason, the operating conditions and the reactor geometry with agitator are important in the production of polystyrene drops. In this work, polystyrene with desired properties was obtained in a laboratory scale reactor with temperature control and then in pilot scale reactor. By using pilot scale reactor results, an industrial reactor which has a capacity of 12 m^3 was designed by using scale up method. The suspension polymerization reactor has a heat transfer area of $20,95 \text{ m}^2$, and diameter of 2,6 m. The agitator diameter was calculated as 0,86m. For the temperature control of suspension batch polymerization reactor, PI controller is selected due to its large use and easy implementation in industry. Reactor temperature was controlled by manipulating the two coordinated jacket fluid and their flow rales. For this aim, a computer program was developed and used in pilot plant reactor. The simulation result show that the temperature can be controlled by P PI controller and polystyrene drops with desired properties can be obtained in the industrial batch reactor.

Science Code : 912.1.079
Key Words : Chemical Process Concepts
Page Number : 109
Adviser : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof.Dr. Sebahat ERDOĞAN'a, ayrıca bu projenin gerçekleşmesi için olağan üstü çaba harcayan eşim Kimya Yüksek Mühendisi Ertuğrul KILIÇASLAN'a ve yardımlarını esirgemeyen kardeşim Jeoloji Mühendisi Süheyla OKUYUCU' ya teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	XII
RESİMLERİN LİSTESİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİSTİREN.....	9
2.1. Polistirenin Tarihçesi.....	9
2.2 Polistirenin Özellikleri.....	10
2.3 Polistirenin Kullanıldığı Alanlar.....	11
3. SÜSPANSİYON İLE POLİSTİREN ÜRETİM YÖNTEMİNİN DİĞER YÖNTEMLERE ÜSTÜNLÜĞÜ VE DEZAVANTAJLARI.....	13
4. SÜSPANSİYON POLİMERLEŞTİRME İLE ÜRETİM YÖNTEMİ.....	15
5. POLİMERLEŞTİRME MEKANİZMASI.....	19
5.1 Polistirenin Katılma Polimerizasyon Kinetiği.....	23
5.2 Polimerleştirme Termodinamiği.....	25
6. POLİMERLEŞTİRME REAKTÖRÜ.....	27
6.1 Hidrodinamiği Ve Modellemesi.....	27
7. TASARIM VE ÖLÇEK BÜYÜTME.....	32
7.1 Polimerleştirme Reaktörünün Tasarımında Önemli Faktörler.....	32

	sayfa
7.2 Büyük Ölçekli Reaktör Tasarımı Ve Ölçek Büyütme.....	33
8. SÜSPANSİYON POLİMERLEŞTİRME REAKTÖRÜNDE KONTROL.....	47
9. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ.....	61
9.1 Polimerleştirme İşlemi ve Polimerleştirme Sıcaklığının Kontrolü.....	61
9.2 Monomer Dönüşümünün İncelenmesi.....	66
9.3 Polistiren Molekül Ağırlığının Belirlenmesi.....	71
9.4 Kontrol Parametrelerinin Hesaplanması.....	73
9.5 Polistiren Taneciklerin Dağılımının İncelenmesi.....	77
10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	84
EKLER.....	89
EK.1.....	90
EK.2.....	94
EK.3.....	96
EK.4.....	97
EK.5.....	101
EK.6.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.1. Proses akışkanlarının fiziksel özellikleri.....	34
Çizelge 7.2. Polimerleştirme reaktörleri.....	42
Çizelge 9.3. Stiren monomer dönüşüm değeri.....	67
Çizelge 9.4. Stiren monomer dönüşüm değeri.....	68
Çizelge 9.5. Monomer derişimi ile polimerleşme hızı değişim değeri.....	69
Çizelge 9.6. Ortalama molekül ağırlığı tayini sonuçları.....	72
Çizelge 9.7. Reaksiyon eğrisi, zaman- sıcaklık değerleri.....	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polistiren üretim prosesinin akış şeması.....	14
Şekil 8.2 Simülasyon reaktör ve sıcaklık kontrol şeması.....	50
Şekil 8.3 Oransal kontrol ile dönüşüm-zaman değişimi.....	51
Şekil 8.4 Oransal kontrol ile derişim-zaman değişimi.....	51
Şekil 8.5 Oransal kontrol ile sıcaklık-zaman değişimi.....	52
Şekil 8.6 Oransal kontrol ile reaktör duvar sıcaklığı-zaman değişimi.....	52
Şekil 8.7 Oransal kontrol ile reaktör ceket sıcaklığı-zaman değişimi.....	53
Şekil 8.8 Oransal kontrol ile ceket tarafında enerji-zaman değişimi.....	53
Şekil 8.9 Oransal kontrol ile reaktör duvarında enerji-zaman değişimi.....	54
Şekil 8.10 Oransal-integral kontrol ile sıcaklık-zaman değişimi.....	54
Şekil 8.11 Oransal-integral kontrol ile P_{SET} – zaman değişimi.....	55
Şekil 8.12 Oransal-integral kontrol ile reaktör sıcaklığı-zaman değişimi.....	55
Şekil 8.13 Oransal-integral kontrol ile P_C –zaman değişimi.....	56
Şekil 8.14 Simülasyon reaktör derişim-zaman değişimi.....	57
Şekil 8.15 Simülasyon reaktör sıcaklık-zaman değişimi.....	57
Şekil 8.16 Simülasyon reaktör duvar sıcaklığı-zaman değişimi.....	58
Şekil 8.17 Simülasyon reaktör ceket sıcaklığı-zaman değişimi.....	58
Şekil 8.18 Simülasyon reaktör ceket enerjisi-zaman değişimi.....	59
Şekil 8.19 Simülasyon reaktör duvar enerjisi-zaman değişimi.....	59
Şekil 8.20 Simülasyon reaktör dönüşüm-zaman değişimi.....	60
Şekil 9.21 Laboratuvar ölçekli reaktör modeli.....	62
Şekil 9.22 Polimerleşme reaksiyonu sıcaklık performans eğrisi-1.....	64

Şekil	sayfa
Şekil 9.23 Polimerleşme reaksiyonu sıcaklık performans eğrisi-2.....	65
Şekil 9.24 Sıcaklık performans sonuçlarının karşılaştırılması.....	65
Şekil 9.25.Stiren dönüşümünün zamanla değişimi-1	66
Şekil 9.26 Stiren dönüşümünün zamanla değişimi-2.....	68
Şekil 9.27 Stiren monomer derişiminin zamanla değişimi.....	69
Şekil 9.28.Reaksiyon hızının zamanla deşğişimi.....	70
Şekil 9.29 Reaksiyon hızının monomer derişimi ile deşğişimi.....	70
Şekil 9.30 Vizkozite ölçümü ile ortalama molekül ağırlığı tayini.....	73
Şekil 9.31 Polimerleşme reaksiyon eğrisi.....	76
Şekil 9.32 Laboratuvar ölçekli reaktörde partikül dağılımının incelenmesi.....	78
Şekil 9.33 Pilot ölçekli reaktörde partikül dağılımının incelenmesi.....	78

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	sayfa
Resim 7.1. Karıştırıcı bıçak biçimi.....	43
Resim 7.2. Kesikli reaktör engel biçimi.....	44
Resim 7.3. Kesikli süspansiyon polimepprleştirme reaktörü genel görünüşü.....	45
Resim 7.4. Pilot ölçekli reaktörde karıştırıcı ve engel biçimi.....	46
Resim 10.5. Deneme üretimleri ile elde edilen polistiren ürünün resmi.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı semboller açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	Açıklamalar
A	reaktör ısı aktarım yüzey alanı, m^2
C_M	monomer konsantrasyonu, kg/m^3
C_{I_0}	başlatıcı konsantrasyonu, kg/m^3
C_m	reaktörün duvar ısınma ısı, $cal/kg. ^\circ C$
C_p	ısınma ısı, $cal/kg. ^\circ C$
D_a	karıştırıcı çapı, m.
D_m	ortalama çap, m.
F_w	soğuk akışkan debisi, $m^3/dk.$
h_i	reaktör içi ısı aktarım katsayısı, $cal/m^2.dk. ^\circ C$
h_o	ceket tarafı ısı aktarım katsayısı, $cal/m^2.dk. ^\circ C$
k	ısı iletkenlik, $cal/m^2. ^\circ C$
L_1	büyük ölçekli reaktör karıştırıcı çapı, m.
L_2	pilot ölçekli reaktör karıştırıcı çapı, m.
m	reaksiyon karışımı kütlesi, kg.
N	karıştırıcı hızı, devir/dk.
P_b	patlama basıncı, bar.
P_s	emliyetli çalışma basıncı, bar.
S_s	emliyetli çalışma lif gerilimi, N/mm^2

Simge	Açıklamalar
S_T	çekme dayanımı, N/mm^2
t_m	minimum duvar et kalınlığı, m.
T	reaktör sıcaklığı, m.
T_m	reaktör duvar sıcaklığı, $^{\circ}C$
T_j	ceket sıcaklığı, $^{\circ}C$
ΔT_L	logaritmik çalışma sıcaklığı, $^{\circ}C$
U_o	tüm ısı aktarım katsayısı, $cal/m^2.^{\circ}C.dk.$
U_{∞}	ceket tarafında akışkan hızı, $m^3/dk.$
V_j	ceket hacmi, m^3
λ	reaksiyon entalpisi, $cal/kg.$
γ^k	kinematik vizkozite
μ	vizkozite, $kg/m^2.dk.$
Q	aktarılan ısı miktarı, $cal/dk.$
Pr	prandtl sayısı
Re	reynolds sayısı
k_1	reaksiyon hız sabiti, $1/dk.$
k_d	başlatıcının bozunma hız sabiti, $1/dk$
k_t	sonlanma reaksiyonu hız sabiti, $1/dk$
W_s	kızgın buhar debisi, m^3
C_{vs}	buhar vanası sabiti, $kg/dk.atm^{0,5}$
X_s	buhar mol kesri
F_{wo}	soğutma suyu debisi, $m^3/dk.$
C_{vw}	su vanası sabiti, $gpm/atm^{0,5}$
X_w	su vanası sabiti

1.GİRİŞ

Dünyada ve Türkiye’de giderek artan bir hızla tüketilen polistiren ürünler önemini her geçen gün arttırmaktadır. Polistiren ürünlerin pekçok polimere göre daha kolay elde edilmesi, geri dönüşümü olan bir ürün olması ve çağımızda gelişen teknoloji ile birlikte elektronik ve tıp alanların da kullanılması onu daha çok tercih edilen bir plastik haline getirmiştir. Polistiren ürünler, Türkiye’de çok tüketildiğinden ithalatı çok yapılan bir plastik olmuştur. Üretim prosesinin kolay işletilebilir olması, Türkiye’nin bu ürüne açık pazar olması polistiren üretiminin yapılabileceği fikrini geliştirmiştir. Bu amaç için öncelikle laboratuvar şartlarında denemeler yapılmıştır. Süspansiyon polimerleştirmesi ile üretimi yapılan polistiren genellikle kesikli bir işlem olarak uygulanır. Bu işlemde stiren , başlatıcılar, süspamde edici vasıta ve diğer ilaveler çözünmedikleri bir ortamda dağıtılırlar. Dağılma ortamı olarak genellikle stirenin çok az bir çözünürlüğünün olduğu su kullanılır. Stirenin sudaki çözünürlüğü 80° C da yalnızca % 0,062 dir.

Hidrodinamik koşullara bağlı olarak stiren , ortamda 0,1 -2 mm çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Polimerleştirme işlemi esnasında her bir damlacık ayrı bir reaktör olarak davranır ve her bir damlacıkta kütle polimerleşmesi gerçekleşir. Oluşan boncuk boyutu dağılımı süspansiyon tipi polistiren için önemli kalite parametrelerinden birisidir. Ürünün kullanma amacına uygun olabilmesi için reaksiyon koşulları , istenilen boyutta taneciklerin oluşacağı şekilde ayarlanmalıdır. Süspansiyon polimerleşmesinde elde edilecek polimerin tanecik büyüklüğü monomer emilsüyonunun damlacık büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle süspansiyon karışımının reaktörde karışımı ve karışım hızı önemlidir. Süspansiyon karışımı , reaksiyonun başından reaksiyon sonlandırılana kadar aynı hızla karıştırılmalıdır. Karıştırma hızının polistiren ürün için bu kadar önemli olduğu reaktörde , karıştırıcı çapıda polistiren ürünün boncuk çapı dikkate alınarak ayarlanmalıdır. Polimerleştirme esnasında monomer damlacıklar birbirleri ile çarpışırlar. Bu çarpışmadan bazıları koagülasyonla yeni damlacıkların birleşerek daha büyük damlacıklar oluşturmalarına neden olur. Monomer damlacıklarının ve koagülasyon hızının büyüklüğü oranında elde edilecek

polimer taneciklerinde boyutu artar. Bu nedenle monomer damlacıkların kararlılığı kararlaştırıcı vasıtalar ilave edilerek sağlanır. Bu maddeler monomer damlacıkların yüzeylerinde çarpışma sonucu birleşmelerini önler. Süspansiyon kararlılığını sağlayan bu maddelerin stiren – su karışımı içinde tam dağılımını sağlamak için kesikli tam karıştırılmalı reaktör olması gerekir.

Stiren monomerin polimerine dönüşümünün ekzotermik reaksiyon olduğu süspansiyon reaksiyonunun reaktördeki aşırı sıcaklık yükselmelerini önlemek , reaksiyon sıcaklığını kontrol altında tutmak kesikli süspansiyon reaktörün en önemli sorunlarından. Kötü reaktör kontrolü uygulama sonucunda molekül ağırlığı dağılımının bozulmasına ve istenilen özelliklerde polistiren ürünün oluşmamasına neden olur. Laboratuvar ölçekli reaktörde yapılan çalışmalarda ki amaç ; deneysel veriler sonuçları ışığında polistiren ürün kalitesinin ; reaktör hidrodinamiği , reaktör sıcaklık kontrolü fonksiyonları ile laboratuvar ölçekli üretim modelinde incelemek ve kesikli üretim reaktöründe ideal üretim koşullarını belirlemek olmuştur.

Optimal reaktör şartları belirlenerek maksimum dönüşümde en az molekül ağırlık dağılımı ile ürün elde edilmesi sağlanmıştır. Polimerleştirme parametreleri ayarlanarak bu şartlar sağlanmıştır. Kesikli reaktörde, stirenin süspansiyon polimerleşmesi ekzotermik bir reaksiyon olduğundan ve aşırı sıcaklık yükselmeleriyle polimerleşme etkilendiğinden reaktör sıcaklığının 86 °C’da kalması için sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Reaksiyon başlatıcısı ve kararlaştırıcı etkinliğinde, iyi olmayan sıcaklık kontrolü sonucunda istenilen özelliklerde polistirenin oluşamaz. Ayrıca karıştırıcı bıçak çapı ve karıştırıcı hızı polistiren partiküllerin çapı ve dağılımını etkilediğinden bu parametreler sabit alınarak denemeler yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde reaksiyon parametreleri değiştirilmeden gerçekleştirilen polistiren üretimlerinde, sıcaklık kontrolü yapılarak tane boyutu dağılımında bakılmıştır. Elde edilen polistirenlerin ortalama molekül ağırlığı da hesaplanmıştır.

Laboratuvar ölçekli 2 L ' lik kesikli reaktörün sıcaklığı oransal sıcaklık kontrolü uygulanarak takip edilmiştir. İki girişli olan ceketli reaktör, reaktörün ceket kısmına bağlı bir rezistans ile ısıtılmaktadır. Yaklaşık 200 ml su alabilen ceket kısmı rezistans ile ısıtılarak reaktör içinde sıcaklığın 86 ° C'e kadar yükselmesini sağlar. Isıtma tamamlandıktan sonra ekzotermik reaksiyonun artan sıcaklıkları ısıtma yapılan ceket kısmından soğutma suyu geçirilerek giderilmiştir. Aynı sıcaklık kontrolü uygulaması 2 m³'lük pilot kesikli reaktörde de uygulanmıştır. Pilot ölçekli bu reaktörde sıcaklığın aynı değerde sabit tutulması daha güç olmuştur. Daha büyük oranda , stirenin 2 m³ ' lük kesikli reaktörde polistirene dönüştürülmesi polimerleştirme reaksiyonu ile açığa çıkan enerjinin de artmasına neden olmuştur. Stiren monomerin dönüşümü esnasında reaktörde çok hızlı sıcaklık yükselmelerinin sıkça gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Pilot ölçekli reaktörün laboratuvar ölçekli reaktör gibi ceketten soğutulduğundan reaktörün sıcaklığının 86 ° C kalabilmesi için soğutma suyu ceketten geçirilerek sıcaklık yükselmelerinin giderilmesine çalışılmıştır. Buna rağmen reaktörde sıcaklık çalışma sıcaklığı 86 ° C etrafında , 4 – 10 ° C ' lık sıcaklık farklarıyla sıcaklık düşüp yükselmiştir. Tasarımın yapıldığı 12 m³ kesikli reaktörün sıcaklık kontrolünde aynı sorunla karşılaşılacağı düşünülerek , reaktörün sıcaklık kontrolünün bir yazılım programı ile yapılmasına gerektiğine karar verilmiştir.

Bu amaçla süspansiyon polimerleştirmesinin gerçekleştirildiği 2 L' lik kesikli reaktörün; hidrodinamik özellikleri ve süspansiyon polimerleştirme reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaksiyon koşulları dikkate alınarak sistemin programda kullanılacak matematiksel modeli oluşturulmuştur. Fortran -77 bilgisayar programı , sistemin çalışma modeli dikkate alınarak hazırlanmıştır. Ceket tarafından ısıtılıp soğutulan kesikli reaktör , ısıtma için kullanılan kızgın buharın reaktöre giriş – çıkış yeri ile soğutma suyunun reaktöre giriş – çıkış yerinde kontrol vanaları kullanılarak ceketle ki ısı aktarım akışkanlarının daha etkili kullanılması düşünülmüştür. Kontrol vanalarının verilen zaman aralıklarında açılıp kapatılması bilgisayar programı ile gerçekleştirilmiştir. Fortran -77 bilgisayar yazılım programı ile sıcaklık kontrolü simülasyon olarak gerçekleştirilmiştir. Program ile reaktör istenilen zaman aralığında ısıtma

yapmış ve reaktörde artan sıcaklıklara karşı soğutma vanası ile reaktör içinde sıcaklık 86 ° C sabit kalabilmiştir. Sıcaklık programı olmadan sıcaklık değişimlerinin çok sık görüldüğü deneysel çalışmalarda sıcaklık programının uygulandığı düşünüldüğünde reaktörde en ideal sıcaklık kontrolünün gerçekleşeceği görülmüştür.

Sonuçlarının olumlu olmasından dolayı pilot ölçekli reaktörde polimer üretimi yapılmıştır. Sistemin ekonomik olması için daha büyük ölçekte çalışılması gerektiğinden, hacmi 12 m³ olan reaktörün tasarımı yapılmıştır. Bu çalışmada literatür kaynaklarında gerçekleştirilen polistiren üretim yöntemleri araştırılmış, pilot ölçekli reaktörde yapılan denemeler ile ölçek büyütmede önemli olan parametreler tesbit edilmiş ve 12 m³ hacimli reaktörün işletilmesi için gerekli tasarım hesapları yapılmıştır.

Kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktör tasarımı ve sıcaklık kontrolü çalışmasının ilk bölümünde reaktör geometrisini belirlemek için hesaplar yapılmıştır. Polimerleştirme yönteminin laboratuvar ölçekli reaktörde önceden belirlendiği koşullarda büyük ölçekli (12ton) süspansiyon polimerleştirme reaktörünün hangi geometrik özelliklerde olması gerektiği kesikli reaktörün tasarım yöntemleri ile belirlenmiştir. (L. M. Rose 1981, R. K. SINNOT 1983, E. Bruce Nauman 1987, Johnstone, Robert Edgeworth 1957, Max S.Peters, Klaus D.Timmerhaus 1958). Polimerleştirme reaktörünün hidrodinamiğinin belirlenmesi amacı ile (D.B.Scully, 1976) laboratuvar ölçekli 0,10 m çaplı ve pilot ölçekli 0.81 m çaplı (1/2ton) reaktörde değişik hızlarda gerçekleştirilen polimerleştirme ile oluşan polistiren damlacıkların çapları ve dağılımları incelenmiş ve sonuçlar grafiksel olarak gösterilmiştir. Laboratuvar ölçekli reaktörde ve (1/2ton) luk pilot ölçekli reaktördeki çalışma hızları ve pervane çaplarının birbirlerine üstel olarak bağlı olduğu denklemler çıkarılmıştır. Laboratuvar ölçekli (2 L) ve pilot ölçekli (1,5ton) reaktörlerde gerçekleştirilen polistiren üretimlerinde bu hız denklemleri kullanılarak denemeler yapılmıştır. Süspansiyon polimerleştirme reaktörünün ölçek büyütme çalışmalarında (F. Langner, H. U. Moritz, K.H. Reichert 1980), polimerleştirme reaktöründe ki üç faktör dikkate alarak gerçekleştirilen denemelerde değişik çalışma

hızlarında değişik damlacık çapları elde etmişlerdir. Damlacık çaplarının stabilizör konsantrasyonu ile değişimlerinin sonuçları grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu çalışmalarda reaktör tasarımının ikili fazın (su-stiren) fiziksel özellikleri, polimerizasyon koşulları, karıştırıcı ve reaktör geometrisi değişik çaplardaki reaktör ve karıştırıcılarla incelenerek değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar sonucu elde edilen ölçek büyütme denklemleri ile tasarımı yapılan 12 m³ reaktör için laboratuvar ve pilot ölçekli reaktöre uyumlu karıştırıcı hızları ve karıştırıcı çapları hesaplanmıştır. [Mohammad Shahrokhı and Mohammad Ali Fanaei, 2002] kesikli, 5' L lik, ceketli ve ısıtması elektrik ile yapılan süspansiyon polimerizasyon reaktöründe PI ve PID kontrolleri yapılmış, kontrol parametreleri hesaplanmıştır. Uygulanan yöntemlerle reaktörün sabit sıcaklıkta kontrol edilebilme performansları ölçülerek grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda 2 L lik, ceketli ve elektrikle ısıtılan kesikli reaktörde ve pilot ölçekli reaktörde sıcaklık kontrol denemesi yapılarak, çalışılan sistemin kontrol parametreleri hesaplanmıştır. Kalfas, G. and Ray, W.H.(1993), stirenin değişik miktarlardaki TCP ve HES stabilizörleri ile farklı başlatıcı miktarlarında, belirli zaman aralığında, yapılan denemelerde stirenin süspansiyon polimerizasyonu ile dönüşümü incelemişlerdir[1-29].

Polistiren partiküllerin dağılımı ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı dağılımında reaktörde ki sıcaklık değişimlerinin etkisi bazı araştırmacılar tarafından incelenerek[Christopher K.Ober and Michael L.Hair, 1987] değişik reaksiyon sıcaklıklarında değişik molekül ağırlıklı polistiren elde edilmiştir. Ayrıca sabit başlatıcı konsantrasyonunda , reaktörde farklı zaman aralıklarında ki dönüşümleri tesbit edilmiştir. Farklı başlatıcı konsantrasyonların da stiren monomer partiküllerin dağılımıda incelenmiştir. Molekül ağırlığı dağılımında başlatıcı etkisininde görüldüğü bu çalışmalar doğrultusunda , laboratuvar ölçekli denemeler, istenilen molekül ağırlığında polistiren elde etmek için ve polistirenin dağılım aralığını küçük tutmak için reaktör sıcaklığının en az değişimlerle kalmasının sağlandığı sıcaklık performans denemeleri yapılmıştır. Bütün bu çalışmalarda başlatıcı konsantrasyonu sabit alınmıştır.

Benzer şekilde [Timothy J. Crowley , Kyu Yong Cho, 1998], stirenin polimerizasyon proseslerinde molekül ağırlığı dağılımı örneklerini incelemişler ve monomer zincir uzunluğunun polimer molekül ağırlığı dağılımı ile değişimini araştırmışlardır. Jel korelasyonu ve sabitleri bu çalışmalar içinde incelenmiştir. Zincir uzunluğu arttıkça polimer partiküllerin dağılımı daha düşük olduğu sonucu çıkmıştır. Stiren monomer konsantrasyonunun aktif monomer konsantrasyonu ile oluşturduğu denklemi çıkarmışlardır. Yüksek monomer konsantrasyonunda dağılımın , düşük monomer konsantrasyonunda ki polimer partikül dağılımından iyi olduğu sonuçları elde edilmiştir. Edinilen bu bilgilerle 2 L ' lik kesikli reaktörde gerçekleştirilen denemeler stiren – su oranının birebir hazırlandığı deneyler olarak çalışılmıştır. En yüksek stiren monomer konsantrasyonunun sağlandığı , birebir hazırlanan deneylerle denemeler yapılmıştır. Bu şekilde polistiren boncukların dağılım aralığı daraltılmış , aynı boyutta daha çok polistiren boncuk elde edilmiştir[9,40].

[Erol Erbay , Tülin Bilgiç , Metin Karalı , and Ö. Tunç Savaşçı ,1992], 20 L' lik ceketli reaktörde yapılan stirenin süspansiyon polimerizasyonuna etki eden polimerizasyon parametrelerini incelemişlerdir. Reaktör karıştırıcısının farklı hızlarda çalıştırıldığı, farklı çaplarda ki bıçaklarla denemeler yapılmıştır. Reaksiyonda ki diğer girdilerinde değiştirildiği (trikalsiyum fosfat , dodezil benzen soydun sülfanat) reaksiyon ortamında polistiren partiküllerin dağılımı incelenmiştir. Polimerizasyon parametrelerinden yalnız birinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulduğu tekrarlanan denemelerden , sabit hızlarda çalışılan deneylerde polistiren partikül dağılımının daha düzgün olduğu görülmüştür. 2 L'lik laboratuvar ölçekli reaktörde gerçekleştirilen çalışmalarda reaktör hidrodinamiğine ve elde etmek istenilen polistiren partikül büyüklüğüne uygun büyüklükte bıçak çapı kullanılmıştır[31].

[Masota Tanaka and Takashi Izumi, 1985, Nesrin Özkaya , Erol Erbay , Tülin Bilgiç , Ö. Tunç Savaşçı, 1992, Masato Tanaka and Masaki Tanaka,1989], stirenin süspansiyon polimerleşmesinde en önemli polimerleşme parametrelerinden olan karıştırıcı hızı ve tane boyutu dağılımına etkisini incelemişlerdir. Süspansiyon

polimerizasyon reaksiyonunu farklı hızlarla gerçekleştirerek, polistiren partikül çaplarının karıştırıcı hızı ile değişimlerini gözlemişlerdir. Reaktör çapına , yüksekliğine ve reaktör karışımının tam olarak gerçekleşmesini sağlayan engellerin boyutuna göre ve değişik karıştırıcı hızlarında elde edilen ve karıştırıcının değişik hızlarda ki polistiren partikül dağılımı incelenmiştir[25,38].

[Kalfas George, Yuan Huigen, Ray W. Harmon, 1993], Ayrıca stirenin süspansiyon polimerleşmesi reaksiyonun kinetik verileri ile stirenin değişik miktarda ki başlatıcılarda ve karıştırıcı hızlarında stiren monomerin dönüşümü incelenmiştir[11].

[K. J. Kim and K. Y. Choi ,1989], stirenin radikal polimerizasyonunun kinetiği ve matematik modellemesi yapılmış ayrıca farklı başlatıcı miktarlarının stirenin dönüşümüne etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda polimerleşme reaksiyonlarında yüksek başlatıcı derişiminin reaksiyon hızını arttırdığı bu nedenle dönüşüm hızla tamamlandığından tane boyutu ve molekül ağırlığı küçük polistiren partiküllerinin oluşduğu gözlenmiştir[23].

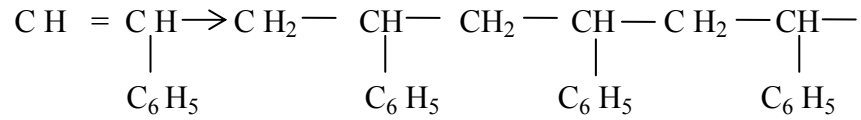
Bu çalışma da 2 L'lik kesikli süspansiyon reaktörünün matematiksel modeli oluşturulmuş, reaktörün işletim sisteminin sıcaklık kontrol programı geliştirilmiştir. Yukarıda verilen kaynaklar doğrultusunda 2 L ' lik laboratuar ölçekli kesikli reaktörden pilot ölçekli 2 m³ reaktöre ve işletilen her iki reaktördende daha büyük ölçekli 12 m³ kesikli polimerizasyon reaktörüne, geçilmiştir. Kaynaklarda ki ölçek büyütme yöntemleri ve tasarım parametrelerinden yola çıkarak reaktör hidrodinamiği oluşturulmuştur. Laboratuar ölçekli reaktörün matematiksel modellenmesi ile polimerleşme reaktörünün simülasyonu ve hazırlanan bilgisayar programı ile sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Bilgisayar programı ile elde edilen reaktör sıcaklık performansı ile deneysel olarak programsız gerçekleştirilen reaktör sıcaklık performansı kıyaslanmıştır. Sonuç olarak geliştirilen sıcaklık kontrol programı ile sıcaklık kontrolünün ideal olarak gerçekleştiği görülmüştür.

Deneysel çalışmalarla desteklenen çalışmalar ve literatürlerde bahsedilen süspansiyon polimerizasyonu ölçek büyütme parametreleri ve ölçek büyütme yöntemleri dikkate alınarak 12 m³ kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktörü tasarlanmıştır.

2.POLİSTİREN

Stiren (C_8H_8) kaynama noktası $145\text{ }^{\circ}C$ olan renksiz bir sıvıdır. İlk defa amber ağacının reçinesinden 1831 yılında elde edilmiştir. Başlatıcı olmadan hızla polimerleşen bir sıvıdır.

Stiren monomerlerinin birleşerek oluşturduğu polimer zincir parçası aşağıdaki gibidir [11].



Stiren $\longrightarrow$ Polistiren Zincir Parçası

Polistiren zinciri 750 ile 1300 monomer biriminden meydana gelen, $100\text{ }^{\circ}C$ altında şeffaf ve katı, $100\text{ }^{\circ}C$ üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir. Stirenin çeşitli polimerleştirme vasıtaları ile polimerleştirilmesinden elde edilen polistiren ticari değeri yüksek bir termoplastiktir.

2.1. Polistirenin Tarihçesi:

Ticari boyuttaki ilk polistiren üretimi Amerika Birleşik Devletlerinde 1938 yılında DOW tarafından teneke kutularda gerçekleştirilmiştir. 10 galonluk teneke kutular monomer ile doldurularak sıvı banyosunda ısıtılıp sıcaklık arttırılarak polimerleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen polimer kutudan uzaklaştırılarak granül haline getirilip paketlenmiştir. Üretim İkinci Dünya Savaşı esnasında sınırlı olmasına rağmen 1946 yılında 15890 tona ulaşmıştır. Daha sonraki yıllarda polistirene olan

2.3. Polistirenin Kullanıldığı Alanlar

Kullanım yerleri gıda ambalajı, radyo ve televizyon kabinleri, teyp ve video kasetleri, buzdolabı parçaları, dekoratif yapı malzemeleri, masa, sandalye, mobilya, mutfak gereçleri, oyuncak sanayidir. inşaat sektöründe, otomotiv sanayinde, elektrik ve elektronik sistemlerde, tıp alanında da yararlanılır. Genel amaçlı ticari polistirenin molekül ağırlığı 200,000-400,000 dir. Değişik amaçlar için değişik molekül ağırlıklı polistirenler kullanılır. Örneğin paketlemede kullanılmak üzere, sıkıştırılmış köpük tabakası elde etmek için 270,000-330,000 molekül ağırlığına sahip polistirenler kullanılır.

3.SÜSPANSİYON İLE POLİSTİREN ÜRETİM YÖNTEMİNİN DİĞER YÖNTEMLERE ÜSTÜNLÜĞÜ VE DEZAVANTAJLARI

Polistiren gibi monomerler içinde çözünen polimerler kütle polimerleşmesi tekniği ile üretilebilir. Bu sistemlerde dönüşüm % 10-20 oranına ulaşınca çözelti akışkanlığı yükek bir düzeydedir. Ayrıca reaksiyon ısısı nedeniyle reaktör içi ısınır. Oluşan sıcaklık farkları nedeniyle çok hetorejen yapıda polimerler elde edilir. Dönüşüm oranı % 50 yi geçince yapışkan, akışkanlığı çok az bir çözelti elde edilir. Reaktörü boşaltmak son derece güçleşir. Aşırı ısınma olabilir ve patlama tehlikesi her zaman mevcuttur. Akrilonitril, akrilik asit ve tetrafloraetilen gibi monomer içinde çözünmeyen polimer sistemlerini ise kütle polimerleşme sistemi ile üretme olanağı yoktur. Süspansiyon tekniği ile yukarıda anlatılan güçlükleri yenmek mümkündür. Su içinde çözünürlüğü çok az olan monomer az miktarda kolloid stabilizörü yardımıyla bir süspansiyon haline getirilir. Tepkime süresince reaktör hızlı bir şekilde karıştırılarak süspansiyonun bozulması önlenir. Kullanılan tepkime başlatıcısı monomer fazında çözünür ve zincir reaksiyonu başlatır. Tepkime kinetiği temelde kütle polimerleşmesinin aynıdır. Eğer monomer kürecikleri çok ufaksa reaksiyon hızı kütle tekniğine oranla daha fazladır. Zincir transferi ve radikal-radikal etkileşimi daha yavaş olacağından kütle polimerleşmesi sonucu elde edilen polimerden daha büyük polimerler elde edilir [27,30]. Süspansiyon polimerleşmesi yönteminin avantajları:

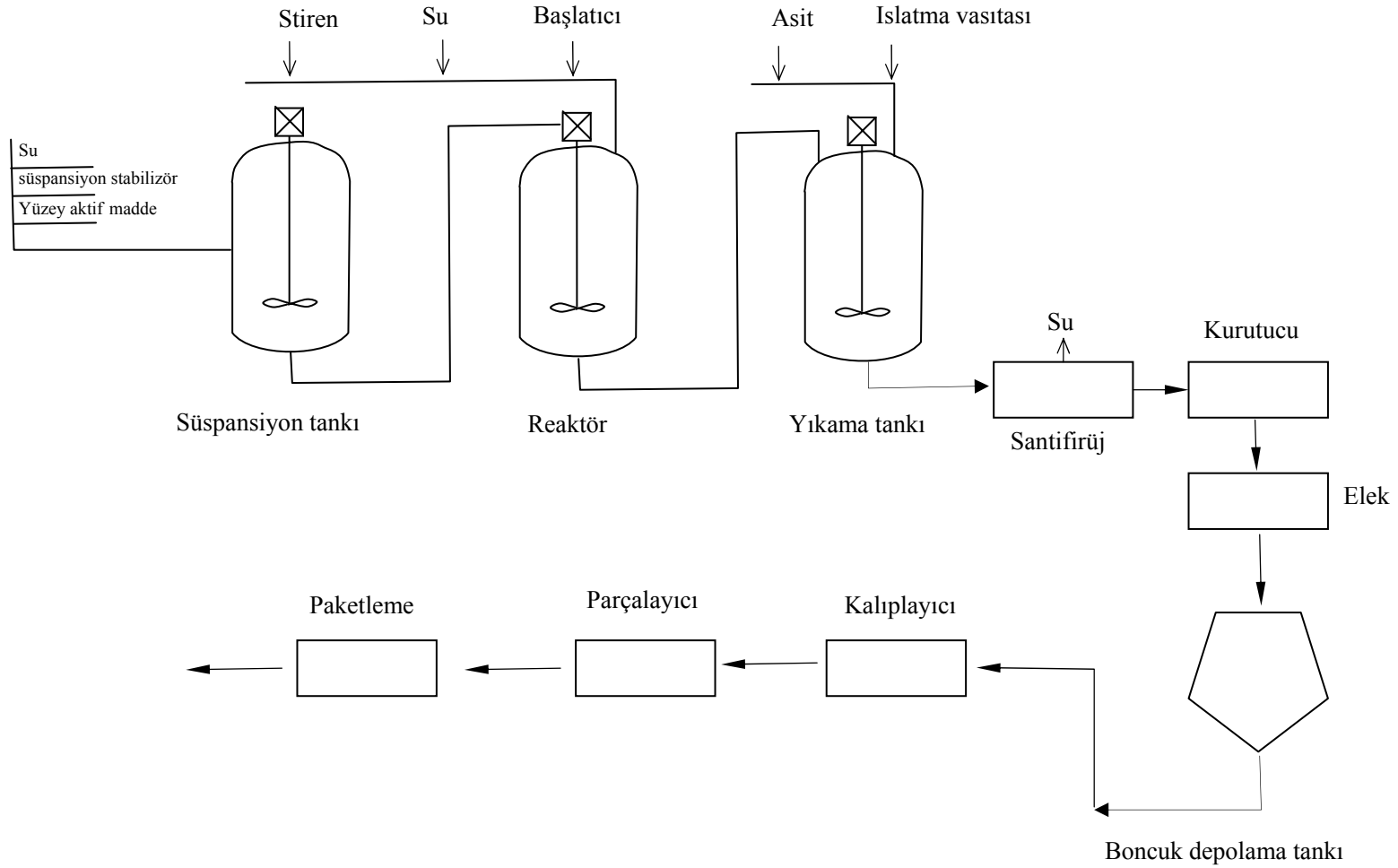
- Monomer / su oranı 1,0 geçmemek kaydıyla reaksiyon ortamı, reaksiyon süresince akışkan olarak kalır.
- Tepkimenin ısı aktarımı kolayca yapılır ve daha homojen bir molekül ağırlık dağılımı ortaya çıkar.
- Ortam su olduğu için yanma, patlama ve oksit madde tehlikesi çok azdır.
- Tepkime sonrası ayırma ve saflaştırma yöntemleri kolay ve ucuzdur.

En büyük güçlük ise %50 dönüşüm civarında polimer-monomer küreciklerinin yapışkan bir hale gelmesidir. Daha yüksek oranlarda oranlarda ise yapışkanlık azalır. Bu nedenle tepkimenin orta kademelerinde karıştırma hızı ve şekli önemlidir.

Küreciklerin topaklanmasını önlemek için kullanılan yüzey aktif maddeleri kritik misel yoğunluğunun altında olmalıdır. Kolloidal kararlılık sağlayan yüzey aktif maddeler arasında ince toz halinde magnezyum fosfat, jelatin, stiren-moleikanhidritin sodyum tuzu, polivinilalkolü sayabiliriz. Ayrıca ortama katılan bu stabilizörler mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesini önler. Polimerleştirme başlatıcısı olarak genellikle peroksitler, azobileşikleri ve tetrafeniletan kullanılır [2,14]. Peroksitler diğerlerine göre şu bakımdan üstündür:

- Daha ucuzlar
- Daha etkinler
- Polimerlerde zararlı atık bırakmazlar
- Isıya dayanıklılığı azaltacak kararsız gruplar oluşturmazlar.

Ticari çaptaki üretimlerde en çok kullanılan başlatıcılardan birisi benzoilperoksittir. Polimerleşme esnasında elde edilmek istenen polimerin özelliklerine bağlı olarak çeşitli katkılar yapılmaktadır. Polistirenin yumuşama noktasını ayarlamak için plastikleştiriciler ve rengini değiştirmek için boyar maddeler ilave edilir. Polistiren eldesi için kesikli ve sürekli kütle polimerleştirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Polistiren üretiminde günümüzde en çok sürekli polimerleştirme yöntemi kullanılmaktadır. Sürekli yöntemde %95 dönüşüm sağlanmaktadır. Çok saf ve özel amaçlara uygun polistiren elde edilmek istendiğinde ise süspansiyon polimerleştirme yönteminden yararlanılmaktadır. Süspansiyon polimerleştirmesine ilişkin akış şeması Şekil 3.1. de görülmektedir



Şekil 3.1 :Süspansiyon polimerleşme yöntemi ile stirenden polistiren üretim prosesinin akış şeması

4. SÜSPANSİYON POLİMERLEŞTİRME İLE ÜRETİM YÖNTEMİ

Süspansiyon polimerleşme yöntemi polimer üretim yöntemlerinden birisidir ve bu yöntem endüstride yüksek değerli partikül ürün eldesinde çok kullanılır. Polistiren ürünler için partikül büyüklükleri ve partikül büyüklük dağılımı ürün kalitesini gösteren iki önemli faktördür. Birbirinde çözünmeyen iki faz karıştırılarak bir araya getirilirse, damlacıklar oluşur ve bunların büyüklükleri karıştırma hızında dahil olmak üzere pek çok değişkene bağlıdır. Karıştırma hızında ki artış damlacıkların parçalanmasına ve daha küçük partikül oluşmasına neden olur. Ancak çok yüksek karıştırma hızlarında koagülasyonda artış nedeni ile partikül yüzey alanı artmakta ve süspansiyon ajanlarının moleküllerin arayüzeyine girme etkinliği düşmekte ve partikül büyüklüğü artmaktadır. Ortalama partikül büyüklüğü bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir(Chatzi and Kiparissides 1992, Johnson 1980, Zhou and Kresta 1998, Yang 2001). Literatürde polimerleştirme kinetiği ve polimer partikül özelliklerinin incelenmesi ile ilgili pek çok çalışma bulunurken (Brooks 1990, Dowding and Vincent 2000, Vivaldo-Lima et al. ,1997)deneysel çalışmalara pek raslanmamaktadır .Bunun nedeni ise süspansiyon polimerleşmesinin oldukça kompleks ve doğrusal olmamasıdır. Stirenin süspansiyon polimerleştirme reaksiyonu kesikli, karıştırıcıli reaktörde gerçekleştirilir. Süspansiyon polimerleşme reaktörlerinde partikül büyüklüğünü, kararlaştırıcı tipi ve derişimi de etkilemektedir. Genelde su - çözülebilen polimerik madde veya inorganik partiküller bu amaçla kullanılır. Süspansiyon ajanları monomer-su arayüzeyinde adsorbe edilerek koagülasyona karşı partikül kararlılığını arttırırlar. Stiren demineralize su ile kesikli reaktörde trikalsiyum fosfat, kalsiyum klorür, trisodyum fosfat vb.süspansiyon yapıcı kimyasal maddeler kullanılarak süspansiyon hazırlanır. Yüzey gerilim düşürücü olarak sıvı sabun kullanılır ve süspansiyon hızlandırılır. Stirenin süspansiyon polimerleştirme reaksiyonunda reaksiyon karışımının kararlılığı çok önemlidir. Kararlılığı sağlanamamış reaksiyon karışımlarının koagülasyonları çok hızlı gerçekleşir. Süspansiyon ortamında stiren

monomer partiküllerinin çapları ve partikül dağılımları kontrol edilirken süspansiyon yapıcı kararlaştırıcıların derişimleri önemlidir. Bu konuda gerçekleştirilen araştırmalarda kararlaştırıcı derişimlerinin koagülasyon ile ilişkisi ve bunların partikül dağılımına etkisi incelenmiştir(M.Konno, K.Arai and S.Saito,1982). Hazırlanan süspansiyon reaktöre aktarılarak stirenin su içinde tanecikler halinde dağılması sağlanır. Taneciklerin çapları, reaktörün hidrodinamik yapısına ve yüzey gerilim ayarlayıcılarının konsantrasyonuna bağlı olarak 0.1mm-2mm arasında çapları değişen boncuklar elde edilir. Su içerisinde dağılmış olan stiren taneciklerinin etrafı süspansiyon yapıcı kimyasallar tarafından sarılarak, reaksiyon süresince aynı şekilde muhafaza edilir.

Endüstride en ekonomik şekilde üretim yapılması istenir. Süspansiyon polimerleşmesinde bu amaç monomer miktarı arttırılarak gerçekleştirilir. Ancak fazla monomer, partiküllerin kararlılığını azaltır ve açığa çıkan ısıнын kontrol edilmesi gerekir. Bu sonucun süspansiyon polimerleşme reaktörlerinde polimerleşme parametrelerini etkilemesi göz önüne alınmalıdır. Monomer miktarında ki artış aynı zamanda, vizkoziteyi arttırarak sistemde türbülansı azaltır ve partiküllerin çarpışma frekansı nı arttırarak, daha büyük polimer partikülleri oluşmasına neden olur(Kalfas et al.,1993, Konno et al.,1982, Lazrak et al.,1998). Su fazında monomer çözünürlüğünde monomer miktarına bağlıdır ve ürün kalitesini değiştirir. Eğer monomer çözünürlüğü ihmal edilecek kadar küçükse (stiren), süspansiyon polimerleşme kinetiği homojen kütle polimerizasyonu ile benzerdir. Daha yüksek çözünürlükte ise monomerin bir kısmı su fazında kalır ve polimer reaksiyonuna girmez. Polimerleşme sırasında sulu fazdan monomer damlalara girerek polimerleşmeyi etkiler. Bu etki ile kütle polimerleşmesinden bazı sapmalar olur. Kalfas ve diğerleri (1993), çözünürlüğü farklı monomerlerin süspansiyon polimerleşmesini incelemektedir. Reaksiyon sıcaklığında olan derişimler ise monomer fazın özelliklerini etkiler. Sıcaklıkta 10 °C ' lik bir artış, polimerleşme hızını 2/3 oranında arttırır(Odian,1991). Su fazında ki özelliklerde sıcaklık artışının

etkileri daha da karmaşıktır. Monomer damlanın kararlılığında artan sıcaklıkla azalma eğilimi görülmektedir(Lazrak ve diğerleri, 1998).

Stirenin süspansiyon polimerizasyonu reaksiyonunun başlatıcısı olarak genellikle peroksitler kullanılır. Stirenin radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre benzoil peroksit başlatıcı, bozunma reaksiyonundan sonra stirenin reaksiyona katılması ile polistiren zincirleri meydana gelir. Oluşan polistiren partiküllerinin büyüklüğü ve dağılımı başlatıcı derişimine ve reaksiyon sıcaklığına da bağlıdır(Christopher K.OBER and Michael L.HAIR, 1987). Bu konuda yapılan çalışmalarda başlatıcı derişimi ile reaksiyon sıcaklığının partikül dağılımını ve polimerin molekül ağırlığını etkilediği görülmüştür. Başlatıcı olarak kullanılan peroksitler suda dağılmış halde bulunan monomer taneciklerinin içinde çözünür. Monomer tanecikleri katalizör ve ısı etkisiyle birbirinden bağımsız olarak küresel polimer tanecikleri haline dönüşür. Polimerleşmenin ilerlemesiyle artan vizkozite, yapışkanlığında artmasına neden olur. Bu durumu önlemek için uygun ve etkili bir karıştırma hızının yanısıra, iyi bir sıcaklık kontrolü ve kararlılık sağlayan süspansiyon yapıcı kimyasallar gereklidir. Süspansiyon polimerleşmesi sonucu elde edilen taneciklerin büyüklükleri, şekli ve dağılımında birinci derecede etkili olan süspansiyon yapıcı maddelerin tipi ve konsantrasyonlarıdır. Reaktör büyüklüğü ve şekli, karıştırıcı çapı ve geometrisi, karıştırma hızı gibi faktörler de etkili olmaktadır. Çok iyi özelliklerde polistiren elde edebilmek ve üretiminde yüksek verim elde edebilmek için en önemli koşul olan polimerin molekül ağırlığı ve dağılımının istenilen özelliklerde olmasıdır. Sıcaklık artışının polimerin molekül ağırlığında azaltıcı etki yaptığından polimerleşme reaksiyonunun sabit sıcaklıkta devam ettirilmesi sağlanmalıdır. Süspansiyon polimerleşmesi teknolojisi gelişmesini olumsuz etkileyen en önemli faktörler hammadde ve diğer kimyasalların yüksek maliyeti ve kullanılan suların arıtılmasıdır. Kütle proseslerine göre verimliliği düşük olan bu kesikli prosesin kapasitesini artırmak için hacmi 60-200 m³ arasında değişen reaktörler kullanılmakta ve etkili katalizörler kullanılarak reaksiyon süresi kısaltılmaktadır. Bu çalışmada, endüstriyel büyüklükte reaktör

tasarımı stirenin süspansiyon polimerleşmesi için yapılmış ve sıcaklık kontrolü incelenmiştir.

Monomer Özellikleri :

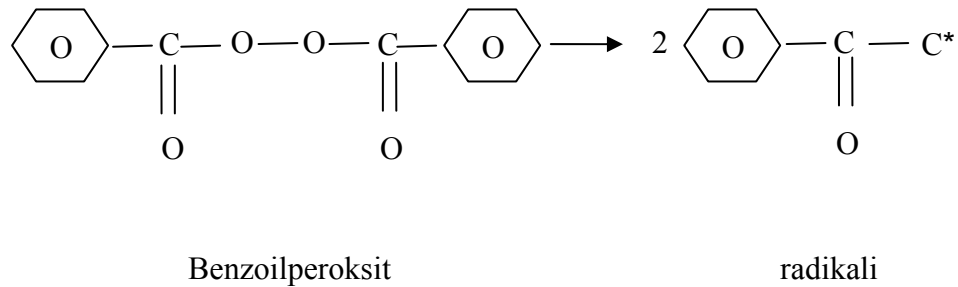
Stiren normal şartlarda sıvı halde bulunan, 145°C de kaynayan ve bu sıcaklıkta polimerizasyon önleyici inhibitörler bulunmadığı takdirde kolayca polimerleşen bir maddedir [6,14,27].

Molekül Ağırlığı	: 104,15
Kaynama Noktası	: 145,15
Donma Noktası	: -30,6
Parlama Noktası	: 31,1
Suda çözünürlük, ppm, 25 °C	: 320
Yoğunluk, g/ml, 25 °C	: 0.901

5.POLİMERLEŞTİRME MEKANİZMASI

Heterojen sistemlerin polimerleşmesi grubuna girer. Su içinde çözünürlüğü çok az olan monomer, az miktarda kolloid stabilizörü yardımıyla bir süspansiyon haline getirilir. Kullanılan tepkime başlatıcısı (benzoilperoksit) monomer fazında çözünür ve zincir reaksiyonu başlatılır. Tepkime kinetiği temelde kütle polimerleşmesinin aynısıdır [1,35]. Radikal zincir polimerleşmesiyle meydana gelir. Radikal katılma polimeriasyonunda büyümekte olan polimer zincirinin aktif uçları, çiftleşmemiş elektron yani radikallerdir. Her yeni monomerin zincire katılması ile bu elektron yeniden zincir ucuna aktarılır, ve zincir büyümesi sürdürülür. Polistiren üretiminde radikal oluşumu benzoilperoksit ile sağlanır.

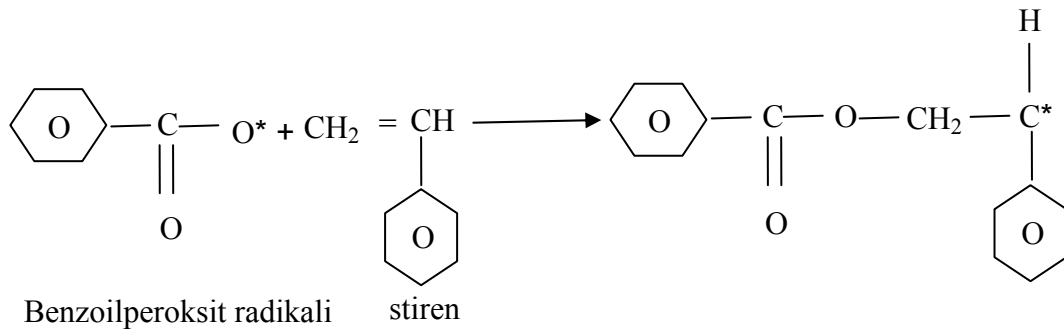
Benzoilperoksitin bozulma tepkimesi:



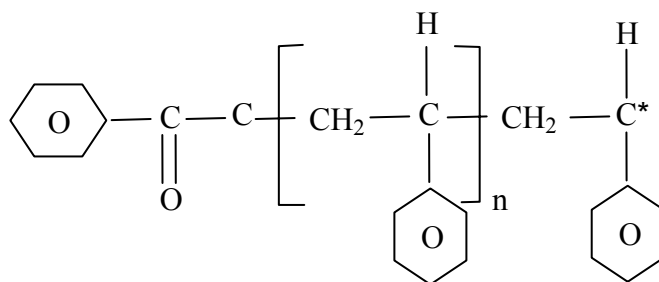
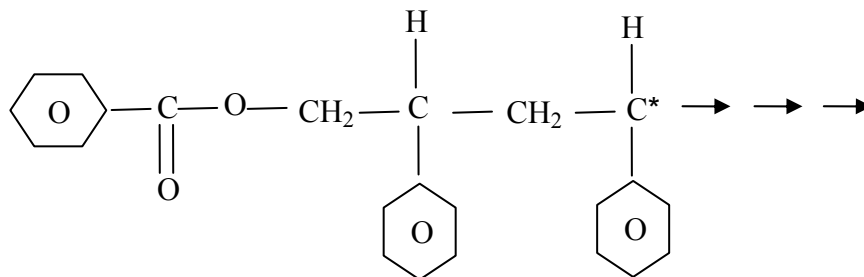
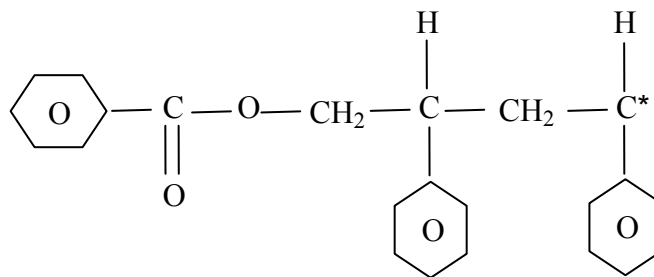
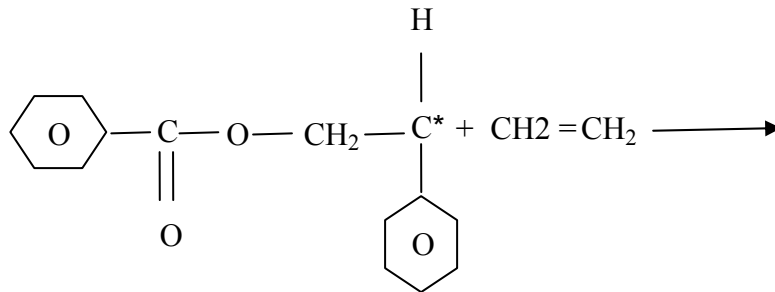
Başlatıcı Etkinliği: Polimerizasyon ortamında başlatıcı yeterli hızda bozunarak serbest radikaller verebilmektedir. Başlatıcı etkinliği (f) olarak verilir. Radikal etkinliği teorik olarak 0 – 1.0 arasında değişebilir, çoğu başlatıcı için 0.5 – 1.0 arasında değerlerdir.

Radikal Katılma Polimerizasyonu Mekanizması :

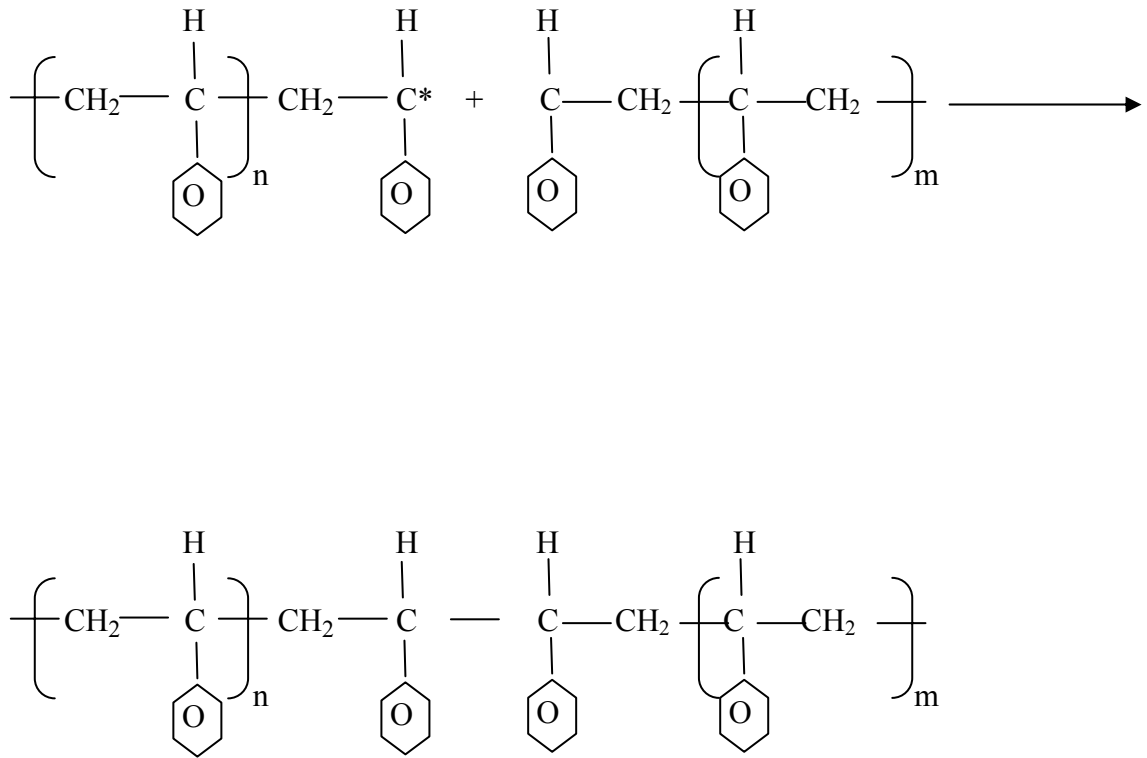
Başlama: Başlama adımında başlatıcıdan oluşan radikaller monomer ile tepkime verir. Benzoilperoksit başlatıcısı bozunma tepkimesi ile oluşan serbest radikaller ortamda stiren ile başlama tepkimesi oluşturur ve böylece ilk monomerik aktif merkezleri oluştururlar.



Büyüme: Büyüme adımımda ilk monomerik aktif merkeze monomerlerin ard arda katılması şeklinde ilerler.

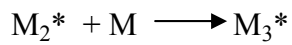
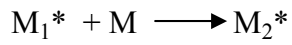
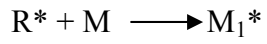
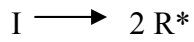


Sonlanma: Sonlanma tepkimeleri büyümekte olan polimer zincirlerinin birbirleriyle verdiği tepkimlerle aktifliklerini yitirerek aktif olmadığı polimer zincirine dönüştüğü adımdır. Polistiren makroradikalleri birleşerek sonlanırlar.



5.1 Polistiren Katılma Polimerizasyon Kinetiği:

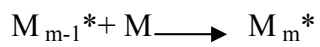
k	: hız sabiti
I	: başlatıcı molekülü
R^*	: başlatıcının bozulmasıyla oluşan radikal
M	: monomer
$M_1^*, M_2^*, \dots, M_n^*, M_m^*$	: değişik uzunluktaki büyümekte olan aktif polimer zinciri

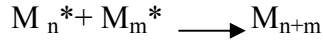


.

.

.





$$-\frac{d(R^*)}{dt} = 2 k_d (I) \quad \text{başlatıcının bozulma hızı} \quad (5.1)$$

$$\frac{d(R^*)}{dt} = k_i (R^*) (M) \quad \text{başlama adımının hızı} \quad (5.2)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (M_1^*) (M) + k_p (M_2^*) (M) + \dots + k_p (M_n^*) (M) + k_p (M_m^*) (M) \quad (5.3)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (M) \left((M_1^*) + (M_2^*) + \dots + (M_n^*) + (M_m^*) \right) \quad (5.4)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (M) \sum (M_i^*) \quad (5.5)$$

Polimerizasyonun başlangıcında başlama adımı hızı yüksektir ve polimerizasyon ortamındaki radikal türlerinin derişimi artmaya başlar. Radikal türlerinin yok olduğu sonlanma tepkimelerinin hızı ise başlangıçta düşüktür ve radikal türlerinin artışına bağlı olarak zamanla hızlanır. Kısa bir zaman sonra radikal türlerin oluşum hızları harcanma hızlarına eşit olur. Kararlı hal koşulunda radikal türlerinin oluşum ve harcanma hızları birbirine eşitlenir.

$$2k_d(I) = 2k_t \sum (M_i^*)^2 \quad (5.6)$$

$$\sum (M_i^*) = \left(\frac{k_d(I)}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5.7)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \cdot \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} (I)^{1/2} (M) \quad (5.8)$$

Başlatıcının polimerizasyon süresince çok az bir kısmının bozunduğu gözlenmiştir. Bu nedenle başlatıcının başlangıç derişimi doğrudan polimerizasyon hızı bağıntısında kullanılır [20].

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot (I_0)^{1/2} \cdot (M) \quad (5.9)$$

5.2 Polimerleştirme Termodinamiği

Kapalı sistem çalışılan polimerleştirme reaktörü, ısıtıcısı olan kızgın buhar kazanıyla ve soğutucusu olan soğuk su vanasına bağlıdır. Polimerleştirme reaktörünün, kendine bağlı bu sistemlerle reaksiyon koşullarını bozmadan çalışması sağlanır. Reaktörün içi ve onunla ısı alış-verişinde bulunan çevresinde(ceket) kontroller yapılmaktadır. Bunun için reaktör içinde ve ceketinde sıcaklık ve basınç ölçümleri sürekli takip edilir ve sistemin sabit sıcaklık ve basınçta bulunması

sağlanır. Sıcaklık ölçer olarak termokupullar, basınç ölçmede barometre kullanılır. Reaktör sistemi ile çevresi arasında ısıtma ve soğutma işlemlerinden doğan sürekli enerji alış- verişleri vardır. Polimerleşme reaksiyonunun iç enerjisini dengede tutabilmek için enerji alış - verişleri yapılır. Sabit basınç ve hacimde çalışan sistemin iç enerjisi polimerleşme reaksiyonunun iç enerjisine eşittir [22]. Ekzotermik bir reaksiyon olan süspansiyon polimerleşmesi reaktör içinde sürekli enerji artışına sebep olur. Ekzotermik reaksiyon nedeni ile açığa çıkan fazla enerji sistem soğutularak giderilir. Böylece sabit sıcaklık koşullarında sistemin iç enerjisinin değişmemesi sağlanır.

6.POLİMERLEŞTİRME REAKTÖRÜ

6.1Hidrodinamik ve Modellemesi:

Polimerleşme tam karışmalı kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün her noktasında reaksiyon hızının, dönüşümün ve ısı aktarımının eşit olduğu tam karışmalı reaktörde tek bağımsız değişken zamandır ve temel tasarım parametresidir. Kesikli polimerleştirme reaktörüne reaksiyon süresince hiçbir reaksiyon bileşeni girmez ve çıkmaz. Sistemin modellemesi yapılırken hacim elemanı olarak tüm sistem alınmıştır. Polimerleştirme reaksiyonu sabit hacimli 2 L lik kesikli reaksiyon kabında yapılmıştır. Sabit hacimli kesikli polimerleşme reaktöründe monomer kütle korunum denklemi aşağıdaki şekilde yazılmıştır [13-28].

$$\left(\begin{array}{c} \text{Monomerin} \\ \text{reaktöre giriş} \\ \text{hızı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Monomerin} \\ \text{reaktörden çıkış} \\ \text{hızı} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Reaktör içinde} \\ \text{reaksiyonla} \\ \text{monomerin} \\ \text{dönüşüm hızı} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Reaktör} \\ \text{içinde} \\ \text{monomerin} \\ \text{birikim hızı} \end{array} \right)$$

Kesikli reaktörde, reaktöre giriş ve çıkış akışları olmadığından kütle korunum denklemindeki ilk iki terim sıfır olacağından, denklemin son şekli:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Reaktör içindeki} \\ \text{monomerin} \\ \text{reaksiyonla dönüşüm} \\ \text{hızı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Reaktör içindeki} \\ \text{monomerin} \\ \text{birikim hızı} \end{array} \right)$$

- R_p : reaksiyonla monomerin dönüşüm hızı
 V : sabit hacimli kesikli reaksiyon kabı
 C_m : monomer derişimi
 t : bağımsız değişken, zaman

$$0 = 0 + R_p \cdot V + \frac{d(C_m \cdot V)}{dt}$$

$$R_p = - \frac{dC_m}{dt}$$

$$\int_0^t dt = - \int_{c_0}^c \frac{dC_m}{R_p}$$

- k_d : başlatıcının bozunma reaksiyonu hız sabiti
 k_p : monomer moleküllerinin büyüme adımı reaksiyonlarında hız sabiti
 k_t : sonlanma reaksiyonu hız sabiti
 C_{I0} : başlatıcı başlangıç derişimi

Polimerizasyon süresince benzoilperoksit başlatıcının çok az bir kısmı bozunduğundan başlangıç derişimi doğrudan polimerizasyon hızı bağıntısında yazılır [30].

$$R_p = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} (C_{I0})^{1/2} (C_m) \quad (6.1)$$

$$k = k_p \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} (C_{Io})^{1/2} \quad (6.2)$$

$$R_p = k \cdot (C_m)$$

$$\int_0^t dt = - \int_{C_{m0}}^{C_m} \frac{dC_m}{k \cdot C_m}$$

$$\ln \frac{(C_m)}{(C_{m0})} = -k \cdot t$$

$$(C_m) = (C_{m0}) e^{(-k \cdot t)} \quad (6.3)$$

$$\text{Dönüşüm} = 100 \frac{(C_{m0}) - (C_m)}{(C_{m0})} = 100 \cdot (1 - e^{(-k \cdot t)}) \quad (6.4)$$

Sabit hacimli kesikli polimerleştirme reaktöründe enerji korunum denklemi ise aşağıda verilen şekilde yazılabilir.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Birim zamanda} \\ \text{Giren akımla} \\ \text{Giren enerji} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Birim zamanda} \\ \text{Çıkan akımla} \\ \text{Çıkan enerji} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Birim zamanda reaksiyon ile} \\ \text{sistemde oluşan enerji} \end{array} \right) +$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{Birim zamanda} \\ \text{çevreye veya sistemden} \\ \text{çevreye yapılan ısı aktarımı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Birim zamanda} \\ \text{sistemdeki enerji birikimi} \end{array} \right)$$

Kesikli reaktörde enerji korunumu denklemi için tüm sistem hacim elemanı alınmıştır, bağımsız değişken zamandır ve tam karışmalı hidrodinamik var sayılmıştır. Sistemin işletim türü ekzotermik olacaktır. Bu koşullar altında kesikli reaktör etrafında yazılan enerji denklileri aşağıdaki gibi olacaktır [11,20,21]:

Reaktörde enerji denkliği:

$$\rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = (-\Delta H) \cdot k \cdot C_m - h_i \cdot A_i \cdot (T - T_m) \quad (6.5)$$

Reaktörün metal duvarında enerji denkliği:

$$\rho_m \cdot V_m \cdot C_m \cdot \frac{dT_m}{dt} = h_o \cdot A_o \cdot (T_j - T_m) - h_i \cdot A_i \cdot (T_m - T) \quad (6.6)$$

h_o : Ceket tarafi ısı aktarım katsayısı.

h_i : Reaktör içi ısı aktarımı.

ISITMA EVRESİ:

Isıtma Evresi Kütle Denkliği:

$$V_j \cdot \frac{d\rho_j}{dt} = F_s \cdot g_s - W_c \quad (6.7)$$

Burada;

ρ_j : Ceketteki buhar fazın yoğunluğu

V_j : Ceket hacmi

ρ_s : Giren buharın yoğunluğu

W_s : Kondensatın akış hızı

Isıtma Evresi Enerji Denkliği:

$$V_j \cdot \frac{d(U_j \rho_j)}{dt} = F_s \cdot \rho_s \cdot H_s - h_o \cdot A_o (T_j - T_m) - W_c \cdot h_c \quad (6.8)$$

Burada;

U_j : Çeketteki buharın ısı aktarım katsayısı

H_s : Giren buharın entalpisi

h_c : Sıvı kondensatın entalpisi

SOĞUTMA EVRESİ:

Soğutma Evresi için Enerji Denkliği:

$$\rho_j \cdot V_j \cdot C_j \cdot \frac{dT_j}{dt} = F_w \cdot C_j \cdot \rho_j \cdot (T_{jo} - T_j) + h_o \cdot A_o \cdot (T_m - T_j) \quad (6.9)$$

Burada;

T_j : Çekette soğutma suyunun sıcaklığı.

ρ_j : Suyun yoğunluğu.

C_j : Suyun ısı kapasitesi.

T_{jo} : Giren soğutma suyunun sıcaklığı.

7.TASARIM VE ÖLÇEK BÜYÜTME

7.1 Polimerleştirme reaktörünün tasarımında önemli faktörler:

Radikal katılma polimerizasyonları , yürütüldükleri sistemlerin fiziksel durumuna göre homojen polimerizasyon sistemleri veya heterojen polimerizasyon sistemleri olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Monomer , başlatıcı ve polimer ile birlikte su fazında gerçekleştirilen stirenin süspansiyon polimerizasyonu , polimerin su fazında damlacıklar halinde bulunmasıyla iki faz oluşturur. Bu nedenle stirenin süspansiyon polimerizasyonu heterojen polimerizasyon sistemini oluşturur. Bu tip polimerizasyon teknikleri endüstride daha sık kullanılmaktadır [15]. Reaksiyon koşullarının , heterojen polimerizasyon sistemlerinde görüldüğü gibi gerçekleşen stirenin süspansiyon polimerizasyonu reaksiyonun koagüle olmadan devam edebilmesi için tam karıştırmalı kesikli reaktör kullanılmıştır[3].

Çünkü sürekli çalışan bir sistemde reaksiyon ortamının kararlılığı sağlanamamaktadır. Süspansiyon kararlılığı ürün verimliliğine ve kalitesine etki edeceğinden kararlılık sistemde tam karışma ile sağlanmaktadır. Bundan dolayı kesikli reaktör tasarımını yaparken ve de ölçek büyütme de sabit uç hız kriterine göre tasarımı yapılmıştır. Koagülasyonların gerçekleşebileceği bu sistemler de çalışılacak en düşük karıştırma hızının belirlenmesi gerekir[28]. Reaktördeki polimerleştirme ortamı orta vizkoziteli akışkanlar düzeyinde gerçekleştiği için yüksek sirkülasyon sağlayan türbin tipi karıştırıcı tercih edilmiştir. Kesikli reaktördeki karıştırma polimerleştirme ortamının kararlılığını devam ettirmede önemli olduğu kadar sistemin etkin bir ısı aktarımı içinde önemlidir. Polistiren süspansiyon reaksiyonu ekzotermik olduğundan açığa çıkan aşırı ısı reaksiyon sıcaklığını, dönüşüm hızını ve ürün özelliklerini etkilediğinden kontrol altında tutulmalıdır. Bundan dolayı reaksiyon boyunca sıcaklık sabit olmalıdır. Reaktörün ilk saatlerde 86 °C’le ısıtılmasından sonra bu sıcaklıkta sabit kalabilmesi için

gerekli ısı aktarımı yapılmalıdır. 12 m³ reaktör ceket kısmı serpantinle ısıtılan ve soğutulan kesikli reaktör olarak tasarlanmıştır.

Serpantin, ceket kısmında yüksek basınçla çalışılan durumlarda daha emniyetli olduğu için ve bu sistemde ceketteki basınç 7 bar olduğu düşünüldüğünde yarım boru ceketle çalışmak uygun olmaktadır. Serpantinde ısıtma aracı olarak kızgın buhar tercih edilmiştir (tablo-1). Çünkü kızgın buharla reaktöre verilecek ısı miktarı, reaktör içini ısıtarak sıcaklığın kısa sürede 86 °C'ye yükselmesine yeterli olacaktır. Ayrıca ısıtma için harcanacak enerji kızgın buharla sağlandığında daha ekonomik olmakta ve daha kontrollü ısı aktarımı sağlanabilmektedir[14,27].

7.2 Büyük ölçekli reaktör tasarımı ve ölçek büyütme:

Süspansiyon polimerizasyon reaktörü ölçek büyütmesi polimerin büyüklüğü ve dağılımı dikkate alınarak yapılmalıdır [10,19,38]. Polimerin büyüklüğü ve dağılımını etkileyen en önemli faktör karıştırıcı çapı ve hızıdır. Karıştırıcının reaktör içindeki yeri reaksiyon sonucunu etkilediğinden dikkatle belirlenmelidir. Ölçek büyütmede tesbiti yapılması gereken üç unsur şunlardır:

- Reaktör ve karıştırıcı geometrisi [18-39] .
- Polimerizasyon koşulları [1-40] .
- Su - monomer faz oranı ve fiziksel özellikleri [6,36].

Çizelge 7.1 :Proses Akışkanları Fiziksel Özellikleri [6] .

	C_{pM} (kj/ kg.°C)	ρ_M (kg /m ³)	μ (N.s /m ²)	k (w/m.°C)
Stiren (86 °C)	901,85 x 10 ³	859,45	0,357	1,058
Kızgın Buhar (163 °C)	1,88	0,2889	0,0147 x 10 ⁻³	36,04
Soğutma Suyu (15 °C)	4,186	998,6	1,12 x 10 ⁻³	0,595

Reaksiyon kinetik verileri bilinen stirenin süspansiyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği 2 L'lik laboratuvar ölçekli reaksiyon kabının modellenmesinden, 2 m³ pilot ölçekli reaktörde üretim gerçekleştirilmiştir [10,12,19] . Pilot ölçekte başarılı üretimlerin gerçekleştirilmesi ile büyük ölçekli 12 m³ endüstriyel reaktör için reaktör için ölçek büyütme ile tasarım yapılmıştır. Kesikli işletim şekli, hidrodinamik şekli (tam karışmalı) ve ısıl işletim şekli izotermik olan laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli reaktör modellerinden ölçek büyütme yöntemi basamaklarına göre kapasitesi 12 m³ olarak düşünülen süspansiyon polimerleştirme reaktörü tasarlanmış ve reaktörü reaksiyon sıcaklığına ısıtmak için (5m³ stiren –5 m³ su karışımını ısıtmak için) gerekli enerji aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır[17] .

$$Q= m. C_p .\Delta T \quad (7.1)$$

m : ısıtılacak su – stiren kütlesi

C_p : polistirenin ısınma ısısı

ΔT : sıcaklık farkı

Polistirenin ısı kapasitesi (8).

$$C_p = -41,58 + 0,5344 T + 7,755 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{J} / \text{K.mol}) \quad (7.2)$$

denkleminde reaksiyon sıcaklığında hesaplanmıştır. Birebir çalışan stiren – su sistemi için yukarıdaki enerji denkleminde $Q=1885,426 \cdot 10^6$ J. olarak hesaplanmıştır. Reaktörün 4 saatte ısıtılacağı düşünüldüğünde reaktöre dakikada verilecek ısı miktarı 130932,86 w olmaktadır.

Reaktörün tüm ısı aktarım yüzey alanı ; silindir yüzey alanı ile alt ve üst küresel yüzeyler dikkate alınarak hesaplanır. Reaktörün tüm ısı aktarım katsayısı, aşağıda verilen sıra uygulanarak hesaplanmıştır [7,17,19].

- . U_o varsayımı yapılır.
- . 12 m3 reaktör için gerekli ısı hesaplanır.
- . ΔT_L çalışma sıcaklığı aralığı hesaplanır.
- . Isı aktarım yüzey alanı hesaplanır.
- . Reaktör yarıçapı ve yüksekliği hesaplanır.
- . U_o hesaplanır ve varsayılan ile kıyaslanır.

düşünüldüğünde reaktöre dakikada verilecek 130932,86 w olur.

Logaritmik çalışma sıcaklığı:

$$\Delta T_L = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln(\Delta T_2 / \Delta T_1)} \quad (7.3)$$

Burada;

T_{cb} : stiren ve su karışımının ısıtmadan sonraki sıcaklığı

T_{ca} : stiren ve su karışımının başlangıç sıcaklığı

T_{hb} : kızgın buharın ısıtmadan sonraki sıcaklığı

T_{ha} : kızgın buharın giriş sıcaklığı olmak üzere;

$$\Delta T_2 : T_{ha} - T_{cb}$$

$$\Delta T_1 : T_{hb} - T_{ca}$$

$\Delta T_L = 70^\circ\text{C}$ logaritmik çalışma sıcaklığı endüstriyel reaktör için hesaplanmıştır.

Varsayılan U_0 değeri ile ısı aktarım yüzey alanı hesaplanmış ve reaktörün hesaplanan yüzey alanı değerinden çap ve yüksekliği bulunmuştur. Değerlerin kontrolü için bulunan çap ve yüksekliklerden reaktörün hacmi hesaplandı. Hesaplanan hacim ile tasarımı yapılan 12 m^3 reaktör hacminin eşit olması gerektiğinden ve bu değerlerle hesaplanan U_0 değeri ile varsayılan değer birbirine eşit olana kadar denemelere devam edilmiştir. Toplam ısı aktarım katsayısı U_0 [17,37] :

$$U_0 = \frac{1}{h_o} + \frac{d_o \lambda m(d_o/d_i)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \cdot \frac{1}{h_i} \quad (7.4)$$

denkleminde hesaplanmıştır. Toplam ısı aktarım katsayısı , varsayılan değer ile hesaplanan değer birbirine eşit oluncaya kadar tekrarlanan denemeler sonucunda $89,0\text{ W / m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Reaktörün ısı aktarım yüzey alanı da $20,95\text{ m}^2$ olarak bulunmuştur. Bulunan yüzey alanı değerinden reaktörün çapı , yüksekliği ve küresel kısmın derinliği hesaplandı. 2 L ' lik laboratuvar ölçekli reaktörde ve pilot ölçekli reaktörde , reaktörün küresel kısmının hacmi , yarım küre hacminin üçte biri kadar olduğundan 12 m^3 reaktör içinde tabanın küresel kısmı yarım kürenin üçte biri olarak hesaplanmıştır($2\pi.r^3/3$). Reaktörün küresel kısmının derinliği çapının üçte biri kadar alınarak model reaktörlere uyumlu derinlikler hesaplanmıştır. Laboratuvar ölçekli reaktörde yapılan hesaplamalar ile ölçümler birbiri ile aynı olduğundan aynı temelle hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplama yapılan tasarım yöntemleri

ile temel alınan esaslara göre reaktör çapı 2.6 m ,silindir kısmın yüksekliği 1.7 m , ve küresel kısmın derinliği 0.44 m olan reaktör şekli ortaya çıkmıştır. Bu ölçülerde reaktör yüzey alanı 20.95 m^2 , hacmi 12 m^3 çıkmıştır. Reaktörün ısı aktarımını en etkili gerçekleştirebilecek malzeme %20 Cr - %Ni çeliği seçilmiştir. Cr – Ni çeliğinin ısı iletkenlik katsayısı $k=15 \text{ w/m.K}$ ' dir. Yukarıda ki reaktör ölçülerinde ve 5 mm minimum duvar et kalınlığı seçilerek çeliğin emniyetli çalışma lif gerilimi ; $S_S = 210 \text{ N /mm}^2$, çekme dayanımı ; $S_T = 600 \text{ N/mm}^2$ ölçüleri endüstride kullanılan çelik sac üreten firmalarda araştırma yapılarak yukarıda ki özelliklere sahip çelik seçilmiştir. Yukarıda ki çelik özelliklerinden reaktörün patlama basıncı P_b ;

$$P_b = \frac{2.S_T.t_m}{D_m} \quad (7.5)$$

Burada;

t_m : minumum duvar et kalınlığı

D_m : ortalama çapdır.

Bu bağıntı ile patlama basıncı $P_b = 23 \text{ bar}$ olarak hesaplanmıştır.

Emniyetli çalışma basıncı P_S ;

$$P_S = \frac{2.S_S.t_m}{D_m} \quad (7.6)$$

Denkleminde $P_S = 8 \text{ bar}$ olarak hesaplanmıştır.

Bu değer reaktörü ısıtmada kullanılacak olan serpantinden geçen kızgın buhar basıncı 7 bar olduğu düşünüldüğünde doğru çelik seçiminin yapıldığını göstermektedir. Bu hesaplamalar için seçilen et kalınlığında doğru alındığını göstermektedir. Reaktörü sepantinden ısıtacak olan kızgın buharın sıcaklığı ve

kullanılacak olan kızgın buhar miktarının belirlenmesinde , reaktör ısıtılan bir boru gibi düşünülerek reaktörü saran yarım boru sepantinin aralığı 15 cm olarak hesaplanmıştır. Bu aralığın değeri arttıkça kızgın buhar sıcaklığı yükselmektedir. Bu da reaktöre verilmesi gerekli aynı enerjinin daha yüksek sıcaklıkta elde edilmesi demektir.

Reaktörden aktarılan ısı miktarı:

$$Q = k \cdot 2\pi \cdot L \cdot \frac{(T_0 - T_1)}{\ln(r_0/r_1)} \quad (7.7)$$

T_0 : serpantinden geçen kızgın buhar sıcaklığı

T_1 : reaktör içinin sıcaklığı

k : reaktör duvarının ısı iletkenlik katsayısı

denkleminde kızgın buhar sıcaklığı $T_0 = 163^\circ \text{C}$ olarak hesaplandı. 163°C da kızgın buharın basıncı 7 bar. ve bu sıcaklıkta kızgın buharın özgül buharlaşma entalpisi $2075,2 \text{ J/gr.}$ dır . Buna göre reaktörü ısıtmak için gerekli olan $1885,426 \cdot 10^{-6} \text{ j' luk}$ enerji , 908,55 kg suyun kızgın buhar halinde kullanılması ile elde edilecektir.

Çizelge 7.1 de verilen stiren , su ve kızgın buharın fiziksel özellikleri kullanılarak reaktör içi ısı aktarım katsayısı h_i :

$$\left(\frac{h_i \cdot D_i}{k} \right) = 1.01 \cdot \left(\frac{D_a \cdot N \cdot \rho}{\mu} \right)^{0.62} \cdot \left(\frac{C_p \cdot \mu}{k} \right)^{1/3} \quad (7.8)$$

denkleminde hesaplanır.

Burada;

D_a : karıştırıcı çapı

D_i : reaktör çapı

N : karıştırıcı hızı

Karıştırıcı hızını süspansiyon polimerleştirme reaktöründe hesaplayabilmek için ölçek büyütme yöntemine göre aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır.

$$N_2 = N_1 \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{2/3} \quad (7.9)$$

Burada;

N_1 : büyük ölçekli reaktörde karıştırma hızı

N_2 : pilot ölçekli reaktörde karıştırma hızı

L_1 : büyük ölçekli reaktörün karıştırıcı çapı

L_2 : pilot ölçekli reaktörün karıştırıcı çapı

Reaktör etrafında serpantinden dolanan kızgın buhar , tek bir boru çevresinden akış gibi davrandığından , reaktörün dışında, serpantin tarafında ısı aktarım katsayısı h_0 ;

$$\frac{h_0 \cdot D_o}{k_f} = c \left(\frac{U_\infty \cdot D_o}{\gamma_k} \right)^n \cdot (N_{Pr})^{1/3} \quad (7.10)$$

denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Reynolds sayısı 40000 – 400000 arasında bulunan serpantinde ki kızgın buhar akışı için $c = 0.0266$, $n = 0.805$ sabitleri kullanılmıştır. U_0 tüm ısı aktarım katsayısı hesaplamalarında reaktör içi h_i ve reaktör dışı h_0 ısı aktarım katsayıları yukarıda verilen denklemlerle hesaplanabilir. Serpantinden geçen kızgın buhar akış hızı U_α ;

$$U_\infty = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (7.11)$$

Denklemleri ile hesaplanır .Buna göre yapılan denemelerde en uygun kızgın buhar hızı 2.2 m/sn olarak hesaplanmıştır. Bu hızdan daha düşük ve daha yüksek hızlarda hesaplanan tüm ısı aktarım katsayıları değerinden sapmalar olmuştur.

Sonuç olarak endüstriyel boyutta işletilecek 12 m³ kapasiteli reaktör için yukarıda ki denklemler ve hesaplamaları sonucunda bire bir oranında çalıştırılacağı göz önüne alınarak 5 m³ su ve 5 m³ stiren için çalışma sıcaklığı 86 °C oluncaya kadar 10 m³ sıvı hacme verilmesi gerekli enerji 1885,426*10⁶ J. olarak hesaplanmıştır (Ek-1). Bu enerjinin, pilot ölçekli olarak işletilen 2 m³ lük reaktörün ısıtma düzeni dikkate alınarak 4 saatte verilmesi planlanmıştır. 12 m³ reaktörün ısı aktarım yüzey alanı, değişik toplam ısı aktarım katsayıları(Uo) varsayılarak hesaplanmıştır. İlk (Uo) varsayımı reaktörü ceketten ısıtacak kızgın buhar ve ısının aktarıldığı proses akışkanının hafif organiklerden olmasına dikkat edilerek varsayılmıştır. Varsayılan tüm ısı aktarım katsayısının, hesaplanan tüm ısı aktarım katsayısına eşit oluncaya kadar yapılan denemeler sonucunda tüm ısı aktarım katsayısı 89,0 W/m² °C olarak bulunmuştur (Ek-1). Tüm ısı aktarım katsayısı ve reaktöre aktarılması gereken ısı miktarı kullanılarak 12 m³ lük reaktörün yüzey alanı 20,95 m² olarak hesaplanmıştır (Ek-1).

Polimerizasyon reaktörünün hidrodinamiği dikkate alınarak reaktör çapı, yüksekliği ve küresel kısmın derinliği, bulunan yüzey alanına göre hesaplanmıştır. Buna göre yarıçapı 1,3 m, silindir yüksekliği 1,7 m olan taban ve tavan derinlikleri 0,44 m olan bir reaktör geometrisi ortaya çıktı. Reaktör içine ısıyı en etkin şekilde aktaracak ve ceket kısmın basıncı 7 bar. olacak şekilde reaktör içinde oluşacak en yüksek basınçta (5bar) emniyetli çalışabilecek minimum et kalınlığı 5 mm olarak hesaplanmıştır (Ek-1). Bu kalınlıkta seçilen Cr – Ni çeliğinin patlama basıncı 23 bar ve emniyetli çalışma basıncı 8 bar olan bir reaktör için sınır değerleri

oluşturduğundan bu et kalınlığında çalışmanın reaksiyon koşullarına uygun olduğuna karar verilmiştir.

Reaktör içinin, serpantinle ve akışkanı kızgın buhar olacak şekilde ısıtılmasına karar verilmiştir. Kızgın buharla aktarılabilecek ısıya yeterli olması, daha kontrollü ısı aktarım imkânının olması ve ekonomik ısıtma yapılabileceğinden tercih edilmiştir. Serpantinin yarım borular halinde reaktöre sarmasıyla kızgın buharın ısı yükünün en etkin şekilde aktarılması düşünülmüştür. Bunun için eşdeğer çapı $d_e=15$ cm ve $d_t=9,55$ cm olan serpantinle reaktör çepeçevre sarılacaktır (Ek-1) Serpantindeki kızgın buhar akış yönü reaktörün altından yukarıya olacak şekilde, reaktör içinde karışan akışkanın akım yönüne zıt olarak gönderilecektir.

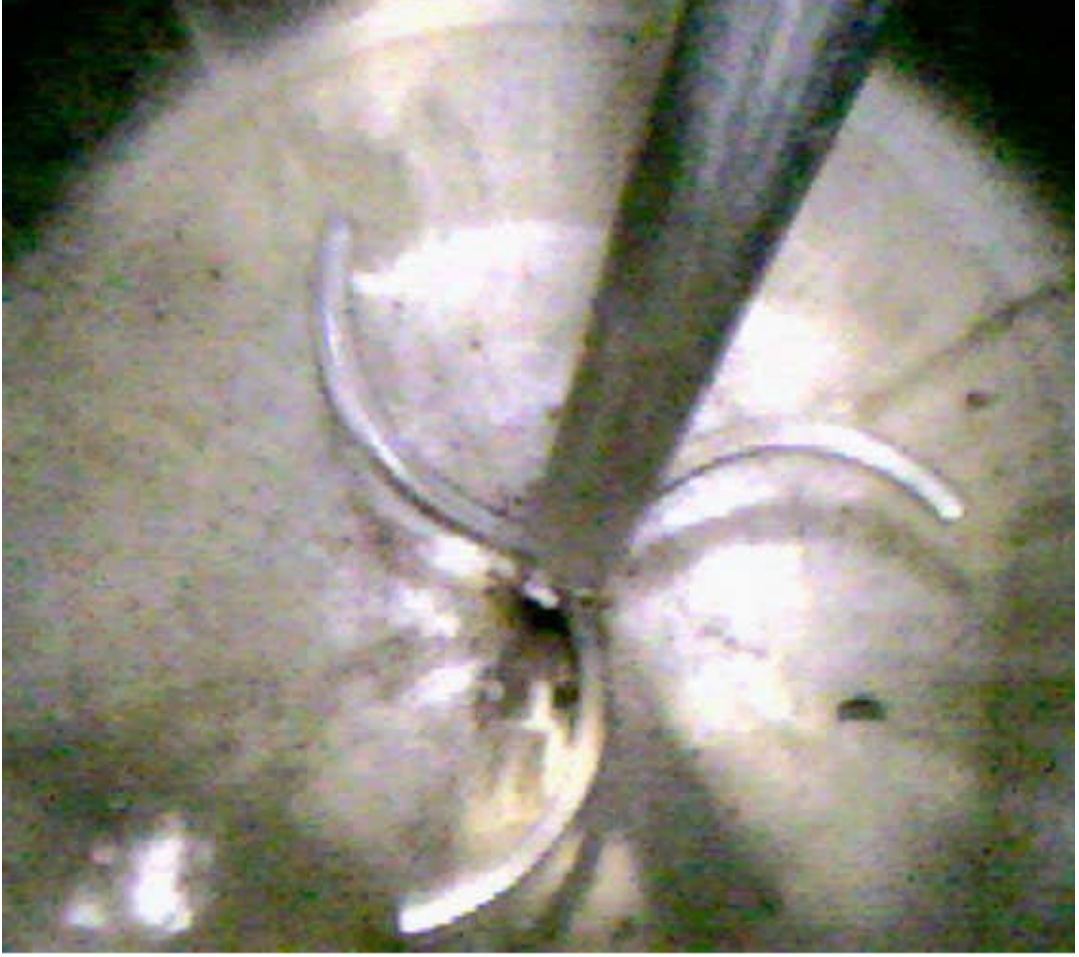
Reaktör ısıtılan bir boru gibi düşünüldüğünde reaktör içini 86 °C yapacak gerekli kızgın buhar miktarı ve sıcaklığı 163°C de $908,55$ kg su olarak hesaplanmıştır. (Ek-1).

Reaktörün serpantin aralığı, ısı aktarımında kızgın buharın ısı kaybının en az olması düşünülerek 15 cm olarak tesbit edilmiştir (Ek-1).

Karıştırıcı geometrisi laboratuvar ölçekli 2 L reaktörde ve 2 m³ lik pilot ölçekte süspansiyon polimerleşmesi koşulları gözönüne alınarak ölçek büyütme denklemleri ile karıştırıcı çapı 86 cm olarak hesaplanmıştır(Ek-1). Reaktörün sıcaklığı, reaksiyon zamanı, karıştırıcı hızı ve su - stiren hacim kesri polimerleşme koşullarına göre ayarlanmıştır. Polimerleşme koşullarının tane boyutu ve tane boyutu dağılımına etkisi olacağından bu şartlar yine 2 L lik reaktördeki çalışma koşullarına göre ayarlanmıştır.

Çizelge 7. 2 :Polimerizasyon reaktörleri ölçüleri.

Reaktör	Karıştırıcı çapı , m	Hız , rpm	Hacim , m ³	Reaktör çapı m	Reynolds Sayısı
Laboratuvar ölçek	0,08	350	0,002	0,12	5392,6
Pilot ölçek	0,50	40	2	1,3	24074,2
Büyük ölçek	0,86	24	12	2,6	42732,7



Resim 7.1. :Kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktörü türbin tipi karıştırıcısı.



Resim 7.2. :Kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktöründe engel biçimi



Resim 7.3. :Kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktörü.



Resim 7.4. :Pilot Ölçekli Çalışma Reaktöründe Karıştırıcı ve Engel Biçimi.

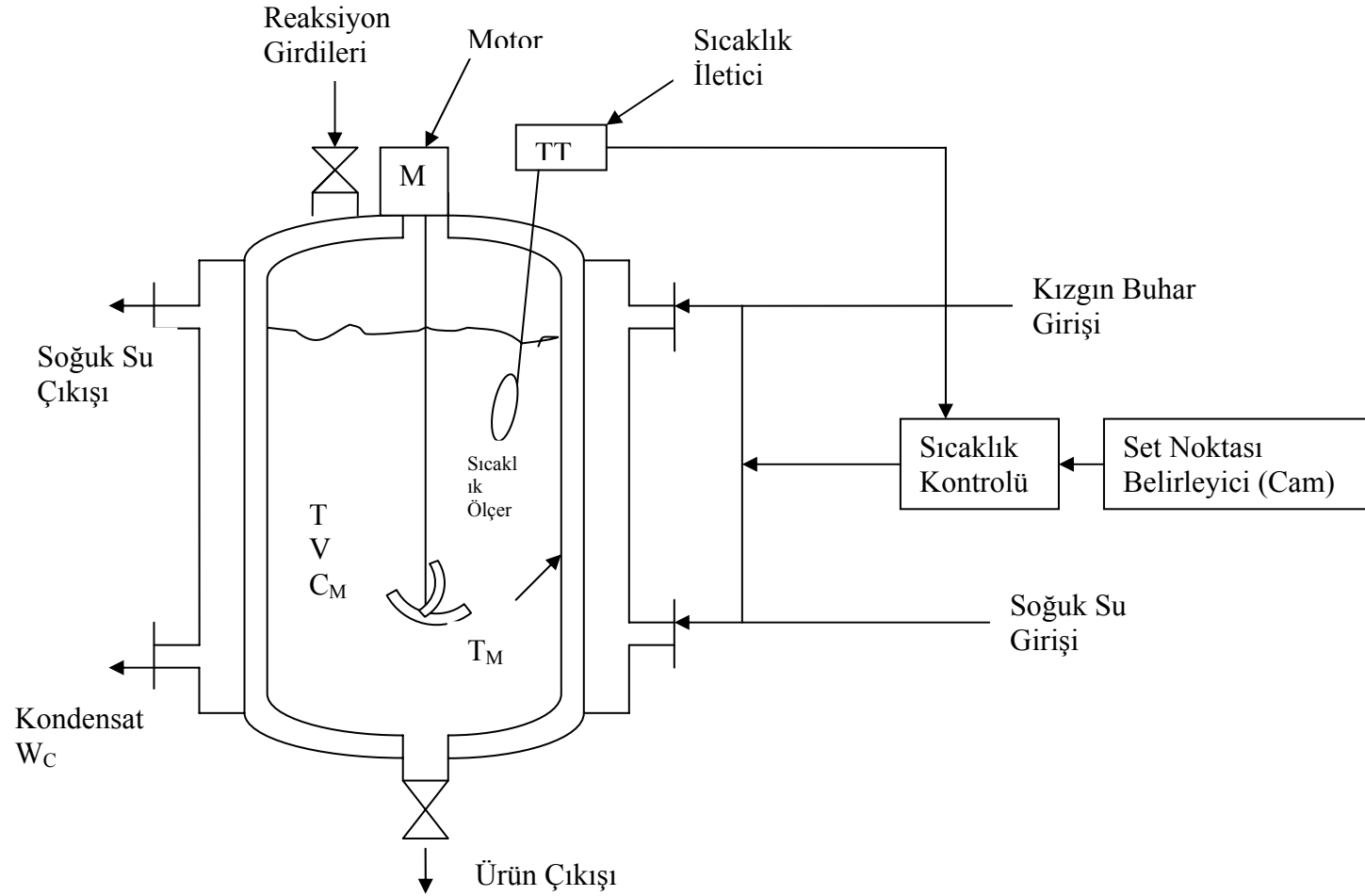
8.SÜSPANSİYON POLİMERLEŞTİRME REAKTÖRÜNDE KONTROL

Polistiren üretim prosesinin ana ekipmanı reaktörün, izoterm koşullarda işletilebilmesi için sıcaklık kontrolünün yapılması gereklidir. 2 L lik reaktör kabında sabit sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen polimerleştirmenin reaksiyon hızını kontrol edecek dolayısıyla sıcaklığı sabit tutacak düzenek laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Bu düzenekte set edilen sıcaklıkta, reaktöre elektrik enerjisi ile verilen ısı ile sıcaklık sabit tutulmaktadır. Stirenin polimerleşme reaksiyonu ekzotermik olduğundan reaksiyon ısıyla açığa çıkan enerji ile artan sıcaklık başlangıçta ayarlanan sıcaklığa gelinceye kadar ceketten soğutma yapılarak giderilmektedir. Bu düzende sıcaklık kontrolü 11 saat devam etmektedir. Laboratuvar ölçekli 2 L lik reaktördeki kontrol sistemine benzer şekilde sıcaklık kontrolü 2 m³ lik polimerleştirme reaktöründe de gerçekleştirilmektedir. Reaktörde reaksiyon sırasında, jel etkisi ve vizkozite artması gibi nedenlerle oluşan sıcaklık değişimleri, süspansiyon polimerleştirme reaksiyonu parametrelerini etkilediğinden reaktör sıcaklığının reaksiyon sıcaklığında sabit kalması istenmektedir. Stirenin polimerizasyon proseslerinde, polistirenin molekül ağırlığı kontrolü reaktör içi sıcaklık ile değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda molekül ağırlığı çok daha küçük oluşmaktadır. Ayrıca başlatıcı etkinliğini ve buna bağlı olarak polimerizasyon sürecinde polistiren dağılımını etkilediğinden, reaktörün sabit sıcaklıkta işletilmelidir [5,32,40]. 2 L' lik kesikli reaktörde deneysel olarak elde edilen sıcaklık değişiminin, sıcaklığın yükselme ve düşmesinden kaynaklanan sıcaklık salınımlarının oluşmaması için laboratuvar ölçekli reaktörün sıcaklık kontrolünü yapmak üzere bir bilgisayar kontrol programı hazırlanmıştır. Bu çalışmada, reaktör kontrol değişkenleri buhar ve soğutma suyu akış hızları olup 2 adet pnömatik kontrol vanası kullanılmaktadır. Endüstride geri beslemeli kontrol sistemlerinin çok kullanıldığı düşünülerek, bu amaç için P ve PI kontrol yöntemleri kullanılmıştır. Sıcaklık kontrolü, Fortran-77 bilgisayar yazılım programı ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörün bu program ile kontrolü sonucunda elde edilen sıcaklık performans

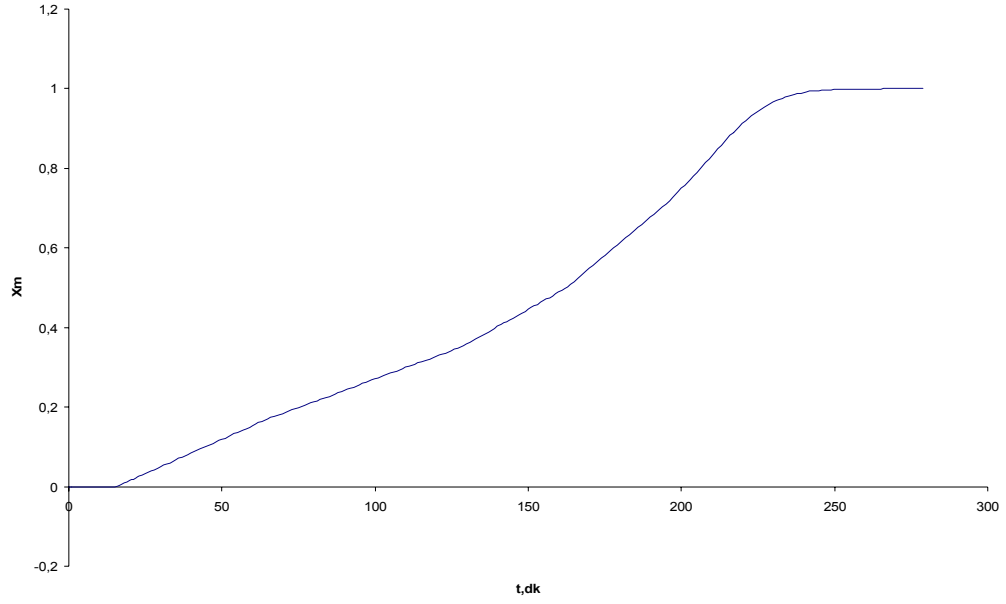
eğrilerinin deneysel sonuçlara göre çok daha ideal oldukları görülmüştür. Bu sonuçlara göre reaktör içinde sıcaklık, reaksiyonun hazırlanma koşullarına uygun olarak kontrol edilebilmektedir. Bu koşullar; reaktörün ilk 15 dakikada reaksiyon sıcaklığına(86°C) ulaşıldıktan, sonra bu sıcaklıkta sabit devam etmesidir. Reaktörün ceket tarafından geçirilen 163 °C da ki kızgın buhar ile reaktör reaksiyon sıcaklığına ulaşmaktadır. Isıtma sırasında ceket basıncı 7 bar.'dır. Kızgın buhar ısısını reaktör içine aktardıkça ceketteki basınç düşmektedir. Reaktör içi sıcaklığa ayarlanan zamanda ulaşılabilmesi için ceketteki basınç 7 bar. da kalmalıdır. Bunu sağlamak için kontrol programında, ceketin basıncı düştükçe kızgın buhar giriş vanaları açılmaktadır. Ayrıca uygulanan bu bilgisayar programı ile reaktör duvarında ve reaktörün ceket tarafında reaktör içine aktarılan ısıнын değişimi ile ceket sıcaklığı da kontrol edilmektedir. Uygulanan sıcaklık kontrol programı ile reaktörde yükselen sıcaklıkları giderecek soğutma suyu debiside kontrol edilmektedir. Polimerleştirme reaksiyonunun en önemli basamaklarından biri olan stirenin dönüşüm oranlarında reaksiyon süresince gözlenebilmektedir. Laboratuvar ölçekli reaktörün matematiksel modellemesi yapılarak gerçekleştirilen sıcaklık kontrol programının oransal ve oransal-integral kontrol parametreleri, reaksiyon eğrisi metodundan faydalanarak ve farklı kontrol parametreleri ile tekrarlanan deneyler sonucunda reaksiyon sıcaklık performansının en iyi gerçekleştirildiği kontrol parametreleri ile sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Bu kontrol parametreleri sıcaklık kontrol programında ideal kontrol şartlarını oluşturmuştur. Laboratuvar ölçekli kesikli reaktörün parametreleri Ek-2 de verilmiştir. Aynı kontrol parametreleri kullanılarak ve reaksiyon şartları hazırlanarak 2 m³ pilot ölçekli reaktörde de polistiren üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tasarımı gerçekleştirilen 12 m³ hacimli kesikli reaktörün ısıtmasında da kızgın buhar kullanılacağından, kızgın buhar kazanını reaktör ceketine bağlayan buhar giriş ve çıkış vanalarıyla, soğutma suyu vanalarının açma - kapatma kontrolü bilgisayar programı ile gerçekleştirilecektir.

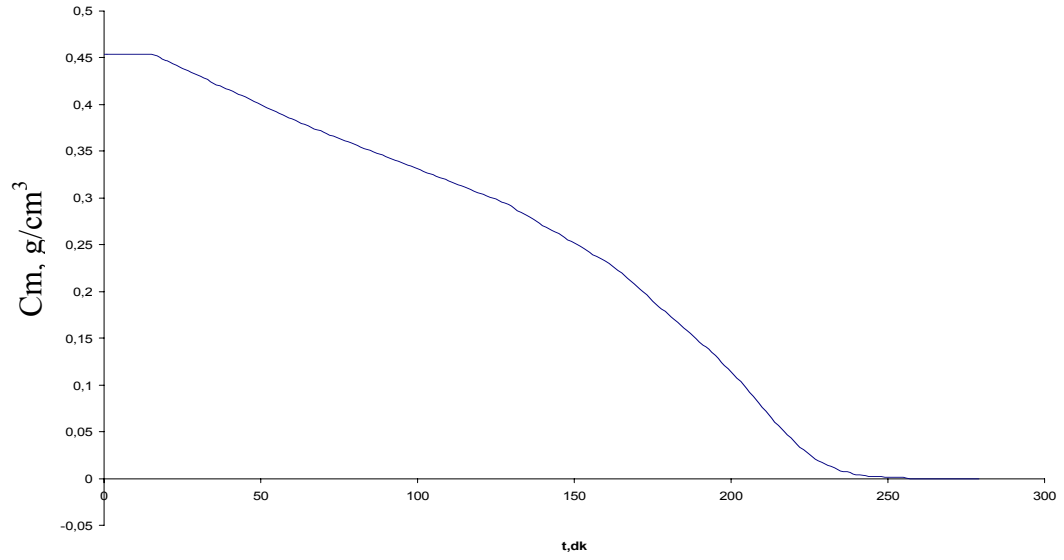
Dışından serpantinle sarılacak olan 12 m³ lük reaktörün ısıtması 4 saat boyunca kızgın buhar kazanından sepantine gelecek olan 163 °C deki kızgın buhar ile sağlanacaktır. Sıcak akışkan serpantin reaktörün alt kısmına gelecek şekilde gönderilecek, kızgın buhar bütün reaktörün çevresini dolanarak ısısını aktaracak ve oluşan kondensat tekrar kızgın buhar kazanına dönecektir. Serpantinde 163 °C deki kızgın buharın 7 bar.'lık basıncı sürekli kontrol edilecek, sıcaklık ve basınç düştükçe kızgın buhar vanası açılacaktır. Bu işlem reaktör içi 86 °C oluncaya kadar devam edecektir. Sıcaklığı 86 °C olan reaktörde artık ısıtma durdurulacak ve 6 saat boyunca reaktör içinde polimerleşmeden kaynaklanan sıcaklık yükselmeleri, serpantine soğuk su vanasından gelecek soğutma suyu ile giderilecektir. Büyük ölçekli reaktörün işletim biçimi, laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli kesikli reaktörlerin işletim şekli ile aynı olacaktır. Sıcaklık kontrolü de diğer reaktörlerde uygulanan program ile aynı şekilde gerçekleştirilecektir. Yukarıda gerçekleştirilen kontrol programı için hesaplanan kesikli reaktör parametreleri büyük ölçekli reaktör için hesaplanmıştır. Sonuçlar Ek-3 de verilmiştir. Laboratuvar ölçekli polimerleştirme reaktörü için uygulanan sıcaklık kontrol programı ile reaksiyon süresince reaktör içinde, reaktör duvarında ve ceket tarafında meydana gelen sıcaklık değişim sonuçları ile stiren monomerin dönüşümü ve reaktörde meydana gelen enerji değişimlerinin zaman ile değişimlerini veren sonuçlar Şekil-3'de verilmiştir. Bu sonuçlar oransal ve oransal- integral sıcaklık kontrolü yapılarak elde edilmiştir. Kontrol programları Ek-4, Ek-5'de verilmiştir. Endüstritel boyutta tasarlanan kesikli reaktör parametreleri ile oransal sıcaklık kontrolü simülasyon olarak uygulanmıştır. Kontrol programı E-6'da verilmiştir.



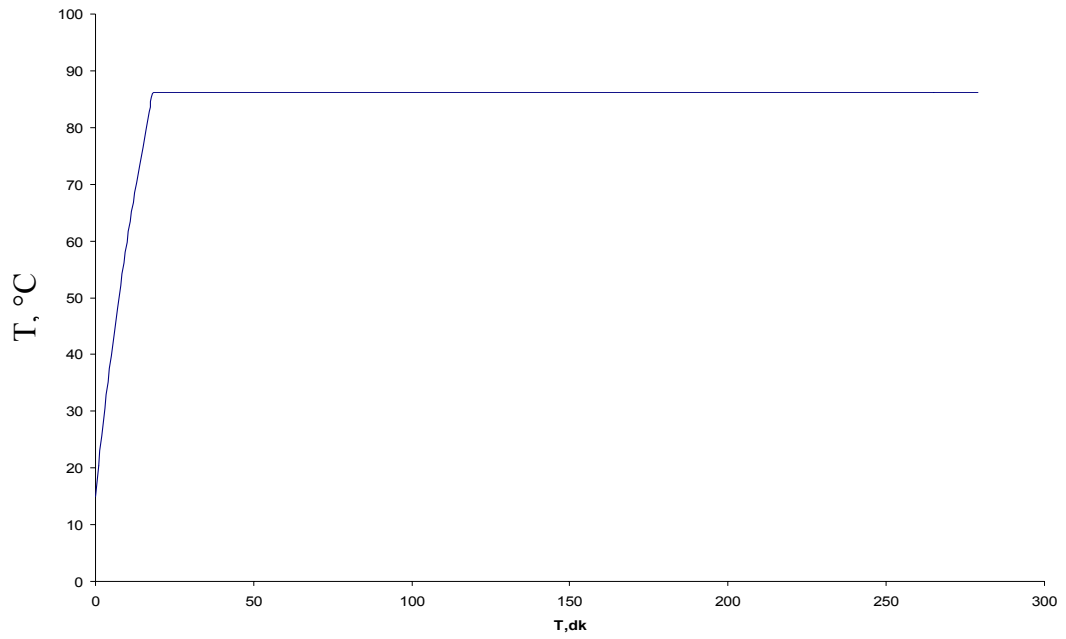
Şekil 8.2 :Endüstriyel Boyutta Tasarımı Yapılan Kesikli Süspansiyon Polimerleştirme Reaktörü ve Sıcaklık Kontrol Şeması.



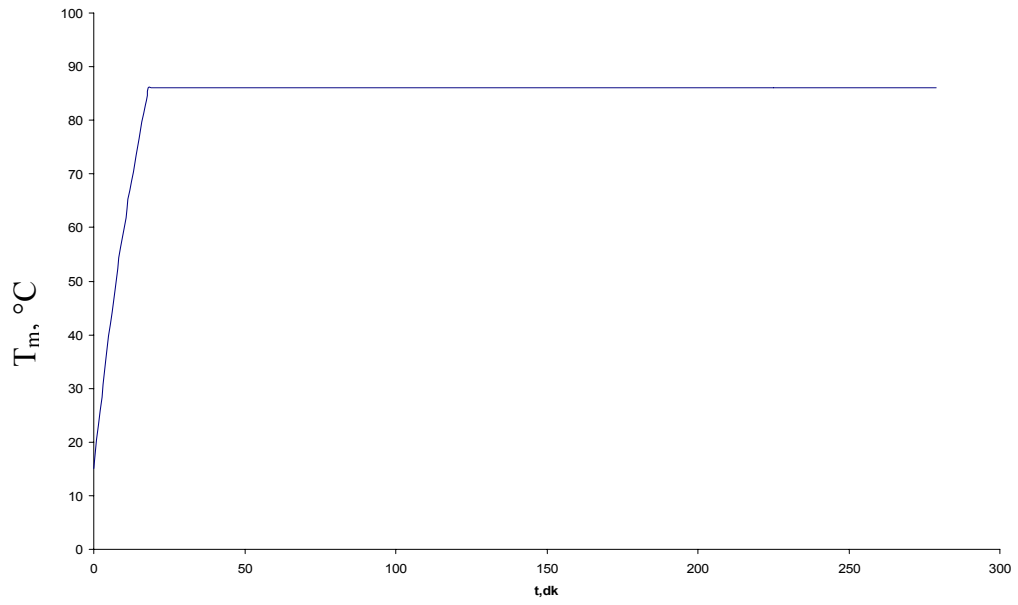
Şekil 8.3. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, oransal sıcaklık kontrolü ile reaksiyon süresince dönüşümün zamanla değişimi.



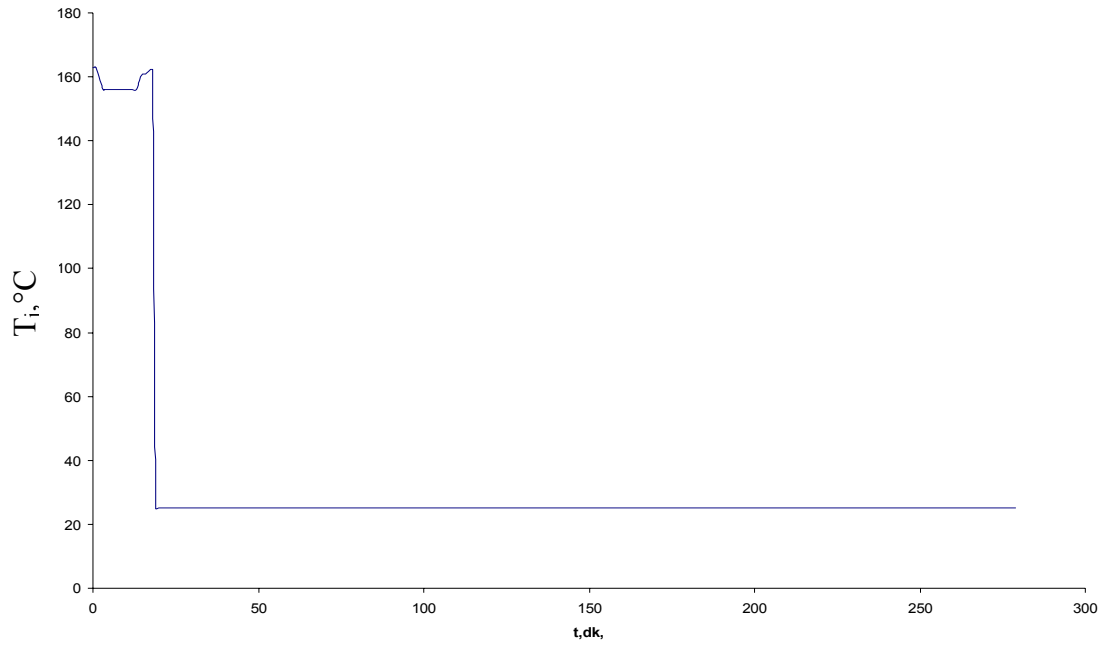
Şekil 8. 4. :Laboratuvar ölçekli reaktörün oransal kontrolünde gerçekleşen, monomer derişiminin zamanla değişimi.



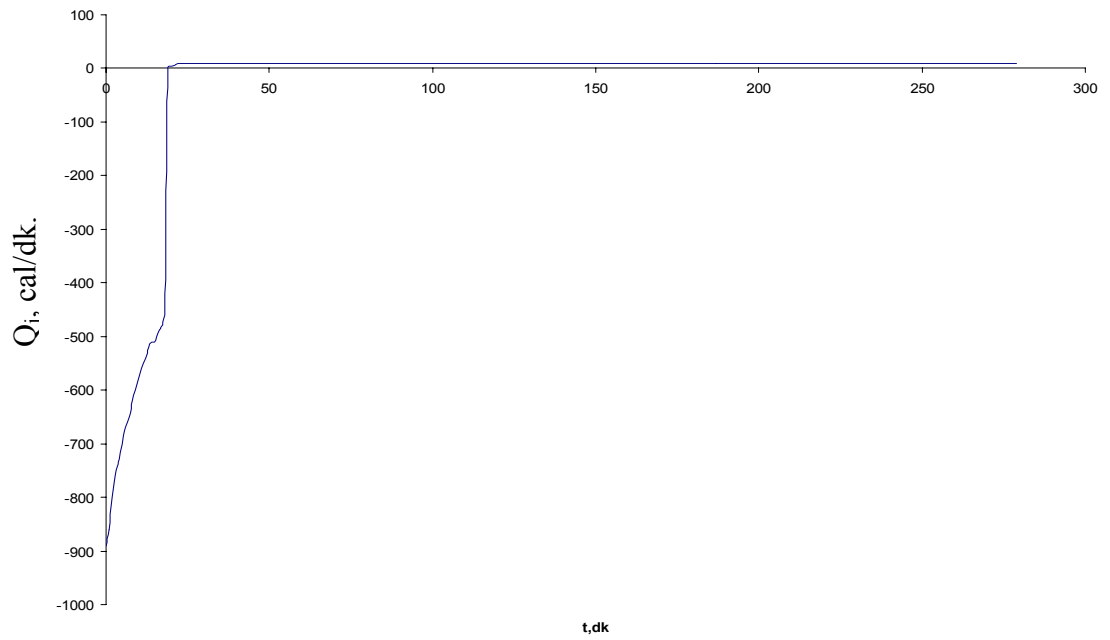
Şekil 8.5. :Laboratuvar ölçekli reaktörde oransal sıcaklık kontrolünde, sıcaklığın zamanla değişimi.



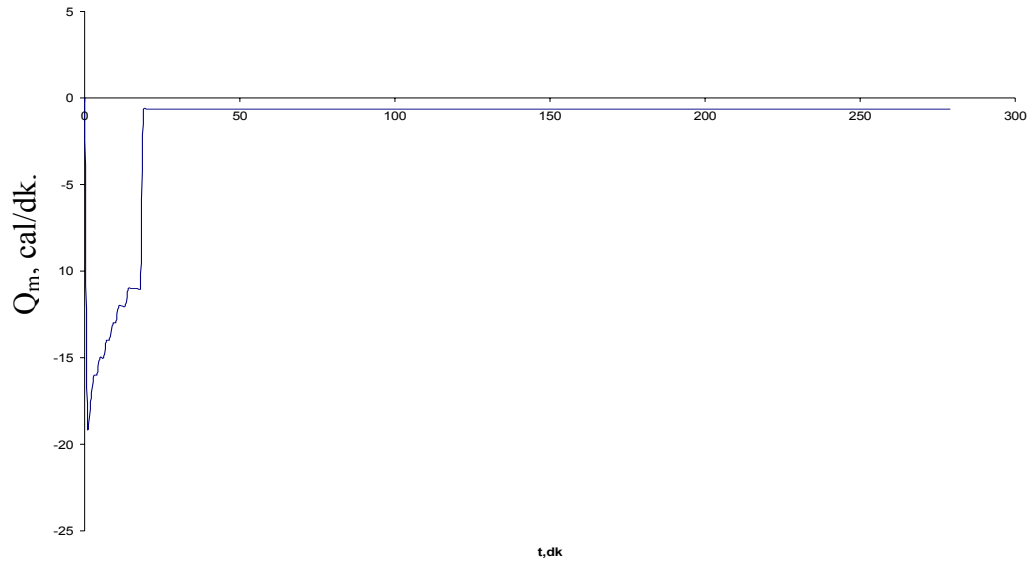
Şekil 8.6. :Laboratuvar ölçekli reaktörde oransal sıcaklık kontrolü ile reaktör duvarında, sıcaklığın zamanla değişimi.



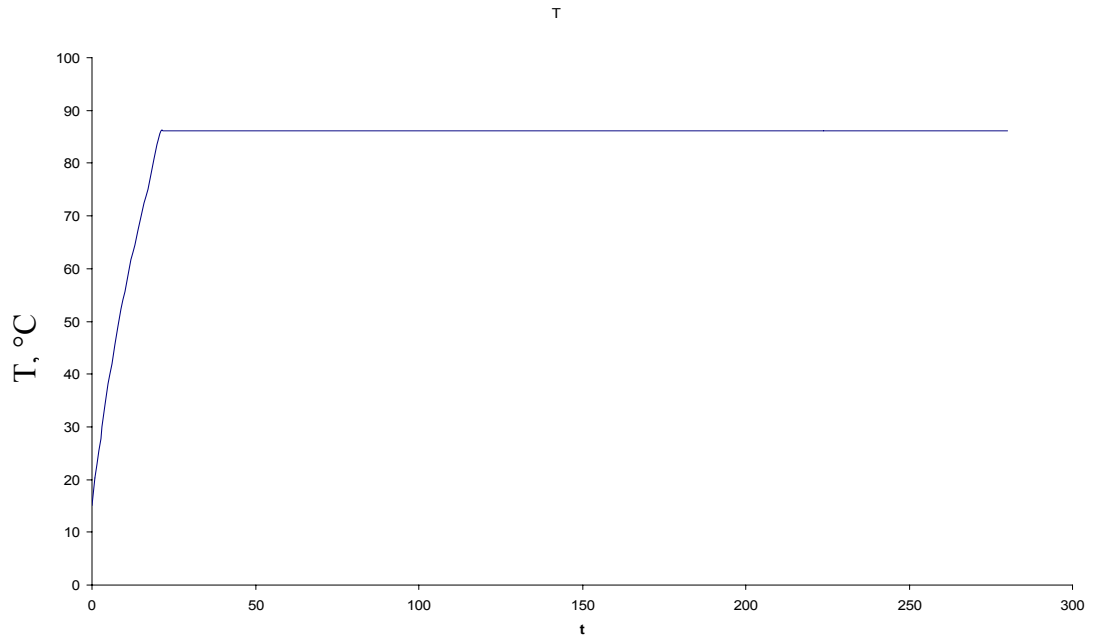
Şekil 8.7. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, orasal sıcaklık kontrolü ile reaktörün ceket tarafında sıcaklığın zamanla değişimi.



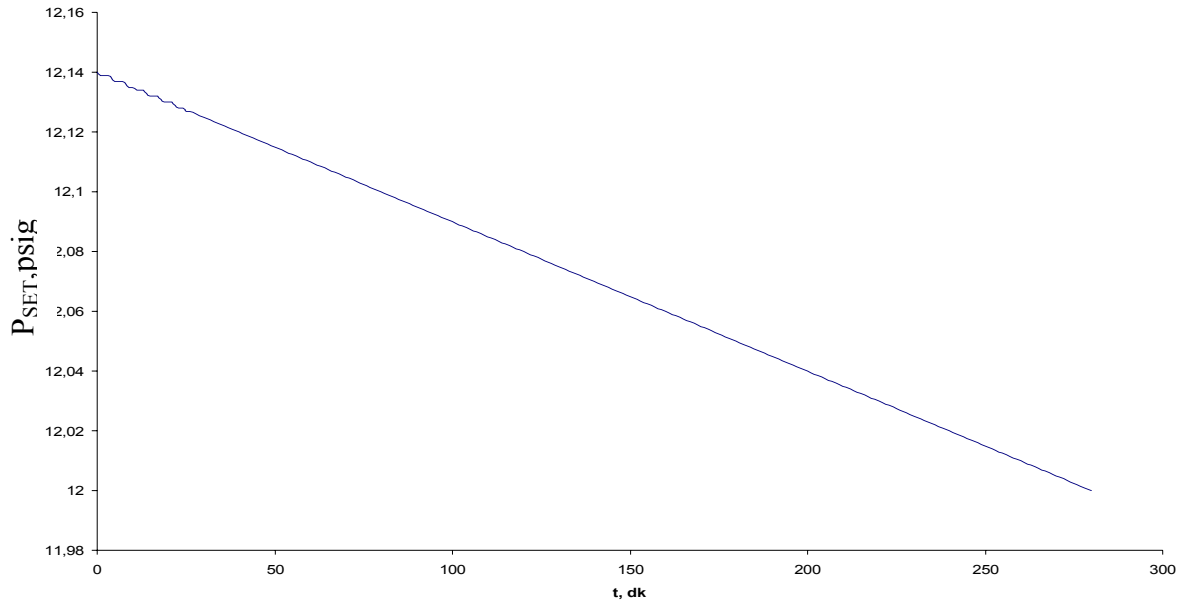
Şekil 8.8. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, orasal sıcaklık kontrolü ile reaktörün ceket tarafında enerjinin zaman ile değişimi.



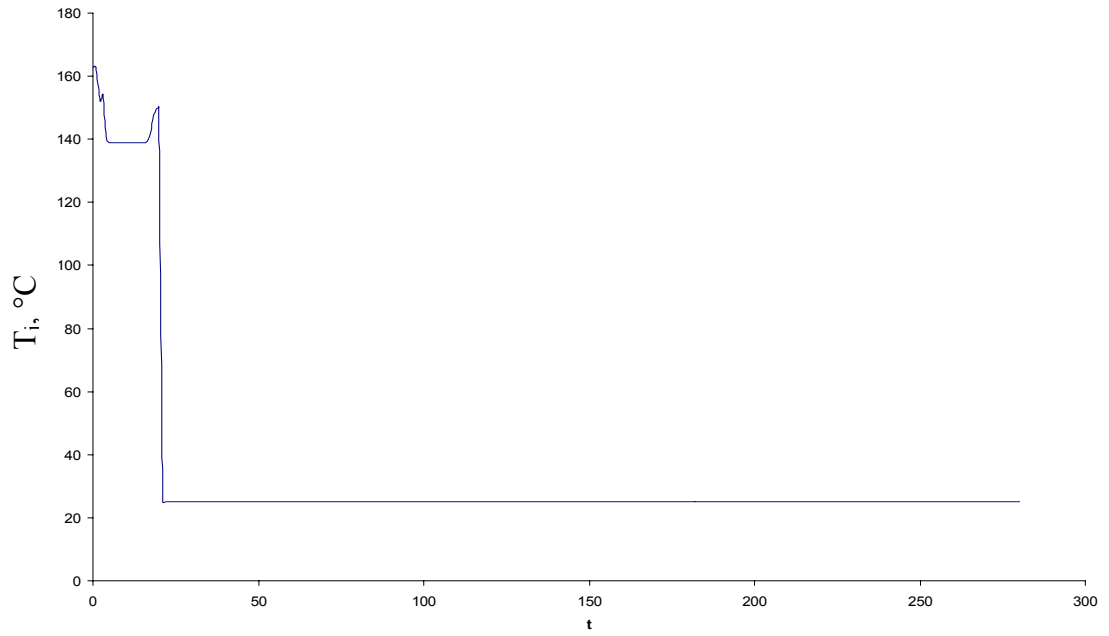
Şekil 8.9. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, oransal sıcaklık kontrolü ile reaktör duvarında enerjinin zamanla değişimi.



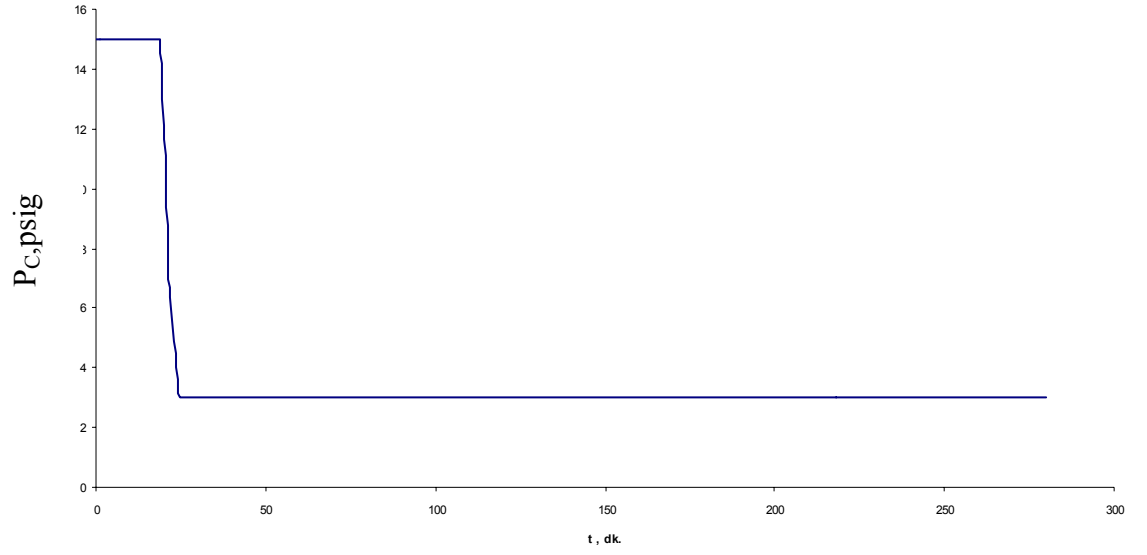
Şekil 8.10.:Laboratuvar ölçekli reaktörde, oransal – integral sıcaklık kontrolü ile reaktör içinde sıcaklığın zamanla değişimi.



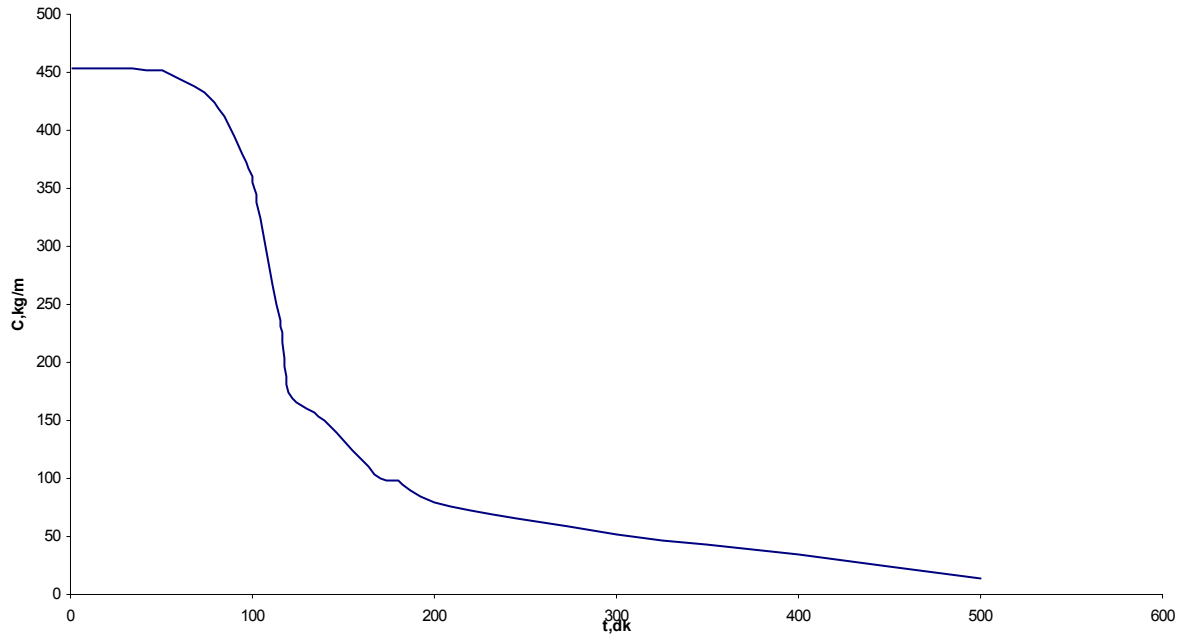
Şekil 8.11. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, oransal - integral sıcaklık kontrolü ile P_{SET} değerlerinin zamanla değişimi.



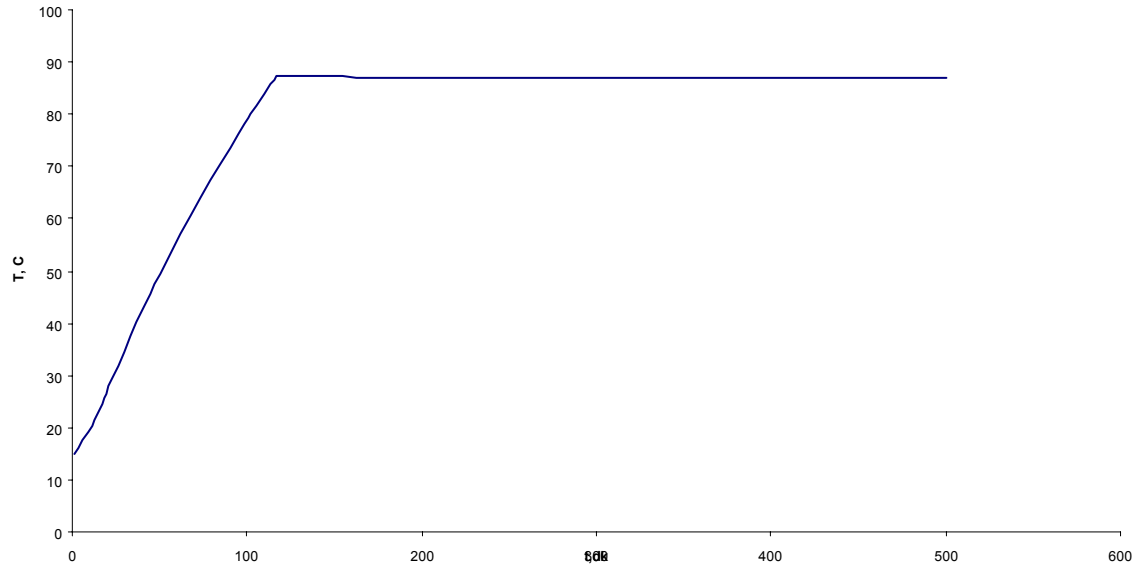
Şekil 8.12. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, oransal – integral sıcaklık kontrolü ile reaktörde ceket tarafında sıcaklığın zamanla değişimi.



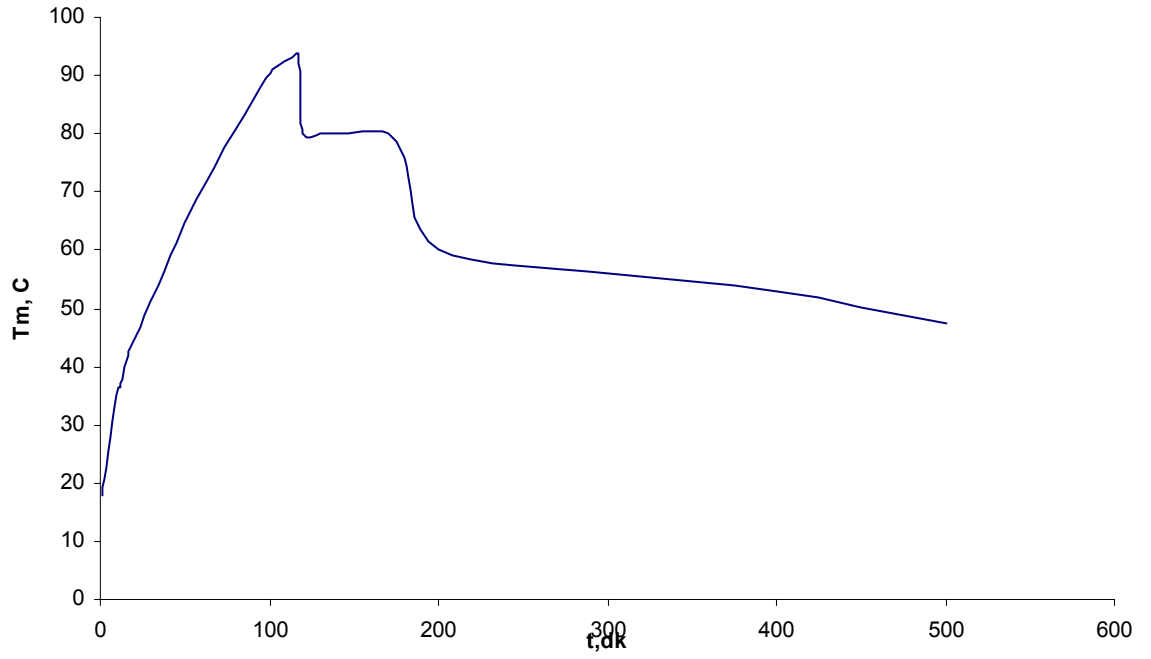
Şekil 8.13. :Laboratuvar ölçekli reaktörde, oransal – integral sıcaklık kontrolü ile P_C ’ nin zamanla değişimi.



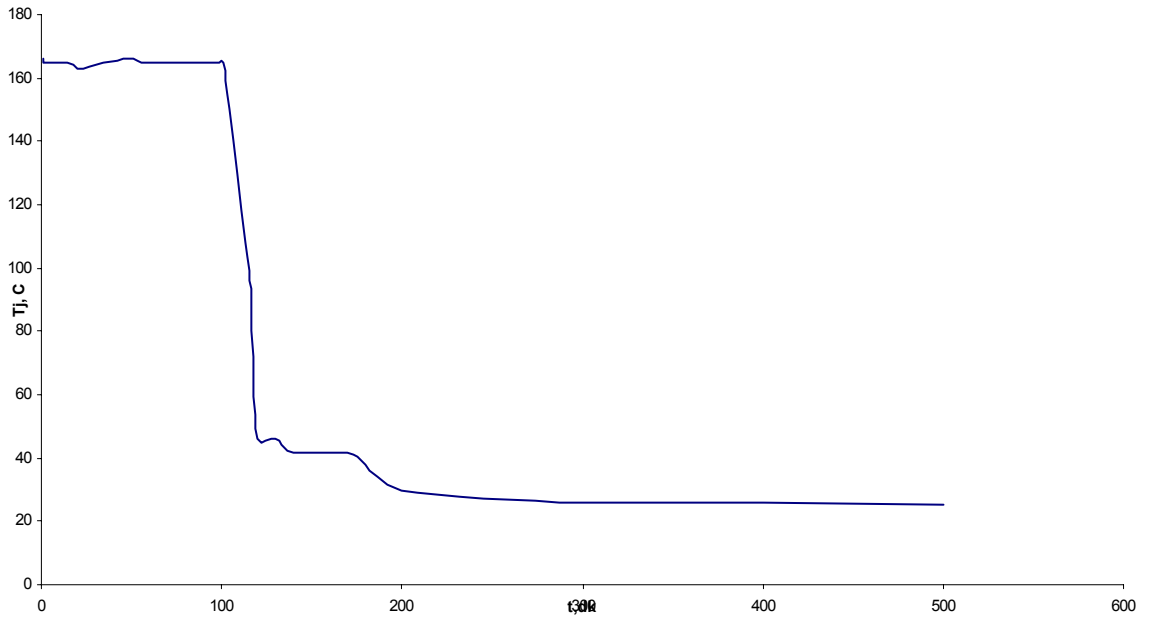
Şekil 8.14. :Tasarımı yapılan 12 m³ simülasyon reaktörde oransal sıcaklık kontrolünde, reaksiyon süresince derişimin zamanla değışimi.



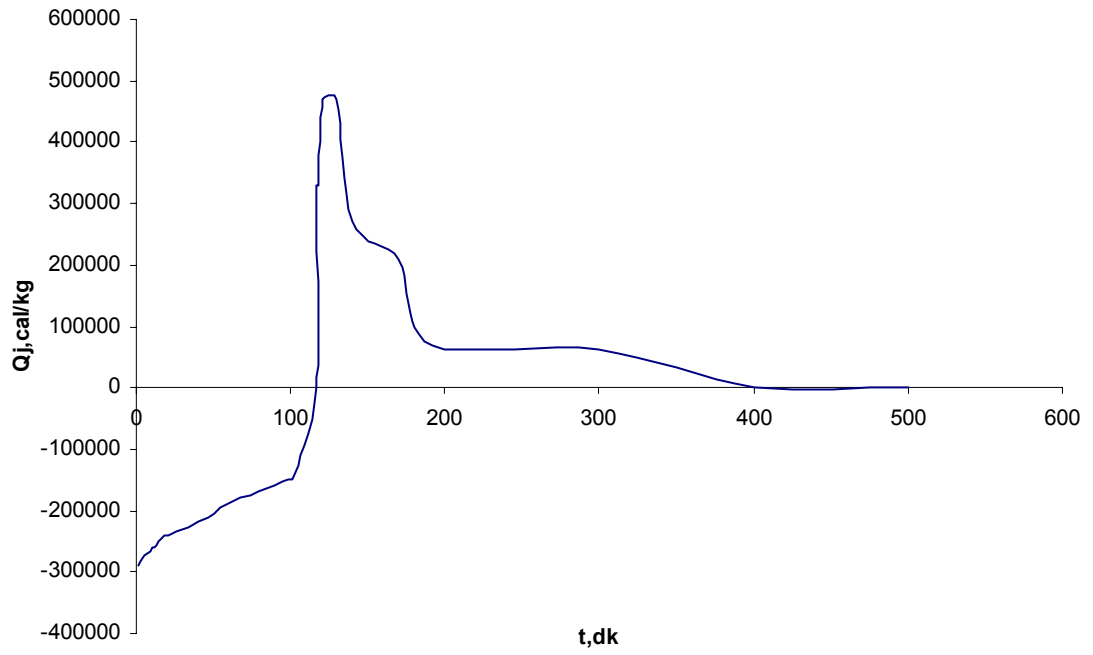
Şekil 8.15. :Tasarımı yapılan 12 m³ simülasyon reaktörde, oransal sıcaklık kontrolünde, sıcaklığın zamanla değışimi.



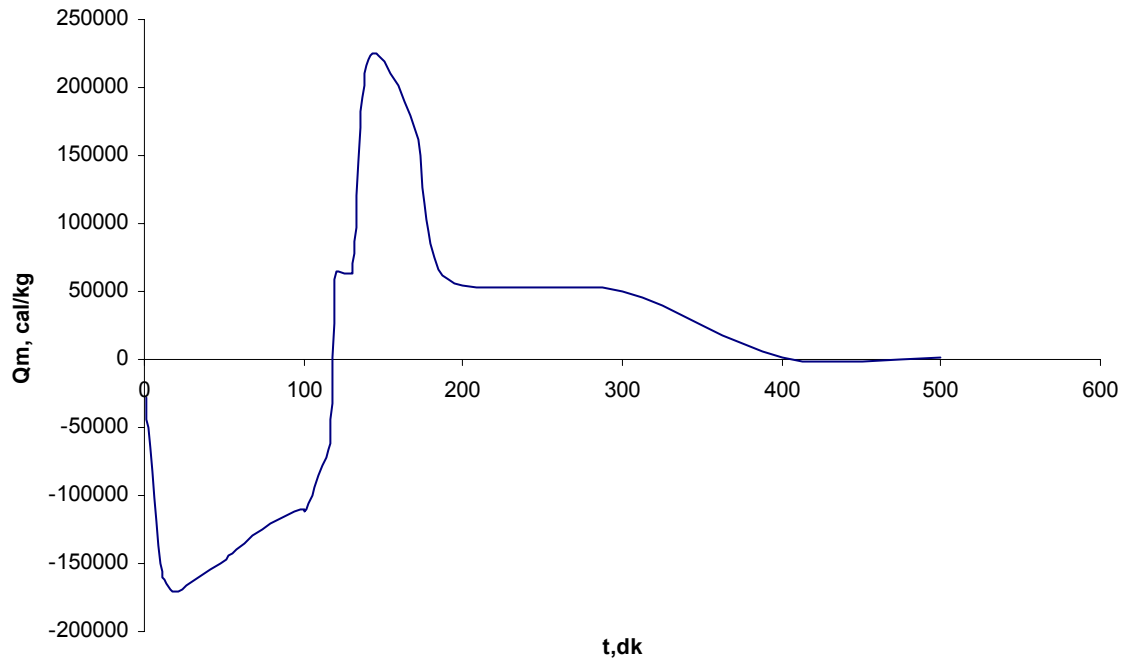
Şekil 8.16. :Simülasyon reaktörde oransal sıcaklık kontrolünde, duvar sıcaklığının zamanla değişimi.



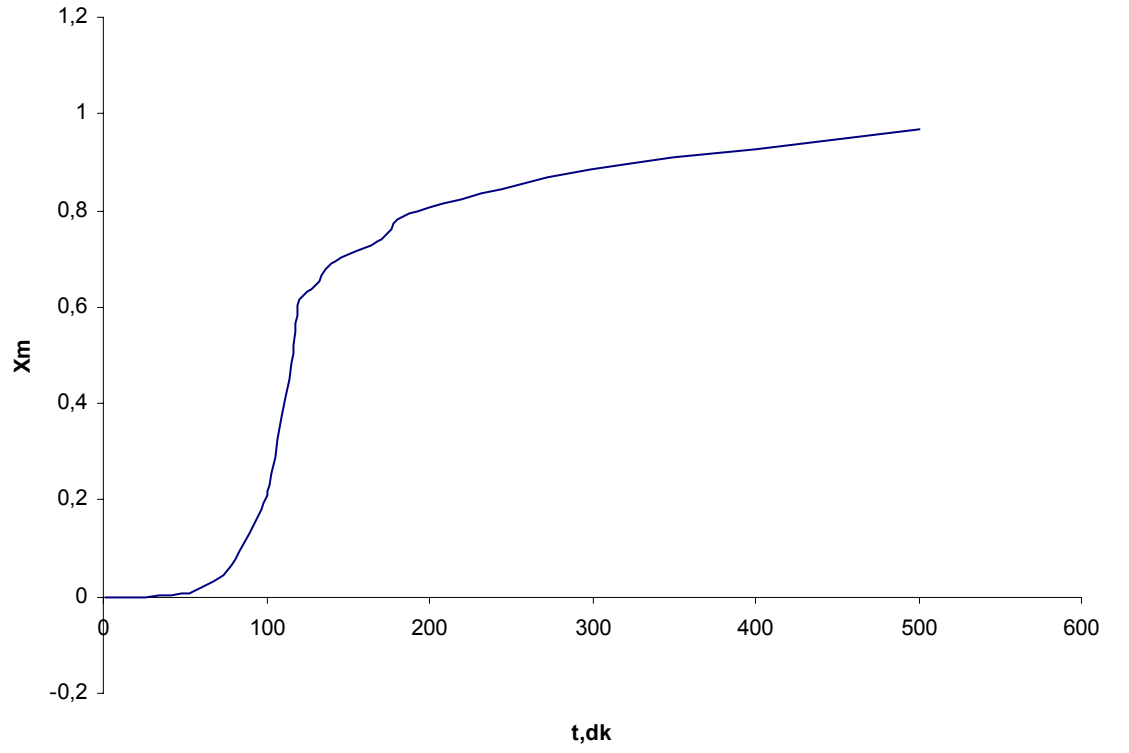
Şekil 8.17. :Simülasyon reaktörde oransal sıcaklık kontrolünde, ceket sıcaklığının zamanla değişimi.



Şekil 8.18. :Simülasyon reaktörde, oransal sıcaklık kontrolünde, çeketteki enerji değişiminin zamanla değişimi.



Şekil 8.19. :Simülasyon reaktörde oransal sıcaklık kontrolünde, reaktör duvarında enerjinin zamanla değişimi.



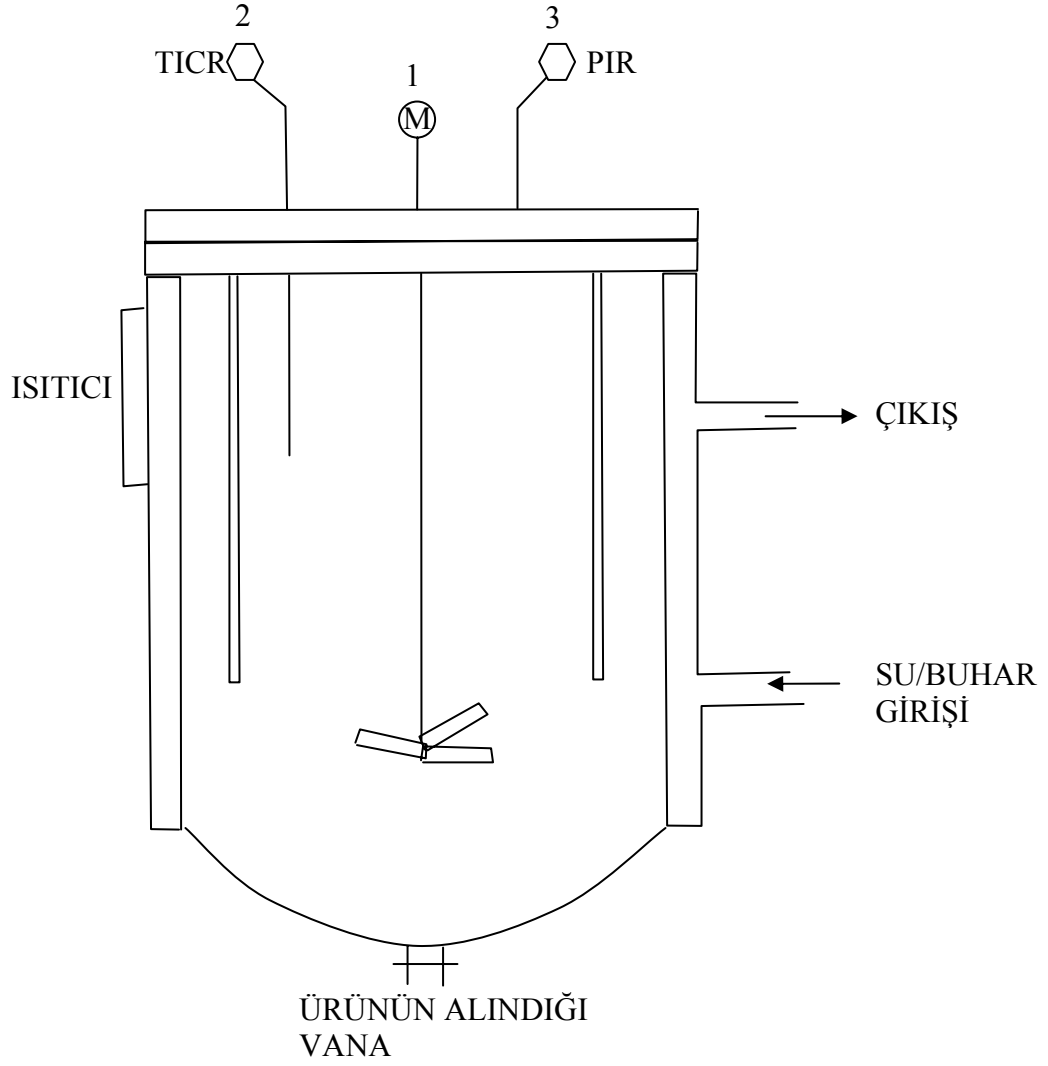
Şekil 8.20. :Simülasyon reaktörde oransal sıcaklık kontrolü ile, reaksiyon süresince dönüşümün zamanla değişimi.

9.ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ

Büyük ölçekli 12 m³ reaktörün tasarımından önce, laboratuvar ölçekli 2 L lik kesikli reaktör ile daha sonra 2 m³ lik pilot ölçekte üretimler yapılmıştır. 2 L lik kesikli reaktör ceketli ve ceket kısmının elektirik ile ısıtıldığı ve aynı ceketten soğutma suyu ile soğutulduğu bir reaktördür. Girdiler reaktöre vidalı kapak kısmından konulmaktadır. Sıcaklık kontrolü reaktör içindeki bir termopile ölçülerek sağlanmaktadır. Kontrol kutusu ile reaktör, set edilen sıcaklığa elektirik ile ısıtılarak getirilmiştir. İlk 30 dk istenilen sıcaklığa geldikten sonra meydana gelen sıcaklık yükselmeleri ceketten soğutma suyu ile engellenmiştir. Numuneler reaktörün altındaki bir vanadan alınmıştır. Laboratuvar ölçekli reaktör modeli şekil 9.21.'de verilmiştir. Bu deney sisteminde, polimerleştirme reaksiyonun sıcaklık kontrolü denemeleri ile stiren monomerin dönüşüm oranları, polistiren partiküllerin ortalama molekül ağırlığı, polistiren partiküllerin dağılımı ve polimerleşme reaksiyon hızının stiren monomer derişimi ve dönüşüm hızı ile değişiminin sonuçları, deneysel olarak gözlenmiştir. Ayrıca reaktörün sıcaklık kontrol parametreleri hesaplanmıştır. Deneyler stiren-su oranının birebir hazırlandığı karışımlarla gerçekleştirilmiştir. Polimerleştirme reaksiyonları sabit başlatıcı ve sabit kararlastırıcı konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir ayrıca karıştırıcı bıçak çapında değişiklik yapılmamış ve karıştırıcı hızı sabit tutulmuştur.

9.1. Polimerleştirme İşlemi ve Polimerleştirme Sıcaklığının Kontrolü

Süspansiyon polimerlestirmesi uygulanarak stiren monomerin polimerlestirmesi gerçekleştirilmiştir. Polimerleştirme sırasında reaktörün, sabit reaksiyon sıcaklığında işletilmesi için sıcaklık kontrolü çalışmaları yapılmıştır. Polimerleştirme işlemi Şekil 9.21. ile gösterilen kesikli reaktörde uygulanmıştır.



Şekil 9. 21. :Laboatuvar ölçekli, 2L. Kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktörü.

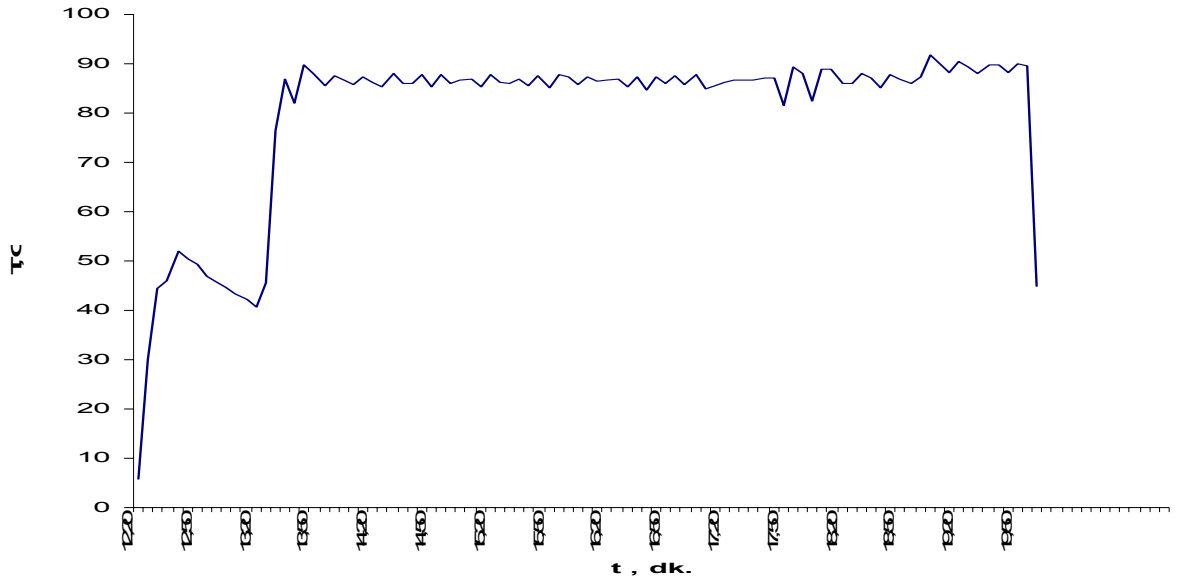
1. Motor, 2. Sıcaklık kontrolü, 3. Basınç kontrolü.

Deneme çalışmalarının yapıldığı 2 L'lik kesikli reaktör kabında , stirenin polimerleştirme reaksiyonunun gerçekleştirildiği ana işlem şöyle uygulanmıştır:

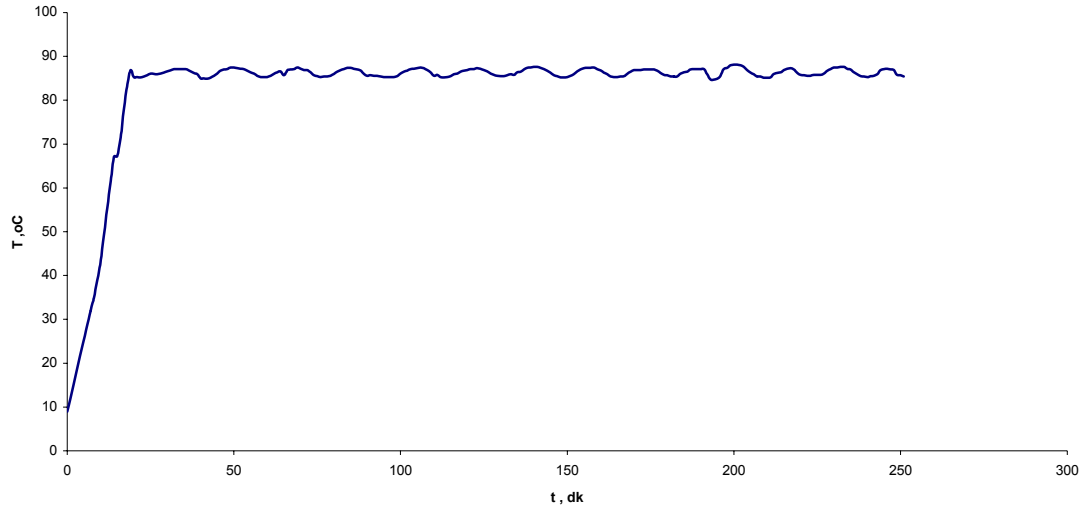
Reaktöre 600 ml su – 600 ml stiren konulmuştur. Reaksiyon karışımını karıştıran hız kontrollü karıştırıcının hızı 400 rpm 'ye ayarlanmıştır. Isıtma yapılmadan karıştırıcı, su – stiren karışımını 15 dak. karıştırılmıştır. Bu şekilde reaktörün her noktasında tam bir karışma sağlanmıştır. Stiren suyun içinde homojen şekilde dağıtılarak karışım süspansiyon haline getirilmiştir. Stiren ve su karışımının 5 °C olduğu karışım 15 dak. sonunda ısıtılmaya başlanmıştır. Sıcaklık reaktör içindeki termopile ölçülmüştür. Sıcaklık kontrol düzeneği ile ısıtılmaya başlayan sistem reaktörde set edilen sıcaklık, 86 ° C 'da ısıtma durdurulmuştur. Reaktörde çalışma sıcaklığı , reaksiyon sıcaklığına eriştikten sonra stirenin reaksiyon başlatıcısı benzoilperoksit ilave edilmiştir. Reaksiyon başlatıcısı konulmadan önce sık sık reaktör altındaki vanadan alınan numunelerle süspansiyonun kararlılığına bakılmıştır. Reaksiyon ortamının kararlı kalabilmesi için hidroksietil selüloz(HEC) ilave edilerek kararlılığın devam etmesi sağlanmıştır. Reaksiyon ortamının kararlılığı korunarak, polimerleşme reaksiyonun sıcaklığının yükselmeden devam etmesi sağlanmıştır. Süpansiyon polimerleşme reaksiyonu ekzotermik reaksiyon olduğundan reaksiyon süresince, özellikle dönüşümün hızla arttığı 2. ve 3. saatlerde ki sıcaklık yükselmeleri reaktörün ceketten soğuk su ile soğutulması ile tekrar sıcaklık 86 °C düşürülerek reaksiyonun koagüle olması engellenmiştir. Ayrıca bu saatlerde vizkozite çok arttığından karıştırıcının aynı karıştırma hızında çalışmasına dikkat edilmiştir. Reaksiyona bu kontrollerle 6 saat devam edildikten sonra soğutma yapılarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Deney sonuçlarından elde edilen, sıcaklık zaman grafiğinden , sıcaklığın 86 ° C civarında 4 – 6 ° C değerlerinde artıp azalarak, reaksiyon süresince sıcaklık kontrolünde salınımlar meydana gelmiştir. Çalışma sonuçları Şekil 9.22.'de verilmiştir.

Sıcaklık değişimlerini gözlemlemek için tekrarlanan polimerleştirme işlemi aynı reaksiyon koşulları ayarlanarak gerçekleştirildi ve kesikli reaktöre birebir

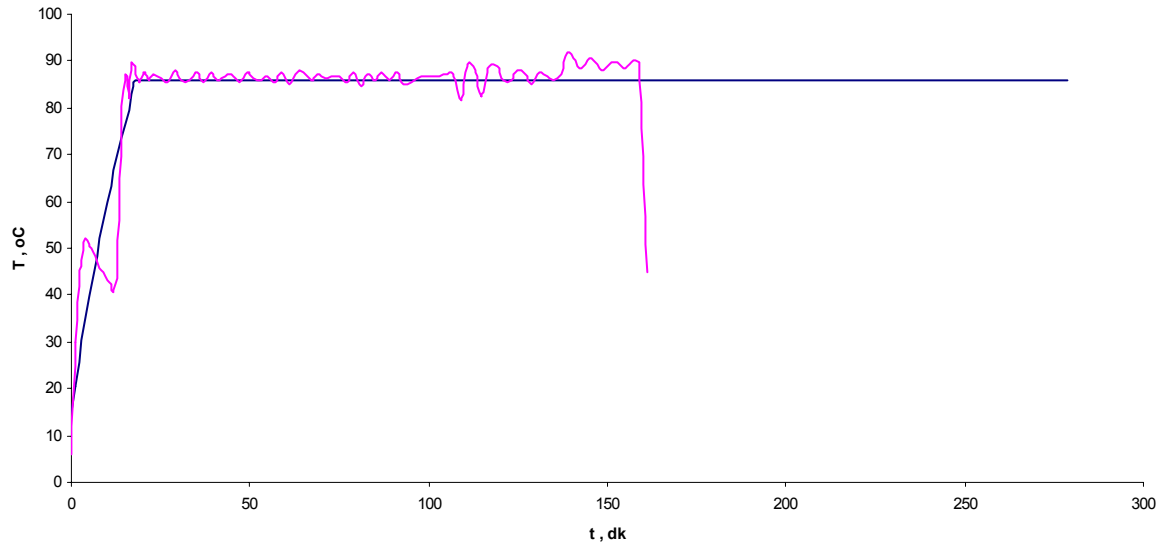
oranında su – stiren konuldu. Su ve stiren karışımının sıcaklığı 5 °C olarak ölçülmüş ve belirlenen karıştırma hızında reaktör bir süre ısıtma yapılmadan karıştırılmıştır. Kontrol sisteminde sıcaklık, reaktörde 86 °C olacak şekilde set edildi. Yaklaşık yarım saatte reaksiyon sıcaklığına ulaşıldı. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra ısıtma durduruldu. Başlatıcı ilave edildi. Başlatıcı ilavesi ile başlayan polimerleşme reaksiyonu sonucu artan sıcaklık ceketten soğutularak sıcaklığın sabit kalması sağlanmıştır. Reaktör bu düzende 6 saat çalıştırılmıştır. Reaksiyon reaktör soğutularak solandırılmıştır. Çalışma sonuçları Şekil 9.23. ile verilmiştir. Oransal sıcaklık kontrolü ile, simülasyonda gerçekleştirilen sıcaklık kontrolü, deneysel olarak gerçekleştirilen sıcaklık kontrolü ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak; fortran-77 yazılım programı ile gerçekleştirilen sıcaklık kontrolünden, programsız gerçekleştirilen sıcaklık kontrollerine göre daha ideal sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları Şekil 9.24.'de gösterilmiştir.



Şekil 9.22. :Laboratuvar ölçekli reaktörde gerçekleştirilen polimerleşme reaksiyonu sıcaklık performans eğrisi.



Şekil 9. 23. :Pilot ölçekli reaktörde gerçekleştirilen ,polimerleşme reaksiyonu sıcaklık performans eğrisi.

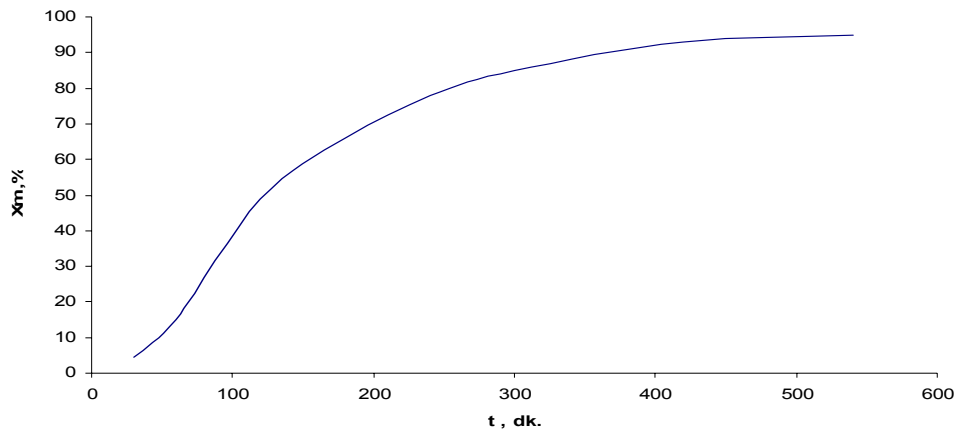


Şekil 9.24. :Deneyisel sonuçlardan elde edilen sıcaklık performans sonuçları ile sıcaklık kontrol programı ile elde edilen sıcaklık performans sonuçlarının

karşılaştırılması.

9.2. Monomer Dönüşümünün İncelenmesi

Süspansiyon polimerizasyonu ile monomerin dönüşüm oranları reaktörden belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak belirlenmiştir. Bu işleme reaktöre konulan 600 ml su ve 600 ml stiren karışımını 350 rpm hızda karıştırılarak başlandı. Karıştırmaya 10 dk. ısıtmadan devam edildi. Stirenin su içinde dağılımı tam olarak sağlandıktan sonra ısıtma başlatıldı. Reaktör sıcaklığı 86 °C ulaştıktan sonra ısıtma dururuldu. 350 rpm de istenilen tanecikler oluştuğundan sonra kararlaştırıcı ilavesi (hidroksietilselüloz) ilavesi yapıldı. Reaktörde HEC karışımı tam olarak sağlandıktan sonra reaktörün alt kısmında, vanadan alınan örneklerden karışımın kararlılığına bakıldı. Süspansiyon karışımının kararlılığı sağlandıktan sonra benzoilperoksit başlatıcı ilavesi ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon başladıktan 30 dk. sonra ilk numune alındı. Bu numuneden sonra 1. sa. , 2. sa. , 3. sa. , 4. sa. , 5. sa. , 7. sa. , 9. sa. , numuneler alındı. Deney tüplerinde ki dönüşmemiş stiren, su ve polistireni birbirinden ayırmak için numune toluenle çözüldü. Su fazı ayrıldı. Polistiren ve stireni ayırmak için metanolde tekrar çözüldü. Metanolde dönüşmüş stiren zincirleri ipliksi bir yapı halinde görülerek dönüşmemiş stirenden ayrıldı. Ayrılan polistiren tartıldı. Deney sonuçlarından Çizelge 9.3. deki değerler elde edildi. Reaksiyon süresince gerçekleşen stiren monomerin dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 9.25. de görüldüğü gibi oluşmuştur.



Şekil 9.25. :Laboratuar ölçekli reaktörde gerçekleştirilen polimerleştirme işlemi ile stiren monomerin polistirene dönüşüm oranları.

Çizelge 9.3. :Stiren monomerin dönüşüm değerleri.

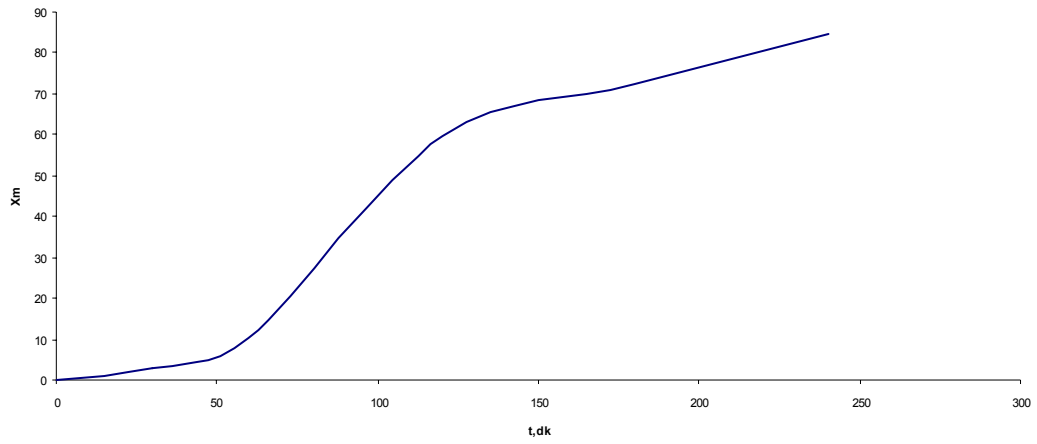
t1 sa	T, °C	Stiren Miktarı (gr)	Polimer Miktarı (gr)	% Dönüşüm
30 dk.	80	$2,834 \times 10^{-1}$	$1,28 \times 10^{-2}$	4,4
60 dk.	82	$2,986 \times 10^{-1}$	$4,479 \times 10^{-2}$	15
2. saat	87	$5,432 \times 10^{-1}$	$2,663 \times 10^{-1}$	49
3. saat	87	$1,949 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{-1}$	66
4. saat	87	$2,375 \times 10^{-1}$	$1,8762 \times 10^{-1}$	78
5. saat	89	$3,5167 \times 10^{-1}$	$2,9886 \times 10^{-1}$	85
7. saat	90	$2,6935 \times 10^{-1}$	$2,5045 \times 10^{-1}$	93
9. saat	110	$3,7174 \times 10^{-1}$	$3,531 \times 10^{-1}$	95

Polimerleşme dönüşüm değerlerini, incelemek amacı ile tekrarlanan diğer çalışmada aynı deney sistemi ile tekrar edildi. Polimerleştirme işlemlerinde, değişik zamanlarda reaktörden, reaksiyonun 30. dakikada, 60. dakikada, 2. ,3. ve 4. saatlerde alınan numuneler, toluen içinde çözülüp metanolde yıkandıktan sonra etüvde kurutuldu. Elde edilen tartım sonuçları Çizelge 9.4. de verilmiştir. Bu tartım sonuçlarından dönüşüm değerleri aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır. Reaksiyon süresince değişen dönüşüm sonuçları Şekil 9.26.'de gösterilmiştir.

$$\% \text{ dönüşüm} = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Başlangıçtaki} \\ \text{monomer miktarı} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{t anındaki} \\ \text{monomer miktarı} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{Başlangıçtaki} \\ \text{monomer miktarı} \end{array} \right)} \quad (9.1)$$

Çizelge 9.4. :Stiren monomerin aşağıdaki reaksiyon saatlerinde dönüşüm oranları.

T sa.	T, ° C	Stiren miktarı , gr.	Polistiren miktarı , gr.	% dönüşüm
30 dk.	80	0,40658	0,011282	2,7
60 dk.	86	4,04439	0,464405	10,3
2. sa.	86	3,17589	4,72226	59,80
3. sa.	86	6,04021	16,00246	72,59
4. sa.	86	2,9379	16,10228	84,57



Şekil 9. 26. :Laboratuvar ölçekli reaktörde gerçekleştirilen polimerleştirme ile stiren monomerin polistirene dönüşüm oranları.

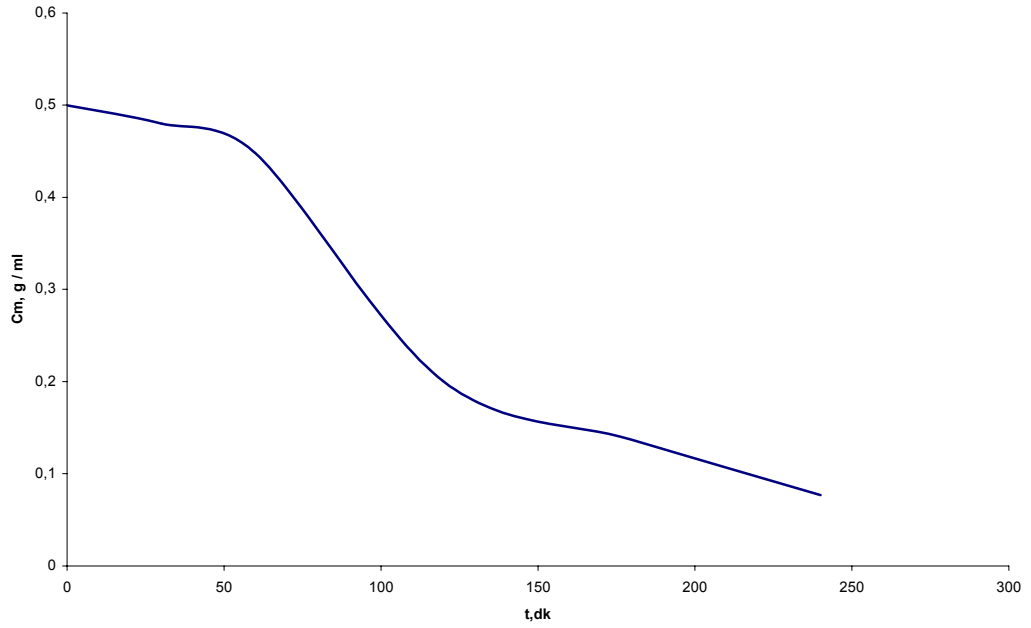
Bu saatlerde elde edilen dönüşüm değerlerinden, stiren monomer derişimindeki değışimler ile numunenin alındığı saatlerde stiren monomerin polimerleştirme reaksiyon hızı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır:

$$-r_M = \frac{\Delta C_M}{\Delta t} \text{ , g/ml.dk.} \quad (9.2)$$

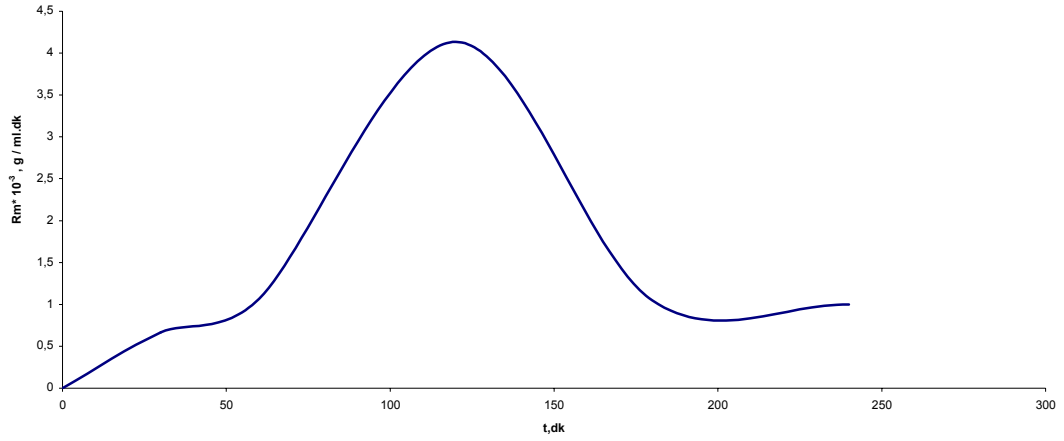
Hesaplanan değerler Çizelge 9.5. de verilmiştir.

Çizelge 9.5. :Stirenin monomerin dönüşüm ve derişim değerlerindeki değişimlerle, numunelerin alındığı saatlerde polimerleşme reaksiyon hızları.

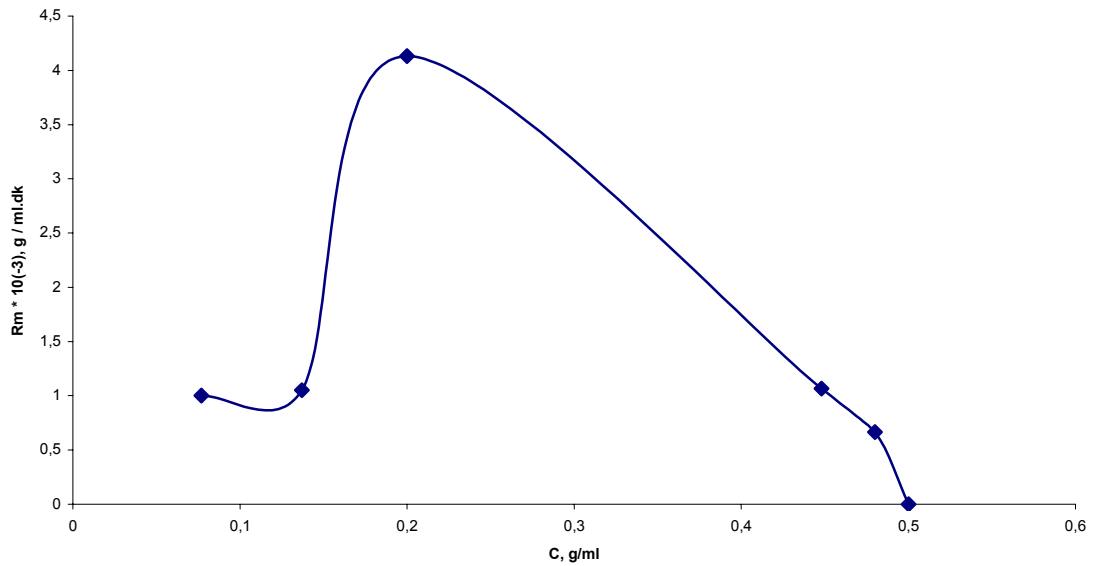
t dk.	0	30	60	120	180	240
% X _M	0	2,7	10,30	59,80	72,59	84,57
C _M , g / ml	0,5	0,48	0,448	0,20	0,137	0,077
-r _M = ΔC _M / Δt g /ml.dk	0	0,667*10 ⁻³	1,066*10 ⁻³	4,133*10 ⁻³	1,05*10 ⁻³	1,0*10 ⁻³



Şekil 9.27. :Stiren monomer derişiminin zamanla değişimi.



Şekil 9.28.:Stirenin polimerleşme reaksiyon hızının, zamanla değişimi.



Şekil 9.29. :Stiren monomerin, polimerleşme reaksiyon hızının,monomer derişim ile değişimi.

9.3. Polistiren Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

Vizkozite ölçümü ile ortalama molekül ağırlığı tayini yöntemi, çok seyreltik polimer çözeltilerinin vizkozitelerinin ölçümlerine dayanılarak ortalama molekül ağırlıklarının hesaplandığı bu yöntemle 2 L. lik kesikli reaktörde deneysel olarak üretimi yapılan polistirenin ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Toluenle seyreltik çözeltileri hazırlanan polistiren çözeltilerinin, ubbelohde vizkozitemetresi kullanılarak ortalama akış süreleri kronometre yardımıyla tesbit edildi. Ortalama akış sürelerinden bağıl vizkozite ve spesifik vizkozite hesapları yapıldı. Farklı derişimdeki polistiren çözeltilerinin spesifik vizkozitesi ile derişiminden elde edilen grafikten 25 °C da polistirenin ortalama vizkozitesi okundu. Vizkozite ortalama molekül ağırlığı ile vizkozite sayısı arasındaki bağıntı kullanılarak ortalama molekül ağırlığı 125421 g/mol olarak hesaplandı.

25° C da polistiren için (100 ml / g) :

$$k = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = 0,75$$

μ : çözelti vizkozitesi

μ_{0° : toluen vizkozitesi

t : çözelti akış süresi

t_0 : toluenin akış süresi (çözücü)

Toluen :

$$\text{VIS A} = 467,33$$

$$\text{VIS B} = 255,25$$

$$\text{Log } \mu_0 = \text{VIS A} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\text{VIS B}} \right) \quad (9.3)$$

$$\text{Log } \mu_0 = 467,33 \left[\frac{1}{25+273} - \frac{1}{225,25} \right] \quad (9.4)$$

$$\mu_0 = 0,5331 \text{ N.s / m}^2$$

$$t_0 = 4,01 \text{ dk.}$$

Çizelge 9.6. daki değerlerle çizilen grafik ile Şekil 9.30. den elde edilen sonuçlardan ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

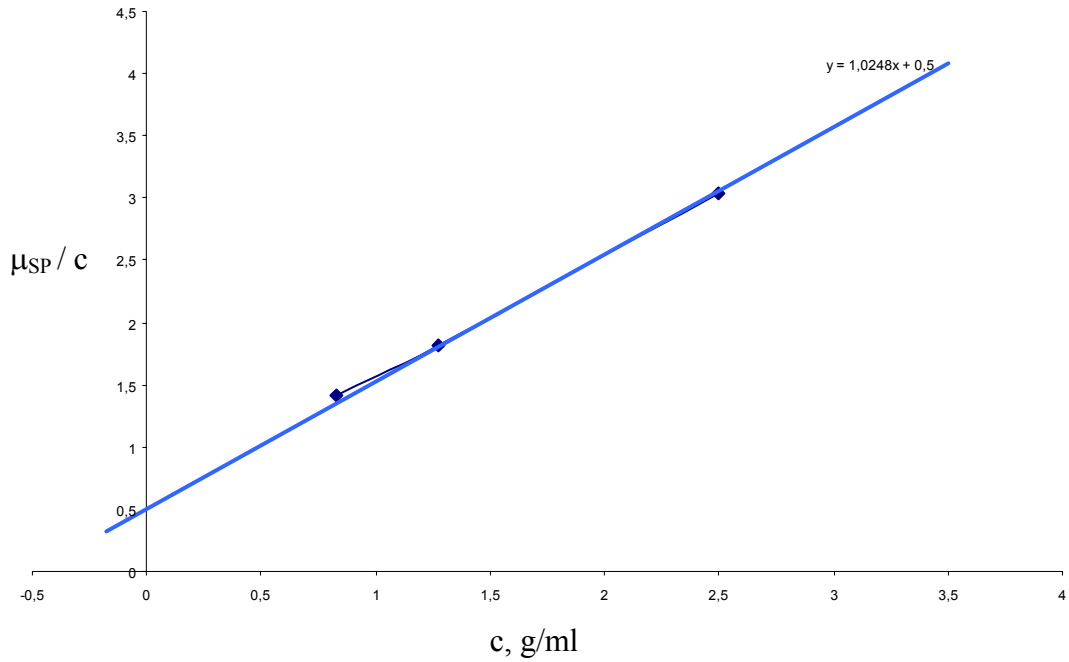
$$[\mu] = k \cdot M_v^\alpha \quad (9.5)$$

$$0,5 = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot M_v^{0,75}$$

$$M_v = 125471 \text{ g / mol}^{-1}$$

Çizelge 9.6. :Vizkozite ölçümü ile ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi yönteminden polistirenin molekül ağırlığının hesaplandığı deneysel sonuçlar.

Polimer çözeltisinin derişimi , C g/ml	Ortalama akış süresi , sn	Bağıl vizkozite t / t ₀	Spesifik vizkozite $\mu (t / t_0) -1 = \mu_{SP}$	μ_{SP} / C
2,5	16,10	2,14	7,59	3,036
1,27	10,00	1,327	2,3	1,81
0,824	8,08	1,074	1,166	1,41
0,625	6,10	0,81	0,23	0,368



Şekil 9.30. : Vizkozite ölçümü ile ortalama molekül ağırlığı tayini.

9.4. Kontrol Parametrelerinin Hesaplanması

Reaksiyon eğrisi metodundan faydalanarak kontrol parametrelerinin bulunması sağlamıştır. Polimerleştirme reaksiyonunun sıcaklık değişiminin belli zaman aralıklarında ölçülmesi ile elde edilen değerlerden (Çizelge 9.6.) reaksiyon eğrisi çizilerek kontrol parametreleri hesaplanmıştır. Reaktörde sıcaklık 85 °C iken güç değeri 4847,6 kw olarak okundu. Reaktör bu sıcaklıkta sabit tutulmaya çalışılırken 84,5 °C da 80 sn sabit kalmıştır. Sıcaklık 105 °C ye ayarlandığında reaktör sıcaklığı artmaya başlamıştır. Reaktör sıcaklığı 105 °C ye geldiğinde okunan güç değeri 4848,4 kw olmuştur. Çizelge-7 de elde edilen değerlerden kontrol parametreleri aşağıdaki bağıntılarla hesaplanmıştır (Şekil 9.31.).

$$B_u = 99,5 - 85 = 14,5$$

$$T_d = 69 \text{ sn}$$

$$T = (6.60+3)-69 = 294 \text{ sn}$$

$$T = 4,9 \text{ dk}$$

$$S = \frac{Bu}{T} = \frac{14,5}{4,9} = 2,96 \quad (9.6)$$

$$M = \Delta Q = h_2 - h_1$$

$$M = 4848,4 \text{ kw} - 4847,6 \text{ kw}$$

$$M = 0,8 \text{ kw}$$

$$K_p = \frac{\text{çıkt}}{\text{girdi}} = \frac{Bu}{M} = \frac{14,5}{0,8} = 18,25$$

$$K_c = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{T}{T_d} \cdot \left(\frac{9}{10} + \frac{T_d}{12 \cdot T} \right) \quad (9.7)$$

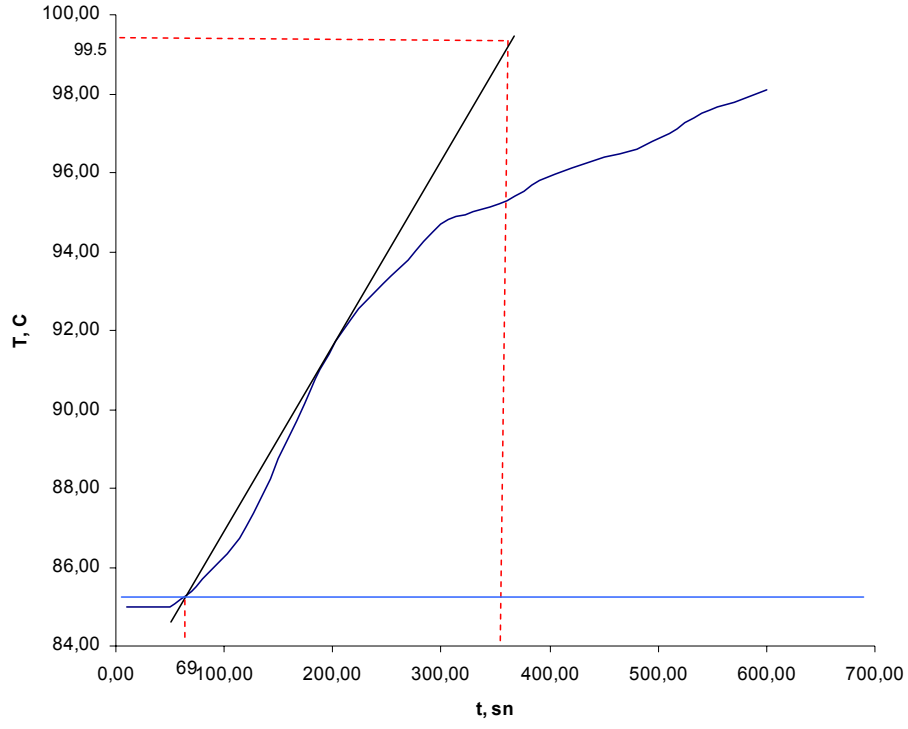
$$K_c = \frac{1}{18,25} \cdot \frac{49}{115} \cdot \left(\frac{9}{10} + \frac{115}{12 \cdot 49} \right) = 0,21 \quad (9.8)$$

$$\tau_I = T_D \cdot \frac{30 + (3 \cdot T_d / T)}{9 + (2 \cdot T_d / T)} \quad (9.9)$$

$$\tau_I = 115 \cdot \frac{30 + (3 \cdot 115 / 49)}{9 + (2 \cdot 115 / 49)} = 3,72 \quad (9.10)$$

Çizelge 9.7. :Reaksiyon eğrisi metodundan faydalanarak kontrol parametrelerinin bulunması için elde edilen değerler.

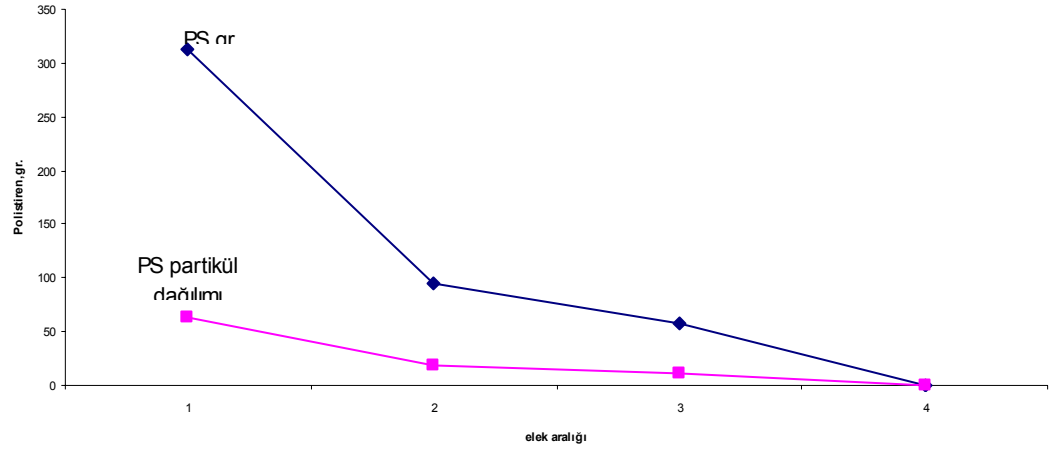
t1 sn.	T1 °C
0	85,0
10	85,0
20	85,0
30	85,0
40	85,0
50	85,0
60	85,2
70	85,4
80	85,7
2,0.dk.	87,0
3,0.dk.	90,5
3,5.dk.	92,0
4,0 dk.	93,0
4,5 dk.	93,8
5,0 dk.	94,7
5,5 dk.	95,0
6,0 dk.	95,3
6,5 dk.	95,8
7,0 dk.	96,1
7,5 dk.	96,4
8,0 dk.	96,6
8,5 dk.	97,0
9,0 dk.	97,5
9,5 dk.	97,8
10,0 dk.	98,1



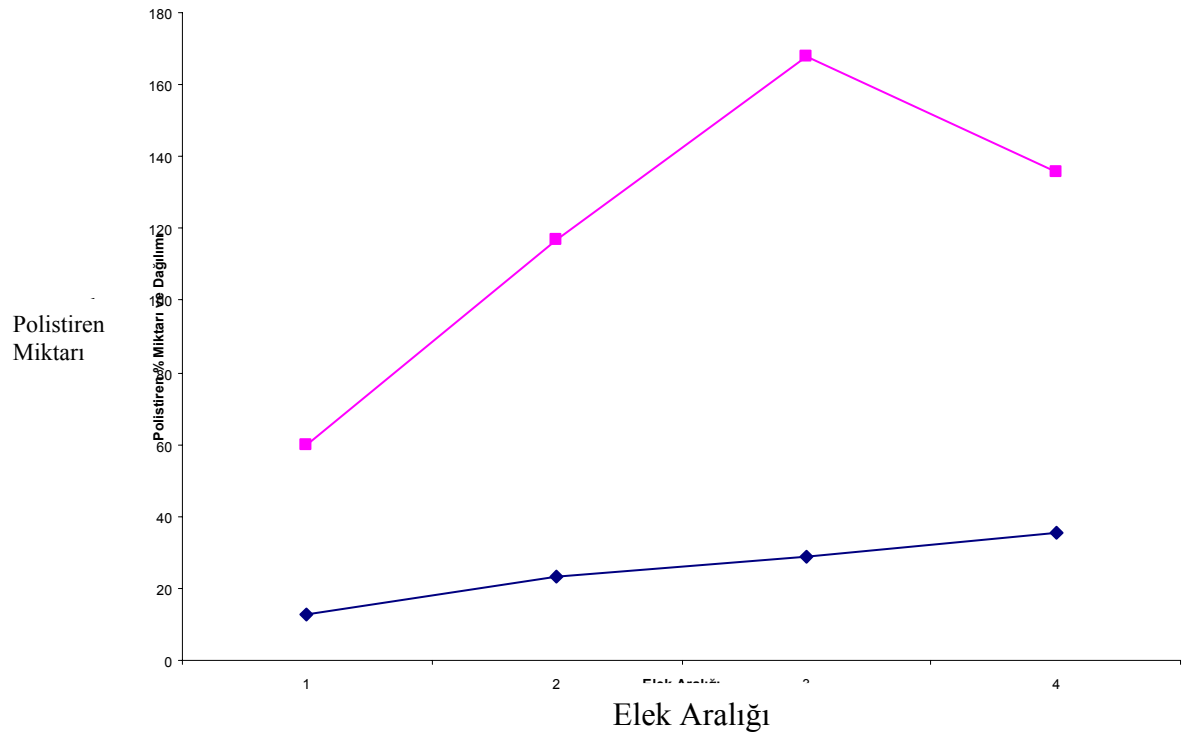
Şekil 9.31. :Reaksiyon eğrisi metodundan faydalanarak kontrol parametrelerinin bulunması.

9.5. Polistiren Taneciklerin Dağılımının İncelenmesi

2 L' lik kesikli reaktör kabında süspansiyon polimerleştirilmesi ile elde edilen polistirenin partikül dağılımı incelenmiştir. Reaktör 600 ml. su ve 500 ml. stirenin 450 rpm. sabit karıştırıcı hızında karıştırılarak, 86 °C sıcaklıkta benzoilperoksit başlatıcı ilavesi ile polimerleşme reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon karışımına hidroksietilselüloz kararlaştırıcısı ilave edilerek reaksiyonun kararlılığı sağlanmıştır. Reaksiyon 9sa. süresince sabit hız ve sıcaklıkta devam etmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen polistiren boncuklar tartılmıştır. 500 gr. stiren ile reaksiyona başladığımız üretim sonunda 33,204 gr. kayıp ile (reaktöre yapışanlar ve çok az dökülenler) polistiren boncuklar dört ayrı elekte elenerek farklı boyutlarına ayrılmıştır. Laboratuvar ölçekli reaktörde gerçekleştirilen polimerleştirme çalışma sonuçlarına göre polistiren boncukların dağılımı % 62'si 2 mm ve üstü, %19'u 0,4-0,7 mm, %11'i 0,7-1mm, %0,14'ü 1-1,6 mm olacak şekilde meydana gelmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen Şekil 9.32. deki grafikte polistiren boncukların eleklerdeki dağılım aralıkları ile miktarları verilmiştir. Pilot ölçekli reaktörde gerçekleştirilen çalışmadan, elde edilen polistiren ürünün dağılımı şu şekilde oluşmuştur: %12'si 60 kg, %25'i 116 kg, %28'i 167 kg, %35'i 135 kg olacak şekilde bir dağılım meydana getirmiştir. Pilot ölçekli sistemden elde edilen polistiren ürünler, mekanik vibrasyonlu eleklerde ayırımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çalışma sonuçları Şekil 9.33.' de görüldüğü gibi dağılım yüzdelerine karşılık gelen miktarları ile elek aralığı verilmiştir.



Şekil 9.32. :Laboratuvar ölçekli reaktörde polistiren ürün dağılımının incelenmesi.



Şekil 9.33. : Pilot ölçekli reaktörde polistiren ürün dağılımının incelenmesi.

10.SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerleştirme reaktörlerinde değişik problemlerle karşılaşılır. Ancak esas problem jel etkisidir. Bu etki, kinetik tepkimelerle direk ilgili olup, reaksiyon ortamının vizkozitesini oldukça değiştirir. Bu değişimlerin etkisini azaltmak için, sistemin kontrolü yapılmalıdır. Bu çalışmada reaktör kontrol değişkenleri buhar ve soğutma suyu akış hızları olup iki adet pnömatik vana ile ayarlanmaktadır. Endüstride geri beslemeli kontrol sistemlerin çok kullanıldığı düşünülerek bu amaç için oransal kontrol yöntemi kullanılmıştır. Sistem tanımlanması, ayarlanan değişkene basamak değişimi verilerek açık sistemde yapılmıştır. Laboratuar ölçekli 2 L'lik kesikli reaktörle, stirenden polistiren üretimi deneysel olarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Reaktörde birebir çalıştığımız stiren-su karışımından hedeflenen özelliklerde ürünler elde edilmiştir(Resim10.5.). Deneysel olarak gerçekleştirdiğimiz polistiren üretimlerinde, reaktör içi sıcaklığın istenilen sıcaklık değerinde en uzun sürede sabit kalmasını planlayarak sıcaklık kontrol ekipmanında kontrol parametreleri stireni polimerleştirme reaksiyonlarının tekrar tekrar denenerek bu çalışmalar sonucunda, reaktörde en iyi sıcaklık performansını gösteren parametrelerle çalışılmıştır. Reaktörde sıcaklık kontrollerinin oransal ve oransal – integral olarak gerçekleştirildiği deneysel üretimlerden, reaksiyon boyunca 5 – 6 ° C 'lık sıcaklık farklarını geçmeyecek şekilde sıcaklık kontrolleri yapılmıştır. Stiren monomerin katılımı polimerleştirme sürecinin sonuna kadar , koagüle olmadan devam etmiştir. Oransal kontrol parametresinin 7 ve oransal–integral kontrol parametresinin 30 olarak ayarlandığı bu deney sisteminde , polistirenin deneysel koşullarda üretildiği kesikli reaksiyon kabında başarılı üretimler gerçekleştirilmiştir. Deneysel koşullarda gerçekleştirilen başarılı polistiren üretimlerinden sonra pilot ölçekli üretim sisteminde polistiren üretimine karar verildi. Laboratuar koşullarında çalışan kesikli reaktörün hidrodinamik düzeni dikkate alınarak ölçek büyütme yöntemleri ile deneysel ölçülerde çalıştırılan kesikli reaktörün ölçülerine uyumlu pilot ölçekli yaklaşık 2 m³ 'lük reaktör hazırlanmıştır. 1,3 m çapında, yaklaşık 2.5 m boyunda , türbin tipi karıştırıcı kullanılarak , reaktörün geometrisi oluşturuldu. Pilot ölçekli kesikli reaktör ceket kısmından ısıtma ve soğutma

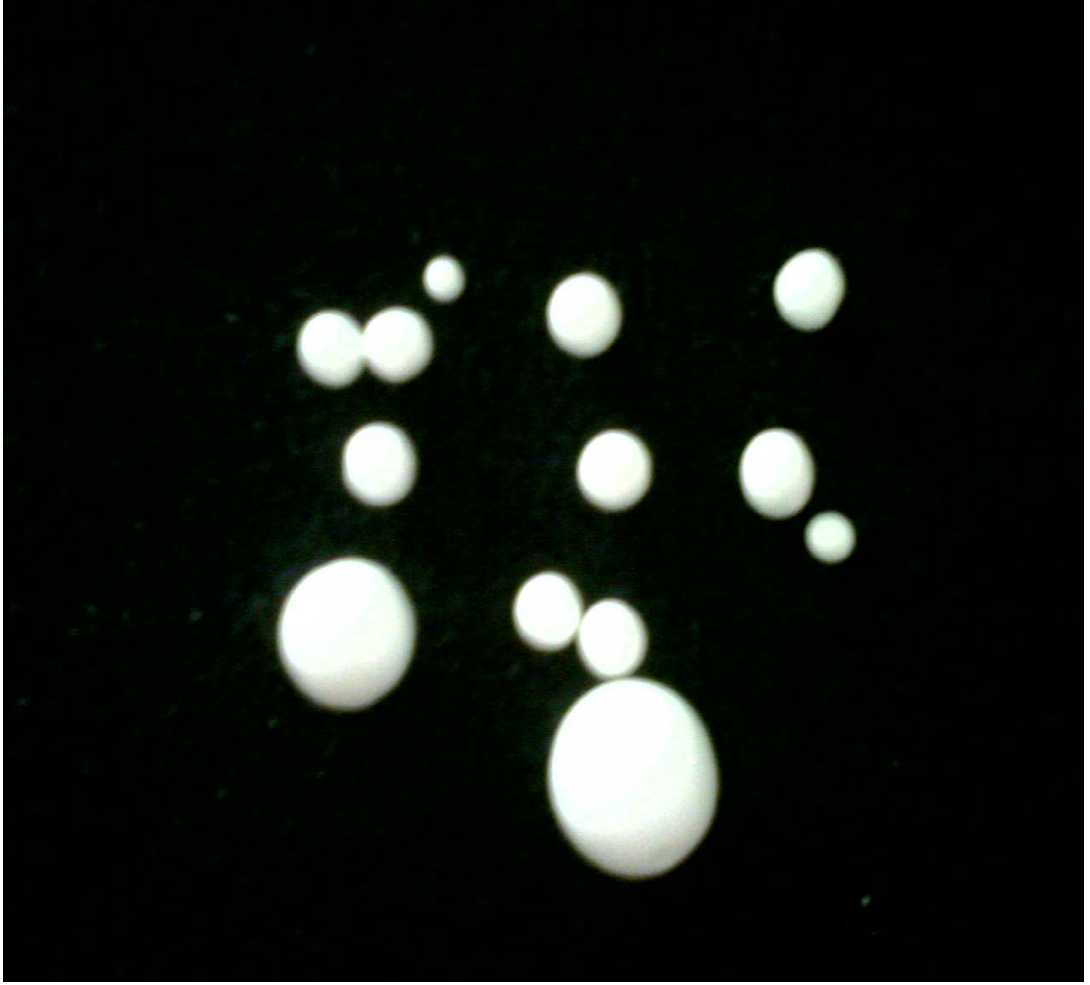
yapılacak şekilde tasarlandı. Laboratuvar ölçekli reaktörde olduğu gibi birebir oranında çalışıldı. Deneme üretimlerinin yapıldığı pilot ölçekli reaktörde sıcaklık kontrolü deneysel koşullarda işletilen 2 L ' lik kesikli reaktörün kontrol düzeneği ile sağlandı. Pilot ölçekli reaktörün sıcaklık kontrolü , oransal sıcaklık kontrolü ile gerçekleştirildi. Oransal sıcaklık kontrol sabiti laboratuvar ölçekli reaktörün kontrol sabiti değeri ile aynı ayarlandı ve artan sıcaklıklar ceketten yapılan soğutmalarla giderilmeye çalışıldı. Pilot ölçekli 2 m³ kesikli polimerleştirme reaktörü işletmede en büyük güçlük reaksiyon süresince sıcaklık artışlarının çok sık gerçekleşmesi oldu. Stirenin polimerleşme reaksiyonu ekzotermik olduğundan ve büyük ölçekli reaktörde reaksiyona katılan stiren monomerler kütlelerinin artması reaktördeki iç enerjinin artmasına neden oluyor. Polimerleşme sonucu açığa çıkan yüksek enerji reaktör içinde sıcaklığın sık sık yükselmesine neden oluyor. Aşırı sıcaklık yükselmeleri ile uzun süre giderilemeyen yüksek sıcaklıkta reaksiyonun devam etmesi polistirenin yapısının bozulmasına ve ürünün istenilen özelliklerde olmamasına sebep oluyor. Sıcaklık değişimlerinden etkilenen polimer molekül ağırlığı dağılımı ve başlatıcı etkinliği polistiren köpüğün yoğunluğunu etkilediğinden, polimerizasyon prosesinden istenilen özellikte ürünün çıkmamasında neden olmaktadır. Sıcaklık programı olmadan pilot ölçekli reaktörde gerçekleştirilen üretimlerde yükselen sıcaklıkların etkili şekilde giderilememesi üretimde güçlükler meydana getirdiği gibi ürün kalitesinde düşürmektedir. Reaksiyon sıcaklığında ki hızlı yükselmeler, oluşan polistiren zincir yumağının, hızlı polimerleşme ile çabuk sertleşmesine neden olmaktadır. Reaktör içinde ki kontrolsüz sıcaklık değişimleri polistiren dağılımında bozulmalara neden olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığındaki yükselmeler, polimerleşme reaksiyonunun jel etkisinden dolayı polimerleşme işleminin koagüle olmasına neden olmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklar polimerleşme reaksiyonunun kararlılığının bozulmasına neden olmaktadır. Bu sonuçların giderilmesi ihtiyacından doğan çözüm olarak sıcaklık kontrolü yapabilecek bilgisayar yazılım programı ile reaktörün işletilmesi sırasında yaşanan sorunların giderilmesi ile en iyi çalışma sıcaklığı performansının yakalanması hedeflenmiştir. Bu amaç için Fortran – 77 yazılım ile sıcaklık programı hazırlanmıştır. Program bilgisayarda teorik olarak

işletildiğinde kesikli polimerleştirme reaktörünün çalışma düzenine uygun en ideal sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklı kontrol programı ile reaktörün çalışma sıcaklığına ulaşma hızı ayarlanabilmekte , kontrol vanaları ile reaktörde ısıtma ve soğutma işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Reaktörde artan sıcaklıklar soğutma vanasından gelen belli debideki soğutma suyu ile reaktördeki sıcaklık 86 ° C da sabit tutulabilmiştir. Teorik olarak gerçekleştirilen sıcaklık kontrol programından reaktör içinde en ideal sıcaklık koşulları oluşturulmuştur.

Pilot ölçekli kesikli reaktörde başarı ile gerçekleştirilen üretimlerden sonra endüstriyel üretim yapılabilecek reaktörün tasarımına karar verildi. Laboratuar ölçülerinde çalışılan 2 L' lik kesikli reaktör ile pilot ölçekli 2 m³ kesikli reaktörün işletim şekli ve geometrik ölçüleri , süspansiyon polimerleştirme reaktörlerinde tasarım parametreleri temel alınarak ölçek büyütme yöntemi ile 12 m³ kesikli reaktörün tasarımı yapılmıştır. 12 m³ süspansiyon polimerleştirme reaktörü tüm ısı aktarım yüzey alanı 20,95 m² çapı 2,6 m olarak hesaplanmıştır. Reaktörün karıştırıcı çapı , polimerleştirme çalışmalarının yapıldığı 2 L' lik ve 2 m³ ' lük reaktörlerinin hidrodinamiğine uygun olacak şekilde ölçek büyütme metotlarından faydalanarak karıştırıcı çapı 86 cm olarak hesaplanmıştır. Tasarımı gerçekleştirilen reaktörün, çalışma sıcaklığı 86 ° C' a kadar ısıtılması ve reaksiyon süresince reaktörde yükselen sıcaklıkları düşürme yöntemi, 2 m³ pilot ölçekli kesikli reaktörün işletim şeklini dikkate alınarak şekillendirilmiştir. Reaktörün çalışma sıcaklığı 86 ° C' a getirilmesi , reaktör etrafında sarılı serpantinden 163 °C da ki kızgın buhar ile sağlanması düşünülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının üzerinde yükselen sıcaklıkların düşürülmesi ve reaktörün soğutulması işlemi de serpantinden gerçekleştirilecektir. Reaktöre , kızgın buhar giriş vanası ile soğutma suyunun giriş vanası reaktörü saran serpantinin alt kısmından, kızgın buhar ve soğutma suyunun çıkış vanalarında reaktörün üst kısmına gelecek şekilde düşünüldü. Isıtma ve soğutma akışkanlarından etkin bir ısı aktarımı sağlamak için serpantindeki ısı aktarım akışkanlarının akış yönü, reaktör içinde ki akışkanın akış yönüne ters olarak gönderilecektir.

Laboratuvar ölçekli 2 L ' lik reaktörün hidrodinamik verileri kullanılarak reaktörün sıcaklık kontrolü simülasyon olarak gerçekleştirildi. Program sonucunda reaktörde oluşan sıcaklık değişimleri (reaktör içi , reaktör duvarı , ceket tarafında) , stirenin dönüşüm oranları hesaplandı. Programın sonuç verileri tablo ve şekillerde verilmiştir. Bilgisayar programı ile ideal olarak reaktörün sabit sıcaklıkta işletilmesi sağlanmıştır.

Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile stirenden polistirenin elde edilmesi yönteminin başarı ile uygulanmasında polimerizasyon reaksiyonu koşullarının üretime en uygun olacak şekilde hazırlanması reaktör ve karıştırıcı geometrisinin belirlenmesi , monomer – su faz oranlarının ve diğer akışkanların fiziksel özelliklerinin ölçek büyütmede ve sistemin işletilmesinde en önemli unsurlardır. Bütün bunların yanısıra kesikli süspansiyon reaktöründe başarılı bir üretimi meydana getirmek için sıcaklık kontrolünün , insan gücüyle değil de modern teknolojik yöntemlerle gerçekleştirilmelidir. Bütün bu değinilenlerin uygulanması ile dünya standartlarında polistiren üretimi gerçekleştirilebilecektir. En zor koşullarda dahi ürettiğimiz polistiren ürün üretim şartlarının ekonomik olarak iyileştirilmesiyle dünya standartlarında bir üretimi yakalayabilecektir.



Resim 10.5. : Süspansiyon Polimerleştirme Reaktörü ile Üretimi Gerçekleştirilen Polistiren Ürün.

KAYNAKLAR

1-Alessandra Butte, Giuseppe Storti, Massimo Morbidelli, “Kinetics of living free radical polymerization ” , **Chemical Engineering Science**, 54: 3225-3231 (1999).

2-Ayhan EZDEŞİR, Erol ERBAY, İsa TAŞKIRAN, M.Ali YAĞCI, Mehveş CÖBEK, Tülin BİLGİÇ, “Polimer-1”, **Pagev Yayınları**, İstanbul, (1999).

3- A.W.Nienow , “ Suspension of solid particles in turbine agitated baffled vessels “, **Chemical Engineering Science** , 23: 1453 – 1459 (1968).

4-B.Yang, K.Takahashi and M.Takeishi, “Unsteady Stirring Method Used in Suspension Polymerization of Styrene”, **Journal of Applied Polymer Science**, 82: 1873-1881 (2001).

5-Christopher K. Ober and Michael L. Hair, “The effect of Temperature and Initiator Levels on the Dispersion Polymerization of Polystyrene”
Journal of Polymer science: Part A : Polymer Chemistry, 25:1395-1407 (1987).

6-CRC Handbook of Chemistry and Physics, A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data , 65th ed. , **Boca Raton: CRC Pres, Inc.**, (1985).

7-Edith A. TuRi(ed.), “Thermal Analysis in Polymer Characterization: selected papers presented at the Eastern Analytical Symposium”, **Philadelphia: Heyden & Son**, (1981).

8-E.G.Chatzi and C.Kiparissides, “Dynamic Simulation of Bimodal Drop Size Distributions in Low-Coalescence Batch Dispersion Systems”,**Chemical Engineering Science**, 47: 445-446 (1992).

9-Farber, J.N. and Laurence, R.L., “The minimum Time Problem in Batch Radical Polymerization: A Comparison of Two Policies” **Chemical Engineering Communications**, 46: 347-364 (1986).

10-F.Langner, H.-U. Moritz, K.-H. Reichert, “Reactor scale-up for polymerization in suspension” , **Chemical Engineering Science**, 35: 519-525(1980).

11-G.Kalfas, H.Yuan and W.H.Ray,” Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes” **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 32: 1831-1838 (1993).

12-Giuseppe Maschio, Tiziana Bello and Claudio Scali, “Optimizati on of Batch Polymerization Reactors” **Chemical Engineering Science**, 47(9-11):2609-2614 (1992).

13- G.Zhou and S.M.Kresta, “ Correlation of Mean Drop Size and Mimimum Drop Size with the Turbulence Energy Dissipation and the Flow in an Agitated Tank” **Chemical Engineering Science**, 53: 2063-2079(1998).

14-Prof.Dr. G.AKOVALI, “Polimer”, **TUMKA**, Ankara, (1984).

15-Hermen F. MARK, “Suspension polymerization”, **Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology**, 13: 552-567(1970).

16- J.M.Coulson and J.F.Richardson, R.K. Sinnott, Chemical Engineering, Robert **Maxwell, M.C.**, 6, (1983).

17-D.B.Scully, “Scale-up in suspension polymeryzation”, **Journal of Applied Polymer Science**, 20: 2299-2303 (1976).

18-E.Bruce Nauma, “Chemical Reactor, Desing” , **New York: Wiley**, (1987).

19-Johnstone, Robert Edgeworth ” Pilot Plants, Models and Scale-up Methots “ Chemical Engineering , New York, **Mcgraw-Hill** , (1957) .

20-Kalfas, G.and W. Harmon Ray , “Modeling And Experimental Studies of Aqueous Süspension Polymerization Processes. Part 1. Modelling and simulation” , **Industrial Engineering Chemistry Ressearch** , 32: 1822 - 1830 (1993).

21- Kalfas, George; Yuan, Huigen; Ray, W.Harmon, “Modeling and Experimental Stadies of Aqueous Suspension Polymerization Processes.2. Experiments İn Batch Batch Reactors”, **Industrial and Engineering Chemistry Research** , 32(9): 1831 - 1838 (1993).

22-Ahmet Rasim Büyüktür, “Termodinamik”, cilt-1, **Uludağ Üniversitesi**, Bursa,(1992).

23- K.J.KIM and K.Y. CHOI , “Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Unsymmetrical Bifunctional Initiators ” **Chemical Engineering Science** , 44 (2): 297 – 312 (1989).

24-L.M. ROSE , “Chemical Reactor Desing in Practice”, Amsterdam; New York: **El sevier Sicientific Pub. Co.**, (1981).

25- Masato Tanaka and Takashi Izumi, “Application of Stirred Tank Reactor Equipped with Draft Tube to Suspension Polymerization of Styrene” **Journal of Chemical Engineeringof Japan**, 18(4): 354-359(1985).

26-Mohammad Shahrokhı and Mohammad Ali Fanaei, “Nonlinear Temperature Control of Batch suspension Polymerization Reactor” **Polymer Engineering and Science** , 42: 1296-1308 (2002).

27- Mark, H.F. (Herman Francis), “Encyclopedia of polymer science and technology” 3rd ed., Hoboken, N.J. : **WILEY-İnterscience**, (2003-2004).

28-M.Konno, K.Arai and S.Saito, “The Effect of Stabiliser on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 15: 131-135(1982).

29-Max S.Peters, Klaus D.Timmerhaus, “Plant Desing and Economics for Chemical Engineers”, 2nd ed., Tokyo: **McGraw-Hill Kogakusha**, (1968).

30-Miles, D.C., *Polymer Technology* , New York : **Chemical Pub.** , (1996).

31- Nesrin Özkaya , Erol Erbay , Tülin Bilgiç , Ö. Tunç Savaşçı , “Agitation scale – up suspension polymerization of vinyl chloride” , **Die Angewandte Makromolekulare Chemie** , 211: 35 – 51(1993).

32-Ober, C.K. and Hair, M.L. , “The Effect of temperature and Initiator Levels on the Dispersion Polymerization of Polystiren” **Journal of Polymer Science : Chem. Ed.** , 25: 1395- 1407 (1987).

33- Ö.Faruk AKYÜZ , “Plastikler ve plastik Enjeksiyon Teknolojisine Giriş”, **Pagev Yayınları**, İstanbul, (1999).

34-K.H. Reichert and W. Geiseler, “Polymer Reaction Engineering: proceeding of the Third Berlin International Workshop on Polymer Reaction Engineering”, **Berlin:VCH**, (1989).

35- Satılmış BASAN, “Polimer Kimyası”, **Cumhuriyet Üniversitesi yayınları**, Sivas, (2001).

36-Robert H. Perry, “Perry’s Chemical Engineering Handbook”, 7th ed., New York: **McGraw-Hill**, (1997).

37-Schawe, J.E.K. , “Description of thermal relaxation of polystyrene close to the thermal glass transition” **Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics**, 36, (12): 2165- 2175 (1998).

38- Tanaka Masato, Tanaka Masaki, “Effect of Sudden Reduction of Impeller Speed on Particle Size Distribution in Suspension Polymerization of Styrene” **Journal of Chemical Engineering of Japan** , 22(5): 559 – 561(1989).

39-Tanaka Masato , Hosogai Kazuhiko, “Suspension polymerization of styrene with circular loop reactor ” **Journal of Applied Polymer Science**, 39 (4): 955-966 (1990).

40- Timothy J. CROWLEY , Kyu Yong CHOI, “ Control of Molecular Weight Distribution and Strength in Free Radical Styrene Polymerization Process “ **Journal of Applied Polymer Science** , 70: 1017 – 1026 (1998).

EKLER

EK-1Reaktör Tasarımında Kullanılan Denklemler.

1.Polimerleşme reaksiyonunu başlatacak gerekli enerji miktarının hesaplandığı bağıntı.

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T_L$$

2.Reaktörün ısı aktarım yüzey alanının hesaplandığı bağıntı.

$$Q = A \cdot U_o \cdot \Delta T_L$$

3.Reaktörün logaritmik çalışma sıcaklığı .

$$\Delta T_L = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right)}$$

4.Reaktör duvarı patlama basıncı.

$$P_b = \frac{2 \cdot S_T \cdot t_m}{D_m}$$

5.Reaktör duvarı emniyetli çalışma basıncı.

$$P_s = \frac{2 \cdot S_s \cdot t_m}{D_m}$$

6.Reaktörden aktarılan ısı miktarı.

$$Q = k \cdot 2\pi L \cdot \frac{(T_o - T_i)}{\ln(r_o/r_i)}$$

7.Ölçek büyütme ile karıştırıcı hızının hesaplandığı bağıntı [11].

$$d_{final}$$

$$\frac{\mu}{d_{\text{model}}} = \mu$$

Ek-1. (Devam) Reaktör Tasarımında Kullanılan Denklemler.

d_{final} : büyük ölçekli reaktör çapı.

d_{model} : küçük ölçekli reaktör çapı.

$$N_{\text{final}} = N_{\text{model}} \cdot \mu^{0,9}$$

8. Ölçek büyütme ile karıştırıcı hızının hesaplandığı bağıntı [18].

$$N_1 = N_2 \cdot \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{2/3}$$

N_1 : büyük ölçekli reaktörde karıştırıcı hızı.

N_2 : küçük ölçekli reaktörde karıştırıcı hızı.

L_2 : küçük ölçekli reaktör karıştırıcı çapı.

L_1 : büyük ölçekli reaktör karıştırıcı çapı.

9. Reaktör içi ısı aktarım sayısı [20,25] .

$$\frac{h_i \cdot D_i}{k} = 1,01 \left(\frac{Da \cdot N \cdot \rho}{\mu} \right)^{0,62} \left(\frac{C_p \cdot N}{k} \right)^{1/3}$$

10. Reaktör dışı ısı aktarım katsayısı [17,20] .

$$\frac{h_o \cdot D_o}{k} = c \cdot \left(\frac{U_{\infty} \cdot D_o}{\gamma k} \right)^n \cdot \left(N_{pr} \right)^{1/3}$$

11. Tüm ısı aktarım katsayısı.

$$U_o = \frac{1}{\frac{1}{h_o} + \frac{d_o}{d_i} \cdot \frac{1}{h_i} + \frac{d_o \cdot \ln(d_o/d_i)}{2 \cdot k_w}}$$

12. Prandtl sayısı.

$$N_{pr} = \frac{C_p \cdot \mu}{k}$$

Ek-1. (Devam) Reaktör Tasarımında Kullanılan Denklemler.

13. Reynolds sayısı (karıştırma için).

$$Re = \frac{L^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu}$$

14. Kütle korunumu denkleminde stiren monomerin zamanla değişimi.

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_1 \cdot C_M$$

15. Tepkime hız sabiti.

$$k_1 = k_p \cdot \left[\frac{f \cdot k_d \cdot (C_M)}{k_t} \right]^{1/2}$$

$$k_d = \alpha_1 \cdot \exp (-30000 / R.T)$$

$$k_p = \alpha_2 \cdot \exp (-7050 / R.T)$$

$$g_t = \exp (-0,4404 \cdot X_M - 6,362 \cdot X_M^2 - 0,1704 \cdot X_M^2)$$

$$k_t = g_t \cdot \alpha_3 \cdot \exp (-2268 / R.T)$$

k_d : başlatıcının bozunma hız sabiti.

k_p : polimer zincirin büyüme hız sabiti.

g_t : polimer zinciri jel korelasyonu.

k_t : sonlanma tepkimesi hız sabiti.

16. Reaktör duvarında oluşan ısı miktarı.

$$Q_M = h_i \cdot A_i \cdot (T - T_M)$$

17.Reaktörün ceketinde oluşan ısı miktarı.

$$Q_J = -h_{OS} \cdot A_O \cdot (T_J - T_M)$$

Ek-1. (Devam) Reaktör Tasarımında Kullanılan Denklemler.

18.Reaktör duvarında sıcaklığın zamanla değişimi.

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{Q_m - Q_J}{\rho_m \cdot V_m \cdot C_m}$$

19.Reaktör ceketinde sıcaklığın zamanla değişimi.

$$\frac{dT_J}{dt} = \frac{F_W}{V_J} \cdot (T_{J_0} - T_J) + \frac{Q_J}{\rho_m \cdot V_m \cdot C_m}$$

20. Soğutma sırasında ceketinde oluşan ısı miktarı.

$$Q_J = h_{OW} \cdot A_O \cdot (T_M - T_J)$$

21. Kızgın buhar basıncı.

$$P_J = \exp \left(ANTA - \frac{ANTB}{ANTC + T_J} \right)$$

22.Kızgın buhar debisi.

$$W_S = C_{VS} \cdot X_S \cdot (35 - P_J)^{0,5}$$

23.Soğutma suyu debisi.

$$F_{W_0} = C_{VW} \cdot X_W \cdot (20)^{0,5}$$

EK-2. 2 L Kesikli Reaktör Parametreleri

$$\alpha_1 = 1,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_2 = 1,09 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_3 = 1,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$E_1 = -30000 \text{ cal/mol.K}$$

$$E_2 = -7050 \text{ cal/mol.K}$$

$$E_3 = -2268 \text{ cal/mol.K}$$

$$\text{ANTA} = 18,3036$$

$$\text{ANTB} = 3816,44$$

$$\text{ANTC} = -46,13$$

$$C_{Mo} = 0,454 \text{ g/cm}^3$$

$$C_{Io} = 0,00272 \text{ g/cm}^3$$

$$K_C = 7$$

$$C_{Vs} = 2,1 \text{ g/dk.atm}^{0,5}$$

$$h_{oS} = 0,1426 \text{ cal/dk.cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

$$h_{oW} = 0,06453 \text{ cal/dk.cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

$$h_i = 46,1726 \text{ cal/dk.cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

$$A_o = 0.00633 \text{ m}^2$$

$$H_s - h_c = 283,6 \text{ cal/g}$$

$$C_{Vw} = 100 \text{ gpm/atm}^{0,5}$$

$$T_{Jo} = 163 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A_i = 0,063 \text{ m}^2$$

$$\lambda = 0,14 \times 10^{-3} \text{ cal/g}$$

$$C_p = 0,01855 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$$

$$V = 1,9 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

$$\rho_p = 0,9714 \text{ g/cm}^3$$

$$C_M = 0,1098 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$$

$$\rho_M = 7,833 \text{ g/cm}^3$$

$$V_M = 200 \text{ cm}^3$$

$$\rho_J = 0,9986 \text{ g/cm}^3$$

Ek-.2. (Devam) 2L Kesikli Reaktör Parametreleri.

$$C_J = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

EK 3: 12m³ Kesikli Reaktör Parametreleri

$$\alpha_1 = 1,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_2 = 1,09 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_3 = 1,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$E_1 = -30000 \text{ cal / mol.K}$$

$$E_2 = -7050 \text{ cal / mol.K}$$

$$E_3 = -2268 \text{ cal / mol.K}$$

$$\text{ANTA} = 18,3036$$

$$\text{ANTB} = 3816,44$$

$$\text{ANTC} = -46,13$$

$$C_{Mo} = 454 \text{ kg / m}^3$$

$$C_{Io} = 3,6 \text{ kg / m}^3$$

$$h_{os} = 1426,18 \text{ cal / dk.m}^2.\text{°C}$$

$$h_{ow} = 645,3 \text{ cal / dk.m}^2.\text{°C}$$

$$h_i = 461,726 \times 10^3 \text{ cal / dk.m}^2.\text{°C}$$

$$A_O = 20,95 \text{ m}^2$$

$$H_S - h_C = 75,103 \times 10^3$$

$$V_J = 3,41 \text{ m}^3$$

$$\lambda = 0,168 \text{ cal / kg}$$

$$C_P = 18,55 \text{ cal / kg.°C}$$

$$V = 12 \text{ m}^3$$

$$\rho_p = 971,4 \text{ kg / m}^3$$

$$C_M = 109,8 \text{ cal / kg. °C}$$

$$V_M = 0,10475 \text{ m}^3$$

$$\rho_M = 7833 \text{ kg / m}^3$$

$$\rho_J = 998,6 \text{ kg / m}^3$$

$$C_J = 1000 \text{ cal / kg. °C}$$

EK-4. Laboratuvar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Gerçekleştirilen Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

```

REAL KD,KP,KT,GT,K1,KC
ALPHA1=1.7*10**14.
ALPHA2=1.09*10**7.
ALPHA3=1.7*10**9.
F=0.56
C VAPOR PRESSURE CONSTANTS FOR STEAM
  ANTA=18.3036
  ANTB=3816.44
  ANTC=-46.13
C USE SMALL DELTA DURING STEAM PERIOD
  DELTA=0.00002
  KC=7.
  TPRINT=1.
C INITIAL CONDITIONS
  CM=0.454
  XM=0.
  GT=1.
  TIME=0.
  T=15.
  TM=15.
  TJ=163.
  PJ=7.
  DENS=(18.*PJ/(0.082*(TJ+273.)))/1000.
  PSET=51.
  START=1.
  FWO=0.
  FULL=-1.
  VJ=0.
  VJTJ=0.
  TFLAG=0.
  CAM=-1.
  RAMP=0.005
  WRITE(6,54)
54 FORMAT('TIME,CM,XM,XW,XS,T,TM,TJ,FWO,QJ,QM')
C MAIN LOOP FOR EACH STEP IN TIME
100 KD=(ALPHA1*EXP(-30000./(1.9872*(T+273.)))*60.
  KP=(ALPHA2*EXP(-7050./(1.9872*(T+273.)))*288.
  GT=EXP(-0.4404*XM-6.362*XM**2.-0.1704*XM**3.)
  KT=(GT*ALPHA3*EXP(-2268./(1.9872*(T+273.)))*288.
  K1=KP*SQRT(F*KD*0.00272/KT)
C TRANSMITTER
  PTT=3.+(T-10.)*12./76.
C CONTROLLER

```

Ek 4. (Devam) Laboratuvar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Gerçekleştirilen Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

```

PC=7.+KC*(PSET-PTT)
IF(PC.GT.15.)PC=15.
IF(PC.LT.3.)PC=3.
C VALVES
XS=(PC-9.)/6.
XW=(9.-PC)/6.
IF(XS.GT.1.)XS=1.
IF(XS.LT.0.)XS=0.
IF(XW.LT.1.)XW=1.
IF(XW.LT.0.)XW=0.
C TEST FOR STEAM
IF(START.LT.0.)GO TO 20
IF(PJ.GE.7.) GOTO 40
WS=XS*2.1*SQRT(7.-PJ)
GOTO 41
40 WS=0.
41 CONTINUE
QJ=-0.1426*633.*(TJ-TM)/15.
WC=-QJ/283.65
DENDOT=(WS-WC)/1900.
DENS=DENS+DELTA*DENDOT
C ITERATIVE REAC TO CALCULATE STEAM TEMPERATURE AND
PRESSURE
C FROM KNOWN DENSITY USING INTERVAL HALVING
FLAGP=-1.
FLAGM=-1.
DTJ=1.
LOOP=0
15 PJ=(EXP(ANTA-ANTB/((TJ+273.)+ANTC)))/760.
LOOP=LOOP+1
IF(LOOP.GT.50.) GOTO 70
DCALC=(18.*PJ/(0.082*(TJ+273.)))/1000.
IF(ABS(DENS-DCALC).LT.0.0011) GOTO 50
IF(DENS.GT.DCALC) GOTO 17
IF(FLAGM.LT.0.) GOTO 16
DTJ=DTJ/2.
16 TJ=TJ-DTJ
FLAGP=1.
GOTO 15
70 WRITE(6,71)
71 FORMAT(1X,'STEAM TEMP LOOP')
STOP
17 IF(FLAGP.LT.0.) GOTO 18
DTJ=DTJ/2.

```

Ek-4. (Devam) Laboratuar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Geliştirilen Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

```

18 TJ=TJ+DTJ
   FLAGM=1.
   GOTO 15
20 FWO=100.*SQRT(20.)*XW/0.9986
   WS=0.
   WC=0.
   DENS=0.
   PJ=0.
   XS=0.
C  TEST FOR JACKET FILLING
   IF(FULL.GT.0.) GOTO 30
   AO=VJ*633./1900
   VJ=VJ+DELTA*FWO
   IF(VJ.GE.1900.)FULL=1.
   QJ=0.06453*AO*(TM-TJ)/280.
   VJTJ=VJTJ+DELTA*(FWO*25.+QJ)
   IF(VJ.LE.0.) GOTO 25
   TJ=VJTJ/VJ
   GOTO 50
25 TJ=25.
   GOTO 50
C  FULL JACKET
30 QJ=645.3*0.0633*(TM-TJ)/280.
   TPRINT=2.
C  USE BIGGER DELTA ONCE JACKET IS FULL OF WATER
   DELTA=0.00002
C  EVALUTE DERIVATIVES
   TJDOT=FWO*(25.-TJ)/1900.+QJ/(1900.*0.9986)
   TJ=TJ+DELTA*TJDOT
50 CMDOT=-K1*CM
   QM=46.17*633.*(T-TM)/280.
   HE=QM/(1.9*10**3.*0.9714*0.001855)
   TDOT=K1*CM*0.14*10**(-3.)/(0.9714*0.001855)-HE
   TMDOT=(QM-QJ)/(7.833*0.1098*180.)
C  INTEGRATION
   TIME=TIME+DELTA
   CM=CM+CMDOT*DELTA
   XM=(0.454-CM)/0.454
   T=T+TDOT*DELTA
   TM=TM+TMDOT*DELTA
   IF(T.GT.90.) STOP
   IF(T.GT.86.) START=-1.
   IF(T.GT.86.) CAM=1.
   IF(T.LT.86.)XW=0.

```

Ek-4. (Devam) Laboratuvar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Geliştirilen Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

```
IF(CAM.GT.0.) PSET=PSET-DELTA*RAMP
IF(TIME.GT.280.) GOTO 56
IF(TIME.LT.TFLAG) GOTO 100
  WRITE(6,55)TIME,CM,XM,XW,XS,T,TM,TJ,FWO,QJ,QM
55 FORMAT(1X,F5.1,2F7.3,2F5.2,4F6.1,2E10.2)
  TFLAG=TFLAG+TPRINT
  GOTO 100
56 STOP
END
```

EK- 5.Laboratuvar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Gerçekleştirilen, Oransal-İntegral Sıcaklık Kontrol Programı.

```

REAL KD,KP,KT,GT,K1,KC
ALPHA1=1.7*10**14.
ALPHA2=1.09*10**7.
ALPHA3=1.7*10**9.
F=0.56
C VAPOR PRESSURE CONSTANTS FOR STEAM
ANTA=18.3036
ANTB=3816.44
ANTC=-46.13
C USE SMALL DELTA DURING STEAM PERIOD
DELTA=0.00002
KC=7.
TAUI=14.
TPRINT=1.
C INITIAL CONDITIONS
CM=0.454
XM=0.
GT=1.
ERINT=0.
TIME=0.
T=15.
TM=15.
TJ=163.
PJ=7.
DENS=(18.*PJ/(0.082*(TJ+273.)))/1000.
START=1.
FWO=0.
FULL=-1.
VJ=0.
VJTJ=0.
TFLAG=0.
CAM=-1.
RAMP=0.0005
WRITE(6,54)
54 FORMAT('TIME,PSET,PC,CM,XM,XW,XS,T,TM,TJ,FWO')
C MAIN LOOP FOR EACH STEP IN TIME
100 KD=(ALPHA1*EXP(-30000./(1.9872*(T+273.))))*60.
KP=(ALPHA2*EXP(-7050./(1.9872*(T+273.))))*288.
GT=EXP(-0.4404*XM-6.362*XM**2.-0.1704*XM**3.)
KT=(GT*ALPHA3*EXP(-2268./(1.9872*(T+273.))))*288.
K1=KP*SQRT(F*KD*0.00272/KT)
C TRANSMITTER
PTT=3.+(T-10.)*12./76.
PSET=12.-RAMP*(TIME-280.)

```

Ek-5. (Devam) Laboratuvar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Gerçekleştirilen
Oransal- İntegral Sıcaklık Kontrol Programı.

```

C CONTROLLER
  E=PSET-PTT
  PC=7.+KC*(PSET-PTT)+(KC/TAUI)*ERINT
  IF(PC.GT.15.)PC=15.
  IF(PC.LT.3.)PC=3.
C VALVES
  XS=(PC-9.)/6.
  XW=(9.-PC)/6.
  IF(XS.GT.1.)XS=1.
  IF(XS.LT.0.)XS=0.
  IF(XW.LT.1.)XW=1.
  IF(XW.LT.0.)XW=0.
C TEST FOR STEAM
  IF(START.LT.0.)GO TO 20
  IF(PJ.GE.7.) GOTO 40
  WS=XS*1.1*SQRT(7.-PJ)
  GOTO 41
40 WS=0.
41 CONTINUE
  QJ=-0.1426*633.*(TJ-TM)/15.
  WC=-QJ/283.65
  DENDOT=(WS-WC)/1900.
  DENS=DENS+DELTA*DENDOT
C ITERATIVE REAC TO CALCULATE STEAM TEMPERATURE AND
PRESSURE
C FROM KNOWN DENSITY USING INTERVAL HALVING
  FLAGP=-1.
  FLAGM=-1.
  DTJ=1.
  LOOP=0
15 PJ=(EXP(ANTA-ANTB/((TJ+273.)+ANTC)))/760.
  LOOP=LOOP+1
  IF(LOOP.GT.50.) GOTO 70
  DCALC=(18.*PJ/(0.082*(TJ+273.)))/1000.
  IF(ABS(DENS-DCALC).LT.0.0011) GOTO 50
  IF(DENS.GT.DCALC) GOTO 17
  IF(FLAGM.LT.0.) GOTO 16
  DTJ=DTJ/2.
16 TJ=TJ-DTJ
  FLAGP=1.
  GOTO 15
70 WRITE(6,71)
71 FORMAT(1X,'STEAM TEMP LOOP')
  STOP

```

Ek-5. (Devam) Laboratuar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Gerçekleştirilen
Oransal-İntegral Sıcaklık Kontrol Programı.

```

17 IF(FLAGP.LT.0.) GOTO 18
   DTJ=DTJ/2.
18 TJ=TJ+DTJ
   FLAGM=1.
   GOTO 15
20 FWO=100.*SQRT(20.)*XW/0.9986
   WS=0.
   WC=0.
   DENS=0.
   PJ=0.
   XS=0.
C  TEST FOR JACKET FILLING
   IF(FULL.GT.0.) GOTO 30
   AO=VJ*633./1900
   VJ=VJ+DELTA*FWO
   IF(VJ.GE.1900.)FULL=1.
   QJ=0.06453*AO*(TM-TJ)/280.
   VJTJ=VJTJ+DELTA*(FWO*25.+QJ)
   IF(VJ.LE.0.) GOTO 25
   TJ=VJTJ/VJ
   GOTO 50
25 TJ=25.
   GOTO 50
C  FULL JACKET
30 QJ=645.3*0.0633*(TM-TJ)/280.
   TPRINT=2.
C  USE BIGGER DELTA ONCE JACKET IS FULL OF WATER
   DELTA=0.00002
C  EVALUTE DERIVATIVES
   TJDOT=FWO*(25.-TJ)/1900.+QJ/(1900.*0.9986)
   TJ=TJ+DELTA*TJDOT
50 CMDOT=-K1*CM
   QM=46.17*633.*(T-TM)/280.
   HE=QM/(1.9*10**3.*0.9714*0.001855)
   TDOT=K1*CM*0.14*10**(-3.)/(0.9714*0.001855)-HE
   TMDOT=(QM-QJ)/(7.833*0.1098*180.)
C  INTEGRATION
   TIME=TIME+DELTA
   CM=CM+CMDOT*DELTA
   XM=(0.454-CM)/0.454
   T=T+TDOT*DELTA
   TM=TM+TMDOT*DELTA
   ERINT=ERINT+E*DELTA
   IF(T.GT.90.) STOP

```

Ek-5. (Devam) Laboratuvar Ölçekli Reaktör Parametreleri ile Gerçekleştirilen
Oransal-İntegral Sıcaklık Kontrol Programı.

```
IF(T.GT.86.) START=-1.  
IF(T.GT.86.) CAM=1.  
IF(T.LT.86.)XW=0.  
IF(CAM.GT.0.) PSET=PSET-DELTA*RAMP  
IF(TIME.GT.280.) GOTO 56  
IF(TIME.LT.TFLAG) GOTO 100  
WRITE(6,55)TIME,PSET,PC,CM,XM,XW,XS,T,TM,TJ,FWO  
55 FORMAT(1X,F5.1,4F7.3,2F5.2,4F6.1)  
TFLAG=TFLAG+TPRINT  
GOTO 100  
56 STOP  
END
```

EK-6. Tasarımı Yapılan Simülasyon Reaktörün Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

```

REAL KD,KP,KT,GT,K1,KC

ALPHA1=1.7*10**14.
ALPHA2=1.09*10**7.
ALPHA3=1.7*10**9.
F=0.56
C VAPOR PRESSURE CONSTANTS FOR STEAM
  ANTA=18.3036
  ANTB=3816.44
  ANTC=-46.13
C USE SMALL DELTA DURING STEAM PERIOD
  DELTA=0.0002
  KC=14.
C INITIAL CONDITIONS
  CM=454.
  XM=0.
  GT=1.
  TIME=0.
  T=15.
  TM=15.
  TJ=163.
  PJ=7.
  DENS=(18.*PJ/(0.082*(TJ+273.)))/1000.
  PSET=60.
  START=1.
  FWO=0.
  FULL=-1.
  VJ=0.
  VJTJ=0.
  TFLAG=0.
  CAM=-1.
  RAMP=0.005
  WRITE(6,54)
54 FORMAT('TIME,CM,XM,XW,XS,T,TM,TJ,FWO,QJ,QM')
C MAIN LOOP FOR EACH STEP IN TIME
100 KD=(ALPHA1*EXP(-30000./(1.9872*(T+273.))))*60.
  KP=(ALPHA2*EXP(-7050./(1.9872*(T+273.))))*8.2944
  GT=EXP(-0.4404*XM-6.362*XM**2.-0.1704*XM**3.)
  KT=(GT*ALPHA3*EXP(-2268./(1.9872*(T+273.))))*8.2944
  K1=KP*SQRT(F*KD*3.6/KT)
C TRANSMITTER
  PTT=3.+(T-10.)*12./76.

```

Ek-6. (Devam) Tasarımı Yapılan Simülasyon Reaktörün Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

C CONTROLLER

PC=7.+KC*(PSET-PTT)
IF(PC.GT.15.)PC=15.
IF(PC.LT.3.)PC=3.

C VALVES

XS=(PC-9.)/6.
XW=(9.-PC)/6.
IF(XS.GT.1.)XS=1.
IF(XS.LT.0.)XS=0.
IF(XW.LT.1.)XW=1.
IF(XW.LT.0.)XW=0.

C TEST FOR STEAM

IF(START.LT.0.)GO TO 20
IF(PJ.GE.7.) GOTO 40
WS=XS*12.6*SQRT(7.-PJ)
GOTO 41

40 WS=0.

41 CONTINUE

QJ=-1426.18*20.95*(TJ-TM)/15.
WC=-QJ/75103.
DENDOT=(WS-WC)/3.41
DENS=DENS+DELTA*DENDOT

C ITERATIVE REAC TO CALCULATE STEAM TEMPERATURE AND PRSURE

C FROM KNOWN DENSITY USING INTERVAL HALVING

FLAGP=-1.
FLAGM=-1.
DTJ=1.
LOOP=0

15 PJ=(EXP(ANTA-ANTB/((TJ+273.)+ANTC)))/760.

LOOP=LOOP+1

IF(LOOP.GT.50.) GOTO 70

DCALC=(18.*PJ/(0.082*(TJ+273.)))/1000.

IF(ABS(DENS-DCALC).LT.0.0011) GOTO 50

IF(DENS.GT.DCALC) GOTO 17

IF(FLAGM.LT.0.) GOTO 16

DTJ=DTJ/2.

16 TJ=TJ-DTJ

FLAGP=1.

GOTO 15

70 WRITE(6,71)

71 FORMAT(1X,'STEAM TEMP LOOP')

STOP

Ek-6. (Devam) Tasarımı Yapılan Simülasyon Reaktörün Oransal Sıcaklık Kontrol Programı.

```

17 IF(FLAGP.LT.0.) GOTO 18
   DTJ=DTJ/2.
18 TJ=TJ+DTJ
   FLAGM=1.
   GOTO 15
20 FWO=250.*SQRT(20.)*XW /998.6
   WS=0.
   WC=0.
   DENS=0.
   PJ=0.
   XS=0.
C  TEST FOR JACKET FILLING
   IF(FULL.GT.0.) GOTO 30
   AO=VJ*20.95/3.41
   VJ=VJ+DELTA*FWO
   IF(VJ.GE.3.41)FULL=1.
   QJ=645.3*AO*(TM-TJ)
   VJTJ=VJTJ+DELTA*(FWO*25.+QJ)
   IF(VJ.LE.0.) GOTO 25
   TJ=VJTJ/VJ
   GOTO 50
25 TJ=25.
   GOTO 50
C  FULL JACKET
30 QJ=645.3*20.95*(TM-TJ)
   TPRINT=2.
C  USE BIGGER DELTA ONCE JACKET IS FULL OF WATER
   DELTA=0.0002
C  EVALUTE DERIVATIVES
   TJDOT=FWO*(25.-TJ)/3.41+QJ/(3.41*998.6*1000.)
   TJ=TJ+DELTA*TJDOT
50 CMDOT=-K1*CM
   QM=461.726*20.95*(T-TM)
   HE=QM/(12.*971.4*18.55)
   TDOT=(K1*CM*0.168/971.4*18.55)-HE
   TMDOT=(QM-QJ)/(7833.*109.8*0.10475)
C  INTEGRATION
   TIME=TIME+DELTA
   CM=CM+CMDOT*DELTA
   XM=(454.-CM)/454.
   T=T+TDOT*DELTA
   TM=TM+TMDOT*DELTA
   IF(T.GT.90.) STOP
   IF(T.GT.86.) START=-1.

```

Ek-6. (Devam) Tasarımı Yapılan Simülasyon Reaktör Sıcaklık Kontrol Programı.

```
IF(T.GT.86.) CAM=1.  
IF(T.LT.86.) XW=0.  
IF(CAM.GT.0.) PSET=PSET-DELTA*RAMP  
IF(TIME.GT.540.) GOTO 56  
IF(TIME.LT.TFLAG) GOTO 100  
WRITE(6,55)TIME,CM,XM,XW,XS,T,TM,TJ,FWO,QJ,QM  
55 FORMAT(1X,F5.1,2F7.3,2F5.2,4F6.1,2E10.2)  
TFLAG=TFLAG+TPRINT  
GOTO 100  
56 STOP  
END
```

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KILIÇASLAN Hümeýra
Uyruđu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 15.01.1975 Ankara
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 (312) 356 32 04
e-mail : hümeýraokuyucu@ gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Ankara Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	1999
Lise	Halide Edip Lisesi	1992

Yabancı Dil

İngilizce

Hobileri

Resim ve heykel yapmak.