

**YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE
BAŞLATICI İLE MONOMER AKIM ÖZELLİKLERİNİN
ÜRÜN KALİTESİNE ETKİSİ**

Tuncay TANRIVERDİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2005
ANKARA**

Tuncay TANRIVERDİ tarafından hazırlanan YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE BAŞLATICI İLE MONOMER AKIM ÖZELLİKLERİNİN ÜRÜN KALİTESİNE ETKİSİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof Dr. Sebahat ERDOĞAN
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Doç. Dr. Gülay ÖZKAN

Üye : Prof Dr. Sebahat ERDOĞAN

Üye : Yrd. Doç Dr. Ayla ALTINTEN

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE BAŞLATICI İLE MONOMER AKIM ÖZELLİKLERİNİN ÜRÜN KALİTESİNE ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuncay TANRIVERDİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Kasım 2005

ÖZET

Serbest radikalik zincir polimerleşmesinde; monomer ve başlatıcı özelliklerinin monomer dönüşümü ve polimerin molekül ağırlığına etkisi önemlidir. Bu nedenle stiren monomeri ve benzoil peroksit başlatıcısı ile soğutma ceketli yarı kesikli reaktörde toluen çözücüsü içerisinde oluşan polistiren polimerleşmesine monomer ve başlatıcı etkisinin incelenmesi amacıyla çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada, yarı kesikli ceketli bir polimerizasyon reaktöründe polistirenin istenilen molekül ağırlığı ve dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi ve monomer akımının giriş sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

Bu çalışma da optimum başlatıcı giriş hızı ve derişimi yarı kesikli reaktör için Hamiltonian yöntemi kullanılarak farklı koşullarda elde edilmiştir. Ayrıca teorik dönüşüm değerleri deneysel dönüşüm değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Kesikli sistemde yapılan deneysel çalışma sıcaklık ve dönüşüm sonuçları yarı kesikli sistemin deneysel sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Basamak etkisi verilerek yapılan çalışma sonuçlarına göre başlatıcı derişiminin değişimi dönüşümü etkilemiş, optimum reaktör sıcaklığının sabit kalmasını sağlamıştır. Monomer akımının giriş sıcaklığı daha

düşük alındığında reaktör sıcaklığının istenilen sıcaklığa daha yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç reaktör sıcaklığının besleme giriş sıcaklığı ve akış hızının kontrolü ile kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Bilim Kodu :603

Anahtar Kelimeler : Yarı kesikli reaktör, stiren polimerleşmesi, başlatıcı ve monomer etkisi

Sayfa Adedi :79

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**THE EFFECT OF THE INITIATOR AND MONOMER CURRENT
PROPERTIES TO THE PRODUCT QUALITY IN FED BATCH
POLYMERIZATION REACTORS
(M.Sc. Thesis)**

Tuncay TANRIVERDİ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2005**

ABSTRACT

In free radical chain polymerization, the effect monomer and the initiator properties to the monomer conversion and molecular weight is significant. Thus, the study is conducted in order to examine the effect of monomer and initiator properties to the polymerization of styrene with benzoyl peroxide initiator in toluene in the fed batch reactor with cooling jacket. In this study, the effect of initiator concentration to the expected molecular weight and conversion and the effect of input temperature of the monomer current are analyzed in a fed batch polymerization reactor.

In this study, optimal initiator concentration and flow rate at different conditions for the semi batch polymerization reactor was obtained by applying Hamiltonian method. Also, theoretical conversion data are compared with experimental conversion data.

The experimental results of the batch system are also compared with the results of the experiments of the fed batch system.

According to the results of the study that as step affect was given, the change of the initiator residual effects the conversion, but it does not change the temperature of the reactor. It is observed that when the monomer input temperature is taken lower, the reactor's temperature is

nearer to the expected temperature. This result shows that the reactor temperature can be controlled by control of the supply input temperature and flow rate.

Science Code :603
Key Words : Fed batch reactor, styrene polymerization, initiator and monomer effect
Number of pages :79
Thesis Advisor : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda, benden ilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof Dr. Sebahat ERDOĞAN'A ve pek çok konuda yardımlarını esirgemeyen sayın Dr. Ayla Altınten hocama, benim bugünlere gelmemde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. POLİMERLER VE POLİMERLEŞME İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	7
3.1. Polimer Biliminin Doğuşu ve Gelişimi	7
3.2. Polimer Kimyasında Temel Kavramlar	8
3.3. Polimerlerin Sınıflandırılması	9
3.4. Stiren ile İlgili Genel Bilgiler	10
3.5. Polistiren ile İlgili Genel Bilgiler	11
3.6. Polimerleşme Prosesleri	11
3.7. Polimerlerin Ortalama Mol Kütlesi Dağılımı	12
3.8. Polimerleşme Reaksiyonları	13
3.8.1. Kondensasyon (kütle) reaksiyonları	13
3.8.2. Katılma (zincir) reaksiyonları	13
3.9. Serbest Radikalik Polimerleşme	13
3.10. Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesinde Tepkime Hızı Ve Polimerin Molekül Kütlesini Etkileyen Faktörler	16

	Sayfa
3.11. Yarı Kesikli Polimer Reaktörleri.....	16
4. POLİMERLEŞME DİNAMİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELLEME.....	18
4.1. Sürekli Başlatıcı İçin Stirenin Serbest Polimerleşme Kinetiği.....	18
4.1.1. Hamiltonian yöntemi ile optimizasyon.....	20
4.2. Soğutma Ceketli Yarı Kesikli Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli.....	24
5. MATERYAL VE METOD.....	29
5.1. Başlatıcının Hazırlanması.....	29
5.2. Ubbelohde Viskozimetre ile Polistiren Molekül Ağırlığının Hesaplanması.....	29
5.3. Polistirenin Dönüşüm Hesabı.....	32
5.4. Yarı Kesikli Polimer Reaktörü.....	32
5.5. Dalgıç Isıtıcı.....	33
5.6. Varyak.....	33
5.7. Deney Yöntemi.....	33
5.7.1. Kesikli reaktör sistemle yapılan çalışma.....	33
5.7.2. Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktör sistemle yapılan çalışma.....	34
5.7.3. Yarı kesikli (sürekli monomer ve başlatıcılı) reaktör sistemle yapılan çalışma.....	34
6. DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLAR.....	38
6.1. Teorik sonuçlar.....	38
6.2. Deneysel sonuçlar.....	39
7. SONUÇLAR VE YORUM.....	57

	Sayfa
KAYNAKLAR.....	64
EKLER.....	67
EK-1 Sürekli Başlatıcı Eklendiğinde Kullanılan Bilgisayar Programı (Hamiltonian Yöntemi).....	68
EK-2 Kesikli Sistemin Teorik Monomer ve Başlatıcı Dönüşümü için Bilgisayar Programı.....	71
EK-3 Yarı Kesikli (Sürekli Başlatıcılı) Sistemin Teorik Monomer ve Başlatıcı Dönüşümü için Bilgisayar Programı.....	74
EK-4 Yarı Kesikli (Sürekli Başlatıcılı ve Başlatıcı Değişimine Basamak Etkisi Verildiği) Sistemin Teorik Monomer ve Başlatıcı Dönüşümü için Bilgisayar Programı.....	75
EK-5 Yarı Kesikli (Sürekli Monomer ve Başlatıcılı) Sistemin Teorik Monomer ve Başlatıcı Dönüşümü için Bilgisayar Programı.....	76
EK-6 Soğutma Suyu Besleme Pompasının Akış Hızı Kalibrasyon Eğrisi.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1 Stirenin serbest radikalik polimerleşme kinetik sabitleri.....	24
Çizelge 5.1 Mark- houwink sabitleri.....	32
Çizelge 5.2 Deney Koşulları.....	37
Çizelge 6.1 Sürekli başlatıcı eklendiğinde stiren polimerizasyonu optimum teorik sonuçları.....	38
Çizelge 6.2 Sürekli başlatıcı eklendiğinde stiren polimerizasyonu teorik sonuçları.....	39
Çizelge 6.3 Kesikli reaktör sistemi 1. deney dönüşüm sonuçları.....	40
Çizelge 6.4 Kesikli reaktör sistemi 1. deney molekül ağırlığı sonuçları.....	41
Çizelge 6.5 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney dönüşüm sonuçları.....	44
Çizelge 6.6 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney molekül ağırlığı sonuçları.....	45
Çizelge 6.7 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney dönüşüm sonuçları.....	47
Çizelge 6.8 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney molekül ağırlığı sonuçları.....	48
Çizelge 6.9 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney dönüşüm sonuçları.....	50
Çizelge 6.10 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney molekül ağırlığı sonuçları.....	51
Çizelge 6.11 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney dönüşüm sonuçları.....	53
Çizelge 6.12 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney molekül ağırlığı sonuçları.....	54
Çizelge 6.13 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 6. deney dönüşüm sonuçları.....	55

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1 Ubbelohde viskozimetresi.....	29
Şekil 5.2 İndirgenmiş viskozitenin bulunması için uygun doğrular.....	31
Şekil 5.3 Deney düzeneği.....	36
Şekil 6.1 Kesikli reaktör sistemi 1. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	40
Şekil 6.2 Kesikli reaktör sistemi 1. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi.....	41
Şekil 6.3 Kesikli reaktör sistemi 1. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	42
Şekil 6.4 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	44
Şekil 6.5 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi.....	45
Şekil 6.6 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	46
Şekil 6.7 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	46
Şekil 6.8 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi.....	47
Şekil 6.9 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	48
Şekil 6.10 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	50
Şekil 6.11 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4.deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi.....	51
Şekil 6.12 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi...	52

Şekil	Sayfa
Şekil 6.13 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	52
Şekil 6.14 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi.....	53
Şekil 6.15 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi...	54
Şekil 6.16 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 6. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	55
Şekil 6.17 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 6. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi.....	56
Şekil Ek-6.1 Soğutma suyu besleme pompasının akış hızının hız durumuna göre grafiği.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur

Semboller	Açıklama
A	Isı aktarım alanı, m^2
A_d	Başlama basamağı Arrhenius sabiti, s^{-1}
A_p	Büyüme basamağı Arrhenius sabiti, $L/mol.s$
A_t	Sonlanma basamağı Arrhenius sabiti, $L/mol.s$
C_p	Karışımın öz ısısı, $J/mol.K$
C_{pc}	Soğutma suyu öz ısısı, kJ/mol
E_d	Başlama reaksiyonu aktivasyon enerjisi, kJ/mol
E_p	Büyüme reaksiyonu, aktivasyon enerjisi, kJ/mol
E_t	Sonlanma reaksiyonu, aktivasyon enerjisi, kJ/mol
F_i	Başlatıcı akış hızı, mol/sn
F_m	Monomer akış hızı, mol/sn
f	Başlatıcı etkinlik faktörü, (0,5)
g	Jel etkisi faktörü
ΔH	Reaksiyon ısısı, kJ/mol
I₀	Başlangıçtaki başlatıcı konsantrasyonu, mol/L
I	Başlatıcı konsantrasyonu, mol/L
I[*]	Optimum başlatıcı konsantrasyonu, mol/L
l	Kapiler boyu, m
k	Tüm reaksiyon hız sabiti, $L/mol.s$
k_d	Başlatıcının parçalanma hız sabiti, s^{-1}

Semboller	Açıklama
k_p	Büyüme hız sabiti, L/mol.s
k_t	Sonlanma hız sabiti, L/mol.s
k_{fi}	Başlatıcı ile zincir transfer hız sabiti, L/mol.s
k_{fm}	Monomer ile zincir transfer hız sabiti, L/mol.s
k_{fp}	Polimer ile zincir transfer hız sabiti, L/mol.s
k_{fs}	Solvent ile zincir transfer hız sabiti, L/mol.s
k_{fx}	Transfer ajanı ile zincir transfer hız sabiti, L/mol.s
$\bar{M}$	Ortalama molekül ağırlığı, kg/mol
$\bar{M}_w$	Kütlece ortalama Molekül ağırlığı, kg/mol
$\bar{M}_n$	Sayica ortalama Molekül ağırlığı, kg/mol
M_o	Başlangıçtaki monomer konsantrasyonu, mol/L
M	Monomer konsantrasyonu, mol/L
PW	Polimer ağırlığı, kg
p	Çözeltilinin basıncı, bar
R	Polimer radikali
R_i	Başlatıcı reaksiyon hızı, mol/m ³ .s
$[R^*]$	Sonlanma reaksiyon hızı, mol/m ³ .s
R_m	Monomer reaksiyon hızı, mol/m ³ .s
r	Kapiler yarıçapı, m
S	Çözücü konsantrasyonu, mol/L
S_0	Başlangıç çözücü konsantrasyonu, mol/L
T_r	Reaktör içi sıcaklığı, K
T_c	Soğutma suyu ortalama sıcaklığı, K

Semboller	Açıklama
T_{ci}	Soğutma suyu giriş sıcaklığı, K
T_{co}	Soğutma suyu çıkış sıcaklığı, K
t	Zaman, dak
T_F	Reaksiyon süresi, dak
U	Tüm ısı aktarım katsayısı, $W/m^2 \cdot ^\circ C$
V	Toplam reaksiyon karışımı hacmi, m^3
V_c	Soğutma suyu hacmi, m^3
V_s	Stirenin reaktördeki hacmi, m^3
X	Transfer ajanı konstrasyonu, mol/lt
X_i	Durum değişkeni
X_n	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
X_n^*	İstenen ortalama zincir uzunluğu sayısı
x^*	İstenen monomer dönüşümü
Q	Isıtıcıya verilen ısı, W
r	Karışımın yoğunluğu, kg/m^3
r_c	Soğutma suyu yoğunluğu, kg/m^3
r_s	Stirenin yoğunluğu, kg/m^3
λ_i	Adjoint değişkeni
η	Viskozite, cp
η_r	Bağıl viskozite, cp
η_{sp}	Spesifik viskozite, cp

1. GİRİŞ

Polimerlerin, insanların günlük hayatında ve teknolojinin birçok aşamasında kullanımının gün geçtikçe artması, kimya endüstrisinin % 70'inin polimer ve türevleri ile uğraşmasına neden olmuştur. Polimerler üzerinde birçok çalışmalar yapılmış ve yapılan çalışmalarda polimerlerin fiziksel özellikleri iyileştirilmiştir. Polimerler bu iyileştirmeler neticesinde daha ekonomik ve kullanışlı hale gelerek geçmişte kullanılan bazı maddelerin alternatifi olmuştur.

Polimerler son kullanıcıya gelene kadar birçok aşamadan geçerek bazı mekanik ve fiziksel özellikler kazandırılır. Polimerlerin işlenebilirliği, film yapma yeteneği ve mekanik özellikleri o polimerin mol kütlesi dağılımına çok bağlıdır. Bu nedenle polimerlerin kullanım yerine uygunluğu araştırılırken hem ortalama mol kütlesi hem de mol kütlesi dağılımının önceden bilinmesi gerekir.

Polimerin üretiminde istenilen molekül ağırlığında elde edilmesi istenmektedir. Fakat polimerler diğer küçük molekül kütleli maddelerden farklı olarak makro molekül özelliktedirler. Buda polimerleşme prosesi sırasında viskozitenin artması ve sıcaklık kontrolünün zorlaşmasına neden olmaktadır. Polimerleşme prosesi sırasındaki ani sıcaklık yükselmeleri, basınç, başlatıcı ve monomer gibi etkenler polimerlerin istenilen molekül ağırlığında elde edilmesini zorlaştırmaktadır.

Bir polimerin kalitesi; kullanım yerine uygunluğunda ölçü olan molekül ağırlığı dağılımı ile ifade edilir. İstenilen molekül ağırlığı dağılımı polimerin elde edilmesindeki zorluklar nedeni ile polimerizasyon reaksiyonlarındaki kalite kontrol çalışmalarını kaçınılmaz hale getirmiştir.

Polistiren, ticari amaçlarla kullanılan termoplastiklerin en önemlilerinden birisidir. Endüstri de kesikli veya sürekli reaktörlerde serbest radikal zincir polimerleşmesi ile elde edilir. Serbest radikal zincir polimerleşmesi oldukça kompleks ve doğrusal olmayan reaksiyonlardır. Doğrusal olmamasının asıl nedeni de jel etkisi olarak bilinen polimer reaksiyonlarının otokatalitik tabiatıdır. Jel etkisi reaksiyon esnasında yüksek sıcaklık artışlarına neden olmakta, buda elde edilen polimerin istenilen molekül ağırlığı ve dönüşümüne etki etmektedir.

Yapılan çalışmada, ceketle soğutulan yarı kesikli bir polimer reaktöründe, optimum koşullarda stirenin serbest radikalik polimerleşmesine monomer ve başlatıcının etkisi incelenmiştir. Reaksiyonu gerçekleştirmek için, benzoil peroksit başlatıcısı ve toluen çözücüsü kullanılmıştır. Amaç, reaksiyon için önceden belirlenen monomer dönüşümüne (x^*), ortalama molekül ağırlığına ($\bar{M}$) belirlenen reaksiyon süresi içinde (t_f) monomer ve başlatıcının etkisi ile ulaşılmasıdır. Yapılan çalışmada, önce kesikli reaktör sisteminde belirlenen koşullarda polistiren elde edilmiş, daha sonra yarı kesikli polimerleşme reaktöründe stirenin toluen içinde benzoilperoksit polimerleşmesi çalışılmıştır. Molekül ağırlığı ve dönüşüm değerleri ölçülerek sonuçlar karşılaştırılmış ve yarı kesikli sistemde reaktör sıcaklık değişimleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Chylla, Campbell ve Teymour, (1997), stiren α -metilstiren ve akrilik asit monomerlerinin terpolimerizasyonunu yarı kesikli reaktörlerde incelemişlerdir. Monomer dönüşümü ve asit sayısını ölçerek sabit molekül ağırlığında polimer üretmişlerdir (1).

Zavala, Tlacuahuac ve Lima, (2005), poliüretan üretiminde yarı kesikli reaktörün dinamik optimizasyonunu çalışmışlardır. Reaktör işleminin kontrol amacını molekül ağırlık dağılımının belirlenen bir süre içinde maksimizasyonu olarak almışlardır. Dinamik optimizasyon ile optimum çalışma koşullarını (T, besleme akışları) bulmuşlardır (2).

Teymour, (1997), yarı kesikli polimerizasyon reaktörlerinin dinamik davranışı ve kararlılığını analiz etmiştir. Belirlenen giriş akış programına göre besleme yollanmıştır. Yarı kesikli reaktörlerde, polimer kalitesinin (Molekül ağırlık dağılımı) arttırılabileceğini ifade etmiştir. Eğer girdi akış hızı uygun şekilde ayarlanabilirse model denklemlerinin CSTR için tanımlanan model denklemlerini tanımlayabileceği yani yarı kesikli reaktörlerin geliştirilmiş şekilde çalıştırılması ile yataşkın koşul denkleğine ulaşılabileceği belirtilmiştir. Bu şekilde monomer dönüşümü ve sıcaklık yataşkın koşula gelebilir. Örneğin girdi akış hızı reaktör içinde kütlenin artmasına paralel bir şekilde arttırılırsa, bu ikisi arasındaki oran sabit olacağından, yataşkın koşula gelinebileceğini ifade etmiştir (3).

Powell ve Brooks, (1995), yaptıkları çalışmada yarı kesikli polimerizasyon reaktöründe vinil monomerinin serbest radikal çözelti polimerleşmesini çalışmışlardır. Reaktörün dolma süresini ve doldurma şeklinin önemli olduğunu ve monomer dönüşümünü etkilediğini göstermişler ve kesikli ile sürekli reaktörlerle karşılaştırma yapmışlardır (4).

Curteanu, (2003), yaptığı çalışmada stirenin radikalik polimerleşmesinin gerçekleştiği yarı kesikli reaktörün modellemesini jel ve cam etkilerini de göz önüne alarak geliştirmiş ve farklı sıcaklıklar ve başlatıcılar kullanarak simülasyonunu yapmıştır. Başlatıcı derişiminin jel etkisi başlamadan arttırılması ile molekül ağırlığının düştüğünü göstermiştir. Polimer özelliklerinin kontrolünde, başlatıcının arada eklenmesinin bir yöntem olarak kullanılabileceğini ifade etmiştir (5).

Palanki ve Vemuri, (2005), yaptıkları çalışmada tek reaksiyonun olduğu yarı kesikli reaktörde optimum akış hızı ve sıcaklığı bulmuşlar ve optimum değerleri birkaç zaman aralığında incelemişlerdir (6).

Dua, Saraf ve Gupta, (1996), yaptıkları çalışmada, kütle polimerleşmesini yarı kesikli reaktör şartlarında çalışmışlar ve başlatıcı derişimine basamak etkisini vererek deneysel tepkileri incelemişlerdir. Deneylerinde başlatıcı derişimini 15-48 den 100 mol/m³ ' e arttırmışlar, dönüşüm ve molekül ağırlığı değerlerini bulmuşlardır (7).

Scali ve arkadaşları (1995), kesikli polimer reaktörlerinde ürün kalitesi kontrolü üzerinde çalışmışlardır. MMA polimerleşmesinde, istenilen mol ağırlığına ulaşmak için optimum sıcaklık profilini elde etmişlerdir. Optimum sıcaklık ile dönüşüm arasındaki bağıntıyı başlangıç koşullarının fonksiyonu olarak ifade etmişler ve ilk sıcaklık ile başlatıcı derişimini değiştirerek kalite kontrolü yapabileceğini göstermişlerdir (8).

Delaye ve arkadaşları, (1993), adaptif prediktif teknik kullanarak yarı kesikli reaktörün sıcaklık kontrolü üzerinde çalışmışlardır (9).

Takamatsu, Shioya ve Okada, (1986), adaptif inferential (dolaylı) kontrol sistemleri üzerinde stiren polimerizasyonu incelemişler ve sürekli bir reaktör sisteminde molekül ağırlığı kontrolünü teorik olarak uygulamışlardır (10).

Hasan, (1990), yaptığı çalışmada soğutma ceketli kesikli bir polimerizasyon reaktöründe viskozite değişimlerinin teorik olarak hesaplanabilmesi için karışımın başlangıçtaki viskozitesine, monomerin ve başlatıcının derişimine monomerin ortalama molekül ağırlığına bağılı olarak değışen polimer viskozite denklemini geliştirmiştir (11).

Özkan, Hapoğlu, Alpbaz (1997), GPC'in performansını ceketli kesikli reaktörde stirenin serbest radikalik çözelti polimerizasyon sıcaklığına uygulayarak denemişlerdir. Optimal sıcaklık davranışları; polimerizasyon reaksiyonuna optimal kontrol teorisi uygulanarak farklı konsantrasyonlarda kabul edilmiştir. Yapılan çalışmada Polynomial Armax'ın kullanımı reaktör sıcaklığı ve giriş sıcaklığı üzerinde durularak anlatılmıştır (12).

Rıza Karagöz, Hapoğlu, Alpbaz, (1999), Soğutma ceketli kesikli reaktörde stirenin serbest radikal polimerizasyonunun dinamiğini, optimizasyonunu ve on line sıcaklık kontrolünü genelleştirilmiş minimum varyans (GMV) kontrolü ile deneysel ve teorik olarak incelemişlerdir (13).

Timoty, Crowley ve Choi, (1998), Metil metakrilatin serbest radikal çözelti polimerleşmesinde polimer molekül ağırlığının zincir dağılımını deneysel çalışma ile göstermişlerdir. Yapılan bu çalışmada ağırlıkça zincir uzunluğu dağılımını sonlu moleküler ağırlık momenti yöntemiyle hesaplamışlardır (14).

Mohan, Brian ve Finney, (1999), yaptıkları çalışmada optimal sıcaklık değışiminin ilk monomer derişimine bağılı olduğunu göstermişlerdir (15).

Na ve Rhee, (2001), yaptıkları çalışmada çok değışkenli doğrusal olmayan model predictive denetici (NLMPCC) kullanarak sürekli bir polimer reaktöründe kontrol deneylerini yapmışlar ve monomer dönüşümü ile ağırlıkça mol kütlesini kontrol etmişlerdir. Polimer reaktörünün davranışı

ARMA ile tanımlanmıştır. Ceket giriş sıcaklığı ile besleme akış hızına bir sinyal yerleştirilerek ARMA modelini tanımlamışlardır. Deneylerde monomer dönüşümü ve ortalama mol ağırlığı online yoğunluk ölçer ve viskozimetre ile ölçülmüştür (16).

Altınten, (2001), Genetik algoritma kullanarak fuzzy kontrol yöntemi ile stirenin polimerizasyon reaktörünün kontrolünü sağlamışlardır. kontrol değişkeni olarak reaktör içi sıcaklığı ve ayarlanabilen değişken olarakta sisteme verilen Q ısısını kullanmışlardır. İstenen monomer dönüşümünü ve sayıca ortalama molekül ağırlığına minimum zamanda ulaşabilmek amacıyla başlatıcının bir seferde ilavesi ile sabit ve değişken set noktası için optimum işletim koşullarını belirlemişlerdir (17).

Aslan, (1996), stirenin serbest radikalik zincir polimerleşmesini, optimum koşullarda, soğutma ceketli, kesikli bir reaktörde, sabit sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Bunun için prosesin matematiksel modeli elde edilmiş ve en kısa sürede istenilen dönüşüm ve molekül ağırlığında ürün eldesi için optimum reaktör koşulları bulunarak farklı karıştırma hızlarında yapılan deneysel çalışmalarla karıştırma hızının, ısı aktarımına, dönüşüme ve sıcaklık kontrolüne etkisi incelenmiştir (18).

Akdağ, (1996), Kesikli bir polimer reaktöründe stirenin toluen çözücüsü içinde benzoil peroksit başlatıcısı ve lauril merkaptan zincir transfer ajanı ile polimerleşme reaksiyonunu optimum sıcaklık, optimum başlatıcı derişimi için matematiksel ifadeler elde ederek ve optimizasyon yaparak incelemiştir (19).

3. POLİMERLER VE POLİMERLEŞME İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

3.1. Polimer Biliminin Doğuşu ve Gelişimi

“Polimer” kelimesi Yunanca’da çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir. Polimer kimyasında bu anlam polimer moleküllerinin belli atom gruplarından oluşan birimlerden meydana geldiğine işaret etmektedir.

Gerçekten de polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelirler. Polimerlere bazen “yüksek moleküllü bileşikler ya da “makro moleküller” de denir. Bu, polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olması ile ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir.

Aslında polimerler çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yer kürenin oluşumu, kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir.

Polimerlerin doğada bu kadar çok yaygın olarak bulunmalarına ve insanlar tarafından asırlardır her fırsatta kullanılmalarına karşın yüzyıllarca onların polimerik özelliklerinin farkına varılmamıştır. Ancak XX. yüzyılın başlarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunması ile polimerler bağımsız ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir.

Polimerlerin kendine has özellikleri olan ayrı bir madde olarak tanımlanması onların küçük kütleli maddelerden farklı özelliklere sahip olmalarından ileri gelmektedir. Bu özelliklerden en önemlisi yukarıda bahsedilen makro molekül özelliklerindendir. Makro molekül özelliği, polimerlere küçük molekül

kütleli maddelerden farklı olarak birçok özellik kazandırmıştır. Polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük molekül kütleli bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözünürler, küçük molekül kütleli maddeler için kullanılan saflaştırma yöntemleri ile çok sayıda doğal ve yapay polimerlerin farklı özelliklerinin ve onların verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur.

3.2. Polimer Kimyasında Temel Kavramlar

Polimer: Bir veya birden fazla monomerin bir araya gelerek oluşturdukları büyük molekül kütleli maddeler.

Monomer: Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük basit moleküllerdir.

Başlatıcı: Polimerleşme tepkimesinde monomerlerde aktif merkez oluşturarak birbirine kimyasal bağlarla bağlanmasına yardımcı olan kimyasal maddelere denir.

Polimerleşme: Monomer birimlerinden başlayarak dev molekül kütleli polimerleri oluşturan tepkimelerin tümüne denir.

Ortalama Polimerleşme Derecesi: Polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına denir. Polimerleşme derecesi polimerin molekül kütlesini karakterize eder.

Ortalama Molekül Kütlesi: Polimerleri oluşturan farklı büyüklükteki moleküllerin molekül kütlelerinden oluşan ortalama bir değerdir.

Homodispers: Aynı polimerin eşit zincir uzunluklarına veya molekül kütlelerine sahip olan tek dağılımlı moleküllerdir.

Polidispersite: Polimerlerin farklı uzunlukta moleküllerden meydana gelmesi anlamına gelen bir kavramdır.

Oligomer: Molekül kütleleri 500 ile 5000 arasında olan moleküllerden oluşan maddelere denir.

Kopolimer: İki veya daha fazla tekrarlanan birimden meydana gelen polimerlere denir.

3.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; elde edilmelerinde, özelliklerinin incelenmesinde, işlenmesinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılarak belli gruplara ayrılırlar.

Molekül büyüklüğüne göre

- a. Makromolekül
- b. Oligomer
- c. Jell

Oluşumuna göre

- a. Doğal Polimerler
- b. Yarı Sentetik Polimerler
- c. Sentetik Polimerler

Kaynağına göre

- a. Organik Polimerler
- b. İnorganik Polimerler

Polimerleşme tepkimerine göre

- a. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerleşme
- b. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi
 - i. Serbest Radikal Polimerleşmesi

- ii. İyonik Polimerleşme
 - Anyonik
 - Katyonik
- d. Koordinasyon Kompleks Polimerizasyon

Zincirlerinin kimyasal yapısına göre

- a. Homo Zincirli
- b. Hetero Zincirli
- c. Doymamış Bağlar İçeren Polimerler

Yığılış şekillerine göre

- a. Amorf
- b. Kristal

İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre

- a. Homopolimerler
- b. Kopolimerler

Isıya karşı davranışlarına göre

- a. Termosetler
- b. Termoplastikler
- c. Elastomerler

3.4. Stiren İle İlgili Genel Bilgiler

Stiren, etil benzenin dehidrojenasyonu ile elde edilir. Benzenin etilen ile alkanizasyonu sonucunda, etil benzen üretilir. Bunun için, Friedel-Kraft reaksiyonu kullanılır. Burada katı bir kataliz, alimuna silikat kullanılır. Bu reaksiyon, gaz fazda gerçekleşir. Sıcaklık, 400-460 °C ve basınç 1400-2800 kPa' dır. Burada etil benzen oluşur ve bundan stiren elde edilir. Burada oluşan stiren, ham stirendir. Stiren, bu şekilde monomer olarak kullanılmaz.

İçindeki safsızlıklardan kurtulabilmesi için destile edilmesi gerekir. Destile edilen stiren, %99,6 saflığa sahiptir.

3.5. Polistiren İle İlgili Genel Bilgiler

Polistiren, yüksek molekül ağırlıklı, lineer bir polimerdir. Polistirenin kimyasal formülü; $[-CH(C_6H_5)CH_2-]_n$ dir ve buradaki n yaklaşık olarak 1000'dir. Polistiren amorfudur ve bu yüzden yüksek bir şeffaflığa sahiptir. İçindeki fenil grup, cam geçiş sıcaklığını $100^{\circ}C$ 'ye çıkarır. Ayrıca polistiren, kaplama ve haddeden çekme sıcaklıklarında, sahip olduğu iyi akış özellikleri, kolaylıkla işlenmesini mümkün kılar. Polistiren, kullanım alanına göre birçok şekilde üretilebilir.

3.6. Polimerleşme Prosesleri

Polimerleşme tepkimeleri ekzotermiktir ve tepkime sırasında polimerin viskozitesinin artması nedeni ile çok miktarda ısı açığa çıkar. Endüstriyel boyutlarda açığa çıkan bu ısı önemli sorun oluşturmıştır. Bunları engellemek için aşağıdaki polimerleşme teknikleri (prosesleri) kullanılır.

Kütle (yığın) polimerleşmesi: Bu teknikte monomer içine uygun bir başlatıcı ilave edilerek doğrudan polimerleştirilir. Bu teknikte çok saf polimerler elde edilir fakat sıcaklık kontrolü zor olduğu için ısı açığa çıkar.

Çözelti polimerleşmesi: Bu teknikte polimerleşme uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülerek sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimerleşme katı, sıvı, gaz fazların olduğu homojen ve heterojen olarak ikiye ayrılır.

Süspansiyon polimerleşme: Bu tekniğe aynı zamanda inci veya tanecik polimerleşme tekniği de denir. Bu teknikte monomer uygun bir dağıtma ortamında (genellikle su) süspansiyon haline getirilir. Süspansiyon

kararlılığını sağlamak amacıyla süspansiyon stabilizatörleri kullanılır. Uygun bir ısıtma programı ile tanecik şeklindeki polimerler elde edilir.

Emülsiyon polimerleşme: Bu teknikte monomer yaklaşık 1µ boyutunda damlacıklar halinde suda dağıtılır. Başlatıcı suda çözünür ve uygun sıcaklıkta polimerleşmeyi sağlayacak radikalleri oluşturur.

3.7. Polimerlerin Ortalama Mol Kütlesi Dağılımı

Polimerleri diğer maddelerden ayıran en önemli özelliklerden birisi polidispersite özelliğidir. Bu özellik nedeni ile bir polimer örneğinde bulunan tüm moleküllerin kütlelerini temsil etmek için ortalama mol kütlesi kavramı ortaya atılmıştır. Polimerlerin önemli fiziksel özellikleri onların ortalama mol kütlesi kadar mol kütlesi dağılımını da etkiler. Örneğin, polimerlerin işlenebilirliği, film yapma yeteneği, mekanik özellikleri mol kütlesi dağılımına çok bağlıdır. Bu nedenle polimerlerin kullanım yerine uygunluğu araştırılırken hem ortalama mol kütlesi hem de mol kütlesi dağılımının önceden bilinmesi gerekir. Bir polimer örneğinde bulunan molekül kütlesi dağılımının genişliği heterojenlik indisi ile verilir ve H_I ile gösterilir.

$$H_I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$\overline{M}_w$: Kütlece ortalama Molekül ağırlığı

$\overline{M}_n$: Sayıca ortalama Molekül ağırlığı

Ancak, bir polimer örneğinin heterojenlik indisinin bilinmesi o polimer örneğinin mol kütlesi dağılımı hakkında tam bir fikir vermez. Polimer örneğini tümüyle karakterize edebilmek için mol kütlesi dağılımının ayrıntılı bir şekilde bilinmesi gerekir.

Çünkü bir polimerin mol kütlesi dağılımı aynı zamanda o polimerin elde edildiği polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını ortaya çıkarabilecek bilgiler de verir.

3.8. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerleşme reaksiyonlarını iki temel grupta toplamak mümkündür.

1-Kondensasyon Reaksiyonları (Kütle Polimerizasyonu)

2-Katılma Reaksiyonlar (Zincir Polimerizasyonu)

3.8.1. Kondensasyon (kütle) reaksiyonları,

Bu polimerleşme reaksiyonunda, polimer oluşumu adım adım ilerler. Bir sonraki reaksiyon adımı için dayanıklı moleküller var oluncaya kadar dimer, trimer v.s. çeşitli ara ürünler oluşur. Kondenzasyon polimerleşmesi sırasında çoğu kez ortamdan küçük molekülü bir ürün (H_2O , HCl gibi) ayrılır.

Kondenzasyon ürünü her iki uçta reaksiyonu devam ettirecek görevli grup taşıdığı için, kondenzasyon reaksiyonu sürer ve sonuçta bir makromolekül oluşur.

3.8.2. Katılma (zincir) reaksiyonları,

Monomerden polimere kadar olan reaksiyonlarda yan ürün çıkması olmaksızın meydana gelmeleri ile karakterize edilirler. Polimer zincirinin oluşumu, bir saniyeden daha az bir sürede ve birden bire meydana gelir. Bu reaksiyon, radikalik ve iyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrıca, iyonik zincir polimerleşmesinde, anyonik ve katyonik olmak üzere iki gruba ayrılır.

3.9. Serbest Radikalik Polimerleşme

Polimerleşmeye girecek küçük molekül, monomer yapısından hiçbir şey kaybetmeksizin birbirine kovalent bağlarla eklenerek polimer molekülünü oluşturur.

Bu bir zincir reaksiyonu olduğundan, ilk radikal oluşumu, başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transfer gibi beş temel reaksiyon basamağından geçerek meydana gelir.

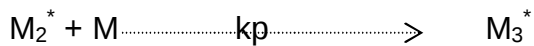
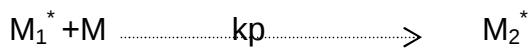
İlk Radikal Oluşumu



Başlama :



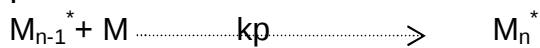
Büyüme :



.

.

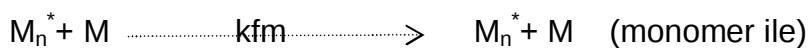
.

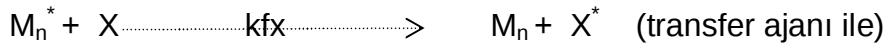
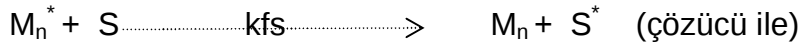
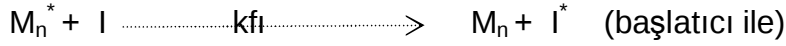
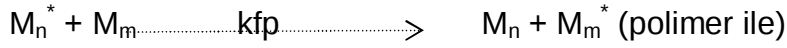


Sonlanma :



Zincir transferi,





İlk radikal oluşum basamağı:

Işınlama, sıcaklık etkisi ya da bir başlatıcı kullanılarak zincir reaksiyonu başlatılır. Bu basamakta aktif bir merkez oluşur. Bu aktif merkez radikalik yada iyonik karakterde olabilir.

Başlama basamağı:

Oluşan bu aktif merkeze (M_1) monomeri katılarak (M_1^*) monomer radikali oluşur ve reaksiyon başlatılır.

Büyüme basamağı:

Monomer radikalleri diğer monomerle birleşerek büyüme olur.

Sonlanma basamağı:

Bu son tepkimede, n merli aktif zincirin, yine n merli aktif zincirle sonlanarak $2n$ ya da $n+m$ tane mer içeren uzun bir polimer molekülü oluşur ve zincir artık büyümmez. En yaygın sonlanma prosesi; büyüyen iki zincir arasında, büyüyen bir zincir ile bir başlatıcı radikal arasında veya büyüyen bir zincir ile reaksiyon kabı duvarları arasında çarpışmaların meydana gelmesinden oluşur.

Zincir transfer basamağı;

Radikalin (M_n^*), yeraldığı başlama, büyüme ve sonlanma reaksiyonları dışında monomer, polimerleşme molekülü veya çözücü molekülü ile de reaksiyona girebilir.

3.10. Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesinde Tepkime Hızı ve Polimerin Molekül Kütlesini Etkileyen Faktörler

Polimerleşme tepkimesinin karakteri, çeşitli faktörlerin etkisiyle değişikliklere uğrar. Genel kinetik kurallar dikkate alınarak, bu faktörlerin serbest radikal zincir polimerleşme tepkimesinin sonuçlarına yapabileceği etkilerin açıklanması mümkündür. Serbest radikal polimerleşmesinde tepkime hızı ve polimerin molekül kütlesine etki eden temel faktörler;

- a- Sıcaklık,
- b- Monomer derişimi,
- c- Başlatıcı derişimi,
- d- Basınçtır,

3.11. Yarı Kesikli Polimer Reaktörleri

Kesikli reaktörler kimyasal endüstri, organik kimya ve biyoteknoloji proseslerinde çok kullanılan bir reaktör tipidir. Bu reaktörlerin kullanılma nedenleri:

- 1-Reaksiyon seçiciliğini geliştirmek için reaktant derişiminin kontrolü
- 2-Polimerleşme gibi tepkimelerde ürünün derişim dağılımının kontrolü amacıyla reaktantların küçük miktarlarda eklenmesi
- 3- Ekzotermik tepkimelerde reaksiyonun ısı ürününün kontrolü
- 4-Organizma veya enzim üretiminde substratın toksik madde vermesinin önlenmesi
- 5-Seçiciliği ve dönüşümün artırılması için ürünün uzaklaştırılması
- 6-Isıl parçalanmanın önlenmesi

Ancak, kimyasal ve biyokimyasal endüstrisinde yarı kesikli reaktörler az kullanılmaktadır. Bunun esas nedeni, bu tip reaktörlerde, diferansiyel denklemlerin analitik çözümlerinin zor olmasıdır. Ayrıca, yarı kesikli reaktörlerde, derişim, sıcaklık ve hacim sürekli değişmektedir.

Yarı kesikli reaktörlerde yükleme koşulları reaktör sıcaklık profili ve besleme hızı profillerinin saptanması gerekir. Bu değerler genellikle deneme yanılma, dinamik optimizasyon, deneylerle bulunur.

Sürekli proseslerde, solvent, monomer ve başlatıcı reaktöre konulduktan sonra belli bir akış hızında gönderilirken, yarı kesikli reaktöre, başlangıçta belli bir miktar materyal konulur. Ancak bu miktarın ne kadar olacağı, ne olacağı bir problemdir. Minimum miktar karıştırılabilecek miktar olarak alınabilir ki buda reaktörün yaklaşık %10-15 dir.

4. POLİMERLEŞME DİNAMİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELLEME

4.1. Sürekli Başlatıcı İçin Stirenin Serbest Polimerleşme Kinetiği

Polimer reaktöründe, başlatıcının sürekli eklenmesi durumunda, sistemi ifade eden matematiksel model denklikleri aşağıda verilmiştir.

$$R_i = 2fk_d I \quad [4.1]$$

Yarı kararlı hal yaklaşımına göre başlama reaksiyon hızı sonlanma reaksiyon hızına eşittir.

$$R_i = (k_{tc} + k_{td}) [R^*]^2 \quad [4.2]$$

Eşitliklerde $[R^*]$ toplam radikal konsantrasyonu, f de başlatıcı etkinliğini göstermektedir. Bu iki eşitlikten R_i elimine edilerek $[R^*]$ için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$[R^*] = \left[\frac{2fk_d I}{k_t} \right]^{1/2} \quad [4.3]$$

Başlatıcı için aşağıdaki hız eşitliği yazılır. Bura da başlatıcı akış hızının çok düşük olduğu ve reaktördeki hacmi değiştirmedeği kabul edilmiştir.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I + F \quad [4.4]$$

Burada F başlatıcı besleme akış hızıdır.

Monomer için;

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M [R^*] - k_{fm} M [R^*] = - \frac{(k_1 + k_2) M I^{1/2}}{g} \quad [4.5]$$

Solvent için;

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{k_3 S I^{1/2}}{g} \quad [4.6]$$

Transfer ajanı için;

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{k_4 X I^{1/2}}{g} \quad [4.7]$$

Toplam polimer miktarının zamanla değişimi aşağıda yazılmıştır.

$$\frac{dM_T}{dt} = \frac{-k_{tc}[R^*]^2}{2} + k_{td}[R^*]^2 + k_{fm}[R^*]M + k_{fs}[R^*]S + k_{fx}[R^*]X \quad [4.8]$$

$$\frac{dM_T}{dt} = 2f\left(1 - \frac{v}{2}\right)k_d I + \frac{k_2 M I^{1/2}}{g} + \frac{k_3 S I^{1/2}}{g} + \frac{k_4 X I^{1/2}}{g} \quad [4.9]$$

Başlangıç koşulları; $M = M_0$, $X = X_0$ ve $M_T = 0$ olarak alınmıştır.

Hız sabitleri ise;

$$k_1 = \left(\frac{2f \cdot k_d}{k_t}\right)^{1/2} \cdot k_p = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$$

$$k_2 = \left(\frac{2f \cdot k_d}{k_t}\right)^{1/2} \cdot k_{fm} = A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

$$k_3 = \left(\frac{2f \cdot k_d}{k_t}\right)^{1/2} \cdot k_{fs} = A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right)$$

$$k_4 = \left(\frac{2f \cdot k_d}{k_t}\right)^{1/2} \cdot k_{fx} = A_4 \exp\left(\frac{-E_4}{RT}\right)$$

$$v = \frac{k_{tc}}{k_t} = \frac{k_{tc}}{k_{tc} + k_{td}}$$

$$b = 2 \cdot f \cdot \left(1 - \frac{v}{2}\right)$$

Burada;

k_d = Başlatıcı reaksiyon hız sabiti

k_p = Çoğalma reaksiyon hız sabiti

k_t = Sonlanma hız sabiti

f = Başlatıcı etkinlik faktörü

Ortalama zincir uzunluğu sayısı (X_n) aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\bar{X}_n = \frac{\sum r^* M_r}{\sum M_r} = \frac{M_0 - M}{M_T} \quad [4.10]$$

4.1.1. Hamiltonian yöntemi ile optimizasyon

İzotermal kesikli proses için amaç, optimal başlatıcı besleme hızını (F) bulmaktır. Bu yüzden aşağıda verilen performans indeksinin sağlanması gerekir (20).

$$\text{Min} \left\{ t_f \int_0^{t_f} dt \right\} \quad [4.11]$$

verilen sıcaklıkta ortalama zincir uzunluk sayısı $X_n(t_f) = X_n^*$ ve son dönüşüm $m(t_f) = m^*$ olarak alınmıştır. Kontrol değişkenleri F ya da I 'dir.

Hamiltonian “Eş.4.5” ve “Eş.4.9” denklemlerine uygulandığında aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$H = -\lambda_1 \frac{(k_1 + k_2) M I^{1/2}}{g} + \lambda_2 \left[2f \left(1 - \frac{v}{2} \right) k_d I + \frac{k_2 M I^{1/2}}{g} + \frac{k_3 S I^{1/2}}{g} \right] + \lambda_3 \frac{k_4 X I^{1/2}}{g} \quad [4.12]$$

Burada; λ_i 'ler adjoint değişkenleridir. Adjoint değişkenleri aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial X_i} \quad [4.13]$$

Burada X_i : durum değişkenidir.

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial M_T} = 0 \text{ olduğundan } \lambda_2 = \text{sabittir.} \quad [4.14]$$

Maksimize edilecek başlatıcı (I)

$$H=0 \quad [4.15]$$

$$\frac{\partial H}{\partial I} = 0 \quad [4.16]$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial I^2} < 0 \quad [4.17]$$

Şartlarını sağlamalıdır. Bu yüzden $H=0$ uygulayarak “Eş.4.12” sıfıra eşitlenir.

$$0 = -\lambda_1 \frac{(k_1 + k_2)MI^{1/2}}{g} + \lambda_2 \left[2f\left(1 - \frac{v}{2}\right)k_d I + \frac{k_2 MI^{1/2}}{g} + \frac{k_3 SI^{1/2}}{g} \right] + \lambda_3 \frac{k_4 XI^{1/2}}{g} - 1 \quad [4.18]$$

“Eş.4.12” nın I’ya göre türevi alınıp sıfıra eşitlenip ve buradan I çekilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I = \frac{1}{\lambda_2 2f\left(1 - \frac{v}{2}\right)k_d} \quad [4.19]$$

Bu eşitlikte I sabittir. Çünkü λ_2 ve k_d verilen bir sıcaklıkta sabittir. Böylece “Eş.4.16” sağlanmış olur. “Eş.4.17” eşitliğinin sağlanıp sağlanmadığına bakmak için “Eş.4.12” eşitliğinin I’ya göre iki kere türevi alınırsa;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial I^2} = \frac{-1}{2I^2} \quad [4.20]$$

elde edilir. Bu eşitlik her zaman negatiftir. Böylece “Eş.4.17” nolu koşulda sağlanmıştır.

Reaksiyon sırasında başlatıcı anında harcandığından ortamdaki başlatıcı miktarının (I)’nın sabit tutulabilmesi için sürekli ilavesi şarttır. Böylece başlatıcının zamanla değişimi sıfır ($dI/dt=0$) olur. Başlatıcı besleme hızı F, “Eş.4.4” nolu eşitlikten aşağıdaki gibi elde edilir.

$$F_i = I k_d \quad [4.21]$$

Yukarıdaki eşitlikte l'nın değeri “Eş.4.19” , “Eş.4.21”, yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$F = \frac{1}{\lambda_2 2f(1 - \frac{v}{2})} \quad [4.22]$$

Monomer dönüşümünü veren “Eş.4.5” denkleminin integrali alınır;

$$W = - \int_{M_0}^M g \frac{dM}{M} = (k_1 + k_2) * I^{1/2} * t \quad [4.23]$$

$M_0 > M > M_1$ (ya da $0 < m < 0.3$), jel etkisi olmadığında ($g=1$);

$$W = \ln \frac{M_0}{M} = \ln \frac{1}{1 - m} \equiv \beta \quad [4.24]$$

Dönüşüm arttıkça, jel etkisi başlayacaktır.

$0.3 < m < 0.8$, jel etkisi olduğunda;

$$g = g(m) = 0.5093 + 2.43m - 3.7473 m^2$$

$$W = - \int_{M_0}^{M_1} \frac{dM}{M} - \int_{M_1}^M g(m) \frac{dM}{M} \quad [4.25]$$

olacaktır.

Zincir transfer ajanı için ; “Eş.4.7” nolu denklem “Eş.4.5” nolu denkleme bölünürse:

$$\frac{dX/dt}{dM/dt} = \frac{-k_4 * X * I^{1/2} / g}{-(k_1 + k_2) * M * I^{1/2} / g} \quad [4.26]$$

elde edilir.

Gerekli kısaltmalar yapılır ve integrali alınır aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{X}{X_0} = \left(\frac{M}{M_0} \right)^{k_4/k_1+k_2} \quad [4.27]$$

“Eş.4.9” nolu eşitlik integre edilirse;

$$M_T = 2f(1 - \frac{v}{2})k_d t - \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} (M_0 - M) - (S_0 - S) - (X_0 - X) \quad [4.28]$$

İfadesi elde edilir.

$M_T = \frac{M_0 - M}{X_n}$, “Eş.4.23” ve “Eş.4.27” eşitlikleri “Eş.4.28” eşitliğinde yerine konulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{M_0 - M}{X_n} = \frac{2f(1 - \frac{v}{2})W^2 k_d / t}{(k_1 + k_2)^2 - (k_2/(k_1 + k_2)) \cdot (M_0 - M) - S_0(1 - (1 - m)^{k_3/k_1+k_2}) - X_0(1 - (1 - m)^{k_4/k_1+k_2})} \quad [4.29]$$

Buradan t_f çekildiğinde;

$$t_f = \frac{2f(1 - \frac{v}{2})W^2 k_d}{(k_1 + k_2)^2 [M_0 m \cdot [1/\overline{X_n} - (k_2/(k_1 + k_2))]] - S_0(1 - (1 - m)^{k_3/k_1+k_2}) - X_0(1 - (1 - m)^{k_4/k_1+k_2})]^2} \quad [4.30]$$

Minimum sonlanma zamanını veren eşitlik elde edilmiş olur.

W^* ; minimum son zamandaki W değeridir.

“Eş.4.30” “Eş.4.23” eşitliğinde yerine yazılır gerekli kısaltmalar yapılırsa aşağıdaki optimum başlatıcı derişimini veren eşitlik elde edilir.

$$I^* = \left[(k_1 + k_2) \frac{[M_0 m \cdot [1/\overline{X_n} - (k_2/(k_1 + k_2))]] - S_0(1 - (1 - m)^{k_3/k_1+k_2}) - X_0(1 - (1 - m)^{k_4/k_1+k_2})}{2f(1 - \frac{v}{2})W^*} \right]^2 \quad [4.31]$$

Bu yöntemle optimum başlatıcı miktarları, besleme akış hızı ve polimerleşme süresi için yazılan bilgisayar programı Ek.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Stirenin serbest radikalik polimerleşme kinetik sabitleri ;

SABİT	DEĞERİ	BİRİMİ
Ad	$2,6 \cdot 10^{16}$	s^{-1}
Ap	$1,051 \cdot 10^7$	L/mol.s
At	$1,255 \cdot 10^9$	L/mol.s
Ed	34200	cal/mol.K
Ep	7060	cal/mol.K
Et	1680	cal/mol.K
M _ü	6,6985	mol/l
f	0,5	- -
g	1	- -
m*	0,5-0,3	- -
Xn*	500-1000	- -
v	1	- -

4.2. Soğutma Ceketli Yarı Kesikli Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli

Matematiksel modelleme için yapılan varsayımlar aşağıda verilmiştir.

- Her bir radikalin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır.
- Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
- Yarı kararlı hal yaklaşımı radikal konsantrasyonlar için geçerlidir ve zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
- Jel etkisi $g=1$ olarak alınmıştır.

Soğutma ceketli yarı kesikli bir polimer reaktörünün matematiksel modeli, kütle ve enerji denklemleri şeklinde verilmiştir.

a-)Enerji denklemleri;

Enerji denklemlerinin yazılmasında aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır.

- 1-Enerji denklemlerinde, sadece çoğalma ısısı göz önüne alınmış; diğer ısılar (başlama ve sonlanma ısıları) ihmal edilmiştir.
- 2-Soğutma suyunun; giriş ısısı sabit kabul edilmiştir.

Reaktör için Enerji Denkliği

$$\frac{d(VT_r)}{dt} = \frac{Q + (-\Delta H_p)R_m k_p V - UA(T_r - T_c)}{\rho C_p} + F_m T_m \quad [4.32]$$

Ceket için Enerji Denkliği

$$\frac{dT_{c0}}{dt} = \frac{m_c C_{pc} (T_{ci} - T_{c0}) + UA(T_r - T_c)}{V_c \rho C_p} \quad [4.33]$$

$$T_c = \frac{T_{ci} + T_{c0}}{2} \quad [4.34]$$

b-)Kütle denklilikleri:

Reaktör için kütle denkliliklerinin yazılmasında da bazı varsayımlar yapılmıştır.

- 1-Reaktörde, tam karıştırma olduğu varsayılarak, bütün bölgeler için sıcaklık ve dönüşüm aynı kabul edilmiştir.
- 2-Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece, derişimde meydana gelen değişmelerin, reaksiyon sırasında oluşan değişimlere eşit olduğu kabul edilmiştir.
- 3- Başlatıcı hacminin değişmediği kabul edilmiştir.

Toplam Kütle Denkliği

(Reaktörde Kütle Birikimi) =(Giren Kütle Akış Hızı)

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = F_m \rho_m + \xi \frac{dM}{dt} + F_i \rho_i \quad [4.35]$$

Burada ρ_m monomerin yoğunluğunu, ρ_i başlatıcının yoğunluğunu, ξ ise 1 mol polimerleşen monomer için reaktör hacmindeki değişimi göstermektedir. $\rho = \rho_m$, $\xi = 0$ ve başlatıcının reaktör hacmini değiştirmedeği varsayılırsa

$$\frac{dV}{dt} = F_m \quad \text{elde edilir} \quad [4.36]$$

Bileşen Denklikleri

Monomer:

$$\frac{d(VM)}{dt} = -k_p [R^*]MV + F_m M_f \quad [4.37]$$

$$M(0) = M_0$$

Bu denklik aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$\frac{MdV}{dt} + \frac{VdM}{dt} = -k_p [R^*]MV + F_m M_f \quad [4.38]$$

$$\frac{dV}{dt} = F_m \quad \text{"Eş.4.36" eşitliği yerine yazılırsa}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{V} (-k_p [R^*]MV + F_m M_f - MF_m) \quad [4.39]$$

Başlatıcı:

$$\frac{d(VI)}{dt} = -k_d IV + F_i I_i \quad [4.40]$$

$$I(0) = I_0$$

$$\frac{IdV}{dt} + \frac{VdI}{dt} = -k_d IV + F_i I_i \quad [4.41]$$

veya

$$\frac{dV}{dt} = F_m \quad \text{"Eş.4.36" eşitliği yerine yazılırsa}$$

$$\frac{VdI}{dt} = -k_d IV + F_i I_i - IF_m \quad [4.42]$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I + \frac{F_{I_1} - IF_m}{V} \quad [4.43]$$

Solvent:

$$\frac{d(VS)}{dt} = F_m S_m \quad [4.44]$$

$$S(0) = S_0$$

$$\frac{SdV}{dt} + \frac{VdS}{dt} = F_m S_m \quad [4.45]$$

veya

$$\frac{dV}{dt} = F_m \quad \text{"Eş.4.36" eşitliği yerine yazılırsa}$$

$$\frac{VdS}{dt} = F_m S_m - F_m S \quad [4.46]$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_m (S_m - S)}{V} \quad [4.47]$$

Ölü polimer zincir uzunluğu sıfırcı moment (zincir transferi yok)

$$\frac{d[D_0 V]}{dt} = \left(\frac{k_{tc} [R^*]^2 V}{2} + k_{td} [R^*] V \right) \alpha [R^*] \quad [4.48]$$

$$\text{Birleşme ile sonlanma} \quad : \quad \frac{k_{tc} [R^*]^2 V}{2}$$

$$\text{Orantılı sonlanma için} \quad : \quad k_{td} [R^*] V$$

Birinci moment

$$\frac{d[D_1 V]}{dt} = (k_{tc} [R^*] V) \frac{[R^*]}{1 - \alpha} \quad [4.49]$$

İkinci moment

$$\frac{d[D_2 V]}{dt} = (k_{tc} [R^*] V (\alpha + 2)) \frac{[R^*]}{(1 - \alpha)^2} \quad [4.50]$$

Bu denkliklerde

$$\alpha = \frac{k_p M}{k_p M + k_t [R^*]} \quad [4.51]$$

$$k_t = k_{tc} + k_{td} = k_{tc} \quad [4.52]$$

$$[R^*] = \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} \quad [4.53]$$

$$M_n = \frac{D_1 M_{wm}}{D_0} \quad M_w = \frac{D_2 M_{wm}}{D_1} \quad [4.54]$$

M_n : Sayıca ortalama mol ağırlık sayısı

M_w : Ağırlıkça ortalama mol ağırlık sayısı

S_f : Polimerin kütle kesri

$$S_f = \frac{D_1 M_{wm}}{D_1 M_{wm} + M M_{wm} + S M_{ws}} \quad [4.55]$$

Monomer dönüşümü yarı kesikli bir reaktörde aşağıda verilen bağıntıdan hesaplanabilir.

$$X_m = \frac{M_0 V_0 + M_0 \int_t^0 F_m dt - MV}{M_0 V_0 + M_0 \int_t^0 F_m dt} \quad [4.56]$$

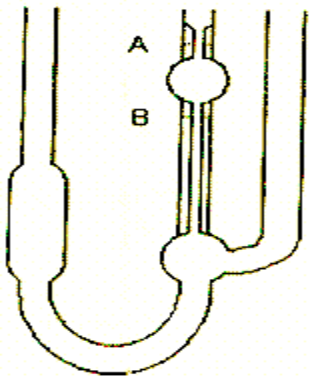
5. MATERYAL VE METOD

5.1. Başlatıcının Hazırlanması

Stirenin polimerleşme reaksiyonunda, başlatıcı olarak benzoil peroksit ($C_{14}H_{10}O_4$) kullanılmıştır. Fakat benzoil peroksit kullanılmadan önce içindeki safsızlıklardan ve nemden kurtulmak için saflaştırılması gerekir. Bu işlem için, 50 gr. benzoil peroksit tartılır, 250 ml kloroform ve 500 ml. metanol içinde çözülür. Bu karışım 0 °C'de en az 48 saat kristallendirilir. Oluşan kristaller, süzgeç kâğıdından geçirilerek ayrılır. Süzgeç kâğıdında kalan kristaller, metanolden geçirilerek yıkanır ve desikatörde kurutularak kullanılır. Böylece, %99,3 saflıkta benzoil peroksit elde edilir.

5.2. Ubbelohde Viskozimetre ile Polistirenin Molekül Ağırlığının Hesaplanması

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltisinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir.



Şekil 5.1 Ubbelohde viskozimetresi

Şekillerdeki kapillerler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek , Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozite (η) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad [5.1]$$

r: Kapiler yarıçapı

l: Kapiler boyu

p: Çözeltinin basıncı

Viskozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti} \quad [5.2]$$

$$V/t = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü} \quad [5.3]$$

Seyreltik çözeltiler için $p=p_0$ varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad [5.4]$$

Yukarıdaki bağıntıdan viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl viskozitesi (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi(η_{sp}) kullanma daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad [5.5]$$

Spesifik viskozitenin polimer derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k' [\eta]^2 c^2 \quad [5.6]$$

Yukarıdaki bağıntıda k' Huggins sabitidir. η_{sp} / c oranı viskozite sayısı veya indirgenmiş viskozite olarak tanımlanır. Polimer derişimi arttıkça viskozite sayısı küçölür ve limit halde indirgenmiş viskozite, limit viskozite sayısı ya da intrinsik viskozite olarak bilinen $[\eta]$ bulunur.

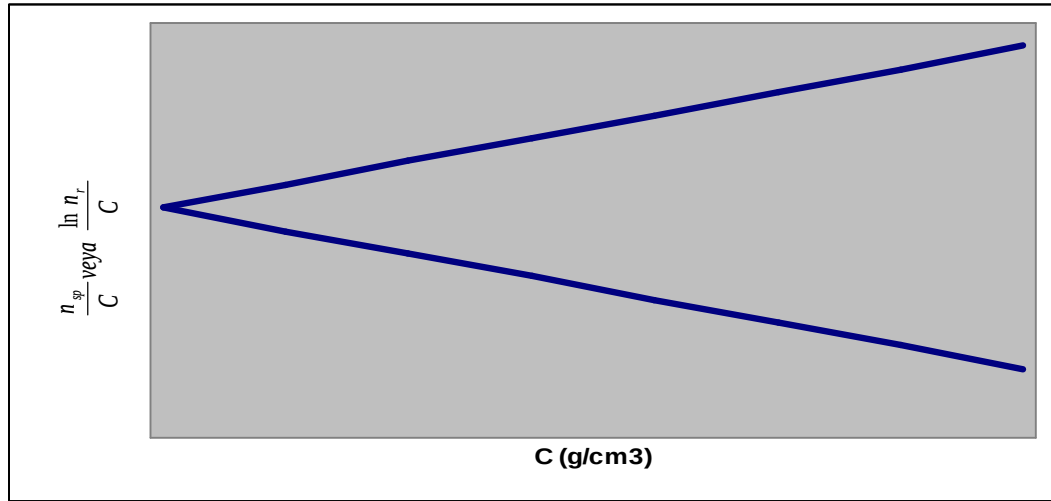
$$[\eta] = \lim(\eta_{sp} / c) \quad [5.7]$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad [5.8]$$

Bağıntıdaki $\ln \eta_r / c$ oranı inherent viskozite yada logaritmik viskozite sayısı olarak tanımlanır.

İntrinsik viskozite molekül ağırlığı ilişkisi

$$[\eta] = K M_v^\alpha \text{ (Mark houwink bağıntısı)} \quad [5.9]$$



Şekil 5.2: İndirgenmiş viskozitenin bulunması için uygun doğrular

Mark- Houwink sabitleri K ve α her bir polimer-çözücü sitemi için bellidir.

Çizelge 5.1 Mark- houwink sabitleri K ve α

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	K x 10 ² (cm ³ /g)	α
Polistiren	Benzen	20	1,23	0,72
	Metil etil keton	20–40	3,82	0,58
	Toluen	20–30	1,05	0,72

5.3. Polistirenin Dönüşüm Hesabı

Bunun için, viskozite ölçümlerinde olduğu gibi, belli zaman aralıklarında, reaktörden numune alınır. Alınan 5ml. polimer çözeltisi, içerisinde 50 ml. metanol bulunan kaba boşaltılarak, polimerin çökmesi sağlanır. Çöküp ayrılan polistiren, daha önceden ağırlığı bilinen, bir süzgeç kâğıdından, nuçe erleni yardımıyla süzülür. Süzülmüş polistiren, desikatörde bir gün bekletilerek, kurutulur. Kurutulan polistiren, tartılır. İlk tartım (boş süzgeç kâğıdının ağırlığı) ve son tartım bilindiğinden dönüşüm şu şekilde hesaplanır.

$$\text{Dön} = \frac{(PW \cdot V_T \cdot 100)}{(5 \cdot V_s \cdot \rho_s)} \quad [5.10]$$

Burada; PW, (son tartım- ilk tartım) farkını; V_T , toplam hacmi; r_s , stirenin yoğunluğunu gösterir.

Reaksiyon süresinde, belli zaman aralıklarında alınan, her numune için yapılan bu işlemle, polimer dönüşümünün zamanla değişimi belirlenir.

5.4. Yarı Kesikli Polimer Reaktörü

Polimerleşmenin yapıldığı, soğutma ceketli yarı kesikli reaktör, camdan yapılmıştır. Reaktörün iç hacmi, 1300 ml. , soğutma ceketi hacmi, 2000 ml. dir. Reaktörün iç çapı, 9,8 cm., yüksekliği ise 16,5 cm.'dir. Soğutma ceketi çapı, 2 cm'dir.

Reaktör kapağı da, camdan yapılmıştır. Kapağın üzerinde, 5 adet rodaj vardır. Bu rodajların 3'ü büyük, 2'si küçüktür. Ortadaki büyük rodaja, karıştırıcı; diğer iki büyük rodajdan birine, dalgıç ısıtıcı; diğerine başlatıcı, monomer beslemesi ve geri soğutucu diğer iki küçük rodajdan birine azot girişi diğerine termometre takılmıştır.

5.5. Dalgıç Isıtıcı

Reaktörün içindeki karışımı ısıtmak için, kuartz camdan yapılmış, dalgıç şeklinde bir ısıtıcı kullanılmıştır. Isıtıcının kuartz camdan yapılmış olmasının sebebi, ısıtıcının yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi içindir. Bu ısıtıcı elektrik akımının elle ayarlanabildiği varyaka bağlıdır.

5.6. Varyak

Rektör içine konulmuş olan dalgıç ısıtıcıya belli voltajlarda elektrik enerjisinin verildiği bir cihazdır. Reaktör içeriği, bu cihazdan dalgıç ısıtıcıya gönderilen elektrik enerjisi yardımıyla ısıtılmış veya sıcaklığı sabit tutulmaya çalışılmıştır.

5.7. Deney Yöntemi

Polistirenin molekül ağırlığı ve dönüşümü farklı koşullarda deneyler yapılarak incelenmiştir.

5.7.1. Kesikli reaktör sistemi ile yapılan çalışma:

Polimer reaktörüne başlatıcı, monomer ve solvent konularak polimer eldesi aşağıda verildiği şekilde yapılmıştır. (Deney 1)

Deney 1 : Saflaştırılmış (% 70) 875 ml stiren ve (% 30) 375 ml toluen karıştırılmış ve 1250 ml karışım reaktöre konulmuştur. Kapağın ortasındaki radoja karıştırıcı takılmış ve kapak kapatılmıştır. Kapağın üzerindeki diğer radojlara sırasıyla; dalgıç ısıtıcı, azot gazı, yoğunlaştırıcı (geri soğutucu),

termometre yerleştirilmiştir. Soğutma suyu ceket çıkışına da bir adet termoçift konulmuştur. Soğutma suyu 0,45 ml/sn akış hızında bir perilsatik pompa ile reaktöre gönderilmiştir. Isıtıcı bir varyağa bağlanmış ve akım ayarlanarak (150 V, 0,6 A) reaktör içeriği ısıtılmıştır. Reaktör yatışkın koşula gelince benzoil peroksit başlatıcısı eklenmiş ve polimerleşme deneyi başlatılmıştır.

Belirli zaman aralıklarında reaktör içi ve soğutma suyu çıkış sıcaklıkları ölçülmüş ve belirli periyotlar da deney düzeneğinden molekül ağırlığı tayini ve dönüşüm için 5 ml'lik numuneler alınmıştır.

5.7.2. Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktör sistemi

Bu çalışmada monomer ve çözücü karışımı yarı kesikli reaktöre konulmuş ve başlatıcı sisteme sürekli verilmiştir. Bu çalışmada iki farklı deney yapılmıştır. (Deney 2 ve Deney 3) Deney 2 de başlatıcının sisteme sürekli verilmesi ile molekül ağırlığı ve dönüşüme etkisi incelenirken Deney 3 de yine aynı şekilde başlatıcı sisteme sürekli verilirken derişime aniden basamak etkisi verilmiş ve molekül ağırlığı ve dönüşüme etkisi incelenmiştir.

Deney 2: Deney 1 de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Reaktör yatışkın koşula geldiğinde, başlatıcı atılarak deney başlatılmıştır. Ancak başlatıcı sisteme sürekli gönderilmiş ve belirli zaman aralıklarında dönüşüm ve molekül ağırlığı ölçülmüştür.

Deney 3: Deney 2 ' nin aynısıdır. Ancak 45. dakikada başlatıcı akış hızına basamak etkisi verilmiş ve akış hızı iki katına çıkartılmıştır.

5.7.3. Yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktör sistemi

Bu çalışmada başlatıcı ve monomerin reaktör sistemine sürekli verilmesi ile molekül ağırlığı ve dönüşüme etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı üç deney

yapılmış, besleme giriş sıcaklığının reaktör sıcaklığına ve monomer dönüşümüne etkisi incelenmiştir. (Deney 4 -Deney 5 ve Deney 6)

Deney 4 - Deney 5 ve Deney 6: Deneylerin yapılışı Deney 2 ' nin aynısıdır. Farklı olarak Monomer peristaltik pompa kullanılarak reaktöre belirli bir akış hızında ve belirlenen sıcaklıklarda pompalanmıştır.

Yapılan bütün deneylerle ilgili deney düzeneği Şekil 5.3' de verilmiştir.

Yapılan bütün deneylerin koşulları Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Deney Koşulları

Deney No	M_0 (mol/L)	T_{ci} ($^{\circ}$ C)	q_c (ml/sn)	F_m (L/dak)	F_i (mol/dak)	T_m ($^{\circ}$ C)	I_0 (mol/L)	t_r (dak)
1	6,699	18	0,45	-	-	-	0,0126	150
2	6,699	12,08	0,53	-	0,000122	-	0,00366	85
3	6,699	18,06	0,53	-	0,000122 $t \leq 45$	-	0,00366	85
					0,000244 $t > 45$		0,00732	
4	6,699	15,15	0,43	0,0138	0,000122	103	0,00366	85
5	6,699	13,16	0,35	0,0138	0,000122	13,16	0,00366	85
6	6,699	15,15	1	0,0138	0,000122	60	0,00366	85

6. DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLAR

Bu bölümde teorik ve deneysel çalışmalar anlatılmıştır. Ayrıca teorik veriler ile deneysel sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır.

6.1. Teorik Sonuçlar

Çalışmaların birinci kısmında minimum zamanda sıcaklık, başlatıcı derişimi, besleme akış hızı ve süresi Hamiltonian yöntemindeki denklemler kullanılarak $dt/dt=0$ bağıntısı ile optimizasyonu yapılmış ve Çizelge 6.1 ' de optimum değerler bulunmuştur (19). Bu çizelgedeki optimum sıcaklık değerleri kullanılarak teorik başlatıcı ve akış hızı elde edilmiştir. Elde edilen teorik değerler Çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Sürekli başlatıcı eklendiğinde stiren polimerizasyonu optimum teorik sonuçları

Monomer Dönüşümü (%)	Zincir uzunluğu	Zaman (dak)	Baş. Başlatıcı Derişimi (mol/l)	Başlatıcı Besleme Hızı (mol/l dak)	Sıcaklık °C
0,20	500	10,24	0,000704	0,000131	121,9
0,30	500	35,21	0,002276	0,0000172	114,57
0,40	500	47,41	0,002848	0,000171	112,03
0,50	500	83,81	0,003661	0,000122	107,21
0,60	500	152,09	0,004466	0,000081	102,95
0,70	500	254,02	0,005145	0,000057	98,94
0,80	500	368,97	0,005925	0,000045	95,05
0,20	1000	102,78	0,000335	0,000018	111,27
0,30	1000	115,53	0,001056	0,000025	106,96
0,40	1000	162,30	0,001460	0,000023	103,24
0,50	1000	276,65	0,001784	0,000017	97,58
0,60	1000	504,79	0,002253	0,000012	92,89
0,70	1000	810,87	0,002434	0,000009	91,36
0,80	1000	1182,91	0,002853	0,000007	86,69

Bu değerlerin içinden % 50 dönüşüm ve 500 zincir uzunluğu seçilerek bu koşullarda deneyler yapılmıştır.

Çizelge 6.2 Sürekli başlatıcı eklendiğinde stiren polimerizasyonu teorik sonuçları

Monomer Dönüşümü (%)	Zincir uzunluğu	Zaman (dak)	Baş. Başlatıcı Derişimi (mol/l)	Başlatıcı Besleme Hızı (mol/l dak)	Sıcaklık °C
0,20	500	28,48	0,000794	0,000148	121,9
0,30	500	33,55	0,002507	0,0000189	114,57
0,40	500	45,18	0,003138	0,000188	112,03
0,50	500	80,23	0,003996	0,000133	107,21
0,60	500	146,12	0,004839	0,000088	102,95
0,70	500	244,37	0,005561	0,000062	98,94
0,80	500	354,47	0,006424	0,000049	95,05
0,20	1000	94,08	0,000399	0,000021	111,27
0,30	1000	107,50	0,00122	0,000028	106,96
0,40	1000	151,50	0,001676	0,000027	103,24
0,50	1000	259,54	0,002027	0,000020	97,58
0,60	1000	476,58	0,002528	0,000013	92,89
0,70	1000	765,71	0,002731	0,000010	91,36
0,80	1000	1114,89	0,003212	0,000008	86,69

Ayrıca matematiksel modeller farklı koşullar için bilgisayar programında çözülmüş ve teorik dönüşümler elde edilmiştir. Bilgisayar programı Ek-2, Ek-3, Ek-4 ve Ek-5' de verilmiştir.

6.2. Deneyisel sonuçlar

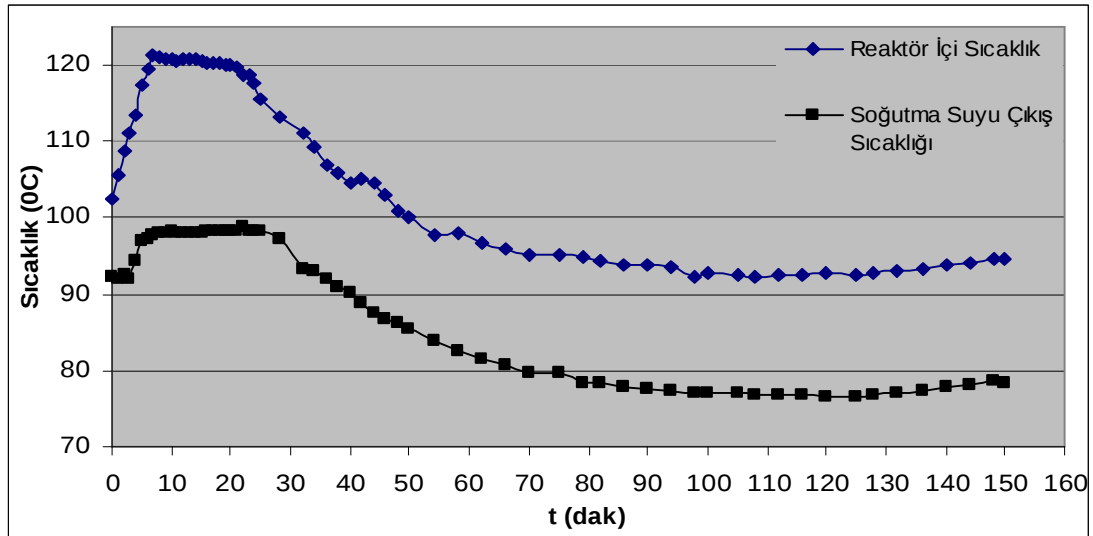
Çalışmalar kesikli reaktör, yarı kesikli reaktöre başlatıcının sürekli gönderildiği ve yarı kesikli reaktöre başlatıcı ve monomerin sürekli gönderildiği durumlar olmak üzere üç gruptan oluşmaktadır.

Kesikli Sistem Deney Sonuçları

Çalışmanın ilk kısmında kesikli reaktörde polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde yapılan bu çalışma da % 50 dönüşüm ve 500 zincir uzunluğu için bulunan optimum koşullarda deney yapılmıştır (17).

Reaktöre % 70 oranında (875 ml) stiren ve % 30 oranında (375 ml) toluen konmuş, reaktör içi $103,5^{\circ}\text{C}$ de yatışkın koşula geldiğinde 3,815 gr (0.0126 mol/L) başlatıcı (benzoilperoksit) aniden reaktöre eklenmiştir. Soğutma suyu 18°C sıcaklıkta ve 0,45 ml/sn akış hızında verilmiştir. Deney süresi toplam 150 dakikadır. Sistemin davranışını izleyebilmek için, belirli zaman aralıklarında 5 ml'lik numuneler alınmış ve dönüşüm ve molekül ağırlıkları ölçülmüştür.

Şekil 6.1' de kesikli bir reaktörde polimerleşme sırasındaki reaktör içi sıcaklık ile soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



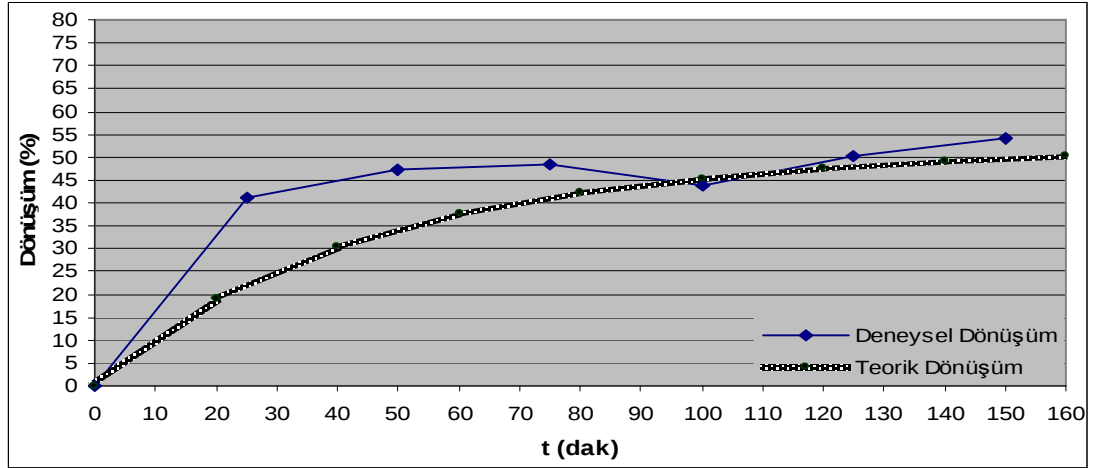
Şekil 6.1 Kesikli reaktör sistemi 1. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Çizelge 6.3' de kesikli reaktör sisteminde yapılan 1. deneyin belirli zaman aralıklarındaki dönüşüm değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.3 Kesikli reaktör sistemi 1. deney dönüşüm sonuçları

Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
t dak	25	50	75	100	125	150
Dön%	41	47,3	48,426	43,661	50,16	53,95

Şekil 6.2' de Çizelge 6.3' deki 1. deneyin deneysel dönüşüm değerleri ve EK-2' deki kesikli sistemin teorik dönüşüm değerlerini veren bilgisayar programının sonuçlarının zamanla değişimi grafik haline getirilmiştir.



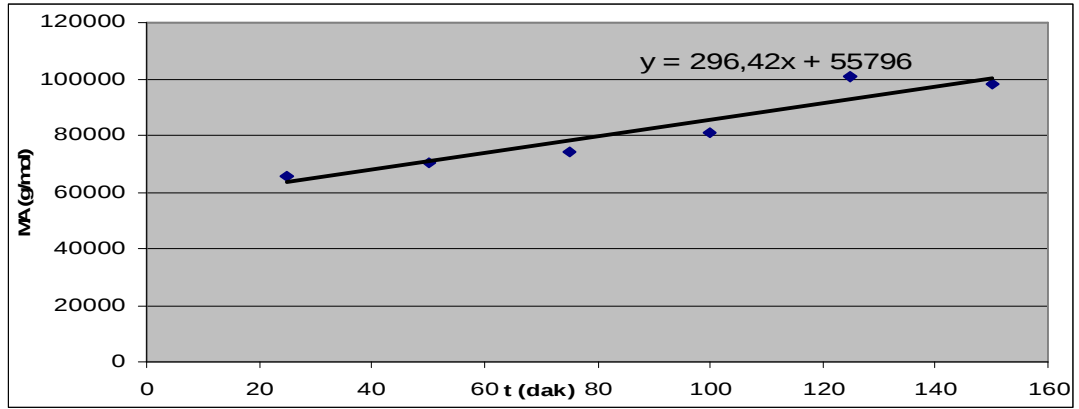
Şekil 6.2 Kesikli reaktör sistemi 1. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi

Çizelge 6.4 de kesikli sistemde yapılan hesaplanan 1. deneyin molekül ağırlığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.4 Kesikli reaktör sistemi 1. deney molekül ağırlığı sonuçları

Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
Ma (g/mol)	65763,65419	70444,57933	74381,42751	80849,60324	100868,4255	98090,06335

Şekil 6.3' de Çizelge 6.4' deki 1. deneyin molekül ağırlığı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.3 Kesikli reaktör sistemi 1. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi

Yarı Kesikli Sistem (sürekli başlatıcı) Deneysel Sonuçları

Çalışmanın ikinci kısmında sürekli başlatıcılı yarı kesikli sistem ile çalışılmıştır.

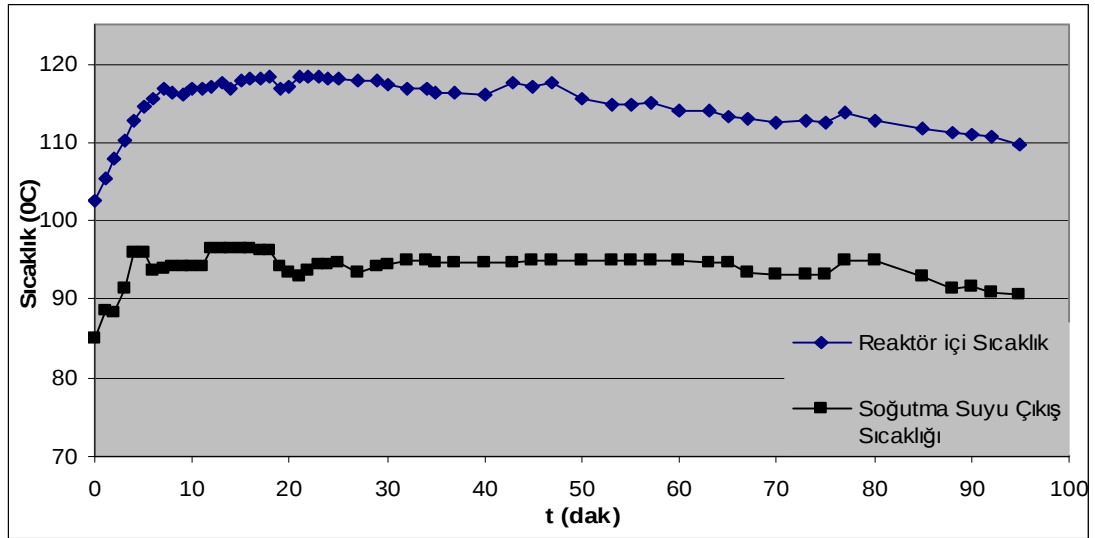
Bu çalışma da sürekli başlatıcılı yarı kesikli sistem % 50 dönüşüm ve 50000 kg/mol molekül ağırlığı için bulunan optimum koşullarda 2 adet deney yapılmıştır.

Deneyler de monomer ve çözücü karışımı yarı kesikli reaktöre eklenmiş ve başlatıcı sisteme sürekli verilmiştir. İkinci deneyde başlatıcı sisteme sürekli aynı derişimde verilmiş, üçüncü deneyde ise aynı şekilde başlatıcı sisteme sürekli verilirken başlatıcı derişimi belirli bir zamanda iki katına çıkartılarak basamak etkisi verilmiştir.

İkinci deney 103,5 °C yatışkın koşul sıcaklığında başlatıcının 1,108 gr (0,00366 mol/Lt) ani eklenmesi ile başlatılmış ve kesikli bir şekilde başlatıcı 0,000122 mol/dak miktarda sisteme verilmiştir. Soğutma suyu 12,08 °C de sıcaklıkta ve 0,53 ml/sn akış hızında verilmiştir. Deney toplam 85 dk devam etmiştir.

Üçüncü deney 103,5 °C yatışkın koşul sıcaklığında başlatıcının 1,108 gr (0,00366 mol/Lt) ani eklenmesi ile başlatılmış ve kesikli bir şekilde başlatıcı 0,000122 mol/dak miktarda sisteme verilmiştir 45. dakikadan sonra başlatıcı derişimi iki katına çıkartılarak 0,000244 mol/dak eklenmeye başlanmıştır. Soğutma suyu 18,06 °C de sıcaklıkta ve 0,53 ml/sn akış hızında verilmiştir. Deney toplam 85 dk devam etmiştir.

Şekil 6.4' de yarı kesikli bir reaktörde başlatıcının sürekli gönderilmesi ile oluşan polimerleşme reaksiyonunun reaktör içi sıcaklık ile soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



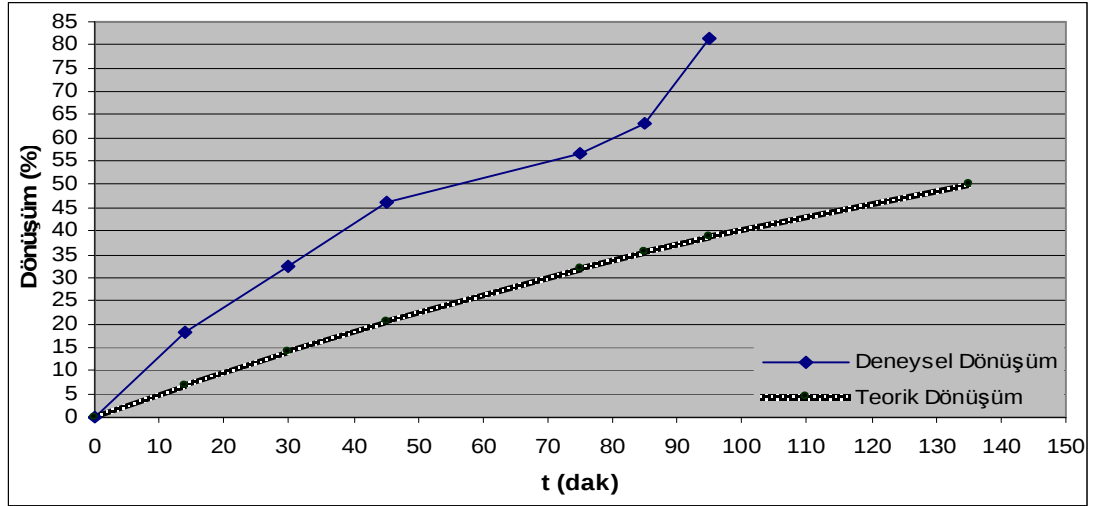
Şekil 6.4 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Çizelge 6.5' de yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktör sisteminde yapılan 2. deneyin belirli zaman aralıklarındaki dönüşüm değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.5 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney dönüşüm sonuçları

Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
t dak	14	30	45	75	85	95
Dön%	18,39	32,51	45,98	56,81	63	81,44

Şekil 6.5' de Çizelge 6.5' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktörde yapılan 2. deneyin deneysel dönüşüm değerleri ve EK-3' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) sistemin teorik dönüşüm değerlerini veren bilgisayar programının sonuçlarının zamanla değişimi grafik haline getirilmiştir.



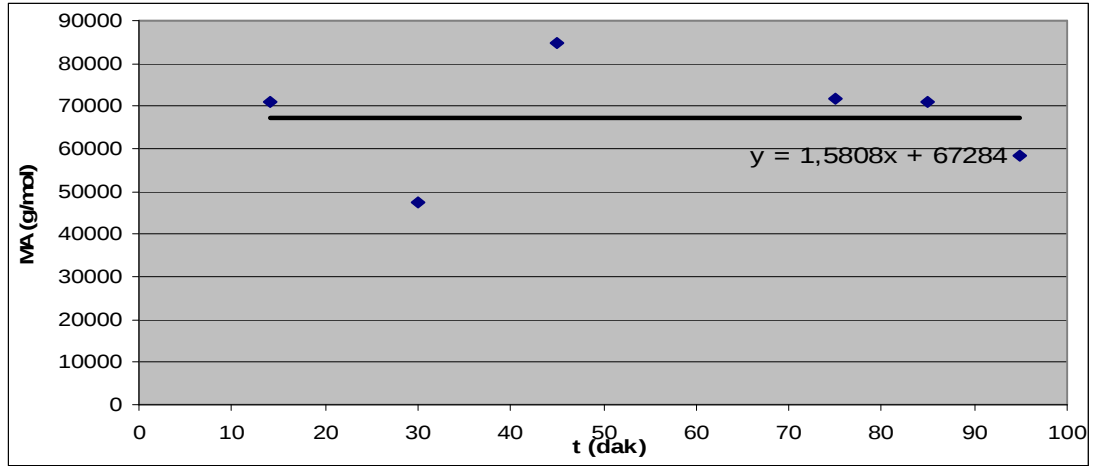
Şekil 6.5 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi

Çizelge 6.6 de yarı kesikli (sürekli başlatıcı) sistemde yapılan ve hesaplanan 2. deneyin molekül ağırlığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.6 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney molekül ağırlığı sonuçları

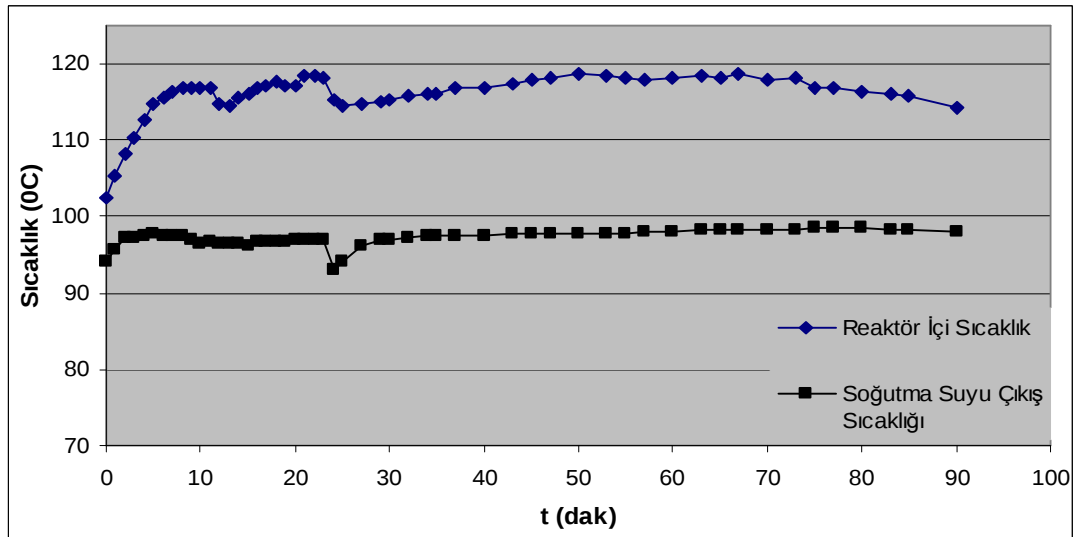
Numune	1.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
MA (g/mol)	71053,4519	84648,6704	71780,0043	70937,3753	58357,2990

Şekil 6.6' da Çizelge 6.6' deki 2. deneyin molekül ağırlığı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.6 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 2. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi

Şekil 6.7' de yarı kesikli bir reaktörde başlatıcının sürekli gönderilmesi ve 45. dakika da basamak etkisi verilmesi ile oluşan polimerleşme reaksiyonunun reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



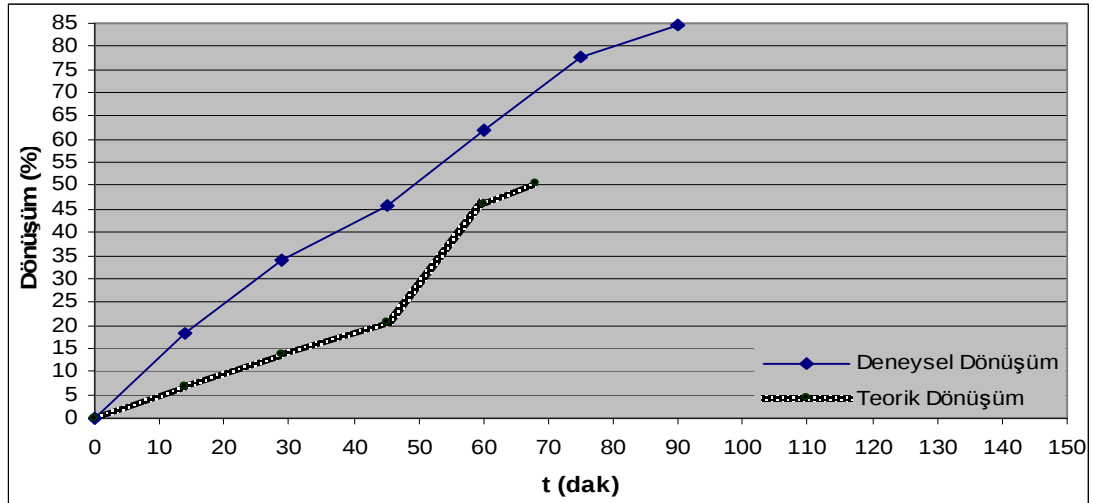
Şekil 6.7 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Çizelge 6.7' de yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktör sisteminde yapılan 3. deneyin belirli zaman aralıklarındaki dönüşüm değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.7 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. Deney Dönüşüm Sonuçları

Numune	1. Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
t dak	14	29	45	60	75	90
Dön%	18,06	34,15	45,64	62,06	77,83	84,4

Şekil 6.8' de Çizelge 6.7' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktörde yapılan 3. deneyin deneysel dönüşüm değerleri ve EK-4' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve başlatıcı derişimine basamak etkisi verildiği) sistemin teorik dönüşüm değerlerini veren bilgisayar programının sonuçlarının zamanla değişimi grafik haline getirilmiştir.



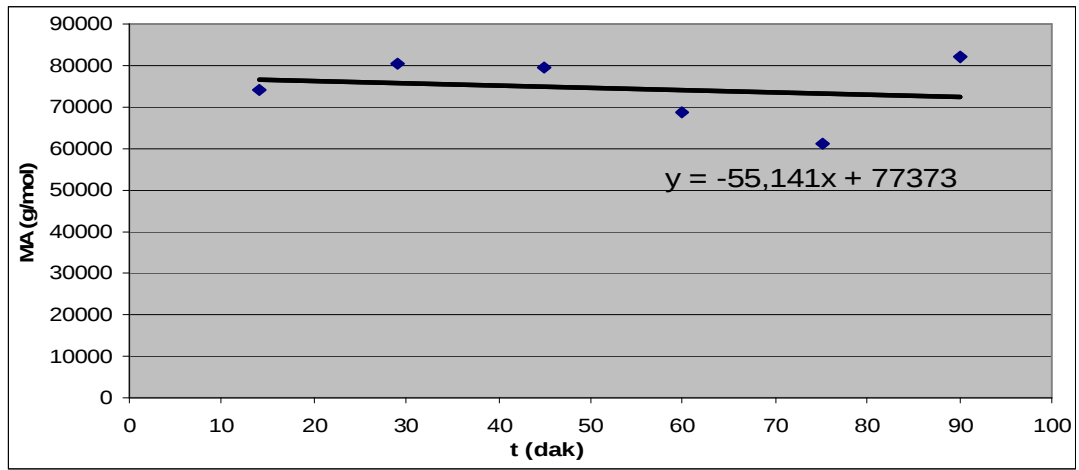
Şekil 6.8 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi

Çizelge 6.8 da yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) sistemde yapılan ve hesaplanan 3. deneyin molekül ağırlığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.8 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney molekül ağırlığı sonuçları

Numune	1. Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
Ma (g/mol)	74264,01412	80609,87134	79712,46513	68884,94897	61304,44019	82201,40128

Şekil 6.9' da Çizelge 6.8' daki 3. deneyin molekül ağırlığı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.9 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı) sistemi 3. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi

Yarı Kesikli Sistem (sürekli başlatıcı ve monomer) Deneysel Sonuçları

Çalışmanın üçüncü kısmında yarı kesikli reaktöre monomer ve başlatıcı akımları sürekli gönderilmiştir.

Bu çalışmada başlatıcı ikinci çalışmada olduğu gibi sürekli gönderilirken monomer başka bir kaptan belirli sıcaklıklarda reaktör sistemine sürekli verilerek polimerin molekül ağırlığı ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla monomer giriş sıcaklığının değiştirildiği farklı üç deney yapılmıştır.

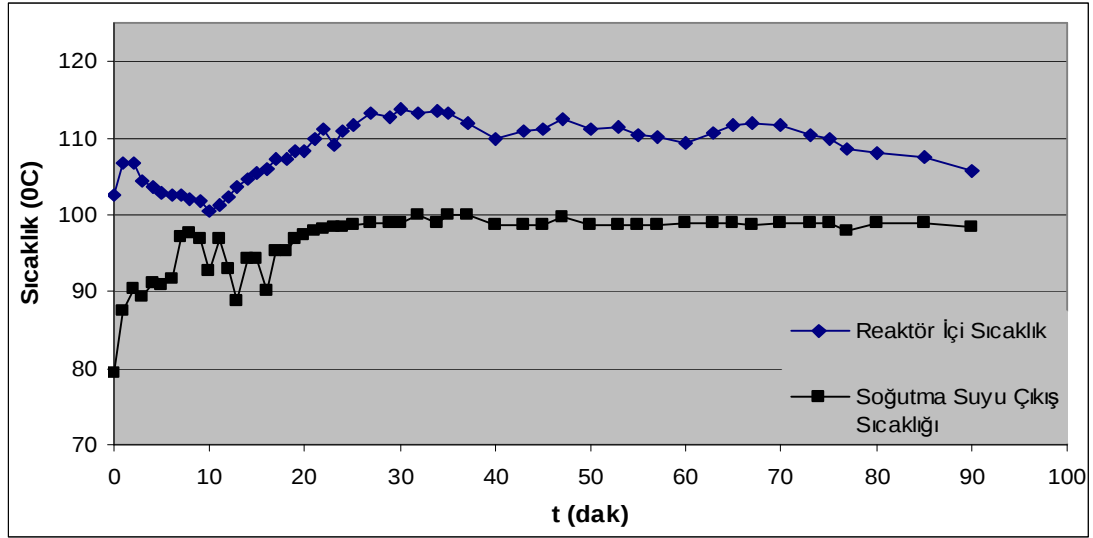
Dördüncü deneyde 103,5 °C yatışkın koşul sıcaklığında başlatıcının 1,108 gr (0,00366 mol/Lt) ani eklenmesi ve başka bir kaptan yatışkın koşul sıcaklığında reaktöre 0,30 ml/sn hızla monomer ve başlatıcı eklenmesi ile başlatılmış ve başlatıcı derişimi 0,000122 mol/dak olarak ayarlanmıştır. Deney toplam 85 dak devam etmiştir.

Beşinci deneyde 103,5 °C yatışkın koşul sıcaklığında başlatıcının 1,108 gr (0,00366 mol/Lt) ani eklenmesi ve başka bir kaptan 14,21 °C de 0,30 ml/sn hızla monomer ve başlatıcı eklenmesi ile başlatılmış ve kesikli bir şekilde başlatıcı 0,000122 mol/dak miktarda sisteme verilmiştir. Soğutma suyu 13,16 C° de ve 0,35 ml/sn akış hızında verilmiştir. Deney toplam 85 dak devam etmiştir.

Altıncı deneyde 103,5 °C yatışkın koşul sıcaklığında başlatıcının 1,108 gr (0,00366 mol/Lt) ani eklenmesi ve başka bir kaptan 60 °C de 0,30 ml/sn hızla monomer ve başlatıcı eklenmesi ile başlatılmış ve kesikli bir şekilde başlatıcı 0,000122 mol/dak miktarda sisteme verilmiştir. Soğutma suyu 15,15 C° de ve 1 ml/sn akış hızında verilmiştir. Deney toplam 85 dak devam etmiştir.

Şekil 6.10' da, yarı kesikli bir reaktörde başlatıcı ve monomerin sürekli gönderilmesi ve monomerin giriş sıcaklığının yatışkın koşul sıcaklığında (103,5 °C) sisteme verilmesi ile oluşan polimerleşme reaksiyonunun reaktör

içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



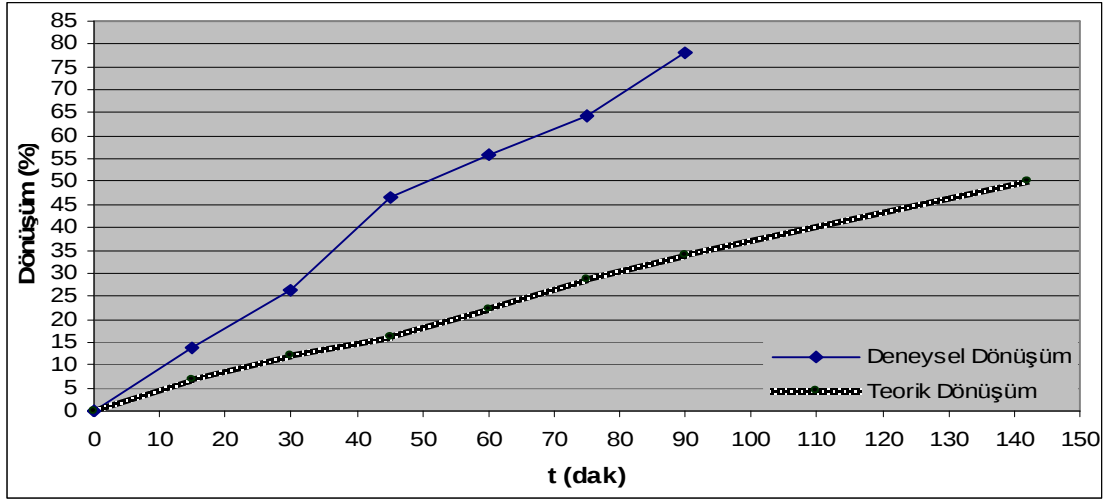
Şekil 6.10 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Çizelge 6.9' de yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktör sisteminde yapılan 4. deneyin belirli zaman aralıklarındaki dönüşüm değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.9 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney dönüşüm sonuçları

Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
t(dak)	15	30	45	60	75	90
% dön	13,78	26,34	46,74	55,91	64,18	78

Şekil 6.11' de Çizelge 6.9' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktörde yapılan 4. deneyin deneysel dönüşüm değerleri ve EK-5' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemin teorik dönüşüm değerlerini veren bilgisayar programının sonuçlarının zamanla değişimi grafik haline getirilmiştir.



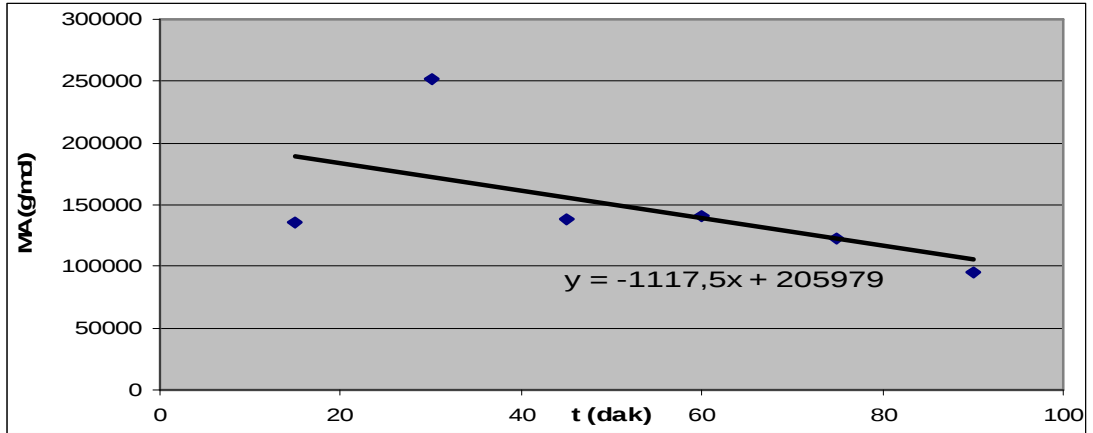
Şekil 6.11 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi

Çizelge 6.10 de yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemde yapılan ve hesaplanan 4. deneyin molekül ağırlığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.10 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney molekül ağırlığı sonuçları

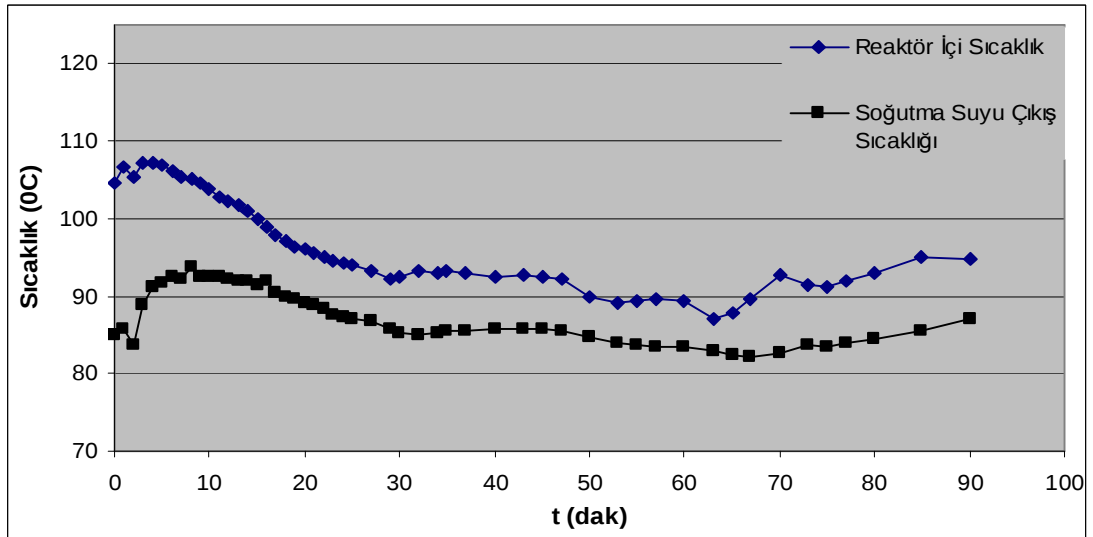
Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
MA (g/mol)	135437,7097	252138,7706	138001,5709	140646,2473	121970,6235	95675,01368

Şekil 6.12' de Çizelge 6.10' deki 4. deneyin molekül ağırlığı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.12 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 4. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi

Şekil 6.13' de, yarı kesikli bir reaktörde başlatıcı ve monomerin sürekli gönderilmesi ve monomerin giriş sıcaklığının 14,21 °C de sisteme verilmesi ile oluşan polimerleşme reaksiyonunun reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



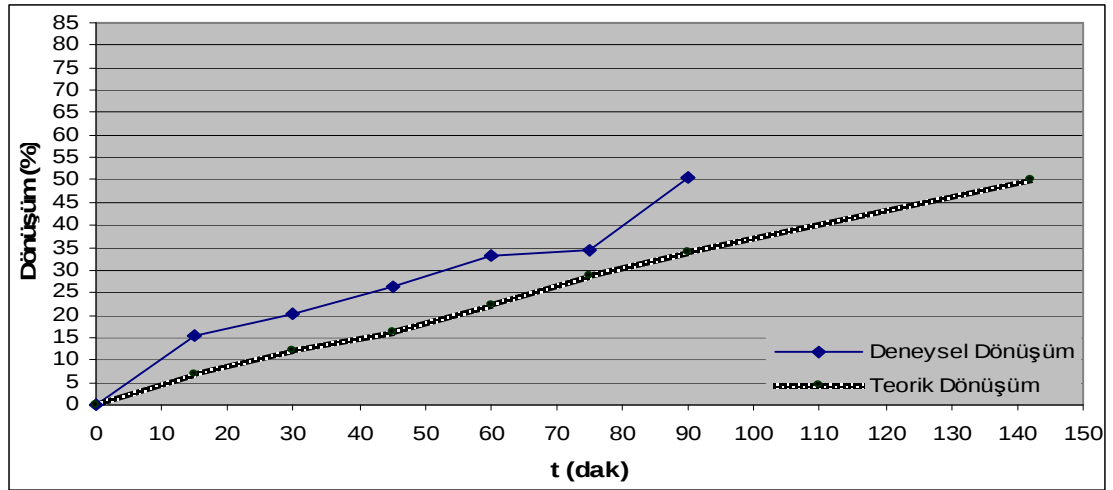
Şekil 6.13 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Çizelge 6.11' de yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktör sisteminde yapılan 5. deneyin belirli zaman aralıklarındaki dönüşüm değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.11 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney dönüşüm sonuçları

Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
t dak	15	30	45	60	75	90
Dön%	15,42	20,18	26,45	33,15	34,44	50,42

Şekil 6.14' de Çizelge 6.11' daki yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktörde yapılan 5. deneyin deneysel dönüşüm değerleri ve EK-5' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemin teorik dönüşüm değerlerini veren bilgisayar programının sonuçlarının zamanla değişimi grafik haline getirilmiştir.



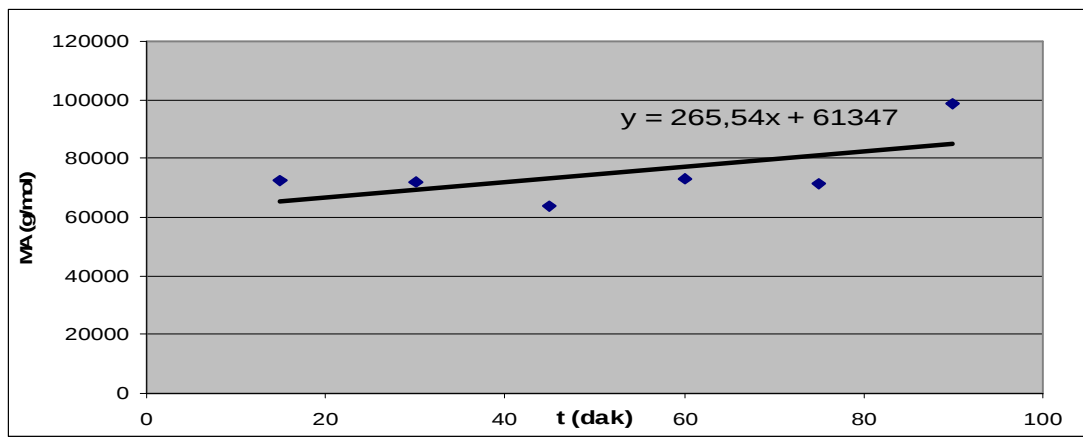
Şekil 6.14 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi

Çizelge 6.12 da yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemde yapılan ve hesaplanan 5. deneyin molekül ağırlığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.12 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney molekül ağırlığı sonuçları

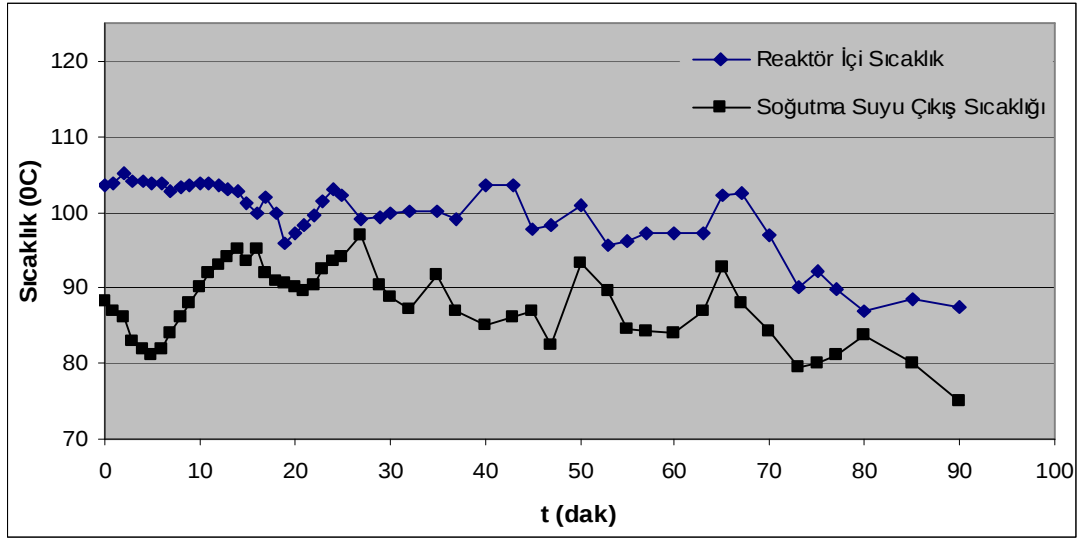
Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
MA (g/mol)	72304,26388	72216,82104	63721,90606	73355,63552	71343,85117	98782,83296

Şekil 6.15' de Çizelge 6.12' daki 5. deneyin molekül ağırlığı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.15 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 5. deney sonuçlarına göre molekül ağırlığının zamanla değişimi

Şekil 6.16' da, yarı kesikli bir reaktörde başlatıcı ve monomerin sürekli gönderilmesi ve monomerin giriş sıcaklığının 60 °C de sisteme verilmesi ile oluşan polimerleşme reaksiyonunun reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



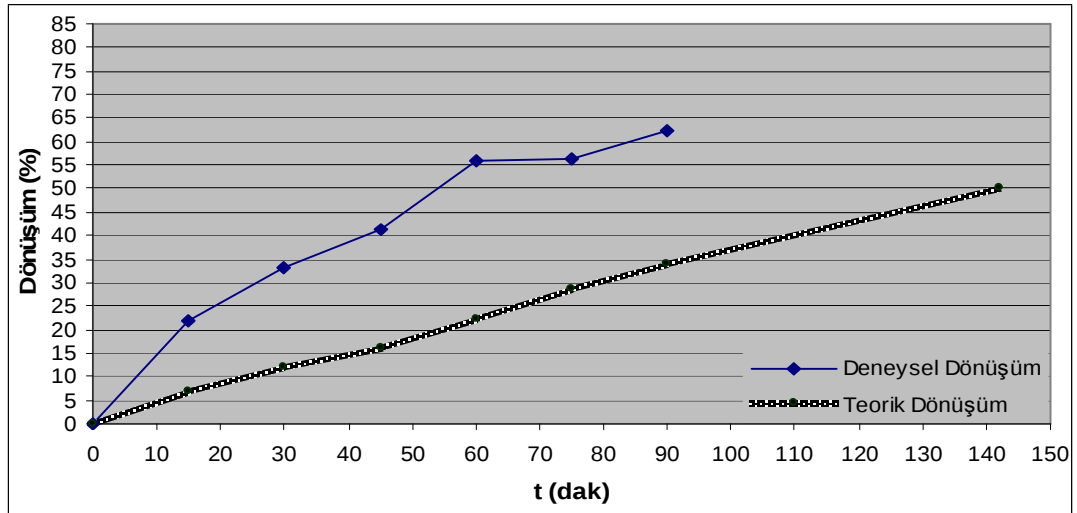
Şekil 6.16 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 6. deney sonuçlarındaki reaktör içi sıcaklık ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Çizelge 6.13' de yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktör sisteminde yapılan 6. deneyin belirli zaman aralıklarındaki dönüşüm değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.13 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 6. deney dönüşüm sonuçları

Numune	1.Num	2.Num	3.Num	4.Num	5.Num	6.Num
t dak	15	30	45	60	75	90
Dön%	22	33	41,1	55,83	56,16	62,4

Şekil 6.17' de Çizelge 6.13' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktörde yapılan 6. deneyin deneysel dönüşüm değerleri ve EK-5' deki yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemin teorik dönüşüm değerlerini veren bilgisayar programının sonuçlarının zamanla değişimi grafik haline getirilmiştir.



Şekil 6.17 Yarı kesikli reaktör (sürekli başlatıcı ve monomer) sistemi 6. deney sonuçlarındaki dönüşümün zamanla değişimi

7. SONUÇLAR VE YORUM

Bu bölümde soğutma ceketli yarı kesikli reaktörde yapılan stirenin serbest radikal polimerizasyonunda oluşan polistiren polimerinin kalitesine monomer ve başlatıcı akım özelliklerinin etkisi tartışılmıştır.

Bu amaçla yapılan çalışma deneysel ve teorik olarak iki kısımda gerçekleştirilmiştir.

Teorik kısımda yarı kesikli polimerizasyon reaktör sisteminin sadece başlatıcının sürekli gönderilmesi durumu için Hamiltonian yöntemine göre optimizasyonu yapılmış farklı dönüşüm ve molekül ağırlığı için optimum başlatıcı akış hızı bulunmuştur. Ayrıca yapılacak deneysel çalışmaların teorik dönüşüm değerleri farklı koşullar için bilgisayar programında hesaplanmıştır (Ek 2, Ek 3, Ek 4 ve Ek 5).

Deneysel kısımda çalışmalar üç grupta ileriki kontrol çalışmalarına temel olacak şekilde kesikli reaktör sisteminde, yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) reaktör sisteminde ve yarı kesikli (sürekli başlatıcı ve monomer) reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, monomer ve başlatıcının akış hızı ve giriş sıcaklığının polimer kalitesine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Yarı kesikli polimerizasyon reaktör sisteminde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları, optimum koşullarda gerçekleştirilen kesikli reaktör sistemindeki polimerizasyon deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Kesikli sistemde (Bkz. Şekil 6.1) reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi deneysel çalışma sonuçlarına göre yatışkın koşulda reaktöre ani başlatıcı eklenmesi sonucu reaksiyonun 19. dakikasına kadar olan süreçte polimerleşme hızlı bir şekilde gerçekleşerek ekzotermik bir reaksiyon olduğu için sıcaklık aniden yükselmiş ve 120, 08 C⁰ değerine ulaşmıştır. Daha sonra

sıcaklık düşmekte ve 50. dakikada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerine 150. dakikada ise $94,61\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerine kadar düşmüştür.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) sistemde (Bkz. Şekil 6.4) reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi deneysel çalışma sonuçlarına göre sıcaklık başlatıcının sürekli gönderilmesi ile polimerleşmenin yavaş yavaş oluşmasına ve sıcaklığında yavaş yavaş yükselmesine neden olmuş ve reaksiyonun 24 dakikasında reaktör içi sıcaklık $118,07\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerine ulaşmıştır. Daha sonra reaksiyon ilerledikçe sıcaklık belirli değerler arasında sabit kalarak yavaş yavaş düşmüştür. Burada kesikli sisteme göre reaktör içi sıcaklığın hem ani yükselip alçalması hem de yüksek değerlere ulaşması engellenmiştir.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve derişimin kademeli olarak arttırılması) sistemi (Bkz. Şekil 6.7) reaktör içi sıcaklığın zamanla değişiminin deneysel çalışma sonuçlarına göre sıcaklık başlatıcının sürekli gönderilmesi ile yavaş yavaş yükselmiş ve 23. dakikada $118,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerine ulaşmıştır. Daha sonra reaktör içi sıcaklık belirli değerlerde sabit kalmış ve sıcaklığın tam düşme zamanına gelindiğinde başlatıcı derişimi 45. dakikada iki katına çıkartılmıştır ve 50. dakikada reaktör içi sıcaklık $118,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerine ulaşmıştır ve daha sonra sıcaklık yine belirli değerler arasında devam etmiştir.

Burada kesikli sisteme göre yine polimerizasyonun hızlı bir şekilde oluşması engellenirken reaksiyon süresince ani sıcaklık yükselmesi ve alçalması önlenmiştir. Yarı kesikli sabit ve sürekli başlatıcı derişimi ile yapılan deneysel çalışma sonuçlarına göre derişimin 45. dakikada iki katına çıkartılması ile sıcaklığın düşme trendine geçmesi engellenerek reaksiyon süresince sabit değerler arasında kalması sağlanmıştır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve yatışkın koşul sıcaklığında sürekli monomer) sistemi (Bkz. Şekil 6.10) reaktör içi sıcaklığın zamanla değişiminin deneysel çalışma sonuçlarına göre başlatıcının sürekli ve monomerin reaksiyon

başlangıcında yatışkın koşul sıcaklığında sürekli gönderilmesi ile polimerizasyon başlamış ve reaktör içi sıcaklık yatışkın koşul sıcaklığının altına düşmüştür. Bu monomerin ısıtıldığı kabtan yarı kesikli reaktöre gelmesi anındaki geçen sürede monomer sıcaklığının düşmesine ve dolayısıyla reaktör içi sıcaklığında yatışkın koşul sıcaklığının altına düşmesine neden olmuştur. Daha sonra reaksiyon ilerledikçe reaktör içi sıcaklık yükselmeye başlamış ve reaksiyonun 34. dakikasında sıcaklık maksimum değerine ulaşmıştır. Daha sonra sıcaklık 110 °C civarında salınımlar yaparak sabit bir değer aralığında kalmıştır.

Burada kesikli sisteme göre yine reaksiyonun yavaş ilerlemesi ile sıcaklığın ani yükselip alçalması engellenmiştir. Yarı kesikli sisteme göre de polimerleşme daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bu sistemde diğer sistemlere göre kontrol daha kolay sağlanmaktadır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve 14,21 °C sıcaklıkta sürekli monomer) sistemi (Bkz. Şekil 6.13) reaktör içi sıcaklığın zamanla değişiminin deneysel çalışma sonuçlarına göre monomerin düşük sıcaklıkta yarı kesikli polimer reaktörüne yatışkın koşulda gönderilmesi ile reaksiyon başlamış ve reaktör içi sıcaklık yatışkın koşulun altına düşmeye başlayarak reaksiyonun 63. dakikasında 87,09 C⁰ ile en düşük sıcaklık değeri almıştır. Daha sonra 90 °C salınımlar yaparak devam etmiştir.

Burada yapılan diğer çalışmalardaki deneysel sonuçlardan farklı olarak reaksiyonun başlaması ile sıcaklığın yükselmeye geçmesi monomerin düşük sıcaklıkta gönderilmesi ile engellenerek polimerleşmenin istenilen sıcaklıklarda oluşması sağlanmıştır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve 60 °C sıcaklıkta sürekli monomer) sistemi (Bkz. Şekil 6.16) reaktör içi sıcaklığın zamanla değişiminin deneysel çalışma sonuçlarına göre monomerin düşük sıcaklıkta yarı kesikli polimer reaktörüne

yatışkın koşulda gönderilmesi ile reaksiyon başlamış ve reaktör içi sıcaklık yatışkın koşulun biraz üstüne çıktıktan sonra düşmeye başlamıştır. Daha sonra reaksiyon ilerledikçe başlatıcısında sisteme sürekli verilmesi ile sıcaklık yatışkın koşul sıcaklığında salınımlar yapmıştır.

Burada yapılan diğer çalışmalardaki deneysel sonuçlardan farklı olarak reaksiyonun başlaması ile sıcaklığın yükselmeye geçmesi monomerin düşük sıcaklıkta gönderilmesi ile engellenerek polimerleşmenin istenilen sıcaklıklarda oluşması sağlanmıştır.

Kesikli sistemde (Bkz. Şekil 6.2) dönüşümün zamanla değişimine göre dönüşüm 25. dakikada % 41 ile başlamış daha sonra dönüşüm artış hızı yavaşlayarak 125. dakikada % 50,16 değerine 150. dakikada ise % 53,95 değerine ulaşmıştır. Kesikli sistemde (Bkz. Şekil 6.2) reaktör içi sıcaklığın sabit ve yatışkın koşul sıcaklığında kalması durumundaki teorik dönüşüm değerleri ile deneysel dönüşüm değerleri birbirini tutmamaktadır.

Kesikli sistemde (Bkz. Şekil 6.3) molekül ağırlığının zamanla değişimine göre molekül ağırlığı 25. dakikada 65763,65 iken 150. dakikada 98090,063 değerini almıştır.

Burada deneysel sonuçlara göre dönüşüm başlatıcısının ani eklenmesi ile hızlı bir şekilde başladığı ve uzun bir süre sonunda yavaş bir şekilde istenilen dönüşüm oranına gelindiği ve molekül ağırlığında sıcaklığın etkisi ile arttığı görülmektedir.

Yarı kesikli reaktörde (sürekli başlatıcı) (Bkz. Şekil 6.5) dönüşümün zamanla değişimi deneysel sonuçlarına göre reaksiyonun 14. dakikasında % 18,39 dönüşüm oranı ile başlamış ve doğrusal ve hızlı bir şekilde reaksiyonun 95. dakikasında % 81,44 değerine ulaşmıştır. Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) sistemde (Bkz. Şekil 6.5) reaktör içi sıcaklığın sabit ve yatışkın koşul

sıcaklığında kalması durumundaki teorik dönüşüm değerlerine göre dönüşüm 14. dakikada % 6, 96 iken 95 dakikada % 38,75 değerine ulaşmaktadır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı) sistemde (Bkz. Şekil 6.6) molekül ağırlığının zamanla değişimine göre molekül ağırlığı 14. dakikada 71053,45 iken 95. dakikada 58357,299 değerini almıştır.

Burada deneysel sonuçlara göre derişimin sürekli verilmesi dönüşümün hızlı ve doğrusal bir şeklide artmasına neden olmuştur. Fakat teorik dönüşüm değerleri ile sıcaklığın sabit kalmaması ve jel etkisinin göz önüne alınmaması nedeni ile birbirini tutmamaktadır. Molekül ağırlığında ise deney süresince düşme görülmektedir.

Yarı kesikli reaktörde (sürekli başlatıcılı ve başlatıcıya kademe etkisi verilmesi) (Bkz. Şekil 6.8) dönüşümün zamanla değişimi deneysel sonuçlarına göre reaksiyonun 14. dakikasında % 18,39 dönüşüm oranı ile başlamış ve doğrusal ve hızlı bir şekilde yarı kesikli sabit derişimli sistemdeki dönüşüm oranlarındaki gibi yükselirken 45. dakikada derişimin iki katına çıkartılması ile dönüşümde daha hızlı bir artış gözlenmiştir. Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve başlatıcıya kademe etkisi verilmesi) sisteminde (Bkz. Şekil 6.8) reaktör içi sıcaklığın sabit ve yatışkın koşul sıcaklığında kalması durumundaki teorik dönüşüm değerlerine göre dönüşüm 45. dakikaya kadar 2. deneydeki değerlerle aynı iken 45. dakikadan sonra başlatıcının iki katına arttırılması ile dönüşüm değerleride iki katına çıkmış ve 68. dakikada dönüşüm % 50 değerini alarak sonlanmıştır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve başlatıcıya kademe etkisi verilmesi) sisteminde (Bkz. Şekil 6.9) molekül ağırlığının zamanla değişimine göre molekül ağırlığı 14. dakikada 74264,014 iken 95. dakikada 82201,40 değerini almıştır.

Burada deneysel ve teorik sonuçlara göre başlatıcının sürekli verilmesi dönüşümün hızlı ve doğrusal bir şekilde artmasına ve başlatıcıya kademe etkisinin verilmesinin dönüşümü arttırdığı görülmüştür. Fakat teorik dönüşüm değerleri ile sıcaklığın sabit kalmaması ve jel etkisinin göz önüne alınmaması nedeni ile birbirini tutmamaktadır. Molekül ağırlığında ise deney süresince azalma daha az olup sabitleşmiştir.

Yarı kesikli reaktörde (sürekli başlatıcılı ve yatışkın koşul sıcaklığında monomer) (Bkz. Şekil 6.11) dönüşümün zamanla değişimi deneysel sonuçlarına göre reaksiyonun 15. dakikasında % 13,78 dönüşüm oranı ile başlamış ve 90. dakikada % 78 değerine doğrusal ve sabit bir hızla yükselmiştir. Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve monomer) sisteminde (Bkz. Şekil 6.11) reaktör içi sıcaklığın sabit ve yatışkın koşul sıcaklığında kalması durumundaki teorik dönüşüm değerlerine göre dönüşüm 15. dakikada % 7,01 iken 90. dakikada % 34,16 değerine ulaşmıştır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve monomer) sisteminde (Bkz. Şekil 6.12) molekül ağırlığının zamanla değişimine göre molekül ağırlığı 15. dakikada 135437,70 iken 90. dakikada 95675,013 değerini almıştır.

Burada dönüşüm oranları kesikli sisteme göre monomerin sürekli verilmesi süresince yavaş ve düşük bir oranda yükselirken monomer verilmesi bittikten sonra yarı kesikli sürekli başlatıcılı sistemin dönüşüm değerlerine ulaşmıştır. Deneysel dönüşüm değerleri teorik dönüşüm değerlerine göre sıcaklık ve jel etkisi nedeni ile daha hızlı artmış ve birbirini tutmamaktadır. Molekül ağırlığında ise diğer deneylere göre artış olmuştur. Bunun asıl nedeni kesikli ve yarı kesikli sistemlerde yapılan diğer deneylerde reaksiyonun başlangıcında reaktör içi sıcaklık maksimum değerlere çıkarken bu deneyde maksimum reaktör içi sıcaklık değerine reaksiyonun ortasında ulaşması gösterilebilir.

Yarı kesikli reaktörde (sürekli başlatıcılı ve 14,21 °C sıcaklıkta monomer) yapılan (Bkz. Şekil 6.14) dönüşümün zamanla değişimi deneysel sonuçlarına göre reaksiyonun 15. dakikasında % 15,42 dönüşüm oranı ile başlamış ve 90. dakikada % 50,42 değerine doğrusal şekilde ulaşmıştır.

Yarı kesikli (sürekli başlatıcılı ve 14,21 °C sıcaklıkta monomer) sisteminde (Bkz. Şekil 6.15) molekül ağırlığının zamanla değişimine göre molekül ağırlığı 15. dakikada 72304,26 iken 90. dakikada 98782,83 değerini almıştır. Burada yarı kesikli ve yataşkın koşul sıcaklığında yapılan çalışmaya göre reaksiyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi dönüşüm artış oranında da yavaşlama olmasına neden olmuştur. Molekül ağırlığı değerlerinde ise diğer deneyin tersine bir artış gözlenmiştir.

Yarı kesikli reaktörde (sürekli başlatıcılı ve 60 °C sıcaklıkta monomer) yapılan (Bkz. Şekil 6.17) dönüşümün zamanla değişimi deneysel sonuçlarına göre reaksiyonun 15. dakikasında % 22 dönüşüm oranı ile başlamış ve 90. dakikada % 62 değerine doğrusal ve hızlı bir şekilde ulaşmıştır.

Burada yarı kesikli ve 14,21 °C sıcaklığında yapılan çalışmaya göre reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi dönüşümü arttırmış. Fakat dönüşüm oranları monomerin yataşkın koşul sıcaklığında gönderilmesi durumundaki yapılan çalışmaya göre yüksek bir oranda çıkmıştır.

Sonuç olarak yarı kesikli polimerizasyon reaktör sisteminin farklı koşullarda dinamiği incelenmiştir. Yapılan deneysel ve teorik dinamik çalışmaların ileriki kontrol çalışmalarına temel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan teorik ve deneysel çalışmalara göre sadece başlatıcı eklendiğinde yüksek dönüşüm elde edilmekte, monomerin eklenmesi ile dönüşüm düşmektedir. Kesikli reaktör çalışma sonuçlarına göre dönüşüm ve molekül ağırlığı daha düşük yarı kesikli reaktörlerde ise daha kısa sürede yüksek dönüşüm ve molekül ağırlığı elde edilebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Chylla, R.W., Campbell, S.O., Teymour, F., "Dynamics of Semibatch polyimide reactors II. Pilot plant study", ***AIChE Journal***, 93: 157-165 (1997).
2. Zavala, V.M., Tlacuahuac, A.F., Lima, E.V., "Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production", ***Chem. Eng. Sci.***, 60 (11): 3061-3079 (2005).
3. Teymour, F., "Dynamics of semi-batch Polymerization Reactor I. Theoretical Analysis", ***AIChE Journal***, 43 (1): 145-156 (1997).
4. Powell, F.E. and Brooks, B. W., "Reactor Performance and validity of steady state and stationary state assumptions in semi-batch free-radical solution polymer reactor", ***Chem. Eng. Sci.***, 50 (5): 7-848 (1995).
5. Curteanu, J., "Modeling and simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions", ***Chem. Eng. Sci.***, 1 (1): 69-90 (2003).
6. Palanski, S., Vemuri, J., "Optimal operation of semi-batch processes with a single reaction" ***Int. J. of Chem. Reactor Eng.***, 3: 44-631 (2005).
7. Dua, V., Saraf, D.N., Gupta, S.K., "Free-radical polymerization associated with the Trommsdorff effect under semi-batch reactor conditions III. experimental responses to step changes in initiator concentration", ***Journal of Applied Polymer Science***, 59: 749-758 (1996).
8. Scali C., Ciari R., Bello T., Maschio G., "Optimal Temperature for the Control of the Product Molecular Weight Distribution in Batch

Polymerization: Simulation and Experimental Results", ***Journal of Applied Polymer Science***, 55: 945-959 (1995).

9. Delaye, G., Repnier, N., Chabanon, J., Caralp, L., Vidal, C., "Adaptive predictive temperature control of semi-batch reactors", ***Chem. Eng. Sci.***, 48 (19): 3373-3382 (1993).

10. Takamatsu, T., Shioya, S., Okada, Y., "Design Of Adaptive/Inferential Control System And Its Application To Polymerization Reactors", ***Ind. Eng. Chem. Process Dev.***, 28: 821-828, (1986).

11. Hasan, A.R., "Soğutma Suyu Ceketli Kesikli Bir Polimer Reaktörünün Dinamik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, (10-18) (1990).

12. Özkan, G., Hapoglu, H., Albaz M., "Generalized predictive control of optimal temperature profiles in a polystyrene polymerization reactor", ***Chemical Engineering and Processing***, 37: 125-139 (1998).

13. Rıza Karagöz, A., Hapoglu, H., Albaz M., "Generalized minimum variance control of optimal temperature profiles in a polystyrene polymerization reactor", ***Chemical Engineering and Processing***, 39: 253–262 (2000).

14. Timothy, J.C., and Choi, K.Y., "Experimental studies on optimal molecular weight distribution control in a batch-free radical polymerization process", ***Chem. Eng. Sci.***, 53 (15): 2769-2790 (1998).

15. Mohan, K., Brian, B., Wright, F., Srinivas, P., "Experimental implementation of an on-line optimization scheme to batch PMMA synthesis", ***ISA Transactions***, 38: 185-198 (1999).

16. Na, S.S., Rhee, H.K., "An experimental study for property control in a continuous styrene polymerization reactor using a polynomial ARMA model", **Chemical Engineering Science**, 57: 1165-1173 (2002).
17. Altınten, A., "Kesikli bir stiren polimerizasyon reaktörünün dinamik matriks kontrolü ", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10-35 (1996).
18. Aslan, U., "Kesikli polimer reaktörlerinde karıştırma etkisi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10-35 (1996).
19. Akdağ, H., "Kesikli polimer reaktörlerinde zincir transfer etkisi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 19-95 (1996).
20. Chen, S., A., Huang, N., W., "Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization III" , **Chem. Eng. Sci.**, 36: 1295-1305 (1981).
21. Basan S., "Polimer Kimyası 1nd ed. ", **Sivas**, 1-25 (1999).

EKLER

EK-1 Sürekli Başlatıcı Eklendiğinde Kullanılan Bilgisayar Programı (Hamiltonian Yöntemi)

REM ** BU PROGRAM HAMILTONIAN YONTEmine GORE POLISITREN
URETİMİNDE OPTIMUM REAKTOR SICAKLIĞINI, REAKSIYON SÜRESİNİ
VE BASLATICI MİKTARINI BULAN BİR PROGRAMDIR.

```
READ AD, AT, AP, AFM
DATA 2.6E+16, 1.255E+09, 1.051E+07, 2.31E+6
READ AFX, AFS, ED, ET
DATA 9.75E+9, 5.92E+8, 34200, 1680
READ EP, EFM, EFX, EFS
DATA 7060, 12670, 11591, 17210
READ SO, b
DATA 2.43, 0.6
READ R, PMO
DATA 1.987, 6.6985
```

```
INPUT T, PKMY, XO, XNY
```

```
' AD= BASLATICI ARHENIUS SABITI, L/s
' AP= COĞALMA BASAMAGI ARHENIUS SABITI, L/mol*s
' AT= SONLANMA BASAMAGI ARHENIUS SABITI, L/mol*s
' AFX= ZİNCİR TRANSFERİNDE ZİNCİR TRANS. AJANI ARHENIUS
SABITI, L/mol*s
' AFM=ZİNCİR TRANSFERİNDE MONOMER ARHENIUS SABITI, L/mol*s
' AFS= ZİNCİR TRANSFERİNDE MONOMER ARHENIUS SABITI, L/mol*s
' ED= BASLATICI AKTİVASYON ENERJİSİ, cal/mol*K
' EP= COĞALMA REAKSIYONU AKTİVASYON ENERJİSİ, cal/mol*K
' ET=SONLANMA REAKSIYONU AKTİVASYON ENERJİSİ, cal/mol*K
' EFM= ZİNCİR TRANSFERİNDE MONOMER AKTİVASYON ENERJİSİ,
cal/mol*K
' EFS= ZİNCİR TRANSFERİNDE SOLVENT AKTİVASYON ENERJİSİ,
cal/mol*K
' EFX= ZİNCİR TRANSFERİNDE Z. TRANS. AJANI. AKTİVASYON
ENERJİSİ, cal/mol*K
' SO= BASLANGIC COZUCU MİKTARI, mol/l
' R= GAZ SABITI, cal/mol*K
' PMO= BASLANGIC MONOMER MİKTARI, mol/L
' T= SICAKLIK, K
' PKMY= MONOMER DONUSUM DEGERI
' XNY= ZİNCİR UZUNLUGU
' XO= BASLANGIC ZİNCİR TRANSFER AJANI MİKTARI mol/L
```

```
AI = ((2 * b * AD) ^ . 5 * 1 / (AT) ^ . 5) * AP
EI= ( 2 * EP + ED – ET) / 2
```



```

F          T"
PRINT "
-----"
PRINT USING "          #.#####    #.#    #####    #####.##
#.#####
#.#####    ###" ; XO; PKMY; XNY; tf; I; F; T

```

EK-2 Kesikli Sistemin Teorik Monomer Ve Başlatıcı Dönüşümü İçin Bilgisayar Programı

M_0 = Başlangıçtaki monomer konsantrasyonu, mol/L
 I_0 = Başlangıçtaki başlatıcı konsantrasyonu, mol/L
 A_D = Başlama basamağı Arrhenius sabiti, L/mol.s
 A_P = Büyüme basamağı Arrhenius sabiti, L/mol.s
 A_T = Sonlanma basamağı Arrhenius sabiti, L/mol.s
 E_D = Başlama reaksiyonu aktivasyon enerjisi, kJ/mol
 E_P = Büyüme reaksiyonu aktivasyon enerjisi, kJ/mol
 E_T = Sonlanma reaksiyonu aktivasyon enerjisi, kJ/mol
 T_0 = Reaksiyon başlangıç zamanı, dak.
 F = Başlatıcı etkinlik faktörü, (0,5)
 $TEMP$ = Yatışkın koşul sıcaklığı, $^{\circ}K$
 K_D = Başlatıcının parçalanma hız sabiti, L/mol.s
 K_1 = Büyüme hız sabiti, L/mol.s
 DI = Başlatıcı derişiminin zamanla değışimi
 DM = Monomer derişiminin zamanla değışimi
 D = Dönüşüm oranı

10 $M_0 = 6.699$
 20 $I_0 = 0.0126$
 30 $R = 1.987$
 40 $F = .5$
 50 $A_D = 2.6E+16$
 60 $A_P = 1.051E+07$
 70 $A_T = 1.255E+09$
 80 $E_D = 34200$
 90 $E_P = 7060$
 100 $E_T = 1680$
 110 $E_1 = ((2 * E_P) + E_D - E_T) / 2$
 120 $A_1 = A_P * (A_D / A_T) ^ .5$
 130 $T_0 = 0$
 140 $H = 20$
 150 $I_N = I_0$
 160 $M_N = M_0$
 170 $T_N = T_0$

```

180 TEMP = 380
185 OPEN "C:\SONUC\KES\den1.txt" for output as #1
190 KD = 60 * AD * EXP(-1 * ED / (R * TEMP))
200 K1 = 60 * (2 * F * I0) ^ .5 * A1 * EXP(-1 * E1 / (R * TEMP))
210 I = IN
220 M = MN
225 T = TN
230 DI = -KD * I
240 DM = -K1 * M * (I / I0) ^ .5
250 C11 = H * DI
260 C12 = H * DM
270 I = IN + C11 / 2
280 M = MN + C12 / 2
290 DI = -KD * I
300 DM = -K1 * M * (I / I0) ^ .5
310 C21 = H * DI
320 C22 = H * DM
330 I = IN + C21 / 2
340 M = MN + C22 / 2
350 DI = -KD * I
360 DM = -K1 * M * (I / I0) ^ .5
370 C31 = H * DI
380 C32 = H * DM
390 I = IN + C31
400 M = MN + C32
410 DI = -KD * I
420 DM = -K1 * M * (I / I0) ^ .5
430 C41 = H * DI
440 C42 = H * DM
450 RKI = IN + (C11 + (2 * (C21 + C31)) + C41) / 6
460 RKM = MN + (C12 + (2 * (C22 + C32)) + C42) / 6
470 RKT = T + H
480 D = (M0 - RKM) / M0
490 PRINT #1, TAB(25); "rki"; RKI; TAB(25); "rkm"; RKM; TAB(50); "d="; D;
TAB(50); "rkt="; RKT;
500 PRINT #1,
510 Z = ABS(D - .51)
520 IF (Z <= .01) GOTO 560
530 IN = RKI
540 MN = RKM
545 TN = RKT
550 GOTO 190
555 CLOSE
560 STOP
570 END

```

Sonuçlar:

rki 6.489979E-03 rkm 5.422731	rkt= 20 d= .1905163
rki 3.342843E-03 rkm 4.659653	rkt= 40 d= .3044256
rki 1.721824E-03 rkm 4.179167	rkt= 60 d= .3761506
rki 8.868732E-04 rkm 3.865202	rkt= 80 d= .4230181
rki 4.568086E-04 rkm 3.65453	rkt= 100 d= .4544664
rki 2.352919E-04 rkm 3.510453	rkt= 120 d= .4759735
rki 1.211936E-04 rkm 3.410568	rkt= 140 d= .4908839
rki 6.242413E-05 rkm 3.34064	rkt= 160 d= .5013225

EK-3 Yarı Kesikli (Sürekli Başlatıcılı) Sistemin Teorik Monomer Ve Başlatıcı Dönüşümü İçin Bilgisayar Programı

```

M0 = 6.699
I0 = .003661
R = 1.987
F = .5
FI = .000122
AD = 2.6E+16
AP = 1.051E+07
AT = 1.255E+09
ED = 34200
EP = 7060
ET = 1680
E1 = ((2 * EP) + ED - ET) / 2
A1 = AP * (AD / AT) ^ .5
T0 = 0
H = 1
MN = M0
TN = T0
TEMP = 376.8
OPEN "C:\SONUC\YKES\den2.txt" for output as #1

DO
K1 = 60 * (2 * F * I0) ^ .5 * A1 * EXP(-1 * E1 / (R * TEMP))
KD = 60 * AD * EXP(-1 * ED / (R * TEMP))
I = FI / KD
M = MN
T = TN
Iy = I / I0
YM = M0 * EXP(-K1 * T)
D = (M0 - YM) / M0
PRINT #1,TAB(25); "IY"; Iy; "ym"; YM; "d="; D; "rkt="; RKT;
PRINT #1,
Z = ABS(D - .51)
IF (Z <= .01) THEN EXIT DO
RKT = T + H
TN = RKT
LOOP
CLOSE
STOP
END

```

EK-4 Yarı Kesikli (Sürekli Başlatıcılı ve Başlatıcı Değişimine Basamak Etkisi Verildiği) Sistemin Teorik Monomer ve Başlatıcı Dönüşümü İçin Bilgisayar Programı

```

10 M0 = 6.699
20 I0 = .003661
30 R = 1.987
40 F = .5
45 L = 1
50 FI = .000122
60 AD = 2.6E+16
70 AP = 1.051E+07
80 AT = 1.255E+09
90 ED = 34200
100 EP = 7060
110 ET = 1680
120 E1 = ((2 * EP) + ED - ET) / 2
130 A1 = AP * (AD / AT) ^ .5
140 T0 = 0
150 H = 1
160 MN = M0
170 TN = T0
180 TEMP = 376.8
190 OPEN "C:\SONUC\YKES\den3.txt" for output as #1
200 K1 = 60 * (2 * F * I0) ^ .5 * A1 * EXP(-1 * E1 / (R * TEMP))
210 KD = 60 * AD * EXP(-1 * ED / (R * TEMP))
220 I = FI / KD
230 M = MN
240 T = TN
250 Iy = I / I0
260 YM = M0 * EXP(-K1 * T*L)
270 D = (M0 - YM) / M0
280 PRINT #1, TAB(25); "IY"; Iy; "ym"; YM; "d="; D; "rkt="; RKT;
290 PRINT #1,
300 Z = ABS(D - .51)
310 IF (Z <= .01) THEN GOTO 360
320 IF (TN=>45) THEN L=2
330 RKT = T + H
340 TN = RKT
350 GOTO 200
360 STOP
370 END

```

EK-5 Yarı Kesikli (Sürekli Monomer ve Başlatıcılı) Sistemin Teorik Monomer ve Başlatıcı Dönüşümü İçin Bilgisayar Programı

```

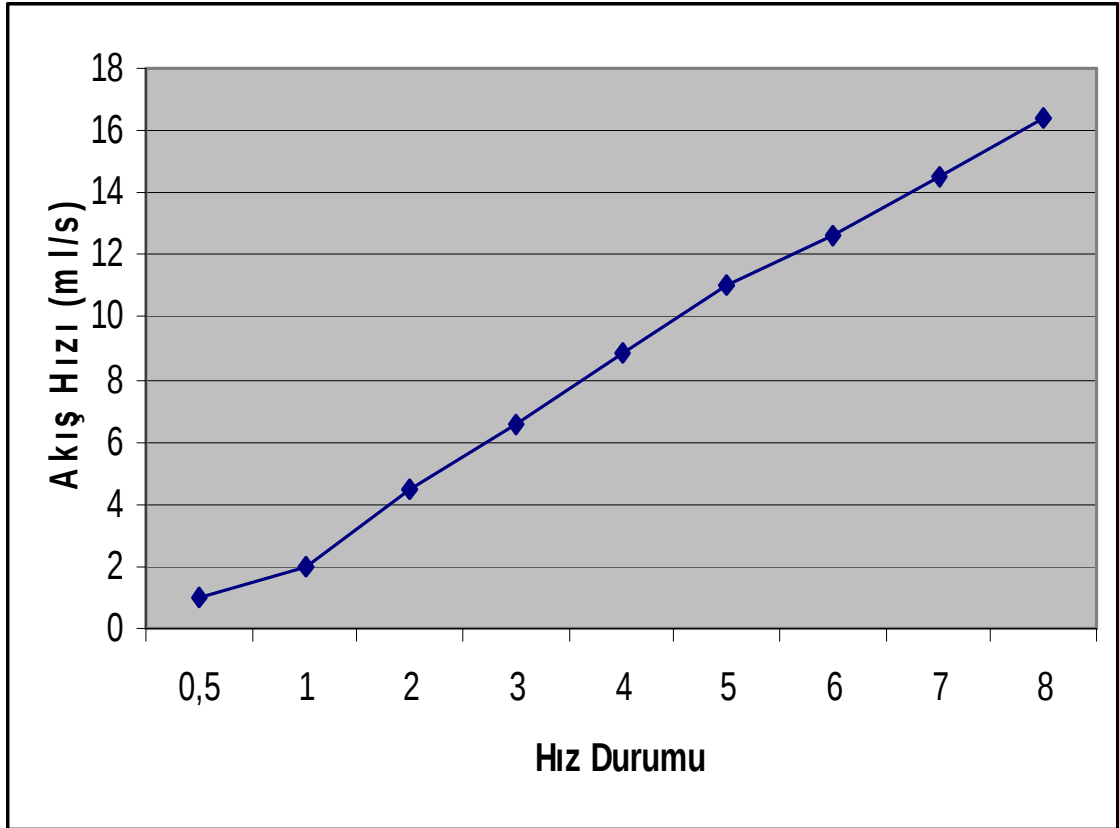
M0 = 6.699
I0 = .003661
V0 = .625
R = 1.987
F = .5
Fm = .0138
FI = .000122
AD = 2.6E+16
AP = 1.051E+07
AT = 1.255E+09
ED = 34200
EP = 7060
ET = 1680
E1 = ((2 * EP) + ED - ET) / 2
A1 = AP * (AD / AT) ^ .5
T0 = 0
H = 1
IN = I0
MN = M0
TN = T0
V = V0
TEMP = 376.8
OPEN "C:\SONUC\4den61.txt" FOR OUTPUT AS #1
DO
KD = 60 * AD * EXP(-1 * ED / (R * TEMP))
K1 = 60 * (2 * F) ^ .5 * A1 * EXP(-1 * E1 / (R * TEMP))
I = IN
M = MN
T = TN
DI = (-KD * I) + (FI / V) - (Fm * I / V)
DM = (-K1 * M * (I) ^ .5) + (Fm * M0) / V - (Fm * M) / V
DV = Fm
C11 = H * DI
C12 = H * DM
I = IN + C11 / 2
M = MN + C12 / 2
DI = -KD * I + FI / V - Fm * I / V
DM = (-K1 * M * (I) ^ .5) + (Fm * M0) / V - (Fm * M) / V
C21 = H * DI
C22 = H * DM
I = IN + C21 / 2
M = MN + C22 / 2

```

```

DI = -KD * I + FI / V - Fm * I / V
DM = (-K1 * M * (I) ^ .5) + (Fm * M0) / V - (Fm * M) / V
C31 = H * DI
C32 = H * DM
I = IN + C31
M = MN + C32
DI = -KD * I + FI / V - Fm * I / V
DM = (-K1 * M * (I) ^ .5) + (Fm * M0) / V - (Fm * M) / V
C41 = H * DI
C42 = H * DM
RKI = IN + (C11 + (2 * (C21 + C31)) + C41) / 6
RKM = MN + (C12 + (2 * (C22 + C32)) + C42) / 6
D = (M0 - RKM) / (M0)
PRINT #1, "TN"; TN; TAB(25); "rki"; RKI; TAB(25); "rkm"; RKM; TAB(50);
"d="; D; TAB(50); "rkt="; RKT; "vd"; V;
PRINT #1,
Z = ABS(D - .51)
IF (Z <= .01) THEN EXIT DO
IN = RKI
MN = RKM

```

EK-6 Soğutma Suyu Besleme Pompasının Akış Hızı Kalibrasyon Eğrisi

Şekil Ek 6.1 Soğutma suyu besleme pompasının akış hızının hız durumuna göre grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Tuncay Tanrıverdi, 1979 yılında Ankara' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini, Ankara' da tamamladı. 2001 yılında Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2002 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı.