

## ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

# KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE KARIŞTIRMA HIZININ ISI AKTARIMINA ETKİSİ <sup>1</sup> Sebahat ERDOĞAN <sup>2</sup>

### ÖZ

Yapılan çalışmada optimum koşullarda PID geri beslemeli kontrol yöntemiyle denetlenen ceketli ve kesikli stiren çözelti polimerleşme reaktöründe, karıştırma hızı ve soğutma suyu akış hızı değiştirilerek, düşük dönüşümlerde ısı aktarımı deneysel olarak incelenmiştir. Deneyler sırasında viskozite, monomer dönüşümü ve reaktör sıcaklıkları sürekli olarak ölçülmüş ve deneysel sonuçlar, sistemin matematiksel modelinin çözümünden elde edilen teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. % 50 monomer dönüşümü ve 52000 ortalama molekül ağırlık sayısına en kısa sürede ulaşmak için elde edilen optimum deney koşullarında yapılan deneyler sonucunda, ısı aktarım katsayısının dönüşümle doğrusal olarak azaldığı görülmüştür. Karıştırma hızının ve soğutma suyu akış hızının artması ile tüm ısı aktarım katsayısının arttığı ve dolayısıyla dönüşümün artışı ile azalan ısı aktarımının olumlu etkilenecek sistemin kontrolünü kolaylaştırdığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer reaktörü, kesikli, ısı aktarımı, karıştırma hızı.

## THE EFFECT OF MIXING RATE ON HEAT TRANSFER IN BATCH POLYMERIZATION REACTORS

### ABSTRACT

In this work, heat transfer in a jacketed batch styrene solution polymerization reactor was investigated as a function of agitation speed and cooling water flow rate. The reactor was controlled under optimal conditions using PID feedback control method. Viscosity, monomer conversion and temperature of the reactor, cooling water inlet and outlet temperatures were measured continuously during the experiments. These values were compared with theoretical values calculated from the solution of mathematical model of this system. Experiments were conducted under optimal conditions computed to reach 50 % conversion and 52000 number of average molecular weight in a minimum time. It was obtained that the overall heat transfer coefficient decreases linearly with conversion. It was also seen that heat transfer which decreases with increase in conversion, can be increased by increasing agitation speed and cooling water flow rate. The increase of heat transfer makes the control more easy.

**Key words:** polymerization reactor, batch, heat transfer, mixing rate.

## 1. GİRİŞ

Polimer üretimi dünyada sürekli olarak artmaktadır. Polimer maddelerin üretim hızı, yılda milyonlarca tonla ifade edilmektedir. Bu miktar, istenilen özellikte plastik ya da kompozit maddelerin, metallerin yerine kullanılmaya başlamasıyla daha da artmaktadır. Polimerleşmede esas amaç, istenilen kalite de ürün eldesi olup, polimerleşme proseslerinde kontrol ve tasarım büyük önem taşımaktadır. Polimer kalitesi doğrudan poli-

merleşme reaksiyonu sırasındaki koşullara (sıcaklık, başlatıcı ve zincir transfer ajanı derişimi gibi) bağlı olup, reaktör sıcaklığının polimerleşme sırasında çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Ancak, polimerleşme sırasında dönüşümle viskozitenin artması, karıştırma işlemini zorlaştırmakta ve tüm ısı aktarım katsayısını düşürmektedir. Polimerlerin ısı iletim katsayılarının da düşük olması nedeniyle, dönüşüm arttıkça ısı aktarımı zorlaşmakta ve reaktörün sıcaklık kontrolü yapıla-

1 Bu çalışma Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (06/98-01 nolu proje).

2 Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fak., Kimya Müh. Böl. Maltepe, 06570, Ankara, Türkiye **Faks:** 312 - 230 84 34, **Tel:** 312 - 231 74 00 / 2549 **E.posta:** yuceer@mikasa.mmf.gazi.edu.tr.

**Geliş:** 5 Kasım 1999; **Kabul:** 4 Ocak 2000.

maz durumuna gelinebilmektedir. Ayrıca, ideal karıştırma- dan sapma ve sıcaklığın istek değerinin dışına çıkması nedenleriyle polimerleşmede istenmeyen geniş molekül ağırlık dağılımları olabilir. Polimer reaktörlerinin çok kompleks, doğrusal olmama, jel etkisi gibi özelliklerinden dolayı, etkin matematiksel modellenmesi de zordur. Bu koşullar altında, polimer reaktörlerinde ısı aktarımının incelenmesi ve uygun korelasyonların bulunması kontrol açısından ve ürün kalitesi bakımından oldukça önem taşır. Literatürde, bu konuda yapılan çalışmalar sınırlıdır. Takamatsu, Shioya ve Okada (1988), tüm ısı aktarım katsayısını dönüşümün fonksiyonu olarak ifade eden empirik bir korelasyon kullanmışlardır. Cyllia ve Haase (1993) ise çalışmalarında, tüm ısı aktarım katsayısını ortam viskozitesinin fonksiyonu olarak ifade eden üstel bir bağıntı kullanmışlardır. Soroush ve Karavaris (1992), yaptıkları çalışmada tüm ısı aktarım katsayısını monomer dönüşümünün fonksiyonu olarak ifade eden daha farklı bir korelasyon kullanmışlardır. Baade, Moritz ve Reichert (1982), vinil asetatın polimerleşme kinetiğini, karıştırmanın etkisini ve reaktör tipinin polimer özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Kalfas, Yuan ve Ray (1993) kesikli süspansiyon polimerleşmesi için buna benzer bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmalar daha çok simulasyon şeklindedir. Yapılan çalışmada ise, optimum koşullarda PID algoritması kullanılarak yapılan sıcaklık kontrolü altında, farklı karıştırma hızlarında, farklı soğutma suyu akış hızlarında stirenin polimerleşmesi deneysel olarak gerçekleştirilmiş, viskozite ve dönüşüm değerleri sürekli ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak, tüm ısı aktarım katsayısı; dönüşüm, karıştırma hızı ve soğutma suyunun fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Ayrıca, sistemin kontrol değişkeni olan sıcaklığın ve ayarlanan değişken olan ısı miktarının zamanla değişimleri incelenerek, kontrol performansının karıştırma hızı arttıkça arttığı görülmüştür.

## 2. SİMGELER

A	Isı aktarım alanı, m <sup>2</sup>
Ad, Ap, At	Başlama, büyüme ve sonlanma için frekans faktörleri, s <sup>-1</sup> , mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Cp, Cp <sub>c</sub>	Karışımın ve soğutma suyunun özısı, kJ/kgK
De	Ceketin eşdeğer çapı, m
Di	Karıştırıcı çapı, m
D <sub>T</sub>	Tankın iç çapı, m
f	Başlatıcı etkinliği
ΔHp	Polimerleşme reaksiyon ısısı, kJ/kmol
Hi	Karıştırıcı ile reaktör tabanı arasındaki

mesafe, m	
h <sub>i</sub>	İç film ısı aktarım katsayısı, W/m <sup>2</sup> K
h <sub>o</sub>	Dış film ısı aktarım katsayısı, W/m <sup>2</sup> K
Kc	Denetici kazancı
k, k <sub>c</sub> , k <sub>ç</sub>	Sırasıyla reaktör karışımının, soğutma suyunun ve çeliğin iletkenlik katsayısı, W/mK
k <sub>d</sub>	Başlama kinetik hız sabiti, s <sup>-1</sup>
k <sub>p</sub>	Büyüme kinetik hız sabiti, l/mol s
k <sub>t</sub>	Sonlanma kinetik hız sabiti, l/mol s
M, Mo	Monomer ve başlangıç monomer derişimi, mol/l
Mn, Mn*	Ortalama molekül ağırlık sayısı, hedef değer
m <sub>c</sub>	Soğutma suyu akış hızı, kg/s
Q	Elektrikli ısıtıcıdan verilen ısı, W
U	Tüm ısı aktarım katsayısı, W/m <sup>2</sup> K
T	Reaktör sıcaklığı, °C
Tc, Tci, Tco	Ortalama, giriş ve çıkış soğutma suyu sıcaklıkları, °C
t, t <sub>f</sub>	Süre, polimerleşme süresi, s
V	Reaktör hacmi, m <sup>3</sup>
V <sub>c</sub>	Ceket hacmi, m <sup>3</sup>
v	sabit (k <sub>c</sub> /k <sub>t</sub> =1)
w	Duvar kalınlığı, m
x, x*	Monomer dönüşümü, hedef dönüşüm değeri
μ	Karışımın viskozitesi, cp
μ <sub>i</sub>	Ölü polimer dağılımının i ninci momenti
μ <sub>w</sub>	Duvardaki viskozite, cp
ρ, ρ <sub>c</sub>	Reaktör karışımını ve soğutucunun yoğunlukları, kg/m <sup>3</sup>
τ <sub>I</sub> , τ <sub>D</sub>	Deneticide integral zaman sabiti ve türevsel zaman sabiti, dak

## 3. MATEMATİKSEL MODELLEME VE OPTİMİZASYON

Soğutma ceketli ve kesikli polimerleşme reaktörünün matematiksel modeli, sabit hacim, yarı yatışkın hal, uzun zincir uzunluğu, ısı kaybının ve jel etkisinin olmadığı, monomer değişim hızının polimer değişim hızına

eşit olduğu varsayımları yapılarak aşağıda verilen diferansiyel denklemlerle ifade edilmiştir.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (1)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p \left( \frac{2fk_d}{k_i} \right)^{0.5} I^{0.5} M \quad (2)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = f(2-v)k_d I \quad (3)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (2+v) \frac{k_p^2}{k_t} M^2 \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{mC_p} + \frac{R_m V}{mC_p} - \frac{UA(T-T_c)}{mC_p} \quad (5)$$

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{m_c(T_{ci} - T_{c0})}{V_{clc}} + \frac{UA(T-T_c)}{V_{clc}C_{pc}} \quad (6)$$

Burada  $R_m$ , reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısı miktarıdır ve aşağıdaki bağıntıyla verilir.

$$R_m = (-\Delta H_p) k_p \left( \frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{0.5} M \quad (7)$$

Başlangıç koşulları:  $I(0)=I_0$ ,  $M(0)=M_0$ ,  $\mu_0(0)=\mu_2(0)=0$ ,  $T(0)=T_0$ ,  $T_c(0)=T_{c0}$  olarak verilebilir.

İzotermik koşullar altında, polimerleşme reaktör sistemi için, sıcaklık ve başlatıcı başlangıç derişimi kontrol değişkenleri olarak alınabilir. İstenilen dönüşüm ve sayıca ortalama molekül ağırlığına en kısa sürede ulaşmak için gerekli optimum koşullar, Lagrange çarpanları yöntemiyle (Chen and Jeng, 1978) bulunmuştur. Bu yöntemle göre aşağıda verilen fonksiyon optimize edilerek  $T$  ve  $I_0$  bulunur.

$$W = t_f(T, I_0) + \lambda g(T, I_0) \quad (8)$$

Burada  $\lambda$  Lagrange çarpanı olup,  $t_f$  ve  $g$  fonksiyonları matematiksel model denklemlerinden elde edilmiştir.

$$t_f(T, I_0) = -\frac{1}{A_d \exp(-E_d/RT)} \ln \left( 1 - \frac{M_0 x^*}{f_{I_0} X_n^*} \right) \quad (9)$$

$$g(T, I_0) = -\ln(1-x^*) + 2A_p \left( \frac{2f}{A_d A_t} \right)^{0.5} \exp \left( -\frac{1}{2RT} (2E_p - E_d E_t) \left[ \left( 1 - \frac{M_0 x^*}{f_{I_0} X_n^*} \right)^{0.5} - 1 \right] \right) \quad (10)$$

Bu denklemlerde  $X_n$  ortalama zincir uzunluk sayısı olup, aşağıdaki bağıntıyla tanımlanabilir.

$$X_n = M_n / M_w \quad (11)$$

Burada  $M_n$  ortalama molekül ağırlık sayısı ve  $M_w$  molekül ağırlığıdır. Bu sistemin matematiksel model denklemleri 4. mertebe Runge-Kutta integrasyon yöntemiyle sayısal bilgisayarda çözümlenerek teorik değerler bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan kinetik ve fiziksel parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

#### 4. POLİMER REAKTÖRLERİNİN GERİ BESLEMELİ KONTROLÜ

Bu sistemde, reaktör sıcaklığı kontrol değişkeni ve ısıtıcıdan sisteme verilen ısı miktarı ayarlanan değişken olarak alınmıştır. İstek değer ile ölçüm değeri arasında bir fark olması durumunda hata sinyali denetici olarak kullanılan bilgisayarda üretilir ve  $Q$  ısı yükü triyak modülü yardımıyla ayarlanır. PID kontrol sistemi için, denetici çıktısı  $CS$  aşağıdaki bağıntıyla verilir.

Tablo 1. Bu çalışmada kullanılan parametre ve fiziksel değerler.

Ad	$2.6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$
Ap	$1.051 \times 10^7 \text{ l/mol.s}$
At	$1.255 \times 10^9 \text{ l/mol.s}$
Ed	143.161 kJ/mol.K
Ep	29.553 kJ/mol.K
Et	7.0325 kJ/mol.K
f (Başlatıcı etkinliği)	0.5
g (jel etkisi)	1
$v = k_{tc}/k_t$	1
$M_w$ (stirenin molekül ağırlığı)	104.14 kg/kmol
Solvent kesri	0.3
$\rho$ (Karışımın yoğunluğu)	983.73 kg/m <sup>3</sup>
$\Delta H$ (Reaksiyon ısısı)	57766.8 kJ/kgK
V (Reaktör hacmi)	2 l
Vc (ceket hacmi)	2 l
$D_T$ (Tank çapı)	0.15 m
$D_i$ (Karıştırıcı çapı)	0.04 m
S	5.4534

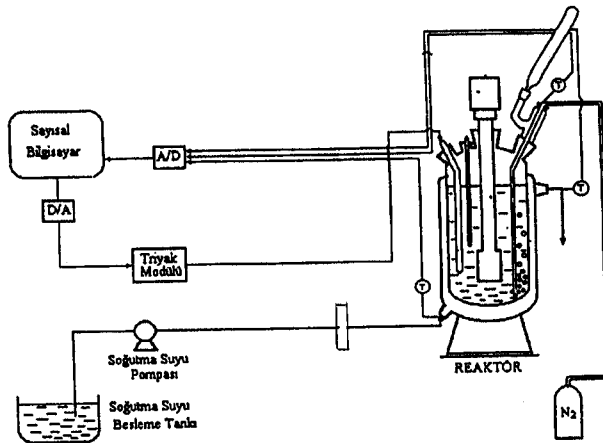
$$CS = Kc \left[ e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (12)$$

Kontrol parametrelerini bulmak için Cohen-Coon yöntemi (Karagöz vd., 1996) kullanılmış ve yapılan çalışmaların hepsinde  $Kc = 6.9$ ,  $\tau_I = 1.3$  ve  $\tau_D = 0.2$  değerleri kullanılmıştır.

## 5. DENEY YÖNTEMİ

Deneyel çalışmalarda, 2 litre hacminde paslanmaz çelikten yapılmış ceketli bir reaktör kullanılmıştır. Reaktörün üstü, 5 rodajlı bir kapakla örtülmüştür. Bu rodajdan, termočift-azot gazı, dalgıç ısıtıcı, yoğunlaştırıcı reaktöre sokularak yerleştirilmiştir. Orta girişten ise karıştırma hızı ayarlanabilen bir karıştırıcı sokulmuştur. Son rodaj reaksiyonu başlatmak amacı ile benzoil peroksit ilavesi ve deney süresince dönüşüm ve viskozite ölçümleri için numune almak amacıyla kullanılmıştır. Ceket giriş ve çıkışına, sıcaklıkları takip etmek amacıyla termočiftler yerleştirilmiştir. Reaktöre dalgıç ısıtıcıyla verilen ısı miktarını ayarlamak ve sıcaklık kontrolünü yapmak için bilgisayar ile ısıtıcı arasına triyak modülü takılmıştır. Bilgisayarın giriş ve çıkışlarında A/D çeviricileri vardır. Soğutma suyu akış hızı peristaltik pompa ile ayarlanmaktadır. Reaktörün sıcaklık kontrolü bilgisayarla, geri beslemeli kontrol yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deney sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir.

Vakum distilasyon ile saflaştırılmış 1400 ml stiren ile 600 ml toluen reaktöre konulmuştur. Karıştırıcı, belli bir hızda çalıştırılarak ve reaktöre sabit akış hızında soğutma suyu gönderilerek, bu karışım ısıtıcı ile istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Daha sonra reaktöre benzoil peroksit ilave edilerek deney başlatılmıştır. Polimerleşme reaksiyonu başladıktan sonra belirli süre aralıklarıyla viskozite ve dönüşüm ölçümleri için numuneler alınmıştır. Bu arada reaktör ve soğutma suyu giriş çıkış



Şekil 1. Deney sistemi.

sıcaklıkları bilgisayar ekranından sürekli takip edilerek, sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Alınan numuneler de viskozite ölçümleri, bilya düşmeli viskometre kullanılarak yapılmış, dönüşüm ise çöktürme yöntemiyle analitik olarak bulunmuştur.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Optimizasyon ve matematiksel model denklemlerin çözümü ile elde edilen optimum koşullar farklı son dönüşüm ve ortalama molekül ağırlık sayısı için Tablo 2' de verilmiştir. Bu çalışmada en kısa sürede ulaşılabilecek hedef değerler %50 dönüşüm ve 52000 sayıca ortalama molekül ağırlığı olarak seçilmiş ve optimum reaktör sıcaklığı  $103^{\circ}\text{C}$  ve optimum başlatıcı derişimi  $1.26 \times 10^{-2}$  mol/l ve minimum reaksiyon süresi 151 dak olarak hesaplanmıştır. Deneylerde karıştırma hızı 190-1300 rpm arasında değiştirilmiş ve Tablo 3'de verilen koşullarda bir seri deney yapılmıştır. Sonuçların doğruluğunu test etmek için deneyler tekrarlanmıştır. Yapılan deneyler sonunda elde edilen dönüşüm ve viskozite verileri kullanılarak ve regresyon analizi yapılarak dönüşüm için aşağıdaki empirik bağıntı elde edilmiştir.

$$x = 0.22 + 0.12 \ln \mu \quad (13)$$

Burada  $x$  monomer dönüşümü,  $\mu$  ise ortamın viskozitesidir.

Reaktör içi film ısı aktarım katsayısı ( $h_i$ ) için, viskozite ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak aşağıdaki bağıntı geliştirilmiştir.

$$h_i = SN^{0.66} \mu^{-0.33} (\mu/\mu_w)^{0.14} \quad (14)$$

Burada,

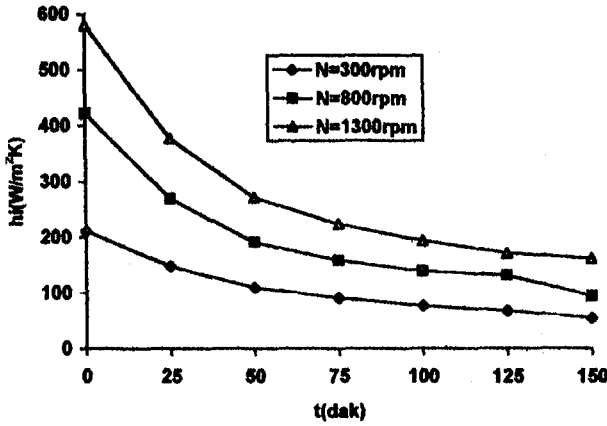
$$S = 1.01k^{0.67} \rho^{0.56} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12} D_T^{-1.25} \quad (15)$$

Tablo 2. Stiren polimer reaktörü için hesaplanan optimum koşullar.

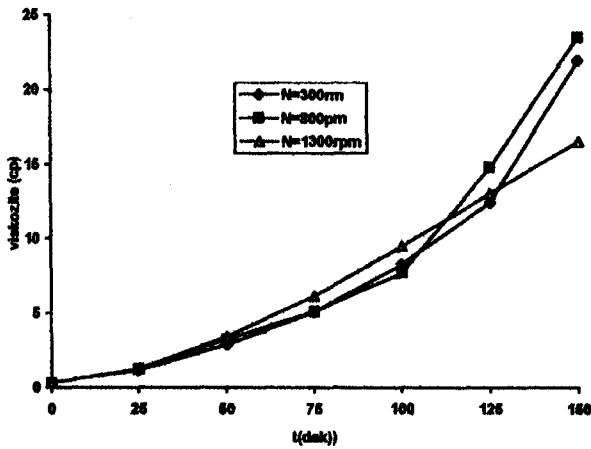
$x^*$	$M_n^*$	$M_o$ (mol/l)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$I_o$ (mol/l)	$t_f$ (dak)
0.5	52000	6.699	103	0.0126	151
0.3	52000	6.699	114	0.00756	42
0.5	104000	6.699	95	0.00651	445
0.3	104000	6.699	105	0.00378	123

Tablo 3. Deney koşulları.

Deney No	$I_o$ (mol/l)	$M_o$ (mol/l)	$m_c$ (kg/s)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{ci}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_f$ (dak)
1	0.0126	6.699	0.00041	103	21	151
2	0.0126	6.699	0.00077	103	21	151



Şekil 2. İç film ısı aktarım katsayısının farklı karıştırma hızlarında zamanla değişimi.



Şekil 3. Viskozitenin farklı karıştırma hızlarında zamanla değişimi.

olarak verilebilir ve bu değer reaktör boyutları ile fiziksel özelliklere bağlı olduğundan, bu deney sistemi için bu değer 5.4534 olarak bulunmuştur. Şekil 2'de, verilen farklı koşullarda elde edilen deneysel değerler ve denklem 14 kullanılarak hesaplanan polimer reaktörü iç film ısı aktarım katsayılarının zamanla değişimi, Şekil 3'de ise deneysel olarak elde edilen viskozitenin zamanla değişimi görülmektedir.

Ceket için film ısı aktarım katsayısı, laminar akım Sieder-Tate denklemi (Arın, 1987) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$h_o = 2.016 \frac{k_c^{0.67}}{De} \left( \frac{m_c C_p}{D_T} \right)^{0.33} \left( \frac{De}{D_T} \right)^{0.33} \left( \frac{\mu_k}{\mu_w} \right)^{0.14} = B m_c^{0.33} \quad (16)$$

Burada

$$B = 2.016 \frac{k_c^{0.67}}{De} \left( \frac{C_p}{D_T} \right)^{0.33} \left( \frac{De}{D_T} \right)^{0.33} \left( \frac{\mu_c}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (17)$$

Bu bağıntılar kullanılarak tüm ısı aktarım katsayısı dönüşüm, karıştırma hızı ve soğutma suyu akış hızının fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$U = \frac{1}{\frac{0.71 \mu_w^{0.14} \exp(1.55x)}{N^{0.66} S} + \frac{w D_T}{k_c D_L} + \frac{D_T}{(D_T + 2w) B m_c^{0.33}}} \quad (18)$$

Bu bağıntılar kullanılarak, tüm ısı aktarım katsayısı farklı soğutucu akış hızları ve karıştırma hızları için, dönüşüme bağlı olarak hesaplanmıştır. Elde edilen tüm ısı aktarım katsayıları dönüşüme karşı çizildiğinde, tüm ısı aktarım katsayılarının %50 dönüşüme kadar doğrusal olarak aşağıdaki bağıntıya göre azaldığı görülmüştür.

$$U = U_o (1 - \beta x) = U_o - \delta x \quad (19)$$

Deneysel veriler ve yukarıdaki bağıntılar kullanılarak, regresyon analizi sonucunda bulunan  $U_o$  ve  $\delta$  değerleri, karıştırma hızına ( $N$ ) ve soğutucu akış hızına ( $m_c$ ) göre Tablo 4'de verilmiştir.

Görüldüğü gibi karıştırma hızı ve soğutucu akış hızı arttıkça tüm ısı aktarım katsayısı da artmaktadır. Soğutma suyu akış hızı düştükçe tüm ısı aktarım katsayısındaki değişim dönüşümle daha yavaş değişmektedir.

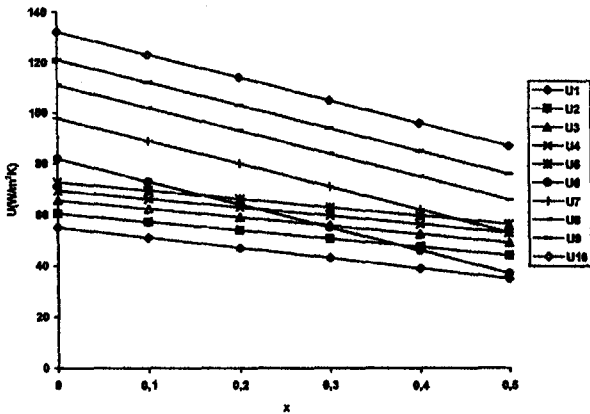
Akış hızı yaklaşık 1.75 kat artırıldığında, tüm ısı aktarım katsayısının dönüşüme göre değişim hızı 2.72 kat artmıştır. 300 rpm karıştırma hızında, akış hızı 1.75 kat artırıldığında ise tüm ısı aktarım katsayısında ortalama 1.61 kat artış olmaktadır. Karıştırma hızı 300 rpm'den 1300 rpm'e artırıldığında (4.3 kat artırıldığında) ise düşük akış hızında tüm ısı aktarım katsayısında ortalama 1.25 kat artış, yüksek akış hızında ortalama 1.5 kat artış görülmüştür. Şekil 4'de, farklı soğutma suyu akış hızlarında ( $m_c = 7.7 \times 10^{-4}$  kg/s ve  $4.1 \times 10^{-4}$  kg/s), 190, 300, 500, 800 ve 1300 rpm karıştırma hızlarında regresyon sonucu elde edilen tüm ısı aktarım katsayıları dönüşüme karşı gösterilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi yüksek akış hızında ve düşük karıştırma hızındaki değerlerle düşük akış hızında ve yüksek karıştırma hızındaki değerler birbirlerine yaklaşmaktadır. Düşük akış hızında ve 1300 rpm

Tablo 4. Tüm ısı aktarım katsayısı sabitleri.

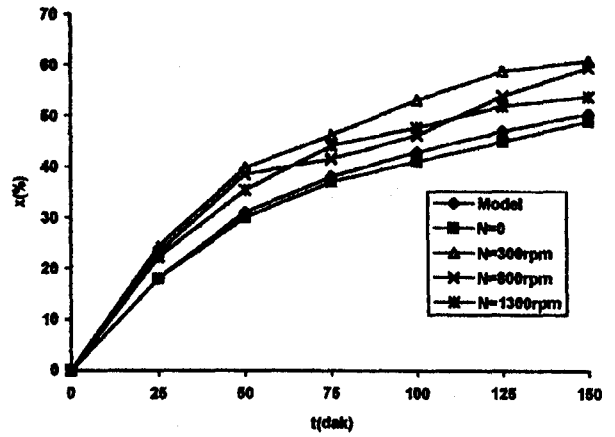
N (rpm)	$m_c$ (kg/s)			
	$4.1 \times 10^{-4}$		$7.7 \times 10^{-4}$	
	$U_o$	$\delta$	$U_o$	$\delta$
190	55.0	40	82	80
300	60.5	33	98	90
500	65.6	33	111	90
800	69.5	33	121	90
1300	72.8	33	132	90

karıştırma hızındaki tüm ısı aktarım katsayısı, %43 dönüşümden sonra yüksek akış hızında ve 300 rpm karıştırma hızındaki tüm ısı aktarım katsayısından daha büyüktür. %50 dönüşümde ise düşük akış hızı ve 800 rpm deki değer ile yüksek akış hızı 300 rpm'deki değerler birbirine eşittir. Yani dönüşüm arttıkça karıştırma hızının tüm ısı aktarım katsayısına etkisi soğutma suyu akış hızının etkisinden daha fazla olmaktadır. 190 rpm karıştırma hızında (ki bu oldukça düşük bir karıştırma hızıdır) ise dönüşüm arttıkça akış hızının etkisi kaybolmakta ve değerler birbirlerine yaklaşmaktadır. Gene, bu karıştırma hızında ve yüksek karıştırma hızında elde edilen tüm ısı aktarım katsayısı, dönüşüm arttıkça, düşük akış hızında yüksek karıştırma hızlarındaki değerlerin altına düşmekte ve %50 dönüşümde aynı karıştırma hızında ve düşük akış hızındaki değere eşitlenmektedir. Ayrıca %50 dönüşümden sonraki ısı aktarım katsayılarının üstel olarak değişmesi beklenmektedir. Bu sonuçlara göre dönüşüm arttıkça akış hızı düşürülüp karıştırma hızının artırılmasıyla veya dönüşüme göre soğutma suyu akış hızı ve karıştırma hızı optimize edilerek istenilen ısı aktarımına kolaylıkla ulaşmak mümkündür.

Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen monomer dönüşümleri Şekil 5'de teorik dönüşümle karşılaştırılarak verilmiştir. Farklı karıştırma hızlarında elde edilen monomer dönüşümü, hiç karıştırma olmaması durumuna göre ve teorik değerlere göre daha yüksektir. Bu teorik hesaplamalarda kullanılan başlatıcı etkinlik faktörünün ( $f$ ), karıştırma durumunda kabul edilen değerden (0.5) daha yüksek bir değerde olabileceğini gösterir. Ayrıca, etkin karıştırma hızlarında son dönüşüme daha kısa sürede gelmektedir.



Şekil 4. Tüm ısı aktarım katsayısının farklı soğutma suyu akış hızlarında ve farklı karıştırma hızlarında dönüşümlü değişimi (U1, U2, U3, U4, U5:  $m_c = 4.1 \times 10^{-4}$  kg/s ve sırasıyla 190, 300, 500, 800, 1300, rpm de; U6, U7, U8, U9, U10:  $m_c = 7.7 \times 10^{-4}$  kg/s ve sırasıyla 190, 300, 500, 800, 1300 rpm de).



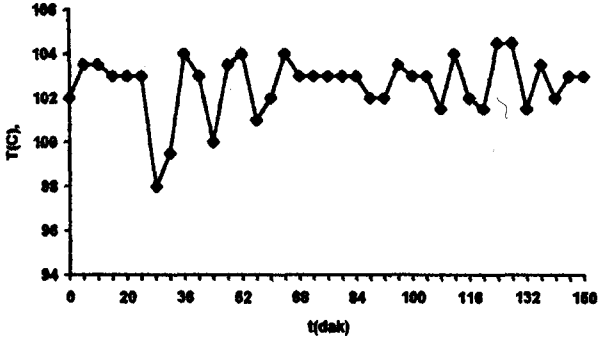
Şekil 5. Farklı karıştırma hızlarında dönüşümün zamanla değişimi.

Deneyel viskozite değerleri (Şekil 3) incelendiğinde, farklı karıştırma hızları için elde edilen değerlerin ilk 50 dakikada (%50 dönüşüm civarı) birbirine oldukça yakın iken daha sonra dönüşümün artmasıyla farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu da yüksek dönüşümlerde, jel etkisinin başlayarak reaksiyonu daha kompleks hale getirmesiyle ve reaktör içinde hacim azalmasının etkisiyle yorumlanabilir.

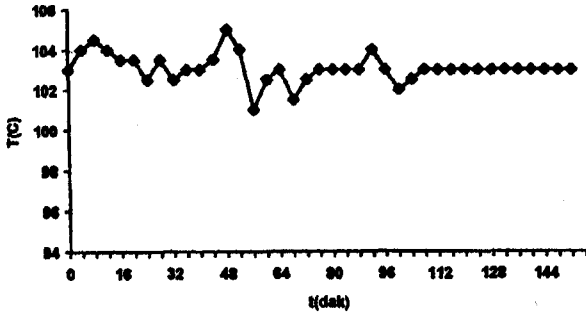
Karıştırma hızının sıcaklık kontrolü üzerindeki etkisini anlayabilmek için, farklı karıştırma hızlarında yapılan geri beslemeli kontrol deneylerinde kontrol değişkeni sıcaklık ile ayarlanan değişken olan ısı yükünün zamana karşı değişimleri saptanmış ve Şekil 6 ile 7'de karıştırma hızları 300 rpm ile 1300 rpm için reaktör sıcaklığı ( $T$ ) ve ısı yükü ( $Q$ )'nün zamanla değişimleri gösterilmiştir. Reaktör sıcaklığı  $103^\circ\text{C}$  de tutulmaya çalışılırken ayarlanan değişken  $Q$  ısıısının değişiminin yüksek karıştırma hızlarında daha az olduğu görülmektedir. Karıştırma hızı arttıkça, dönüşümle ters etkilenen ısı aktarımını olumlu yönde etkilenmekte ve kontrol performansının artmasına neden olmaktadır.  $Q$  yükü, reaksiyon ısıısının etkin olduğu ilk 50 dakikada reaktör sıcaklığını  $103^\circ\text{C}$  de sabit tutmak için düşmekte daha sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. Değişimler yüksek karıştırma hızında daha düzgün ve daha az salınımlı olmaktadır. Soğutma suyu çıkış sıcaklıkları, reaksiyonun sonlarına doğru aynı koşullarda düşük karıştırma hızlarında daha düşük, yüksek karıştırma hızlarında ise daha yüksektir. Bu da ısı aktarımının karıştırma hızı arttıkça arttığını göstermektedir.

Endüstride kullanılan polimer reaktörlerinde ayarlanabilen değişken olarak genelde sisteme verilen ısı ve soğutma suyu akış hızı alınmaktadır. Yapılan çalışmada, iyi ve etken bir karıştırma ile sabit akış hızında sıcaklık kontrol performansının arttığı görülmüştür. Bu nedenle, endüstride kullanılan bu tip polimer reaktörlerinde, ayarlanan değişken olarak sisteme verilen ısı ve akış

hızı beraber alındığında ve dönüşüme bağlı olarak karıştırma hızı artırıldığında ısı aktarım katsayısının artmasıyla kontrolün daha etken ve kolay yapılabileceği anlaşılmaktadır.



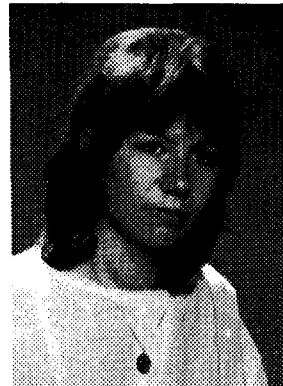
Şekil 6. Reaktör sıcaklığı ve verilen ısının zamanla değişimi (N = 300 rpm).



Şekil 7. Reaktör sıcaklığı ve verilen ısının zamanla değişimi (N = 1300 rpm).

## KAYNAKÇA

- Arın, G. (1987), *Isı Aktarımı*, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Baade, W., Moritz, H. U. ve Reichert, K. H. (1982), "Kinetics of high conversion polymerization of vinyl acetate, effects of mixing and reactor type on polymer properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 2249-2267.
- Chen, S.A. ve Jeng, W. F. (1978), "Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization", *Chemical Engineering Science*, 33, 735-743.
- Chylla, R. W. ve Haase, D. R., (1993), "Temperature control of semibatch polymerization reactors", *Computers and Chemical Engineering*, 17, 3, 257-264.
- Kalfas, G., Yuan, H., ve Ray, W. H. (1993), "Modelling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 2. Experiments in batch reactors", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 9, 1831-1839.
- Karagöz, A. R., Saçak, M., Erdoğan, S. ve Albaz, M. (1996), "Stiren Polimer reaktörünün çevrimiçi bilgisayar ile kontrolü", *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11, 31-42.
- Soroush, M. ve Kravaris, C. (1992), "Nonlinear control of a batch polymerization reactor: An experimental study", *AIChE Journal*, 38, 1429-1448.
- Takamatsu, T., Shioya, S. ve Okada, Y., (1988), "Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 27, 93-99.



**Sebahat Erdoğan**, ODTÜ

Kimya Mühendisliği Bölümünden 1975'de lisans, 1978'de yüksek lisans diploması aldı. Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında proses kontrol ve dinamiği üzerinde araştırma yaparak doktora derecesini 1984'de aldı. 1977'de araştırma görevlisi olarak ADMMA Kimya Mühendisliği bölümünde çalışmaya başladı. Şu anda Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Araştırma konuları polimer reaktörlerinin kontrolü, polimer reaktörlerinde ısı aktarımı ve proses dinamiğidir.