



pH titrasyon eğrilerine durum-uzayı yaklaşımı

İbrahim Alışkan^{1*}, Mesut Uysal²

¹Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 67100, Merkez Zonguldak, Türkiye

²Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilgi İşlem Daire Başkanlığı, 67100, Merkez, Zonguldak, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Sürekli karıştırmalı reaktörde kimyasal reaksiyon,
- Zayıf asit kuvvetli baz reaksiyonlarının Wiener Modeli
- Kimyasal reaksiyon modellemede durum ve kontrol değişkenlerinin uyarlanması

Makale Bilgileri

Geliş: 02.07.2015

Kabul: 10.06.2016

DOI:

10.17341/gummfd.06747

Anahtar Kelimeler:

Sistem teori,
sistem modelleme,
titrasyon eğrileri,
kimyasal nötralizasyon

ÖZET

Çevresel problemler her geçen gün artan bir eğilim göstermektedir. Bu problemlerin artmasının başlıca sebeplerinden bir tanesi kimyasal proseslerin sağlıklı kontrol edilememesi ve modern kontrol tekniklerinin kullanılamaması olarak gösterilebilir. Bunun nedeni, kimyasal proseslerin durum uzayı ve/veya transfer fonksiyonu yapısına alınamamış olmasıdır. Lineer sistem teori yardımı ile durum uzayı ve/veya transfer fonksiyonu elde edilebilir. Durum-uzayına ulaşmak için kimyasal eşitlikler ve matrisel formasyon yeterli olacaktır. Sistem matrisinin asit konsantrasyonu için alternatif taşıyıcı ile kare matris boyutlarına alınması sayesinde transfer fonksiyonu elde edilir. Bu çalışmada bahsi edilen yaklaşımı onaylamak için zayıf asit-kuvvetli baz reaksiyonu ele alınmıştır. Sayısal veriler ve benzetim sonuçları yeni yaklaşımı onaylamaktadır. Modern kontrol yaklaşımlarının kimyasal süreçlere uygulanma yolu açılmıştır.

State-space approach to pH titration curve

H I G H L I G H T S

- Chemical reaction in continuous stirred tank
- Wiener modeling of weak acid strong base processes
- State and control inputs adaptation at chemical reaction modeling

Article Info

Received: 02.07.2015

Accepted: 10.06.2016

DOI

10.17341/gummfd.06747

Keywords:

System theory,
process modelling,
titration curve,
chemical neutralization

ABSTRACT

Environmental problems have positive slope and this position goes to worse point day to day. Other side sensitive chemical processes can not be controlled by modern controllers. Because chemical process modelling was not translated into a transfer function or a state-space representation. System theory can be utilized for this purpose. To create a state-space presentation, chemical equations and matrix formation are combined. An alternative carrier signal is applied on acid molarity to create a square form system matrix, and then transfer function can be obtained. To validate novelty, the new approach is applied to weak acid-strong base neutralization process. Obtained simulation results shows that the algorithm have an effective performance and ways of modern control theories are opened to chemical processes.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yıllarca proses denetleme bilim insanlarının başlıca problemlerinden biri olmuştur. Hatta bu denetleme bilim dalından daha çok bir sanat ve eğitim alanı haline gelmiştir. Bu alanda çalışanlar, bilimsel verilerden daha çok kendi deneyimlerine güvenmişler ve deneme yanılma yöntemleri

ile sorunlara çözüm bulmaya çalışmışlardır [1]. Karmaşık süreçlerin denetlenmesi için modern kontrol tekniklerinin kullanılması ve bu doğrultuda uygulama geliştirilmesi gerekmektedir. 1930'lara kadar olan zaman dilimi dahilinde kimyasal süreç denetimi konusunda sadece birkaç teorik yayın olduğu görülebilir. Son 30 yılda ise bu alanda yazılan kitap ve yayınlanan bilimsel makale sayısı kimya

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: ialiskan@beun.edu.tr / 0372 291 1570

mühendisliğinin termodinamik, ısı transferi, kütle transferi ve reaksiyon kinetiği gibi temel alanları sayesinde yüksek sayılara ulaşmış ve bu alanlar çekirdek çalışma konuları haline gelmiştir [2]. Seksenli yıllarda adaptif denetim yöntemi kullanılarak kuvvetli asit-kuvvetli baz reaksiyon sürecinde pH denetimi gerçekleştirilmiştir. Ayarlanabilen değişken olarak baz akış hızı seçilmiş ve pH=7 referansı için denetim gerçekleştirilmiştir. Çeşitli model parametreleriyle deneyler yapılarak adaptif denetim ile geleneksel denetim performansları karşılaştırılmıştır [3]. Doksanlı yılların başında ise Henson ve Seborg tarafından doğrusal olmayan adaptif denetim yöntemi pH nötralizasyon prosesi için geliştirilmiştir [4]. Çalışmalarında adaptif doğrusal olmayan denetimin adaptif olmayan ve doğrusal olmayan denetime ve orantı-integral (PI) denetime göre daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Adaptif denetleyicilerin günümüzde de farklı alternatifleri ile pH kontrolünde kullanıldığı [5]'ten de görülebilir. Örnek çalışmada denge tabanlı adaptif denetleyici ile istenilen tahmin ve sıfır hata sonuçlarına ulaşılmıştır. Günümüz çalışmaları ise daha fazla özsevili ve gürbüz denetleyicileri içermektedir [6-8]. Nötralizasyon proseslerinin denetiminde yapay zeka temelli denetleyicilerin performansları göz ardı edilmemelidir. Hidroklorik asit-sodyum hidroksit nötralizasyonunun kontrolünde bulanık mantık denetleyici referans değerleri yakalamada üstün başarımlar göstermiştir [9]. Tharakan vd. ise zayıf asit kuvvetli baz süreç kontrolünde yapay sinir ağı tabanlı özsevili kontrolü incelemişlerdir [10]. Bozuculara rağmen sistemin sunmuş olduğu başarımlar tatmin edicidir. Yapay zeka sanayiye yönelik çalışmalarda da karşımıza çıkmaktadır. Huang ve Yu kuruma derecesinin tekstil endüstrisinde önemli bir konuma sahip olduğunu, bunun için ise pH kontrol performansının üst seviyede olmasının bir zorunluluk olduğunu belirtmişlerdir [11]. Değişken sistem dinamiklerine sahip prosesin bulanık mantık destekli orantı-integral-türev (PID) denetleyici ile yönlendirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Carrasco ve Banos ise yerel doğrusallaştırmalar üzerinden sürece yaklaşmışlar ve PI kompanzator ile çözüme ulaşmışlardır [12]. Yine bir diğer yerel doğrusallaştırma kullanımı da Abdelhadi ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır [13]. Klasik PI'nın adaptasyonu ile umut verici benzetim sonuçları elde edilmiştir. Lineer olmayan kestirim kontrolünün kullanıldığı [14] çalışmasında ise modellemenin anahtar konumu vurgulanmıştır. Tüm bu çalışmalar bize nötralizasyonun önemini ve modellemenin zorunluluğunu göstermektedirler. Daha da ilerisinde durum uzayı ve transfer fonksiyonu ifadelerinin üretilmesinin gerekliliği bu çalışmalar ile ortaya koyulmuştur. Unutmamamız gereken nokta ise dünyamızda azımsanmayacak bir sayıya sahip olan atık su arıtımından yağ-sabun-ilaç endüstrisi gibi geniş bir alandaki kimyasal proseslerin kontrollerinin, özellikle ilaç endüstrisindeki proseslerin çok hassas kontrollerinin, insan sağlığı ve çevre için gerekliliğidir. Sudaki petrol kirliliğinin temizlenmesinde yaygın olarak emici malzemeler kullanılmaktadır [15]. Metal sektörüne baktığımızda serbest korozyon potansiyeli ve pH ilişkisini görebiliriz [16]. Enerji

ve depolama denildiğinde ise kimyasal olarak hidrojen ve hidrojenin üretimi ile karşılaşmaktayız [17]. Yine denetlenmesi gereken bir süreç ve modelleme eksikliği ortaya çıkmıştır. Modelleme sorunu izobütan dehidrojenasyonu gibi organik ürün üretiminde de varlığını sürdürmektedir [18]. Bahsi geçen kimyasal reaksiyonlar ve diğerleri giriş değişkenleri ve çıkış değişkenleri arasında kurulacak olan modellemeleri beklemektedirler. Örnek modelleme pH nötralizasyon sürecine yönelik olarak geliştirilen Wiener modelidir [5-8].

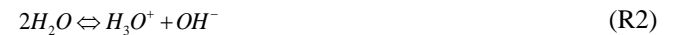
Çalışmamıza asit ve baz tanımları ile zayıf asit ve kuvvetli baz tanımları üzerinden devam edilmiştir. Titrasyon eğrisi ve nötralizasyon ise bölüm 3'te sunulmuştur. Yine bu bölümde kimyasal denklemler ve durum uzayının birleşimi ile transfer fonksiyonu elde edilmiştir. Bunun anlamı ise durum uzayı ve transfer fonksiyonları üzerinden işlemleri yürüten ileri kontrol tekniklerinin yolunun açılmasıdır. Son bölümde ele alınan sayısal örnek ve benzetim üzerinden geliştirilen yaklaşımın doğruluğu onaylanmıştır.

2. ASİT VE BAZ (ACID AND BASE)

Bronsted ve Lowry'e göre asitler proton vericileri, bazlar ise proton alıcılarıdır. Bu durum Bronsted-Lowry teorisi olarak bilinir [19]. Asit veya bazı su içerisine dökerek iyonlaşma meydana gelir. İyonlaşma derecesi asit veya bazın kuvvetinin göstergesi olarak kabul edilir. Örneğin kuvvetli asit 100% çözünürken, zayıf asit için bu değer 100%'e ulaşamaz. HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ ve H₂SO₄ kuvvetli asitlerdir ve suda 100% çözülmeye uğrarlar [19]. Bu durum suyun dengeleme etkisi olarak bilinir. Asidin protolizine ilişkin dengeye, kütlelerin etkimesi yasası uygulanırsa, asit sabiti olan K_a elde edilir. Asit sabiti değeri kuvvetli asitler için K_a >> 1'dir ve bu değer asit kuvvetinin göstergesidir. Asetik asit, CH₃COOH, gibi asitler suda tamamen çözünmezler. CH₃COOH asidi K_a sabiti 25°C için 1,75 x 10⁻⁵ << 1'dir. Benzer özellik bazlar için de geçerli olup, K_b değerinin yüksekliği bazın kuvvetli olduğu anlamını taşımaktadır. Örneğin amonyak, NH₃, 25°C'de K_b ≈ 10⁹ >> 1 baz sabiti ile kuvvetli bir bazdır.

3. ZAYIF ASİT VE KUVVETLİ BAZ PROSESLERİ (WEAK ACID AND STRONG BASE PROCESS)

Zayıf asit ve bazların sudaki çözeltilerinde meydana gelen denge tepkimelerini ele alalım. Bir tek H⁺ iyonu verebilen zayıf bir asidi HA genel formülü ile gösterelim. Böyle bir çözeltide iki denge söz konusudur. Biri asidin iyonlaşma dengesi olan reaksiyon 1, diğeri ise hem asit hem de baz gibi hareket eden suyun iyonlaşma dengesidir, reaksiyon 2.



Çok zayıf olmayan asit çözeltilerinde genellikle reaksiyon 2'deki denge, reaksiyon 1'dekininki yanında ihmal edilir.

Dolayısıyla zayıf asit çözeltisindeki etkin denge reaksiyon 1'dir. Denge sabiti ifadesi ise eşitlik 1'de verilmiştir.

$$K_{denge} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (1)$$

Çalışma çözeltilerinde suyun derişimi hemen hemen sabittir (55,6 mol/l, 25°C) [19]. Bu nedenle eşitlik 1, eşitlik 2'deki şekilde getirilebilir.

$$K_{denge} \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad (2)$$

Bir tek proton alabilen zayıf bir bazı B genel formülüyle gösterelim. Suda zayıf asit çözeltisine benzer şekilde reaksiyon 3 ve reaksiyon 4'deki iki denge tepkimesinden söz edebiliriz.



Çok zayıf olmayan baz çözeltisinde reaksiyon 4'deki denge ihmal edilebilir. Denge sabiti, eşitlik 3 ile verilir.

$$K_{denge} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]} \quad (3)$$

Yeni duruma göre

$$K_{denge} \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_b \quad (4)$$

Eşitlik 4 elde edilir. Eşitlikte yer alan K_b denge sabitine bazlık sabiti denir [19, 20].

3.1. pH ve Titrasyon Eğrisi (pH and Titration Curve)

Saf su, zayıf asit ve bazlara benzer şekilde az miktarda iyonlaşır, yani amfiprotik özellik gösterir. Suyun iyonlaşma dengesini göstermede reaksiyon 5 ve eşitlikler 5, 6 kullanılır.



$$K_{denge} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (5)$$

$$K_{denge} \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = K_{su} \quad (6)$$

Bütün denge sabitlerinde olduğu gibi suyun iyonlaşma sabiti de, K_{su} , sıcaklığa bağlıdır. 25°C'de K_{su} 'nun değeri 10^{-14} 'dür. Sıcaklık arttıkça iyonlaşma yüzdesi artacağından K_{su} yükselir. Örneğin 60°C'de bu değer $9,55 \times 10^{-14}$ ve

100°C'de $5,5 \times 10^{-13}$ 'e ulaşır. Analitik deneylerin çoğu, oda sıcaklığında yapıldığından suyun denge sabiti olarak çalışmamızda da 10^{-14} değeri kullanılacaktır. Saf suda hidronyum ve hidroksit iyonu derişimlerinin aynı olacağı eşitlik 7 ile kesindir. Dolayısıyla, aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad (7)$$

$$K_{su} = [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 \quad (8)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad (9)$$

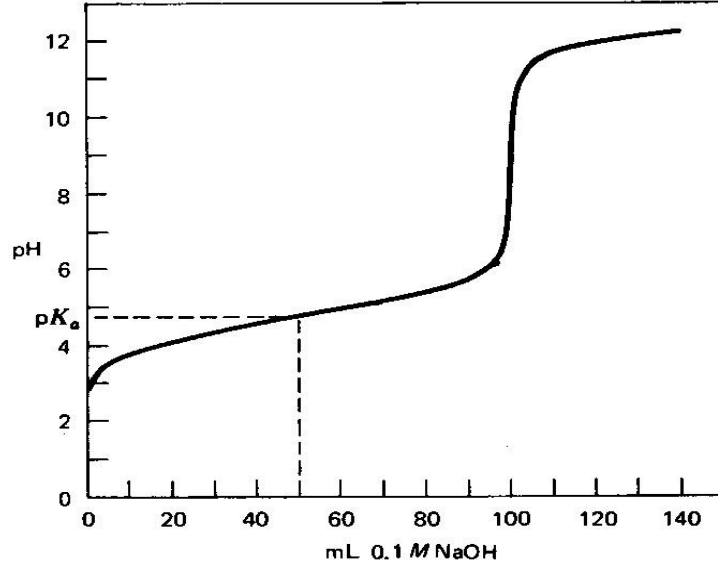
Hacim ölçümüne dayanan analize volumetrik analiz denir. Bu tür analizler oldukça hızlı yapılabilir ve yeterli doğrulukta sonuçlar verir. Volumetrik analiz işlemine titrasyon denir. Titrasyonları tepkime türlerine göre asit-baz (nötralizasyon), çöktürme, kompleksleştirme ve indirgenme-yükseltgenme titrasyonları şeklinde gruplara ayırmak mümkündür [19]. Nötralizasyon için dört farklı titrasyon durumu söz konusudur. Bunlar kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonu, çalışmamızda üzerinde duracağımız ve benzetim çalışması yapacağımız zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonu, kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonu ve son olarak zayıf asit-zayıf baz titrasyonudur. Zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonunda tepkime, zayıf asit molekülü ile OH^- arasındaki tepkime olarak gösterilebilir. Örneğin CH_3COOH 'ın (asetik asit) $NaOH$ (sodyum hidroksit) ile titrasyonu reaksiyon 6 ile özetlenebilir.



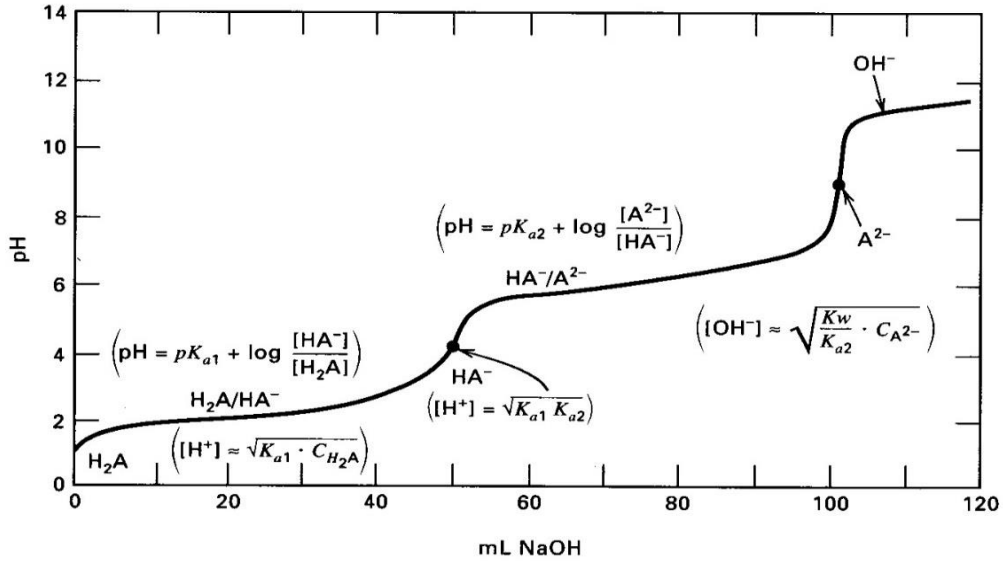
Tepkimede CH_3COO^- konjuge bazı olduğundan, çözelti pH'ı üzerinde etkilidir. $K_a=1,76 \times 10^{-5}$ olan 100 ml 0,1 M CH_3COOH 'ın 0,1 M $NaOH$ ile titrasyonunun sonucunda Şekil 1'deki pH değişimini gösteren titrasyon eğrisi ortaya çıkar [20]. Kimyasal çalışmalar incelendiğinde ise bu eğrinin matematiksel ortama aktarılmasında Şekil 2'de de görüldüğü gibi bölgesel fonksiyon atamaları karşımıza çıkmaktadır. Bunun anlamı ise proses için denetleyici tasarım yolunun kapanmasıdır. Ancak yüksek çözünürlüklü işlemciler ile aç-kapa tarzında bir kontrol elimizde kalmaktadır. Sorunun çözümü için durum-uzayı gösterimi üzerinden modellemeye gidilebilir [7, 21, 22].

3.2. Nötralizasyon ve Matematiksel Modelleme (Neutralization and Mathematical Modeling)

pH prosesi asidik ve bazik bölgeler arasındaki kimyasal reaksiyon olarak düşünülebilir. Sistemin modeli, materyal dengesi, kimyasal ve iyonik denge eşitlikleri kullanılarak elde edilebilir. Çalışmamızda ise bir zayıf asit olan hidroflorik asit (HF)'in bir kuvvetli baz olan sodyum hidroksit ($NaOH$) ile sürekli karıştırmalı tank reaktöründeki reaksiyonu incelenmiştir. Alt bölümlerde bu reaksiyonun sırası ile kimyasal denklemleri ve bundan yola çıkarak önce durum uzay gösterimi daha sonra reaksiyon ölü zamanını da içine alan bir transfer fonksiyon gösterimi elde edilecektir.



Şekil 1. 100 mL 0,1 M asetik asitin 0,1 M sodyum hidroksit ile titrasyon eğrisi [20]
(pH titration curve of 100 ml 0.1M acetic acid with 0.1 M sodium hydroxide)



Şekil 2. Diprotik asit ve sodyum hidroksite ait titrasyon eğrisinin matematiksel ifadesi [20]
(Mathematical statements of titration curve of a diprotic acid with sodium hydroxide)

3.2.1. Kimyasal Eşitlikler (Chemical Equalities)

Zayıf asitlerin temel özelliği suda tamamen çözünmemeleridir. Bu sınıftaki asitlerin her biri suda kendisine has çözünürlük sabiti ile orantılı olarak çözünürler ve dolayısıyla reaksiyonun kontrolü daha zordur. Zor olan denetim işlemi ise asit veya baz çözeltisinin debisi üzerinden sağlanır. Şekil 3 ile proses giriş akımı, titrasyon giriş akımı ve bunların kütlece toplamından oluşan çıkış akımları görselleştirilmiştir. Verilen pH sürecine ait denge eşitlikleri V hacimli bir reaktörde, eşitlik 10 ve eşitlik 11'deki gibi yazılabilir.

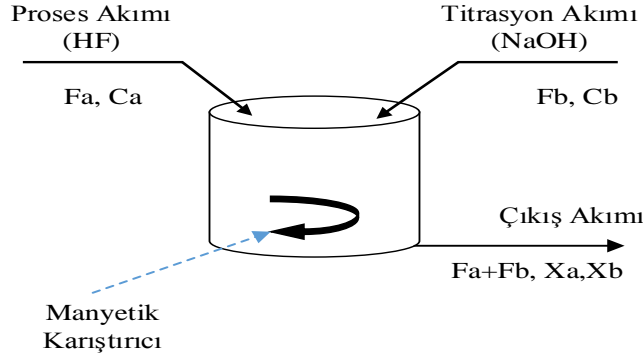
$$V\dot{x}_a = F_a C_a - (F_a + F_b)x_a \quad (10)$$

$$V\dot{x}_b = F_b C_b - (F_a + F_b)x_b \quad (11)$$

Su içerisindeki hidroflorik asit ve sodyum hidroksitin ayrışımı reaksiyon 7'de verilmiştir.



Sudaki toplam iyon dengesinin elektriksel olarak sağlanması yani elektronötrallik gereği iyonik yükler toplamının sıfır olması sebebiyle eşitlik 12'ye geçilmesi mümkündür.



Şekil 3. İki giriş akımlı reaktör gösterimi (A reactor tank has two input currents)

$$[Na^+] + [H^+] = [F^-] + [OH^-] \quad (12)$$

Hidroflorik asit ve sodyum hidroksitinin reaktörün çıkış akımındaki konsantrasyon değerleri ise,

$$x_a = [HF] + [F^-] \quad (13)$$

$$x_b = [Na^+]$$

ile ifade edilebilir. Eşitliğe göre reaktör çıkışında çözünmemiş zayıf asit olan hidroflorik asit görülür. Oda sıcaklığında hidroflorik asitin ve suyun çözünürlük sabitlerinin de

$$K_a = \frac{[F^-][H^+]}{[HF]} = 6,8 \times 10^{-4} \quad (14)$$

$$K_{su} = 10^{-14}$$

olduğu bilinmektedir (Eşitlik 14) [19]. K_a , K_{su} ve eşitlik 13'ünde kullanımı ile elektronlar boyutunda denkleme dayanan eşitlik 12, üçüncü dereceden bir denkleme dönüşecektir.

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 \{K_a + x_b\} + [H^+] \{K_a(x_b - x_a) - K_{su}\} - K_{su}K_a = 0 \quad (15)$$

pH ve pK_a matematiksel eşitlikleri de denkleme yerine konularak pH'nın asit ve baz konsantrasyonlarına bağlı olduğu eşitlik 17'deki gibi yeni bir formül yapıya geçilebilir [23].

$$pH = -\log H^+ \quad (16)$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$x_b + 10^{-pH} - 10^{pH-14} - \frac{x_a}{1 + 10^{pK_a - pH}} = 0 \quad (17)$$

Sabit hızda akan asit akış hızının (F_a), değişken baz akış hızından (F_b) çok büyük olduğu koşullarda matematikçi Nobert Wiener tarafından geliştirilen Wiener modeline göre sürekli karıştırılmalı tank reaktörünün dinamikleri bir doğrusal proses gibi modellenilebilir [6-8]. $F_a \gg F_b$

koşulu altında eşitlik 10 ve eşitlik 11'deki denge eşitliklerinde F_b 'ler ihmal edilebilir. Bu duruma göre de kimyasal denge, eşitlik 18 ve eşitlik 19 formuna dönüşecektir [24].

$$V \dot{x}_a \approx F_a C_a - F_a x_a \quad (18)$$

$$V \dot{x}_b \approx F_b C_b - F_a x_b \quad (19)$$

3.2.2. Durum-Uzayı Gösterimi ve Transfer Fonksiyonu (State-Space Representation and Transfer Function)

Kompleks yapıya sahip ve yüksek hassasiyette kontrol gerektiren pH prosesleri gibi dinamik sistemlerin incelenmesinde çok güçlü bir yaklaşım, durum kavramına dayanır. Bu kavram yeni olmayıp klasik dinamik alanında ve diğer alanlarda uzun yıllardır kullanılmaktadır. Yeni olan ise bilgisayarların kullanımı ve diferansiyel denklemlerin yüksek hızla çözülebilmeye olanağı ile bu kavramın birleştirilmiş olmasıdır. Durum-uzayı analizinde, dinamik sistemlerin modellenmesinde gerek duyulan üç tip değişken ile ilgileniriz. Bunlar girdi değişkenleri, çıktı değişkenleri ve durum değişkenleridir. Durum-uzayına ait temel gösterim eşitlik 20'den görülebilir. A, B, C, D matrisleri sırası ile durum matrisi, girdi matrisi ya da kontrol matrisi, çıktı matrisi ve doğrudan iletim matrisidir. x , u , y vektörlerine ise sırası ile durum vektörü, girdi vektörü ya da kontrol vektörü ve çıktı vektörü denilmektedir.

$$\dot{x}(t) = A.x(t) + B.u(t) \quad (20)$$

$$y(t) = C.x(t) + D.u(t)$$

Prosesimizin modellenmesi için önceki bölümlerle bağlantı kurulması yeterli olacaktır. Zayıf asit-kuvvetli baz reaksiyonları için geçerli olan eşitlik 18 ve 19 kullanılabilir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} -\frac{F_a}{V} & 0 & \frac{F_a}{V} \\ 0 & -\frac{F_a}{V} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ C_b \\ V \end{bmatrix} F_b \quad (21)$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix}$$

Bu eşitlikteki temel sorun durum matrisinin bir kare matris formunda olmayışıdır. Dolayısıyla transfer fonksiyonuna ulaşabilmek için durum matrisinin bir kare matris çevrilmesi zorunludur. Kullanılan asit çözeltisi içerisindeki C_a değeri ortalama değer olarak sabittir. δ gibi herhangi bir alternatif taşıyıcı ile asit çözelti molaritesi durum matrisi içerisine alınabilir. Düşük genliğe ve alçak frekansa sahip basit bir sinüs fonksiyonu kullanımı ile lineer-zamanla değişen sistem elde edilir [25]. Yapılan bu son işlem ile eşitlik 22'de verilen ve transfer fonksiyonuna dönüşebilecek yeni durum-uzayı gösterimi elde edilmiştir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_a \\ \dot{x}_b \\ \dot{C}_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-F_a}{V} & 0 & \frac{F_a}{V} \\ 0 & \frac{-F_a}{V} & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{C_b}{V} \\ 0 \end{bmatrix} \cdot F_b \quad (22)$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix}$$

Yeni modelde F_b , pH değerinin belirlenmesinde kullanılacak olan tek kontrol değişkenidir. x_a , x_b ve C_a ise durum değişkenleridir. Durum-uzay modeli tanımlanan proses için, prosesin transfer fonksiyonuna gitmek gayet kolaydır. Frekans ekseninde transfer fonksiyonu $G(s)$, çıktı değişkeni $Y(s)$ ve girdi fonksiyonu $U(s)$ olmak üzere

$$Y(s) = G(s)U(s) \quad (23)$$

eşitliği geçerlidir. Buradan hareketle durum-uzay denklemlerinin Laplace dönüşümleri üzerinden ilgili sisteme ait transfer fonksiyonu elde edilir.

$$s.X(s) - x(0) = A.X(s) + B.U(s) \quad (24)$$

$$Y(s) = C.X(s)$$

Başlangıç değerlerinin sıfır oldukları kabulü göz önüne alındığında eşitlik 25 karşımıza çıkacaktır.

$$X(s) = [s.I - A]^{-1} . B.U(s) \quad (25)$$

$$Y(s) = C.[s.I - A]^{-1} . B.U(s)$$

Verilen ifade içerisinde giriş-çıkış arasındaki ilişkiyi ortaya koyacak olan transfer fonksiyonu ise eşitlik 26'dır.

$$G(s) = C.(s.I - A)^{-1} . B \quad (26)$$

3.2.3. Ölü Zaman ve Transfer Fonksiyonu (Dead Time and Transfer Function)

Elde edilen bu transfer fonksiyonunun en son halini oluşturmak için, pH proseslerinde sabit akan asit ile bazın reaktöre girmesiyle meydana gelecek tepkimenin oluşma süresini de yani reaksiyonun ölü zamanını da hesaba katmamız gerekecektir. "T" ölü zaman elemanı transfer fonksiyonu, Eşitlik 27 ile ifade edilir.

$$G_2(s) = e^{-sT} \quad (27)$$

Deneyssel olarak elde edilecek olan gecikmenin de fonksiyona ilavesi ile eşitlik 28'de sunulan sisteme ait transfer fonksiyonu elde edilir.

$$G(s) = C.(s.I - A)^{-1} . B.e^{-sT} \quad (28)$$

Kullanılan ölü zaman transfer fonksiyonu ile zaman ekseninde belirtilen süre kadar öteleme sağlanmıştır. Böylelikle zaman eksenindeki proses gecikmesinin matematiksel ortama aktarımı sağlanmış olur.

4. SAYISAL ÖRNEK (NUMERICAL EXAMPLE)

Kimyasal reaksiyonların durum-uzayı ve transfer fonksiyonu geçişlerine olanak sağlayan yaklaşımın sayısal olarak gösterimi için hidroflorik asit ile sodyum hidroksit arasındaki tepkimeyi ele alalım. Reaksiyon için Şekil 3'te verilen proses referans alınmıştır. Kimyasal sürece ait parametreler; asit içerikli sıvı akış hızı (F_a) 0,7 l/min, asit molaritesi (C_a) 0,003 g.mol/l, baz molaritesi (C_b) 0,1 g.mol/l ve tank hacmi (V) 10,0 l olarak seçilmiştir. Her bir parametreye ait başlangıç değeri sıfırdır. Değerlerin eşitlik 22'ye uygulanması ile sistemin durum uzayı gösterimi eşitlik 29'daki gibi elde edilir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_a \\ \dot{x}_b \\ \dot{C}_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,07 & 0 & 0,07 \\ 0 & -0,07 & 0 \\ 0 & 0 & 0,001 \cdot \sin(\omega t) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0,01 \\ 0 \end{bmatrix} \cdot F_b$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix}, \quad (29)$$

$$\omega = 2\pi \cdot f = 2\pi \cdot 0,1 = 0,6283 \text{ rad / s}$$

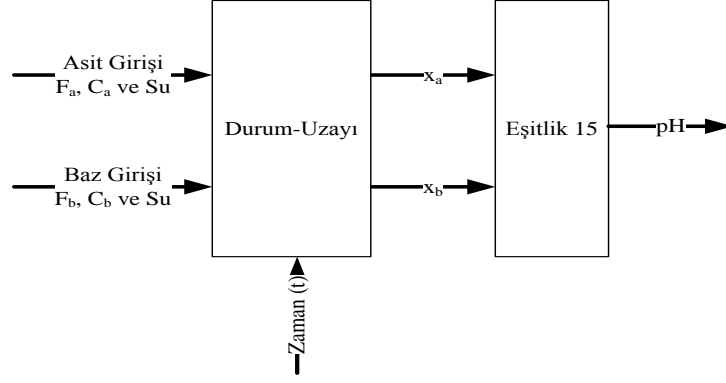
Eşitlik 26'yı kullanmamız durumunda ise durum değişkenlerine ait transfer fonksiyonları elde edilecektir. x_a ve F_b 'nin doğrudan bir ilişkiye sahip olmadığı durum-uzayından görülebilir. Tank içerisindeki baz molaritesi için

$$\frac{x_b(s)}{F_b(s)} = G(s) = \frac{1}{100s + 7} = \frac{0,01}{s + 0,07} \quad (30)$$

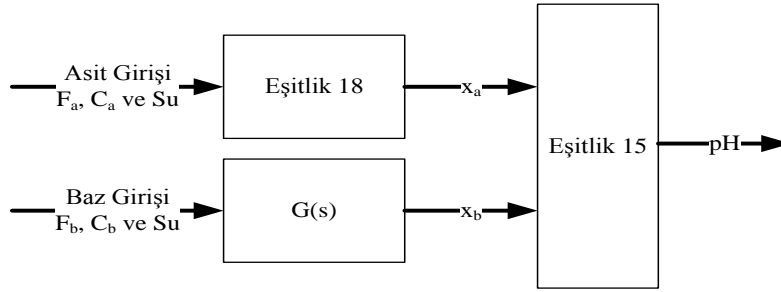
denkliği geçerlidir. NaOH çözelti akışına göre değişen baz konsantrasyonunu denklem 16 ile birlikte kullanarak denklem 17'de verilen eşitliğin kökü olan pH değerine ulaşılır.

$$pH = -\log \left(\frac{(x_a - x_b) + \sqrt{(x_b - x_a)^2 + 4 \cdot K_{su}}}{2} \right) = -\log [H^+] \quad (31)$$

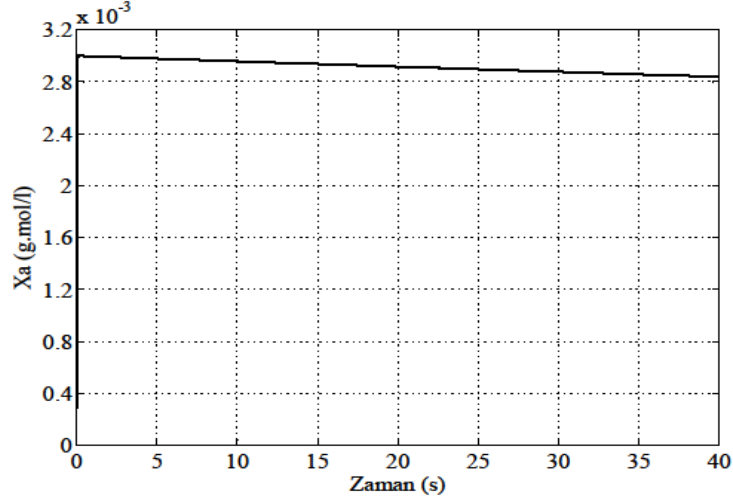
Oluşan bu yeni veri akışına ait görsel yapılanma ise Şekil 4 ile özetlenmiştir. Sunulan yapılanma tamamı ile durum-uzayı üzerine inşa edilmiştir. Transfer fonksiyonu üzerinden gidilecek olursa Şekil 5'te gösterilmiş olan veri akışı ortaya çıkacaktır.



Şekil 4. Zayıf asit kuvvetli baz reaksiyonunun durum-uzayı ile modellenmesi
(State-space representation of weak acid strong base process)



Şekil 5. Kimyasal reaksiyon prosesi veri akışı (Data stream of chemical reaction processing)

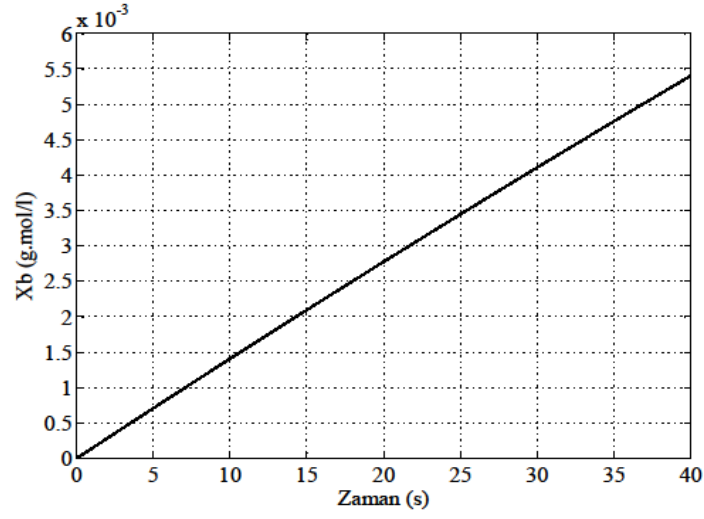


Şekil 6. Asit konsantrasyon değişimi (Variation of acid concentration)

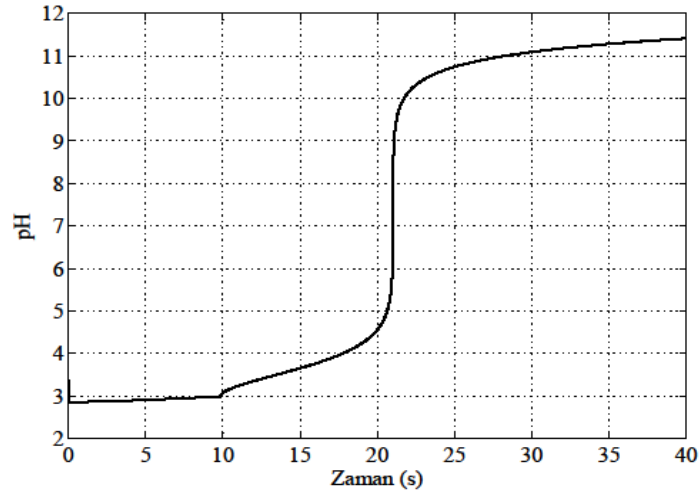
Çıkarıma göre pH değerine yönlendirme yapan x_b değişkeninin elde edilmesi tamamı ile transfer fonksiyonu üzerinden sağlanmaktadır. Deneysel verilerin mevcut olması durumunda transfer fonksiyonu yapısına ölü zamanın da eklenebileceği unutulmamalıdır.

Yapılanmanın doğruluğunun görülebilmesi amacı ile kimyasal denklere dayanan eşitlikler 15, 18 ve 19 kullanılmış ve asit-baz konsantrasyonları ile pH değişimleri incelenmiştir. Yukarıda ele alınan sayısal verilerin kullanımı ile elde edilen x_a , x_b ve pH değişimleri Şekil 6, Şekil 7 ve

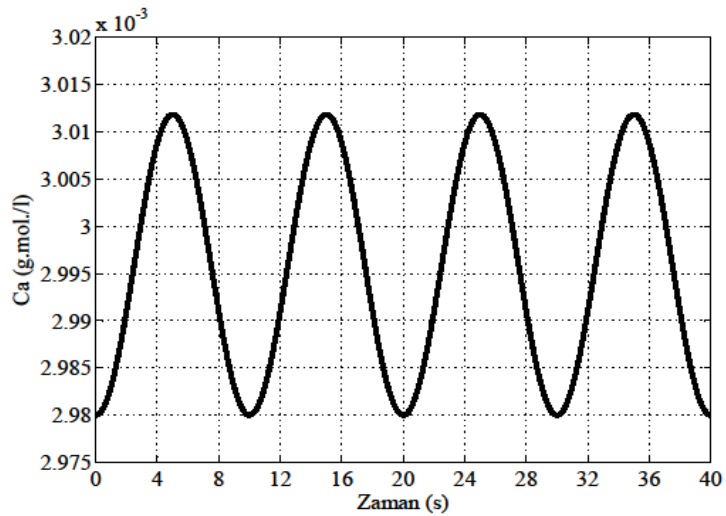
Şekil 8’de verilmiştir. Elde edilen grafiksel değişimler Şekil 4’te geliştirilen durum-uzayı yaklaşımının birer sonucudur. Durum-uzayı üzerinden transfer fonksiyonuna ulaşma yolunu açan asit molaritesinin değişimi Şekil 9’da sunulmuştur. İstenilen hassasiyete bağlı olarak, ana değer etrafındaki dalgalanma bandı daraltılabilir. Şekil 5’te sunulan yaklaşımın kullanılması ile de Şekil 8’de sunumu yapılan pH titrasyon eğrisinin elde edilebileceği bilinmelidir. Şekil 5’te kullanılan transfer fonksiyonunun Şekil 4’te verilen durum-uzayı gösterimine ait olduğu unutulmamalıdır.



Şekil 7. Baz konsantrasyon değişimi (Variation of base concentration)



Şekil 8. pH değişimi (pH position)



Şekil 9. Durum-uzayı yaklaşımına ait asit molaritesi değişimi (Acid molarity position that is result of state-space representation approach)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Geliştirilen yeni yaklaşım ile kimyasal reaksiyonlar rahatlıkla lineer zamanla değişen sistemler statüsüne alınabilmektedir ve sistem modelleme yolu kimya alanına açılabilir. Transfer fonksiyonu ve/veya durum-uzayı formunun kullanımı ile klasik kontrol, gürbüz kontrol, adaptif kontrol ve gözleyiciler gibi farklı tekniklerin kimyasal süreçlere uygulanması sağlanabilecektir. Yaklaşımın geçerliliği ise verilen titrasyon eğrilerinin eşdeğerliği üzerinden rahatlıkla görülmektedir. Unutulmamalıdır ki Şekil 2’de verilen modelleme yaklaşımı sistem teori açısından bir geçerliliğe sahip değildir. Ancak durum-uzayı ve transfer fonksiyonlarının ortaya konulabilmesi ile sistem teori ve modelleme geçerlilik kazanmaktadır. Yaklaşımın farklı süreçlere rahatlıkla uygulanabileceği, matematiksel yönden, sistem teori ve kontrol açısından uygunluğu hem matematiksel hem de görsel yollarla ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Caldwell W.I., Coon G.A., Zoss L.M., Frequency Response for Process Control, Literary Licensing New York, A.B.D., 2012.
2. Aras Ö., Bulanık Mantık Teknikleri İle Nötralizasyon Prosesinde On-Line pH Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2010
3. Gustaffson T.K., An experimental study of a class of algorithms for adaptive pH control, Chem Eng Sci, 40 (5), 827-837, 1985.
4. Henson M.A., Seborg D.E., Adaptive non-linear control of a pH neutralization process, IEEE T Contr Syst T, 2 (3), 169-18, 1994.
5. Czczot J., Balance-based adaptive control of a neutralisation process, Int J Control, 79 (12), 1581-1600, 2007.
6. Li S., Li Y., Model predictive control of an industrial continuous reactor using a neural network Wiener model, Neurocomputing, 185, 93-104, 2016.
7. Kim K.K.K., Patron E.R., Braatz R.D., Robust nonlinear internal control of stable Wiener system, J Process Contr, 22, 1468-1477, 2012.
8. Lawrynczuk M., Modelling and predictive control of a neutralisation reactor using sparse support vector machine Wiener models, Neurocomputing, 205, 311-328, 2016.
9. Zarate L.E., Resende P., Fuzzy sliding mode controller for a pH process in stirred tanks, Intell Autom Soft Co, 18 (4), 349-367, 2013.
10. Tharakan L.G., Benny A., Jaffar N.E., Jaleel J.A., Neural Network Based pH Control of a Weak Acid-Strong Base System, International Multi-Conference on Automation, Computing, Communication, Control and Compressed Sensing, Kottayam-Hindistan, 674-679, 22-23 Mart, 2013.
11. Huang C.C., Yu W.Y., Applying a fuzzy gain scheduled PID controller to dyebath pH, Text Res J, 71 (12), 1074-1078, 2001.
12. Carrasco J., Banos A., Reset control of an industrial in-line pH process, IEEE T Contr Syst T, 20 (4), 1100-1106, 2012.
13. Abdelhadi A., Gomm J.B., Yu D.L., Rajarathinam K., Nonlinear System Identification and Control of a pH Process Using Local Linear Model Networks Strategy, 20th International Conference on Automation and Computing, Cranfield-İngiltere, 254-259, 12-13 Eylül 2014.
14. Takekawa M., Aoki J., Nakaya M., Ohtani T., Ohtsuka T., An Application of Nonlinear Model Predictive Control using C/GMRES Method to a pH Neutralization Process”, SICE Annual Conference, Taipei-Tayvan, 1494-1496, 18-21 Ağustos 2010.
15. Çubuk M., Gürü M., Uğurlu E.L., Cleaning Up Oil Spills on Water Surface with Wastes of Granular Styrofoam, Tea Fibers and Polystyrene Foam, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 29 (2), 281-287, 2014.
16. Balbaşı M., Tosun A., Tamirci M., Ergun M., Enzymatic Activity on Corrosion Potential of Steel, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 29 (2), 253-259, 2014.
17. Şahbudak B., Özkan G., Özkan G., The Effect of Water/Ethanol mol Ratio to H₂ Yield and Selectivity for Hydrogen Production from Reforming of Ethanol with the Pd-NiO, Ni-Cu-Pd/Activated Carbon Catalysts, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (2), 417-424, 2016.
18. Kılıçaslan Ç.S., Reaction Mechanism Research for Isobutane Dehydrogenation, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (2), 221-229, 2016.
19. Dölen E., Analitik Kimyaya Giriş, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1991.
20. Christian G.D., Analytical Chemistry, Wiley, New York, A.B.D., 1994.
21. Salhi H., Kamoun S., Essounbouli N., Hamzaoui A., Adaptive discrete-time sliding-mode control of nonlinear systems described by Wiener models, Int J Control, 89 (3), 611-622, 2015.
22. Figueroa J.L., Cousseau J.E., Werner S., Laakso T., Adaptive control of a Wiener type system: application of a pH neutralization reactor, Int J Control, 80 (2), 231-240, 2007.
23. Leondes C.T., Industrial and Manufacturing Systems, Academic Press, Los Angeles, A.B.D., 1998.
24. Wright R.A., Soroush M., Kravaris C., Strong acid equivalent control of pH processes: an experimental study, Ind Eng Chem Res, 30, 2437-2444, 1991.
25. Khalil H.K., Nonlinear Systems, Prentice-Hall, New Jersey, A.B.D., 2000.

