

Asit-Baz Reaksiyonlarının Lineer Sistem Modeli

İbrahim ALIŞKAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 67100, Merkez/Zonguldak, Türkiye

ÖZET

Kimyasal proseslerin matematiksel olarak modellenmesi ve kontrolü günümüz bilim dünyasında önde gelen çalışma alanları arasındadır. Süreç çıktısı olarak düşünülen pH değişimi doğrusal olmayan yapıdadır ve nötral bölge etrafında aşırı hassas bir formdadır. Bu sebeple kimyasal bir süreç olan asit-baz reaksiyonlarının modellenmesi ve kontrolü zor bir problem olarak görülmektedir. Bu çalışmada ilgili probleme çözüm olarak geliştirilen bir yaklaşım olan Wiener modeli ele alınmıştır. Kimyasal eşitlikler ve matris yapıları ile durum-uzay elde edilmiştir. Bilindiği gibi frekans eksenli transfer fonksiyonları için durum-uzay matrislerinin terslerine ihtiyaç söz konusudur. İlgili problem giriş değişkenlerinin pozisyonlarını uygun yönde kaydırmalar ile çözülmüştür. Örnek kimyasal süreçler olarak asit-baz reaksiyonları ele alınmıştır ve çalışma dahilinde asit veya baza ait molarite değeri giriş olarak modele entegre edilerek sorunun çözümü sağlanmıştır. Yaklaşımın başarımı referanslardan alınan deneysel verilerle olan tutarlılık üzerinden onaylanmıştır.

Anahtar Kelimeler: pH, kimyasal nötralizasyon, lineer zamanla değişmeyen sistemler, Wiener modelleme

Linear System Modeling of Acid-Base Reactions

ABSTRACT

Mathematical modeling and the control of chemical processes are among leading fields in today's world. There are many chemical products, parts of daily life, and these are enough for proving importance of that works. The modeling and the control of acid-base reactions are considered as difficult problems. A solution for this problem, Wiener modeling, is investigated here. State-space form is obtained by combination of chemical equilibrium equations and matrix forms. As is known, space matrix inverse has a high degree significance for obtaining a frequency-domain transfer function. Acid-base reaction is selected as a sample process. And for solution, acid or base molarity is used as an input to the system. Validation is derived by using experimental results, taken from references.

Keywords: pH, chemical neutralization, linear time invariant systems, Wiener modeling

I. GİRİŞ

Kimyasal süreçlerin modellenmesi ve denetimi günümüz araştırma alanları arasındaki yerini korumaktadır. Bu alandaki çalışmalarda, bilimsel verilerden daha çok tecrübe ve deneme yanılma yöntemleri ile sorunlara çözüm bulmaya çalışılmıştır. Sebep ise matematiksel olarak ifade edilebilirlik ve çözüme ulaşmanın zorluğudur [1]. Öte yandan lineer olmayan bu süreçlerin denetlenmesi için karmaşık denetleyicilerin tasarlanması ve bu doğrultuda uygulama geliştirilmesi gerekmektedir. Nötralleşme asit-baz arasında meydana gelen tuz ve su oluşumuna yol açan kimyasal bir reaksiyondur [2]. Dolayısıyla bu reaksiyonun da matematiksel olarak ifade edilmesi ve istenilen referansa yönlendirilmesi

gerekmektedir. Yönlendirme genel olarak referans pH değerine ulaşma anlamına gelmektedir. Reaksiyon doğrusal olmayan yapısı nedeni ile modelleme aşamasında dahi zorluklara sebebiyet vermektedir. Bölgesel doğrusallaştırma veya Wiener yaklaşımı karşımıza çıkan alternatif çözümler arasında yer almaktadır [3, 4, 5, 6]. İki alternatif arasından Wiener yaklaşımı çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

pH ve nötralizasyon üzerine yirminci yüzyılın ortasına kadar yapılmış çalışmaların sayısı rakamlarla ifade edilebilecek kadar azdır. Aslında sürecin modellenmesi için ilk adımlarda bu dönemin hemen sonrasında atılmıştır diyebiliriz. Örneğin sürekli karıştırılmalı tanklarda pH değişimi matematiksel eşitlikler ve deneysel onamalar ile işlenmeye

çalışılmıştır [7]. Son 30 yılda ise başlangıç çalışmalarının başarılı sonuçları ile alana olan ilgide artmıştır [8]. Seksenli yıllara dönüldüğünde adaptif denetim yöntemiyle kuvvetli asit-kuvvetli baz reaksiyonlarının pH denetiminin gerçekleştirildiği görülecektir. Gustaffson ve arkadaşları ayarlanabilen değişken olarak baz akış hızını seçmişler ve pH'ın 7'de sabitlenmesini başarmışlardır [9]. Farklı model parametreleriyle deneyler yapılmış ve adaptif denetim ile geleneksel denetim performans kıyaslamasına tabi tutulmuşlardır. Henson'unda içerisinde bulunduğu çalışma grubu doğrusal olmayan adaptif denetim yöntemini pH nötralizasyon süreci için geliştirmiştir [10]. Adaptif doğrusal olmayan denetleyicinin, orantı-integral (PI) denetleyiciye göre daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Carrasco ve Banos ise Wiener modeli yerine yerel doğrusallaştırmalar üzerinden sürece yaklaşmışlar ve PI kompanzator ile çözüme ulaşmışlardır [11]. Aynı modelleme yöntemi Abdelhadi ve arkadaşları tarafından da kullanılmıştır [12]. Temel denetim yöntemi olan PI'nin adaptasyonu ile umut verici benzetim sonuçları elde edilmiştir. Lineer olmayan kestirim kontrolünün kullanıldığı [13] çalışmada ise sistem modellemenin önemi üzerinde durulmuştur. Performans artırımı için ise popüler araştırma alanlarından olan yapay zekanın alt dallarından bulanık mantık göze çarpacaktır [14, 15]. Tahminci destekli çalışma bozuculara karşı istenilen performansı sağlamıştır [14]. Tahminci sistemler denildiğinde destekçi vektör makinası unutulmamalıdır ki, pH denetiminde hem performans artımı hem de parametre sayılarının azaltılması detaylı olarak çalışılmıştır [16]. Uygulamalı çalışmaların yanı sıra günümüz teknolojisinin olanakları arasında yer alan benzetim ortamının kullanıldığı araştırmaların da unutulmaması gerekmektedir. Yaklaşımların uygulama ortamına alınmadan önce performans yönünden incelenmeleri bu türden çalışmalar ile gerçekleşmiştir [17, 18]. Sanal ortamlarda oluşturulan sistemlerin istenilen her bir sinyali incelenebilmektedir. Çalışmaların hepsinde de öncelikle nötralleşme süreci matematiksel olarak ifade edilmeye çalışılmıştır. Zira, denetleyicinin performansını doğrudan etkileyecek olan kıstas geliştirilen modelin gerçek sürece olan eşdeğerliğidir. Çözüm olabilecek modelleme yaklaşımını incelemek ve sanal ortamda uygulanabilirliğini göstermek çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Çevresel açıdan kimyasal süreçlere bakıldığında ilk aklımıza gelen atık su arıtımıdır. Endüstriyel olarak ise yağ, sabun, her türlü gıda üretimi ve ilaç endüstrisi karşımıza çıkmaktadır. Örneğin ilaç imalatında çok hassas kontrollerin gerekliliği bilinen bir durumdur. Çünkü reaksiyonun çok dar bir bant içerisinde takibinin sağlanması mecburiyettir. Kimyasal işlemlerde amaç; elementlere ait yüzdesel değerleri optimize etmektir.

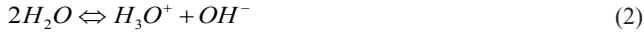
Araştırma dahilinde asit ve baz tanımları ile zayıf asit ve kuvvetli baz tanımları ile sürece giriş yapılmıştır. Titrasyon eğrisi ve nötralizasyon kavramları ise devam niteliğindeki adımlardır. Kimyasal eşitlikler ve durum uzayına ulaşma ise yaklaşımın neticesini oluşturmaktadır. Asetik asit (CH_3COOH) gibi bir zayıf asitin kuvvetli baz olan sodyum hidroksit (NaOH) ile nötralizasyonu ve zayıf bir baz olan amonyağın (NH_3) kuvvetli asit sınıfından hidroklorik asit (HCl) ile nötrale edilmesi sayısal örnekler olarak sunulmuştur. Her iki sürecin pH değerlerinin asidik ve bazik bölgeler arasındaki geçişinin sunulduğu grafikler ile modellemenin geçerliliği gösterilmiştir. Literatürde yer alan ve uygulamalardan elde edilmiş süreç çıktısı olan pH değişimi benzetim sonuçları ile birlikte değerlendirilerek çalışmanın başarımı vurgulanmıştır [19].

II. ASİTLER VE BAZLAR

Bronsted ve Lowry asit ve baz tanımlamalarını 1923 yılında ortaya koymuşlardır. Kimyagerlerin tanımına göre; asitler proton vericileri ve bazlar ise proton alıcılarıdır. Bu kısa tanım Bronsted-Lowry teorisi olarak bilinmektedir [20, 21]. Asit veya bazın su içerisinde iyonlaşması söz konusudur. Burada iyonlaşma derecesi asit veya bazın kuvvetinin göstergesi olarak kabul edilir. Örnek olarak kuvvetli bir asit suda 100% çözünürken, zayıf asit için bu değer 100% olamayacaktır [20, 21]. HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 ve H_2SO_4 kuvvetli asitlerdir ve suda 100% çözünüm değerine sahiptirler [21]. Çözünme olayı suyun dengeleme etkisi olarak gösterilebilir. Asidin protolizine ilişkin dengeye kütlelerin etkimesi yasası uygulanırsa, asit sabiti olan K_a elde edilir [20, 21]. K_a değeri asit için kuvvet parametresidir ve kuvvetli asitler için $K_a \gg 1$ 'dir. Asetik asit gibi asitler suda tamamen çözünemezler ve K_a değerinin ise $1.8 \times 10^{-5} < 1$ olduğu görülür [19]. İlgili kuvvet parametresi (K_b) bazlar için de geçerli olup, K_b değerinin yüksekliği bazın güçlü olduğu anlamını taşımaktadır. Amonyak ele alınırsa K_b 'nin $1.8 \times 10^{-5} < 1$ olduğu ve zayıf bir baz olduğu görülür [19, 20].

2.1 Zayıf Asit-Kuvvetli Baz ve Zayıf Baz-Kuvvetli Asit Prosesleri

Zayıf bir asit ve kuvvetli bir bazın sudaki çözeltilerinde meydana gelen denge tepkimesini kimyasal denge sabitleri üzerinden incelemek uygun olur. Tek bir H^+ iyonu verebilen zayıf asit HA genel formülü ile sembolize edilmiştir. Bu çözeltide iki denge söz konusudur. Birincisi asidin iyonlaşma dengesidir ve eşitlik (1) ile ifade edilmiştir. İkinci denge ise hem asit hem de baz gibi kimyasal dönüşümlere sahip suyun iyonlaşma dengesidir ve eşitlik (2) ile ifade edilmiştir.



Çok zayıf olmayan bir asit çözeltisinde suyun iyonlaşması genellikle asit iyonlaşmasının yanında ihmal edilir. Bu durumda zayıf asit çözeltisindeki etkin denge, eşitlik (1) dengesidir. Bu kimyasal pozisyonun denge sabiti ise eşitlik (3)'te gösterilmiştir.

$$K_{denge} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (3)$$

İncelemeye alınan çözeltilerde suyun derişimi hemen hemen sabittir ve 55,5 mol'dür [19]. Bu nedenle eşitlik (3), eşitlik (4)'deki forma alınabilir.

$$K_{denge} \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad (4)$$

Benzer analizi bazlar için de yapmak mümkündür. Tek bir proton alabilen zayıf baz "B" genel formülüyle ifade edilmiştir. Suda zayıf asit çözeltisine benzer olarak eşitlik (5) ve eşitlik (6)'daki iki denge tepkimesi ortaya çıkar.



Çok zayıf olmayan baz çözeltisinde de suyun iyonlaşması ihmal edilebilir seviyede kalacaktır. Yeni durumda denge sabitini eşitlik (7) verecektir.

$$K_{denge} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]} \quad (7)$$

Su derişiminin sabitliği kullanılarak eşitlik (8) elde edilir.

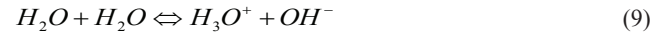
$$K_{denge} \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_b \quad (8)$$

K_b denge sabiti, bazlık sabiti olarak literatürde yerini almıştır [19-21].

Hem asitler hem de bazlar için sürece ilişkin denge eşitlikleri modelleme aşamasında kullanılmak üzere elde edilmişlerdir.

2.2 Titrasyon Eğrisi

Saf su, zayıf asit ve bazlara benzer şekilde az miktarda iyonlaşır, yani amfiprotik özellik gösterir. Suyun iyonlaşma dengesi eşitlikler (9), (10) ve (11) ile gösterilmiştir.



$$K_{denge} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (10)$$

$$K_{denge} \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = K_{su} \quad (11)$$

Suyun iyonlaşma sabiti (K_{su}) sıcaklığa bağlı bir parametredir. Uygulamalarda sıcaklık 25 °C'dir ve K_{su} 'nun değeri 10^{-14} dür. Sıcaklık arttıkça iyonlaşma yüzdesi artacağından K_{su} değeri de yükselecektir. Değişime örnek olarak 60 °C'de 9.5×10^{-8} ve 100 °C'de 5.5×10^{-8} değerleri verilebilir. Analitik deneylerin çoğu, oda sıcaklığında yapıldığından suyun denge sabiti olarak çalışmamızda 10^{-14} değeri kullanılmıştır. Eşitlik (12)'den de anlaşıldığı gibi saf suda hidronyum ve hidroksit iyonu derişimleri eşittir. Sayısal değere eşitlik (13) ve eşitlik (14) üzerinden ulaşılır.

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad (12)$$

$$K_{su} = [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 \quad (13)$$

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

Hacim ölçümüne dayanan analize volumetrik analiz denir. Bu tür analizler oldukça çabuk yapılabilir ve yeterli doğrulukta sonuçlar vermektedir. Volumetrik analiz işleminin bir diğer adı ise titrasyondur. Titrasyon, bir çözeltiyi (buna genellikle titrant adı verilir), büret kullanarak diğer bir maddenin çözeltisine (buna genellikle analit adı verilir) yavaş yavaş ilave etmek demektir. Titrasyonları tepkime türlerine göre asit-baz (nötralizasyon), çöktürme, kompleksleştirme ve indirgenme-yükseltgenme titrasyonları şeklinde gruplara ayırmak mümkündür [21].

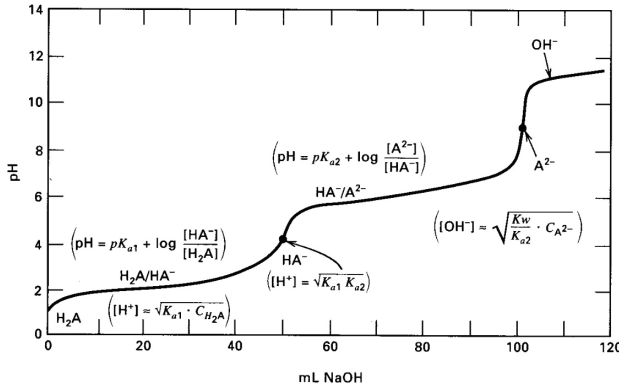
Asitler ve bazlar göz önüne alındığında dört farklı tipte titrasyon olabileceği görülür. Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonu, zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonu, kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonu ve son olarak zayıf asit-zayıf baz titrasyonu alternatifleri mevcuttur. Çalışmada zayıf asit-kuvvetli baz ve kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonları modelleme için seçilmişlerdir.

2.3 Nötralizasyon ve Matematiksel Modelleme

pH prosesi asidik ve bazik bölgeler arasındaki kimyasal reaksiyonun ifadesidir. Sistemin modeli, materyal dengesi, kimyasal ve iyonik denge eşitlikleri kullanılarak elde edilebilir [22]. Burada zayıf bir asit olan CH_3COOH 'ın kuvvetli bir baz olan NaOH ile sürekli karıştırmalı tank reaktöründeki reaksiyonu incelenecektir. Diğer modelleme çalışması da zayıf baz olan NH_3 'ün kuvvetli bir asit olan hidroklorik asit ile nötralize edilmesi üzerine olacaktır.

2.3.1 Kimyasal eşitlikler ve reaksiyon tankı

Kimyasal çalışmalar incelendiğinde nötralizasyon eğrisinin matematiksel ortama aktarılmasında Şekil 1'de de görüldüğü gibi bölgesel fonksiyon atamaları karşımıza çıkmaktadır. Bunun anlamı ise proses için modele dayalı denetleyici tasarım yolunun kapanmasıdır. Bu tip bir model kullanıldığında sadece yüksek çözünürlüklü işlemciler ile aç-kapa tarzında bir kontrol uygulama alternatifi mevcuttur. Literatürden de görüleceği gibi sorunun çözümü için durum-uzayı gösterimi üzerinden modellemeye gidilmiştir [3, 14, 17].



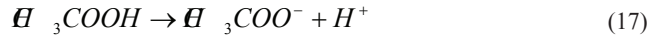
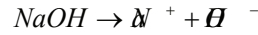
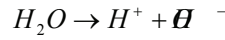
Şekil 1. Diprotik asit ve sodyum hidroksite ait titrasyon eğrisinin matematiksel ifadesi [19]

Zayıf asitlerin temel göstergesinin suda tamamen çözünememe olduğu bilinmektedir. Bu asitlerin her biri suda kendisine has çözünürlük sabiti ile orantılı olarak iyonize olurlar. Şekil 2'deki görselleştirme model oluşturma için yeterlidir. Şekilden proses giriş akımı, titrasyon giriş akımı ve bunların kütlece toplamından oluşan çıkış akımı görülmektedir. Verilen pH prosesine ait denge eşitlikleri V hacimli bir reaktör için eşitlik (15) ve eşitlik (16) ile ifade edilmiştir.

$$V \dot{x}_a = F_a C_a - (F_a + F_b) x_a \quad (15)$$

$$V \dot{x}_b = F_b C_b - (F_a + F_b) x_b \quad (16)$$

Su içerisindeki CH_3COOH ve NaOH ayrışım reaksiyonları ise eşitlik (17)'de verilmiştir.



Su içerisindeki toplam iyon dengesinin elektriksel olarak sağlanması, diğer bir ifade ile elektronötrallik gereği iyonik yükler toplamının sıfır olmasından hareketle eşitlik (18) elde edilmiştir.

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (18)$$

CH_3COOH ve NaOH 'ın reaktörün çıkış akımındaki konsantrasyon değerleri de eşitlik (19)'da sunulmuştur.

$$\begin{aligned} x_a &= [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ x_b &= [\text{Na}^+] \end{aligned} \quad (19)$$

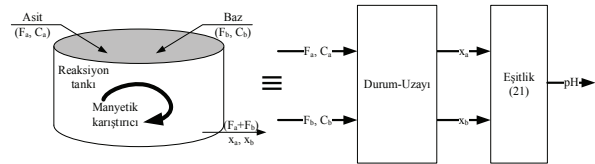
Bu denklemlerin de gösterdiği gibi zayıf asit olan CH_3COOH reaktör çıkışında tam olarak ayrışmadan da varlığını sürdürmektedir.

Oda sıcaklığında asetik asitin ve suyun çözünürlük sabitlerinin de

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \\ K_w &= 1 \times 10^{-14} \end{aligned} \quad (20)$$

oldukları bilinmektedir [21]. K_a , K_{su} ve eşitlik (19)'unda kullanımı ile elektronlar boyutunda denkleğe dayanan eşitlik (18) üçüncü dereceden bir denklem olarak karşımıza çıkmıştır.

$$[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 \{K_a + x_b\} + [\text{H}^+] \{K_a (x_b - x_a) - K_{su}\} - K_{su} K_a = 0 \quad (21)$$



Şekil 2. İki giriş akımlı kimyasal reaktör ve matematiksel eşdeğeri

pH ve $\text{p}K_a$ matematiksel eşitlikleri verilecek olur ise pH'ın asit ve baz konsantrasyonlarına bağlı olduğu yeni bir formüller yapı söz konusu olur [22, 23].

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log H^+ \\ \text{p}K_a &= -\log K_a \end{aligned} \quad (22)$$

$$x_b + 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-14} - \frac{x_a}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}} = 0 \quad (23)$$

Sabit hızda akan proses 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 modellenebilir.

Buna göre $F_a \gg F_b$ koşulu altında prosese ait eşitlik (15) ve eşitlik (16)'daki denge eşitliklerinde F_b ihmal edilir. Bu duruma göre de kimyasal denge eşitlik (24) ve eşitlik (25) formuna dönüşür [22, 23].

$$V \dot{x}_a \cong F_a C_a - F_a x_a \quad (24)$$

$$V \dot{x}_b \cong F_b C_b - F_a x_b \quad (25)$$

2.3.2 Asit-baz reaksiyonlarında durum-uzayı

Karmaşık olan ve yüksek hassasiyet gerektiren pH süreçleri gibi dinamik sistemlerin incelenmesinde çok güçlü bir yaklaşım, durum-uzayı kavramına dayanır [3, 14, 17]. Bu kavram yeni olmayıp klasik dinamik alanında veya diğer alanlarda uzun bir geçmişe sahiptir. Yeni olan durum ise bilgisayarların kullanılması ile diferansiyel denklemlerin yüksek hızla çözülebileceği olanağı ile bu kavramın birleştirilmiş olmasıdır.

Durum-uzayı analizinde, dinamik sistemlerin modellenmesinde ihtiyaç duyulan üç tip değişken öne çıkar. Bunlar girdi değişkenleri, çıktı değişkenleri ve durum değişkenleridir. Durum-uzayına ait temel gösterim eşitlik (26) ile verilmiştir [24, 25]. A, B, C, D matrisleri sırası ile durum matrisi, girdi matrisi ya da kontrol matrisi, çıktı matrisi ve doğrudan iletim matrisidir. Yine x, u, y vektörleri ise sırası ile durum vektörü, girdi vektörü ya da kontrol vektörü ve çıktı vektörüdür.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= Ax + Bu \\ y &= Cx + Du \end{aligned} \quad (26)$$

Sürecin modellenmesi için önceki bölümlerden alımlar yapılmıştır. Zayıf asit-kuvvetli baz reaksiyonu göz önüne alındığında, eşitlik (24) ve eşitlik (25) modellemenin ilk basamakları olmuşlardır.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \begin{bmatrix} \frac{-F_a}{V} & 0 & \frac{F_a}{V} \\ 0 & \frac{-F_a}{V} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{C_b}{V} \end{bmatrix} F_b \\ y &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (27)$$

Bu eşitlikteki temel sorun durum matrisinin bir kare matris formunda olmayışıdır. Dolayısıyla transfer fonksiyonuna ulaşabilmek için durum matrisinin bir kare matrise çevrilmesi zorunludur. Soruna çözüm olarak, asit molaritesi (C_a) bir durum değişkeni olmaktan çıkartılıp sisteme girdi olarak kullanılmıştır.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \begin{bmatrix} \dot{x}_a \\ \dot{x}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-F_a}{V} & 0 \\ 0 & \frac{-F_a}{V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{F_a}{V} & 0 \\ 0 & \frac{C_b}{V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_a \\ F_b \end{bmatrix} \\ y &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (27)$$

Yeni yaklaşım ile kare matris formu elde edilmiştir. Asit molaritesinin sabit olduğu varsayımı ile F_b pH değerinin belirlenmesinde kullanılan kontrol değişkeni rolünü üstlenmiştir.

Eşitlik (27) ile prosese ait transfer fonksiyonuna ulaşmak gayet kolaydır. Frekans ekseninde transfer fonksiyonu $G(s)$, çıktı değişkeni $Y(s)$ ve girdi fonksiyonu $U(s)$ olmak üzere

$$Y(s) = G(s)U(s) \quad (28)$$

eşitliği geçerlidir [24, 25]. Durum-uzayı denklemlerinin Laplace dönüşümleri ile de ilgili sisteme ait transfer fonksiyonu elde edilir.

$$\begin{aligned} s.X(s) - x(0) &= A.X(s) + B.U(s) \\ Y(s) &= C.X(s) \end{aligned} \quad (29)$$

Başlangıç değerlerinin sıfır olarak alınması ile eşitlik (30)'da sunulan frekans eksenli fonksiyonlarına ulaşmak mümkündür.

$$\begin{aligned} X(s) &= [s.I - A]^{-1}.B.U(s) \\ Y(s) &= C.[s.I - A]^{-1}.B.U(s) \end{aligned} \quad (30)$$

Verilen ifade içerisinde giriş-çıkış arasındaki ilişkiyi ortaya koyacak olan transfer fonksiyonu ise

$$G(s) = C[s.I - A]^{-1}B \quad (31)$$

eşitliği ile gösterilir [24, 25].

III. BENZETİM ÇALIŞMALARI

Modellemenin başarımını gösterebilmek adına iki farklı süreç incelenmiştir. İlk olarak zayıf asit-kuvvetli baz süreci ve daha sonra da kuvvetli asit-zayıf baz süreci değerlendirmeye alınmıştır.

3.1 Zayıf Asit – Kuvvetli Baz Süreci

Zayıf asit olarak asetik asit ve kuvvetli baz olarak ise sodyum hidroksit seçilmiştir. Sürece ait değerler Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Zayıf asit-kuvvetli baz süreci sayısal değerleri (T = 25 °C).

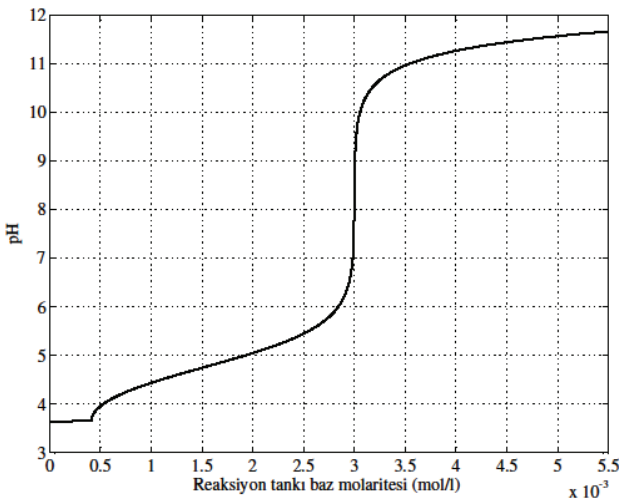
Sürece ait parametre	Sembol	Sayısal değer
Asit akış hızı	F_a	0.7 l/dk
Baz akış hızı	F_b	-
Asit molaritesi	C_a	0.003 M
Baz molaritesi	C_b	0.1 M
Reaksiyon tank hacmi	V	1 l

Tablo 1’den görüldüğü gibi baz akış hızı belirsizdir ve model gereği pH kontrolü için girdi olarak kullanılacaktır. Sayısal değerler doğrultusunda eşitlik (32) ile verilen durum-uzay modeli elde edilir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_a \\ \dot{x}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.7 & 0 \\ 0 & -0.7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.7 & 0 \\ 0 & 0.1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_a \\ F_b \end{bmatrix}$$

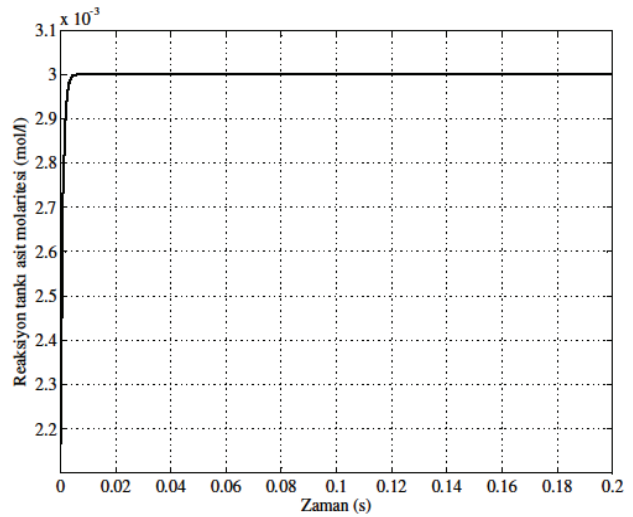
$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} \quad (32)$$

MATLAB/Simulink ortamında 1 ms örnekleme zamanı ile yapılan ve 40 s süren benzetime ait grafiksel sonuçlar Şekil 3-6’da sunulmuştur. pH değişiminin baz derişimine olan bağımlılığı [19]’da yer alan deneysel sonuçlara eşdeğerdir. Şekil 4 ve Şekil 5 ile modele ait her bir durum değişkeninin zaman ekseninde değişimi verilmiştir ve eşitlik (32)’nin geçerliliği onanmıştır.

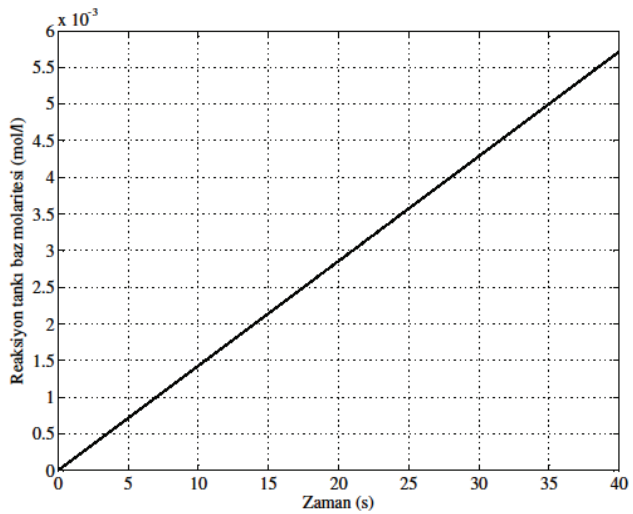


Şekil 3. 0.003 M CH_3COOH - 0.1 M NaOH kimyasal sürecine ait pH değişimi.

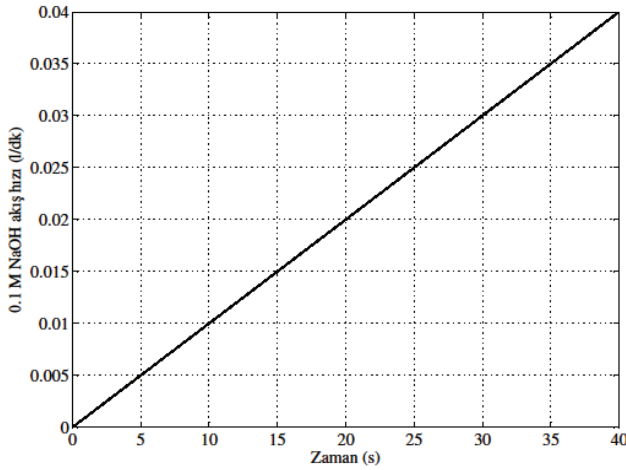
pH değişimi beklenildiği gibi baz akışının artmasına bağlı olarak asidik bölgeden bazik bölgeye geçmektedir. Şekil 3’ten kontrol probleminin pH grafiğinin hızlı bir değişim geçirdiği 3 mol/l’lik baz değerinin etrafında zorlaşacağı görülmüştür. Eşitlik (32) ile sunulan modelde 0.07 M NaOH kullanılması halinde ise pH değerinin bazik bölgeye geçişinin yine 3 mol/l’lik baz değerinde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak düşen NaOH molaritesinin etkisi zaman ekseninde ortaya çıkmıştır. Bazik bölgeye geçiş 0.1 M NaOH için 21 s sürerken 0.07 M NaOH için 30 s sürmüştür. Beklenildiği gibi reaksiyona giren baz içerikli sıvıdaki molarite düşmesi tank içerisindeki baz artışı etkileyerek bazik bölgeye gecikme olarak yansımıştır.



Şekil 4. 0.003 M CH_3COOH - 0.1 M NaOH kimyasal sürecine ait tank içerisindeki asit derişiminin zamana bağlı değişimi.



Şekil 5. 0.003 M CH_3COOH - 0.1 M NaOH kimyasal sürecine ait tank içerisindeki baz derişiminin zaman bağlı değişimi.



Şekil 6. 0.003 M CH₃COOH - 0.1 M NaOH kimyasal prosesinde kontrol değişkeni olarak seçilen baz akışının zamana bağlı değişimi.

Şekil 5 ve Şekil 6 incelendiğinde F_b - x_b arasındaki ilişkinin doğrusallığı görülür. Bunun anlamı sürecin lineer bir alt sisteme sahip olduğu gerçeğidir. Kuvvetli bazı içeren sıvının akışı $16.67 \mu\text{l/s}^2$ 'lik birim zaman artışına sahiptir ve Şekil 6 ile bu değişim sunulmuştur. Doğrusal olan bu değişimin, Şekil 5 ile çıkışa olan yansıması sunulmuştur. İlgili grafiğe göre $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ 'lik doğrusal bir eğimle baz molaritesinin değişimi gözlemlenmiştir.

3.2 Kuvvetli Asit – Zayıf Baz Süreci

Kuvvetli asit olarak HCl ve zayıf baz olarak ise NH₃ seçilmiştir. Sürece ait değerler Tablo 2'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 2. Kuvvetli asit-zayıf baz süreci sayısal değerleri (T = 25°C)

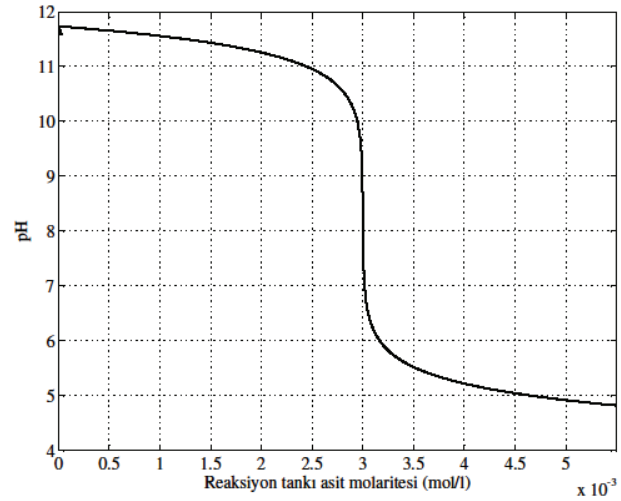
Sürece ait parametre	Sembol	Sayısal değer
Asit akış hızı	F_a	-
Baz akış hızı	F_b	0.7 l/dk
Asit molaritesi	C_a	0.1 M
Baz molaritesi	C_b	0.003 M
Reaksiyon tank hacmi	V	11

Tablo 2 değerleri ve eşitlik (27) kullanılarak doğrusal alt sisteme ait model elde edilmiştir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_b \\ \dot{x}_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.7 & 0 \\ 0 & -0.7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.7 & 0 \\ 0 & 0.1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_b \\ F_b \end{bmatrix}$$

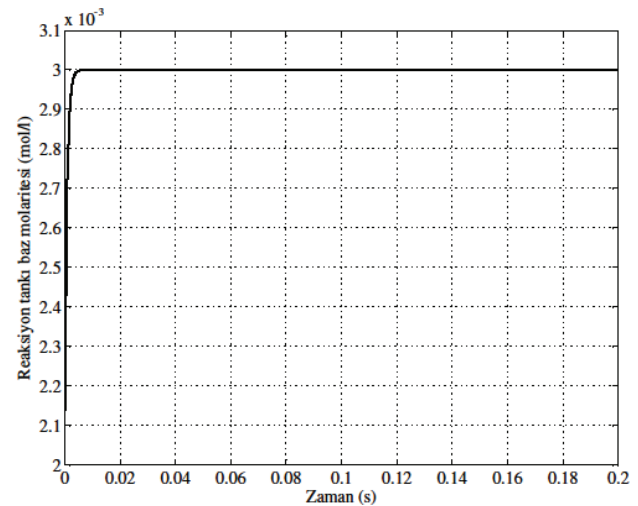
$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_b \\ x_a \end{bmatrix} \quad (33)$$

Yine MATLAB/Simulink sanal ortamında 1ms örnekleme zamanlı ve toplam süresi 40 s olan benzetim gerçekleştirilmiştir. Benzetim sonuçları Şekil 7-10 grafiklerinde verilmiştir.

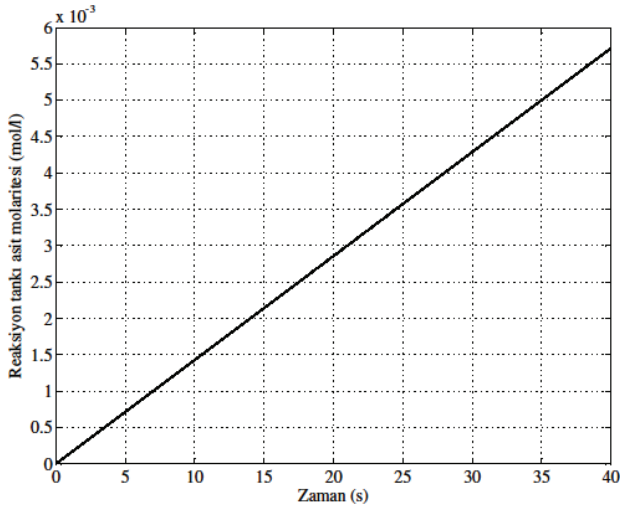


Şekil 8. 0.003 M NH₃ – 0.1 M HCl kimyasal sürecine ait pH değişimi.

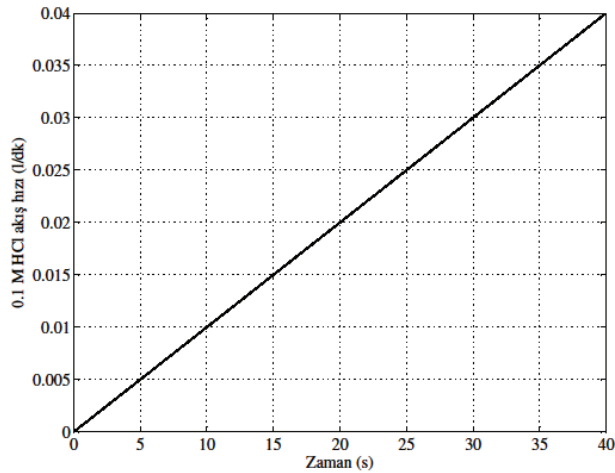
Başlangıçta amonyak içeren ve bazık bölgede yer alan bir çözelti tank içerisinde mevcuttur. Reaksiyon tankına sürekli artan bir hızla ilave edilen hidroklorik asit tank içerisindeki çözeltinin asidik bölgeye geçişini sağlamıştır. Asit molaritesinin 3 mol/l olduğu değer etrafında sürecin kontrolünün ne kadar zor olacağı pH değişim grafiğinden görülmektedir.



Şekil 9. 0.003 M NH₃ – 0.1 M HCl kimyasal sürecine ait tank içerisindeki baz derişiminin zaman bağlı değişimi.



Şekil 10. 0.003 M NH₃ – 0.1 M HCl kimyasal sürecine ait tank içerisindeki asit derişiminin zamana bağlı değişimi.



Şekil 11. 0.003 M NH₃ – 0.1 M HCl kimyasal sürecinde kontrol değişkeni olarak kullanılan asit akışının zamana bağlı değişimi.

Şekil 8’de verilen pH değişimi ile [19]’da elde edilmiş olan deneysel sonuçlar modelin doğruluğunu onama için yerlidir. Şekil 9 ve Şekil 10 durum değişkenlerinin benzetim süresi içerisindeki değişimlerini göstermektedir. Bu sayede durum-uzayı modelinin varlığı gösterilmek istenmiştir. Şekil 10 ve Şekil 11 ile $F_a - x_a$ arasındaki doğrusal ilişki sunulmuştur. Asit akış hızına ait $16.67 \mu\text{l/s}^2$ olan eğimin, asit molaritesine olan yansıması $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ olmuştur. Her iki değerde sabittir ve doğrusal alt sistemin varlığı gösterilmiştir. Her ne kadar doğrusal alt sistem mevcut olsa da pH eğrisinin yapısı giriş değişkenleri ile doğrusal bir ilişkiye sahip

değildir. Bu duruma sebep eşitlik (21)’de sunulmuş olan Wiener modelinin doğrusal olmayan fonksiyon bileşenidir.

IV. Sonuç

Literatüre kısaca bakıldığında nötralizasyonu inceleyen çalışmalarda farklı modelleme yaklaşımlarının varlığı görülebilmektedir [2, 3, 15, 16]. Wiener modeli veya parçalı bölge doğrusallaştırmaları sürecin ifade edilebilmesi için kullanılmıştır. Bu çalışmada ise Wiener modeli tercih edilmiştir. İlgili modelleme yaklaşımında sistem doğrusal bir alt sistemden ve lineer olmayan bir fonksiyondan oluşacak şekilde sunulur. Sürece kontrol amacı ile ilave edilecek asit veya baz içeriğinin molaritesi de doğrusal alt sisteme kontrol işareti olarak adapte edilmiştir. Literatürde benzer denklemleri görmek mümkündür, fakat burada sunulan eşitlikler gibi açık olarak yazıya dökülmemişlerdir [2, 3, 7, 17, 18]. Çözünürlük sabitleri ve doğrusal alt sistem parametreleri doğrusal olmayan denkleme aktararak pH değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 3’te sunulan zayıf asit-kuvvetli baz reaksiyon grafiği incelendiğinde sabit hızla artışta olan baz akışına sürecin verdiği tepki pH değişiminden görülmüştür. Sürece ait pH değeri ~ 3.6 ’dan ~ 11.6 değerine ulaşmıştır ve başlangıçta asidik özellik gösteren reaksiyon tankı içerisindeki sıvı bazik özellik sergileyen bölgeye geçmiştir. Benzetim sonuçları gerçek uygulamalar ile eşdeğer değişim sergilemektedir. Asidik bir sıvıya baz ilavesi ile bazik bölgeye geçen pH değeri deneysel verilerle sabittir [19, 20, 21]. Şekil 8’de sunulan ve başlangıçta bazik ($\text{pH} \approx 11,7$) özellik gösteren sıvının asit ilavesi ile nasıl asidik ($\text{pH} \approx 4,8$) bölgeye geçtiğini gösteren benzetim sonuçları ortaya konulan yaklaşımın başarımını vurgulamıştır. Kontrol işaretlerinin, doğrusal alt sistem durum değerlerinin ve süreç çıktılarının (pH) sunulduğu grafikler ile modellemenin gerçekteleği ve benzetim ortamında sürece ilişkin her bir veriye ulaşılabilirlik gösterilmiştir. Başarımı grafiklerle ispatlanmış olan ve açık olarak ifade edilmiş eşitliklerden oluşan model kontrol sistemlerinin tasarımında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Caldwell, W.I., Coon G.A. ve Zoss L.M. (2012). Frequency response for process control, Literary Licensing, LLC, United States of America.
- [2] Elameen, M.H.E., Karsiti, M.N., Ibrahim, R. (2014). Nonlinear model feedback linearization control strategy of a pH neutralization process, 5th International Conference on Intelligent and Advanced Systems, Kuala Lumpur Convention Centre, Malezya, 3-5 Haziran.
- [3] Baigiola, S., Garcia, A., Agamennoni, O., Figueroa, J. (2006), Robust control of wiener systems: a case study. 14th

- Mediterranean Conference on Control and Automation, Università Politecnica delle Marche, İtalya, 28-30 Haziran.
- [4] Salhi, H., Kamoun, S., Essounbouli, N., Hamzaoui, A. (2015). Adaptive discrete-time sliding-mode control of nonlinear systems described by Wiener models. *International Journal of Control*, 89 (3), 611-622.
- [5] Figueroa, J.L., Cousseau, J.E., Werner, S. Laakso, T. (2007). Adaptive control of a Wiener type system: application of a pH neutralization problem. *International Journal of Control*, 80 (2), 231-240.
- [6] Kim, K.K.K., Patron, E.R., Braatz, R.D. (2012). Robust nonlinear internal model control of stable Wiener systems. *Journal of Process Control*, 22, 1468-1477.
- [7] McAvoy, T.J., Hsu, E., Lowenthal, S. (1972). Dynamics of pH in controlled stirred tank reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11 (1), 68-70.
- [8] Aras, Ö. (2010). Bulanık mantık teknikleri ile nötralizasyon prosesinde on-line pH kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [9] Gustaffson, T.K. (1985). An experimental study of a class of algorithms for adaptive pH control. *Chemical Engineering Science*, 40 (5), 827-837.
- [10] Henson, M.A. ve Seborg, D.E. (1994). Adaptive non - linear control of a pH neutralization process. *IEEE Transactions on Control System Technology*, 2 (3), 169-182.
- [11] Carrasco, J. ve Banos, A. (2012), Reset control of an industrial in-line pH process. *IEEE Transactions on Control System Technology*, 20 (4), 1100-1106.
- [12] Abdelhadi, A., Gomm, J.B., Yu, D.L. ve Rajarathinam, K. (2014). Nonlinear system identification and control of a pH process using local linear model networks strategy. 20th International Conference on Automation and Computing, Cranfield University, İngiltere, 12-13 Eylül.
- [13] Takekawa, M., Aoki, J., Nakaya, M., Ohtani, T. ve Ohtsuka, T. (2010). An application of nonlinear model predictive control using C/GMRES method to a pH neutralization process. SICE Annual Conference, Grand Hotel, Tayvan, 18-21 Ağustos.
- [14] Zarate, L.E., Resende, P. (2013). Fuzzy sliding mode controller for a pH process in stirred tanks. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 18 (4), 349-367.
- [15] Ferreira, C.C.T., Serra, G.L. (2012). Fuzzy frequency response estimation: a case study for the pH neutralization process. *IEEE International Conference on Fuzzy Systems*, Brisbane, Avustralya, 10-15 Haziran.
- [16] Lawrynczuk, M. (2016). Modelling and predictive control of a neutralisation reactor using sparse support vector machine Wiener models. *Neurocomputing*, 205, 311-328.
- [17] Wu, Q., Cui, Z. (2010). Nonlinear compensator based PI controller for pH neutralization reaction process. *International Conference on Industrial and Information Systems*, Dalian, Çin, 10-11 Temmuz.
- [18] Darab, C., Hodrea, R., Crişan, R., Naşcu, I. (2012). Modeling and internal model control strategy of pH neutralization process, *Telecommunications forum TELFOR*, SAVA Center, Srbistan, 20-22 Kasım.
- [19] Christian, G.D. (1994). *Analytical Chemistry*, Wiley, New York, United States of America.
- [20] Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J. (1996). *Analytical chemistry*, Saunders College Publishing, 7. baskı, New York, United States of America.
- [21] Dölen, E. (1991). *Anolitik Kimyaya Giriş*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [22] Leondes, C.T. (1998). *Industrial and manufacturing systems*, Academic Press, 1. baskı, Los Angeles, United States of America.
- [23] Wright, R.A., Soroush, M. ve Kravaris, C. (1991). Strong acid equivalent control of pH processes: an experimental study. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 30, 2437-2444.
- [24] Khalil, H.K. (2000). *Nonlinear systems*, Pearson Education, 2. baskı, New Jersey, United States of America.
- [25] Tewari, A. (2005). *Modern control design*. Wiley, 2. baskı, West Sussex, United Kingdom.