

CO₂-METİL METAKRİLAT İKİLİ SİSTEMİNDE ALT YÜKSEK BASINÇLARDAKİ FAZ DENGESİ VERİLERİİNİN YAPAY SINIR AĞLARIYLA MODELLENMESİ

¹Uğur ÖZVEREN

²İpar Nihat UZUN

³Salih DINÇER

¹Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Göztepe, İstanbul
^{2,3}Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler, İstanbul

¹e posta: ugurozveren@yahoo.com, ²e posta: iparnimet@gmail.com, ³e posta: dincer@yildiz.edu.tr

ÖZET

Ceşitli maddelerin yüksek basınçlarda veya süperkritik koşullarda faz davranışının incelenmesi süperkritik akışkan teknolojisinin kullanımlığı birçok kimyasal prosesin tasarım ve çalışma koşullarının belirlenmesi açısından gereklidir ve temel bilgi niteliğindedir. Bu çalışmada, polimer endüstriyi için önemli bir hammandı olan metil metakrilat (MMA) karbondioksit içerisinde daha önce 323.15, 333.15, 343.15, 353.15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa gibi yüksek basınç aralığında, elde edilmiş ve Peng-Robinson hal eşitliğyle (PR-EOS) termodynamik olarak modellenmiş deneyel buhar-sıvı faz dengesi verileri yapay sınır oğlaryla (YSA) modellenmiştir. YSA modelinde ağız eğitimi için geriye yayılmış algoritmasının gelişmiş bir yöntemi olan Levenberg-Marquardt öğrenme algoritması kullanılmıştır. PR-EOS termodynamik modeliyle karşılaştırıldığında YSA modelinin daha hazırlı olduğu görülmüştür.

1.GİRİŞ

Sıcaklığı ve basıncı, kritik sıcaklığı ve basıncının üstünde olan bir akışkan "süperkritik akışkan" olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanlar, fizikokimyasal açıdan gaz ve sıvı fazı arasında özellikler sergileyenler. Bu bakımından, süperkritik akışkanlar, bilinen akışkanlardan farklı, özellikleri basınç ve sıcaklık değişimleriyle kolaylıkla ayarlanabilen akışkanlar olarak bilinirler. Bu ayarlanabilir özelliklerinden dolayı klasik çözümlere göre kullanım açısından daha esnek ve avantajlıdır ve çeşitli kimya mühendisliği uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptirler [1,2]. Bu çalışmada kullanılan veriler CO₂'in kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda, kritik basıncının biraz altındaki ve üstündeki basınçlarda elde edildiği için öncelikle süperkritik akışkanlar hakkında bilgi verilmiştir.

Yukarıda belirtilen avantajlarından dolayı süperkritik akışkanlar, sıvma prosesleri ve kimyasal reaksiyonlar için önemli bir çözümdür. Son yıllarda, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, süperkritik ortamda reaksiyon ve partikül tasarımları gibi proseslerde değişik endüstriyel alanlarda ilgi odağı haline gelmiştir. Ancak, süperkritik akışkan proseslerinin tasarımı ve endüstriyel uygulamalarının geliştirilmesi için karışımın yüksek basınçlarda buhar-sıvı faz dengesi verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Faz dengesi verileri sayesinde bir sisteme ait dengedeki fazlar ve bileşimleri, kullanılan çözümün seçiciliği, faz geçiş bölgeleri ve bu belirtilen özelliklerin basınç ve sıcaklık gibi hal değişkenlerine olan bağımlılığı gibi bilgiler edinilebilir [3].

Çalışılan maddelerin faz dengesi verileri proseslerin geliştirilmesi açısından temel bilgi ve anahtar parametre niteliğindedir. CO₂-MMA ikili sistemine ait faz dengesi verileri [7,10] metil metakrilatın süperkritik ortamda polymerizasyonu [4] için önemli bir parametredir. Bu açıdan faz dengesinin ölçümü ve modellenmesi optimum proses koşullarını belirleyerek deneyel ve endüstriyel tasarımlar için bir ön çalışma niteliğini taşımaktadır [5-7].

2. Hal Eşitliklerinin Faz Dengesi Verilerinin Modellenmesinde Kullanımı

Hal eşitlikleri, kimya mühendisliği tasarımlarında özellikle saf bileşenlerin ve karışımın faz dengesi verilerinin elde edilmesinde önemli bir role sahiptirler. Yüksek basınçlarda faz davranışının belirlenmesi için hesaplama açısından en kolay, termodynamik açıdan en tutarlı yöntem bir hal eşitliği seçilerek buhar-sıvı faz dengesinin modellenmesidir. Termodynamik bir model tanımlamak hem deney sayısını azaltır, hem de süperkritik akışkan-çözünen sistemine ait deneyel

verilerin daha geniş bir aralıktaki incelemesine olanak verir. Bu nedenle, hal eşitlikleri yüksek basınç sistemlerinin faz davranışının belirlenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan modellere araçtır [8-10].

PR-EOS günümüzde en çok ilgi gören termodynamik modellemeye araçlarından biridir. Bu hal eşitliği endüstriyel, araştırma ve optimizasyon (rasineri simülasyonları) ve çalışmalarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir ve ChemCAD, AspenPlus, Hysim, PRO/II gibi modern proses simülasyon programlarında yararılanan termodynamik modeller arasında yer almaktadır [11].

Daha önceki çalışmalarında [7,9,10], yüksek basınçta elde edilen buhar-sıvı faz dengesi verileri PR-EOS ile modellenmiş, hem sıvı hem de buhar faz için deneyel olara elde edilen CO_2 denge bileşimi, PR-EOS modelinden elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır.

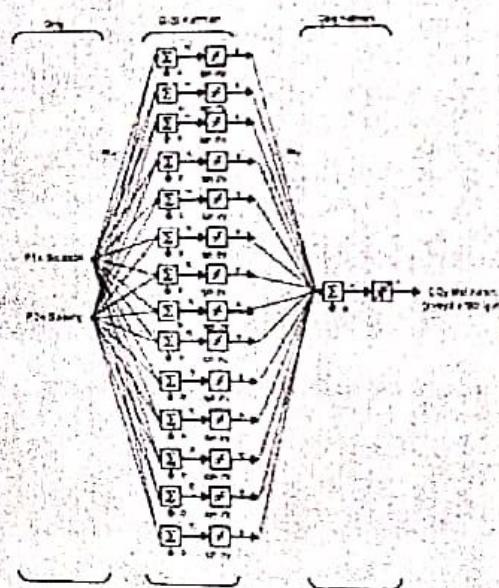
3. Yapay Sinir Ağlarının Faz Dengesi Verilerinin Modellenmesinde Kullanımı

Yapay sinir ağları, merkezi sınırlı sisteminden esinlenerek, ağırlıklı bağlantılar aracılıyla birbirine doğrusal veya doğrusal olmayan bağlar ile bağlanan ve her biri kendi belleğine sahip işlem elemanlarından oluşan, paralel davranışlı, bilgi işleme yapılarıdır. YSA çoğunlukla parametrik olmayan modeller oluşturmak için kullanılmaktadır. Doğrusal olmayan problemlerin çözümlemesinde gösterdikleri başarı, YSA'nın birçok uygulamada kullanılabilir olmasını sağlamıştır [12-14]. Son yıllarda, YSA süperkritik ortamda elde edilen faz dengesi verilerinin modellenmesinde hal eşitliklerine alternatif olarak kullanılmış ve bu modellerin sistemlerin doğrusal olmayan davranışını oldukça iyi bir şekilde tanımlayarak doğru ve güvenilir sonuçlar ürettiği görülmüştür [15,16]. Hal eşitlikleriyle faz dengesi hesapları yapılırken saf bileşen özelliklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanı sıra denklemlerdeki etkileşim parametrelerinin optimize edilmesi için deneyel ve model değerler arasında regresyon yapılması gerekmektedir ve bu da oldukça uzun zaman almaktadır. Fakat YSA modellerinde deneyel verilerle sonuç üretildiği için saf bileşen özelliklerine gerek duyulmamaktadır. Bu nedenle, YSA modelleri, hal eşitliği modellerindeki kısıtları ortadan kaldırarak faz dengesi hesaplarını kolaylaştırmaktadır.

Bu çalışmada, sıcaklık ve basınç değerlerine karşı sıvı ve gaz fazı için CO_2 'nin mol kesrinin hesaplayacak iki ileri sürümlü yapay sinir ağı modeli oluşturulmuştur. Kullanılan deneyel veri

setinin (toplamda 41 sıcaklık ve basınç değerine karşı CO_2 'nin sıvı ve gaz fazı için mol kesri değerleri), 21 tanesi ağırlı eğilmesi için 20 tanesi ise ağırlı sınırlaması için ayrılmıştır. Her iki fazın mol kesrini hesaplamak için kullanılan modellerin çıkışları birbirinden farklıdır. CO_2 mol kesrinin hesaplanması sırasında kullanılan yapay sinir ağı modeli giriş, çıkış ve bir tane gizli katmandan oluşmaktadır (Şekil 1). Gizli katmandaki yapay sinir hücresinin sayısı 14'dür. Çıkış katmanındaki yapay sinir hücrende parçalı doğrusal aktivasyon fonksiyonu, gizli katmandaki yapay sinir hücrelerinde ise hiperbolik tanjant fonksiyonu kullanılmıştır.

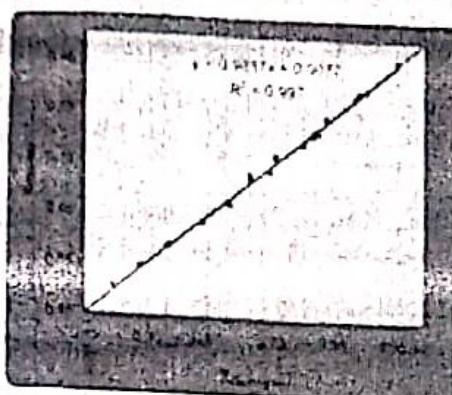
Ağırlı eğitimi için geriye yayılmış algoritmanın gelmiş bir yöntemi olan Levenberg-Marquardt öğrenme algoritması kullanılmıştır. Levenberg-Marquardt yöntemi, maksimum komşuluk sıfır üzerine kurulmuş en küçük kareler hesaplaması metodudur. Gauss-Newton ve Steepest-Descent algoritmalarının en iyi özelliklerinden oluşan ve bu iki metodun kısıtlamalarını ortadan kaldırır. Bu yöntemde amaç, parametre vektörünün hata fonksiyonu minimumdayken bulunmasıdır [17].



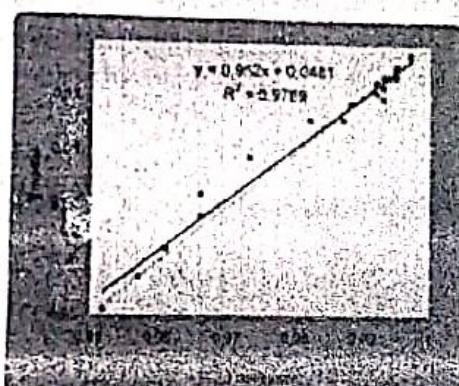
Şekil 1. Yapay sinir ağı modeli

Yapay sinir ağlarında sıcaklık ve basınç değerlerine karşı CO_2 mol kesrinin hesaplanabilmesi için başlangıçta rastgele seçilen ağırlık değerleri Levenberg-Marquardt öğrenme algoritması ile değiştirilerek YSA'nın eğitimi gerçekleştirilmiştir. Eğitim işlemi tamamlandıktan sonra ağırlı öğreniminin gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek için ağırlı eğitimi verilerle eğitim adımı sınırlanmıştır. Şekil 2 ve 3'te her iki faz için deneyel olarak elde edilen denge bileşimi, YSA modelinden elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır.

deneysel ve model veriler arasındaki uyum incelenmiştir.



Şekil 2. 323,15, 333,15, 343,15, 353,15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa basınç aralığında elde edilen deneysel sıvı fazı denge bileşimlerinin [7,10] YSA modelinden elde edilen verilerle karşılaştırılması



Şekil 3. 323,15, 333,15, 343,15, 353,15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa basınç aralığında elde edilen deneysel buhar fazı denge bileşimlerinin [7,10] YSA modelinden elde edilen verilerle karşılaştırılması

Sonuç

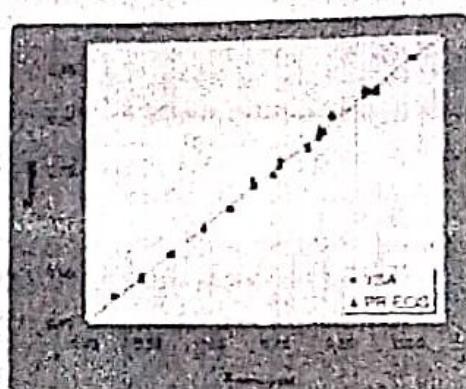
$\text{CO}_2\text{-MMA}$ ikili sistemine ait yüksek basınçtaki faz dengesi verileri Levenberg-Marquardt algoritması ile eğitilmiş ileri sürümlü YSA modeli kullanılarak modellenmiş ve elde edilen sonuçlar daha önce kullanılan PR-EOS hal eşitliği modelinin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Her iki modelde elde edilen ortalama mutlak hata %1'in altındadır (Tablo 1).

Sıvı faz için her iki modelden elde edilen hata oranları birbirine yakından gaz fazı için YSA modelinden elde edilen hata oranının oldukça

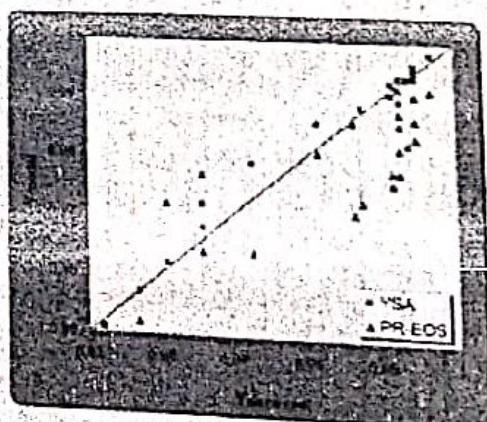
dayanık olduğu görülmektedir. Bu nedenle, her iki model aynı grafik üzerinde karşılaştırıldığında da açıkça görülmektedir (Şekil 4, 5).

Tablo 1. YSA ve PR-EOS modelleri için ortalama yüzdede mutlak hata değerleri

Ortalama Yüzde Mutlak Hata (%)	
YSA	
X	Y
0,326	0,189
PR-EOS	
X	Y
0,819	0,503



Şekil 4. 323,15, 333,15, 343,15, 353,15-K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa basınç aralığında elde edilen deneysel sıvı fazı denge bileşimlerinin PR-EOS [7,10] ve YSA modelinden elde edilen verilerle karşılaştırılması



Şekil 5. 323,15, 333,15, 343,15, 353,15 K sıcaklıklarında ve (6-13) MPa basınç aralığında elde edilen deneysel buhar fazı denge bileşimlerinin PR-EOS [7,10] ve YSA modelinden elde edilen verilerle karşılaştırılması

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar YSA modellerinin yüksek basınç ortamında elde edilen faz dengesi verilerinin modellenmesinde PR-EOS modelinden daha başarılı olduğu göstermektedir.

Bunun nedeni ise VSA'nın deneyel verileri kullanarak bir model üretmesi ve bu modelin sistemin davranışını daha iyi bir şekilde tanımlamasıdır. Bu da VSA modellerinin yüksek basınç ortamında elde edilen faz dengesi verilerinin modellenmesinde hal eşitliklerine alternatif, yeni bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

Kaynaklar

- Noyori, R., "Supercritical Fluids: Introduction", Chemical Reviews, 99, 353-354, 1999.
- Dincer, S., Acerali, N. B., Uzun, N., Deniz, S., "Özel Ayırma İşlemlerinde İkinci Bir Seçenek: Süperkritik Akışkan Süreçleri", Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Çağrı Dergisi Makale, Baskıda, 2007.
- Wichterle, I., "Phase Equilibria with Supercritical Components", Pure & Applied Chemistry, 65, 5, 1003-1008, 1993.
- Deniz, S., Baran, N., Akgün, M., Uzun, I. N., Dincer, S., "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Silicone-Containing Fluoroacrylate Stabilizer", Polymer International, 54, 12, 1660-1668, 2005.
- Lora, M. ve McHugh, M. A., "Phase Behavior and Modeling of the Poly(methyl methacrylate)-CO₂-Methyl Methacrylate System", Fluid Phase Equilibria, 157, 285-297, 1999.
- Zwolak, G., Lioe, L. ve Lucien, F. P., "Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide + Methyl Methacrylate at 308, 313, 323, and 333 K", Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 1021-1026, 2005.
- Uzun, I. N., "Yüksek Basınçlarda CO₂-Metil Metakrilat İkili Sisteminin Faz Dayanımı", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- Sandler, S. I., "Equations of State for Phase Equilibrium Computations", 147-175, Supercritical Fluids, Kiran, E. ve Sengers, L. (Derleyenler), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994.
- Akgün, M., Emel, D., Baran, N., Akgün, N. A., Deniz, S., Dincer, S., "Styrene-Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", The Journal of Supercritical Fluids, 31, 1, 27-32, 2004.
- Uzun, N. I., Akgün, M., Baran, N., Deniz, S., Dincer, S., "Methyl Methacrylate + Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", Journal of Chemical & Engineering Data, 50, 144-147, 2005.
- Ashour, I., Almehaideb, R., Fateenb, S.-E. ve Aly, G., "Representation of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria Using Cubic Equations of State", Fluid Phase Equilibria, 167, 41-61, 2000.
- Elnas, C., "Yapay Sinir Ağları", ISBN: 975-34761-2-4, Seçkin Kitapçılık, İstanbul, 2003.
- Özeren, U., "PFM Yakıt Üreteçlerinin Yapay Sinir Ağlarıyla Modellemesi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Sarıoğlu, S., Beşdok, E. ve Erler, M., "Mühendislikte Yapay Zeka Uygulamaları-1: Yapay Sinir Ağları", ISBN: 975-95948-5-4, Uluk Yayıncılık, Kayseri, 2003.
- Zeng, J., "Modelling and Analysis of Supercritical Fluid Extraction Using Soft Computing Based Approaches", Ms Thesis, The University of Guelph, 2004.
- Sharma, R., Singhal, D., Ghosh, R., Dwivedi, A., "Potential Applications of Artificial Neural Networks to Thermodynamics: Vapor-Liquid Equilibrium Predictions", Computers and Chemical Engineering, 23, 385-390, 1999.
- Hagan, M.T., Demuth, H. B., Beale, M., "Neural Network Design," Thomson Learning, Singapore, 2002.