

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BÜTADİEN DEPOLARINDA OKSİJEN DERİŞİMİNİN
SICAKLIK VE BASINCIN FONKSİYONU OLARAK
MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Nuray DEMİRCAN

Ana Bilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Enver DEMİRHAN

KOCAELİ, 2007

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

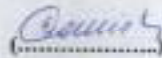
**BÜTADİEN DEPOLARINDA OKSİJEN DERİŞİMİNİN
SICAKLIK VE BASINCIN FONKSİYONU OLARAK
MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Nuray DEMİRCAN

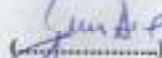
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 6 Haziran 2007

Tezin savunulduğu Tarih: 9 Temmuz 2007

Tez Danışman
Yrd.Doç.Dr. Esvet DEMİRHAN


(.....)

Üye
Prof.Dr. Emin ARCA


(.....)

Üye
Prof.Dr. A.Niğün AKIN


(.....)

KOCAELİ, 2007

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Butadien kullanıldığı yerlerde katı polimerik madde şeklinde olan ve genellikle “mısır patlağı (popcorn) polimer” olarak adlandırılan maddenin oluşumuna doğru bir eğilim vardır. Popcorn polimer işletmelerde ekipman kirleticisi bir katı polimerik madde olarak bilinir. Bu madde azalan ve hatta tamamen yok olan üretim ve ekonomi kayıplarına neden olur. Ayrıca popcorn polimer çevre ve emniyet açısından da sakıncalıdır. Oluşan patlama sonucu can kaybı da olabilmektedir.

Butadien 1,3'ün belli bir yüzdeye sahip oksijenle girdiği reaksiyon sonucu oluşan popcorn ve diğer kirleticisi polimerleri engelleyebilmek için butadien içinde çözülmüş halde bulunan oksijen derişiminin (% hacimce) ölçülerek, buna göre önlem alınması gerekmektedir. Bu nedenle stiren butadien kauçuğu(SBR) fabrikası butadien geri dönüşüm deposunda periyodik olarak oksijen derişimi ölçümü yapılmaktadır. Bu periyotların aralığı yeterli olmadığından ve prosesteki kirlilik nedeniyle alınan online oksijen analizör cihazının kullanılmayıp atıl kalması nedeniyle oksijen derişiminin anında tahmin edilebileceği bir modelleme yapma gereksinimi hissedilmiştir. Bu nedenle depoda oksijen derişiminin basınç ve sıcaklığa bağlı matematiksel modelleme çalışması yapılmıştır. Bu tezde sunulan formül endüstride uygulanmıştır ve halen kullanılmaktadır.

Yönlendirme ve desteksiz belirli şeyler asla tamamlanamaz. Bu bakışla bu görev için destek sağlayan SBR fabrikası personel ve yöneticilerine teşekkür ederim. Ayrıca her safhada rehberliğini ve teknik desteğini veren Sayın Yrd. Doç. Dr. Enver DEMİRHAN'a, çalışmada teknik bilgisini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. A. Nilgün AKIN'a ve belli referanslar için Sayın Prof. Dr. H. İbrahim Saraç'a da teşekkür etmek isterim. Son olarak bu raporun yazımında yer alan ve her konuda fikir veren eşim Osman DEMİRCAN'ı unutmamalıyım.

Kimya Müh. Nuray DEMİRCAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SEMBOLLER.....	vi
ÖZET	vii
İNGİLİZCE ÖZET.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1 Butadien Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.1.1 Butadien 1.3'ün özellikleri.....	3
2.1.2 Yangın ve patlama tehlikesi	5
2.1.3 Butadienin taşınması ve depolanması.....	6
2.1.4 Tankerlerin boşaltılması.....	7
2.1.5 Butadien'in depolanması.....	7
2.2 Butadien Polimerleri Hakkında Genel Bilgi	7
2.2.1. Bütadien peroksit oluşumu	9
2.2.2 Butadien popcorn polimer oluşumu.....	10
2.2.3 Plastik polimer oluşumu.....	13
2.2.4 Dimer oluşumu.....	13
2.3 Tersiyer Bütıl Katekol (TBC)	14
2.4 Modelleme Kavramı	15
2.4.1 Neden modelleme yapıyoruz ?.....	15
2.4.2 Kimya mühendisliğinde modelleme.....	16
2.5. İstatistik İçin Temel Kavramlar.....	18
2.5.1 Değişkenler	18
2.5.2. Tanımlayıcı istatistik.....	18
2.5.3 Yığılım ölçüleri	19
2.5.4 Değişim (Dağılım) ölçüleri.....	19
2.5.5 Regresyon analizi.....	19
2.5.6 Doğrusal regresyon.....	20
2.5.7 Doğrusal olmayan regresyon.....	21
2.5.8 En küçük kareler yöntemi	21
2.5.9 Doğrusal regresyon modelinin standart varsayımları.....	23
2.5.10 Basit doğrusal modelin belirlilik katsayısının hesaplanması.....	23
2.5.11 Çoklu doğrusal regresyonda katsayıların anlamı ve hesaplanması.....	24
2.5.12 Çoklu doğrusal regresyonda belirlilik katsayısının hesaplanması.....	25
2.6 Korelasyon.....	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
3.1 Kullanılan Malzemeler.....	29
3.2 Deney.....	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1 Deneysel Veriler.....	33

4.2 Doğrusal Olmayan Regresyon Analizinin Matematiksel Gösterimi.....	35
4.3 Çoklu Doğrusal Olmayan Regresyon Analizi.....	39
4.4 Çok Değişkenli Doğrusal Regresyon Uygulaması.....	40
4.5 Çok Değişkenli Doğrusal Regresyon Uygulamasının Spss Bilgisayar Programı İle Çözümü.....	41
4.6 Çoklu Doğrusal Ve Doğrusal Olmayan Regresyon Analizlerinin Grafikselleştirilmesi Karşılaştırması.....	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Butadien1,3'ün s-trans ve s-cis biçimleri	4
Şekil 2.2 1,3 Butadien Reaksiyon Şeması.....	8
Şekil 2.3 Diels-Alder Bütadien polimerleşmesi.....	12
Şekil 3.1 Online oksijen analizör cihazı.....	24
Şekil 3.2 Orsat Gaz Analiz cihazı	26
Şekil 3.3 Butadien deposunda deney için kurulan düzenek.....	27
Şekil 4.1 Çok değişkenli doğrusal Regresyon uygulaması için beklenen değerlere karşılık gözlenen değerler grafiği	40
Şekil 4.2 Çoklu doğrusal olmayan üstel regresyon analizi.....	43
Şekil 4.3 Çoklu doğrusal regresyon analizi (SPSS ile hesaplama).....	43
Şekil 4.4 Çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi sonucu bulunan regresyon denkleminde göre bulunan tahmini ve ölçülen oksijen derişimi değerleri grafiği.....	44

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Butadien 1.3'ün fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.2 Butadienin sıcaklığa karşılık buhar basıncı değerleri.....	5
Tablo 2.3 Butadienin hava içindeki patlama limitleri.....	6
Tablo 2.4 Tersiyer bütül katekol'ün fiziksel özellikleri.....	13
Tablo 2.5 İstatistikte kullanılan bazı parametreler ve simgeler.....	17
Tablo 4.1 Geri dönüşüm bütadien deposunda basınç ve sıcaklığa bağlı oksijen derişimi değerleri ve laboratuvar değerleri.....	30
Tablo 4.2 Tanımlayıcı istatistikler tablosu.....	37
Tablo 4.3 Korelasyon Sonuçları.....	38
Tablo 4.4 Model Özeti.....	38
Tablo 4.5 Kullanılan ve çıkarılan veriler	39
Tablo 4.6 Varyans analizi tablosu.....	39
Tablo 4.7 Katsayılar tablosu.....	39
Tablo 4.8 Geri dönüşüm bütadien deposunda modelleme sonrası grafiksel karşılaştırma için alınan değerler.....	41

SEMBOLLER

a, b, c, d	: Katsayılar
A_0	: Sabit
B1, B2	: Üstel katsayılar
e_i	: Hata terimi
H_0	: Sıfır hipotezi
H_A	: Alternatif hipotez
j	: Korelasyon
k	: Modeldeki değişken sayısı
n	: Örnek olarak seçilen gözlem sayısı
N	: Birey (Gözlem) sayısı (Örnek olarak seçilen gözlem sayısı)
P	: Basınç (kg/cm^2 g)
r	: Korelasyon
R^2	: Belirlilik katsayısı
$(R')^2$: Düzeltilmiş çoklu belirlilik katsayısı
S	: Standart sapma
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
X	: Aritmetik ortalama
X1, X2, X3	: Bağımsız değişkenler
Y	: Oksijen (% hacim)
μ	: Aritmetik ortalama
α	: Anlamlılık

Kısaltmalar

CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbondioksit
EPST	: Encyclopedia of Polymer Science and Technology
H ₂	: Hidrojen
O ₂	: Oksijen
P.E.T.N.	: Penterythrite tetra nitrate
P-TBC	: para tersiyer bütül katekol
SPSS	: Statistical Package for the Social Sciences
TBC	: Tersiyer Bütül Katekol
Y _{deney}	: Deney sonucu bulunan oksijen derişimi
Y _{hesap}	: Hesaplanan oksijen derişimi
Y _{ort.}	: Ortalama oksijen derişimi

BÜTADIEN DEPOLARINDA OKSİJEN DERİŞİMİNİN SICAKLIK VE BASINCIN FONKSİYONU OLARAK MODELLENMESİ

Nuray DEMİRCAN

Anahtar Kelimeler: Bütadien, Matematiksel modelleme, Oksijen derişimi

Özet: Butadien 1,3 üretildiği ve tüketildiği yerlerde belli bir oranın üstündeki oksijen ile birleşerek “mısır patlağı(popcorn) polimer” ve diğer kirletici peroksitlerin oluşumuna yol açabilmektedir. Bu nedenle stiren butadien kauçuğu fabrikası geri dönüşüm bütadien deposunda, gaz fazındaki Butadien içinde çözünmüş halde bulunan oksijen derişimi kontrol amacıyla periyodik olarak ölçülmektedir. Ancak, ayrıca oksijen derişim değerini anında görmek için alınan Online oksijen analizör cihaz bağlantıları, bütadien geri dönüşüm deposu çeşitli safsızlıklar içerdiğinden sık sık kirlenerek tıkanmakta ve bu yüzden oksijen derişimini önceden gösterebilecek başka bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır. Bu çalışmada geri dönüşüm bütadien deposu gaz boşaltma hattı üzerine sadece matematik modellemede kullanmak üzere online oksijen analizör cihazı monte edilmiş ve oksijen derişim değerleri ölçülmüştür. Butadien deposunun DCS sisteminde sürekli olarak gözlenen sıcaklık ve basınç değerleri eş zamanlı olarak alınmıştır. Bu değerler kullanılarak oksijen derişiminin basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak tahmin edilebileceği bir matematiksel model geliştirmeye çalışılmıştır.

Derlenen veriler SPSS(Statistical Package for the social Sciences) ve MATLAB (-The Language of Technical Computing) simülasyon programları kullanılarak değerlendirilmiş ve matematiksel denklem elde edilmiştir. Doğrusal ve doğrusal olmayan çoklu regresyon analizi yapılmıştır. Laboratuarda ölçülen oksijen derişim değerleri ile modelleme yoluyla bulunan tahmini değerler karşılaştırılarak bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen model endüstride uygulanarak iyi sonuçlar alınmıştır, model halen uygulanmaktadır.

MODELLING OF OXYGEN CONCENTRATION IN BUTADIENE DRUMS AS A FUNCTION OF PRESSURE AND TEMPERATURE

Nuray DEMİRCAN

Key Words: Butadiene, mathematical modelling, oxygen concentration

Abstract: In production or consumption of Butadiene 1,3, it can produce “popcorn polymer” or other peroxides causing dirtiness, by reacting with oxygen which is above a definite limit. Therefore, styrene butadiene rubber plant recycle drum’s oxygen concentration in gas phase butadiene is being measured periodically for controlling. If an online oxygen analyzer is being connected, then it is being blocked because of the impurities in butadiene recycle drum and therefore an another way is needed to predict oxygen concentration. In this work, the oxygen concentration values are get by connecting an oxygen analyzer to recycle butadiene drum vent line just to get data for mathematical modelling. Pressure and temperature values are taken from DCS system at the same time, which are being observed continuously. By using these values the mathematical model is tried to be improved to predict oxygen concentration.

The measured values are applied in SPSS(Statistical Package for the social Sciences) and MATLAB (-The Language of Technical Computing) simulation programs and mathematical formula is found. Lineer and non lineer regression analysis are used. By comparing the laboratory oxygen concentration values and the prediction values of model, it is seen that they are in harmony. The mathematical model presented in this thesis is implemented in an industry and it’s implementation is continuing.

1.GİRİŞ

Günümüzde sanayide binlerce kimyasal madde ham madde olarak kullanılmakta, uygulanan prosesler sonucunda yarı mamul ve mamul maddeler elde edilmektedir. Gerek kullanılan hammaddelerin, gerekse yarı mamul ve mamul maddelerin depolanması, taşınması ve kullanımı safhasında istenmeyen bir şekilde farklı kimyasallarla karşılaşılması veya farklı ortamlarda bulunulması durumunda oluşabilecek reaksiyonlar sonucu bazen istenmeyen olaylara sebep olmaktadır. Yarımca'daki stiren butadien kauçuğu fabrikasında bütadien deposunda da böyle bir olay yaşanmış ve fabrika zarara uğramıştır.

Bütadien gazı($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$)renksiz, kokusuz, kolay sıvı hale geçebilen, parlayıcı bir gazdır. Kaynama noktası $-4,4^\circ\text{C}$, alevlenme noktası -85°C dir. Bütadien çok parlayıcıdır. Hava ile temasta patlayıcı peroksitler meydana getirebilir ve yangına sebep olabilir.

İşletmelerde butadienin oksijenle birleşerek kirlilik ve patlamaya yol açabilecek istenmeyen ürünlere neden olmasını ve ayrıca üretilmek istenen ürünün kalitesini ve üretim miktarının olumsuz yönde etkilenmesini engellemenin en iyi yolu oksijeni kontrol altında tutmaktır. Bütadien geri dönüşüm deposunda oksijen derişimi periyodik olarak ölçülmektedir. Ancak ölçüm aralıkları uzun olduğundan oksijen derişimini anında görebilmek amacıyla alınan online oksijen analizör cihazı butadien deposundaki safsızlıklar nedeniyle sık sık tıkanıdığı için kullanılamamış ve atıl kalmıştır. Bu nedenle online oksijen analizör cihazının yerini alacak bir sistem gerekmektedir.

Bu çalışmada oksijen derişiminin sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak tahmin edilebilmesi için bir modelleme yapılabileceği öngörülerek butadien depo tankından gaz fazında bir online oksijen analizör cihazıyla oksijen derişimi ölçümleri yapılmış, aynı anda deponun sıcaklık ve basınç değerleri kaydedilmiştir. Ayrıca laboratuarda

oksijen derişimi değerlerinin orsat gaz analiz cihazıyla ölçümüne devam edilmiştir. Elde edilen oksijen derişimi, basınç ve sıcaklık değerlerine göre doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon analizleri yapılarak matematiksel model geliştirilmesi amaçlanmıştır. Analiz yapılırken regresyon formülünün katsayılarının bulunması aşamasında en küçük kareler yönteminin kullanılmasının uygun olacağı öngörülmüştür.

Bulunan formülün regresyon modeli için belirlilik ve korelasyon katsayısı bulunarak uygunluğu irdelenmiştir. Ayrıca, laboratuarda orsat gaz analiz cihazı ile ölçülen oksijen derişim değerleri ile formülden hesaplanan oksijen derişim değerlerinin de grafiksel olarak karşılaştırılması sonucunda bir uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Butadien Hakkında Genel Bilgi

Butadien, C_4H_6 , doğada iki farklı isomerik yapı halinde bulunur; 1,3-Butadien, $CH_2=CH-CH=CH_2$ ve 1,2-Butadien, $CH_2=C=CH-CH_3$. 1,3-Butadien genellikle Butadien olarak anılır (Ullman's Encyclopedia).

Yapısının basitliği ve simetrisi nedeniyle çok ilgi çeken 1,3-Butadien Petrokimya endüstrisinin ticari bir ürünüdür. Genellikle etilen üretiminde bir yan ürün olarak üretilir. Ancak dünyada bazı bölgelerde etanolden üretim de vardır. Butadien en çok stiren kauçuğu, butadien kauçuğu, stiren butadien lateks ve akrilonitril-butadien-stiren üretiminde kullanılır.

1,3 butadien'in yapısındaki iki etken vinil grubu nedeniyle polimerleşme reaksiyonlarına kolay giren bir monomerdur.

1,2-Butadien, 1,3-Butadien üretiminde küçük bir yan üründür ve ticari olarak fazla önemi yoktur.

2.1.1 Butadien 1.3'ün özellikleri

1,3-Butadien renksiz, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında yanıcı, pasasız neden olmayan bir gazdır. Butadien hafif, benzine benzer kokuya sahip renksiz bir gazdır. Metanol ve etanol'de azo dietil eter benzen gibi organik çözücülerde tam çözünür.

Fiziksel özellikleri (örn. Düşük parlama noktası ve polimerleşme eğilimi) nedeniyle sahip olduğu yanma ve patlama potansiyeli açısından, sağlık için olan toksik

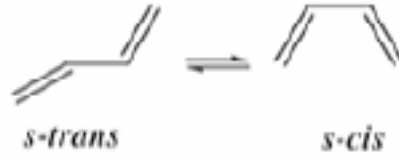
tehlikesinin yanı sıra yangın ve patlama potansiyeline de önem verilmelidir (ATSDR, 1995).

1,3-Butadien'in önemli fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir:

Tablo 2.1 Butadien 1.3'ün fiziksel özellikleri (Kirk-Othmer):

Diğer isimleri	bivinil, eryhrene, v.b.
Şekli	Renksiz gaz
Formülü	CH ₂ CHCHCH ₂
Molekül ağırlığı	54.09
Kaynama noktası: 1 atm.'de 5 atm.'de 10 atm.'de	-4.4 °C 47 °C 76 °C
Buhar basıncı	2100 mm.Hg
Yoğunluğu(sıvı 20 °C)	0,6211g/mL
Donma noktası	-108,9 °C
-25 °C'da refraktiv indeksi	1,4292
Kritik sıcaklığı	152 °C
Kritik basıncı	42,6 Atm.

1,3-Butadien en basit konjuge diendir. Bu nedenle, teorik ve deneysel çalışmalarla fiziksel ve kimyasal özellikleri anlaşılmasına çalışılmıştır. Konjuge çift bağa sahip olması, termodinamik açıdan izole tek bağlı bir molekülden daha kararlı olmasına neden olur. Oda sıcaklığında s-trans izomer(genellikle trans biçim olarak adlandırılır), s-cis biçimden daha kararlıdır. 1,3 butadienin s-trans ve s-cis biçimleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir (EPST).



Şekil 2.1 Butadien 1,3'ün s-trans ve s-cis biçimleri

Butadien yüksek konsantrasyonlarda, çoğu hafif hidrokarbonlar gibi, narkotik etki gösterir. Düşük kaynama noktasından dolayı, (-4.4 °C) atmosferik şartlarda gaz halinde bulunur. Buharı havadan ağırdır. İzin verilen maksimum konsantrasyon 1000ppm'dir. Bu bazı kitaplarda 2500 ppm ve 5000 ppm olarak geçer.

Butadien deri, göz ve üst solunum yollarında tahriş yapar. Belirli bir konsantrasyonda gözlerde yanma, deride kızarıklık, burun ve ağızda acıma hissi verir. Deri üzerine sıvı bütadien döküldüğünde deride donma yanıkları oluşur (Polysar, 1973).

Genellikle insanlara solunum yoluyla etkisi olur. Verdiği zararlar açısından dişi ve erkek fareler üzerinde araştırmalar yapılmış, kanserojen etkileri araştırılmış ve detaylı bilgiler verilmiştir.

Bütadien'e maruz kalma belirtileri: Uyuşukluk hali, mide bulantısı, gözlerin kızarması, ağızda ve burunda öksürmeye neden olacak iğnelenmeler, derinin kaşınmasıdır. Uyuşturucu tesiri hasta temiz havaya çıkarılınca ortadan kalkar. Ilık sabun ve su ile yıkama derinin tahriş olmasını önler. Eğer gözler tahriş olmuşsa bol miktar da temiz su ile yıkanmalıdır.

BD'in etkisinden korunmak için gözlük solunum aygıtı ve koruyucu elbiseler kullanılabilir. Bütadiene maruz kalmış kapalı yerler iyice havalandırılmalı, hendek ve çukur gibi bütadien buharının toplanabileceği noktalara özellikle dikkat edilmelidir. Kapalı yerlere oksijen maskesiyle girmek mecburidir. Her hangi bir tehlike anında oksijen maskesi oksijenin bütün derişim değerlerinde güvenli olarak kullanılabileceği için tavsiye edilir.

2.1.2 Yangın ve patlama tehlikesi :

Bütün hafif hidrokarbonlar gibi bütadienin de yangın ve patlama tehlikesi vardır. Tablo 2.2’de Butadienin sıcaklığa karşılık buhar basıncı değerleri verilmektedir(Ullman’s Encyclopedia).

Tablo 2.2 Butadienin sıcaklığa karşılık buhar basıncı değerleri

T, °C	-4.413	0	+20	+40	+60	+80	+100
P, Atm.	1	1.1	2.3	4.2	7.2	11.4	17.1

1,3 butadienin hava ve oksijen ile karışığında sahip olacağı patlama limitleri Tablo 2.3’de verilmiştir (Ullman’s Encyclopedia).

Tablo 2.3 Butadienin hava içindeki patlama limitleri

	1.0 Atm, 20 °C’da		4,8 Atm, 30 °C’da	
	% hacim	g/m ³	% hacim	g/m ³
Alt Limit	1.4	31	1.4	150
Üst Limit	16.3	365	Yaklaşık	Yaklaşık 2400

Yanma sıcaklığı 450°C olarak belirtilmişse de Amerikan Maden Bürosu yüksek patlama limitine yakın karışımlar için 420°C, düşük patlama limitindeki karışımlar için 505°C, Milli Standartlar bürosu da yüksek patlama limitinde kendi kendine 375°C da yanacağını belirtmiştir.

Yangınla mücadele için Karbon dioksit, kuru kimyasal madde ve su ile müdahale edilir.

2.1.3 Butadienin taşınması ve depolanması:

Butadien ister laboratuvar ölçekli, ister büyük miktarda olsun çok dikkatli taşınmalı ve depolanmalıdır. 1,3 butadien, Butadien peroksit oluşum potansiyeline sahiptir ve bu

zamanla artan bir özelliktir. Bu nedenle peroksit oluşum risklerini azaltacak önlemler alınmalıdır.

Engelleyici konmamış 1,3 butadien çok tepken bir hidrokarbondur. Oksijenle reaksiyona girerek tehlikeli peroksitler oluşturabilir, polimerleşme özelliğine sahiptir ve sıcaklığa bağlı olarak dimerleşebilir (CPCHEM, 2006).

2.1.4 Tankerlerin boşaltılması

Tankerlerin içindeki oksijen dikkatle kontrol edilir. Buhar fazında %0,3'ten fazla oksijen varsa tanker yakma bacasına verilir (Polysar, 1973). Fakat aksi bir durum pek görülmediğinden ayda bir kontrol edilir.

Soğuk havalarda butadien'in basıncı çok düşer, tankerlerin boşaltılabilmeleri için ayrıca basınçlandırılmaları gerekir. Boşaltılan tankerlerde basınç soğuk havalarda yoğunlaşan butadien sebebiyle atmosferik basıncın altına düşebilir ve içeri hava kaçabilir. Bu durumu önlemek için boş tankerlere doğal gaz verilmektedir. İnert gaz basınçlandırma içinde az bir miktar oksijen ve eser miktarda azot oksitler bulunur.

2.1.5 Butadien'in Depolanması

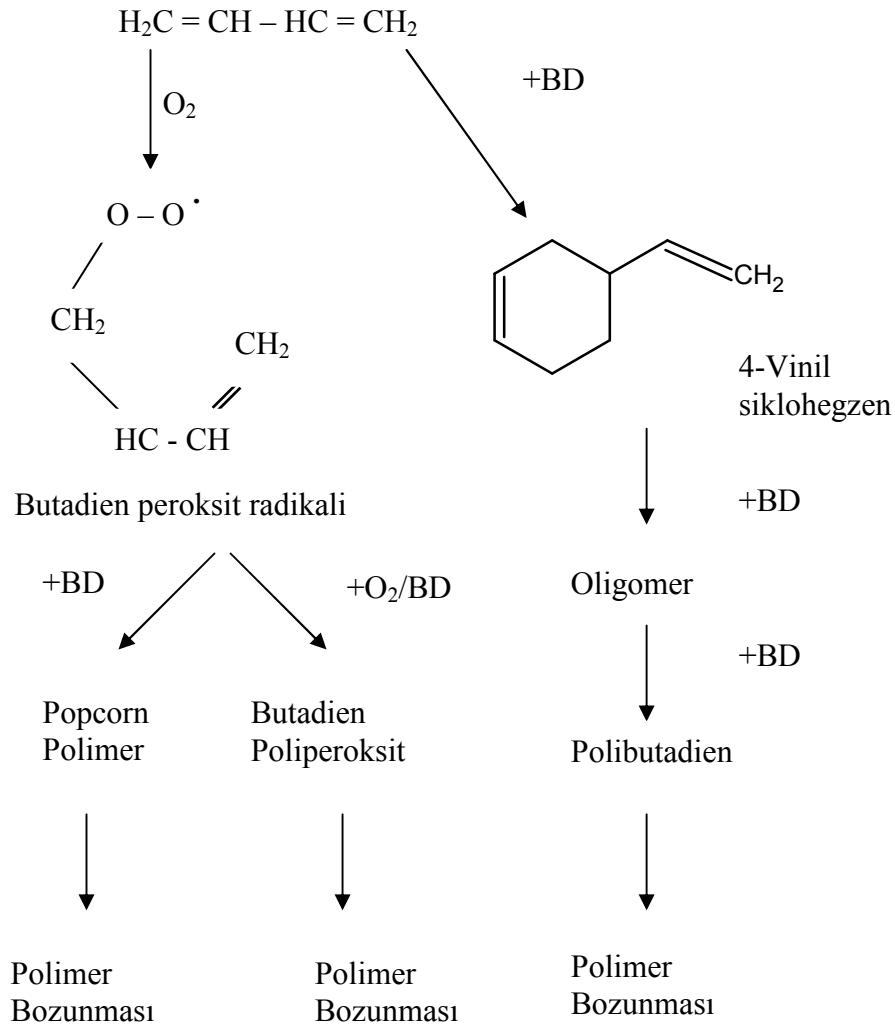
Saf butadien tank veya kürelerde depolanır, fakat yer altı kuyularında depolanamaz. Popcorn, peroksit ve dimerize olma yoluyla kayıp tehlikelerinden dolayı depolama süresi mümkün olduğu kadar kısa tutulmalıdır.

Butadien birkaç kürede depolandığı takdirde önce ilk doldurulan kullanılmalı ve tercihen tamamen boşaltılmayan küre tekrar doldurulmamalıdır. Yüksek sıcaklıklardan sakınmalıdır. Yeraltı depolarının yüksek sıcaklıklarda olması Butadien'in buralarda depolanmasını engellemektedir. Depolarda ortam sıcaklığının 27⁰C'ı geçmemesine dikkat edilmelidir, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda popcorn reaksiyon hızının ve dimerleşme eğiliminin süratle arttığı bilinmektedir. Depolanan butadien 50-75 ppm konsantrasyon verecek şekilde TBC(Tersiyer Bütil Katekol) ile karıştırılarak popcorn ve peroksit oluşumu önlenir.

2.2 Butadien Polimerleri Hakkında Genel Bilgi

1,3 Butadien ilk 1863 yılında hazırlandı ve konjüge yapısı 1886 yılında düşünöldü. Ancak, butadienin polimerleşme özelliği yaklaşık 50 yıl fark edilemedi. İlk olarak 1909 yılında ısı polimerleşme yoluyla kauçuğumsu bir polimer yapıldığı rapor edilmiştir. Daha sonra da Butadien polimerleri ile ilgili çalışmalar olmuşsa da esas gelişim birinci ve ikinci dünya savaşı sıralarında olmuştur (EPST, 2002).

Butadien çok tepken bir moleküdür, bulunduğu ortama bağılı olarak kendisiyle veya oksijenle reaksiyona girebilir. Şekil 2.2 de 1,3 butadienin girebileceği bu reaksiyonlar genel olarak verilmiştir.



Şekil 2.2 Butadien 1:3 Reaksiyon Şeması (Levin ve diğ, 2004)

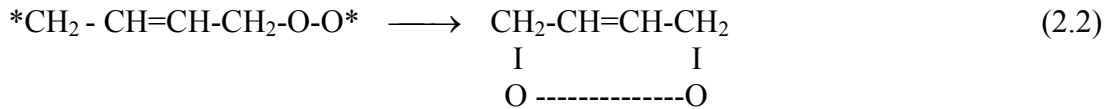
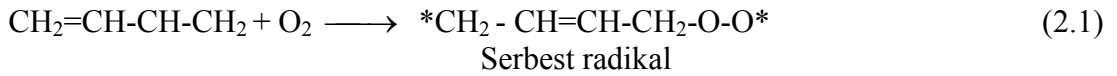
1,3 Butadienin üretim, taşıma, depolama ve kullanım sırasında girebileceği bu istenmeyen reaksiyonlara kısaca göz atalım. Bunlar; 1) Butadien peroksit oluşumu, 2) Popcorn polimer oluşumu, 3) Plastik polimer oluşumu ve 4) Dimer oluşumudur.

2.2.1. Bütadien peroksit oluşumu

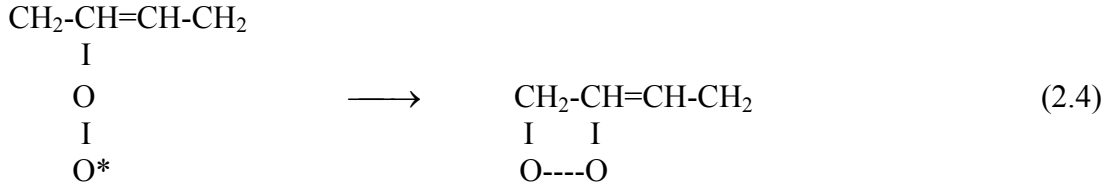
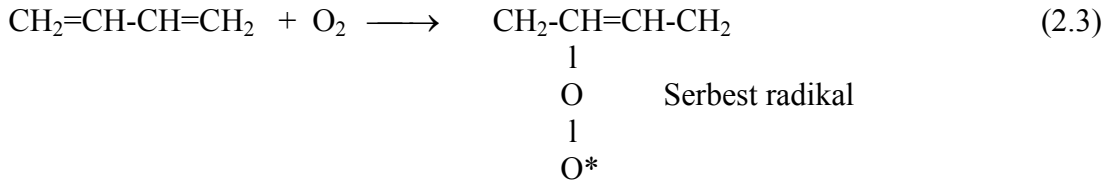
Butadien oksijen ile oldukça tehlikeli Butadien peroksiti oluşturmak üzere reaksiyona girebilir. Bunlar, patlayıcı ve ısıya hassas olabilir ve hızlı polimerleşmeler başlatabilir. Ayrıca istenmeyen plastik polimer ve popcorn polimer oluşumu da peroksit derişimi ile çok yakın ilgilidir.

Butadien peroksit akışkan ve yağlı bir sıvıdır. Sıvı butadienden daha ağırdır. Sıvı içinde çok az çözünür ve sıvı Butadien altında ikinci bir sıvı faz oluşturabilir. Peroksit, sıvı Butadien içinde çözünmediğinden ve daha ağır olduğundan yığılaşma eğilimindedir. Bu nedenle boru ve depolarda küçük miktarlarda oluşmaya başladığında sıvı Butadien içindeki peroksitlerin analizi doğru sonuçlar vermez (CPCHEM, 2006).

Bütadienin polimerik peroksit oluşumu, serbest radikal reaksiyonu ve popcorn polimeri teşekkülüne çok benzer bir şekilde meydana gelir. Boland ve Gee'ye göre reaksiyon iki kademedeyme meydana gelmektedir. Serbest radikal ve peroksit oluşumu; Reaksiyon tek bir bütadien molekülüyle aşağıda açıklanmıştır.

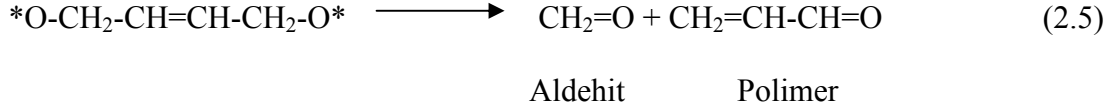


Farmer, Handy, ve Rothrock 1,2 katılması da olduğunu ileri sürmüşlerdir.



Bütadien monomeri içinde sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Bütadien monomerinden yoğunluğu daha fazla olan peroksit polimeri dipte konsantre bir tabaka meydana getirir. Bütadienle çalışmanın en tehlikeli durumu budur.

Bütadien peroksit polimerlerinin bozunmaya uğraması aldehitleri verir ve bunlar da polimerize olurlar. Farmer aşağıdaki yolu ileri sürmüştür;



Peroksit polimerlerinin patlamayla bozunmaya uğraması esnasında meydana gelen yüksek sıcaklık, aldehitlerin düşük molekül ağırlığında hidrokarbonlara parçalanmasına sebep olur. H₂, CO ve diğer düşük molekül ağırlıklı karboniller meydana gelir.

2.2.2 Butadien popcorn polimer oluşumu

1,3 butadien ve izopren gibi konjüge dienler ile stiren gibi vinil aromatikler popcorn polimer oluşturabilirler. Bu polimer görünüş olarak karnabahar veya popcorn'a (mısır patlağı) benzer. Ayrıca kristal veya sert, parlak jel şeklini alabilir. Teksas Üniversitesinde yapılan bir çalışmada popcorn polimerin türlerine göre, türlerden kaynaklanan reaksiyonlara göre çeşitli yöntemlerle engellenebileceği anlatılmıştır. Popcorn polimer türleri; 1) beyaz/opak, 2) kauçugumsu, 3) camsı, mumsu ve karnabahar'dır (Buskirk, 1992).

Kapalı bir yerde popcorn'un büyümesi boruları ve diğer ekipmanları patlatmak için yeterli basınç yaratacaktır. Popcorn polimer daha çok buhar fazda oluşur. Ancak sıvı fazda oluştuğu da görülmüştür.

Deneyimler Butadien popcorn polimerin Butadien konsantrasyonunun yüksek (ör. %85'ten fazla) olduğu yerlerde oluşma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ancak yüksek dien konsantrasyonu başlama için gerekli değildir. Konsantrasyonun düşük olduğu olefin fabrikalarının ürün parçalama bölümlerindeki proses ekipmanlarında da oluştuğu görülmüştür.

Popcorn polimerin oluşumunu başlatan oksijen havadan veya peroksitlerden gelir. Ancak havanın olmadığı yerde pas ve su da oluşuma neden olabilir. Pas(demir oksit) tek başına suyun olmadığı ortamda Popcorn polimer oluşumunu başlatabilir. Sıvı veya buhar fazda, havanın olduğu veya olmadığı ortamda Popcorn polimer bir kez oluştuğu zaman, kendi iç baskısıyla yeni serbest radikal alanları yaratarak çoğalır. Popcorn polimer kütlesine orantılı bir hızla büyür. Büyüme hızı sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Popcorn polimer bir kez oluşursa havaya maruz kaldığı zaman doymamış olduğu için kendiliğinden yanabilir. Eğer sistemde Butadien peroksitte varsa yanma daha hızlı olacaktır (CPCHEM, 2006)

Bütadienin dallı zincir popcorn polimeri, serbest radikal reaksiyonu ile meydana gelir. Bu ağır çapraz zincirli polimer sert erimeyen reçine şeklindedir. Suda ve adi solventlerde çözünmez. Peroksit gruplarının parçalanması ile polibütadien zincirlerini başlatan serbest radikaller meydana gelir.(Polysar, 1973). Normal olarak ;

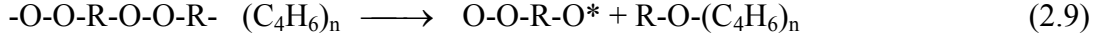


veya katalizörle ;



(-R- sembolü , -CH₂-CH=CH-CH₂ gibi grupları gösterir)

Bu radikaller aşağıdaki şekilde polimerleri meydana getirir;



Bu örnekte görüldüğü gibi polimere bağlı peroksit grubu reaksiyona girer ve halkalı yapıya sahip bir ürün verir. Peroksit grubunun halkalı yapıya girmesiyle daha kompleks ürünler ortaya çıkar. Daha ileri polimerizasyon peroksit bakımından zengin çapraz zincir polimerik popcorn kütlesi meydana getirir. Bu polimerde bütadien ve oksijen çözünür (her biri %15). Popcorn'un daha fazla büyümesiyle meydana gelen kuvvet ekipmanların çelik duvarlarını deforme eder ve hatta patlatır.

Popcorn reaksiyonu iki safhalıdır. Birinci safha endüksiyon periyodudur. Çekirdek oluşur. İkinci safha büyüme periyodudur. Reaksiyon hızı popcorn kütlesiyle doğru orantılıdır. Çekirdek safhası, çapraz zincir oluşumundan önce peroksitli halkalı polimer yapısının meydana gelme safhası olabilir.

Demirin, özellikle paslı demirin, büyüme hızını artırdığı görülmüştür. Aynı etki Rus işçilerinin raporuna göre kurşun ve bakır hariç diğer metaller tarafından da yapılmaktadır. Potasyum dikromat ve sodyumklorit gibi bazı inorganik tuzların büyüme hızını kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Bütadienle diğer monomerin karışımında büyüme hızı saf haldekinden daha fazladır.

Devins ve Winkler yaptıkları araştırmalarla bütadien stiren karışımında bütadien oranı %10 olduğunda en hızlı çekirdek oluşumu, %20 olduğunda en hızlı büyüme meydana geldiğini gösterdiler.

Popcorn polimer serbest radikal mekanizmasıyla oluşur. (Immergut, 1953)

Popcorn polimer reaksiyonu dimer ve plastik polimer oluşumundaki gibi egzotermik olup reaksiyon ısısı 322-353 kcal/kg 'dır. Meydana gelen polimer katıdır ve reaksiyon içte olduğundan fazla ısı yayılmaz, sıcaklığı yükselterek reaksiyonu

hızlandırır. Sıcaklık yükseldikçe peroksit bağları daha kolay kopar, polimerizasyon süratlenir, meydana gelen ısı artar, patlama olabilir.

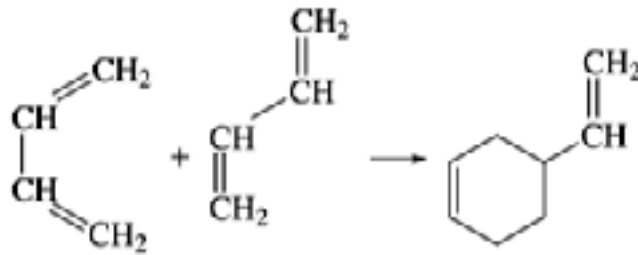
2.2.3. Plastik polimer oluşumu

Plastik polimerler sentetik kauçuk ve reçinelerde bulunan uzun zincirli polimerlere benzer yüksek moleküler ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bir çok Butadien molekülünün birleşmesiyle oluşur. Plastik polimer oluşumunun hızı sıcaklığın ve peroksit konsantrasyonunun bir fonksiyonudur.

Plastik polimer Butadien içinde çözünmez ve operasyonda ayrıştırılması problemlere neden olur. Fabrikada Butadien konsantrasyonunun yüksek olduğu yerlerde sıcak yüzeyleri kaplar. Bu polimer aynı zamanda kaynama tüplerini tıkar, tepsileri kirletir, kolon akışını tıkar, ve pompanın pervanesini kaplar. Plastik polimer kritik bölgelerde oluşursa fabrikaları çalışamaz duruma getirir.

2.2.4 Dimer oluşumu

Bütadienin polimerizasyonu bir kaç metotla gerçekleştirilebilir. En basit proses Diels-Alder kondensasyonu yoluyla termal veya halkalı dimerizasyondur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Diels-Alder Bütadien polimerleşmesi

Bu reaksiyon ekzotermik olup reaksiyon ısısı 322-353 kcal/kg olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon hızı sadece sıcaklık ve reaksiyona giren madde konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu reaksiyon için bilinen katalizör veya engelleyici yoktur. Dimer ürünü kararlı ve 126,67C da kaynayan bir likittir. Normal sıcaklıkta bütadienle her oranda karışır.

Dimer normal sıcaklıkta daha fazla polimerize olmaz, sadece çok az miktarda trimerize olur. 371 –426⁰C gibi yüksek sıcaklıklar molekül ağırlığı büyük yağ kıvamında polimerler verir.

Dimerizasyonun başlıca zararları bütadien kaybıdır ve bu kayıp ancak depolama zamanını azaltmak, sıcaklığı mümkün olduğu kadar düşük tutmak suretiyle minimuma indirilir.

2.3 Tersiyer Bütil Katekol (TBC)

Fiziksel özellikleri Tablo 2.4’de görülen para tersiyer bütil katekol zehirleyici etkisi bakımından fenole benzer. Farklı tarafı korozif olması ve deri tarafından emiliminin çok yavaş olmasıdır

Tablo 2.4 Tersiyer bütil katekol’ün fiziksel özellikleri

Formülü	(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₅ (OH) ₂
Molekül ağırlığı	166.2
Kırılma indisi aralığı(410 ⁰ C’da)	1.5935-1.5076
Yoğunluk(42 ⁰ C’da)	1048 kg/m ³
Isınma ısısı (25 ⁰ C’da)	1.062
Viskozite(24 ⁰ C’da)	97 sentistok
(487 ⁰ C’da)	56 sentistok
(560 ⁰ C’da)	34 sentistok
Zarar vermeyen maksimum derişim	2 ppm

TBC Amber renginde ve %85 su ihtiva eden bir çözeltilidir.

Eğer P-TBC deri ile birkaç dakika temas ederse ciddi yanıklara sebep olur. P-TBC ile temas bazı kimselerde aşırı hassasiyet yaratır. Bazı durumlarda deride tahrişe sebep olur. Çok az miktarda yutulursa pek problem olmasa da fazlası ciddi yaralara sebep olur. P-TBC buharları da deride tahrişlere sebep olur.

Yangın tehlikesi açısından ısı ve ateşle temas etmesi orta derecede tehlikeli olarak görülmektedir.

Yangınla mücadele malzemeleri olarak köpük, CO₂ ve kuru kimyasal maddeler kullanılır.

TBC ile çalışırken dikkat edilmesi gerekli hususlar ise şunlardır; Deri ve elbiseler üzerine sinmesi önlenmelidir. Deriyle temasların mümkün olduğu yerlerde hava geçirmeyen malzemeden yapılmış yüz maskesi, eldiven, önlük vs. kullanılmalıdır. Gözleri temastan bilhassa korunmalıdır. Gözlere sıkıca oturan emniyet gözlüğü kullanılmalıdır. Sıcak buharla temastan kesinlikle kaçınılmalıdır.

İlk Yardım için konsantre P-TBC'ye kazara temas edilirse elbiseler derhal çıkarılmalı ve deri su ve sabunla yıkanmalıdır. Tahriş ilerlerse doktor müdahalesi gereklidir.

Şayet P-TBC göze temas ederse 15-20 dakika düşük basınçlı suyla gözler iyice yıkanır. Sonra doktor tedavisi şarttır.

2.4 Modelleme Kavramı

Matematiksel bir model, bir işlemi veya olayı matematiksel terimlerle açıklayan bir formüller dizisidir. Yani gerçek, fiziksel dünyayı matematik eşitliklerle tarif etmeyi amaçlar.

2.4.1 Neden modelleme yapıyoruz ?

Bir problemi çözmeye modellemenin kullanılmasının birçok nedeni vardır. Gerçek dünyanın deneysel olarak ele alınmasında zorlukların olduğu her durumda sistemlerin nasıl davranacağını öngörebilmek amacıyla matematiksel modellemeye başvurulmaktadır. Bu nedenle esas olarak;

Bir olayın fiziksel gerçeğini anlamak ve olayı matematiksel olarak tanımlamak, diğer olaylardan ayırt etmek ve matematiksel olarak formüllendirilmiş modeli bir sistemin değişik koşullardaki davranışını ön görmede bir araç olarak kullanmak üzere matematiksel modeller kullanılmaktadır.

Bir modelin bir simülasyon aracı olarak kullanılması için gerçeği olabildiğince yakın bir şekilde temsil etmesi gereklidir. Bu nedenle, bir modelin simülasyon işleminde

kullanılmadan önce güvenilirliğinin sağlanması mutlak bir zorunluluktur. Bunun için de bu modelin gerçek olaylarla doğrulanması gerekmektedir.

2.4.2 Kimya mühendisliğinde modelleme

Kimya ve petrol endüstrilerinde yaklaşık yarım yüzyıldır proseslerin tasarım ve çalıştırılmasında karşılaşılan problemler, daha fazla nicel bir yaklaşımla ele alınmaktadır. Nicel yaklaşım, sistemdeki olayların analitik olarak veya matematiksel eşitliklerle tanımını anlamına gelmektedir. Karmaşık matematiksel denklem sistemlerinin çözümünde bilgisayarların gitgide daha fazla kullanılması nicel yaklaşımı kolaylaştırmaktadır. Mühendislik problemlerine analitik yaklaşım hem alternatif tasarımları incelemede oldukça geniş bir görüş açısı hem de ticari kesikli ve sürekli proseslerin daha verimli çalıştırılmasını sağlar. Ayrıca bilgisayar kullanılarak yapılan bir analitik yaklaşım incelenen prosesin i mekanizmasının daha detaylı anlaşılmasına yardımcı olur.

Kimyasal proses problemlerin modern anlamda analizi, genellikle bir takım matematiksel modeller gerektirir. Aynı sistem için her biri sistemle ilgili belli bir problemi çözmeye uygun değişik matematiksel modeller vardır. Matematiksel modeller kararlı hal ve dinamik modeller olmak üzere kabaca iki sınıfa ayrılır. Her iki tip modelde de ayrıntıların ne derecede gerektiği mevcut temel bilgilerin miktarına ek olarak çözülecek probleme de bağlıdır. Bir kimyasal proses sisteminin tam bir tanımını yapabilmek için çoğu kez, fazla sayıda ve çözümü zor olan eşitlikler yazılması gerekir. Bu eşitliklerin çözümü mümkün olmakla birlikte daha az karmaşık hale getirilmeleri için mühendislik yargılamasına da başvurulur. Böylece bu denklemler sağlanan temel bilgilerin duyarlık sınırları içinde bir mühendislik çözümü verecektir.

Matematiksel modellemenin önemli bir yönü denklemlerin düzenlenmesidir. Deneyimler denklemlerin bir mantıksal ya da sebep-sonuç ilişkisi sırasında düzenlendiğinde bilgisayar modelinin kararlı olduğunu göstermektedir. Bu şekilde bir sıralama, doğal sıralama olarak isimlendirilir. Çünkü doğada görülen sebep-sonuç

ilişkinde paralellik gösterir. Bu yüzden bir modeli anlamının yolu da bu doğal sebep-sonuç ilişkisini tanımlayabilmekten geçmektedir.

Kimya Mühendisliğinde analitik araştırmaların verimli olduğu sahalara kabaca üçe ayrılır; 1) Araştırma ve proses geliştirme, 2) Proses dizaynı, 3) Proseslerin çalıştırılmasının iyileştirilmesidir.

Gerçek dünyayı anlama ve anlatmada, yani modellemede insan aklının en güçlü iki aracı matematik ve istatistiktir. İstatistik özellikle, rasgelelik içeren olguların modellenmesinde ön plana çıkmaktadır.

Bir ölçme sonucu, ölçülen özelliğin modeldeki karşılığı olan değişkenin aldığı değer olarak ele alınmaktadır. Ölçülen özellik rasgelelik içerdiğinde modelde karşılık gelen değişken doğal olarak rasgele değişken olacaktır.

Modeller değişik biçimlerde sınıflandırılmaktadır:

Sözlü modellerde sözcükler yazılı veya sözlü her tür düşüncenin en yaygın anlatım biçimidir. Ancak bir binanın belli bir sütunundaki bir kesitte yük dağılımını sözcüklerle anlatmak pek geçerli bir yol değildir.

Çizim, resim, harita, akış diyagramı, organizasyon şeması, grafik,... gibi anlatım biçimleri Şematik modellerdir.

Belli bir ölçekte fiziki benzer oluşturmakla yapılan anlatım Maket modeller olarak adlandırılırlar.

Matematiksel modeller ise üç sınıfa ayrılırlar; Stokastik (rasgele değişken içeren) ve deterministik (rasgele değişken içermeyen) matematiksel modeller, Lineer ve lineer olmayan modeller, Sürekli (diferensiyel denklem,...) ve kesikli (fark denklemi,...) modellerdir.

Belli bir sistemin matematiksel modelinde girdi, ölçümler sonucu elde edilen sayısal değerlerdir. Genel olarak bir matematiksel model aşağıdaki şemadaki gibi ifade edilir (Özbek, 2007).



2.5 İstatistik İçin Temel Kavramlar

2.5.1. Değişkenler

Gözlemden gözleme değişik değerler alabilen objelere, özelliklere ya da durumlara "Değişken" denir.

İstatistiksel anlamda iki değişken arasındaki ilişki bunların değerlerinin karşılıklı değişimleri arasındaki bir bağıllık şeklinde anlaşılır. Eğer değişkenler arasındaki ilişki yeterli derecede kuvvetliyse ve bu ilişki matematiksel bir fonksiyon şeklinde ifade edilebiliyorsa değişkenlerden birine ilişkin değerler bilindiğinde diğerleri az çok isabetle tahmin edilebilir (Serper, 2000).

Değişik derecelerde az ya da çok değerler alabilen değişkenlere Nicel (Kantitatif) Değişken denir. Yaş, ağırlık, zeka seviyesi, hava sıcaklığı, hız, nüfus vb.

Nitel (Kalitatif) Değişkenler ise gözlemden gözleme farklılık gösterirler, ancak bu farklılık derece yönünden değil kalite ve çeşit yönündendir. Cinsiyet, medeni durum, göz rengi, din, milliyet vb.

2.5.2. Tanımlayıcı istatistik

İstatistikte kullanılan bazı parametreler ve simgeleri tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5 İstatistikte kullanılan bazı parametreler ve simgeler

	Örneklem Parametresi	Evren Parametresi
Aritmetik ortalama	\bar{X}	μ
Standart sapma	S	s
Varyans	S^2	s^2
Birey (Gözlem) sayısı	n	N
Korelasyon	r	j

2.5.3. Yığılım ölçüleri :

Deneklerin aldıkları değerlerin toplanıp denek sayısına bölünmesiyle elde edilen değere Aritmetik ortalama denir ve \bar{X} ile gösterilir.

Bir ölçek üzerinde orta noktanın yerini gösteren bu ölçü tüm değerleri ortadan ikiye bölen değer Ortanca olarak adlandırılır.

Ölçümlerde en fazla tekrar edilen değere mod denir.

2.5.4. Değişim (dağılım) ölçüleri :

En büyük ölçümle en küçük ölçüm arasındaki farka Değişim genişliği denir.

Ölçümlerin ortalamadan olan farklarının karelerinin ortalamasının kareköküne ise Standart sapma denir.

Aritmetik ortalamada oluşan hatanın belirlenmesi için bulunan değer Standart hata olarak adlandırılır.

2.5.5. Regresyon analizi

İstatistik biliminin en önemli konularından birisini regresyon analizi oluşturmaktadır. Regresyon analizi, araştırma, matematik, finans, ekonomi, tıp gibi bilim alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadır.

Regresyon analizinin temelinde; gözlenen bir olayın değerlendirilirken, hangi olayların etkisi içinde olduğunun araştırılması yatmaktadır. Bu olaylar bir veya birden çok olacağı gibi dolaylı veya direkt etkileniyor da olabilirler.

Regresyon analizi yapılırken, gözlem değerlerinin ve etkilenilen olayların bir matematiksel gösterimle yani bir fonksiyon yardımıyla ifadesi gerekmektedir. Kurulan bu modele regresyon modeli denilmektedir.

Regresyon analizi incelenirken, genellikle konusunu oluşturan, etkilendiği olaylara değişkenler adı verilir ve bu değişkenlerin yer alacağı matematiksel model incelenir. Öncelikle Regresyon modelinin kullanılması, ilgilenilen olayla ilgili olarak, bir sebep-sonuç ilişkisi bulunması gerekmektedir. Sebep-sonuç ilişkisi, regresyon modeli kurulurken, bağımlı ve bağımsız değişkenler olarak anlatılmaktadır.

Regresyon analizi yapılırken kurulan matematiksel modelde yer alan değişkenler bir bağımlı değişken ve bir veya birden çok bağımsız değişkenden oluşmaktadır.

Bağımsız değişkenler kurulacak modelde bir değişkenli olarak ele alınırsa, basit regresyon, birden fazla bağımsız değişkenli olarak alınırsa, çoklu regresyon modeli konusunu oluşturmaktadır.

2.5.6 Doğrusal regresyon

Basit Doğrusal Regresyon Modelinin formülasyonu:

$$Y = a + bX + e_i \quad (2.10)$$

Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli:

$$Y = a + bX_1 + cX_2 + dX_3 + \dots + e_i \quad (2.11)$$

Y: Bağımlı değişken

X_1, X_2, X_3, \dots : Bağımsız değişkenler

a, b, c, d, ... : Katsayılar

e_i : Hata terimi

Regresyon modeli seçilirken, gerçek yapı bilinmese veya modelin doğrusal olmadığı düşünülse de en sık kullanılan model basit doğrusal regresyon modelidir (Walpole, 1998).

2.5.7 Doğrusal olmayan regresyon

Bazı çok rastlanan ve kullanılan eğrisel modeller şunlardır;

$$\text{Logaritmik model : } Y = a + b \ln(x) \quad (2.12)$$

$$\text{Lojistik model: } Y = a + bX + cX^2 \text{ (Kuadratik model)'dir.} \quad (2.13)$$

$$\text{Kübik model : } Y = a + bX + cX^2 + dX^3 \quad (2.14)$$

Bazen serpilme diyagramı beklenen değerlerin üstel bir eğri ile en iyi şekilde belirtilebileceğini gösterir.

Üstel model:

$$Y = a \cdot b^x \text{ (Basit üstel)} \quad (2.15)$$

$$\text{Eksponansiyel Model } Y = a e^{bx} \quad (2.16)$$

(Neter ve diğ., 1996).

2.5.8 En küçük kareler yöntemi

En Küçük Kareler Yöntemi, basit doğrusal, çoklu regresyon modellerinin çözümlenmesinde kullanıldığı gibi, çok denklemlilikli ekonometrik modellerin çözümünde de kullanılan tekniklerin temelidir (Wonnacott, 1986).

Kurulan regresyon modellerinde gözlemler, ana kütle gözlem değerlerinden herhangi şekilde alınmış gözlemler olduğunu düşünürsek, aldığımız gözlem değerlerinden başka aynı sayıda olan fakat farklı olasılıklarla çok daha fazla gözlem alınabilmektedir. Kurulan regresyon modeli ilgilenilen problemle ilgili örnek olarak alınmış gözlem değerleri kullanılarak hesaplanmaya çalışılır. Bu nedenle kurduğumuz modeldeki değerler tahmini değerler olacaktır.

$$\text{Basit doğrusal regresyon modeli: } Y = a + bX + e \quad (2.17)$$

Basit doğrusal regresyon formülü : $E(Y) = a + bX$ (2.18)

ise

Regresyon tahmini modeli, $\hat{Y} = \hat{a} + \hat{b}X$ (2.19)

olarak gösterilmektedir.

Tahmin modelindeki katsayıların hesaplanması ve katsayılarının problem kütleli (anakütle) iyi yansıtmayı yansıtmadığı, yani güvenliliğinin sınanması işlemleri sırasıyla gerçekleştirilmelidir.

Regresyon analizi uygulamalarında, kurulan matematiksel modeldeki bağımsız değişken veya değişkenlerin bağımlı değişkeni ne oranda etkilediğine katsayılar dahilinde bakılır.

Regresyon analizi için kurulan modelde, bağımlı ve bağımsız değişkenin yanısıra hata terimi olarak isimlendirilen değişken yer almaktadır. Hata teriminin modele alınma nedenlerinden bahsederseniz;

Modele alınan Y ve X değişkenleri yapılan araştırmalarda yanlış ölçülmüş olabilir, Seçilen değişkenler Y ve X'ler hatalı sayıda alınmış örnekler olabilir,

İster basit regresyon, ister çoklu regresyon modeline bakılıyor olsun, kurulacak modelde bağımlı değişkene (sonuç değişkeni), etki eden model dışında da bağımsız değişkenler (sebep değişkenleri) olabilir. Bu unsurlar genel olarak e_i hata terimi olarak alınır, minimum olması beklenir(Bowman, 1990).

Hata terimini minimum yapan yöntem en küçük kareler yöntemi olup, bu yöntem katsayı değerlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

En küçük kareler yönteminin basit doğrusal regresyon analizi için kullanımına kısaca göz atalım.

$$\hat{Y} = \hat{a} + \hat{b}X + e_i \quad (2.20)$$

$i=1, 2, \dots, n$ 'e kadar gözlem içerdiğini düşünelim. Yukarıdaki tahmini regresyon modelinde yer alan ve katsayıları ile hata teriminin hesaplanması, $i=1$ 'den n 'e kadar elimizde olan Y ve X gözlem değerleri kullanılarak birtakım matematiksel hesaplamalar ile gerçekleşmektedir.

2.5.9 Doğrusal regresyon modelinin standart varsayımları

Anakütle regresyon doğrusunu

$$Y_i = a + bx_i + e_i \quad (2.21)$$

ile gösterelim. Çoğu zaman aşağıdaki standart varsayımlar yapılır:(Newbold, 2000)

1. x_i değerleri ya sabittir(söz gelimi deneyi yapan tarafından belirlenmiştir) ya da e_i hata terimlerinden bağımsız X_i rassal değişkenlerinin gerçekleşmiş değerleridir. İkinci durumda çıkarsama,gözlenen x_i değerleri koşul alınarak yürütülür.
2. Hata terimleri e_i 'ler, ortalaması sıfır olan rassal değişkenlerdir.
3. Bütün e_i rassal değişkenlerinin varyansı aynıdır.
4. e_i rassal değişkenler, birbiriyle ilişkili değildir.

2.5.10 Basit doğrusal modelin belirlilik katsayısının hesaplanması

Kurulan regresyon modelindeki gözlem değerlerinin modele uyumuna belirlilik katsayısı ile bakabiliriz.

Bulunan belirlilik katsayısı, bağımsız değişken değerlerindeki değişimlerin ne kadarının (%) kurulan regresyon modeli ile açıklandığını gösterir. Değer 0 ile 1 arasında değişmektedir. 1'e yaklaştıkça modelin uygunluğu artmaktadır.

Kurulan regresyon modelindeki katsayıların anakütle değerlerine ne kadar yakın olduğu yani güvenilirliği, katsayıların standart hatalarına bakılarak ölçülmektedir.

Standart hata, anakütleden örnek olarak alınan gözlem değerleri için kullanılan terimdir. Standart hata, ilgilenilen bağımsız değişkenin gözlem değerleri toplamlarının karesi alınarak, gözlem sayısı ile çarpılmış olan ilgilenilen bağımsız değişkenin ortalamadan farkları toplamına bölünmesi ile hesaplanan değerdir. Hesaplanışı güven aralığı içerisinde gösterilecektir. Anakütleyi temsil edeni standart sapmadır. Standart hatalar, katsayıların değerlerinden küçük olmalıdır, s ile gösterilir.

Güven aralıkları hesaplanırken örneklem sayısı dikkate alınarak test yapılmaktadır.

$(n < 30) \longrightarrow$ t testi uygulanarak güven aralıkları hesaplanmaktadır.

$(n \geq 30) \longrightarrow$ z testi uygulanarak güven aralıkları hesaplanmaktadır.

SPSS’de z testi uygulaması yoktur. SPSS tek örnek hipotezleri n sayısı $n > 30$ olsa bile t testi ile test eder. Bunların test istatistikleri serbestlik derecesi yeterince büyük olduğunda $sd \rightarrow N-1 \rightarrow \infty$ iken t test kritik değerleri z (Standart Normal Dağılım, $z \sim N(0,1)$) kritik değerlerine yaklaşır. Bu yaklaşım nedeniyle SPSS’de z testi uygulanmamaktadır.(Özdamar, 2002)

2.5.11 Çoklu doğrusal regresyonda katsayıların anlamı ve hesaplanışı

X_1, X_2 ve Y ’nin n değeri verildiğinde

$\hat{Y} = a + b.X_1 + c.X_2$ denklemindeki a, b ve c sabitleri aşağıdaki normal denklem sisteminin çözümüyle bulunur.

$$aN + b \sum_{i=1}^n x_{1i} + c \sum_{i=1}^n x_{2i} = \sum_{i=1}^n Y_i \quad (2.22)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_{1i} + b \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 + c \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} = \sum_{i=1}^n x_{1i} Y_i \quad (2.23)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_{2i} + b \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} + c \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 = \sum_{i=1}^n x_{2i} Y_i \quad (2.24)$$

Regresyon modeli kurulup, gerekli işlemler yapıldıktan sonra modelin uygunluğuna, katsayıların anlamına bakmak gerekmektedir.

Modelin uygunluğu, belirlilik katsayısı olarak isimlendirilen ve çoklu modellerde de R^2 olarak isimlendirilen istatistik terimi ile hesaplanabilir.

2.5.12 Çoklu doğrusal regresyonda belirlilik katsayısının hesaplanması

Kurulan çoklu regresyon modelindeki gözlem değerlerinin modele uyumuna belirlilik katsayısı ile bakabiliriz.

$$R^2 = \frac{b \sum x_{1i} Y_i + c \sum x_{2i} Y_i}{\sum Y_i^2} \quad (2.25)$$

R^2 kullanımı çoklu modellerde uygun olmamaktadır. Çoklu modellerde, modele yeni bir değişken ilave edildiğinde R^2 değeri her zaman artmaktadır. Payın değeri artarken payda aynı kalmaktadır (Serper, 2000).

Bu nedenle düzeltilmiş çoklu belirlilik katsayısı $(R')^2$ kullanılıp, aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

Düzeltilmiş çoklu belirlilik katsayısı

$$(R')^2 = 1 - (1 - R^2) * \frac{n-1}{n-k} \quad (2.26)$$

$(R')^2$ = Düzeltilmiş çoklu belirlilik katsayısı

R^2 = Çoklu belirlilik katsayısı

n = Örnek olarak seçilen gözlem sayısını

k = Modeldeki değişken katsayısı (tahmin edilen parametre sayısı)

Serbest değişken sayısının artması $(R')^2$ yi azaltıcı bir etkiye sahiptir. Diğer bir değile, bir regresyon denkleminde yeni bir serbest değişken eklendiğinde R^2 genellikle artarsa

da $(R')^2$ azalabilir. Bu nedenle, yeni bir değişkenin eklenmesiyle regresyonun açıklayıcı gücünün artıp artmadığını ortaya koymada $(R')^2$ tercih edilir. Eklenen yeni değişken $(R')^2$ nin artmasını sağlıyorsa modele dahil edilir. Aksi halde model dışı bırakılır. $n \geq 30$ olduğunda R^2 ve $(R')^2$ pek farketmez. Buna karşılık, $n < 30$ olduğunda serbest değişkenlerin sayısı gözlem sayısına oranla büyükse, $(R')^2$ çoklu belirlilik katsayısından çok daha küçük, hatta giderek negatif değerler bile olabilir. Bu son durumda $(R')^2$ sıfıra eşitmiş gibi yorumlanır (Serper, 2000).

Hesaplanan belirlilik katsayısı, bağımlı değişkendeki değişimlerin ne kadarının bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını (%) olarak göstermektedir.

Çoklu regresyon modelinde de $0 \leq R^2 \leq 1$ arasında değerler alır. 1'e yakın değerler olması regresyon modelinin uygun olduğunu göstermektedir.

En Küçük Kareler Yöntemi ile hesaplanan bağımsız değişkenin katsayılarının güvenilirliğinin test edilmesi basit doğrusal regresyon modelindeki hesaplama yöntemine benzemektedir.

Basit doğrusal regresyondaki adımlar çoklu modelde her katsayı için ayrı ayrı yapılmaktadır.

Basit doğrusal regresyonda olduğu gibi çoklu doğrusal regresyon modelinde de katsayıların standart hataları güvenilirlikte ve hesaplamalarda kullanılacak olması nedeniyle hesaplanmaktadır.

Çoklu regresyon modelinde ayrıca standart hataların hesaplanışına bir göz atalım. Standart hata katsayıların değerlerinden küçük olmalıdır.

S(b) :

$$\text{Var}(b) = s^2 \frac{\sum x_2^2}{(\sum x_1^2)(\sum x_2^2) - \sum (x_1 x_2)^2} \quad s(b) = \sqrt{\text{Var}(b)} \quad (2.27)$$

S(c) :

$$\text{Var}(c) = s^2 \frac{\sum x_1^2}{(\sum x_1^2)(\sum x_2^2) - \sum (x_1 x_2)^2} \quad s(c) = \sqrt{\text{Var}(c)} \quad (2.28)$$

S(a) :

$$\text{Var}(a) = s^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}_1^2 \sum x_2^2 + \bar{X}_2^2 \sum x_1^2 - 2\bar{X}_1 \bar{X}_2 \sum x_1 x_2}{\sum x_1^2 \sum x_2^2 - (\sum x_1 x_2)^2} \right] \quad s(a) = \sqrt{\text{Var}(a)} \quad (2.29)$$

Not: Büyük Xler, (X₂, X₃) bağımsız değişken gözlem değerleridir.

Küçük xler, (x₂, x₃) bağımsız değişkenlerin ortalamalarından farklarının alınmış şeklidir.

$$(X_1 - \bar{X}_1 = x_1, X_2 - \bar{X}_2 = x_2)$$

$$s^2 = \frac{\sum e^2}{n - k} \quad (2.30)$$

n: örnek olarak seçilen gözlem sayısı

k: modeldeki değişken sayısı

Güvenirlikten emin olmak için aralık tahmini ve hipotez testleri uygulanabilir.

Hesaplamalarda kullandığımız, a, b ve c katsayıları anakütlenin a, b ve c katsayılarının birer tahminidir. Kullandığımız, ve katsayılarının ortalama ve beklenen değerleri a, b ve c katsayılarına eşit olsa da anakütle parametresine kesin eşitliği söylenemez. Tahmin değerlerinin güvenirliliğine standart hata ve varyansının küçüklüğüne bakarak anakütleyle yakınlığı görülür.

2.6 Korelasyon

Korelasyon analizinde iki veya daha çok sayıda değişken arasında bir ilişki bulunup bulunmadığı, eğer varsa bu ilişkinin derecesi ve fonksiyonel şekli belirlenmeye çalışılır. Örneğin reklamların satışı arttırdığı şeklinde bir düşünce yaygındır. Ancak

satışların artışı sadece reklamlar ile açıklanamaz. Nüfus artışı, moda, fiyat rakiplerle rekabet satışları etkileyen diğer nedenler olarak düşünülebilir. Öyle ise reklamlar ile satış arasında ilişkinin olup olmadığı incelenmelidir.

Doğrusal korelasyonun hesaplanmasında Pearson Momentler Çarpımı korelasyonu kullanılır. Bu formülün uygulanabilmesi için veriler en az aralıklı ölçekle toplanmalı ve süreklilik gösteren nicel bir değişken olmalıdır.

Korelasyon katsayısının değeri -1 ile +1 arasında değişir. Sonucun +1 çıkması iki değişken arasında kuvvetli olumlu ilişkinin bulunduğunu, -1 ise kuvvetli olumsuz ilişkinin bulunduğunu gösterir. Korelasyon katsayısı 0 'a yaklaştıkça ilişkinin kuvveti zayıflar, sıfır ise iki değişken arasında ilişkinin olmadığını gösterir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Matematiksel modelleme yapmak için gerekli Bütadien geri dönüşüm deposu buhar faz oksijen derişim değerleri için online oksijen analizör cihazı ve Orsat Gaz Analiz cihazı ile basınç ve sıcaklık değerleri için sistemde bulunan basınç ve sıcaklık ölçerler kullanılmıştır. Toplam 97 adet veri alınarak Tablo 4.1’de gösterilmiştir. (Bkz. Sayfa 33)

3.2 Deney

Oksijen derişimi değerleri hem online analizör cihazıyla, hem de laboratuvarında Orsat Gaz Analiz cihazıyla ölçülmüştür. Bütadien geri dönüşüm deposundan çıkan buhar faz boşaltma hattı üzerine bu çalışma için monte edilmiş, ucu oksijen numunesi almaya uygun nozzle ihtiva eden vana ile Teledyne marka Online oksijen analizör cihazı uygun hortumla bağlanmak suretiyle oksijen derişiminin ortam şartlarına göre değişimi anında izlenmiş, alınan değerler kaydedilmiştir. Cihaz oksijen derişimi değerini anında digital olarak göstermektedir. Ancak prosesin kirli olması nedeniyle bağlantı borusu sık sık kirlenmekte ve temizlenmesi gerekmektedir.

Basınç, sıcaklık ve oksijen derişimi değerleri aynı anda ölçülerek kaydedilmiştir. Ayrıca aynı süreç içinde bir vanadan da laboratuvarında Orsat analizör cihazıyla oksijen derişim ölçümüne devam edilmiştir. Bunun için laboratuvar tarafından Butadien gaz boşaltma hattı üzerinde analizör bağlantı noktasının yanında bulunan oksijen numune alma noktasından numune periyoduna göre alınan gaz faz numunesi, laboratuvarında orsat analizöründe analizi yapılarak O₂ derişim(% hacimce) değerleri bulunmuştur. Bulunan bu değerler, on-line oksijen analizör cihazında (Şekil 3.1) eş zamanlı olarak görülen değerlerle birlikte kaydedilmiştir.



Şekil 3.1 Online oksijen analizör cihazı

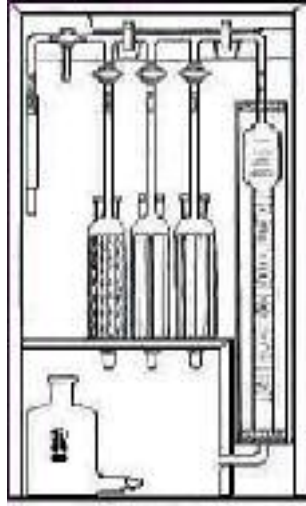
Orsat Gaz Analiz cihazına göz atacak olursak cihazın çalışma prensibi atmosfer basıncında bileşimi bulunacak belirli atmosfer hacim gazın her bir bileşenini ayrı ayrı soğuran çözücülerden belirli bir sırada geçirip hacim azalmasını ölçerek, gazın bileşimini belirlemektir. Oksijen tayini yapmak için pirogallol çözeltisi, CO₂ için potasyum hidroksit çözeltisi ve seviye şişesi için doymuş tuz çözeltisi kullanılır. Bu çözeltiler hazırlanırken potasyum hidroksit çözeltisi için 50 gr. KOH, 50 gr distile suda çözündürülür. Pirogallol çözeltisi için 8.5 gr %50'lik pirogallol 28.5 gr suda çözündürülür. Bu çözeltilerden 28.5 ml alınarak %50'lik KOH çözeltisiyle 100 ml'ye seyreltilir. Doymuş tuz (NaCl) çözeltisi içine 2-3 damla metil oranj indikatörü ilave edilir.

Analiz için orsat cihazının absorpsiyon(soğurma) pipetlerine sırasıyla KOH ve Pirogallol çözeltisi, seviye şişesine ise doymuş NaCl çözeltileri doldurulur. Herhangi bir kaçağı önlemek için musluklara vazelin sürülür. Numune ölçme silindirine alınır (V1) ve CO₂ absorpsiyon pipetindeki KOH çözeltisiyle 10 kez temas ettirilir. Seviye sabit kaldığında hacim değeri tespit edilir (V2). Sonra numune O₂ absorpsiyon pipetindeki pirogallol çözeltisinden 10 kez geçirilir. Seviye sabit kaldığında hacim değeri tespit edilir (V3). Orsat gaz analizörü ile oksijen tayini yapmadan önce CO₂ analizi de tamamlanmalıdır. Aksi halde oksijen analizinde O₂ + CO₂ değeri birlikte ölçülmüş olur. CO₂ ve O₂ % değerleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanır.

$$CO_2, \% = \frac{V1 - V2}{V1} * 100 \quad (3.1)$$

$$O_2, \% = \frac{V2 - V3}{V1} * 100 \quad (3.2)$$

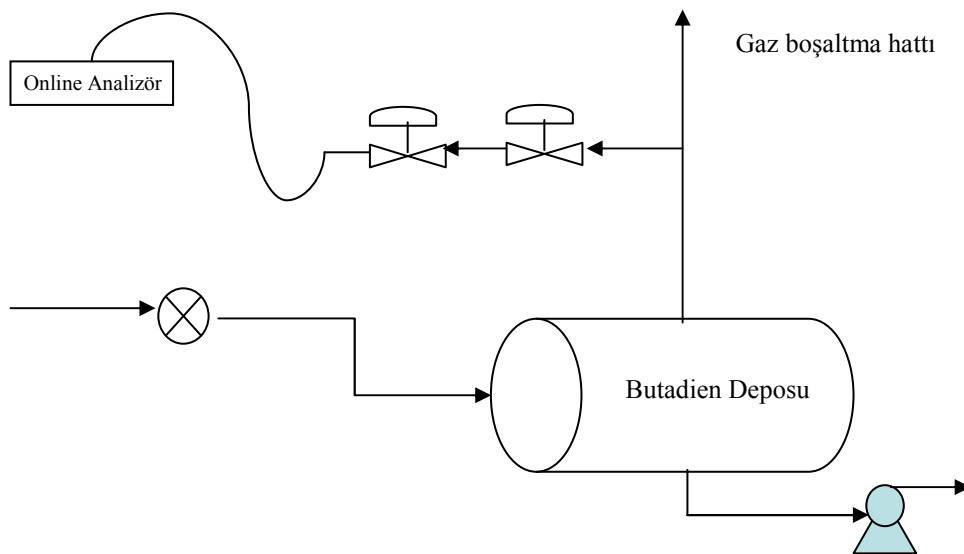
Şekil 3.2’de basit bir Orsat Gaz Analiz cihazı görülmektedir.



Şekil 3.2 Orsat Gaz Analiz cihazı

Orsat Gaz Analiz cihazı ile Butadien geri dönüşüm deposu oksijen derişimi tayini periyodik olarak yapılmaktadır. Laboratuvardan modelleme için eş zamanlı olarak alınan numune analiz değerleri Tablo 4.1’de görülmektedir.

Şekil 3.3’de deney için kurulan düzenek gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Butadien deposunda deney için kurulan düzenek

Parametreler arasındaki ilişkinin belirlenmesinde en küçük kareler yöntemi ile çoklu doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon modelleri kullanılmıştır.

Modelimizde basınç ve sıcaklık bağımsız, oksijen yüzdesi bağımlı değişkendir. Çoklu doğrusal regresyon analizi için SPSS ve çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi içinse MATLAB simülasyon programları kullanılmıştır.

Elde edilen formül belirlilik katsayısı ve korelasyon katsayısına bakarak irdelenmiştir. Ayrıca matematiksel model bulunduktan sonra fabrikadan alınan sıcaklık, basınç ve laboratuvar ortam oksijen derişim değerleri ile karşılaştırılarak grafiksel olarak gösterilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Deneysel Veriler

İşletmeden alınan ve matematik modelin oluşturulmasında kullanılacak veriler Tablo 4.1’de verilmiştir:

Tablo 4.1: Geri dönüşüm bütadien deposunda basınç ve sıcaklığa bağlı oksijen derişimi değerleri ve laboratuvar değerleri

<u>(n)</u>	<u>Depo basıncı</u> <u>(kg/cm²g)</u>	<u>Depo</u> <u>sıcaklığı</u> <u>(°C)</u>	<u>Analizörle</u> <u>ölçülen O₂</u> <u>(%hac.)</u>	<u>Laboratuvarda</u> <u>ölçülen O₂</u> <u>(%hac.)</u>
1	0,457	5,85	0,49	0,5
2	0,478	6	0,51	0,5
3	0,444	5,61	0,51	0,5
4	0,438	5,49	0,52	0,5
5	0,46	7,09	0,31	0,3
6	0,495	6,15	0,49	0,5
7	0,386	5,99	0,32	0,3
8	0,402	5,22	0,47	0,5
9	0,764	9,65	0,43	0,4
10	0,742	9,26	0,44	0,4
11	0,721	8,89	0,47	0,4
12	0,493	6,23	0,46	0,5
13	0,512	6,7	0,42	0,5
14	0,474	5,69	0,52	0,5
15	0,432	6,73	0,3	0,3
16	0,442	5,58	0,49	0,5
17	0,429	5,66	0,44	0,5
18	0,443	5,66	0,47	0,5
19	0,416	5,53	0,44	0,5
20	0,464	7,03	0,32	0,3
21	0,447	6,75	0,32	0,3
22	0,462	6,93	0,33	0,3
23	0,437	6,63	0,33	0,3
24	0,451	6,75	0,33	0,3
25	0,447	6,66	0,33	0,3
26	0,447	6,64	0,34	0,3
27	0,415	5,43	0,47	0,5
28	0,42	5,58	0,44	0,5
29	0,405	5,05	0,51	0,5
30	0,377	5,13	0,44	0,4
31	0,386	5,19	0,45	0,4
32	0,386	5,17	0,45	0,4

Tablo 4.1 Geri dönüşüm bütadien deposunda basınç ve sıcaklığa bağlı oksijen derişimi değerleri ve laboratuvar değerleri (devam):

(n)	<u>Depo basıncı</u> (kg/cm ² g)	<u>Depo</u> <u>sıcaklığı (°C)</u>	<u>Analizörle</u> <u>ölçülen O₂</u> (%hac.)	<u>Laboratuvar</u> <u>ölçülen O₂</u> (%hac.)
33	0,381	5,08	0,46	0,4
34	0,381	5,23	0,41	0,4
35	0,388	5,19	0,44	0,4
36	0,381	5,05	0,45	0,4
37	0,396	5,22	0,45	0,4
38	0,471	6	0,48	0,5
39	0,492	6,16	0,49	0,5
40	0,421	5,26	0,5	0,5
41	0,456	5,95	0,46	0,5
42	0,443	5,71	0,47	0,5
48	0,413	5,24	0,49	0,5
49	0,482	6,21	0,46	0,5
50	0,387	6,04	0,35	0,4
51	0,367	5,15	0,45	0,4
52	0,347	4,85	0,45	0,5
53	0,337	4,7	0,46	0,5
54	0,347	4,62	0,5	0,5
55	0,385	5,85	0,34	0,4
56	0,4	5,63	0,4	0,4
57	0,335	5,33	0,32	0,3
58	0,368	5,76	0,32	0,3
59	0,388	5,77	0,36	0,4
60	0,388	5,64	0,38	0,4
61	0,375	5,42	0,38	0,4
62	0,366	5,28	0,39	0,4
63	0,388	6,12	0,31	0,3
64	0,368	5,11	0,42	0,5
65	0,363	5,03	0,43	0,5
66	0,378	5,14	0,44	0,5
67	0,39	6,2	0,31	0,3
68	0,408	6,45	0,31	0,3
69	0,39	6,18	0,31	0,3
70	0,398	6,09	0,33	0,3
71	0,5	6,29	0,48	0,5
72	0,43	5,62	0,45	0,5
73	0,443	5,93	0,43	0,5
74	0,498	6,54	0,43	0,5
75	0,494	6,06	0,51	0,5
76	0,429	5,33	0,51	0,5
77	0,297	4,64	0,36	0,4
78	0,297	4,6	0,37	0,4
79	0,513	7,27	0,37	0,4
80	0,29	4,43	0,38	0,4
81	0,317	4,65	0,39	0,4
82	0,568	7,76	0,39	0,4
83	0,442	6,11	0,41	0,4
84	0,327	4,67	0,41	0,4
85	0,308	4,5	0,41	0,4

Tablo 4.1 Geri dönüşüm bütadien deposunda basınç ve sıcaklığa bağlı oksijen derişimi değerleri ve laboratuvar değerleri (devam):

<u>(n)</u>	<u>Depo basıncı</u> <u>(kg/cm²g)</u>	<u>Depo sıcaklığı</u> <u>(°C)</u>	<u>Analizörle</u> <u>ölçülen O₂</u> <u>(%hac.)</u>	<u>Laboratuvarda</u> <u>ölçülen O₂</u> <u>(%hac.)</u>
86	0,294	4,32	0,41	0,4
87	0,494	7,63	0,33	0,3
88	0,303	4,92	0,33	0,3
89	0,325	4,66	0,42	0,4
90	0,394	5,42	0,42	0,4
91	0,327	4,63	0,42	0,4
92	0,315	4,54	0,42	0,4
93	0,327	4,59	0,43	0,4
94	0,328	4,62	0,43	0,4
95	0,321	4,5	0,44	0,4
96	0,303	4,29	0,45	0,4
97	0,386	5,17	0,45	0,4

Bu derlenen verilerle aşağıdaki analizler yapılmıştır.

4.2 Doğrusal Olmayan Regresyon Analizinin Matematiksel Gösterimi:

Doğrusal olmayan regresyon analizini simülasyon programı yardımıyla uygulama yapmadan önce matematiksel olarak gösterimine bir göz atalım. Doğrusal olmayan regresyon analizi için oksijen derişim değerini aşağıdaki formüldeki gibi sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak yazabiliriz.

$$Y = a * P^{a1} * T^{a2} \quad (4.1)$$

Her iki tarafında doğal logaritmasını alırsak aşağıdaki eşitliği buluruz.(Boehm, 1987)

$$\ln Y = \ln(a * P^{a1} * T^{a2}) \quad (4.2)$$

$$= \ln(a * P^{a1}) + \ln(T^{a2})$$

$$= \ln a + \ln(P^{a1}) + \ln(T^{a2})$$

$$\ln Y = \ln a + a1 \ln P + a2 \ln T \quad (4.3)$$

Yukarıdaki eşitliğin her bir terimini aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$\ln Y = \bar{Y} \quad (4.4)$$

$$\ln a = \bar{a} \quad (4.5)$$

$$\ln P = \bar{P} \quad (4.6)$$

$$\ln T = \bar{T} \quad (4.7)$$

Bunları yerine yerleştirerek aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$\bar{Y} = \bar{a} + a_1 \bar{P} + a_2 \bar{T} \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte \bar{a} , a_1 , a_2 \longrightarrow bilinmemektedir.

Bu noktada en küçük kareler tekniğine(Least-Squares Technique) başvurabiliriz. Bu tekniğin amacı hatayı en küçük değere indirmektir. Tahmin edilen ve gerçek değer arasındaki bu fark en küçük değeri elde ettiğinde en uygun model bulunmuş olacaktır. En küçük kareler yöntemine göre toplamın karesinin türevinin sıfıra eşitlediğimiz takdirde hatayı en küçük değere indirgeyebiliriz. Bu amaçla denklemi türevini alabilmek için uygun hale getirerek her bir parametre için ayrı ayrı türev denklemini yazıp, sıfıra eşitleriz.

$\bar{a} + a_1 \bar{P} + a_2 \bar{T} - \bar{Y} = \phi$ şeklinde yazdıktan sonra toplamını alarak aşağıdaki eşitlik haline getirebiliriz.

$$\sum_{i=1}^n (\bar{a} + a_1 \bar{P} + a_2 \bar{T} - \bar{Y}) = \phi \quad (4.9)$$

Her bir parametre için türev alıp sıfıra eşitleyelim.

$$\frac{\partial \phi}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial a_1} = 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial a_2} = 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} \left[\sum_{i=1}^n (\bar{a} + a1\bar{P} + a2\bar{T} + \bar{Y})^2 \right] \quad (4.10)$$

$$2 \sum (\bar{a} + a1\bar{P} + a2\bar{T} - \bar{Y}) \cdot 1 = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \bar{a} + a1 \sum_{i=1}^n \bar{P} + a2 \sum_{i=1}^n \bar{T} = \sum_{i=1}^n \bar{Y} \quad (4.11)$$

Toplamın karesinin türevini alarak sıfıra eşitledikten sonra aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\boxed{N \bar{a} + a1 \sum \bar{P} + a2 \sum \bar{T} = \sum \bar{Y}} \quad (4.12)$$

Bu yöntemi tüm parametreler için uygularsak aşağıdaki eşitlikleri elde ederiz.

$$\frac{\partial \phi}{\partial a1} = 0$$

$$\sum (\bar{a} + a1\bar{P} + a2\bar{T} - \bar{Y})\bar{P} = 0$$

$$\boxed{a \sum \bar{P} + a1 \sum \bar{P}^2 + a2 \sum \bar{T}\bar{P} = \sum \bar{Y}\bar{P}} \quad (4.13)$$

4.2.2

$$\frac{\partial \phi}{\partial a2} = 0$$

$$2 \sum (\bar{a} + a1\bar{P} + a2\bar{T} - \bar{Y})\bar{T} = 0$$

$$\boxed{a \sum \bar{T} + a1 \sum \bar{P}\bar{T} + a2 \sum \bar{T}^2 = \sum \bar{Y}\bar{T}} \quad (4.14)$$

Yukarda elde ettiğimiz 3 eşitliği katsayı matrisi şeklinde yazabiliriz.

$$\begin{bmatrix} n & \sum \bar{P} & \sum \bar{T} \\ \sum \bar{P} & \sum \bar{P}^2 & \sum \bar{P}\bar{T} \\ \sum \bar{T} & \sum \bar{P}\bar{T} & \sum \bar{T}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \bar{a} \\ a1 \\ a2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \bar{Y} \\ \sum \bar{Y}\bar{P} \\ \sum \bar{Y}\bar{T} \end{bmatrix}$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} n & \sum \bar{P} & \sum \bar{T} \\ \sum \bar{P} & \sum \bar{P}^2 & \sum \bar{P}\bar{T} \\ \sum \bar{T} & \sum \bar{P}\bar{T} & \sum \bar{T}^2 \end{bmatrix}}_A \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} \bar{a} \\ a1 \\ a2 \end{bmatrix}}_X = \underbrace{\begin{bmatrix} \sum \bar{Y} \\ \sum \bar{Y}\bar{P} \\ \sum \bar{Y}\bar{T} \end{bmatrix}}_B$$

Genel olarak Gauss eliminasyon(yok etme) metodu kullanarak çözülür (Stoecker, 1980).

Her matrisi bir parametre ile gösterip aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$A \cdot X = B \quad (4.15)$$

Aşağıdaki tabloya her bir ölçüm için toplam değerleri hesaplayarak yazabiliriz.

n	\bar{Y}	\bar{P}	\bar{T}	\bar{P}^2	\bar{T}^2	\overline{TP}	\overline{PY}	\overline{YT}
n	$\sum \bar{Y}$	$\sum \bar{P}$	$\sum \bar{T}$	$\sum \bar{P}^2$	$\sum \bar{T}^2$	$\sum \overline{TP}$	$\sum \overline{PY}$	$\sum \overline{YT}$

Bu tablodan bulduğumuz değerleri yukarıdaki matriste yerlerine koyarak \bar{a} , a1, a2 sabit değerlerini buluruz. Ayrıca a değerini de aşağıdaki gibi bulabiliriz.

$$\ln a = \bar{a} \Rightarrow \text{inv ln } \bar{a}$$

Bulduğumuz sabit katsayı değerlerini yazıp modelimizi elde ederiz.

$$Y_{\text{hesap}} = a * P^{a1} * T^{a2} \quad (4.16)$$

Modelin uygunluğunu R^2 (belirlilik katsayısı) ile kontrol ederiz. Bunun için aşağıdaki formüllerden yararlanırız.

$$Y_{\text{ort}} = \frac{\sum Y}{n} \quad (4.17)$$

$$R^2 = \frac{\sum (Y_{\text{hesap}} - Y_{\text{ort}})^2}{\sum (Y_{\text{deney}} - Y_{\text{ort}})^2} \quad (4.18)$$

Belirlilik katsayısı $0 \leq R^2 \leq 1$ olmalıdır. Ayrıca, bulunan modele uygundur diyebilmemiz için bu değer 1'e yakın bir değer olması gerekmektedir.

4.3 Çoklu Doğrusal Olmayan Regresyon Analizi:

Öncelikle modelin doğrusal olmadığını düşünerek çoklu doğrusal olmayan üstel regresyon modeline göre analizi şu şekilde yapabiliriz;

Öngörülen model:

$$Y = A_0 * (P)^{B_1} * (T)^{B_2} \quad (4.19)$$

Y = Oksijen (% hacim)

A₀ : Sabit

B₁, B₂: Üstel katsayılar

P : Basınç (kg/cm² g)

T : Sıcaklık (°C)

Butadien geri dönüşüm deposundan alınan Tablo 4.1'deki deney sonuçları regresyon analizi yapmak üzere "MATLAB" programı kullanılarak uygulama yapılmıştır. MATLAB yüksek seviyeli bir teknik programlama dili olmasının yanında algoritma geliştirme, verilerin görselleştirilmesi, veri analizi ve sayısal hesaplamalar için etkileşimli bir yazılım paketi olduğu için tercih edilmiştir. Ayrıca temel matris işlemlerinde çok iyi sonuçlar vermektedir.

MATLAB'da gerçekleştirmek istediğimiz işle ilgili özel grubu bir dosyaya kaydedip, bu dosyayı çağırarak icra edebilmekteyiz. Bunun için önce programlama işlemi M-file(program dosyası) oluşturup, bu dosya ait olduğu menüden çağrılıp çalıştırılarak istenen modelleme yapılmıştır.

Bu yöntemle aşağıdaki tahmini regresyon modeli katsayıları bulunmuştur.

$$A_0 = 90$$

$$B_1 = 1.9$$

$$B_2 = -2.13$$

Ve böylece oluşturulan tahmini regresyon modeli :

$$Y = 90 * (P)^{1.9} * (T)^{-2.13} \quad (4.20)$$

halini alır.

Matlab programından ayrıca R^2 (Belirlilik katsayısı) değeri de elde edilir.

$$R^2 = 0.9867$$

Böylece korelasyon katsayısı da bulunabilir (Regresyon analizi sonuçlarından yararlanılarak korelasyon katsayısı $R = \sqrt{R^2}$ biçiminde hesaplanabilir).

$R = 0,993$ olarak bulunur.

R değerinin 1'e çok yakın olması nedeniyle modelin uygunluğunda söz edilebilir.

4.4 Çok Değişkenli Doğrusal Regresyon Uygulaması

MODEL:

$$\hat{y} = a + b x_{1_i} + c x_{2_i} \quad (4.21)$$

a , b ve c sabitleri aşağıdaki normal denklem sisteminin yardımıyla çözülür.

$$aN + b \sum_{i=1}^n x_{1_i} + c \sum_{i=1}^n x_{2_i} = \sum_{i=1}^n Y_i \quad (4.22)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_{1_i} + b \sum_{i=1}^n x_{1_i}^2 + c \sum_{i=1}^n x_{1_i} x_{2_i} = \sum_{i=1}^n x_{1_i} Y_i \quad (4.23)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_{2_i} + b \sum_{i=1}^n x_{1_i} x_{2_i} + c \sum_{i=1}^n x_{2_i}^2 = \sum_{i=1}^n x_{2_i} Y_i \quad (4.24)$$

Tablo 4.1'deki ölçülen veriler sonucunda:

$$N = 97, \quad \sum_{i=1}^n x_{1_i} = 40.37, \quad \sum_{i=1}^n x_{2_i} = 558.97,$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 40.24, \quad \sum_{i=1}^n x_{1_i}^2 = 17.48, \quad \sum_{i=1}^n x_{1_i} x_{2_i} = 239.96$$

$$\sum_{i=1}^n x_{1i} Y_i = 16.84, \quad \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 = 3316.94, \quad \sum_{i=1}^n x_{2i} Y_i = 230.48$$

bulunur. Bu değerleri normal denklemlerde yerine koyarsak;

$$97a + 40.37b + 558.97c = 40.24$$

$$40.37a + 17.48b + 239.96c = 16.84$$

$$558.97a + 239.96b + 3316.94c = 230.48$$

elde edilir. Bu denklem sisteminin çözümünden

$$a = 0.58$$

$$b = 1.94$$

$$c = -0.167$$

bulunur. O halde regresyon denklemi:

$$\hat{y} = 0.58 + 1.94x_1 - 0.167x_2 \quad (4.25)$$

dir.

(4.21) no'lu eşitlikte:

$x_{1i} = P(\text{basınç})$, $x_{2i} = T(\text{sıcaklık})$ ve $\hat{y} = O_2$ (% hacim)'dir. Bu durumda (4.25) no'lu eşitlikten modelimiz:

$$O_2 = 0.58 + 1.94P - 0.167T \quad (4.26)$$

olarak bulunur (Akdeniz, 2004).

4.5 Çok Değişkenli Doğrusal Regresyon Uygulamasının SPSS Bilgisayar Programı İle Çözümü:

Regresyon modeli seçilirken gerçek yapı bilinmese veya modelin doğrusal olmadığı düşünülse de doğrusal regresyon çok sık kullanılmaktadır. Bu bakışla modelimizi doğrusal regresyon analizi uygulayarak irdeleyelim. Bu uygulama için SPSS(Statistical Package for the social Sciences) programı kullanılmıştır. En çok Sosyal bilimler (eğitim bilimleri, psikoloji, sosyoloji vb.) araştırmalarında toplanan verileri analiz etmede sıklıkla başvuru olan istatistiklerin kullanıldıkları araştırma desenlerini ayırt etmeye; uygun istatistiksel tekniği belirlemeye yarayan bu program analiz sonuçlarını çıktı üzerinde ve tablolaştırarak yorumlamaya ilişkin bilgi verdiği için tercih edilmiştir.

Doğrusal Regresyon Modelimizi aşağıdaki şekilde yazalım.

$$O_2 = a + bP + cT + e_i \text{ olsun}$$

Tablo 4.1'deki verileri kullanarak aşağıdaki çıktıları alırız. SPSS çıktılarını inceleyim;

Tablo 4.2 Tanımlayıcı istatistikler tablosu

	Aritmetik ortalama	Standart sapma	N
OKSIJEN	0,4148	6,323E-02	97
BASINÇ	0,4162	8,421E-02	97
SICAKLIK	5,7626	0,9991	97

Tablo 4.2 bize elde ettiğimiz değişkenlerin Aritmetik ortalama ve Standart sapmalarını göstermektedir.

Tablo 4.3 Korelasyon Sonuçları

		OKSIJEN	BASINÇ	SICAKLIK
Pearson Korelasyon	OKSIJEN	1,000	0,188	0,231
	BASINÇ	0,188	1,000	0,708
	SICAKLIK	0,231	0,708	1,000
Sig. (1-tailed) Anlaml.(1- kuyruklu)	OKSIJEN	,	0,033	0,011
	BASINÇ	0,033	,	0,000
	SICAKLIK	0,011	0,000	,
N	OKSIJEN	97	97	97
	BASINÇ	97	97	97
	SICAKLIK	97	97	97

Tablo 4.3 değişkenler arasındaki korelasyonu gösterir. Bu noktada bağımsız değişkenler arasında güçlü korelasyon olmasını istemeyiz. Çünkü bu durumda bağımsız değişkenlerin modele katkısı birbirine çok yakın olmakta ve değişkenlerin modelde olması veya olmaması modelin gücünü etkilememektedir. Bağımsız değişkenler arasında 0,80 ve üzerinde korelasyon varsa, bu durum çoklu bağıntı probleminin bir göstergesidir.

Tablo 4.4 Model Özeti

R	R ²	Tahmini hata
0,978	0,956	1,345E-02

Tablo 4.4'te görülen model özeti tablosu önemli bir tablodur. R^2 bize bağımlı değişkenin yüzde kaçlık kısmının bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını göstermektedir. Buradaki değerlerden bağımlı değişkendeki değişimin % 95,6'sının modele dahil ettiğimiz sıcaklık ve basınç değişkenleri tarafından açıklandığı anlaşılmaktadır. Bu katsayıların 1'e yakın olması modelin uygunluğunu gösterdiğinden bu model için uygundur diyebiliriz. Geriye kalan % 4,4'lük kısım ise hata terimi vasıtasıyla modele dahil etmediğimiz değişkenler tarafından açıklanır. Veri sayısı $n \gg 30$ olduğu için düzeltilmiş belirlilik katsayısının hesaplanması gerekmemektedir.

Tablo 4.5 Kullanılan ve çıkarılan veriler

Veriler	Çıkarılan Veriler	Metot
SICAKLIK, BASINÇ	0,0	Enter

Bu tablo bize bütün verilerin kullanıldığını ve hiç birinin çıkarılmadığını, ayrıca modelin enter metodunu kullandığını gösterir.

Tablo 4.6 Varyans analizi tablosu

	Kareler toplamı	Kare ortalama	Anlamlılık
Regresyon	0,367	0,183	0,000
Artık değer	1,701E-02	1,810E-04	
Toplam	0,384		

ANOVA tablosu modelimizin bir bütün olarak anlamlı olup olmadığını test etmemize yarar.(Anlamlılık = 0,000).

Tablo 4.7 Katsayılar tablosu

	Katsayılar		t	95% güven aralığı		Anlamlılık
	B	Std. hata		Alt sınır	Üst sınır	
(Sabit)	0,541	0,008	66,903	0,525	0,558	0,000
BASINÇ	1,702	0,039	43,741	1,625	1,779	0,000
SICAKLIK	-0,145	0,003	-44,182	-0,151	-0,138	0,000

a Bağımlı Değişken: OKSİJEN

Regresyon analizinin en önemli sonucu bu çıktıdır.(Nakip, 2006) Bu tabloda modelin tahmini sonucu elde edilen parametre değerleri ve bunlara ilişkin t değerleri görülmektedir. t istatistiği değişkenlerin ayrı ayrı anlamlı olup olmadıklarını test etmek amacıyla kullanılır. Bu sonuçlardan modelimiz için her düzeyde anlamlıdır diyebiliriz.(Anlamlılık= 0,000). Anlamlılık < 0.05 olduğu için değişkenler arasında önemli düzeyde ilişki olduğu biçiminde değerlendirilir. Tablodan sabit, basınç ve sıcaklık değişkenlerinin 0.05 düzeyinde anlamlı çıktığı anlaşılmaktadır. Anlamlılık seviyesi (α) ve güven aralığı ($1 - \alpha$) hipotez testi için de kullanılır. Sıfır hipotezi reddetmek için temel olan istatistiksel bir standarttır. H_0 (sıfır hipotezi) boş hipotez olarak belirtilirse ($\mu = \mu_0$) parametrik değer ile gerçekleşen değer arasında fark olmadığı anlamını verir. $\alpha < 0,05$ olduğu için sıfır hipotezi reddedilir. Alternatif hipotez sıfır hipotezi red edildiği durumda kabul edilecek değeri gösterir. Yani $H_A = \mu \neq \mu_0$ şeklinde ifade edilir. Farklılıkların istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucu çıkar.

Katsayıları elde ettikten sonra aşağıdaki denklemi yazabiliriz.

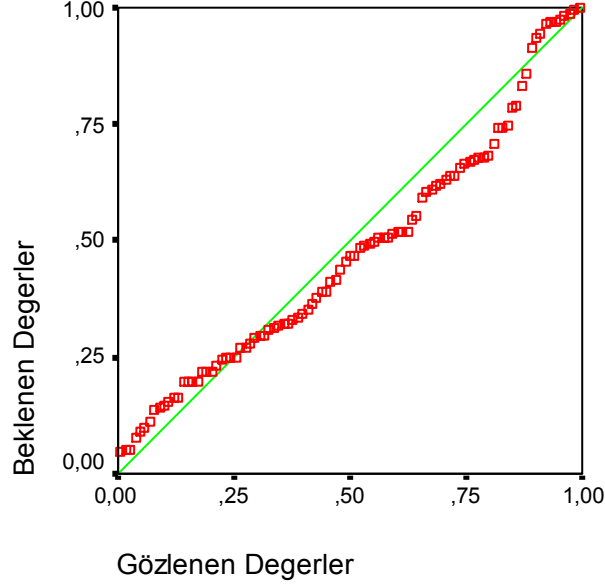
$$O_2 = 0.541 + 1.702P - 0.145T \quad (4.27)$$

SPSS simülasyon programı ile bulunan sonuçlarla yapılan uygulama sonucunda bulunan modellerin katsayıları karşılaştırınca değerler arasında az bir fark olduğu görülür. Bu fark elle hesaplama sırasındaki yuvarlamalardan gelmektedir ki bu çok önemli değildir.

Çok değişkenli doğrusal Regresyon uygulaması için beklenen değerlere karşılık gözlenen birikimli değerler grafiği Şekil 4.1'de görülmektedir.

Regresyonun normal P-P grafiği

Bağimli Değisken: OKSİJEN



Şekil 4.1: Çok değişkenli doğrusal Regresyon uygulaması için beklenen değerlere karşılık gözlenen birikimli değerler grafiği

Verilerin normallik analizi yapılırken dağılımdaki verilerin gözlenen ve beklenen değerlerinin bir grafik üzerinde gösterildiği normal ihtimal grafiği kullanılır. Eğer üzerinde çalışılan örneklem normal dağılım gösteren bir yığından alındıysa değerlerin bir doğru üzerinde veya etrafında toplanması gerekir. Bu normallik grafiğinden görüldüğü gibi beklenen değerlere karşılık gözlenen değerler grafiği çizildiğinde normallik grafiği düz bir doğru olmuştur. Bu elde edilen sonucun güvenilir ve doğru olduğunu göstermektedir.

4.6 Çoklu doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon analizlerinin grafiksel karşılaştırması

Modelleme sonrası işletmeden alınan laboratuvar orsat gaz analizi oksijen derişimi değerleri ile modelleme sonucu bulunan formüllerin karşılaştırılarak modellemenin doğruluğunun grafik yardımıyla irdelenmesi gerekmektedir. Tablo 4.8'de bu değerler verilmektedir.

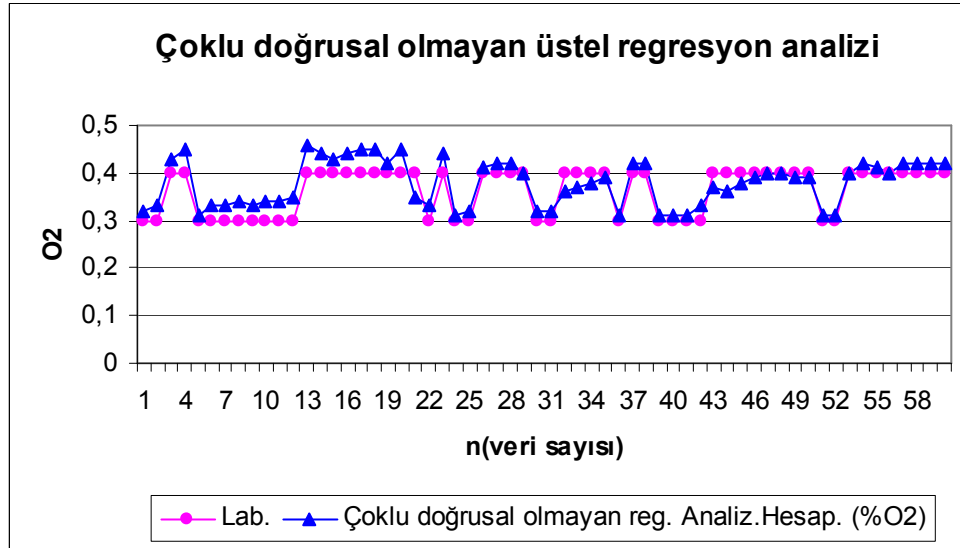
Tablo 4.8 : Geri dönüşüm bütadien deposunda modelleme sonrası grafiksel karşılaştırma için alınan değerler

<u>P(kg/cm²g)</u>	<u>T(°C)</u>	<u>Lab. O₂</u> <u>(orsat)</u>	<u>Hesap O₂(doğ.</u> <u>olm.)</u>	<u>Hesap O₂(doğ.)</u>
0,460	7,090	0,3	0,32	0,30
0,386	5,990	0,3	0,33	0,33
0,764	9,650	0,4	0,43	0,44
0,742	9,260	0,4	0,45	0,46
0,432	6,730	0,3	0,31	0,30
0,464	7,030	0,3	0,33	0,31
0,447	6,750	0,3	0,33	0,32
0,462	6,930	0,3	0,34	0,32
0,437	6,630	0,3	0,33	0,32
0,451	6,750	0,3	0,34	0,33
0,447	6,660	0,3	0,34	0,34
0,447	6,640	0,3	0,35	0,34
0,415	5,430	0,4	0,46	0,46
0,420	5,580	0,4	0,44	0,45
0,377	5,130	0,4	0,43	0,44
0,386	5,190	0,4	0,44	0,45
0,386	5,170	0,4	0,45	0,45
0,381	5,080	0,4	0,45	0,45
0,381	5,230	0,4	0,42	0,43
0,388	5,190	0,4	0,45	0,45
0,371	5,600	0,4	0,35	0,36
0,369	5,680	0,3	0,33	0,35
0,431	5,720	0,4	0,44	0,45
0,437	6,880	0,3	0,31	0,29
0,387	6,040	0,3	0,32	0,32
0,367	5,150	0,4	0,41	0,42
0,347	4,850	0,4	0,42	0,43
0,337	4,700	0,4	0,42	0,43
0,400	5,630	0,4	0,40	0,41
0,335	5,330	0,3	0,32	0,34
0,368	5,760	0,3	0,32	0,33
0,388	5,770	0,4	0,36	0,36
0,388	5,640	0,4	0,37	0,38
0,375	5,420	0,4	0,38	0,39
0,366	5,280	0,4	0,39	0,40
0,388	6,120	0,3	0,31	0,31
0,368	5,110	0,4	0,42	0,43
0,363	5,030	0,4	0,42	0,43
0,390	6,200	0,3	0,31	0,31
0,408	6,450	0,3	0,31	0,30
0,390	6,180	0,3	0,31	0,31
0,398	6,090	0,3	0,33	0,34
0,513	7,27	0,4	0,37	0,36
0,29	4,43	0,4	0,36	0,39
0,317	4,65	0,4	0,38	0,41

Tablo 4.8: Geri dönüşüm bütadien deposunda modelleme sonrası grafiksel karşılaştırma için alınan değerler(devam)

$P(\text{kg/cm}^2 \text{ g})$	$T(^{\circ}\text{C})$	Lab. O_2 (orsat)	Hesap O_2 (doğ. olm.)	Hesap O_2 (doğ.)
0,568	7,76	0,4	0,39	0,38
0,442	6,11	0,4	0,40	0,41
0,327	4,67	0,4	0,40	0,42
0,308	4,5	0,4	0,39	0,41
0,294	4,32	0,4	0,39	0,41
0,494	7,63	0,3	0,31	0,28
0,303	4,92	0,3	0,31	0,34
0,325	4,66	0,4	0,40	0,42
0,394	5,42	0,4	0,42	0,43
0,327	4,63	0,4	0,41	0,43
0,315	4,54	0,4	0,40	0,42
0,327	4,59	0,4	0,42	0,43
0,328	4,62	0,4	0,42	0,43
0,321	4,5	0,4	0,42	0,43
0,303	4,29	0,4	0,42	0,43

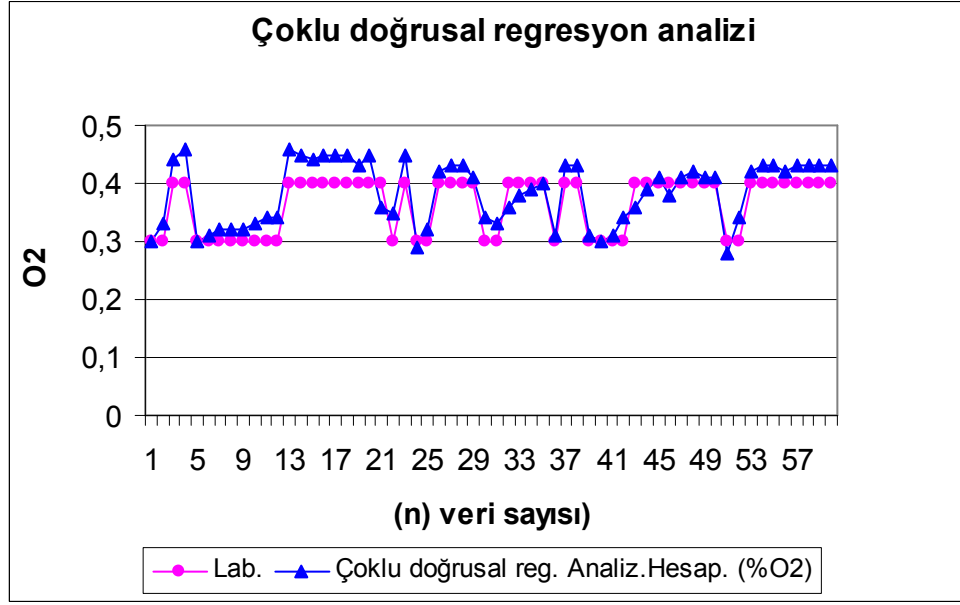
Önce çoklu doğrusal olmayan regresyon analizini grafiksel olarak şekil 4.2’de gösterelim.



Şekil 4.2 Çoklu doğrusal olmayan üstel regresyon analizi

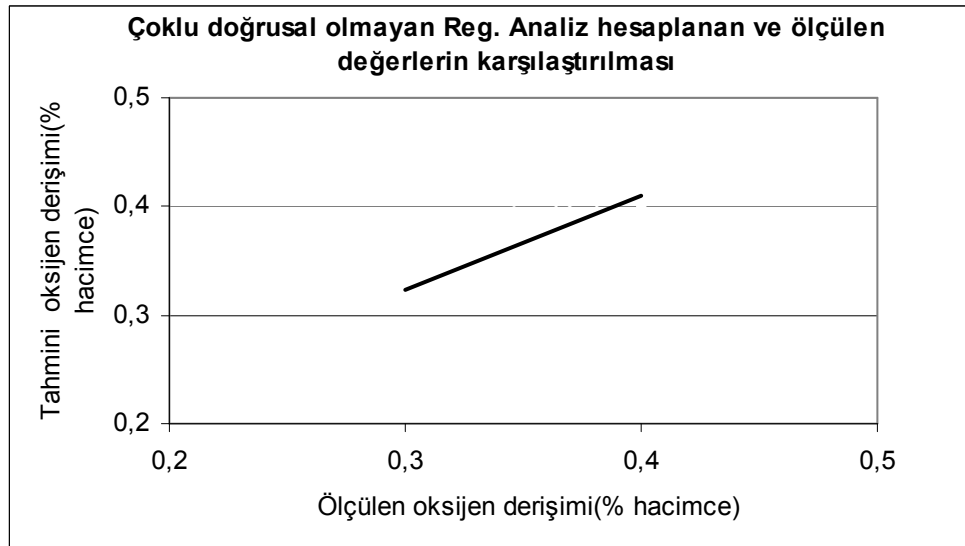
Şekilde görüldüğü gibi ölçülen tahmini olarak hesaplanan oksijen derişimi değerleri tam çakışmasa da birbirine çok yakın değerdedir.

Şekil 4.3’de Çoklu doğrusal regresyon analizi gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Çoklu doğrusal regresyon analizi

Tahmini ve ölçülen oksijen değerlerinin doğrusal regresyon analizi için grafiğinde de doğrusal olmayan regresyon analizindeki sonuçları görebiliriz. Ancak, belirlilik katsayısına bakıldığı zaman bire en çok yaklaşan değer doğrusal olmayan regresyon analizinde olduğu görülür.



Şekil 4.4 Çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi sonucu bulunan regresyon denkleminde göre bulunan tahmini ve ölçülen oksijen derişimi değerleri grafiği

Şekil 4.4'te Çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi sonucu bulunan regresyon denklemine göre bulunan tahmini oksijen derişimi değerlerine karşılık laboratuarda ölçülen oksijen derişimi değerleri çizilmiştir. Eğimin 45 derecelik bir açıyla bir doğru olarak görünmesi beklenmektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık olarak bu eğim çizgisinin bir doğru olduğu görülmektedir. Bu da bize modelleme sonucu bulunan değerler ile laboratuarda ölçülen değerlerin bir uyum içinde olduğunu göstermektedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Butadien çok önemli ham maddelerden biridir. En çok sentetik kauçuk üretiminde kullanılmaktadır. Polimerizasyon işlemi sırasında reaksiyona girmeyen butadienin geri kazanılması esnasında butadien oksijen ile reaksiyona girerek peroksit oluşturma eğilimindedir. Bu yüzden oksijeni sürekli kontrol edebilmek için periyodik olarak laboratuarda orsat analizör cihazıyla oksijen derişim ölçümleri yapılmaktadır. Ayrıca, anında oksijen derişim değerini görmek amacıyla alınan online analizör cihazları proses kirliliği nedeniyle bağlantıların tıkanması sonucu atıl kalmakta ve bu nedenle oksijen derişimi hakkında fikir verecek bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır.

Bu araştırmada oksijen derişim değerini tahmin edebilecek bir matematiksel model oluşturmaya çalışılmıştır.

Günümüzde özellikle sınırlı miktarda bilgidenden sonuç çıkarmak ve bu sonuca göre karar vermek gerektiğinde istatistik yöntemlerinin kullanılabilmesi bilimsel alanda ilerleme olanağı yaratmıştır. Bu alanlardan biri de kimya mühendisliğidir. Bu nedenle yararlı bir tahmin modeli yaratabilmek için bir regresyon modeli oluşturmak amaçlanmıştır.

Bu amaçla Butadien geri dönüşüm deposunun gaz faz çıkışından(boşaltma hattı) matematiksel modelleme için bir online oksijen analizör cihazı ile oksijen derişimi (% hacimce) değerleri basınç ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüş, aynı zamanda laboratuarda orsat analizör cihazıyla oksijen analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler ışığında matematiksel model geliştirilmiştir.

Modelde basınç ve sıcaklık bağımsız, oksijen yüzdesi bağımlı değişkendir. Çoklu doğrusal regresyon analizi ve çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi uygulanmıştır. Uygulama sırasında Çoklu doğrusal regresyon analizi için SPSS for

Windows 10.0 istatistiksel paket programı ve çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi içinse MATLAB bilgisayar programları kullanılmıştır.

En Küçük Kareler(EKK) yöntemi kullanılarak, çoklu doğrusal regresyon ve çoklu doğrusal olmayan regresyon modellerinde regresyon denkleminin katsayıları bulunmuştur.

Çalışma sonucunda bulunan regresyon denkleminin R^2 belirleme katsayılarına, modelin uygunluğunu kontrol edebilmek için, bakıldığında çoklu doğrusal olmayan regresyon denkleminin katsayısının çoklu doğrusal regresyon denkleminin katsayısından büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca ölçülen ve hesaplanan oksijen derişimi değerlerinin grafiksel olarak karşılaştırması yapıldığında da çoklu doğrusal olmayan regresyon analizi sonucu bulunan tahmin değerlerinin çoklu doğrusal regresyon analizi sonucu bulunanlardan daha fazla yaklaşım gösterdiği anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, bulunan çoklu doğrusal olmayan regresyon denklemi ile oksijen derişim değeri tahmini yapılabilir, ayrıca büyük bir hata getirmeyeceği için çoklu doğrusal regresyon denkleminin de kullanılabileceği görülmüştür.

Elde edilen regresyon formülünün sonucunda tahmin edilen oksijen derişim değerine bakılarak gerekli önlemlerin hemen alınması gerekir. Ayrıca sisteme yerleştirilecek bir kontrol çevrimi kurulumu ile bu önlemlerin anında otomatik olarak alınması tavsiye edilir.

KAYNAKLAR

- Akdeniz, F., “Olasılık ve İstatistik”, 11. Baskı, *Nobel Kitabevi*, 445-492, (2004)
- ATSDR, “1,3 Butadiene”, Agency for Toxic Substances and disease Registry, (1995)
- Boehm, F., R., “Design Analysis of Thermal Systems”, *John Wiley & Sons, Inc., Univerity of Utah*, 70-95, (1987)
- Bowman, A., W., and Robinson, D., R., “A Computer Illustrated Text, Introduction to Regression and Analysis of Variance”, *IOP Publishing Limited*, 39-172, (1990)
- Brian, A., and Breiner M., “Matlab for Engineers”, *Addison-wesley Publishers Ltd.*, 125-214, (1995)
- Buskirk, P., D., V., “The control of popcorn polymer in butadiene production plants”, Yüksek Lisans, *Texas A&I University*, Teksas, (1992)
- Chevron Phillips Chem, “Safe Handling and Storage of Butadiene Feedstock, 2006”, *CSB NEWS*, (2006)
- “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, *John Wiley & Sons, Inc.*, Vol. 5, Butadiene Polymers, 317-354, (2002)
- Erdoğan, İ., “SPSS Kullanımı Örnekleriyle Araştırma Dizaynı Ve İstatistik Yöntemleri, Empirik Bilimsel Araştırmanın Temel İlkeleri Ve Sorunları”, 1. Basım, *Emel Matbaası*, (1998)
- Eter, D., M., “Engineering Problem Solving with MATLAB”, *Prentice – Hall Inc.*, 242-283, (1993)
- Green, B., S., Salkind, N., J., Akey, T., M., “Using SPSS for Windows ”, 2nd ed., *Prentice-Hall, Inc.*, 97-278, (2000)
- İmmergut, E., H., “Popcorn polymerization”, *Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, N. Y.*, (1953)
- “SPSS Uygulamalı çok değişkenli istatistik teknikleri”, 1. Baskı, *Asil Yayın Dağıtım Ltd. Şti.*, (2005)
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, Vol. 4, 365-384
- “Matematiksel modelleme ders notu”, www.firat.edu.tr/kimmuh/kimya/model.htm, (Ziyaret tarihi: 19 nisan 2007)

- Nakip, M., “Pazarlama Araştırmaları Teknikler Ve (SPSS Destekli) Uygulamalar”, İkinci baskı, **Seçkin Yayınevi, Ankara**, 245-421, (2006)
- Neter, J., Kutner, M., H., Nachtsheim, C., J., Wasserman, W., “Applied Linear Statistical Models, Fourth Edition, **The McGraw-Hill Companies, Inc.**, 217-241, 531-630, (1996)
- Newbold, P., 4. Basımdan çeviren Şenesen, Ü., “İşletme ve İktisat için İstatistik, **Literatür: Yayıncılık**, (2000)
- Özbek, M., “Matematiksel Modelleme Ve Simülasyon”, <http://science.ankara.edu.tr/~ozbek/model.htm>, (**Ziyaret tarihi: 19 nisan 2007**)
- Özdamar, K., “Paket Programlar İle İstatistiksel Veri Analizi”, 4. Baskı, **Kaan Kitabevi**, 225-586, (2002)
- Polysar, “TRAINING MANUAL”, (1973)
- Rice, J., A., “Mathematical Statistics and Data Analysis”, **The Wadsworth & Brooks/Cole Statistics/Probability Series**, 396-496, (1988)
- Serper, Ö., “Uygulamalı İstatistik 2”, 4. Baskı, **Ezgi Kitabevi, Bursa**, 137-314, (2000)
- Stoecker, W., F., “Design of Thermal Systems”, 2Rev Ed edition, **McGraw-Hill Education**, 50-71, (1980)
- Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A4, 431-434, (1985)
- Walpole, R., E., Myers R., H., Myers, S., L., “Probability And Statistics For Engineers And Scientists”, **Prentice Hall, Inc.**, 358-456, (1998)
- Wonnacott, T., H., and Wonnacott, R., J., “Regression: A Second Course İn Statistics”, **Krieger Publishing Company**, Reprint Edition, (1986)

ÖZGEÇMİŞ

1959 yılında Karkamış'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1980 yılında Ankara Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi İngiliz Dili Eğitimi Bölümü'nden ve 1990 yılında da Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Petkim Petrokimya Kompleksinde Kimya Mühendisi olarak çalışmaya başladı. Sırasıyla Sektör Geliştirme ve Projeler Koordinasyon Müdürlüğü, Master Plan Müdürlüğü ve Özelleştirme Koordinasyon Müdürlüğünde çalıştıktan sonra Araştırma ve Geliştirme Direktörlüğünde Proses Mühendisi olarak çalıştı.

2004 yılından beri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde çalışmakta olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.