

**YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNİN MODELE DAYALI
KONTROLÜ**

Özlem GEZMİŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2009
ANKARA**

Özlem GEZMİŞ tarafından hazırlanan YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNİN MODELE DAYALI KONTROLÜ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Ü.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Ü.

Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Tarih: 26/06/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özlem GEZMİŞ

YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNİN MODELE DAYALI KONTROLÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Özlem GEZMİŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2009

ÖZET

Polimerizasyon proseslerinde temel hedef istenen kalitede polimer üretmektir. Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için büyük miktarlarda ısı açığa çıkar. Ortaya çıkan bu ısı endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Ayrıca radikalik zincir reaksiyonlarında çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlıklarına çıktığı için ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısıl iletkenlikleri de düşük olduğundan ısı aktarımı ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Polimer kalitesi doğrudan sıcaklık, başlatıcı konsantrasyonu gibi polimerleşme reaksiyonu sırasındaki koşullara, bağlı olup; reaktör sıcaklığının polimerleşme sırasında çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, stirenin yarı kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, minimum süre içinde istenen dönüşüme, zincir uzunluğu sayısına ve molekül ağırlığına ulaşmak için gerekli optimum işletim koşulları bulunmuştur. Besleme giriş sıcaklığı profili farklı koşullar için, sistemin matematiksel model denklikleri ve enerji denkliklerinden elde edilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde başlatıcının sürekli olarak reaktöre beslenmesi durumu göz önüne alınmıştır. Sistemin simülasyonu MATLAB ve Simulink simülasyon programı ve FORTRAN programlama diliyle geliştirilmiş programlar yardımıyla yapılmıştır. Reaktör içi sıcaklığı, kendinden ayarlamalı (self-tuning) PID denetleyici ile kontrol

edilmeye çalışılmıştır. Kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin ayar parametreleri genetik algoritma ile bulunmuştur. Daha sonra, belirlenen PID parametreleri yardımıyla deneysel çalışmalara geçilmiştir. Deneysel çalışmalar su ile ön deneme deneyleri ve polimer deneyleri olmak üzere iki kısımdan oluşmuştur. Belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerden % monomer dönüşümü ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID deneticinin, yarı kesikli polimer reaktör sıcaklığını başarıyla kontrol ettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.084
Anahtar Kelimeler : Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol, Yarı kesikli polimer reaktörü, Genetik Algoritma
Sayfa Adedi : 159
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**MODEL BASED CONTROL OF SEMI BATCH POLYMERIZATION
REACTORS
(M.Sc. Thesis)**

Özlem GEZMİŞ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2009**

ABSTRACT

The main objective in polymerization processes is to produce polymer within the desired characteristics. Due to polymerization reactions are highly exothermic, thus generating a quite heat. In many industrial exothermic polymerization processes, reaction heat is the most serious problem. Also, in radicalic chain polymerization, when the molecular weight of polymer achieved high value rapidly, it may significantly affect the polymer viscosity. Since, polymers have low thermal conductivity, heat transfer and control of temperature becomes very difficult. To produce polymers with well defined characteristics which are related to the process conditions as temperature, initial initiator concentration, reactor temperature has to be controlled effectively during the polymerization.

In this work, considering operational constraints in a semi batch polymerization reactor, optimum conditions were determined to obtain desired monomer conversion, number average molecular weight and number average chain length in minimum reaction time. Feed input temperature profile was determined by using mathematical modelling equations and energy balance equations for different operational conditions. Initiator was fed continuously to the reactor. The system was simulated by using advanced simulation programs as MATLAB and Simulink and FORTRAN software packages. Reactor

temperature was tried to control by self tuning PID controller. Tuning parameters of controller were obtained by using Genetic Algorithm. After determining parameters, the experimental studies were carried out as first trying experiments using water and polymer experiments. During the polymerization, samples were taken, therefore monomer conversion and viscosity molecular weight were measured. It was seen that genetic algorithm is able to tune the self tuning PID controller efficiently for different situations and therefore to control the temperature of the polymerization reactor.

Science Code : 912.1.084

Key Words : Self tuning PID control, semi batch polymer reactors, Genetic Algorithm

Page Number: 159

Adviser : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tez çalışması olarak öneren, bilgileri ile çalışmalarına ışık tutan ve bana her zaman destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN'a,

Deneyisel çalışmalarım boyunca değerli bilgi, deneyim ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ayla ALTINTEN'e,

Büyük emek ve özverileriyle beni yetiştirip bugünlere gelmemi sağlayan, aldığım kararlarda beni destekleyen, ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim başta anneannem olmak üzere sevgili annem ve babama,

Zorlu tıp eğitimi boyunca derslerinin ve hastane stajlarının yüküne rağmen en telaşlı zamanlarımda bile daima yanımda olan, bilgisayar donanım ve simülasyon konusundaki yardımlarından dolayı biricik kardeşim, sevgili Cem Tuğrul GEZMİŞ'e,

Laboratuar çalışmalarım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan sevgili arkadaşım Seçkin ALTINDAL'a,

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, dostluğun anlamını paylaştığım sevgili Banu İNAM'a,

MKE Kapsül Fabrikası'nda beraber çalışmaya başladığım çok sevdiğim arkadaşlarım Kimya Yüksek Mühendisi Saniye YAYLA, Meltem ÇELİK ve Sinem KOÇ'a sonsuz desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON	14
3.1. Polimerler ve Genel Özellikleri	14
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	16
3.2.1. Kimyasal bileşimine göre	16
3.2.2. Yapılarına göre	16
3.2.3. İşleme esasına göre	18
3.2.4. Fiziksel yapılarına göre	18
3.2.5. Sentez yöntemlerine göre	18
3.3. Polimerizasyon Reaksiyonları ve Polimerizasyon Kinetiği	21
3.4. Polimerizasyon Prosesleri	24
3.4.1. Yığın Polimerizasyonu	24
3.4.2. Süspansiyon Polimerizasyonu	24

	Sayfa
3.4.3. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	25
3.4.4. Çözelti Polimerizasyonu.....	25
3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları.....	26
3.5.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$).....	26
3.5.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$).....	27
3.5.3. Vizkozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$).....	27
4. YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN MODELLENMESİ VE BESLEME GİRİŞ SICAKLIĞI PROFİLİ ELDESİ.....	30
4.1.Yarı Kesikli Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Modellenmesi.....	30
4.2 Monomer ve Başlatıcı İçin Kütle Denklikleri.....	31
4.3.Reaktör Ve Ceket İçin Enerji Denklikleri	34
4.4.Moment Denklemleri.....	36
4.5.Besleme Giriş Sıcaklığı Profili Eldesi.....	39
5. POLİMER REAKTÖRLERİN KONTROLÜ.....	41
5.1. PID Kontrol Sistemi.....	41
5.2. PID Kontrol Algoritması.....	41
5.3. Kendinden ayarlamalı PID Kontrol Mekanizması.....	43
5.3.1. Sistem modeli	44
5.4. Zaman-İntegral Performans Kriteri ile Parametre Ayarlama.....	50
5.4.1. Hatanın karesinin integrali (Integral of the Square Error) (ISE).....	50
5.4.2. Hatanın mutlak değerinin integrali (Integral of the Absolute Value Error) (IAE).....	50

Sayfa

5.4.3. Zaman ağırlıklı hatanın mutlak değerinin integrali (Integral of the time weight Absolute Error) (ITAE).....	51
6. GENETİK ALGORİTMA.....	53
6.1. Genetik Algoritmanın Aşamaları.....	54
6.2. Genetik Algoritma Operatörleri.....	57
6.2.1. Kromozomun kodlanması	57
6.2.2. Çaprazlama.....	58
6.3. Mutasyon.....	59
6.4. Genetik Algoritmanın Parametreleri.....	60
6.4.1. Çaprazlama olasılığı.....	60
6.4.2. Mutasyon olasılığı.....	60
6.4.3. Toplum büyüklüğü.....	61
6.5. Seçim.....	61
6.5.1. Rulet tekeri seçimi.....	61
6.5.2. Sıralama seçimi.....	61
6.5.3. Sabit durum seçimi.....	62
6.5.4. Seçkinlik.....	62
6.6. Genetik Algoritma Kullanılarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması...	63
7. DİNAMİK OPTİMİZASYON VE SİMÜLASYON.....	64
7.1. Dinamik Optimizasyon Problemlerinin Çözüm Yöntemleri.....	64
7.2. Dinamik Optimizasyon Problemlerinin Çözümünde Kullanılan İntegrasyon Yöntemleri.....	66
7.2.1. Diferansiyel denklem çözümlerinde kullanılan tek basamaklı integrasyon yöntemleri.....	66

Sayfa

7.2.2. Diferansiyel denklem çözümlerinde kullanılan çok basamaklı integrasyon yöntemleri.....	67
7.2.3 Sıkı (<i>stiff</i>) sistemler için diferansiyel denklem çözümünde kullanılan integrasyon yöntemleri.....	67
7.3. Diferansiyel Denklem Çözümünde Kullanılan İntegrasyon Hesaplama Aralığının Bulunması.....	68
7.4. Diferansiyel Denklemlerin Çözümünde Kullanılan MATLAB Komutlarının Tanıtılması.....	69
7.5. MATLAB Ortamında Diferansiyel Denklem Çözümü.....	68
7.6. Sayısal Bilgisayar ile Modellerin Çözümü ve Simülasyon.....	71
8. VISIDAQ PROGRAMLAMA.....	72
8.1. Modül Tanımlamaları.....	72
8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı.....	74
9. MATERYAL VE METOD.....	75
9.1. Deney Düzeneği.....	75
9.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Yapılan Ölçüm Yöntemleri.....	80
9.2.1. Monomer.....	80
9.2.2. Çözücü.....	80
9.2.3. Başlatıcı.....	80
9.2.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı.....	81
9.2.5. Sayıca ortalama molekül ağırlık hesabı.....	81
9.2.6. Ortalama zincir uzunluğu sayısının hesaplanması.....	84
9.3. Deney Yöntemi.....	84
10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR.....	86

Sayfa

10.1. Simülasyon Programının Hazırlanması.....	86
10.2. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi.....	86
10.2.1. Popülasyon büyüklüğü (N).....	86
10.2.2. Çaprazlama olasılığı (p_c).....	90
10.2.3. Mutasyon olasılığı (p_m).....	94
10.3. Teorik Olarak Hedeflenen Polimer Değerleri ve Deneysel Sonuçlar.....	99
10.4. Dinamik Deney Sonuçları.....	100
10.4.1. Optimum işletim koşulları.....	101
10.5. Kontrollü Deney Sonuçları.....	111
10.5.1. Optimum İşletim Koşulları.....	111
10.6. Farklı tüm ısı aktarım katsayısının kullanıldığı koşullar.....	133
10.7. Farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarının monomer dönüşümüne etkisi.....	138
11. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	141
12. KAYNAKLAR.....	147
EKLER.....	151
EK-1 Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri.....	152
EK-2 Monomer dönüşümü için örnek hesaplama.....	153
EK-3 Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama.....	154
EK-4 Bir diferansiyel denklemin <i>ode</i> komutu kullanarak MATLAB ortamında çözümü.....	158
ÖZGEÇMİŞ.....	159

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Genetik algoritmanın çalışma prensibi.....	55
Çizelge 6.2 Çaprazlama örneği.....	58
Çizelge 10.1. $pm=3\%$ $pc=60\%$ maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar.....	86
Çizelge 10.2. $pm=2\%$ $pc=65\%$ maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar.....	86
Çizelge 10.3. $pm=5\%$ $pc=70\%$ maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar.....	87
Çizelge 10.4. $pm=3\%$ $pc=75\%$ maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar.....	87
Çizelge 10.5. $pm=2\%$ $pc=80\%$ maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar.....	88
Çizelge 10.6. $pm=1\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	90
Çizelge 10.7. $pm=2\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	90
Çizelge 10.8. $pm=3\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	90
Çizelge 10.9. $pm=5\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	91
Çizelge 10.10. $pm=7\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	91
Çizelge 10.11. $pc=60\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	94

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.12. $pc=65$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	94
Çizelge 10.13. $pc=70$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	95
Çizelge 10.14. $pc=75$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	95
Çizelge 10.15. $pc=80$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçla.....	95
Çizelge 10.16. Simülasyonda sabit alınan model değişkenleri.....	98
Çizelge 10.17. Tüm dinamik deneyler için temel optimum işletim koşulları.....	100
Çizelge 10.18. %50 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları.....	110
Çizelge 10.19. Deneysel yatışkın hal değerleri.....	110
Çizelge 10.20. Teorik yatışkın hal değerleri.....	110
Çizelge 10.21. %50 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri	114
Çizelge 10.22. % 40 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları.....	117
Çizelge 10.23. Deneysel yatışkın hal değerleri.....	117
Çizelge 10.24. Teorik yatışkın hal değerleri	117
Çizelge 10.25. %40 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri.....	121
Çizelge 10.26. %30 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları.....	124
Çizelge 10.27. Deneysel yatışkın hal değerleri.....	124
Çizelge 10.28. Teorik yatışkın hal değerleri.....	124

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.29. %30 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri.....	128
Çizelge 10.30. Farklı karıştırma hızlarında elde edilen tüm ısı transfer katsayısı sabit değerler.....	131
Çizelge 10.31. %50 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları.....	132
Çizelge 10.32. %50 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri.....	136
Çizelge 10.33. %50 dönüşüm için temel alınan farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarında optimum işletim koşulları.....	136
Çizelge 10.34. %50 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri.....	138

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polistiren polimeri.....	14
Şekil 3.2. Kopolimer zincirlerinin yapısı. (a) Ardaşık (b) Blok kopolimer (c) Düzensiz kopolimer.....	17
Şekil 3.3. Polimer zincirinin yapısı (1) Doğrusal (2) Dallanmış (3) Çapraz bağlı	17
Şekil 3.4. Benzoil peroksitin radikallerine ayrılması.....	19
Şekil 3.5. Başlatıcı radikallerin yeni radikal oluşturması.....	20
Şekil 3.6. Polimer zincirinin büyümesi.....	21
Şekil 3.7. Radikallerin sönümlenmesi ve polimerizasyonun tamamlanması.....	21
Şekil 5.1. PID Denetici Kontrol Diyagramı.....	40
Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı proses kontrol blok diyagramı.....	43
Şekil 5.3. Çeşitli integral kriterleri kullanılarak elde edilen cevaplar.....	50
Şekil 6.1. Genetik algoritmanın genel akış diyagramı.....	56
Şekil 6.2. Rulet seçimi.....	61
Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı.....	73
Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı.....	74
Şekil 9.1 Polimerizasyonun gerçekleştirildiği deney sistemi.....	76
Şekil 9.2. Yarı-kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları.....	77
Şekil 9.3. Ubbelohde viskozimetresi.....	81
Şekil 9.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değışimi.....	82
Şekil 10.1. Farklı popölasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları.....	88

Şekil	Sayfa
Şekil 10.2. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	89
Şekil 10.3. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları.....	92
Şekil 10.4. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	93
Şekil 10.5. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları.....	96
Şekil 10.6. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	97
Şekil 10.7. Tüm deneysel çalışmalar için reaktör hacminin zamanla değişimi.....	97
Şekil 10.8. Besleme giriş sıcaklığının sabit olarak sisteme verildiği koşulda reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi.....	101
Şekil 10.9. Besleme giriş sıcaklığının sabit olarak sisteme verildiği koşulda soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	101
Şekil 10.10. Besleme giriş sıcaklığının sabit olarak sisteme verildiği koşulda ..monomer dönüşümünün zamanla değişimi.....	102
Şekil 10.11. Sabit ve basamak etki ile iki farklı şekilde sisteme verilen besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi.....	103
Şekil 10.12. Besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderildiği koşulda reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi.....	103
Şekil 10.13. Besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderildiği koşulda soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanladeğişimi	104
Şekil 10.14. Besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderildiği koşulda polimer dönüşümünün zamanla değişimi.....	104
Şekil 10.15. Farklı dinamik deney koşullarında sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	105
Şekil 10.16. Farklı şekillerde sisteme gönderilen besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi.....	106

Şekil	Sayfa
Şekil 10.17. Besleme giriş sıcaklığının rampa etki ile sisteme verildiği dinamik deneyde reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi.....	107
Şekil 10.18. Besleme giriş sıcaklığının rampa etki ile sisteme verildiği dinamik deneyde soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi.....	107
Şekil 10.19. Besleme giriş sıcaklığının rampa etki olarak sisteme verildiği koşulda polimer dönüşümünün zamanla değişimi.....	108
Şekil 10.20. Besleme sıcaklığının rampa etki değişimi ile verildiği deneysel koşulda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	108
Şekil 10.21. Besleme giriş sıcaklığının farklı koşullarda verildiği deneysel şartlarda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	109
Şekil 10.22. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	111
Şekil 10.23. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer miktarının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s)...	111
Şekil 10.24. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	112
Şekil 10.25. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	112
Şekil 10.26. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	113
Şekil 10.27. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	113
Şekil 10.28. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	114
Şekil 10.29. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s).....	115

Şekil	Sayfa
Şekil 10.30. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait ayarlanabilir değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s).....	115
Şekil 10.31. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s)	116
Şekil 10.32. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekulağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s).....	116
Şekil 10.33. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	118
Şekil 10.34. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	118
Şekil 10.35. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	119
Şekil 10.36. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	119
Şekil 10.37. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik dönüşümün zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	120
Şekil 10.38. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	120
Şekil 10.39. % 40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	121
Şekil 10.40. % 40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	122
Şekil 10.41. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait ayarlanabilir değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	122
Şekil 10.42. % 40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	123

Şekil	Sayfa
Şekil 10.43. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s).....	123
Şekil 10.44. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	125
Şekil 10.45. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C).....	125
Şekil 10.46. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	126
Şekil 10.47. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	126
Şekil 10.48. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	127
Şekil 10.49. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s)	127
Şekil 10.50. % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	128
Şekil 10.51. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	129
Şekil 10.52. % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait ayarlanabilir değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	129
Şekil 10.53. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s).....	130
Şekil 10.54. % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s).....	130
Şekil 10.55. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	132

Şekil	Sayfa
Şekil 10.56. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	133
Şekil 10.57. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	133
Şekil 10.58. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	134
Şekil 10.59. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	135
Şekil 10.60. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	135
Şekil 10.61. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s).....	136
Şekil 10.62. %50 dönüşüm için farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarının monomer dönüşümüne etkisinin zamanla değişimi.....	137

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Toplam ısı transfer alanı (m^2)
A_d	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s^{-1})
A_p	Gelişme basamağı tepkime Arrhenius sabiti (lt/mol.s)
A_t	Sonlanma basamağı tepkime Arrhenius sabiti (lt/mol.s)
C_p	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi (J/kg.K)
C_{pj}	Soğutma ceketindeki suyun ısı kapasitesi (J/kg.K)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
D	Reaktör iç çapı (m)
	Logaritmik ortalama çap (m)
D_T	Reaktör iç çapı (m)
$e(t)$	Hata sinyali
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_t	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
F_I	Başlatıcı akış hızı (ml/s)
F_T	Besleme akış hızı (ml/s)
F_M	Monomer akış hızı (ml/s)
f	Başlatıcı verimi
ΔH_R	Reaksiyon ısısı (J/mol)
H_i	Karıştırıcı ile reaktör dibi arasındaki mesafe (m)

Simgeler	Açıklama
h_0	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı (W/m ² °C)
g	jel etkisi
I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/l)
I_0	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/l)
K_c	Kazanç katsayısı
k_c	Reaktör duvarının ısıl iletkenlik katsayısı (W/m.°C)
k_d	Radikal oluşum hız sabiti (s ⁻¹)
k_{fm}	Monomere zincir transferi hız sabiti (l/mol.s)
k_f	Çözücüye zincir transferi (l/mol.s)
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (l/mol.s)
k_p	Gelişme basamağında hız sabiti (l/mol.s)
k_r	Karışımın ısıl iletkenlik katsayısı (W/m. °C)
k_t	Sonlanma basamağında hız sabiti (l/mol.s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (l/mol.s)
k_{td}	Oransızlaşma ile sonlanma hız sabiti (l/mol.s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (l/mol.s)
$\dot{m}_c$	Soğutma suyu hacimsel akış hızı (ml/s)
M	Monomer konsantrasyonu (mol/l)
M_0	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/l)
MW	Polimerin molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_n$	Sayica ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
M_{nd}	Hedeflenen sayica ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
μ_t	İndirgenmiş viskozite

Simgeler	Açıklama
μ_0	Başlangıç anındaki viskozite değeri
μ_r	Bağıl viskozite
μ_{sp}	Spesifik viskozite
N	Yığın boyutu
N_k	Karıştırma hızı (devir/dak)
PW	Polistiren numune ağırlığı (g)
p_c	Çaprazlama olasılığı
p_m	Mutasyon olasılığı
λ_0	Sıfırıncı dereceden moment
λ_1	Birinci dereceden moment
λ_2	İkinci dereceden moment
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (W)
R	Isıtıcı değeri
R•	Radikal
R	Başlatıcıdan oluşan radikal
R_m	Monomer derişiminin zamanla değışimi(mol/l.s)
S	Çözücü derişimi (mol/l)
ρ	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_c	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_s	Stiren yoğunluğu (kg/m ³)
T_{ci}	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı (°C)
T_{co}	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı (°C)
T_c	Ceket soğutma suyu sıcaklığı (°C)
T_r	Reaktör içi sıcaklık (°C)
T_m	Besleme sıcaklığı (°C)
t_0	Saf toluenin akış süresi (s)

τ_D	Türevsel zaman sabiti
Simgeler	Açıklama
τ_I	İntegral zaman sabiti
Δt	Örnekleme adım aralığı
U	Tüm ısı aktarım katsayısı (W/m ² K)
$u(t)$	Denetici çıkışı
V	Reaktördeki sıvının hacmi (ml)
V_0	İlk reaktör hacmi (ml)
V_f	Son reaktör hacmi (ml)
V_j	Soğutma ceket hacmi (ml)
V_s	Stiren hacmi (ml)
V_T	Toplam reaktör hacmi (ml)
x_p	Monomer dönüşümü (%)
X_n	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
x	Reaktör duvar kalınlığı (m)
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı

Kısaltmalar	Açıklama
A/D	Analog-Dijital Dönüştürücü
ARMAX	Doğrusal Sistem Modeli (Auto Regressive Moving Average Exogenous)
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Reaktör
D/A	Dijital-Analog Dönüştürücü
GA	Genetik Algoritma
GMVC	Genel Minimum Varyans Kontrol (General Minimum Variance Control)
GPC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
IAE	Hatanın Mutlak Değerinin İntegrali (Integral of the Absolute Value of Error)
ISE	Hatanın Karesinin İntegrali (Integral of the Square Error)
ITAE	Zaman Ağırlıklı Hatanın Mutlak Değerinin İntegrali (Integral of the Time-Weight Absolute Error)
NARMAX	Doğrusal Olmayan ARMAX Modeli
PID	Oransal-İntegral-Türevsel (Proportional-Integral-Derivative)
ODE	Sıradan Türevsel Denklemler (Ordinary Differential Equation)
STPID	Kendinden Ayarlamalı PID (Self-Tuning PID)

1. GİRİŞ

Polimer maddeler binlerce atomun birbirine bağlanması ile meydana gelmiştir. Atomların polimer içindeki bağlanışı gelişigüzel olmayıp, molekül içinde tekrarlanan birimler şeklindedir. Her birim bir öncekine kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu birimler polimer molekülünün yapı taşı oluştururlar ve “mer” diye adlandırılırlar. Kısaca, polimer birden fazla merin kovalent bağlarla bağlanmasından meydana gelmiş makromoleküller olarak tanımlanabilir [1].

Çalışmada üretilen polistirenin monomeri stirendir. Stiren, benzen ve etilenden elde edilebilir. Stirenin radikalik, anyonik ve katyonik polimerizasyonu mümkün olup, polimerizasyon kinetiği en çok incelenmiş monomerdir. Polistiren ise, stiren monomerinin polimerizasyonundan elde edilen önemli bir termoplastiktir. Termoplastikler, ısı ve basınç altında çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerlerdir [2].

Stirenin polimerizasyon kinetiği incelendiğinde, polistiren üretiminde meydana gelen polimerizasyon reaksiyonları oldukça ekzotermik ($\Delta H = -47118 \text{ J/mol}$) reaksiyonlar olduğu için reaksiyon ortamında çok yüksek bir ısı çıkışı olmaktadır. Polimerizasyon proseslerinde ortaya çıkan bu ısı, endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Stiren polimerizasyonundaki başlıca güçlük çok yüksek olan reaksiyon ısısının reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasıdır. Çünkü, reaksiyon ısısı ortamdaki alınmadığı takdirde reaksiyon ortamının sıcaklığı çok çabuk yükselerek elde edilecek polistirenin molekül ağırlığının çok düşük olmasına neden olur [1]. Ayrıca, radikalik zincir polimerizasyonlarında, çok hızlı şekilde yüksek molekül ağırlıklarına çıkıldığı için ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğundan, ortam viskozitesinin artmasıyla ısı aktarımı son derece zorlaşır [3].

Polimerizasyon proseslerinde hedeflenen kalitede (dönüşüm, ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı) polimer üretilmesi oldukça önemlidir. Yukarıda

belirtilen zorluklar elde edilecek polimerin kalitesini bozmaktadır. Bu nedenle polimerizasyon proseslerinin kontrolüne gereksinim vardır.

Polimer reaktörlerinin optimum koşullarda çalıştırılması, istenilen kalitede ürün eldesi ve ekonomik avantajlar sağlanması hedeflenmektedir. Bu amaçla, polistiren üretiminde reaktör sıcaklığı, başlatıcı miktarı, başlatıcının ilave edilme şekli (ani veya sürekli), minimum reaksiyon süresi, % monomer dönüşümü ve polimerin zincir uzunluğu sayısı gibi parametrelerin seçimi oldukça önemlidir [2].

Polimerizasyon ürününün belirlenen optimum şartlarda eldesi için gelişmiş kontrol yöntemlerinden yararlanılır. Gelişmiş kontrol yöntemlerinde model, model parametreleri ve kontrol parametreleri uygun seçilmişse etkinlik açısından basit kontrol tekniklerinden daha iyi sonuç vermektedir. Geçmişte proses kontrol için kullanılan analog PID deneticiler bugün yerini parametrelerini kendi ayarlayabilen PID deneticilere bırakmıştır. Bunun sebebi, endüstriyel uygulamalarda, sistemin ayar noktasının değişimi, çalışma şartlarının değişimi, sistemin durdurulup tekrar çalıştırılması ve bozucu etkilerin olmasıdır [4]. Kendinden ayarlama özelliği, özellikle matematiksel modellerin elde edilmesi zor olan sistemler için oldukça kullanışlıdır. Zamanla değişebilen kontrol algoritmalarını kullanır. Bu algoritmaların özelliği, sistemin parametrelerini belirli bir durumu sağlamak için otomatik olarak değiştirebilmesidir. Böylece optimuma yakın performans elde etmek üzere, kontrol parametreleri, ölçülen proses değişkenleri doğrultusunda geri besleme yoluyla kendinden ayarlanmış olur [5].

Bu çalışmada, prosesi kontrol edecek kendinden ayarlamalı PID kontrol ayar parametrelerinin (STPID) bulunması için Genetik Algoritma (GA) kullanılmıştır. Genetik algoritma, geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkansız olan problemlerin çözümlenmesinde kullanılan bir optimizasyon yöntemidir.

Yapılan çalışma, teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Teorik kısımda bulunan sonuçlar, deneysel ölçüm sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Teorik çalışmada, stirenin yarı kesikli bir polimerizasyon reaktöründeki polimerizasyon reaksiyonu için kütle ve enerji denklikleri kurularak reaktörün matematiksel modellenmesi yapılmıştır. Bu model denkliklerinden yararlanılarak besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimini veren sıcaklık profili elde edilerek, tüm bu verilerle sistem tanımlanmıştır. Sistemin simülasyonu için iki adet program hazırlanmıştır. Bu programlardan birincisi, model denkliklerinin çözdürüldüğü MATLAB ve Simülink simülasyon programı, ikincisi ise GA bölümü ve kontrol bölümünden oluşan FORTRAN programlama diliyle yazılmış simülasyon programıdır. GA bölümü için bir dizi teorik çalışma yapılmıştır. En iyi nesil sayısı, çaprazlama oranı ve mutasyon olasılığı değerleri bulunarak sistem için en uygun GA parametreleri bulunmuştur. Bu parametre değerleri simülasyon programında kullanılarak, kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri (STPID) bulunmuştur.

Teorik çalışmaların ikinci kısmında ise, sistemin enerji denkliklerinde yer alan tüm ısı aktarım katsayısının, U ($W/m^2.K$), farklı şekildeki korelasyonları kullanıldığı durumlarda besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiş, STPID parametreleri bulunmuştur.

Teorik çalışmaların üçüncü kısmında yukarıda bahsedilen çözümleme sıralaması izlenerek, sabit reaktör sıcaklığında, besleme giriş sıcaklığının zamanla değiştirilerek sisteme verilmesi göz önünde bulundurularak, polimer molekül ağırlığının ve monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve STPID parametreleri bulunmuştur.

Deneyisel çalışmalar dinamik ve kontrol olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Her iki çalışmada da sıcaklık değerleri bilgisayardan online gözlenmiş; polimer derişimleri, viskozitesi ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları analitik olarakölçülmüştür. Sıcaklığın kontrol edilmediği, başka bir ifade ile sistemin dinamiğinin incelendiği deneyisel çalışmalar üç şekilde yapılmıştır. İlk olarak, sabit giriş sıcaklığına sahip besleme akımı sisteme gönderilmiştir. İkinci çalışmada, besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderilmiştir. Üçüncü çalışmada, besleme giriş sıcaklığına rampa etki verilerek sisteme gönderilmiştir.

Dinamik alışmalar sonucunda ulaşılan dnüşm, viskozite ve molekül ağırlıklarının optimum

değerlerden saptığı görülmüştür. Bu nedenle polimer reaktörlerinin sıcaklık kontrolü oldukça önemlidir.

Soğutma ceketli, yarı kesikli bir polimer reaktörünün sıcaklık kontrolü, önceden belirlenen optimum değerlerde, ileri kontrol tekniklerinden kendinden ayarlamalı kontrol yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde % 70 stiren, % 30 toluen içeren monomer-çözücü karışımı ile reaktörün %50'lik kısmı doldurularak sistemin optimum sıcaklıklarda yatışkın koşula gelmesi beklenmiştir. Optimum sıcaklığa ulaşıldığında, belirlenen optimum miktarda başlatıcı benzoil peroksit (BPO), toluen çözücüsünde çözülmüş bir şekilde sisteme sürekli ilave edilerek bu işlemlle aynı anda kendinden ayarlamalı PID kontrol çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Bunlarla beraber, daha önceden belirlenmiş sıcaklığa kadar ısıtılan besleme sisteme besleme giriş sıcaklığı profiline göre manuel olarak beslenmiştir. Deneyler süresince belli zaman aralıklarında reaktörden alınan numuneler kullanılarak % monomer dönüşümü, viskozite ortalama molekül ağırlığı, zincir uzunluğu sayısı gibi değerlere ulaşılıp ulaşılmadığı deneysel ve teorik olarak kontrol edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Akkaya (1996), soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörde polistiren üretimi gerçekleştirmiştir. Çalışmada esas olarak, %50 dönüşümde ve 500 zincir sayısında polistiren üretimi amaçlanmıştır. Farklı başlatıcı derişimlerinde, sınırlamanın M_{nd} (istenen sayıca moleküler ağırlık) ve X_d (hedeflenen dönüşüm) ile yapıldığı optimum sıcaklık profillerini teorik olarak oluşturmuştur. Sıcaklık profilleri, polimer reaktöründe kendinden ayarlamalı (self-tuning) PID ve PID kontrol algoritmaları denetiminde uygulanmıştır. Önce PID ile deneyler yapılmış daha sonra profillerin kontrolü kendinden ayarlamalı PID ile gerçekleştirilmiştir. Üç sıcaklık profili için yapılan deneyler sonucunda kendinden ayarlamalı PID'nin belli bir zamana kadar kontrolü çok iyi sağladığı, jel etkisinin ortaya çıkmasından sonra ise sistemi kontrol etmenin zorlaştığı görülmüştür [6].

Alpbaz ve ark (1998), çalışmalarında, kesikli stiren polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolünü sağlamak için kendinden ayarlamalı PID denetleyici kullanılmıştır. 52000g/mol molekül ağırlığında ve 500 zincir uzunluğuna sahip polimer üretimi için optimum sıcaklık profili değişik başlatıcı başlangıç konsantrasyonu koşullarında belirlenmiştir. Reaktör sıcaklığını kontrol etmek amacıyla kendinden ayarlamalı (self-tuning) PID denetleyici parametreleri K_c, τ_D, τ_I genetik algoritma optimizasyon yöntemi ile bulunmuştur. Sonuç olarak, başlatıcı başlangıç konsantrasyonu azaldıkça eğimin arttığı ve reaksiyon süresinin düştüğü görülmüştür. Ayrıca kendinden ayarlamalı PID deneticinin sistemi oldukça iyi kontrol ettiği görülmüştür [7].

Altınten ve ark. (2003), ceketli kesikli bir polistiren reaktöründe Genetik Algoritma (GA) kullanarak fuzzy denetici ile sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Çalışmada ayarlanabilen değişken sisteme verilen ısıdır. Amaç fuzzy kontrol ilişki fonksiyon setlerinin ve matris ilişkisinin Genetik Algoritma kullanılarak oluşturulmasıdır. Genetik Algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Kontrol performansının değerlendirilmesi açısından

yapılan teorik çalışma ve deneysel ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında oldukça tutarlı olduğu görülmüştür. Ayrıca araştırmacılar aynı özellikteki bir sistemde daha önce yaptıkları çalışmalarında Dinamik Matris Kontrol (DMC) ve PID denetici gibi farklı kontrol stratejilerini denediklerinden, parametreleri GA ile bulunmuş Fuzzy denetici kontrol performansını bu farklı denetici tipleri ile karşılaştırmışlar ve daha iyi sonuca ulaşıldığını görmüşlerdir [8].

Berber ve ark. (2000), belli molekül ağırlığında ürün elde edilebilmesi için kesikli polimerizasyon reaktörlerindeki optimum sıcaklık profilini belirlemişler, Newton-tipi kontrol yöntemini uygulamışlardır. Yöntem, kesikli stiren polimerizasyonunda sıcaklık yol profilini belirleyecek bir algoritma olarak uyarlanmış ve geliştirilen program çeşitli koşullar altında test edilmiştir. Öngörülen sıcaklık yol profilinin takibi ile proses sonunda istenen sayıca ortalama molekül ağırlıklarına ulaşılacağı görülmüştür. Ortaya çıkarılan algoritmanın, benzer prosesler için de kullanılabilecek özellikte olduğu ve gelecekte endüstriyel kullanım açısından umut vereceği düşünülmüştür [9].

Curteanu (2003), çalışmasında stirenin radikalik polimerizasyonun modellemesini kimyasal ve ısı başlangıç, sonlanma ve monomere zincir transfer kinetiğinden yararlanarak gerçekleştirmiştir. Sistemdeki jel ve cam etkisi ile moment ifadeleri reaktör modellenmesinde önem taşımaktadır. Daha sonra bu model yardımı ile monomer ve başlatıcının sisteme eklenme şekline göre dönüşüm ve molekül ağırlığındaki değişim tahmini yapılmıştır. Simülasyonlar jel etkisi nedeni ile farklı zamanlarda farklı sıcaklıklarda ve başlatıcı derişimlerinde MATLAB Optimization ToolBox kullanılarak yapılmıştır. Jel etkisinden önce başlatıcı derişimlerinin artırılması jel etkisini çabuklaştırmış ve molekül ağırlığını azaltmıştır. Reaksiyon süresinin ortasında aniden başlatıcı eklenmesi ile dağılım indisi küçülmüştür. Bu çalışma ile birlikte elde edilen genel sonuç, reaksiyon süresinin ortasında aniden, sisteme başlatıcı eklenmesi ile ölü sonlanma engellenebilmekte ve polimer özellikleri istenildiği şekilde kontrol edilebilmektedir [10].

Duran (2008), yarı kesikli soğutma ceketli bir stiren polimerizasyon reaktöründe sıcaklık kontrolünü incelemiştir. Kontrol yöntemi olarak kendinden ayarlamalı PID kontrol kullanmıştır. Besleme akış hızı profili matematiksel denklemlerden elde edilmiştir. Yarı kesikli polimer reaktörlerinde, akış hızlarının polimer kalitesine etkisi incelenmiştir. Kendinden ayarlamalı PID kontrol için ayar parametreleri genetik algoritma optimizasyon yöntemi ile bulunmuştur. Hedeflenen polimer özelliklerine ulaşabilmek için gerçekleştirilen kontrol deneyleri sonucunda genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID deneticinin yarı kesikli polimer reaktörü sıcaklığını başarıyla kontrol ettiği sonucuna ulaşmıştır [11].

Erdoğan ve ark (2001), optimum koşullarda PID geri beslemeli kontrol yöntemiyle denetlenen ceketli, kesikli polistiren reaktöründe karıştırma hızı ve soğutma suyu akış hızı değiştirilerek, düşük dönüşümlerde ısı aktarımını deneysel olarak incelemişlerdir. %50 monomer dönüşümü, 52000 g/mol ortalama molekül ağırlığında ürüne en kısa sürede ulaşmak için optimum deney koşulları belirlenmiştir. Tüm ısı aktarım katsayısı için dönüşüme bağlı olan bir korelasyon geliştirmişler ve kullanmışlardır. Sonuç olarak, karıştırma hızının ve soğutma suyu akış hızının artması ile tüm ısı aktarım katsayısının, U (W/m^2K) arttığı ve dönüşümün de artmasıyla azalan ısı aktarımının olumlu etkilenerek sistemin kontrolünü kolaylaştırdığını görmüşlerdir [12].

Fontes ve ark. (2009), yarı kesikli bir reaktörde poliamit üretimini ve prosesin kontrolünü incelemişlerdir. Proses değişkenleri olarak sıcaklık ve sistem basıncı seçilmiştir. Kontrol algoritmasında bu değişkenlerin gerçek değerleri ile hedeflenen değerler arasındaki fark minimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada fuzzy kontrol yönteminin kullanıldığı PI ve PID deneticileri kullanılmıştır. Sistemin doğrusal olmaması, reaksiyonun karmaşık olması gibi nedenlerden dolayı kontrol zorlaşmaktadır. Ancak çalışma sonucunda naylon 6 poliamiti üretiminde fuzzy kontrol yönteminin uygulandığı PI deneticinin, PID' ye göre daha iyi kontrolü sağladığı görülmüştür [13].

Ghasem ve ark. (2006), kesikli polistiren reaktörünün kontrolü için model öngörülü kontrol ve adaptif (uyarlamalı) kontrol yöntemlerini çalışmışlardır. Sistemin matematiksel model denklikleri ve enerji denkliklerinden yararlanılarak Hamiltonian maksimum prensibi ile sıcaklık profili elde edilmiştir. Hedeflenen polimer özellikleri %50 monomer dönüşümü, 52000 g/mol ortalama molekül ağırlığı, 500 zincir uzunluğu sayısı olarak belirlenmiştir. Kontrol deneyleri sonucunda, modeldeki bazı belirsizliklerden dolayı modele dayalı kontrol deneticilerin uygulanmasını zorlaştırdığı anlaşılmıştır. Bunun için uyarlamalı adaptif kontrol yönteminin, polimerizasyon prosesinin kontrolü alanında iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Denetici performansı, reaktör sıcaklığı set noktasına verilen nominal etkiyle, sinüs dalgası formunda ve step (basamak) değişiklikleriyle belirlenmiştir. Üç farklı koşulda da uyarlamalı kontrolün sistemi başarıyla kontrol ettiği görülmüştür [14].

Grady ve ark. (2003), 140-200 °C arasında çalışılan akrilat ve metakrilat monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu yarı kesikli bir reaktörde incelemişlerdir. Sistem için bir optimizasyon problemi oluşturulmuştur. Yüksek kalitede polimer için optimizasyonda: işletme maliyeti düşük olmasının önemi, başlatıcı kullanımının ve reaksiyon süresinin minimize edilmesinin gerekliliği vurgulanmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da benzer olarak, matematiksel modeller, hız ifadeleri, madde denklikleri oluşturulmuş, reaktörün optimizasyonu için dinamik optimizasyon probleminin çözümü ise MATLAB ToolBox'dan yararlanılarak yapılmıştır. Başlatıcı kütlesi, çözücü miktarı, monomer miktarı başlangıçta mevcut olan miktarlardan belirli miktarlarda alınması gerektiğinden optimizasyonda yer alan amaç fonksiyonu hedeflenen değerlerin kullanımı için minimize edilmiştir. % 99 dönüşüm ve 8000 kütlece ortalama molekül ağırlığına ulaşılmıştır [15].

Jian ve ark. (2006), jel etkisinin çok belirgin olduğu metil metakrilat (MMA) yığın polimerizasyonunu yarı kesikli bir sistemde incelemişlerdir. MMA polimerizasyonunda her tür için kütle denklikleri, reaksiyon hız ifadeleri geliştirilmiş, dönüşüm hesaplama formülasyonu belirlenmiş, reaksiyon hız sabitleri ve eşitliklerindeki fiziksel parametreler tanımlanmıştır. Molekül ağırlığının aniden

artması sonucu sistemde viskozite artmıştır ve reaktör için olumsuz bir durum oluşmuştur. Besleme akış hızı optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada yedi farklı akış hızı seçilerek jel etkisi önlenmeye çalışılmıştır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanmışlardır. Monomer akış hızı ilk olarak optimize edilmiştir. Bu optimizasyon çalışması sonucunda jel etkisinin önlendiği görülmüş, ancak molekül ağırlık dağılımında olumlu bir sonuç alınamamıştır. İkinci olarak çözücü akış hızı etkisi incelenmiştir. Akış hızının artması radikallerin hareket özelliğini kolaylaştırmış ve sonuç olarak da jel etkisi önlenmiştir. Ancak dönüşüm %50–55 arasında kalmıştır [16].

Kaneda ve ark. (1998), sürekli karıştırmalı polibüten reaktöründe sıcaklık kontrolünü kendinden ayarlamalı PID ile gerçekleştirmişlerdir. PID'nin kontrol yasası ile kendinden ayarlamalı kontrol arasındaki ilişkiden yararlanarak PID parametreleri bulunmuştur. Sonuç olarak, kendinden ayarlamalı PID denetleyiciler bu sistemde üretilen polimer kalitesi üzerinde en büyük etkiye sahip parametre olan sıcaklığı başarıyla kontrol edildiği görülmüş, gerçek bir sisteme uyarlanması olumlu sonuçlar verebileceği anlaşılmıştır [17].

Karagöz ve ark (1998), soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktöründe stirenin serbest radikalik polimerizasyon dinamiği ve sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Reaktör içi sıcaklığının kontrolü genelleştirilmiş minimum varyans kontrol algoritması ile yapılmıştır. Sisteme verilen ısı ayarlanabilen değişken olarak alınmıştır. Dinamik ve kontrol çalışmaları teorik ve deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak; kontrol yönteminin çalışılan sistem için uygun olduğuna karar verilmiştir [18].

Kiparissides ve ark (1983), PVC kesikli polimerizasyon reaktörünün kontrolü için çalışmalar yapmışlardır. PID denetleyici kullanarak yaptıkları çalışmada, reaktörün model denklikleri oluşturulmuştur. Reaktörün sıcaklığı sabit tutulmak istenmiştir; fakat %65-%80 arasındaki dönüşümlerde ısı üretim hızının artması ile monomer tüketiminin de azaldığı, soğutma suyu sıcaklığının zamanla sürekli ve ani değişimi görülmüştür. PID denetleyicinin bu şartlarda reaktör sıcaklığının sabit tutulmasında

ve kontrolü sağlama açısından yetersiz olduğu görülmüştür. Bu durumda otomatik kontrolü tercih ederek kendinden ayarlamalı (self-tuning) PID ve uyarlamalı (adaptive) PID kullanmışlardır. Minimum zamanda hedeflenen özelliklerde polimer üretmek amacıyla optimum sıcaklık profili belirlenmesinin kontrol açısından önemli olduğunu belirtmişlerdir. Polimerizasyon sıcaklığının, tüm ısı aktarım katsayısındaki değişikliklere, soğutucu sıcaklığındaki değişimlere karşı mümkün olduğu kadar sıcaklık profiline yakın olmasının sağlanmasına dikkat etmişlerdir. Sonuç olarak, kendinden ayarlamalı denetleyici ve uyarlamalı PID denetleyicilerin, sıcaklık kontrolünde klasik PID denetleyiciye göre daha etkin olduğu, sistemi ani değişikliklere karşı daha dayanıklı bir duruma getirdiği görülmüştür. Aynı zamanda sisteme verilen ısı, ayarlayıcı değişken olarak seçilerek hem sıcaklık hem de dönüşümün kontrolü başarıyla sağlanmıştır [19].

Özkan (2006), genelleştirilmiş model kontrol stratejisini (GMC), kesikli stiren polimerizasyon reaktöründe farklı başlatıcı başlangıç derişimleri için elde edilen optimum sıcaklık profillerine uygulamıştır. Genelleştirilmiş model kontrol algoritması oluşturulup, benzetimi yapılmış kesikli bir polimerizasyon reaksiyonunun sıcaklık kontrolüne uygulanmıştır. Benzetim programı iki farklı optimum işletim koşulunda çalıştırılarak istenen dönüşüm ve sayıca molekül ağırlığına GMC kontrol algoritmasıyla ulaşılması sağlanmıştır. Jenerik model kontrolün performansı, istenilen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşılıp ulaşılmadığına bakılarak test edilmiştir. Jenerik model polimerizasyonun doğrusal olmama özelliğine rağmen iyi ve güzel bir kontrol sağlanmıştır [20].

Özkan ve ark. (2001), ceketli kesikli reaktörde gerçekleşen stirenin serbest radikalçözelti polimerleşmesine doğrusal olmayan kontrol yöntemini uygulamışlar ve istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için kontrolün performansını incelemişlerdir. Polimer kalite özellikleri için optimum sıcaklık profilleri, Hamiltonian optimizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Ceketli polimerleşme reaktörünün kütle ve enerji denkliklerini içeren benzetim programını optimum değerleri hesaplamak için kullanmışlardır. Benzetim programının geçerliliğini gözlemek için, kontrol amacıyla, bazı deneysel ve teorik dinamik

alışmalar yapmışlardır. Deneysel ve teorik doğrusal olmayan kontrolün optimum sıcaklığı izleyip izlemediği sorgulanmıştır. Reaktöre verilen ısı, kontrol değişkeni olarak seçilmiştir. Isı girişi ve reaktör sıcaklığı arasındaki ilişkiyi veren NARMAX, sistem dinamiğini ifade edecek şekilde seçilmiş ve bu modeli kontrol sistemini parametrik bir model olarak tanımlamak için kullanmışlardır. NARMAX model parametrelerini, Levenberg Marquard algoritması kullanarak belirlemişlerdir. Benzetim programını, sistem ve kontrol parametrelerini hesaplamak için kullanmışlardır. NARMAX modeli ve dinamik matris ile doğrusal olmayan model kontrolün etkinliğini ve performansını test etmişlerdir. Doğrusal olmayan model kontrolü, reaktör sıcaklığını istenen sıcaklık yörüngesinde tutmak için deneysel ve teorik olarak kullanmışlardır. Teorik benzetim sonuçlarını deneysel kontrol verileriyle karşılaştırmışlar ve sonuçta kontrol benzetim programının kontrol edilen reaktör sıcaklığının davranışını ifade ettiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca, doğrusal olmayan model temelli kontrolün reaktör sıcaklığını optimum yörüngede başarıyla tuttuğunu gözlemlemişlerdir [21].

Ponnuswamy ve ark. (1983), deneysel reaktör sistemini çevrim içi ölçümlerden ve kesikli polimerleşme reaktörlerinin bilgisayar kontrolünden kaynaklanan çeşitli problemleri incelemek için tasarlamışlardır. Densitometre, viskozimetre, SEC ve GPC düzeneklerinden GPC'yi kesikli reaktöre çevrim içi yerleştirmişler ve polimerleşme süresince moleküler ağırlık ve monomer dönüşümünü gözlemek için bir bilgisayara aktarmışlardır. Bilgisayar yazılımını çevrim içi bilgi edinme ve verilerin işlenmesi için geliştirmişlerdir. Prosesin toplam hedefini çeşitli çevrim içi ölçümler ve proses kontrol bilgisayarı kullanarak, bir kesikli polimerleşme prosesine gerçek-zaman kontrolünün uygunluğunu göstermek olarak belirlemişlerdir [22].

Randall ve ark. (1992), çalışmalarında yarı kesikli, ceketli bir emülsiyon polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Ceketten geçirilen suyun sıcaklığı ayarlanabilir değişken olarak alınmıştır. Reaktör sıcaklığındaki sapmanın 1 °F 'dan az olmasını istemişler ve bu amaçla parametreleri kendinden ayarlanabilen PID denetici tasarımı yapmışlardır. Sonuç olarak; kendinden ayarlamalı PID ile reaktör sıcaklığının istenen değerde başarıyla tutulduğu

görülmüştür. Yaz ve kış zamanlarındaki proses işletim koşullarında, denetleyicinin sıcaklık kontrolünü başarıyla gerçekleştirdiği görülmüştür [23].

Rantow ve ark (2005), yaptıkları çalışmada n-bütül akrilatın yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonunun gerçekleştiği yarı kesikli polimer reaktörü için model denklikleri geliştirmişler, farklı reaktör sıcaklıkları için monomer dönüşümleri ve minimum başlatıcı miktarları belirlemişlerdir. Çözücü olarak ksilen, başlatıcı olarak (t-bütül peroksit) kullanmışlardır. Başlatıcı madde pahalı olduğu için minimum miktarda kullanılmak istenilmiştir. Sistemde 140 °C ve üzerinde çalışılmıştır. Başlatıcı besleme ile birlikte sisteme verilmiştir. İzlenen kontrol stratejisinin amacı, minimum miktarda başlatıcı kullanılarak en yüksek dönüşüme ulaşmaktır. Çalışma sonunda, yaptıkları optimizasyonla yüksek dönüşümde, yüksek kalitede ve düşük maliyette ürün elde edebilmişlerdir. Model parametreleri (reaksiyon hız sabitleri) çevrimdışı ölçülen dönüşüm, ortalama molekül ağırlığı, dallanma noktaları sayısından tahmin edilmiştir. Model kullanılarak, çözücü, monomer çözeltisi, başlatıcı miktarının optimal profilleri ve reaktör sıcaklığı hesaplanmıştır. Bunların özelliği çoklu amaç performans indeksini minimize eden olmasıdır. Reaksiyon hız ifadeleri, proses modelleri, kütle denklikleri verilmiştir. 160 °C ve 180 °C sıcaklıkları arasında ölçümler yapılmış ve model tahminleri yapılarak ilgili grafikleri verilmiş, monomer dönüşümü, sayıcı ortalama molekül ağırlığı belirlenmiştir [24].

Rezende ve ark. (2008), çalışmalarında doğrusal olmaması nedeni ile geleneksel yöntemlerle optimize edilemeyen endüstriyel boyutlu bir reaktörde GA kullanarak yüksek oranda ürün elde etmeyi hedeflemişlerdir. Reaktörde 3 fazlı katalitik, o-cresol hidrojenasyonu ile 2-metil-sikloheksanol elde edilmektedir. Prosesin optimizasyonu için reaktör modellemesi yapıp GA kodları oluşturulmuştur. GA ile proses girdileri üzerinden, kısıtlayıcı olarak dönüşüm seçilip, amaç fonksiyonunun (elde edilen ürün) maksimum olması sağlanmıştır. Yapılan birçok simülasyon denemesi neticesinde GA ile sistem başarılı şekilde optimize edilebilmiştir. Yapılan çalışma esnasında GA performansı üzerinde GA parametrelerinin önemi büyük olduğundan, yapılan bir dizi teorik çalışma sonunda optimum GA parametreleri popülasyon büyüklüğü 25-50, mutasyon olasılığı 0,0005-0,01 ve çaprazlama olasılığı

0,6 seçilerek sistemin optimizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir [25].

Tyner ve ark (2000), MMA'ın serbest radikal polimerizasyonu incelemişlerdir. Başlatıcı olarak AIBN (azo-bis-isobutronitril), çözücü olarak toluen kullanmışlardır. Çalışmalarında başlatıcı etkinliğinin 0,5-0,7 arası değerlerde değiştiği belirlenmiş ve bu değere göre sayıca ortalama molekül ağırlığı, monomer dönüşümü ve zincir uzunluğu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kullanılacak başlatıcı miktarı ve reaksiyonun tamamlanması için gereken sürenin minimum olması için optimizasyon yapılmıştır. Yüksek kalitede polimer elde etmek için, düşük derişimlerde başlatıcı kullanılmasının gerektiğini görmüşlerdir [26].

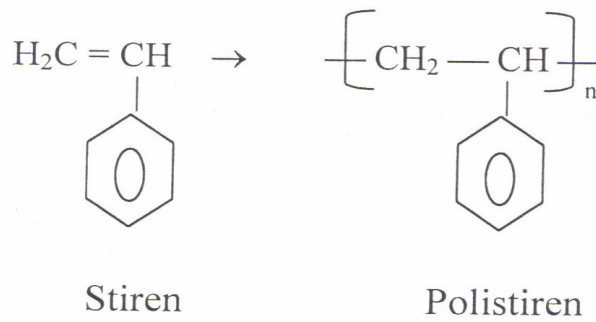
Yazıcı ve ark. (2002), endüstride sık kullanılan fırınların basit bir modeli olarak bir sıcaklık kontrol seti üzerinde kendinden ayarlamalı PID denetleyici tasarımına uygulamışlardır. Sonuç olarak; PID denetici parametrelerinin kendinden ayarlanması için açık çevrim Nichols-Ziegler metodunun MATLAB uyarlamasının kullanılması ile sıcaklık kontrol uygulamaları başarılı sonuçlar vermiştir. Basamak etkisi değişikliğinde, tasarlanan PID denetleyici sürekli hal cevabında yaklaşık %3'lük bir aşım değeriyle referans değerine geldiğini görmüşlerdir [27].

3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON

3.1. Polimerler ve Genel Özellikleri

Polimer terimi, monomer adı verilen daha basit birimlerin tekrarlanması ile oluşan molekülü ifade eder. Polimerler için makro molekül terimi de kullanılmaktadır. Polimerler, doğal veya yapay olarak elde edilebilirler. Doğal polimerler basit bir tekrar eden birime sahiptir. Polimer bazlı endüstriler, doğal malzemelerden başlar. Endüstriyel gelişmedeki ikinci aşama, doğal polimeri daha yararlı olabilecek şekilde modifiye etmektir.

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak “Polistiren” verilebilir. Polistiren birçok Stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur. Şekil 3.1’de polistirenin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1. Polistiren polimeri

Yukarıda görüldüğü gibi stiren monomerinin polimerizasyonu ile bu monomeri çok sayıda içeren polistiren elde edilmektedir.

1920-1930'lara kadar, polimer malzemelere dayalı bazı endüstriler birbirinden

Üretim yapılmıştır. Polimerlerin kimyası ve fiziği yıllarca teknolojinin gerisinden geldi. 1920 yılında, Staudinger kauçuk gibi malzemelerin, küçük moleküllerin fiziksel birleşmesiyle oluşan bir yapı olmadığını, aslında oldukça yüksek molekül ağırlıklı uzun zincirli moleküller olduğunu savunan makromoleküler hipotezini ileri sürmüştür. Bu malzemeler, küçük moleküllerde kullanılan metotlarla kolaylıkla karakterize edilemediğinden, çoğu kimyacı, polimer araştırmasına kayda değer bir uğraş gözüyle bakmadı. Halbuki 1930’larda Emil Fischer’in proteinler, Meyer ve Mark’ın selüloz ve Carothers’in polikondensasyon üzerine yaptığı çalışmalar Staudinger’in fikirlerinin kabul için bir temel oluşturdular. Yine, II. Dünya Savaşı, araştırmaların hızla arttığı ve teorilerin pratikle doğrulandığı bir dönem olarak kabul edilmeli. Debye’nin ışık saçınımı ile ilgili, Flory’nin viskoz akış ile ilgili çalışması ve Harkins’in emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili teorisi hkmet tarafından desteklenmiş projeleri artırdı. Ziegler’in düzenli polimerler vermeyi sağlayan sentetik katalizörü bulması ve Natta’nın 1950’lerde bu sistemleri genişletmesi, polimer biliminde birçok temel görüşü değiştirmiştir.

Polimerlerin kullanımı, otomobil, gıda, giysi ve elektronik gibi birçok endüstriyel alanda devamlı olarak artmaktadır. Amerika’da son yirmi yılda plastik malzeme üretimi beş kat artmıştır. Bu sayıya yeni ve farklı plastik malzemelerin araştırılması sayesinde ulaşılmıştır. şu anda polipropilen neredeyse tüm otomobillerde kullanılmaktadır. Polietilentereftalattan (PET) yapılan alkolsüz içecek şişeleri cam şişelerin, polietilen (PE) plastik torbalar da manavlardaki kağıt torbaların yerlerini almışlardır.

Tüketiciler, birçok plastik ürünün aynı polimerden üretildiğini görmüşlerdir. Örneğin, arabaların alet düzeni panelinde ana malzeme olarak kullanılan PP, aynı zamanda araba aküleri, iç-dış döşeme, poliolefin giysilerde de kullanılmaktadır. Her bir kullanım için polimerin belirli bir özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu talepleri karşılamak için, polimer endüstrileri, yüksek kaliteli çok farklı ürünler imal etmektedir. Son yıllarda, polimer kalitesinin belirlenmesinin ciddiyeti artarken, ürün çeşitliliğinin artırılması için de tüketicilerden baskı gelmektedir. Gelecekteki polimer endüstrilerinde, imalat performansı ve güvenliği kadar, ürün kalitesini de maksimize

edecek olan teknolojiler rekabet edecektir [28].

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

3.2.1. Kimyasal bileşimine göre

a. Organik polimerler

Yapılarında başlıca C atomu olmak üzere H, O, N ve halojen grubu atomları içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türde ise “homozincir”, farklı türden ise “heterozincir” polimerlerini oluştururlar. Bir atomun polimer zinciri üzerinde yer alabilmesi için iki değerlikli olması gereklidir. Ayrıca ana zinciri oluşturan atomlar arasındaki bağların yeterli enerjide olması gerekir. Ancak bu şartlar sağlandığında kararlı yapılar elde edilebilir [29].

b. İnorganik Polimerler

Organik polimerler kadar yaygın değildirler. Ana zincirde C atomu yerine, periyodik cetvelin IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo ve heterozincir yapılar oluştururlar. Alümina silikat, polisiloksan bunlara örnektir [29].

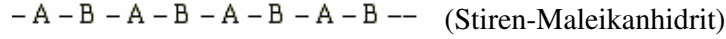
3.2.2. Yapılarına göre

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen ve stirenden elde edilen polistiren verilebilir.

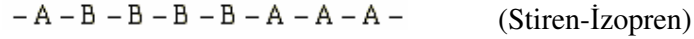
Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir.

Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere “terpolimer” denir. Kopolimerlerin çeşitlerini üçe ayırabiliriz.

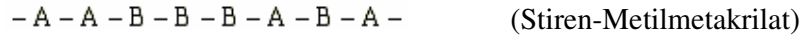
a. Ardaşık kopolimer



b. Blok kopolimer



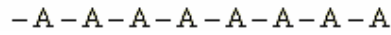
c. Düzensiz kopolimer



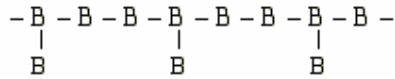
Şekil 3.2. Kopolimer zincirlerinin yapısı. (a) Ardaşık (b) Blok kopolimer (c) Düzensiz kopolimer

Polimer zincirler ister homopolimer ister kopolimer olsun, üç farklı formda bulunabilirler [29].

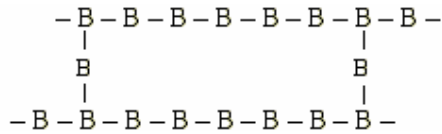
1. Doğrusal



2. Dallanmış



3. Çapraz Bağlı



Şekil 3.3. Polimer zincirinin yapısı (1) Doğrusal, (2) Dallanmış, (3) Çapraz bağlı

3.2.3. İşleme esasına göre

Polimerlerin en önemli sınıflandırılma şekli, “*termoplastik*” ve “*termoset*” adları altında işleme yöntemlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Termoplastik malzemeler ısı ve basıncın etkisi altında yumuşayan, akan, bu durumda şekil alabilen ve

soğutulduğunda sertleşebilen plastiklerdir. Termosetler ise ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir [29].

3.2.4. Fiziksel yapılarına göre

Polimer molekülünün sürekli hareket halinde olduğu yapıya “*amorf yapı*” denir. Zincirler bir biçimden ötekine, gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Polimerlerde atomlar belli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmiş ise buna “*kristalin yapı*” denir [29].

3.2.5. Sentez yöntemlerine göre

Polimerizasyon reaksiyonlarını iki temel grupta toplayabiliriz. Bunlardan birisi zincir (katılma) reaksiyonları, diğeri ise kondensasyon reaksiyonlarıdır [29].

Kondensasyon Polimerizasyonu

Polimerler bir ester oluşumu gibi kondensasyon reaksiyonu ile sentez edilirler. Kondensasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondensasyon polimerlerini oluştururlar.

Basamaklı polimerleşme fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğeri bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerleşme ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar [29].

Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

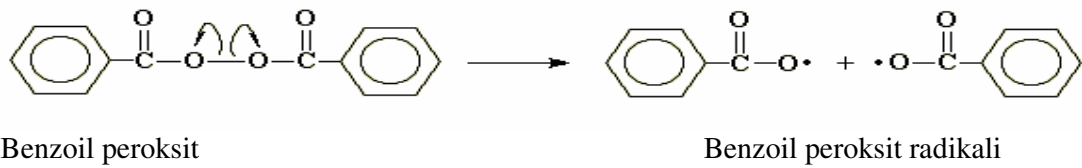
Monomerden polimere kadar olan reaksiyonlarda, yan ürün oluşmaksızın meydana gelmeleri ile karakterize edilirler. Polimer zincirinin oluşumu bir saniyeden daha kısa bir süre içinde ve birdenbire meydana gelir. Bu reaksiyonları genellikle doymamışlık içeren Stiren, etilen, vinilklorür gibi dien veya vinil monomerler verirler [29].

Serbest Radikalik Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur.

Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikler ve redoks çiftleri kullanılır.

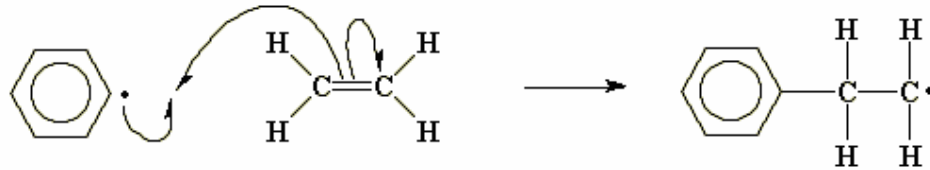
Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Şekil 3.4’de benzoil peroksit ısı etkisi ile (60-90 °C) parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmektedir.



Şekil 3.4. Benzoil peroksitin radikallerine ayrılması

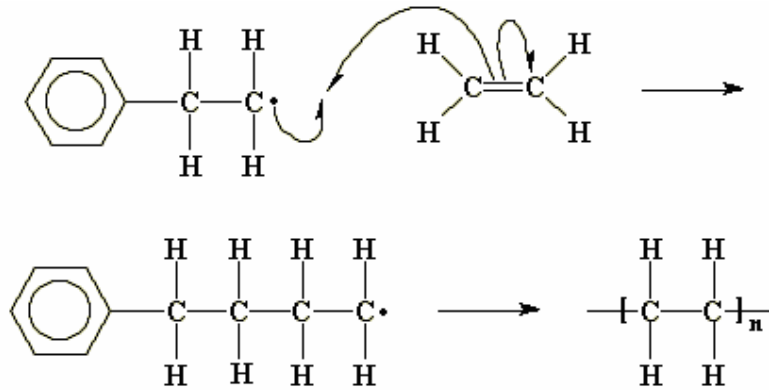
Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Şekil 3.5’de görüldüğü gibi başlatıcıdan

oluşan radikaller etilen molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken böylece polimerizasyon reaksiyonunu da başlatmış olmaktadır.



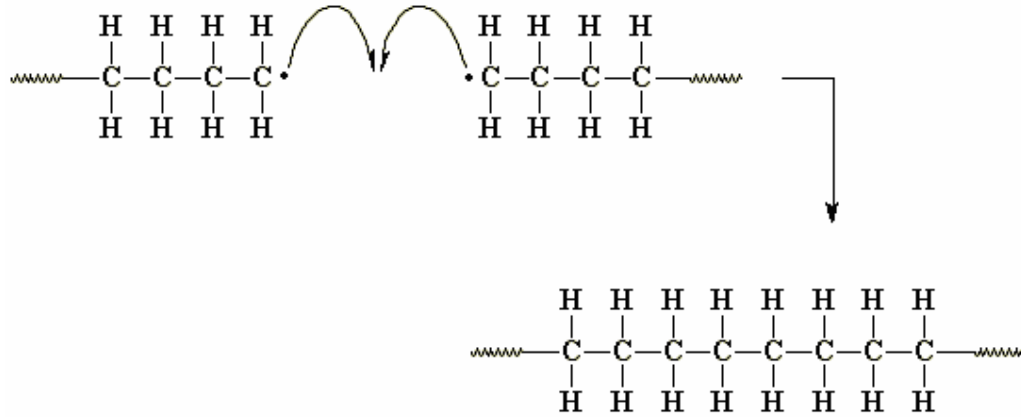
Şekil 3.5. Başlatıcı radikallerin yeni radikal oluşturması

Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek Şekil 3.6’da görüldüğü gibi polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.



Şekil 3.6. Polimer zincirinin büyümesi

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmeye başlar. Şekil 3.7’de radikallerin sönmülerek polimer oluşumu görülmektedir.



Şekil 3.7. Radikallerin sönümlenmesi ve polimerizasyonun tamamlanması

Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönümlenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır [30].

İyonik Polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübstüye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur.

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir [29].

3.3. Polimerizasyon Reaksiyonları ve Polimerizasyon Kinetiği

Monomerden polimere dönüşüm bakımından iki zıt davranıştır. Tipik bir basamaklı

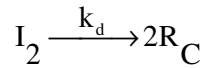
(kondensasyon) polimerizasyonda, oluşan her polimer, bir monomer veya diğer polimerlerle reaksiyona girebilir. Her bir dimer, trimer vb monomer kadar reaktiftir. Tipik bir zincir (katılma) polimerizasyonda ise, her bir polimer oldukça kısa bir sürede oluşur, ölü hale gelir ve kalan monomerle reaksiyon ile değişime uğramaz. Büyüyen zincirler monomer toplayabilir fakat ne monomer kendisi ve ne de ölü polimer monomer toplayamaz.

Bu bölümde, stirenin toluen çözücüsü içinde ve benzoil peroksit başlatıcısı (BPO) ile oluşan serbest radikalik polimerizasyon mekanizması verilmiştir.

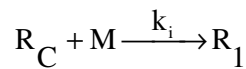
Stirenin toluen çözücüsü içerisinde peroksit başlatıcısı ile gerçekleşen serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlama, büyüme ve sonlanma adımları ile yürür.

İlk radikal oluşumu:

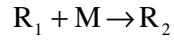
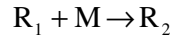
Benzoil peroksit ($C_4H_{10}O_4$) $60^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak Benzoil oksil radikalleri ve az oranda ikincil radikaller oluşurlar.



Başlama reaksiyonu: Serbest radikaller monomerin çift bağının bir elektronunu çekerek bağ oluşturur. Diğer elektron ise monomerin ucuna kaçar ve böylece ilk polimerik radikal oluşur.

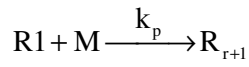


Büyüme Reaksiyonu: Başlama basamağında oluşan ilk polimerik radikaller monomer katarak zincirin uzamasını sağlarlar.

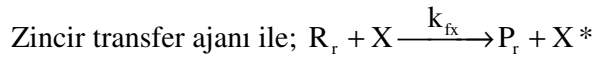
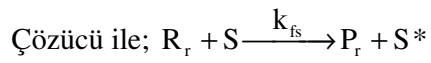
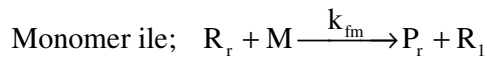


...

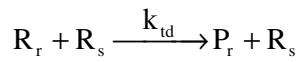
...



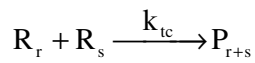
Zincir transfer reaksiyonları: Oluşan monomer ve aktif polimer radikalleri çözücü ve zincir transfer ajanı ile reaksiyona girebilirler.



Sonlanma reaksiyonu: Sonlanma iki aktif polimer zincirinin birleşmesiyle veya iki aktif zincirin ayrı ayrı aktifliğini yitirerek ölü polimer zinciri haline geçmesi şeklinde gerçekleşir.



veya,



şeklinde ifade edilir [3].

3.4. Polimerizasyon Prosesleri

Oldukça yüksek ısıнын ortaya çıktığı polimerizasyon proseslerinde, özellikle zincir polimerleşmesinde çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkıldığı için, artan viskozite ve polimerlerin ısı iletkenliklerin düşük olması nedeni ile sıcaklık kontrolü zorlaşır ve her polimerin tepkime mekanizması farklı olduğu için sistem parametrelerine göre uygun polimerleşme proseslerinin, seçilmesi gerekir. Polimerleşme prosesleri yığın, süspansiyon, emülsiyon ve çözelti polimerizasyonu olmak üzere dört yöntemle yapılmaktadır [28].

3.4.1. Yığın Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay kolay uzaklaştıramayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Yerel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir [28].

3.4.2. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniği endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonu sonucu polimerizasyon şartlarına bağlı olarak 50-1000 mikrometre çapında, gözenekli veya gözeneksiz partiküller elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonunda iki faz vardır. Monomer fazı dağıtma fazı bir

polimer süspansiyon polimerizasyonu için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin, dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için de su, dağıtma fazı olarak kullanılır. Monomer damlacıkları yapısında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler. Isı vb. etkiler ile polimerizasyon reaksiyonunun başlatılır. Reaksiyon sonucunda her monomer damlası bir polimer partiküle dönüşür. Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en büyük sorun partiküllerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bunu eklemek için dağıtma fazına partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizör maddeler eklenir. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir [28].

3.4.3.Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur. Bunlardan en yaygın kullanılan sodyumdodesilsülfattır. Bu polimerizasyon tekniği ile 1 mikrometre civarında tek düze küresel partiküller elde edilir [28].

3.4.4. Çözelti Polimerizasyonu

Monomerin uygun çözeltilerde seyreltilmesi, reaksiyon süresince ısının ayrılması ile gerçekleşen yerel ısınmaları engeller. Çözelti polimerizasyonun blok polimerizasyondan bir başka üstünlüğü de reaksiyon sona erdiğinde oluşan polimerin çözülmüş halde eldesidir ki bu daha sonraki işlemler için kolaylık sağlar. Ayrıca bu yöntem, polimerizasyonla ilgili araştırmalarda en uygun ve en çok tercih edilen yöntemdir. Uygun çözücüler kullanılarak ve monomer konsantrasyonunu belirli

ölçülerde değiştirerek polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna bağımlılığı, zincirin çözücü yardımı ile transfer yeteneği vb. faktörler incelenebilir.

Çözücünün özelliği, hem monomerin hem de oluşmuş polimerin bu çözücüde oldukça iyi çözülmesidir. Monomer çözücüde çözüldüğü için, konsantrasyonu zamanla azalır. Bu sebepten elde edilmiş polimerin molekül ağırlığı artar. Çözelti polimerizasyonunda ek ekipmanlar gerekeceğinden maliyeti fazladır. Deneysel olarak gerçekleştirilen radikal polimerizasyonlar için uygundur [28].

3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin ne sonlanmaları da tamamen rastlantısal olup, zincirlerdeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle ister doğal ister yapay olarak elde edilsin ortaya çıkan ürün çeşitli moleküler ağırlıklardaki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir moleküler ağırlık dağılımından ve ortalama bir molekül ağırlığından söz etmek gerekir. Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilmesine göre üç kategori altında toplanır [30].

3.5.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_n$)

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları w kadarsa; molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i ; M_i molekül ağırlığındakilerin kesri ve X_i ; M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere Eş. 3.1 yazılabilir [30].

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i$$

(3.1)

3.5.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$)

Işık saçılması ultrasantrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı Eş. 3.2 ile verilir.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (3.2)$$

Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur (birim hacimde gram olarak).

3.5.3 Vizkozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$)

Polimer çözeltisinin vizkozitesi kullanılarak elde edilir. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Her bir konsantrasyonda çözünen moleküllerin etkisi vizkoziteye etkileri Eş. 3.3 ile belirlenir.

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \text{ ya da } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (3.3)$$

Burada η_0 ve η sırasıyla çözen ve çözeltinin vizkoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşimleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle

etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünün birim konsantrasyon başına vizkoziteye etkisi Eş. 3.4 ile verilebilir.

$$((\eta/\eta_0)-1)/c \quad (3.4)$$

Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin vizkoziteye etkisi Eş.3.5 ile verilebilir.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1 \right) / c \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada, $[\eta]$ gerçek vizkozite değeridir. Bu arada $[\eta]$ gerçekte bir vizkozite değildir. η , η_0 'a bağımlı olduğundan vizkozite birimi içermez. Herhangi bir molekülün çözeltisinin gerçek vizkozitesi molekülün şekli ve moleküler kütlesini belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözgünde sentetik bir polimerin gerçek vizkozitesinin mol tartısına bağımlılığı Eş. 3.6 ile verilir.

$$[\eta] = KM^a \quad (3.6)$$

Burada M, polimerin moleküler kütlesi; K ve a deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Viskozite ortalaması molekül ağırlığı için Eş. 3.7 kullanılır.

$$M_v = \left[w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad (3.7)$$

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile viskozite ortalaması molekül ağırlığı a=1 için birbirine eşittir. Teorik olarak monodispers bir polimerde sayı ortalaması molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması molekül ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikte uzaklaştıkça moleküler ağırlık ortalamaları da birbirinden

uzaklaşmaya başlar. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ şeklinde bir sonuç ortaya çıkar.

4. YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN MODELLENMESİ ve BESLEME GİRİŞ SICAKLIĞI PROFİLİ ELDESİ

4.1. Yarı Kesikli Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Modellenmesi

Kesikli reaktörler kimyasal endüstri, organik kimya ve biyoteknoloji proseslerinde çok kullanılan bir reaktör tipidir. Bu reaktörlerin kullanılma nedenleri:

- 1) Reaksiyon seçiciliğini geliştirmek için reaktant derişiminin kontrolü,
- 2) Polimerleşme gibi tepkimelerde ürünün derişim dağılımının kontrolü amacıyla reaktantların küçük miktarlarda eklenmesi,
- 3) Ekzotermik tepkimelerde reaksiyonun ısı ürününün kontrolü,
- 4) Organizma veya enzim üretiminde substratın toksik madde vermesinin önlenmesi,
- 5) Seçiciliği ve dönüşümün artırılması için ürünün uzaklaştırılması,
- 6) Isıl parçalanmanın önlenmesidir.

Ancak, kimyasal ve biyokimyasal endüstrisinde yarı kesikli reaktörler az kullanılmaktadır. Bunun esas nedeni, bu tip reaktörlerde, diferansiyel denklemlerin analitik çözümlerinin zor olmasıdır. Ayrıca, yarı kesikli reaktörlerde, derişim, sıcaklık ve hacim sürekli değişmektedir.

Yarı kesikli reaktörlerde yükleme koşulları, reaktör sıcaklık profili ve besleme hızı profillerinin saptanması gerekir. Bu değerler genellikle deneme yanılma, dinamik optimizasyon, deneylerle bulunur.

Sürekli proseslerde, çözücü, monomer ve başlatıcı reaktöre konulduktan sonra belli bir akış hızında gönderilirken, yarı kesikli reaktöre, başlangıçta belli bir miktar materyal konulur. Ancak bu miktarın ne kadar olacağı, ne olacağı bir problemdir. Minimum miktar karıştırılabilecek miktar olarak alınabilir ki bu da reaktörün yaklaşık %10-15'dir [4].

Polimerizasyon reaktörleri, modern kimyasal reaktör tasarım teknikleri kullanılarak modellenenebilir. Bu yaklaşımın esasında, farklı kimyasal türler üzerinden yapılan kütle denkleğinin yanı sıra enerji denkleğİ de vardır. Her durumda, farklı türlerin oluşum oranını tanımlamak için kimyasal kinetik bilgisi veya reaksiyonla olan ısı üretimini tanımlamak için enerji denkleğİ kullanılmaktadır. Bu terimler, reaktöre özgü akış terimleriyle birleştirilir. Denklekler şu standart forma göre düzenlenir [31].

$$\text{Birikim} = \text{Giriş} - \text{Çıkış} + \text{Üretim} - \text{Tüketim}$$

4.2. Monomer ve Başlatıcı için Kütle Denklekleri

Başlatıcı ve monomer kütle denklekleri için bazı varsayımlar yapılmıştır. Bu varsayımlar şu şekilde sıralanabilir;

1. Reaktörde tam karıştırma olup, tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece, konsantrasyonda meydana gelen değışimler, reaksiyon esnasında oluşan değışimlere eşittir.
3. Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değışimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
4. Zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
5. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
6. Radikallerin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır,
7. Sürenin ısı polimerleşmesi göz önüne alınmamıştır.
8. Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır, $g(X) = 1$ alınmıştır.

Serbest radikalik polimerizasyon için;

$$\text{Başlama reaksiyon hızı} : R_i = 2fk_d I$$

(4.1)

$$\text{Sonlanma reaksiyon hızı: } R_i = (k_{tc} + k_{td}) [R^2] \quad (4.2)$$

Bu denklemlerde görülen "f", başlatıcı verimidir. Başlatıcı verimi genelde 0,2 ile 0,7 arasında değişir. Başlatıcı verimini etkileyen iki etken vardır. Birincisi, gelişen zincirin başlatıcı ile zincir transferine girmesidir. Bu reaksiyon ile başlatıcı konsantrasyonu artmaz ve başlatıcı boşa harcanmış olur. İkincisi ve daha etkini, yan reaksiyonlardır. Başlatıcının ayrışmasından hemen sonra, iki radikal, çözücü ve monomer moleküllerinin kafesine yakalanır. Yaklaşık 10^{-10} saniyelik kısa bir sürede, radikallerden biri uzaklaşmadan, birbirleriyle reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar, başlatıcıyı oluşturmak için yeniden birleşme reaksiyonları veya polimerizasyonun başlamasını engelleyici yeni türlerin oluşumuyla sonuçlanan diğer yan reaksiyonlar olabilir [31].

Yarı kararlı hal yaklaşımında başlama reaksiyon hızı sonlanma hızına eşittir. Buna göre;

$$2fk_d I = (k_{tc} + k_{td}) [R^2]$$

denkliği yazılabilir.

Buradan R çekilirse, Eş. 4.3 elde edilebilir.

$$R = \left(\frac{2fk_d I}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0.5} \quad (4.3)$$

Sonlanma hız sabiti, Eş. 4.4 gibidir.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (4.4)$$

Başlatıcı İçin Kütle Denkliği:

Yarı kesikli reaktörlerde hacim değişimi olduğu için, diferansiyel ifadelerde bu değişim

belirtilmiştir. Başlatıcı olan benzoil peroksitin (BPO) zamanla değişimi Eş.4.5’de gösterildiği gibidir.

$$\frac{d(VI)}{dt} = -k_d IV + F_I I \quad (4.5)$$

Toplam hacmin zamanla değişimi Eş. 4.6’daki gibi ifade edilir.

$$\frac{dV}{dt} = F_I + F_M = F_T \quad (4.6)$$

Başlatıcının reaktöre beslenme hızı oldukça küçük olduğundan bu değer ihmal edilebilir.

$$F_I = 0$$

Eş. 4.6’nın integrali alınarak reaktör hacmi şu şekilde ifade edilir:

$$\int_0^t \frac{dV}{dt} = F_T \Rightarrow V = F_T t + c$$

$t=0$ anında ise, $c=V_0$ olur ve integral sabiti bu şart kullanılarak elde edilmiş olunur. Eş. 4.6 yeniden düzenlenirse, hacim için Eş. 4.7 elde edilir.

$$V = F_M t + V_0 \quad (4.7)$$

Eş. 4.5 açık şekilde yazılıp, Eş. 4.6 ve Eş. 4.7 yerine yazılırsa, başlatıcı konsantrasyonunun zamanla değişimi elde edilir.

$$V \frac{dI}{dt} + IF_M = -k_d IV + F_I I$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - \frac{IF_M}{V} \quad (4.8)$$

Monomer İçin Kütle Denkliği:

Monomer olan stirenin zamanla değişimi Eş. 4.9'da gösterildiği gibidir.

$$\frac{d(MV)}{dt} = -k_p[R^*]MV + F_M M \quad (4.9)$$

Eş. 4.9'da verilen diferansiyel ifade daha açık şekilde yazılarak ve gerekli düzenlemeler yapılarak ve monomerin zamanla değişimini gösteren ifade aşağıdaki gibi elde edilir.

$$M \frac{dV}{dt} + V \frac{dM}{dt} = -k_p[R^*]MV + F_M M$$

Reaksiyonun başlangıç anında, monomer konsantrasyonu M_0 'dır.

$$M(0) = M_0$$

Monomerin zamanla değişimini Eş. 4.10'da gösterildiği gibidir. Monomerin harcanma hızı, R_m ile ifade edilir.

$$R_m = \frac{dM}{dt} = -k_p[R^*]M + \frac{F_M M_0}{V} - \frac{F_M M}{V}$$

(4.10)

4.3. Reaktör Ve Ceket İçin Enerji Denklikleri

Reaktör ve ceket için denklikler oluşturulurken şu kabuller yapılmıştır;

1. Reaktör içinde tam karıştırma vardır.

2. Karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağı değildir.
3. Karışımın yoğunluğu sabittir.
4. Polimerizasyonun başlama ve sonlanma basamaklarındaki ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir ve monomer sadece çoğalma basamağında tükenmektedir [3].

Reaktör için enerji denkliği:

$$\frac{d(V\rho c_p T_r)}{dt} = F_T T_M \rho c_p + Q + (-\Delta H_R) R_M V - UA(T_r - T_c) \quad (4.11)$$

$$\frac{d(VT_r)}{dt} = F_T T_M + \frac{Q + (-\Delta H_R) R_M V - UA(T_r - T_c)}{\rho c_p} \quad (4.12)$$

$$V \frac{dT_r}{dt} + T_r \frac{dV}{dt} = F_T T_M + \frac{Q + (-\Delta H_R) R_M V - UA(T_r - T_c)}{\rho c_p} \quad (4.13)$$

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{Q}{V\rho c_p} + \frac{(-\Delta H_R) R_M}{\rho c_p} - \frac{UA(T_r - T_c)}{V\rho c_p} + \frac{F_T(T_M - T_r)}{V} \quad (4.13)$$

Tüm ısı aktarım katsayısı, U (W/m²K), iki farklı şekilde de kullanılabilir:

$$1. U = \frac{1}{S\eta_r^{0.33} + F} \quad [43] \quad (4.14)$$

Burada U, viskozite ve karıştırma hızına bağlıdır.

$$S = \frac{D_T^{1.25}}{1.01k_r^{0.67} \rho^{0.66} N_k^{0.66} D_i^{1.45} c_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (4.15)$$

$$F = \frac{D_T x}{D_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x) h_0} \quad (4.16)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem [3];

$$\eta_r = \eta_0 + 0.9615 \frac{[(M_0 - M)MW]^{0.654}}{(I_0 - I)^{-0.588}} \quad (4.17)$$

η_0 : başlangıç anındaki viskozite değeri

$$\eta_0 = 3.727 * 10^{-3} T_0 + 3.009 * 10^{-3} M_0^2 - 327.6 I_0^3 \quad (4.18)$$

$$2. U = U_0 - \alpha x_p \quad [12] \quad (4.19)$$

Burada ise U, monomer dönüşümüne bağlı olarak değişmektedir. U_0 ve α deneysel çalışmalardan elde edilmiştir [12].

Ceket için enerji denkliği:

Soğutma suyunun yoğunluğu, ısı kapasitesi ve cekete giriş sıcaklığı sabit olduğunda ceket için enerji denkliği

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{m_c C_{pc} (T_{ci} - T_{co}) + UA(T_r - T_c)}{V_c \rho C_p} \quad (4.20)$$

$$T_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (4.21)$$

T_{ci} : Soğutma suyu giriş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)

T_{co} : Soğutma suyu çıkış sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)

4.4. Moment Denklemleri

$$M_m = MV \quad (4.22)$$

$$M_s = SV \quad (4.23)$$

M ve S reaktördeki monomer ve çözücü konsantrasyonudur.

$$\alpha = \frac{k_p M}{(k_p + k_{fm})M + k_{fs} C_s + k_t R} = \frac{k_p M}{k_p M + k_t R} \quad (4.24)$$

Eşitliklerde kullanılan k_{fm} , k_{td} , k_{fs} ve k_{to} sırası ile monomere zincir transferi, oransızlaşma ile sonlanma, çözücüye zincir transferi ve bağlanma ile sonlanma reaksiyon hız sabitleri olup Eş. 4.4'e bağlı olarak $k_t = k_{tc}$ olarak alınmıştır. Moment ifadelerinde kullanılan a değeri Eş. 4.24'de verilmiştir [26].

Sıfırıncı Moment:

Sıfırıncı moment ifadesi aşağıdaki gibi verilmiştir [26].

$$\frac{d(\lambda_o V)}{dt} = (k_{fm} M_m + k_{td} R V + k_f M_s) \alpha R + \frac{1}{2} k_{tc} R^2 V \quad (4.25)$$

Eş. 4.25 düzenlendiğinde Eş. 4.26 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned} V \frac{d\lambda_o}{dt} + \lambda_o \frac{dV}{dt} &= 0.5 k_{tc} R^2 V \\ \frac{d\lambda_o}{dt} &= 0.5 k_t R^2 - \frac{F_T \lambda_o}{V} \\ \frac{d\lambda_o}{dt} &= 0.5 k_d I - \frac{F_M \lambda_o}{V} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Birinci Moment:

Birinci moment ifadesi aşağıdaki gibi verilmiştir [26].

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = [(k_{fm} M_m + k_{td} R V + k_{fs} M_s)(2\alpha - \alpha^2) + k_{tc} R M] \frac{R}{(1 - \alpha)} \quad (4.27)$$

Eş. 4.27 düzenlendiğinde Eş. 4.28 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned} \lambda_1 \frac{dV}{dt} + V \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_{tc} R^2 M}{1 - \alpha} \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_t R^2 M}{(1 - \alpha)} - \frac{\lambda_1 F_M}{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_1}{dt} &= RM(k_p M + k_t R) - \frac{F_T \lambda_1}{V} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= M^2 I^{0.5} \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{0.5} k_p + k_t k_d M I - \frac{\lambda_1 F_T}{V}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

İkinci Moment:

İkinci moment ifadesi Eş. 4.29’da verilmiştir [26].

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = [k_{fm} N_m + k_{td} RV + k_{fs} N_s](\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{tc} RV(\alpha + 2) \frac{R}{(1-\alpha)^2} \tag{4.29}$$

Eş. 4.29 düzenlendiğinde Eş. 4.30 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned}
V \frac{d\lambda_2}{dt} + \lambda_2 \frac{dV}{dt} &= k_{tc} RV(\alpha + 2) \frac{R}{(1-\alpha)^2} \\
V \frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} R^2 V \frac{(\alpha + 2)}{(1-\alpha)^2} - \lambda_2 F_T \\
\frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} R^2 V \frac{(\alpha + 2)}{(1-\alpha)^2} - \frac{F_T \lambda_2}{V}
\end{aligned}$$

Eş. 4.24’de verilen α değeri kullanılarak Eş. 4.30 elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} R^2 \frac{\frac{k_p M}{k_p M + k_t R} + 2}{\left(1 - \frac{k_p M}{k_p M + k_t R}\right)^2} - \frac{F_T \lambda_2}{V} \\
\frac{d\lambda_2}{dt} &= \frac{3k_p^2 M^2 + 5k_p k_t R M + 2k_t^2 R^2}{k_t} - \frac{F_T \lambda_2}{V} \\
\frac{d\lambda_2}{dt} &= \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} + 5k_p M \left(\frac{Ik_d}{k_t}\right)^{0.5} + 2Ik_d
\end{aligned}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} + 5k_p M \left(\frac{Ik_d}{k_t}\right)^{0.5} + 2Ik_d - \frac{F_r \lambda_2}{V} \quad (4.30)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için dönüşüm Eş. 4.31 ile ifade edilmektedir [26]

$$X_p = \frac{M_0 V_0 + (M_0 \int_0^t F_m dt) - MV}{M_0 V_0 + M_0 \int_0^t F_M dt} \quad (4.31)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için sayıca ortalama moleküler ağırlık Eş. 4.32 gibi ifade edilmektedir [26].

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} MW \quad (4.32)$$

Ortalama zincir uzunluğu sayısı ise Eş. 4.33 ile ifade edilmektedir [26].

$$X_n = \frac{\overline{M_n}}{MW} \quad (4.33)$$

4.5. Besleme Giriş Sıcaklığı Profili Eldesi

Reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimini ifade eden Eş. 4.13'den yararlanarak besleme giriş sıcaklığı T_m Eş. 4.34 gibi elde edilir.

$$T_m = \frac{dT_r}{dt} + T_r - \frac{Q + (-\Delta H_R)R_M V - UA(T_r - T_{cav})}{F_M \rho c_p} \quad (4.34)$$

Reaktör sıcaklığının sabit bir sıcaklık değerinde tutulması amaçlandığı için T_r sabittir. Bu durumda ;

$$\frac{dT_r}{dt} = 0 \text{ olmaktadır. Böylece Eş. 4.34 tekrar düzenlenirse besleme giriş sıcaklığı Eş.}$$

4.35 gibi ifade edilir.

$$T_m = T_r - \frac{Q + (-\Delta H_R)R_M V - UA(T_r - T_{cav})}{F_M \rho c_p} \quad (4.35)$$

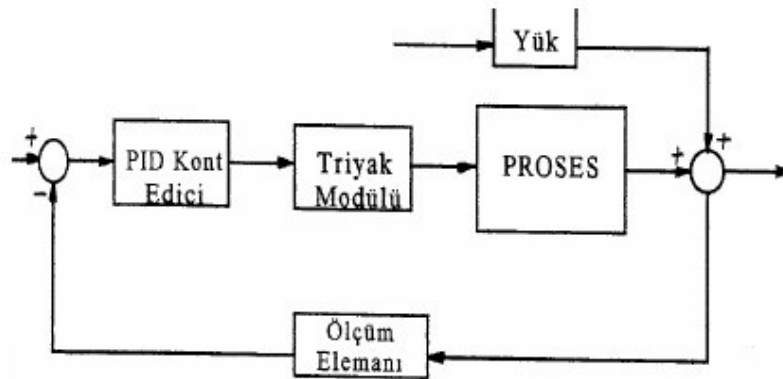
5. POLİMER REAKTÖRLERİN KONTROLÜ

5.1. PID Kontrol Sistemi

PID kontrol sisteminde doğrusal bir prosesin olması gereklidir. Bu mekanizma genellikle iyi bir kontrol sağlamaktadır. Kendinden ayarlamalı kontrol mekanizmasında da doğrusal modeller tasarlanmaktadır. Fakat adaptif kontrol mekanizmalarının avantajı ki kendinden ayarlamalı mekanizması da bir adaptif kontrol mekanizmasıdır, doğrusal olmayan modellerde kontrol parametrelerini değiştirme olanağına sahiptir [32].

5.2. PID Kontrol Algoritması

PID kontrol algoritması geri beslemeli bir kontrol sistemine dayanmaktadır. Geri beslemeli kontrol, kontrol edilecek çıktı değişkeninden alınan sinyalin kontrol edicide istenilen ayar noktası ile karşılaştırılıp hata sinyalinin üretilmesi ve bu hatadan yola çıkılarak, hatayı yok edecek yönde proses girdilerinde etki vermekten ibarettir. Şekil 5.1'de geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı gösterilmiştir [32].



Şekil 5.1. PID Denetici Kontrol Diyagramı

Geri beslemeli kontrol sistemlerinde üç temel yapı vardır.

1) *Oransal kontrol yapısı:* Kontrol edici hata ile orantılı çıkış sinyali gönderir.

$$m(t) = K_c e(t) \quad (5.1)$$

Oransal kontrol yapısının sisteme etkisi, kontrol edilen bir prosesin tepkisini hızlandırması ve proseslerde kararlı hal hatası (sapma) oluşturmazdır.

2) *İntegral kontrol yapısı:* İntegral kontrol yapısının sisteme etkileri, sapmayı yok etmesi, maksimum saptmaları artırması, tepkiyi yavaşlatması ve uzun salınımlı tepkiler üretmesidir.

$$m(t) = \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt \quad (5.2)$$

3) *Türevsel kontrol yapısı:*

$$m(t) = K_c \tau_d \frac{de(t)}{dt} \quad (5.3)$$

$m(t)$: Denetici Çıkışı

$e(t)$: Hata Sinyali (Referans - Sistem Çıkışı)

K_c : Denetici Kazancı (Proportional)

τ_i : Denetici İntegral Zamanı (s) (İntegral Time)

τ_d : Denetici Türev Zamanı (s) (Derivative Time)

T_s : Denetici Örnekleme zamanı

olarak verilmektedir.

Bu kontrol tipleri uygulamada değişik bileşimlerde uygulanmaktadır. Bunlar, oransal (P), oransal – integral (PI), oransal – türevsel (PD), oransal – integral – türevsel (PID) olarak uygulanabilmekte, yalnızca oransal denetici tek başına kullanılabilmektedir. Bu bileşimlerin seçimi prosesin dinamik özelliğine göre yapılmaktadır. Bu nedenle proseslerin iyi bir şekilde modellenmeleri ve dinamik özelliklerinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir.

PID denetici için kontrol çıktısı $m(t)$ aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır.

$$m(t) = K_c [e(t) + \frac{1}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt}] \quad (5.4)$$

Türevsel kontrol yapısının sisteme etkileri, muhtemel hataları önceden tasarlar ve buna uygun davranış göstermesi, sabit ancak sıfır olmayan hatalı cevap için $de/dt = 0$ olduğundan hiçbir kontrol faaliyeti vermemesi ve bir prosesin cevabı üzerine kararlaştırıcı etki göstermesidir [3].

5.3. Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Mekanizması

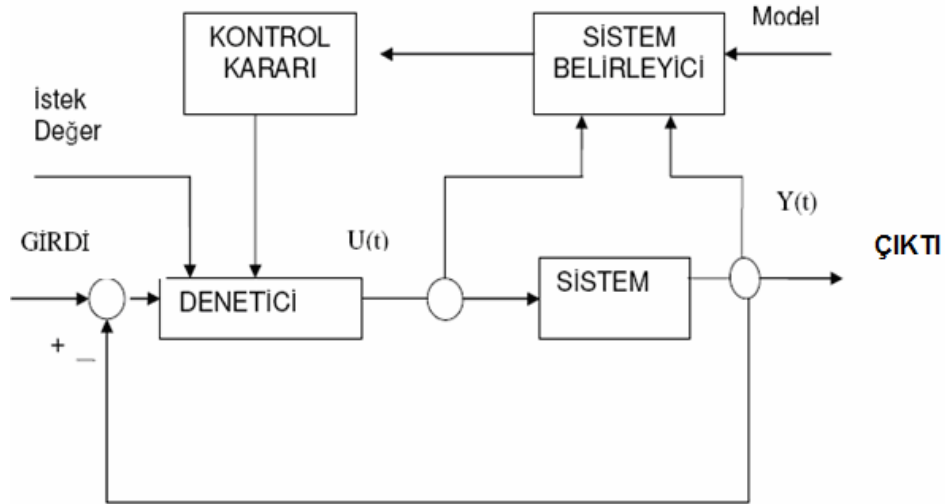
Kendinden ayarlamalı kontrol sistemi sistem tanımlayıcısı ve kontrol edici parametre tasarımcısı gibi mekanizmalar kullanarak kendi parametrelerini ayarlar. Kendinden ayarlama ana fikri sistem dinamiklerini tanımlamak, prosesin tanımlanan ve istenen tepkisine göre kontrol edici parametrelerini değiştirmektir [33].

Bilindiği üzere, sistem parametreleri çevre koşullarına göre değişkenlik gösterirler. Örneğin; bir sıcaklık sisteminin parametreleri yaz koşullarında başka, kış koşullarında başka olabilmektedir. Sayısal olarak ifade etmek gerekirse, yazın 1 olan sistem kazancı, kışın 0,8'e düşebilmektedir.

PID parametrelerini hesaplamakta kullanılan yöntemler sistemin matematiksel bir modeline ihtiyaç duyarlar ve ilgili kişilere ağır yükler getirirler. Ayrıca sistemin geri beslemesini hatasız ölçebilmek, sisteme binen bozucu etkileri anlık olarak hesaplayabilmek olanaksızdır ve sistem, parametrelerinin (sistem kazancı gibi) değişen çevre koşullarına paralel olarak değiştiği de unutulmamalıdır. Bu durum PID gibi endüstriyel deneticilerin parametrelerinin belirli aralıklarla gözden geçirilmesini ve değişen sisteme uygun olarak tekrar belirlenmesini zorunlu kılar. Endüstriyel deneticilerin sayıca fazlalığı ve bu deneticilerin değişen sistemi takip edebilecek şekilde parametre

uyarlamasını yapabilecek eğitimli bir kadronun azlığı düşünüldüğünde, kendinden ayarlamalı PID deneticilerin gerekliliği ortaya çıkmaktadır [34].

Bu tip kontrolde önce kontrol edilecek sistem için doğrusal (lineer) bir model belirlenir. Böylece sisteme deneticiden gelen düzeltme sinyali ile sistemin tepkisi arasında ilişki kurulmuş olur. Bu modelin yapısı model parametrelerinin polinom mertebesi ile açıklanır. Kendinden ayarlamalı kontrol sistemlerinde geri beslemeli kontrol sistemlerinden farklı olarak parametre değerlendiricisi ve parametre ayarlamacısı gibi ek mekanizmalar kullanılır.



Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı proses kontrol blok diyagramı

Bir kontrol sisteminin tasarım basamakları şu şekildedir:

1. sistem modelleme
2. denetici tasarımı
3. denetici uygulama

Basamak 1: Sistem (proses) modelleme görevi olup sistemin tasarım için uygun bir biçimde matematiksel olarak gösterimidir. Sisteme giriş ve çıkış sinyalleri yani sisteme deneticiden gelen sinyal ile sistemin bu sinyale cevabı (tepkisi) gözlenerek

proses için giriş çıkış arasında bir model oluşturulması şeklinde sistemin tanımlanması yöntemidir.

Basamak 2: Tasarım görevi matematiksel modellemenin temel alınarak deneticinin verilere göre sentezlenmesidir. Sentezleme bazı tasarım kriterlerine göre tasarım işlemcileri (öngörü ve kestirim işlemcileri) ya da uygun algoritmalar kullanılarak yapılır.

Basamak 3: Uygulamanın görevi kendinden ayarlamalı denetici dijital algoritmalara göre tasarlanır. Tasarımdan elde edilen parametreler doğrudan bu dijital algoritmaya girilir. Algoritmadan elde edilen en iyi denetici parametrelerinin deneticiye gönderilmesi ve bu parametrelerin kontrol edicide kullanılması aşamasıdır [33].

5.3.1. Sistem modeli

Kontrol edilecek sistem için doğrusal CARMA (ARMAX) modeli kullanılmıştır. Kesikli zamandaki PID kontrol edici hız formunun kendinden ayarlamalı formata eşdeğer olduğu düşünülür. Eş. 5.5’de sistem girdisi tanımlanmıştır.

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (5.5)$$

$r(t)$: set noktası

$y(t)$: sistem çıktısı

$u(t)$: sistem girdisi

S ve R ise z^{-1} terimlerinin polinomları Eş. 5.6 ve Eş. 5.7’de gösterildiği gibidir.

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} \quad (5.6)$$

$$R = (1 - z^{-1}) \quad (5.7)$$

Analog PID deneticinin standart formu aşağıda verilmiştir.

$$u(t) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c \Delta t}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon(t) dt + K_c \tau_D \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (5.8)$$

Yamuk kuralı kullanılarak integral terimi ve türev terimi için geriye dönüşlü fark alma yöntemi kullanılmıştır [36].

$$u(t) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} \sum_{n=0}^{t-1} [\varepsilon(n) + \varepsilon(n+1)] + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} [\varepsilon(t) - \varepsilon(t-1)]$$

$$\sum_{n=0}^{t-1} [\varepsilon(n) + \varepsilon(n+1)] = \varepsilon(0) + \varepsilon(1) + \varepsilon(2) + \dots + \varepsilon(t-2) + \varepsilon(t-1) + \varepsilon(t)$$

t-1 zaman adımı için benzer bir yaklaşım yapılabilir.

$$u(t-1) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} \sum_{n=0}^{t-2} [\varepsilon(n) + \varepsilon(n+1)] + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} [\varepsilon(t-1) - \varepsilon(t-2)] \quad (5.9)$$

$$\sum_{n=0}^{t-2} [\varepsilon(n) + \varepsilon(n+1)] = \varepsilon(0) + \varepsilon(1) + \varepsilon(2) + \dots + \varepsilon(t-2) + \varepsilon(t-1)$$

u(t)'den u(t-1) çıkarılarak Eş. 5.11 elde edilir.

$$\Delta u(t) = \left[K_c + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \right] \varepsilon(t) + \left[\frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} - K_c - \frac{2K_c \tau_D}{\Delta t} \right] \varepsilon(t-1) + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \varepsilon(t-2) \quad (5.10)$$

$$\Delta u(t) = s_0 \varepsilon(t) + s_1 \varepsilon(t-1) + s_2 \varepsilon(t-2) \quad (5.11)$$

Burada,

$$s(0) = K_c + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \quad (5.12)$$

$$s(1) = \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} - K_c - \frac{2K_c \tau_D}{\Delta t} \quad (5.13)$$

$$s(2) = \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \quad (5.14)$$

$\Delta t = R$: Örnekleme zamanı (Okuma periyodu)

$$K_I = \frac{K_c}{\tau_I} \quad (5.15)$$

$$K_D = K_c \tau_D \quad (5.16)$$

Eş. 5.15 ve Eş. 5.16 ile gösterilen eşitlikler sırayla Eş. 5.12, Eş. 5.13 ve Eş. 5.14 eşitliklerinde yerine yazılırsa K_c , τ_I , τ_D değerleri,

$$K_c = \frac{s_0 - s_1 - 3s_2}{2} \quad (5.17)$$

$$K_I = \frac{s_0 + s_1 + s_2}{\Delta t} \quad (5.18)$$

$$K_D = s_2 \Delta t \quad (5.19)$$

ya da,

$$\tau_I = \frac{K_c}{K_I} = \frac{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2}{(s_0 + s_1 + s_2)/2} \quad (5.20)$$

$$\tau_D = \frac{K_D}{K_c} = \frac{s_2 \Delta t}{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2} \quad (5.21)$$

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{C}{A} e(t) \rightarrow ARMAX \quad (5.22)$$

ARMAX model zaman z^{-1} gecikme operatörü cinsinden yazıldığında Eş. 5.23 elde edilir.

$$y(t) = \frac{B}{A} z^{-1} u(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (5.23)$$

Eş. 5.23'de $u(t)$ yerine Eş. 5.5 yazılarak aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
y(t) &= \frac{B}{A} z^{-1} \left[\frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \right] + \frac{C}{A} e(t) \\
y(t) &= \frac{z^{-1}BS}{AR} r(t) - \frac{z^{-1}BS}{AR} y(t) + \frac{C}{A} e(t) \\
y(t) + \frac{z^{-1}BS}{AR} y(t) &= \frac{z^{-1}BS}{AR} r(t) + \frac{C}{A} e(t) \\
y(t) \left[1 + \frac{z^{-1}BS}{AR} \right] &= \frac{z^{-1}BS}{AR} r(t) + \frac{RC}{AR} e(t) \\
y(t) &= \frac{z^{-1}BS}{AR + z^{-1}BS} r(t) + \frac{RC}{AR + z^{-1}BS} r(t) + \frac{RC}{AR + z^{-1}BS} e(t) \tag{5.24}
\end{aligned}$$

$$T = AR + z^{-1}BS \tag{5.25}$$

Eş. 5.25 ile verilen T polinomunun katsayıları kullanıcı tarafından belirlenmiştir. T polinomunun dereceleri arasında Eş. 5.26 ile gösterilen bağıntı vardır.

$$n_a + n_r = n_b + n_s + 1 = n_t \tag{5.26}$$

S polinomunun derecesi 2, r polinomunun derecesi 1 alınmıştır, kullanıcı tarafından A polinomunun katsayısı 2, B polinomunun katsayısı 0 alınarak Eş. 5.26 aşağıda görüldüğü üzere sağlanmıştır.

$$2+1=0+2+1=3$$

S ve R polinomları Eş. 5.5’de yerine yazıldığında sırayla aşağıdaki eşitlikler türetilmiştir.

$$\begin{aligned}
u(t) &= \frac{[r(t) - y(t)](s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} \\
u(t) &= \frac{(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} r(t) - \frac{(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} y(t) \\
y(t) &= \frac{b_0 z^{-1}}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} \left[\frac{(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} r(t) - \frac{(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} y(t) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y(t) &= \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} r(t) - \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_1 z^{-2})} y(t) \\
y(t) \left[1 + \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_1 z^{-2})} \right] &= \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_1 z^{-2})} r(t) \\
y(t) &= \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_1 z^{-2}) + b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})} r(t)
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Eş. 5.27 ile gösterilen kapalı hat için set noktası ile sistem çıktısı arasındaki bağıntı elde edilmiştir. Kapalı hat sistemine T polinomunun eşdeğer formu aşağıda verilmiştir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \tag{5.28}$$

Eş. 5.28 ile Eş. 5.27'nin paydası eşit olarak alınıp birtakım matematiksel işlemler sonucu Eş. 5.29, Eş. 5.30 ve Eş. 5.31 numaralarıyla gösterilen aşağıda verilen eşitlikler bulunmuştur.

$$\begin{aligned}
(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}) &= 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \\
1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} - z^{-1} - a_1 z^{-2} - a_2 z^{-3} + b_0 s_0 z^{-1} + b_0 s_1 z^{-2} + b_0 s_2 z^{-3} &= 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \\
1 + (a_1 - 1 + b_0 s_0) z^{-1} + (a_2 - a_1 + b_0 s_1) z^{-2} + (b_0 s_2 - a_2) z^{-3} &= 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3}
\end{aligned}$$

$$s_0 = \frac{(t_1 - a_1 + 1)}{b_0} \tag{5.29}$$

$$s_1 = \frac{(t_2 - a_2 + a_1)}{b_0} \tag{5.30}$$

$$s_2 = \frac{(t_3 + a_2)}{b_0} \tag{5.31}$$

s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplandıktan sonra Eş. 5.12, Eş. 5.13 ve Eş. 5.14 numaralı denklemlerden K_c , τ_D , τ_I değerleri hesaplanır [37].

5.4. Zaman-İntegral Performans Kriteri ile Parametre Ayarlama

Kontrol parametrelerinin K_c , τ_D , τ_I ve sayısal deneticili sistemler için örnekleme adım aralığı Δt proses kontrol üzerindeki etkileri önemlidir. Kendinden ayarlamalı kontrol sistemleri için ayarlanabilen parametrelerin en iyi (optimum) kontrolü sağlayacak değerleri bulup, sisteme uygulanmalıdır. Kullanılabilecek farklı performans kriterleri vardır ve bu kriterlere göre prosesin kontrolünde maksimum sapmayı (hata) mümkün olduğunca küçük tutacak en iyi parametreler bulunmalıdır. Proses istenen ayar noktasına gelene kadar hataların integralini veya toplam minimize etmelidir. Böylece hatanın yani prosesin ölçülen değeri ile istenen değeri arasındaki farkı minimum yapan optimum parametre değerleri bulunur. En çok kullanılan performans kriterleri alt başlıklar halinde verilmiştir [33].

5.4.1. Hatanın karesinin integrali (Integral of the Square Error) (ISE)

Sistemin performansı aşağıda verilen integral ile hesaplanır:

$$I = \int_0^{\infty} e^2(t) dt = \int_0^{\infty} [y(t) - r(t)]^2 dt$$

Bu tip performans kriteri (ISE) büyük hataların kuvvetli bir şekilde bastırılması isteniyorsa kullanılabilir. Hataların karesi kullanıldığından dolayı integralin değeri büyüyeceğinden bu etkiye sahiptir. Bu kritere göre tasarlanan sistemlerin tepkisi hızlıdır ancak salınım fazladır [33].

5.4.2. Hatanın mutlak değerinin integrali (Integral of the Absolute value of Error) (IAE)

Sistemin performansı aşağıda verilen integral ile hesaplanır:

$$I = \int_0^{\infty} |e(t)| dt = \int_0^{\infty} |y(t) - r(t)| dt$$

Bu kriterin esası, hatanın mutlak değerinin integralinin minimum hale getirilmesidir. Bu kriter pozitif ve negatif hatalara eşit derecede ağırlık verir [33].

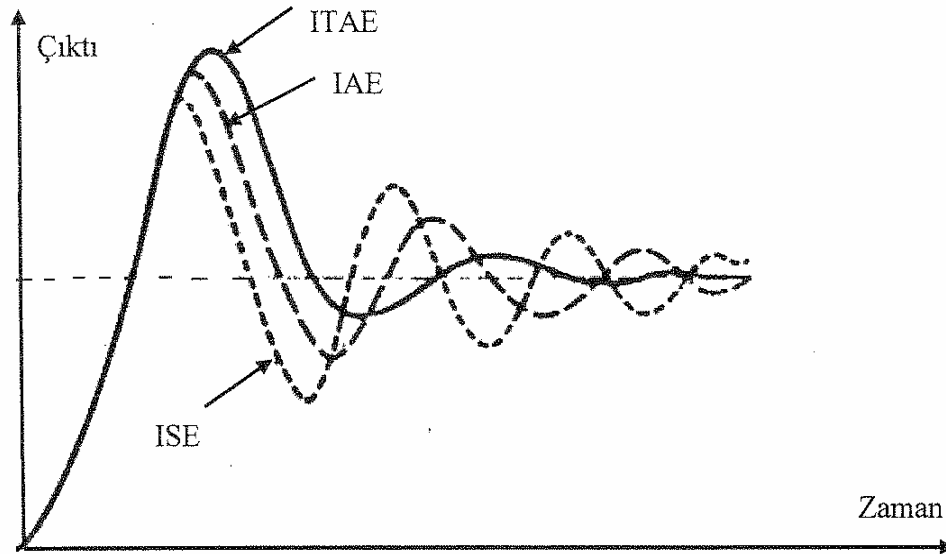
5.4.3. Zaman ağırlıklı hatanın mutlak değerinin integrali (Integral of the time weight Absolute Error) (ITAE)

Sistemin performansı aşağıda verilen integral ile hesaplanır:

$$I = \int_0^{\infty} |e(t)| t dt$$

Bu kriterin esası, hatanın mutlak değeri ile zamanın çarpımından oluşan integralin minimum hale getirilmesidir. Bu kriter uzun zaman periyotları boyunca devam eden hataları daha ağırlıklı ele alır. Yani birim basamak girişte büyük başlangıç hatalarına daha az, zaman değeri büyüdükçe ortaya çıkacak hataları daha fazla değerlendirir.

Şekil 5.3’de ISE, IAE, ITAE performans kriterleri ile bulunan optimum kontrol parametreleri kullanıldığında prosesin cevabı gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Çeşitli integral kriterleri kullanılarak elde edilen cevaplar

Şekil 5.3 incelendiğinde; ISE kullanıldığında proses hızlı, maksimum sapması az tepki vermiş fakat fazla salınım yaptığı, ITAE kullanıldığında proses yavaş, maksimum sapması fazla tepki ve az salındığı, IAE kullanıldığında proses ISE'ye göre daha yavaş ve daha az salınımlı tepki verdiği görülmüştür.

Kontrol sistemlerindeki maksimum sapmanın önemi ve emniyet sınırları gibi faktörler performans kriteri seçiminde önemlidir. Çalışılan sistem için hatayı minimum yapan kontrol edici parametreleri (K_c, τ_D, τ_I) IAE, ISE'yi minimum yapan değerler genetik algoritma ile tespit edilmiştir [33].

6. GENETİK ALGORİTMA

Genetik algoritmalar doğadaki doğal seçim ve doğal genetik mekanizmasını temel alan stokastik bir arama yöntemidir. Doğal seçim Darwin tarafından ortaya atılmış bir teoridir. Darwin'e göre bireyler değişen çevre şartlarına uyum sağlamada farklılıklar gösterir. En iyi uyum sağlayan canlı hayatta kalır. Bundan dolayı zayıf bireylerin taşıdıkları genler yavaş yavaş yok olurken en iyinin genleri yaşamda kalır.

Bir yığındaki (popülasyon) (belli ve sınırlı bir alandaki bir canlı türünün sayısı) türlerde genetik değişim iki yolla meydana gelir. Birincisi organizmaların genlerinde mutasyon olması, ikincisi genlerin üreme sonucu farklı bileşimler oluşturması ve bunların yeni nesillere aktarılması durumunda olur. Bazen türler kalıtım yolu ile yeni özellikler kazanır ve bu özellikleriyle yaşadıkları ortamda daha avantajlı konuma gelerek yaşayabilir ve üreyebilirler. Böylece avantajlı gene sahip bireyler şartlara daha iyi uyum sağladıkları için yaşayabilirken daha zayıf gene sahip bireyler yok olurlar.

Doğal seçilimle en iyi olanın yaşaması prensibine dayalı olarak biyolojik sistemlerdeki gelişim sürecini simule eden genetik algoritmalar ilk defa Michigan Üniversitesi'nden John Holland tarafından 1975'te önerilmiştir [38].

Genetik algoritmalar doğada geçerli olan en iyinin yaşaması kuralına dayanarak sürekli iyileşen çözümler üretir. Bunun için "iyi"nin ne olduğunu belirleyen bir uygunluk (fitness) fonksiyonu ve yeni çözümler üretmek için yeniden kopyalama (recombination), çaprazlama (crossover), değiştirme (mutation) gibi operatörler kullanılır. Genetik algoritmaların bir diğer önemli özelliği de bir grup çözümle uğraşmasıdır. Bu sayede çok sayıda çözüm içinden iyi (uygunluk değeri yüksek) bireyler seçilip kötü (uygunluk değeri düşük) bireyler elenebilir [3].

Genetik algoritma geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Çok genel anlamda genetik algoritmanın üç uygulama alanı bulunmaktadır. Bunlar deneysel çalışmalarda optimizasyon, pratik

endüstriyel uygulamalar ve sınıflandırma sistemleridir.

Mühendislik problemlerinde optimizasyon amaçlı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle mekanizma tasarımında çok iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bunlardan başka otomatik programlama, öğrenme kabiliyetli makineler, ekonomi, çevrebilim, planlama, üretim hattı yerleşimi gibi alanlarda da uygulanmaktadır. Ayrıca dijital resim işleme tekniğinde de çokça uygulama alanı bulmuştur.

Bu problemlerin hemen hemen hepsi çok geniş bir çözüm havzasının taranmasını gerektirmektedir. Bu çözüm havzasının geleneksel yöntemlerle taranması çok uzun sürmekte, genetik algoritmayla ise kısa bir sürede kabul edilebilir bir sonuç alınabilmektedir.

Algoritma ilk olarak popülasyon diye tabir edilen bir çözüm (kromozomlarla ifade edilir) seti ile başlatılır. Bir popülasyondan alınan sonuçlar bir öncekinden daha iyi olacağı beklenen yeni bir popülasyon oluşturmak için kullanılır. Yeni popülasyon oluşturulması için seçilen çözümler uyumluluklarına göre seçilir. Çünkü uyumlu olanların daha iyi sonuçlar üretmesi olasıdır. Bu istenen çözüm sağlanıncaya kadar devam ettirilir [3].

6.1. Genetik Algoritmanın Aşamaları

1. *Başlangıç*: n adet kromozom içeren popülasyonun oluşturulması, problemin uygun bir çözümü,
2. *Uyumluluk*: Her x kromozomu için uyumluluğun $f(x)$ değerlendirilmesi,
3. *Yeni popülasyon*: Yeni popülasyon oluşuncaya kadar aşağıdaki adımların tekrar edilmesi,
 - a. Seçim: İki ebeveyn kromozomun uyumluluğuna göre seçimi (daha iyi uyum seçilme şansını artırır.)
 - b. Çaprazlama: Yeni bir fert oluşturmak için ebeveynlerin bir çaprazlama olasılığına göre çaprazlanması. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne veya babanın kopyası olacaktır.

c. Mutasyon: Yeni ferdin mutasyon olasılığına göre kromozom içindeki konumu (lokus) değiştirilir.

d. Ekleme: Yeni bireyin yeni popülasyona eklenmesi.

4. *Değiştirme*: Algoritmanın yeniden çalıştırılmasında oluşan yeni popülasyonun kullanılması,

5. *Test*: Eğer sonuç tatmin ediyorsa algoritmanın sona erdirilmesi ve son popülasyonun çözüm olarak sunulması.

6. *Döngü*: 2. adıma geri dönülmesi.

Görüldüğü üzere genetik algoritmanın yapısı oldukça geneldir ve herhangi bir probleme uygulanabilir. Kromozomların tanımlanması geneldir ikili düzendeki sayılarla yapılır. Çaprazlama işlemi için kullanılan bireyler iyi bireylerden seçilir.

GA kullanılarak bir problem çözülecekse algoritmanın ne zaman sonlanacağına kullanıcı karar vermektedir. GA'nın belli bir sonlanma kriteri yoktur. Sonucun yeterince iyi olması veya yakınsamanın sağlanması algoritmanın durması için kriter olarak kullanılabilir.

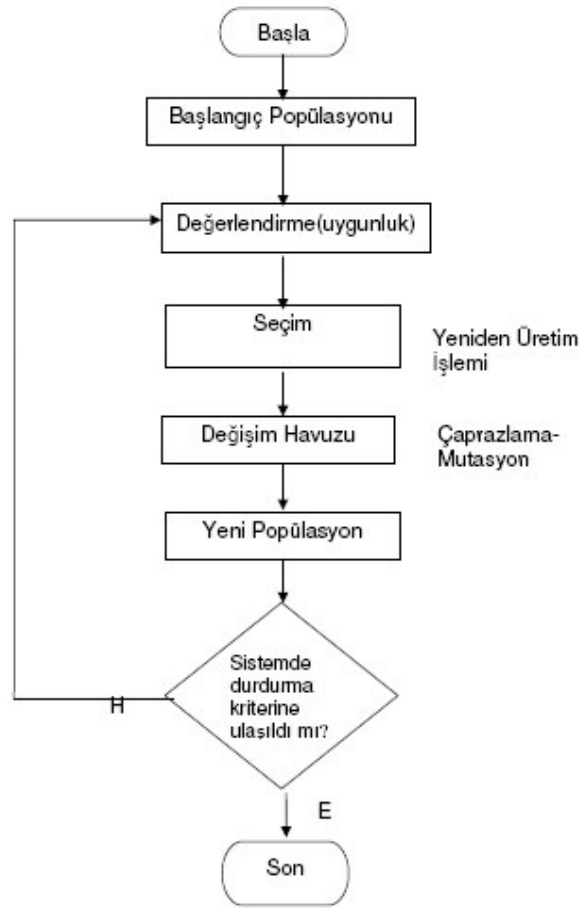
Genetik algoritma doğrusal olmayan sistemlerin optimizasyonu, gezgin satıcı, atölye çizelgeleme problemleri, optimum şebeke topolojisi, uzay teknolojileri uygulamaları, kavşaklarda trafik ışık düzenlemesi, robot ve kontrol sistemlerinin optimizasyonu gibi çok geniş sahada kullanılmaktadır. Genetik algoritmaların çalışma prensibi Çizelge 6.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Genetik algoritmanın çalışma prensibi

Adım 1	Olası çözümlerin kodlandığı bir çözüm grubu, başlangıç popülasyonu oluşturulur. (Çözüm grubu, biyolojideki benzerliği nedeniyle, toplum (population), çözümlerin kodları (string) da kromozom olarak adlandırılır.)
Adım 2	Her kromozomun ne kadar iyi olduğu bulunur. (fitness function).
Adım 3	Bu kromozomlar eslenerek, yeniden kopyalama (recombination) ve değiştirme (crossover) operatörleri uygulanır. Bu sayede yeni bir toplum oluşturulur.
Adım 4	Yeni kromozomlara yer açmak için eski kromozomlar ortadan kaldırılır.
Adım 5	Tüm kromozomların uygunlukları tekrar hesaplanır.
Adım 6	Eğer jenerasyon süresi dolmamışsa veya belirli yaklaşıklığa ulaşılmamış ise 3. adıma gidilir.
Adım 7	O ana kadar bulunmuş en iyi kromozom sonuçtur.

Doğal sistemlerde uygunluk bir popülasyondaki türlerin yırtıcılara, hastalıklara, iklim değişikliklerine ve diğer engellere karşı koyarak yaşayabilmelerinin ölçüsüdür. Sadece değişen şartlara uyum sağlayan gen taşıyan türler hayatta kalır ve bu türlerin uygunluk değerleri yüksektir. Mesela bir popülasyonda iklim değişikliğine uygun değişimler gösterebilen, uyum sağlayabilecek gen taşıyan türler varlıklarını sürdürebilir, diğerleri ölür.

Daha sonraki nesiller hayatta kalan iyi (uyum sağlayabilen) gen taşıyan türlerin genlerini taşırlar. Böylece hayatta kalan türlerin oluşturduğu yeni popülasyon iyi gen taşıyan türler bakımından eski popülasyondan daha zengin olur. Genetik algoritmadaki uygunluk değeri, hangi bireyin bir sonraki yığına taşınacağını belirler. Bir dizinin veya bireyin gücü uygunluk değerlerine bağlı olup iyi bir dizi, problemin yapısına göre maksimizasyon problemi ise yüksek, minimizasyon problemiye düşük uygunluk değerine sahiptir. Genetik algoritmanın genel akış diyagramı Şekil 6.1’de gösterilmiştir [3].



Şekil 6.1. Genetik algoritmanın genel akış diyagramı

6.2. Genetik Algoritma Operatörleri

Genetik algoritma taslağında görülebileceği gibi, çaprazlama ve mutasyon genetik algoritmanın en önemli kısımlarıdır. Başarı, en çok bu iki operatörden etkilenir. Bu operatörden bahsetmeden önce kromozomlardan daha fazla bahsetmek gereklidir.

6.2.1. Kromozomun kodlanması

Bir kromozom temsil ettiği çözüm hakkında bir şekilde bilgi içermelidir.

En çok kullanılan kodlama ikili karakter dizisidir. Bu yöntemle kromozom şu şekilde görülmektedir:

Kromozom 1: 1101100100110110

Kromozom 2: 1101111000011110

Her kromozom ikili karakter dizisi şeklinde temsil edilmektedir. Karakter dizisindeki her bit çözümün bir özelliğini temsil eder. Bir başka olasılık tüm karakter dizisinin bir sayıyı temsil etmesidir. Elbette, birçok başka kodlama yöntemi vardır. Kodlama daha çok çözülen probleme bağlıdır. Örneğin bazı problemler için tamsayı veya gerçek sayı şeklinde kodlamak gerekirken, bazı problemlerde permütasyon şeklinde kodlamaya ihtiyaç vardır.

6.2.2. Çaprazlama

Kodlamaya karar verdikten sonra, çaprazlama işlemiyle devam edilir. Çaprazlama, atalardaki seçili genler üzerinde işlem yapar ve yeni yavrular oluşturur. Bunun en basit şekli, rastgele bir kesme noktası (çaprazlama noktası) seçip, bu noktadan önceki her şeyi ilk atadan, sonraki her şeyi ikinci atadan alıp birleştirerek yavruyu oluşturmaktır. Çaprazlama Çizelge 6.2'deki gibi (| kesme noktasıdır) gösterilebilir [11].

Çizelge 6.2 Çaprazlama örneği

Kromozom 1	11011 00100110110
Kromozom 2	11011 11000011110
Yavru 1	11011 11000011110
Yavru 2	11011 00100110110

Çaprazlama Yöntemleri:

Tek Noktalı Çaprazlama: Tek bir kesme noktası seçilir, ilk atanın kromozomundan kesme noktasına kadar baştan itibaren alınır ve geri kalan kısım ikinci atanın kesme noktasından sonraki kısmıyla birleştirilip yavrunun kromozomu oluşturulur.

$$11001011 + 11011111 = 11001111$$

İki Noktalı Çaprazlama: İki kesme noktası seçilir, kromozomun başından ilk kesme noktasına kadar olan ikili karakter dizisi ilk atadan, iki kesme noktası arasındaki kısım ikinci atadan ve ikinci kesme noktasından sonraki kısım tekrar ilk atadan alınarak yeni yavru oluşturulur.

$$11001011 + 11011111 = 11011111$$

Tek biçimli çaprazlama: Bitler atalardan rastgele olarak seçilip kopyalanır.

$$11001011 + 11011111 = 11011111$$

Aritmetik çaprazlama : Bazı aritmetik bit işlemleri atalar üzerinde uygulanarak yeni yavru oluşturulur [11].

$$11001011 + 11011111 = 11001001$$

6.3. Mutasyon

Çaprazlama işlemi gerçekleştirildikten sonra, mutasyon işlemi yapılır. Mutasyonun amacı, toplumdaki tüm çözümlerin çözülen problemlerin bir yerel uygun değerine düşmesinin önüne geçmektir. Mutasyon işlemi çaprazlama sonucu oluşan yavruyu rastgele değiştirmektedir, ikili kodlamada rastgele seçilmiş bir kaç biti 1'i 0'a, 0'ı 1'e şeklinde değiştirmek bir mutasyondur. Mutasyon örneği Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Mutasyon örneği

Asıl Yavru 1	1101111000011110
Asıl yavru 2	1101100100110110
Mutasyon Geçirmiş Yavru 1	1100111000011110
Mutasyon Geçirmiş Yavru 2	1101101100110110

Mutasyon tekniği (çaprazlama tekniği de) kromozomların kodlanmasına çoğunlukla bağlıdır. Örneğin permütasyon şeklinde kodlamada, mutasyon rastgele seçilen iki genin yer değiştirmesi olarak gerçekleştirilir [11].

6.4. Genetik Algoritmanın Parametreleri

6.4.1. Çaprazlama olasılığı

Bu parametre çaprazlamanın ne kadar sıklıkla yapılacağını belirtir. Eğer herhangi bir çaprazlama yoksa yavrular ataların aynısı olacaktır. Eğer bir çaprazlama yapılırsa yavrular ataların parçalarından oluşur. Eğer çaprazlama olasılığı %100 ise yavrular tamamen çaprazlama ile yapılır. Eğer %0 ise yavrular ataların kromozomlarının aynısına sahip olurlar. Çaprazlama, yeni kromozomların eski kromozomların iyi parçalarını alıp daha iyi olacakları düşüncesiyle yapılır, ancak eski toplumun bazı parçalarının bir sonraki nesle aktarılması da iyidir [11].

6.4.2. Mutasyon olasılığı

Kromozom parçalarının ne kadar sıklıkla mutasyon geçireceğini belirtir. Eğer mutasyon yoksa yavrular çaprazlamadan, hemen sonra değiştirilmeden üretilir (veya doğrudan kopyalanır). Eğer mutasyon varsa, yavruların kromozomlarının bir veya daha fazla parçası değişir. Eğer mutasyon olasılığı %100 ise tüm kromozom

değişecektir. %0 ise hiçbir şey değişmez, Mutasyon genellikle GA'nın yerel aşırılıklara düşmesini engeller. Mutasyonlar çok sık oluşmamalıdır, çünkü GA rastgele aramaya dönüşebilir [11].

6.4.3. Toplum büyüklüğü

Toplumdaki kromozom (birey) sayısını belirtir. Eğer çok az birey varsa, GA'nın çaprazlama yapacağı olasılıklar azalacaktır ve arama uzayının çok küçük bir kısmı araştırılacaktır. Eğer çok fazla birey varsa, GA bayağı yavaşlayacaktır [11].

6.5. Seçim

GA akış şemasından da bildiğimiz gibi, kromozomlar toplum içerisinde ata olmak için seçilmektedir. Problem bu kromozomların nasıl seçileceğidir. Seçim düzeneklerine rulet tekeri seçimi, sıralama seçimi, sabit durum seçimi ve diğerleri örnek verilebilir [11].

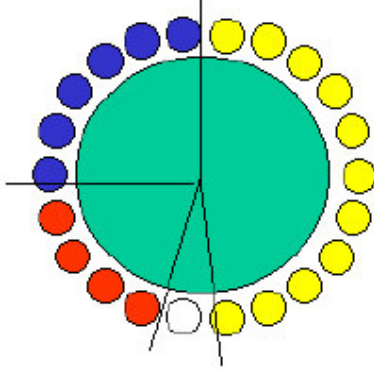
6.5.1. Rulet tekeri seçimi

Toplumdaki tüm kromozomların yerleştirildiği bir rulet tekerini hayal edilirse, rulet tekeri üzerindeki kromozomun yerinin boyutu kromozomun uygunluğuyla orantılıdır. Daha uygun olan kromozom daha geniş bir kısma sahip olur. Bir bilye rulet tekerine atılır ve bilyenin durduğu yerdeki kromozom seçilir. Daha uygun olan kromozomlar böylece daha fazla sayıda seçilme şansına sahip olur.

6.5.2. Sıralama seçimi

Bir önceki seçim düzeneğinde uygunluk değerleri arasında büyük farklar oluşunca problemler ortaya çıkacaktır. Örneğin, eğer en iyi kromozomun uygunluğu diğer tüm kromozomların toplamının %90'ı ise diğer kromozomların seçilme şansı çok azalacaktır. Sıralama seçimi ilk önce toplumu sıralar ve her kromozom uygunluk değeri olarak sırasını kullanır. En kötü 1 uygunluğunu, ikinci kötü 2,... en iyi N

(toplumdaki kromozom sayısı) uygunluğunu alır. Bu şekilde tüm kromozomların seçilme şansı olacaktır. Ancak bu yöntem daha yavaş yakınsamaya neden olabilir, çünkü en iyi kromozomlar birbirlerinden çok farklı değillerdir. Şekil 6.2’de rulet seçimi gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Rulet seçimi

Seçim yapmak için top atıldığında sarı alanlarda durma olasılığı daha yüksektir [11].

6.5.3. Sabit durum seçimi

Bu tip seçimin ana fikri, toplumun var olan kromozomlarının büyük bir kısmının yeni nesle aktarılmasıdır. Her yeni nesilde yüksek, uygunluk değerine sahip kromozomlar yeni yavruları oluşturmak için seçilir ve düşük uygunluk değerine sahip yavrular kaldırılarak yerlerine bu yeni oluşturulan yavrular koyulur. Toplumun geri kalan kısmı aynen yeni nesle aktarılır [11].

6.5.4. Seçkinlik

Çaprazlama ve mutasyon yöntemleriyle yeni bir nesil oluştururken, en iyi kromozomları kaybetme olasılığımız vardır. Seçkinlik, en iyi kromozomların (ya da bir kısmının) ilk önce kopyalanıp yeni nesle aktarıldığı yöntemin adıdır. Geri kalan kromozomlar yukarıda anlatılan yöntemlerle üretilir. Seçkinlik GA'nın başarımını hızlı bir şekilde arttırabilir, çünkü bulunan en iyi çözümün, kaybolmasını önler [11].

6.6.Genetik Algoritma Kullanılarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması

GA ile bulunacak K_c, τ_I, τ_D değerleri sırasıyla 9'ar bit ile ifade edilirse, her birinin alacağı maksimum değer $2^9 - 1 = 511$ olur. Bu durumda her bir kromozom, K_c, τ_I, τ_D genlerinden oluşur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta genlerin bütünüyle tam sayı değerinde tutulduğudur. Halbuki K_c, τ_I, τ_D değerleri hassasiyeti yüksek, gerçek değerler olmalıdır. Bu yüzden bu değerlerin belirli aralıklar altına yansıtılması gerekir. Bu yansıtılmış değerler;

$$X_i = X_{\min,i} + \frac{d * (X_{\max} - X_{\min})}{2^L - 1} \quad (6.1)$$

Eş. 6.1 ile hesaplanabilir. Burada L ilgili değişkenin bitsel olarak uzunluğu, d bu değişkenin onluk olarak değeri, $X_{\min}$ dönüştürülecek bölgenin minimum, $X_{\max}$ da maksimum değeri olmak üzere X_i , o değişkenin dönüştürülmüş biçimidir. Örneğin 9 bitle ifade edilen ve hassasiyeti 1 olan K_c 'yi 0-511 aralığından 0-60 aralığına dönüştürmek istersek,

$$0 + \frac{1}{2^9 - 1} * (60 - 0) = 0.117 \text{ 'lik bir hassasiyet elde etmiş oluruz.}$$

Bundan sonra yapılması gereken işler aşağıda verilen adımları içerir.

1. Populasyon boyutunu belirle,
2. Her bir bireyi uygunluk fonksiyonuna göre değerlendir.
3. Çaprazlama ve mutasyon gibi genetik işlemleri uygula
4. Optimum sonuç bulunana kadar 2. adımdan devam et [39].

7. DİNAMİK OPTİMİZASYON VE SİMÜLASYON

Optimizasyon problemleri genel olarak iki kısımda sınıflandırılır. Bunlardan ilki sadece cebirsel eşitlik ve/veya eşitsizlik içeren problemlerdir. Bu problemlerin çözümü ortaya konan çok sayıda yöntem sayesinde artık kolaylaşmıştır.

İkinci grup optimizasyon problemlerinde ise sınırlamalar bir diferansiyel ve cebirsel denklem takımı şeklindedir. Kimyasal proseslerde işletmeye alma, durdurma, optimum işletim koşullarının belirlenmesi ve kontrol problemleri dinamik sınırlamalar içerir. Bu tür optimizasyon problemleri; dinamik optimizasyon problemleri veya optimal kontrol problemleri şeklinde adlandırılırlar.

Kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde yatışkın hal olmadığı için dinamik koşullar geçerlidir ve dolayısıyla sistemi tanımlayan model, bir diferansiyel ve cebirsel denklem takımı ile ifade edilir. Bu nedenle çözülmesi gereken optimizasyon problemi, yukarıda ikinci grup olarak anlatılan “dinamik optimizasyon” problemidir [9].

7.1. Dinamik Optimizasyon Problemlerinin Çözüm Yöntemleri

Dinamik optimizasyon problemleri genel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$J = \psi(x(t_f)) \quad (7.1)$$

$$\dot{x} = F(x, u) \quad (7.2)$$

$$x(0) = x_0 \quad (7.3)$$

$$S(x, u) \leq 0 \quad (7.4)$$

$$T(x(t_f)) \leq 0 \quad (7.5)$$

Burada J minimize edilecek performans indeksi, x başlangıç koşulları bilinen x_0 durumun boyutsal vektörü, u girdilerin boyutsal vektörü, S durum kısıtlarını ve girdi sınırlarını içeren boyutsal vektörü, T sonlanma kısıtlarının boyutsal vektörü, F vektör fonksiyonu, ψ sonlanma değerine karşılık gelen skalar fonksiyondur.

Kesikli ve yarı kesikli proseslerde Eş. 7.2 ve Eş. 7.3. proses dinamik eşitlikleridir. Örneğin diferansiyel olarak ifade edilen konsantrasyon ve hacim gibi. Bu eşitlikleri çözmek için gerekli başlangıç koşullarına ihtiyaç vardır. Eş. 7.4 maksimum ve minimum sınırları ifade eder. Örnek olarak bu sınırlar konsantrasyon, sıcaklık ve akış hızlarıdır. Eş. 7.5 ise reaksiyon süresi sonunda sağlanacak olan ürünün konsantrasyonu ya da sıcaklığı için gereklidir.

Genel olarak optimizasyon problemlerinde çözümü elde etmek için bazı yollar izlenmektedir.

1. Polimer Reaktörün Modeli

Bir polimer reaktörün analizinde ve optimizasyonunda ilk yapılacak olan, durum değişkenlerinde olabilecek değişiklikleri, örneğin moleküler özellikler, kontrol değişkenleri cinsinden tanımlayan doğru matematiksel modelin geliştirilmesidir.

2. Kontrol değişkenlerinin seçimi

Bir polimer reaktörün yapılandırılmasında, polimerin moleküler özellikleri birçok kontrol değişkenine bağlıdır. Bu değişiklikler sınıflandırılacak olursa,

Reaksiyon değişkenleri: Polimerizasyon sıcaklığı, basınç, monomer besleme hızı, konsantrasyon.

Başlatıcı değişkenleri: Başlatıcı sayısı, tipi, konsantrasyonu ve başlatıcı besleme hızı.

Çözücü değişkenleri: çözücü tipi, zincir transfer ajanı sayısı, konsantrasyon ve zincir transfer ajanı akış hızı.

Isı transferi değişkenleri: besleme sıcaklığı (monomer ve solvent akımlarının oluşturduğu), soğutucu ya da ısıtıcı akışkanın hızı, giriş sıcaklığı mümkün olan ısı transfer alanı vb...

Görüldüğü gibi, kontrol değişkenlerinin seçiminde karar verilmesi, polimer reaktörlerin tasarımına, çalışma koşullarına, kontrol değişkenlerinin ayarlamalarının polimer özelliklerine duyarlılığına ve optimizasyon amaçlarına bağlıdır [38].

7.2. Dinamik Optimizasyon Problemlerinin Çözümünde Kullanılan İntegrasyon Yöntemleri

Dinamik optimizasyon problemleri diferansiyel olarak şu şekilde ifade edilir.

$$\text{Min } J = \psi(x, u, t) \quad (7.6)$$

$$\text{s.t } \frac{dx}{dt} = f(x) \quad (7.7)$$

Bu tür denklemlerin çözümleri integral alma işlemi ile bağlantılıdır. Bir fonksiyonun iki deper arasındaki integralinin hesaplanmasında çeşitli yaklaşımlar söz konusudur. Bu yaklaşımlar dört ana başlık altında toplanabilir.

- Tek basamaklı yöntemler
- Çift basamaklı yöntemler
- Dıştan ara değer bulma yöntemleri
- Sıkı (stiff) sistem yöntemleri

7.2.1 Diferansiyel denklem çözümlerinde kullanılan tek basamaklı integrasyon yöntemleri

Bu yöntem genel olarak Euler ve Runge Kutta yöntemi olarak bilinir. Euler yönteminde bir hesaplama aralığında yalnızca bir adet türev hesabı gerekir. Bu yaklaşımla elde edilen yaklaşık sonuçlar yalnızca çok küçük hesaplama aralıklarında kabul edilebilir çözümler üretir. Daha hassas ve doğru çözüme ulaşmak için Taylor açılımında daha fazla terimin hesaba katılması gerekir. Bunun anlamı ise, daha yüksek mertebeden türevlerin hesaplamalara dahil edilerek sonuçta işlemin zorlaşmasıdır.

Runge-Kutta yöntemi bir taraftan Taylor dizisindeki ardışık diferansiyel hesaplamalardan kaçınan fakat aynı zamanda yapılan hataları oldukça azaltan bir yöntemdir. R-K yöntemi yüksek mertebeden türevlerin hesaplanması yerine bir takım ağırlık katsayıları kullanmaktadır. R-K yaklaşımı tek basamaklı yöntemler içinde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntem 1., 2., 3., 4. ve 5.mertebeğe kadar yaklaşımları içerir. Pratikte ise genelde 4.mertebeden R-K yöntemi kullanılır [40].

7.2.2. Diferansiyel denklem çözümlerinde kullanılan çok basamaklı integrasyon yöntemleri

Tek basamaklı yaklaşımlarda özellikle 4.mertebeden R-K yönteminde tek bir hesaplama aralığında birden fazla türev değerlendirilmesi gerektiğinden hesaplama ekonomik olmamaktadır. Çok basamaklı integrasyon yöntemlerinde her bir hesaplama aralığında daha önceki hesaplama adımından elde edilen sonuçlar kullanılır. Böylece daha hızlı ve verimli bir hesaplama yapılabilir. Çok basamaklı yaklaşımlar birden fazla noktadaki çözümlerin bilinmesini zorunlu kılar.

Çok basamaklı yaklaşımlar kendi içlerinde açık tip ve kapalı tip olmak üzere ikiye ayrılırlar. Açık tip çok basamaklı integrasyon yöntemine örnek olarak Adams-Basfort yöntemi, kapalı tipe örnek olarak ise Adams-Moulton yöntemi verilebilir. Bu yöntemler aynı zamanda kestirme-düzeltilme yöntemlerine de örnek oluşturmaktadır [40].

7.2.3. Sıkı (*stiff*) sistemler için diferansiyel denklem çözümünde kullanılan integrasyon yöntemleri

Değerleri birbirlerine göre çok farklı olan özdeğer, özvektör ve zaman sabitlerine sahip olan sistemler sıkı (*stiff*) sistemler olarak adlandırılır. Runge-Kutta yöntemi gibi bazı yöntemlerde sayısal hesaplama kararsızlıkları ile karşılaşılır. Sıkı sistem algoritmalarına sahip yöntemlerde bu kararsızlıklar ortadan kaldırılır. Sıkı yöntemlere örnek olarak Gear yaklaşımı verilebilir. MATLAB içinde yer alan Simulink programında Gear yaklaşımı mevcuttur [40].

7.3. Diferansiyel Denklem Çözümünde Kullanılan İntegrasyon Hesaplama Aralığının Bulunması

İntegrasyon yöntemlerinde ortaya çıkan hesaplama hatalarının sebebi büyük oranda seçilen hesaplama aralığından kaynaklanmaktadır. Türevlerin özellikle yavaş değişim gösterdiği diferansiyel denklem çözümlerinde hesaplama adımı büyük seçilmelidir. Türevlerin hızlı değişim gösterdiği durumlarda ise, hesaplama adımı küçük seçilmelidir.

Diferansiyel denklem çözüm yöntemleri yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı ‘uygun hata değeri seçimi’ problemine dönüşmektedir. Hata değerinin uygun seçilmesi, kullanıcının kullanılan model hakkında bazı temel bilgilere sahip olmasını gerekli kılmaktadır [40].

7.4. MATLAB Ortamında Diferansiyel Denklem Çözümü

Diferansiyel denklemlerin MATLAB ortamındaki sayısal çözümlerinde ode23, ode45, ode113, ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb olarak adlandırılan komutlar kullanılır. ode23 ve ode45 komutları Runge-Kutta yaklaşımını kullanırken; ode45 ise dördüncü ve beşinci mertebeden R-K yaklaşımını kullanır. ode113, 1.mertebeden 13.mertebeye kadar değişen değerli açık ifadeli Adams kestirimci-düzeltici yöntemlerin yeni yorumu olan bir algoritmayı çalıştırır. ode23s, 2.ve 3. mertebeden doğrusal olarak kapalı ifadeli R-K yaklaşımının sıkı (*stiff*) halidir. ode15s ise 1.mertebeden 5.mertebeye kadar değişen değerli kapalı ifadeli çok basamaklı yöntemlerin yeni bir türüdür.

ode23 komutu gecikmeli diferansiyel denklemleri sabit gecikmelerle çözmek için kullanılır. bvp4c komutu ise sınır değer problemlerini *collaction* metodu kullanarak çözer. pdepe komutu bir boyutlu sınır ilk değer problemlerini temsil eden parabolik ve eliptik kısmi diferansiyel denklemler çözülür. Runge-Kutta gibi yöntemler sabit

zaman artımları ile sonuca giderken, Adams, Gear gibi yöntemler her adımda uygun zaman artımını sistemin davranışını gözeterek ayarlarlar. Bu özellikler MATLAB

ToolBox kullanıldığında yöntem seçerken çokönem kazanırlar. ode komutuna eklenen s harfi sıkı (*stiff*) anlamına gelmektedir. s uzantılı ode komutları sıkı olmayan yöntemlere de uygulanabilir olmasına rağmen verimli olmazlar. s içermeyen ode komutları sıkı problemlere uygulanabilirlerse de hesaplama adımı çok küçük olduğundan burada da verim elde edilemez. ode23tb komutunu 2. ve 3. mertebeden R-K yaklaşımı ile sıkı denklemleri çözmek için kullanılır. ode23t komutu ılımlı (orta düzey) sıkı diferansiyel denklemleri trapez kuralına göre çözer. yukarıda belirtilen komutlar hem doğrusal hem de doğrusal olmayan diferansiyel denklem çözümü için kullanılabilirse de doğrusal diferansiyel denklem çözümünde MATLAB-*The control system toolbox*- program paketi içinde yer alan lsim, initial, step gibi komutları kullanmak daha hızlı çözüm sağlayacaktır.

7.5. Diferansiyel denklemlerin çözümünde kullanılan MATLAB komutlarının tanıtılması

Birinci mertebeden doğrusal olmayan bir diferansiyel denklem,

$\frac{dx}{dt} = f(t, x)$ ile gösterilir. Bu denklemin sayısal çözümünü sağlayan ode komutunun yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.

$[t, x] = \text{ode23}(\text{'fonksiyon adı'}, [t_0 \ t_{\text{son}}], x_0, \text{secenekler}, p_1, p_2)$

Yukarıda verilen ode komutunda kullanılan ifadelerin tanımları aşağıda gösterilmiştir.

Fonksiyon adı: İntegre edilmesi gereken diferensiyel denklem MATLAB editör ortamında .m uzantılı bir fonksiyon dosyası adı verilerek kaydedilir. Bu dosyanın adı

yukarıda fonksiyon adı olarak gösterilen tırnak içinde belirtilen yere yazılır. Bu dosyanın adı mutlaka iki tırnak işaretinin arasına yazılmalıdır. [t, x] ile gösterilen çıkış değerlerinde x'in satır sayısı t'nin boyutu ile aynıdır. Eğer diferansiyel denklem birinci mertebeden ise x(:, 1) vektörü x(t) değişimini, x(:, 2) vektörü ise dx/dt

değişimini verir. Eğer diferansiyel denklem daha yüksek mertebeden ise x(:, 3); d^2x/dt^2 , x(:, 4); d^3x/dt^3 , ... şeklinde diğer yüksek mertebeden değişimleri içerir.

ode komutu ile birlikte kullanılacak fonksiyon dosyası;

function dx = 'dosya adı' (t, x)

satırı ile başlar ve çözülmesi istenen diferansiyel denkleminin MATLAB formatında yazımı ile devam eder.

t0, verilen diferansiyel denklemdeki bağımsız değişkenin alt sınır değeridir. Bu değişken 'zaman' olmak zorunda değildir, başka değişken de olabilir.

tson, verilen diferansiyel denklemdeki bağımsız değişkenin üst sınır değeridir. Bu değişken t=zaman olmak zorunda değildir.

x0, çözümü aranan diferansiyel denklemin başlangıç koşullarını temsil eden vektördür. Eğer problem sınır değer problemi ise, x0 ile sınır değerler belirtilir. n. dereceden bir diferansiyel denklem için x0'ın boyutu n olmalıdır.

Seçenekler, buraya diferansiyel denklem integre edilirken ekrana yazdırılacak mesajlar, maksimum adım sayısı, integrasyon işleminin hata sınırları (odeset komutu içinde belirtilen) gibi özellikler yazdırılır.

[t, x] = ode23 (.....) ifadesinin sol tarafında yer alan t ve x matrisleri diferansiyel denklemin çözümünden elde edilen iki matristir. Diğer bir ifade ile diferansiyel denklemi sağlayan ikililerin kümesidir. Bu iki matris daha sonraki işlemlerde

kullanılmak üzere MATLAB ortamında saklanır. Yukarıdaki ode komutunun sol tarafında yer alan t argümanı bir sütun vektörü şeklinde zaman değerlerini ($y=f(x)$) şeklinde ise bağımsız x değerlerini temsil eder. x argümanı ise diferansiyel denklemin mertebesine bağlı olarak durum değişkenleri matrisini temsil eder. Bu

matris durum değişkenlerinin sayısına eşit değerde sütuna sahiptir. Matrisin satır sayısını ise, çözümün durumu belirler. Örnek olarak doğrusal olmayan bir diferansiyel denklemin *ode* komutu kullanarak MATLAB ortamında çözümü EK-4'te gösterilmiştir [40].

7.6. Sayısal Bilgisayar ile Modellerin Çözümü ve Simülasyon

Yarı kesikli polimer reaktörüne ait madde ve enerji denklikleri yazılıp, sistem tanımlandıktan sonra MATLAB ve Simülink programı kullanılarak sistem bilgisayar ortamında simüle edilmiştir. Simülasyon programı hesaplamalar için gerekli olan ön bilgileri, monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve kinetik sabitler gibi verileri içermektedir.

Simülasyon programına ek olarak genetik algoritma kısmı ise FORTRAN programlama dili ile yapılmıştır. Yarı kesikli polimer reaktörüne ait başlatıcı ve monomer kütle denklikleri ile reaktör ve ceket için yazılan enerji denklikleri MATLAB ortamında *ode15s* komutu kullanılarak çözdürülmüştür. Kendinden ayarlamalı kontrol yöntemi algoritmasında yer alan dört ayar parametresi (a_1 , a_2 , b_0 , b_1) ise Genetik algoritma yardımı ile bulunmuştur. $t_1 = T1T1T1$, $a_1 = AABB$, $a_2 = AAIK$ ve $b_0 = BBBB$ değerleri VISIDAQ kontrol programında yerlerine yazılmıştır. Eş. 5.29, Eş. 5.30 ve Eş. 5.31 eşitliklerinden yararlanarak s_0 , s_1 , s_2 değerleri hesaplanmıştır. Eş. 5.17, Eş. 5.20, Eş. 5.21 eşitliklerinden yararlanarak da K_c , τ_I , τ_D ve yeni çıkış değeri hesaplanmıştır. Bu parametre değerleri kontrol programında kullanılarak sistemin simülasyon programı tamamlanmıştır.

8. VISIDAQ PROGRAMLAMA

Visidaq programı, Advantech firması tarafından hazırlanmış bir programdır.

8.1. Modül Tanımlamaları

Görev tasarımcısı (Task designer)

Tasarım, proses kontrolü ve/veya veri alma stratejisini geliştirmeyi kolaylaştıran simge blokları içeren bir araç kutusu ile yapılır. Her bir simge problemin çözümü için kullanılabilecek özel bir dahili fonksiyonu ifade etmektedir. Görev tasarımcısı menü çubuğunda, dosyaların kullanmasını, stratejinin düzenlenmesini, giriş/çıkış cihazlarını kurulmasını, stratejinin çalıştırılmasını ve incelenmesini sağlayan menüler vardır.

Gösteri tasarımcısı (Display designer)

Gösteri tasarımcısı, görüntü panelini oluşturmanızı sağlayan araçtır. Operatör görüntüsü, programın çalışması esnasında, prosesin görüntülenmesi, denetlenmesi ve kontrolünü sağlar.

Rapor tasarımcısı (Report designer)

Rapor tasarımcısı, kullanıcı tarafından şekillendirilebilen rapor içerikleridir. TAG verilerini belli zaman aralıklarında alır ve otomatik olarak raporları yazar.

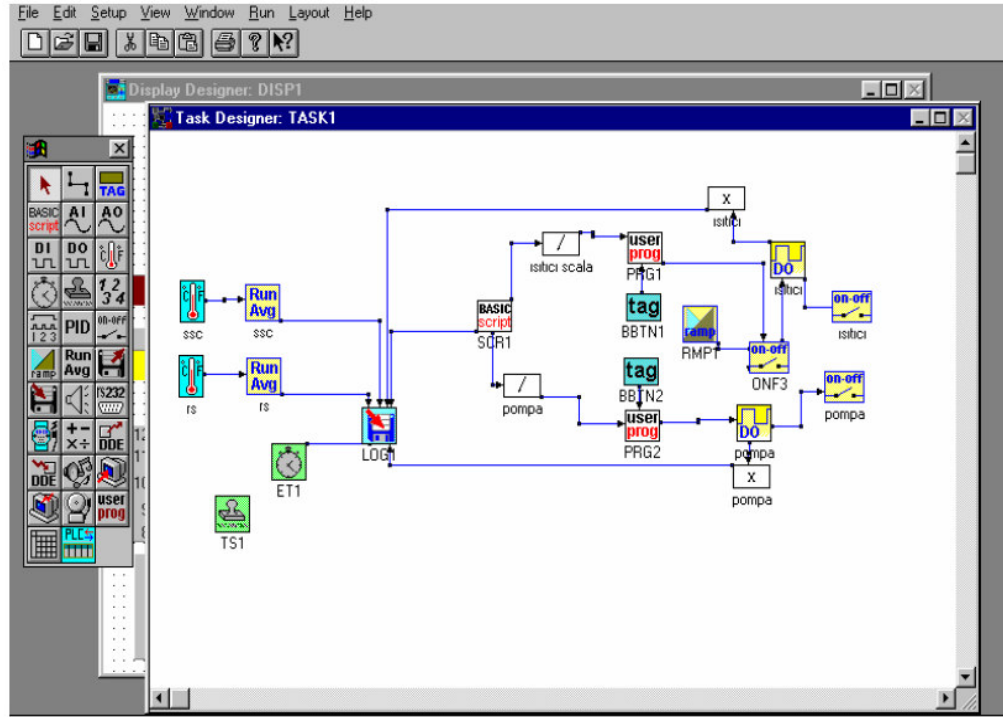
Senaryo tasarımcısı (Script designer)

Visual Basic uyumlu senaryo programıdır.

8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı

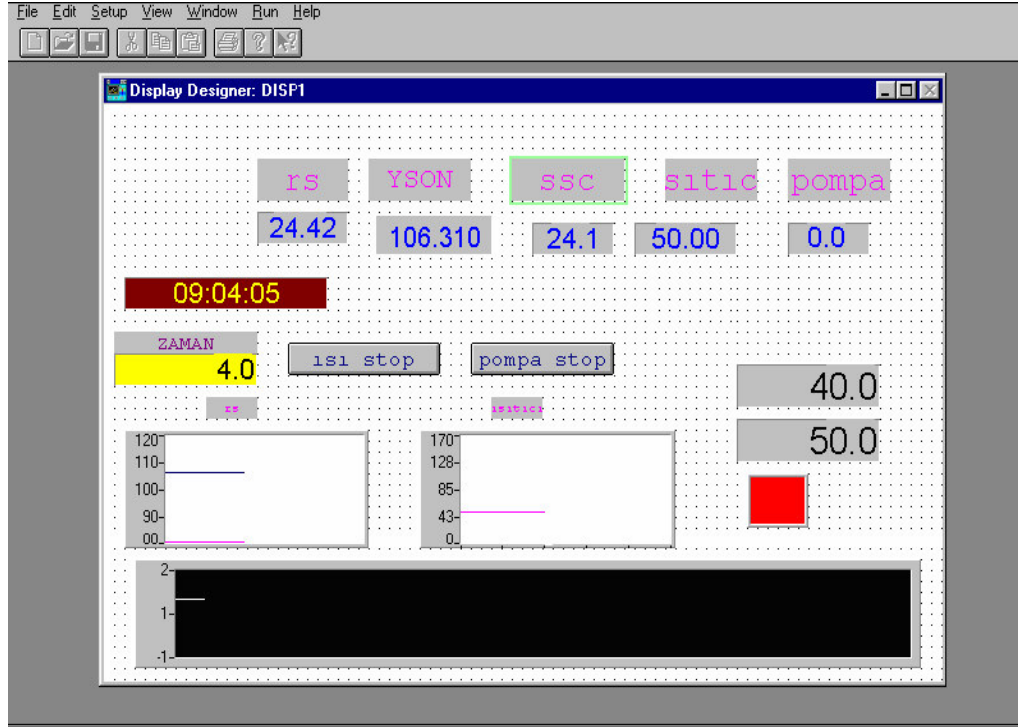
Yapılan çalışmada kullanılan görev tasarımı Şekil 8.1’de gösterilmektedir. SCR1, kendinden ayarlamalı PID denetici programının yazıldığı senaryo tasarımcısıdır.

LOG1, deney süresince alınan verilerin bir dosyaya yazılmasını sağlar. Pompa bu programdan değil, manuel olarak ayarlanmaktadır. TS1 saati ve ET1 deney süresini göstermektedir. User prog'lar gösteri tasarımında kullanılan ısı stop ve pompa stop düğmelerinin etkinliğini sağlar.



Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı

Çalışmada kullanılan gösteri tasarımı ise Şekil 8.2'de gösterilmektedir. "rs" reaktör içi sıcaklığı, "YSON" sistem için belirlenen set sıcaklığını, "ssc" soğutma suyuna ait sıcaklığı ve "ısıtıcı" ısıtıcı çalışma değerini göstermektedir. Bütün bu değerler program tarafından deneysel çalışma boyunca bir dosyaya kaydedilerek saklanmaktadır [31].



Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı

9.MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, yarı-kesikli soğutma ceketli bir stiren polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolü yapılarak hedeflenen özellikte ürün elde edilmiştir. Prosesin kontrolü için kendinden ayarlamalı PID kontrol metodu kullanılarak, denetici ayar parametreleri GA ile bulunmuştur.

9.1. Deney Düzenegi

Yapılan deneysel çalışmalarda Şekil 9.1'de gösterilen sistem kullanılmıştır.

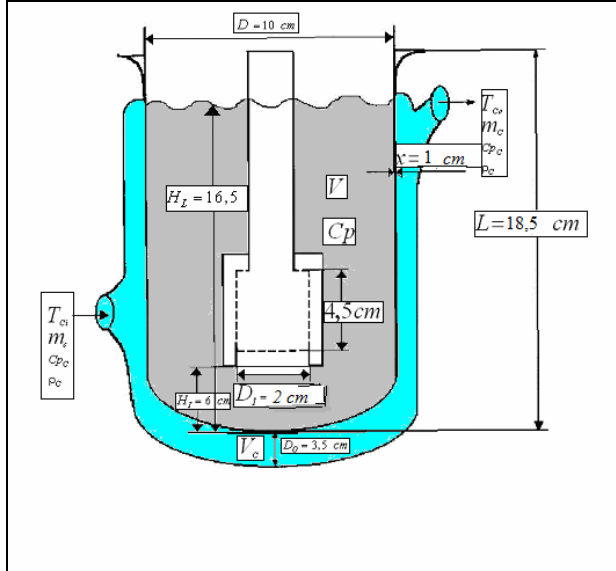
Deney sisteminde 6 rodajlı kapaklı ve ceketli cam bir reaktör kullanılmıştır. Kapak rodajlarına dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, karıştırıcı, termoçift, geri soğutucu ve besleme girişi yerleştirilmiştir. Bir başka termoçift ise soğutma suyu çıkış sıcaklığın ölçmek üzere ceket çıkışındaki hortuma yerleştirilmiştir. Gerçekleşen ekzotermik reaksiyon nedeni ile açığa çıkan ısının reaktörden uzaklaştırılabilmesi için bir pompa yardımı ile reaktör ceketinden su geçirilmiştir. Sisteme yapılan besleme ise reaksiyon sıcaklığına ısıtılıp bir peristaltik pompa aracılığı ile reaktöre beslenmiştir.

Deney sistemi bir bilgisayar sistemine bağlıdır ve reaksiyon süresince reaktör içi sıcaklığı, set sıcaklığı, soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve ısıtıcıya gönderilen sinyal değeri çevrimiçi olarak Visidaq gösteri tasarımı ile takip edilip bir dosyada veri olarak kaydedilebilmiştir. Polimerizasyonun gerçekleştirildiği deney sistemi Şekil 9.1'de verilmiştir.

Deney sistemini oluşturan her bir bölüme izleyen alt başlıklarda değinilmiştir.

Şekil 9.1. Polistiren polimerizasyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi

Yarı Kesikli Polimerizasyon Reaktörü



Şekil 9.2. Yarı-kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları

Soğutma ceketli yarı kesikli polimer reaktörü ve boyutları Şekil 9.2’de verilmiştir. Reaktör 1,1 litre iç hacimli, 0,64 litre ceket hacimli cam bir karıştırma kabıdır. Reaktör ceketine peristaltik pompa ile alttan soğutma suyu gönderilmiş ve üstten alınmıştır. Reaktörün altı rodajlı kapağı, karıştırıcı, dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, termočift, geri soğutucu ve besleme akımının girişi içindir.

Karıştırıcı

Reaktör içinde homojen karışmayı sağlamak amacı ile camdan yapılmış iki paletli bir karıştırıcıdır. Karıştırıcı devri yapılan çalışmada 300 devir/dak seçilmiştir. Karıştırıcının reaktörde etkin bir karıştırma sağlayabilmesi için reaktörün orta noktasından biraz daha aşağıda, reaktörün tabanına yakın olacak şekilde ayarlanmalıdır.

Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı

Sisteme yapılan beslemenin reaktör sıcaklığı ile aynı olması planlandığından, besleme bu sıcaklığa ısıtılıp bu sıcaklıkta sabit tutularak reaktöre yollanmıştır.

Dalgıç Isıtıcı

Reaktördeki monomer+çözücü karışımını belirlenen reaksiyon sıcaklığına ısıtmak amacı ile kullanılan, kuvars camdan yapılmış tel ve seramik boncuklarla hazırlanan dalgıç tipinde bir ısıtıcıdır. Isıtıcı, bilgisayardan online olarak kontrolün yapıldığı triyak modülüne bağlanmış ve elektrik enerjisi olarak çalışmıştır.

Peristaltik Pompalar

Reaktör ceketinden soğutma suyunun geçirilmesi, monomer ve çözücü karışımının reaktöre beslenmesi için düşük akış hızlı peristaltik pompa kullanılmıştır.

Geri Soğutucu

Çözücü olarak kullanılan tolueenin buharlaşıp sistemden uzaklaşmasını önlemek amacı ile kullanılan bol sarımlarla yüzey alanı artırılmış cam malzemedir.

Termoçiftler

Sistemde reaktör içi sıcaklığının ve soğutma suyu çıkışının sıcaklığı yapılacak işlemler açısından kaydedilmesi gerekmektedir. Termoçiftlerin ölçtüğü gerilim, analog-dijital çevirici (A/D) görevi yapan elektronik kart aracılığıyla bilgisayara aktarılır.

Azot Gazı

Reaksiyon sırasında benzoil oksidatif radikallerinin hava içinde ve çözücüde çözünmüş oksijen

oksijen nedeni ile aktifliğini yitirmesi sebebi ile azot gazı, azot tüpüne bağlanan hortumun ucuna takılan cam bir aparat ile reaktöre karışımın dibinden verilmiştir.

Triyak Modülü

Reaktör içi sıcaklığını kontrol etmek amacıyla bilgisayar ile dalgıç ısıtıcı arasına triyak modülü yerleştirilir. Triyak modülü elektronik bir devre olup 220 V şehir şebekesi ile çalışır. Bilgisayar ile D/A çeviricisinden gelen sinyaller istenen kontrol çıkışına göre triyak modülünü devreye sokar. Reaktör içinde bulunan dalgıç ısıtıcıdan üretilen ısı, gelen sinyale göre değişir. Sayısal bilgisayar 0-10 V'luk pulsar çevirici yardımıyla 4-20 mA'e dönüşerek triyak modülüne girer. Bilgisayardan gelen bu sinyalleri gözleyebilmek için bir lamba bağlanmıştır [31].

9.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Yapılan Temel Ölçüm Yöntemleri

Bu bölümde, deneyde kullanılan kimyasal malzemelerin hazırlanması ve elde edilen polimer özelliklerinin ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

9.2.1. Monomer

Monomer olarak Merck marka stiren kullanılmıştır.

9.2.2. Çözücü

Çözücü olarak Merck marka toluen kullanılmıştır.

9.2.3. Başlatıcı

Başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Benzoil peroksit, kullanılmadan önce nem ve safsızlıktan arındırılmak için kristallendirilmiştir.

Başlatıcının Hazırlanması

Bu işlem için 50 g benzoil peroksit tartılarak 200 ml kloroform içinde çözülmüştür. Vakumlanarak filtre edilen karışıma 500 ml metanol eklenerek oluşturulan son çözelti tuz-buz karışımında birkaç gün bekletilerek kristallendirilmiştir. Kristaller

vakumlanarak filtre edildikten sonra metanol ile yıkanmış ve desikatörde birkaç gün bekletilerek metanol uzaklaştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen benzoil peroksit %99,3 saflıktadır [3].

9.2.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı

Dönüşüm hesabı için belli aralıklarla rektörden 5 ml numune alınmıştır. Alınan numuneler, içinde 50 ml metanol bulunan beherlere boşaltılmıştır. Birkaç gün sonra çökerek ayrılan polistiren boş tartım değerleri alınan filtre kağıtlarında süzölmüş ve desikatörde birkaç gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda filtre kağıtlarının dolu tartım değerleri alınmış ve Eş. 9.1 kullanılarak monomerden polimere dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

$$Dönüşüm \% = \frac{P_w V_f}{5V_s \rho_s} * 100 \quad (9.1)$$

V_f : Son reaktör hacmi, 1100 ml

V_s : Stiren hacmi, 770 ml

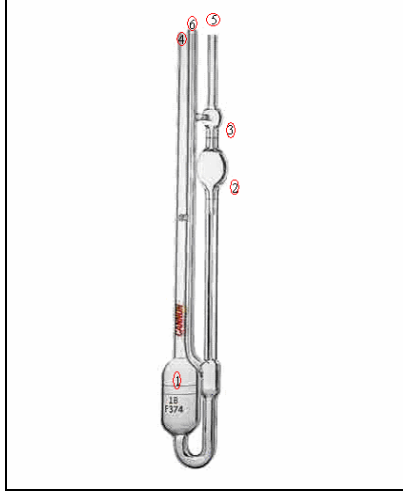
ρ_s : stirenin yoğunluk değeri, 0,87 g/cm³

P_w : numune ağırlığı (her bir numuneye ait süzgeç kağıtlarının dolu tartım ve boş tartımları arasındaki farkı göstermektedir.)

9.2.5. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesabı

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltisinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir.

Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için Şekil 9.3'de gösterilen Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır.



Şekil 9.3. Ubbelohde viskozimetresi

Deney sırasında belli aralıklarla alınan numuneler çöktürülüp kurutulduktan sonra sırasıyla 1 g polimer/100 ml tolueen, 0,8 g polimer/100 ml tolueen, 0,6 g polimer/100 ml tolueen, 0,5 g polimer/100 ml tolueen ve 0,4 g polimer/100 ml tolueen konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır.

İlk olarak, çözücü olarak kullanılan tolueen 25 °C’ deki su banyosunda tutulan viskozimetrenin 1 numaralı haznesine doldurulur. Sonra, 6 numara ile gösterilen borunun ucu parmakla kapatılarak, 5 numaralı borudan puar yardımı ile çözücü en üstteki balona doldurulur. Basınç kaldırılarak parmak çekildikten sonra, çözücünün 3 noktası ile 2 noktası arasından akması için gereken süre (t_0), kronometre ile ölçülür. Viskozimetre boşaltılıp tekrar su banyosuna yerleştirildikten sonra aynı işlem polimer çözeltileri ile yapılır ve her bir çözeltinin ölçülen akış süreleri (t_k) kullanılarak, sıvıların viskozitesi (μ_r) hesaplanabilir.

$$\mu_r = \frac{\mu_l}{t_0} = t_k / t_0 \quad (9.2)$$

t_0 : çözücü için akış süresi

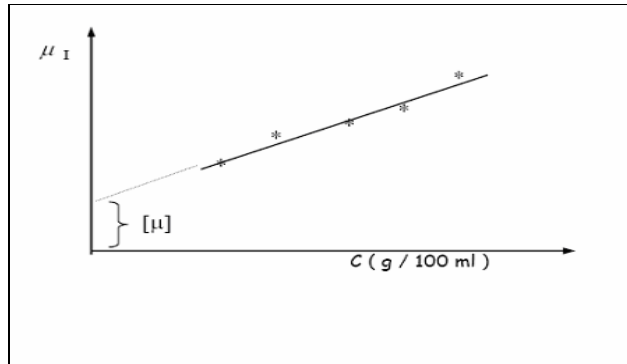
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye (μ_{sp}) geçilir,

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (9.3)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler (μ_I) bulunur

$$\mu_I = \frac{\mu_{sp}}{C} \quad (9.4)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler derişime karşı grafiğe geçirilir. Şekil 9.4’de indirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değişimi grafiği gösterilmiştir. Buradan da mutlak viskozite [μ] bulunur.



Şekil 9.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değişimi

[μ], Eş. 9.4 ile verilen Mark-Houwink Eşitliği ile bulunur [41].

$$[\mu] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (9.5)$$

Eş. 9.4’ten polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$) hesaplanır. Burada K ve α sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığının büyüklüğüne, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak literatürden alınır. Toluen çözücüsü için ve 25 °C sıcaklıkta $K = 7,5 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0,75$ olarak alınır. $\overline{M}_w$ stirenin molekül ağırlığı olup 104,14 g/mol’dür [3].

9.2.6. Ortalama zincir uzunluğu sayısının hesaplanması

Polimerik maddelerin fiziksel ve mekanik özellikleri ile ortalama molekül ağırlığı, ortalama zincir uzunluğu sayısı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Her ne şekilde üretilirse üretilsin polimerik maddelerin zincir uzunlukları aynı olamaz. Bu nedenle ortalama zincir uzunluğundan söz edilir. Viskozite ortalama molekül ağırlığından faydalanarak, ortalama zincir uzunluğu sayısı L_n Eş. 9.5'den hesaplanabilir.

$$\overline{L_n} = \overline{D_p} MW \quad (9.6)$$

Burada, $\overline{D_p}$ polimerizasyon derecesini göstermektedir. Yaklaşık olarak $\overline{L_n}$, $\overline{M_v}$ 'ye eşittir. Polimerizasyon kinetiğinden de bilindiği üzere, sonlanma birleşerek ya da orantısız olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir.

$$\text{Birleşerek sonlanma için : } 2\overline{L_n} = \overline{D_p}$$

$$\text{Orantısız sonlanma için : } \overline{L_n} = \overline{D_p}$$

Bu çalışmada orantısız sonlanma kabulü yapılmıştır [3].

9.3. Deney Yöntemi

Deney sistemi ile ilgili tüm ayarlamalar önce su deneyi ile gerçekleştirilmiş, daha sonra polimer deneyleri yapılmıştır.

Sistemde öncelikle 770 ml stiren- 330 ml toluen çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin % 50'si (550 ml), 1100 ml'lik reaktöre konularak reaktör kapağı kapatılmıştır. Kapak rodajlarına dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, karıştırıcı, termoçift, geri soğutucu ve besleme girişi yerleştirilmiştir. Bir başka termoçift ise soğutma suyu çıkış sıcaklığını ölçmek üzere ceket çıkışındaki hortuma yerleştirilmiştir.

Kontrol programına reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve genetik algoritma ile belirlenen kendinden ayarlamalı PID denetici (STPID) parametreleri yazılmıştır.

İstenen reaksiyon sıcaklığına ulaşılabilmek için reaktör bir dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Besleme akımının sıcaklık değişimi ise manyetik ısıtıcı ile ayarlanmıştır. Sistem istenilen sıcaklığa sahip olduktan sonra, kontrol programı devreye alınarak reaktör sıcaklığı önceden belirlenen değerlerde sabit tutulmaya çalışılmıştır. Başlatıcı BPO 20 ml toluen çözücüsünde çözüldükten sonra damlalık içerisine konularak reaktörün bir rodajından sürekli olarak sisteme damla damla vermeye başlanmıştır. Besleme akımı ise peristaltik pompa ile sisteme 0,137 ml/s akış hızı ile beslenmiştir.

Reaktör sisteminin kurulumunda, termočift reaktör içine tam ortadan ölçüm alacak şekilde, ısıtıcıdan uzak ve karıştırıcıya temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Karıştırıcının karıştırma hızı 300 devir/s seçilmiştir. Yüksek karıştırma hızlarında sistemde soğuma meydana gelmekte; düşük karıştırma hızlarında homojen karışma sağlanamamakta olmasından dolayı bu devir hızı seçilmiştir. Azot gazının reaktöre dibinden sürekli verilmesi ile reaksiyon sırasında oluşan radikallerin hava içinde ve çözücüde çözülmüş oksijen ile yok olmaları engellenmekte ve tepkime ortamının karışması sağlanmaktadır.

Kontrol deneylerinde, sistem yatışkın koşula sağlıklı bir şekilde geldiğinden emin olunduktan sonra kontrol programı devreye alınmıştır. Reaksiyon süresince reaktör içi sıcaklık, set sıcaklığı, soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve ısıtıcıya gönderilen sinyal değeri çevrimiçi olarak Visidaq gösteri tasarımı ile takip edilip bir dosyada veri olarak kaydedilmiştir.

Deney süresince alınan 5 ml'lik numuneler 50 ml metanol içinde çöktürölüp daha sonra süzölerek desikatörde bekletilmiş ve tartımları yapılmıştır. Bu numuneler ile daha önceden anlatılan yöntemlerden yararlanılarak dönüşüm, zincir uzunluğu sayısı, molekül ağırlığı hesaplamaları yapılarak deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Monomer dönüşümü hesaplanması ile ilgili örnek çözüm EK-2'de, sayıca ortalama molekül ağırlığı hesabına örnek çözüm EK-3'de verilmiştir.

10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR

10.1. Simülasyon Programının Hazırlanması

Simülasyon programı içinde bulunan genetik algoritma kısmı, kendinden ayarlamalı PID denetici parametrelerini belirlemesi açısından kontrol performansı üzerinde oldukça önemlidir. Bunun için, en iyi genetik algoritma parametrelerinin bulunması için çalışmalar yapılmıştır.

10.2. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi

Genetik algoritma denetici parametrelerinin bulunmasında etkin bir yöntemdir ancak sonuçların başarısı açısından genetik algoritma nesil sayısı, çaprazlama ve mutasyon olasılığı değerlerinin seçimi çok önem teşkil etmektedir.

10.2.1. Popülasyon büyüklüğü (N)

Yığın genişliği algoritmanın yakınsaması ile ilgilidir. Yığın genişliği küçük olduğunda genetik algoritmanın performansı azalır. Çünkü, küçük yığınlar arama uzayını örneklemede yetersiz kalmaktadır ve zamansız yakınsamaya sebep olmaktadır. Yığın genişliğinin büyük olması ise, çözüm uzayının çok iyi örneklenmesini sağladığı için aramanın etkinliğini artırır ve zamansız yakınsamayı önler. Ancak yığın genişliği büyük olduğunda, her iterasyonda dizilerin değerlendirilmesi çalışma zamanını artırmakta ve yakınsama çok yavaş gerçekleşmektedir.

Popülasyon büyüklüğü, popülasyon içinde kaç adet kromozom yani birey olduğunu söyler. Eğer kromozom sayısı az olursa genetik algoritma çözüm aranan uzayın sadece bir kısmını gezebilir ve çaprazlama için fazla bir seçeneği olmaz. Kromozom sayısı çok fazla olursa, genetik algoritma yavaş çalışır [42]. Kontrol sistemi için kullanılacak en iyi yığın genişliğini bulmak için 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 değerleri genetik algoritma programında kullanılmıştır. Maksimum nesil sayısı 50 olarak

seçilmiştir ve bu değere ulaşılmaya çalışılmıştır. Burada önemli olan en iyi popülasyon büyüklüğü değerini bulmaktır. Bu değer de, kontrol sistemi için hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) en az olduğu değere karşılık gelmektedir. Farklı çaprazlama ve mutasyon oranları kullanılarak yığın genişliği değerleri olarak seçilen 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 için program çalıştırılmıştır. Program sonuçlarında yer alan *gen no* ile ifade edilen en iyi bireyin yer aldığı nesil sayısıdır. *String no* nesildeki en iyi bireyin hangisi olduğunu göstermektedir. Çizelge 10.1, Çizelge 10.2, Çizelge 10.3, Çizelge 10.4 ve Çizelge 10.5'te farklı popülasyon büyüklükleri için elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 10.1. pm=%3 pc=%60 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 pm=%3 pc=%60				
N	Gen No	String No	ISE	IAE
10	27	3	5,590	87,105
20	35	5	5,619	86,709
30	52	22	5,599	81,534
40	46	30	5,710	86,767
50	40	34	5,600	89,946
60	46	46	5,550	87,236
70	42	32	5,615	82,522

Çizelge 10.2. pm=%2 pc=%65 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 pm=%2 pc=%65				
N	Gen No	String No	ISE	IAE
10	48	10	6,000	81,67
20	47	8	5,700	87,516
30	52	2	5,588	83,717

Çizelge 10.2. (Devam) pm=%2, pc=%65, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar

40	51	11	5,710	88,957
50	44	14	5,600	80,186
60	41	49	5,580	84,712
70	40	11	5,611	89,867

Çizelge 10.3. pm=%5 pc=%70 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 pm=%5 pc=%70				
N	Gen No	String No	ISE	IAE
10	29	6	7,202	98,125
20	30	2	6,500	92,327
30	33	31	5,987	89,221
40	47	11	6,108	90,119
50	48	11	6,220	91,473
60	29	12	6,901	95,591
70	48	62	5,985	86,734

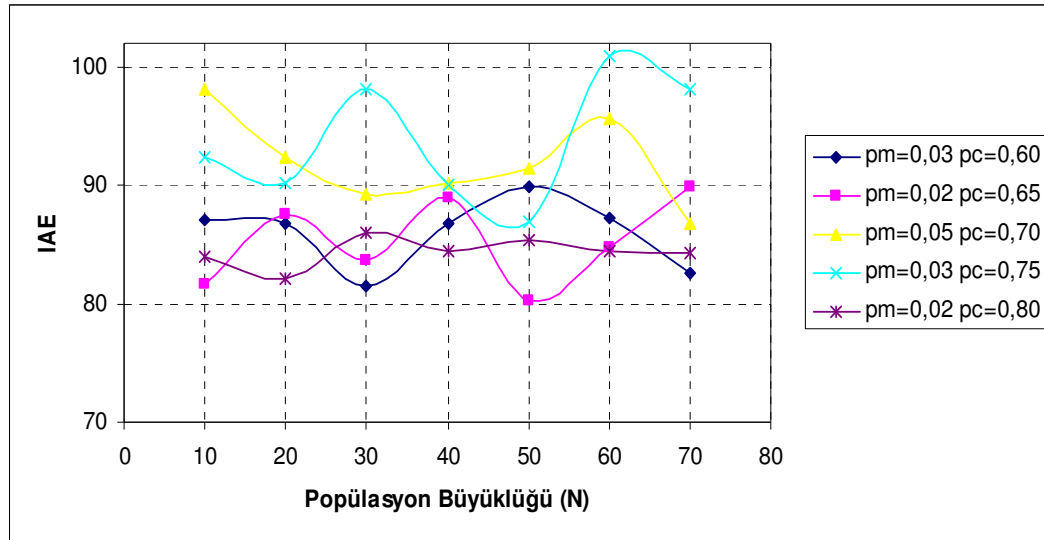
Çizelge 10.4. pm=%3 pc=%75 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 pm=%3 pc=%75				
N	Gen No	String No	ISE	IAE
10	50	5	6,889	92,354
20	50	15	5,947	90,191
30	41	10	5,543	98,131
40	48	18	5,608	90,038
50	38	48	5,577	86,876
60	29	11	5,922	100,846
70	49	25	6,040	98,173

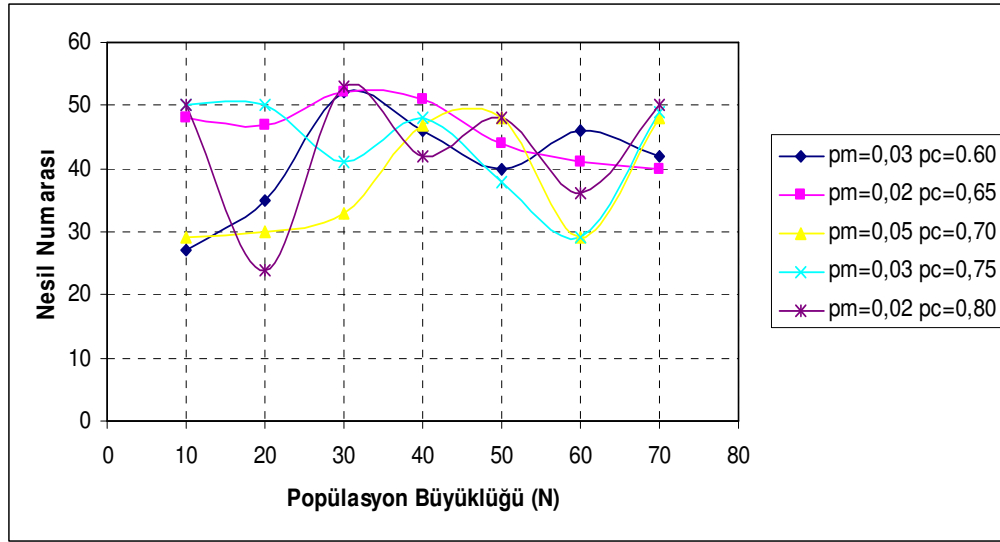
Çizelge 10.5. $pm=\%2$ $pc=\%80$ maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 $pm=\%2$ $pc=\%80$				
N	Gen No	String No	ISE	IAE
10	50	4	5,623	84,031
20	24	11	5,520	83,160
30	53	3	5,643	85,991
40	42	4	5,808	84,501
50	48	41	5,710	85,447
60	36	12	5,462	84,478
70	50	58	5,533	84,263

Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları Şekil 10.1’de ve farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.2’de gösterilmiştir.



Şekil 10.1. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları



Şekil 10.2. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası

Şekil 10.1'de görüldüğü gibi hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) değeri popülasyon büyüklüğü 10, 20, 30 ve 50 için düşüktür. Şekil 10.2'de ise en küçük nesil sayısına popülasyon büyüklüğü 20 olduğu anda ulaşılmıştır. Sonuç olarak ise, optimum popülasyon büyüklüğü olarak seçilmiştir.

10.2.2 Çaprazlama olasılığı (p_c)

Çaprazlama olasılığı, çaprazlama operatörünün kullanım sıklığını kontrol eder. Her yeni yığında, $p_c \times N$ adet diziye çaprazlama uygulanır. Yüksek çaprazlama oranı, yığın değişkenliğini hızlı bir şekilde gerçekleştirir. Düşük çaprazlama oranı, aramanın çok yavaş gerçekleşmesine sebep olur. Çaprazlamanın artması, bazı iyi kromozomların da bozulma olasılığını artırır. Çaprazlama, eski bireylerden iyi taraflar alınarak elde edilen yeni bireylerin daha iyi olması umuduyla yapılır [42]. Maksimum nesil sayısı 50 ve belirlendiği gibi yığın genişliği (popülasyon büyüklüğü) 20 alınarak, farklı mutasyon oranları ile çaprazlama olasılığı % 60, %65, %70, %75, %80, %85 ve %90 için program çalıştırılmış, Çizelge 10.6, Çizelge 10.7, Çizelge 10.8, Çizelge 10.9 ve Çizelge 10.10'da farklı çaprazlama olasılığı için elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 10.6. $pm=\%1$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pm=%1				
pc	Gen No	String No	ISE	IAE
0,6	48	5	5,677	87,161
0,65	46	17	5,435	86,239
0,70	47	15	5,582	86,444
0,75	46	5	6,106	90,020
0,80	52	21	5,760	87,881
0,85	41	12	5,950	87,693
0,9	48	22	7,202	95,722

Çizelge 10.7. $pm=\%2$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pm=%2				
pc	Gen No	String No	ISE	IAE
0,6	38	11	5,666	87,214
0,65	48	8	5,735	87,131
0,70	47	9	5,741	87,207
0,75	42	26	6,819	87,249
0,80	34	18	5,532	84,181
0,85	45	10	5,761	86,441
0,9	48	22	7,202	90,117

Çizelge 10.8. $pm=\%3$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pm=%3				
pc	Gen No	String No	ISE	IAE
0,6	38	3	5,671	84,214
0,65	48	13	5,745	87,094

Çizelge 10.8. (Devam) $pm=3\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

0,70	48	5	5,746	87,457
0,75	52	14	6,112	88,639
0,80	50	5	6,216	89,959
0,85	50	13	5,961	89,177
0,9	52	20	7,402	92,212

Çizelge 10.9. $pm=5\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 $pm=5\%$				
pc	Gen No	String No	ISE	IAE
0,6	38	11	5,666	91,034
0,65	48	8	5,735	83,478
0,70	47	9	5,741	89,368
0,75	42	26	6,819	80,934
0,80	37	18	5,532	83,352
0,85	45	10	5,761	82,593
0,9	48	22	7,202	88,612

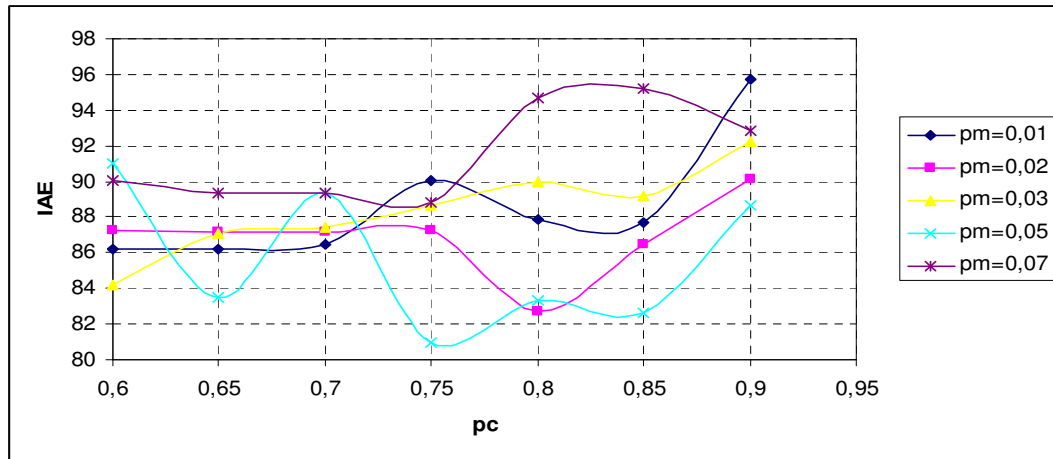
Çizelge 10.10 $pm=7\%$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 $pm=7\%$				
pc	Gen No	String No	ISE	IAE
0,6	38	11	5,666	90,026
0,65	48	8	5,735	89,368
0,70	47	9	5,741	89,368
0,75	42	26	6,819	88,825
0,80	37	18	5,532	94,645

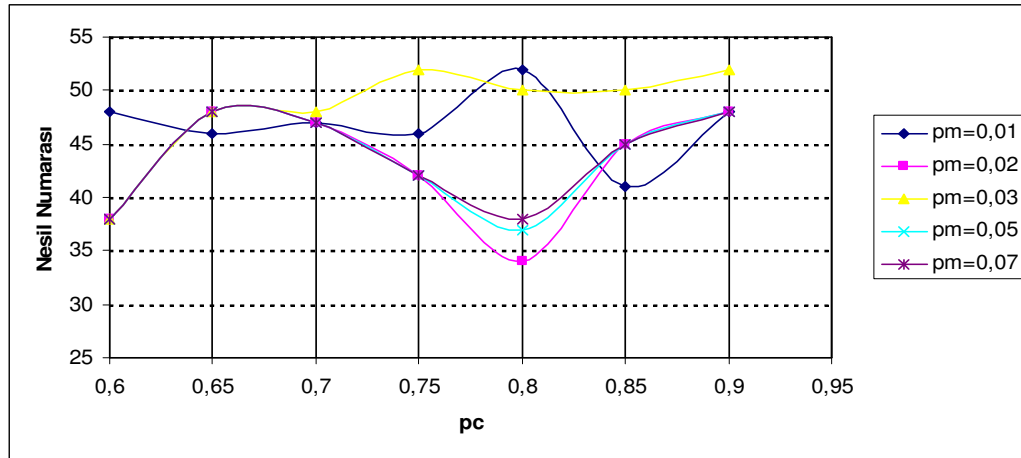
Çizelge 10.10 (Devam) $p_m = \%7$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

0,85	45	10	5,761	95,203
0,9	48	22	7,202	92,843

Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları Şekil 10.3 ve farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.4’de gösterilmiştir.



Şekil 10.3. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları



Şekil 10.4. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası

Şekil 10.3'den IAE değerinin %60, %65, %75 ve %80 çaprazlama olasılığı için en düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Minimum nesil sayısı için çizilen Şekil 10.4 incelendiğinde en küçük nesil sayısına %80 çaprazlama olasılığında ulaşıldığı için %80 çaprazlama olasılığı seçilmiştir.

10.2.3. Mutasyon olasılığı (p_m)

Kromozom parçalarının ne kadar sıklıkla mutasyon geçireceğini belirtir. Seçim işlemi ile elde edilen yeni yığındaki her dizinin her elemanı, p_m mutasyon olasılığına eşit bir olasılıkla rastsal değişime uğrar. Sonuçta yaklaşık olarak, her iterasyonda $p_m \times N \times L$ adet mutasyon gerçekleşir. Yüksek mutasyon oranı, GA'daki aramanın bir rastsal aramaya eşdeğer olmasına neden olduğundan, seçilen mutasyon oranının düşük olması tercih edilir. Mutasyon olasılığı bir kromozomdaki her bitte meydana gelebilir [42]. Maksimum nesil sayısı 50 ve belirlendiği gibi popülasyon büyüklüğü 20 seçilerek farklı çaprazlama oranlarında mutasyon olasılığı %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %10 ve %12 değerleri programda kullanılarak Çizelge 10.11, Çizelge 10.12, Çizelge 10.13, Çizelge 10.14 ve Çizelge 10.15'de farklı mutasyon olasılığı için elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 10.11. $pc=\%60$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 $pc=\%60$				
pm	Gen No	String No	ISE	IAE
0,01	48	5	5,777	88,183
0,02	40	14	5,435	88,239
0,03	47	9	5,582	87,444
0,04	46	13	6,106	86,020
0,05	52	15	6,002	85,881
0,06	41	8	6,238	89,693
0,07	38	18	7,202	85,722
0,1	39	22	9,190	105,732
0,12	39	17	12,455	127,649

Çizelge 10.12. $pc=\%65$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 $pc=\%65$				
pm	Gen No	String No	ISE	IAE
0,01	44	13	5,556	86,455
0,02	49	9	5,711	88,637
0,03	59	15	5,890	87,144
0,04	34	2	6,006	92,123
0,05	52	9	6,302	95,881
0,06	51	3	6,892	99,693
0,07	36	18	6,912	86,176
0,1	43	6	8,190	121,732
0,12	44	2	7,944	107,649

Çizelge 10.13. $pc=\%70$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc= %70				
pm	Gen No	String No	ISE	IAE
0,01	45	10	5,530	88,421
0,02	45	19	5,708	88,637
0,03	50	18	5,918	88,144
0,04	43	9	5,851	93,571
0,05	34	22	6,543	94,008
0,06	51	10	6,339	97,481
0,07	34	6	7,458	111,201
0,1	35	22	6,322	94,714
0,12	32	22	7,878	110,636

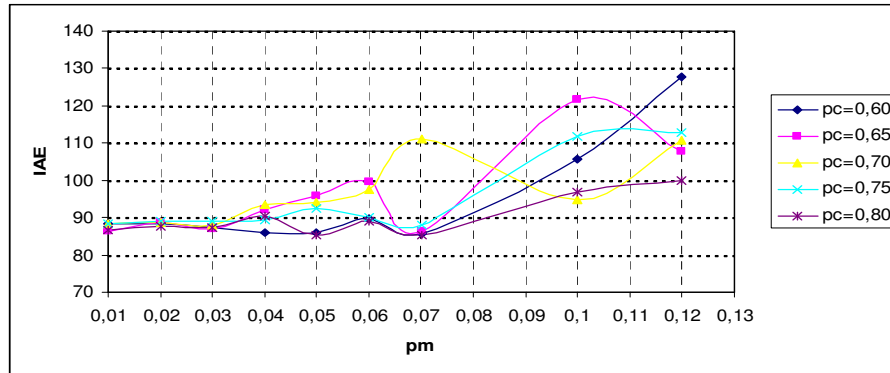
Çizelge 10.14. $pc=\%75$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc= % 75				
pm	Gen No	String No	ISE	IAE
0,01	49	7	5,997	88,328
0,02	41	11	5,863	88,972
0,03	52	11	5,923	89,144
0,04	44	4	6,218	89,323
0,05	52	13	6,482	92,554
0,06	37	5	6,224	90,116
0,07	34	2	7,134	88,176
0,1	38	16	7,890	111,732
0,12	40	16	8,954	112,649

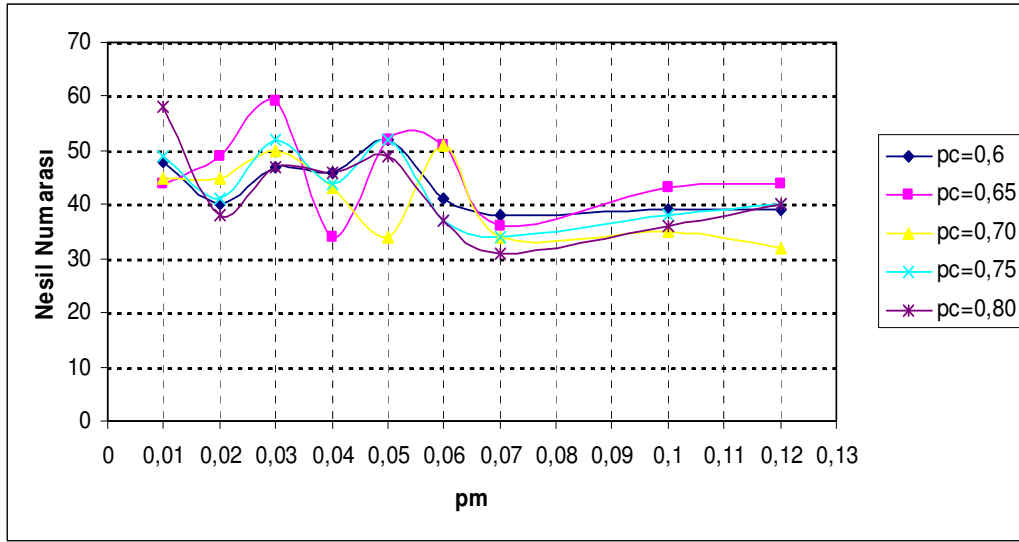
Çizelge 10.15. $pc=\%80$ popülasyon büyüklüğü=20 maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

Maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc=% 80				
pm	Gen No	String No	ISE	IAE
0,01	58	25	5,913	86,553
0,02	38	19	5,535	87,779
0,03	47	7	6,443	87,214
0,04	46	13	5,106	90,526
0,05	49	14	6,311	85,388
0,06	37	18	6,278	89,003
0,07	31	18	8,558	85,127
0,1	36	3	8,790	96,811
0,12	40	15	10,661	99,849

Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin sonuçları Şekil 10.5’de ve farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.6’da gösterilmiştir.



Şekil 10.5. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen hatanın mutlak değerinin integralinin (IAE) sonuçları



Şekil 10.6. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası

Mutasyon oranı (p_m) değerinin büyük olması durumunda genetik algoritma rastsal bir arama tekniğine dönüşeceği bilindiği için düşük tutulması önemlidir ve Şekil 10.5 incelendiğinde IAE değerinin %1, %4, %7 mutasyon oranları için düşük olduğu görülmektedir. Şekil 10.6 incelendiği zaman ise en küçük nesil sayısına % 7 mutasyon oranında ulaşıldığı görülmektedir. Sonuç olarak, uygun olan mutasyon oranı değeri % 7 olarak seçilmiştir.

Genetik algoritma ile yapılan bu çalışma sonunda, optimum popülasyon büyüklüğü 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama oranı % 80 ve mutasyon olasılığı %7 olarak seçilmiştir. Bulunan bu değerlerden sonra kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri olan a_1 , a_2 , b_0 , t_1 bulunmuştur.

10.3. Teorik Olarak Hedeflenen Polimer Değerleri ve Deneysel Sonuçlar

Bu bölümde, stirenin soğutma ceketli, yarı kesikli reaktör içerisinde polimerleşmesinden elde edilen deneysel ve teorik sonuçlara yer verilmiştir. Her deney için deneysel sonuçlar işletim koşulları ile birlikte tek tek açıklanmıştır. Dinamik deneylerde, besleme akımı sisteme verilirken besleme giriş sıcaklığında üç farklı değişiklik yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Dinamik deneysel çalışmalarda minimum reaksiyon süresi içinde, % 50 monomer dönüşüme, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 500 zincir uzunluğu sayısına sahip polimer elde etmek için optimum deneysel koşullar bulunmuştur. Kontrollü deneysel çalışmalarda ise, hedeflenen ürüne ulaşılmasının kontrolü açısından seçilen üç farklı koşulda deneyler gerçekleştirilmiş ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı, 500 zincir uzunluğu sayısı ile %30-40-50 dönüşüme minimum sürede ulaşılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan teorik programda her deney için bazı model değişkenleri sabit olarak alınmıştır. Sabit alınan model değişkenleri Çizelge 10.16'da verilmiştir.

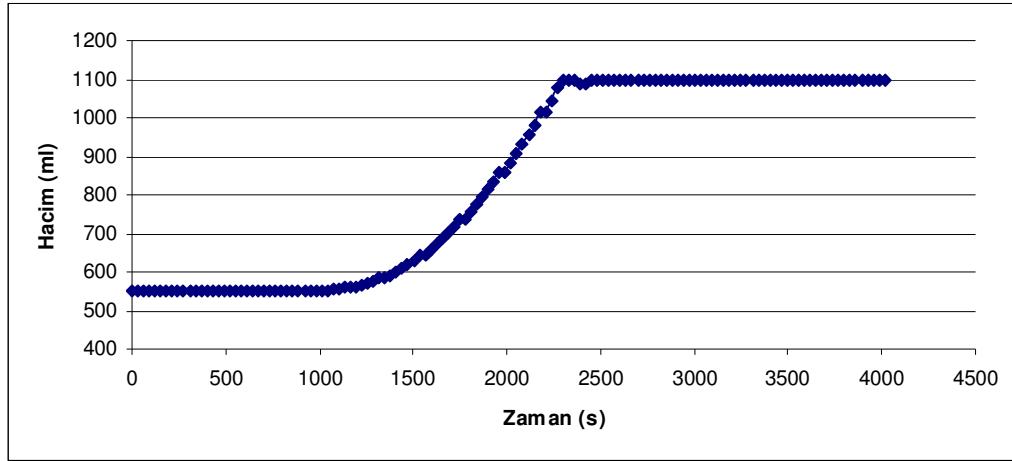
Çizelge 10.16. Simülasyonda sabit alınan model değişkenleri

M_0 (mol/L)	F_m (ml/s)	T_{c_g} (K)	m_c (ml/s)
6.092	0.137	294.15	0.5

Polimerle ilgili teorik ve deneysel çalışmalar:

Polimer deneylerinde, reaktör içi 550 ml çözelti ile (385 ml stiren, %70 ve 165 ml toluen %30) doldurulmuştur. Besleme akımı da aynı şekilde %70'i stiren ve %30'u toluen olacak şekilde 550 ml olarak hazırlanmıştır. Besleme akımının sisteme verilmesindeki akış hızı 0,137 ml/s olarak seçilmiştir. Besleme akımı, peristaltik pompa ile sisteme verileceği için akış hızının pompa için ayarlanması gerekmektedir. Bu sebeple, belirli miktarlardaki stiren-toluen karışımıyla akış hızı deneme deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak 0,137 ml/s seçilen akış hızının peristaltik pompanın akış hızındaki değeri 41 rpm olarak belirlenmiştir. Reaktör ceketinden 0,5 ml/s akış

hızında soğutma suyu geçirilmiştir. Reaksiyon sırasında 4015. saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren reaktör kesikli olarak çalışmıştır. Teorik program hazırlanırken bu durum göz önüne alınmıştır. Tüm deneylerde, yarı kesikli sistemde çalışıldığı için, besleme akımının sisteme beslendiği süre sonuna kadar reaktörde hacim değişimi olmaktadır. Reaktördeki hacim değişimi Şekil 10.7’de gösterilmiştir.



Şekil 10.7. Tüm deneysel çalışmalar için reaktör hacminin zamanla değişimi

Optimum işletim koşulları, deneylere ait prosesin yataşkın hal koşulları ve teorik yataşkın hal koşulları aşağıdaki başlıklarla beraber açıklanmıştır. Reaktör dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır ve yataşkın hal koşulları için soğutucu suyun çıkış sıcaklığı ile dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı değeri belirlenmiştir.

10.4. Dinamik Deney Sonuçları

Genel olarak kontrol tasarımlarının yapılabilmesi için sistemin dinamik davranışlarının bilinmesinde yarar vardır. Bu amaçla sistemin giriş değişkenlerine birtakım etkiler verilerek çıkış değişkenlerinin zamana karşı değişimleri takip edilir [1]. Burada tepkime ekzotermik olup, kontrol edilmediğinde reaksiyonun başlangıç sıcaklığından 25-30° C’ye varan sıcaklık yükselmeleri gözlenmiştir.

Dinamik deneyler için, minimum reaksiyon süresi içinde, % 50 monomer dönüşümüne, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 500 zincir uzunluğu sayısına sahip polimer elde etmek için optimum deneysel koşullar bulunmuştur. Bu çalışmalar üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Birinci dinamik deneysel çalışmada, giriş sıcaklığı sabit olan besleme akımı sisteme gönderilmiştir. Reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiştir. İkinci dinamik deneysel çalışmada ise, sabit reaktör sıcaklığına sahip sistemde, besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderilmiştir. Üçüncü dinamik deneysel çalışmada ise ikinci çalışmadaki deneyden farklı olarak besleme giriş sıcaklığına rampa etki verilerek sisteme gönderilmiştir. Sistem için kontrol programı devreye alınmadığı için reaktör içi sıcaklıklar set sıcaklıklarından sapmıştır.

10.4.1. Optimum işletim koşulları

Dinamik deneylerde kontrol programı devreye alınmamıştır. Minimum reaksiyon süresinde, %50 dönüşüm, 500 ortalama zincir uzunluğu sayısı ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu değerlere ulaşabilmek için gerekli optimum koşullar, MATLAB ve Simulink simülasyon programı kullanılarak teorik olarak bulunmuştur. Çizelge 10.17’de tüm dinamik deneyler için temel alınan optimum işletim koşulları verilmiştir.

Çizelge 10.17. Tüm dinamik deneyler için temel alınan optimum işletim koşulları

$I_0(\text{mol/L})$	$M_0(\text{mol/L})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$X_d (\%)$	L_{nd}	$Mn_d(\text{g/mol})$	$T_{ci} (^{\circ}\text{C})$	$t_f (\text{s})$
0,00535	6,092	100	50	500	52000	21	8000

% 50 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

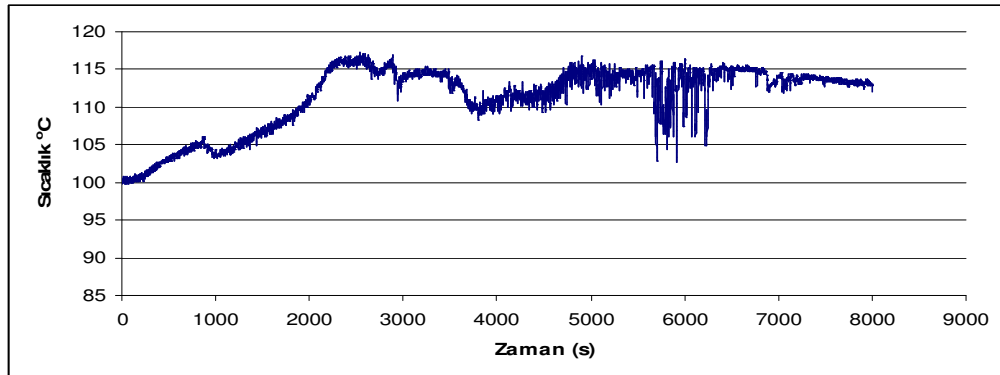
Çizelge 10.17’de verilen koşullara göre birinci dinamik deney gerçekleştirilmiştir. Besleme giriş sıcaklığı 94 °C’de sabit olup, reaktör içi sıcaklığının ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi; monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi incelenmiştir

%50 dönüşüm için birinci dinamik deney sonuçları (Besleme giriş sıcaklığı sabit):

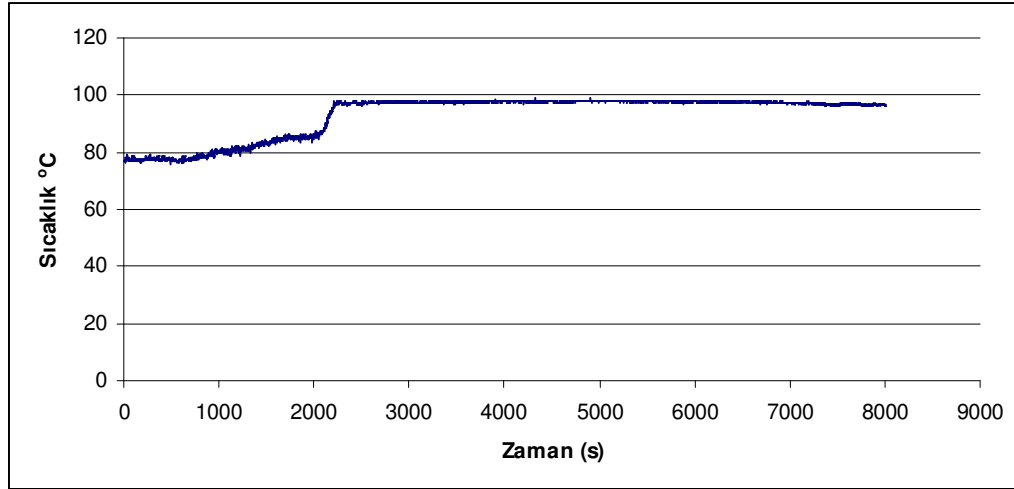
Stirenin yarı kesikli reaktörde polimerleşmesi reaksiyonu için belirlenen ve Çizelge 10.17’de verilen optimum işletim koşulları kullanılmıştır. Besleme giriş sıcaklığı Şekil 10.11’de gösterildiği gibi 94 °C’de sabit gönderilmiştir. Kontrol programının devreye alınmadığı bu dinamik deneyde reaktörde gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu, reaktör içi sıcaklığı Şekil 10.8’de görüldüğü gibi yaklaşık 116 °C’ye kadar yükselerek set sıcaklığı olan 100 °C’den oldukça sapmıştır. Stiren-toluen karışımı 118 °C’de kaynamaktadır [2]. Sıcaklık arttığı zaman ise sistem de kaynamaya başlamıştır. Ortamdan toluen hızlı bir şekilde buharlaşmıştır. Sistemde gerçekleştirilen çözelti polimerizasyonu olduğu için, toluenin buharlaşarak kaybolması da çözelti polimerizasyonunu olumsuz etkilemektedir. Sıcaklığın artması ile reaktör içi basınç da artmıştır, reaktör kapak rodajlarından biri açılarak sisteme dışarıdan müdahale yapılmak zorunda kalmıştır.

Seçilen besleme giriş akımı hızı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda, reaksiyon sırasında 4015. saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren teorik programda da dikkate alındığı gibi reaktör kesikli olarak çalışmıştır.

%50 dönüşüm için yapılan birinci dinamik deney sonucunda, reaksiyon süresince reaktör sıcaklığının ve soğutma suyu sıcaklığının zamanla değişimi sırayla Şekil 10.8’de ve Şekil 10.9’de gösterildiği gibidir.

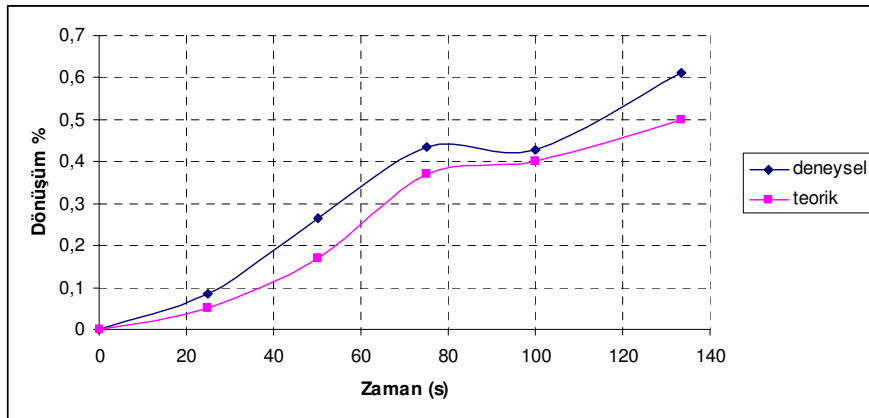


Şekil 10.8. Besleme giriş sıcaklığının sabit olarak sisteme verildiği koşullarda reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi



Şekil 10.9. Besleme giriş sıcaklığının sabit olarak sisteme verildiği koşulda soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

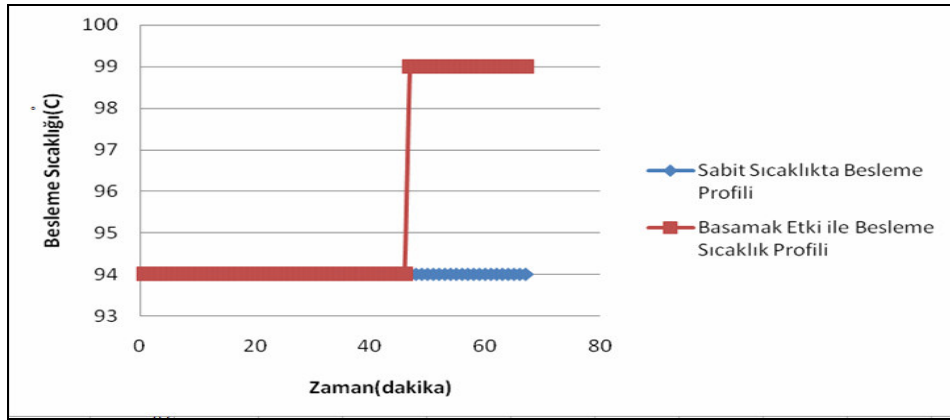
Deney sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Monomer dönüşümünün zamanla değişimi, sabit besleme giriş sıcaklığının gönderildiği sistem için belirlenmiştir. EK-2’de dönüşüm hesabı bir örnekle gösterilmiştir. Birinci dinamik deney koşulu için dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.10’da görülmektedir.



Şekil 10.10. Besleme giriş sıcaklığının sabit olarak sisteme verildiği koşulda monomer dönüşümünün zamanla değişimi

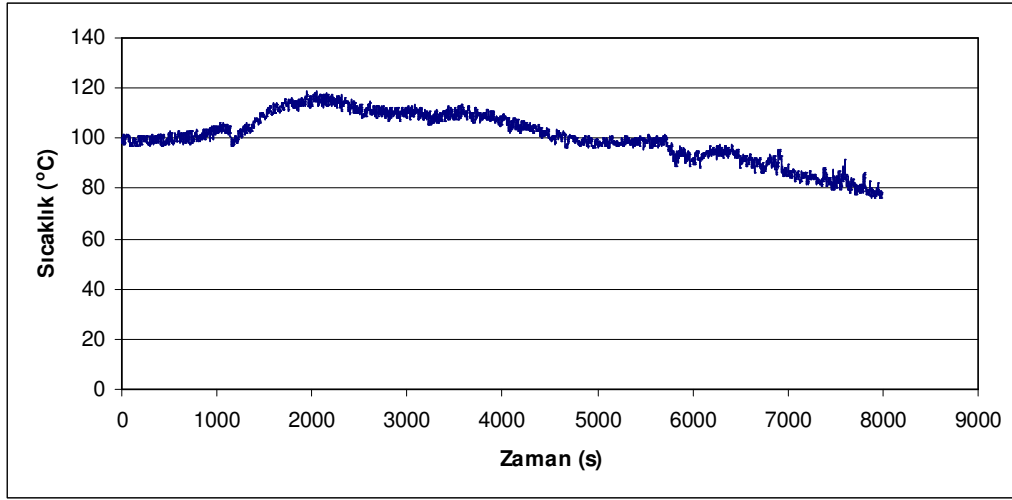
% 50 dönüşüm için ikinci dinamik deney sonuçları (Beslemegiriş sıcaklığı):

%50 dönüşüm, 500 zincir uzunluğu sayısı ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polistiren elde etmek için Çizelge 10.17’de verilen koşullarda ikinci dinamik deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Besleme giriş sıcaklığına 46. dakikada basamak etki verilerek Şekil 10.11’de görüldüğü gibi sisteme gönderilmiştir. Reaktör içi sıcaklığı için set sıcaklığı 100 °C’dir. Deney sonucunda, reaksiyon süresince reaktör içi sıcaklığının ve soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiştir.

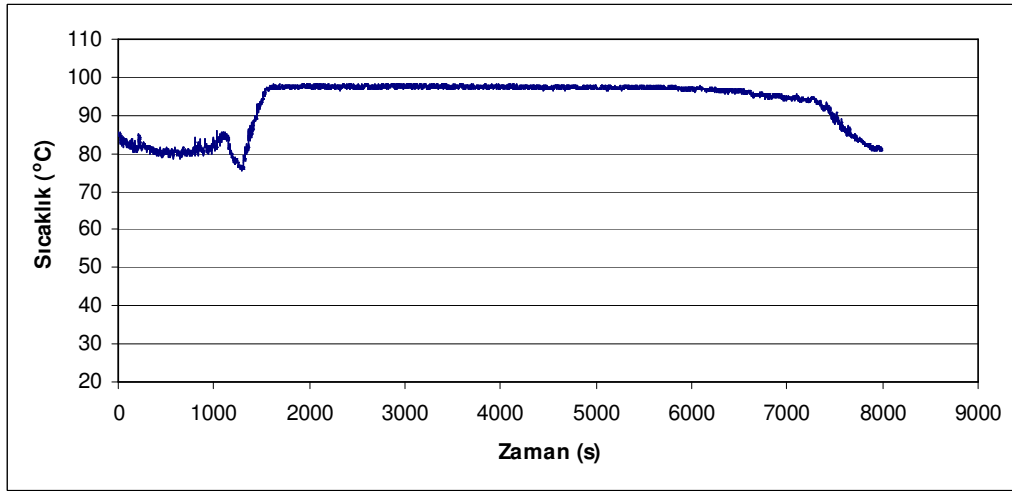


Şekil 10.11. Sabit ve basamak etki ile iki farklı şekilde sisteme verilen besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi

%50 dönüşüm için yapılan ikinci dinamik deney sonucunda, reaksiyon süresince reaktör sıcaklığının ve soğutma suyu sıcaklığının zamanla değişimi sırayla Şekil 10.12’de ve Şekil 10.13’de gösterildiği gibidir.

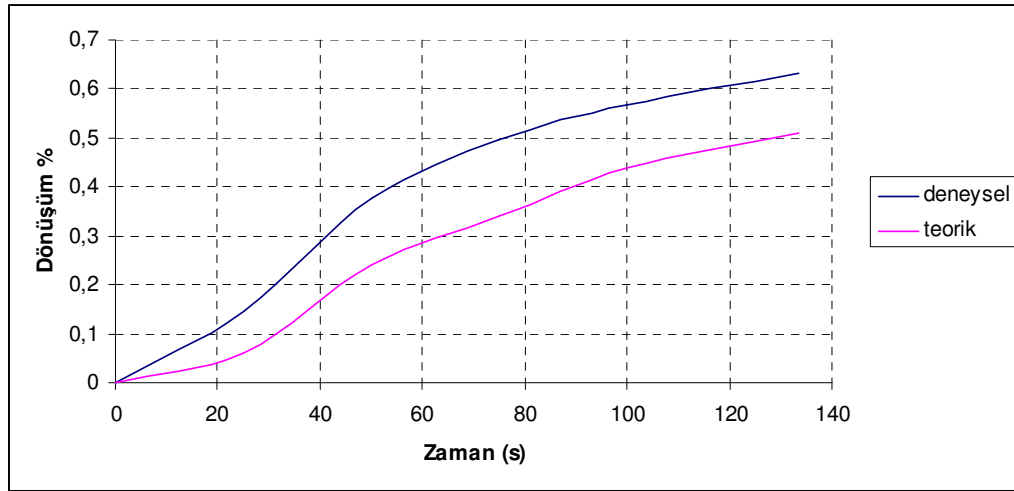


Şekil 10.12. Besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderildiği koşulda reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi



Şekil 10.13. Besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderildiği koşulda soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

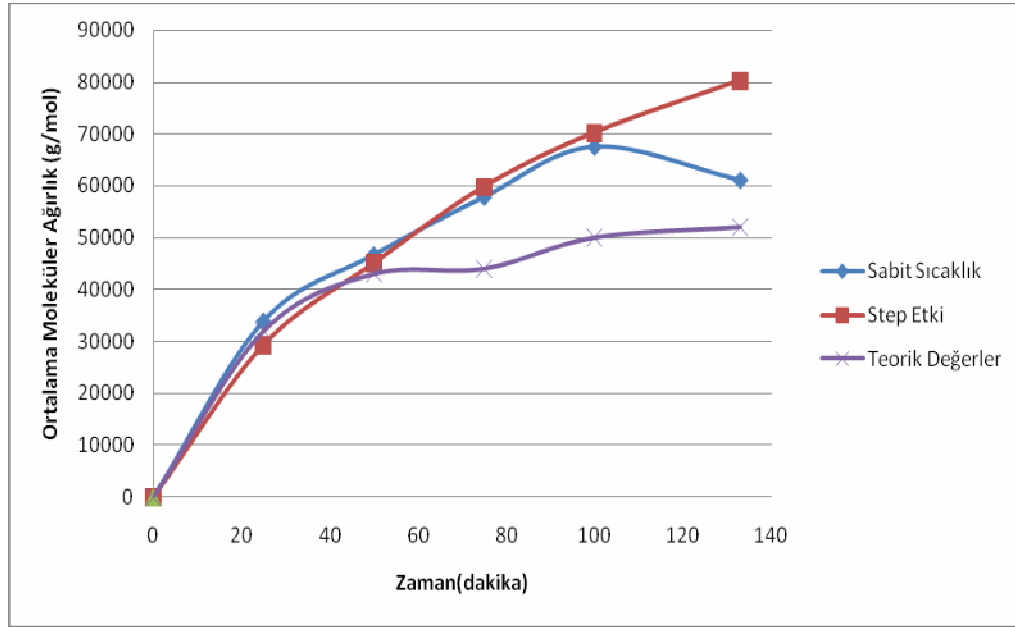
Deney sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Monomer dönüşümünün zamanla değişimi, besleme giriş sıcaklığının basamak etki verilerek gönderildiği sistem için belirlenmiştir. EK-2'de dönüşüm hesabı bir örnekle gösterilmiştir. İkinci dinamik deney koşulu için dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.14'de görülmektedir.



Şekil 10.14. Besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek sisteme gönderildiği koşulda polimer dönüşümünün zamanla değişimi

Optimum işletme koşullarında hedeflenen dönüşüm değeri %50 iken, besleme sıcaklığının sabit olarak sisteme gönderildiği deney koşulunda dönüşüm %61,2; besleme sıcaklığına basamak etkisi verilerek sisteme gönderildiği deney koşulunda ise deneysel dönüşüm % 63,3 olarak bulunmuştur.

Yapılan viskozite deneylerinde her iki çalışmada da optimum işletme koşullarında istenilen 52000 g/mol olan ortalama moleküler ağırlık değerinden büyük değerler elde edilmiştir. Besleme giriş sıcaklığının sabit sıcaklıkta sisteme verildiği deney koşulunda (1.dinamik deney) ortalama moleküler ağırlık 61052 g/mol, besleme giriş sıcaklığına basamak etkisi verilerek sisteme gönderildiği deney koşulunda (2.dinamik deney) ise ortalama moleküler ağırlık 80310 g/mol olarak bulunmuştur. Şekil 10.15’de besleme giriş sıcaklığının sabit olarak ve basamak etki verilerek sisteme gönderildiği iki farklı koşulda elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlık değerleri, teorik olarak hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlık değerleri ile karşılaştırılmıştır. EK-3’de Çizelge 3.2’de sayıca ortalama molekül ağırlık değerleri verilmiştir.

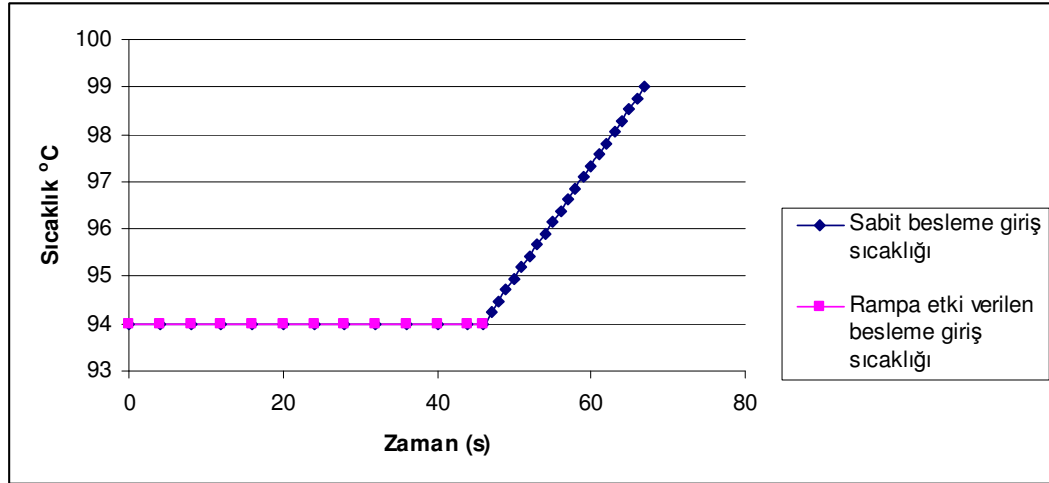


Şekil 10.15. Farklı dinamik deney koşullarında sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi

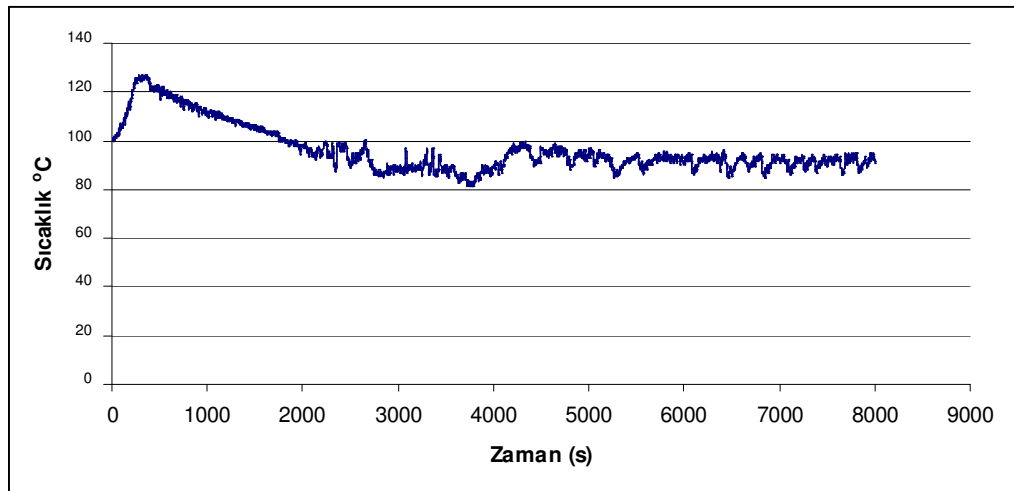
%50 dönüşüm için üçüncü dinamik deney sonuçları (Besleme giriş sıcaklığında rampa etkisi):

Yapılan üçüncü set dinamik deneyde, besleme giriş sıcaklığı sisteme rampa etkisi verilerek gönderilmiştir. Beslemenin sıcaklığı 46. dakikadan sonra her 14 dakikada bir 1°C artırılarak deney sonuna kadar sırasıyla her 14 dakikada bir 94 °C, 95 °C, 96 °C, 97 °C, 98 °C ve 99 °C olarak sisteme beslenmeye çalışılmıştır. Bunun için karıştırmalı ısıtıcı ve varyak yardımıyla besleme süresi boyunca rampa etkisini sağlamaya çalışarak besleme sisteme verilmiştir. Reaksiyon süresince reaktör sıcaklığı, set noktası sıcaklığı, soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve ısıtıcıya gönderilen sinyal çevrimiçi olarak Visadaq gösteri tasarımında görüntülenmiş ve kaydedilmiştir. Şekil 10.16'da besleme giriş sıcaklığının, sabit olarak sisteme gönderildiği ve rampa etkisi ile gönderildiği iki farklı dinamik deney koşulu için zamanla değişimi görülmektedir.

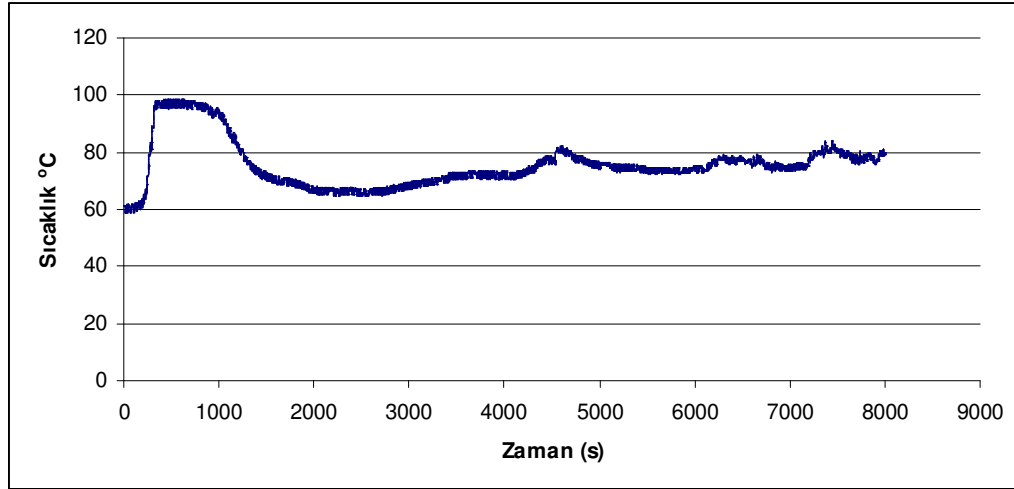
%50 dönüşüm için yapılan üçüncü dinamik deney sonucunda, reaksiyon süresince reaktör sıcaklığının ve soğutma suyu sıcaklığının zamanla değişimi sırayla Şekil 10.17’de ve Şekil 10.18’de gösterildiği gibidir.



Şekil. 10.16. Farklı şekillerde sisteme gönderilen besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi

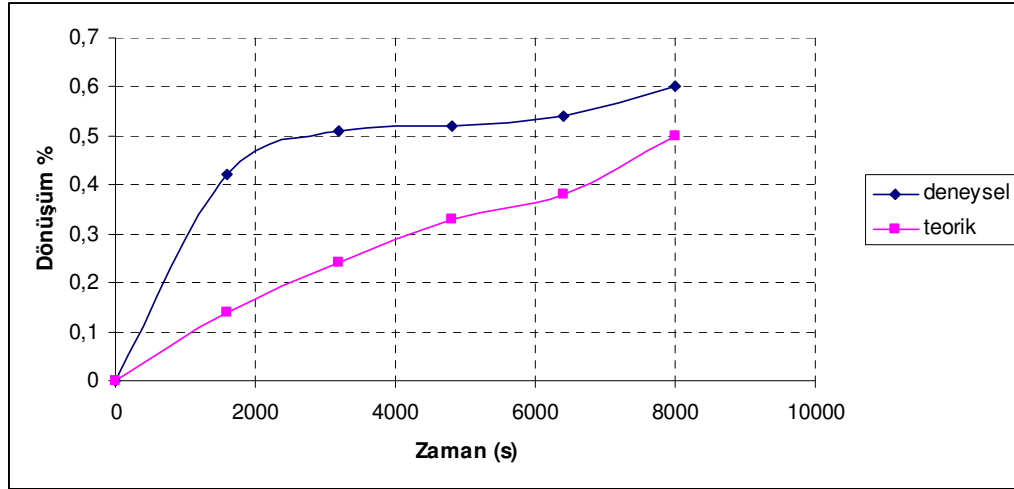


Şekil 10.17. Besleme giriş sıcaklığının rampa etki ile sisteme verildiği dinamik deneyde reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

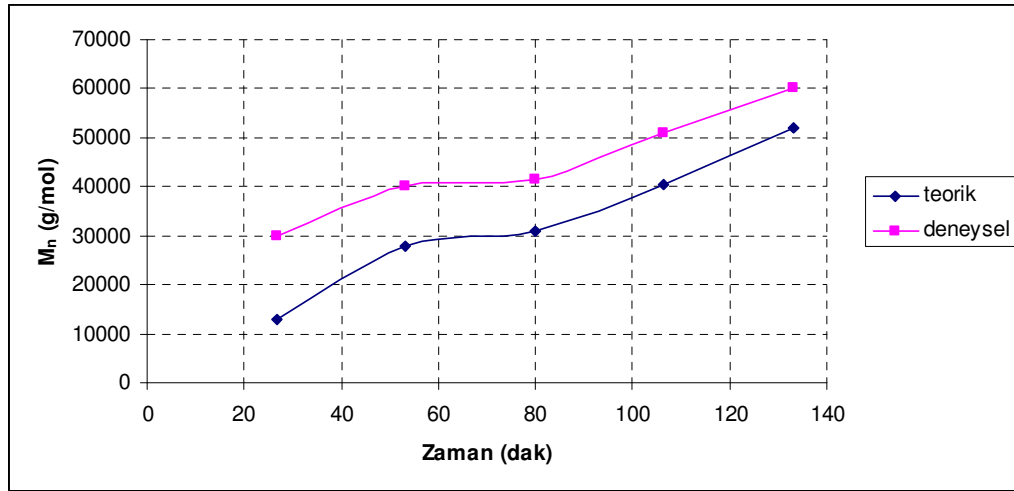


Şekil 10.18. Besleme giriş sıcaklığının rampa etki ile sisteme verildiği dinamik deneyde soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi

Deney sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Monomer dönüşümünün zamanla değişimi, besleme giriş sıcaklığına rampa etki verilerek gönderildiği sistem için belirlenmiştir. EK-2’de dönüşüm hesabı bir örnekle gösterilmiştir. Üçüncü dinamik deney koşulu için dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.19’da görülmektedir. Sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişiminin incelenmesi için EK-3’de bir örnek gösterilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 10.20’de üçüncü dinamik deney koşulu için sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi gösterilmiştir.

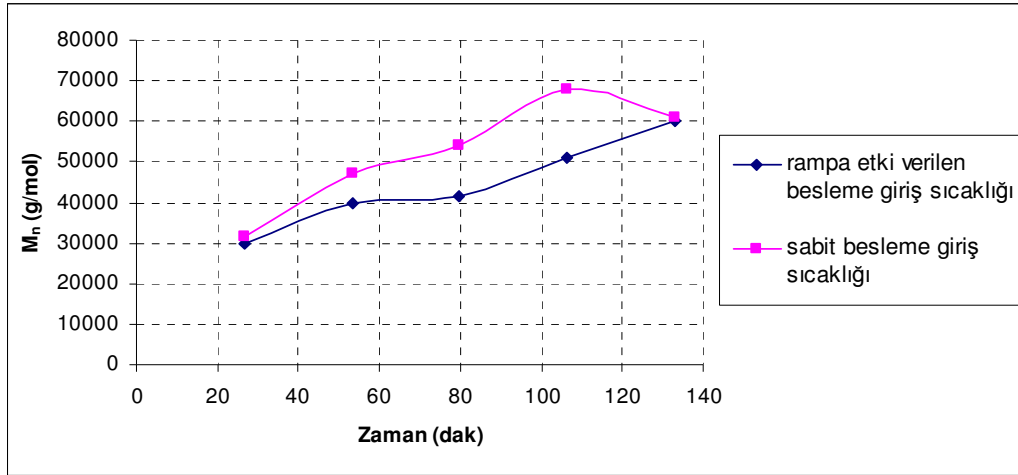


Şekil 10.19. Besleme giriş sıcaklığının rampa etki olarak sisteme verildiği koşulda polimer dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 10.20. Besleme sıcaklığının rampa etki değişimi ile verildiği deneysel koşulda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi

Şekil 10.21’de ise, besleme giriş sıcaklığının farklı koşullarda verildiği deneysel şartlarda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 10.21. Besleme giriş sıcaklığının farklı koşullarda verildiği deneysel şartlarda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi

Optimum işletme koşullarında istenilen dönüşüm değeri %50 iken besleme giriş sıcaklığının rampa etki verilerek gönderildiği dinamik deney sonucunda dönüşüm %60 elde edilmiştir. Dönüşüm hesabı EK-2’ de bir örnek ile beraber açıklanarak gösterilmiştir.

Yapılan viskozite ölçümlerinde, optimum işletme koşullarında hedeflenen 52000 g/mol olan sayıca ortalama molekül ağırlık değerinden büyük değerler elde edilmiştir. Şekil 10.21’de görüldüğü gibi besleme sıcaklığının sabit olarak sisteme gönderildiği dinamik deneyde sayıca ortalama molekül ağırlığı 61052 g/mol, besleme giriş sıcaklığının rampa etkisi ile sisteme gönderildiği dinamik deneyde ise 60745 g/mol olarak bulunmuştur.

10.5. Kontrollü Deney Sonuçları

10.5.1. Optimum İşletim Koşulları

% 50 dönüşüm için kontrollü deney sonuçları

Kontrol programının devreye alındığı birinci deney için optimum işletim koşulları Çizelge 10.18’ de olduğu gibi belirlenmiştir.

Çizelge 10.18. %50 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları

$M_0(\text{mol/L})$	$I_0(\text{mol/L})$	L_{nd}	$X_d(\%)$	$M_n(\text{g/mol})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$t_f(\text{s})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$
6,092	0,0083	500	50	52000	102	5800	21

Tüm deneyler için, teorik hesaplamalar MATLAB ve Simulink Simülasyon programı ve FORTRAN programı ile yapılmıştır. Ön deneme deneylerinde, sistemi istenen sıcaklıkta sabit tutacak yatışkın hal ısıtıcı değeri bulunmuş ve yatışkın haldeki soğutma suyu çıkış sıcaklık değerleri de teorik programa eklenmiştir. Ön deneme deneylerinde bulunan yatışkın hal ısıtıcı değeri Visidaq programındaki senaryo tasarımcısındaki kontrol programına eklenerek ısıtıcının frekansı için en uygun katsayı denenerek bulunmuş, denkleme eklenmiştir. Yapılan deneylere ait prosesin yatışkın hal koşulları Çizelge 10.19’da gösterilmiştir.

Çizelge 10.19. Deneysel yatışkın hal değerleri

$x(\%)$	$\dot{m}_c(\text{ml/s})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$	$T_{co}(^{\circ}\text{C})$	Isıtıcı değeri (W)
50	0,5	102	21	61,45	65

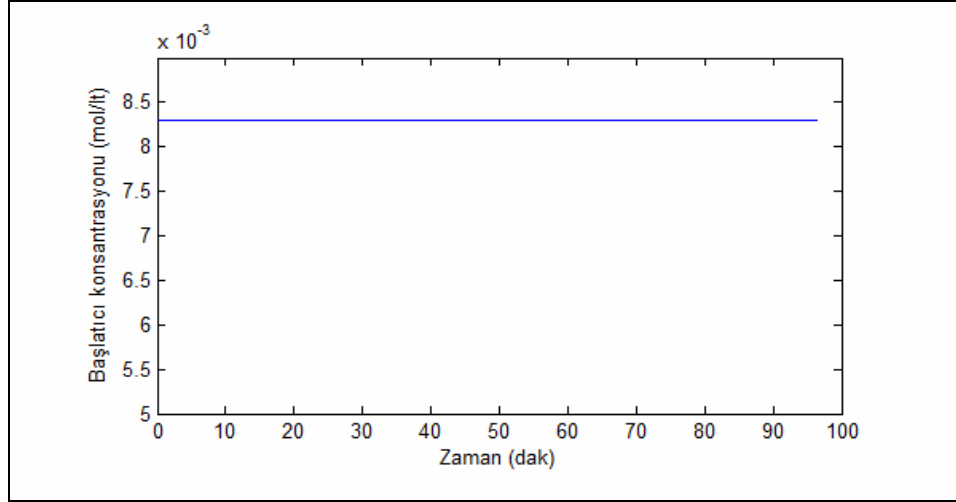
%50 monomer dönüşümü için teorik kontrol programında yatışkın hali sağlayan ısıtıcı değerleri Çizelge 10.20’de verilmiştir.

Çizelge 10.20. Teorik yatışkın hal değerleri

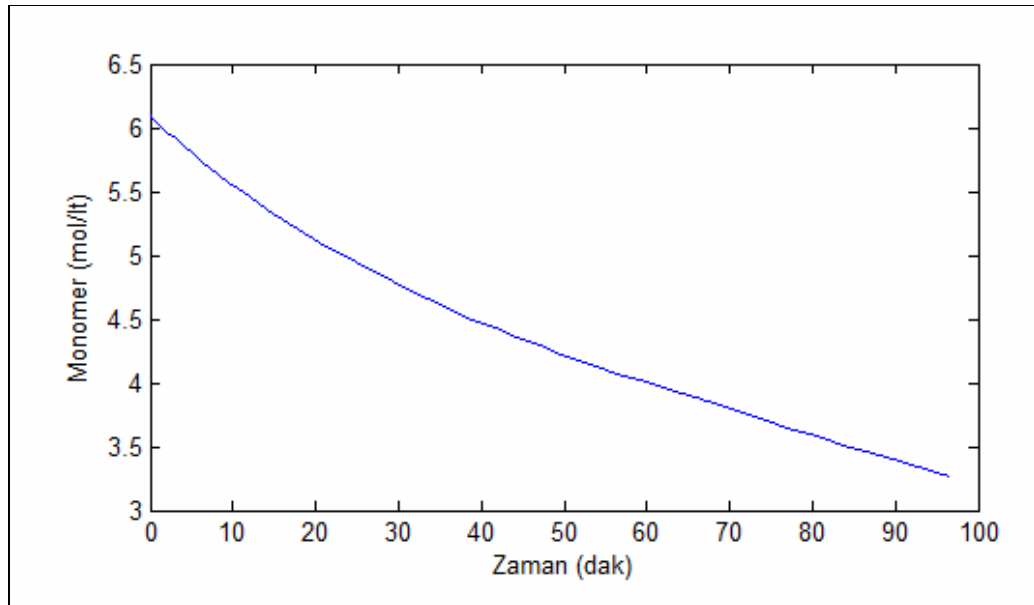
$x(\%)$	$\dot{m}_c(\text{ml/s})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$	$T_{co}(^{\circ}\text{C})$	Isıtıcı değeri (W)
50	0,5	102	21	61,45	95,35

Başlatıcı konsantrasyonunun, monomer konsantrasyonunun, reaktör içi sıcaklığın, soğutma suyu çıkış sıcaklığının, zamanla değişimi MATLAB ve Simulink

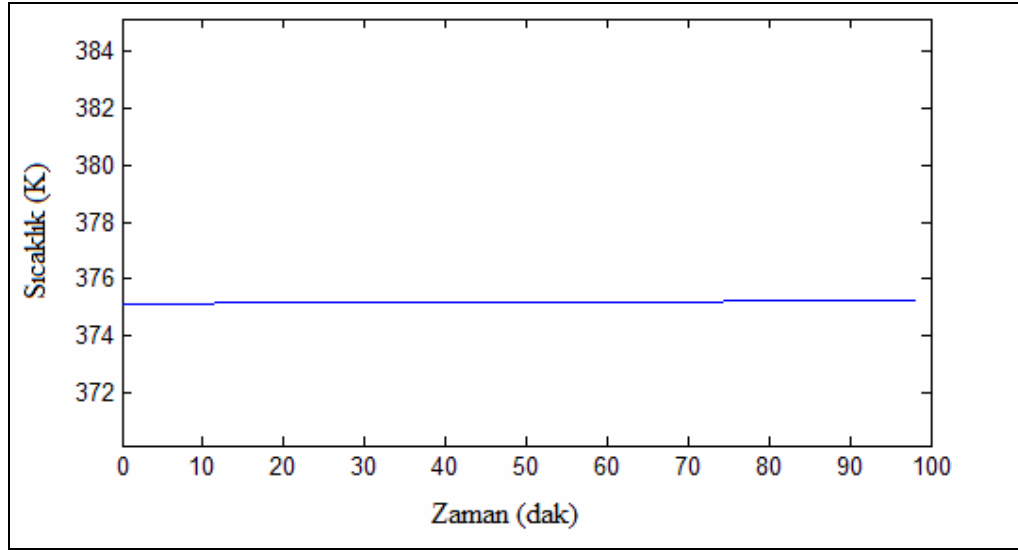
simülasyon programı çalıştırılarak optimum değerlerde incelenmiş, sırayla Şekil 10.22, Şekil 10.23, Şekil 10.24 ve Şekil 10.25’de bu değişimler gösterilmiştir.



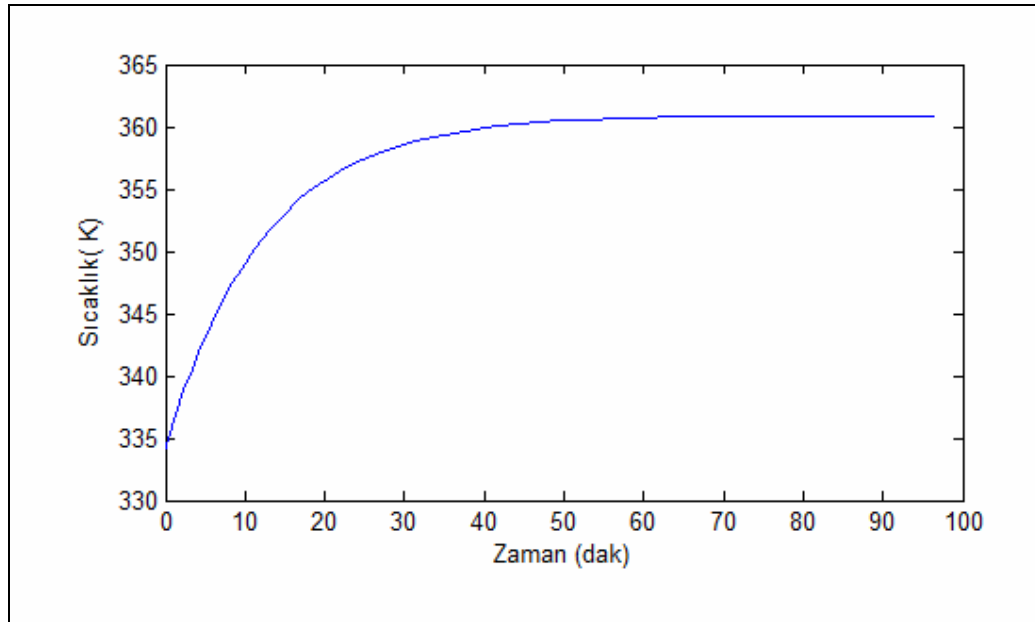
Şekil 10.22. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s)



Şekil 10.23. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer miktarının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s)

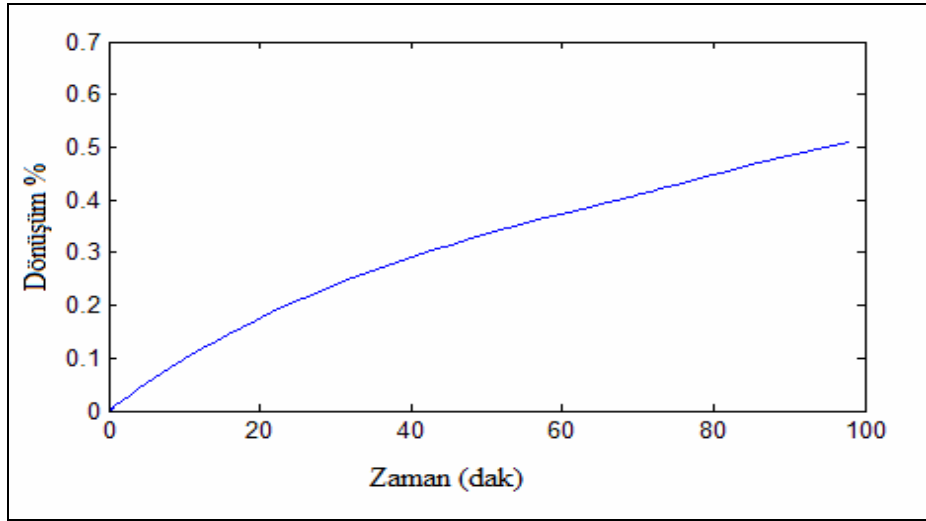


Şekil 10.24. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800s$)

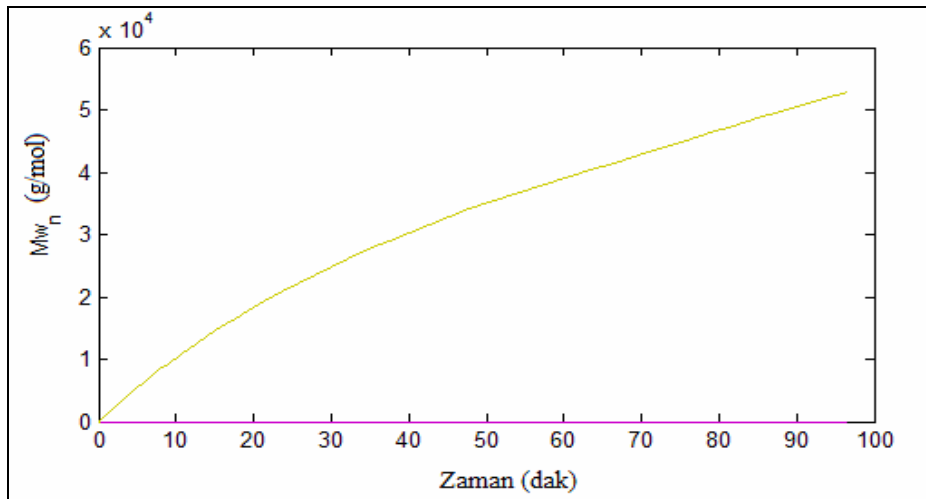


Şekil 10.25. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800s$)

Eş. 4.31 ve Eş. 4.32'ye göre, % 50 monomer dönüşümü işletim koşulu için monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının zamanla değişimleri MATLAB ve Simulink simülasyon programı ile bulunmuştur. Sırayla Şekil 10.26 ve Şekil 10.27'de % 50 monomer dönüşümü işletim koşulu için teorik olarak monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının teorik olarak zamanla değişimi görülmektedir.

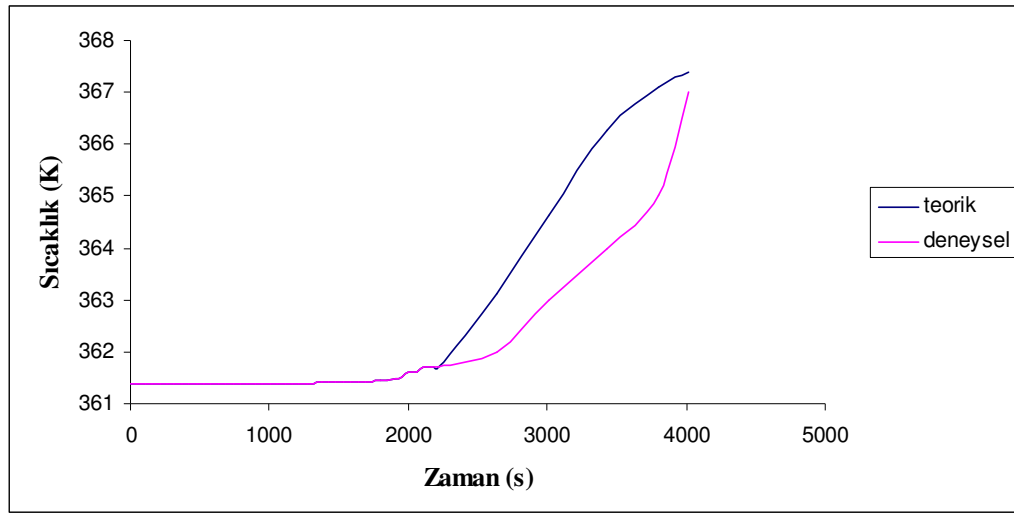


Şekil 10.26. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s)



Şekil 10.27. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_f=5800$ s)

Deneylerde, besleme akımının sisteme gönderilirken besleme giriş sıcaklığının değişimi, Eş. 4.35'deki matematiksel ifadeden elde edilen profile göre yapılmıştır. Tüm deney şartları için ayrı ayrı sıcaklık profilleri belirlenmiştir. Şekil 10.28'de % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, besleme akımı sisteme teorik olarak belirlenen besleme giriş sıcaklığı profili dikkate alınarak gönderilmiştir.



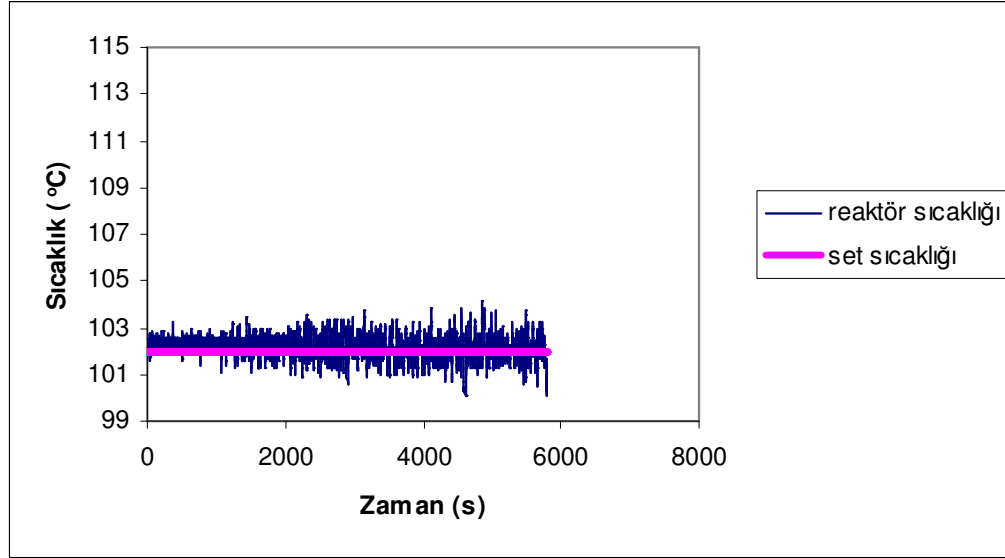
Şekil 10.28. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_I=102$ °C, $t_f=5800$ s)

Yığın genişliği 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama oranı %80, mutasyon olasılığı %7 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri (STPID) Çizelge 10.21'de verilmiştir.

Çizelge 10.21. %50 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri

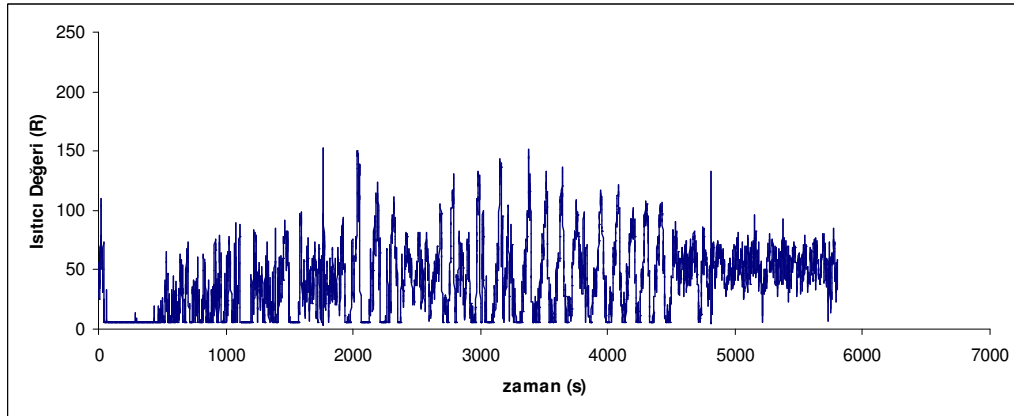
a_1	a_2	b_0	t_1
-0,05317	0,025499	0,0010	-0,3000

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri (STPID) VisiDAQ programında yazılarak Şekil 10.29'da görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır.



Şekil 10.29. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s)

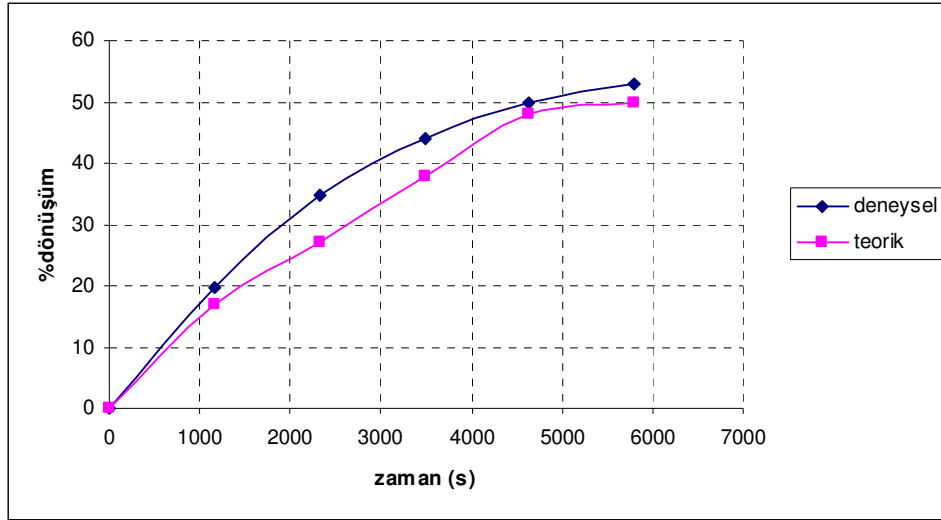
Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.30'da görüldüğü gibidir.



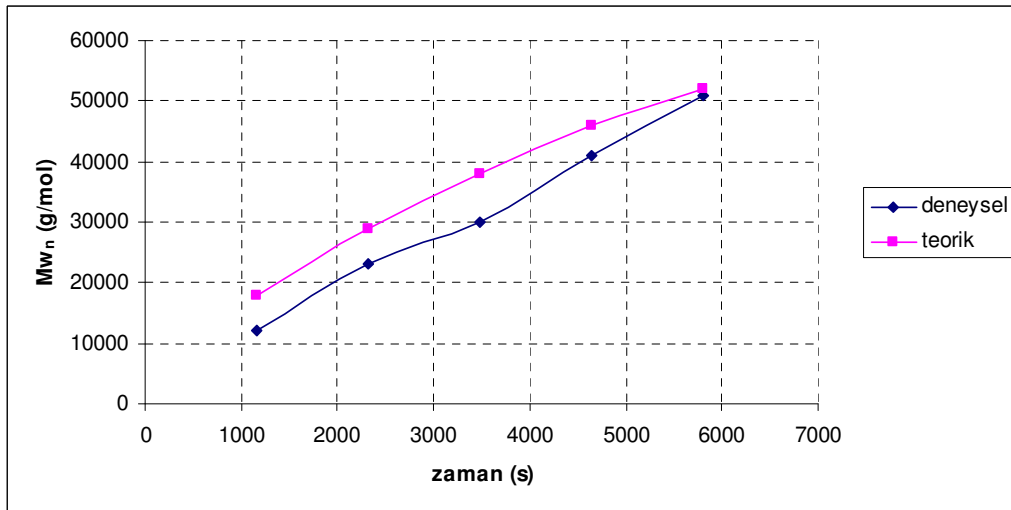
Şekil 10.30. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait ayarlanabilir değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s)

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşüm değerleri ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Şekil 10.31'de, %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi; Şekil

10.32’de %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.31. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s)



Şekil 10.32. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s)

% 40 dönüşüm için kontrollü deney sonuçları

Kontrol programının devreye alındığı ikinci kontrollü deneysel çalışma için optimum işletim koşulları Çizelge 10.22’de olduğu gibi belirlenmiştir.

Çizelge 10.22. % 40 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları

$M_0(\text{mol/L})$	$I_0(\text{mol/L})$	Lnd	$X_d(\%)$	$M_{nd}(\text{g/mol})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$t_f(\text{s})$	$T_{ci} (^{\circ}\text{C})$
6,092	0,0102	500	40	52000	100	6800	21

Tüm deneyler için, teorik hesaplamalar MATLAB ve Simulink Simülasyon programı ve FORTRAN programı ile yapılmıştır. Ön deneme deneylerinde, sistemi istenen sıcaklıkta sabit tutacak yatışkın hal ısıtıcı değeri bulunmuş ve yatışkın haldeki soğutma suyu çıkış sıcaklık değerleri de teorik programa eklenmiştir. Ön deneme deneylerinde bulunan yatışkın hal ısıtıcı değeri Visidaq programındaki senaryo tasarımcısındaki kontrol programına eklenerek ısıtıcının frekansı için en uygun katsayı denenerek bulunmuş, denkleme eklenmiştir. Yapılan deneylere ait prosesin yatışkın hal koşulları Çizelge 10.23’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.23. Deneysel yatışkın hal değerleri

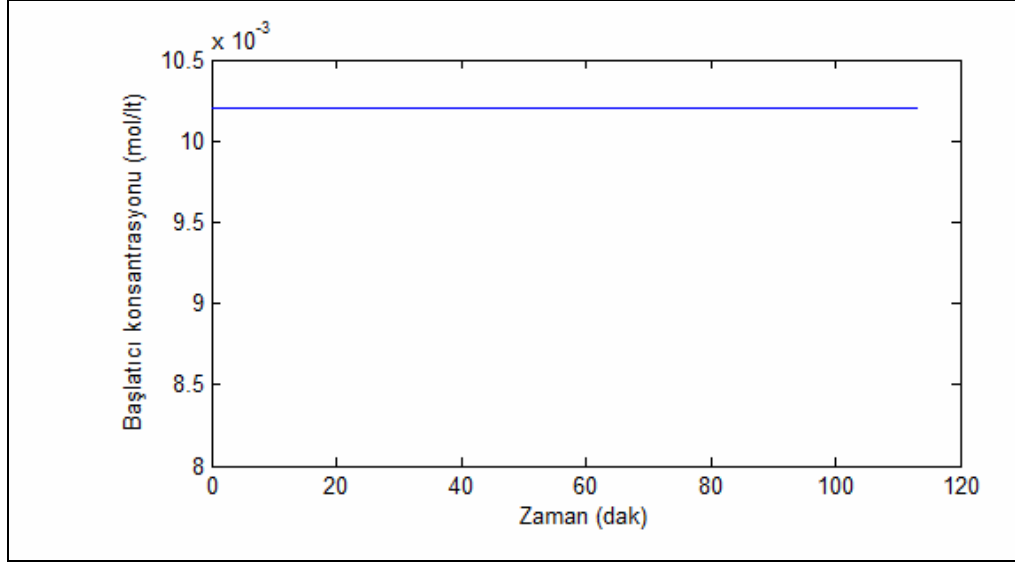
$x(\%)$	$\dot{m}_c(\text{ml/s})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_{ci} (^{\circ}\text{C})$	$T_{co} (^{\circ}\text{C})$	Isıtıcı değeri (W)
40	0,5	100	21	61,45	70

%40 dönüşüm için teorik kontrol programında yatışkın hali sağlayan ısıtıcı değerleri Çizelge 10.24’de verilmiştir.

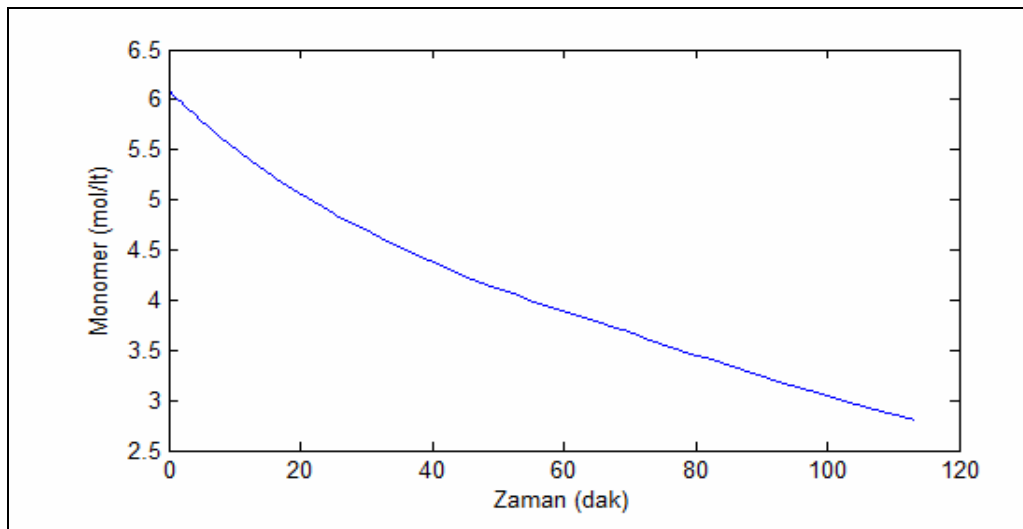
Çizelge 10.24. Teorik yatışkın hal değerleri

$x(\%)$	$\dot{m}_c(\text{ml/s})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_{ci} (^{\circ}\text{C})$	$T_{co} (^{\circ}\text{C})$	Isıtıcı değeri(W)
40	0,5	100	21	61,45	106,45

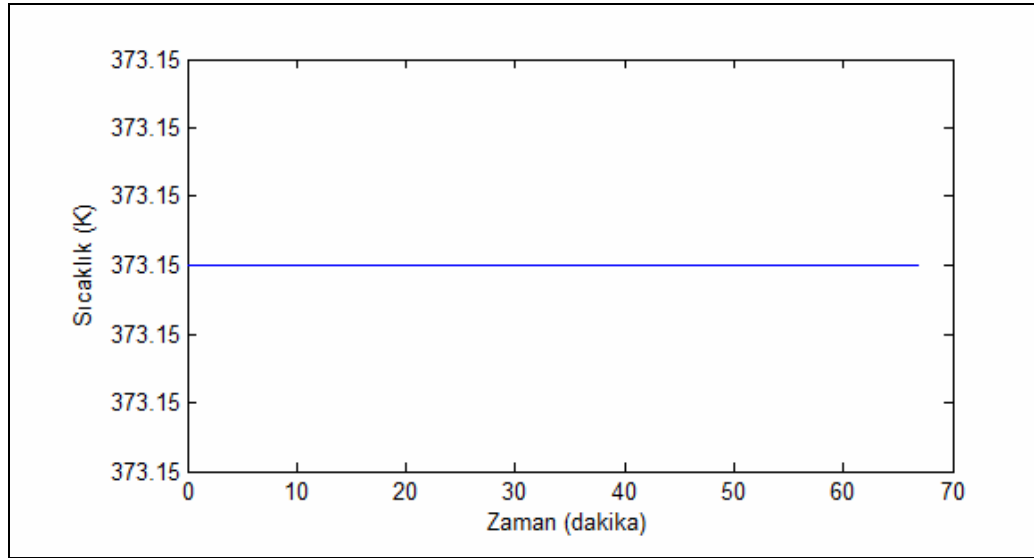
Başlatıcı konsantrasyonunun, monomer konsantrasyonunun, reaktör içi sıcaklığın, soğutma suyu çıkış sıcaklığının, zamanla değişimi MATLAB ve Simulink simülasyon programı çalıştırılarak optimum değerlerde incelenmiş, sırayla Şekil 10.33, Şekil 10.34, Şekil 10.35, Şekil 10.36'da bu değişimler gösterilmiştir.



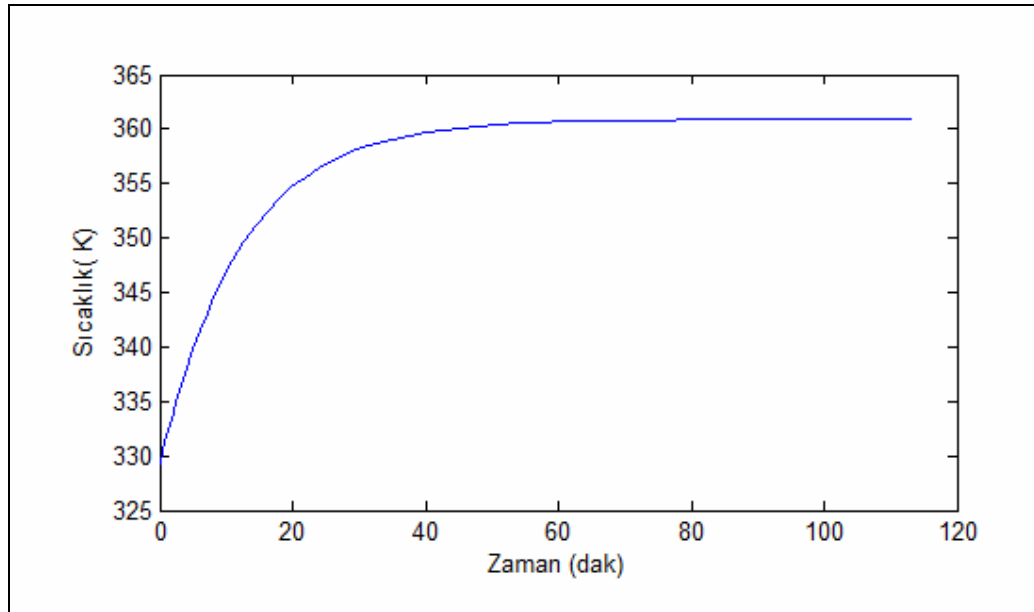
Şekil 10.33. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=6800$ s)



Şekil 10.34. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomerkonsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=6800$ s)



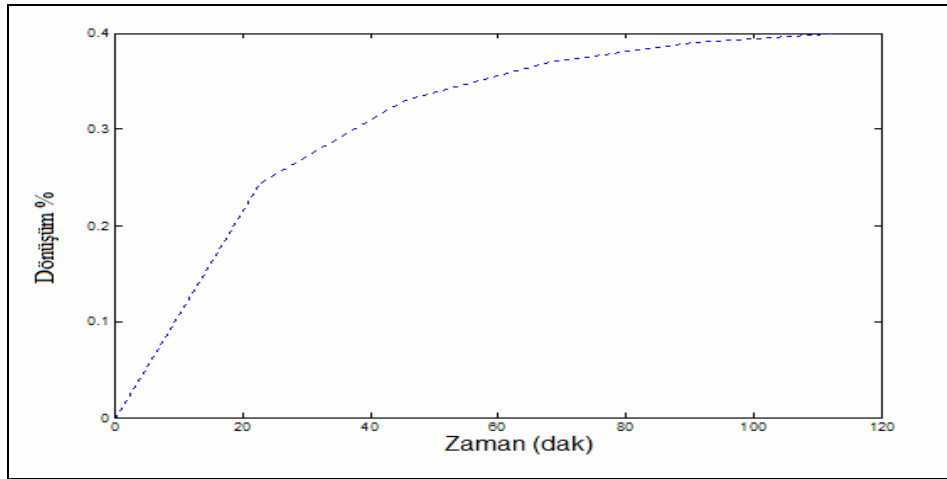
Şekil 10.35. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s)



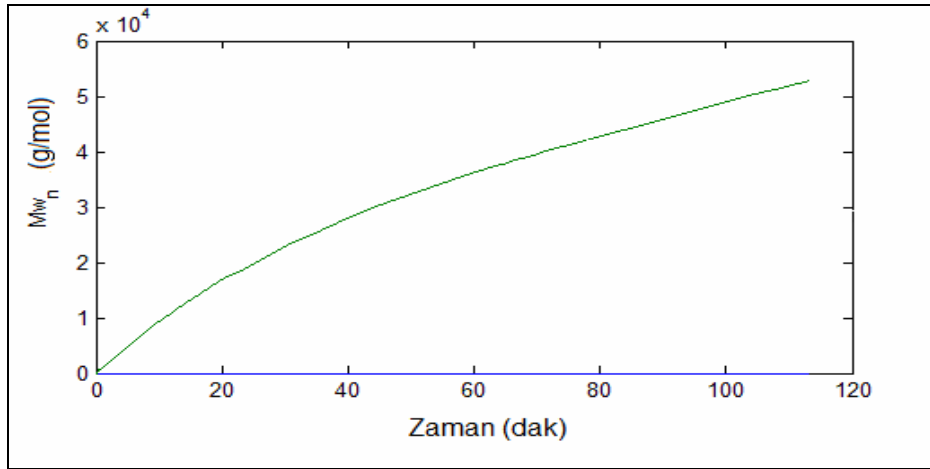
Şekil 10.36. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s)

Eş. 4.31 ve Eş. 4.32'ye göre, % 40 monomer dönüşümü işletim koşulu için monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının zamanla değişimleri MATLAB

ve Simulink simülasyon programı ile incelenmiştir. Sırayla Şekil 10.37 ve Şekil 10.38'de % 40 monomer dönüşümü işletim koşulu için monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi görülmektedir.



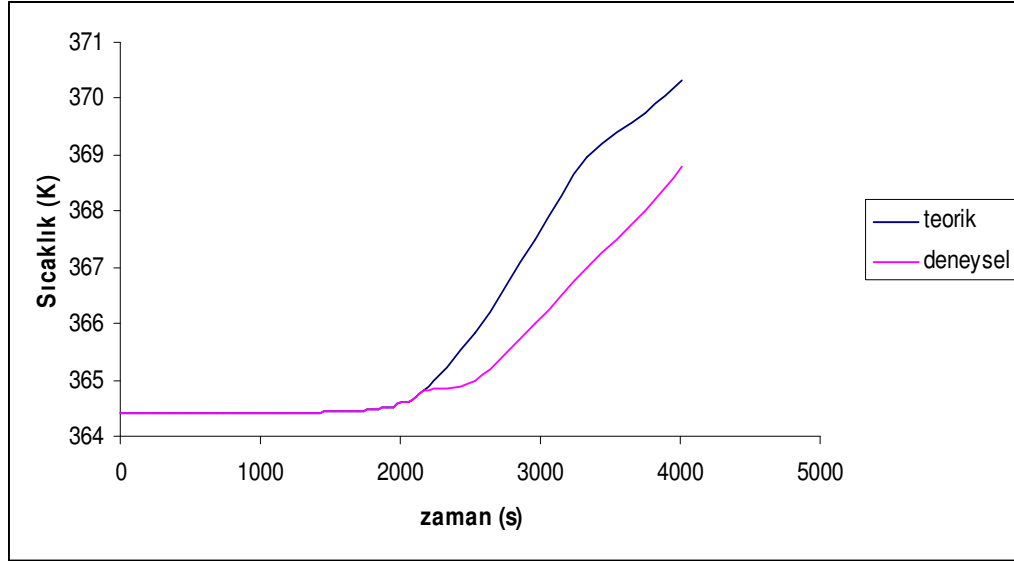
Şekil 10.37. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik dönüşümün zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s)



Şekil 10.38. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s)

Deneylerde, besleme akımının sisteme gönderilirken besleme giriş sıcaklığının değişimi, Eş. 4.35'deki matematiksel ifadeden elde edilen profile göre yapılmıştır. Tüm deney şartları için ayrı ayrı sıcaklık profilleri belirlenmiştir. Şekil 10.39'de % 50

monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, besleme akımı sisteme teorik olarak belirlenen besleme giriş sıcaklığı profili dikkate alınarak gönderilmiştir.



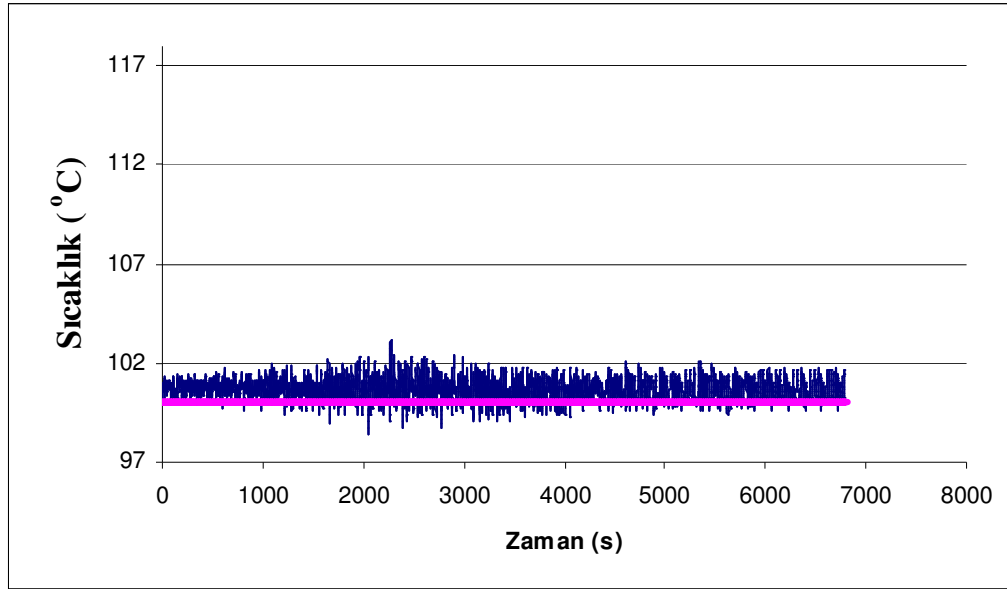
Şekil 10.39. % 40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=6800$ s)

Yığın genişliği 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama oranı %80, mutasyon olasılığı %7 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri (STPID) Çizelge 10.25’de verilmiştir.

Çizelge 10.25. %40 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri

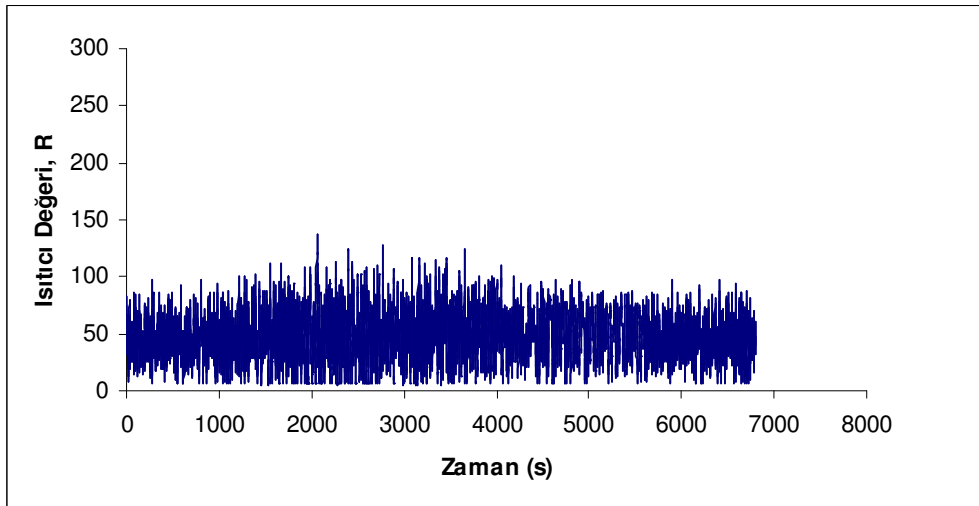
a_1	a_2	b_0	t_1
- 0,050579	0,025351	0,000999	-0,29704

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri (STPID) VisiDAQ programında yazılarak Şekil 10.40’da görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır.



Şekil 10.40. % 40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s)

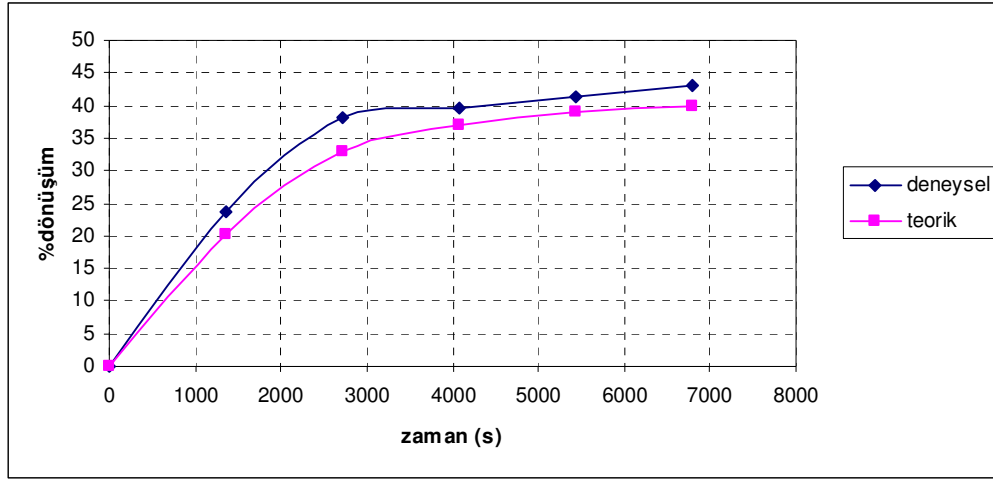
Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin reaksiyon süresince zamanla değişimi Şekil 10.41’de görüldüğü gibidir.



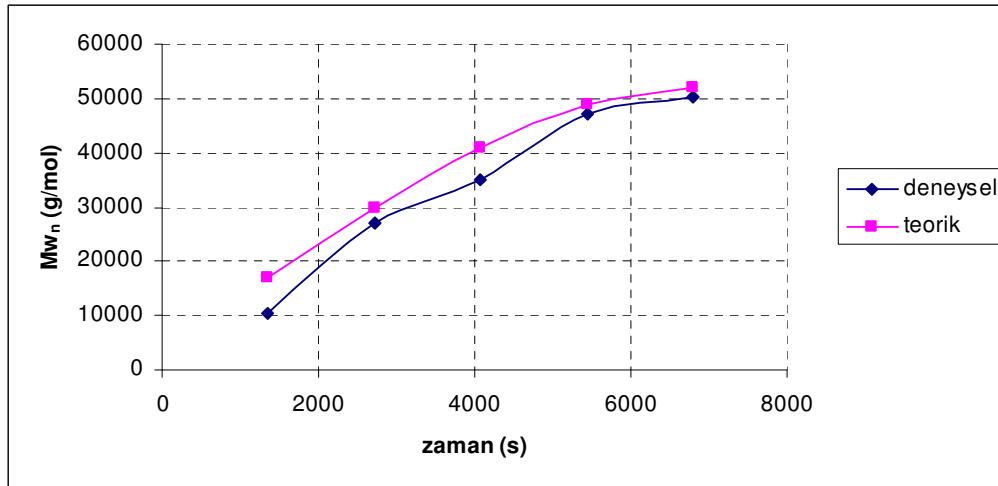
Şekil 10.41. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait ayarlanabilir değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=6800$ s)

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşüm değerleri ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Şekil 10.42’de, %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi, Şekil

10.43'de %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.42. % 40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=6800$ s)



Şekil 10.43. %40 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0102$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=6800$ s)

% 30 dönüşüm için kontrollü deney sonuçları

Kontrol programının devreye alındığı birinci deney için optimum işletim koşulları Çizelge 10.26'daki gibi belirlenmiştir.

Çizelge 10.26. %30 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları

$M_0(\text{mol/L})$	$I_0(\text{mol/L})$	L_{nd}	$X_d(\%)$	$M_n(\text{g/mol})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$t_f(\text{s})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$
6,092	0,0066	500	30	52000	104	4800	21

Tüm deneyler için, teorik hesaplamalar MATLAB ve Simulink Simülasyon programı ve FORTRAN programı ile yapılmıştır. Ön deneme deneylerinde, sistemi istenen sıcaklıkta sabit tutacak yatışkın hal ısıtıcı değeri bulunmuş ve yatışkın haldeki soğutma suyu çıkış sıcaklık değerleri de teorik programa eklenmiştir. Ön deneme deneylerinde bulunan yatışkın hal ısıtıcı değeri Visidaq programındaki senaryo tasarımcısındaki kontrol programına eklenerek ısıtıcının frekansı için en uygun katsayı denenerek bulunmuş, denkleme eklenmiştir. Yapılan deneylere ait prosesin yatışkın hal koşulları Çizelge 10.27'de gösterilmiştir.

Çizelge 10.27. Deneysel yatışkın hal değerleri

$x(\%)$	$\dot{m}_c(\text{ml/s})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$	$T_{co}(^{\circ}\text{C})$	Isıtıcı değeri (W)
30	0,5	104	21	70,12	60

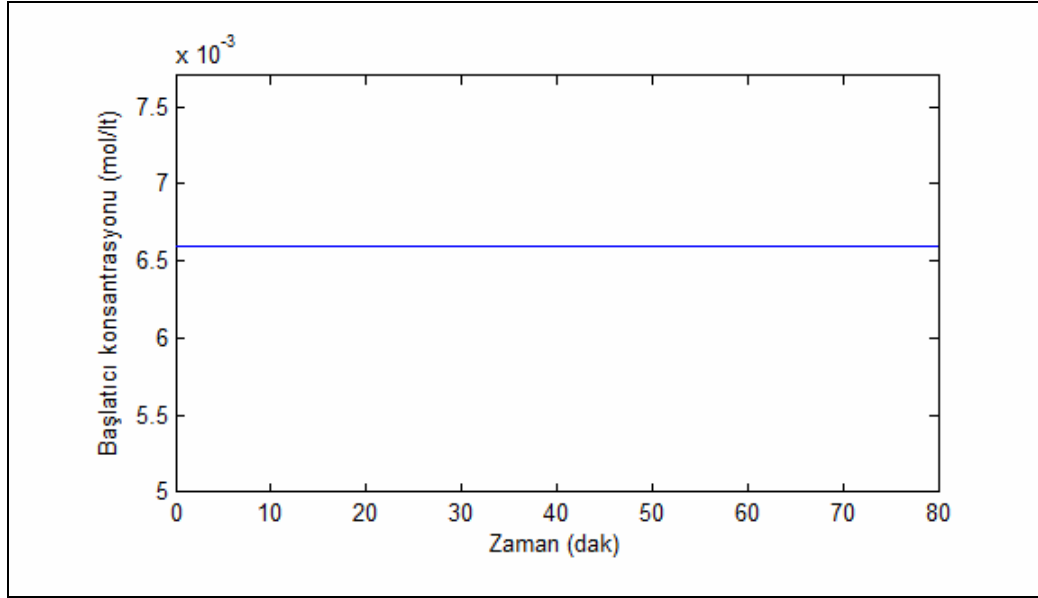
%30 dönüşüm için teorik kontrol programında yatışkın hali sağlayan ısıtıcı değerleri Çizelge 10.28'de verilmiştir.

Çizelge 10.28. Teorik yatışkın hal değerleri

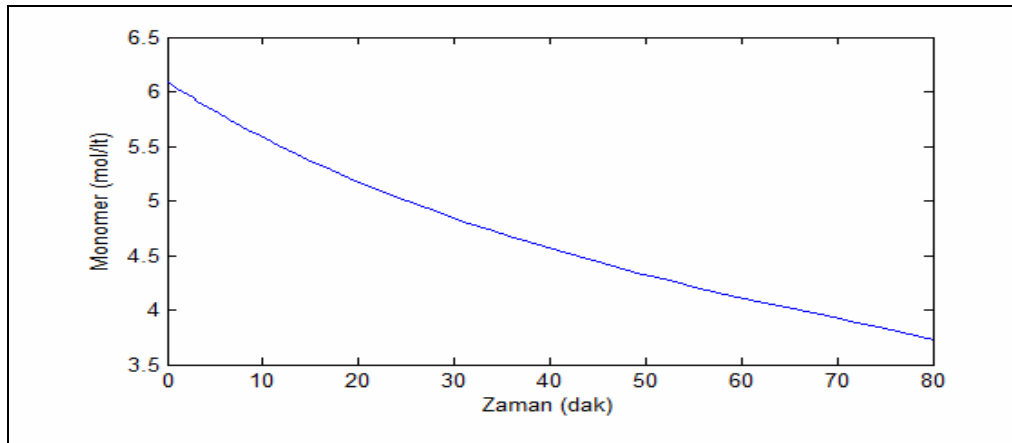
$x(\%)$	$\dot{m}_c(\text{ml/s})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$	$T_{co}(^{\circ}\text{C})$	Isıtıcı değeri (W)
30	0,5	104	21	70,12	97,53

Başlatıcı konsantrasyonunun, monomer konsantrasyonunun, reaktör içi sıcaklığın, soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi MATLAB ve Simulink simülasyon programı çalıştırılarak optimum değerlerde incelenmiş, sırayla Şekil 10.44, Şekil

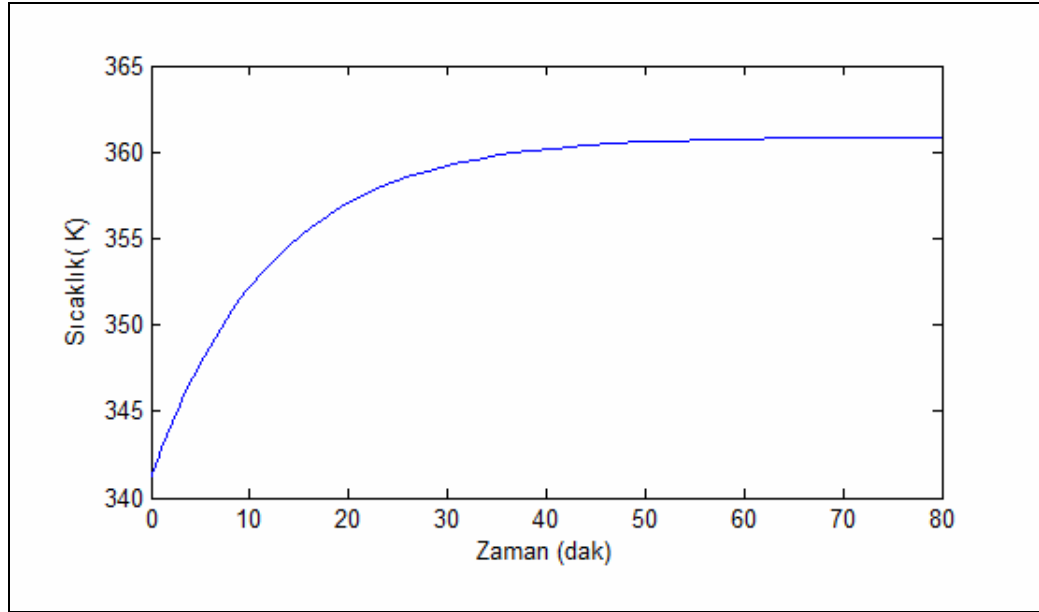
10.45, Şekil 10.46 ve Şekil 10.47’de reaksiyon süresince zamanla olan değişimleri gösterilmiştir.



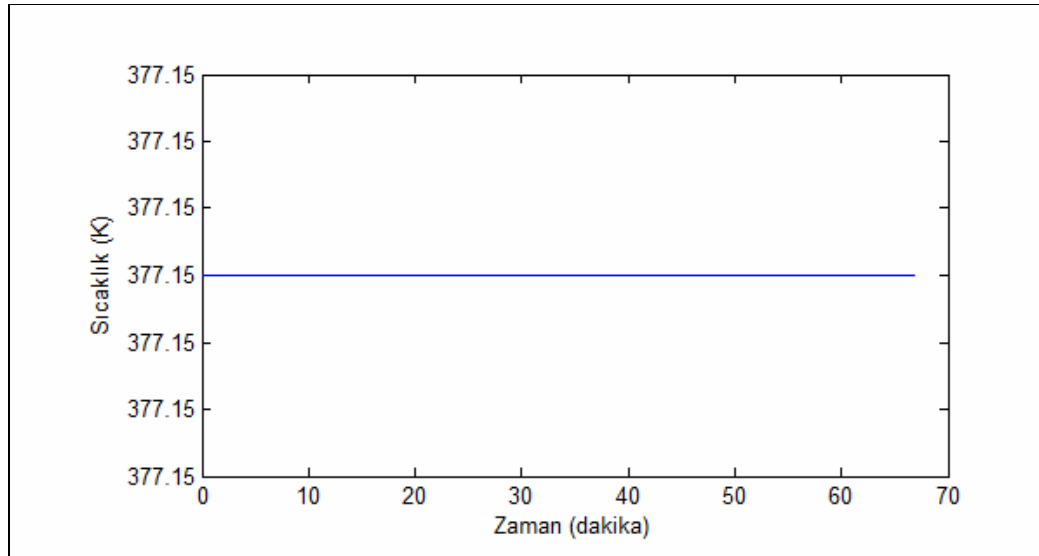
Şekil 10.44. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_i=4800$ s)



Şekil 10.45. %30 monomer dönüşümü işletim koşulu teorik monomer konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_i=4800$ s)

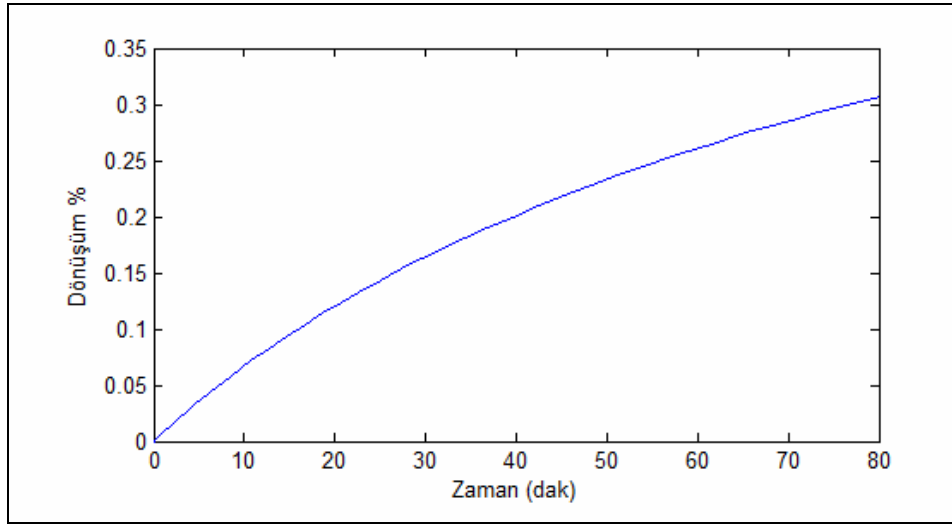


Şekil 10.46. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_r=4800$ s)

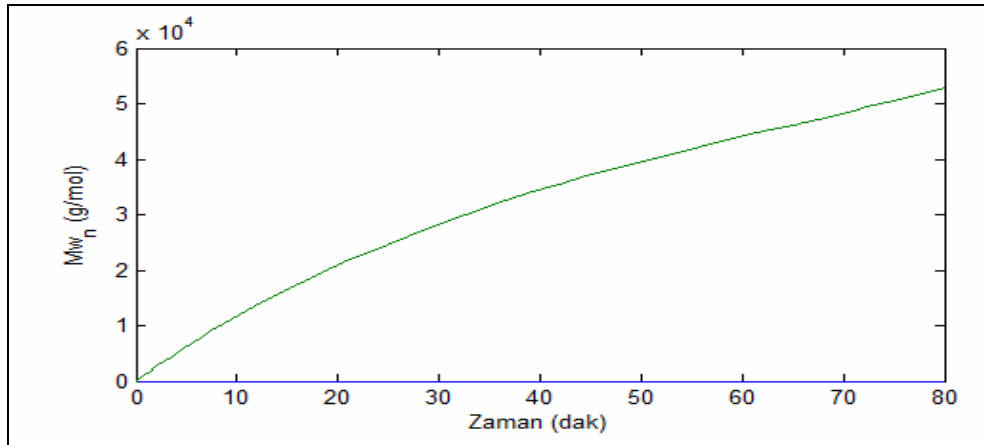


Şekil 10.47. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_r=4800$ s)

Eş. 4.31 ve Eş. 4.32'ye göre, %30 monomer dönüşümü işletim koşulu için monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının zamanla değişimleri MATLAB ve Simulink simülasyon programı ile bulunmuştur. Sırayla Şekil 10.48 ve Şekil 10.49'da %30 monomer dönüşümü işletim koşulu için teorik olarak monomer dönüşümünün zamanla değişimi polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi görülmektedir.

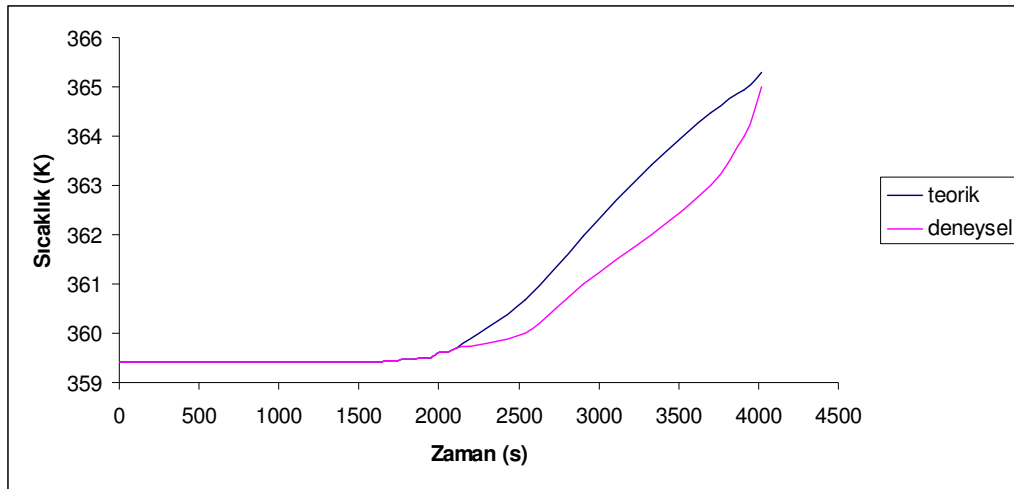


Şekil 10.48. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s)



Şekil 10.49. %30 monomer dönüşümü işletim koşulunda teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s)

Deneylerde, besleme akımının sisteme gönderilirken besleme giriş sıcaklığının değişimi, Eş. 4.35'deki matematiksel ifadeden elde edilen profile göre yapılmıştır. Tüm deney şartları için ayrı ayrı sıcaklık profilleri belirlenmiştir. Şekil 10.50'de % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, besleme akımı sisteme teorik olarak belirlenen besleme giriş sıcaklığı profili dikkate alınarak gönderilmiştir.



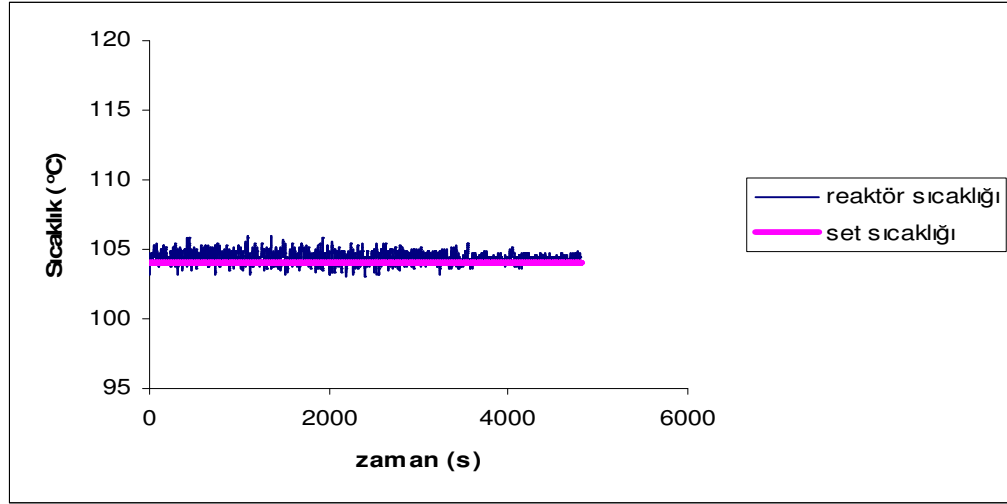
Şekil 10.50. % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_r=4800$ s)

Yığın genişliği 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama oranı %80, mutasyon olasılığı %7 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri (STPID) Çizelge 10.29'da verilmiştir.

Çizelge 10.29. %30 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri

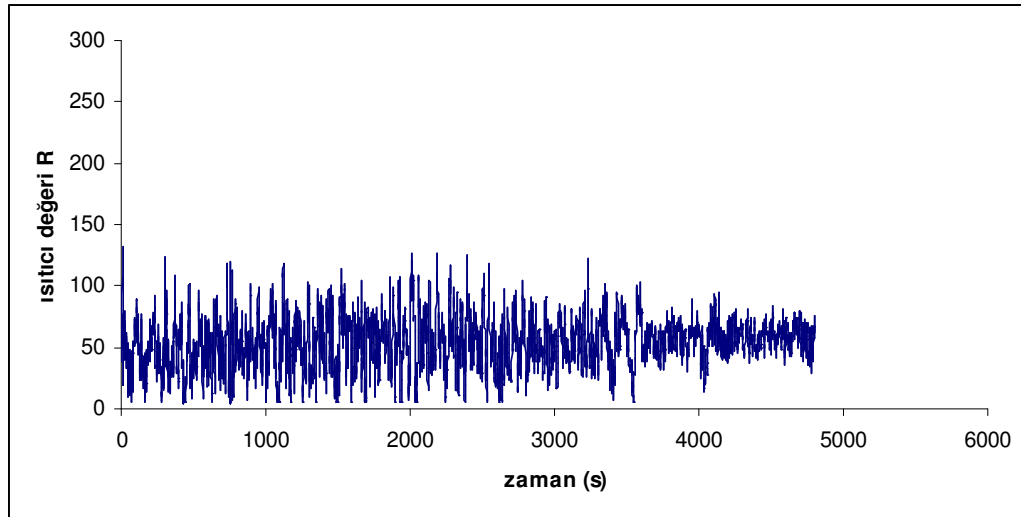
a_1	a_2	b_0	t_1
-0,05190	0,025499	0,0010	-0,3000

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri (STPID) VisiDAQ programında yazılarak Şekil 10.51’de görüldüğü şekilde sıcaklık kontrolü yapılmıştır.



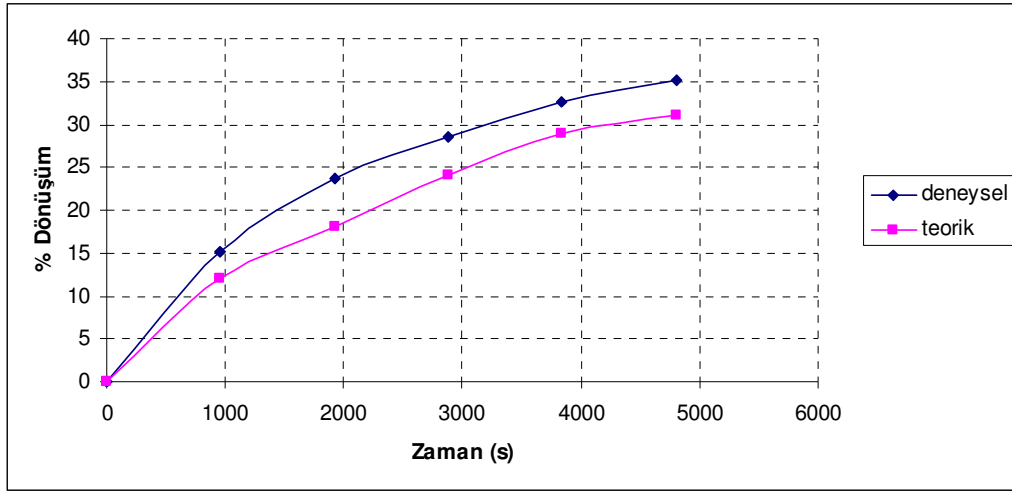
Şekil 10.51. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s)

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.52’de görüldüğü gibidir.

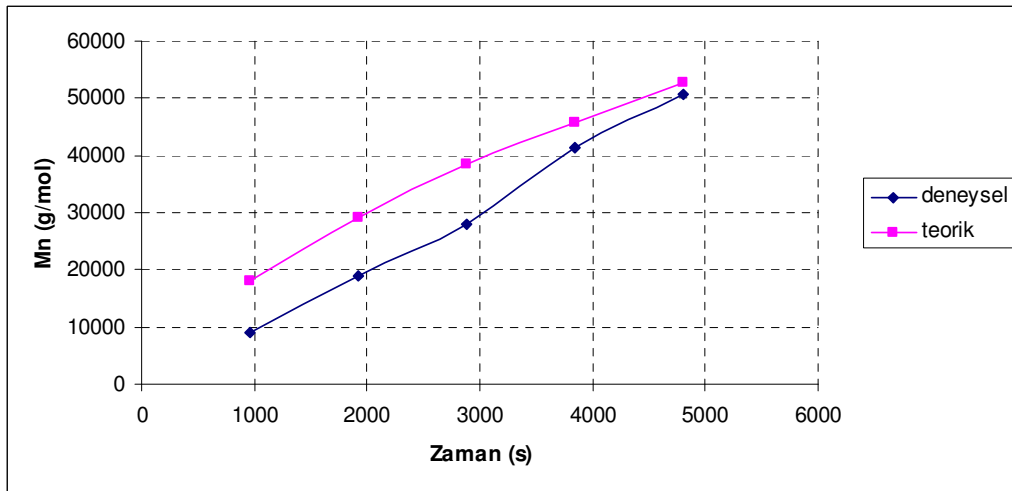


Şekil 10.52. % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait ayarlanabilir değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_f=4800$ s)

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşüm değerleri ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Şekil 10.53'de %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait dönüşümün zamanla değişimi, Şekil 10.54'de % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.53. %30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_r=4800$ s)



Şekil 10.54. % 30 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t_r=5800$ s)

10.6. Farklı tüm ısı aktarım katsayısının kullanıldığı koşullar

Teorik çalışmalardan bir diğeri ise, tüm ısı aktarım katsayısının, U (W/m^2K) değişik korelasyonu kullanılarak yapılmıştır. Bunun için literatürde bulunan çalışmalardan yararlanılarak simülasyon programı teorik olarak hazırlanmıştır.

Erdoğan ve ark. (2002) optimum koşullarda PID geri beslemeli kontrol yöntemiyle denetlenen ceketli, kesikli polistiren reaktöründe karıştırma hızı ve soğutma suyu akış hızı değiştirilerek, düşük dönüşümlerde ısı aktarımı deneysel olarak incelemişlerdir. %50 monomer dönüşümü, 52000 g/mol ortalama molekül ağırlığında ürüne en kısa sürede ulaşmak için optimum deney koşulları belirlemişlerdir.

Sonuç olarak, karıştırma hızının ve soğutma suyu akış hızının artması ile tüm ısı aktarım katsayısının, U (W/m^2K), arttığı ve dönüşümün de artmasıyla azalan ısı aktarımının olumlu etkilenecek sistemin kontrolünü kolaylaştırıldığı görülmüştür. Buradaki ısı aktarım katsayısı U , Eş.10.1'deki gibi bir korelasyonla ifade edilmiştir [12].

$$U = U_0 - \alpha x_p \quad (10.1)$$

Burada α ve U_0 deneysel olarak belirlenmiştir. 300 devir/dak karıştırma hızı için α değeri 0,33 ve U_0 değeri ise 60,5'tir. Çizelge 10.30'da farklı karıştırma hızlarında elde edilen tüm ısı transfer katsayısı için sabit değerler gösterilmiştir.

Çizelge 10.30. Farklı karıştırma hızlarında elde edilen tüm ısı transfer katsayısı sabit değerler

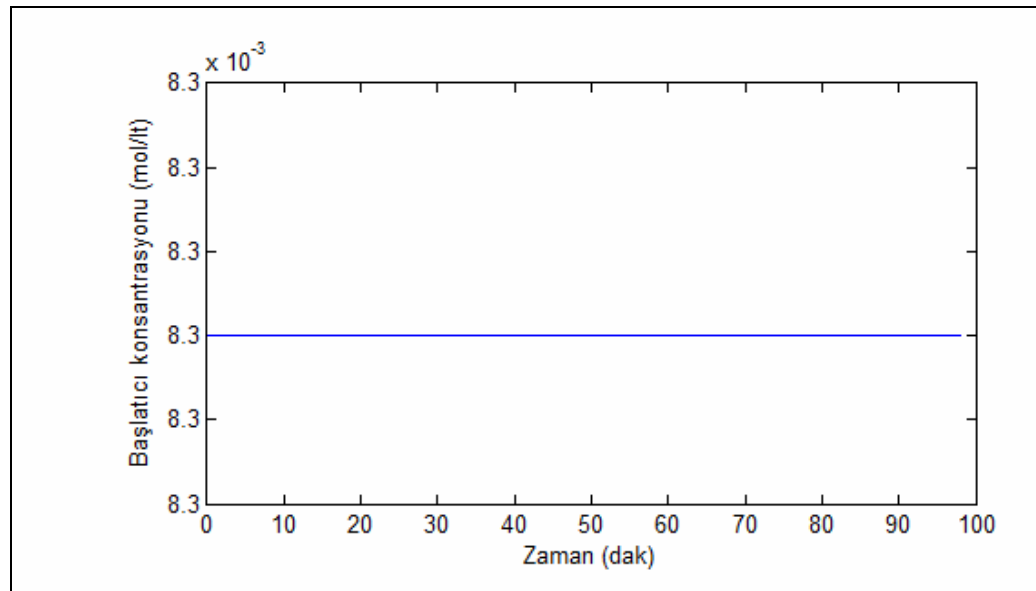
N (rpm)	U_0 (W/m^2K)	α
190	55,1	0,4
300	60,5	0,33
500	65,6	0,33
800	69,5	0,33
1300	72,8	0,33

%50 monomer dönüşümü, 500 ortalama zincir uzunluğu sayısı, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına sahip polimer eldesi hedeflenerek optimum işletim koşulları Çizelge 10.31’ deki gibi belirlenmiştir. Teorik hesaplamalar MATLAB ve Simulink Simülasyon programı ve FORTRAN programı ile yapılmıştır.

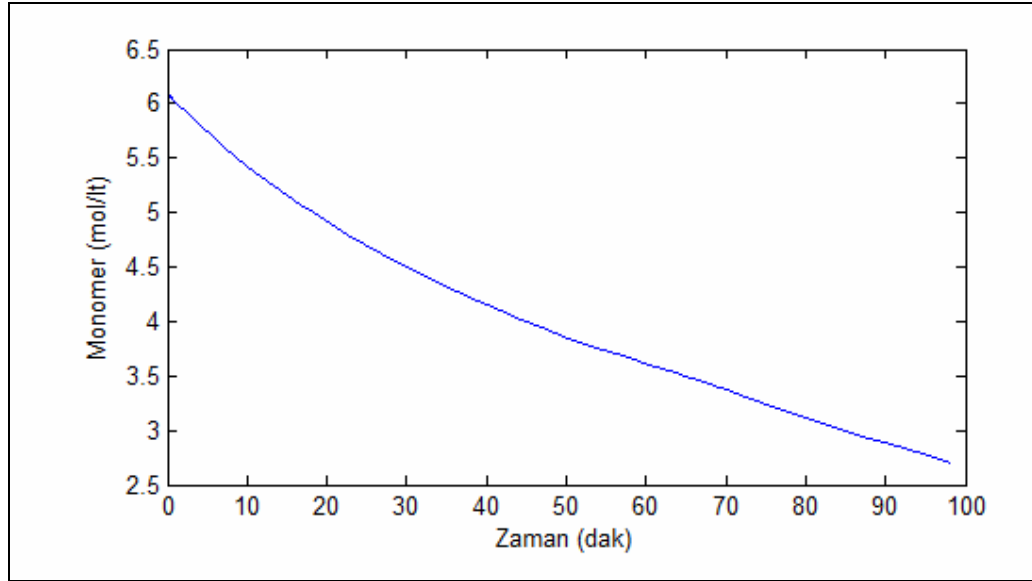
Çizelge 10.31. %50 dönüşüm için temel alınan optimum işletim koşulları

$M_0(\text{mol/l})$	$I_0(\text{mol/L})$	L_{nd}	$X_d(\%)$	$M_n(\text{g/mol})$	$T_r(^{\circ}\text{C})$	$t_f(\text{s})$	$T_{ci}(^{\circ}\text{C})$	$Q(\text{W})$
6,092	0,0083	500	50	52000	100	5890	21	118,3

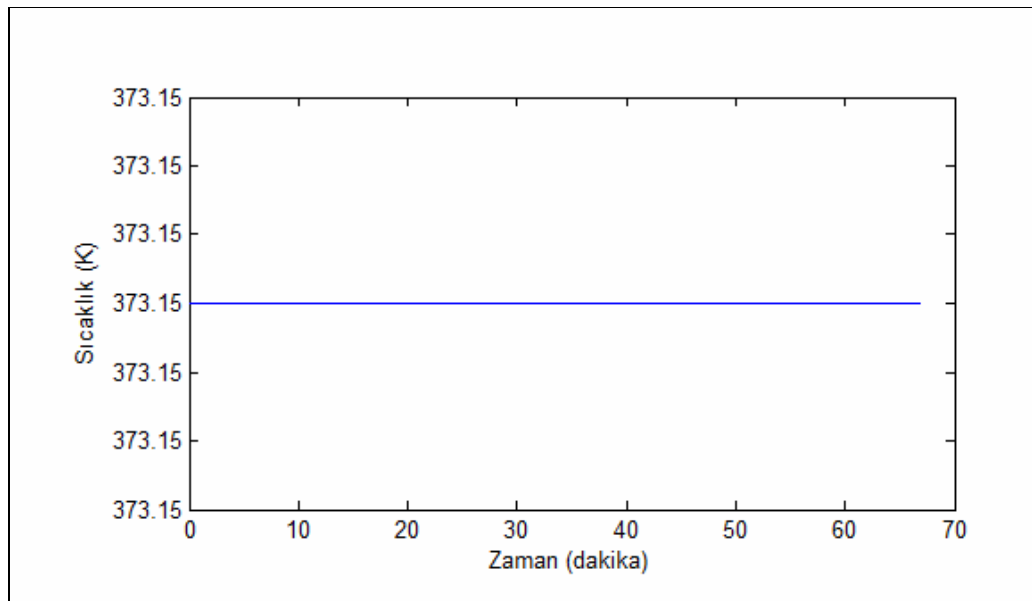
Başlatıcı konsantrasyonunun, monomer konsantrasyonunun, reaktör içi sıcaklığın, soğutma suyu çıkış sıcaklığının zamanla değişimi MATLAB ve Simulink simülasyon programı çalıştırılarak optimum değerlerde incelenmiş, sırayla Şekil 10.55, Şekil 10.56, Şekil 10.57 ve Şekil 10.58’ de bu değişimler gösterilmiştir.



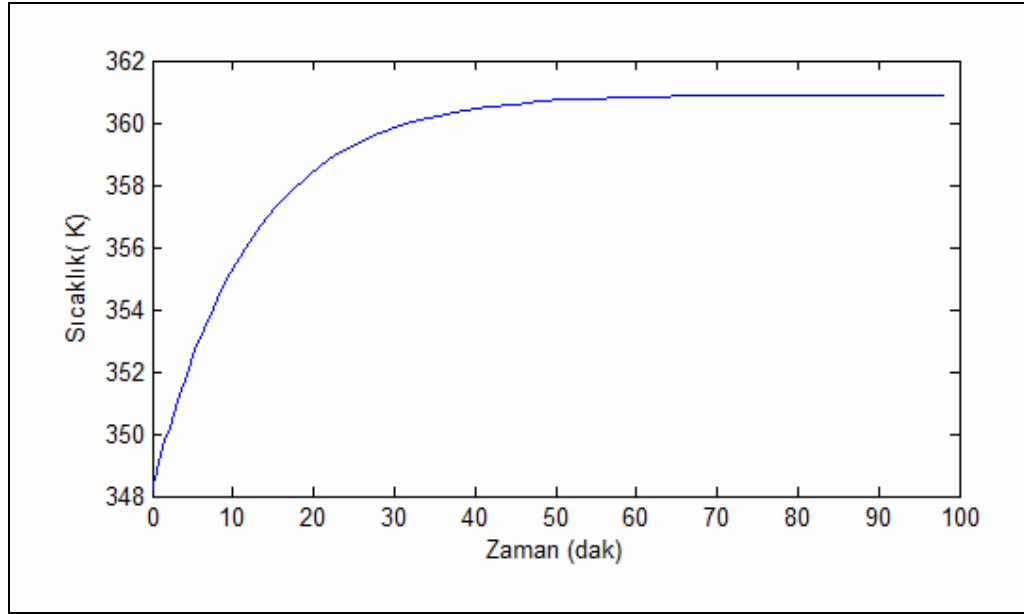
Şekil 10.55. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0083 \text{ mol/L}$, $T_r=100^{\circ}\text{C}$, $t_f=5890 \text{ s}$)



Şekil 10.56. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer konsantrasyonunun zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=5890$ s)

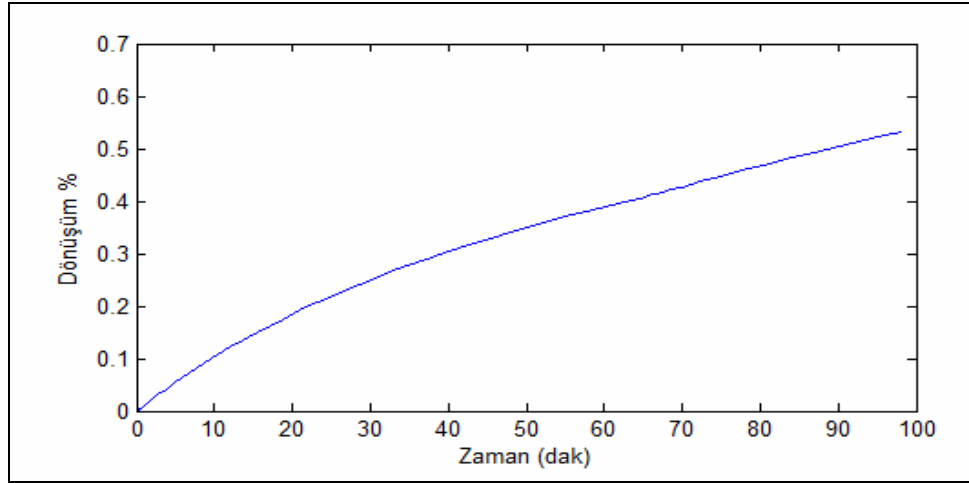


Şekil 10.57. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=5890$ s)

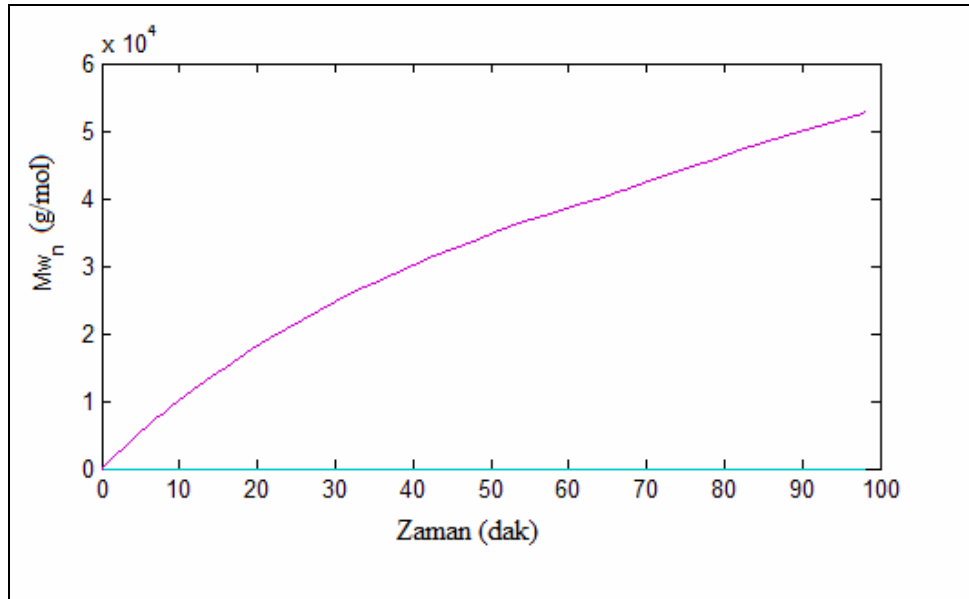


Şekil 10.58. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik soğutma suyunun çıkış sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s)

Eş. 4.31 ve Eş. 4.32'ye göre, % 50 monomer dönüşümü işletim koşulu için monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının zamanla değişimleri MATLAB ve Simulink simülasyon programı ile bulunmuştur. Sırayla Şekil 10.59 ve Şekil 10.60'da %50 monomer dönüşümü işletim koşulu için monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 10.61 besleme giriş sıcaklığının zamanla nasıl değiştiğini göstermektedir.



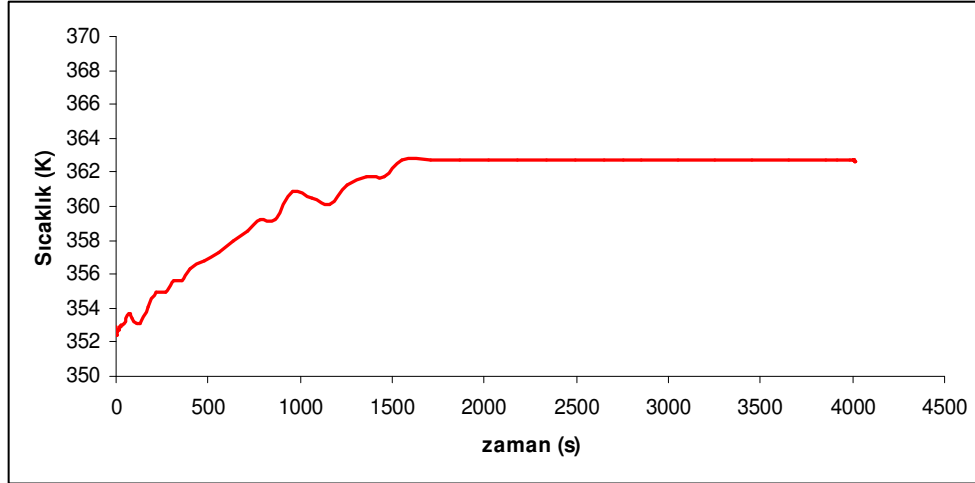
Şekil 10.59. % 50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=5890$ s)



Şekil 10.60. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_r=5890$ s)

Sisteme gönderilen besleme akımı için, %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait besleme giriş zamanla değişimi Şekil 10.61'de gösterilmiştir. Besleme giriş

sıcaklığının değişimi, Eş 4.35'deki matematiksel ifadeden elde edilen profile göre yapılmıştır.



Şekil 10.61. %50 monomer dönüşümü işletim koşuluna ait teorik besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0083$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f=5890$ s)

Yığın genişliği 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama oranı %80, mutasyon olasılığı %7 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri (STPID) Çizelge 10.32'de verilmiştir.

Çizelge 10.32. %50 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri

a_1	a_2	b_0	t_1
-0,07000	0,22818	0,00099	-0,30000

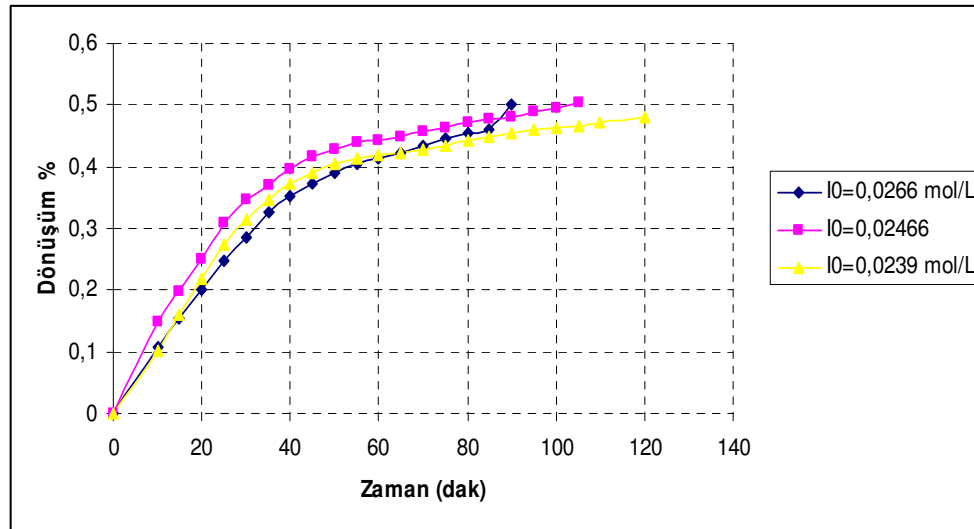
10.7. Farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarının monomer dönüşümüne etkisi

Teorik çalışmaların ikinci kısmında yukarıda bahsedilen çözümleme sıralaması izlenerek, sabit reaktör sıcaklığında, sabit besleme giriş sıcaklığının sisteme verilmesi göz önünde bulundurularak, hedeflenen aynı özelliklere farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonları ile ulaşılmaya çalışılmış ($I_0=0,0239$ mol/L, 0,02466

mol/L, 0,0266 mol/L), başlatıcı başlangıç konsantrasyonları ile zaman arasındaki ilişki görülmüştür. Minimum reaksiyon süresi içinde, % 50 monomer dönüşümüne, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 500 zincir uzunluğu sayısına sahip polimer elde etmek için optimum işletim koşulları bulunmuştur. Her şart için STPID parametreleri bulunmuştur. Teorik hesaplamalar MATLAB ve Simulink Simülasyon programı ve FORTRAN programı ile yapılmıştır. Optimum işletim koşulları Çizelge 10.33'de gösterilmiştir. Farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarının monomer dönüşümüne etkisi Şekil 10.62'de gösterilmiştir.

Çizelge 10.33. %50 dönüşüm için temel alınan farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarında optimum işletim koşulları

I_0 (mol/L)	T_r (K)	Q (W)	T_{co} (K)	t_f (s)	T_m (K)
0,0239	377,15	148,68	367,2	5700	377,15
0,0246	375,15	142,71	361,4	6500	375,15
0,0266	373,15	136,24	358,15	7200	373,15



Şekil 10.62. %50 dönüşüm için farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarının monomer dönüşümüne etkisinin zamanla değişimi

Yığın genişliği 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama oranı %80, mutasyon olasılığı %7 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri (STPID) Çizelge 10.34’de verilmiştir.

Çizelge 10.34. %50 monomer dönüşümü için elde edilen ayar parametre (STPID) değerleri

I₀ (mol/L)	T_r (K)	STPID Parametreleri			
		a₁	a₂	b₀	t₁
0,0239	377,15	-0,009882	0,025499	0,001000	-0,30000
0,0246	375,15	-0,09745	0,025351	0,00099	-0,28764
0,0266	373,15	-0,07634	0,02430	0,000998	-0,30000

Aynı hedeflenen polimer özelliklerine ulaşılmasında, reaktör sıcaklığı arttığı zaman minimum reaksiyon süresi azalmakta, kullanılacak olan başlatıcı başlangıç konsantrasyonu da düşmektedir.

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerizasyon reaksiyonlarında istenen kalitede polimer üretmek oldukça önemlidir. Dolayısıyla işletim koşulları ve optimum parametrelerin tespiti gerekmektedir. Yarı kesikli polistiren reaktöründe, yapılan teorik ve deneysel çalışmalarda istenilen dönüşüme ve ortalama molekül ağırlığına minimum zamanda ulaşabilmek için gerekli parametrelerin optimizasyonu sabit reaktör sıcaklığı, değişken besleme giriş sıcaklığı koşullarında yapılmıştır. Bu optimizasyon işlemlerinde başlatıcının sürekli olarak reaktöre ilavesi durumu göz önüne alınarak yapılmıştır. Teorik çalışmalarda sistem için geliştirilen kütle, enerji denklikleri ve moment ifadeleri kullanılmıştır. Polistiren üretimi ekzotermik bir reaksiyon olduğu için reaktör içi sıcaklığı büyük bir artış göstermektedir. Sıcaklıktaki bu artış polimer kalitesini bozmaktadır. Bu nedenle, reaktör içi sıcaklığının kontrolüne ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada denetici olarak ileri kontrol sistemlerinden kendinden ayarlamalı (STPID) kontrolün seçilmesi uygun görülmüştür.

Yapılan çalışmada önce doğal seçime dayandırılmış adaptif bir arama işlemi olan genetik algoritmalar araştırılmıştır. Genetik algoritmalar, özellikle parametre değerleri önceden bilinmeyen kontrol sistemlerinde çok iyi sonuçlar verebilmektedir [42]. Kontrol sisteminin ayar parametreleri (t_1 , a_1 , a_2 , b_0) genetik algoritma ile belirlenmiş, bu parametre değerlerinin IAE değeri göz önüne alınarak sistemi ne kadar iyi kontrol edebileceğine bakılmıştır. IAE sistemin uygunluk fonksiyonu olarak seçilmiş, genetik algoritma için durdurma kriteri nesil sayısı olarak belirlenmiştir. IAE değerinin en az olduğu ayar parametreleri alınmıştır.

Yapılan birçok teorik çalışma sonucunda, genetik algoritma parametrelerinden popülasyon büyüklüğü 20 (Şekil 10.2), çaprazlama olasılığı % 80 (Şekil 10.4), maksimum nesil sayısı 50, mutasyon olasılığı %7 (Şekil 10.6) seçilmiştir. Turnuva seçimi yöntemi, herhangi bir kromozomun genetik algoritma arama sırasında kaybedilme olasılığı diğer seçim yöntemlerinden az olduğu için tercih edilmiştir.

Teorik ve deneysel çalışmalar birbirine paralel olarak yürütülmüştür. Teorik çalışmalarda MATLAB ve Simulink simülasyon programı ve FORTRAN programlama dili birlikte kullanılmış, deneysel çalışmalarda veri toplama ve kontrol için geliştirilmiş VisiDAQ programlama kullanılmıştır.

Teorik çalışmaların tümünde sisteme beslenen besleme akımının akış hızı sabittir. Reaktörün başlangıç doluluk değeri ise %50 olarak alınmıştır. Hem dinamik deneyler için hem de kontrollü deneyler için matematiksel modeller kullanılarak, başlatıcının sürekli ilavesi durumunda farklı optimum başlatıcı konsantrasyonlarında, %50 dönüşüm, 500 zincir uzunluğu sayısı ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için minimum reaksiyon süresinde optimum sıcaklık değerleri bulunmuştur. Sabit reaktör sıcaklığında yapılacak çalışmalar için değişken parametre olarak besleme akımı giriş sıcaklığı seçilmiştir. Besleme akımı giriş sıcaklığının zamanla değişimini veren matematiksel ifade Eş. 4.35’de olduğu gibi reaktör içi sıcaklığı, besleme akış hızı, ceket soğutma suyu sıcaklığı, tüm ısı aktarım katsayısı değişkenlerine bağlı olarak bulunmuştur. Teorik kontrol çalışmalarında, istenilen dönüşüme, zincir uzunluğu sayısına ve ortalama molekül ağırlığına yaklaşık ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Teorik çalışmaların ikinci kısmında yukarıda bahsedilen çözümleme sıralaması izlenerek, farklı reaktör sıcaklıklarında, sabit besleme giriş sıcaklığının sisteme verilmesi göz önünde bulundurularak, hedeflenen aynı özelliklere farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonları ile ulaşılmaya çalışılmıştır ($I_0=0,0239$ mol/L, $0,02466$ mol/L, $0,0266$ mol/L). Başlatıcı başlangıç konsantrasyonları ile zaman arasındaki ilişki ve başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun monomer dönüşümüne etkisi Şekil 10.62’de gösterilmiştir. Her şart için STPID parametreleri bulunmuştur.

Teorik çalışmaların üçüncü kısmında ise, sistemin enerji denkliklerinde yer alan tüm ısı transfer katsayısının, U ($W/m^2.K$), farklı şekildeki korelasyonları kullanıldığı durumlarda besleme giriş sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiş, STPID parametreleri bulunmuştur. Literatürde daha önceden belirlenmiş iki farklı tüm ısı transfer katsayısı korelasyonu bulunmaktadır. Bunlardan birincisi Eş. 4.14’de

gösterildiği gibi ortamın viskozitesi ile ısı kapasitesine, karıştırıcı karıştırma hızına bağlı bir ifadedir. İkincisi ise Eş.10.1’de gösterildiği gibi monomer dönüşümü ile tüm ısı transferinin değişimini içeren bir korelasyondur.

Çalışmanın deneysel kısmında ise, önce polimer deneylerine temel oluşturması açısından su ile ön denemeler yapılmıştır. Sistemin yatışkın hal koşulları deneysel olarak belirlenmiş, kontrol performansından emin olunduktan sonra polimer deneylerine geçilmiştir. Böylece hem deneyde kullanılan kimyasallardan tasarruf edilmiş hem de ısıtıcıya ait yatışkın değerler elde edilmiştir.

Aynı optimum işletim koşullarına sahip üç tane dinamik deney gerçekleştirilmiştir. Birinci dinamik deneyde sisteme sabit sıcaklıkta besleme akımı gönderilmiş, reaktör sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiştir. Deney sonucunda reaktör sıcaklığı set sıcaklığından 20 °C saptırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerden ise monomer dönüşümü, zincir uzunluğu sayısı ve sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanarak sırayla %61,2 dönüşüm (Şekil 10.10), 585 zincir uzunluğu sayısı, 61023 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı (Şekil 10.15) bulunmuştur. İkinci dinamik deneyde, reaktör sıcaklığının sabit bir sıcaklıkta, 100 °C, tutulması istenmiş besleme akımı sisteme besleme giriş sıcaklığına basamak etki verilerek gönderilmiştir. Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerden ise monomer dönüşümü, zincir uzunluğu sayısı ve sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanarak sırayla %63,3 dönüşüm (Şekil 10.14), 771 zincir uzunluğu sayısı, 80310 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı (Şekil 10.15) bulunmuştur. Üçüncü dinamik deneyde, reaktör sıcaklığının sabit bir sıcaklıkta, 100 °C, tutulması istenmiş besleme akımı sisteme besleme giriş sıcaklığına rampa etki verilerek gönderilmiştir. Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerden ise monomer dönüşümü, zincir uzunluğu sayısı ve sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanarak sırayla %60 dönüşüm (Şekil 10.19), 583 zincir uzunluğu sayısı, 60745 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı (Şekil 10.20) bulunmuştur. Deney sonuçları karşılaştırıldığında sabit, basamak etki ve rampa etki verilmiş besleme giriş sıcaklığının dinamik olarak dönüşüme ve sayıca ortalama molekül ağırlığına fazla etkisi olmadığı görülmüştür.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında, kontrollü deneyler gerçekleştirilmiştir. Genetik algoritma parametrelerine karar verildikten sonra bu parametreler kullanılarak sistemin deneysel olarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak belirlenen besleme giriş sıcaklığı profili takip edilmesi amaçlanmış ve başlatıcının sisteme verilmesinden sonra reaksiyondan dolayı oluşacak sıcaklık artışı bu kontrol sistemi ile engellenmeye çalışılmıştır. Bu deneylerde 52000 g/mol ortalama molekül ağırlığı, 500 zincir uzunluğu sayısı ile %50, %40, %30 monomer dönüşümüne ulaşılmaya çalışılmıştır.

%50 monomer dönüşümü, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 500 zincir uzunluğu sayısı hedeflenen çalışma koşulunda, deneysel olarak %52 monomer dönüşümü (Şekil 10.31), 50829 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına (Şekil 10.32) ve 489 zincir uzunluğu sayısına sahip polistiren elde edilmiştir.

%40 monomer dönüşümü, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 500 zincir uzunluğu sayısı hedeflenen çalışma koşulunda, deneysel olarak %43,02 monomer dönüşümü (Şekil 10.42), 50156 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına (Şekil 10.43) ve 483 zincir uzunluğu sayısına sahip polistiren elde edilmiştir.

%30 monomer dönüşümü, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 500 zincir uzunluğu sayısı hedeflenen çalışma koşulunda, deneysel olarak %35,13 monomer dönüşümü (Şekil 10.53), 50700 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına (Şekil 10.54) ve 487 zincir uzunluğu sayısına sahip polistiren elde edilmiştir.

Dinamik deneysel çalışmalarda, reaktörde gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlar sonucu reaktör içi sıcaklıklarında 20-25 °C artış olup, set sıcaklığından sapmıştır. Kontrollü deneylerin sonuçlarına bakıldığında, reaktör sıcaklıklarının zamanla değişiminde, kendinden ayarlamalı PID denetici ile reaktör sıcaklığının set sıcaklıklarında başarıyla tutulduğu, az salınım gösterdiği görülmektedir. Böylece genetik algoritma ile belirlenen kendinden ayarlamalı kontrol sisteminin hem sabit set noktası için hem de optimum besleme giriş sıcaklığı profilleri için uygun bir kontrol sistemi olduğuna karar verilmiştir. Yapılan dinamik deneyler sonucunda elde

edilen ürün özellikleri hedeflenen değerlerden oldukça sapmıştır. Ancak kontrollü deneyler sonucunda hedeflenen değerlere yakın özelliklerde polimer elde edilmiştir. Dönüşüm değerleri biraz yüksek çıkmasına karşın, sayıca ortalama molekül ağırlığında istenen değerlere ulaşılmıştır ve bu değerler kabul edilebilir değerlerdir. Başlatıcının sisteme yarı kesikli olarak sürekli beslenmesi reaksiyonun ilk zamanlarında hızlı bir sıcaklık artışının önlenmesinde etkili olduğu görülmüştür. Sistem yarı kesikli olduğu için reaktör hacminde bir değişme de söz konusu olmuştur.

Yapılan çalışma için öneriler:

Yapılan çalışmada ayarlanabilen değişken olarak sisteme verilen Q ısısı kullanılmıştır. İleriki çalışmalarda ayarlanabilen olarak soğutma suyu akış hızı seçilebilir. Bunun için bilgisayar kontrollü DC motor sistemi deney düzeneğine ilave edilebilir.

Çalışmada başlatıcı olan BPO toluen çözücüsünde çözülerek damlalıklarla sisteme damla damla ilave edilmiştir. Başlatıcının, reaktöre peristaltik pompa ile beslenmesi yapılabilir. Bunun gerçekleştirilmesi durumunda başlatıcı akış hızı için optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.

Kontrol deneyleri, farklı ileri kontrol yöntemleri ile yapılabilir ve kendinden ayarlamalı PID kontrol ile karşılaştırılması yapılabilir. Fuzzy kontrol, genelleştirilmiş prediktif kontrol (GPC), genelleştirilmiş minimum varyans kontrol (GMV) bu kontrol yöntemleri tasarlanabilir.

Belirli zamanlarda alınan numuneler ile yapılan viskozite ortalama molekül ağırlıkları ölçümlerinde daha sağlıklı sonuçlara ulaşılması açısından birden fazla molekül ağırlık ölçümü yapılarak sonuçlar değerlendirilmelidir.

Ortalama molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu dağılımının analitik olarak ölçülmesi ve daha iyi sonuçlar alınabilmesi için Gel Permeation Kromatografi (GPC) cihazı kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Özkan, G., “Polistiren reaktörünün optimum sıcaklık profiline adaptif geliştirilmiş prediktif kontrolün uygulanması”, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-9 (1997).
2. Karagöz, A.R., “Bir polimerizasyon reaktörünün optimal sıcaklık profiline geliştirilmiş minimum varyans (GMV) kontrolünün uygulanması”, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-7 (1997).
3. Altınten A., “Genetik algoritma kullanılarak fuzzy kontrol yöntemi ile bir stiren polimerizasyon reaktörünün kontrolü”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 2, 56, 60-61, 63 , 64, 69-70, 72-74 (2001).
4. Kiparissides, C., Shah, S.L., “Self-tuning and stable adaptive control of a batch polymerization reactor”, **Automatica**, 19: 225-235 (1983).
5. Bobal, V., Böhm, J., Fessl, J., Machacek, J., “Digital self-tuning controllers”, **British Library Cataloguing in Publication**, 40-48 (2005).
6. Akkaya, E., “Sogutma ceketli kesikli bir Polimer Reaktörünün Self-tuning PID ile Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-5, (1996).
7. Erdoğan S., Alpbaz M., Özkan G.,” Self-tuning Control of Batch Polymerization reactor”, **Journal of Chemical Engineering**, 31: 499- 505 (1998).
8. Altınten, A., Alpbaz, M., Erdogan, S. and Hapoglu, H., “Control of a Polymerization Reactor by Fuzzy Control Method with Genetic Algorithm”, **Computers and Chemical Engineering**, 27: 1031-1040, (2003).
9. Berber, R., Erol, T., “Kesikli Polimerizasyon Reaktörlerinde Ürün Kalitesinin Kontrolü İçin Optimum Sıcaklık İzinin Öngörülmesi”, **Tübitak**, 238, (2000).
10. Curteanu, S., “Modelling and Simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions”, **Central European Journal of Chemistry**, 69-90 (2003).
11. Duran, F. “Polimer Reaktörlerin Optimizasyonu ve Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-24, 30,53, (2008).
12. Erdoğan S., Alpbaz M., Karagöz A.R., “The effect of operational conditions on the performance of batch polymerization reactor control”, **Chemical Engineering Journal** 86:259–268(2002).

13. Wakabayashi, C, Embiruçu, M. Fontes, C. "Fuzzy control of a nylon polymerization semi-batch reactor Fuzzy Sets and Systems", 160:537-553 (2009).
14. Ghasem, M. Hussain, S., "Application of model predictive control to batch polymerization reactor", *Chemical Engineering Journal*, 16:9–18 (2006).
15. Grady M. C., "Product Quality Improvement in a High Temperature Free Radical Polymerization Reactor", *Proceedings of The American Control Conference*, Denver, Colorado, 4-6 (2003).
16. Wu, J., Shan, G., " Kinetic and Molecular Weight Control for Methyl Methacrylate Semi-Batch Polymerization. I. Modelling", *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 2838-2846 (2006).
17. Kaneda, M., Yamamoto, T., Fujii, K., "Self-tuning temperature control of a polymerizing reactor", *Control Applications*, 2:1110-1114 (1998).
18. Karagöz, A.R., Saçak, M., Erdoğan, S., "Bir Polimerizasyon Reaktörünün Optimal Sıcaklık Profiline, Genelleştirilmiş Varyans (GMV) Kontrolün Uygulanması", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11:31-42 (1998).
19. Kiparissides C., Shah S. L., "Self-tuning and stable adaptive control of a batch polymerization reactor", *Automatica*, 19(3): 225-235 (1998).
20. Özkan, G. "Jenerik modele dayalı kontrol algoritmasının benzetimi yapılmış bir polimer reaktörüne uygulanması" *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* ,19: 59-73 (2006).
21. Özkan, G., Özen, Ş., Erdoğan, S., Hapoğlu. H., Alpbaz, M., "Nonlinear control of polymerization reactor", *Computers and Chemical Engineering* 25: 757-763 (2001).
22. Ponnuswamy S.R., Shah S.L. and Kiparissides C., "Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactor", *Ind. End. Chem. Res.*, 26: 2229-2236(1987).
23. Randall H., Chylla R. W., "Temperature control of semibatch polymerization reactors", *Computers & Chemical Engineering*, 17 (3):257-264(1992).
24. Rantow, F.S., M.Soroush, and M. C. Grady., "Optimal Control of High Temperature semibatch solution polymerization reactor", *American Control Conference*, Portland, 3102-3107 (2005)
25. Rezende, M.C.A.F., Costa C.B.B., Costa, A.C., Maciel M.R.W., Filho, R.M., "Optimization of a large scale Industrial reactor by genetic algorithms", *Chemical Engineering Science*, 63: 330-341 (2008)

26. Tyner, D., Soroush, M., Grady, M. C., Richards, J., Congalidis, J. P., "Mathematical Modeling and optimization of a Semi-Batch Polymerization Reactor", *Drexel University Philadelphia*, 1-6 (2000).
27. Yazıcı, İ., Özdemir A., Vatansever , F., "Kendinden ayarlamalı sayısal PID tasarımı", *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , 6: 73-75 (2002).
28. Pişkin E., "Polimer Teknolojisine Giriş", *İnkılap Kitabevi*, 1-17, 83-108 (1987).
29. Gürü M, Yalçın H., "Malzeme Bilgisi", *Palme Yayıncılık*, 281-319 (2002).
30. İnternet: Balıkesir Üniversitesi, "Polimer Kimyası" <http://w3.balikesir.edu.tr/taner/dersler/polimerkimyasi/molekuleragirliklar.htm> (2008).
31. Karakurt, S. "Yarı-kesikli polimer reaktörlerinde genetik algoritma kullanarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 30-38, 45-60 (2007).
32. Özcan, A., "OTT Denetleçler İçin Otomatik Ayarlama Teknikleri:Uygulama ve Karşılaştırmalı Bir Çalışma", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* ,10 (1998).
33. Ketevanlıoğlu, F., "Sogutma Ceketli Kesikli Bir Polistiren Reaktörünün Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID ile Kontrolü",Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,79-82 (2004).
34. Doğan, M., "Öz ayarlamalı PID kontrolör", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4-5 (2006).
35. Aydın, A., "Kimyasal Proses Dinamigi ve Kontrol" *İstanbul Üniversitesi Rektörlük Yayınları*, 37(36):30-32, 508-509, 514-515 (1993).
36. Jacquot, R.G., "Modern digital control systems", *Dekker*, New York, U.S.A., 55 (1981).
37. Hapoğlu, H., Balas, C.E., Wardle, A.P., "Self-tuning and conventional control of an industrial scale packed distillation column", *Tr.J. of Engineering and Environmental Sciences*, 22: 1-8 (1998).
38. Ponnuswamy S.R., Shah S.L.,Kiparissides C., "Computer optimal control of batch polymerization reactor", *Ind. End. Chem. Res.*, 26:2229-2236 (1987).
39. Alli, H., Kaya, M., "Genetik Algoritma kullanılarak PID kontrol parametrelerinin bulunması", *F.Ü.Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi* 13(2):1-8 (2001).

40. Arifoğlu, U. “Matlab ve Simulink Uygulamaları”, *Alfa Yayınları*, 145-150 (2005).
41. Haruaki S., Yoshiaki N., Shin, I. “Determination of Mark-Houwink-Sakurada equation for phenolic resins containing alkylenediamine in the main chain and estimation of their molecular conformation in tetrahydrofuran solution” *Polymer Bulletin*, 21: 97-104 (1989).
42. Altıparmak, F., Dengiz, B., “Genetik Algoritmalar”, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 523-530 (2001).
43. Güzel, Y., Hasan, A., Karagöz, A., Erdoğan, S., Albaz, M., Sacak, M. “The dynamic properties of jacketed batch reactor of radicalic styrene polymerisation” *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 17, 81 (1993).

EKLER

EK-1 Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri

Çizelge 1.1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri

Sabit	Değeri	Birimi
A_d	$2,6 \times 10^6$	s^{-1}
A_p	$1,051 \times 10^7$	$l/mol.s$
A_t	$1,255 \times 10^9$	$l/mol.s$
E_d	143000	$J/mol.K$
E_p	29500	$J/mol.K$
E_t	7020	$J/mol.K$
f	0,5	-----
g	1	-----
X_p	50	%
$\overline{Mn}$	52000	g/mol

EK-2 Monomer dönüşümü için örnek hesaplama

Monomerden polimere dönüşüm hesabı, reaktörden belirli aralıklarla alınan numuneler kullanılarak yapılmıştır. 5 ml'lik numuneler, içinde 50 ml metanol bulunan beherlere alınarak çöktürülmüştür. Birkaç gün bekletildikten sonra, boş tartımı alınan süzgeç kağıtlarından süzülerek desikatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş süzgeç kağıtlarının dolu tartımı da alınarak, dönüşüm hesabı Eş. 9.1 kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 2.1. Üçüncü kontrollü deney işletim koşulu için dönüşüm hesaplama sonuçları (%30 dönüşüm, $I_0=0,0066$ mol/L, $T_r=104$ °C, $t_r=4800$ s)

Zaman(s)	Boş tartım (g)	Dolu tartım (g)	Tartım farkı ,Pw(g)	Dönüşüm, %
0	0,15	0	0	0
960	0,15	0,58	0,43	14,12
1920	0,15	0,81	0,66	21,67
2880	0,15	0,99	0,84	27,58
3840	0,15	1,11	0,96	31,52
4800	0,15	1,22	1,07	35,14

EK-3 Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama

Deney sırasında alınan her bir numune için %1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin 25 °C'deki su banyosu içerisinde Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri (t_k) her bir konsantrasyonda ölçülmüştür. Her bir ölçüm Eş.9.1'deki gibi toluenin akış süresine (t_0) bölünerek bağıl viskozite (μ_r) hesaplanır. Eş. 9.2 kullanılarak da spesifik viskoziteye (μ_{sp}) geçilir. Her bir konsantrasyon için indirgenmiş viskozite (μ_l) değerleri ise Eş.9.3 kullanılarak bulunur.

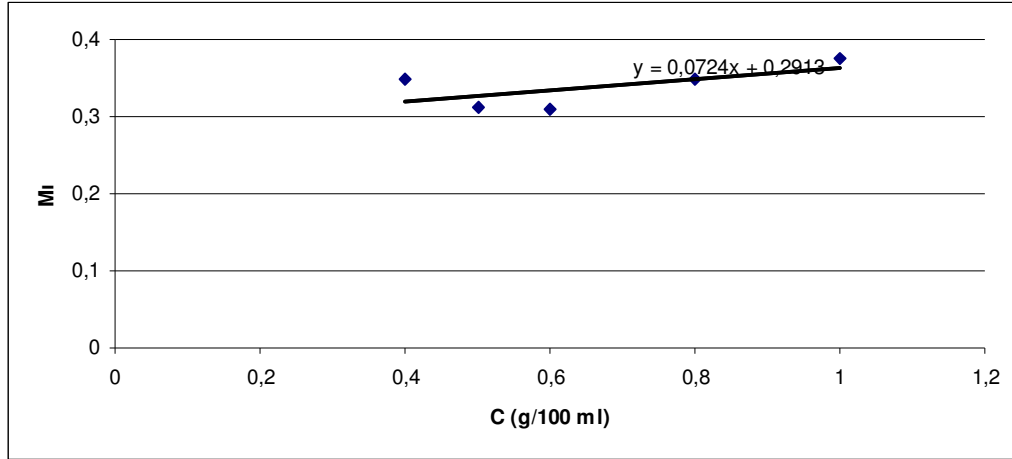
Çizelge 3.1'de %50 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığının hedeflendiği birinci dinamik deney koşulunun son numunesi için yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabında kullanılan sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 3.1. Birinci dinamik deney koşulu için viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları ($I_0=0,00535$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f = 8000$ s)

C (g polimer/100ml toluen)	$t_k(s)$	$\mu_r = \frac{t_k}{t_0}$	$\mu_{sp} = \mu_r - 1$	$\mu_l = \frac{\mu_{sp}}{C}$
1	334	1,374486	0,374486	0,374486
0,8	311	1,279835	0,279835	0,349794
0,6	288	1,185185	0,185185	0,308642
0,5	281	1,156379	0,156379	0,312757
0,4	277	1,139918	0,139918	0,349794

Bulunan indirgenmiş viskozite değerleri Şekil 9.4'deki gibi polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite değeri okunmuştur.

EK-3 (Devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama



Şekil 3.1. Birinci dinamik deney koşulu için son numunedeki indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi ($I_0=0,00535$ mol/L, $T_r=100$ °C, $t_f = 8000$ s)

Bu grafikler yardımı ile bulunan ortalama molekül ağırlık değerleri EXCEL programı ile hesaplanmıştır.

Beslemenin sabit giriş sıcaklığında gönderildiği birinci dinamik deney için;

$$\mu = 0,2913 \text{ cp}$$

$$[\mu] = K \cdot \overline{M_v}^\alpha; \quad 25^\circ\text{C}'\text{de} \quad K = 7,5 \times 10^{-5}, \alpha = 0,75 \text{ olarak alınır;}$$

Grafikten okunan değer 0,2913 olduğu için,

$$0,2913 = 7,5 \times 10^{-5} \times (\overline{M_v})^{0,75}$$

$$\overline{M_v} = 61052 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$$

Hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlığından ortalama zincir uzunluğuna ise, aşağıdaki gibiceçilir

EK-3 (Devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama

$$L_n = \frac{\overline{Mn}}{MW} = \frac{61052}{104,14} = 586$$

Çizelge 3.2. Dinamik deneyler sonucunda elde edilen numunelerin molekül ağırlıklarının ve dönüşümlerin zamanla değişimi

	Sabit Sıcaklık	Step Etki	Teorik Değerler	Sabit Sıcaklık	Step Etki	Teorik Veriler
t	Molekül ağırlığı (g/mol)	Moleküler Ağırlık(g/mol)	Moleküler Ağırlık(g/mol)	% Dönüşüm	% Dönüşüm	% Dönüşüm
0	0	0	0	0	0	0
25	33930	29379	32000	8,4	14,7	30
50	46685	45123	43000	26,4	37,9	42
75	57805	59854	44000	43,6	49,7	44
100	67477	70271	50000	42,7	56,7	47
133	61053	80310	52000	61,2	63,3	50

EK- 4 Bir diferansiyel denklemin *ode* komutu kullanarak MATLAB ortamında çözümü

$$y' = \frac{dy}{dx} = g(x, y) = 2x^2$$

Birinci mertebeden bir diferansiyel denklemin $y(1) = 1$ başlangıç koşulu altında 1 ve 3 sınır değerleri arasındaki sayısal çözümü ve ayrıca analitik çözümü MATLAB ortamında bulunmak istendiği zaman *ode* komutu kullanılmalıdır. *ode23* komutu kullanılarak bu diferansiyel denklemin çözümü için önce $g(x,y)$ denklemi *function* komutu kullanılarak MATLAB-editör ortamında bir alt program dosyasına yazılmalıdır. Bu alt dosya adı, *cozum1* olarak adlandırılırsa, *cozum1.m* adlı MATLAB dosyasına kaydedilir. Sırasıyla aşağıdaki gibi programlar yazılır.

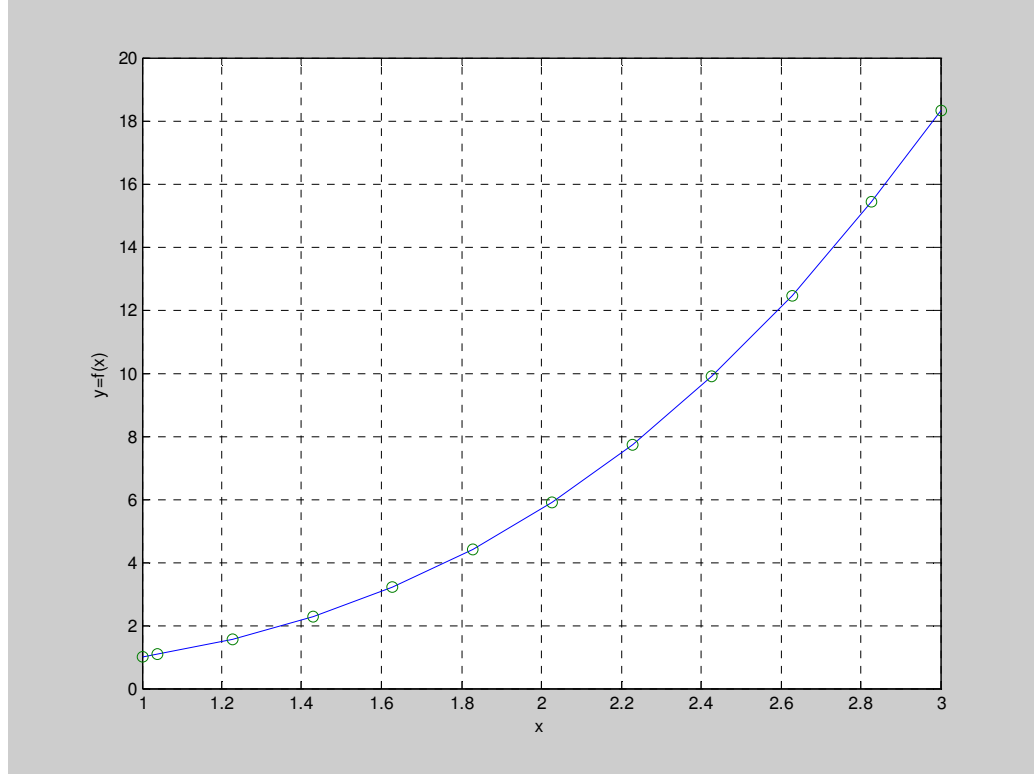
```
function dy=cozum1 (x,y)
dy = 2*x.^2;
```

cozum1.m adlı alt programı çağıran ana program ise şu şekildedir:

```
% asagidaki satir g(x,y) diferansiyel denkleminin
% sayisal cozum noktalarini verir
[x, ysay]=ode23('cozum1', [1 3],1);
% asagidaki satir g(x,y) diferansiyel denkleminin
% analitik integraline esittir
ya = (2/3)*x.^3+1/3;
% asagidaki satir analitik ve sayisal cozumleri cizdirir
plot(x,ysay,x,ya,'o');
title('analog ve sayisal cozumlerin karsilastirilmesi');
xlabel('x')
ylabel('y=f(x) ')
grid;
```

Şekil 4.1.'de verilen diferansiyel denklemin sayısal ve analitik çözümü grafik ile gösterilmiştir.

EK-4 (Devam) Bir diferansiyel denklemin *ode* komutu kullanarak MATLAB ortamında çözümü



Şekil 4.1. Birinci mertebeden verilen bir diferansiyel denklemin sayısal ve analitik çözümlerinin karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GEZMİŞ, Özlem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.08.1983 Balıkesir
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 260 10 83
 e-mail : ozlemgezmis@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.Böl.	2006
Lise	Ağrı Anadolu Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-...	MKE Kapsül Fab.	AR-GE Mühendisi

Yabancı Diller

İngilizce, Almanca, İspanyolca

Hobiler

Elektro gitar, Bilgisayar teknolojileri, Futbol