

**YARI-KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN
OPTİMİZASYONU VE KONTROLÜ**

Fatma DURAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Fatma DURAN tarafından hazırlanan YARI-KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN OPTİMİZASYONU VE 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, A. Ü.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G. Ü.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G. Ü.

Yrd. Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G. Ü.

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G. Ü.

Tarih: 30/06/2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatma DURAN

YARI-KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN OPTİMİZASYONU VE KONTROLÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma DURAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2008

ÖZET

Yapılan bu çalışmada, yarı kesikli soğutma ceketli bir stiren polimerizasyon reaktöründe sıcaklık kontrolü incelenmiştir. Reaktörde stirenin serbest radikalik çözelti polimerizasyonu gerçekleştirilerek, istenen kalitede (dönüşüm ve molekül ağırlığı) polistiren elde edilmesi hedeflenmiştir. Yarı-kesikli polimer reaktörleri son zamanlarda sürekli ve kesikli reaktörlere alternatif olarak üzerinde çalışmaların sürdüğü reaktörlerdir. Polimerizasyon reaktörlerinde, fizikokimyasal etkileşimlerin karmaşıklığından ve polimerizasyon reaksiyonların kinetiğinden dolayı karmaşık ve doğrusal olmayan bir davranış gözlenir. Proses dinamiğinin ve polimer reaktörünün doğrusal olmayan davranışının anlaşılabilmesinin yanı sıra, kaliteyi arttırıcı iyi yapılandırılmış bir kontrol sisteminin eksikliği de polimer tesisinin başarısını tamamen azaltmaktadır.

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik olduğu için reaksiyon esnasında büyük miktarlarda ısı açığa çıkmaktadır. Reaktör içi sıcaklık artışı ise polimer kalitesini etkilediğinden reaktör içi sıcaklığı kontrol edilmelidir. Sistemde sıcaklık kontrolü için kendinden ayarlamalı (self-tuning) PID kullanılmıştır ve

denetici parametreleri geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkansız problemlerin çözümünde kullanılan bir optimizasyon metodu olan Genetik Algoritma (GA) ile bulunmuştur.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki aşamadan oluşmuştur. Yapılan teorik çalışma ile stirenin yarı-kesikli polimerizasyon reaksiyonu için kütle ve enerji denklıkları kurulup, besleme akış hızı profil denklemi elde edilmiştir. Tüm bu veriler bilgisayar programına girilerek sistemin simülasyon programı tamamlanmıştır. Nesil sayısı, çaprazlama ve mutasyon olasılığı gibi GA'nın çalışma performansını doğrudan etkileyen parametreler için bir dizi teorik çalışma gerçekleştirilmiş ve genetik algoritmanın uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri deneysel sistemde kullanılmak üzere GA ile belirlenerek seçilen koşullarda deneyler gerçekleştirilip teorik sonuçlarla karşılaştırılıp yorumlanmıştır. Yapılan çalışma neticesinde GA ile kendinden ayarlamalı PID deneticinin, yarı-kesikli polimer reaktör sıcaklığını başarıyla kontrol ettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.084

**Anahtar Kelimeler : Genetik Algoritma, Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol,
Yarı-kesikli polimer reaktörü**

Sayfa Adedi : 128

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**OPTIMIZATION AND CONTROL OF
SEMI-BATCH POLYMERIZATION REACTOR**

(M.Sc. Thesis)

Fatma DURAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

Polymers are used in variety of growing fields in our daily life. A polymer product is composed of macromolecules with different molecular weights, and the processability and subsequent utility of a polymer product depend greatly on the molecular weight distribution (MWD) of the macromolecules. Complex reaction kinetics and mechanisms, physical changes and transport effects, non-ideal mixing, and strong process nonlinearity characterize polymerization processes. Since the conversion and molecular weight are influenced strongly by the polymerization reactor operation conditions, the production of a high quality polymer requires optimal operation of the reactor.

In this project, the temperature control of the semi-batch styrene polymerization reactor was investigated by self-tuning PID (STPID) control method. The controller tuning parameters were determined by Genetic Algorithm (GA) which is a search technique based on natural selection and natural genetic rules.

The work was planned in two parts as theoretical and experimental. In theoretical part, mass and energy balance equations which were developed for this system and feeding profile equation was used for the simulation purposes by using a computer programme. Then, optimum generation number, crossover probability and mutation probability was found for GA. Controller parameters were found through this simulation program with GA and these parameters were used in the optimal temperature control of reactor by STPID. During the polymerization samples were taken and monomer conversion was determined to check the performance of control applied to this system. Also from these samples molecular weight was calculated.

After these two parts, experimental and theoretical results were compared and found that STPID is a good way to control the temperature of semibatch styrene polymerization reactor.

Science Code : 912.1.084

**Key Words : Genetic Algorithm, Self-tuning PID control, Semi-batch
polymerization reactors**

Page Number: 128

Adviser : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca çok değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN'a, teorik ve laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve her türlü yardımlarını benden esirgemeyen hocam Yrd.Doç.Dr. Ayla ALTINTEN'e ve bugünlere gelmemde emeği olan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatta yaptığım her işin arkasından sonucu ne olursa olsun hep yanımda olan, bana güç ve güven veren çok değerli annem ve babama, sevgi ve enerjisiyle her zaman yanımda olan ablam Hatice DURAN'a ve manevi desteğini hep yanımda hissettiğim Emel DURAN'a, gerek manevi gerekse bilgisayar donanımı konusunda yardımlarıyla abim Tamer DURAN'a, moral ve neşe kaynağım biricik yeğenim Alya Zeynep Duran'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan arkadaşım Ruziye Çamkerten'e, Zeynep Özaydın'a, aynı odayı paylaştığım Arş.Gör. Derya Özgür'e ve diğer tüm asistan arkadaşlarıma, dostluğun anlamını paylaştığım çok değerli Ayşe Susuz ve Birsen Türkhanoglu'na teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca proje destekleri için Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON.....	17
3.1. Polimer Nedir?	17
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	18
3.3. Polimerlerin Sentezi.....	20
3.3.1. Zincir (Katılma) polimerleşmesi.....	20
3. 3. 2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerleşmesi.....	23
3.4. Polimerizasyon Prosesleri.....	23
3.4.1. Blok polimerizasyonu.....	24
3.4.2. Çözelti polimerizasyonu.....	24
3.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu.....	25
3.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu.....	25
3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları.....	26

Sayfa

3.5.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$)	26
3.5.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$)	26
3.5.3. Vizkozite ortalaması molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$)	27
4. YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN MODELLENMESİ ve AKIŞ HIZI PROFİLİ ELDESİ	30
4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	30
4.2. Yarı Kesikli Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Modellenmesi.....	31
4.2.1. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri	32
4.2.2. Reaktör ve ceket için enerji denklilikleri	34
4.2.3. Moment denklemleri.....	36
4.3. Akış Hızı Profili Eldesi.....	39
5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL.....	41
5.1. PID.....	41
5.2. Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol.....	42
5.2.1. Sistem modeli.....	44
5.3. Zaman-İntegral Performans Kriteri ile Parametre Ayarlama.....	49
5.3.1. Hatanın karesinin integrali (ISE).....	49
5.3.2. Hatanın mutlak değerinin integrali (IAE).....	50
5.3.3. Zaman ağırlıklı hatanın mutlak değerinin integrali (ITAE).....	50
6. GENETİK ALGORİTMA.....	52
6.1. Evrimsel Algoritma.....	52
6.2. Genetik Algoritma.....	52
6.3. GA Operatörleri.....	54

Sayfa

6.3.1. Kromozomun kodlanması	54
6.3.2. Çaprazlama.....	55
6.3.3. Mutasyon.....	56
6.4. GA'nın Parametreleri.....	57
6.4.1. Çaprazlama Olasılığı.....	57
6.4.2. Mutasyon Olasılığı.....	57
6.4.3. Toplum Büyüklüğü.....	57
6.5. Seçim.....	57
6.5.1. Rulet tekeri seçimi.....	58
6.5.2. Sıralama seçimi.....	58
6.5.3. Sabit durum seçimi.....	58
6.4. Seçkinlik.....	59
7. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMULASYON.....	60
8. VISIDAQ PROGRAMLAMA	61
8.1. Modül Tanımlamaları.....	61
8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı.....	62
9. MATERYAL VE METOD.....	64
9.1. Deney Düzenegi.....	64
9.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Yapılan Temel Ölçüm Yöntemleri.....	68
9.2.1. Monomer.....	68
9.2.2. Çözücü.....	68
9.2.3. Başlatıcı.....	68

	Sayfa
9.2.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı.....	68
9.2.5. Sayıca ortalama molekül ağırlık hesabı.....	69
9.3. Deney Yöntemi.....	72
10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR.....	74
10.1. Reaktör Doluluk Yüzdesinin Belirlenmesi.....	74
10.2. Simulasyon Programın Hazırlanması.....	75
10.3. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi.....	75
10.3.1. Popülasyon büyüklüğü.....	75
10.3.2. Çaprazlama olasılığı.....	79
10.3.3. Mutasyon olasılığı.....	82
10.4. Hedeflenen ürün değerleri ve kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri.....	86
10.4.1. %40 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	88
10.4.2. %45 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	95
10.4.3. %52 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	99
10.4.4. %33 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	104
10.4.5. %50 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	107
11. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	113
12. KAYNAKLAR.....	119
EKLER.....	122
EK-1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri.....	123
EK-2. Monomer dönüşümü için örnek hesaplama.....	124
EK-3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama.....	125
EK-4. Deney sisteminin fotoğrafı.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Çaprazlama örneği.....	55
Çizelge 6.2. Mutasyon örneği.....	56
Çizelge 10.1. $pm=3\%$, $pc=60\%$, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar.....	76
Çizelge 10.2. $pm=2\%$, $pc=65\%$, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar.....	76
Çizelge 10.3. $pm=5\%$, $pc=70\%$, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar.....	76
Çizelge 10.4. $pm=3\%$, $pc=75\%$, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar.....	77
Çizelge 10.5. $pm=2\%$, $pc=80\%$, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar.....	77
Çizelge 10.6. $pm=1\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	79
Çizelge 10.7. $pm=2\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	79
Çizelge 10.8. $pm=3\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	80
Çizelge 10.9. $pm=5\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	80
Çizelge 10.10. $pm=7\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	81
Çizelge 10.11. $pc=60\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	83

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.12. pc=%65 , popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	83
Çizelge 10.13. pc=%70 , popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	84
Çizelge 10.14. pc=%75 , popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	84
Çizelge 10.15. pc=%80 , popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	85
Çizelge 10.16. Optimum işletim koşulları.....	87
Çizelge 10.17. Deneysel yatışkın hal değerleri.....	87
Çizelge 10.18. Teorik yatışkın hal koşulları.....	88
Çizelge 10.19. %40 dönüşüm için işletim koşulları.....	91
Çizelge 10.20. %40 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	92
Çizelge 10.21. %45 dönüşüm için işletim koşulları	96
Çizelge10.22. %45 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	96
Çizelge 10.23. %52 dönüşüm için işletim koşulları.....	100
Çizelge 10.24. %52 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	100
Çizelge 10.25. %33 dönüşüm için işletim koşulları.....	104
Çizelge 10.26. %33 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	104
Çizelge 10.27. %50 dönüşüm için işletim koşulları.....	108
Çizelge 10.28. %50 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	108

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polietilen polimeri.....	17
Şekil 3.2. Polimer zincirinin yapısı (a)Doğrusal, (b)Dallanmış, (c)Çapraz bağlı.....	19
Şekil 3.3. Benzoil Peroksitin radikallerine ayrılması.....	21
Şekil 3.4. Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık dağılımları.....	29
Şekil 5.1. PID Denetici.....	42
Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı proses kontrol blok diyagramı.....	43
Şekil 5.3. Çeşitli integral kriterleri kullanılarak elde edilen cevaplar.....	51
Şekil 6.1. Genetik algoritma süreci.....	54
Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı.....	62
Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı.....	63
Şekil 9.1. Deney Sistemi.....	65
Şekil 9.2. Yarı-kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları.....	66
Şekil 9.3. Ubbelohde viskozimetresi.....	69
Şekil 9.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değişimi.....	71
Şekil 10.1. Farklı başlangıç hacimlerinde reaktörün dolma süresi.....	74
Şekil 10.2. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	78
Şekil 10.3. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	78
Şekil 10.4. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	81

Şekil	Sayfa
Şekil 10.5. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası	82
Şekil 10.6. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	85
Şekil 10.7. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	86
Şekil 10.8. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney reaktör içi sıcaklığı ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	88
Şekil 10.9. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	89
Şekil 10.10. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	90
Şekil 10.11. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	90
Şekil 10.12. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	91
Şekil 10.13. Birinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	92
Şekil 10.14. Birinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	92
Şekil 10.15. Birinci işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	93
Şekil 10.16. Birinci işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	93
Şekil 10.17. Birinci işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	94
Şekil 10.18. Birinci işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn).....	96

Şekil	Sayfa
Şekil 10.19. İkinci işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn).....	96
Şekil 10.20. İkinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn).....	98
Şekil 10.21. İkinci işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn).....	98
Şekil 10.22. İkinci işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn).....	98
Şekil 10.23. İkinci işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn).....	99
Şekil 10.24. İkinci işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn).....	99
Şekil 10.25. Üçüncü işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn).....	101
Şekil 10.26. Üçüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn).....	101
Şekil 10.27. Üçüncü işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn).....	102
Şekil 10.28. Üçüncü işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn).....	102
Şekil 10.29. Üçüncü işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn).....	103
Şekil 10.30. Üçüncü işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn).....	103
Şekil 10.31. Dördüncü işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	105
Şekil 10.32. Dördüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	105
Şekil 10.33. Dördüncü işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	106

Şekil	Sayfa
Şekil 10.34. Dördüncü işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	106
Şekil 10.35. Dördüncü işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	107
Şekil 10.36. Dördüncü işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	107
Şekil 10.37. Beşinci işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	109
Şekil 10.38. Beşinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	109
Şekil 10.39. Beşinci işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	110
Şekil 10.40. Beşinci işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	110
Şekil 10.41. Beşinci işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	111
Şekil 10.42. Beşinci işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn).....	111

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 ($cal/ kg.K$)
C_{pj}	Soğutma ceketindeki suyun ısı kapasitesi ($cal/ kg.K$)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
D	Reaktör iç çapı (m)
D_{LM}	Logaritmik ortalama çap, m
D_T	Reaktör iç çapı (m)
$e(t)$	Hata sinyali
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (cal/mol)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (cal/mol)
E_t	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi (cal/mol)
F_I	Başlatıcı akış hızı (ml/sn)
F_T	Besleme akış hızı (ml/sn)
F_M	Monomer akış hızı (ml/sn)
f	Başlatıcı verimi
ΔH_R	Reaksiyon ısısı (cal/mol)
H_i	Karıştırıcı ile reaktör dibi arasındaki mesafe (m)
h_o	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı, ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)
I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m^3)
I_o	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/ m^3)
K_c	Kazanç katsayısı
k_c	Reaktör duvarının ısıl iletkenlik katsayısı ($W/ m \text{ } ^\circ C$)

Simgeler	Açıklama
k_d	Radikal oluşum hız sabiti (s^{-1})
k_{fm}	Monomere zincir transferi hız sabiti (lt/mol s)
k_f	Çözücüye zincir transferi (lt/mol s)
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (lt/mol s)
k_p	Gelişme basamağında hız sabiti (lt/mol s)
k_r	Karışımın ısıl iletkenlik katsayısı (W/m °C)
k_t	Sonlanma basamağında hız sabiti (lt/mol s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (lt/mol s)
k_{td}	Oransızlaşma ile sonlanma hız sabiti (lt/mol s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (lt/mol s)
l	Kapiler boyu (m)
m	Soğutma suyu hacimsel akış hızı (ml/s)
M	Monomer konsantrasyonu (mol/m^3)
M_o	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
MW	Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_n$	Sayica ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
M_o	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol /m^3)
η_i	İndirgenmiş viskozite
η_0	Başlangıç anındaki viskozite değeri
η_r	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
N	Yığın boyutu
N_k	Karıştırma hızı (devir/dk)
P	Çözeltilinin basıncı
PW	Polistiren numune ağırlığı (g)
p_c	Çaprazlama olasılığı

Simgeler	Açıklama
p_m	Mutasyon olasılığı
λ_0	Sıfırıncı dereceden moment
λ_1	Birinci dereceden moment
λ_2	İkinci dereceden moment
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (cal/s)
r	Kapiler yarıçapı (cm)
R	Isıtıcı değeri
$R \bullet$	Radikal
R	Başlatıcıdan oluşan radikal
R_m	Monomer konsantrasyonun zamanla değişimi (mol/l s)
S	Çözücü konsantrasyonu (mol/l)
ρ	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_c	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_s	Stiren yoğunluğu (g/cm ³)
T_{ci}	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı (°C)
T_{co}	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı (°C)
T_c	Ceket soğutma suyu sıcaklığı (°C)
t_0	Saf toluenin akış süresi (s)
ΔT	Örnekleme adım aralığı
T_r	Reaktör içi sıcaklık (°C)
T_m	Monomer sıcaklığı (°C)
τ_d	Türevsel zaman sabiti
τ_i	İntegral zaman sabiti
U	Toplam ısı transfer katsayısı (cal/m ² s °C)
$u(t)$	Kontrol edici çıkışı
V	Reaktördeki sıvının hacmi (m ³)
V_0	İlk reaktör hacmi (ml)
V_f	Son reaktör hacmi (ml)
V_j	Soğutma ceket hacmi (ml)

Simgeler**Açıklama**

V_S	Stiren hacmi (ml)
V_T	Toplam reaktör hacmi (ml)
X	Dönüşüm
X_n	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
x	Reaktör duvar kalınlığı (m)
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı

Kısaltmalar**Açıklama**

A/D	Analog-Dijital Dönüştürücü
D/A	Dijital-Analog Dönüştürücü
ARMAX	Doğrusal Sistem Modeli (Auto Regressive Moving Average Exogenous)
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Reaktör
DAE	Diferansiyel-Cebirsel Denklemler
GA	Genetik Algoritma
GALS	En Küçük Kareler Yöntemine Dayanan GA
GMVC	Genel Minimum Varyans Denetici
GPC	Büyükölçekli 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)

PRBS	Yalancı İkili Gelişigüzel Sinyal (Pseudo Random Binary Sequence)
STPID	Kendinden Ayarlamalı PID (Self-tuning PID)

1.GİRİŞ

Kimya endüstrisinde çalışılan sistemlerde istenilen özellikte ürünün elde edilebilmesi ve enerji kaybının en az düzeyde tutulabilmesi işletme koşullarına bağlıdır. Bazı proseslerin doğrusal olmayan işletim şartlarına sahip olması tanımlanıp kontrolünün sağlanmasını engelleyen çok önemli bir husustur. Gündelik hayatın vazgeçilmez bir parçası olan polimerler, üzerinde çeşitli araştırma ve kontrol çalışmalarının sürdürüldüğü doğrusal olmayan proseslerden elde edilmektedirler. Son derece karmaşık ve zor bir üretim işlemi gerektiren polimerizasyon, ancak iyi bir kontrol sistemi ile denetlendiğinde istenilen özellikte ürün vermektedir.

Polimerler, monomer denilen ufak moleküllerin birbirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturdukları büyük moleküllerdir. Polimerler giyeceklerde, ambalajlama işlemlerinde, ev yapı malzemelerinde, gözlük ve lens yapımında, fotoğrafçılıkta ve taşımacılıkta yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzyıllar boyunca insanlar daha polimer kavramını bilmeden onlardan bu amaçlarla yararlanmışlardır. Doğal polimerlerin işlenme zorluğu, mekanik ve fiziksel özelliklerinin yetersiz oluşu ve doğal polimerlerin ihtiyaçlarımızı karşılayamaması gibi nedenlerle sentetik polimerlere ihtiyaç duyulmuştur. Naylon, polietilen, polistiren, polivinil klorür, yapay kauçuk gibi pek çok polimer sentetik polimerlerdir.

Yüksek kapasitede ürün üretilen sürekli polimer reaktörleri endüstride yaygınca kullanılmaktadır. Kontrol stratejisinin üretilen ürün üzerinde doğrudan etkili olduğu polimerizasyon proseslerinde yarı-kesikli polimer reaktörleri son zamanlarda sürekli reaktörlere alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yarı-kesikli polimer reaktörlerinde üretim şartları ve bakım-onarım anlamında daha kolay müdahale edilebilir sistemlerdir. Esnek bir kontrol yapısına sahiplerdir ve sisteme yapılan taze besleme ile artan viskozite ve jelleşmenin önlenmesi kesikli sistemlere göre daha kolaydır. Monomer, çözücü veya başlatıcının farklı stratejiler ile beslenmesi ile yarı-kesikli reaktörlerde yüksek dönüşümlü ve molekül ağırlıklı polimer üretimi asıl hedeftir. Yarı-kesikli polimer reaktörlerindeki hacim değişimi nedeni ile elde edilen

model denkliklerinin çözümü ve sistemin optimizasyonu diğer sistemlere göre daha zordur.

Polimerizasyon proseslerinde hedeflenen kalitede (dönüşüm, ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı) polimer üretilmesi önemlidir. Uygun proses kontrol teknolojisi ve optimizasyon, prosesin kalite, ekonomi ve güvenlik sınırlarına riayet edilmesi ile birlikte en uygun üretimin gerçekleştirilmesini sağlar. Polimerizasyon işlemi ekzotermiktir ve ortaya çıkan ısı endüstriyel boyutta problem oluşturmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak zincir polimerizasyonunda çok hızlıca yüksek molekül ağırlığına çıkıldığından ortam viskozitesi artmaktadır. Hem viskozite hemde polimerlerin ısı iletkenliğinin düşük olması nedeni ile ısı transferi zorlaşmaktadır. Bu nedenle artık yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası olan polimerlerin üretimi ve bu esnada prosesin kontrolü oldukça önemlidir.

Polimerizasyon ürününün belirlenen optimum şartlarda eldesi için ileri (gelişmiş) kontrol yöntemlerine başvurulur. Kontrol sisteminin performansında denetici parametrelerinin doğru bulunması oldukça önemlidir. Geleneksel PID parametrelerini hesaplamakta kullanılan yöntemler, sistemin matematiksel modeline ihtiyaç duyarlar ve sistemin geri beslemesini hatasız ölçebilmek, sisteme binen bozucu etkileri anlık olarak hesaplayabilmek olanaksızdır. Bu durum PID gibi endüstriyel deneticilerin parametrelerinin belirli aralıklarla gözden geçirilmesini ve değişen sisteme uygun olarak tekrar belirlenmesini zorunlu kılar. Bu ihtiyaca bağlı olarak 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.

Bu çalışmada prosesi kontrol edecek kendinden ayarlamalı PID kontrol ayar parametrelerinin bulunması amacıyla evrimsel hesaplamanın bir parçası olan yapay zekanın hızla gelişen dalı Genetik Algoritma (GA) kullanılmıştır. 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. Bu sayede çok sayıda çözüm içinden iyileri seçilip kötülerini elenebilir. Kısacası genetik algoritma evrimsel bir süreç kullanmaktadır ve bu süreç sonunda en iyi sonucu veren çözüme ulaşmaya çalışmaktadır.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Teorik kısımdan elde edilen sonuçlar, deneysel ölçüm sonuçları ile karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

Teorik çalışmada, stirenin yarı-kesikli polimerizasyon reaksiyonu için kütle ve enerji denklemleri kurularak reaktör modellemesi yapılmıştır. Bu model denklemlerine bağlı kalınarak sisteme ait akış hızı profil denklemi elde edilmiştir. Tüm bu veriler dahilinde sisteme ait simulasyon programı hazırlanmıştır. Simulasyon programı GA bölümü, kontrol bölümü ve sistem modellerinin çözüldüğü Runge Kutta Felthberg algoritmasının bulunduğu bölümden oluşmaktadır. Program dahilinde bulunan GA kısmı içinde bir dizi teorik çalışma yapılmıştır. GA denetici parametrelerinin bulunmasında etkin bir yöntemdir ancak performansı açısından GA nesil sayısı, çaprazlama ve mutasyon olasılığı değerlerinin seçimi çok önem teşkil etmektedir. Yapılan denemeler neticesinde sistem için en uygun GA parametreleri bulunmuştur. Bu parametre değerleri simulasyon programına girilerek çalışmalar yapılmış ve deneysel sistemde kullanılmak üzere kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri ile diğer teorik sonuçlara ulaşılmıştır.

Deneysel çalışmada, bu parametreler kullanılarak yarı-kesikli polistiren reaktörünün kontrolü yapılmaya çalışılmıştır. Öncelikle, reaktörün %60'lık kısmı, %70 stiren-%30 toluen içeren monomer-çözücü karışımı ile doldurularak sistemin belirlenen sıcaklıklarda yatışkın koşula gelmesi beklenmiştir. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında kendinden ayarlamalı PID kontrol çalıştırılarak, başlatıcı benzoil peroksitin aniden reaktöre atılmasıyla reaksiyon başlatılıp diğer bir kaptan toluen-stiren karışımının

geri kalan kısmı reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış ve değişen akış hızı ile reaktöre manuel olarak beslenmiştir. Reaksiyon süresince reaktörden belli aralıklarla alınan numuneler kullanılarak son monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Son monomer dönüşüm hesabı için kullanılan numuneler saklanmış ve Ubbelohde viskozimetresi ile ölçüm yapılarak viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Sonuçta, optimum koşullarda istenen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşıp ulaşamadığı kontrol edilmiştir.

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

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 matriks 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 önceki çalışmalarında Dinamik Matriks Kontrol (DMC) ve PID denetici gibi farklı kontrol stratejilerini denediklerinden, parametreleri GA ile bulunmuş Fuzzy denetici kontrol performansını bu farklı denetici tipleri ile karşılaştırdıklarında daha iyi sonuca ulaşıldığını görmüşlerdir [1].

Altınten ve ark. (2004), ceketli kesikli bir polistiren reaktöründe parametreleri GA ile belirlenmiş kendinden ayarlamalı PID denetici ile sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Model denklikleri Runge-Kutta-Felthberg metodu ile çözülerek sistemin simülasyonu yapılmıştır. Diğer bazı tekniklerle çok sınırlı olarak bulunabilen kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri GA ile bulunmuş ve parametrelerin uygunluğu hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) ile belirlenmiştir. Polimer reaktöründe öncelikle geleneksel PID denetici ile çalışılmış ancak sistem tam olarak kontrol edilememiştir. Parametreleri GA ile bulunmuş kendinden ayarlamalı PID denetici ile kontrol gerçekleştirildiğinde ise sistemin çok daha iyi kontrol edilebildiği görülmüştür [2].

Bhat ve ark. (2004), çalışmalarında endüstriyel çalışmalarda fazlaca kullanılan sürekli karıştırmalı ve tübüler reaktörün bir arada bulunduğu bir kulede polistiren üretimini incelemişlerdir. Stirenin termal polimerizasyonu için Trommsdoff etkisi ve hacim değişimini içeren kinetik modelleme yapılmıştır. Model denklikleri aracılığı ile monomer dönüşümü, sayıca ve kütlece ortalama molekül ağırlığı, dağılım indisi ve değişen konumlardaki sıcaklık değerleri teorik olarak tahmin edilebilmektedir.

Optimizasyon aşamasında genetik algoritma kullanılmıştır. Amaç dönüşümün artması ve dağılım indisinin küçülmesidir. Kulenin tübüler reaktör kısmında aşağı inildikçe sıcaklık 100-200°C sıcaklık aralığında artmıştır. Reaksiyonun ilk aşamasında, sürekli karıştırılmalı reaktörde %31,5 dönüşüme ulaşılmıştır. Tübüler reaktörün ilk kısmına gelindiğinde ise artan reaksiyona bağlı olarak artan ısı çıkışı nedeni ile reaktör sıcaklığı artmış ancak ikinci kısmında azalan reaksiyon hızı nedeni ile sıcaklık düşmüştür. Artan duvar sıcaklığına bağlı olarak tübüler reaktörün dördüncü bölgesinde reaktör içi sıcaklık tekrar artmıştır. İlk kısımda artan sıcaklıkla artan başlatıcı radikalleri nedeni ile ortalama molekül ağırlığı azalmıştır. Yapılan çalışma ile polistiren üretimi için tasarlanan bu kule prosesinin simülasyonu ve optimizasyonu yapılarak istenen kalitede ürün elde edildiği görülmüş ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi açısından umut verici sonuca ulaşılmıştır [3].

Chylla ve ark. (1993), çalışmalarında birden fazla ürünün oluştuğu bir emülsiyon polimerizasyon reaktöründe sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Bu tip reaktörlerde karışımın kütlesi, ısı kapasitesi ve ısı aktarım katsayısı gibi fiziksel özellikleri zamana bağlı olarak sürekli değiştiğinden partikül boyut dağılımında ve kimyasal bileşim konusunda çok önemli olan sıcaklığın kontrolü zordur ve geleneksel PID denetici bu tür proseslerin kontrolünde yeterli olmamaktadır. Denetici olarak geleneksel PID denetici yeterli olmadığından farklı kontrol stratejileri üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmada her bir ürün için PID deneticiye ait farklı parametre değerleri olması gerektiğinden bu konunun çözümü incelenmiştir. Çalışma sonunda reaktörde farklı reaksiyon kinetiği ve ısı çıkışına bağlı olarak farklı ürünler oluşmuştur. Artan viskozite ile ısı transferi ciddi şekilde düşmüştür. Sıcaklığın düşmesi ile polimerin reaktör duvarında çökmesi, konveksiyonla ısı aktarımını azaltmıştır. Elde edilen ürün özellikleri üzerinde besleme hızı ve karıştırma hızı gibi etkenlerin doğrudan etkili olduğu görülmüştür [4].

Chylla ve ark (1997), organik bir peroksitin başlatıcı, glikol eterin çözücü olarak kullanıldığı stiren, alfa metil stiren ve akrilik asit monomerleri ile serbest radikalik termopolimerleşme prosesini incelemişlerdir. Çalışma sonunda istenen molekül ağırlığında ve dönüşümde ürünler elde edilerek yarı kesikli sistemlerde sürekli

karıştırılmalı reaktör kalitesinde ürün elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca çalışmadan elde edilen diğer önemli bir sonuçta istenen değerde ürün elde edilebilmesi için karıştırma ve sıcaklık kontrolünün oldukça önem taşıdığıdır [5].

Curteanu ve ark. (1999), yarıkesikli izotermal olmayan bir metil metakrilat polimerizasyon reaktöründe yığın polimerizasyonu incelemişlerdir. Sisteme ait madde denkliği, başlama, büyüme ve sonlanma kinetiğinden yararlanılarak yazılmıştır. Jel ve cam etkisi de göz önüne alınarak sistem simule edilmiştir. Dönüşüm ve molekül ağırlığının monomer ve başlatıcı atıldıktan sonra ve sıcaklıkla nasıl değiştiği simulasyon çalışması sonucunda teorik olarak elde edilmiştir. Çalışma sonunda polimerizasyon süresi boyunca sıcaklık arttırıldığında jel etkisi önceden gözlenmiş ve molekül ağırlığı azalmıştır. Sıcaklığın düşmesi ile molekül ağırlığı artmıştır. Aniden sıcaklık artış veya azalışının jel etkisi üzerinde doğrudan etkili olduğu görölmüştür. Jel etkisinden önce başlatıcı atılması ile molekül ağırlığı azalmıştır. Monomerin jel etkisi boyunca eklenmesi ile molekül ağırlığı artmıştır. Bu alışma ile izotermal olmayan bir polimerizasyon reaktöründe sıcaklık değerı ile elde edilen ürünün özellikleri arasında doğrudan bir bağlantı olduğu görölmüştür [6].

Curteanu (2003), çalışmasında stirenin radikalik polimerizasyonun modellemesini kimyasal ve termal 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. Simulasyonlar jel etkisi nedeni ile farklı zamanlarda farklı sıcaklıklarda ve başlatıcı konsantrasyonlarında yapılmıştır. Jel etkisinden önce başlatıcı konsantrasyonunun arttırılması jel etkisini abuklaştırmış ve molekül ağırlığını azaltmıştır. Reaksiyon süresinin ortasında aniden başlatıcı eklenmesi ile dağılım indisi küölmüştür. Bu alışma ile birlikte elde edilen genel sonuç, reaksiyon süresinin ortasında aniden sisteme başlatıcı eklenmesi ile ölü sonlanma engellenebilmekte ve polimer özellikleri istenildiği şekilde kontrol edilebilmektedir [7].

Curteanu ve ark. (2006), yapay sinir ağı modeli geliştirerek stirenin yarı kesikli bir süspansiyon polimerizasyon reaktöründe dağılım indisini, molekül ağırlığını, reaksiyon süresini ve ölü zincir polimerizasyonunun önlenmesini incelemişlerdir. Oluşturulan tek model ile kesikli, yarı kesikli, izotermal ve izotermal olmayan durumlar için tahminler yapılmıştır. İzotermal olarak kesikli ve yarı kesikli sisteme başlatıcının aniden eklenmesi durumunda yarı kesikli sistemde jel etkisinin daha önceden ortaya çıktığı belirlenmiştir. İzotermal yarı kesikli bir sistemde farklı başlatıcı konsantrasyonlarında, jel etkisi ortaya çıkmadan aniden başlatıcı eklenmesi durumunda artan başlatıcı konsantrasyonu ile molekül ağırlığı azalmıştır. Jel etkisi boyunca başlatıcı beslenmesi ise dönüşüm ve molekül ağırlığı üzerinde oldukça ufak farklılıklara neden olmuştur. Çalışmanın izotermal olmayan kısmında ise sıcaklığa basamak değişimler verilerek, sıcaklığın dönüşüm, molekül ağırlık, reaksiyon süresi ve ölü zincir polimerizasyonunun önlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. 80-90-100-110 °C için oluşturulan sıcaklık programında artan sıcaklıkla dönüşümün arttığı ve izotermal bir polimer reaktöründe ölü zincir polimerizasyonunun daha az olduğu belirlenmiştir [8].

Felix ve ark. (2002), yarıkesikli bir n-butyl acrylate reaktöründe yüksek sıcaklıkta gerçekleşen polimerizasyon prosesinde besleme hızı ve sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. N-butyl acrylatın xylene içinde çözelti polimerizasyonu 160 ile 180 °C arasında ve düşük monomer konsantrasyonlarında (kütlece %20-40 monomer) gerçekleştirilmiştir. Öncelikle izotermal şartlar için besleme hızı belirlenmiş ve bu hıza bağlı olarak farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. Bu şekilde sıcaklık ve besleme akış hızı optimize edildikten sonra teorik ve deneysel çalışma sonuçları karşılaştırılmıştır. Yapılan optimizasyon ve kontrol stratejisinin doğru olması nedeni ile düşük maliyette ve yüksek kalitede polimer elde edilebilmiştir [9].

Grady (2003), çalışmasında yüksek sıcaklıkta gerçekleşen n-butyl acrylate (nBA) polimerizasyonunu incelemiştir. Kumaş boyama esnasında kullanılan organik çözücüler yerine otomatik boyama sırasında kullanılan düşük molekül ağırlıklı polimerler önem kazanmıştır. Düşük sıcaklıklarda herhangi bir problemin yaşanmadığı bu sistemlerde, 140-200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda polimer

üretildiğinde oluşan yan reaksiyonlar nedeni ile elde edilen ürün özellikleri istenmeyecek biçimde değişmektedir. Çalışmada öncelikle nBA polimerizasyon reaktörü için model denklikleri oluşturulmuştur. Daha sonra başlatıcı, monomer ve çözücü besleme profili ile sıcaklık profili geliştirilmiştir. Bu profiller ile düşük reaksiyon süresi ve düşük başlatıcı konsantrasyonu ile %99 dönüşüm ve 8000 kütlece ortalama molekül ağırlığına ulaşılması hedeflenmiştir. Yapılan çalışma sonunda optimum reaksiyon süresi 100 dk., % 54 başlatıcı çözeltisi seçilerek %99 dönüşüm ve 9000 kütlece ortalama molekül ağırlıklı polimer elde edilmiştir. Böylece az zamanda, az başlatıcı miktarı ve düşük işletme gideri harcanarak yüksek kalitede ürün elde edildiği görülmüştür [10].

Hapoğlu ve ark. (1998), dolgulu bir distilasyon kolonunda üst ürün derişim kontrolünü incelemişlerdir. Belirlenen farklı koşullarda, çalışan bir dolgulu kolonda çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle parametreleri Yuwana-Seborg (YS), Jutan-Rodriguez(YS-JR) ve Wardle-Heathcock(YS-WH) yöntemleri ile hesaplanmış PID denetici kullanılarak YS-JR tekniğinin en iyi yöntem olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışma kendinden ayarlamalı PID denetici ile gerçekleştirilip farklı kontrol yöntemlerinin başarısı hata karelerinin integrali (ISE) ile hesaplanıp karşılaştırılmıştır. Kendinden ayarlamalı PID deneticinin geleneksel PID deneticiye göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir [11].

Makwana ve ark. (1997), farklı geometri ve akış düzenine sahip seri bağlı iki piston akışlı reaktörde, stirenin yığın polimerizasyonunu incelemişlerdir. Çalışma teorik olarak gerçekleştirilip endüstriyel bir tesiste yapılan denemelerle de karşılaştırılmıştır. Yığın polimerizasyonunun gerçekleştirildiği endüstriyel uygulamalarda homojen karışımın sağlandığı sürekli reaktörler var olan viskozite probleminin kolayca aşılabilmesi nedeni ile oldukça sık kullanılmaktadır. Bu çalışmada yığın polimerizasyonu ısı etkisi ile başlatılmaktadır. Birinci reaktör kabuk ve tüp ısı değiştiricidir ve kabuk kısmında reaktifler ilerlemektedirler. İkinci reaktör ise silindirik bir reaktördür ve ilk tank çıkışının bir kısmı sisteme geri beslenmektedir. Çalışmanın amacı ise ısı etkisi ile başlayan yığın polimerizasyonuna ait modellemeyi kullanarak sistemin daha detaylı olarak modellenip, simüle edilmesi

ve besleme oranı, sıcaklık ve besleme konsantrasyonu gibi sistem değişkenlerinin ürün üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Bu belirlenen parametrelerle yapılan teorik çalışmalar neticesinde besleme hızının artması ile viskozitede azalma, dönüşüm ve molekül ağırlığı dağılımında ise az bir azalma gözlenmiştir. Etil benzen konsantrasyonu ise sadece viskozite profilini etkilemiştir ve $<1\%$ olduğu durumlarda yüksek viskoziteye ulaşılmıştır. Düşük besleme sıcaklıklarında düşük dönüşüm ve düşük viskozite vardır ancak zaman ilerledikçe artan jelleşme ile viskozite hızla artmıştır. İlk tanka geri besleme oranı az olduğu durum incelendiğinde ilk tank çıkışında artan dönüşüm ve yüksek molekül ağırlığı gözlenerek son ürün üzerinde oldukça az etkisi olduğu belirlenmiştir [12].

Özkan ve ark. (2001), ceketli kesikli bir serbest radikalik çözelti polimerizasyon reaktöründe istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için doğrusal olmayan kontrolün performansını incelemişlerdir. Çalışmada optimum sıcaklık profili Hamiltonian optimizasyon metodu ile belirlenmiştir. Sistem için yazılan madde ve enerji denklemlerini içeren bir simulasyon programını hazırlanmıştır. Bu programın geçerliliğinin kontrolü için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Reaktöre verilen ısı kontrol değişkenidir. Isı girişi ve reaktör sıcaklığı arasındaki bağıntı NARMAX sistem dinamiğine uyarlanmış ve parametreleri Levenberg Marquard algoritması ile belirlenmiştir. Daha sonra simulasyon programından elde edilen doğrusal olmayan kontrolün teorik sonuçları ile deneysel veriler karşılaştırılmış ve reaktör sıcaklığının optimum sıcaklıkta başarı ile tutulduğu gözlenmiştir [13].

Park ve Rhee (2003), çalışmalarında MMM/MA yarı-kesikli kopolimerleşme reaktöründe doğrusal olmayan MPC'ye dayalı genişletilmiş Kalman Filtresi (EKF) kullanarak hedeflenen özellikte kopolimer üretmeye çalışmışlardır. Reaktöre monomerler beslenirken diğer bir taraftan da sisteme çözücü beslenerek zamanla ortaya çıkan viskozite sorunu çözülmeye çalışılmıştır. Yarı-kesikli kopolimerleşme reaktörü modellenmesi esnasında ortaya çıkan kompleks denklemler Pseudo-kinetik hız sabiti metodu (PKRCM) ile basitleştirilerek çözülmüştür. Aynı kontrol stratejisi online olarak EKF ile de izlenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. MMA akış hızı ve reaktör sıcaklığı kontrol girdisi olarak seçilmiştir ve hedeflenen molekül ağırlığında

(170000) ve homojen bileşimde kopolimer üretim çalışması yapılmıştır. Çalışma sonunda her iki tür kontrol yöntemi karşılaştırıldığında doğrusal olmayan MPC'ye dayalı EKF'nin, online EKF kontrole göre sistem denetiminde çok daha başarılı olduğu ve istenen değerde kopolimer üretilebildiği belirlenmiştir [14].

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 [15].

Sundaram ve ark. (2005), çalışmalarında metil metakrilat (MMA) serbest radikal polimerizasyonu için kontrol yöntemi geliştirmişlerdir. Çalışma izotermal olmayan kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir ve sistem ceketten geçirilen su sıcaklığı ayarlanarak kontrol edilmektedir. Sistemde kontrol edilmek istenen özellikler en kısa sürede en yüksek dönüşümüne ulaşmak, sayıca ortalama molekül ağırlığı ve kütlece ortalama molekül ağırlığıdır. Sisteme ait model denklemleri ve genetik algoritma destekli bir kontrol yöntemi ile çalışma gerçekleştirilerek çalışma sonunda kesikli ve izotermal olmayan MMA polimerizasyon reaktöründe kontrolün başarı ile sağlandığı görülmüştür [16].

Teng ve ark. (2003), parametrelerinin genetik algoritma ile belirlenmiş kendinden ayarlamalı PID denetici ile bir tanktaki sıvı seviyesini kontrol etmeye çalışmışlardır. Bu metoda göre her bir jenerasyon için en iyi PID parametresi seçilmiş, çaprazlama ve mutasyon ile yeni jenerasyon oluşturulduktan sonra hesaplanan hata değerine göre

işleme devam edilip en iyi PID parametre değerine ulaşılmıştır. Ayrıca bu çalışmada genetik algoritma seçim yöntemlerinden turnuva ve rulet seçimi ayrı ayrı incelenip teorik sonuçlar yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Rulet seçim yönteminde toplumdaki tüm kromozomların yerleştirildiği bir rulet tekeri hayal edilir ve daha iyi kromozomlar, daha fazla seçilme şansına sahip olanlardır. Turnuva seçiminde ise rulet seçiminden çok farklı olarak uygunluk değeri kötü olan bireyleri direkt olarak atıp uygunluk değeri yüksek olanları muhafaza eder. Yapılan çalışma sonucunda turnuva seçiminin, rulet seçim yöntemine göre daha iyi performans gösterdiği, arama hızının daha yüksek olduğu, kontrol aşamasında turnuva seçim yönteminde set noktasından sapıldığında sistem daha çabuk tepki verip yatışkın hale gelirken rulet seçim yönteminde set noktasından sapmanın arttığı ve sistemin yatışkın duruma gelme süresinin uzadığı belirlenmiştir [17].

Teymour ve ark. (1997), belirlenen akış hızı stratejisine bağlı kalınarak polimer üretilen yarı kesikli bir polimer reaktörünün dinamik davranışını incelemişlerdir. Sürekli sistemdeki kararsızlık sorununun yarı kesikli bir sistemde belirlenen özel bir besleme akış hızı stratejisi ile iyileştirilebileceğini düşünmüşlerdir. Teymour ve Ray (1992b) daha önceki çalışmalarında sürekli karıştırırmalı bir reaktörde (CSTR) aynı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir ve yarı kesikli sistemde planlandığı gibi çalışma gerçekleştirildiğinde sistemin kararsızlık probleminin giderildiği görülmüştür [18].

Tyner ve ark. (2000), optimum başlatıcı konsantrasyonu ile dağılım indisini küçültecek monomer besleme şeklini, laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli yarı kesikli bir polistiren reaktöründe serbest radikalik polimerizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle literatürdeki reaksiyon kinetiğinden yararlanılarak reaktör modellemesi yapılmıştır. Dönüşüm, molekül ağırlığı, dağılım indisi gibi ürün kalitesinin ölçütleri hem teorik olarak hem de deneysel ölçümlerle elde edilerek karşılaştırılmıştır. Deneysel aşamada başlatıcı ve monomer sisteme sabit akış hızı ile sürekli olarak beslenmiştir. %100 civarında dönüşüme ulaşılırken 10000 civarında sayıca ortalama molekül ağırlığına ve 18000 civarında ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına ulaşılabilmiştir. Çalışma sonunda teorik ile deneysel ölçüm sonuçlarının tutarlı olduğu gözlenmiş ve başlatıcı verimi “f” reaksiyona giren bileşim özelliklerine

göre deðiřtiğinden viskozite ile başlatıcı verimi arasında bir korelasyonun geliştirilmesi halinde daha olumlu sonuçlara ulaşılabilineceğinin altı çizilmiştir [19].

Warwick ve Kang (1998), gerçek bir endüstriyel prosesin kontrolü için genetik algoritmalı kendinden ayarlamalı PID deneticiyi kullanmışlardır. Kendinden ayarlamalı PID denetici ile kontrolün en önemli parçası olan parametre seçimine, en küçük kareler yöntemine dayanan genetik algoritma (GALS) kullanılarak ciddi bir farklılık kazandırılmıştır. GALS, hibrid-hiyerarşik bir algoritma olarak belirsiz çalışma şartlarının belirlenmesinde esneklik sağlamış ve böylece parametre seçimi tamamlanmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda gerçek bir endüstriyel tesisin kontrolü gerçekleştirilmiş ve simulasyon sonuçları ile uygulama sonuçlarının paralellik gösterdiğı ve sistemin başarılı bir şekilde kontrol edildiğı gözlenmiştir [20].

Jian ve ark. (2006), jel etkisinin çok belirgin olduğu metil metakrilat (MMA) yığın polimerizasyonunu yarı kesikli sistemde inceleyip optimum çözücü ve akış hızını bulmaya çalışmışlardır. Molekül ağırlılığının aniden artması ile oluşan viskozite problemi MMA polimerizasyon reaktörünü tehlikeli hale getirmektedir. Bu nedenle optimum besleme akış hızının bulunması önemlidir. Çalışmada 7 farklı akış hızı seçilerek jel etkisi önlenmeye çalışılmıştır. Öncelikle monomer akış hızı optimize edilmeye çalışılmıştır. Monomer akış hızı ile jel etkisi önlenmiş ancak molekül ağırlık dağılımında pozitif etki gözlenmemiştir. Daha sonra çözücü akış hızı incelenmiştir. Çözücü akış hızının artması radikallerin bağımsız hareket etme özelliklerini kolaylaştırmış ve jel ekisini önlemiştir. Çalışmada düşük çözücü akış hızında jel etkisi önlenmiş ancak dönüşüm %50-55 arasında kalmıştır. Yüksek çözücü akış hızlarında denenerek optimum çözücü akış hızı 0,015 mol/l olarak belirlenmiştir [21].

Wu ve ark. (2006), kısa süre içinde jel etkisinin artması ile dönüşümün aniden ve hızlıca arttığı ve endüstriyel boyutta kontrol probleminin tehlike taşıdığı metil metakrilat (MMA) reaktörünü incelemişlerdir. Çalışmada ısı dağılım indisi, molekül ağırlılığındaki değişim ve molekül ağırlık dağılımı olmak üzere üç adet kontrol değişkeni seçilmiştir. Monomer, çözücü ve zincir transfer ajanının akış hızı ve

besleme şekli analiz edilmiştir. Seçilen dört farklı monomer akış hızında yapılan çalışmalar neticesinde akış hızı arttıkça jel etkisinin daha geç ortaya çıktığı gözlenmiştir. Polimer içeriği genel olarak polimer oranı %40-50 civarına ulaştığında jel etkisi ortaya çıkmaktadır. Artan monomer akış hızı ile molekül ağırlığında ve molekül ağırlık dağılımında çok küçük artışlar gerçekleşmiştir. Monomerin besleme şekli için yapılan çalışmalarda jel etkisi engellenememiş hatta polimerizasyonun ilerlemesi ile jel etkisi tehlikeli boyutlara ulaşmıştır. Çözücü eklenmesi ise jel etkisini engelleyici bir faktör olmasına rağmen fazla miktarda kullanılması durumunda çözücü-polimer ayrımı zorlaşacağından miktarı ve eklenme şeklinin önemli olduğu belirlenmiştir. Çalışma neticesinde çözücünün jel etkisi görülmek üzereyken eklenmesinin en doğru yöntem olduğu belirlenmiştir. Zincir transfer ajanı ise radikal konsantrasyonunu belirli bir seviyede tuttuğundan önemlidir ve reaksiyonun başında veya reaksiyon başladıktan 1 saat sonra jel etkisi oluşmaya başlamışken reaktöre beslenmesinin en uygun yöntem olduğu belirlenmiştir [22].

Yamamoto ve ark. (1998), polibütan reaktöründe istenen kalitede ürün elde edilmesi için PID denetici ve Genel Minimum Varyans denetici (GMVC) arasındaki ilişkiden yararlanarak kendinden ayarlamalı PID denetici mekanizmasını geliştirmişlerdir. Kontrol performansını etkileyen PID parametre çalışması uzunca zamandır incelenen bir konudur ve polibütan polimerizasyon reaktöründe oldukça ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmesi nedeni ile ortaya çıkan ısıнын çok iyi şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Çalışma şartlarındaki herhangi bir değişiklik ya da katalizör aktivitesi reaktör sıcaklığında değişimlere neden olmakta ve reaktörün kontrolünü zorlaştırmaktadır. Çalışmada öncelikle polibütan reaktörünün davranışı araştırılmış ve matematiksel modelleme gerçekleştirilmiştir. Daha sonra PID denetici ve GMVC denetici arasındaki ilişkiden yararlanarak kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri için bir algoritma geliştirilmiştir. Daha sonra bu kontrol stratejisi polibütan reaktörüne uygulanmıştır. Kontrol performansının değerlendirilebilmesi açısından aynı çalışma sabit parametrelerle geleneksel PID denetici ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonunda, bu yeni kontrol stratejisinin özellikleri bilinen endüstriyel bir tesise uygulandığında oldukça olumlu sonuçlar alınacağı düşünülmüştür [23].

Zavala ve ark. (2005), çalışmalarında yarı kesikli bir poliüretan kopolimerleşme reaktörünün dinamik optimizasyonunu incelemişlerdir. Kinetik-olasılıksal model ile yüksek ve düşük molekül ağırlıklı diollerin bulunduğu karışımın doğrusal olmayan yapısı incelenmiştir. Dinamik optimizasyon formülasyonu ile yüksek kompleks ve doğrusal olmayan diferansiyel-cebirsal denklemler (DAE) elde edilmiştir. Çalışmada hedeflenen unsur jel etkisi oluşmadan istenen süre içerisinde istenen molekül ağırlığı dağılımına ulaşabilmektir. Genelde poliüretan oluşumu kesikli reaktörde gerçekleştirildiğinden ancak düşük molekül ağırlık dağılımlı ürünler elde edilebilmiştir. Bu çalışmada 1,4-butandiol ve diamin sisteme yarı kesikli olarak beslenerek sistemin sıcaklık kontrolü yapılmış ve kesikli sistemin aksine yüksek molekül ağırlık dağılımlı ürün elde edilebilmiştir [24].

Zeaiter ve ark. (2002), yarı-kesikli bir polistiren emülsiyon polimerizasyon reaktörünü incelemişlerdir. Geliştirilen dinamik model eşitlikleri ile partikül boyut dağılımı, molekül ağırlık dağılımı ve monomer dönüşümü çalışmanın hedeflenen değerleridir. Deneysel sistemde öncelikle farklı monomer besleme akış hızlarında çalışılarak yüksek akış hızında 90 nm gibi büyük partiküller elde edildiği görülmüştür. Sistemde sıcaklık arttıkça radikal transferi arttığından kısa zincirlerin oluşmasına ve düşük molekül ağırlıklı polimer eldesine sebep olmuştur. Çalışma sonunda elde edilen en büyük sonuç sıcaklığın molekül ağırlığına, monomer besleme akış hızının da partikül boyutuna doğrudan etkisinin olduğudur. Çalışmada yapılan simülasyon sonuçları ile deneysel sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür [25].

Yarı-kesikli polimer reaktörleri kesikli ve sürekli sistemlere alternatif olarak daha yüksek kalitede ürün eldesinin hedeflendiği sistemlerdir. Yapılan literatür incelemesi sonunda literatürde yarı-kesikli polimer reaktörlerin kontrolü ile ilgili daha çok simülasyon çalışmaları ve teorik sonuçların yer aldığı görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan parametreleri Genetik Algoritma ile belirlenmiş kendinden ayarlamalı PID deneticinin kesikli polimer reaktörlerinin sıcaklık kontrolünde oldukça başarılı olduğu görülmüş ve bu kontrol yönteminin yarı-kesikli bir polistiren reaktöründe denenmesine karar verilmiştir. Ayrıca monomer-çözücü karışımının sisteme

belirlenen bir akış hızı profiline göre beslenmesi de literatürde daha önce denenmemiş bir yöntemdir. Yapılan teorik çalışmaların deneysel olarakta desteklenip sonuçların karşılaştırılıp yorumlanması proses kontrol çalışmalarının en önemli kısmını oluşturduğundan, bu çalışmada stirenin serbest radikalik çözelti polimerizasyonunun gerçekleştirildiği yarı-kesikli bir polimer reaktöründe parametreleri Genetik Algoritma ile belirlenmiş kendinden ayarlamalı PID denetici ile sıcaklık kontrolü hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiş ve kesikli polimerizasyon reaktörlerine göre daha yüksek kalitede (dönüşüm, molekül ağırlığı) polimer eldesi hedeflenmiştir. Elde edilen teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılıp yorumlanması ile literatüre yarı-kesikli polimer reaktörlerinde sıcaklık kontrolü ile ilgili yeni bir çalışma kazandırılmıştır.

3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON

3.1. Polimer Nedir?

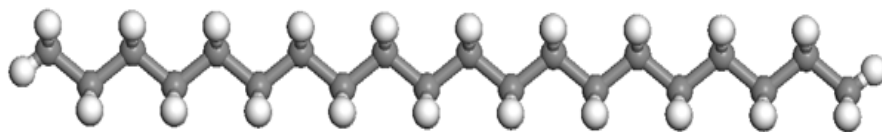
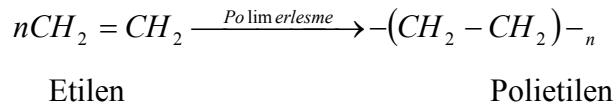
Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük molekülleri oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerin adıdır. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir. Polietilenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim veya “mer” denir. Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir.

Bilinen diğer malzemelerde sistemleri oluşturan molekül veya atomlar çok daha küçük boyutlarda bulunurlar. Polimerlerde ise bu bireylerin birbirlerine sağlam bağlarla bağlanarak uzun ve büyük moleküller oluşturmaları söz konusudur.

Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerlerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir.

Özellikle katılma polimerlerinde polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin türü kolayca sezilenebilir. En basit sentetik polimer olan polietilen örneğinde polimer tanımları açıklanabilir.



Şekil 3. 1. Polietilen polimeri

Yukarıda görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerleşmesi ile bu monomeri çok sayıda içeren polietilen elde edilmektedir. Burada “n” polimerleşme derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Polimerleşme derecesi, n, 10 000 hatta çok daha büyük değerlere çıkabilir. Molekül ağırlığı 500–600 civarında olan polimerlere “oligamer” denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklerine sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 ’ün üzerinde olması gerekir. 10^6 ve daha büyük molekül ağırlıklı polimerler için bazen “yüksek polimer” sözcüğü de kullanılmaktadır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, vb. gibi doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi, basit birimlerden oluşur [26].

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Kimyasal bileşimlerine göre: Organik, inorganik

Organik polimerde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları bulunur. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde bulunabilmesi için en az iki değerlikli olması şarttır. Bu nedenle hidrojenler ve halojenler ana zincir üzerinde bulunmazlar. Birçok organik polimerde ana zincir karbon atomlarından oluşur.

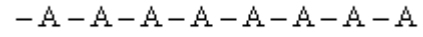
İnorganik polimerde ana zincirde karbon yerine silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunur. Ana zincirde bulunan elementlerin bağ enerjileri organik polimerde bulunan elementlerin enerjilerinden daha yüksektir.

Yapılarına göre: Homopolimer, kopolimer, termopolimer.

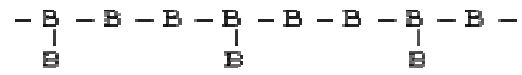
Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere “terpolimer” denir.

Polimer zincirleri ister homopolimer ister kopolimer olsun, üç farklı formda bulunabilirler.

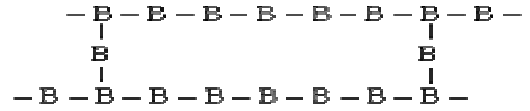
1. Doğrusal



2. Dallanmış



3. Çapraz Bağlı



Şekil 3.2. Polimer zincirinin yapısı (a) Doğrusal, (b) Dallanmış, (c) Çapraz bağlı

İşleme esasına göre: Termoplastik, termoset

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 herhangi bir şekil alabilen ve soğutulduğunda sertleşebilen plastiklerdir. Termosetler ise ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir.

Fiziksel yapılarına göre: Amorf, kristalin, yarı kristalin

Polimer molekülünün sürekli hareket halinde olduğu yapıya “amorf yapı” denir. Zincirler bir biçimden ötekine, geliş güzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar.

Polimerlerde atomlar belli bir noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmiş ise buna “kristalin yapı” denir [27].

3.3. Polimerlerin Sentezi

Polimer sentezi:

- Zincir (katılma) polimerleşmesi
- Kondenzasyon (basamak)

polimerleşmesi olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir.

3.3.1. Zincir (Katılma) polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren vinil klorür, vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerleşmesi söz konusudur.

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon karmaşık sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerleşmenin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$ gibi) ulaşmasıdır. Tepkimenin başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesi ile monomer $\rightarrow$ polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez [26].

Staudinger yaptığı çalışmalarda stirenin dimer ve trimerinin ara bileşiği olmadığını gözlemiştir. Staudinger reaksiyonun daha başlangıcında makromoleküllerin oluştuklarını ve bu reaksiyon sisteminde monomerler ve polimer molekülleri dışında hiçbir ara bileşenin veya ara moleküllerin olmadığını göstermiştir. Bu spesifik oluşum nedeni ile zincir polimerizasyon prosesi polikondenzasyon reaksiyonundan

kesin olarak farklılaşmaktadır. Sonuç olarak Staudinger; monomerin polimere çevrilmesi işleminin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, bunların yaşama süresinin az olduğu, stabil olmadıkları ve bu radikallerin stabil formda ayrılmasının mümkün olmadığı fikrini ileri sürmüştür. Bu tür reaksiyonlar “radikal reaksiyonları” olarak adlandırılmıştır [28].

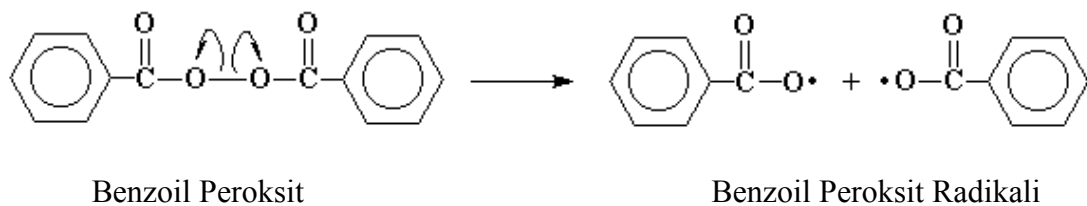
Radikal polimerleşme

Zincir polimerleşmenin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerleşme başlıca üç basamakta gerçekleşir.

(a) Başlama Basamağı

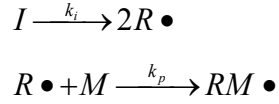
Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu (α-, β-, veya γ- ışınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, vb. gibi) ve diazo bileşikler (azobisisobutironitril, trifenil azobenzen, vb. gibi) veya redoks başlatıcılar kullanılır.

Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Bu organik peroksit 60–90 °C sıcaklık aralığında aşağıdaki tepkimeye göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur.



Şekil 3.3. Benzoil Peroksitin radikallerine ayrılması

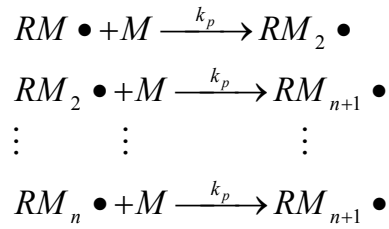
Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir.



Burada, I ve $R \bullet$: Sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve $RM \bullet$: Sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p : İlgili hız sabitleridir.

(b) Üreme Basamağı

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve polimer zinciri, aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi, hızla büyür.

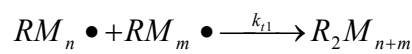


Yukarıda verilen seri tepkimelerde, her basamakta “ k_p ” eşit varsayılabilir. Birçok radikal polimerleşmede k_p ’nin değeri 10^2 - 10^4 lt/mol s civarındadır.

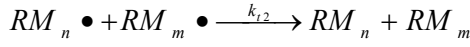
(c) Sonlanma Basamağı

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

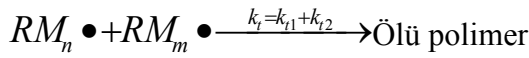
Birleşmeyle sonlanma



Orantısız sonlanma



Bir radikal polimerleşmesinde her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Bu iki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi ifade edilir.



3. 3. 2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerleşmesi

Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-alder katılması, aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek olasıdır. Kondenzasyon tepkimelerinde - OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır.

Basamaklı polimerleşme fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer 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 [26].

3.4. Polimerizasyon Prosesleri

Oldukça yüksek ısının 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 blok (kütle) polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu olmak üzere dört yöntemle yapılmaktadır.

3.4.1. Blok polimerizasyonu

Monomerin saf halde ısıtılması, monomere ışık veya radyoaktif ışınların etkisi veya monomere uygun başlatıcı eklenmesi gibi farklı üç yöntemle gerçekleştirilebilir. Polimer blok halde (monolit katı kütle) oluşmaktadır. Polimer kütesinde az miktarda katalizör ve polimerizasyona girmemiş monomer kalabilir. Bu yöntemle kolayca ve saf halde polimer sentezlenmesi söz konusudur. Ancak, reaksiyon sırasında ortamdan geçirilmesi çok zor olan ısının sistemde yerel ısıtma yaratması, oluşmuş polimerlerin reaktörün duvarlarına yapışması ve diğer istenmeyen oluşumlar blok polimerizasyonu ekonomik açıdan uygun olmaktan uzaklaştırır ve sanayide pratik olarak uygulanmasını kısıtlar.

3.4.2. Çözelti polimerizasyonu

Monomerin uygun çözeltilerde seyreltilmesi, reaksiyon süresince ısının ayrılması ile gerçekleşen yerel ısınmaları engeller. Çözelti polimerizasyonun blok polimerizasyondan bir başka üstünlüğünde 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.

Çözücülerde polimerizasyon sulu ortamda polimerizasyonla kıyasla daha avantajlı olduğundan, günümüzde yeniden önem kazanmıştır. Çözücü yerine su kullanıldığında atık suyun çevreye zarar vermesi nedeni ile çözücülerin tekrar kullanıldığı teknolojilerin geliştirilmesinden dolayı kirletici atıkların etkisinin azalmasını vurgulamak gerekmektedir.

3.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer suda süspanse edilmektedir. Çözücü içinde asılı partiküllerin çapı 0,1'den birkaç milimetreye kadar değişmektedir. Başlatıcı monomer damlasında çözünmektedir ve reaksiyon çözelti damlasının içinde gerçekleşmektedir. İşlemin gelişim süresince süspansiyonun viskozitesi artmakta ve taneciklerin kolayca yapışması bunun sonucunda da büyük partiküllere dönüşmesi gözlenmektedir. Meydana gelebilecek yapışkanlığın önlenmesi için sisteme stabilizör eklenmesi gerekmektedir. Jelatin, nişasta, polivinilalkol, karboksimetil selüloz ve diğer suda çözünen polimer bileşikleri yanı sıra toz halinde Ca ve Ba karbonatları, bentonit, kil ve buna benzer anorganik bileşikler stabilizör gibi amaca uygun formda kullanılmaktadır. Monomerin ve suyun karşılıklı çözünürlüğünü azaltmak, su fazının yoğunluğunu ve yüzey gerilimini düzenlemek için sisteme sık sık elektrolit, örneğin yemek tuzu eklenmektedir.

3.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Sabunun sudaki çözeltisinde konsantrasyon belirli bir değerin üzerine çıktığında sabun molekülleri agregasyona uğrar ve misel oluşur. Böyle bir sisteme suda çözünmeyen veya az çözünen monomerlerin eklenmesi ile monomer molekülleri misellerin içerisine girer ve hidrofob monomer suda kısmen çözünür. Bu durum “solübilizasyon” olarak adlandırılmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen başlatıcılar, örneğin potasyumpersülfat kullanılmaktadır. Su fazında oluşan radikaller misel içerisindeki monomer molekülleri ile çarpışmakta ve polimerizasyonu başlatmaktadır. Bu yöntemin en bilindik avantajı yüksek reaksiyon hızı ve yüksek polimerizasyon derecesi olasılığıdır. Bunun yanı sıra sıcaklık, reaksiyon sisteminin viskozitesi ve diğer faktörler kolayca düzenlenebilmektedir [28].

3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin de 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.

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.

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (3.1)$$

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:

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

Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur.

3.5.3. Vizkozite ortalaması molekül ağırlığı ($\bar{M}_v$)

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

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

Burada η_0 ve η sırasıyla çözücü ve çözeltinin vizkoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına vizkoziteye etkisi Eş. 3.4 ile verilir.

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

Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin vizkoziteye etkisi Eş. 3.5'deki gibidir.

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

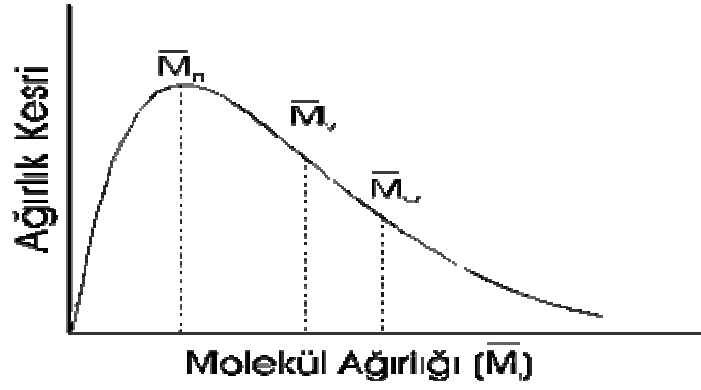
Burada, η mutlak vizkozite değeridir. η gerçekte bir vizkozite değildir η , η_0 'a bağımlı olduğundan vizkozite birimi içermez. Herhangi bir molekülün çözeltisinin gerçek vizkozitesi molekülün şekli ve moleküler kütesini belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözücünde sentetik bir polimerin mutlak vizkozitesinin 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. Vizkozite ortalama molekül ağırlığı için Eş. 3.7 yazılır.

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

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile vizkozite ortalaması molekül ağırlığı a=1 için birbirine eşittir. Teorik olarak monodispers bir polimerde sayı ortalaması molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması molekül ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikten uzaklaştıkça moleküler ağırlık ortalamalarında birbirinden uzaklaşmaya başlar. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için Şekil 3.4. incelendiğinde $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ şeklinde bir sonuç ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.4 Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık dağılımları

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile sayı ortalaması molekül ağırlığı ortalamaları bir polimerin polidisperlikten uzaklaşma eğilimlerini gösterir [29].

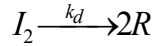
4. YARI KESİKLİ POLİMER REAKTÖRÜNÜN MODELLENMESİ ve AKIŞ HIZI PROFİLİ ELDESİ

4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

Polimerleşmeye girecek olan küçük moleküller yapılarında bir değişiklik olmadan birbirlerine kovalent bağlarla eklenerek polimer molekülünü oluşturur. Bu bir zincir reaksiyonu olduğundan başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır.

a) İlk Radikal Oluşumu

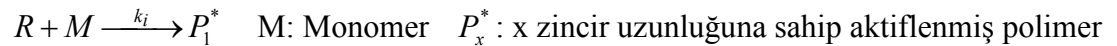
Benzoil peroksit ($C_6H_5O_2$) 60 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak benzoil oksil radikalleri ve az oranda ikincil radikaller verir.



I: Başlatıcı R: Radikal

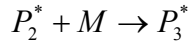
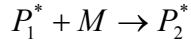
b) Başlama Reaksiyonu

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak bir başlatıcı yardımı ile oluşabilirler. Serbest radikaller monomerin çift bağının bir elektronunu çekerek bağ oluşturur. Diğer elektron ise monomerin ucuna kayar ve polimerik radikal oluşur.



c) Büyüme Reaksiyonu

Başlama basamağında oluşan ilk polimerik radikaller monomer katarak zincirin uzamasını sağlar.

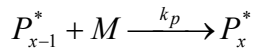


•

•

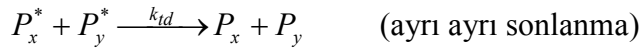
•

•



d) Sonlanma Reaksiyonu

İki aktif zincirin ayrı ayrı aktifliğini yitirerek veya iki aktif polimer zincirinin birleşerek ölü polimer zinciri haline geçmesi şeklinde gerçekleşir.



veya



şeklinde ifade edilir [30].

4.2. Yarı Kesikli Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Modellenmesi

Kimyasal reaktörlerin tasarımı esnasında, reaktörde bulunan reaktiflerin gaz, sıvı veya katı olması, üretilen veya ortamdan uzaklaştırılan ısı miktarı, geometrik yapı ve reaksiyon özellikleri örneğin ekzotermik, endotermik tersinir ya da tersinir olmaması gibi noktalar çok önem taşımaktadır.

Polimerizasyon reaktörleri, modern kimyasal reaktör tasarım teknikleri kullanılarak modellenebilir. Model denkliklerini kütle ve enerji denklikleri oluşturmaktadır. Her

durumda, farklı türlerin oluşum oranını tanımlamak için kimyasal kinetik bilgisi veya reaksiyonla olan ısı üretimini tanımlamak için enerji denkliği kullanılmaktadır.

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

4.2.1. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri

Başlatıcı ve monomer kütle denklilikleri için bazı varsayımlar;

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

Serbest radikalik polimerizasyon için;

$$\text{Başlama reaksiyon hızı} : R_i = 2fk_d I \quad (4.1)$$

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

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;

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

$$R = \left(\frac{2fk_d I}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Sonlanma hız sabiti

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

Monomer için kütle denkliği

$$\frac{d(VM)}{dt} = -k_p RMV + F_M M \quad (4.5)$$

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

$$M \frac{dV}{dt} + V \frac{dM}{dt} = -k_p RMV + F_M M$$

$$MF_T + V \frac{dM}{dt} = -k_p RMV + F_M M$$

$$k_1 = k_p (2fk_d / k_t)^{1/2}$$

$$M(0) = M_0$$

$$f = 0,5$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 I^{0.5} M + \frac{F_M M_0}{V} - \frac{F_T M}{V} \quad (4.7)$$

Başlatıcı için kütle denkliği

$$\frac{d(VI)}{dt} = -k_d IV + F_I I \quad (4.8)$$

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

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

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

$$F_I = 0$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - \frac{IF_T}{V} \quad (4.9)$$

4.2.2. Reaktör ve ceket için enerji denklilikleri

Reaktör ve ceket için denklilikler yapılırken şu kabuller yapılmıştır:

- Reaktör içinde tam karıştırma vardır.
- Karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağılı değildir.
- Karışımın yoğunluğu sabittir.
- Polimerizasyonun başlama ve sonlanma basamaklarındaki ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir ve monomer sadece çoğalma basamağında tükenmektedir.

Reaktör için enerji denkliği

$$\frac{d(V\rho C_p T_r)}{dt} = F_T T_M \rho C_p + Q + (-\Delta H_R) R_m V - UA(T_r - T_c) \quad (4.10)$$

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

$$V \frac{dT_r}{dt} + T_r \frac{dV}{dt} = \frac{Q + (-\Delta H_R)R_m V - UA(T_r - T_c)}{\rho C_P} + F_T T_M$$

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{Q}{V\rho C_P} + \frac{(-\Delta H_R)R_m}{\rho C_P} - \frac{UA(T_r - T_c)}{V\rho C_P} + \frac{F_T(T_M - T_r)}{V} \quad (4.12)$$

V: Reaktör hacmi (ml)

F_T: Toplam besleme akış hızı (ml/sn)

T_M: Besleme sıcaklığı (°C)

T_r: Reaktör sıcaklığı (°C)

A: Toplam ısı transfer alanı (m²)

Q: Reaktöre verilen elektrik enerjisi miktarı (cal/sn)

ΔH_R: Reaksiyon ısısı (cal/mol)

T_c: Ceket soğutma suyu sıcaklığı (°C)

$R_m = \frac{dM}{dt}$: Monomer reaksiyon hızı

U: Tüm ısı aktarım katsayısı (cal/m² s °C)

Tüm ısı aktarım katsayısı (U) [30];

$$U = \frac{1}{S\eta_r^{0.33} + F} \quad (4.13)$$

Burada S ve F sabittir.

$$S = \frac{D_T^{1.25}}{1.01 k_r^{0.67} \rho^{0.66} N_k^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (4.14)$$

$$F = \frac{D_T x}{D_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x) h_o} \quad (4.15)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem [30];

$$\eta_r = \eta_0 + 0.9615 \frac{[(M_0 - M)MW]^{0.654}}{(I_0 - I)^{-0.588}} \quad (4.16)$$

η_0 : Başlangıç anındaki viskozite değeri

$$\eta_0 = 3.727 * 10^{-3} T_0 + 3.009 * 10^{-3} M_0^2 - 327.6 I_0^3 \quad (4.17)$$

Ceket için enerji denkliği

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

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{m_c C_{pc} (T_{ci} - T_{co}) + UA(T_r - T_c)}{V_c \rho_c C_{pc}} \quad (4.18)$$

$$T_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (4.19)$$

T_{ci} : Soğutma suyu giriş sıcaklığı (°C)

T_{co} : Soğutma suyu çıkış sıcaklığı (°C)

4.2.3. Moment denklemleri

$$M_m = MV \quad (4.20)$$

$$M_s = SV \quad (4.21)$$

M ve S reaktördeki monomer ve çözücü konsantrasyonudur.

$$\alpha = \frac{k_p M}{(k_p + k_{fm})M + k_{fs}S + k_t R} = \frac{k_p M}{k_p M + k_t R} \quad (4.22)$$

Eşitliklerde kullanılan k_{fm} , k_{td} , k_{fs} ve k_{tc} 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 α değeri Eş. 4.22'de verilmiştir [19].

Sıfırıncı Moment

Sıfırıncı moment ifadesi Eş. 4.23'te verilmiştir [19].

$$\frac{d(\lambda_o V)}{dt} = (k_{fm}M_m + k_{td}RV + k_{fs}M_s)\alpha R + \frac{1}{2}k_{tc}R^2V \quad (4.23)$$

Eş. 4.23 düzenlendiğinde Eş. 4.24 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned} V \frac{d\lambda_o}{dt} + \lambda_o \frac{dV}{dt} &= 0.5k_{tc}R^2V \\ \frac{d\lambda_o}{dt} &= 0.5k_{tc}R^2 - \frac{F_T\lambda_o}{V} \\ \frac{d\lambda_o}{dt} &= 0.5k_{tc}I - \frac{F_T\lambda_o}{V} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Birinci Moment

Birinci moment ifadesi Eş. 4.25'te verilmiştir [19].

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = [(k_{fm}M_m + k_{td}RV + k_{fs}M_s)(2\alpha - \alpha^2) + k_{tc}RM] \frac{R}{(1 - \alpha)} \quad (4.25)$$

Eş. 4.25 düzenlendiğinde Eş. 4.26 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned}
\lambda_1 \frac{dV}{dt} + V \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_{tc} R^2 M}{1 - \alpha} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_t R^2 M}{(1 - \alpha)} - \frac{\lambda_1 F_T}{V} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= RM(k_p M + k_t R) - \frac{\lambda_1 F_T}{V} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= M^2 I^{0.5} \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{0.5} k_p + k_t k_d M I - \frac{\lambda_1 F_T}{V}
\end{aligned} \tag{4.26}$$

İkinci Moment

İkinci moment ifadesi Eş. 4.27’te verilmiştir [19].

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = [k_{fm} M_m + k_{td} R V + k_{fs} M_s](\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{tc} R V(\alpha + 2) \frac{R}{(1 - \alpha)^2} \tag{4.27}$$

Eş. 4.27 düzenlendiğinde Eş. 4.28 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned}
V \frac{d\lambda_2}{dt} + \lambda_2 \frac{dV}{dt} &= k_{tc} R V(\alpha + 2) \frac{R}{(1 - \alpha)^2} \\
V \frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} R^2 V \frac{(\alpha + 2)}{(1 - \alpha)^2} - \lambda_2 F_T \\
\frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} R^2 \frac{(\alpha + 2)}{(1 - \alpha)^2} - \frac{\lambda_2 F_T}{V}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Eş. 4.22’de verilen α değeri denkleme yerleştirilip Eş. 4.29 elde edilmiştir.

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{tc} R^2 \frac{\frac{k_p M}{k_p M + k_t R} + 2}{\left(1 - \frac{k_p M}{k_p M + k_t R}\right)^2} - \frac{\lambda_2 F_T}{V}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2 + 5k_p k_t R M + 2k_t^2 R^2}{k_t} - \frac{\lambda_2 F_T}{V}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} + 5k_p M \left(\frac{Ik_d}{k_t}\right)^{0.5} + 2Ik_d - \frac{\lambda_2 F_T}{V} \quad (4.29)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için dönüşüm formülü:

$$X_m = \frac{M_0 V_0 + M_0 \int_0^t F_m dt - MV}{M_0 V_0 + M_0 \int_0^t F_M dt} \quad (4.30)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için sayıca ortalama moleküler ağırlık:

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_o} MW \quad (4.31)$$

Ortalama Zincir Uzunluğu:

$$X_n = \frac{\overline{M}_n}{MW} \quad (4.32)$$

4.3. Akış Hızı Profili Eldesi:

Eş. 4.6 kullanılarak Eş. 4.33 elde edilmiştir.

$$V = F_T t + c \quad (4.33)$$

$$V = V_0 \quad @ \quad t = 0 \Rightarrow c = V_0$$

$$V = F_T t + V_0 \quad (4.34)$$

Başlatıcı için yazılan kütle denkliği ifadesinde, başlatıcının reaktöre aniden atılıp hemen harcanması nedeni ile (giriş başlatıcı derişimi=reaktör derişimi) $\frac{dI}{dt} = 0$ alınmış ve başlatıcı sisteme yarı-kesikli beslenmediğinden $F_I = 0$ kabul edilmiştir.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - \frac{IF_T}{V} + \frac{F_I I}{V} \quad (4.35)$$

$$F_T = -k_d V \quad (4.36)$$

$$k_d = A_d e^{(-E_d / RT)} \quad (4.37)$$

Eş. 4.34 ve Eş. 4.37 kullanılarak Eş. 4.38 elde edilmiştir.

$$F_T = -k_d (V_0 + F_M t)$$

$$F_T = -\frac{k_d V_0}{1 + k_d t} \quad (4.38)$$

Eş 4.38 incelendiğinde besleme akış hızı (F_T), k_d 'ye, reaktör hacminin başlangıçtaki değerine ve süreye bağlı olarak değişmektedir.

5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL

5.1. PID

PID (Proportional-Integral-Derivative) denetici, endüstriyel sistemlerde en sık kullanılan denetici türüdür. Basit olarak PID denetici, sistemde oluşan hataya, hatanın integraline ve türevine göre bir çıkış üretir. Kullanıldığı sisteme göre uyarlanması gereken 3 tane parametresi vardır. Bunlar sırası ile;

- K_p - kazanç katsayısı,
- T_i - integral katsayısı ,
- T_d - türev katsayısıdır.

Bu 3 parametreden herhangi birinin değişmesi PID denetici davranışına doğrudan etki eder. Dolayısı ile kontrol edilecek sistem iyi analiz edildikten sonra bu parametrelerin sisteme uygun olarak belirlenmesi gerekir.

$$m(t) = K_c \left[e(t) + \frac{1}{T_i} \int e(t) dt + T_d \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (5.1)$$

$$m[n] = K_c \left[e[n] + \frac{T_s}{T_i} \sum_{i=0}^n e[i] + \frac{T_d}{T_s} (e[n] - e[n-1]) \right] \quad (5.2)$$

$m(t)$: Kontrolör Çıkışı

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

K_c : Kontrolör Kazancı (Proportional)

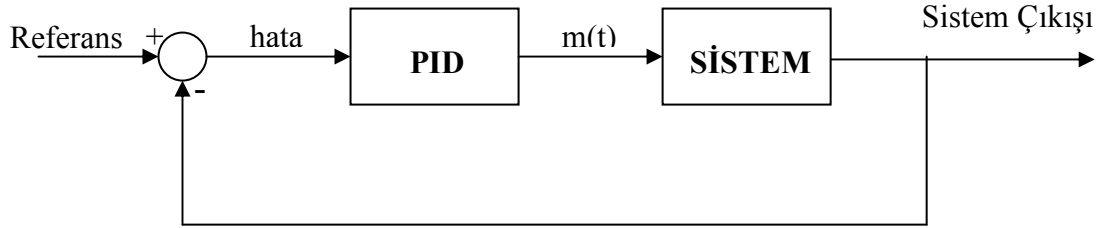
T_i : Kontrolör Integral Zamanı (s) (Integral Time)

T_d : Kontrolör Türev Zamanı (s) (Derivative Time)

T_s : Kontrolör örnekleme zamanı

PID kontrolörün sisteme uygulanışı

PID kontrolörün sisteme uygulanış şekli ise şu şekildedir:



Şekil 5.1. PID Denetici

Anlık referans ile sistem geri besleme değerinin farkı alınarak PID kontrolöre giriş olarak verilir. PID çıkışı ise sisteme uygulanır [32].

5.2. Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol

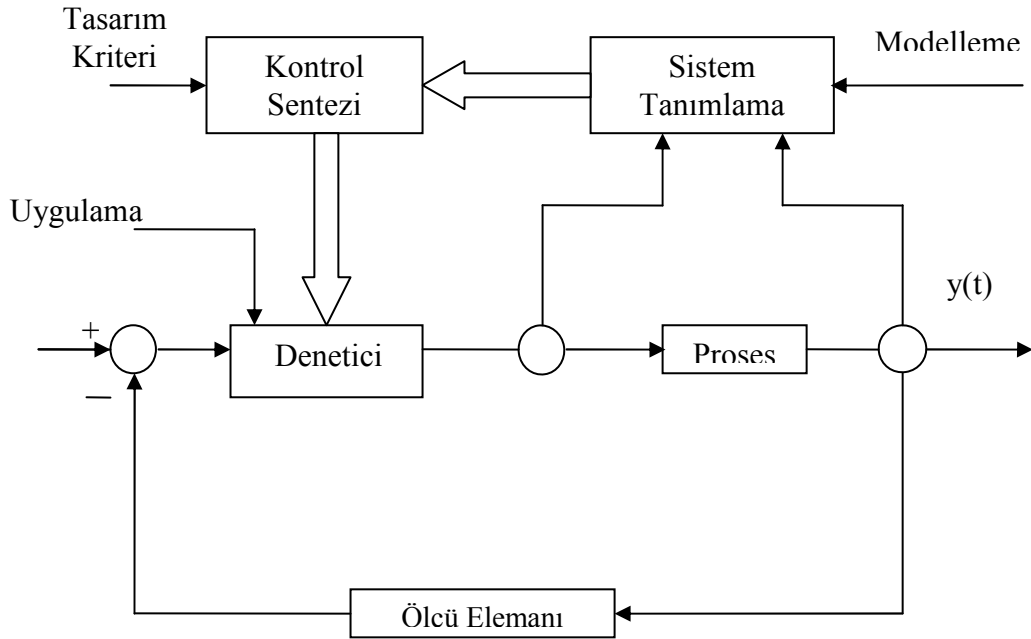
Kendinden ayarlamalı kontrol sistemi sistem tanımlayıcısı ve kontrol edici parametre tasarımcısı gibi mekanizmalar kullanarak kendi parametrelerini ayarlar. Kendinden ayarlama ana fikri sistem dinamiklerini tanımlamak, prosesin tanımlanan ve istenen tepkisine göre kontrol edici parametrelerini değiştirmektir [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 1,0 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 kontrolörlerin parametrelerinin belirli aralıklarla gözden

geçirilmesini ve değişen sisteme uygun olarak tekrar belirlenmesini zorunlu kılar. Endüstriyel kontrolörlerin sayıca fazlalığı ve bu kontrolörlerin değişen sistemi takip edebilecek şekilde parametre ayarlamasını yapabilecek eğitimli bir kadronun azlığı düşünüldüğünde, kendinden ayarlamalı PID kontrolörlerin gerekliliği ortaya çıkmaktadır [32].

Bu tip kontrolde önce kontrol edilecek sistem için doğrusal (lineer) bir model belirlenir. Böylece sisteme kontrol ediciden 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:

- Sistem modelleme
- Kontrol edici tasarımı
- Kontrol ediciye uygulama

Basamak 1: Sistem (proses) modelleme görevi olup sistemin tasarım için uygun bir biçimde matematiksel olarak gösterimidir. Sisteme giriş ve çıkış sinyalleri yani sisteme kontrol ediciden 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 kontrol edicinin 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 kontrol edici dijital algoritmalarla göre tasarlanır. Tasarımdan elde edilen parametreler doğrudan bu dijital algoritmaya girilir. Algoritmadan elde edilen en iyi kontrol edici parametrelerinin kontrol ediciye gönderilmesi ve bu parametrelerin kontrol edicide kullanılması aşamasıdır [33].

5.2.1. Sistem modeli

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

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (5.3)$$

$r(t)$: set noktası

$u(t)$: sistem girdisi

$y(t)$: sistem çıktısı

S ve R ise z^{-1} terimlerinin polinomları şeklinde verilmektedir.

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} \quad (5.4)$$

$$R = (1 - z^{-1}) \quad (5.5)$$

Analog PID kontrol edicisinin standart formu aşağıda verilmiştir.

$$u(t) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c \Delta t}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon(t) dt + K_c \tau_D \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (5.6)$$

Yamuk kuralı kullanılarak integral terimi ve türev terimi için (Jacquat, 1980) önerdiği geriye dönüşlü fark alma yöntemi kullanılmıştır.

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

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

t-1 zaman adımı için benzer bir yaklaşım yapılabilir.

$$u(t-1) = K_c \varepsilon(t-1) + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} \sum_{n=0}^{t-2} [\varepsilon(n) + \varepsilon(n+1)] + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} [\varepsilon(t-1) - \varepsilon(t-2)] \quad (5.7)$$

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

u(t)'den u(t-1) çıkarılırsa;

$$\Delta u(t) = \left[K_c + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \right] \varepsilon(t) + \left[\frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} - K_c - \frac{2K_c \tau_D}{\Delta t} \right] \varepsilon(t-1) + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \varepsilon(t-2) \quad (5.8)$$

$$\Delta u(t) = s_0 \varepsilon(t) + s_1 \varepsilon(t-1) + s_2 \varepsilon(t-2) \quad (5.9)$$

Burada;

$$s(0) = K_c + \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} + \frac{K_c \tau_D}{\Delta t} \quad (5.10)$$

$$s(1) = \frac{K_c \Delta t}{2\tau_I} - K_c - \frac{2K_c \tau_D}{\Delta t} \quad (5.11)$$

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

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

$$K_I = \frac{K_c}{\tau_I} \quad (5.13)$$

$$K_D = K_c \tau_D \quad (5.14)$$

Eş. 5.13 ve Eş. 5.14 ile gösterilen ve değerleri Eş. 5.10, Eş. 5.11 ve Eş. 5.12 eşitliklerinde yerine yazılırsa K_c, τ_I, τ_D değerleri aşağıdaki şekilde olur:

$$K_c = \frac{s_0 - s_1 - 3s_2}{2} \quad (5.15)$$

$$K_I = \frac{s_0 + s_1 + s_2}{\Delta t} \quad (5.16)$$

$$K_D = s_2 \Delta t \quad (5.17)$$

veya

$$\tau_I = \frac{K_c}{K_I} = \frac{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2}{(s_0 + s_1 + s_2)/2} \quad (5.18)$$

$$\tau_D = \frac{K_D}{K_c} = \frac{s_2 \Delta t}{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2} \quad (5.19)$$

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{C}{A} e(t) \longrightarrow \text{ARMAX} \quad (5.20)$$

ARMAX model zaman z^{-1} gecikme operatörü cinsinden yazıldığında Eş. 5.21 elde edilir.

$$y(t) = \frac{B}{A} z^{-1} u(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (5.21)$$

Eş. 5.21’de $u(t)$ yerine Eş. 5.3 yazılarak aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

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

$$T = AR + z^{-1}BS \quad (5.22)$$

Eş. 5.22 ile verilen T polinomunun katsayıları kullanıcı tarafından belirlenmiştir. T polinomunun dereceleri arasında Eş. 5.23 ile gösterilen bağıntı vardır.

$$n_a + n_T = n_b + n_s + 1 = n_t \quad (5.23)$$

S polinomunun derecesi 2, r polinomunun derecesi 1 alınmıştır, kullanıcı tarafından A polinomunun katsayısı 2, B polinomunun katsayısı 0 alınarak Eş. 5.23 aşağıda görüldüğü üzere sağlanmıştır.

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

S ve R polinomları Eş. 5.3'de yerlerine yazıldığında sırasıyla aşağıdaki eşitlikler türetilmiştir.

$$\begin{aligned}
 u(t) &= \frac{[r(t) - y(t)](s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} \\
 u(t) &= \frac{s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}}{(1 - z^{-1})} r(t) - \frac{s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}}{(1 - z^{-1})} y(t) \\
 y(t) &= \frac{b_0 z^{-1}}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} \left[\frac{(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} r(t) - \frac{(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} y(t) \right] \\
 y(t) &= \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})} r(t) - \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2})} y(t) \\
 y(t) \left[1 + \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2})} \right] &= \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2})} r(t) \\
 y(t) &= \frac{b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1}(s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})} r(t) \tag{5.24}
 \end{aligned}$$

Eş. 5.24 ile gösterilen kapalı hat için set noktası ile sistem çıktısı arasındaki bağıntı elde edilmiştir. Kapalı hat sistem sistemine T polinomunun eşdeğer formu aşağıda verilmiştir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \tag{5.25}$$

Eş. 5.25 ile Eş. 5.24'ün paydası eşit olarak alınıp birtakım işlemler sonucu Eş. 5.26 Eş. 5.27 ve Eş. 5.28 numaralarıyla gösterilen aşağıda verilen eşitlikler bulunmuştur.

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

$$s_0 = \frac{(t_1 - a_1 + 1)}{b_0} \quad (5.26)$$

$$s_1 = \frac{(t_2 - a_2 + a_1)}{b_0} \quad (5.27)$$

$$s_2 = \frac{(t_3 + a_2)}{b_0} \quad (5.28)$$

s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplandıktan sonra Eş. 5.10, Eş. 5.11 ve Eş. 5.12 numaralı denklemlerden K_c , τ_d , τ_i değerleri hesaplanır [11].

5.3. Zaman-İntegral Performans Kriteri ile Parametre Ayarlama

Kontrol parametrelerinin (K_c , τ_d , τ_i ve sayısal kontrol edicili 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. Kullanılabilinecek 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 hatayı minimize etmelidir. Böylece hatanın yani prosesin ölçülen değeri istenen değeri arasındaki farkı minimum yapan optimum parametre değerleri bulunur. En çok kullanılan performans kriterleri alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.3.1. 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.

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

Sistemin performansı aşağıda verilen integral ile hesaplanır:

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

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

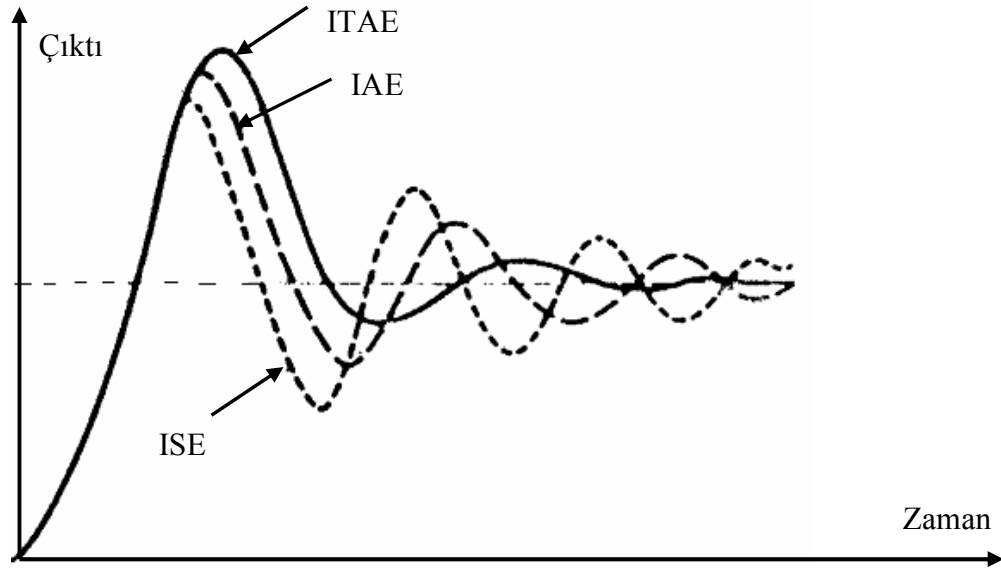
5.3.3. Zaman ağırlıklı hatanın mutlak değerinin integrali (Integral of the time weight Absolute Error) (ITAE)

Sistemin performansı aşağıda verilen integral ile hesaplanır:

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

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 yapmıştır.
- ITAE kullanıldığında proses yavaş, maksimum sapması fazla tepki vermiş ve az salınmıştır.
- IAE kullanıldığında proses ISE'ye göre daha yavaş ve daha az salınımlı tepki vermiştir.

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 Bölüm 6'da anlatılan Genetik Algoritma ile tespit edilmiştir [33].

6.GENETİK ALGORİTMA

6.1. Evrimsel Algoritma

Evrimsel süreç, hayvanların ve bitkilerin çevrenin sunduğu fırsatlara uyum göstererek fayda sağlamasını olanaklı kılmıştır. Bu süreci ele alarak, evrimin bilgisayarlı (computational) ve matematiksel simülasyonları ile geleneksel optimizasyon süreçlerine yeni bir yaklaşım geliştirilebileceği düşünülmüştür. Evrimsel ilkelere bağlı kalınarak oluşturulan algoritmalar *Evrimsel Algoritmalar* adı verilmiştir. Evrimsel algoritmalar, evrimin genellikle bilgisayar ortamında simüle edilmesine yönelik metodların oluşumu olarak tanımlanabilir. Evrimsel algoritmalar, rassal çeşitlendirmeye ve seçime dayalı populasyon temelli bir yaklaşımı içinde barındıran metotlar alanıdır. Geleneksel arama metotları, probleme bir çözüm adayı önerir ve onu değiştirerek daha iyi çözümler elde etmeye çalışır. Aksine evrimsel algoritmalar, bir çözüm adayları populasyonu oluşturur ve bu populasyon zamanla evrimleşir. Bir adayın çözüme ne kadar yakın olduğu, uygulamaya bağlı bir fonksiyondur. Bir çözüm adayı bir parametreler topluluğunu, bir kuralı, bir kurallar grubunu veya ağaç yapısında bir bilgisayar programını temsil edebilir. Hepsinde de, algoritma her adayın ne kadar güçlü olduğunu hesaplar ve buna göre bir sonraki neslin ebeveynleri olacak ya da yok olacak bireyleri belirler. Daha sonra, makul bir yeni nesil oluşturmak için ebeveynlere genetik arama işlemcilerini (yeniden yapılanma ve mutasyon) uygular. Bu döngü her defasında daha güçlü bireyler oluşturarak tekrarlanır [34].

6.2. Genetik Algoritma

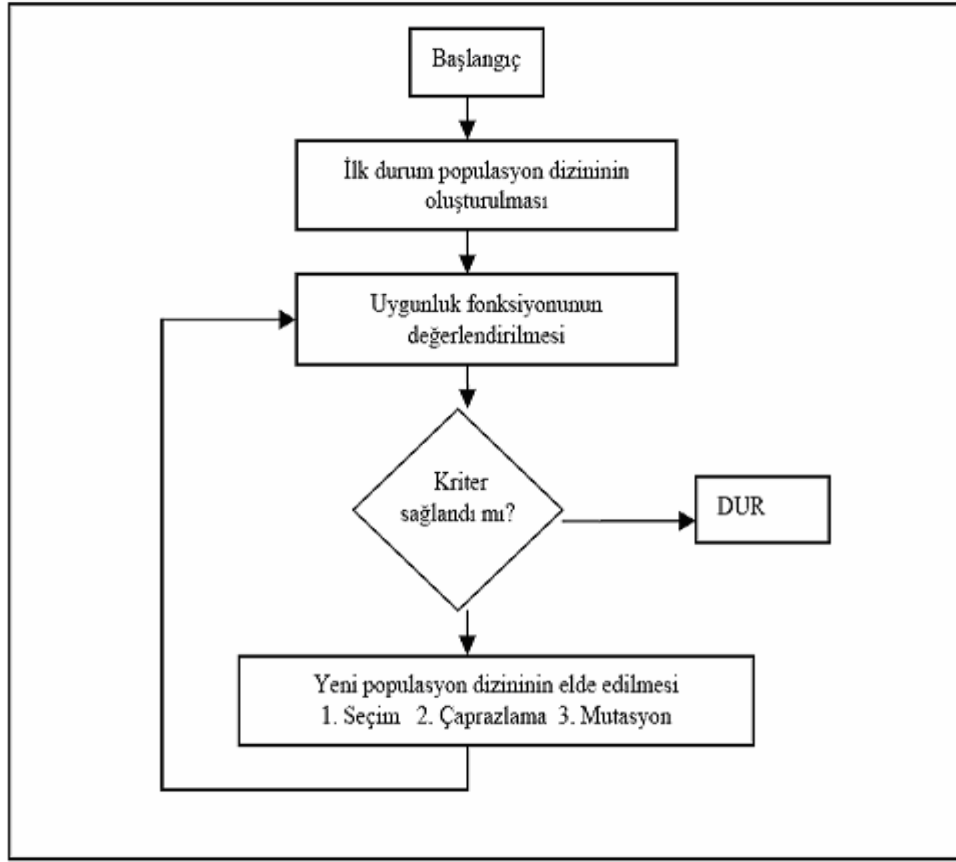
Genetik algoritmalar Darwin'in Evrim teorisinden esinlenilerek üretilmiştir. Bir problemin çözümü evrimsel süreç kullanılarak çözülmektedir. Algoritma *toplum* adı verilen ve *kromozomlarla* temsil edilen bir *çözüm kümesi* ile başlamaktadır. Bir toplumdaki çözümler yeni toplumların üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu işlem, yeni toplumun eskisinden daha iyi olacağı umuduyla yapılmaktadır. Yeni çözümler (yavru) üretmek için alınan çözümler uygunluklarına (fitness) göre seçilmektedir.

Daha uygun olan tekrar üretim için daha fazla şansa sahiptir. Bu süreç belli bir durum (örneğin belli sayıda toplum veya en iyi çözümün gelişmesi) karşılanana kadar tekrar edilmektedir.

Basit Genetik Programlama Taslağı:

1. Başlangıç: n kromozomdan oluşan rasgele toplum oluşturulur (problemin olası çözümleri).
2. Uygunluk: Toplumdaki her x kromozomu için $f(x)$ uygunluk değeri değerlendirilir.
3. Yeni Toplum: Aşağıdaki adımlar izlenerek yeni toplum üretilir;
 - a. Seçim: Toplumdan uygunluklarına göre iki ata seçilir (daha uygun olanın seçilmeansı daha fazladır).
 - b. Çaprazlama: Çaprazlama olasılığı ile ataları yeni yavru oluşturmak için birbirleriyle eşleştirilir. Eğer çaprazlama yapılmazsa, yavru ataların tıpatıp aynısı olacaktır.
 - c. Mutasyon: Mutasyon olasılığı ile yeni yavru üzerinde her yörünge için mutasyon işlemi yapılacaktır.
 - d. Kabul: Yeni yavru, yeni topluma eklenir.
4. Değiştir: Yeni toplum algoritmanın tekrar işlenmesinde kullanılır.
5. Deney: Eğer bitiş durumu sağlandıysa, durup toplumdaki en iyi çözüm döndürülür.
6. Döngü: Adım 2'ye gidilir.

Şekil 6.1'de Genetik Algoritma süreci şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Genetik algoritma süreci

6.3. GA Operatörleri

Genetik algoritma taslağında görebileceğimiz 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.

6.3.1. 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.

6.3.2. Çaprazlama

Kodlamaya karar verdikten sonra, çaprazlama işlemiyle devam edilir. Çaprazlama, atalardaki seçili genler üzerinde işlem yapar ve yeni yavrular oluşturur. Bunun en basit şekli, rasgele bir kesme noktası (çaprazlama noktası) seçip, bu noktadan önceki her şeyi ilk atadan, sonraki her şeyi ikinci atadan alıp birleştirerek yavruyu oluşturmaktır. Çaprazlama çizelge 6.1'deki gibi (| kesme noktasıdır) gösterilebilir :

Çizelge 6.1. 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 rasgele olarak seçilip kopyalanır.

$$11001011 + 11011101 = 11011111$$

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

$$11001011 + 11011111 = 11001001$$

6.3.3. 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 rasgele değiştirmektedir. İkili kodlamada rasgele seçilmiş bir kaç biti 1'i 0'a, 0'ı 1'e şeklinde değiştirmek bir mutasyondur. Mutasyon örneği Çizelge 6.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. 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 kodlamasına çoğunlukla bağlıdır. Örneğin permütasyon şeklinde kodlamada, mutasyon rasgele seçilen iki genin yer değiştirmesi olarak gerçekleştirilir.

6.4. GA'nın 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.

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 rasgele aramaya dönüşebilir.

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.

6.5. Seçim

GA akış şemasından da bildiğimiz gibi, kromozomlar toplum içerisinde ata olmak için seçilmektedir. Problem bu kromozomları nasıl seçileceğidir. Seçim

düzeneklerine rulet tekeri seçimi, sıralama seçimi, sabit durum seçimi ve diğerleri örnek verilebilir.

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.

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.

6.6. 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 [35].

7. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMULASYON

Yarı kesikli polimer reaktörüne ait madde ve enerji denklıkları yazılıp sistem tanımlandıktan sonra FORTRAN programlama dili kullanılarak sistem bilgisayar ortamında simule edilmiştir. Simulasyon programı bir ana ve birçok alt programdan oluşmaktadır. Ana program hesaplamalar için gerekli olan ön bilgileri; monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve kinetik sabitler gibi verileri içermektedir. Bu ana programa amaca uygun olarak çeşitli alt programlar ilave edilmiştir.

Simulasyon programında bulunan GAFORT alt programı Genetik Algoritma kısmını içermektedir. RKFSYS alt programında 4. mertebe Runge Katta Feldberg algoritması bulunmaktadır. Yarı-kesikli polimer reaktörüne ait başlatıcı ve monomer kütle denklıkları ile reaktör ve ceket için yazılan enerji denklıkları DERIVS alt programına yazılarak 4. mertebe Runge Katta Feldberg ile çözdürülmüştür. FAZST alt programında Genetik Algoritma yardımı ile dört ayar parametresi (a_1 , a_2 , b_0 , t_1) bulunmuştur. $t_1 = T1T1T1$, $a_1 = AAB B$, $a_2 = AAIK$ ve $b_0 = BBBB$ değerleri VisiDAQ kontrol programında yerlerine yazılmıştır. $s_0 = (t_1 - a_1 + 1)/b_0$, $s_1 = (t_2 - a_2 + a_1)/b_0$, $s_2 = (t_3 + a_2)/b_0$ eşitliklerinden s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplanmıştır.

$$K_c = (s_0 - s_1 - 3s_2)/2$$

$$\tau_1 = K_c / K_I = [(s_0 - s_1 - 3s_2)/2] / [(s_0 + s_1 + s_2) / \Delta T]$$

$$\tau_d = K_d / K_c = [s_2 \Delta T] / [s_0 - s_1 - 3s_2/2]$$

$$\Delta u_n = K_c \left[\left(1 + \frac{\Delta T}{2\tau_1} + \frac{\tau_d}{\Delta T} \right) e_n + K_c \left[\left(\frac{\Delta T}{2\tau_1} - 1 - \frac{2\tau_d}{\Delta T} \right) e_{n-1} + K_c \frac{\tau_d}{\Delta T} e_{n-2} \right] \right]$$

eşitliklerinden faydalanılarak K_c , τ_1 ve τ_d ve yeni çıkış değeri hesaplanmıştır. Bu parametre değerleri CONTROL alt programında kullanılarak sistemin simulasyon 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 dâhili fonksiyonu ifade etmektedir. Görev tasarımcısı menü çubuğunda, dosyaları kullanmanızı, stratejinizi düzenlemenizi, giriş/çıkış cihazlarını kurmanızı, stratejinizi çalıştırmanızı ve incelemenizi 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)

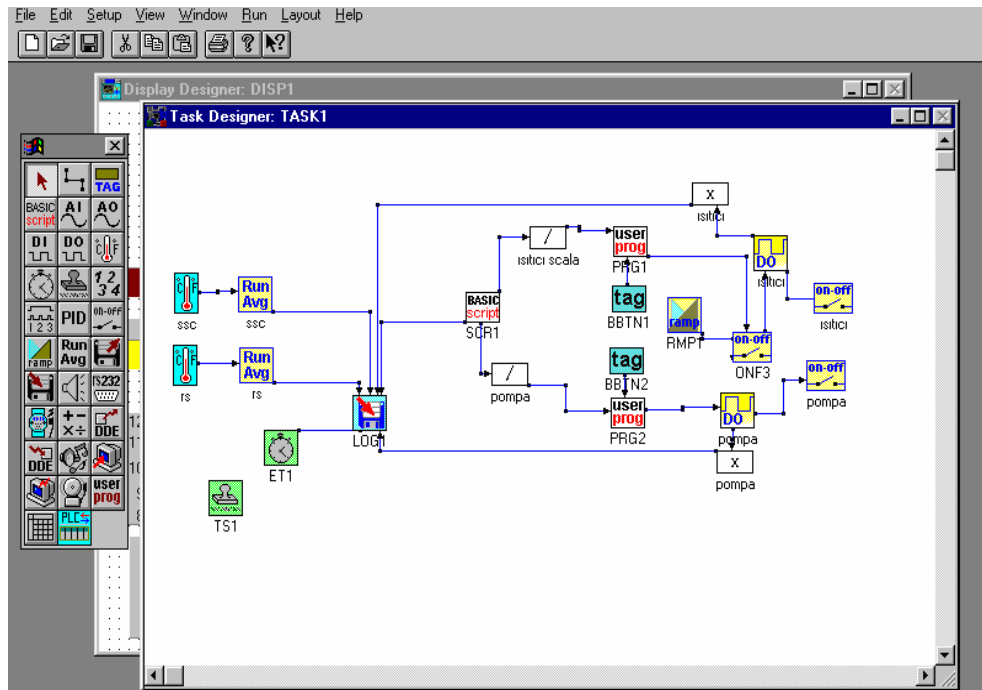
Rapor tasarımcısı, kullanıcı tarafından şekillendirilebilen rapor içerikleridir. TAG verilerini belli zaman aralıklarında alır ve otomatik olarak raporları yazar.

Senaryo tasarımcısı (Script designer)

Visual Basic uyumlu senaryo programıdır.

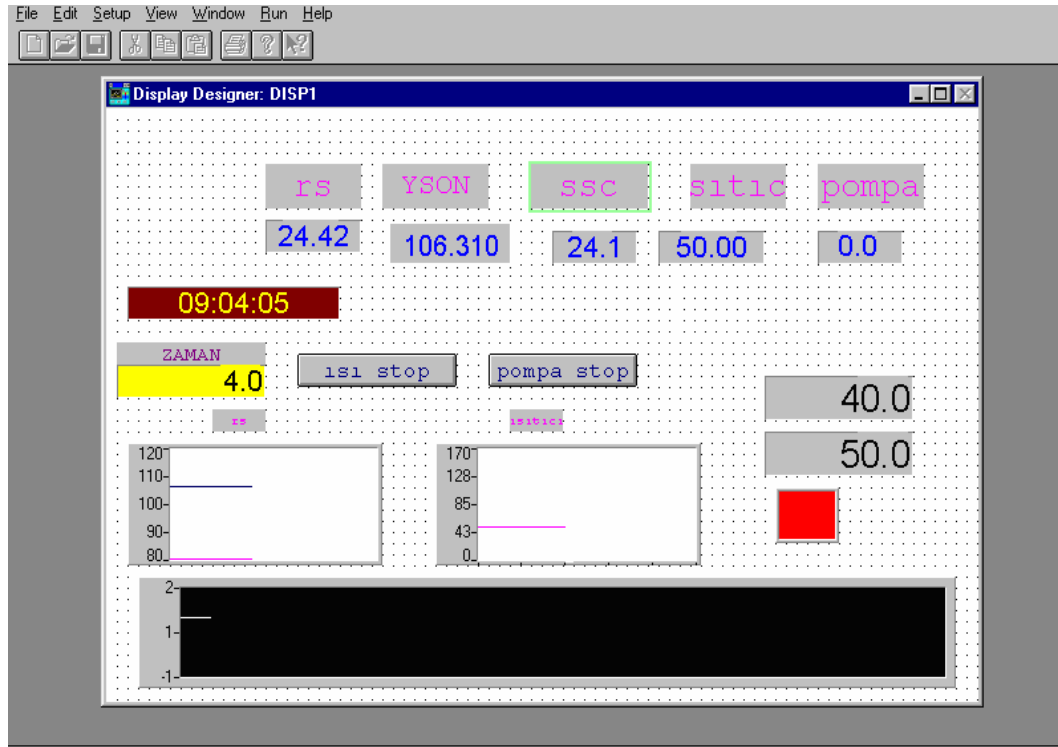
8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı

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.



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.

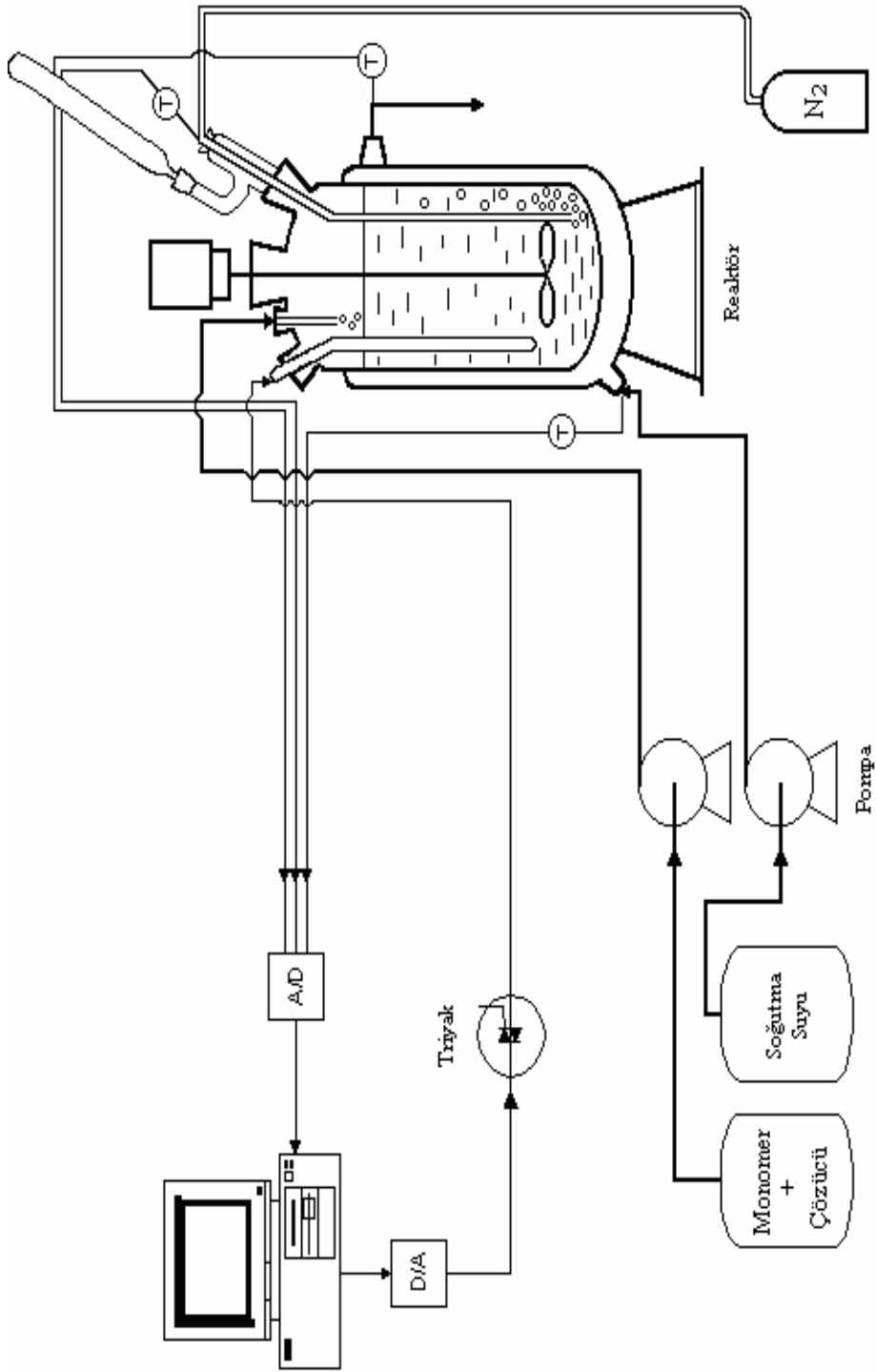
9.1. Deney Düzenegi

Yapılan deneysel çalışmalarda Şekil 9.1’de gösterilen sistem kullanılmıştır. Ayrıca deney sistemine ait fotoğraf EK-2’de verilmiştir.

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 sıcaklığını 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.

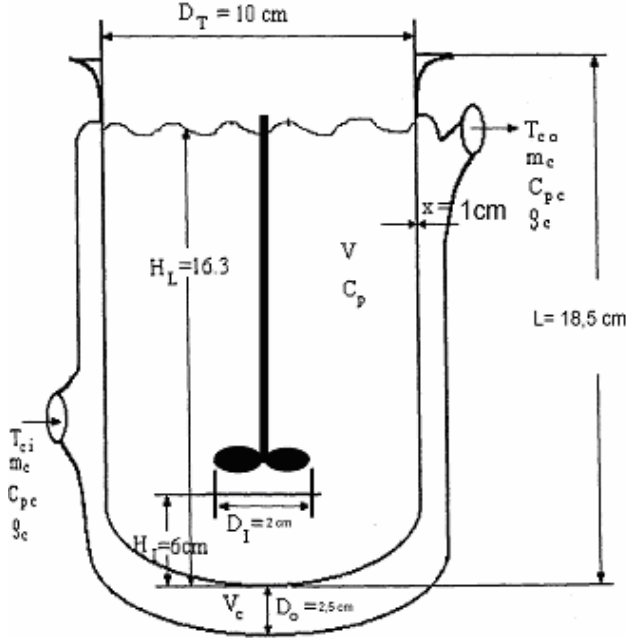
Deney sistemi bir bilgisayar sistemine bağlıdır ve reaksiyon süresince reaktör içi sıcaklığı, set sıcaklığı, soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve ısıtıcıya gönderilen sinyal değeri çevrimiçi olarak Visidaq gösteri tasarımı ile takip edilip bir dosyada veri olarak kaydedilebilmiştir.

Deney sistemini oluşturan her bir bölüme izleyen alt başlıklarda değinilmiştir.



Şekil 9. 1. Polistiren polimerizasyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi

Polimerizasyon Reaktörü:



Şekil 9.2. Yarı-kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları

Soğutma ceketli polimer reaktörü ve boyutları Şekil 9.2’de verilmiştir. Reaktör 1,1 lt iç hacimli, 0,64 lt 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, termoçift, 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/dk. seçilmiştir. Karıştırıcının reaktörde etkin bir karıştırma sağlayabilmesi için reaktörün orta noktasından biraz daha aşağıda, reaktörün tabanına yakın olacak şekilde ayarlanmalıdır.

Isıtıcılı 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 on-line olarak kontrolün yapıldığı triyak modülüne bağlanmış ve elektrik enerjisi alarak çalışmıştır.

Peristaltik Pompalar: Reaktör ceketinden soğutma suyunun geçirilmesi ve monomer+çözücü karışımının reaktöre beslenmesi için düşük akış hızlı peristaltik pompa kullanılmıştır.

Geri Soğutucu: Çözücü olarak kullanılan toluenin buharlaşıp sistemden uzaklaşmasını önlemek amacı ile kullanılan bol sarımlarla yüzey alanı arttırılmış 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 benzoiloksi radikallerinin hava içinde ve çözücüde çözünmüş 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 pulslar, çevirici yardımıyla 4-20 mA'e dönüşerek triyak modülüne girer. Bilgisayardan gelen bu sinyalleri gözleyebilmek için bir lamba bağlanmıştır.

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.

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 aşağıdaki denklem kullanılarak monomerden polimere dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P_W V_T}{5V_S \rho_S} \quad (9.1)$$

P_W : Alınan numune ağırlığı (g)

V_T : Toplam karışım hacmi (stiren+toluen) (ml)

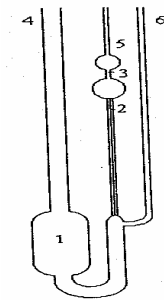
V_S : Stiren hacmi (ml)

ρ_s : Stiren yoğunluğu (g/cm³)

9.2.5. Sayıca 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'deki Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır.



Şekil 9.3. Ubbelohde viskozimetresi

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

İlk olarak, çözücü olarak kullandığımız tolue 25 °C’ daki 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 ölçölür. Viskozimetre boşaltılıp tekrar su banyosuna yerleştirildikten sonra aynı işlem polimer çözeltileri ile yapılır ve her bir çözeltinin ölçülen akış süreleri (t_k) kullanılarak, Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozitesi (η) hesaplanabilir.

$$V / t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad (9.2)$$

r : Kapiler yarıçapı

l : Kapiler boyu

p : Çözeltinin basıncı

Viskozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V / t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti}$$

$$V / t = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü}$$

Seyreltik çözeltiler için $p=p_0$ varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak Eş. 9.3 elde edilir.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (9.3)$$

Yukarıdaki bağıntıdan viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl viskozitesi (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanma daha yararlıdır.

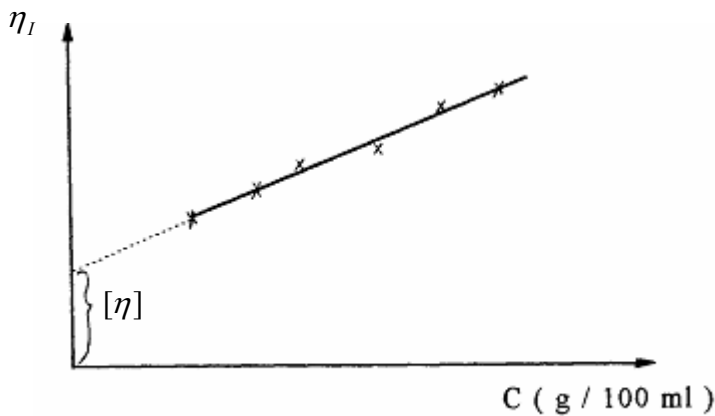
Hesaplanan bağıl viskozite değerleri kullanılarak spesifik viskozite değeri Eş. 9.4'ten hesaplanır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (9.4)$$

Her derişime karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler Eş. 9.5'den bulunur.

$$\eta_I = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (9.5)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler derişime karşı grafiğe geçilir. Buradan da mutlak viskozite $[\eta]$ bulunur.



Şekil 9.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değışimi

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (9.6)$$

Eş. 9.6'dan polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

Bu denklilerde K ve a polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olup, toluen çözücüsü için ve 25 °C sıcaklıkta $K=7,5 \times 10^{-5}$ ve $a=0,75$ 'dir. MW, stirenin molekül ağırlığı olup 104,14 g/mol'dür.

9.3. Deney Yöntemi

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

Sistemde öncelikle 770ml stiren-330ml toluen çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin %60'ı (660ml), 1100ml'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 GA ile belirlenen kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri yazılmıştır.

Hedeflenen değerde ürün eldesi için seçilen optimum reaktör sıcaklığına, bir dalgıç ısıtıcı yardımı ile reaktör ısıtılmıştır. Monomer-çözücü besleme akımı da bu sıcaklığa ısıtılarak hazır bekletilmiştir. Sistem istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra kontrol programı devreye alınmış ve kendinden ayarlamalı PID denetici ile sıcaklık optimum değerde sabit tutulurken, başlatıcı aniden reaktöre atılarak sisteme monomer-çözücü beslemesi başlatılmıştır.

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.

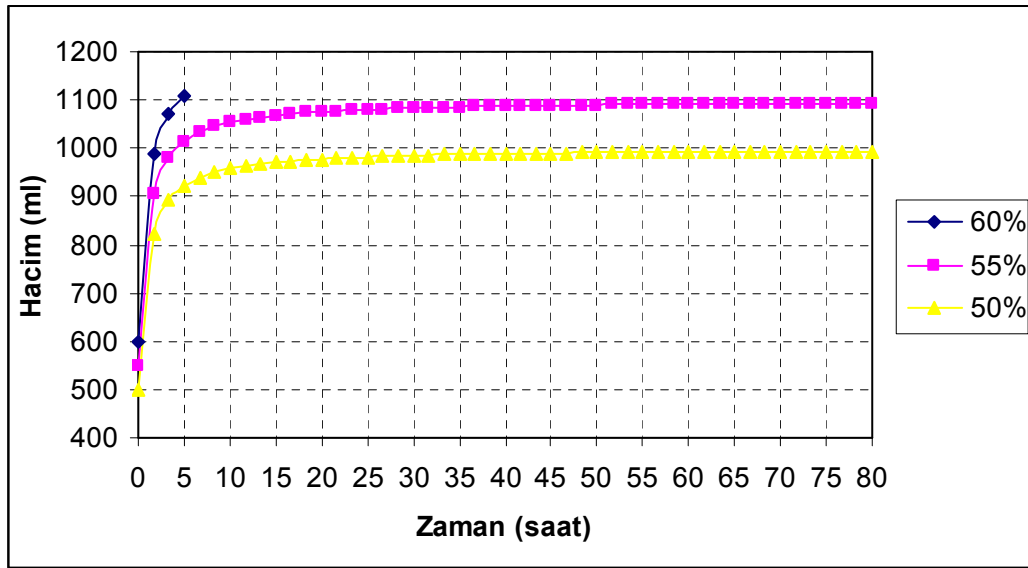
Deney süresince alınan 5 ml'lik numuneler 50 ml metanol içinde çöktürölüp daha sonra süzölerek desikatörde bekletilmiş ve tartımları yapılmıştır. Bu numuneler ile daha önceden anlatılan yöntemlerle dönüşüm ve molekül ağırlığı hesaplamaları yapılarak deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan dönüşüm hesabına örnek EK-2'de, yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığına örnek EK-3'te verilmiştir.

10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan teorik ve deneysel çalışma sonuçları anlatıp yorumlanmıştır.

Öncelikle çalışmada gerçekleştirilen teorik çalışma incelenecek olursa, teorik çalışmanın ilk aşamasında Bölüm 4'te anlatıldığı gibi yarı-kesikli polimer reaktörü için kütle ve enerji denklilikleri kurularak sistem modellemesi yapılmış ve sisteme ait akış hızı profili denkleminde ulaşılmıştır. Daha sonra izlenen adımlar alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

10.1. Reaktör Doluluk Oranının Belirlenmesi



Şekil 10.1. Farklı reaktör başlangıç hacimlerinde reaktörün dolma süresi

Yarı-kesikli polimer reaktöründe başlangıçta reaktör hacminin ne kadar dolu olması gerektiğine akış hızı profil denklemi Eş. 4.34 kullanılarak karar verilmiştir. Öncelikle çeşitli reaktör hacim doluluk yüzdeleri seçilerek k_d ve akış hızı (F_T) değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra bu akış hızı değerlerinde reaktörün ne kadar sürede dolacağı Şekil 10.1'de gösterilmiştir. %50 ve %55 doluluk oranlarında reaktörün dolması için gereken süre beklenemeyecek kadar uzundur. Bu nedenle uygun başlangıç reaktör hacmi %60 olarak seçilmiştir.

10.2. Simulasyon Programın Hazırlanması

FORTTRAN 90 programlama dilinde sistem için teorik bir program hazırlanmıştır. Yarı-kesikli polimer reaktörü için oluşturulan madde ve enerji denklemleri ile besleme akış hızı profili denklemi bu programda kullanılarak reaktörün simülasyonu yapılmıştır. Simulasyon programı GA, kontrol ve sistem modellerinin çözüldüğü Runge Kutta Felthberg algoritmasının bulunduğu kısımlardan oluşmaktadır. Program dahilinde bulunan GA kısmı, kendinden ayarlamalı PID denetici parametrelerini belirlemesi nedeni ile kontrol performansı üzerinde oldukça önemlidir. Bu nedenle en iyi GA parametrelerinin bulunması için bir dizi çalışma yapılmıştır.

10.3. 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.

10.3.1. Popülasyon büyüklüğü

Bu parametre popülasyon içinde (yalnızca bir kuşakta) kaç adet kromozom yani birey olduğunu söyler. Eğer kromozom sayısı az olursa GA çözüm aranan uzayın ancak bir kısmını gezebilir ve çaprazlama için fazla bir seçeneği yoktur. Kromozom sayısı çok fazla olursa GA çok yavaş çalışır. Kontrol sistemi için kullanılacak en iyi yığın genişliğini bulmak için 10-20-30-40-50-60 ve 70 değerleri kullanılarak program çalıştırılmış ve program sonunda maksimum nesil sayısına ulaşıncaya kadar elde edilen en iyi değer –ki kontrol sistemi için toplam hatanın (toplam IAE) en az olduğu değer – ve en iyi değer bulunduğusu nesil program sonucunda bulunmuştur. Farklı çaprazlama ve mutasyon oranlarında, maksimum nesil sayısı 50 alınarak yığın genişliği 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 75 için program çalıştırılmıştır. Çizelgelerde, *gen no* en iyi bireyin bulunduğu nesil numarasını, *string no* en iyi değer bulunduğusu nesildeki hangi birey bulunduğusu göstermektedir.

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

maksimum nesil sayısı =50 pm=% 3 pc=% 60				
	gen.no	string no	ISE	IAE
20	35	5	5,618	86,903
30	50	24	5,597	86,419
40	48	29	5,792	88,219
50	40	33	5,602	86,5
60	48	48	5,561	86,791
70	46	30	5,616	86,619

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

maksimum nesil sayısı =50 pm=% 2 pc=% 65				
	gen.no	string no	ISE	IAE
10	49	10	5,978	89,046
20	47	9	5,704	87,095
30	50	2	5,589	86,562
40	50	11	5,697	87,388
50	45	14	5,603	86,491
60	42	51	5,573	86,098
70	40	11	5,628	86,533

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

maksimum nesil sayısı=50 pm=% 5 pc=% 70				
	gen.no	string no	ISE	IAE
10	31	5	7,172	97,468
20	32	3	6,42	93,592
30	34	28	5,927	89,284
40	48	10	6,057	90,08
50	48	10	6,181	91,443
60	26	11	6,806	95,287
70	48	68	5,942	88,841

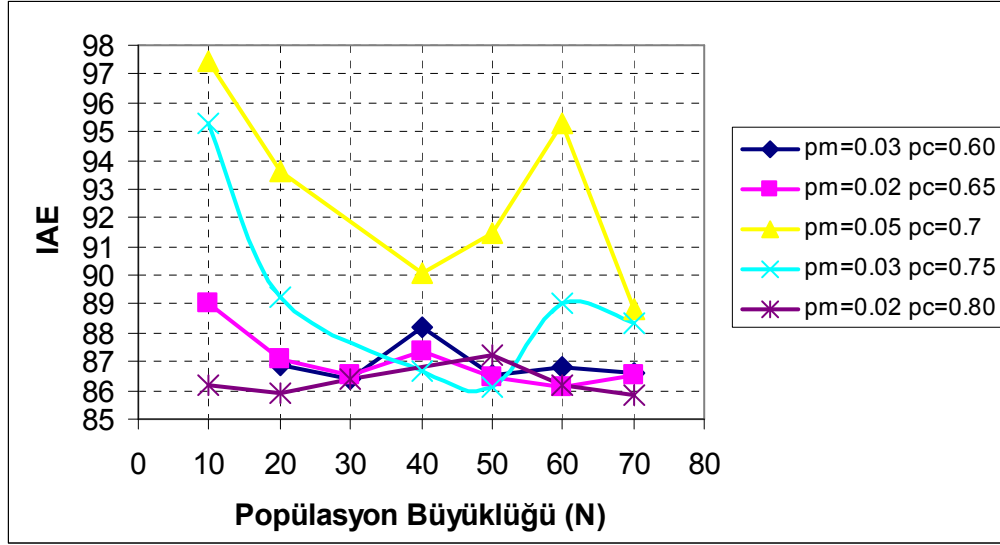
Çizelge 10.4. pm=%3, pc=%75, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar

maksimum nesil sayısı=50 pm=% 3 pc=% 75				
	gen.no	string no	ISE	IAE
10	50	6	6,896	95,319
20	50	14	5,957	89,238
30	40	9	5,715	87,283
40	46	17	5,625	86,669
50	39	44	5,578	86,12
60	30	13	5,889	89,04
70	49	27	5,9	88,303

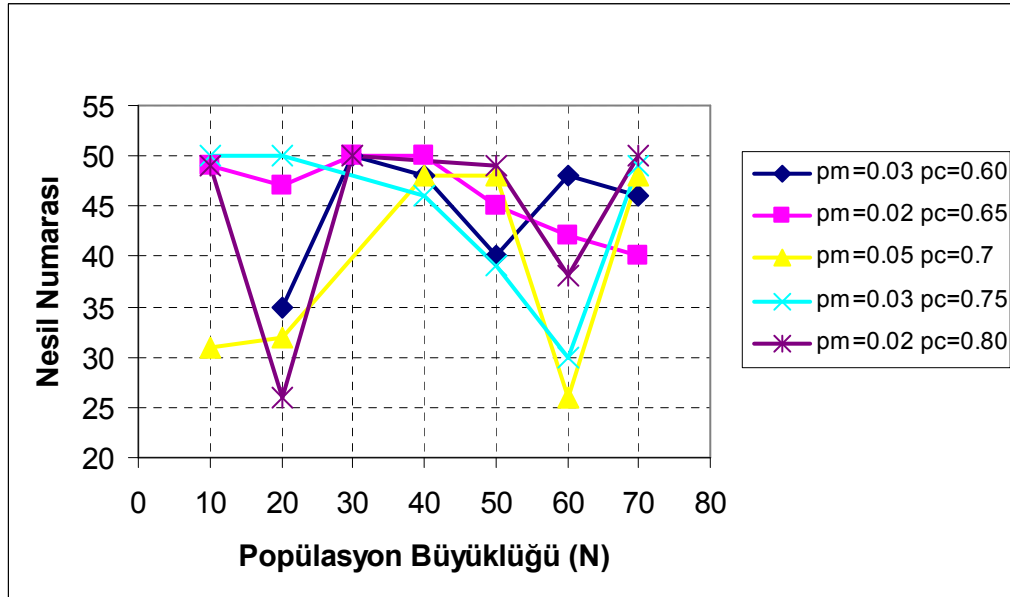
Çizelge 10.5. pm=%2, pc=%80, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı popülasyon büyüklüğü ile elde edilen sonuçlar

maksimum nesil sayısı=50 pm=% 2 pc=% 80				
	gen.no	string no	ISE	IAE
10	49	4	5,608	86,185
20	26	12	5,515	85,882
30	50	3	5,632	86,381
40	42	4	5,853	87,734
50	49	46	5,69	87,205
60	38	10	5,467	86,174
70	50	55	5,531	85,826

Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları Şekil 10.2’de ve farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.3’de gösterilmiştir.



Şekil 10.2. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları



Şekil 10.3. Farklı popülasyon büyüklüğü kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası

Şekil 10.2'den görüldüğü gibi IAE değeri popülasyon büyüklüğü 10, 20, 60 ve 70 için düşüktür. Şekil 10.3'den ise en küçük nesil sayısına popülasyon büyüklüğü 20 olduğunda ulaşıldığı gözlenmiştir ve buna bağlı olarak optimum popülasyon büyüklüğü 20 olarak seçilmiştir.

10.3.2. Çaprazlama olasılığı

Çaprazlama olasılığı çaprazlamanın hangi sıklıkta yapılacağını belirtir. Eğer hiç çaprazlama yapılmaz ise (çaprazlama olasılığı %0) yeni bireyler eski bireylerin aynısı olur ama bu yeni kuşağın eskisiyle aynı olacağı anlamına gelmez. Eğer bu oran %100 olursa yeni bireyler tamamıyla çaprazlama ile elde edilir. Çaprazlamanın artması, bazı iyi kromozomların da bozulma olasılığını arttırmaktadır. Çaprazlama eski bireylerden iyi taraflar alınarak elde edilen yeni bireylerin daha iyi olması umuduyula yapılır. Bu nedenle önemli olan bu operatörle ilgili gerekli çalışma yapılmıştır. Maksimum nesil sayısı 50 ve belirlendiği gibi yığın genişliği 20 seçilerek farklı mutasyon oranlarında çaprazlama olasılığı %60, %65, %70, %75, %80, %85 ve %90 için program çalıştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

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				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.6	48	5	5,687	87,165
0.65	46	18	5,525	86,215
0.7	47	16	5,587	86,1
0.75	46	6	6,002	89,779
0.8	50	19	5,738	87,647
0.85	42	14	5,855	87,887
0.9	47	20	7,499	102,735

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				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.6	40	13	5,671	87,295
0.65	47	9	5,704	87,095
0.7	47	9	5,704	87,095
0.75	44	15	5,827	87,353

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

0.8	26	12	5,515	85,822
0.85	47	4	5,857	87,861
0.9	45	14	5,928	88,599

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 $pm=3\%$				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.6	35	5	5,618	86,903
0.65	50	14	5,733	87,064
0.7	48	5	5,745	87,381
0.75	50	14	5,957	89,238
0.8	50	7	6,106	89,027
0.85	50	14	5,974	88,258
0.9	50	19	6,372	91,815

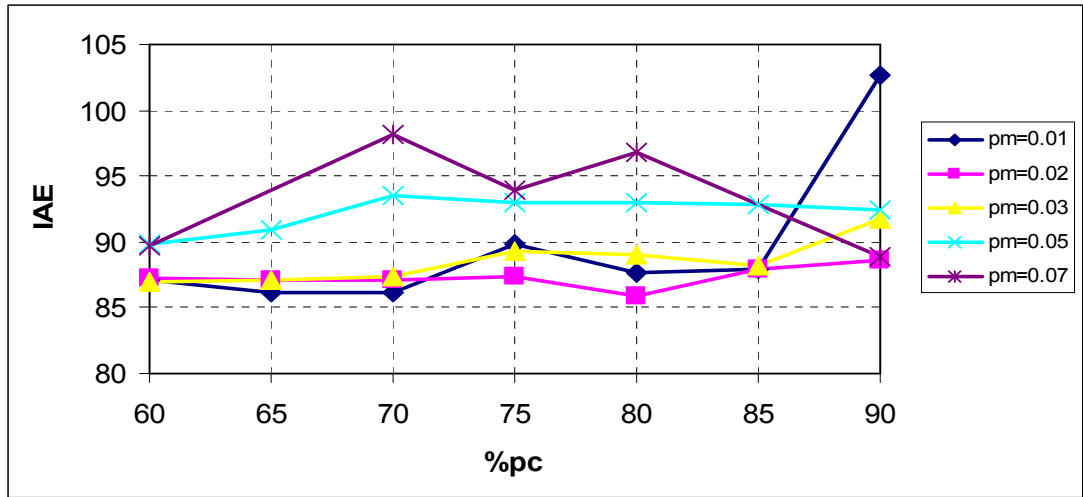
Çizelge 10.9. $pm=5\%$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 $pm=5\%$				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.6	47	15	6,06	89,845
0.65	50	10	6,352	90,991
0.7	32	3	6,42	93,592
0.75	49	13	6,473	92,929
0.8	49	6	6,525	92,913
0.85	47	19	6,561	92,794
0.9	49	3	6,266	92,385

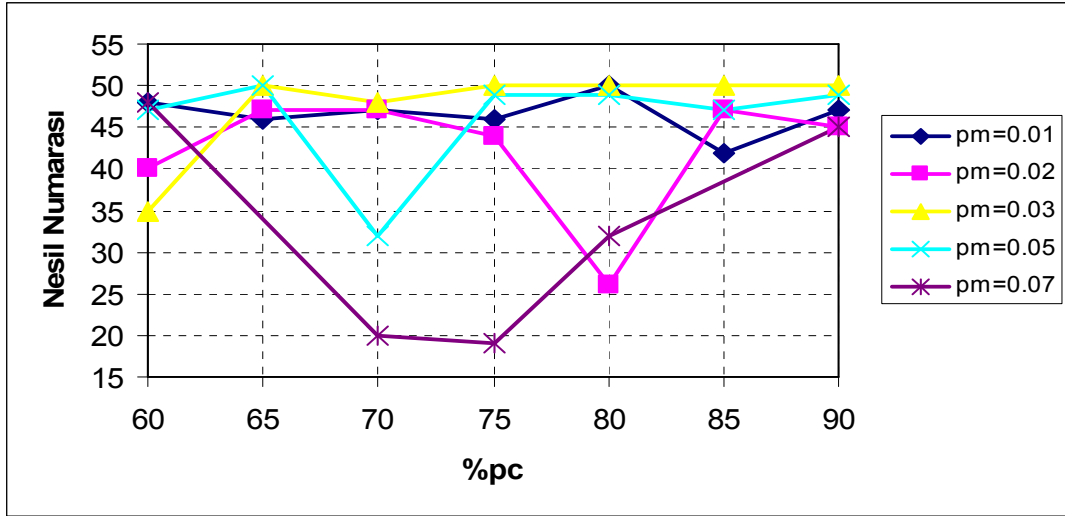
Çizelge 10.10. $pm=\%7$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pm=%7				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.6	48	7	6,017	89,687
0.65	23	16	6,932	99,362
0.7	20	6	6,885	98,194
0.75	19	1	6,567	93,896
0.8	32	19	6,869	96,814
0.85	24	10	6,054	89,616
0.9	45	1	6,001	88,846

Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları Şekil 10.4'te ve farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.5'de gösterilmiştir.



Şekil 10.4. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları



Şekil 10.5. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası

Şekil 10.4'den IAE değerinin %60, %65, %70 ve %80 çaprazlama olasılığı için en düşük seviyede olduğu görülmektedir. Minimum nesil sayısı için çizilen Şekil 10.5. incelendiğinde en küçük nesil sayısına %60 çaprazlama olasılığında ulaşıldığı için %60 çaprazlama olasılığının uygun olduğuna karar verilmiştir.

10.3.3. 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 kromozomlar değişecektir. Mutasyon (p_m) olasılığı ile bir kromozomdaki her bitte meydana gelebilir. Eğer mutasyon olasılığı artarsa, genetik arama rastsal bir aramaya dönüşür. Fakat bu aynı zamanda kayıp genetik malzemeyi tekrar bulmada yardımcı olmaktadır. Maksimum nesil sayısı 50 ve belirlendiği gibi yığın genişliği 20 seçilerek farklı çaprazlama olasılık değerlerinde mutasyon olasılığı %1, %2, %3, %4, %5, %6, %8, %10 ve %12 için program çalıştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

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

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc=% 60				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.01	48	5	5,687	87,165
0.02	40	13	5,671	87,295
0.03	35	5	5,618	86,903
0.04	43	13	5,568	85,823
0.05	47	15	6,06	89,845
0.06	48	9	6,258	92,279
0.08	23	16	7,506	100,974
0.1	32	19	8,599	112,788
0.12	37	18	10,323	133,364

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

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc=% 65				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.01	46	18	5,525	86,215
0.02	47	9	5,704	87,095
0.03	50	14	5,733	87,064
0.04	35	3	6,043	90,293
0.05	50	10	6,352	90,991
0.06	53	2	6,787	95,776
0.08	32	19	6,694	95,327
0.1	44	7	7,928	110,397
0.12	45	1	7,706	103,986

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

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc=%70				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.01	47	16	5,587	86,1
0.02	47	17	5,607	86,784
0.03	48	5	5,745	87,381
0.04	44	9	5,722	87,413
0.05	32	3	6,42	93,592
0.06	49	13	6,324	95,474
0.08	29	10	7,188	104,702
0.1	33	10	6,535	95,39
0.12	32	16	7,466	103,066

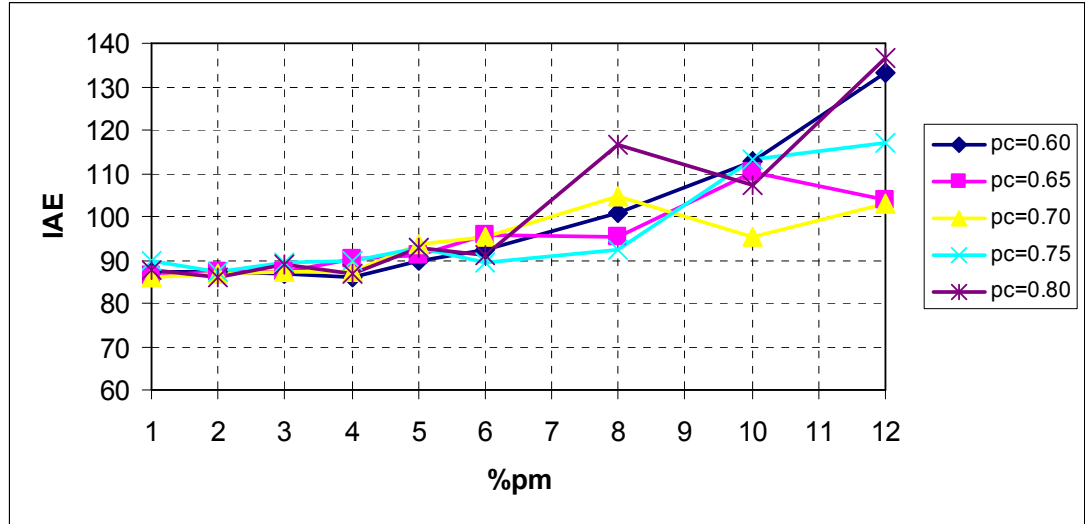
Çizelge 10.14. $pc=\%75$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc=%75				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.01	46	6	6,002	89,779
0.02	44	15	5,827	87,353
0.03	50	14	5,957	89,238
0.04	45	5	6,108	89,902
0.05	49	13	6,473	92,929
0.06	23	6	6,001	89,284
0.08	50	2	6,205	92,134
0.1	37	18	7,865	113,031
0.12	39	18	9,055	117,02

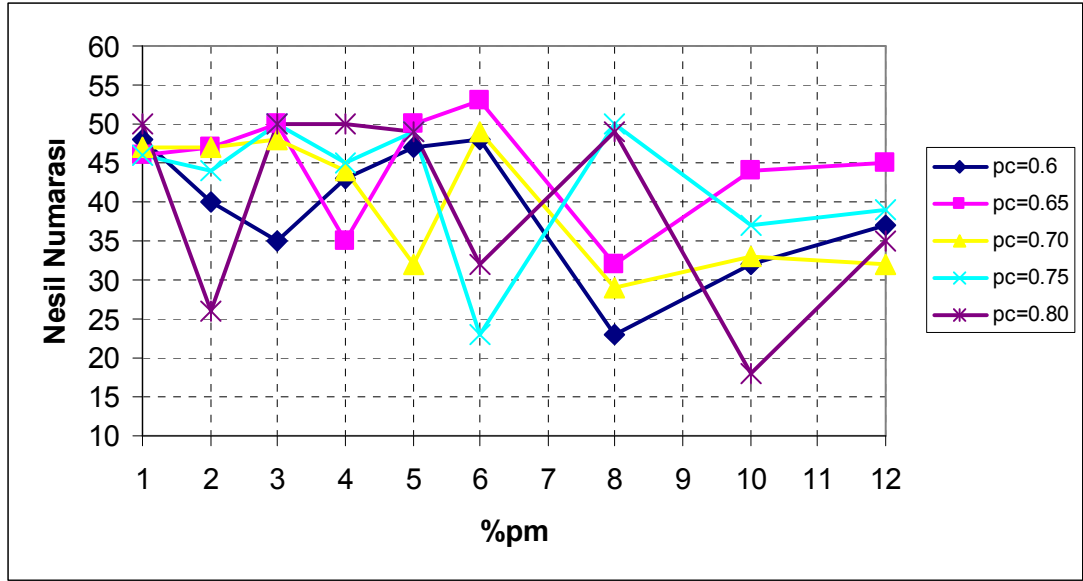
Çizelge 10.15. $pc=\%80$, popülasyon büyüklüğü=20, maksimum nesil sayısı=50 olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

maksimum nesil sayısı=50 npopsi=20 pc=%80				
	gen.no	string no	ISE	IAE
0.01	50	19	5,738	87,647
0.02	26	12	5,515	85,822
0.03	50	7	6,106	89,027
0.04	50	14	5,662	86,641
0.05	49	6	6,525	92,913
0.06	32	20	6,262	91,243
0.08	49	17	8,442	116,547
0.1	18	2	8,15	107,261
0.12	35	10	10,791	136,551

Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları Şekil 10.6'da ve farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.7'de gösterilmiştir.



Şekil 10.6. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları



Şekil 10.7. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası

Mutasyon oranı (pm) değerinin büyük olması durumunda genetik algoritma rastsal bir arama tekniğine dönüşeceği bilindiğinden düşük tutulması önemlidir ve Şekil 10.6 incelendiğinde IAE değerinin %1, %2, %3, %4, %5 mutasyon oranları için düşük olduğu görülmektedir. Şekil 10.7 incelendiğinde ise en küçük nesil sayısına %2 mutasyon oranında ulaşıldığı görüldüğünden uygun mutasyon oranı %2 olarak seçilmiştir.

Bu çalışma sonunda genetik algoritma için optimum popülasyon büyüklüğü 20, maksimum nesil genişliği 50, çaprazlama olasılığı %60 ve mutasyon olasılığı %2 olarak seçilmiş ve bu değerlerde çalıştırılan genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri bulunmuştur.

10.4. Teorik Olarak Hedeflenen Ürün Değerleri, Kendinden Ayarlamalı PID Denetici Parametreleri ve Deneysel Sonuçlar

Çalışmada hedeflenen ürüne ulaşılmasının kontrolü açısından seçilen üç farklı koşulda deneyler gerçekleştirilmiştir ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı ile % 40-45-52 dönüşüme ulaşılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan teorik program

incelendiğinde başlatıcı konsantrasyonunun artması ile dönüşümün yükseldiği ancak molekül ağırlığının oldukça düştüğü gözlenmiştir. Teorik olarak başlatıcı konsantrasyonu, dönüşüm ve molekül ağırlığı arasında belirlenen bu bağlantının deneysel olarak da gösterilebilmesi için aynı sıcaklık ve sürede düşük (0.003mol/l) ve yüksek (0.025mol/l) olmak üzere iki başlatıcı konsantrasyonu seçilerek iki deney daha gerçekleştirilmiş ve teorik program sonuçları ile tutarlılıkları incelenmiştir.

Seçilen işletme koşulları Çizelge 10.16’da verilmiştir.

Çizelge 10.16. Seçilen işletim koşulları

Deney No	M_o (mol/l)	I_o (mol/l)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	X (%)	T_r (°C)	t_f (sn)
1	6,092	0,0073	65000	40	102	6800
2	6,092	0,008	65000	45	100	10600
3	6,092	0,008	65000	52	104	9400
4	6,092	0,003	131640	33	102	6600
5	6,092	0,025	25000	50	102	6600

Yapılan deneylere ait prosesin yatışkın hal koşulları Çizelge 10.17’de verilmiştir. Reaktör dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır ve yatışkın hal koşulları için soğuk su çıkış sıcaklığı ve dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı değeri belirlenmiştir.

Çizelge 10.17. Deneysel yatışkın hal değerleri

X (%)	m (ml/s)	T_r (°C)	T_{ci} (°C)	T_{co} (°C)	Isıtıcı değeri
40	0,5	102	20	86,196	55
45	0,5	100	20	79,351	65
52	0,5	104	20	86,355	50

Teorik kontrol programında yatışkın hali sağlayan ısıtıcı değerleri Çizelge 10.18 ‘de verilmiştir.

Çizelge 10.18. Teorik yatışkın hal koşulları

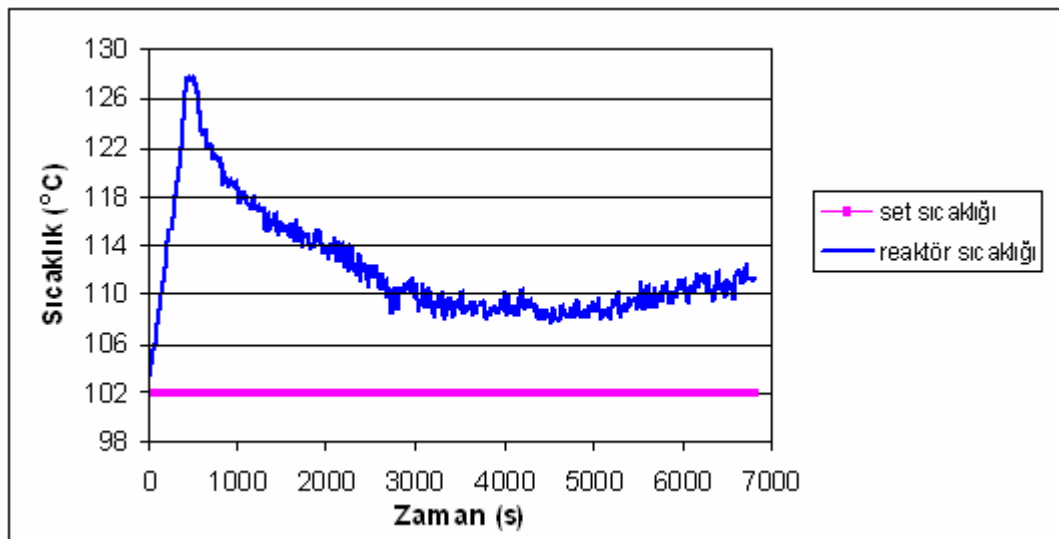
X (%)	m (ml/s)	T _r (°C)	T _{ci} (°C)	T _{co} (°C)	Isıtıcı değeri
40	0,5	102	20	86,196	38,5
45	0,5	100	20	79,351	38,2
52	0,5	104	20	86,355	39

10.4.1. %40 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

Kendinden ayarlamalı PID denetici ile yapılan kontrolün performansının değerlendirilebilmesi açısından %40 dönüşüm için hem dinamik hem de kontrollü deneyler yapılmıştır.

%40 dönüşüm için dinamik deney sonuçları

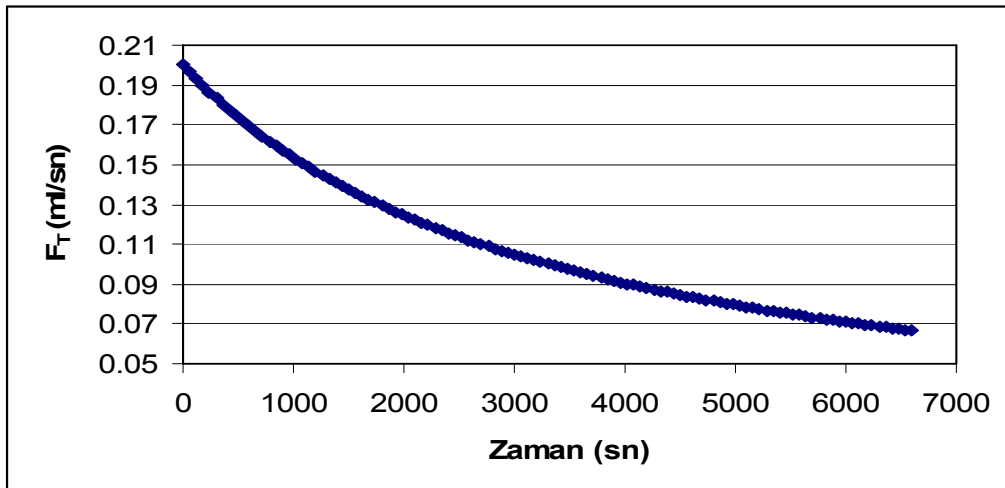
%40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı için Çizelge 10.16'da belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve sıcaklıkta dinamik bir deney gerçekleştirilmiştir. Şekil 10.8'de reaktör sıcaklığının zamanla değişimi görülmektedir.



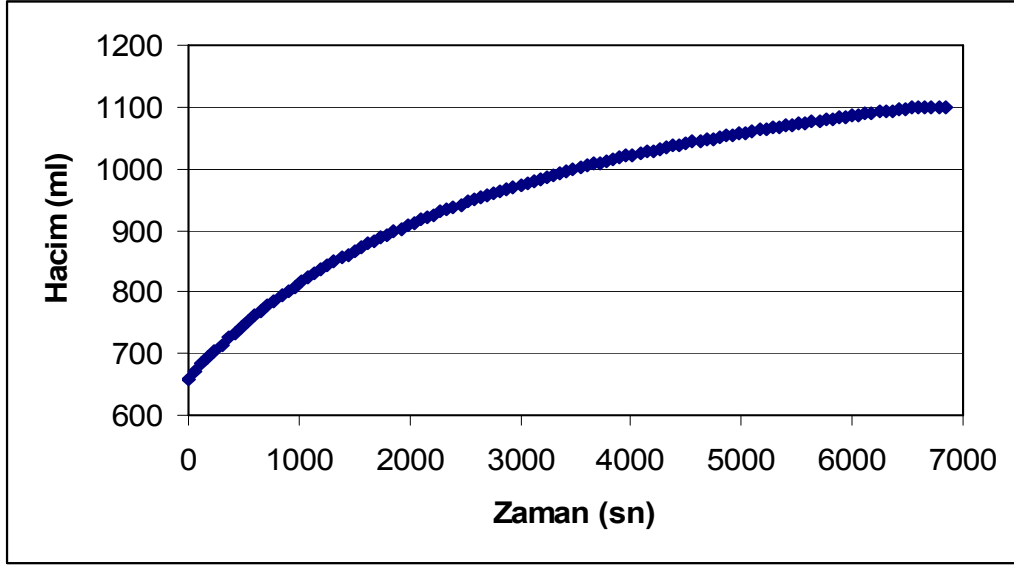
Şekil 10.8. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney reaktör içi sıcaklığı ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

Kontrol programının devreye alınmadığı bu dinamik deneyde rektörde gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu, reaktör içi sıcaklık 128 °C'ye kadar yükselerek set sıcaklığı olan 102 °C'den 26 °C sapmıştır. Stiren-toluen karışımının 118 °C'de kaynamaya başladığı bilindiğinden artan sıcaklıkla beraber sistem kaynamaya başlamış ve toluen hızla buharlaşmıştır. Buharlaşan tolueni sistemi geri döndürmek için kullanılan geri soğutucu yeterli olmamıştır. Buharlaşan toluen ile reaktör içi basınç arttığından, sıcaklığın yükseldiği zaman diliminde zaman zaman kapaktaki rodajlardan biri açılarak sisteme müdahale yapılmak zorunda kalınmıştır. Bu aşamada sistemden eksilen toluen nedeni ile reaktördeki çözelti hacmi azalmıştır. Toluen sistemde çözücü olarak kullanıldığından azalan çözücü miktarına bağlı olarak artan jelleşme nedeni ile elde edilen polimer özellikleri hedef değerlerden sapmıştır.

Monomer-çözücü kısmının reaktöre yarı-kesikli olarak beslendiği akış hızı profil değerleri Şekil 10.9'da ve buna bağlı olarak reaktör hacmindeki artış Şekil 10.10'da görülmektedir. Reaksiyon sırasında 6600 saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren teorik programda da dikkate alındığı gibi reaktör kesikli olarak çalışmıştır.

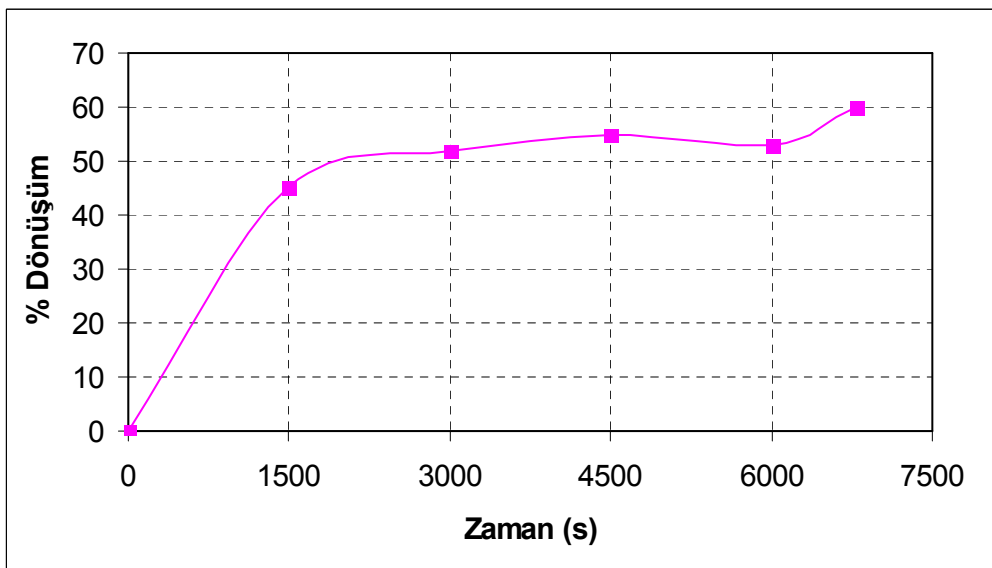


Şekil 10.9. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

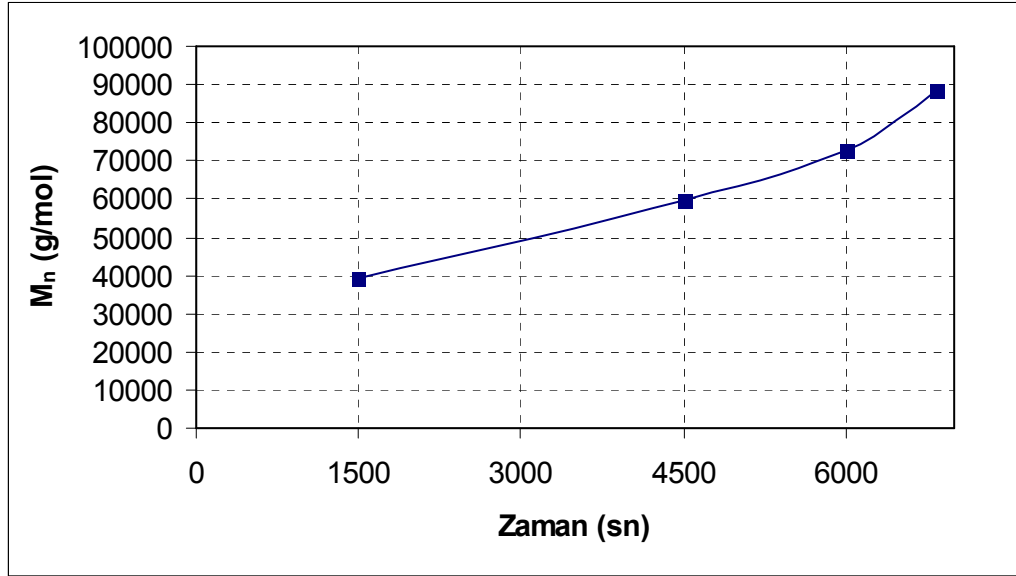


Şekil 10.10. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

Deney sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.11’de, sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.12’de görülmektedir. Deney sonucunda %60 dönüşüm ve 88582 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.11. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)



Şekil 10.12. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

%40 dönüşüm için kontrollü deney sonuçları

%40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.19’da gösterilmiştir.

Çizelge 10.19. %40 dönüşüm için işletim koşulları

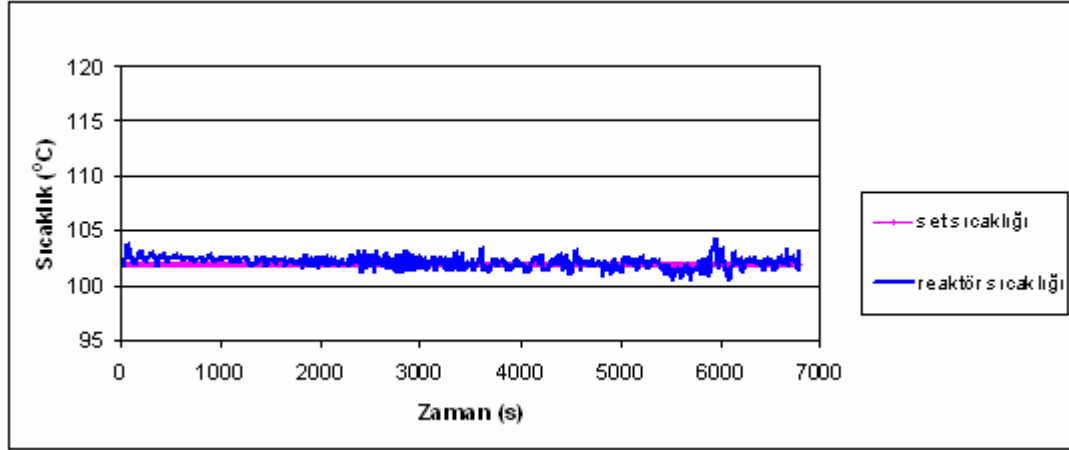
T_{ci} (°C)	m (ml/s)	M_o (mol/l)	I_o (mol/l)	T_R (°C)	t_f (s)
20	0,5	6,092	0,0073	102	6800

Yığın genişliği 20, çaprazlama olasılığı (p_c) % 60, mutasyon olasılığı (p_m) % 2 ve maksimum nesil sayısı (M) 50 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.20’ de verilmiştir.

Çizelge 10.20. %40 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

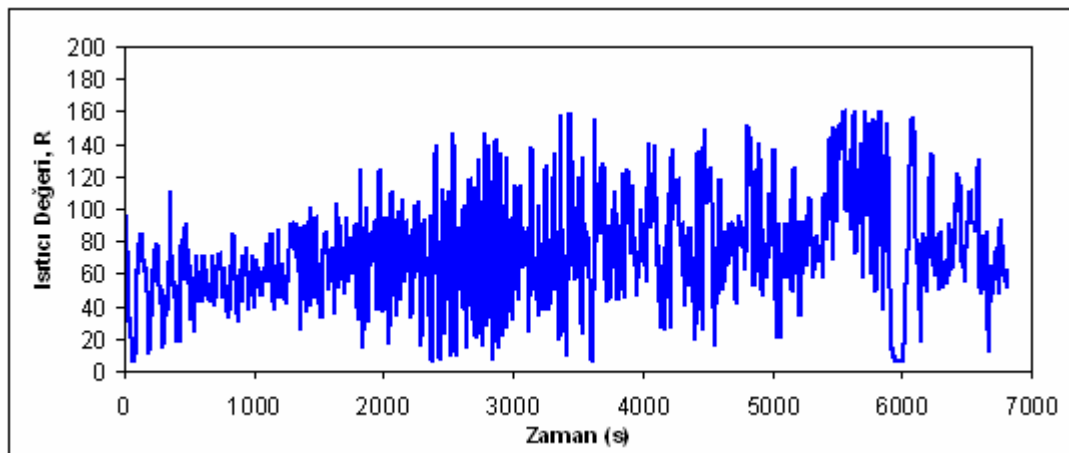
t_1	a_1	a_2	b_0
-0,300000012	-0,51710656	0,254006838	0,000999033

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.13’de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü çalıştırıldıktan sonra, zamanın sıfır olduğu anda başlatıcı sisteme verilerek belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır.



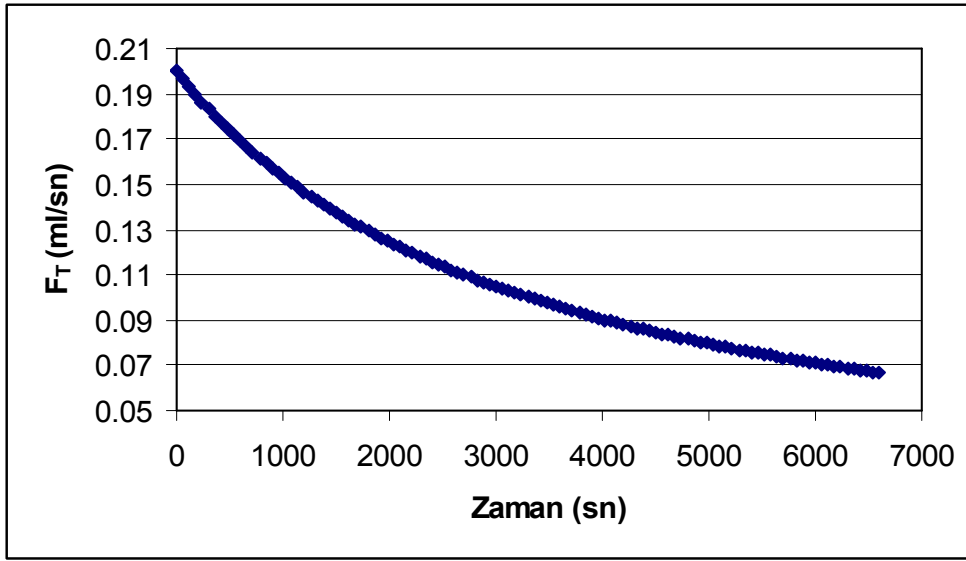
Şekil 10.13. Birinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.14’de verilmiştir.

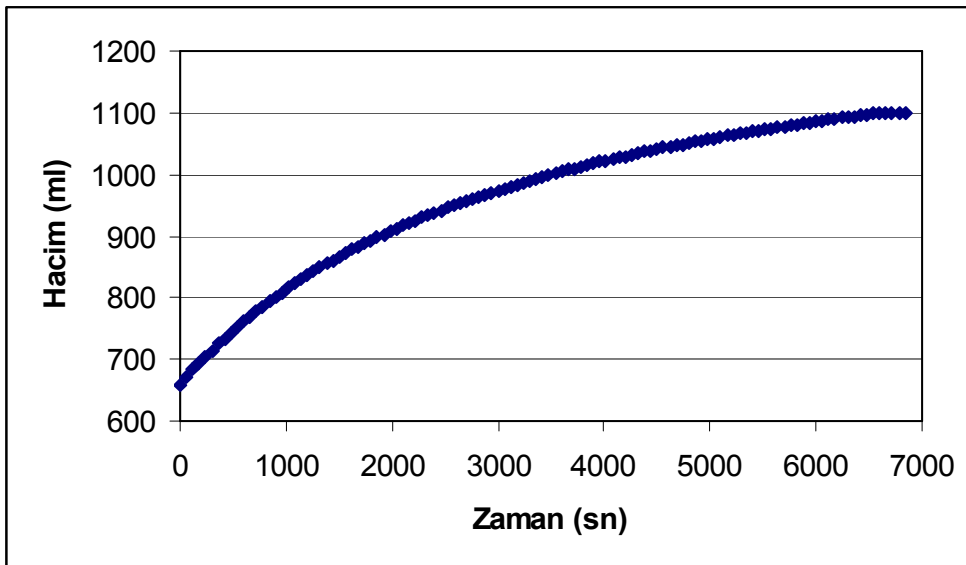


Şekil 10.14. Birinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

Monomer-çözücü kısmının reaktöre yarı-kesikli olarak beslendiği akış hızı profil değerleri Şekil 10.15’de ve buna bağlı olarak reaktör hacmindeki artış Şekil 10.16’da görülmektedir. Reaksiyon sırasında 6600 saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren reaktör teorik programda da dikkate alındığı gibi kesikli olarak çalışmıştır.

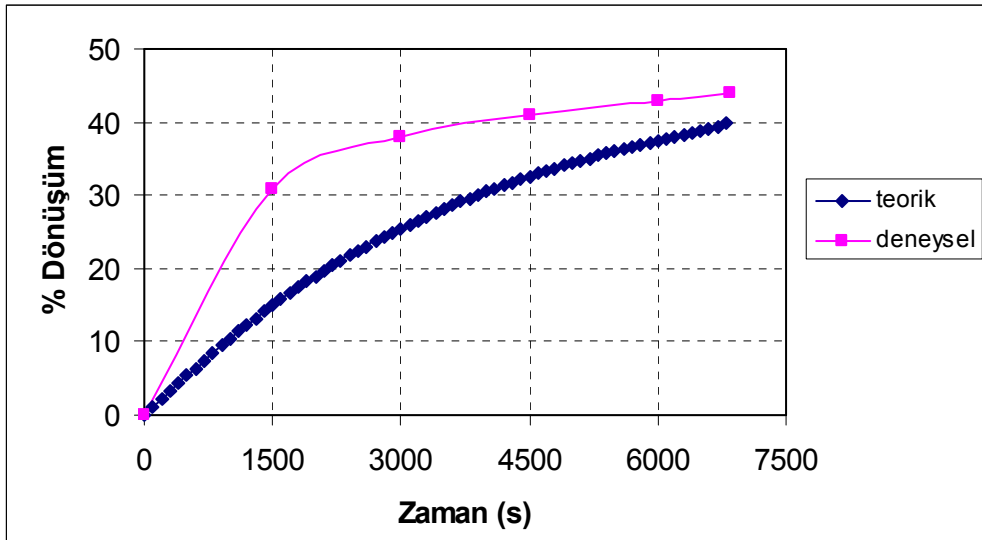


Şekil 10.15. Birinci işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

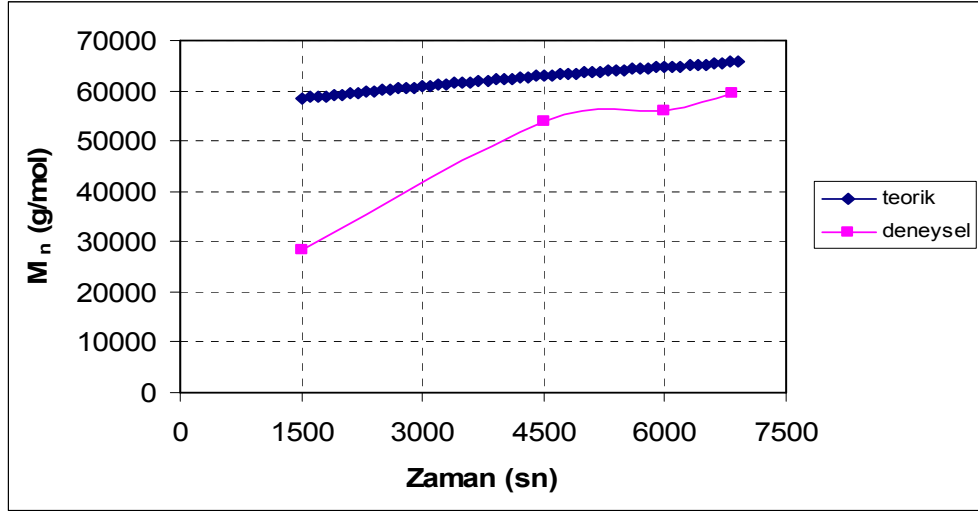


Şekil 10.16. Birinci işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

Dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.17’de, sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.18’de görülmektedir. Deney sonucunda %44 dönüşüm ve 59548 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir. Şekil 10.17 ve Şekil 10.18 incelendiğinde, 1500. saniyede alınan ilk numunede elde edilen deneysel dönüşüm, teorik olarak beklenene göre yüksek iken elde edilen molekül ağırlığı teorik olarak beklenenden daha düşüktür. Bu fark %60’ı dolu reaktöre aniden tüm başlatıcının atılması ile birlikte reaksiyon hızının aniden hızla artarak dönüşümün yükseldiği ancak ortaya çıkan fazla miktardaki ısı ile moleküller arası bağlar kırıldığı için elde edilen molekül ağırlığının azaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu fark reaksiyon sonuna doğru kapanmış ve teorik ile deneysel sonuçlar birbirine yaklaşmıştır.



Şekil 10.17. Birinci işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_r=6800$ sn)



Şekil 10.18. Birinci işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_r=6800$ sn)

Seçilen bu şartta yapılan dinamik ve kontrollü deneyler aracılığı ile kendinden ayarlamalı PID denetici performansı kolayca değerlendirilebilmiştir. Dinamik deneye ait sıcaklık-zaman grafiği Şekil 10.8 incelendiğinde başlatıcının aniden atılması durumunda kontrol programı devrede olmadığından reaktör içi sıcaklık 128 °C gibi çok yüksek bir sıcaklık değerine ulaşmıştır. Kontrollü deneyde elde edilen reaktör içi sıcaklık-zaman grafiği Şekil 10.13 incelendiğinde, kendinden ayarlamalı PID deneticinin ekzotermik polimerizasyon reaksiyonu sırasında açığa çıkan yaklaşık 26 °C sıcaklık artışına rağmen sistemi başarı ile kontrol ettiği görülmektedir. Ayrıca %40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığının hedeflendiği bu çalışmada dinamik deney sonucunda %60 dönüşüm ve 88582 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında ürün elde edilirken kontrollü çalışmalar sonucunda %44 dönüşüm ve 59548 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiş ve kendinden ayarlamalı PID denetici ile teorik sonuçlara daha yakın kalitede polistiren elde edildiği görülmüştür.

10.4.2. %45 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

%45 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 10.21 %45 dönüşüm için işletim koşulları

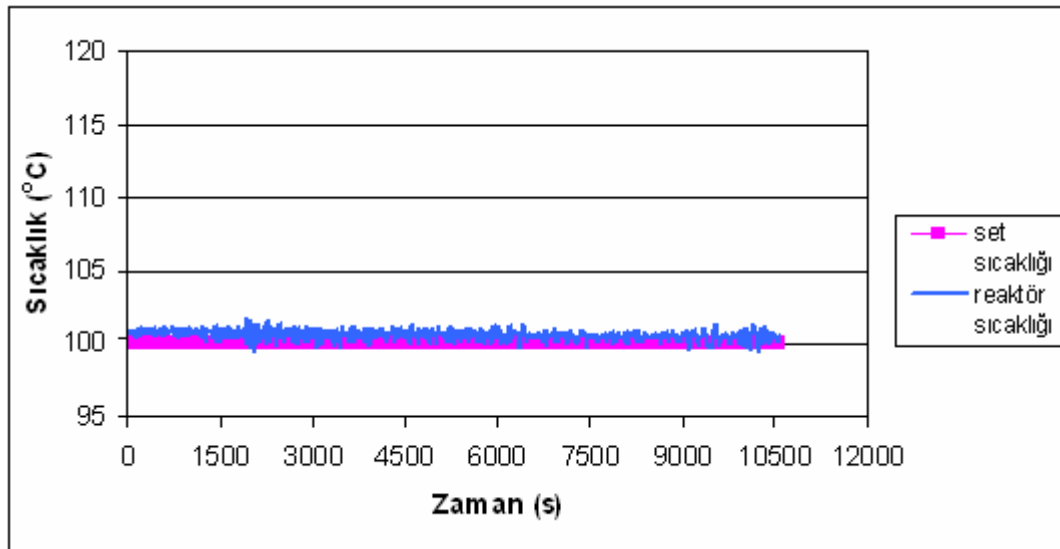
T_{ci} (°C)	m (ml/s)	M_o (mol/l)	I_o (mol/l)	T_R (°C)	t_f (s)
20	0,5	6,092	0,008	100	10600

Yığın genişliği 20, çaprazlama olasılığı (p_c) % 60, mutasyon olasılığı (p_m) % 2 ve maksimum nesil sayısı (M) 50 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.22’ de verilmiştir.

Çizelge 10.22 %45 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

t_1	a_1	a_2	b_0
-0,300000012	-0,50537635	0,254999995	0,001000000

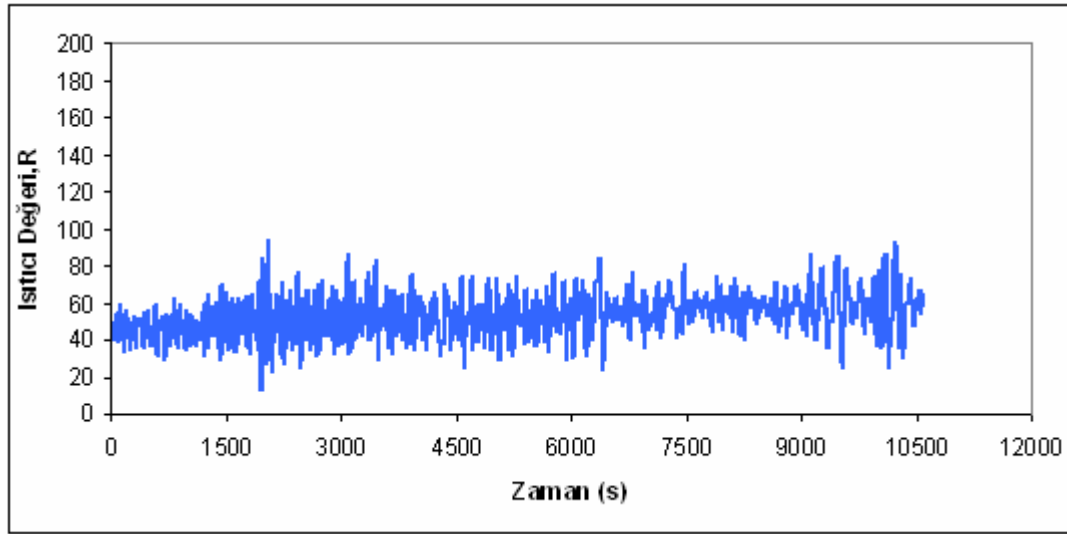
Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.19’da görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü çalıştırıldıktan sonra, zamanın sıfır olduğu anda başlatıcı sisteme verilerek belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır.



Şekil 10.19. İkinci işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10600$ sn)

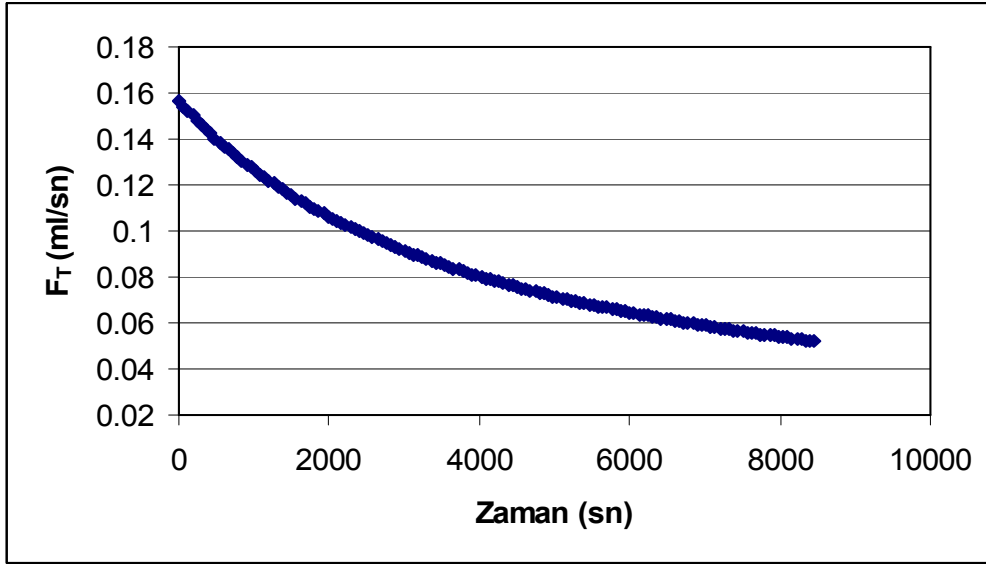
Şekil 10.19 incelendiğinde kendinden ayarlamalı PID denetici ile reaktör sıcaklığının set noktasında başarılı bir şekilde tutulduğu görülmektedir.

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.20’de verilmiştir.

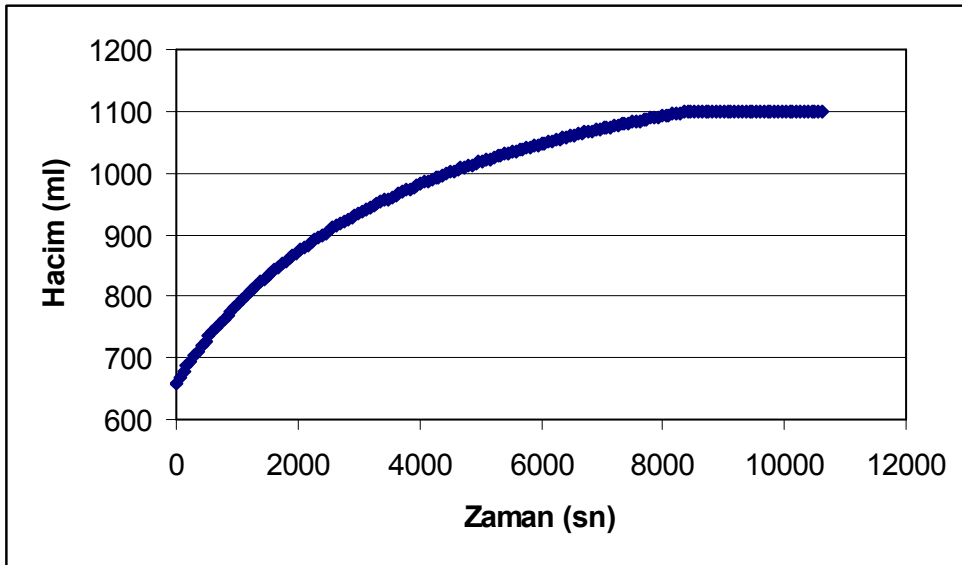


Şekil 10.20. İkinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn)

Monomer-çözücü kısmının reaktöre yarı-kesikli olarak beslendiği akış hızı profil değerleri Şekil 10.21’de ve buna bağlı olarak reaktör hacmindeki artış Şekil 10.22’de görülmektedir. Reaksiyon sırasında 8600 saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren teorik programda da dikkate alındığı gibi reaktör kesikli olarak çalışmıştır.

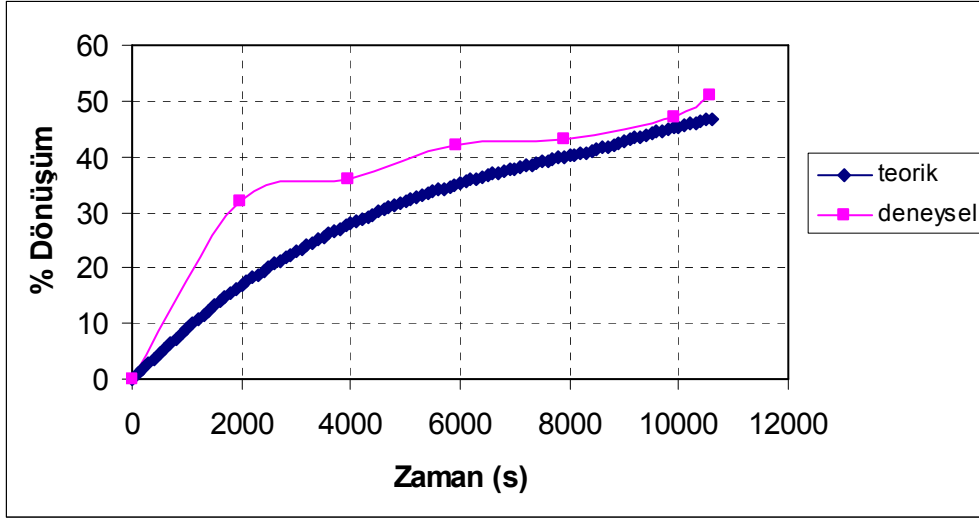


Şekil 10.21. İkinci işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn)

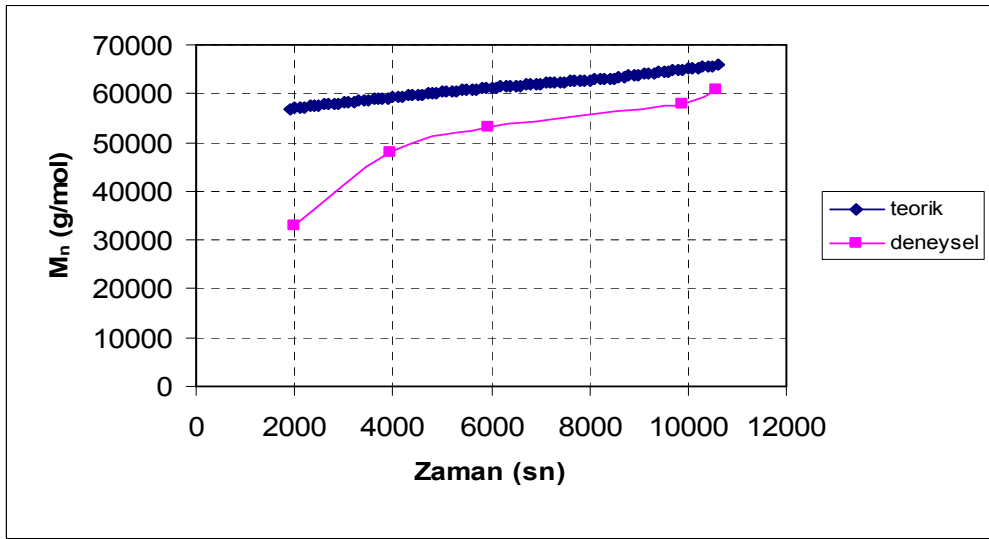


Şekil 10.22. İkinci işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn)

Dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.23'de, sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.24'de görülmektedir. Deney sonucunda %51 dönüşüm ve 60661 g/mol ortalama viskozite molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir. Yine alınan ilk numuneye ait dönüşüm teorik olarak beklenen değerden daha yüksektir ve molekül ağırlığı beklenen değerden daha düşük bir değerdir.



Şekil 10.23. İkinci işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn)



Şekil 10.24. İkinci işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn)

10.4.3. %52 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

%52 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.23' de gösterilmiştir.

Çizelge 10.23. %52 dönüşüm için işletim koşulları

T_{ci} (°C)	m (ml/s)	M_o (mol/l)	I_o (mol/l)	T_R (°C)	t_f (s)
20	0,5	6,092	0,008	104	9400

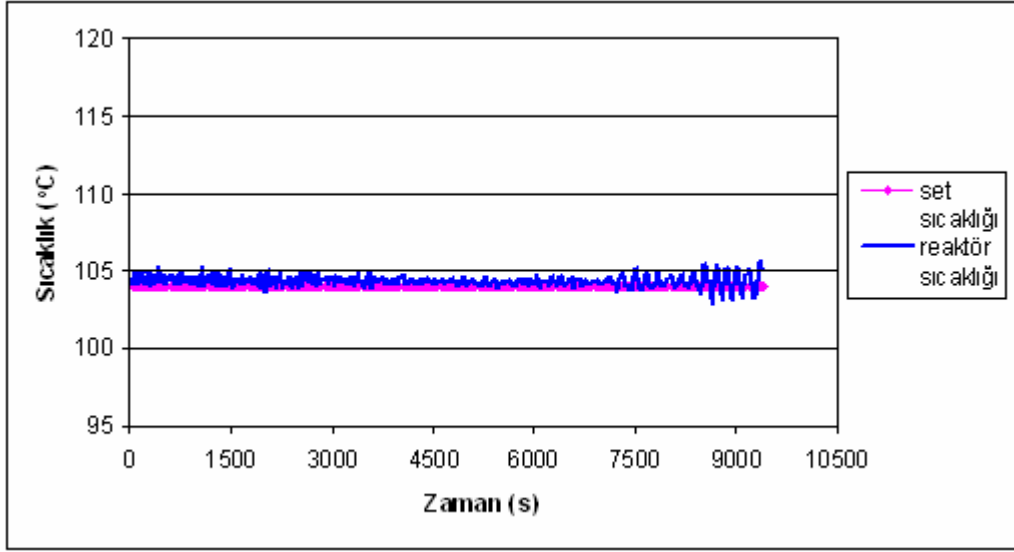
Yığın genişliği 20, çaprazlama olasılığı (p_c) % 60, mutasyon olasılığı (p_m) % 2 ve maksimum nesil sayısı (M) 50 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.24’ de verilmiştir.

Çizelge 10.24. %52 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

t_1	a_1	a_2	b_0
-0,300000012	-0,51906159	0,254999995	0,000998549

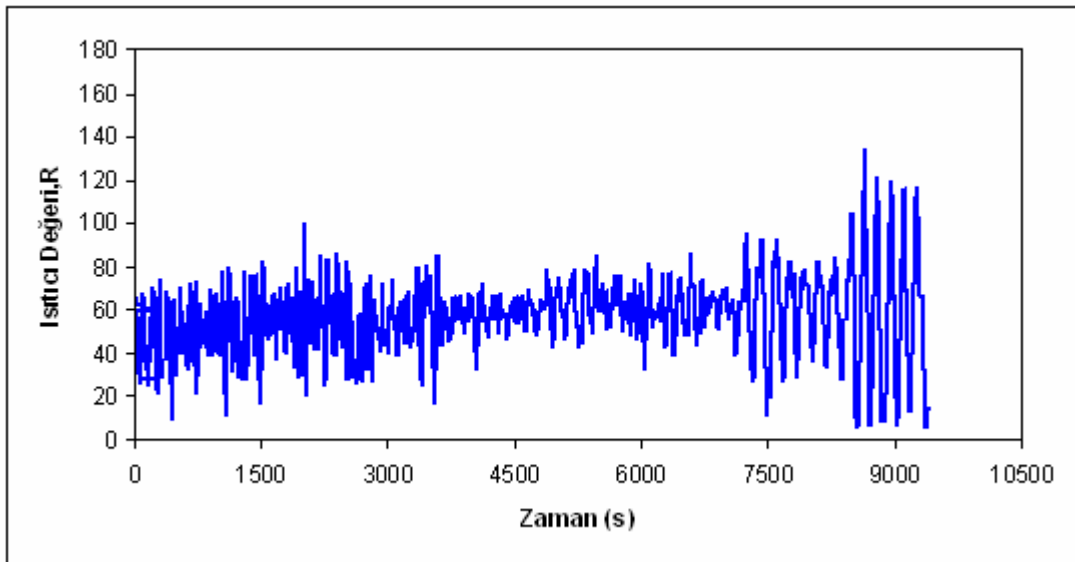
Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.25’de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü çalıştırıldıktan sonra, zamanın sıfır olduğu anda başlatıcı sisteme verilerek belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır.

Reaktör sıcaklığının zamanla değişimi için Şekil 10.25 incelendiğinde kendinden ayarlamalı PID denetici ile reaktör sıcaklığının set noktasında başarılı bir şekilde tutulduğu görülmektedir. Ancak deneyin son kısımlarında artan viskozite ile beraber güçleşen ısı iletimi neticesinde reaktör sıcaklığında set sıcaklığından sapmalar ve reaktör sıcaklığında salınmalar gözlenmiştir. Bu salınmalara bağlı olarak Şekil 10.26’dan da görüldüğü gibi ısıtıcının açıklık oranı da reaksiyon sonuna doğru hareketlilik göstermektedir.



Şekil 10.25. Üçüncü işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn)

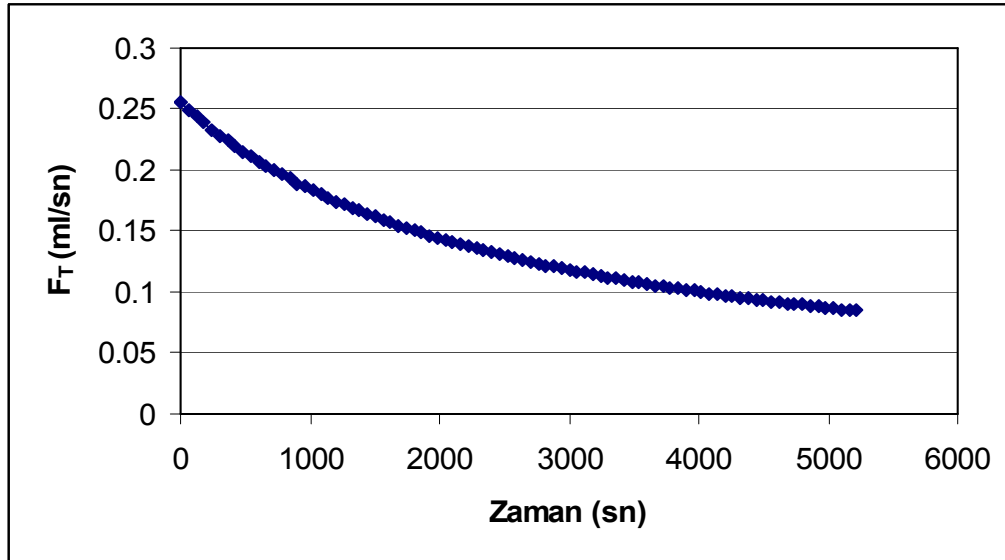
Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.26’da verilmiştir.



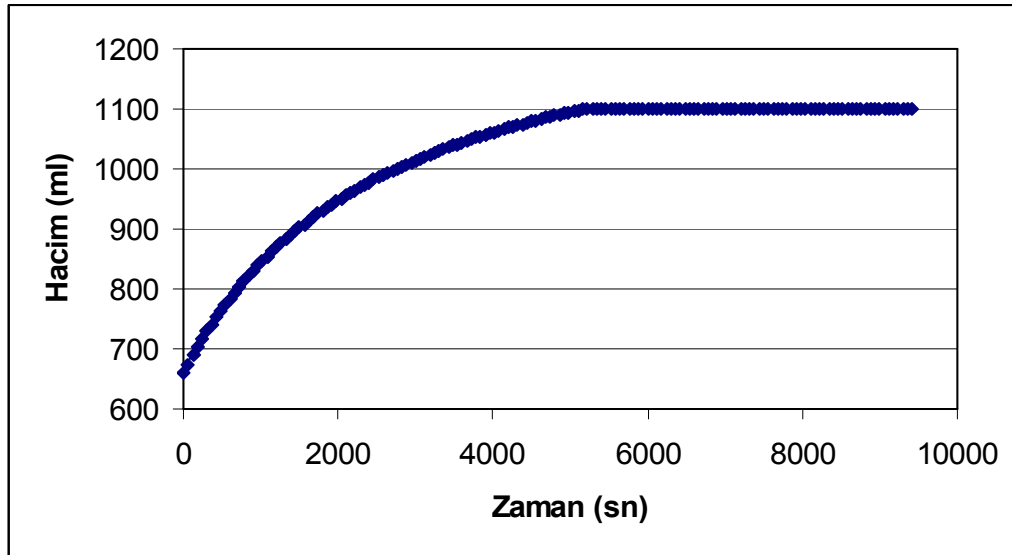
Şekil 10.26. Üçüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn)

Monomer-çözücü kısmının reaktöre yarı-kesikli olarak beslendiği akış hızı profil değerleri Şekil 10.27’de ve buna bağlı olarak reaktör hacmindeki artış Şekil 10.28’de

görülmektedir. Reaksiyon sırasında 5220 saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren teorik programda da dikkate alındığı gibi reaktör kesikli olarak çalışmıştır.

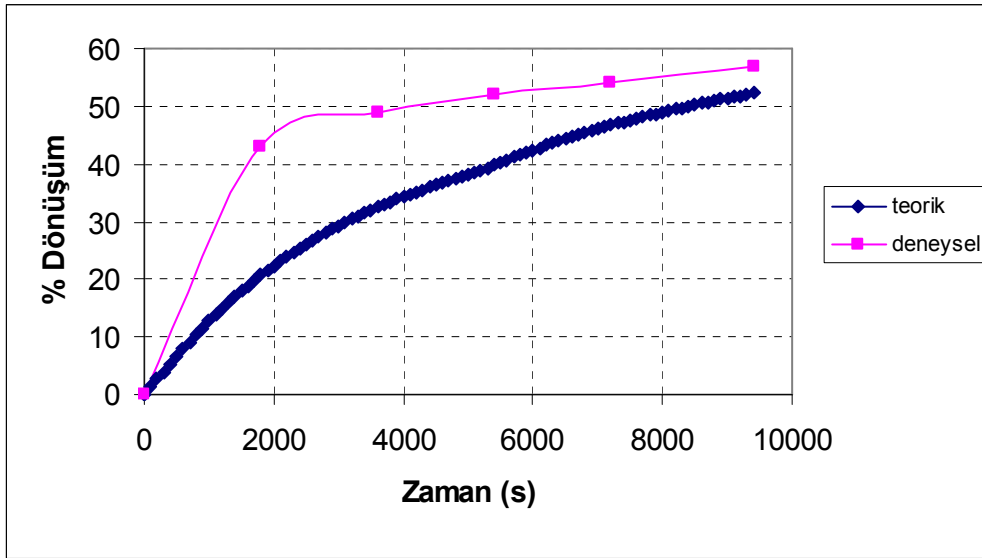


Şekil 10.27. Üçüncü işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_r=9400$ sn)

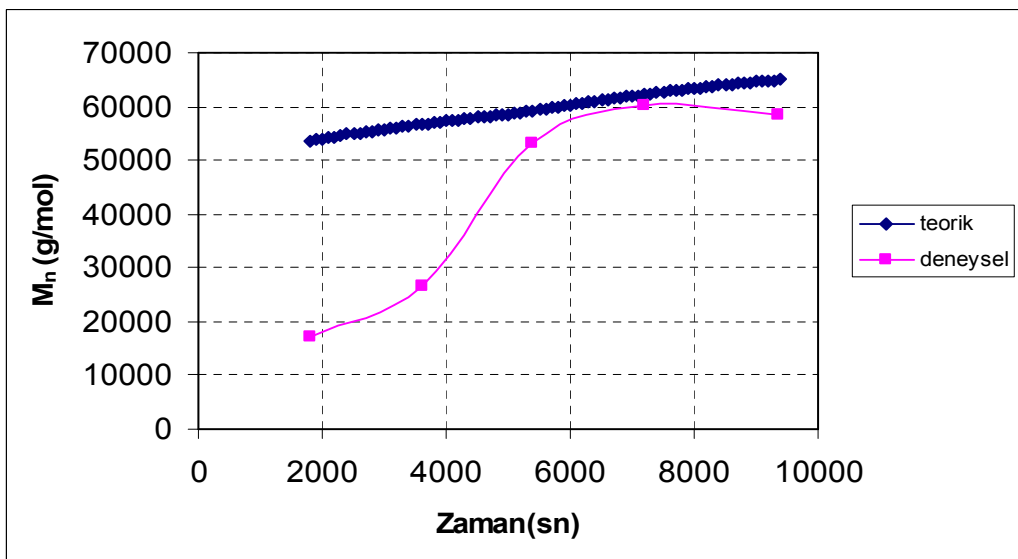


Şekil 10.28. Üçüncü işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_r=9400$ sn)

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşüm değeri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik dönüşümler Şekil 10.29’da, deneysel ve teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.30’da gösterilmiştir. Deney sonucunda %57 dönüşüm ve 58357 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.29. Üçüncü işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn)



Şekil 10.30. Üçüncü işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=104$ °C, $t_f=9400$ sn)

İlk numunede teorik sonuçlara göre daha yüksek dönüşüme ulaşılırken, ilk numunedeki düşük molekül ağırlık değeri bu kısımda da dikkat çekmektedir.

10.4.4. %33 dönüşüm ve $\overline{M}_n=131640$ g/mol için teorik ve deneysel çalışmalar

%33 dönüşüm ve 131640 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polistiren eldesi için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.25’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.25. %33 dönüşüm için işletim koşulları

T_{ci} (°C)	m (ml/s)	M_o (mol/l)	I_o (mol/l)	T_R (°C)	t_f (s)
20	0,5	6,092	0,003	102	6600

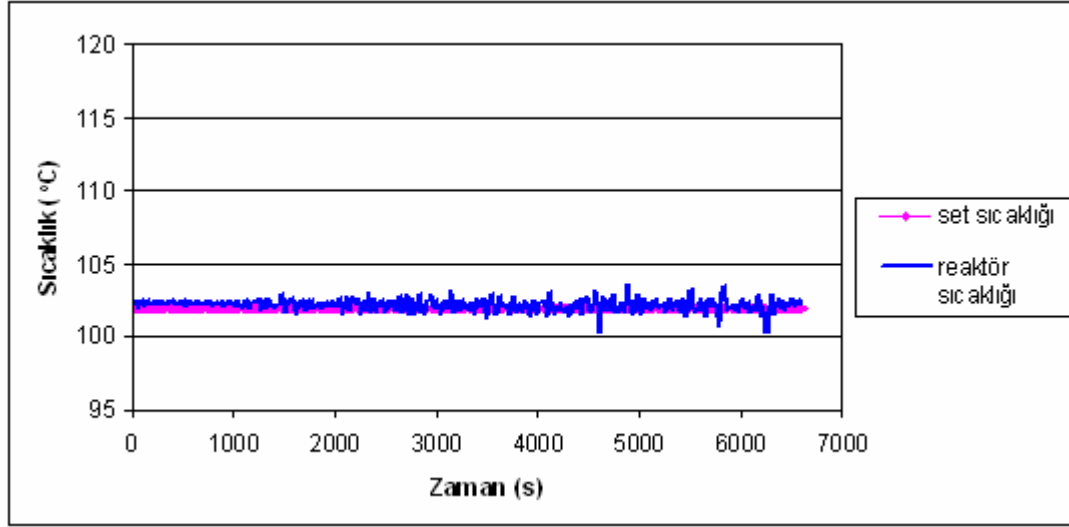
Yığın genişliği 20, çaprazlama olasılığı (p_c) % 60, mutasyon olasılığı (p_m) % 2 ve maksimum nesil sayısı (M) 50 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.26’ da verilmiştir.

Çizelge 10.26. %33 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

t_1	a_1	a_2	b_0
-0,300000012	-0,052297166	0,254999995	0,000997098

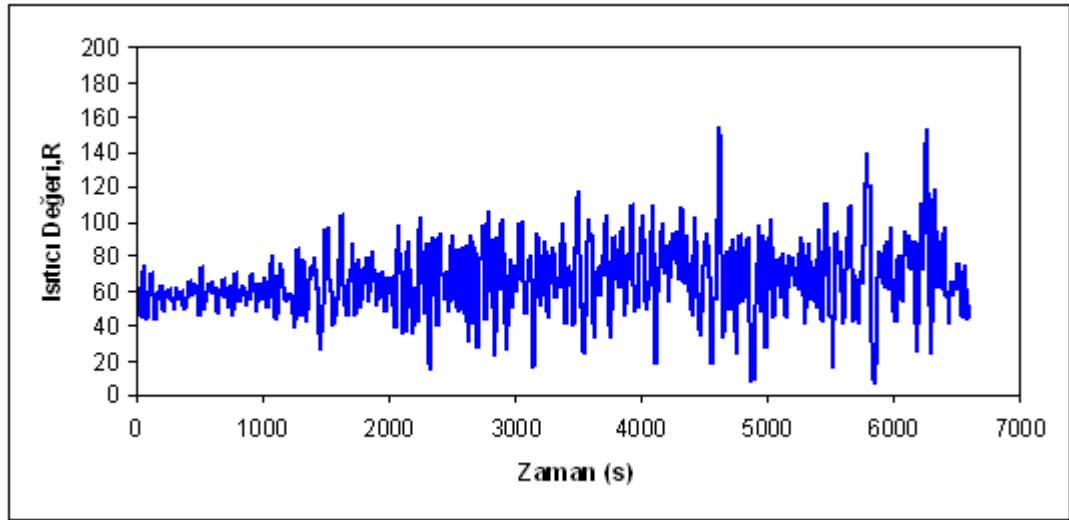
Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.31’de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü çalıştırıldıktan sonra, zamanın sıfır olduğu anda başlatıcı sisteme verilerek belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır.

Reaktör sıcaklığının zamanla değişimi için Şekil 10.31 incelendiğinde kendinden ayarlamalı PID denetici ile reaktör sıcaklığının set noktasında başarılı bir şekilde tutulduğu görülmektedir. Ancak deneyin son kısımlarında artan viskozite ile beraber güçleşen ısı iletimi neticesinde reaktör sıcaklığında set sıcaklığından sapmalar ve reaktör sıcaklığında salınmalar gözlenmiştir.



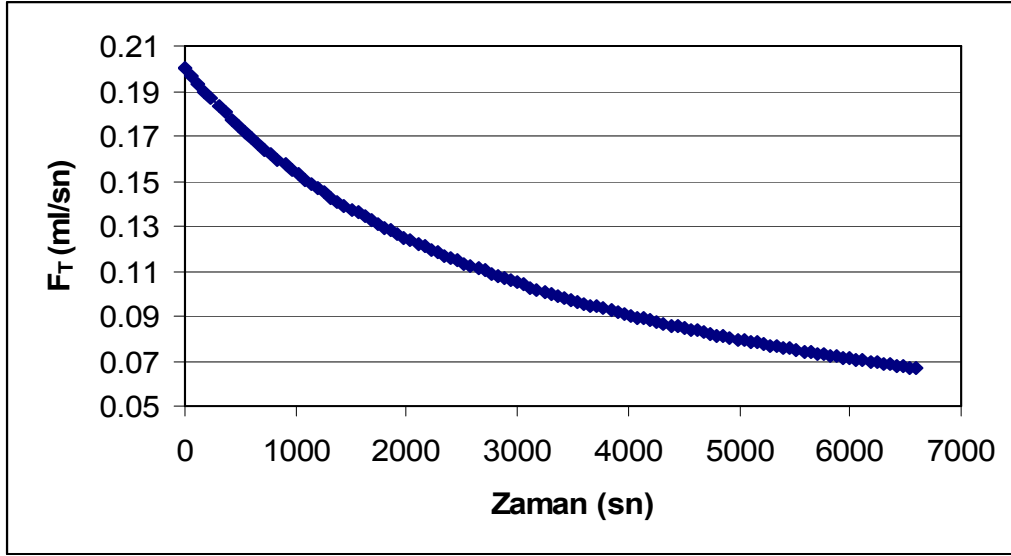
Şekil 10.31. Dördüncü işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.27’de verilmiştir.

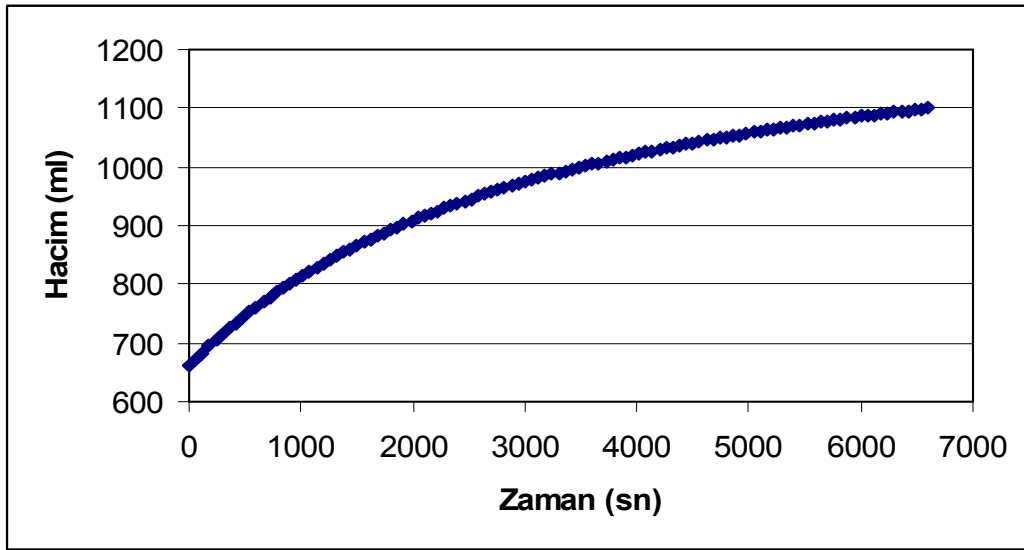


Şekil 10.32. Dördüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

Monomer-çözücü kısmının reaktöre yarı-kesikli olarak beslendiği akış hızı profil değerleri Şekil 10.33.’de ve buna bağlı olarak reaktör hacmindeki artış Şekil 10.34’de görülmektedir. Reaksiyon başladıktan 6600 saniye sonra reaktör hacmi dolmuş ve reaksiyon tamamlanmıştır.

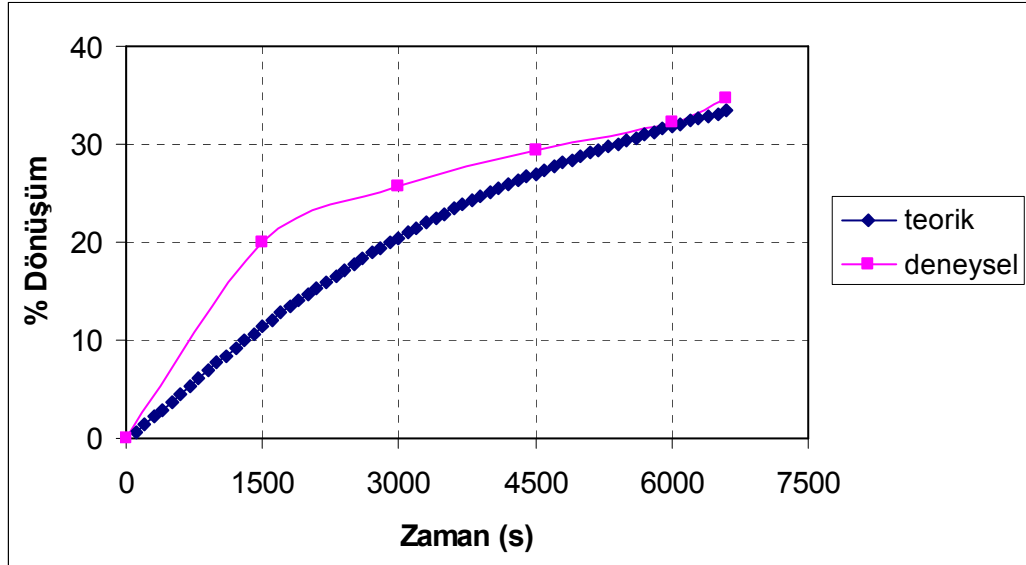


Şekil 10.33. Dördüncü işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

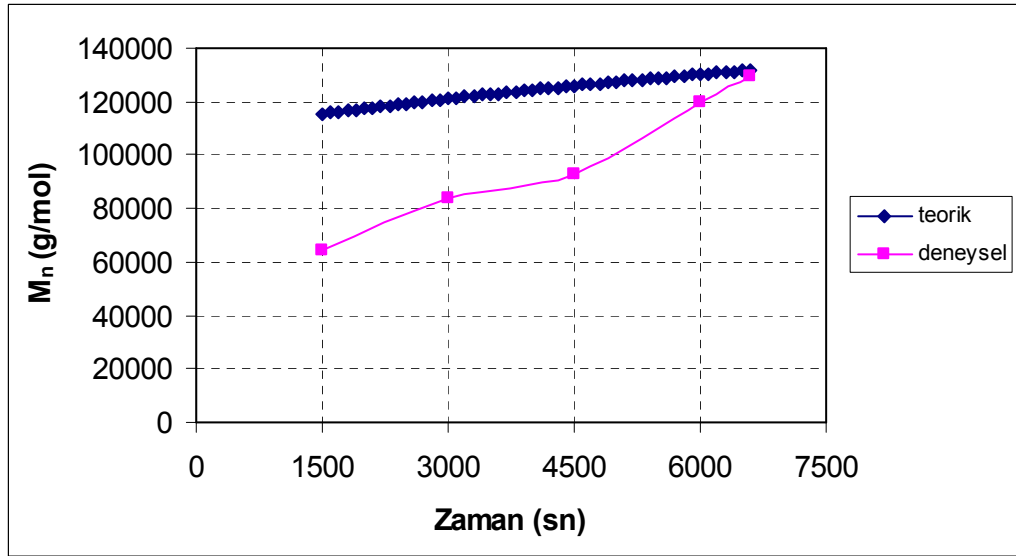


Şekil 10.34. Dördüncü işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşüm değeri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik dönüşümler Şekil 10.35'de, deneysel ve teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.36'da gösterilmiştir. Deney sonucunda %34 dönüşüm ve 129671 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.35. Dördüncü işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)



Şekil 10.36. Dördüncü işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

10.4.5. %50 dönüşüm ve $\overline{M}_n=25000$ g/mol için teorik ve deneysel çalışmalar

%50 dönüşüm ve 25000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.27'de gösterilmiştir.

Çizelge 10.27. %50 dönüşüm için işletim koşulları

T_{ci} (°C)	m (ml/s)	M_o (mol/l)	I_o (mol/l)	T_R (°C)	t_f (s)
20	0,5	6,092	0,025	102	6600

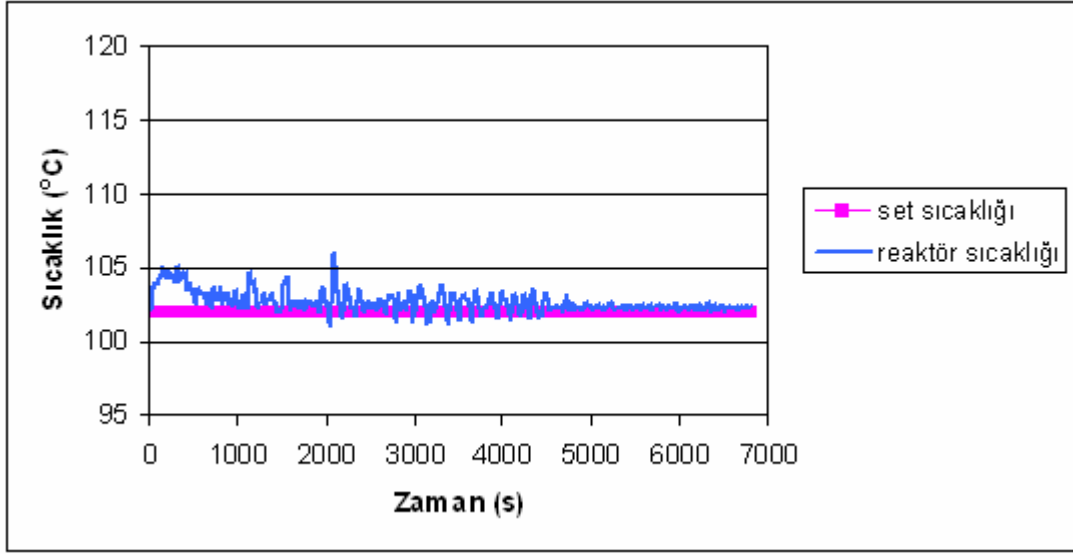
Yığın genişliği 20, çaprazlama olasılığı (p_c) % 60, mutasyon olasılığı (p_m) % 2 ve maksimum nesil sayısı (M) 50 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.28’ de verilmiştir.

Çizelge 10.28. %50 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

t_1	a_1	a_2	b_0
-0,297647071	-0,082991204	0,254503417	0,000944866

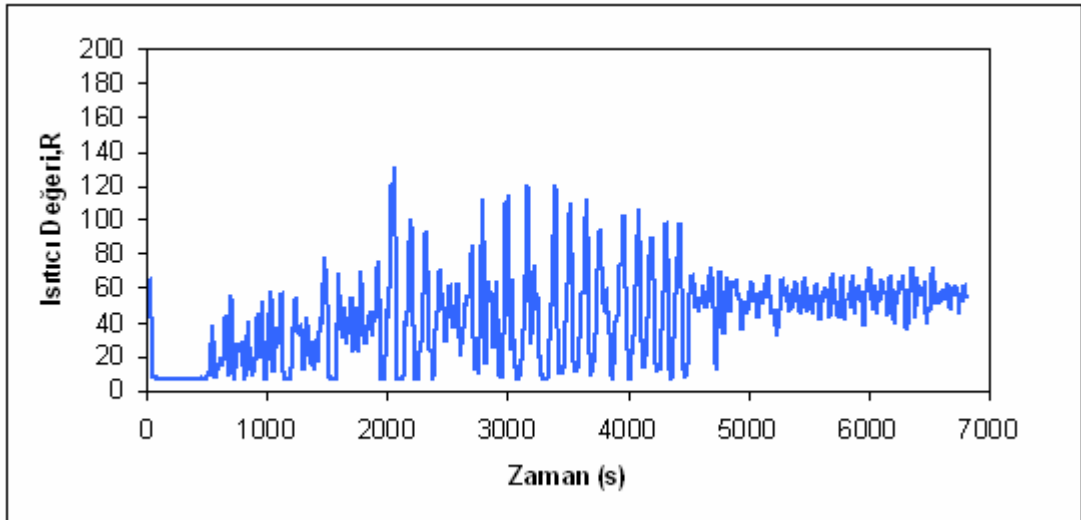
Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.37’de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü çalıştırıldıktan sonra, zamanın sıfır olduğu anda başlatıcı sisteme verilerek belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır.

Çalışmaya ait sıcaklık kontrolünün görüldüğü Şekil 10.37. incelendiğinde yüksek başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak başlatıcının sisteme atıldığı ilk zamanlarda diğer sistemlerden farklı olarak, set sıcaklığından bir miktar sapma görülmüş ve reaktör sıcaklığında çalışma boyunca çeşitli salınımlar gözlemlenmiştir. Yüksek başlatıcı konsantrasyonu nedeni ile kendinden ayarlamalı PID deneticinin kontrolde en çok zorlandığı sistemin bu olduğu söylenebilmektedir. Sisteme aniden eklenen yüksek başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyon başlangıcında şiddetli bir ısı çıkışı olmuş ve kontrol programının sistemi set noktasına çekip set sıcaklığında tutması biraz zaman almıştır.



Şekil 10.37. Beşinci işletim koşulunda reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

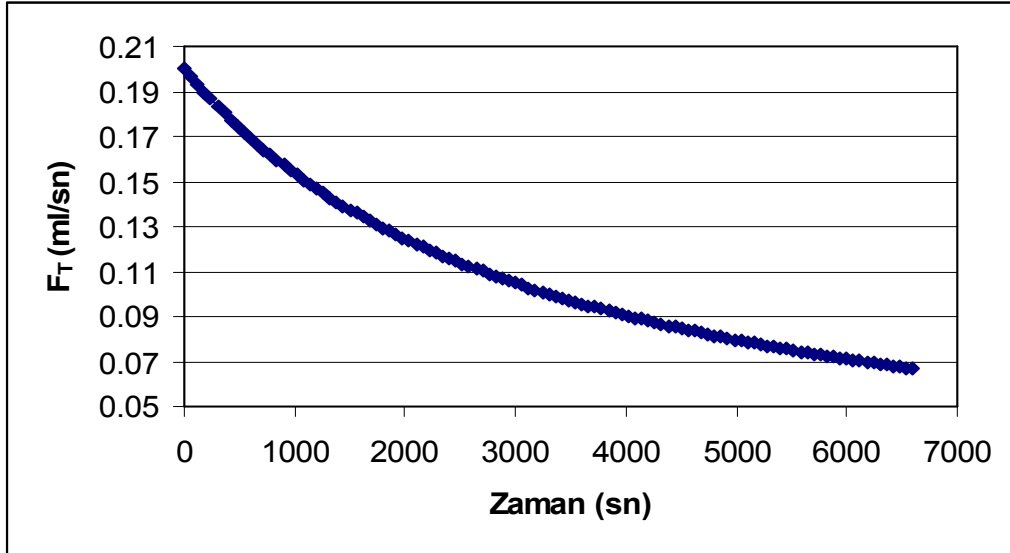
Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.32’de verilmiştir.



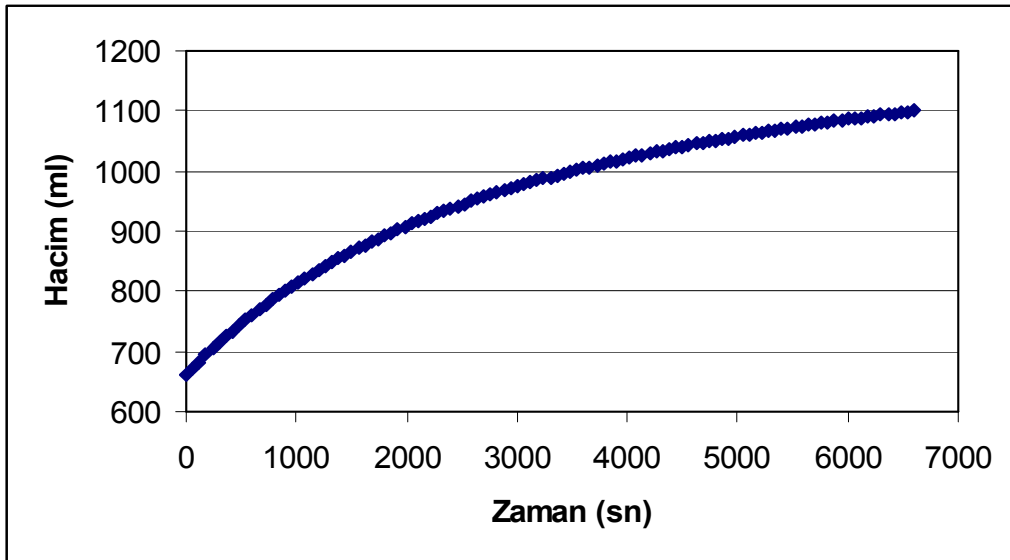
Şekil 10.38. Beşinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

Monomer-çözücü kısmının reaktöre yarı-kesikli olarak beslendiği akış hızı profil değerleri Şekil 10.39’da ve buna bağlı olarak reaktör hacmindeki artış Şekil 10.40’da

görülmektedir. Reaksiyon başladıktan 6600 saniye sonra reaktör hacmi dolmuş ve reaksiyon tamamlanmıştır.



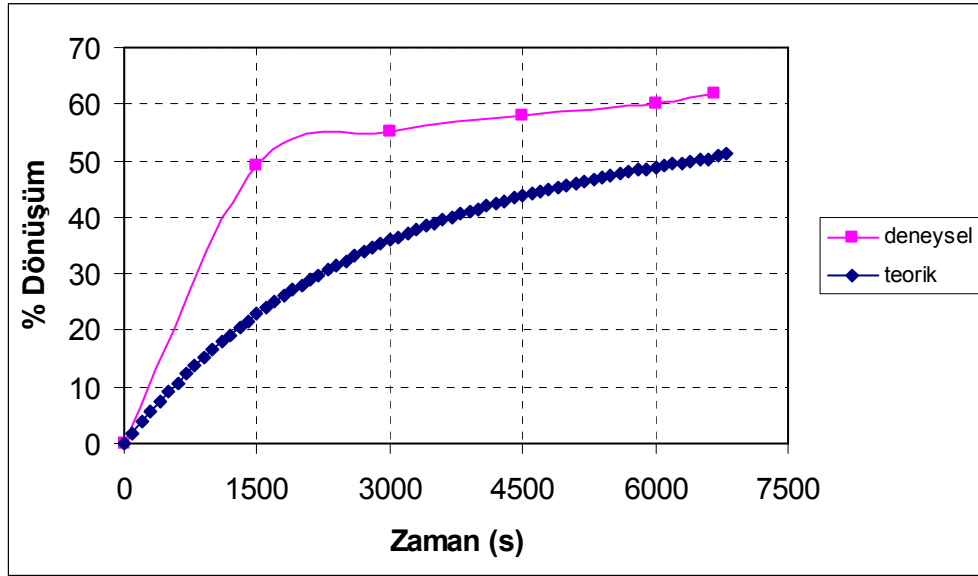
Şekil 10.39. Beşinci işletim koşulunda besleme akış hızının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)



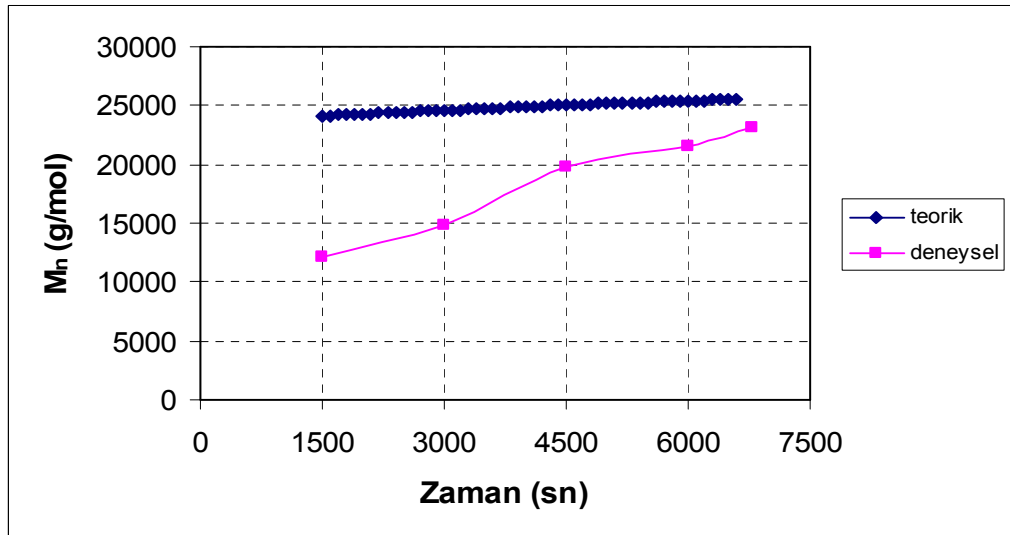
Şekil 10.40. Beşinci işletim koşulunda reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşüm değeri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik dönüşümler Şekil 10.41'de, deneysel ve

teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.42’de gösterilmiştir. Deney sonucunda %62 dönüşüm ve 23115 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.41. Beşinci işletim koşulunda polimer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)



Şekil 10.42. Beşinci işletim koşulunda sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t_f=6600$ sn)

Yarı-kesikli bu sistemde başlatıcı konsantrasyonunun daha da artırılması ile çok daha yüksek dönüşüm ve düşük molekül ağırlığına ulaşılması olasıdır ancak

başlatıcının yüksek miktarda aniden eklenmesi laboratuvar ölçeklide olsa çeşitli kötü sonuçlara neden olabileceğinden daha yüksek başlatıcı konsantrasyonlarında çalışılması tercih edilmemiştir. Ancak seçilen bu şartlarda yapılan deneysel çalışmalar ile başlatıcı konsantrasyonu ile dönüşüm ve molekül ağırlığı arasındaki teorik bağlantı deneysel olarakta gösterilebilmiştir.

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Proses kontrolün, birçok üretim tesisinde olduğu gibi polimer tesisinin işletimi ve ekonomisinde çok stratejik bir etkisi vardır. Yarı-kesikli polimerizasyon reaktörleri doğrusal olmayan sistemlerdir ve otomatik kontrolleri karmaşıktır. Bu nedenle bu çalışmada yarı kesikli bir polistiren reaktörünün sıcaklık kontrolü incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada geliştirilen kontrol stratejisi, yalnız polistiren de değil diğer polimerlerin üretimi aşamasında da kullanılma özelliğini taşımaktadır.

Literatürde yarı-kesikli sistemler üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır ancak son zamanlarda hız kazanmıştır. Sürekli reaktörlerde iyi kontrol ile yüksek kapasitede polimer üretimi gerçekleştirilmektedir ancak bakım-onarım işlemlerinde özellikle üretim esnasında meydana gelen tıkanmalar ciddi problem oluşturmaktadır. Kesikli sistemlerde ise ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıнын uzaklaştırılması ve artan viskozitenin önlenmesi zordur. Bu nedenle yarı-kesikli polimer reaktörleri son zamanlarda polimerizasyon işlemlerinde kullanılan önemli bir reaktör çeşididir. Yapılan bu çalışma literatürde yarı-kesikli polimer reaktörleri ile ilgili genelde teorik çalışmalar yapılması nedeni ile önemlidir. Çünkü bu çalışma hem teorik hem de deneysel kısmı kapsadığından elde edilen sonuçlar karşılaştırılıp yorumlanabilmektedir. Yarı-kesikli polimer reaktörlerinde değişen hacim nedeni ile elde edilen model denkliklerinin analitik çözümü diğer sistemlere göre daha zordur ancak monomer, çözücü ve başlatıcının farklı besleme stratejileri ile beslenmesi neticesinde yüksek kalitede ürün eldesi olasıdır. Başlatıcının sisteme aniden atıldığı bu çalışmada, monomer-çözücü kısmının %40'ı sisteme belirlenen akış hızı profili ile yarı kesikli olarak beslenerek reaktörün yarı-kesikli çalışma süresi uzamıştır ve belirlenen şartlarda reaktör daha sonra kesikli çalıştırılmıştır.

Sistem parametreleri çevre koşullarına göre değiştiğinden geleneksel PID gibi endüstriyel deneticilerin parametrelerinin belirli aralıklarla gözden geçirilmesi ve değişen sisteme uygun olarak tekrar belirlenmesi zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenle

bu çalışmada denetici olarak ileri kontrol sistemlerinden kendinden ayarlamalı PID seçilmesi uygun görülmüştür.

Kendinden ayarlamalı PID parametrelerinin bulunmasında son zamanlarda karmaşık sistemlerde çok tercih edilen bir optimizasyon yöntemi olan Genetik Algoritma metodu kullanılmıştır. Kontrol sisteminin ayar parametreleri (t_1 , a_1 , a_2 , b_0) genetik algoritma ile seçilmiş ve seçilen parametre değerlerinin IAE değeri göz önüne alınarak sistemi ne kadar iyi kontrol edeceğine bakılmıştır. En az hatanın olduğu ayar parametre değerleri alınmış ve kontrol sisteminde yerine yazılarak sistem kontrolü gerçekleştirilmiştir. Çaprazlama, mutasyon maksimum nesil sayısı ve popülasyon büyüklüğü gibi parametreler GA performansı üzerinde doğrudan etkilidir. Bu nedenle yapılan teorik çalışmalar sonucunda popülasyon büyüklüğü 20, maksimum nesil genişliği 50, çaprazlama olasılığı %60 ve mutasyon olasılığı %2 olarak seçilmiş ve bu değerlerde çalıştırılan Genetik Algoritma ile sistem için en uygun kendinden ayarlamalı PID denetici parametreleri bulunmuştur. GA kullanılarak hazırlanan teorik programda turnuva seçimi kullanılmıştır. Bu yöntemin avantajı herhangi bir kromozomun süreç sırasında kaybedilme olasılığı diğer seçim yöntemlerine göre daha azdır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda reaktör hacminin %60'ının dolu olması gerektiği belirlenmiştir. %50, %55 gibi çeşitli başlangıç doluluk değerlerinde reaktörün dolması için geçecek süre beklenemeyecek kadar uzundur. %60 başlangıç doluluk hacim değeri deneysel çalışmaların yapılabilineceği en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Başlatıcının aniden reaktöre atılması ile ciddi şekilde artan reaksiyon hızı sonucu ilk numunedeki dönüşüm değeri, seçilen tüm koşullarda, teorik olarak beklenen değere göre oldukça yüksektir. Buna karşın artan dönüşümle beraber bu ilk numune için deneysel olarak ulaşılan molekül ağırlığı ise daha düşük bir değerdir. Başlatıcının aniden atıldığı bu sistemde reaksiyon hızının aniden artması ile dönüşüm yükselmekte ancak reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıнын moleküller arasındaki bağları kırması nedeni ile molekül ağırlığı aynı oranda artmamaktadır. Teorik olarak

hedeflenen molekül ağırlığı değerine ancak son numunede reaksiyon sonunda ulaşıldığı gözlenmiştir. Ayrıca tüm başlatıcının aniden reaktöre atılması ile aktifleşen radikaller hızlı bir şekilde monomerlerle polimer oluşturmaya başlamışlardır ve ilerleyen süre içinde sisteme taze monomer beslemesi yapılsada başlatıcı radikalleri hızlıca harcandığından dönüşüm belirli bir değerde kalmıştır. Özellikle kesikli sistemlere göre daha yüksek dönüşüm ve molekül ağırlığı beklenen yarı-kesikli sistemlerde dönüşüm ve molekül ağırlığının çok daha yüksek değerlere ulaşabilmesi için başlatıcının sisteme aniden atılmaması gerektiği, çözücü içinde çözülen başlatıcının yapılacak bir optimizasyon neticesinde elde edilen optimum akış hızı ile reaktöre beslenmesi gerektiği düşünülmektedir.

Çalışmada sistemin reaksiyon sıcaklığına ısıtılmasında reaktöre daldırılan dalgıç bir ısıtıcı kullanılmıştır. Isıtıcı seramik boncuklara tel sarılarak hazırlanmaktadır. Bu tip ısıtıcıların dikey değil yatay sistemler için uygun olması ve akımın geçmesiyle genişleyen tellerin aşağı doğru yığılarak birbirine temas etmesi ve ısıtıcının yanması deneysel aşamada karşılaşılan önemli bir sorundur. Yarı-kesikli bu sistemde, reaktörün ancak belirli bir kısmının dolu olması nedeni ile, reaktöre dik şekilde daldırılan ısıtıcının belirli bir kısmı çözelti ile temas edebilmekte ve ısıtıcının tüm gücü sisteme aktarılamamaktadır. Ayrıca sistemi yatışkın koşula ısıtma süreci uzamakta ve meydana gelen termal polimerleşme sonuçları etkilemektedir. Tüm bunlara bağlı olarak daha geniş çapa sahip, tabandan ısıtmanın gerçekleştirilebildiği yarı-kesikli bir reaktör tasarlanması önerilebilir.

Deney sisteminde, hedeflenen değerlere ulaşılabilmesi açısından sistem değişkenlerinin dikkatli bir şekilde izlenmesi gerekmektedir. Reaksiyon başlatılmadan önce sistemin yatışkın koşula sağlıklı bir şekilde geldiğinden emin olunmalıdır. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı polimerleşme boyunca sabit olmalıdır. Soğutma suyu giriş ve çıkış bağlantılarının ve reaktör kapağının sıkı kapalı olması önemlidir. Reaktör sisteminin kurulumunda, termoçift reaktör içine tam ortadan ölçüm alacak şekilde, ısıtıcıdan uzak, reaktörün iç çeperine ve karıştırıcıya temas etmeyecek şekilde yerleştirilmelidir. Karıştırıcı reaktör ortasının biraz daha aşağısında tabanına yakın mesafede durmalıdır ve karıştırma hızı önemli bir

parametredir. Yüksek hızlarda sistemde soğuma meydana gelirken düşük hızlarda ise homojen karışım sağlanamayacak olması nedeni ile bu çalışmada karıştırma hızı önceki çalışmalarda dayanarak 300 devir/s seçilmiştir. Azot gazı reaktöre dibinden verilerek hem radikal aktifliği sağlanmış hem de kısmi karıştırma etkisinden yararlanılmıştır. Sistemde bulunan geri soğutucudan geçen suyun şiddetinin deney boyunca azalmadan maksimum seviyede tutulması hacim azalmasının önlenmesi anlamında önemlidir. Bu ve daha birçok nokta göz önünde bulundurularak sistemin tümünün doğru ve emniyetli olduğundan emin olunmalıdır. Reaksiyon başladıktan sonra ortaya çıkacak herhangi bir sorundaki müdahale sisteme bozucu etki olarak ulaşacağından istenmeyen bir durumdur.

Polimer deneylerine başlamadan önce su ile benzer deneyler yapılarak kontrol performansından emin olunduktan sonra polimer deneylerine geçilmiştir. Su deneylerinde reaktör içi stiren-toluen karışımı yerine su ile doldurularak gerekli işletim şartları sağlanmıştır. Su deneyleri ile hem polimer deneylerinde kullanılan kimyasallardan tasarruf sağlanmıştır hem de sistemin reaksiyon sıcaklığına ısıtılması sırasındaki ısıtıcıya ait yatışkın değer belirlenmiştir. Soğutma suyuna basamak etki verilmesi ile kontrol programı devreye alınıp sisteme taze besleme yapılmaya başlanmıştır. Daha sonra sisteme ait sıcaklık kontrolü izlenerek en iyi şekilde kontrolün gerçekleştirildiği görüldükten sonra polimer deneylerine geçilmiştir.

Çalışmada hedeflenen ürüne ulaşılmasının kontrolü açısından seçilen üç farklı koşulda deneyler gerçekleştirilmiştir ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı ile %40-45-52 dönüşüme ulaşılmaya çalışılmıştır.

%40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığının hedeflendiği şart için bir dinamik ve bir kontrol olmak üzere iki adet deney yapılmıştır. Dinamik deney sonucunda %60 dönüşüm ve 88582 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polistirene ulaşılırken kontrollü deney sonucunda %44 dönüşüm ve 59548 viskozite ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir. Yapılan dinamik deney neticesinde elde edilen ürünün özellikleri hedeflenen değerden oldukça sapmıştır ancak kontrollü deney sonuçlarında hedeflenen değerlere yakın

özellikte polimer elde edilmiştir ve bu değerler kabul edilebilir değerlerdir. Ayrıca kendinden ayarlamalı PID deneticinin 26 °C gibi ciddi bir sıcaklık farkını çok başarılı bir şekilde kontrol edebildiği de ulaşılan sonuçlar arasındadır.

%45 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı hedeflenen çalışma şartında deneysel olarak %51 dönüşüm ve 60661g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir.

%52 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı hedeflenen çalışma şartında deneysel olarak %57 dönüşüm ve 58357 g/mol molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir.

Yapılan teorik çalışma sonucunda, başlatıcı konsantrasyonu ile molekül ağırlığı ve dönüşüm arasında bir bağlantı olduğu görülmüştür. Simulasyon programında başlatıcı konsantrasyonunun artması ile dönüşüm oldukça artmakta ancak molekül ağırlığı ciddi şekilde azalmaktadır. Bunun deneysel olarak ispatlanabilmesi açısından 0.003 mol/l ve 0.025 mol/l gibi oldukça düşük ve yüksek başlatıcı konsantrasyonları seçilerek aynı sıcaklık (102°C) ve sürede (6800s) deneyler gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak hedeflenen 0.003 mol/l başlatıcı konsantrasyonu ile %33 dönüşüme ve 131640 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak iken yapılan deneysel çalışmada %34 dönüşüme ve 129671 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığına ulaşılmıştır. 0.025 mol/l başlatıcı konsantrasyonu ile %50 dönüşüm ve 25000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı hedeflenirken deneysel olarak %62 dönüşüm ve 23115 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir. Böylelikle teorik olarak belirlenen bağlantı deneysel olarakta gösterilebilmiştir.

Yüksek başlatıcı konsantrasyonunun seçildiği deney sisteminde ($I_0=0.025$ mol/l) başlatıcı fazla miktarda ve aniden sisteme atıldığı için reaktör içi sıcaklıkta fazla salınma gözlenmiş ve kendinden ayarlamalı PID deneticinin kontrolde en çok zorlandığı sistem olarak belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma yarı-kesikli bir polistiren reaktöründe hem deneysel hem de teorik sonuçlar içermesi ve bu sonuçların karşılaştırılıp yorumlanabilmesi nedeni ile önemlidir. Teorik ve deneysel sonuçların birbirine yakınlığı kabul edilebilir değerlerdedir. Arada bulunan farklılık ise modelleme aşamasında dikkate alınmayan ancak deneysel çalışma sırasında ortaya çıkan jel etkisidir. Jel etkisi, reaksiyonun ilerleyen aşamalarında azalan başlatıcı ve monomer konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyon hızının azalması beklenirken dönüşümün beklenmeyen bir şekilde artması ile kendini göstermiştir ve deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında ufak farklılıklara yol açmıştır.

Teorik programda hedef değerler dönüşüm ve sayıca ortalama molekül ağırlığı üzerinden seçilirken deneysel çalışma boyunca alınan numuneler ile dönüşüm ve viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Ancak ortalama molekül ağırlığı konusunda daha sağlıklı sonuçlara ulaşılması açısından viskozite, ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı gibi birden fazla molekül ağırlık ölçümü yapılarak sonuçlar değerlendirilmelidir. Ayrıca elde edilen polimerin dönüşüm ve molekül ağırlığı kadar molekül ağırlık dağılımının da çok önemli olduğu bilinmektedir. Son zamanlarda polimer karakterizasyonunda oldukça önem kazanan Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile deney boyunca alınan numunelerin analiz edilmesi kesinlikle önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., "Control of a polymerization reactor by fuzzy control method with genetic algorithm", *Computers and Chemical Engineering*, 27: 1031-1040 (2003).
2. Altınten, A., Erdoğan, S., Alioğlu F., Hapoğlu, H., Alpbaz M. "Application of adaptive PID control with genetic algorithm to a polymerization reactor", *Chem. Eng. Comm.*, 1158-1172 (2004).
3. Bhat, S.A., Sharma, R., Gupta, S.K., "Simulation and Optimization of the Continuous Tower Process for Styrene Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 94: 775-788 (2004).
4. Chylla, R.W., Haase D.R. "Temperature control of semibatch polymerization reactors", *Computers Chem. Engng*, 17: 257-244 (1993).
5. Chylla, R.W., Campbell J.D., "Dynamics of semibatch polymerization reactors: II. pilot-plant study", *AIChE Journal*, 43: 157-165 (1997).
6. Curteanu, S., Bulacovschi, V., "Free radical polymerization of methyl methacrylate: modelling and simulation under semibatch and nonisothermal reactor conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 74: 2561-2570 (1999).
7. Curteanu, S., "Modelling and simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions", *Central European Journal of Chemistry*, 69-90 (2003).
8. Curteanu, S., Petrila, C., "Neural Network Based Modelling for semibatch and nonisothermal free radical polymerization", *International Journal of Quantum Chemistry*, 106: 1445-1456 (2006).
9. Rantow, F. S., M. Soroush, and M. C. Grady, "Optimal Control of A High Temperature Semi Batch Solution Polymerization Reactor", *American Control Conference (ACC)*, Portland, 3102-3107 (2005).
10. 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).
11. 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).

12. Makvana, Y., Moudgalya, K.M., Khakhar, D.V., "Modeling of Industrial Styrene Polymerization Reactors", *Polymer Engineering and Science*, 37: 1073-1081 (1997).
13. Özkan, G., Özen, Ş., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., , "Nonlinear control of polymerization reactor", *Computers and Chemical Engineering*, 25: 757-763 (2001).
14. Park, M., Rhee, H., "Property evaluation and control in a semibatch MMA/MA solution copolymerization reactor", *Chemical Engineering Science*, 58: 603 – 611 (2003).
15. 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).
16. Sundaram, B.S., Upreti, S.R., Lohi, A., "Optimal control of batch MMA polymerization with specified time, monomer conversion, and average polymer molecular weights", *Macromol. Theory Simul.* , 14: 374-386 (2005).
17. Teng, T.K., Shieh J.S., Chen, C.S., "Genetic algorithms applied in online autotuning PID parameters of a liquid-level control system", *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 25: 433-450 (2003).
18. Teymour, F., "Dynamics of semibatch polymerization reactors: I. Theoretical Analysis", *AIChE Journal*, 43: 145-156 (1997)
19. 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).
20. Warwick, K., Kang, Y., "Self tuning propotional integral derivative controller based on genetic algorithm least squares", *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 212: 437-448 (1998).
21. 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).
22. Wu, J., Shan, G., "Kinetic and molecular weight control for methyl methacrylate semibatch polymerization II. Open control", *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 4399-4405 (2006).
23. Yamamoto, T., Fujii, K., kaneda, M., "Self-tuning temperature control of polymerizing reactor" *International Conference and Control Applications*,., Trieste, Italy, 1110-1113 (1998).

24. Zavala, V.M., Tlacuahuac, A.F., Lima, E.V., “ Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production”, *Chemical Engineering Science*, 60: 3061-3079 (2005).
25. Zeaiter, J., Romagnoli, J.A., Barton, G.W., Gomes, V.G., Hawkett, B.S. Gilbert, R.G., “Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors:Modelling. Validation and effect of operating conditions”, *Chemical Engineering Science*, 57: 2955-2969 (2002).
26. Pişkin E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitabevi*, 1-17, 83-108 (1987).
27. Gürü M. ve Yalçın H., “Malzeme Bilgisi”, *Palme Yayıncılık*, 281-319 (2002).
28. Tsuruta T., “ Polimer Kimyası”, *Seç Yayın Dağıtım*, 12-14 (2001).
29. İnternet : Balıkesir Üniversitesi “Polimer Kimyası”
http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer_kimyasi/molekuleragirliklar.htm
(2008).
30. Hasaltun, A., “Kesikli bir polimerizasyon reaktörünün dinamik matriks kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 13-19 (1996).
31. Karakurt, S., “Yarı-kesikli polimer reaktörlerinde genetik algoritma kullanarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 30 (2007).
32. Doğan, M., “Öz ayarlamalı PID konrolör”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4-5 (2006).
33. Ketevanlıoğlu, F., “Soğutma ceketli kesikli bir polistiren reaktörünün Genetik Algoritma kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 46-48,59-61 (2004).
34. Er, H., Çetin, M.K., Çetin, E.İ., “Finansta evrimsel algoritmik yaklaşımlar:Genetik Algoritma uygulamaları”, *Akdeniz İ.İ.B.F. Dergisi*, 10:73-94 (2005).
35. Kalaycı, T.E., “Yapay zeka teknikleri kullanan üç boyutlu grafik yazılımları için “Extensible 3D”(X3D) ile bir alt yapı oluşturulması ve gerçekleştirimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 71-78 (2006).

EKLER

EK-1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri

Çizelge 1.1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri

Sabit	Değeri	Birimi
A_d	$2,6 \times 10^{16}$	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	50	%
$\overline{M}_n$	65000	g/mol

EK-2. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama

Monomerden polimere dönüşüm hesabı, reaktörden belli 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 aşağıdaki denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\text{Dönüşüm, \%} = \frac{P_w V_f}{5V_s \rho_s} * 100$$

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).

Çizelge 2.1. Birinci işletim koşulu için ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_f=102$ °C, $t_f=6800$ sn) dönüşüm hesaplama sonuçları

Zaman (s)	Boş tartım (g)	Dolu tartım (g)	Tartım farkı, P_w (g)	Dönüşüm,%
1500	0,15	1,1178	0,9678	31
3000	0,15	1,3245	1,1745	38,5
4500	0,15	1,4165	1,2665	41.5
6000	0,15	1,4652	1,3152	43
6800	0,15	1,4912	1,3412	44

EK-3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı İçin 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. 9.3. deki gibi toluenin akış süresine (t_0) bölünerek bağıl viskozite (η_r) hesaplanır. Eş. 9.4. kullanılarak da spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçilir. Her bir konsantrasyon için indirgenmiş viskozite (η_l) değerleri ise Eş. 9.5'deki formül kullanılarak bulunur.

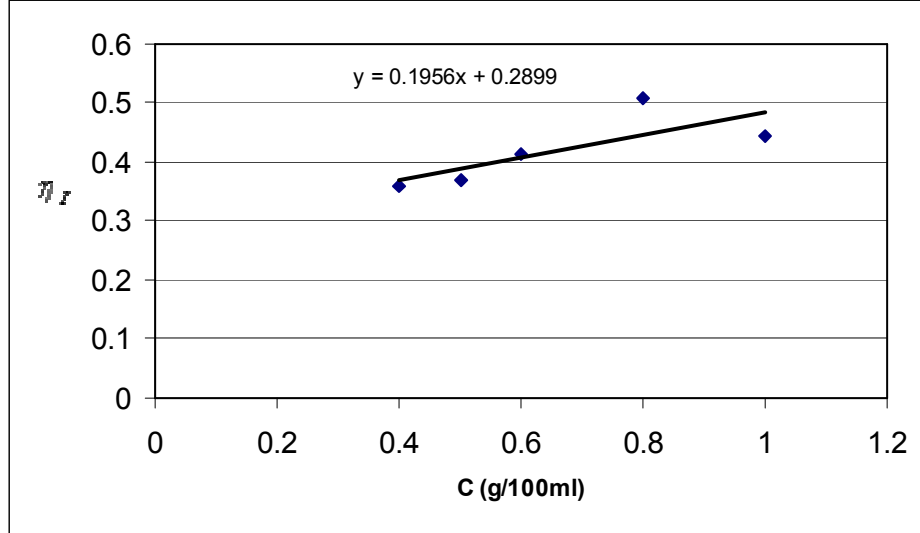
Çizelge 3.1'de %45 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığının hedeflendiği deney şartının son numunesi için yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığı hesap sonuçları görülmektedir.

Çizelge 3.1. İkinci işletim koşulu için ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_f=10600$ sn) viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

C (g polimer/100 ml toluen)	t_k (s)	$\eta_r = t_k / t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_l = \eta_{sp} / C$
0,4	342,21	1,443924	0,443924	0,443924
0,5	333,71	1,408059	0,408059	0,510074
0,6	295,88	1,248439	0,248439	0,414065
0,8	280,69	1,184346	0,184346	0,368692
1	270,96	1,143291	0,143291	0,358228

Bulunan indirgenmiş viskozite değerleri Şekil 3.1.'deki gibi polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite [η] değeri okunmuştur.

EK-3. (Devam) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı İçin Örnek Hesaplama



Şekil 3.1. İkinci işletim koşulu için ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100$ °C, $t_r=10600$ sn) son numunedeki indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha$$

25 °C sıcaklık ve toluen çözücüsü için ; $K = 7,5 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0,75$ olarak alınmıştır.

Grafikten 0,2899 olarak okunmuştur.

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\eta}{K} \right)^{1/\alpha}$$

$$\overline{M}_v = \left(\frac{0,2899}{7,5 \times 10^{-5}} \right)^{1/0,75} = 60661 \text{ g/mol}$$

Hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlığından ortalama zincir uzunluğuna da aşağıdaki şekilde geçilir:

$$X_n = \frac{\overline{M}_n}{MW} = \frac{60661}{104,14} = 582$$

EK-4. Deneysel Sistemin Fotoğrafi



Resim 4. 1. Deney Sisteminin Fotoğrafi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DURAN, Fatma
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi/yeri : 29.09.1982 / Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0312 356 55 08
 e-mail : fatmaduran@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Böl.	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Böl.	2000
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi (Y.D.A)	1996

İş Deneyim

Yıl	Yer	Görev
2005-...	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Böl.	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Web tasarım, Fotoğraf, Edebiyat