

**YARI KESİKLİ BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN
GENETİK ALGORİTMA KULLANILARAK
GENELLEŞTİRİLMİŞ ÖNGÖRMELİ KONTROLÜ**

Elif ERÇEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2010
ANKARA**

Elif ERÇEK tarafından hazırlanan “YARI KESİKLİ BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN GENETİK ALGORİTMA KULLANILARAK GENELLEŞTİRİLMİŞ ÖNGÖRMELİ KONTROLÜ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr.Ayla ALTINTEN

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. Müjgan ÇULFAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.

Tarih: 12/10/2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Elif ERÇEK

**YARI KESİKLİ BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN
GENETİK ALGORİTMA KULLANILARAK
GENELLEŞTİRİLMİŞ ÖNGÖRMELİ KONTROLÜ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Elif ERÇEK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2010**

ÖZET

Polimerler günlük hayatta günden güne artan kullanım alanları bularak çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Polimerizasyon proseslerindeki hedef istenen kalitede polimer üretmektir. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları en önemli kalite değişkenleridir. Bu değişkenler, reaktör işletim şartlarından etkilendiği için bu şartların optimize edilmesi ve reaktörün kontrolü gereklidir. Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için reaksiyon sırasında büyük miktarlarda ısı açığa çıkmaktadır. Reaktör içindeki sıcaklık artışı polimer kalitesini etkilediğinden reaktör içi sıcaklığı kontrol edilmelidir. Ayrıca yarı-kesikli polimerizasyon reaktörlerinde reaksiyon hızı zamanla ve doğrusal olmayan bir karakterde değişmektedir. Bunlar, polimerizasyon proseslerinin otomatik kontrolünü karmaşık hale getirmektedir. Bu çalışmada yarı-kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, istenen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşmak için reaktör sıcaklığı Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol (GPC) yöntemi ile kontrol edilmeye çalışılmıştır. GPC için NARIMAX modeli seçilmiş ve model parametreleri ve kontrol ağırlığı genetik algoritma (GA) yöntemi ile bulunmuştur. Genetik algoritma, geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılan bir optimizasyon yöntemidir.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki basamaktan oluşmuştur. Teorik çalışmada yarı kesikli polimerizasyon reaktörü için kütle ve enerji denklikleri kurularak sistemin simülasyonu yapılmıştır. GA için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. GPC için NARIMAX model parametreleri ve kontrol ağırlığı simülasyon programı aracılığıyla GA yöntemi ile teorik olarak bulunmuştur. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar, GA ile bulunan parametreleri NLGPC kontrolün yarı kesikli polimerizasyon reaktörünün sıcaklığını başarıyla kontrol ettiğini ortaya koymuştur. Sonuçta üretilen polimerlerin yüzde dönüşümlerine bakılmıştır. Teorik ve deneysel sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada son olarak polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlıkları dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi ile hesaplanmıştır ve polimerlerin dar bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.084

Anahtar Kelimeler : Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol, Genetik Algoritma,
Yarı-kesikli polimer reaktörü

Sayfa Adedi : 128

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

**GENERALISED PREDICTIVE CONTROL OF A SEMI-BATCH
POLYMERIZATION REACTOR BY USING GENETIC ALGORITHM**

(M.Sc. Thesis)

Elif ERÇEK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2010

ABSTRACT

Polymers are used in many areas of the daily life with an increasing rate. In polymerization processes, the aim is to produce polymers with desired quality. Molecular weights and molecular weight distributions of the polymers are the most important quality variables. Since these variables are influenced by the reactor process conditions, it is necessary to optimize the reactor operating conditions and to control of the reactor. Since polymerization reactions are exothermic reactions a large amount of heat is evolved during the reaction and the temperature increase inside the reactor affects the quality of the polymer. For this reason the reactor temperature should be controlled. In addition to that, the reaction rate varies with time and in a nonlinear character in semi-batch polymerization reactors. These factors make the automatic control of polymerization processes complicated. In this study, reactor temperature in a semi-batch polymerization reactor for the desired conversion and molecular weight is aimed to be controlled by the generalized predictive control (GPC). NARIMAX model is selected for control and model parameters and control weight of generalized predictive controller were obtained by using Genetic Algorithm method. Genetic algorithm is an optimization method used for the solution of problems that are difficult or impossible to solve by conventional methods.

This study consists of two steps which are theoretical and experimental studies. In the theoretical study, mass and energy balances are established for the polymerization reactor, and then simulation of the system has been carried out. The integral of the absolute value of error (IAE) was chosen as the fitness function for genetic algorithm. NARIMAX model parameters and control weight for GPC were found theoretically with GA method by the mediation of the simulation program. The experimental results obtained have demonstrated that the NLGPC with GA supply good control of the temperature of the semi batch polymerization reactor. At the end of the experiments, the percent conversions of polymers have been examined and theoretical and experimental results are compared to each others. Also the molecular weights and molecular weight distributions of the polymers are calculated by the gel permeability chromatography and it is observed that the polymers have narrow distributions.

Science Code : 912.1.084
**Key Words : Generalised Predictive Control, Genetic Algorithm,
Semi- batch polymerization reactors**
Page Number : 128
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Hocam Doç. Dr. Ayla ALTINTEN'e, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem, babam, kardeşime, proses laboratuvarında beraber çalıştığımız arkadaşlarıma ve hayatımı renklendiren, çok daha anlamlı hale getiren bütün dostlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmaya destek veren Gazi Üniversitesi (Proje Kodu: 06/2009-42) BAP Birimine ve GPC analizlerinin yapıldığı ODTÜ Merkezi Laboratuvarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON SİSTEMİ.....	15
3.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	16
3.2. Polimerlerin Sentezi.....	17
3.2.1. Zincir polimerleşmesi.....	18
3.2.2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerleşmesi.....	21
3.3. Polimerizasyon Sistemleri.....	22
3.4. Polimerizasyon Reaktörleri ve Kontrolü.....	23
3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlığı	25
3.5.1. Ortalama molekül ağırlığı.....	25
3.5.2. Molekül ağırlık dağılımı.....	28
3.5.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	29
4. POLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELLEME.....	31

Sayfa

4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	31
4.2. Polimerizasyon Reaktörünün Modellenmesi.....	32
4.2.1. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri.....	33
4.2.2. Reaktör ve ceket için enerji denklilikleri.....	36
4.2.3. Moment denklemleri.....	38
5. GENELLEŞTİRİLMİŞ ÖNGÖRMELİ KONTROL (GPC).....	42
5.1. Zaman İntegralli Tekrarlı Ortalama Model (ARIMAX) Sistemi.....	43
5.2. Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol Yöntemi.....	44
5.3. Doğrusal Olmayan Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol.....	50
6. GENETİK ALGORİTMA.....	53
6.1. Genetik Algoritma Tekniği.....	54
6.1.2. GA'da Kullanılan Operatörler.....	55
6.1.3. GA Parametreleri.....	57
7. BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMULASYONU.....	61
8. VISIDAQ PROGRAMLAMA.....	63
8.1. Modül Tanımlamaları.....	63
8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı.....	64
9. DENEY MATERYALI VE METODU.....	66
9.1. Deney Düzeneği.....	66
9.2. Deneysel Çalışmalar.....	69
9.2.1. Monomer	69
9.2.2. Çözücü.....	69

	Sayfa
9.2.3. Başlatıcının hazırlanması	69
9.2.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı	70
9.3. Deney Yöntemi	70
10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR.....	72
10.1. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi.....	72
10.1.1. Popülasyon büyüklüğü (N)	72
10.1.2. Çaprazlama olasılığı (p_c).....	75
10.1.3. Mutasyon olasılığı (p_m).....	78
10.2. Teorik Olarak Hedeflenen Ürün Değerleri, Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	82
10.2.1. Birinci set deneyler için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar	84
10.2.2. İkinci set deneyler için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar	87
10.2.3. Üçüncü set deneyler için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar	91
10.2.4. Dördüncü set deneyler için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar	95
10.3. Yapılan Deneyler Sonucu Elde Edilen Polimerlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Sonuçları.....	99
11. SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR.....	107
EKLER.....	112
EK-1. Benzoilperoksit Başlatıcısıyla Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyonu Kinetik Sabitleri ve Sistemin Fiziksel Sabitleri	113
EK-2. Genetik Algoritma Örnek Çözüm.....	114
EK-3. Deney Sisteminin Fotoğrafları.....	115
EK-4. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama.....	117

	Sayfa
EK-5. Deneysel Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Programı.....	118
EK-6. 1., 2., 3. ve 4. Koşullarında Yapılan Deneyler Sonunda Elde Edilen Polimerlerin GPC Kromatogramları.....	123
ÖZGEÇMİŞ.....	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.1. $p_m = \%1$, $p_c = \%60$ olduğu durumlarda farklı popülasyon büyüklükleri için elde edilen sonuçlar	73
Çizelge 10.2. $p_m = \%1$ olduğunda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar	76
Çizelge 10.3. $p_c = \%65$ olduğunda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar.....	79
Çizelge 10.4. Teorik olarak hesaplanan işletim koşulları	82
Çizelge 10.5. Deneyler için seçilen işletim koşulları	83
Çizelge 10.6. Birinci işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri.....	85
Çizelge 10.7. İkinci işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri.....	89
Çizelge 10.8. Üçüncü işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri.....	93
Çizelge 10.9. Dördüncü işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri.....	97
Çizelge 10.10. Elde edilen polimerlerin GPC sonuçları.....	100

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polietilen polimeri.....	15
Şekil 3.2. Benzoil peroksitin radikallerine ayrılması şekli.....	19
Şekil 3.3. Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık dağılımları.....	28
Şekil 5.1. GPC kontrol sisteminde set noktası, kontrol edilen ve ayarlanabilen değişkenler.....	44
Şekil 5.2: Genelleştirilmiş Prediktif Kontrol algoritması.....	50
Şekil 6.1. Genetik Algoritma Akış Şeması.....	60
Sekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı.....	64
Sekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı.....	65
Şekil 9.1. Polistiren polimerizasyonunun gerçekleştiği deney sisteminin şematik gösterimi.....	67
Şekil 10.1. Farklı popülasyon büyüklükleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	74
Şekil 10.2. Farklı popülasyon büyüklükleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası sonuçları.....	75
Şekil 10.3. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	77
Şekil 10.4. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası sonuçları.....	78
Şekil 10.5. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE uygunluk sonuçları.....	80
Şekil 10.6. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası sonuçları.....	81
Şekil 10.7. Birinci işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişim grafiği ($I_0=0,007$ mol/L, $T_r=102$ °C, $t=7200$ s)....	84

Şekil	Sayfa
Şekil 10.8. Birinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s).....	86
Şekil 10.9. Birinci işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s).....	87
Şekil 10.10. İkinci işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişim grafiği ($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s)....	88
Şekil 10.11. İkinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s).....	90
Şekil 10.12. İkinci işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s).....	91
Şekil 10.13. Üçüncü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişim grafiği ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100^\circ\text{C}$, $t=9000$ s).....	92
Şekil 10.14. Üçüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100^\circ\text{C}$, $t=9000$ s).....	94
Şekil 10.15. Üçüncü işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=100^\circ\text{C}$, $t=9000$ s).....	95
Şekil 10.16. Dördüncü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişim grafiği ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=98^\circ\text{C}$, $t=9400$ s).....	96
Şekil 10.17. Dördüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=98^\circ\text{C}$, $t=9400$ s).....	98
Şekil 10.18. Dördüncü işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=98^\circ\text{C}$, $t=9400$ s).....	99

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°	Angstrom (10^{-10} m)
A_d	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s^{-1})
A_p	Gelişme basamağı tepkime Arrhenius sabiti (L/mol.s)
A_t	Sonlanma basamağı tepkime Arrhenius sabiti (L/mol.s)
C_p	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi (J/ kg.K)
C_{pj}	Soğutma ceketindeki suyun ısı kapasitesi (J/ kg.K)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
$\bar{D}_{LM}$	Logaritmik ortalama çap (m)
D_t	Reaktör iç çapı (m)
$e(t)$	Hata sinyali
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_t	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
f	Başlatıcı verimi
F_I	Başlatıcı akış hızı (L/s)
F_M	Monomer akış hızı (L/s)
F_S	Çözücü akış hızı (L/s)
F_T	Toplam besleme akış hızı (L/s)
ΔH_R	Reaksiyon ısısı (J/mol)
H_i	Karıştırıcı ile reaktör dibi arasındaki mesafe (m)
h_o	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı ($W/m^2 K$)
I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m^3)
I_0	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
I_f	Beslemedeki başlatıcı konsantrasyonu (mol/m^3)
k_c	Reaktör duvarının ısı iletkenlik katsayısı ($W/m.K$)

k_d	Radikal oluşum hız sabiti (s^{-1})
k_{fm}	Monomere zincir transferi hız sabiti (L/mol.s)
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_p	Gelişme basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_r	Karışımın ısı iletkenlik katsayısı (W/m.K)
k_t	Sonlanma basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
l	Kapiler boyu (m)
$\dot{m}$	Soğutma suyu hacimsel akış hızı (L/s)
M_g	Maksimum nesil sayısı
M	Monomer konsantrasyonu (mol/m^3)
M_0	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
MW	Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)
MW_n	Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
M_f	Beslemedeki monomer konsantrasyonu (mol /m^3)
$\overline{M_v}$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M_n}$	Sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{m_{nd}}$	İstenen sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M_w}$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
μ_1	İndirgenmiş viskozite
μ_0	Başlangıç anındaki viskozite değeri
μ_r	Bağıl viskozite
μ_{sp}	Spesifik viskozite
n	Polimerleşmeyi başlatan radikal sayısı
N_k	Karıştırma hızı (devir/dk)
N	Popülasyon büyüklüğü
NC	Kontrol ufku
NP	Tahmin ufku

N_1	Minimum maliyet ufku
N_2	Maksimum maliyet ufku
N_u	Kontrol maliyet ufku
P	Reaksiyonla oluşan polimer zinciri
P	Parametre matrisi
p_c	Çaprazlama olasılığı
p_m	Mutasyon olasılığı
λ	Kontrol ağırlığı
λ_0	Sıfırıncı dereceden moment (ölü polimer dağılımı için)
λ_1	Birinci dereceden moment
λ_2	İkinci dereceden moment
PW	Polimer (polistiren numunesi) ağırlığı (g)
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (J/s)
Q_f	Besleme akış hızı (L/s)
R	Isıtıcı değeri
R^*	Başlatıcıdan oluşan radikal
r	Kapiler yarıçapı (m)
$r(t)$	Set noktası
S	Çözücü konsantrasyonu (mol/L)
ρ	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m^3)
ρ_c	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg/m^3)
ρ_s	Stirenin yoğunluğu (kg/m^3)
T_{ci}	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{co}	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
$\bar{T}_c$	Ceket soğutma suyu ortalama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
t_0	Saf toluenin akış süresi (s)
ΔT	Örnekleme adım aralığı
T_r	Reaktör içindeki sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Monomer sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_f	Besleme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
U	Toplam ısı transfer katsayısı (W/m.K)

$u(t)$	Kontrol edici çıkışı
V	Reaktördeki sıvının hacmi (L)
V_0	İlk reaktör hacmi (L)
V_f	Son reaktör hacmi (L)
V_j	Soğutma ceket hacmi (L)
V_s	Stiren hacmi(L)
V_T	Toplam reaktör hacmi(L)
x	Reaktör duvar kalınlığı (m)
X	Dönüşüm (%)
X_d	İstenen dönüşüm (%)
X_n	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı

Kısaltmalar

Açıklama

A/D	Analog-Dijital Dönüştürücü
ARMAX	Auto Regressive Moving Average Exegonuous (Doğrusal Sistem) modeli
ARIMAX	Auto Regressive Integrated Moving Average Exegonuous (Zaman İntegralli Tekrarlı Ortalama Sistem) modeli
CSTR	Sürekli karıştırılmalı reaktör
D\A	Dijital-Analog Dönüştürücü
GA	Genetik Algoritma
GMV	Genelleştirilmiş Minimum Varyans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GPC	Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol
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
NARIMAX	Doğrusal olmayan ARIMAX modeli
P	Oransal Kontrol
PD	Oransal-Türevsel Kontrol
PDI	Dağılım indisi
PI	Oransal-İntegral Kontrol
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
PRBS	Pseudo-random Binary Sequence (Yalancı İkili Gelişigüzel Sinyal)
STPID	Kendinden ayarlamalı PID kontrol

1. GİRİŞ

Polimerler, büyük moleküllerden oluşan makro moleküllerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere "monomer" denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan tepkimelere ise "polimerleşme tepkimeleri" denir. Günümüzde, polimer teknolojisinin ürünleri kolaylıkla işlenerek değişik şekil ve özelliklerde polimerik malzemelere dönüştürülebilmektedir. Bu malzemeler, düşük yoğunlukları, yüksek ısı ve elektriksel yalıtım özellikleri, yüksek kimyasal dirençleri, yeterli mekanik ve fiziksel özellikleri ile günlük hayatımızın vazgeçilmez malzemeleri olmuştur.

Polimerleşme proseslerinde, ürün kontrolü, reaktör tasarımı ve işletim şartları büyük önem kazanmıştır. Polimerleşme proseslerinde esas amaç, istenen özelliklere sahip ürün elde etmektir. Bu amaçla polimer reaktörlerinin kontrolü önemlidir. Reaktöre verilen ısı miktarı, soğutma suyu akış hızı ve karıştırma hızı sistemi kontrol eden değişkenler olarak alınabilir. Polimerleşme reaktörlerinde, fizikokimyasal etkileşimlerin karmaşıklığından ve polimerleşme tepkimelerinin kinetiğinden dolayı karmaşık ve doğrusal olmayan davranış gözlenir. Proses dinamiğinin ve polimer reaktörünün doğrusal olmayan davranışının anlaşılabilmesinin yanı sıra, iyi yapılandırılmış bir kontrol sisteminin eksikliği de polimer tesisinin başarısını azaltmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı, polimer reaktörlerinin kalite kontrolünde en önemli işletme değişkenidir. Sıcaklığın set noktasından sapmasının minimize edilmesi ürün kalitesini artırır. Sıcaklık kontrolü ise sistemin doğrusal olmaması ve zamanla değişken özellikler göstermesi nedeniyle oldukça zordur. Aynı zamanda prosesin ısı aktarım karakteri de, polimer viskozitesinin zamanla değişiminden dolayı değişir. Bu nedenlerden dolayı, bu reaktörlerin etkin proses kontrolü çok önemlidir.

Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol (GPC) veya doğrusal tahmini kontrol sistemlerinde prosesi temsil edecek modelin doğrusal olduğu kabul edilir. Doğrusal

tahmini kontrolün uygulanması doğrusal olmayana göre daha basit ve kontrol özellikleri daha anlaşılabilir şekildedir. Ancak polimerizasyon reaksiyonlarının yüksek dereceden doğrusal olmama özelliğinden dolayı etkinliğin daha zayıf olması istenmeyen durumları ortaya çıkarır. Bu durum farklı işletim şartlarında farklı modeller ve parametre tayini ile giderilebilir. Non-lineer Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol (NLGPC) veya doğrusal olmayan tahmini kontrol sistemi basitçe doğrusal olmayan prosesi temsil eden modeli içeren kontrol sistemi denilebilir. Adaptif genelleştirilmiş öngörmeli kontrol yönteminin amacı gelecekteki sistem çıktılarını tahmini çıktıya yaklaştırmaktır. GPC kontrol tasarımını yapmak için öncelikle maliyet fonksiyonu minimize edilmiştir. Set noktası sistem çıktılarının izlemesi gereken yol olarak seçilir. GPC ayar parametrelerinin seçimi prosese göre yapılır.

Çalışmada prosesin kontrolü için genelleştirilmiş öngörmeli kontrol kullanılmıştır. GPC kontrol parametreleri, doğal seçim ve genetik kurallara dayandırılmış bir arama tekniği olan Genetik Algoritma ile bulunmuştur. Genetik algoritma doğal adaptasyondan yola çıkar ve bireyin bulunduğu ortamda hayatta kalmak için kendi kendini değiştirerek ortama uygun hale gelmesi gerektiği teorisine dayanır. Bu amaçla Genetik Algoritma topluluktaki bireyleri değerlendirme, çaprazlama ve mutasyon gibi genetik işlevlerinden geçirerek, topluluktaki bireyler içinden en iyi olanların hayatta kalmasını sağlar.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki aşamadan oluşmuştur. Teorik çalışmada, stiren- toluen karışımının yarı kesikli polimerleşme tepkimesi için kütle ve enerji denklemleri kurulup, çözümleri yapılmıştır. Bu benzetim çalışmasının sonucunda bulunan parametreler, deneysel çalışmada, polimerleşme tepkimesinin istenen sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamıştır. Deneysel çalışmada, reaktör monomer ve çözücüsü ile doldurulmuş ve başlatıcı olarak benzoil peroksitin ve beslemenin pompayla sisteme reaksiyon boyunca beraberce verilmesiyle sistem çalıştırılmıştır. Deneyler kontrolün olmadığı dinamik deneyler ve kontrollü deneyler olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Dinamik deneylerde kontrol programı çalışmazken belirlenen

şartlarda sistem çalıştırılmıştır. Kontrollü deneyssel çalışmalarda ise istenen set noktalarında polimerleşme prosesinin kontrolü yapılmaya çalışılmıştır. Tepkime süresince reaktörden belli aralıklarla alınan numunelerle dönüşüm hesaplanmıştır. Sonuçta, seçilen işletim koşullarında istenen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşılıp ulaşılamadığı kontrol edilmiş ve polimerlerin molekül ağırlık dağılımları elde edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde yarı kesikli bir stiren polimerizasyon reaktörünün genelleştirilmiş öngörmeli kontrol yöntemi ile sıcaklık kontrolü çalışması için yapılan literatür araştırmasına yer verilmiştir.

Clarke ve Mohtadi (1989), Genelleştirilmiş Öngörmeli kontrolün özellikleri hakkında genel bir bilgi vermişlerdir. Bu kontrol sisteminin endüstriyel problemlerin geniş bir sınıfı için pratik bir yaklaşım ve daha gerçekçi bir metot olduğunu belirtmişlerdir. Değişken ölü zamanlı ve kararsız bir sistemin, kontrol ufkunun doğru seçilmesiyle kontrol edilebilirliğini ve hesaplama süresinin kısaltılabilirliğini belirtmişlerdir. CARIMA modelinin seçimiyle sistemde sıfır ofset elde edilebileceğini göstermişlerdir [1].

Chai ve ark. (1994), çok değişkenli GPC' nin decoupling tasarımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çok değişkenli sistemler için kontrol edilen değişkenler arasındaki kuvvetli bağlantıdan dolayı decoupling kontrol tasarımı önemli olmaktadır. GPC için genelde CARIMA modeli kullanılmasına rağmen bu çalışmada CARMA modelini kullanmışlardır. Yaptıkları simülasyon çalışmasında decoupling GPC' nin standart GPC' den daha iyi bir performans sağladığı görülmüştür. Model parametreleri birbirini takip eden en küçük kareler yöntemiyle tahmin edilmiştir. Kontrol sistemi iki girdi iki çıktı için yapılmıştır [2].

Rossister ve ark. (1996), kararlı öngörmeli kontrolün tasarımında sınırlanmış olan girdilerin zorluklarını incelemişlerdir. Garanti kararlılık için uygun bir kısa yol terim uygulama imkanı sağlanmasıdır. Maliyet fonksiyonunun tahmin edilen gerçek girdi/çıktı performanslarıyla ilişkisinin optimizasyonu verilmiştir. Simülasyon çalışmalarında ise set noktasının değişimlerinde GPC' nin kararlılığını incelemişlerdir ve hangi noktalarda sistemin kararsız olduğunu tespit etmişlerdir [3].

Aslan (1996), stirenin serbest radikalik zincir polimerleşmesini, optimum koşullarda, soğutma ceketli, kesikli bir reaktörde, sabit sıcaklıkta gerçekleştirmiştir. Bunun için prosesin matematiksel modeli elde edilmiş ve en kısa sürede istenilen dönüşüm ve molekül ağırlığında ürün eldesi için optimum reaktör koşulları bulunarak farklı karıştırma hızlarında yapılan deneysel çalışmalarla karıştırma hızının, ısı aktarımına, dönüşüme ve sıcaklık kontrolüne etkisi incelenmiştir [4].

Akdağ (1996), kesikli bir polimer reaktöründe stirenin toluen çözücüsü içinde benzoil peroksit başlatıcısı ve lauril merkaptan zincir transfer ajanı ile polimerleşme reaksiyonunu optimum sıcaklık, optimum başlatıcı derişimi için matematiksel ifadeler elde ederek ve optimizasyon yaparak incelemiştir [5].

Karagöz ve ark. (1996), stirenin polimerleştiği soğutma ceketli kesikli bir reaktörde sıcaklık kontrolünü PID ile gerçekleştirmişlerdir. Reaktöre giren ısı miktarı ayar değişkeni olarak seçilmiştir. Optimum üç terimli (PID) kontrol parametreleri elle ayarlama, Cohen-Coon ve Rosenbrock optimizasyon yöntemleriyle bulunmuştur, deneysel ve teorik çalışmalarda bunlar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarını, dinamik ve kontrol olmak üzere iki aşamada yapmışlar, dinamik sonuçları kontrol için kullanmışlardır. Reaksiyon gelişimini her iki durumda da döner viskometre ile çevrimiçi izlemişlerdir. Sonuçta, sistem model denklemlerinin bilgisayar çözüm sonuçlarının deney verileri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir [6].

Clarke-Pringle ve MacGregor (1997), aşağıda yazılan noktaları hesaba katarak yarı kesikli polimerizasyon reaktörlerinin sıcaklık kontrolünü çalışmışlardır:

- aynı reaktörde farklı ürünlerin üretilmesi,
- her bir kesikte ve bu kesikler arasında ısı transfer karakteristiğinin değişmesi,
- değişen monomer konsantrasyonu ve difüzyon kontrollü sonlanma reaksiyonlarına (jel etkisi) bağlı zamanla değişen non-lineer reaksiyon hızı,
- reaktörler için detaylı kinetik modellerin yokluğu.

Diferansiyel geometrik kavramlara dayalı olan non-lineer bir kontrol ediciyle sadece mevcut veri ve bilgiyi kullanan genişletilmiş Kalman filtreden oluşan non-lineer adaptif bir kontrolün bahsedilen durumlarda mükemmel kontrol sağladığı ortaya konulmuştur. Çevrimiçi değerlendirmenin non-lineer kontrol edicinin yüksek performansı için önemli olduğunu göstermişlerdir. Geri beslemeli PID kontrol edicilerin birçok durumda iyi sonuç verdiğini ancak şartlar ve ürünler değiştikçe yeniden ayarlamak gerektiğini bulmuşlardır [7].

Krothapally ve Palanki (1997), yeni bir veri edinme stratejisini başlangıç yükleme koşulları ve proses parametrelerini temel alan optimal yönetim yolunu hesaplamak için geliştirmişlerdir. Böylece geleneksel yolla önceden belirlenen girdi yoluna bir alternatif üretmişler, proses şartlarında reaktörden reaktöre değişen koşullarla başa çıkabilen yöntemi oluşturmuşlardır. Bu yöntemin etkinliğini incelemek için kesikli stiren ve kesikli metil metakrilat polimerleşmesinin gerçekleştirildiği iki endüstriyel prosese işlemi uygulamışlardır [8].

Teymour (1997), yarı kesikli polimerizasyon reaktörlerinin dinamik davranışı ve kararlılığını analiz etmiştir. Belirlenen giriş akış programına göre besleme yollanmıştır. Yarı kesikli reaktörlerde, polimer kalitesinin (molekül ağırlık dağılımı) arttırılabileceği ifade edilmiştir. Eğer girdi akış hızı uygun şekilde ayarlanabilirse model denkliklerinin CSTR için tanımlanan model denkliklerini tanımlayabileceği yani yarı kesikli reaktörlerin geliştirilmiş şekilde çalıştırılması ile yatışkın koşul denkliğine ulaşılabileceği belirtilmiştir. Bu şekilde monomer dönüşümü ve sıcaklık yatışkın koşula gelebilir. Girdi akış hızı reaktör içinde kütlenin artmasına paralel bir şekilde arttırılırsa, bu ikisi arasındaki oran sabit olacağından, yatışkın koşula gelinebileceği ifade edilmiştir [9].

Martinez ve ark. (1998), genetik algoritma kullanarak genelleştirilmiş öngörmeli kontrol çalışmışlardır. Kararsız, minimum faz göstermeyen, ölü zamanlı lineer proseslerin performansı için genelleştirilmiş tahmini deneticiler geliştirilmiştir. Fakat,

bu deneticinin kullanılmasında bazı kısıtlar bulunmaktadır. Bunlar; performans endeksinin ikinci dereceden olması ve proses modelinin lineer olmasıdır. Başka bir deyişle, gerçek endüstriyel proseslerin kontrolünde GPC' nin kullanılması sınırlıdır. Çalışmada genetik algoritma (GA) tekniği GPC optimizasyonunda kullanılmıştır. Bu teknik, maliyet fonksiyonu ve kısıtların içindeki nonlineer yapıların varlığında bile sağlamdır ve çalışılabilir. GA tekniği kullanılarak GPC optimizasyonu ile endüstriyel proseslerde iyi çalışmalar gerçekleştirilebilir [10].

Crowley ve Choi (1998), metil metakrilatın kesikli reaktörde serbest radikalik çözelti polimerizasyonu ile elde edilen polimerin ağırlık-zincir uzunluk dağılımının kontrolü ile ilgili deneysel bir çalışma yapmışlardır. Ağırlık zincir uzunluk dağılımı, sonlu molekül ağırlık momenti metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hedef polimer zincir uzunluk dağılımının kontrolü için, ilk olarak, istenen son monomer dönüşümündeki hedef zincir uzunluk dağılımına en uygun olan farklı reaktör sıcaklığı ayar noktaları hesaplanmıştır. Polimerizasyon sırasında, çevrimiçi genişletilmiş Kalman filtresi kullanılmıştır. Sabit reaktör sıcaklığı ayar noktaları, non-lineer programlama probleminde karar değişkenleri olarak alınmıştır. Sonra bu ayar noktaları, istenen son molekül ağırlık dağılımına ulaşmak için, polimerizasyon süresince, her bir analiz noktasında tekrar tekrar hesaplanmış ve güncelleştirilmiştir. Yapılan simülasyonlar ve deneyler sonucunda, kesikli bir polimerizasyon prosesinin tüm polimer zincir uzunluk dağılımının kontrolünün mümkün olduğu ortaya konulmuştur [11].

Karagöz ve ark. (2000), stirenin soğutma ceketli kesikli polimerleşme reaktöründe serbest radikalik polimerleşmesinin çevrimiçi kontrolü ve optimizasyonunu teorik ve deneysel olarak araştırmışlardır. İstenen kalite ile en kısa sürede ürün sağlayan optimal sıcaklık profilleri hesaplanmıştır. Reaktör sıcaklığı ve reaktöre ısı girişi için polinomal CARMA modeli ilgili kontrol sistemi tasarlanarak kullanılmıştır. CARMA model parametreleri Bierman algoritması kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu ve GMV (Genelleştirilmiş Minimum

Varyans) yöntemiyle kontrol edilen sistemin optimal sıcaklık profilini başarıyla takip ettiği gözlenmiştir [12].

Abel ve ark. (2000), endüstriyel bir yarı kesikli reaktörün verimini optimize etmişlerdir. Reaktörde ekzotermik polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hedef olarak da kesiklilik süresini minimize etmek seçilmiştir. Kalite ve güvenlikle ilgili sınırlamalar gibi işletim sınırlamalarını da dikkate almışlardır. Sıcaklık artışı sırasında, bu artış belli bir limiti aşmaması gerektiğinden, soğutucu sistem arızalarını da dikkate almışlardır. Optimizasyonları, detaylı bir proses modeline dayanmaktaydı. Optimizasyon için, indirgenmiş bir model geliştirmişlerdir ve besleme akış hızı ve reaktör sıcaklığı gibi değişkenlerin profillerini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, kesiklilik süresi önemli derecede azaltılabilmektedir [13].

Tyner ve ark. (2000), laboratuvar ve pilot ölçekli serbest radikal polimerizasyon reaktörlerinin matematiksel modellenmesi ve bu reaktörlerin optimizasyonunu araştırmışlardır. Modellerinin geçerliliğini sağlamak için, reaksiyon hız kurallarını kullanarak matematiksel modellerini oluşturmuşlardır. Monomer dönüşümlerini, polimer kütle kesirlerini, sayıca ortalama molekül ağırlıklarını, ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarını ve dağılım indisinin model tahminlerini, pilot ölçekli ve laboratuvar ölçekli reaktörlerin çevrimdışı ölçümleri ile kıyaslamışlardır. Daha sonra, operasyon kısıtlamalarını dikkate alarak, son polimer ürününün dağılım indisini minimize edecek şekilde, geçerliliğini tespit ettikleri modeli kullanarak optimum başlatıcı ve monomer akış hızını hesaplamışlardır [14].

Wang ve ark. (2000), genetik algoritmanın polimer endüstrisine uygulanmasını incelemişlerdir. Bağlı üretimden dolayı, farklı ürünler ayrı ayrı üretilmemekte ve ürünlerin bağıl oranları ancak polimerizasyon yönteminin seçimiyle değişmektedir. Tesisin süreksiz ve sürekli kısımlarını, non-lineer denklemleri oluşturacak şekilde, bir karıştırma safhasıyla birbirine bağlamışlardır. Matematiksel modellerine genetik algoritmayı uygularken, kısıtlamaları da dikkate almışlar ve planın kalitesini ve

algoritmanın performansını diğer matematiksel programlama algoritmaları ile karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, genetik algoritmanın uzun ölçüm zamanı şartlarında iyi sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [15].

Na ve Rhee (2001), yaptıkları çalışmada çok değişkenli doğrusal olmayan model öngörmeli denetici (NLMPC) kullanarak sürekli bir polimer reaktöründe kontrol deneylerini yapmışlar ve monomer dönüşümü ile ağırlıkça mol kütlelerini kontrol etmişlerdir. Polimer reaktörünün davranışı ARMAX ile tanımlanmıştır. Ceket giriş sıcaklığı ile besleme akış hızına bir sinyal yerleştirilerek ARMAX modelini tanımlamışlardır. Deneylerde monomer dönüşümü ve ortalama mol ağırlığı on-line yoğunluk ölçer ve viskozimetre ile ölçülmüştür [16].

Mezghani ve ark. (2001), baca kimyasalı üretmekte kullanılan yarı kesikli bir kimyasal reaktörün sıcaklık kontrolünü çalışmışlardır. Reaktörleri farklı akışkanlı ısıtma/soğutma sisteminden oluşmuştur. İstenen sıcaklık profilini sağlamak için ise kesikli model tahmini kontrol (Batch Model Predictive Control) isimli bir yinelemeli bilgi kontrol sistemi seçilmiştir [17].

Özkan ve ark. (2001), ceketli bir kesikli reaktörde gerçekleşen serbest radikalik çözelti polimerizasyonuna doğrusal olmayan bir kontrol uygulamışlar ve istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için kontrolün performansını incelemişlerdir. Polimer kalite özellikleri için optimum sıcaklık profilleri, Hamiltonian optimizasyon metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. Optimum profil eldesi için, ceketli polimerizasyon reaktörünün kütle ve enerji denkliklerini içeren simulasyon programı kullanılmıştır. Simulasyon programının geçerliliğini gözlemek için, kontrol amacıyla, bazı deneysel ve teorik dinamik çalışmalar yapılmıştır. Deneysel ve teorik non-lineer bazlı kontrolün optimum sıcaklığı izleyip izlemediği sorgulanmıştır. Reaktöre verilen ısı, kontrol değişkeni olarak seçilmiştir. Isı girişi ve reaktör sıcaklığı arasındaki ilişkiyi veren NARMAX modeli, sistem dinamiğini ifade edecek şekilde seçilmiş ve bu modeli kontrol sistemini parametrik bir model olarak

tanımlamak için kullanılmıştır. NARMAX model parametreleri, Levenberg Marquard algoritması kullanarak belirlenmiştir. Simulasyon programını, sistem ve kontrol parametrelerini hesaplamak için kullanmışlardır. NARMAX modeli ve dinamik matris ile doğrusal olmayan modelin kontrol etkinliğini ve performansını test etmişlerdir. Doğrusal olmayan modellenli kontrol, reaktör sıcaklığını istenen sıcaklık profilinde tutmak için deneysel ve teorik olarak kullanılmıştır. Teorik simulasyon sonuçları deneysel kontrol verileriyle karşılaştırılmış ve sonuçta kontrol simulasyon programının kontrol edilen reaktör sıcaklığının davranışını ifade ettiği ortaya konmuştur. Ayrıca, doğrusal olmayan modellenli kontrolün reaktör sıcaklığını optimum profile başarıyla tuttuğu gözlemlenmiştir [18].

Rodrigues ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada tahmini ve adaptif GPC deneticinin ayarlanmış yaklaşımını fabrika tasarımında kullanmak için beslemeli kesikli bir biyoreaktöre uygulamışlardır. Denetici burada karıştırma sırasında çözünmüş oksijen konsantrasyonunu dengeler. İşletme proses değişkenleri numerik olarak çözülen bir matematik modelle hesaplanmıştır. Fabrika tasarımında kullanılan bu yeni yaklaşım, kontrol değişkeni ve set noktası arasındaki hatanın mutlak değer integralinin (IAE) tasarım parametrelerindeki etkisini hesaplamada en uygun çözümleri sağlamayı amaçlar. Analiz edilen kontrol parametreleri tahmin ve kontrol ufkü, baskı faktörü, referans yörüngesi ve integral faktörüdür. Yapılan çalışmalar sonunda bu kontrol deneticinin PID ve DMC deneticilere göre daha iyi bir performans gösterdiği belirlenmiştir [19].

Altınten ve ark. (2003) kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen serbest radikalik polimerizasyonunun sıcaklık kontrolünü fuzzy kontrol metodu ile çalışmışlardır. Çalışmada kontrol değişkeni olarak dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı seçilmiştir. Bu çalışmadaki önemli bir nokta da, fuzzy kontrol üyelik fonksiyonu ve ilişki matrisinin ayarlanması için, optimizasyon problemlerine kolaylıkla uygulanabilen ve etkili bir yöntem olan genetik algoritmanın kullanılmasıdır. Genetik algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Üç farklı

optimal sıcaklık profili için elde edilen fuzzy parametreleri kullanılarak, teorik ve deneysel olarak fuzzy kontrol edicinin GA ile olan etkinliği incelenmiştir ve sonuç olarak GA' nın fuzzy kontrol ediciyi etkin bir şekilde ayarlayıp, polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolünü yaptığı gözlenmiştir [20].

Curteanu (2003), yaptığı çalışmada stirenin radikalik polimerleşmesinin gerçekleştiği yarı kesikli reaktörün modellemesini jel ve cam etkilerini de göz önüne alarak geliştirmiş ve farklı sıcaklıklar ve başlatıcılar kullanarak simülasyonunu yapmıştır. Başlatıcı derişiminin jel etkisi başlamadan arttırılması ile molekül ağırlığının düştüğünü göstermiştir. Polimer özelliklerinin kontrolünde, başlatıcının arada eklenmesinin bir yöntem olarak kullanılabileceğini ifade etmiştir [21].

Ketevanlıoğlu (2004), soğutma ceketli kesikli bir polistiren reaktöründe genetik algoritma kullanarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü üzerine çalışma yapmıştır. Çalışmasında, optimum sıcaklık profili kendinden ayarlamalı PID denetici ile kontrol edilmiş ve bu deneticinin ayar parametreleri genetik algoritma ile bulunmuştur [22].

Moon ve ark. (2005), teorik ve deneysel olarak tekrarlamalı genelleştirilmiş geri beslemeli kontrolü incelemişlerdir. Çalışmadaki adaptif kontrol algoritması (RGPC), tekrarlamalı en küçük kareler algoritması ve genelleştirilmiş tahmini kontrol (GPC) algoritmasının birleştirilmesiyle oluşmuştur. GPC tasarım prosesinde tahmin ufku ve kontrol ufku sabit seçilir. Tahmin ve kontrol ufukları etkili aralıklar sağlayan parametrelerdir. RGPC algoritması kapalı devre sistem modelinin kararlılığına dayanan kontrol hatasını düzenler. Kontrol hatası değişken zamanlı bir algoritma ve denetici tasarımı gerektirir. Yapılan çalışmalar sonunda çok örnekli hız algoritmaları yüksek dereceden bir denetici tasarımı için sistem tanımlamalarına ve kontrol tasarımlarına eklenmiştir [23].

Altınten ve ark. (2006), izotermal şartlar altında çalışılan ceketli bir kesikli reaktörde gerçekleşen stiren polimerizasyonunun sıcaklık kontrolünü sağlamak için genetik

algoritma kullanarak fuzzy kontrolü geliştirmişlerdir. Genetik algoritma için uygunluk fonksiyonu hatanın mutlak değeri integrali (IAE) seçilmiştir. Sabit sıcaklıklarda tayin edilen fuzzy parametrelerini kullanarak, simülasyon yoluyla ve deneysel olarak GA yöntemi kullanılarak fuzzy deneticilerin verimliliği gözlenmiştir. Simülasyon sonuçları fuzzy kontrol stratejisinin verimliliği ve iyi performansı açısından güzel sonuçlar vermiştir. Deneysel sonuçlarda set noktası çevresinde dalgalanmalar gözlenmiş olsa da, kontrol metodunun iyi performans gösterdiği doğrulanmıştır. Fuzzy kontrol metodu, önceden çalışılan IMC (iç model kontrol) metodundan daha iyi performans sonuçları vermiştir [24].

Altınten (2007), çalışmasında genelleştirilmiş öngörmeli kontrolü pH nötrleştirme prosesine uygulamıştır. Proses sürekli akışlı tübüler bir reaktörden oluşmaktadır. Proses akımı asetik asidin sulu çözeltisidir ve titrasyona uğrayan akım sodyum hidroksitin sulu çözeltisidir. Kontrolün amacı prosesin besleme akış hızında dalgalanmalar olduğunda pH değerini verilen set noktasında sabit tutmaktır. Akış hızı ve pH ile ilgili ARIMAX (AutoRegressive Integral Moving Average Exogenous) modeli çıkarılmış, Bierman ve genetik algoritmaları kullanılarak model parametreleri bulunmuştur. Ağırlık faktörü en uygun GPC performansını bulabilmek için çeşitli değerlerde alınarak kullanılmıştır. GPC yönteminin etkinliği deneysel sonuçlardan hatanın karesinin integrali (ISE) ve hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) hesaplanarak gözlenmiştir. Küçük hatalar göz önünde bulundurulursa IAE, ISE'den daha iyi sonuçlar vermiştir [25].

Banu ve ark. (2008), çözeltideki metil metakrilat polimerizasyon prosesinin optimizasyonu sonucunda Minimum Prensip (MP) ve Genetik Algoritma (GA) metodlarının performansları karşılaştırılmıştır. Çalışmada istenen moleküler ağırlık ve monomer dönüşümlerinde polimer ürüne ait sıcaklık profillerinin çıkartılması amaçlanmıştır. Farklı hesaplamalarla kullanılmasına rağmen, iki optimizasyon algoritmasıyla hesaplanan sıcaklık profilleri birbirine benzer şekilde elde edilmiştir.

GA metodu; yeni, kompleks ve nonlinear problemlerde, optimuma ulaşmak için uzun hesaplama zamanı gerektirmesine rağmen uygun bir optimizasyon yöntemidir [26].

Sadi ve ark. (2008), bir polimerizasyon reaksiyonunun optimum operasyon şartlarını belirlemek için genetik algoritmaya dayalı çok amaçlı bir optimizasyon prosedürü geliştirmişlerdir. Bu seçim kriterinde daha kaliteli yeni nesil üyelerini seçmek için optimizasyon etkinliği düzeltilmiş ve algoritmada kullanılan nesil sayısı Pareto optimal set kullanılarak düşürülmüştür. Yapılan çalışmada vinil asetat polimerizasyonunun ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının istenen değere arttırılması ve başlatıcı konsantrasyonunun düşürülmesi amaçlanmıştır. Ayrıca genetik algoritma parametrelerinin verimlilik üzerinde etkisi ve genetik algoritmanın uyumu çaprazlama ve mutasyon olasılıklarının değiştirilmesiyle çalışılmıştır. Esnek ve genel bir yöntem olmasından dolayı genetik algoritma yöntemi, operasyon parametrelerinin optimum değerini bulmada kullanışlı bir tekniktir [27].

Mueller ve ark. (2010), çalışmalarında endüstride kullanılan bir polimerizasyon reaktörü modellemişlerdir. Polimerizasyon reaktörlerinin matematik modelleri proses kontrol, kalite kontrol, optimizasyon, operatör işletme gibi alanlarda verilir. Modelleri yaparken karşılaşılan zorluklara karşı yapılan bazı yaklaşımlar gösterilmiştir. Karmaşık ve kapsamlı polimerizasyon modelleri geliştirilmiş ve bazı endüstriyel proseslere uygulanmıştır. Model geliştirmedeki kinetik durumlara ek olarak, polimerizasyon reaktöründeki faz davranışı ve faz bölünmelerinin termodinamik açıklamaları vurgulanmıştır. Ayrıca, tahmini modellemenin ön koşulu olan parametre değerlendirmesi yapılmıştır ve bazı tipik model tahminleri deneysel verilerle gösterilmiştir [28].

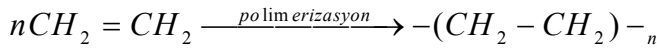
Yapılan literatür araştırmasının sonucunda çalışmada, yarı kesikli bir polistiren reaktörünün sıcaklık kontrolü için genelleştirilmiş öngörmeli kontrolün doğrusal olmayan modeli (NLGPC) seçilmiştir. GPC kontrol model parametreleri seçimi ise doğal seçim ve genetik kurallara dayandırılmış bir arama tekniği olan Genetik

Algoritma (GA) yoluyla gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminde önceki çalışmalardan farklı olarak reaksiyon sırasında eklenecek olan başlatıcı sisteme bir anda verilmeyerek, bir miktar çözücü içinde çözülerek pompayla reaksiyon boyunca verilmiştir.

3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON SİSTEMİ

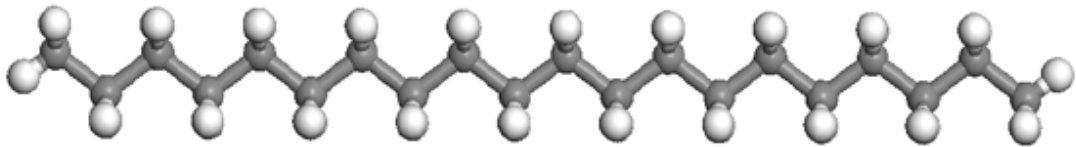
Polimer terimi, monomer adı verilen daha basit birimlerin tekrarlanması ile oluşan molekülü ifade eder. Polimerler çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir şekilde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Büyük moleküller, bu sistemlere diğerlerinden farklı birçok üstün özellik kazandırabilmektedir. Bilinen diğer malzemelerde sistemleri oluşturan molekül ve atomlar daha küçük boyutlarda bulunurlar. Polimerlerde ise bu bireylerin birbirlerine sağlam bağlarla bağlanarak uzun ve büyük moleküller oluşturmaları söz konusudur. Polimerler, doğal ya da yapay olarak elde edilebilir. Doğal polimerler basit bir tekrar eden birime sahiptir.

Büyük moleküller, bu sistemlere diğerlerinden farklı birçok üstün özellik kazandırabilmektedir. Bilinen diğer malzemelerde sistemleri oluşturan molekül ve atomlar daha küçük boyutlarda bulunurlar. Polimerlerde ise bu bireylerin birbirlerine sağlam bağlarla bağlanarak uzun ve büyük moleküller oluşturmaları söz konusudur.



Etilen

Polietilen



Şekil 3.1. Polietilen polimeri

Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerleşmesi ile bu monomerleri içeren polietilen elde edilmektedir. Burada ‘n’ polimerleşme derecesidir. Polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan

polimerlere ‘oligomer’ denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 ün üzerinde olması gerekir. 10^6 ve daha büyük molekül ağırlıklı polimerler için ‘yüksek polimer’ sözcüğü de kullanılmaktadır [29].

3.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

❖ *Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma*

Polimerleri kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere iki grupta sınıflandırabiliriz. 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 zincirde 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 sınıflandırma*

Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimer sentezinde bulunan birimler, iki monomer olarak A ve B şeklinde gösterilirse, bu birimlerin zincir boyunca dizilişleri farklılık gösterebilir ve aşağıda gösterilen kopolimer türleri meydana gelir:

Blok kopolimer	-A-B-B-B-B-B-B-A-
Düzensiz kopolimer	-A-B-B-A-A-B-A-A-
Ardışık kopolimer	-A-B-A-B-A-B-A-B-

Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere “terpolimer” denir.

❖ *İşleme esasına göre sınıflandırma*

Polimerlerin en önemli sınıflandırma şekli “termoplastik” ve “termoset” adları altında işleme yöntemlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Termoplastik malzemeler ısı ve basıncın etkisi altında yumuşayan, akan, bu durumda herhangi bir şekli alabilen ve soğutulduğunda sertleşebilen plastiklerdir. Termosetler ise ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir.

❖ *Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma*

Fiziksel yapılarına göre polimerler amorf, kristalin, yarı kristalin olarak sınıflandırılabilir. Polimer molekülünün sürekli hareket halinde olduğu yapıya “amorf yapı” denir. Zincirler bir biçimden ötekine, gelişigüzel dönme ve bükülme hareketi yaparlar. Polimerlerde atomlar belli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmiş ise buna “kristalin yapı” denir.

❖ *Kullanma alanına göre sınıflandırma*

Kullanım alanına göre polimerler, plastikler, fiberler, kaplamalar olarak sınıflandırılabilir. Kısmen polimerleşmiş durumdaki termoset malzemelere “rezin”, rezinin kararlı hale getirilme işlemine “pişirme” adı verilir. Pişirme işleminden sonra polimer artık “plastik” olarak adlandırılır [30].

3.2. Polimerlerin Sentezi

Bir kimyasal tepkimenin sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olabilmesi için Gibbs serbest enerjisinin azalması gerekir. Serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.1)$$

ΔG üç şekilde negatif olabilir: (1) Hem iç enerji azalmalı (ΔH negatif; ısı veren) hem de entropi artmalıdır (ΔS pozitif). (2) Eğer iç enerji artıyorsa (ΔH pozitif; ısı alan), entropi, T , $\Delta S > \Delta H$ olacak şekilde artmalıdır (ΔS pozitif). (3) Entropi azalıyorsa (ΔS negatif) iç enerji de, $\Delta H > T \cdot \Delta S$ olacak şekilde azalmalıdır (ΔH negatif; ısı veren).

Makromoleküllerin oluşumu ancak üçüncü mekanizmayla açıklanabilir. Çünkü uzun polimer zincirlerinin olasılığı, gelişigüzel dağılmış monomerlerinkinden daha düşüktür. Dolayısıyla, monomerden polimere dönüşümde entropide bir artış söz konusudur (ΔS negatif). Bu durumda polimerleşme oluşabilmesi için sistem yüksek enerjili durumdan alçak enerjili duruma geçmelidir. Yani tüm polimerleşme tepkimeleri ısıverendir.

Polimer sentezi zincir (katılma) polimerleşmesi ve kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi olmak üzere iki grupta incelenebilir.

3.2.1. Zincir Polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomerler doğrudan birbirlerine 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 s. 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 ilerlemesiyle monomer $\rightarrow$ polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

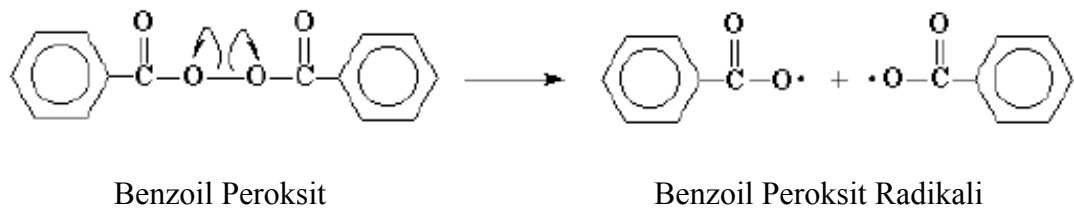
Monomerin polimere çevrilmesi işlemi hızla büyüyen radikallerin katıldığı, bunların yaşama süresinin az olduğu, stabil olmadıkları ve bu radikallerin stabil formda ayrılmasının mümkün olmadığı reaksiyonlardır; bunlar “radikal reaksiyonları” olarak adlandırılır.

- *Radikal polimerleşme*

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

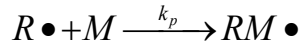
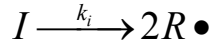
- *Başlama basamağı*

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal ve fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. 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 diazobileşikler (azobisisobutirilonitril, 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 3.2. Benzoil peroksitin radikallerine ayrılması şekli

Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir:



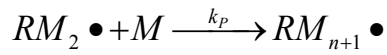
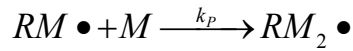
Burada I ve $R \bullet$: Sırasıyla başlatıcı ve radikali

M ve $RM \bullet$: Sırasıyla monomer ve radikali

k_i ve k_p : ilgili hız sabitleridir.

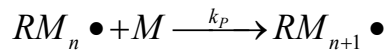
- *Üreme basamağı*

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.



.

.

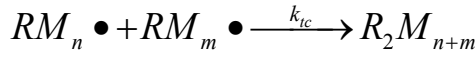


Yukarıda verilen seri tepkimelerde, her basamakta “ k_p ” eşit sayılabilir. Birçok radikal polimerleşmede k_p ’nin değeri 10^2 - 10^4 L/mol.s arasındadır.

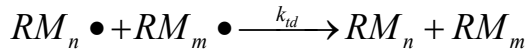
- *Sonlanma basamağı*

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

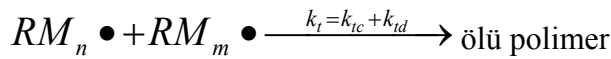
Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Bir radikal polimerleşmesinde her iki şekilde de sonlanma görülebilir. İki sonlanmanın beraberce gözlemlendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi ifade edilir:



Sonlanma hız sabitleri k_{tc} ve k_{td} 'nin değerleri genellikle 10^6 – 10^8 L/ mol.s aralığındadır. Üreme tepkimelerine göre bu çok hızlı tepkimelerin polimer zincirlerinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal derişimi düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

3.2.2. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerleşmesi

Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-alder katılması, aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek olasıdır. Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine veya üretimine en uygun tepkimedir. Kondenzasyon tepkimelerinde - OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Bu fonksiyonel grupların her ikisi –OH veya –COOH olabileceği gibi birisi –OH diğeri –COOH olabilir. 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 [29].

3.3. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon reaksiyonları, genellikle aşağıdaki fiziksel sistemlerde yapılabilir:

Blok (kütle) polimerizasyonu: Monomerlerin doğrudan doğruya veya az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Radikal polimerizasyonlarında blok polimerizasyonu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar ekzotermik oldukları gibi, aktifleşme enerjileri de büyüktür. Ayrıca birçok sistemde kendini gösteren jel etkisi ısı değişimini güçleştirir.

Çözelti polimerizasyonu: Polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için vizkozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılır. Öte yandan, ortama katılan çözücü nedeniyle, çözücüye zincir transferi ve saf polimerin elde edilmesinde, çözücünün arıtılmasının güçlüğüle sağlanması gibi problemler olur.

Süspansiyon polimerizasyonu: Polar olmayan birçok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer sulu fazda 0,01-0,5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır (süspansiyon). Stabilizör katılır ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenir. Polimerizasyon başlatıcısı monomer damlalarında çözünür. Her monomer damlası bir blok polimerizasyonu sistemini

andırır. Isı denetimi kolaydır ancak elde edilen ürünün yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden arındırılması gerekir.

Emülsiyon polimerizasyonu: Radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntem sağlar. Suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağılması gerekir. Burada dağılan monomer tanecikleri çok küçük olduğu gibi, polimerizasyon mekanizması da bütünü değişiktir. Emülsiyon sistemi kolayca denetlenebilir. Polimerizasyon ısısı kolayca alınabilir. Ortam viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonuna göre oldukça düşüktür. Ancak emülsiyon yapıcı olarak ortama katılan maddelerden dolayı bir sakınca doğar [31].

3.4. Polimerizasyon Reaktörleri ve Kontrolü

Üç çeşit reaktör ele alınır: kesikli (veya yarı-kesikli), borulu (PFR) ve sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR).

Borulu reaktörde, reaksiyona giren akışkan bir boru boyunca hareket eder. Reaktör, uzun ve ceketli bir tüp veya ısı transfer akışkanına batırılmış bir bobin olabilir. Eksenel yönde karışım yoktur. Akışkanın türbülanslı akışta olduğu ve radyal yönde karıştırmanın çok iyi olduğu varsayımları yapılır. Bu varsayımlarla, reaksiyon karışımındaki her bir eleman, reaktör içinde, kendinden önceki ve sonraki elemanlarla hiçbir etkileşim içine girmez, bu nedenle de kesikli reaktörün kinetiği ile aynıdır. Sürekli karıştırmalı tank reaktörde, reaktanlar reaktöre sürekli pompalanırken, ürün sürekli olarak uzaklaştırılmaktadır. Reaktörün çok iyi karıştırıldığı varsayıldığından, ürün akımının bileşimi, reaktör içineki eşittir. Böylece, reaktördeki her bir elemanın herhangi bir anda çıkış akımında olmak için şansı aynıdır. Sayısal olarak en çok kullanılan polimerizasyon reaktörünün kesikli reaktör olduğu bilinmektedir. Yüksek hacimli polimer üretimi için ise sürekli reaktörler kullanılmaktadır. Kesikli reaktörler çeşitli ürünlere uyum esnekliği gibi bir avantaja sahip olsa da, kesikler arasındaki değişiklikler önemli bir dezavantajdır.

Polimerizasyon ısısının uzaklaştırılması, ceketten soğutucu geçirilerek veya monomer ve çözücünün riflaksı ile sağlanmaktadır.

Tüm reaktanlar polimerizasyon başlangıcında reaktöre ekleniyorsa, reaktör kesikli çalışıyor olarak tanımlanır. Eğer bir reaktan polimerizasyon sırasında ekleniyorsa, reaktör yarı kesikli çalışıyor olarak tanımlanır. Serbest radikal polimerizasyonu sırasında eklenen başlatıcı akımı, reaktör toplam hacmini çok az oranda etkileyecek kadar az ise, başlatıcı akımı sadece bir kontrol girdisi olarak düşünülebilir ve polimerizasyon kesikli bir reaktör olarak değerlendirilebilir. Başlatıcının yarı kesikli olarak verilmesi genellikle ısı transferinin sınırlı olduğu bir reaktörde sıcaklık kontrolünü sağlamak için, zincir transfer maddesinin yarı kesikli olarak verilmesi de istenilen moleküler ağırlık dağılımını sağlamak içindir.

Bir polimerizasyon reaktöründe, hammaddeler, istenilen özelliklere sahip polimerler üretmek için belirlenen operasyon şartlarında karıştırılır. İlgilenilen son kullanım özellikleri arasında renk, viskoelastisite, termal özellikler ve mekanik özellikler sayılabilir. Bir polimeri istenilen özelliklerde üretmek, sıcaklık, molekül ağırlık, molekül ağırlık dağılımı gibi proses değişkenlerinin özenle kontrol edilmesini gerektirir. Elle değiştirilebilen kontrol değişkenleri arasında hammaddeler ve katalizörlerin akış hızları, besleme akımının sıcaklığı, ısıtma ve soğutma ortamlarının sıcaklık ve akış hızları sayılabilir [32].

Polimerizasyon reaktörlerinin otomatik kontrolü şu nedenlerle karmaşıktır:

- ❖ Polimerizasyon prosesleri yüksek derecede non-lineerdir, lineer kontrolörlerin kullanımı çoğunlukla düşük performans vermektedir.
- ❖ Birçok polimerizasyon sistemleri açık döngüde kararsızdır, dolayısıyla, güvenlik önlemleri çok önemli olmaktadır.

- ❖ Polimerizasyon reaktörlerinin kontrol sistemleri birçok değişkene bağlıdır. Proses etkileşimleri, ölü zaman ve kısıtlamalar, bu birimlerin kontrol sistemleri tasarımını karmaşıktırılmaktadır.
- ❖ Molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı gibi önemli değişkenlerin çoğu doğrudan ölçülemez. Sonuçlar diğer cihazlardan çıkarılmaktadır. Bu cihazlar hatalı sonuçlara sebep olabilirler ve bu ölçümlere dayanan otomatik kontrol sistemleri hataları dikkate alacak şekilde tasarlanmalıdır [32].

3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı ve ağırlık dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griflik ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar, ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısı özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir. Buna karşılık, polimerik yapının erime viskozitesi önce yavaş, daha sonra hızlı bir artış gösterir. Başka bir ifadeyle, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlanarak yapının mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlanırken, işlenebilirlikleri son derece zorlaşmaktadır. Hem işlenebilir hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimerik ürünlerde molekül ağırlığının 10^4 - 10^6 arasında olması istenir. Sentetik polimerlerde molekül ağırlığı on milyona kadar olan ürünler hazırlanabilir. Doğal polimerin ve biyopolimerlerin molekül ağırlıkları ise çok daha yüksek değerlerdedir.

Polimerlerin molekül ağırlığı küçük moleküllerinkinden çok farklıdır. Bir polimerik yapı çok farklı uzunluklarda polimer zincirlerinden oluşur. Yalnız molekül ağırlığı değil, polimerin bu heterojen yapısı, başka bir ifadeyle molekül ağırlığı dağılımı, sonuç ürünün tüm özelliklerini önemli oranda değiştirmektedir [33].

3.5.1. Ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerini vermez.

Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir.

i) *Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı* ($\overline{M}_n$) : Bu ortalama değer her boydaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$\overline{M}_n = \left(\sum N_i M_i / \sum N_i \right) = \text{Toplam Ağırlığı} / \text{Toplam Sayı} \quad (3.2)$$

Burada, N_i ve M_i : Sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır.

$\overline{M}_n$ değerinin bulunması için, uç grup analizi ve kolligatif özelliklerin (ozmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı düşmesi gibi) değişiminin ölçülmesi esasına dayalı yöntemler kullanılır.

ii) *Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı* ($\overline{M}_w$) : Bu ortalama değer her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

$$\overline{M}_w = \left(\sum W_i M_i / \sum W_i \right) = \left(\sum N_i M_i^2 \right) / \sum N_i / M_i \quad (3.3)$$

Burada, W_i , “i” ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir. $\overline{M}_w$ değerinin ölçülmesi için ışık saçılması ve ultrasantrifügasyon gibi yöntemler kullanılır.

iii) *Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı* ($\overline{M}_v$) : Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren, aşağıdaki verilen Kuhn-Mark-Houiwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

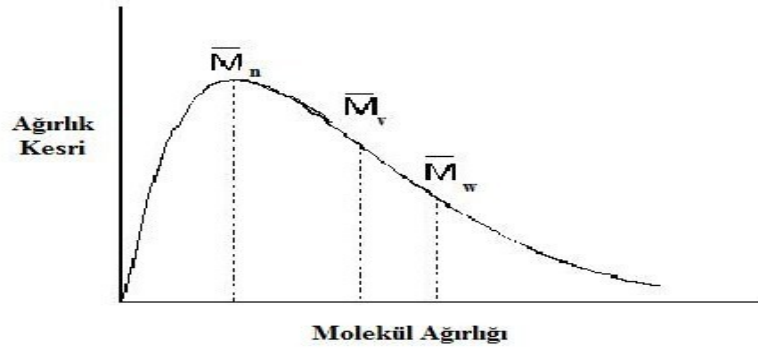
$$[\eta] = KM^a \quad (3.4)$$

Burada, $[\eta]$: Viskozite sayısı; M: Molekül ağırlığı; K ve a: Çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabitlerdir.

Bu bağıntı kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki ifade ile hesaplanır.

$$\overline{M}_v = \left(\sum N_i M_i^{a-1} \right) / \sum N_i M_i^a \quad (3.5)$$

Teorik olarak monodispers bir polimerde sayı ortalaması molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması molekül ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikten uzaklaştıkça moleküler ağırlık ortalmalarında birbirinden uzaklaşmaya başlar. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ şeklinde bir sonuç ortaya çıkar (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık dağılımları

Molekül ağırlık ortalaması ile sayı ortalaması molekül ağırlığı ortalamaları bir polimerin polidisperlikten uzaklaşma eğilimlerini gösterir [33].

3.5.2. Molekül ağırlığı dağılımı

Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için aşağıdaki şekilde tanımlanan heterojenlik indeksi (H. I.) kullanılır.

$$H.I. = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (3.6)$$

Heterojenlik indeksi 1'e eşit, monodispers polimerik yapılara sentetik olarak ulaşamaz. Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde H.I., 2-5, geniş dağılımlılarda 5-100 arasında değişir.

Molekül ağırlığı dağılımının bulunması için, çöktürme, santrifüjleme, ultrafiltrasyon, özütleme, çözücü buharlaştırma, büyüklükçe ayırma kromatografisi gibi yöntemler kullanılır. Eğri ne kadar dar olursa, MA' ları birbirine yakın polimer molekülleri elde

edilir. Dağılım genişledikçe elde edilen moleküller istediğimiz özellikte olmaz. Polimer ürünlerinin mekanik özellikleri ve karakterleri polimer molekül ağırlık dağılımlarıyla yakından ilgilidir. Molekül ağırlık dağılımı daraltılarak termik özellikler direnç, kuvvetlilik gibi geliştirilebilir. Zincir uzunluğu uzun olan polimerlerin mekanik özellikleri çok iyi olmasına rağmen işleme için elverişsizlerdir. Seyreltik çözeltilerde, polimer molekülleri gevşek bobinler gibidirler. Bu yapılar küresele benzerdir ve sert küresel yapıların miktarı kadar ışık saçınımı yaparlar. Bu olaydan, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ölçümleri için faydalanılmaktadır. Özgül viskozite ölçümleri de ortalama molekül ağırlığını belirlemek için kullanılabilir. Seyreltik çözeltideki polimer moleküllerinin boyut farklılıkları, polimer numunesini molekül ağırlıklarına göre kısımlara ayırmak için kullanılabilir. Bunun için kullanılan bir teknik jel geçirgenlik kromatografisi (büyüklükçe ayırma kromatografisi, GPC) dir. Çıkış akımındaki polimer konsantrasyonu, çıkış akım hacminin (UV absorpsiyonu; dielektrik sabiti, refraktif indis veya diğer detektörlerle belirlenebilir.) fonksiyonu olarak görüntülenirse, ve molekül ağırlık, toplam çıkış hacmine karşılık bir kalibrasyon eğrisinde gösterilirse, molekül ağırlık dağılımı belirlenebilir. Fazla sayıda kolon ve yavaş çıkış akımı ile doğru kalibrasyonun sağlandığı durumda, molekül ağırlık dağılımının tam olarak belirlenmesi mümkündür [32].

3.5.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi, temelde polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. GPC, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli bir büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri küre içlerindeki

gözeneklerden geçer ve daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise küre etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle kolondan ilk önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Uygulamada polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş kolonlardan ardışık geçirilerek fraksiyonlanma aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip iri polimer örneğinin tam fraksiyonu için 1×10^6 , 1×10^5 , 1×10^3 ve $500 \text{ \AA}$ gözenek çaplı taneciklerin bulunduğu dört kolon serisi yeterlidir. Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında, uzunluğu dolgu maddesine göre 3-30 cm arası değişen çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 μm dolayında olan cam ya da çapraz bağlı polistiren kürelerden yararlanılır. Ölçümler sırasında kolondan ayrılan çözelti bir dedektörle izlenir. Bu amaçla iki tür dedektörden yararlanılır. Diferansiyel refraktometre daha yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiği doğrudan polimerin mol kütlesi dağılımını verir. Dedektör olarak bir UV- spektrofotometresi de kullanılabilir. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorban değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir [34].

4. POLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELLEME

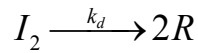
Bu bölümde stirenin polimerizasyon kinetiği ve soğutma ceketli yarı kesikli bir polimerizasyon reaktörünün matematiksel model denklıklarına yer verilmiştir.

4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

Polimerleşmeye girecek olan küçük moleküller yapılarında bir değişiklik olmadan birbirlerine kovalent bağlarla eklenerek polimer molekülünü oluşturur. Radikalik zincir reaksiyonu olduğundan başlama, büyüme, sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur.

❖ İlk radikal oluşumu

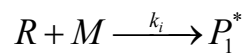
Başlatıcı olan benzoil peroksit ($C_6H_5O_2$) 60^0C ve üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak benzoil oksit radikalleri ve az oranda ikincil radikaller verir.



I: Başlatıcı, R: Radikal

❖ 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.

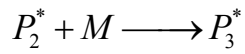
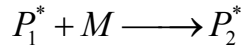


M: Monomer

P_x^* : x zincir uzunluğuna aktiflenmiş radikal

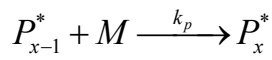
❖ Büyüme reaksiyonu

Başlama basamağında oluşan ilk polimerik radikaller monomerlere katılarak zincirin uzamasını sağlar.



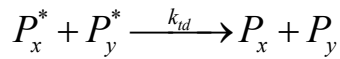
.

.



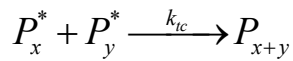
❖ Sonlanma reaksiyonu

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



ayrı ayrı sonlanma

Veya



birleşerek sonlanma

şeklinde olur [33].

4.2. Polimerizasyon Reaktörünün Modellenmesi

Polimerizasyon reaktörleri, modern kimyasal reaktör tasarım teknikleri kullanılarak modellenebilir. Bu yaklaşımın esasında, farklı kimyasal türler üzerinden yapılan kütle denkleğinin yanı sıra enerji denkleğİ de vardır. Her durumda, farklı türlerin oluşum oranını tanımlamak için kimyasal kinetik bilgisi veya reaksiyonla olan ısı

üretimini tanımlamak için enerji denkliği kullanılmaktadır. Bu terimler, reaktöre özgü akış terimleriyle birleştirilir. Denklikler standart forma göre düzenlenir:

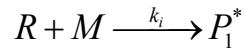
$$\text{Birikim} = \text{Giriş} - \text{Çıkış} + \text{Üretim} - \text{Tüketim}$$

4.2.1. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri

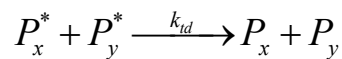
Kütle denklilikleri için yapılan bazı varsayımlar şunlardır:

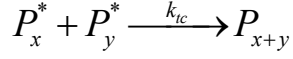
- Reaktörde tam karıştırma yapılmaktadır. Reaktör içindeki tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
- Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
- Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Bu sayede konsantrasyonda meydana gelen değişimler, reaksiyon sırasında olan değişimlere eşittir.
- Zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
- Radikal aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır.
- Stirenin ısı polimerleşmesi göz önüne alınmamıştır.
- Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır. $g(x) = 1$ alınmıştır.
- Başlatıcı pompayla reaksiyon boyunca sürekli verilecektir.

Serbest radikalik polimerizasyonda oluşan reaksiyonlarda;



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





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

Burada,

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (4.3)$$

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 etkin yan reaksiyonlardır. Başlatıcının ayrışmasından hemen sonra, radikaller birbirlerinden uzaklaşmadan reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar, başlatıcıyı oluşturmak için yeniden birleşme reaksiyonları veya polimerizasyonun başlamasını engelleyici yeni türlerin oluşumuyla sonuçlanan diğer yan reaksiyonlar olabilir [35].

Yatışkın hal yaklaşımı, serbest radikalik sistemler için geçerli bir yaklaşımdır. Başlama reaksiyon hızı, sonlanma reaksiyon hızına eşittir. Buna göre;

$$2fk_d I = (k_{tc} + k_{td}) [R^2] \quad (4.4)$$

$$R = \left(\frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

❖ *Monomer için kütle denkliği ;*

$$\frac{d(VM)}{dt} = -k_p RMV + F_M M_0 \quad (4.6)$$

$$\frac{dV}{dt} = F_T \quad \text{Toplam madde denkliği} \quad (4.7)$$

$$F_T = F_S + F_M + F_I \quad (4.8)$$

$$M \frac{dV}{dt} + V \frac{dM}{dt} = -k_p R M V + F_M M_0$$

$$M F_T + V \frac{dM}{dt} = -k_p R M V + F_M M_0$$

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

$$M(0) = M_0$$

$$f=0.5$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 I^{0.5} M + \frac{F_M M_0}{V} - \frac{F_T M}{V} \quad (4.9)$$

❖ *Başlatıcı için kütle denkliği;*

$$\frac{d(VI)}{dt} = -k_d IV + F_I I_0 \quad (4.10)$$

$$V \frac{dI}{dt} + I \frac{dV}{dt} = -k_d IV + F_I I_0$$

$$V \frac{dI}{dt} + I F_T = -k_d IV + F_I I_0$$

$$V \frac{dI}{dt} + I F_T = -k_d IV + F_I I_0$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - \frac{I F_T}{V} + \frac{F_I I_0}{V} \quad (4.11)$$

4.2.2. Reaktör ve ceket için enerji denklilikleri

Enerji denklilikleri için yapılan bazı varsayımlar şunlardır:

- Reaktör içinde tam karıştırma vardır.
- Karışımın yoğunluğu sabittir.
- Karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağı değildir.
- Monomer sadece çoğalma basamağında tükenmektedir.
- Polimerizasyonun başlama ve sonlanma basamaklarında açığa çıkan ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir.

❖ *Reaktör için enerji denkliği;*

$$d \frac{(V \rho C_p T_r)}{dt} = F_T T_f \rho C_p + Q + (-\Delta H_R) R_m V - UA(T_r - \bar{T}_c) \quad (4.12)$$

Burada $R_m = k_I M I^{1/2}$ ve $\bar{T}_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2}$

$$d \frac{(VT_r)}{dt} = \frac{Q + (-\Delta H_R) R_m V - UA(T_r - \bar{T}_c)}{\rho C_p} + F_T T_f \quad (4.13)$$

$$V \frac{dT_r}{dt} + T_r \frac{dV}{dt} = \frac{Q + (-\Delta H_R) R_m V - UA(T_r - \bar{T}_c)}{\rho C_p} + F_T T_f$$

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{Q}{V \rho C_p} + \frac{(-\Delta H_R) R_m}{\rho C_p} - \frac{UA(T_r - \bar{T}_c)}{V \rho C_p} + \frac{F_T (T_f - T_r)}{V} \quad (4.14)$$

$$U: \quad \text{Tüm ısı aktarım sayısı (st/m}^2\text{s}^0\text{C)} = \frac{1}{S \mu^{0.33} + F} \quad (4.15)$$

Burada S ve F sabittir [36].

$$S = \frac{D_T^{1.25}}{1.01 k_r^{0.67} \rho^{0.66} N^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (4.16)$$

$$F = \frac{D_T x}{D_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x) h_0} \quad (4.17)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem [36];

$$\mu_r = \mu_0 + 0.9615 \frac{\left[(M_0 - M) MW \right]^{0.654}}{(I_0 - I)^{-0.588}} \quad (4.18)$$

(Başlangıç anındaki viskozite değeri)

$$\mu_0 = 3.727 \times 10^{-3} T_0 + 3.009 \times 10^{-3} M_0^2 - 327.6 I_0^3 \quad (4.19)$$

❖ *Ceket için enerji denkliği;*

Isı kapasitesi, soğutma suyu yoğunluğu ve cekete giriş sıcaklığı sabit olduğunda ceket için yazılan enerji denkliği;

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{\dot{m}_c C_{pc} (T_{ci} - T_{co}) + UA(T_r - \bar{T}_c)}{V_c \rho_c C_{pc}} \quad (4.20)$$

Yarı kesikli reaktörde reaksiyon boyunca hacim değişiminden dolayı ısı transfer alanı değişiyor, bu nedenle reaktör için alan Eş. 4.21'deki gibi olur.

$$A = \frac{\Pi D^2}{4} + \Pi D h \quad (4.21)$$

Alanı reaktör hacmine bağlı olarak ifade edersek Eş. 4.22'yi elde ederiz.

$$A = \frac{\Pi D^2}{4} + \frac{4}{D} V \quad (4.22)$$

4.2.3. Moment denklemleri

M ve S reaktördeki monomer ve çözücü konsantrasyonları olarak gösterildiğinde,

$$M_m = MV \quad (4.23)$$

$$M_s = SV \quad (4.24)$$

Moment ifadelerinde kullanılan α eşitliği Eş. 4.25' te verilmiştir:

$$\alpha = \frac{k_p M}{(k_p + k_{fm})M + k_{fs}S + k_t R} = \frac{k_p M}{k_p M + k_t R} \quad (4.25)$$

Eş. 4.23'e bağlı olarak $k_t = k_{tc}$ ' dir.

❖ Sıfıncı Moment denkliği

Sıfıncı moment ifadesi Eş. 4.26'daki gibidir [14]:

$$\frac{d(\lambda_0 V)}{dt} = (k_{fm} M_m + k_{td} R V + k_{fs} M_s) \alpha R + \frac{1}{2} k_{tc} R^2 V \quad (4.26)$$

Eş. 4.26 düzenlendiğinde,

$$\begin{aligned}
V \frac{d\lambda_0}{dt} + \lambda_0 \frac{dV}{dt} &= \frac{1}{2} k_{tc} R^2 V \\
\frac{d\lambda_0}{dt} &= \frac{1}{2} k_t R^2 - \frac{F_T \lambda_0}{V} \\
\frac{d\lambda_0}{dt} &= \frac{1}{2} k_d I - \frac{F_T \lambda_0}{V}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

❖ *Birinci Moment denkliği*

Birinci moment için yazılan ifade Eş. 4.28' de verilmiştir [14]:

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = \left[(k_{fm} M_m + k_{td} R V + k_{fs} M_s)(2\alpha - \alpha^2) + k_{tc} R M \right] \frac{R}{(1 - \alpha)} \tag{4.28}$$

Bu eşitlik düzenlendiğinde, son olarak Eş. 4.29 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned}
\lambda_1 \frac{dV}{dt} + V \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_{tc} R^2 M}{1 - \alpha} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_t R^2 M}{1 - \alpha} - \frac{\lambda_1 F_T}{V} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= R M (k_p M + k_t R) - \frac{\lambda_1 F_T}{V} \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= M^2 I^{1/2} \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} k_p + k_t k_d M I - \frac{\lambda_1 F_T}{V}
\end{aligned} \tag{4.29}$$

❖ *İkinci moment denkliği*

İkinci moment için yazılan ifade Eş. 4.30' da verilmiştir [14]:

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = \left[(k_{fm} M_m + k_{td} RV + k_{fs} M_s)(\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{ic} RV(\alpha + 2) \right] \frac{R}{(1-\alpha)^2} \quad (4.30)$$

Eş. 4.30 düzenlendiğinde;

$$V \frac{d\lambda_2}{dt} + \lambda_2 \frac{dV}{dt} = k_{ic} RV(\alpha + 2) \frac{R}{(1-\alpha)^2}$$

$$V \frac{d\lambda_2}{dt} = k_{ic} R^2 V \frac{(\alpha + 2)}{(1-\alpha)^2} - \lambda_2 F_T$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{ic} R^2 \frac{(\alpha + 2)}{(1-\alpha)^2} - \frac{\lambda_2 F_T}{V} \quad (4.31)$$

Eş. 4.25'te verilmiş olan α değeri Eş. 4.31'de yerine yazılırsa;

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{ic} R^2 \frac{\frac{k_p M}{k_p M + k_t R} + 2}{\left(1 - \frac{k_p M}{k_p M + k_t R} \right)^2} - \frac{\lambda_2 F_T}{V} \quad (4.32)$$

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

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} + 5k_p M \left(\frac{Ik_d}{k_t} \right)^{1/2} + 2Ik_d - \frac{\lambda_2 F_T}{V} \quad (4.33)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için dönüşüm formülü [33]:

$$X_m = \frac{M_0 V_0 + M_0 \int_0^t F_m dt - MV}{M_0 V_0 + M_0 \int_0^t F_M dt} \quad (4.34)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için sayıca ortalama molekül ağırlık [33]:

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} MW \quad (4.35)$$

Ortalama zincir uzunluğu [33]:

$$X_n = \frac{\overline{M}_n}{MW} \quad (4.36)$$

Stirenin benzoil peroksit başlatıcısı ile serbest radikalik polimerizasyonu için kinetik sabitler EK-1’de verilmiştir.

5. GENELLEŞTİRİLMİŞ ÖNGÖRMELİ KONTROL (GPC)

Reaktör, damıtma kulesi gibi yüksek verim ve saflık isteyen sistemlerin kontrol uygulamalarında dinamik modele dayalı genelleştirilmiş öngörmeli kontrol kullanımı önem taşımaktadır. Modern kontrol teknikleri genel olarak modele bağlıdır. Polimerleşme proseslerinin bazı işletme noktalarında prosesin girdi-çıkı davranışlarını matematiksel olarak tanımlamak zordur ve hala azı anlaşılmıştır. Bu nedenle etkin kontrollerin istendiği yerlerde örnek bir prosestir. Modelin parametre ve derecesinin seçiminde Kalman, Bierman ve Levenberg Marquard algoritmaları kullanılabilir. Proses kontrolde PID kullanımı dinamik modelde robustnes özelliğinin varlığında teknik zorluklar içerir. Hatta sistem ölü zamanlı ise model/proses uyumu mümkün değildir. 1970'lerde self-tuning ve adaptif kontrol bu problemin üstesinden gelmiş hatta prosesin iyi kontrolünü, ölü zaman, yük ve parametre değişimine rağmen sağlamıştır. Self-tuning kontrol yöntemleri PID' den model derecesi ve ölü zaman gibi parametreler doğru ve dikkatli seçilirse üstündür. Model doğru değilse ya da değişken ölü zamanlı proses ise kontrol daha az etkindir. Ayrıca GPC kontrolün Genelleştirilmiş Minimum Varyans (GMV)' dan daha iyi bir kontrol sağladığı söylenmektedir.

GPC sistem çıktısını birkaç örnek alma zamanını göz önüne alarak tahmin eder. Bunun içinde gelecek kontrol değerlerini kullanır.

Genelleştirilmiş öngörmeli kontrol aşağıdaki güçlüklerin önüne geçebilmektedir:

- i) Minimum olmayan faz gösteren sistemleri
- ii) Açık hat kararsız sistemleri
- iii) Değişken veya bilinmeyen ölü zamana sahip sistemleri
- iv) Bilinmeyen dereceden sistemleri de kontrol edebilmektedir.

GPC ile değişken parametre içeren prosesler kararlı olarak kontrol edilir. Model derecesi belli aralıklarda değişen sistemler için GPC kontrol sisteminin iyi çalışabilmesi için ilgili aralığın girdi ve çıktı verilerini alarak sistemi tanımlamaya yetecek kadar büyük olması gerekir. Bu kontrol açık hat kararsız, minimum olmayan faz ve fazla parametrelili model için de etkilidir. Doğrudan (implicit) GMV kendinden ayarlamalı kontrol sistemi model derecesinin değişmesine karşın kontrolü gerçekleştirebilir, ancak değişken ölü zamanlı sistemleri kontrol edemez. Dolaylı (explicit) kök-değiştirme (pole-placement) metodu STPID, değişken ölü zamanlı sistemleri kontrol etmesine rağmen model derecesi fazla olanlar için başarılı olamaz [37].

5.1. Zaman İntegralli Tekrarlı Ortalama Model (ARIMAX) Sistemi

ARIMAX formundaki doğrusallaştırılmış bir model GPC algoritması için göz önünde bulundurulur.

ARIMAX modeli,

$$Ay(t) = Bu(t-1) + \frac{C}{\Delta} e(t) \quad (5.1)$$

Delta operatörü $\Delta = (1 - z^{-1})$ offseti yok etmeyi garanti eden bir integral ifadesidir. Yük değişkeni $e(t)$ gelişigüzel veya sistemin yapısına bağlı olabilir. $(C / \Delta)e(t)$, $y(t)$ 'nin gelecek değerini etkiler. Buradaki yük değişkenine gelişigüzel yürüyen yük ya da integrali alınmış beyaz yük denir. Bu model gerçekçi bir model olmayabilir, fakat offseti kaldırması bakımından iyi bir modeldir. Eş. 5.2' deki şekle dönüşebilir:

$$A\Delta y(t) = B\Delta u(t-1) + Ce(t) \quad (5.2)$$

5.2. Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol Yöntemi

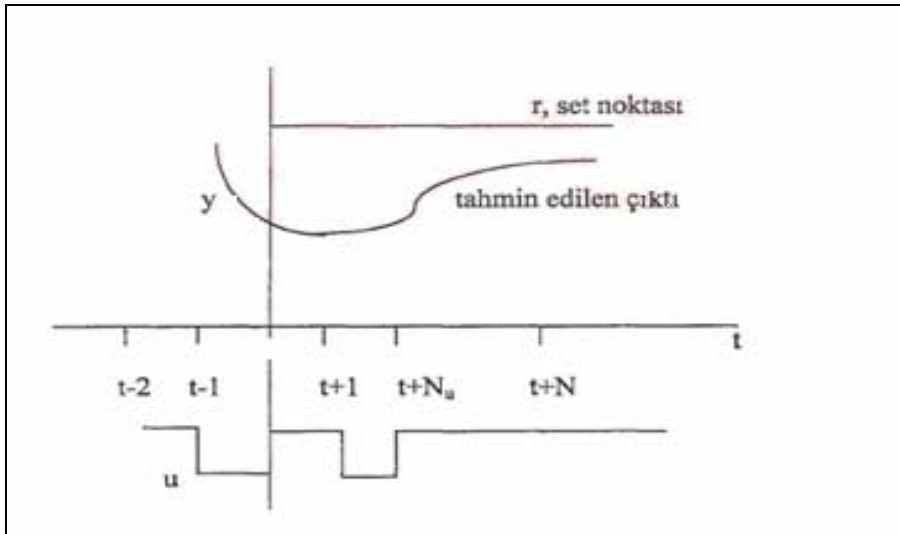
Bu kısımda GPC kontrol yöntemi ile ilgili açıklamalar verilecektir. Bu amaçla set noktaları vektörel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$[r(t+1), r(t+2), \dots, r(t+i)]; \quad i=1, \dots, j \quad (5.3)$$

Çoğu durumda $r(t+j)$ sabit olan $r(t)$ 'ye eşit alınır. Bazı durumlarda ise $r(t+j)$ 'deki gelecek değişimler bilinir. T anındaki $y(t)$ çıktısında r için doğrusal bir yaklaşım göz önünde bulundurulur. Bu ilişki basit bir birinci mertebeden modelle gösterilirse,

$$r(t) = y(t)$$

$$r(t+j) = \alpha r(t+j-1) + (1-\alpha)r; \quad j=1, 2, \dots \quad (5.4)$$



Şekil 5.1. GPC kontrol sisteminde set noktası, kontrol edilen ve ayarlanabilen değişkenler

Eğer $\alpha \cong 1$ alınırsa gelecekteki set noktaları gerçek set noktasına eşit alınır. Ayrıca GPC gelecekteki set noktası değişimleri için de uygulanabilir.

GPC kontrol yönteminin amacı gelecekteki sistem çıktıları olan $y(t+j)$ ' leri aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi $r(t+j)$ ' ye yaklaştırmaktır. Kontrol etkinliği bunu gerçekleştirmeyi gerektirir.

GPC kontrol tasarımını yapabilmek için öncelikle maliyet fonksiyonu minimize edilir.

$$J(u, t) = E \left\{ \sum_{j=N_1}^{N_2} (y(t+j) - r(t+j))^2 + \lambda \sum_{j=1}^{N_U} (\Delta u(t+j-1))^2 \right\} \quad (5.5)$$

Burada $\Delta u(t+j)=0$ ve $J = N_U, \dots, N_2$

Set noktası sistem çıktısının izlemesi gereken yol olarak seçilir. Pozitif sabit bir değişken olan λ (kontrol ağırlığı) kontrolde hatayı azaltmak için bir ağırlık etkisi yapar. Gerekli kontrol ayarı yapar.

Optimizasyon işleminde, $N_2 - N_1 + 1$ gelecekteki sistem çıktısını ve N_U kadar geleceğe yönelik ayar değişkenini dikkate alarak gerçekleştirir. Bu algoritmanın önemli varsayımlarından biri gerçek sistem gecikmesinin N_1 ile N_2 arasında bir değer alınmasıdır. GPC ayar parametrelerinin seçimi aşağıda gösterilen koşullara göre yapılır.

- a) *Minimum Çıktı Ufku N_1* : Eğer prosesin ölü zamanı tam olarak biliniyorsa, N_1 k'ya eşit olarak alınmalıdır. Eğer N_1 k'dan küçük alınırsa gereksiz yere hesaplamalar yapılmış olur. Eğer k bilinmiyorsa veya değişkense $N_1 = 1$ alınır

ve $B(z^{-1})$ ' in derecesi bütün k değerlerini içerecek şekilde genelleştirilir. Bu nedenle N_1 değeri genelde bir tasarım parametresi olarak kullanılmaz.

- b) *Maksimum Çıktı Ufku N_2* : Eğer sistem minimum olmayan faz ise başlangıçta negatif bir değer üretir. N_2 daha sonra pozitif bir çıktı üretecek şekilde seçilir. Bu, kesikli, zaman sisteminde N_2 ' nin $B(z^{-1})$ polinom derecesinden daha büyük seçilmesi demektir. Pratikte, N_2 ' nin genellikle büyük değerleri kullanılır ve proses yükselme zamanına yakın bir değer seçilir.
- c) *Kontrol Maliyet Ufku N_u* : Genellikle $N_u=1$ koymak, kabul edilebilir bir kontrol sağlar. N_u ' nun artırılması kontrolün daha aktif olmasına neden olur. Bu aktiflik bir noktaya kadardır. Bundan sonraki N_u değerinin artırılması kompleks sistemler için uygundur. N_u en azından kararlı olmayan veya sönümlü köklerin sayısına eşit alındığında iyi kontrol gerçekleştirilir.
- d) *Kontrol Ağırlığı λ* : Pratikte $\lambda=0$ alınır. Eğer $\lambda = \delta$ ise (δ küçük bir değer), ilgili değer ile sayısal kontrol edilebilirliği gerçekleşir. λ iyi bir kontrol ayarı olarak değerlendirilir. N_u ise kontrol için kaba ayarlayıcı olarak belirlenebilir.

GPC kriteri $J(u,t)$ ' yi optimize edecek şekilde seçilir. Bu uygulama Diophantine eşitliğini de içine alır. Sistem modeli olarak ARIMAX modeli kullanılır. J basamak ileriye yönelik çıktı değişkenlerinin tahmini için Diophantine eşitliğinin çözülmesi gerekir [40].

ARIMAX modeli,

$$Ay(t) = Bu(t-1) + \frac{C}{\Delta} e(t) \quad (5.6)$$

Diophantine eşitliği ise şu şekildedir:

$$C = EA\Delta + z^{-j}F \quad (5.7)$$

Eş. 5.6' yi, Eş. 5.7' de yerine koyup, $t=t+j$ yazılırsa;

$$y(t+j) = \frac{B}{A}u(t+j-1) + Ee(t+j) + \frac{F}{A\Delta}e(t) \quad (5.8)$$

Burada $Ee(t+j)$ gelecekteki verileri temsil eder ve $(F/A\Delta)e(t)$ geçmiş ve şimdiki verileri gösterir. E değeri bütün bilinmeyen verileri t. zamanında kapsar.

$$E = 1 + e_1z^{-1} + \dots + e_{j-1}z^{-j+1} \quad (5.9)$$

Eş. 5.6' dan $e(t)$ ' yi çekip Eş. 5.8' de yerine konulursa;

$$y(t+j) = \frac{B}{A}u(t+j-1) + Ee(t+j) + \frac{F}{C}y(t) - \frac{FB}{AC}u(t-1) \quad (5.10)$$

Ve;

$$y_{t+j} = \frac{F}{C}y(t) + \frac{EB}{C}\Delta u_{t+j-1} + Ee_{t+j} \quad (5.11)$$

Bu eşitlikteki son terim t. zamandaki ölçüm sinyallerinden bağımsız olan veriyi içerir. Eş. 5.11' den, Eş. 5.12 elde edilir.

$$y_{t+j} = \frac{F}{C} y_t + \frac{EB}{C} \Delta u_{t+j-1} \quad (5.12)$$

Burada y_{t+j} t. zamandaki bilinen sinyal değerin ve gelecek kontrol çıktısının bir fonksiyonudur. İkinci bir tanım eşitliği burada geçmiş ve gelecek kontrol değerlerini ayırmak için yapılır. Tanım eşitliği uygulanarak Eş. 5.13 elde edilir.

$$\frac{EB}{C} \Delta u_{t+j-1} = G \Delta u_{t+j-1} + \frac{\Gamma}{C} \Delta u_{t-1} \quad (5.13)$$

$$G = 1 + g_1 z^{-1} + \dots + g_{j-1} z^{-j+1} \quad (5.14)$$

Burada $G \Delta u_{t+j-1}$ gelecek, $((\Gamma / C) \Delta u_{t-1})$ ise geçmiş ve bu zamandaki verileri kullanırlar. t. zamanda bütün bilinmeyen veriler G’ de şekillenir. Böylece istenilen tanımla;

$$\frac{EB}{C} = G + z^{-j} \frac{\Gamma}{C} \quad (5.15)$$

Eş. 5.12 ile Eş. 5.13 birleştirilirse,

$$\bar{y}_{t+j} = G \Delta u_{t+j-1} + \frac{\Gamma \Delta u_{t-1}}{C} + \frac{F}{C} y_t \quad (5.16)$$

$$\bar{y}_{t+j} \big|_t = \frac{\Gamma \Delta u_{t-1}}{C} + \frac{F}{C} y_t \quad (5.17)$$

Burada $\bar{y}_{t+j} \big|_t$ “serbest yanıtımı” gösterir ve serbest yanıtım tahminlerini f vektörüyle belirtilir.

$$f = \left[\bar{y}_{t+1} |_t, \bar{y}_{t+2} |_t, \dots, \bar{y}_{t+N_2} |_t \right] \quad (5.18)$$

Gelecek kontrol artışları olan ayarlanabilen değişken $\bar{u}$ vektörü aşağıdaki gibidir.

$$\bar{u} = \left[\Delta u_t, \Delta u_{t-1}, \dots, \Delta u_{t+N_{u-1}} \right]^T \quad (5.19)$$

Tahmin edilen ve kontrol edilen sistem çıktıları vektörü

$$\bar{y} = \left[\bar{y}_{t+1}, \bar{y}_{t+2}, \dots, \bar{y}_{t+N_2} \right]^T \quad (5.20)$$

G matrisi g_i parametrelerinden oluşur. $g_i = \frac{B}{A\Delta}$ tanımından;

$$G = \begin{bmatrix} g_0 & 0 & . & . & . & 0 \\ g_1 & g_0 & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . \\ g_{N_{u-1}} & g_{N_{u-2}} & . & . & . & g_0 \\ . & . & . & . & . & . \\ g_{N_{2-1}} & g_{N_{2-2}} & . & . & . & g_{N_{2-N_u}} \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

Bu durum için $N_1 = 1$ alınır. Eş. 5.5' in minimize edilmesiyle aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$J = (\bar{y} - r)^T (\bar{y} - r) + \lambda (\bar{u})^T \bar{u} \quad (5.22)$$

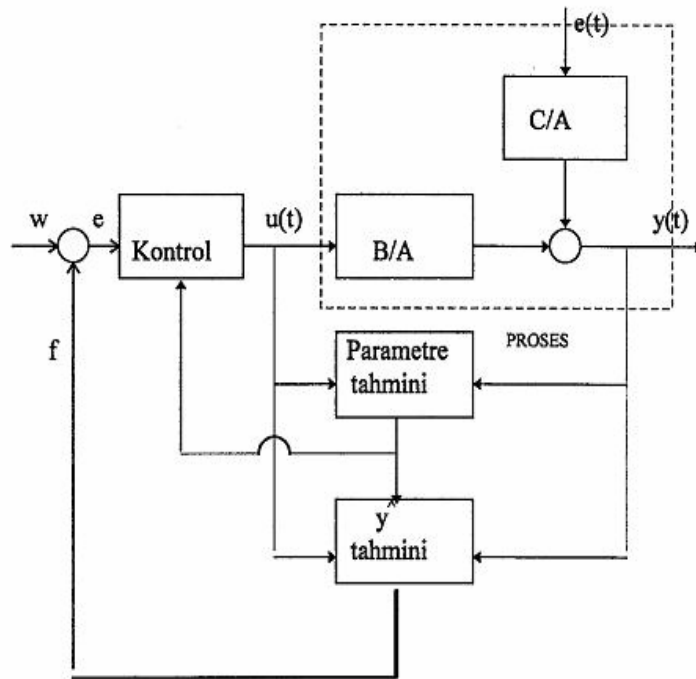
Gelecek için kontrol değerlerini içeren $\bar{u}$ vektörü aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\bar{u} = (G^T G + \lambda I)^{-1} (r - f) \quad (5.23)$$

Buradaki r set noktası vektörü veya referans sinyali tarif edilirse,

$$r = [r_{t+1}, r_{t+2}, \dots, r_{t+N_2}]^T \quad (5.24)$$

Eş. 5.23 gelecek için kontrol değerlerini t zamanı için verir. GPC' nin uygulanması ile elde edilen $\bar{u}$ vektörünün kontrol amacı ile ilk elemanı, Δu_t kullanılır. Optimum kontrolün bu çözümünden sonra t+1 zamanı için elde edilen veriler kullanılarak gelecek basamak için hesap yeniden tekrarlanır. Eş. 5.23' deki kontrol kazancı sabit kalır ve sadece f ve r vektörleri her örnek alma zamanı için yeniden bulunur [38].



Şekil 5.2. Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol Algoritması [39].

5.3. Doğrusal Olmayan Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol

Kimya mühendisliğindeki prosesler genelde doğrusal değildir. Yapılan çalışmalar doğrusal kabul edilmiş ve o amaca yönelik kontroller gerçekleştirilmiştir. Doğrusal olmayan sistem modellerine örnek olarak; pH, seviye kontrolü, bioreaktör, yüksek saflıkta kolonlar, sabit yataklı reaktörler verilebilir.

- ❖ Bu tür sistemlerin kazançları değişen işletim şartlarında değişmektedir.
- ❖ Prosesin istenen etkinlikleri çok dar işletim şartlarına sığmıştır.
- ❖ Sisteme birden fazla girdi söz konusudur.
- ❖ Yan optimal şartlar ve tasarım değişimleri söz konusudur.

NLGPC, GPC yönteminden sadece kullanılan sistem modelinin farklı olmasıyla ayrılır. NLGPC kontrol yönteminde kullanılan model NARIMAX tipi bir modeldir.

❖ *NARIMAX model*

Genel olarak NARIMAX modeli hesaplama anındaki y değeri önceki y ve u değerleri ile fonksiyon şeklinde ifade edilir. Ancak bu fonksiyon doğrusal olmayan polinomdur. Bu modeldeki en önemli zorluk çok geniş bir işletim aralığında bu doğrusal olmayan fonksiyonun sistemi temsil edebilmesidir. NARIMAX modeli genel olarak aşağıda gösterildiği gibidir. F burada doğrusal olmayan bir fonksiyondur.

$$y(k) = F(y(k-1), \dots, y(k-n_y), u(k-1), \dots, u(k-n_u)) \quad (5.25)$$

ARIMAX modelde daha önce şu şekilde ifade edilen eşitlik;

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{C}{A\Delta} e(t); \quad \Delta = (1-z^{-1}) \quad (5.26)$$

$$A = 1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots, \quad B = b_0 + b_1 z^{-1} + \dots \quad (5.27)$$

Aynı eşitlik NARIMAX modelde değişen sabitleriyle şu şekilde gösterilir:

$$A\Delta y(t) = B[\Delta u(t-1)]^n + Ce(t) \quad (5.28)$$

$$A = 1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots, \quad B = b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2} + \dots \quad (5.29)$$

Eş. 5.28' deki n değeri yapılan çalışmada 2 olarak seçilmiştir.

6. GENETİK ALGORİTMA

Genetik algoritmalar yapay zekanın gittikçe genişleyen bir kolu olan evrimsel hesaplama tekniğinin bir parçasını oluşturmaktadır. Adından da anlaşıldığı üzere, evrimsel hesaplama tekniğinin bir parçası olan genetik algoritma Darwin'in evrim teorisinden esinlenerek oluşturulmuştur. Herhangi bir problemin genetik algoritma ile çözümü, problemi sanal olarak evrimden geçirmek suretiyle yapılmaktadır.

Evrimsel hesaplama ilk olarak 1960'larda I.Rechenberg tarafından "Evrimsel Stratejileri" isimli eserinde tanıtılmıştır. Onun fikri daha sonra başka araştırmacıların da ilgisini çekmiş ve geliştirilmiştir. John Holland evrim sürecinin bir bilgisayar yardımıyla kullanılarak, bilgisayara anlayamadığı çözüm yöntemlerinin öğretilebileceğini düşündü. Genetik Algoritma (GA) böylece John Holland tarafından bu düşüncenin bir sonucu olarak bulundu. Onun öğrencileri ve arkadaşları tarafından geliştirildi ve bu sayede Holland'ın kitabı "Doğal ve Yapay Sistemlerde Adaptasyon" 1975 yılında yayınlandı.

1992 yılında John Koza genetik algoritmayı kullanarak çeşitli görevleri yerine getiren programlar geliştirdi. Bu metoda Genetik Programlama adını verdi.

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

Mühendislik problemlerinde optimizasyon amaçlı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle mekanizma tasarımında çok iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bunlardan başka otomatik programlama, öğrenme kabiliyetli makineler, ekonomi, ekoloji, planlama, üretim hattı yerleşimi gibi alanlarda da uygulanmaktadır.

Bu problemlerin hemen hemen hepsi çok geniş bir çözüm havzasının taranmasını gerektirmektedir. Bu çözüm havzasının geleneksel yöntemlerle taranması çok uzun

sürmekte, genetik algoritmayla ise kısa bir sürede kabul edilebilir bir sonuç alınabilmektedir [40].

6.1. Genetik Algoritma Tekniği

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

Genetik Algoritmanın Aşamaları

1. *Başlangıç:* n adet kromozom içeren populasyonun oluşturulması (problemin uygun bir çözümü)
2. *Uyumluluk:* her x kromozomu için uyumluluğun $f(x)$ değerlendirilmesi,
3. *Yeni populasyon:* Yeni populasyon oluşuncaya kadar aşağıdaki adımların tekrar edilmesi,
 - 3.1. *Seçim:* İki ebeveyn kromozomun uyumluluğuna göre seçimi, (daha iyi uyum seçilme şansını artırır.)
 - 3.2. *Çaprazlama:* Yeni bir fert oluşturmak için ebeveynlerin bir çaprazlama olasılığına göre çaprazlanması. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne veya babanın kopyası olacaktır.
 - 3.3. *Mutasyon:* Yeni ferdin mutasyon olasılığına göre kromozom içindeki konumu (lokus) değiştirilir.
 - 3.4. *Ekleme:* Yeni bireyin yeni populusyona eklenmesi.

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

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

6. *Döngü*: 2. adıma geri dönülmesi.

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

GA kullanılarak bir problem çözülecekse algoritmanın ne zaman sonlanacağına kullanıcı karar vermektedir. GA'nın belli bir sonlanma kriteri yoktur. Sonucun yeterince iyi olması veya yakınsamanın sağlanması algoritmanın durması için kriter olarak kullanılabilir [40].

6.1.2. GA' da Kullanılan Operatörler

Genetik algoritmanın en önemli kısımları çaprazlama ve mutasyon işlemleridir. Bu işlemler bir olasılık değeri ile ve genelde rasgele olarak uygulanır. Bu şekilde iyi sonuç alınabilmektedir.

Bir kromozomun ikili sayılarla temsil edilmesi:

Kromozom 1 1101100100110110

Kromozom2 1101111000011110

Kromozom temsil ettiği çözümle ilgili bilgi içermelidir. Her kromozom ikili (binary) bir diziden oluşur. Bu dizi içindeki bit adı verilen her bir sayı çözümün bir karakteristiğini temsil edebilir veya bir dizi bütünüyle bir sayıya işaret edebilir.

Kromozomu ikili düzendeki sayılar dizisiyle ifade etmek çok tercih edilen bir temsil şeklidir ancak bunun yerine tamsayı veya reel sayılar da kullanılabilir. İkili düzenin tercih edilmesinin sebebi basit olması ve bilgisayar tarafından daha kolay ve hızlı bir biçimde işlenebilmesidir.

Üreme: Üreme işlemi belli bir seçme kriterine göre bireylerin seçilip yeni kuşağın oluşturulması işlemidir. Seçme kriterleri uyumluluğu esas alarak birbiriyle uyumlu olan bireyleri seçer. Daha sonra çaprazlama ve mutasyon uygulanacak olan bireylerden daha uyumlu yeni bireylerin ortaya çıkması olasıdır. Bireylerin tamamı uyumluluğa göre seçilebilir veya bir kısmı rasgele seçilerek yeni kuşağa aktarılabilir.

Çaprazlama: Kromozomların nasıl temsil edileceğine karar verildikten sonra çaprazlama yapılabilir. Çaprazlama ebeveynlerden bazı genleri alarak yeni bireyler oluşturma işlemidir.

Kromozom 1 11011 | 00100110110

Kromozom 2 11011 | 11000011110

Birey 1 11011 | 11000011110

Birey 2 11011 | 00100110110

Çaprazlama yapılacak konum rastgele seçilir (|). Oluşan yeni birey ebeveynlerin bazı özelliklerini almış ve bir bakıma ikisinin kopyası olmuştur. Çaprazlama işlemi başka şekillerde de yapılabilir. Mesela birden fazla çaprazlama noktası seçilebilir. Daha iyi performans almak amacıyla değişik çaprazlamalar kullanılabilir.

Mutasyon: Çaprazlama gerçekleştikten sonra mutasyon gerçekleştirilir. Mutasyon oluşan yeni çözümlerin önceki çözümü kopyalamasını önlemek ve sonuca daha hızlı ulaşmak amacıyla yapılır. Mutasyon oluşan yeni bireyin bir bitini (eğer ikili düzende ifade edilmiş ise) rasgele değiştirir.

Orjinal Birey 1 1101111000011110

Orjinal Birey 2 1101100100110110

Değişmiş Birey 1 1100111000011110

Değişmiş Birey 2 1101101100110110

Elitizm: Üreme, çaprazlama ve mutasyon işlemleri sonrasında kuşakta bulunan en iyi uyumluluğa sahip birey sonraki kuşağa aktarılamayabilir. Bunu önlemek için bu işlemlerden sonra oluşan yeni kuşağa bir önceki kuşağın en iyi (elit) bireyi, yeni kuşaktaki herhangi bir birey ile değiştirilir. Buna elitizm adı verilir.

6.1.3. GA Parametreleri

GA tekniğinin çaprazlama olasılığı ve mutasyon olasılığı olmak üzere iki basit parametresi vardır.

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. Çaprazlama eski bireylerden iyi taraflar alınarak elde edilen yeni bireylerin daha iyi olması umuduyla yapılır.

Mutasyon olasılığı: Mutasyonun hangi sıklıkta yapılacağını belirtir. Mutasyon olmaz ise yeni birey çaprazlama veya kopyalama sonrasında olduğu gibi kalır. Eğer mutasyon olur ise yeni bireyin bir kısmı değiştirilmiş olur. Eğer bu oran %100 olursa kuşak içindeki bireyler tamamen değişir, %0 olursa hiç değişmeden kalır.

GA tekniği başka parametreler de içerir. Bunların en önemlilerinden birisi de popülasyon büyüklüğüdür. 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. Araştırmalar belli bir noktadan sonra populasyon sayısını artırmanın bir yararı olmadığını göstermiştir.

Yeni bireyler uyumluluğa göre veya rasgele olarak seçilebilir. Yeni bireylerin tamamen rasgele seçilme durumunda yakınsama zorlaşabilir. Tüm bireyler uyumluluğa göre seçildiğinde ise yeni kuşak içinde bölgesel yakınsamalar olabilir. Bu sorunların üstesinden gelmek için belli bir oranda uyumluluk seçimi belli bir oranda da rasgele seçim yapılabilir. Bu oran Kuşak Farkı (Generation Gap) ile ifade edilir. Kuşak farkı %100 olduğunda yeni bireylerin tamamı uyumluluğa göre seçilir.

Seçim: Ebeveynleri oluşturmak üzere bazı bireylerin seçilmesi gerekir. Teoriye göre iyi olan bireyler yaşamını sürdürmeli ve bu bireylerden yeni bireyler oluşmalıdır. Bu seçim çeşitli kriterlere göre yapılabilir. Rulet seçimi, turnuva seçimi, sıralama seçimi, sabit durum seçimi bunlardan bazılarıdır.

Rulet seçiminde kromozomlar uyumluluk fonksiyonuna göre bir rulet etrafına gruplanır. Uyumluluk fonksiyonu herhangi bir kritere uyan bireylerin seçilmesi için kullanılır. Bu rulet üzerinden rasgele bir birey seçilir. Daha büyük alana sahip bireyin seçilme şansı daha fazla olacaktır. Rulet seçimi eğer uyumluluk çok fazla değişiyorsa sorun çıkartabilir. Örneğin en iyi kromozomun uyumluluğu %90 ise diğer kromozomların seçilme şansı azalacaktır.

Sıralama seçiminde ilk önce toplumu sıralar ve her kromozom uygunluk değeri olarak sırasını kullanır. En kötü uyumlulukta olan kromozoma 1 değeri sonrakine 2 değeri verilir ve böylelikle seçilmede bunlara öncelik tanınmış olur. Bu şekilde onların da seçilme şansı artar fakat bu çözümün daha geç yakınsamasına neden olabilir, çünkü en iyi kromozomlar birbirlerinden çok farklı değillerdir.

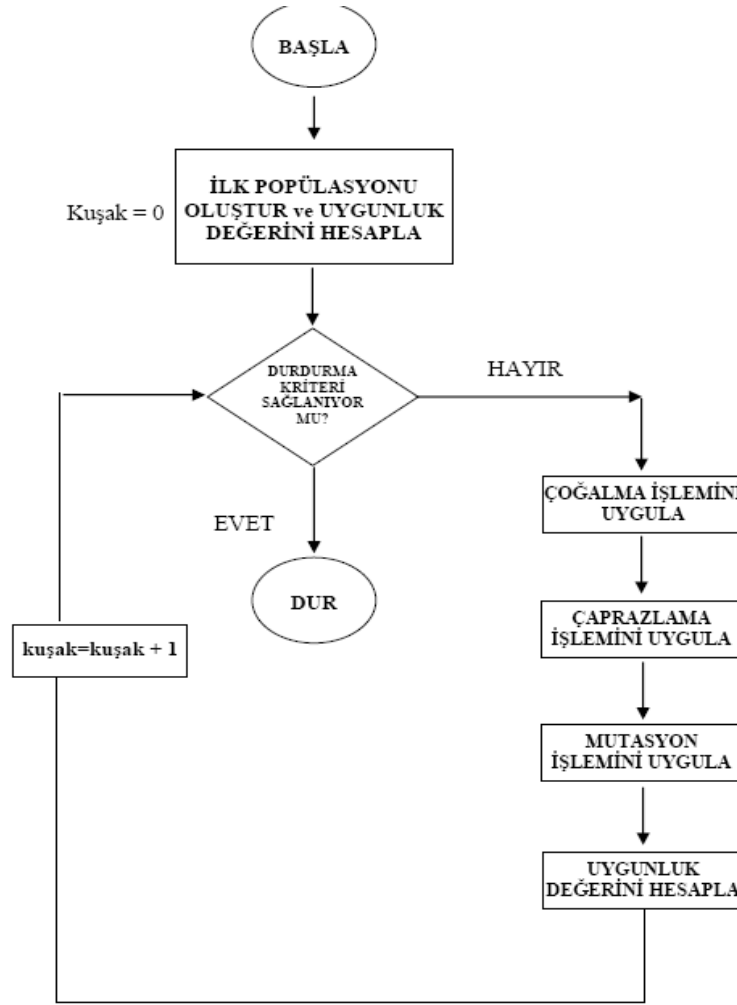
Sabit durum seçiminin ana fikri toplumun var olan kromozomlarının büyük bir kısmının yeni nesile aktarılmasıdır. Her yeni nesilde yüksek uygunluk değerine sahip

kromozomlar yeni yavruları oluşturmak üzere seçilir ve düşük uygunluk değerine sahip yavrular kaldırılarak yerlerine yeni oluşturulan yavrular koyulur [41].

Bir problemin çözümünde kullanılan bir GA şu bileşenlerden oluşur:

1. Yığını oluşturacak bireylerin dizi olarak gösterimi (kodlama).
 2. Başlangıç yığınının oluşturulması.
 3. Dizilerin uygunluğunun belirlenmesi için değerlendirme fonksiyonu.
 4. Yeniden üretim için bir seçim mekanizması.
 5. Yeni çözümlerin elde edilmesi için genetik operatörler (çaprazlama ve mutasyon)
- [42].

Genetik algoritmanın akış şeması Şekil 6.2' de verilmiştir.



Şekil 6.2. Genetik Algoritma Akış Şeması [42]

Örnek bir problemin Genetik Algoritmayla çözümü EK-2' de verilmiştir.

7. BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMÜLASYONU

Çalışmanın teorik kısmında sistem tanımı için Fortran programlama dili kullanılmış, bilgisayar ortamında simulasyonu yapılmıştır. Hesaplamalarda ön bilgilerin verildiği ana program ve birçok alt programlar kullanılmıştır. Program için gerekli olan ön bilgiler; monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve kinetik sabitler gibi verilerdir. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit ve monomer olarak kullanılan stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri Ek-1’de verilmiştir.

Alt programlarda simulasyona uygun olarak ilave edilmiştir. GAFORT adlı alt programda Genetik Algoritmayı içeren kısımlar bulunmaktadır. Soğutma ceketli yarı kesikli polimerizasyon reaksiyonu için geliştirilen kütle ve enerji denklemleri ve moment denklemleri, DERIVS alt programına yazılmıştır. Yazılan bu denklemlerin integrasyonu, Runge Kutta Feldberg yönteminin kullanıldığı RKFSYS alt program ile yapılmıştır. GPC alt programı da genelleştirilmiş öngörmeli kontrol yöntemini içermektedir.

GPC sisteminin etkin uygulanma uygun parametrelerin seçimine bağlıdır. Algoritmaya önceden belirlenen minimum maliyet ufku (N_1), maksimum maliyet ufku (N_2), kontrol maliyet ufku (N_u) parametreleri yazılır. $N_1=1$, $N_2=10$, $N_u=1$ olarak kabul edilir. GPC kontrolünde kullanılan parametre sayısını azaltmak ve ofset olmadan kontrolü sağlamak için ARIMAX / NARIMAX modelini kullanır. Bu çalışmada kullanılan NARIMAX model;

$$y_t - y_{t-1} = \frac{(b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2})(u_t - u_{t-1})^2 + e_t}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} \quad (7.1)$$

Yapılan çalışmada model parametreleri (a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) GA kullanılarak bulunmuştur. Genetik Algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir.

$$IAE = \int |e(t)| dt = \int |y(t) - r(t)| dt \quad (7.2)$$

8.VISIDAQ PROGRAMLAMA

Visidaq programı, Advantech firması tarafından hazırlanmış bir programdır.

8.1. Modül Tanımlamaları

a) Görev tasarımcısı (Task designer)

Tasarım, proses kontrolü ve/veya veri alma stratejisini geliştirmeyi kolaylaştıran simge blokları içeren bir araç kutuları ile yapılır. Her bir simge problemin çözümü için kullanılabilecek özel bir fonksiyonu ifade etmektedir. Görev tasarımcısı menü çubuğunda, dosyaları kullanmanızı, stratejinizi düzenlemenizi, giriş/çıkış cihazlarını kurmanızı, stratejinizi çalıştırmanızı ve incelemenizi sağlayan menüler vardır. Yardım menüsünden çevrimiçi olarak yardım almak mümkündür.

b) Gösteri tasarımcısı (Display designer)

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

c) Rapor tasarımcısı (Report designer)

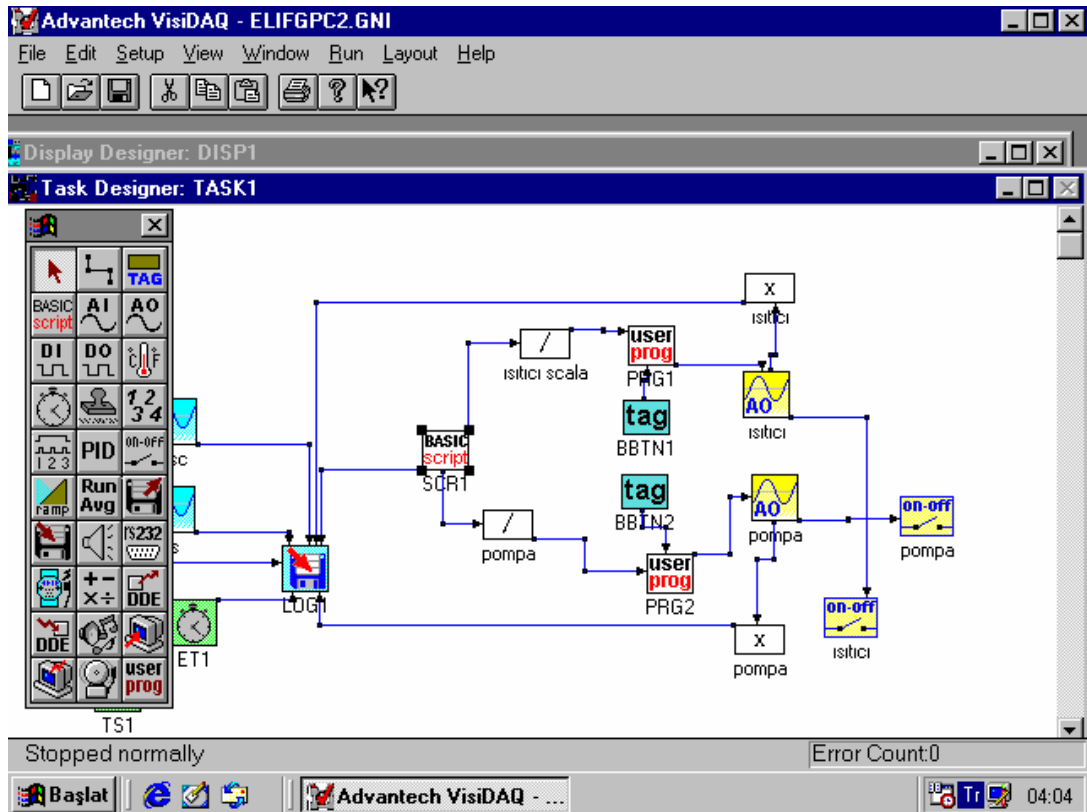
Rapor tasarımcısı, kullanıcı tarafından şekillendirilebilen rapor içerikleridir. TAG verilerini belli zaman aralıklarında alır ve otomatik olarak raporları yazar.

d) Senaryo tasarımcısı (Script designer)

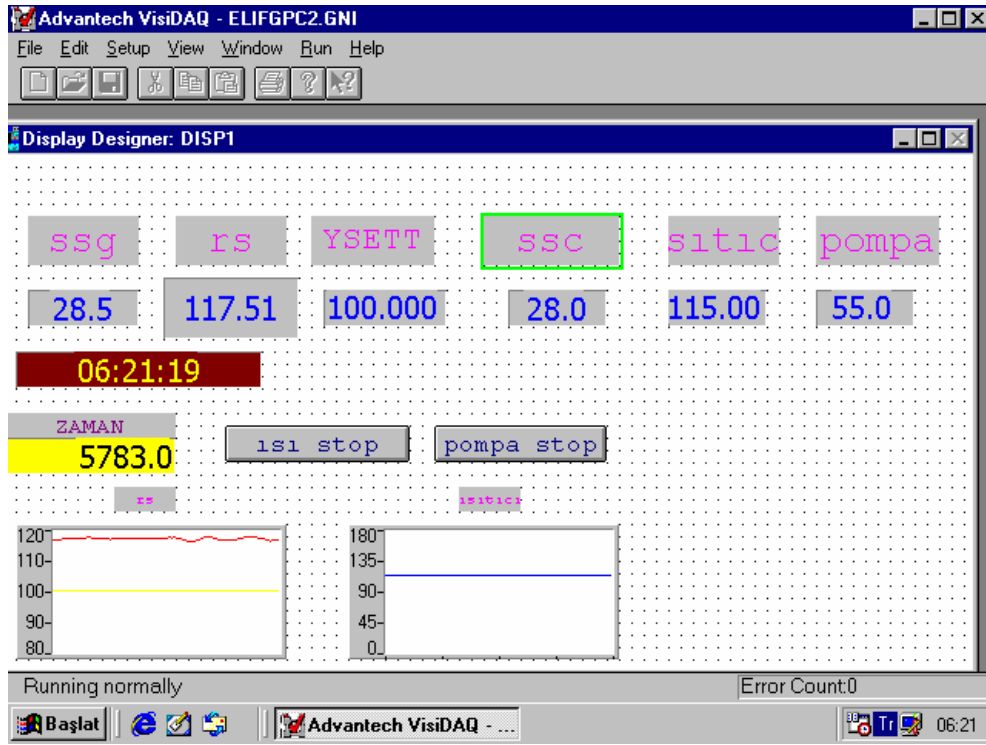
Visual Basic uyumlu senaryo programıdır.

8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı

Yapılan çalışmada kullanılan görev tasarımı Şekil 8.1’ de, gösteri tasarımı ise Şekil 8.2’ de gösterilmektedir. Burada ssc soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve rs reaktör sıcaklığıdır. SCR1, kontrol programının yazıldığı senaryo tasarımcısıdır. Genetik algoritma ile bulunan ayar parametreleri bu programa yazılarak hesaplanır ve sistemin ısıtıcı çıkış değeri bulunur. LOG1, deney süresince alınan verilerin bir dosyaya yazılmasını sağlar. Isıtıcı sistemin çıktısıdır ve senaryo tasarımcısından çıkan ısıtıcı değerlerinin sisteme gönderilmesini sağlar. Pompa manuel olarak ayarlanmaktadır. TS1 saati ve ET1 deney süresini göstermektedir. User prog’ lar gösteri tasarımında kullanılan ısı stop ve pompa stop düğmelerinin etkinliğini sağlarlar.



Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı



Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı

9. DENEY MATERYALI VE METODU

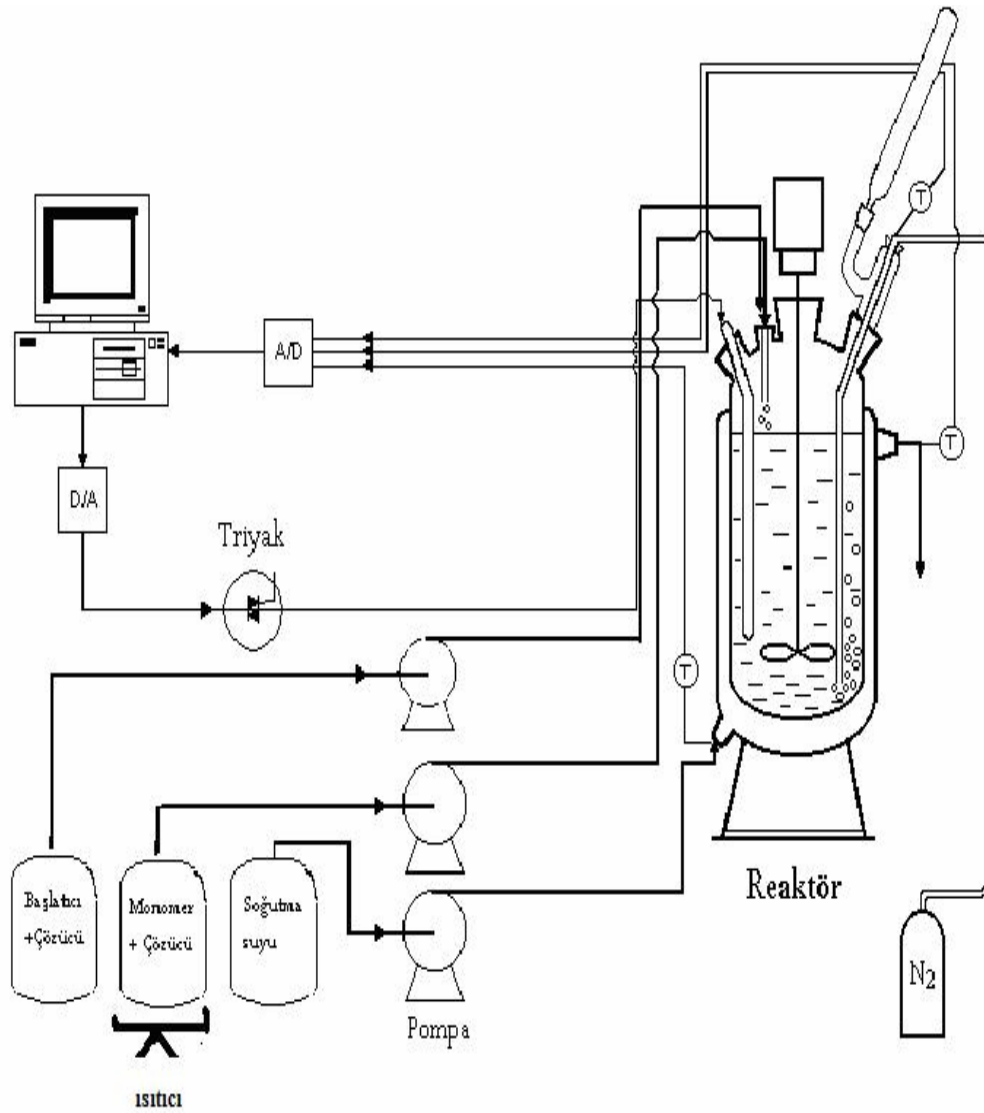
Bu çalışmada, yarı kesikli soğutma ceketli bir polistiren reaktöründe serbest radikalik çözelti polimerizasyonunda sıcaklık kontrolü üzerine hedeflenen özelliklere ulaşmak için deneyler yapılmıştır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı, reaktörü soğutmak için ceketten soğutma suyu geçirilmiştir. Proses kontrolü için genelleştirilmiş öngörmeli kontrol metodu kullanılmıştır. GPC kontrol NARIMAX model parametreleri (a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) GA ile bulunmuştur.

9.1. Deney düzeneği

Yapılan deneysel çalışmada kullanılan sistem şematik olarak Şekil 9.1’ de verilmiştir. Deney sistemine ait fotoğraflar ise EK-3’te verilmiştir.

Deney sisteminde 6 rodaj kapaklı ve ceketli cam bir reaktör kullanılmıştır. Kapak rodajlarının her birine azot gazı girişi, karıştırıcı, dalgıç ısıtıcı, termoçift, geri soğutucu, beslemenin ve başlatıcının reaksiyon boyunca verildiği girişler yerleştirilmiştir. Ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıyı reaktörden uzaklaştırabilmek için bir peristaltik pompa ile reaktör ceketinden su geçirilmiştir. Belirlenen reaksiyon sıcaklığına ısıtılan besleme peristaltik bir pompa ile reaksiyon boyunca sisteme beslenmiştir. Başka bir pompa yardımıyla de toluende çözünen başlatıcı oda sıcaklığında yine reaksiyon boyunca sisteme beslenmiştir.

Deney sistemi bilgisayar sistemine bağlıdır ve reaksiyon süresince reaktör içi sıcaklığı, önceden belirlenen set sıcaklığı, ısıtıcıya gönderilen sinyal değeri Visidaq gösteri tasarımı ile takip edilip, veri olarak kaydedilmiştir.



Şekil 9.1. Polistiren polimerizasyonunun gerçekleştiği deney sisteminin şematik gösterimi

Polimerizasyon reaktörü: Deneylerde kullanılan reaktör 1 L iç hacimli, 0,45 L ceket hacimli cam bir karıştırma kabıdır. Reaktör ceketine pompa ile alttan soğutma suyu gönderilmiş, üstten alınmıştır. Reaktörün üst kısmına takılan kapağındaki 6 rodaja karıştırıcı, dalgıç ısıtıcı, azot gazı, termopift, geri soğutucu ve besleme ve başlatıcı-çözücü akımları girişleri takılmıştır.

Karıştırıcı: Reaktör içinde homojen karışmayı sağlamak için camdan yapılmış paletli bir karıştırıcıdır. Karıştırıcı devri 300 devir/dk seçilmiştir. Etkin bir karıştırma sağlayabilmesi için reaktörün orta noktasından biraz daha aşağıda, tabana mümkün olduğunca yakın olmalıdır.

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: Sisteme yapılan beslemenin reaktör sıcaklığı ile aynı olmasını sağlamak için, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile besleme istenen sıcaklığa ısıtılıp bu sıcaklıkta sabit tutularak reaktöre yollanmıştır.

Peristaltik Pompalar: Reaktör ceketinden soğutma suyunu geçirebilmek, besleme olan monomer- çözücü karışımını reaktöre ve bir miktar çözücüde (toluende) çözülen başlatıcıyı yine reaktöre gönderebilmek için düşük akış hızında 3 adet peristaltik pompa kullanılmıştır.

Dalgıç Isıtıcı: Reaktör içindeki monomer-çözücü karışımını önceden belirlenen reaksiyon sıcaklığına ısıtmak için kullanılan, kuvars camdan yapılmış dalgıç tipinde bir ısıtıcıdır. Isıtıcı, bilgisayardan kontrolün yapıldığı triyak modülüne on-line bağlanmıştır ve elektrik enerjisiyle çalışmaktadır.

Triyak Modül: Reaktör içi sıcaklığını kontrol etmek amacıyla bilgisayar ve dalgıç ısıtıcı arasına yerleştirilir. Şehir şebekesiyle çalışan elektronik bir devredir. Bilgisayar ile dijital - analog çeviriciden (D/A) gelen sinyaller istenen kontrol çıkışına göre modülü devreye sokar. Reaktör içinde bulunan dalgıç ısıtıcıdan üretilen ısı, gelen sinyale göre değişir.

Geri Soğutucu: Çözücü olarak kullanılan tolueenin sistemden buharlaşarak uzaklaşmasını önlemek için kullanılan bir cam malzemedir.

Azot Gazı: Reaksiyon sırasında başlatıcının sisteme verilmesiyle oluşan benzoiloksi radikallerinin hava içinde ve çözücüde çözünmüş oksijen nedeniyle aktifliğini

yitirmemesi için azot gazı, azot tüpüne bağlanmış hortumun ucuna takılan camdan bir aparat yardımıyla reaktör içinde bulunan karışıma verilir.

Termoçiftler: Sistemde reaktör içi sıcaklıkları termoçiftlerle kaydedilir. Ölçüle gerilim, analog- dijital çevirici (A/D) görevi yapan elektronik kart aracılığıyla bilgisayara aktarılır.

9.2. Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde, kimyasal malzemelerin hazırlanması ve son polimer özelliklerinin ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

9.2.1. Monomer

Monomer olarak Merck marka (kod: 807679) stiren kullanılmıştır.

9.2.2. Çözücü

Çözücü olarak Merck marka (kod: 108323) toluen kullanılmıştır.

9.2.3. Başlatıcının hazırlanması

Polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı olarak kullanılan Merck marka benzoil peroksit (kod: 801641), kullanımdan önce nem ve safsızlıktan arındırılmak için kristallendirilmiştir.

Bunun için 25 g benzoil peroksit tartılarak 100 mL Merck marka kloroform (kod: 102431) içinde çözülmüştür. Vakumlanarak filtre edilen karışıma 250 mL Merck marka metanol (kod: 106077) 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. Yapılan işlemler sonucunda elde edilen benzoil peroksit 99,3% saflıktadır.

9.2.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı

Dönüşüm hesabı için polimerizasyon reaksiyonu boyunca belli aralıklarla rektörden 5 mL'lik numuneler 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.

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

P_w : Alınan numune ağırlığı (g)

V_T : Toplam karışım hacmi (stiren+ tolue) (mL)

ρ_s : Stiren yoğunluğu (g/cm³)

V_N : Alınan numune hacmi (mL)

V_s : Stiren hacmi (mL)

Yapılan dönüşüm için örnek hesaplama EK-4' te verilmiştir.

9.3. Deney Yöntemi

Sistemde öncelikle 1 lt hacmindeki reaktöre konulmak üzere toplam çözeltinin %60'ı (600 mL), %70 stiren (420 mL) - %30 tolue (180 mL) olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu karışım reaktöre konarak reaktör kapağı kelepçe ile sıkıştırılarak kapatılmıştır. Reaktör kapağı 6 girişlidir. Ortadakine karıştırıcı takılır. Karıştırıcıdan sonra yandan takılan cam aparata geri soğutucu yerleştirilir. Reaktör kapağındaki öteki girişlere ısıtıcı, termoçift, azot girişi bağlanır.

Kontrol programına reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, genetik algoritmayla belirlenen genelleştirilmiş öngörmeli kontrol parametreleri yazılır.

Reaktör içerisindeki karışım hedeflenen değerde ürün eldesi için seçilen reaktör sıcaklığına kadar dalgıç ısıtıcı yardımıyla ısıtılmıştır. Besleme 280 mL (%70) stiren-80 mL toluen olacak şekilde ayarlanır. Monomer-çözücü besleme akımı da reaktör sıcaklığına ısıtılarak hazır bekletilmiştir. Besleme içine konulmayan ve ayrılan 40 mL toluen ise benzoil peroksiti çözmek için kullanılmıştır. Sistem istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra kontrol programı devreye alınmış, sıcaklık sabit tutulurken, istenen sıcaklığa ısıtılan monomer ve çözücünden oluşan besleme akımı ve oda sıcaklığında çözücüde çözülen başlatıcı akımı aynı anda yaklaşık aynı süreler boyunca belirlenen sabit akış hızlarında ayrı ayrı olarak peristaltik pompa yardımıyla reaktöre gönderilmiştir.

Reaksiyon süresince reaktör içi sıcaklık, set sıcaklığı, ısıtıcıya gönderilen sinyal değeri çevrimiçi olarak Visidaq gösteri tasarımı ile takip edilip bir dosyada veri olarak kaydedilmiştir.

Deney süresi boyunca alınan 5 mL' lik numuneler 50 mL metanol içinde çöktürülüp daha sonra süzülerek desikatörde bekletilmiş ve tartımları yapılmıştır. Bu numuneler ile dönüşüm hesaplamaları yapılmış, böylece deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada son olarak polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarını belirlemek üzere jel geçirgenlik kromatografisi kullanılmıştır ve buna bağlı sonuçlar elde edilmiştir.

10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan teorik ve deneysel çalışma sonuçları anlatılıp yorumlanmıştır. İlk aşamada 4. Bölüm’de anlatıldığı gibi yarı kesikli polimer reaktörü için kütle enerji denklikleri kurulmuştur. Elde edilen denklemlere göre FORTRAN 90 programlama dili kullanılarak sistem için teorik bir program hazırlanmıştır. Madde ve enerji denklikleri programda kullanılarak reaktör simülasyonu yapılmıştır. Yazılan simülasyon programı genetik algoritma, sistem modelinin çözüldüğü algoritma ve kontrol algoritmasından oluşmaktadır. Bu simülasyon programı kullanılarak önce GA parametreleri olan popülasyon büyüklüğü (N), çaprazlama olasılığı (p_c) ve mutasyon olasılığı (p_m) belirlenmiştir. Daha sonra seçilen en uygun GA parametreleriyle deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere GPC algoritmasındaki model parametreleri (a_1, a_2, b_0, b_1, b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) belirlenmiştir. Belirlenen değerlerle birlikte deneysel çalışmalara geçilmiştir.

10.1. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi

Genetik algoritmalar doğadaki doğal seçim ve doğal genetik mekanizmasını temel alan stokastik bir arama yöntemidir ve zayıf bireylerin taşıdıkları genlerin yavaş yavaş yok olurken en iyinin genlerinin yaşamda kalması prensibine dayanır. Bu nedenle denetici parametrelerin bulunmasında etkin bir yöntemdir. Genetik algoritmada nesil sayısı, çaprazlama ve mutasyon olasılığı değerlerinin seçimi elde edilen sonuçlar açısından önem taşımaktadır. Çalışmada maksimum nesil sayısı (M_g) 50 alınmış ve sabit tutulmuştur. Uniform çaprazlama uygulanmış ve turnava seçim yöntemi kullanılmıştır.

10.1.1. Popülasyon büyüklüğü (N)

Populasyon büyüklüğü, populasyon içinde kaç adet birey olduğu hakkında bilgi verir. Birey sayısı az seçildiğinde GA çözüm aranan uzayın ancak bir kısmını gezer

ve çaprazlama için fazla seçenek elde edemez. Birey sayısı fazla olursa GA yavaş çalışır. Kontrol sisteminde kullanılacak en iyi populasyon büyüklüğünü bulmak için, çeşitli değerler kullanılarak program çalıştırılıp, kontrol sistemi için toplam hatanın (toplam IAE) en az olduğu ve aynı zamanda en kısa sürede ulaşılan en iyi değer bulunmuştur.

Maksimum nesil sayısı 50 alınarak, populasyon büyüklüğü değerleri 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 alınarak ve çaprazlama olasılığı değerleri %60, %70, %80; mutasyon olasılığı değerleri ise %1, %3, %5 seçilerek çalıştırılan bir dizi program sonunda sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 10.1' de $p_m = \%1$, $p_c = \%60$ olduğu durumlarda farklı popülasyon büyüklükleri için elde edilen en iyi bireyin bulunduğu nesil numarası, en iyi değer bulunan nesildeki birey, ISE ve IAE değerleri verilmiştir.

Çizelge 10.1. $p_m = \%1$, $p_c = \%60$ olduğu durumlarda farklı popülasyon büyüklükleri için elde edilen sonuçlar

Popülasyon Büyüklüğü	Nesil Numarası	Dizi Numarası	ISE	IAE
10	49	13	13,530	115
20	49	13	13,530	114,696
30	50	9	13,581	115,168
40	41	10	13,273	114,131
50	49	50	13,424	114,797
60	47	40	13,029	114,904
70	46	37	12,523	111,781
80	48	32	13,234	113,348

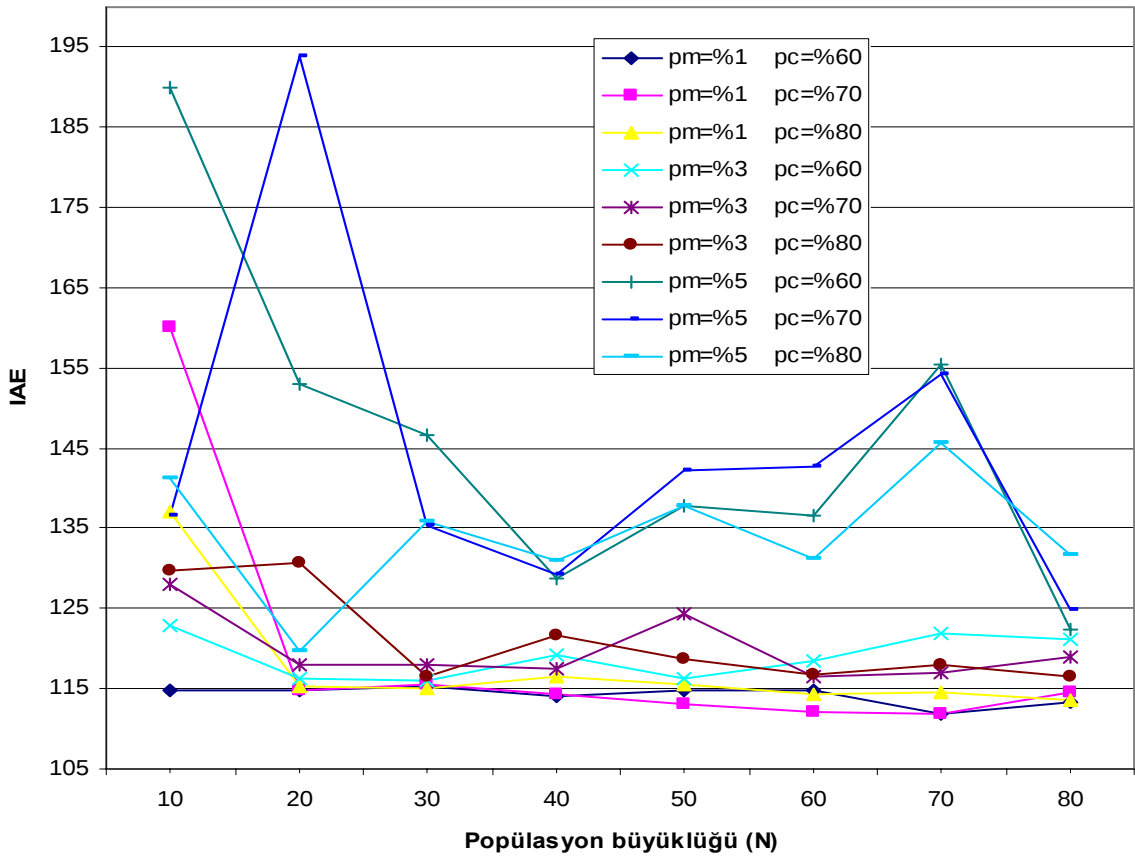
Maksimum nesil sayısı 50 alınarak aynı popülasyon büyüklükleri için;

$p_m = \%1$ alınarak $p_c = \%70$ ve $\%80$ olduğu durumların,

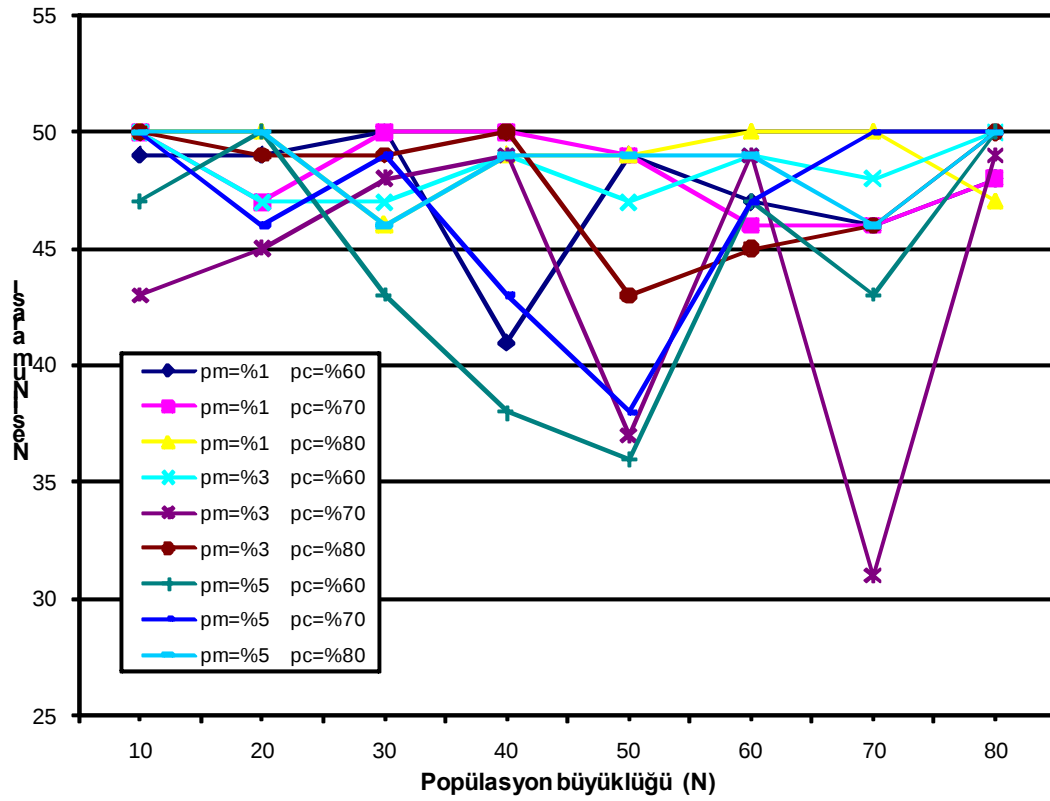
$p_m = \%3$ alınarak $p_c = \%60$, $\%70$ ve $\%80$ olduğu durumların ve

$p_m = \%5$ alınarak $p_c = \%60, \%70$ ve $\%80$ olduğu durumlar seçilmiştir ve bu değerler kullanılarak sonuçlar Çizelge 10.1’ deki gibi ayrı ayrı elde edilmiştir.

Farklı popülasyon büyüklüğü değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları Şekil 10.1’de farklı popülasyon büyüklüğü değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.2’de gösterilmiştir.



Şekil 10.1. Farklı popülasyon büyüklükleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçlar



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

Şekil 10.1'den görüldüğü üzere IAE değeri 50, 60, 70 popülasyon değerlerinde düşüktür. Şekil 10.2' yi incelediğimizde en küçük nesil sayısı değerine popülasyon büyüklüğü 50 ve 70 olduğunda ulaşıldığı görülmektedir. Büyük popülasyon değerleri tercih edilmediğinden optimum popülasyon büyüklüğü 50 olarak seçilmiştir.

10.1.2. Çaprazlama olasılığı (p_c)

Çaprazlama olasılığı çaprazlamanın hangi sıklıkla yapılacağını belirten değerdir. Hiç çaprazlama yapılmaz ise yeni bireyler eskisinin aynısı olur. Çaprazlama oranı %100 olursa yeni bireyler tamamen çaprazlama ile elde edilir, böylece bazı iyi

kromozomların yok olması ya da bozulma olasılığı artar. Çaprazlamada amaç eski bireylerden iyi taraflar alınarak elde edilen yeni bireylerin daha iyi olmasıdır.

Maksimum nesil sayısı 50 alınarak ve önceden belirlenen popülasyon büyüklüğü 50 değeri kullanılarak, çeşitli mutasyon olasılığı oranlarında çaprazlama olasılığı değerleri %50, %55, %60, %65, %70, %75, %80, %85, %90, %95 seçilerek program çalıştırılmış ve sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 10.2. $p_m = \%1$ olduğu koşullarda farklı çaprazlama olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

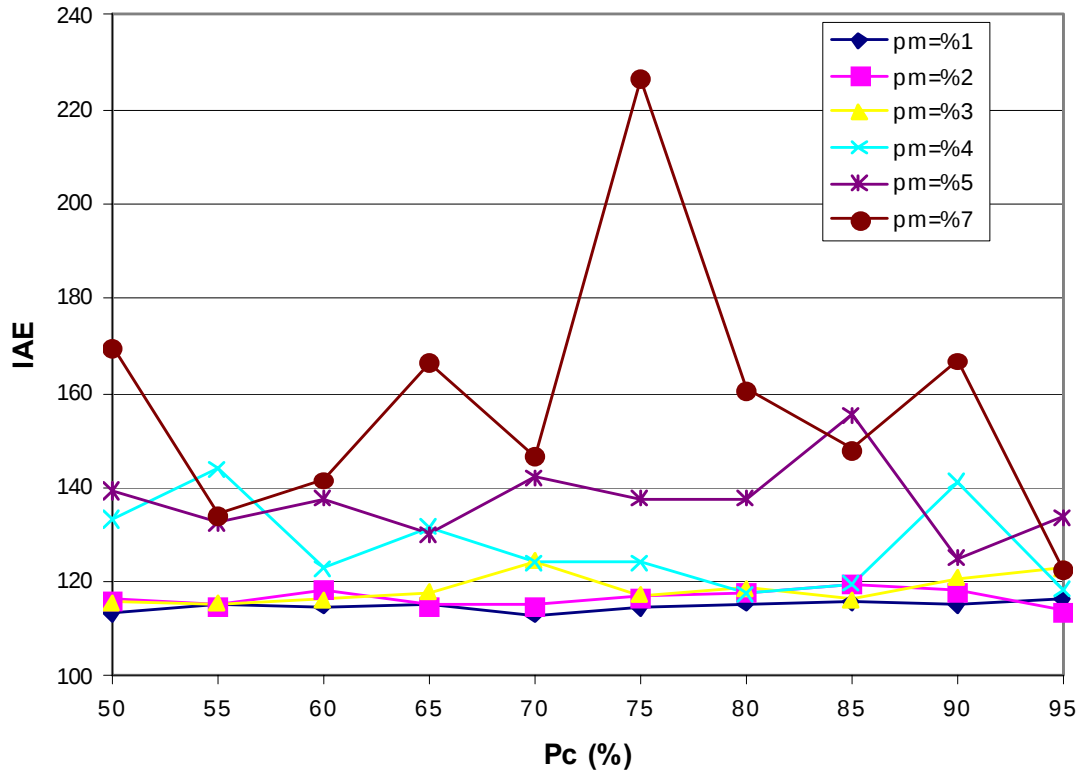
p_c	Nesil Numarası	Dizi Numarası	ISE	IAE
0,5	39	24	12,704	113,125
0,55	42	36	13,063	115,658
0,6	49	42	13,424	115,754
0,65	50	39	13,362	115,105
0,7	49	42	12,748	113,468
0,75	48	16	13,322	115,501
0,8	49	3	13,429	116,975
0,85	50	32	13,649	116,135
0,9	44	23	13,384	115,700
0,95	45	31	13,932	116,860

Maksimum nesil sayısı 50 ve popülasyon büyüklüğü 50 için;

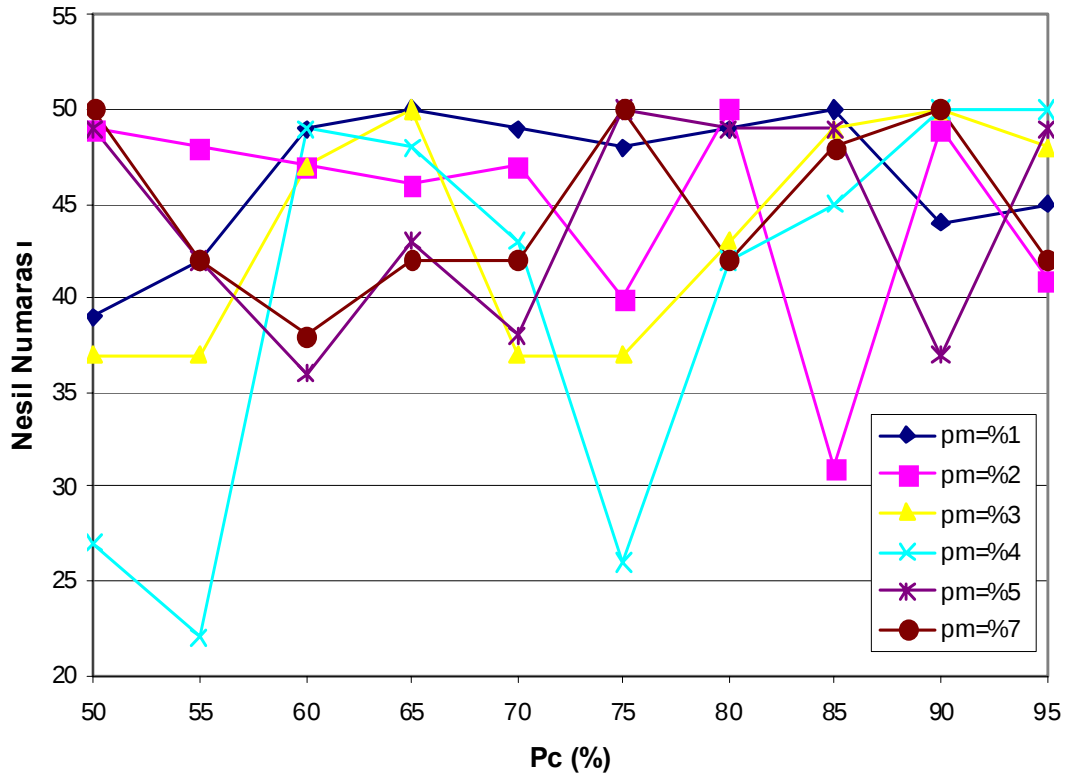
$p_c = \%50, \%55, \%60, \%65, \%70, \%75, \%80, \%85, \%90, \%95$ olduğu durumlarda,

$p_m = \%2, \%3, \%4, \%5, \%7$ olarak seçilmiştir ve bu değerler kullanılarak sonuçlar Çizelge 10.2' deki gibi ayrı ayrı elde edilmiştir.

Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları Şekil 10.3'de farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.4'de gösterilmiştir.



Şekil 10.3. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları



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

Şekil 10.3' ten IAE değerinin %55, %65, %70, %75 çaprazlama olasılığı değerlerinde en düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. Şekil 10.4' e göre ise en küçük nesil sayısı değerine %55 ve %75 çaprazlama olasılıklarında ulaşılmıştır. Bütün bu veriler incelenerek çaprazlama olasılığı değeri %75 olarak seçilmiştir.

10.1.3. Mutasyon olasılığı (p_m)

Mutasyon olasılığı kromozom parçalarının ne sıklıkla mutasyona uğrayacağını belirtir. Mutasyon olmazsa yavrular çaprazlamadan hemen sonra değiştirilmeden kopyalanarak üretilir. Mutasyon olduğunda, yavruların kromozomlarının parçaları değişir. Mutasyon olasılığı %100 olduğunda tüm kromozomlar değişecektir. Eğer

mutasyon olasılığı artarsa, genetik arama rastsal bir aramaya dönüşür. Bu aynı zamanda kayıp genetik malzemeyi tekrar bulmaya yardımcı olur.

Maksimum nesil sayısı 50 alınarak ve önceden belirlenen popülasyon büyüklüğü 50 değeri kullanılarak, farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde, mutasyon olasılığı %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %10, %12, %15 değerleri seçilerek program çalıştırılmış ve sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 10.3' te $p_c = \%65$ olduğunda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 10.3. $p_c = \%65$ olduğu koşullarda farklı mutasyon olasılığı değerleri için elde edilen sonuçlar

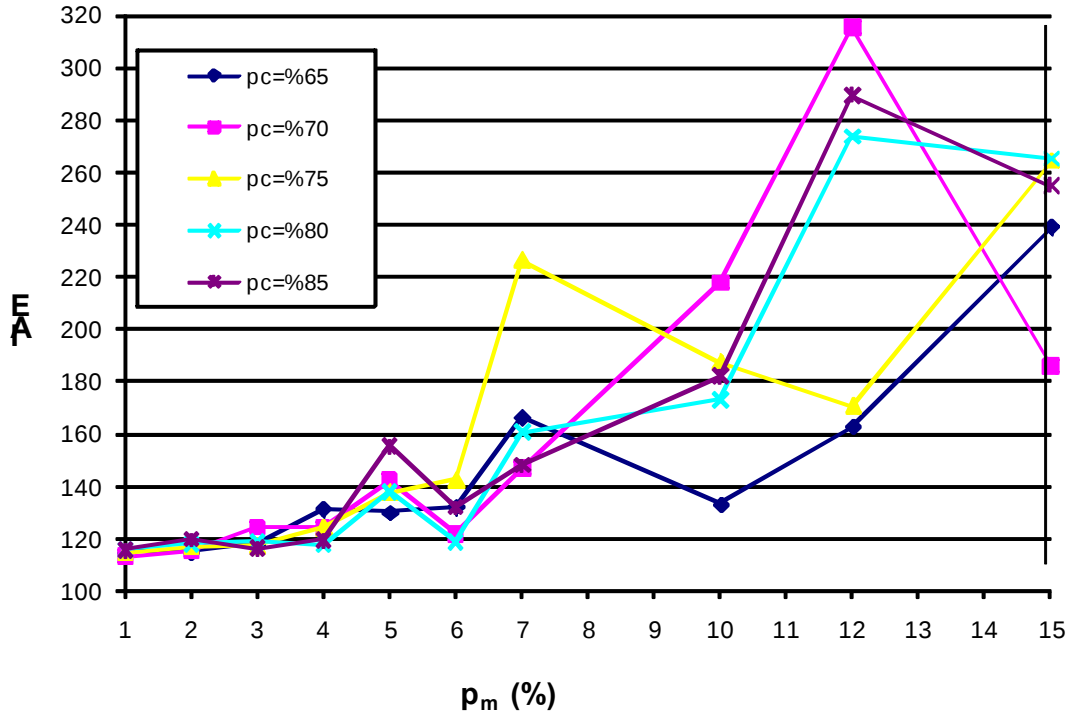
p_m	Nesil Numarası	Dizi Numarası	ISE	IAE
0,01	50	39	13,362	115,209
0,02	46	42	13,439	115,010
0,03	50	46	13,925	117,838
0,04	48	12	15,870	131,607
0,05	43	12	15,965	130,154
0,06	37	42	15,470	132,303
0,07	42	2	21,668	166,385
0,1	36	20	15,836	133,366
0,12	50	8	21,262	162,990
0,15	9	7	31,900	238,947

Maksimum nesil sayısı 50 ve popülasyon büyüklüğü 50 için;

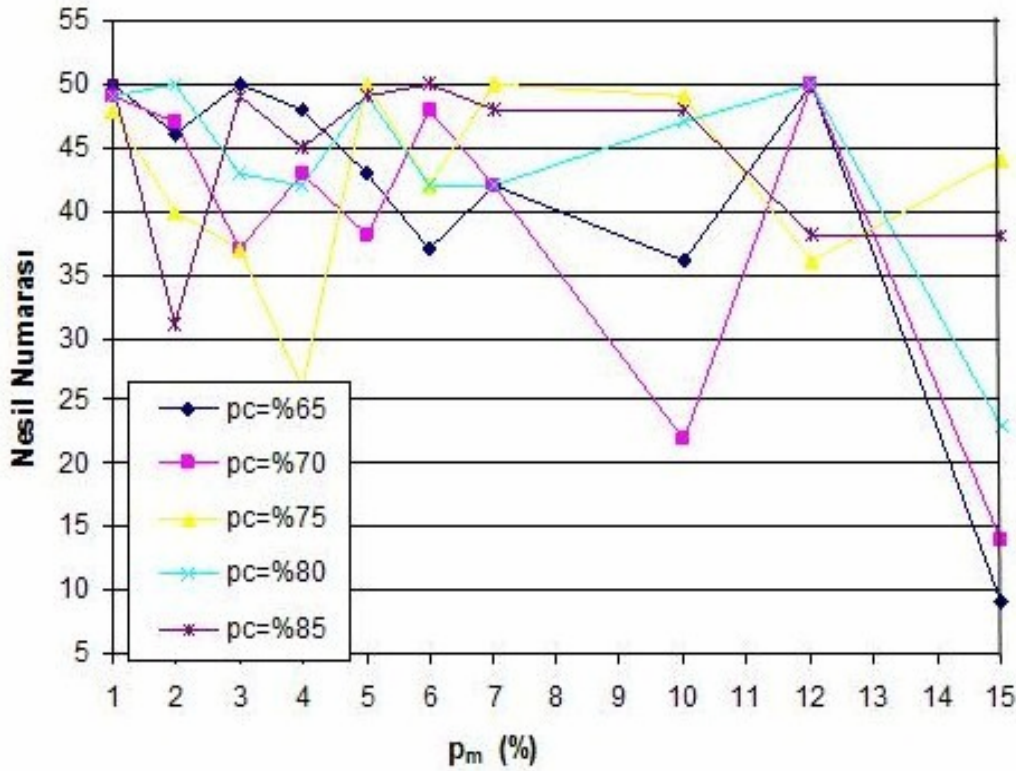
$p_m = \%1, \%2, \%3, \%4, \%5, \%6, \%7, \%10, \%12, \%15$ olduğu durumlarda,

$p_c = \%70, \%75, \%80, \%85$ olarak seçilmiştir ve bu değerler kullanılarak sonuçlar ayrı ayrı elde edilmiştir.

Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları Şekil 10.5’de farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası Şekil 10.6’de gösterilmiştir.



Şekil 10.5. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları



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

Şekil 10.5' ten IAE değerinin %1, %2, %3, %4 ve %6 mutasyon olasılığı değerlerinde en düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. Şekil 10.6' dan da görüldüğü gibi en küçük nesil sayısı değerine %2, %4, %10 ve %15 mutasyon olasılıklarında ulaşılmıştır. Mutasyon oranı değeri büyük olduğunda arama tekniği rastsal olarak gerçekleşeceğinden bu oranı düşük tutmak gerekir. Bu nedenle mutasyon olasılığı değeri %2 olarak seçilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucu genetik algoritmada maksimum nesil sayısı (M_g) 50 değeri için seçilen optimum popülasyon büyüklüğü (N) 50, çaprazlama olasılığı (p_c) %75 ve mutasyon olasılığı (p_m) %2 olarak seçilmiştir. Bu değerler kullanılarak çalıştırılan programda geliştirilmiş öngörmeli kontrolün denetici parametreleri bulunmuştur.

10.2. Teorik Olarak Hedeflenen Ürün Değerleri, Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Deneylede kullanılacak şartlara karar vermek için hazırlanan teorik programda seçilen bazı şartlara göre işletim koşulları belirlenmiş ve sonuçlar elde edilmiştir. Seçilen koşullarda yüksek sıcaklıklarda sayıca ortalama molekül ağırlığında (M_n) 55000 g/mol'ün altına inmeden yüksek dönüşümlere ulaşılması hedeflenmiştir. Monomer başlangıç konsantrasyonu (M_0) her koşulda sabit tutulurken; başlatıcı konsantrasyonu (I_0), dönüşüm (X_d), reaktör sıcaklığı (T_r), reaksiyon süresi (t) ve ısıtıcı (Q) değerleri değiştirilmiştir. Başlatıcı konsantrasyonun (I_0) artması ile dönüşüm yükselmiş, molekül ağırlığı düşmüştür. Sıcaklığın artması (T_r) ve reaksiyon süresinin uzaması (t) da dönüşümleri arttırmıştır.

Çizelge 10.4. Teorik olarak hesaplanan işletim koşulları

Koşul No	M_0 (mol/L)	I_0 (mol/L)	$\overline{M}_{nd}$ (g/mol)	X_d (%)	T_r (°C)	t (s)	Q (j/s)
1*	6,092	0,007	77785	40	102	7200	148
2*	6,092	0,007	76540	38	102	7200	148
3	6,092	0,009	62751	45	104	8000	155
4	6,092	0,008	80417	44	104	10000	155
5	6,092	0,007	80819	41	100	9000	142
6	6,092	0,009	63455	43	100	10000	142
7	6,092	0,007	78602	38	100	7200	142
8*	6,092	0,008	73241	45	100	9000	142
9	6,092	0,009	62490	40	98	9000	134
10*	6,092	0,008	74681	42	98	9400	134
11	6,092	0,01	53546	32	92	8000	125

Çalışmada hedeflenen ürüne ulaşılabilmesinin kontrolü için dört farklı koşulda deneyler yapılmıştır. 75000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına, %40, %38, %45 ve %42 dönüşümlerinde ulaşılmaya çalışılmıştır.

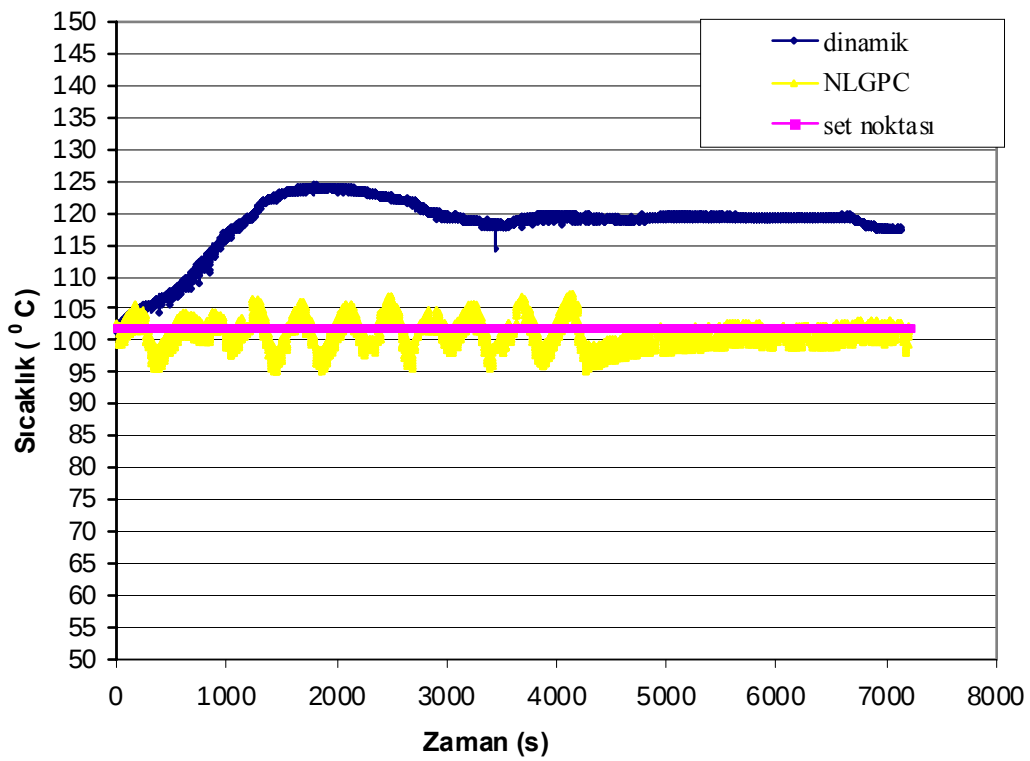
Çizelge 10.5. Deneyler için seçilen işletim koşulları

Deney No	I_o (mol/L)	$\overline{M}_{nd}$ (g/mol)	X_d (%)	Tr ($^{\circ}C$)	t (s)	Sistem
1	0,007	75000	40	102	7200	3600 s yarı kesikli 3600 s kesikli
2	0,007	75000	38	102	7200	7200 s yarı kesikli
3	0,008	75000	45	100	9000	4500 s yarı kesikli 4500 s kesikli
4	0,008	75000	42	98	9400	4700 s yarı kesikli 4700 s kesikli

İlk iki deneyin aynı başlatıcı konsantrasyonu, reaktör sıcaklığı ve reaksiyon süresi değerlerinde sadece işletim sisteminde değişiklik yapılarak sonuçlar elde edilmiştir. 1., 3. ve 4. deneylerde reaksiyon sırasında sisteme yarı zamana kadar başlatıcı ve besleme akımları yarı kesikli olarak verilmiştir. Kalan sürede ise sistem kesikli olarak çalışmasına devam etmiştir. 2. deneyde ise sisteme reaksiyon süresi boyunca yarı kesikli olarak başlatıcı ve besleme akımları verilmiştir. 3. ve 4. deneylerde başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon süresi arttırılıp, reaktör sıcaklığı azaltılarak aynı molekül ağırlığında sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan kontrolün performansının değerlendirilebilmesi için seçilen tüm koşulların ayrıca kontrol programının devreye alınmadığı dinamik deneyleri de yapılmıştır.

10.2.1. Birinci set deneyler için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar

Birinci set deneylerde %40 dönüşüm ve 75000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında Çizelge 10.5’ te belirtilen başlatıcı konsantrasyonu, reaktör sıcaklığı ve sürede bir tane dinamik (kontROLSÜZ) ve aynı şartlarda bir tane de kontrollü deney yapılmıştır. Şekil 10.7’ de reaktör sıcaklığının belirlenen koşullar sonucu zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.7. Birinci işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişim grafiği ($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102$ °C, $t= 7200$ s)

Kontrol programının devreye alınmadığı dinamik deneyde, reaktör içinde gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu, reaktör içi sıcaklık 124 °C' ye kadar yükselmiştir. Toluen – stiren karışımı 118 °C' de kaynamaya başlamaktadır. Böylece artan sıcaklıkla sistem kaynamaya başlamış ve toluen sistemden hızla uzaklaşmaya

başlamıştır. Buharlaşan toluene sisteme geri döndürmek için geri soğutucu kullanılmış, ancak o da yeterli olmamıştır. Toluenin buharlaşmasıyla sistemde reaktör içi basınç artmıştır. Bu aşamada yükselen sıcaklığı düşürmek için kapak rodajlarından biri kısa süreli açılmıştır, eksilen toluenle birlikte sistemdeki çözelti hacmi az miktarda azalmıştır.

Kontrolsüz deneyde başlatıcı seçilen toplam süresinin ilk yarısında verilmiştir, daha sonra sistem kesikli çalıştırılmıştır. Bu yüzden sıcaklık önce artmıştır, 3600. s'den sonra 118-119 °C civarlarında sabitlenmiştir.

Birinci işletim koşulunda NLGPC için maksimum nesil sayısı (M_g) 50, popülasyon büyüklüğü 50, mutasyon olasılığı (p_m) %2, çaprazlama olasılığı (p_c) %75 kullanılarak genetik algoritmayla bulunan model parametreleri (a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) değerleri Çizelge 10.6' da verilmiştir.

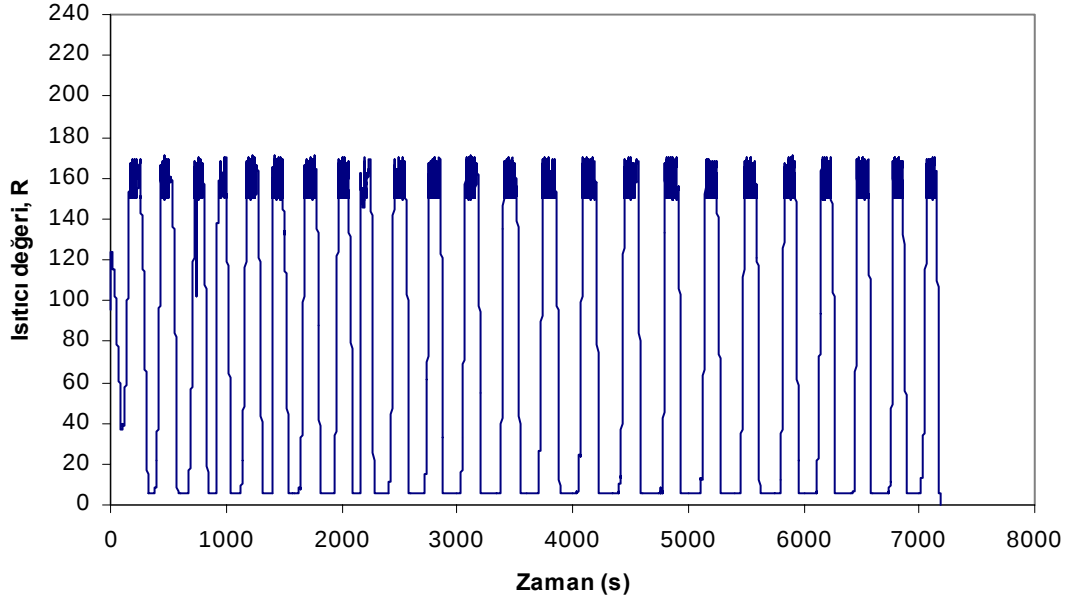
Çizelge 10.6. Birinci işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri

a_1	a_2	b_0	b_1	b_2	λ
-0,099933	-0,009767	-0,000988	-0,000998	-0,000977	0,03

Çizelge 10.6' da verilen NLGPC model parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.7' deki gibi bir kontrol sağlanmıştır. Şekil 10.7 incelendiğinde, geliştirilmiş öngörmeli kontrol deneticisinin ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı sonucu, artan sıcaklıkla ayarlanan set sıcaklığından uzaklaşılmasına rağmen sistemi başarı ile kontrol ettiği görülmektedir. Ancak set sıcaklığı civarında sıcaklıkta salınımlar gözlenmiştir.

Yapılan kontrollü deneyde ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.8' de verilmiştir. Şekil 10.8' den görüldüğü üzere ayarlanabilen

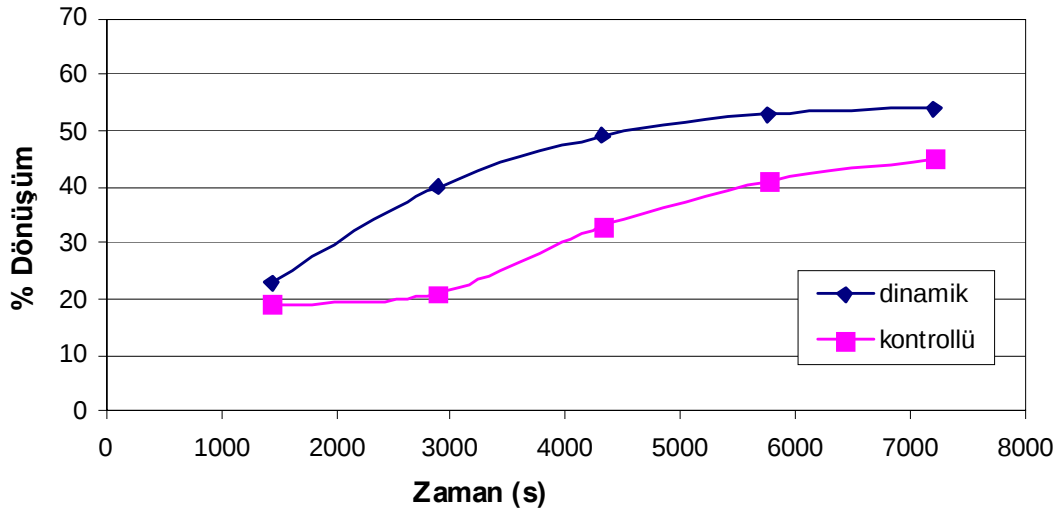
değişken (ısıtıcı) geniş bir bant aralığında değer almaktadır, ısıtıcının gönderdiği değerler sürekli değişmektedir.



Şekil 10.8. Birinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi
($I_0=0,007$ mol/lit, $T_r=102$ °C, $t=7200$ s)

Deneyler sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm değerleri bulunmuştur. EK-4’ te örnek hesaplamalar verilmiştir.

Teorik olarak %40 dönüşümün hedeflendiği çalışmada; yapılan dinamik deney sonucu %54 dönüşümünde, kontrollü deney sonucunda ise %45 dönüşümünde polimer elde edilmiştir. Dinamik ve kontrollü deneyler için elde edilen monomer dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 10.9’ da görülmektedir.

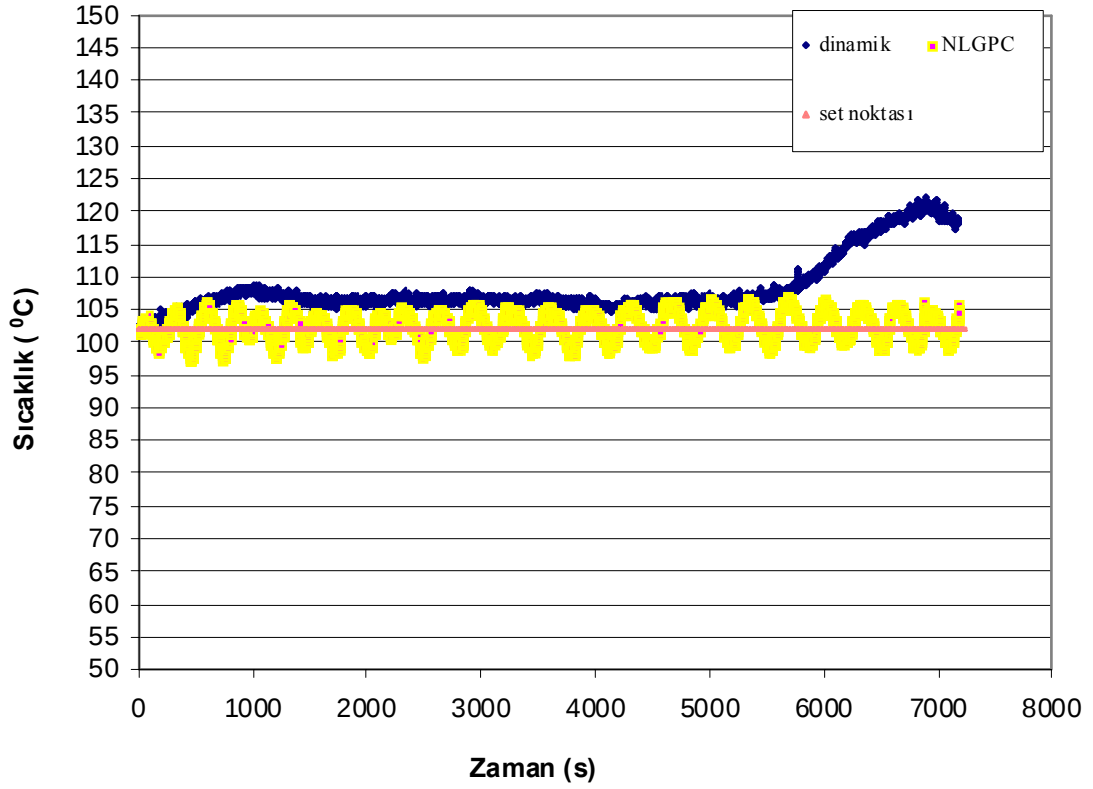


Şekil 10.9. Birinci işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi
($I_0=0,007$ mol/lit, $T_r=102$ °C, $t=7200$ s)

Seçilen bu ilk şartta dinamik ve kontrollü deneylerle genelleştirilmiş öngörmeli kontrol yönteminin performansı değerlendirilmiştir ve teorik sonuçlara yakın kalitede polistiren elde edilmiştir. Yapılan dinamik deneylerde daha yüksek monomer dönüşümü elde edilmiştir.

10.2.2. İkinci işletim koşulu için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar

İkinci işletim koşulunda %38 dönüşüm ve 75000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında ürün elde etmek üzere Çizelge 10.5’ de belirtilen başlatıcı konsantrasyonu, reaktör sıcaklığı ve sürede bir dinamik (kontROLSÜZ) ve aynı şartlarda bir de kontrollü deney yapılmıştır. Birinci deneyden farklı olarak bu deneyde başlatıcı ve besleme akımları sisteme reaksiyon süresi boyunca yarı kesikli olarak verilmiştir. Şekil 10.10’ da reaktör sıcaklığının belirlenen koşullar sonucu zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.10. İkinci işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığının zamanla değişim grafiği ($I_0=0,007$ mol/lit, $T_r=102$ °C, $t=7200$ s)

Kontrol programı devreye alınmadan yapılan dinamik deneyde, reaktör içindeki sıcaklık 122°C ' ye kadar yükselmiştir. Başlatıcının sürekli verildiği bu koşulda dinamik deneydeki sıcaklık artışı 1. dinamik deneydeki artışı kadar yüksek değildir. Sıcaklık artışı deney süresi sonuna yakın 6500 s civarında gerçekleşmiştir.

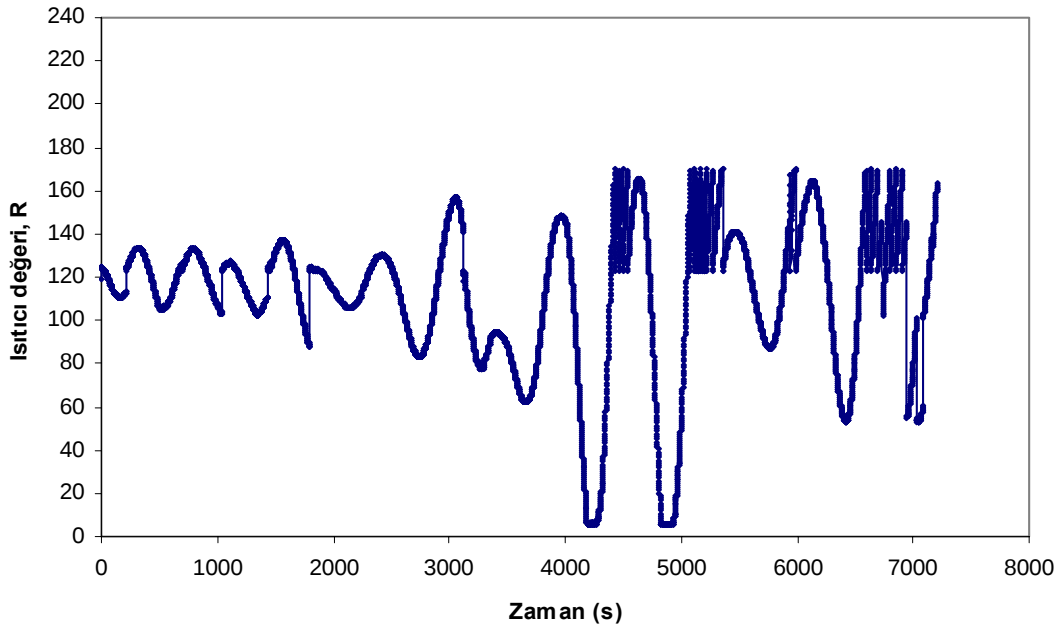
NLGPC için belirlenen ikinci işletim koşulunda genetik algoritma kullanılarak bulunan model parametreleri (a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) değerleri Çizelge 10.7' de verilmiştir.

Çizelge 10.7. İkinci işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri

a_1	a_2	b_0	b_1	b_2	λ
-0,098877	-0,009291	-0,000985	-0,000999	-0,000985	0,029

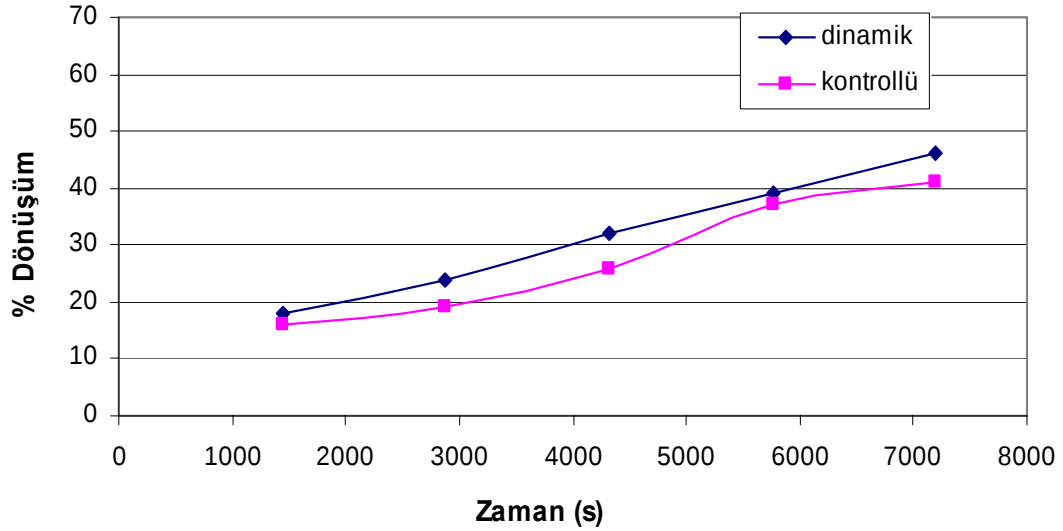
Çizelge 10.7’ de verilen NLGPC model parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.10’ daki gibi bir kontrol sağlanmıştır. Bu deneyde az miktarda çözücü içinde (40 mL toluen) çözölen başlatıcı sisteme reaksiyon süresi boyunca (7200 s) verilmiştir. Şekil 10.10 incelendiğinde, genelleştirilmiş öngörmeli kontrol deneticisinin ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı sonucu, artan sıcaklıkla ayarlanan set sıcaklığından uzaklaşılmasına rağmen sistemi salınımlı olarak kontrol ettiği görülmektedir.

Yapılan kontrollü deneyde ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.11’de verilmiştir. Şekil 10.11’de, birinci koşul için çizilen Şekil 10.8’ den farklı olarak düzenli bir bant genişliği gözlenmemiştir. Isıtıcının gönderdiği değerler sürekli düzensiz olarak değişmiştir, başta dar bir aralıkta gönderilen değerler zaman geçtikçe geniş bir hal almıştır. Şekil 10.10’daki dinamik koşulda reaksiyon sonunda gerçekleşen sıcaklık artışını dengelemek üzere Şekil 10.11’de görüldüğü gibi düzensiz salınımlar gerçekleşmiştir.



Şekil 10.11. İkinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi
($I_0=0,007$ mol/lit, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s)

Deneyler sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm değerleri bulunmuştur. Teorik olarak %38 dönüşümün hedeflendiği çalışmada; yapılan dinamik deney sonucu %46 dönüşümünde, kontrollü deney sonucunda %41 dönüşüm polimer elde edilmiştir. Yapılan kontrollü deney sonucunda ise %41 dönüşümünde polimer elde edilmiştir. Dinamik ve kontrollü deneyler için elde edilen monomer dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 10.12’de görülmektedir.



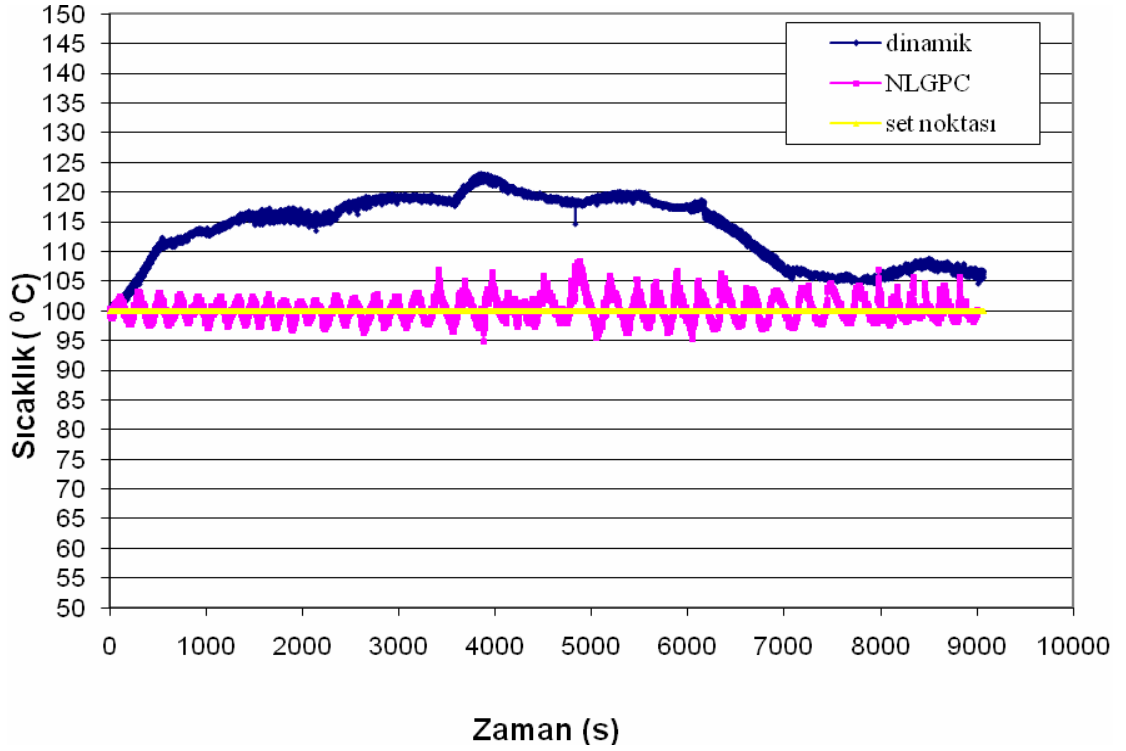
Şekil 10.12. İkinci işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi
($I_0=0,007$ mol/l, $T_r=102^\circ\text{C}$, $t=7200$ s)

Seçilen bu ikinci işletim koşulunda dinamik ve kontrollü deneylerle genelleştirilmiş öngörmeli kontrol yönteminin performansı değerlendirilmiştir. NLGPC ile yapılan kontrollü deneyde teorik sonuçlara yakın kalitede polistiren elde edilmiştir. Dinamik deneyde ise dönüşüm beklenen değerden yüksek çıkmıştır.

10.2.3. Üçüncü işletim koşulu için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar

Üçüncü işletim koşulunda %45 dönüşüm ve 75000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polistiren elde etmek üzere Çizelge 10.5' te belirtilen başlatıcı konsantrasyonu, reaktör sıcaklığı ve sürede bir tane dinamik (kontROLSÜZ) ve aynı şartlarda bir tane de kontrollü deney yapılmıştır. Yapılan ilk iki deneyden farklı olarak reaktöre beslenen başlatıcı konsantrasyonu artırılmış, reaksiyon süresi artırılmış ve çalışılan sıcaklık (set sıcaklığı) da 102°C ' den 100°C ' ye indirilmiştir. Reaksiyon süresinin yarısına kadar (ilk 4500 s) monomer ve çözücü karışımı 100°C ' de, başlatıcı ve çözücü karışımı oda sıcaklığında belirlenen akış hızlarında sisteme

beslenmiştir. 4500 s.'den sonra sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır. Şekil 10.13' de reaktör sıcaklığının belirlenen koşullar sonucu zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.13. Üçüncü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişim grafiği ($I_0=0,008$ mol/lit, $T_r=100$ °C, $t=9000$ s)

Kontrol programının devreye alınmadığı dinamik deneyde, set sıcaklığı 2 °C düşürülmesine rağmen reaktör içindeki sıcaklık 123°C' ye kadar yükselmiştir. 1. kontrolsüz deneyde olduğu gibi toplam sürenin yarısında sıcaklık düzenli olarak artmıştır, 3600-4000 s. civarında sıcaklık düşmeye başlamıştır. Burada 1. Set kontrolsüz deneyden farklı olarak sıcaklık artışından hemen sonra sıcaklık sabitlenmemiş sürekli azalmıştır. Reaksiyon bitimine yakın sabitlenmiştir.

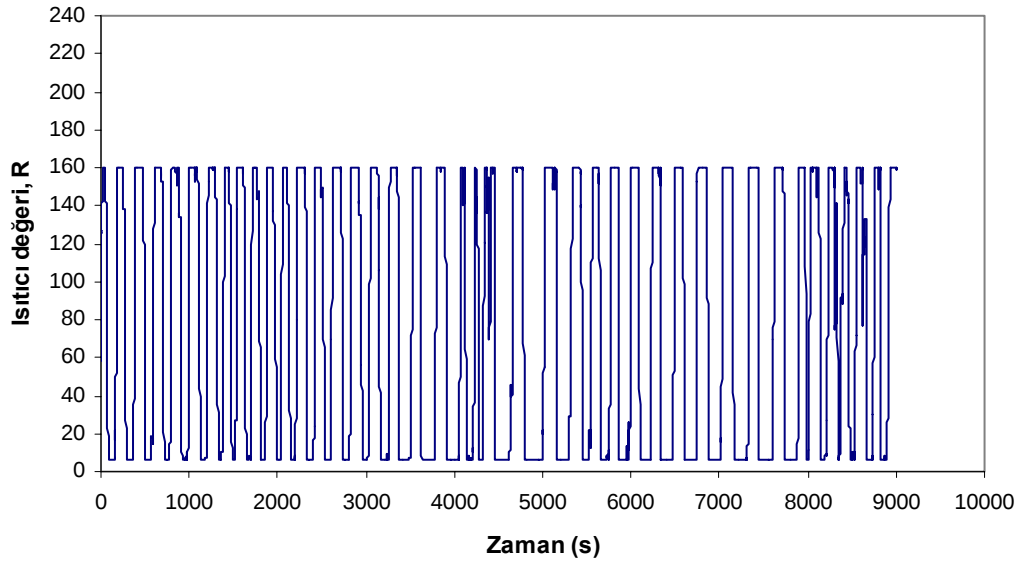
Üçüncü işletim koşulunda NLGPC için genetik algoritma kullanılarak bulunan model parametreleri (a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) değerleri Çizelge 10.8’ de verilmiştir.

Çizelge 10.8. Üçüncü işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri

a_1	a_2	b_0	b_1	b_2	λ
-0,098926	-0,009741	-0,000994	-0,000988	-0,000992	0,03

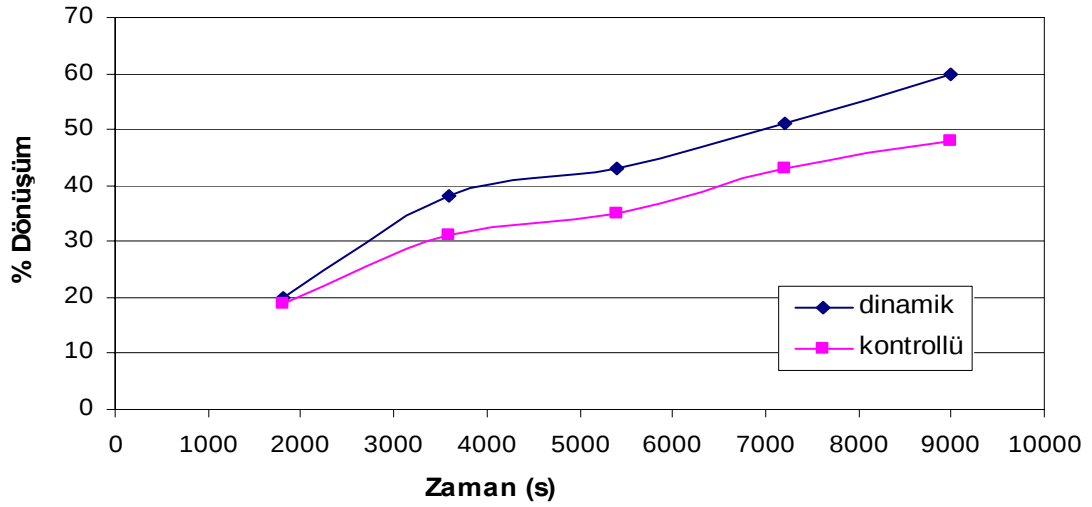
Çizelge 10.8’ de verilen NLGPC parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.13’ deki gibi bir kontrol sağlanmıştır. Şekil 10.13 incelendiğinde, geliştirilmiş öngörmeli kontrolün ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı sonucu, artan sıcaklıkla ayarlanan set sıcaklığından uzaklaşılmasına rağmen sistemi başarı ile kontrol ettiği görülmektedir. Ancak artan viskozite ile beraber güçleşen ısı iletimi sonucunda reaktör set sıcaklığından sapmalar ve salınımlar gözlenmiştir. Salınımlar gözlenmeye başlayınca programın sistemi set sıcaklığında tutması zaman almıştır.

Yapılan kontrollü deneyde ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.14’ te verilmiştir. Şekil 10.14’ ten de görüldüğü üzere ayarlanabilen değişken (ısıtıcı) geniş bir bant aralığında değer almaktadır.



Şekil 10.14. Üçüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi
 $(I_0=0,008 \text{ mol/l}, T_r=100^\circ \text{C}, t=9000 \text{ s})$

Deneyle sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm değerleri bulunmuştur. Teorik olarak %45 dönüşümün hedeflendiği çalışmada; yapılan dinamik deney sonucunda %60 dönüşümünde, kontrollü deney sonucunda ise %48 dönüşümünde polimer elde edilmiştir. Dinamik ve kontrollü deneyler için elde edilen monomer dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 10.15'te görülmektedir.

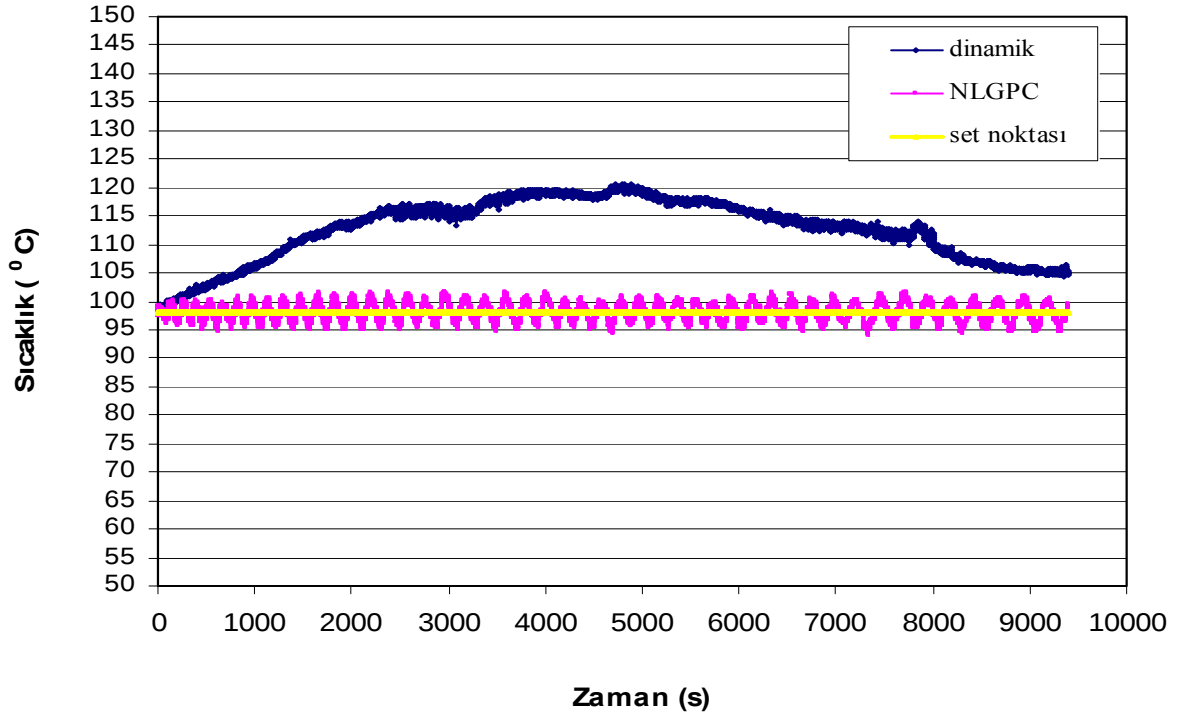


Şekil 10.15. Üçüncü işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi
($I_0=0,008$ mol/lit, $T_r=100$ °C, $t=9000$ s)

Seçilen şartta dinamik ve kontrollü deneylerle genelleştirilmiş öngörmeli kontrol yönteminin performansı değerlendirilmiştir ve teorik sonuçlara yakın kalitede polistiren elde edilmiştir.

10.2.4. Dördüncü işletim koşulu için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar

Dördüncü set deneylerde %42 dönüşüm ve 75000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında Çizelge 10.5' te belirtilen başlatıcı konsantrasyonu, reaktör sıcaklığı ve sürede bir tane dinamik (kontROLSÜZ) ve aynı şartlarda bir tane de kontrollü deney yapılmıştır. Burada bir önceki set deneyle aynı başlatıcı konsantrasyonunda, reaksiyon süresi biraz daha arttırılmış ve çalışılan sıcaklık (set sıcaklığı) da 100°C' den 98°C' ye indirilmiştir. Reaksiyon süresinin yarısında sisteme besleme yapılmıştır ve başlatıcı verilmiştir, daha sonra kesikli çalıştırılmıştır. Şekil 10.16' da reaktör sıcaklığının belirlenen koşullar sonucu zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 10.16. Dördüncü işletim koşuluna ait reaktör içi sıcaklığın zamanla değişim grafiği ($I_0=0,008$ mol/lit, $T_r=98$ °C, $t= 9400$ s)

Kontrol programının devreye alınmadığı dinamik deneyde, reaktör içinde sıcaklık reaksiyon boyunca 22°C ' ye kadar artmıştır. Burada da toplam sürenin yarısında sıcaklık düzenli olarak artmıştır, 4000 s. civarında sıcaklık düşmeye başlamıştır. 98 °C için yapılan kontrolsüz deneyin grafiği, 3. koşul için çizilmiş olan dinamik deney grafiğine biçimsel olarak benzemektedir.

Dördüncü işletim koşulunda NLGPC için genetik algoritma kullanılarak bulunan model parametreleri (a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2) ve kontrol ağırlığı (λ) değerleri Çizelge 10.9' da verilmiştir.

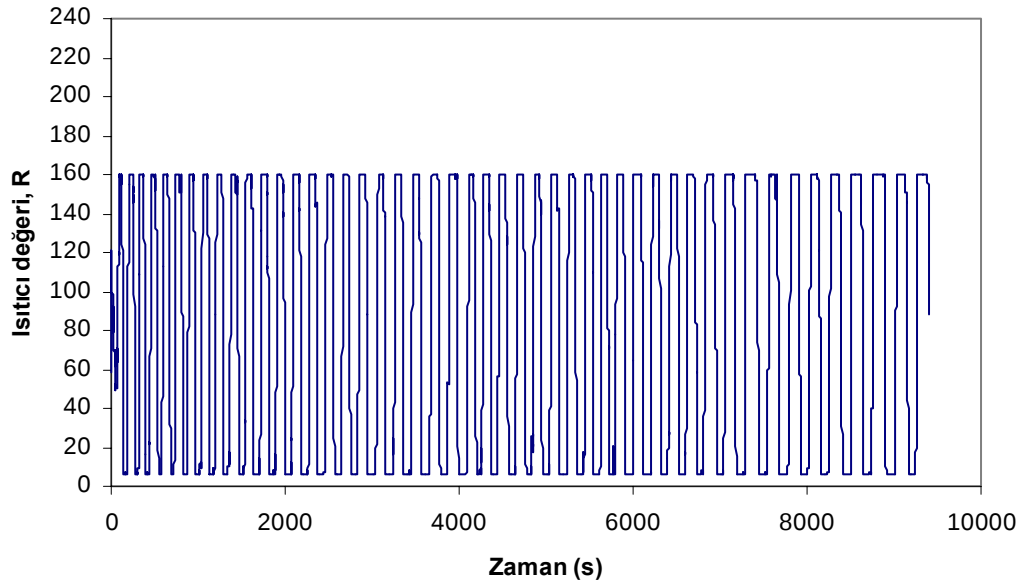
Çizelge 10.9. Dördüncü işletim koşulu için elde edilen NLGPC model parametreleri ve kontrol ağırlığı değerleri

a_1	a_2	b_0	b_1	b_2	λ
-0,099206	-0,009894	-0,000999	-0,000988	-0,000989	0,029

Çizelge 10.9’ da verilen NLGPC parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.16’ daki gibi bir kontrol sağlanmıştır. Sıcaklık kontrolü sağlandıktan sonra, az miktarda çözücü içinde çözülen başlatıcı sisteme reaksiyon süresi boyunca (7200s) verilmiştir. Şekil 10.13 incelendiğinde, genelleştirilmiş öngörmeli kontrol deneticisinin ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı sonucu, artan sıcaklıkla ayarlanan set sıcaklığından uzaklaşılmasına rağmen sistemi başarı ile kontrol ettiği görülmektedir. Artan viskozite ile beraber güçleşen ısı iletimi sonucunda reaktör set sıcaklığından sapmalar ve salınımlar burada da gözlenmiştir. Burada gerçekleşen salınımlar esnasındaki sıcaklık farkı nispeten daha azdır.

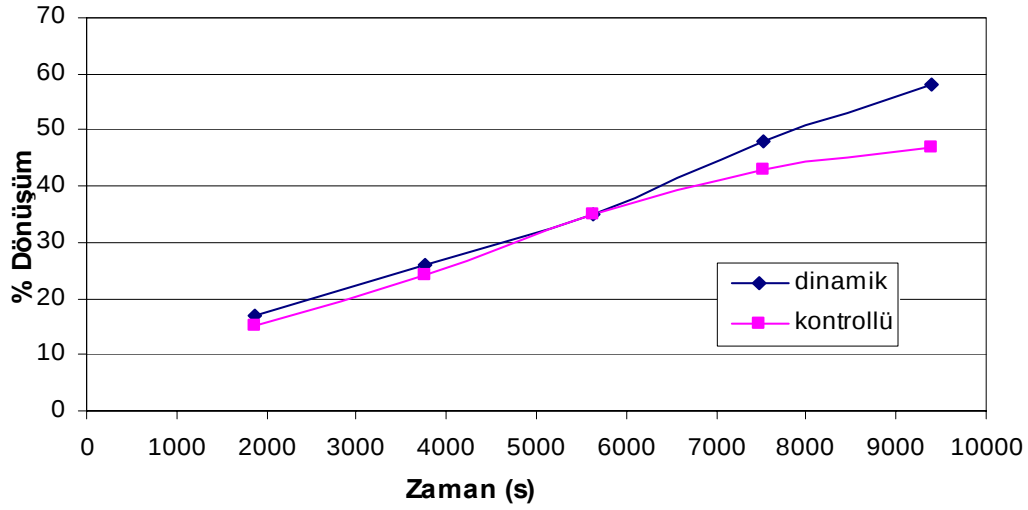
Yapılan son set deneylerinde reaksiyon süresi olarak 9400 s. gibi oldukça uzun bir zaman seçilmiştir ve ısı polimerleşmenin olma olasılığı yüksektir. Kontrollü deneyde sistemin daha çabuk kontrollü hale geçirilmesi için programa yazılan on-line verilerin daha uyumlu olmasına ve sisteme başlatıcının bir an önce verilmesine çalışılır.

Yapılan kontrollü deneyde ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.17’ de verilmiştir. Şekil 10.17’ den de görüldüğü üzere ayarlanabilen değişken (ısıtıcı) yine geniş bir bant aralığında değer almaktadır.



Şekil 10.17. Dördüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi
($I_0=0,008$ mol/l, $T_r=98$ °C, $t= 9400$ s)

Deneyle sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile belirlenen deneysel dönüşüm değerleri bulunmuştur. Teorik olarak %42 dönüşümün hedeflendiği çalışmada; yapılan dinamik deney sonucunda %58 dönüşümünde, kontrollü deney sonucunda %47 dönüşümünde polimer elde edilmiştir. Dinamik ve kontrollü deneyler için elde edilen monomer dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 10.18’de görülmektedir.



Şekil 10.18. Dördüncü işletim koşulunda monomer dönüşümünün zamanla değişimi
($I_0=0,008$ mol/lit, $T_r=98$ °C, $t=9400$ s)

Stiren- toluen karışımının bir başlatıcı eşliğinde reaktör içi sıcaklığının çevrimiçi bilgisayarlı kontrolü başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Seçilen dört farklı koşul için yapılan deneylerde parametreleri GA ile bulunan genelleştirilmiş öngörmeli kontrol başarılı olarak sisteme uygulanmıştır.

10.3. Yapılan Deneyler Sonucu Elde Edilen Polimerlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Sonuçları

Polimerlerin molekül ağırlıkları ($\overline{M}_n$) ve molekül ağırlık dağılımları ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile hesaplanmıştır. Seçilen dört değişik işletme koşulunda yapılan dinamik ve kontrollü sekiz deney sonucunda elde edilen polimerlerin GPC sonuçları Çizelge 10.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 10.10. Elde edilen polimerlerin GPC sonuçları

Deney No		M_w	M_n	H.I: M_w/M_n
1	1D	448600	165350	2,71
	1K	171660	62560	2,74
2	2D	287130	108440	2,65
	2K	138000	58345	2,37
3	3D	163280	65810	2,48
	3K	202120	76280	2,65
4	4D	175160	69710	2,51
	4K	131460	48660	2,7

D: dinamik deney, K: kontrollü deney

Çizelge 10.10’ da elde edilen sonuçlara göre değişik işletim koşullarında üretilen polimerlerin, ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve heterojenlik indeksleri (H.I.) gösterilmektedir.

Çizelge 10.10’a göre, M_w ve M_n ’ nin sırasıyla 131460-448600 ve 48660-165350 aralıklarında değerlere sahip olduğu görülmüştür. Hedeflenen 75000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında (M_n) ürüne ulaşılabilmesi için yapılan dört farklı koşulda sekiz deneyin sonucu istenen molekül ağırlığına çoğu koşulda yaklaşık olarak ulaşıldığı görülmüştür.

Heterojenlik İndeksi (polidispersite) M_w 'nin M_n 'e oranı olarak bilinir. Polimerin zincir uzunlukların birbirine ne kadar yakın olduğunun bir göstergesidir.

- $HI = 1$ olması $M_w = M_n$ olması anlamına gelir ve bütün polimer molekülleri aynı uzunluktadır. $HI = 1$ durumuna yalnızca doğal polimerlerde rastlanır.
- Sentetik polimerler için bu değer $1,5 < HI < 5$ arasındadır.

Çalışmada HI değerlerinin Çizelge 10.10'a göre 2,37- 2,74 arasında ve birbirine oldukça yakın oldukları görülmektedir. HI değerinin küçük olması polimerlerin dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğu anlamına gelir.

EK-6' da seçilen dört koşul için yapılan deneyler sonucunda elde edilen polimerlerin GPC kromatogramları verilmiştir.

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerizasyon reaktörleri, değerli kimyasalların üretimi için kullanılmaktadır. Bu kimyasalların istenen kalitede üretilebilmesi için, optimum şartların tespit edilmesi ve sistemin belirlenen şartlarda tutulması için prosesin etkin bir şekilde kontrol edilmesi gereklidir. Proses kontrolün amacı ise sistemin önceden belirlenen yolda hareket etmesini sağlamaktır.

Yapılan bu çalışmada soğutma ceketli yarı kesikli reaktörde yapılan stirenin serbest radikal polimerizasyonunda oluşan polistiren polimerinin kalitesine monomer ve başlatıcı akım özelliklerinin etkisi tartışılmıştır. Çalışmada yarı kesikli polimerleşme sistemi ve bu sistemin kontrolü hem deneysel hemde teorik kısmı birlikte içermektedir ve sonuçlar karşılaştırılıp yorumlanmıştır. Yarı kesikli polimer reaktörleri son zamanlarda polimerizasyon işlemlerinde kullanılan önemli bir reaktör çeşididir. Sürekli reaktörlerde iyi kontrol ile yüksek kapasitede polimer üretimi gerçekleşir ancak bakım onarım işlemleri nedeniyle ve üretimde meydana gelen tıkanmalar yüzünden problemlidir. Kesikli reaktörlerde ise ekzotermik reaksiyonda açığa çıkan ısıнын uzaklaştırılması ve viskozite artışının önlenmesi zordur.

Çalışmada kontrol yöntemi olarak seçilen Genelleştirilmiş Öngörmeli Kontrol (GPC) sisteminde genel olarak prosesi temsil edecek modelin doğrusal olduğu kabul edilir. Doğrusal tahmini kontrolün uygulanması doğrusal olmayana göre daha basit ve kontrol özellikleri daha anlaşılabilir şekildedir. Ancak polimerizasyon reaksiyonlarının yüksek dereceden doğrusal olmama özelliğinden dolayı etkinliğin daha zayıf olması istenmeyen durumları ortaya çıkarır. Bu durum farklı işletim şartlarında farklı modeller ve parametre tayini ile giderilebilir. Çalışmada doğrusal olmayan bir model (NARIMAX) kullanılmıştır. NLGPC kontrol tasarımı yapmak için öncelikle maliyet fonksiyonu minimize edilmiştir. Set noktası sistem çıktılarının izlemesi gereken yol olarak seçilir. Pozitif sabit bir değişken olan λ (kontrol ağırlığı) kontrolde hatayı azaltmak için bir ağırlık etkisi ve gerekli kontrol ayarını yapar.

Optimizasyon işlemi $N_2 - N_1 + 1$ geleceğe yönelik sistem çıktısını ve N_u kadar geleceğe yönelik ayar değişkenini dikkate alarak gerçekleştirilir. Algoritmada önemli varsayımlardan biri gerçek sistem gecikmesinin N_1 ile N_2 arasında bir değer alınmasıdır. Bu çalışmada $N_1 = 1$, $N_2 = 10$ ve $N_u = 1$ olarak seçilmiştir.

NLGPC için model parametreleri (a_1, a_2, b_0, b_1, b_2) ve kontrol ağırlığı (λ), doğal seçim ve genetik kurallara dayandırılmış bir arama tekniği olan Genetik Algoritma ile bulunmuştur. Genetik algoritma doğal adaptasyondan yola çıkar ve bireyin bulunduğu ortamda hayatta kalmak için kendi kendini değiştirerek ortama uygun hale gelmesi gerektiği teorisine dayanır. Bu amaçla Genetik Algoritma topluluktaki bireyleri değerlendirme, çaprazlama ve mutasyon gibi genetik işlevlerinden geçirerek, topluluktaki bireyler içinden en iyi olanların hayatta kalmasını sağlar. Süreç sırasında bir kromozomun kaybolma olasılığı diğer yöntemlere göre daha azdır. Karmaşık matematik hesaplamaları yerine yalnızca giriş- çıkış bilgilerine ihtiyaç duyulur. Çaprazlama, mutasyon olasılıkları, maksimum nesil sayısı ve popülasyon büyüklüğü gibi parametreler GA performansı üzerinde doğrudan etkilidir. Çalışmada, genetik algoritmanın durdurma kriteri olan maksimum nesil sayısı 50 olarak seçilmiştir. Yapılan bir dizi hesaplamalar sonucu genetik algoritmanın parametreleri olan popülasyon büyüklüğü 50, çaprazlama olasılığı %75 ve mutasyon olasılığı %2 olarak seçilmiştir. Kontrol sisteminin parametreleri ($\lambda, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2$) de genetik algoritma kullanılarak yazılan program sonucu seçilmiş ve seçilen parametre değerlerinin, hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) değeri göz önüne alınarak sistemi ne kadar iyi kontrol edeceğine bakılmıştır.

Çalışmanın teorik olarak yapılan hesaplamalar kısmında matematiksel modellerin çıkarılması, çözümü ve kontrol algoritmalarının teorik olarak geliştirilmesi yapılmıştır. Başlatıcı ve monomer için kütle ve enerji denklemleri ve moment denklemleri çıkarılmıştır. Sistem tanımından elde edilen çalışmalardan sonra GPC kontrol parametreleri olan minimum çıktı ufkü, maksimum çıktı ufkü, kontrol maliyet ufkü, kontrol ağırlığının en uygun değerlerinin bulunmasına çalışılmıştır.

Kontrol ağırlığı yazılan programda elde edilen sonuçlar bulunurken, diğerleri literatürde verildiği şekilde alınmıştır. GPC' de ayarlanabilen değişken olarak dalgıç ısıtıcıdan reaktöre verilen ısı seçilerek reaktör sıcaklığının istenen set sıcaklığını takip etmesindeki kontrol etkinliği gözlenmiştir.

Dinamik deneylerde sistem değişkenlerinin dikkatli bir şekilde izlenmesi gerekmektedir. Ayrıca sistemin yatışkın koşulunun sağlıklı ve düzgün bir şekilde sağlanması önemlidir. Sıcaklık ölçümü polimerleşme reaktörünün ortasına konulan termoçiftten yapılmaktadır. Termoçiftin ısıtıcıdan uzak olması, reaktörün iç çeperine ve karıştırıcıya temas etmemesi ve metal aksamalarının da birbirine değmemesi gerekmektedir. Karıştırıcının polimerleşme reaktörünün içinde bulunan çözeltide orta bir yükseklikte olması deneysel olarak homojen karıştırmayı arttırdığı gözlenmiştir. Yüksek karıştırma hızı sistemin soğumasını sağlarken, düşük karıştırma hızında jel etkisi ortaya çıkar. Bunun için karıştırıcı hızında optimum bir değer (300 rpm) seçilmiştir. Polimerleşme reaktöründen elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri kapağın olduğu üst kısımda oluşmaktadır. Ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan ısı kaybını azaltmak için reaktör kapağındaki girişlerden birine geri soğutucu bağlanmıştır. Böylece buharlaşan polimer ve çözücü geri kazanılmıştır. Azot girişinin ise reaktörün tabanına yakın olması oksitlenmeyi azaltır. Oksitlenme sistemde başlatıcının aktifliğinin azalmasına yol açmaktadır. Böylece teorik dönüşüm değerinden sapma meydana gelmektedir.

Deneyler sırasında başlatıcının ortama pompayla verilip sistemin kesikli hale getirilmesinden sonra yüksek sıcaklıklarda uzun süre çalışılması sonucu bazı deneylerde jelleşme problemi ortamda gözlenmiştir ve katı polimer oluşumu sorun yaratmıştır.

Çalışmada hedeflenen ürüne ulaşılması için dört farklı koşul seçilmiştir ve bu koşulların hem dinamik şartta hem de kontrol programının çalıştırıldığı şarttaki deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonunda 75000 g/mol sayıca ortalama molekül

ağırlığına ve istenen monomer dönüşümlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. İlk iki deneyde aynı başlatıcı konsantrasyonu, reaktör sıcaklığı ve reaksiyon süresinde çalışılmıştır. 1., 3. ve 4. deneylerde reaksiyon sırasında sisteme yarı zamana kadar başlatıcı ve besleme akımları yarı kesikli olarak verilmiştir. Kalan sürede ise sistem kesikli olarak çalışmasına devam etmiştir. 2. deneyde ise sisteme reaksiyon süresi boyunca yarı kesikli olarak başlatıcı ve besleme akımları verilmiştir. 3. ve 4. deneylerde başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon süresi artırılıp, reaktör sıcaklığı azaltılarak aynı molekül ağırlığında sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan kontrolün performansının değerlendirilebilmesi için seçilen tüm koşulların ayrıca kontrol programının devreye alınmadığı dinamik deneyleri de yapılmıştır.

Seçilen şartlar için yapılan deneyler sırasında belirli aralıklarla alınan numuneler ile deneysel dönüşüm değerleri bulunmuştur. Dinamik deneyler sonucunda elde edilen ürün dönüşümünün hedeflenen değerden yüksek çıktığı ve Kontrollü deneyler sonuçlarında ise hedeflenen değere yakın dönüşümlerde polimer elde edildiği görülmüştür. Dört koşul için de NLGPC denetici yaklaşık 20-22 °C gibi bir sıcaklık farkını başarılı bir biçimde kontrol etmiştir ancak sıcaklık aralığında sürekli salınımlar olmuştur. Elde edilen sonuçlarda teorik olarak elde edilen sonuçlar ve deneysel sonuçların birbirine yakınlığı kabul edilebilir değerlerdedir.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile hesaplanmıştır. Seçilen dört değişik işletme koşulunda yapılan dinamik ve kontrollü sekiz deneyin sonucunda elde edilen polimerlerin GPC sonuçları değerlendirilmiştir. Hedeflenen sayıca ortalama molekül ağırlığına çoğu koşulda yaklaşık olarak ulaşıldığı görülmüştür. Kontrol programı kullanılarak yapılan deneylerde hedeflenen değere yakın molekül ağırlık sonuçları elde edilirken, dinamik koşulda yapılan deneylerde hedeflenen değerden daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşıldığı görülmüştür. Çalışma sonucunda heterojenlik indeksi (polidispersite) değerleri küçük ve birbirine yakın çıkmıştır. Bunun sebebi hedeflenen sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşabilmek için deneylerde

sıcaklıkların birbirine yakın seçilmesi, seçilen koşullarda sıcaklık azaltıldığında reaksiyon süresinin arttırılarak polimerlerin birbirine yakın özellikte eldesinin istenmesidir. Ayrıca üretilen polimerlerin dar bir molekül ağırlık dağılımlarına sahip oldukları görülmüştür.

Yapılan teorik çalışma sonucunda, başlatıcı konsantrasyonu ile molekül ağırlığı ve yüzde dönüşümler arasında bir bağıntı olduğu görülmüştür. Simülasyon programına göre başlatıcı konsantrasyonunu arttırmak dönüşümü arttırırken, molekül ağırlığını azaltmaktadır. Seçilen koşullar sonucunda da teorik olarak belirlenen bağıntı deneysel olarak da gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmada ayarlanabilen değişken olarak reaktöre verilen ısı seçilmiştir. Teorik çalışmalarda ise ayarlanabilen değişkenler olarak başlatıcı besleme akış hızı, soğutma suyu akış hızı, reaktöre verilen ısı miktarı ve diğer başka değişkenler seçilebilir. Böylece bu ayarlanabilen değişkenler yardımıyla reaktör sıcaklığının ve molekül ağırlığının kontrolleri beraberce yapılabilir. Ayrıca monomer dönüşümü hesabında deneysel sisteme konulabilecek bir yoğunluk ölçer yardımıyla zamanla artacak yoğunluktan yola çıkarak dönüşüm için daha doğru hesaplar yapılabilir.

Genelleştirilmiş Prediktif Kontrolün çalışıldığı kontrol yönteminde çalışmada NARIMAX tipi model kullanılmıştır. Bunun yerine daha iyi kontrolün sağlandığı birbirine bağlı blok oriented tipi modeller kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Clarke, D.W., Mohtadi, C., “Properties of Generalized Predictive Control”, *Automatica*, 25: 36-65 (1989).
2. Chai, T., Mao, K., Qui, X., “Decoupling design of multivariable generalized predictive control”, *IEE Proc. Control Theory Appl.*, 141: 197-201 (1994).
3. Rossiter, J. A., Kouvaritakis, B., Gossner, J. R., “Guaranteeing feasibility in constrained stable generalised predictive control”, *IEE Proc. Control Theory Appl.*, 143: 463-469 (1996).
4. Aslan, U., “Kesikli polimer reaktörlerinde karıştırma etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-35 (1996).
5. Akdağ, H., “Kesikli polimer reaktörlerinde zincir transfer etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 19-95 (1996).
6. Karagöz, A.R., Saçak, M., Erdoğan, S., Alpbaz, M., “Stiren polimer reaktörünün çevrimiçi bilgisayar ile kontrolü”, *G.Ü.M.M.F. Dergisi*, 11 (1): 31-42 (1996).
7. Clarke-Pringle, T., MacGregor, J.F., “Nonlinear adaptive temperature control of multi-product, semi-batch polymerization reactors”, *Computers Chemical Engineering*, 21 (12): 1395-1409 (1997).
8. Krothapally, M., Palanki, S., “A Neural Network Strategy for Batch Process Optimization”, *Comp. & Chem. Eng.*, 21: 463-468 (1997).
9. Teymour, F., “Dynamics of semi-batch Polymerization Reactor I. Theoretical Analysis”, *AIChE Journal*, 43 (1): 145-156 (1997).

10. Martinez, M., Senent, J., Blasco, X., “Generalized predictive control using genetic algorithms”, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 11: 355-367 (1998).
11. Crowley, T.J., Choi, K.Y., “Experimental studies on optimal molecular weight distribution control in a batch-free radical polymerization process”, *Chemical Engineering Science*, 53: 2769-2790 (1998).
12. Karagöz, A.R, Alpbaz, M., Hapoğlu, H., “Generalized Minimum Variance Control of Optimal Temperature Profiles in a Polystyrene Polymerization Reactor”, *Chem. Eng. and Processing*, 39: 253-262 (2000).
13. Abel, O., Helbig, A., Marquardt, W., Zwick, H., Daszkowski, T., “Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints”, *Journal of Process Control*, 10: 351-362 (2000).
14. 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).
15. Wang, K., Löhl, T., Stobbe, M., Engel, S., “A genetic algorithm for onlinescheduling of a multiproduct polymer batch plant”, *Computers and Chemical Engineering*, 24: 393-400 (2000).
16. Na, S.S., Rhee, H.K., “An experimental study for property control in a continuous styrene polymerization reactor using a polynomial ARMA model”, *Chemical Engineering Science*, 57: 1165-1173 (2002).
17. Mezghani, M., Roux, G., Cabassud, M., Dahhou, B., Le Lann, M.V., Casamatta, G., “Robust iterative learning control of an exothermic semi-batch chemical reactor”, *Mathematics and Computers in Simulation*, 57: 367-385 (2001).

18. Özkan, G., Özen, S., Erdogan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., , “Nonlinear control of polymerization reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, 25: 757-763 (2001).
19. Rodrigues, J., Toledo, E., Filho, E., “A tuned approach of the predictive–adaptive GPC controller applied to a fed-batch bioreactor using complete factorial design”, *Computers and Chemical Engineering*, 26: 1493–1500 (2002).
20. Altınten, A., Erdogan, S., Hapoglu, H., Alpbaz, M., “Control of a polymerization reactor by fuzzy control method with genetic algorithm”, *Computers and Chemical Engineering*, 27: 1031-1040 (2003).
21. Curteanu, J., “Modeling and simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions”, *Chem. Eng. Sci.*, 1 (1): 69-90 (2003).
22. Ketevanlıoğlu, F., “Soğutma ceketli kesikli bir polistiren reaktörünün Genetik Algoritma kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 52-56 (2004).
23. Moon, S., Clark, R., Cole, D., “The recursive generalized predictive feedback control: theory and experiments”, *Journal of Sound and Vibration*, 279: 171–199 (2005).
24. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Aliev, F., Alpbaz, M., “Application Of Fuzzy Control Method With Genetic Algorithm To A Polymerization Reactor At Constant Set Point”, *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 84(A11): 1012–1018 (2006).
25. Altınten, A., “Generalized predictive control applied to a pH neutralization process”, *Computers and Chemical Engineering*, 31: 1199–1204 (2007).

26. Banu, I., Bozga, G., Nagy, I., Puaux, J., “A Comparison of Variational and Genetic Algorithm Performances in the Optimization of a Polymerization Process”, *Chem. Eng. Technol.*, 31 (10): 1516–1525 (2008).
27. Sadi, M., Dabir, B., Shahrabadi, A., “Multiobjective Optimization of Polymerization Reaction of Vinyl Acetate by Genetic Algorithm Technique With a New Replacement Criterion”, *Polymer Engineering And Science*, 853-859 (2008).
28. Mueller, P., Richards, J., Mijnders P., “Polymerization Reactor Modeling in Industry – An Overview of Concepts and Tools”, *Macromol. Symp.*, 289: 86–94 (2010).
29. Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitabevi*, Ankara, 1-17, 83-108 (1987).
30. Gürü, M., Yalçın, H., “Malzeme Bilgisi”, *Palme Yayıncılık*, 281- 319 (2002).
31. Tsuruta, T., ”Polimer Kimyası”, *Seç Yayın Dağıtım*, 12-14 (2001).
32. Karakurt, S., “Yarı Kesikli Polimer Reaktörlerinde Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15-17 (2007).
33. Duran, F., “Yarı Kesikli Polimer Reaktörünün Optimizasyonu ve Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 21-23 (2008)
34. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 159-164 (2002).
35. Hasaltun, A., “Kesikli bir polimerizasyon reaktörünün dinamik matriks kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-19 (1996).

36. Hasan, A.R., “Soğutma Suyu Çekimli Kesikli Bir Polimer Reaktörünün Dinamik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 35-60 (1990).
37. Clarke, D.W., Mohtadi, C., Tuffs, P. S., “Generalized Predictive Control”, Parts 1 and 2, **Automatica**, **23**: 137-160 (1987).
38. Karacan, S., “Dolgulu Damıtma Kolonuna Optimum Adaptif Genelleştirilmiş Prediktif Kontrolünün Uygulanması”, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 66-75 (1997).
39. Özkan, G., “Polistiren Reaktörünün Optimum Sıcaklık Profiline Adaptif Genelleştirilmiş Prediktif Kontrolün Uygulanması”, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 55-80 (1997).
40. Mansfield, R.A., “Genetic Algorithms”, **University of Wales College of Cardiff**, 60-90 (1990).
41. Kurt, M., Semetay, C., “Genetik Algoritma ve Uygulama Alanları”, **Mühendis ve Makina**, 501: 19-24 (2001).
42. Altınten, A., “Genetik Algoritma Kullanılarak Fuzzy Kontrol Yöntemi ile Bir Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Kontrolü”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 61-74 (2001).

EKLER

EK-1. Benzoilperoksit Başlatıcısıyla Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyonu
Kinetik Sabitleri ve Sistemin Fiziksel 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_p	29539	J / mol.K
E_d	143093	J / mol.K
E_t	7029	J / mol.K
ΔH	-48116	J/mol
f	0,5	-----
g	1	-----
v	1	-----

EK-2. Genetik Algoritma Örnek Çözüm

Aşağıda rastgele seçilmiş 8 bitlik 4 adet birey görülmektedir. Uyumluluk kriteri her dizinin barındırdığı 1 adedi olsun. (a bireyinde 2 adet 1 bulunmaktadır dolayısıyla uyumluluğu 2'dir);

a 00000110 2

b 11101110 6

c 00100000 1

d 00110100 3

Bu durumda aradığımız değer 8 uyumluluğa sahip bir değer olsun. Bu 4 adet dizi içinden ikişer çift seçerek sonraki kuşak oluşturulacak ve bunlara çaprazlama ve mutasyon uygulanacaktır. b, d ile b, c çiftleri seçilsin. Çaprazlama bu çiftler içinde çaprazlama olasılığı oranında gerçekleşecektir. b, d çiftinde çaprazlama olduğunu varsayalım. Bu durumda e=10110100 ve f=01101110 şeklinde yeni bireyler oluşacaktır. Burada çaprazlama ilk bit üzerinden gerçekleşmiştir. Diğer çift üzerinde çaprazlama yapılmasın. Mutasyon ise mutasyon olasılığı oranında etki edecektir. Burada e ile b bireylerine etkimıştır (e'ye 6. bit, b'ye ilk bit üzerinden). Mutasyona uğrayan bitler değişir ve son durum aşağıdaki gibi olur;

e' 10110000 3

f 01101110 5

c 00100000 1

b' 01101110 5

En yüksek uyumluluğa sahip olan b bireyinin kaybolmasına karşılık ortalama uyumluluk artmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrar edildiğinde GA mükemmel diziyi yani 11111111 dizisini bulacaktır.

EK-3. Deney Sisteminin Fotoğrafları



Şekil 3.1. Deneyde kullanılan reaktörün resmi



Şekil 3.2. Deney sistemi resmi

EK-3. (Devam) Deney Sisteminin Fotoğrafları



Şekil 3.3. Deney sisteminin bilgisayar deneticisiyle resmi

EK-4. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama

Monomerden polimere dönüşüm hesabı, reaktörden belli aralıklarla alınan numuneler kullanılarak yapılmıştır. Alınan bu 5 mL’lik numuneler, tekrardan içinde 50 mL metanol bulunan beherlere alınarak çöktürülmüştür. Birkaç gün bekletildikten sonra, önceden boş tartımı alınan süzgeç kağıtlarından süzülerek desikatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş süzgeç kağıtlarının dolu tartımı da alınarak, dönüşüm hesabı aşağıdaki denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\%Dönüşüm = \frac{P_w V_T}{V_N \rho_s V_s} * 100$$

Burada; V_f son reaktör hacmi (1000 mL), V_N alınan numune hacmi (5 mL) ve ρ_s stirenin yoğunluk değeri (0,87 g/cm³), V_s stirenin hacmidir.
 P_w ise her bir numuneye ait süzgeç kağıtlarının dolu ve boş tartımları arasındaki farkı göstermektedir.

Çizelge 4.1. $T_r = 102^\circ\text{C}$, hedef dönüşüm % 40 olan kontrollü 1. set deneyi için, gerçekleşen monomer dönüşümü hesabı

Zaman (s)	Boş tartım (g)	Dolu tartım (g)	Tartım farkı, P_w (g)	Dönüşüm, %
1440	0,15	0,745	0,595	19
2880	0,15	0,81	0,66	21
4320	0,15	1,164	1,014	33
5760	0,15	1,419	1,269	41
7200	0,15	1,532	1,382	45

EK- 5. Deneysel Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Programı

```

public INCR as integer
PUBLIC N AS INTEGER
PUBLIC IK,JK,IT,JT,KI,JKL,KJ,IP,JP,IKL,IL,JL,IWW,JWW,KWW,LWW,KLM,
IQ, JQ AS INTEGER
public YYYY(10),UUUU(10),WWWW(10) as SINGLE
public ANAKO7,ANAKO,setpoint as SINGLE
PUBLIC USUM,YSUM,WSUM AS SINGLE
PUBLIC NSAY AS INTEGER
public T,STP AS SINGLE
PUBLIC AHATA,TOPIAE,TOPISE, ALAM AS SINGLE
PUBLIC III,IKK AS INTEGER
PUBLIC NUNU,NIKI,NBBS,NAAS,NES,NFS,NGS AS INTEGER
PUBLIC DEL(10),GSTEP(10),FFL(10,10),ATIL(10),EEL(10) AS SINGLE
PUBLIC AAS(10),BBS(10),GDIA(10),HF(10),GTG(10,10),GZ(10,10),WMF(10)
AS SINGLE

' .....
dim ssgT as Tag
dim sscT as Tag
dim rsT as Tag
dim ısıtıcıT as Tag
dim pompaT as Tag
'dim STTT as Tag

dim ssg as single
dim ssc as single
dim rs as single
dim ısıtıcı as single
dim pompa as single
'dim STT as single

dim T3(10200) as single
dim TH(10200) as single

Sub SCR1()

set ssgT = GetTag("TASK1", "AI1")
set sscT = GetTag("TASK1", "AI2")
set rsT = GetTag("TASK1", "AI3")
'set STTT = GetTag("DISP1", "NCTL1")
set ısıtıcıT = GetTag("TASK1", "SOC4")
set pompaT = GetTag("TASK1", "SOC3")

```

EK- 5. (Devam) Deneysel Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Programı

```

INCR=INCR+1
ssg = ssgT.Array(0)
ssc = sscT.Array(1)
rs = rsT.Array(2)

rem *****

TT=1
N=5

IF ((INCR-1) mod TT)=0 then
T3(INCR)=rs

IF (INCR=1) THEN
ANAKO7=55.
END IF
'----- GPC
setpoint=100.

NIKI=10
NUNU=1
ALWS=0
'ALAM=1.0
NBBS=3
NAAS=2
NSAY=10

AAS(1)=1.0
AAS(2)=-0.09893
AAS(3)=-0.00974
BBS(1)=-0.00099
BBS(2)=-0.00099
BBS(3)=-0.00099
ALAM=0.02999

NTAL=NAAS+NBBS+1
NES=NIKI-1
NFS=NAAS+1
NGS=NES+NBBS
DEL(1)=1.
DEL(2)=-1.

```

EK- 5. (Devam) Deneysel Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Programı

```

ATIL(1)=1.
FOR IK= 2 TO (NAAS+1)
    ATIL(IK)=AAS(IK)-AAS(IK-1)
NEXT IK
FOR IT=1 TO NFS
    FFL(1,IT)=AAS(IT)-AAS(IT+1)
NEXT IT
EEL(1)=1.
FOR JK=1 TO (NIKI-1)
    EEL(JK+1)=FFL(JK,1)
    FOR JT=1 TO NFS
        FFL(JK+1,JT)=FFL(JK,JT+1)-ATIL(JT+1)*FFL(JK,1)
    NEXT JT
NEXT JK
FOR KI=1 TO (NIKI-1)
    GDIA(KI)=0.0
    JKL=KI
    FOR KJ=1 TO JKL
        GDIA(KI)=BBS(KJ+1)*EEL(KI-KJ+1)+GDIA(KI)
    NEXT KJ
NEXT KI
FOR JP=1 TO (NIKI-1)
    GSTEP(JP)=0.0
    IKL=JP
    FOR IP=1 TO IKL
        GSTEP(JP)=BBS(IP)*EEL(JP-IP+1)+GSTEP(JP)
    NEXT IP
NEXT JP
FOR JQ=1 TO NUNU
    FOR IQ=JQ TO NIKI
        GZ(IQ,JQ)=GSTEP(IQ-JQ+1)
    NEXT IQ
NEXT JQ
IF NUNU=1 THEN
    SCAL=0.0
    SCAL=SCAL+ALAM
    FOR IL=1 TO NIKI
        GTG(1,IL)=GZ(IL,1)/SCAL
    NEXT IL
ELSE

```

EK- 5. (Devam) Deneysel Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Programı

```

END IF
'-----
AHATA=(T3(INCR)-setpoint)

FOR JL=1 TO (NSAY-1)
    YYYY(JL)=YYYY(JL+1)
    WWWW(JL)=WWWW(JL+1)
    UUUU(JL)=UUUU(JL+1)
NEXT JL

YYYY(NSAY)=T3(INCR)-setpoint
WWWW(NSAY)=setpoint-setpoint
UUUU(NSAY)=ANAKO

USUM=0
YSUM=0
WSUM=0.

HF(1)=0.0
FOR IWW=1 TO NIKI
    HF(IWW)=0.0
    FOR JWW=1 TO NFS
        'armax
        HF(IWW)=HF(IWW)+FFL(IWW,JWW)*YYYY(NSAY-JWW+1)
        HF(IWW)=HF(IWW)+FFL(IWW,JWW)*YYYY(NSAY-
JWW+1)
    NEXT JWW
    'armax HF(IWW)=GDIA(IWW)*UUUU(NSAY)+HF(IWW)
    HF(IWW)=GDIA(IWW)*(UUUU(NSAY)-UUUU(NSAY-
1))^2+HF(IWW)
    ' HF(IWW)=GDIA(IWW)*UUUU(NSAY)+HF(IWW)
NEXT IWW

FOR KWW=2 TO NIKI
    WWWW(KWW)=ALWS*WWWW(KWW-1)+(1-
ALWS)*WWWW(NSAY)
'cgul WWWW(IWW)=ALWS*WWWW(nsay)+(1-ALWS)*WWWW(NSAY-1)
NEXT KWW

FOR LWW=1 TO NIKI
    'WMF(LWW)=WWWW(LWW)-HF(LWW)
NEXT LWW

```

EK- 5. (Devam) Deneysel Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Programı

```

DELCON=0.0
FOR KLM=1 TO NIKI
    DELCON=DELCON+GTG(1,KLM)*WMF(KLM)
NEXT KLM
STP=DELCON
' .....
ANAKO=ANAKO7-STP*6.
ANAKO7=ANAKO

ısıtıcı=anako

IF (anako<6.) THEN
    ısıtıcı = 6.
    ANAKO7=ısıtıcı
end if

if ((anako>160.) ) then
    ısıtıcı=160.
    ANAKO7=ısıtıcı
end if

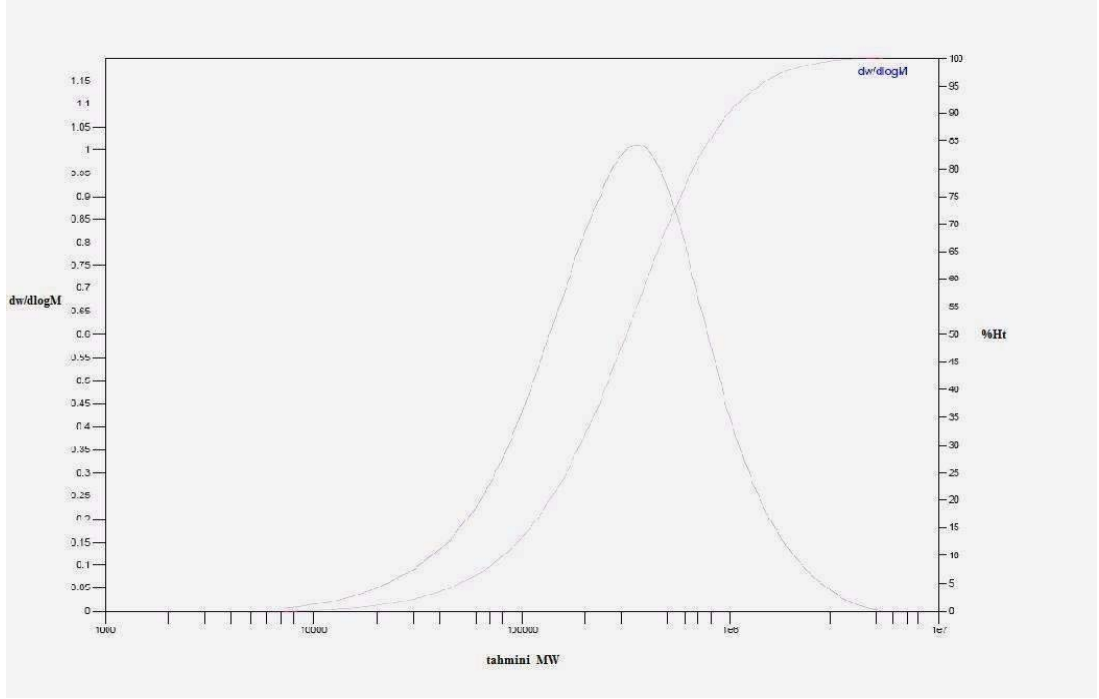
ısıtıcı=115.
POMPA=55.

outputf 0, ısıtıcı
outputf 1, pompa
OUTPUTF 2, setpoint
END IF

End Sub

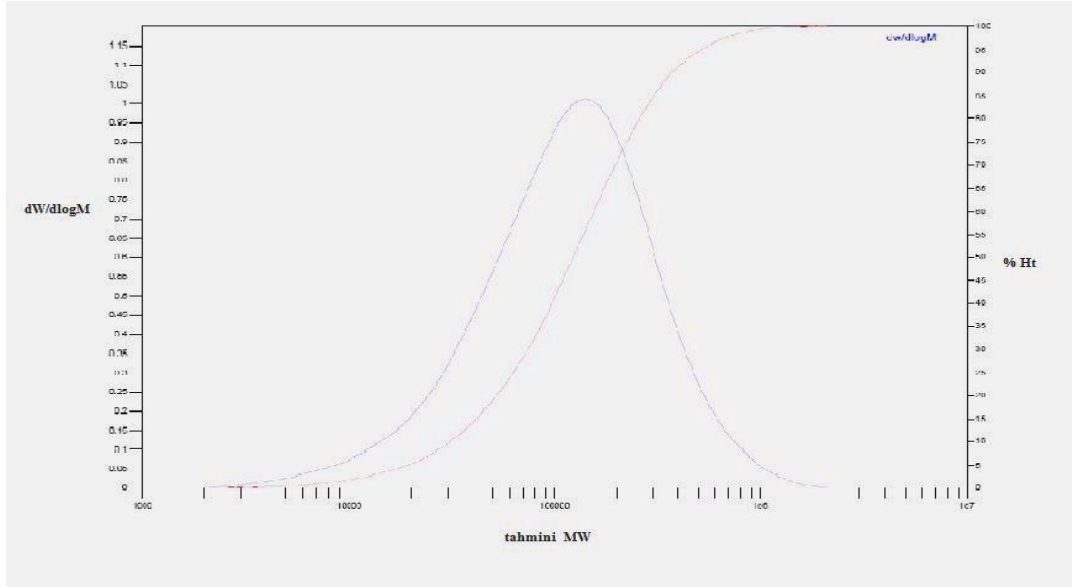
```

EK-6. 1., 2., 3. ve 4. Koşullarında Yapılan Deneyler Sonunda Elde Edilen
Polimerlerin GPC Kromatogramları

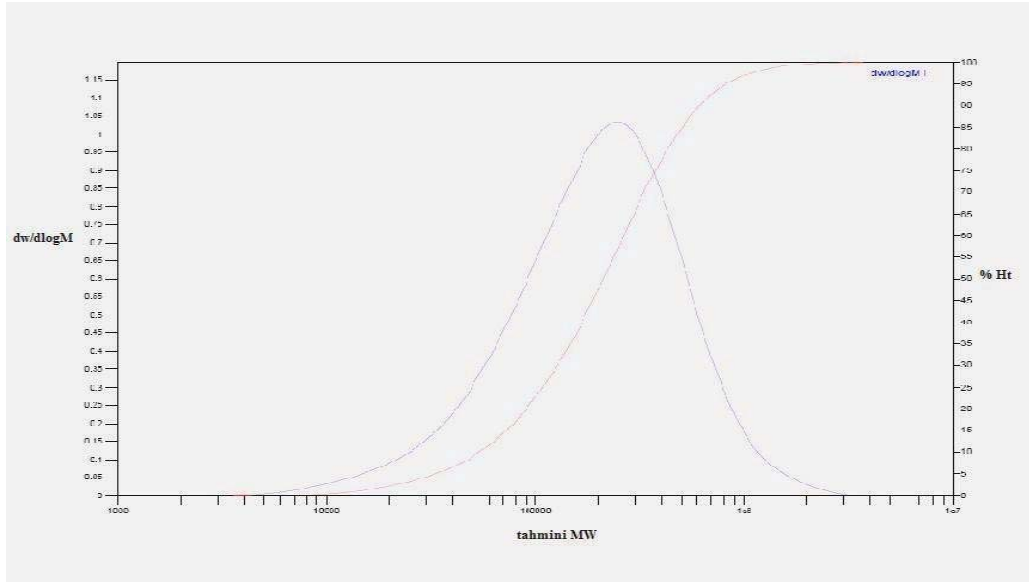


Şekil 6.1. 1. koşul için yapılan dinamik deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı

EK-6. (Devam) 1., 2., 3. ve 4. Koşullarında Yapılan Deneyler Sonunda Elde Edilen Polimerlerin GPC Kromatogramları

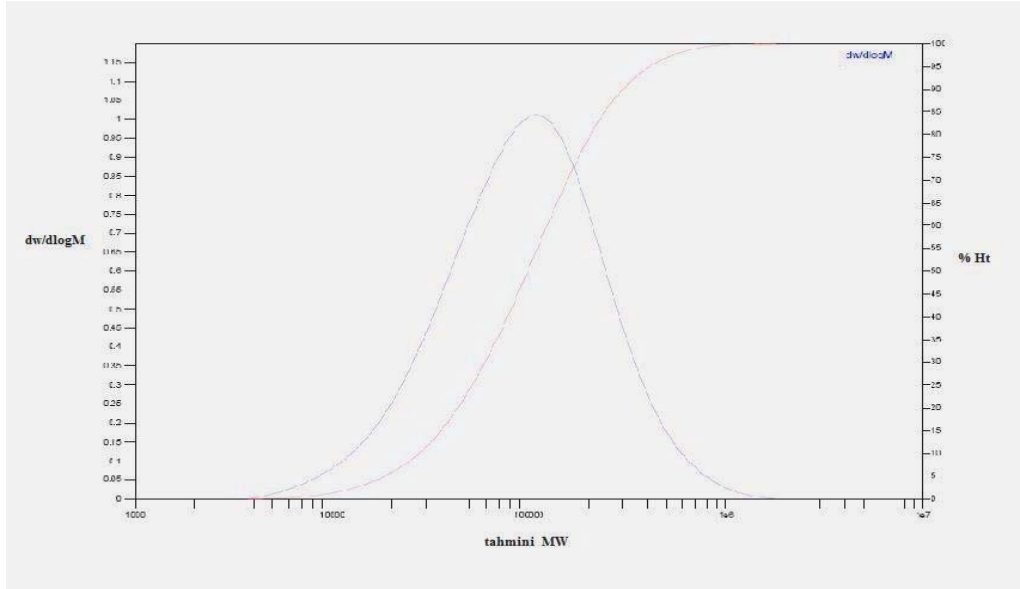


Şekil 6.2. 1. koşul için yapılan kontrollü deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı

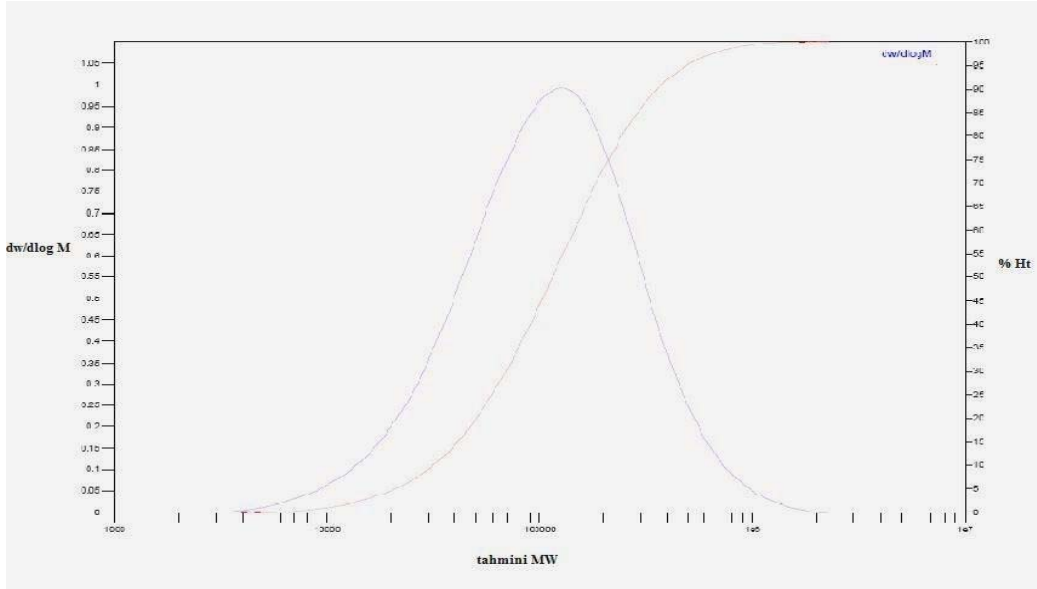


Şekil 6.3. 2. koşul için yapılan dinamik deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı

EK-6. (Devam) 1., 2., 3. ve 4. Koşullarında Yapılan Deneyler Sonunda Elde Edilen Polimerlerin GPC Kromatogramları

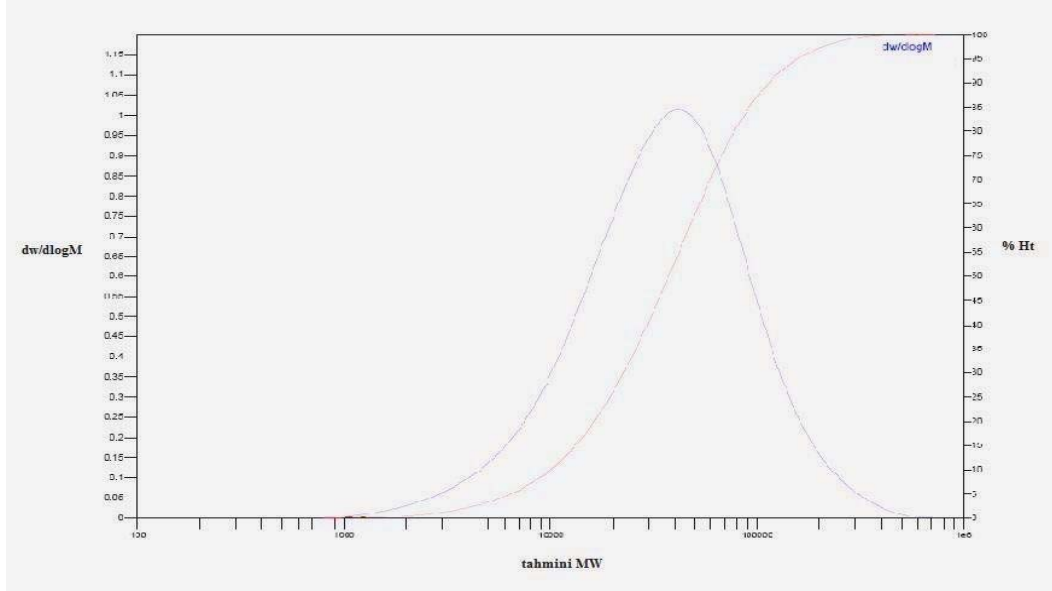


Şekil 6.4. 2. koşul için yapılan kontrollü deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı

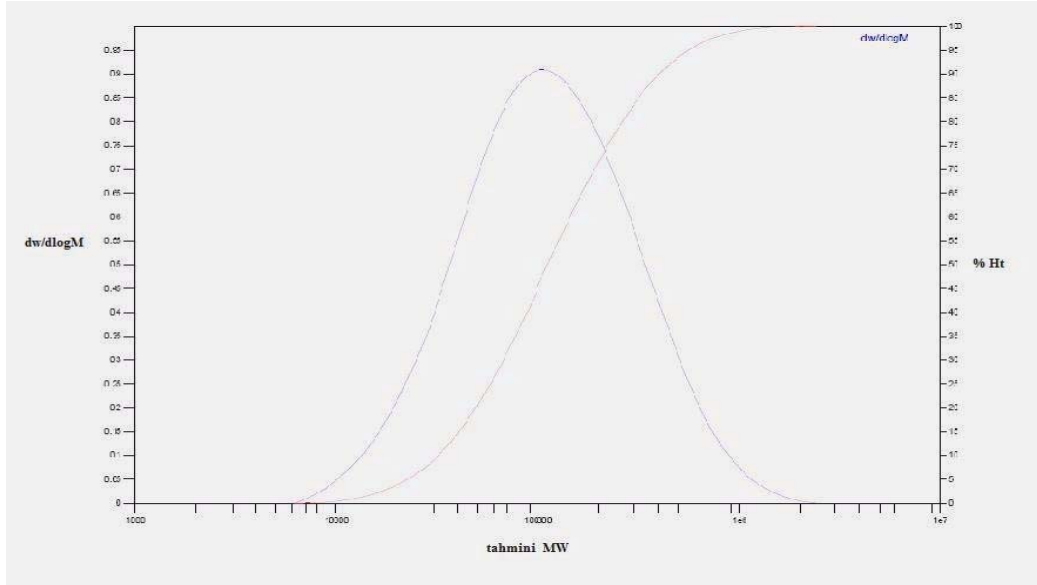


Şekil 6.5. 3. koşul için yapılan dinamik deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı

EK-6. (Devam) 1., 2., 3. ve 4. Koşullarında Yapılan Deneyler Sonunda Elde Edilen Polimerlerin GPC Kromatogramları

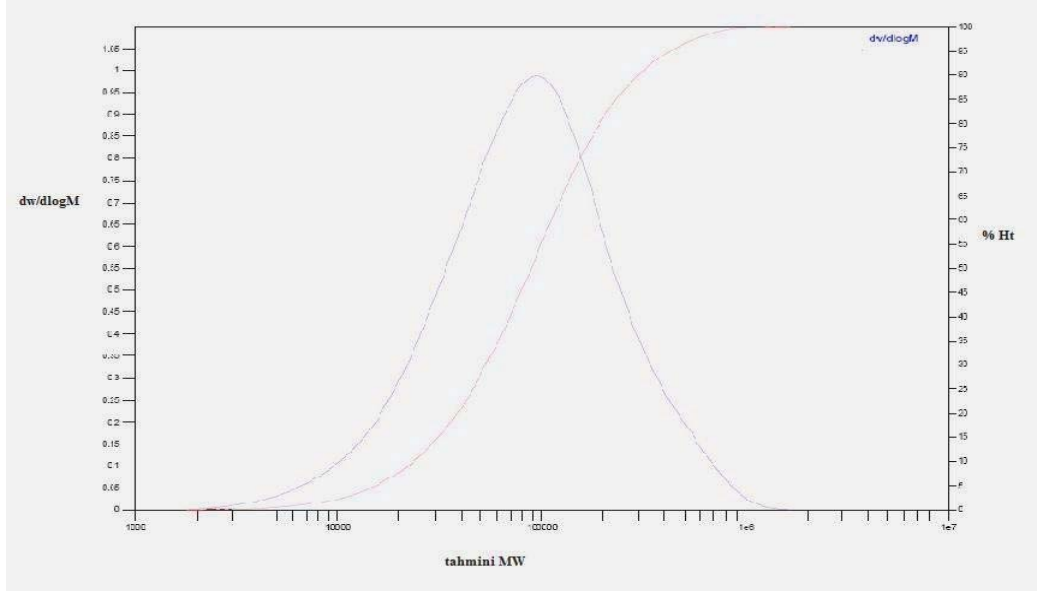


Şekil 6.6. 3. koşul için yapılan kontrollü deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı



Şekil 6.7. 4. koşul için yapılan dinamik deney sonucu elde edilen polimerin GPC Kromatogramı

EK-6. (Devam) 1., 2., 3. ve 4. Koşullarında Yapılan Deneyler Sonunda Elde Edilen Polimerlerin GPC Kromatogramları



Şekil 6.8. 4. koşul için yapılan kontrollü deney sonucu elde edilen polimerin GPC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERÇEK, Elif
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi/yeri : 28.07.1985/Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 2840849
 e-mail : elifercek@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2007
Lise	Ankara Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2010	Kültür ve Turizm Bakanlığı İstanbul Rest. ve Kons. Merk. Lab.	Uzman Yard
2010-....	Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu Barutsan Roket ve Patlayıcı Fabrikası	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Hobiler

Müzik, Tenis, Edebiyat, Sinema, Bilgisayar teknolojileri