

**YARI-KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE  
GENETİK ALGORİTMA KULLANILARAK  
KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ**

**Sevtap KARAKURT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007  
ANKARA**

Sevtap KARAKURT tarafından hazırlanan YARI-KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE GENETİK ALGORİTMA KULLANILARAK KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN  
Tez Yöneticisi

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

Başkan: : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Üye : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Üye : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Üye : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

Tarih : 16/01/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Sevtap KARAKURT

**YARI-KESİKLİ POLİMER REAKTÖRLERİNDE  
GENETİK ALGORİTMA KULLANILARAK  
KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Sevtap KARAKURT**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ocak 2007**

**ÖZET**

Polimerler, günlük hayatımızda günden güne artan kullanım alanları bulmaktadır. Polimerizasyon proseslerinde temel hedef istenen kalitede polimer üretmektir. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları, işlenebilirliği etkileyen özellik olmalarından dolayı, en önemli kalite değişkenleridir. Bu değişkenler, reaktör işletim şartlarından büyük oranda etkilendikleri için, istenen kalitede ürün elde etmek için reaktör işletim şartlarının optimize edilmesi ve kontrolü gereklidir. Yarı-kesikli polimerizasyon reaktörlerinde, monomer konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak, reaksiyon hızı zamanla ve doğrusal olmayarak değişmektedir. Isı transfer karakteri ise, reaksiyon süresince, polimer çözeltisinin viskozitesindeki büyük değişiklikler ile ve de ortam sıcaklığı gibi çevresel şartlar ile değişmektedir. Bu tür etkenler, polimerizasyon proseslerinin otomatik kontrolünü karmaşık hale getirmektedir. Bu çalışmada, sınırlayıcı şartları ihlal etmeden, yarı-kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, minimum süre içinde istenen dönüşüm ve molekül ağırlığa ulaşmak için gerekli optimum reaksiyon sıcaklığı, kendinden ayarlamalı PID kontrolör ile kontrol edilmeye çalışılmıştır. Kendinden ayarlamalı PID kontrolörün ayar parametreleri genetik algoritma ile bulunmuştur. Genetik algoritma, geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya

**imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılan bir optimizasyon yöntemidir. Genetik algoritmanın uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID kontrolün polimerizasyon reaktörü sıcaklığını oldukça iyi kontrol ettiğini ortaya koymuştur.**

**Bilim Kodu : 912.1.084**  
**Anahtar Kelimeler : Genetik Algoritma, Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol,  
Yarı-kesikli polimer reaktörü**  
**Sayfa Adedi : 92**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN**

**SELF TUNING PID CONTROL OF SEMI-BATCH  
POLYMERIZATION REACTORS USING GENETIC ALGORITHM**

**(M.Sc. Thesis)**

**Sevtap KARAKURT**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**January 2007**

**ABSTRACT**

Polymers are used in variety of growing fields in our daily life. The main objective in polymerization processes is to produce polymer of desired quality. Molecular weight and molecular weight distribution of the polymer are the most important quality variables due to their effect on the processability. Since these variables are strongly influenced by the reactor process conditions, in order to obtain a product at desired quality, reactor process conditions must be optimized and controlled. In semi-batch polymerization reactors, due to changing monomer concentration, the reaction rate varies with the time and non-linearly. The heat transfer characteristics change by the large changes in the viscosity of the polymer solution over the reaction and by the environmental conditions like temperature. These factors complicate the automatic control of polymerization processes. In this study, considering operational constraints, optimum reactor temperature for the desired conversion and molecular weight in minimum time was tried to track using self-tuning PID controller. Tuning parameters of controller were obtained by using Genetic Algorithm. Genetic algorithm is an optimization method used for the solution of problems that are difficult or impossible to solve by conventional methods. The fitness function for genetic algorithm was chosen to be integral of the absolute value of error (IAE).

**The results show that self-tuning PID controller with genetic algorithm controls the temperature of the polymerization reactor very well.**

**Science Code : 912.1.084**

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

**Page Number: 92**

**Adviser : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN**

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Sebahat ERDOğAN'a, teorik ve deneysel çalıőmalarım boyunca her türlü yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ayla ALTINTEN'e, laboratuvarında çalışan arkadaşlarım Ali Emre ÜNTÜRK ve Çetin RAUF'a, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen eőim Serdar KARAKURT'a teőekkürü bir borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	3
3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON .....	11
3.1. Polimerler ve Genel Özellikleri.....	11
3.2. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	13
3.3. Polimerizasyon Sistemleri .....	14
3.4. Polimerizasyon Reaktörleri.....	15
3.5. Polimerizasyon Reaktörlerinin Kontrolü .....	17
3.5.1. Proses değişkenleri .....	18
4. MATEMATİKSEL MODELLEME .....	28
4.1. Reaktör ve Ceket İçin Enerji Denklikleri .....	28
4.2. Monomer ve Başlatıcı İçin Kütle Denklikleri.....	29
5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL .....	35
5.1. PID Kontrol Algoritmasına Genel Bir Bakış.....	35
5.2. Kendinden Ayarlamalı Sistem .....	36

**Sayfa**

5.2.1. Kendinden ayarlamalı kontrol edici .....	37
5.2.2. Kendinden ayarlamalı sistemin yapısı .....	38
5.3. Kendinden Ayarlamalı PID.....	39
5.4. Kontrol Algoritmalarının Hız Şekli.....	39
6. GENETİK ALGORİTMA.....	44
6.1. Genetik Algoritma Tekniği .....	45
6.1.1. Genetik Algoritmanın aşamaları .....	45
6.1.2. GA'da kullanılan operatörler .....	46
6.1.3. GA parametreleri .....	48
6.2. Genetik Algoritma Kullanılarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması .....	51
7. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMULASYON .....	52
8. VISIDAQ PROGRAMLAMA .....	53
8.1. Modül Tanımlamaları .....	53
8.1.1. Görev tasarımcısı (Task designer).....	53
8.1.2. Gösteri Tasarımcısı (Display Designer) .....	53
8.1.3. Rapor Tasarımcısı (Report Designer).....	53
8.1.4. Senaryo Tasarımcısı (Script Designer).....	53
8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı.....	54
9. MATERYAL VE METOD .....	56
9.1. Deneysel Sistemler .....	56
9.1.1. Monomer.....	56

	<b>Sayfa.</b>
9.1.2. Çözücü .....	56
9.1.3. Başlatıcının hazırlanması .....	56
9.1.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı.....	57
9.1.5. Sayıca ortalama molekül ağırlık hesabı.....	57
9.2. Polimerizasyon Reaktörü .....	59
9.3. Deney Yöntemi .....	61
10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR.....	63
10.1. Polimerle İlgili Teorik ve Deneysel Çalışmalar.....	63
10.1.1. %50 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	64
10.1.2. %40 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	69
10.1.3. %30 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar.....	72
11. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	75
KAYNAKLAR.....	80
EKLER.....	83
EK-1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri.....	84
EK-2. Monomer dönüşümü için örnek hesaplama .....	85
EK-3. Sayıca ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama .....	86
EK-4. Genetik algoritma örnek çözüm .....	88
EK-5. Polimer için kullanılan Visidaq bilgisayar programı.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	92

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. Sıcaklık ölçüm cihazları ve zaman sabitleri .....	22
Çizelge 10.1. Optimum işletim koşulları .....	63
Çizelge 10.2. Deneysel yatışkın hal değerleri .....	64
Çizelge 10.3. Teorik yatışkın hal koşulları .....	64
Çizelge 10.4. %50 dönüşüm için işletim koşulları ve son reaktör hacmi ( $V_f$ ).....	64
Çizelge 10.5. %50 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	65
Çizelge 10.6. %40 dönüşüm için işletim koşulları ve son reaktör hacmi ( $V_f$ ).....	69
Çizelge 10.7. %40 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	69
Çizelge 10.8. %30 dönüşüm için işletim koşulları ve son reaktör hacmi ( $V_f$ ).....	72
Çizelge 10.9. %30 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri.....	72
Çizelge 1.1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri.....	84
Çizelge 2.2. . $T_r = 101,05^0\text{C}$ ve hedef dönüşüm $\% = 30$ için gerçekleşen monomer dönüşümü hesabı .....	85
Çizelge 3.3. . $T_r = 101,05^0\text{C}$ ve hedeflenen dönüşüm $\% = 30$ deneyi- en son numune, sayıca ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama sonuçları .....	86

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Ardarda kopolimer zinciri .....	12
Şekil 3.2. Blok kopolimer zinciri.....	12
Şekil 3.3. Rasgele kopolimer zinciri.....	13
Şekil 3.4. Graft kopolimer zinciri.....	13
Şekil 3.5. Polimerizasyon proses değişkenleri.....	19
Şekil 3.6. GPC prosesi .....	26
Şekil 3.7. Polimer çevrimiçi tespit sistemi.....	27
Şekil 4.1. İstenen dönüşüme minimum sürede ulaşmak için gerekli optimum sıcaklığı bulmak için kullanılan Excel programı .....	34
Şekil 5.1. Kendinden ayarlamalı kontrol kavramı.....	37
Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı kontrol edici .....	37
Şekil 5.3. Kontrol sistemi dizaynındaki üç aşama.....	38
Şekil 5.4. Trapezoidal kuralına göre iki örnekleme aralığı arasındaki integral .....	39
Şekil 6.1. Rulet Seçimi.....	50
Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı.....	54
Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı.....	55
Şekil 9.1. Ubbelohde viskozimetresi .....	58
Şekil 9.2. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi .....	59
Şekil 9.3. Polimerizasyon reaktörünün şekli ve boyutları .....	60
Şekil 9.4. Deneysel sistem .....	62
Şekil 10.1. 50% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü, 1.deney .....	65

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 10.2. 50 dönüşüm için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi, 1. deney.....	65
Şekil 10.3. 50 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi, 1. deney.....	66
Şekil 10.4. 50 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi, 1. deney.....	66
Şekil 10.5. 50% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü, 2.deney.....	67
Şekil 10.6. 50 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi, 2. deney.....	68
Şekil 10.7. 50 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi, 2. deney.....	68
Şekil 10.8. 40% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü.....	70
Şekil 10.9. 40% dönüşüm için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi.....	70
Şekil 10.10. %40 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi,.....	71
Şekil 10.11. %40 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	71
Şekil 10.12. 30% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü.....	72
Şekil 10.13. 30% dönüşüm için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi.....	73
Şekil 10.14. %40 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi,.....	74
Şekil 10.15. %30 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi.....	74
Şekil 3.1. $T_r = 101,05^{\circ}\text{C}$ ve hedeflenen dönüşüm $\% = 30$ deneyi- en son numune, intrinsik viskozite değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi.....	87

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A</b>	Toplam ısı transfer alanı (m <sup>2</sup> )
<b>A<sub>d</sub></b>	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s <sup>-1</sup> )
<b>A<sub>p</sub></b>	Gelişme basamağı tepkime Arrhenius sabiti (lt/mol.s)
<b>A<sub>t</sub></b>	Sonlanma basamağı tepkime Arrhenius sabiti (lt/mol.s)
<b>C<sub>p</sub></b>	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi (cal/ kg.K)
<b>C<sub>pi</sub></b>	Soğutma ceketindeki suyun ısı kapasitesi (cal/ kg.K)
<b>D<sub>i</sub></b>	Karıştırıcı çapı (m)
<b>D<sub>LM</sub></b>	Logaritmik ortalama çap (m)
<b>D<sub>t</sub></b>	Reaktör iç çapı (m)
<b>e(t)</b>	Hata sinyali
<b>E<sub>d</sub></b>	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (cal/mol)
<b>E<sub>p</sub></b>	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (cal/mol)
<b>E<sub>t</sub></b>	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi (cal/mol)
<b>f</b>	Başlatıcı verimi
<b>ΔH</b>	Reaksiyon ısısı (cal/mol)
<b>H<sub>i</sub></b>	Karıştırıcı ile reaktör dibi arasındaki mesafe (m)
<b>I</b>	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m <sup>3</sup> )
<b>I<sub>f</sub></b>	Beslemedeki başlatıcı konsantrasyonu (mol/m <sup>3</sup> )
<b>I<sub>o</sub></b>	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/ m <sup>3</sup> )
<b>J</b>	Performans indeksi
<b>K<sub>c</sub></b>	Oransal kazanç(-)
<b>K<sub>I</sub></b>	integral katsayısı(s)
<b>k<sub>d</sub></b>	Radikal oluşum hız sabiti (s <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>i</sub></b>	Başlama basamağında hız sabiti (lt/mol.s)

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$k_p$	Gelişme basamağında hız sabiti (lt/mol.s)
$k_r$	Karışımın ısıl iletkenlik katsayısı (W/m °C)
$k_t$	Sonlanma basamağında hız sabiti (lt/mol.s)
$k_{tc}$	Birleşerek sonlanma hız sabiti (lt/mol.s)
$k_{td}$	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (lt/mol.s)
<b>L</b>	İkili dizi uzunluğu
$\dot{m}$	Soğutma suyu hacimsel akış hızı (ml/s)
<b>M</b>	Maksimum nesil sayısı
$M$	Monomer konsantrasyonu (mol/m <sup>3</sup> )
<b>MW</b>	Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)
<b>MW<sub>n</sub></b>	Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$M_f$	Beslemedeki monomer konsantrasyonu (mol /m <sup>3</sup> )
$M_o$	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol /m <sup>3</sup> )
$M_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı
$\mu_1$	Özsel (intrinsik) viskozite
$\mu_o$	Başlangıç anındaki viskozite değeri
$\mu_o$	Sıfırıncı dereceden moment (ölü polimer dağılımı için)
$\mu_r$	Relatif viskozite
$\mu_{sp}$	Spesifik viskozite
$\mu_2$	İkinci dereceden moment
<b>n</b>	Polimerleşmeyi başlatan radikal sayısı
<b>N</b>	Karıştırma hızı (dev/dk)
<b>N</b>	Yığın boyutu
<b>P</b>	Reaksiyonla oluşan polimer zinciri
$p_c$	Çaprazlama olasılığı
$p_m$	Mutasyon olasılığı
<b>P<sub>w</sub></b>	Polimer ağırlığı (g)
$Q_h$	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (cal/s)
$Q_f$	Besleme akış hızı (m <sup>3</sup> /s)
$Q_{f,i}$	Beslemedeki başlatıcı akış hızı (m <sup>3</sup> /s)



<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$Q_{f,m}$	Beslemedeki monomer akış hızı ( $m^3/s$ )
<b>R</b>	Ayarlanabilen değışkene gönderilen değer
<b>R*</b>	Başlatıcıdan oluşan radikal
$R_m$	Monomer konsantrasyonun zamanla değışimi ( $mol/l.t.s$ )
<b>r(t)</b>	Set noktası
$\rho$	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu ( $kg/m^3$ )
$\rho_j$	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu ( $kg/m^3$ )
$\rho_s$	stiren yoğunluğu ( $g/cm^3$ )
$T_{ji}$	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı (K)
$T_{jo}$	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı (K)
$t_0$	Saf toluenin akış süresi (s)
$\Delta T$	Örnekleme adım aralığı
$T$	Reaktör içindeki sıcaklık (K)
$T_f$	Besleme sıcaklığı (K)
$\tau_d$	Türev zamanı (s)
$X_n$	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
$U$	Toplam ısı transfer katsayısı
<b>u(t)</b>	Kontrol edici çıkışı
$V$	Reaktördeki sıvının hacmi ( $m^3$ )
$V_f$	Son reaktör hacmi
$V_j$	Soğutma ceket hacmi ( $m^3$ )
$V_s$	Stiren hacmi(ml)
<b>y(t)</b>	Kontrol edilen proses çıktısı

**Kısaltmalar****Açıklama**

<b>A/D</b>	Analog-Dijital Dönüştürücü
<b>D/A</b>	Dijital-Analog Dönüştürücü
<b>ARMAX</b>	Auto Regressive Moving Average Exogenous modeli

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>FNN</b>	Fuzzy neural network – Bulanık nötral ağ
<b>GA</b>	Genetik Algoritma
<b>GPC</b>	Büyükölçek ayırma kromatografisi
<b>HNN</b>	Hibrit nöral ağ
<b>IAE</b>	Hatanın Mutlak Değerinin İntegrali ( Integral of the Absolute Value of Error)
<b>ISE</b>	Hatanın Karesinin İntegrali (Integral of the Square Error)
<b>ITAE</b>	Zaman Ağırlıklı Hatanın Mutlak Değerinin İntegrali (Integral Of The Time-Weight Absolute Error )
<b>NARMAX</b>	Doğrusal olmayan ARMAX modeli
<b>NSGA</b>	Nondominated Sorting Genetic Algorithm
<b>P</b>	Oransal Kontrol
<b>PD</b>	Oransal-Türevsel Kontrol
<b>PDI</b>	Dağılım indisi
<b>PI</b>	Oransal-İntegral Kontrol
<b>PID</b>	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
<b>PRBS</b>	Pseudo-random Binary Sequence
<b>STPID</b>	Kendinden ayarlamalı PID kontrol

## 1. GİRİŞ

Polimer terimi, monomer adı verilen basit birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan makromoleküller için kullanılır. Polimerler, bitkisel veya hayvansal kaynaklardan doğal olarak elde edilebileceği gibi, doğal kaynaklardan kimyasal veya mekanik işlemler sonucunda sentetik olarak da üretilirler.

Dünyadaki yaşam, DNA, RNA ve proteinler gibi polimerlere bağlı olduğundan dolayı, aslında polimerler yaşamın kendisi kadar eskidir. İlk sentetik polimer, hayvanların derisindeki proteinlerin çapraz bağlanmış hale getirilmesiyle elde edilen deridir. Polimerler, günlük hayatımızda oyuncaktan raf malzemesine kadar birçok malzemenin üretilmesi için gereklidir.

Proses kontrolün, birçok üretim tesisinde olduğu gibi, polimer tesisinin işletimi ve ekonomisinde çok stratejik bir etkisi vardır. Polimerizasyon reaktörlerinde, fizikokimyasal etkileşimlerin karmaşıklığından ve polimerizasyon reaksiyonların kinetiğinden dolayı karmaşık ve non-lineer bir davranış gözlenir. Proses dinamiğinin ve polimer reaktörünün non-lineer davranışının anlaşılmasının yanı sıra, iyi yapılandırılmış bir kontrol sisteminin eksikliği de polimer tesisinin başarısını tamamen azaltmaktadır. Uygun proses kontrol teknolojisi ve optimizasyon, prosesin kalite, ekonomi ve güvenlik sınırlamalarına riayet ederek en uygun üretimin gerçekleştirilmesini sağlar. Bu nedenlerden dolayı, bu reaktörlerin etkin proses kontrolü çok önemlidir ve akademide aktif bir araştırma alanı haline gelerek birçok yayın çıkarılmasına sebep olmuştur.

Kendinden ayarlama metodu, parametreleri kullanarak ve ölçülen sistem sinyallerine dayanarak kontrol değişkenlerini çevrimiçi olarak ayarlamaya dayanan bir kontrol metodudur.

Yapılan çalışmada prosesin kontrolü için kendinden ayarlamalı PID kontrol metodu kullanılmıştır. PID kontrol ayar 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 aşamalardan oluşmuştur. Teorik çalışmada, stirenin yarı-kesikli polimerizasyon reaksiyonu için kütle ve enerji denklemleri kurulup, tespit edilen optimum reaktör sıcaklığı da programa girilerek, Euler yöntemi ile çözümlemeler yapılmıştır. Bu simülasyon çalışmasının sonucunda Genetik Algoritma ile bulunan parametreler, deneysel çalışmada, kendinden ayarlamalı PID kontroledicinin parametreleri olarak kullanılmış ve kendinden ayarlamalı PID kontrol edici, polimerizasyon tepkimesinin optimum sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamıştır. Deneysel çalışmada, reaktörün yarısı %70 oranında stiren ve %30 oranında toluen ile doldurulmuştur. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında kendinden ayarlamalı PID kontrol çalıştırılmış ve başlatıcı olarak benzoil peroksitin aniden atılmasıyla beraber diğer bir kaptan %70 stiren + %30 toluen karışımının reaktöre besleme olarak verilmesine başlanmıştır. Reaksiyon süresince reaktörden belli aralıklarla alınan numuneler kullanılarak son monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Son monomer dönüşümü hesabı için kullanılan numuneler saklanarak Ubbelohde viskozimetresi ile ölçüm yapılarak viskozite ortalama moleköl ağırlıkları hesaplanmıştır. Sonuçta, optimum koşullarda istenen dönüşüm ve moleköl ağırlığına ulaşılp ulaşılamadığı kontrol edilmiştir.

## 2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Abel ve ark. (2000), endüstriyel bir yarı-kesikli reaktörün operasyonunu optimize etmişlerdir. Reaktörde ekzotermik polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir ve hedefleri kesiklilik süresinin minimize edilmesiydi. Kalite ve güvenlikle ilgili sınırlamalar gibi işletim sınırlamalarını da dikkate aldılar. Sıcaklık artışının belli bir limiti aşmaması gerektiğinden, soğutucu sistem arızalarını da dikkate aldılar. Optimizasyonları, detaylı bir proses modeline dayanmaktaydı. Optimizasyon için, indirgenmiş bir model geliştirdiler ve besleme akış hızını ve reaktör sıcaklığı gibi değişkenlerin profillerini hesapladılar. Sonuçlarına göre, kesiklilik süresi önemli derecede azaltılabilmektedir [1].

Alpbaz ve ark. (2006), çalışmalarında havadan atık  $SO_2$  gazının uzaklaştırılması için bir metod ve  $CaCO_3$  çözültisi kullanılmıştır.  $CaCO_3$ 'ün  $H_2SO_4$  ile nötralizasyonu bozunma oranının maksimum olduğu pH değerinde deneysel olarak gerçekleştirmişlerdir. Kireçtaşının  $H_2SO_4$  ile nötralizasyonu sürekli karıştırılmalı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ortamın pH değeri, kendinden ayarlamalı PID algoritması ve çevrimiçi bilgisayar kontrol sistemi ile kontrol edilmiştir. Sistem modeli olarak ARMAX kullanılmıştır. Kontrol edilecek prosesin dinamiğini tanımlamak için, pseudo-random binary sequence (PRBS) kullanılmış ve sistem çıktısı ölçülmüştür. Model parametreleri Bierman algoritması kullanılarak değerlendirilmiştir. STPID kontrol edicinin ayar parametreleri belirlenmiştir[3].

Altınten ve ark. (2003) kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonunun sıcaklık kontrolünü fuzzy kontrol metodu ile çalışmışlardır. Kontrol değişkeni olarak dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı seçilmiştir. Bu çalışmadaki önemli bir nokta, fuzzy kontrol üyelik fonksiyonu ve ilişki matrisinin ayarlanması için, optimizasyon problemlerine kolaylıkla uygulanabilen ve etkili bir yöntem olan genetik algoritmanın kullanılmış olmasıdır. 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 sonuçta GA'nın fuzzy kontrol ediciyi etkin bir şekilde ayarlayıp, polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolünü yaptığı gözlenmiştir [4].

Chang ve ark. (2002), çalışmalarında Lyapunov yaklaşımına dayalı bir doğrusal olmayan kendinden ayarlamalı PID kontrol sistemi kullanmışlardır. PID kontrol parametreleri, ayarlanabilir parametrelerdir ve önceden tasarlanmış geri beslemeli PID kontrolü kullanılarak evrimii olarak güncellenmiştir. Doğrusal olmayan kapalı döngü PID kontrol sisteminin kararlılığı analiz edilmiş ve denetleyici bir kontrol uygulanmış ve gerekli uyarlamalar yapılmıştır. Son olarak, kontrolün performansını kanıtlamak için, ters çevrilmiş sarkaç sistemine dayalı bir kontrol profili gösterilmiştir[6].

Clarke-Pringle ve MacGregor (1997), aşağıdaki noktaların bazılarını hesaba katarak yarı-kesikli polimerizasyon reaktörlerinin sıcaklık kontrolünü çalışmışlardır:

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

Diferansiyel geometrik kavramlara dayalı non-lineer bir kontrol edici ile sadece mevcut veri ve bilgiyi kullanan genişletilmiş Kalman filtreden oluşan non-lineer adaptif bir kontrolün bahsedilen durumlarda mükemmel kontrol sağladığı ortaya konulmuştur. Özellikle, evrimii değerlendirmenin non-lineer kontrol edicinin yüksek performans için önemli olduğunu göstermişlerdir. Geri beslemeli PID kontrol edicilerin birçok durumda iyi sonuç verdiğini ancak şartlar ve ürünler değiştikçe yeniden ayarlamının gerektiğini bulmuşlardır [7].

Crowley ve Choi (1998), metil metakrilatın kesikli bir reaktörde serbest radikal çözelti polimerizasyonundaki polimer ağırlık zincir uzunluk dağılımının kontrolü ile ilgili deneysel bir çalışma yapmıştır. 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, nadiren ve gecikmeli olarak yapılan çevrimdışı molekül ağırlık ölçümlerini dikkate alarak 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. Simulasyonlar ve deneyler sonucunda, kesikli bir polimerizasyon prosesinin tüm polimer zincir uzunluk dağılımının kontrolünün mümkün olduğu ortaya konulmuştur [8].

Hanai ve ark. (2003), istenen fizikokimyasal özelliklerdeki polibütadienin hazırlanmasında başlangıç şartlarının belirlenmesi için, polimerin fizikokimyasal karakteri (cis formdaki polimer oranı, dağılım indisi-PDI ve kesikli polimerizasyon prosesinin başlangıç şartlarından dönüşüm oranı)'ni tahmin etmek için fuzzy nöral ağ (FNN) modelini kurmuşlardır. FNN modelin dönüşüm oranının, cis formdaki polimer oranının ve PDI'nin ortalama mutlak hataları sırasıyla % 7.13, 0.23 ve 0.17 olmuştur. Kurulan FNN modeli ve genetik algoritmayı, güvenilirlik indisi ile birlikte kullanarak, istenen fizikokimyasal karakteristikteki proses şartları ve dönüşüm oranını hesaplamışlardır. Hesaplanan ve gerçek proses şartları arasında %3.9'luk bir ortalama relatif hata bulmuşlardır [10].

Karagöz ve ark. (1996), stirenin polimerleştiği soğutma ceketli kesikli bir reaktör sıcaklığının PID kontrolünü çevrimiçi bilgisayar ile yapmışlardır. Reaktöre giren ısı miktarını ayar değişkeni olarak seçmişler, optimum üç terimli (PID) kontrol parametrelerini elle ayarlama, Cohen-Coon ve Rosenbrock optimizasyon yöntemleriyle bulmuşlar, deneysel ve teorik çalışmalarda kullanmışlardır. 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 olduğunu görmüşlerdir [13].

Ketevanlıoğlu F.(2004), soğutma ceketli kesikli bir polistiren reaktörünün genetik algoritma kullanılarak 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 elde edilmiştir[14].

Mezghani ve ark. (2001), baca kimyasalı üretmek için kullanılan yarı-kesikli bir kimyasal reaktörün sıcaklık kontrolünü çalışmışlardır. Reaktörleri farklı akışkanlı ısıtma/soğutma sisteminden oluşmuştur. İstenen sıcaklık profilini sağlamak için, kesikli model tahmini kontrol (Batch Model Predictive Control) isimli bir yinelemeli bilgi kontrolü seçilmiştir [16].

Mitra ve ark. (2004), çalışmalarında, epoksi yarı-kesikli polimerizasyon prosesinin optimal sonuçlarını, baskın olmayan sınıflandırma genetik algoritma II- NSGA II (nondominated sorting genetic algorithm) ile elde etmişleridir. Hedefleri, en az zamanda, belli bir dağılım indisi (PDI)'nde mümkün olan en yüksek sayıca ortalama molekül ağırlıklı ( $MW_n$ ) polimeri üretmekti. Dolayısıyla,  $MW_n$ 'yi maksimize etmeyi ve reaksiyon süresini minimize etmeyi hedeflediler. Karar değişkenleri olarak farklı reaktanların ekleme profillerini ve reaksiyon süresinin kendisini alırken, PDI'ı da sınırlandırma değeri olarak almışlardır. Diğer bir optimizasyon çalışmalarında, optimum zaman çerçevesi için, zaman aralıkları, saat başı malzeme eklemek yerine, saat boyunca belli aralıklarla malzeme eklemeye dönüştürülmüştür. Ayrıca, yeni bir strateji ile benzer analizler, deneysel şartlara çok yakın olacak şekilde, reaktanların topluca eklenmesi ile yapılmıştır. Tahmini kinetik parametreleri için hassasiyet analizleri ve ürünlerin stabilizasyonu analizlerini de çalışmışlardır [17].

Ng ve Hussain (2004), doğrusal olmayan yarı-kesikli bir polimerizasyonun doğrudan kontrolü için ters hibrit nöral ağ (HNN) kullanmışlardır. Bu hibrit modeller, nominal



şartlarda ve farklı dış etkilerde, polimerizasyon reaktörünü set sıcaklığında tutacak kontrol stratejisi kullanılmaktadır. Karşılaştırma amacıyla, standart nöral ağları ve PID kontrol edicileri de uygulamışlardır ve simulasyon sonuçları, özellikle adaptif bir algoritmanın uygulandığı durumlarda HNN'nin avantajını ve sağlamlığını ortaya koymuştur [18].

Özkan ve ark. (2001), ceketli bir kesikli reaktörde gerçekleşen serbest radikal çözelti polimerizasyonuna doğrusal olmayan kontrol uygulamışlar ve istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için kontrolün performansını incelemişlerdir. Polimer kalite özellikleri için optimum sıcaklık profillerini, Hamiltonian optimizasyon metodu kullanılarak değerlendirmişlerdir. Optimum profil için, ceketli polimerizasyon reaktörünün kütle ve enerji denklemlerini içeren simulasyon programı kullanmışlardır. Simulasyon programının geçerliliğini gözlemek için, kontrol amacıyla, bazı deneysel ve teorik dinamik çalışmalar yapmışlardır. 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, sistem dinamiğini ifade edecek şekilde seçilmiş ve bu modeli kontrol sistemini parametrik bir model olarak tanımlamak için kullanmışlardır. NARMAX model parametrelerini, Levenberg Marquard algoritması kullanarak belirlemişlerdir. Simulasyon programını, sistem ve kontrol parametrelerini hesaplamak için kullanmışlardır. NARMAX modeli ve dinamik matris ile doğrusal olmayan modellenmiş kontrolün etkinliğini ve performansını test etmişlerdir. Doğrusal olmayan modellenmiş kontrolü, reaktör sıcaklığını istenen sıcaklık profilinde tutmak için deneysel ve teorik olarak kullanmışlardır. Teorik simulasyon sonuçlarını deneysel kontrol verileriyle karşılaştırmışlardır ve sonuçta kontrol simulasyon programının kontrol edilen reaktör sıcaklığının davranışını ifade ettiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca, doğrusal olmayan modellenmiş kontrolün reaktör sıcaklığını optimum profilde başarıyla tuttuğunu gözlemlemişlerdir [20].

Rantow ve ark. (2005), yüksek sıcaklıkta, n-bütül akrilatın yarı-kesikli çözelti polimerizasyon reaktörü için optimum sıcaklık ve besleme akış hızının hesaplanması ve uygulanmasını araştırmışlardır. Alkil akrilatların yarı-kesikli reaktörde çözelti polimerizasyonu için mekanistik bir model geliştirmişlerdir. Model parametrelerini (reaksiyon hız sabitleri), dönüşüm, ortalama molekül ağırlık, çift bağların sayısı ve dallanma nokta sayısının çevrimdışı ölçümlerinden hesaplamışlardır. Parametre hesaplanması için kullanılan alanların dışında kalan alanlarda yapılan ölçümler ile modelin geçerliliği sağlanmıştır. Modeli kullanılarak, çözücü, monomer çözeltisi ve başlatıcı çözeltisi akımlarının optimum profillerini hesaplamışlardır. Hesaplanan optimum reçeteye göre reaktörü çalıştırmışlardır ve ölçümlerin reçetenin optimumluğunu doğruladığını bulmuşlardır [21].

Tyner ve ark. (2000), laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli serbest radikal polimerizasyon reaktörlerinin matematiksel modellemesi ve optimizasyonunu araştırmışlardır. Reaksiyon hız kurallarını kullanarak matematiksel modellerini oluşturmuşlardır. Modellerinin geçerliliğini sağlamak için, monomer dönüşümü, polimer kütle kesri, sayıca ortalama molekül ağırlık, ağırlıkca ortalama molekül ağırlık ve dağılım indisinin model tahminlerini, pilot ölçekli ve laboratuvar ölçekli reaktörlerin çevrimdışı ölçümleri ile kıyaslamışlardır. 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 [24].

Vemuri (2004) bir optimizasyon çalışması yapmıştır. Optimum çözümü hesaplamak için önce bir model kullanmıştır. Sonra, kesinliği sağlamak için, operasyon süresince, optimum çözüm üzerinde periyodik düzeltmeler yapmıştır. Bu periyodik düzeltmeler için iki yaklaşım ileri sürmüştür: Ölçüm bazlı yaklaşım ve simülatör bazlı yaklaşım. İleri sürdüğü optimizasyon algoritmasını yarı kesikli reaktörde gerçekleşen dört farklı reaksiyona uygulamıştır. Sonuçta, ileri sürdüğü optimizasyon metodolojisini farklı simulasyon örnekleriyle göstermiştir. Bir biyoreaktörde yaptığı uygulama

sonucu, her iki yaklaşımın da geleneksel açık döngü operasyona göre üstün performans gösterdiğini ortaya koymuştur [25].

Wang ve ark. (2000), Genetik Algoritmanın polimer endüstrisine uygulanmasını incelemişlerdir. Bağlı üretimden dolayı, farklı ürünler ayrı ayrı üretilmemekte ve ürünlerin bağıl oranları ancak polimerizasyon reçetesinin seçimiyle değişmekteydi. Tesisin süresiz ve sürekli kısımlarını, non-lineer denklemlerin oluşmasına yol açacak şekilde, bir karıştırma safhasıyla birbirine bağladılar. Matematiksel modellerine genetik algoritmayı uygularken, kısıtlamaları da dikkate aldılar ve planın kalitesini ve algoritmanın performansını diğer matematiksel programlama algoritmaları ile karşılaştırmışlardır. Sonuçta, genetik algoritmanın uzun ölçüm zamanı şartlarında iyi sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [26].

Zavala ve ark. (2005), poliüretan kopolimerizasyon reaktörünün dinamik optimizasyonunu çalışmışlardır. Dinamik optimizasyon formülasyonu, çok karmaşık ve doğrusal olmayan bir diferansiyel denklemlerli sisteme dönüşmüştür. Non-lineer diferansiyel denklemlerli optimizasyon problemi, eşzamanlı bir yaklaşım kullanılarak çözülmüştür. Esas proses kontrol hedefi, işletim kısıtlamaları dikkate alınarak ve polimer ağı (jel molekül) oluşmadan, istenen süre içinde molekül ağırlık dağılımının maksimizasyonudur. Normalde, poliüretan üretimi kesikli reaktörlerde yapılmaktadır. Halbuki, kesikli operasyon, düşük molekül ağırlık dağılımına yol açmakta ve proses etkin bir şekilde gerçekleştirilmezse, polimer ağı elde etme olasılığı her zaman mevcut olmaktadır. Çalışmalarında, 1,4-bütadienol ve diamin eklenmesiyle ve reaktör sıcaklık profilinin manipülasyonu ile jel noktasının başlamasından kaçınılmasına dikkat edilerek, yarı-kesikli proseste yüksek molekül ağırlığı elde etmenin mümkün olduğunu bulmuşlardır [28].

Zeaiter ve ark. (2002), yarı-kesikli bir reaktörde, stirenin emülsiyon polimerizasyonunda, ürün parçacık boyut dağılımının ve molekül ağırlık dağılımının değişimini belirleyen detaylı bir dinamik model geliştirmişlerdir. Sıfır-bir kinetik gösteren bir sistem kullanılmış ve monomer dönüşümü, parçacık boyutu dağılımı ve

molekül ağırlık dağılımını belirten denge denkliklerinden oluşan model oluşturulmuştur. Model denklikleri, sıfır-bir rejimden psedo-yıgın rejimine geçişteki yüksek monomer dönüşümlü difüzyonun kontrol ettiği kinetiği de içermektedir. Model tahminlerinin deneysel sonuçlarla uyum sağladığı bulunmuştur. Parçacık büyümesinin ve parçacık boyut dağılımının monomer akış hızından büyük oranda etkilendiği bulunmuştur. Reaktör sıcaklığının, monomer akış hızındaki değişikliklere karşı duyarsız olan molekül ağırlık dağılımı üzerinde büyük etkisi olmuştur. Bu bulgular deneysel olarak da doğrulanmıştır. Sonuç olarak, parçacık boyutu dağılımının kontrolü için monomer akış hızının kullanılmasının, molekül ağırlık dağılımının kontrolü için de reaktör sıcaklığının kullanılmasının makul olduğunu ortaya koymuşlardır [29].

### 3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON

#### 3.1. Polimerler ve Genel Özellikleri

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

1920-1930'lara kadar, polimer malzemelere dayalı bazı endüstriler birbirinden bağımsız olarak gelişmiş ve doğal veya modifiye edilmiş doğal malzemelere dayalı üretim yapılmıştır. Polimerlerin kimyası ve fiziği yıllarca teknolojinin gerisinden geldi. 1920 yılında, Staudinger kauçuk gibi malzemelerin, küçük moleküllerin fiziksel birleşmesiyle oluşan bir yapı olmadığını, aslında oldukça yüksek molekül ağırlıklı uzun zincirli moleküller olduğunu savunan makromoleküller hipotezini ileri sürmüştür. Bu malzemeler, küçük moleküllerde kullanılan metotlarla kolaylıkla karakterize edilemediğinden, çoğu kimyacı, polimer araştırmasını kayda değer bir uğraş gözüyle bakmadı. Halbuki 1930'larda Emil Fischer'in proteinler, Meyer ve Mark'ın selüloz ve Carothers'in polikondensasyon üzerine yaptığı çalışmalar Staudinger'in fikirlerinin kabulü için bir temel oluşturdu. Yine, II. Dünya Savaşı, araştırmaların hızla arttığı ve teorilerin pratikle doğrulandığı bir dönem olarak kabul edilmeli. Debye'nin ışık saçınımı ile ilgili, Flory'nin viskoz akış ile ilgili çalışması ve Harkins'in emulsiyon polimerizasyonu ile ilgili teorisi hükümet tarafından desteklenmiş projeleri artırdı. Ziegler'in düzenli polimerler vermeyi sağlayan sentetik katalizörü bulması ve Natta'nın 1950'lerde bu sistemleri genişletmesi, polimer biliminde birçok temel görüşü değiştirmiştir [20].

Polimerlerin kullanımı, otomobil, gıda, giysi ve elektronik gibi birçok endüstriyel alanda devamlı olarak artmaktadır. Amerika'da son yirmi yılda plastik malzeme

üretimi beş kat artmıştır. Bu sayıya yeni ve farklı plastik malzemelerin araştırılması sayesinde ulaşılmıştır. Şu anda polipropilen neredeyse tüm otomobillerde kullanılmaktadır. Polietilentereftalattan (PET) yapılan alkolsüz içecek şişeleri cam şişelerin, polietilen (PE) plastik torbalar da manavlardaki kağıt torbaların yerlerini almışlardır.

Tüketiciler, birçok plastik ürünün aynı polimerden üretildiğini öğreniyorlar. Örneğin, arabaların alet düzeni panelinde ana malzeme olarak kullanılan PP, aynı zamanda araba aküleri, iç-dış döşeme, poliolefin giysilerde de kullanılmaktadır. Herbir kullanım için polimerin belirli bir özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu talepleri karşılamak için, polimer endüstrileri, yüksek kaliteli çok farklı ürünler imal etmektedir. Son yıllarda, polimer kalitesinin belirlenmesinin ciddiyeti artarken, ürün çeşitliliğinin artırılması için de tüketicilerden baskı gelmektedir. Gelecekteki polimer endüstrilerinde, imalat performansı ve güvenliği kadar, ürün kalitesini de maksimize edecek olan teknolojiler rekabet edecektir [20].

En önemli polimerlerden bazıları birden fazla monomerden oluşur. Bu tür polimerlere kopolimer denir. Çeşitli kopolimerler yapılabilir:

*Ardarda (alternatif) kopolimer*

...-A-B-A-B-A-B-A-B-...

Şekil 3.1. Ardarda kopolimer zinciri

*Blok kopolimer*

...-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-...

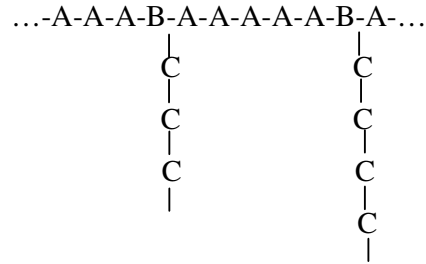
Şekil 3.2. Blok kopolimer zinciri

### Rasgele kopolimer

...-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-A-B-A-B-...

Şekil 3.3. Rasgele kopolimer zinciri

### Graft kopolimer



Şekil 3.4. Graft kopolimer zinciri [4]

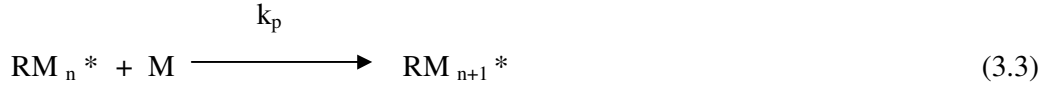
## 3.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerden polimere dönüşüm bakımından iki zıt davranış düşünelim. Tipik bir basamaklı (kondensasyon) polimerizasyonda, oluşan her polimer, bir monomer veya diğer polimerlerle reaksiyona girebilir. Herbir dimer, trimer... vs monomer kadar reaktiftir. Tipik bir zincir (katılma) polimerizasyonda ise, herbir polimer oldukça kısa bir sürede oluşur, ölü hale gelir ve kalan monomerle reaksiyon ile değişime uğramaz. Büyüyen zincirler monomer toplayabilir fakat ne monomer kendisi ve ne de ölü polimer monomer toplayamaz. Zincir polimerizasyonda, polimer oluşumu için gerekli üç aşama aşağıdaki gibidir[20].

1. Başlama: Aktif merkez oluşturma basamağıdır.



2.Çoğalma: Büyüyen zincirin ucuna daha fazla monomer eklenmesi basamağıdır.



3.Sonlanma: Aktif merkezin ortadan kaybolduğı basamaktır.



### 3.3. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon reaksiyonları, genellikle, aşağıdaki fiziksel sistemlerde yapılabilir:

*Blok (Kütle) polimerizasyonu:* Blok ya da kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Radikal polimerizasyonlarında blok polimerizasyonu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar bir hayli ekzotermik oldukları gibi, aktifleşme enerjileri de büyüktür. Ayrıca, birçok sistemde kendini gösteren jel olayı ısı değişimini güçleştirir.

*Çözelti Polimerizasyonu:* Polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun birçok sakıncaları önlenmiş olur.

Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Öte yandan, ortama katılan çözücü yeni bazı sorunlar getirir. Çözücüye zincir transferi en önemli sorundur. Ayrıca, saf polimerin elde edilmesinde, çözücünün artırılması güçlüklerle sağlanır.

*Süspansiyon Polimerizasyonu:* Polar olmayan birçok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer, sulu fazda 0,01-0,5cm



apında damlacıklar halinde dağıtılır (süspansiyon). Stabilizör katılır ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenir.

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon başlatıcısı monomer damlalarında çözünür. Her monomer damlası küçük bir blok polimerizasyon sistemini andırır. Bu damlalarda blok polimerizasyon kinetiği geçerlidir. Isı denetimi oldukça kolaydır. Ancak, elde edilen polimerik ürünün yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden arıtılması gerekir.

*Emülsiyon Polimerizasyonu:* Emülsiyon polimerizasyonu, radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntem sağlar. Bunun için, suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağılması gerekir. Bu tür polimerizasyon daha önce açıklanan süspansiyon polimerizasyonundan farklıdır. Dağılan monomer tanecikleri çok daha küçük olduğu gibi, polimerizasyon mekanizması da büsbütün değişiktir.

Emülsiyon yapıcı olarak ortama katılan maddeden gelen sakınca dışında, emülsiyon prosesinin diğer yöntemlerden belirgin üstünlükleri bulunur. Her şeyden önce emülsiyon sistemi kolayca denetlenebilir. Polimerizasyon ısısı kolayca alınabilir. Ortamın viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonlarına göre oldukça düşüktür. Emülsiyon polimerizasyonu ürünleri, başkaca bir ayırmaya uğratılmadan doğrudan doğruya, ya da gerekli bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir [4].

### **3.4. Polimerizasyon Reaktörleri**

Üç çeşit reaktör ele alınacaktır: kesikli (veya yarı-kesikli), borulu reaktör (PFR) ve sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR). Borulu reaktörde, adından da anlaşılacağı gibi, reaksiyona giren akışkan bir boru boyunca hareket eder. Bu reaktör, uzun ve ceketli bir tüp veya ısı transfer akışkanına batırılmış bir bobin olabilir. Eksenel yönde karışım yoktur. Borulu akış şartlarını gerçekleştirebilmek için akışkanın türbülanslı akışta olduğunu ve radyal yönde karıştırmamın çok iyi olduğunu varsayıyoruz.

Halbuki bu varsayımlar asla tamamen doğru olmaz ancak, birçok borulu reaktör için gerçeğe yakın bir tanımlamadır. Bu varsayımlarla, reaksiyon karışımındaki her bir eleman, reaktör içinde, kendinden önceki ve sonraki elemanlarla hiçbir etkileşim haline girmez, bu nedenle de kesikli reaktörün kinetiği ile aynıdır. Sürekli polimerizasyon reaktörlerinin diğer bir örneği de sürekli karıştırılmalı tank reaktördür. Bu reaktörde, reaktanlar reaktöre sürekli olarak pompalanırken, ürün sürekli olarak uzaklaştırılmaktadır. Reaktörün çok iyi karıştırıldığı varsayıldığından, ürün akımının bileşimi, reaktör içindekine eşittir. İyi bir karıştırma olmasından dolayı, reaktördeki her bir elemanın herhangi bir anda çıkış akımında olmak için şansı aynıdır. Borulu reaktörde ise, her bir elemanın reaktörde kalma süresi eşittir. Sayısal olarak en çok kullanılan polimerizasyon reaktörünün kesikli reaktör olduğu bilinmektedir. Buna rağmen yüksek hacimli polimerlerin üretimi için sürekli reaktörler kullanılmaktadır. Kesikli reaktörler, 5 galonluk pilot reaktörler ile 30.000 galonluk üretim reaktörleri arasında değişen bir boyuttadırlar. Genelde paslanmaz çelikten, polimerin duvarlara kalıntı bırakmasının fazla olduğu durumlarda ise cam kaplamadan imal edilmektedirler. Polimerizasyon ısısının uzaklaştırılması, ceketten soğutucu geçirilerek veya monomer ve çözücünün riflaksı ile sağlanmaktadır. Kesikli reaktörler çeşitli ürünlere uyum esnekliği gibi bir avantaja sahip olsa da, kesikler arasındaki değişiklikler önemli bir dezavantajdır. Tüm reaktanlar polimerizasyon başlangıcında reaktöre ekleniyorsa, reaktör kesikli çalışıyor olarak tanımlanır. Eğer bir reaktan polimerizasyon sırasında ekleniyorsa, reaktör yarı-kesikli çalışıyor olarak tanımlanır. Eğer, küçük bir başlatıcı akımı serbest radikal polimerizasyonu sırasında (polimerizasyon oranını kontrol etmek için) ekleniyorsa, reaktör kesinlikle yarı-kesikli bir prosesdir. Eğer 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. Aynı şekilde, tersinir polimerizasyonu monomerden polimere çevirmek için kondensasyon ürününün sürekli olarak uzaklaştırıldığı bir polimerizasyon kesinlikle yarı-kesikli olarak değerlendirilmelidir. 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 [21].

### 3.5. Polimerizasyon Reaktörlerinin Kontrolü

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.

Polimerizasyon reaktörlerinin otomatik kontrolü şu nedenlerle karmaşıktır:

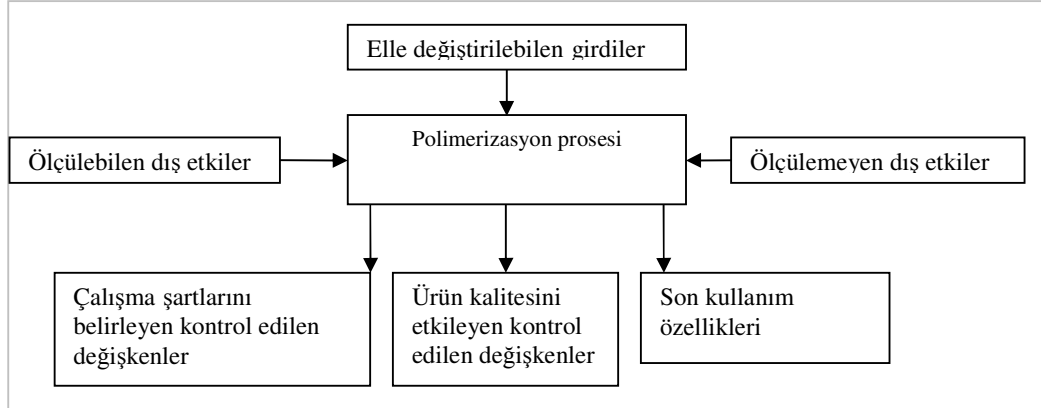
- Polimerizasyon prosesleri yüksek derecede non-lineerdir, lineer kontrolörlerin kullanımı çoğunlukla düşük performans vermektedir.
- Birçok polimerizasyon sistemleri açık-döngüde kararsızdır, dolayısıyla, güvenlik önlemleri çok önemli olmaktadır.
- Polimerizasyon reaktörlerinin kontrol sistemleri birçok değişkene bağlıdır. Proses etkileşimleri, ölü zaman ve kısıtlamalar, bu birimlerin kontrol sistemleri tasarımını karmaşıklaştırmaktadır.
- 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.

Molekül ağırlık dağılımının belirlenmesi birçok yolla yapılabilmektedir. En yaygın üç yöntem, ışık saçınımı, özgül viskozite ve büyüklükçe ayırma kromatografisidir. Seyreltik çözeltilerde, polimer molekülleri gevşek bobinler gibidirler. Bu yapılar küresele benzerdir ve sert küresel yapıların miktarı kadar ışık saçınımı yaparlar. Bu olaydan, ağırlık-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 büyüklükçe ayırma kromatografisidir (GPC). 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.

### **3.5.1. Proses değişkenleri**

Polimerizasyonda üretim hedefleri, özel bir uygulama için belirli özelliklere sahip bir polimer üretmektir. Uygulama için, prosesin ekonomisinin yanı sıra hangi hammaddelerin (monomer ve katalizör) uygun olacağının belirlenmesi gerekir ancak, reaksiyon şartları özenle kontrol edilmediği sürece istenen özelliklerde polimer elde edilemez. Polimerizasyon reaktörlerindeki kontrol stratejilerinin geliştirilmesi, önemli özelliklerin neler olduğunun, bu özelliklerin reaktör değişkenleriyle nasıl bağlantılı olduğunun ve de reaktör değişkenlerinin istenen seviyelerde çalışması için hangi girdilerin kullanılması gerektiğinin anlaşılmasına bağlıdır.

Polimerizasyon reaktörlerinin kontrolü için strateji belirlemede ilk yapılacak olan şey, sistemin bütün girdi ve çıktılarını kontrol edilenler, bu kontrolü gerçekleştirmek için ayarlanabilenler ve kişinin kontrolü dışında olanlar diye sınıflara ayırmaktır.



Şekil 3.5. Polimerizasyon proses değişkenleri

Sistem çıktıları üçe ayrılır: son kullanım özellikleri, ürün kalitesini etkileyen kontrol edilen değişkenler ve çalışma şartlarını belirleyen kontrol edilen değişkenler. Son kullanım özellikleri, polimerin uygulama için uygun olup olmadığını belirler. Bu özellikler, çekme dayanımı, çözünürlük, renk, parçacık boyutu, kırılma indisi... vb olabilir. Çoğu durumda, son kullanım özellikleri çevrimiçi olarak ölçülemez. Ürün kalitesini etkileyen kontrol edilen değişkenler arasında molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı, monomer dönüşümü, kopolimer bileşen dağılımı, kopolimer dizilim dağılımı ve dallanma derecesi sayılabilir. Bu değişkenlerin çoğu çevrimiçi olarak ölçülemez. Bu durumda yaklaşımımız, ölçülebilir değişkenlerin kapalı döngü kontrolü, ölçülemeyen değişkenlerin tahminlere dayalı olarak kontrolü ve tahmin edilemeyenlerin açık döngü kontrolü olmalıdır. Kapalı döngü kontrolden kastedilen, kontrol değişkeninin istenen değerden sapması durumunda, elle ayarlanabilen değişkenlerin kontrolüdür. Kapalı döngü kontrolün amacı, kontrol edilen değişkenin istenen değere getirilmesini ve bu noktada sabit tutulmasını sağlamaktır. Açık döngü kontrolden kastedilen şey ise, ölçülemeyen bir çıktının sabit bir değerde tutulmasını sağlamak için saptanabilir girdilerin kontrolüdür. Çalışma şartlarını belirleyen kontrol edilen değişkenler arasında sıcaklık, basınç, akış hızları sayılabilir. Bu değişkenler çoğunlukla ölçülebilir ve kapalı döngü kontrolleri yapılabilir. Polimerizasyon sisteminin girdileri, elle ayarlanabilen değişkenler ve dış etkilidir. Elle ayarlanabilen değişkenler, kontrol değişkenlerini istenen seviyelerde tutmak için ayarlanabilirler. Polimerizasyon proseslerindeki elle ayarlanabilen değişkenlerin en

çok kullanılanları, ısıtıcı veya soğutucu ortam akış hızları, basınç kontrolü için gaz veya sıvı akış hızları, monomer, çözücü veya başlatıcının akış hızları ve karıştırıcı hızıdır. Dış etkiler, kontrol mühendisinin kontrol edemeyeceği değişkenlerdir. Dış etkiler gelişigüzel olabilir de olmayabilir de. Gelişigüzel dış etkiler, prosesin kendi değişkenliğinden kaynaklanır. Örneğin, mekanik sorunlardan kaynaklanan, akış hızlarındaki kısa süreli değişiklikler veya besleme malzemelerinin günden güne değişen kaliteleri. Gelişigüzel olmayan dış etkiler ise, bilinen sebeplerden kaynaklanır. Örneğin, besleme malzemelerinin partiden partiye değişen kaliteleri. Bu tür dış etkilerin sebepleri bilinse de, sistemin dışındaki bazı sınırlamalar nedeniyle ortadan kaldırılamazlar. Bazı dış etkiler, gelişigüzel olsun veya olmasın, ölçülebilirler ancak yok edilemezler. Fakat bu dış etkilerin son ürüne olan etkisi elle ayarlanabilen değişkenleri kullanarak telafi edilebilir. Bu düzenleyici kontrolün bir işlevidir.

Proses değişkenleri her zaman bu şekilde sınıflandırlamayabilirler. Örneğin, sıcaklık, molekül ağırlığı ayarlamak için elle değiştirilebilir. Bu durumda, sıcaklık, molekül ağırlık kontrol döngüsü için bir ayarlanabilir değişken haline gelir, ancak aynı zamanda, ayarlanabilir değişken olarak soğutucu akış hızını kullanan bir sıcaklık kontrol döngüsünde, kontrol edilen değişken de olabilir.

Bütün proses değişkenleri, çoğu son kullanım özellikleri gibi, çevrimiçi olarak ölçülemeyebilirler. Ürün kalitesini etkileyen kontrol edilen değişkenlerin bazıları ölçülebilirken, çoğu ölçülemez. Bu değişkenlerin çevrimiçi ölçümü için teknoloji mevcut olsa da, bu sensörlerin fiyatı engelleyici olabilir. Molekül ağırlık dağılımını ölçen çevrimiçi büyüklükçe ayırma kromatografisi buna bir örnektir. Çalışma şartlarını belirleyen kontrol değişkenlerinin neredeyse tamamı ölçülebilir.

Kapalı döngü proses kontrolü ile ilgili son bir nokta, proseslerin sınırlamalar çerçevesinde çalıştırılması gerektiğidir. İyi bir kontrol sistemi, kısıtlamalara aykırı düşmeyecek şekilde, onları dikkate alarak çalışmalıdır. Örneğin, bir polimerizasyon reaktöründe, başlatıcı akış hızı, monomer dönüşümü veya molekül ağırlığını kontrol

edecek şekilde değiştirilebilir, ancak, polimerizasyon ısısı, reaktörün ısı transfer kapasitesini aştığı durumlarda, başlatıcı akış hızı da bu çerçevede sınırlandırılmalıdır. Bazı durumlarda, kontrol değişkenlerinin de sınırlandırılması gerekebilir. Proses davranışı bu tür sınırlandırmaların olduğu bölgede non-lineerlikte bir artış gösterdiğinden, bu durumlar problemlerin yoğun olduğu durumlardır.

Kesikli ve yarı-kesikli polimerizasyon kontrol sistemleri, genellikle, önceden programlanmış besleme, başlama ve durma işlemlerine sahiptir. Kesikli polimerizasyonlar, genelde sıcaklık kontrollü reaktörlerde gerçekleştirilir. Yüksek polimerizasyon ısını uzaklaştırmak için, ceketten akan bir soğutucu ile soğutma sağlanır. Eğer yapıştırıcılardaki gibi geniş bir molekül ağırlık dağılımı isteniyorsa, reaktör adyabatik olarak çalıştırılabilir. Eğer, monomer veya çözücülerden birinin buhar basıncı çok yüksekse, reaktörde basınç kontrolü de yapılabilir.

Başlatıcı veya katalizörün tümü reaksiyon başlangıcında eklenebilir veya bir kısmı polimerizasyon sırasında eklemek için saklanabilir. Eğer başlatıcının bir kısmı reaktöre sonradan veriliyorsa, bunun amacı polimerizasyon süresince sabit bir polimerizasyon hızı elde etmek için olabilir. Ayrıca, molekül ağırlık dağılımı çevrimiçi ölçülüyorsa, başlatıcı eklemesi, molekül ağırlığı düzenlemek için de yapılıyor olabilir. Kopolimerizasyonda, sabit kopolimer bileşen dağılımı almak için, daha reaktif olan monomer reaktöre sonradan eklenebilir. Monomer/başlatıcı beslenmesi veya sıcaklık değişimi gibi yörüngelerin belirlenmesi, kesikli ve yarı-kesikli reaktörlerde çevrimdışı olarak yapılır. Bu yörüngelerin belirlenmesi, önceki tecrübelerle dayalı olarak veya optimizasyon çalışmaları sonucunda yapılabilir. Optimizasyon için, polimerizasyon prosesinin gerçeğe uygun modelleri gereklidir. Detaylı matematiksel modelin olmamasından dolayı veya optimum yöntemi geliştirmek için gerekli zamanın eksikliğinden dolayı, çevrimiçi optimizasyonlar sıklıkla yapılmamaktadır.

Sürekli polimerizasyonda da, sıcaklık ve basınç kontrolleri kesikli sistemlerdeki gibi yapılmaktadır. Sürekli reaktörlerde, sıcaklık değişimleri yapmak yerine, farklı

sıcaklıklarda çalışan bir dizi reaktör kullanılmaktadır. Monomer dönüşümü, başlatıcı veya katalizör akış hızının elle değiştirilmesi ile ayarlanır. Eğer molekül ağırlık dağılımı çevrimiçi olarak ölçülüyorsa, başlatıcı akış hızı veya reaktör sıcaklığı molekül ağırlığı ayarlamak için kullanılabilir [21].

- Sıcaklık ölçümü: Neredeyse tüm kimyasal reaksiyonlarda, en önemli olan değişken, reaksiyon sıcaklığıdır. Polimerizasyonda da farklı değildir, reaksiyon sıcaklığının kontrolü veya bazı durumlarda sıcaklık-zaman profili gereklidir. Çoğu polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve başta proses güvenliği nedeniyle, reaksiyon sıcaklığının kontrolü gereklidir. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığı polimer ürünün özelliklerini etkilediğinden, kontrolü yapılmak zorundadır.

Genelde, polimerizasyon reaksiyonlarının sıcaklık ölçümleri, kimya endüstrisinde kullanılan aynı cihazlarla yapılmaktadır. Üç çeşit cihaz kullanılmaktadır: termokupllar, direnç termometreleri ve filled-bulb termometreleri. Bu cihazların hepsi, ölü zamanı olmayan birinci derece bir gecikme modeli ile karakterize edilebilen dinamik tepkiler gösterirler. Bu cihazlar için zaman sabitleri tabloda verilmektedir:

Çizelge 3.1. Sıcaklık ölçüm cihazları ve zaman sabitleri

<b>Cihaz</b>	<b>Zaman sabiti (saniye)</b>
Isılçift	30-60
Direnç termometresi	<5
Sıvı dolgulu termometre	60-120

- Basınç Ölçümü: Çoğu polimerizasyon prosesinde basınç ölçümü önemlidir. Ekzotermik kapalı reaktör sistemlerinde, reaksiyonun güvenle idare edilmesini sağlamak için, basınç ekranda görüntülenir. Ayrıca, bazı sistemlerde, moleküler yapılandırma ve reaksiyon hızı, basınçtan bağımsızdır. Bazı özel durumlarda, çıkıştaki basıncın ölçümü viskozite veya moleküler ağırlığa bağlı olabilir. İstenen kesinlik ve ses seviyesi bakımından, her bir polimerizasyon farklı basınç ölçücü



cihazlar gerektirir. Genelde, basınç üç temel teknikle ölçülür: sıvı kolonları (su veya cıva manometreli), mekanik algılama elemanları (diyaframlar veya Bourdon tübü), ve elektriksel-elektronik metotlar (gerinim ölçüsü, termal iletkenlik ölçüsü veya iyonizasyon ölçüsü). Bu metotlardan her biri farklı basınç aralıklarında ve farklı durumlarda kullanılırlar, ancak, genelde, bu cihazların yanıtları çok hızlıdır. Aslında, kimya endüstrisinde kullanılan çoğu basınç sensor/transmitter sistemlerinde, yanıt süresi bir saniye veya daha azdır. Çoğu polimerizasyonda rastlanan proses gecikmelerine kıyasla, basınç ölçümünün dinamiği önemsiz olarak değerlendirilir.

- Akış ve Ağırlık Ölçümü: Polimeri idare etmede anahtar etken, uygun reçete ve madde karışımını korumaktır. Çoğu polimerizasyon ve tüm kopolimerizasyonlarda, reaksiyona birden daha fazla madde reaksiyona girer. Örneğin, bazı emülsiyon polimerizasyonlarında, kontrol edilebilen konsantrasyonda, 20 kadar komponent reaktöre beslenmelidir. Kesikli sistemlerde, doğru reçete ile reaksiyon olabildiğince çabuk beslenir. Reaktörün beslemesi iki yolla yapılır:

- 1.Reaktördeki miktarı bir ölçekle görüntülemek ve komponentleri bir defada eklemek. Komponentin istenen ağırlığına ulaşıldığında, akış vanasına dijital bir sinyal gönderilir. Bu tür bir operasyon, programlanabilir bir kontrolörle çalışır.

2. Her bir maddenin akış hızı görüntülemek ve zamanla entegrasyonu ile toplam akışı bulmak. Yine, her bir komponentin istenen miktarına ulaşıldığında, akış vanası kapatılır.

Ağırlık ve akış hızı ölçümlerinde, büyük problemler, cihazın dinamiğinden kaynaklanmaz, çünkü cihaz proses dinamiğine kıyasla oldukça hızlıdır. Problemler, diğer faktörlerden kaynaklanır. Örneğin, bazı durumlarda, akış hızını standart diferansiyel basınç ölçümleriyle ölçmek mümkün değildir, çünkü görüntülenen malzeme, deliği tıkar veya çok viskozdur. Bu durumda, ultrasonik, türbin gibi yeni ölçüm metotları kullanılmalıdır.

• Bileşim ve Dönüşümün Ölçümü: Bu noktaya kadar bahsedilen ölçümlerin tamamı, baskın proses zaman sabitlerine kıyasla çok hızlıdır. Halbuki bileşim veya monomerden polimere dönüşümün ölçüldüğü durumda, bu genelleme geçerli değildir. Polimerizasyon sistemlerinde neden bileşim ölçümlerinin gerektiğinin iki temel sebebi vardır:

1. Polimerizasyonun başlangıcında ve polimerizasyon süresince, maddelerin uygun kombinasyonunda olmasını sağlamak,

2. Reaksiyonun kontrolünü kolaylaştırmak için, reaksiyonda gerçekleşen monomer dönüşümünü belirlemek.

İlk durumda, problem, genelde, reaksiyon karışımındaki kimyasal türlerin bir veya daha fazlasının konsantrasyonunu ölçmektir. Çoğunlukla, bu problem, ölçülecek komponentin özelliklerine dayalı uygun ölçüm teknikleri geliştirerek çözülür. Sıklıkla kullanılan teknikler arasında, spektroskopi, kalorimetre, ışık saçınımı, titrasyon, kromatografi, refraktif indisi, yoğunluk, termal iletkenlik ve buhar basıncı vardır.

Genelde problem, uygun analizin geliştirilmesi değil, bu analizin çevrimiçi ölçüme uygulanmasıdır. Bu problem, en belirgin kesikli polimerizasyonda görülür. Polimerizasyonu başlatan başlatıcı veya katalizör eklenmeden önce, komponentlerin bileşimi kesin olarak bilinmelidir. Bu bileşimi ölçen çevrimiçi bir cihaz yoksa numune alınır, laboratuara gönderilir, analiz ve rapordan sonra ancak harekete geçilebilmektedir. Diğer taraftan, bileşen kontrolünün önemli olduğu sürekli polimerizasyon sisteminde, çevrimiçi ölçüm cihazının yokluğu çok ciddi bir soruna yol açar. Operatör, analizleri bekleyerek, onlara göre çok dikkatli ayarlamaları yapmalıdır. Bileşim ölçümlerinde karşılaşılabilecek problem, analiz için sistemi tamamıyla temsil eden bir numune alabilmektir.

Polimer bileşimi veya dönüşümün ölçülmesi ise çoğu durumda daha zordur. Numune alma sırasında oluşan problemlerin yanı sıra, seçilen sınır şartlarının ölçme hatalarına sebep olması, numune alma aralıklarının uzun süreli olması gibi sorunlarla da karşılaşılabilir.

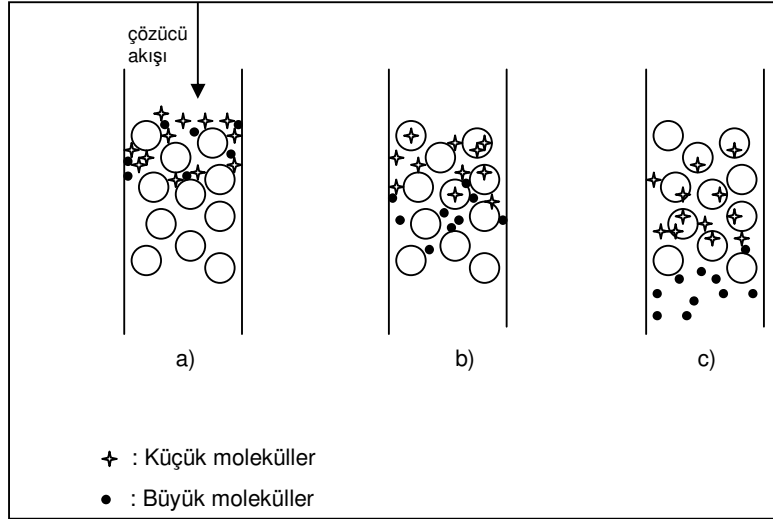
- Molekül ağırlık ve molekül ağırlık dağılımının ölçülmesi: Polimerin ürünün özelliklerini belirlemede en kesin yöntem molekül ağırlık ve molekül ağırlık dağılımının ölçülmesidir. Molekül ağırlık ölçümü için endüstriyel yaklaşımlar:

1.Son ölçümler: Bu teknik, pratikte en yaygın tekniktir. Son ürünün molekül ağırlık ve molekül ağırlık dağılımı anahtar özellik olarak düşünülerek, diğer proseslerin ve değişkenlerin molekül ağırlığa etkisi belirlenir. Yaygın bir örnek, istenen molekül ağırlığı elde etmek için, kesikli ve sürekli sistemlerde monomer dönüşümünün denetlenmesidir. Bu ölçüm şeklinde, asıl durum gözlenmez, diğer ölçümlerden tahmin edilir. Çoğunlukla, kontrol stratejisi açık döngülüdür. Ölçülen değişkenlerin ayar noktasındaki değişiklikler, molekül ağırlık veya molekül ağırlık dağılımının çevrimdışı ölçümleri hata verdikten sonra yapılır.

2.Çevrimdışı testler: Kalite kontrol laboratuvarları, genelde, molekül ağırlık ve molekül ağırlık dağılımını doğrudan gösteren cihazlara sahiptir. Bu amaçla kullanılan en yaygın teknik, büyüklükçe ayırma kromatografisidir(GPC). Sık sık analiz yapılmaz ve bir problem varsa bu testler çalıştırılır [21].

Büyüklükçe ayırma kromatografisi metodunun temelinde, gözenekli taneciklerle doldurulmuş bir kolon vardır ve bu kolonun bir ucundan küçük ve büyük moleküllerin karışımı verilir. Başlangıçta, polimerlerin taneciklere difüzyonunu sağlayan bir konsantrasyon farkı vardır. Fakat büyük moleküller bu taneciklerin içine giremezler. Sürekli bir çözücü akımı, büyük molekülleri kolon boyunca süpürür ve küçük moleküllerin de taneciklerin dışına ters difüzyonunu sağlar. Bu proses, örneğimiz kolonda olduğu sürece devam eder. Sonunda, örneğimiz kolonun diğer ucundan boşaltıldığı zaman, büyük moleküller kolonu önce terk ederken, taneciklere

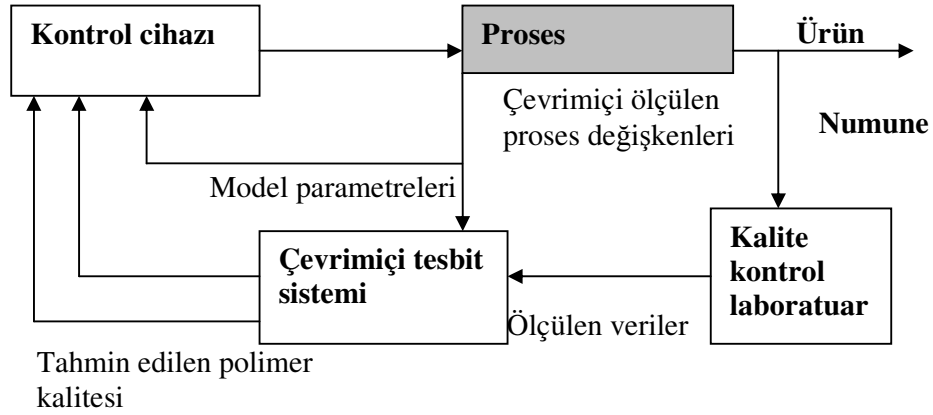
difüze ve ters difüze olduğu için geciken küçük moleküller kolonu sonra terkeder. Alınan örnekler farklı yollarla analiz edilebilir.



Şekil 3.6. GPC prosesi a) örneğin sisteme verilmesi b) çıkış c) çıkışın devamı [20]

3. Çevrimiçi ölçümler: Bu yaklaşım, endüstride en az kullanılan yaklaşımdır. Bu metodun farkı, son polimer ürünün özelliklerinin ölçmek için proseste çevrimiçi bir ölçme cihazının bulunmasına dayalıdır [21].

Erime indisi ve yoğunluk gibi polimer özelliklerinin çevrimiçi ölçümleri çok zordur. Diğer taraftan basınç, sıcaklık, akış hızı gibi proses değişkenleri kolaylıkla ve sıkça ölçülür. Anahtar polimer özellikleri için, çevrimiçi sensorların eksikliği, polimer tesisinin kalite kontrolünü zorlaştırır. Dolayısıyla, kritik polimer özellikleriyle ilgili sonuçlar çıkarmak için, proses değişkenleri kullanılmaktadır.



Şekil 3.7. Polimer çevrimiçi tespit sistemi

Belirtildiği gibi, bir polimer tesisinin kalite kontrolü, gelecek araştırmalar için çok önemli ve etkin bir alandır. İmalat tesisinde en yüksek kalite kontrolünü sağlamak için, teknolojileri üç anahtar alanda birleştirmek gereklidir, proses kontrol, algılama, ve optimizasyon. Böylece tüm tesisi idare eden akıllıca bir imalat sistemi oluşturulabilir. Böyle bir sistemi geliştirmenin en önemli faktörü kalite modellemesidir. Kalite modellemesi olmadan elverişli bir kalite kontrol başarılamaz[17].

#### 4. MATEMATİKSEL MODELLEME

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

$$\text{Birikim} = \text{Giriş} - \text{çıkış} + \text{üretim} - \text{tüketim} \quad (4.1)$$

##### 4.1. Reaktör ve Ceket İçin Enerji Denkleklere

Reaktör içinde tam karıştırma olduğu, karışımın ortalama ısı kapasitesinin sıcaklık ve derişime bağılı olmadığı, polimerizasyon başlama ve sonlanma basamaklarındaki ısının, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edildiğı ve monomerin sadece çoğalma basamağında tükendiğı durumlar için, reaktör için enerji denkleğie:

$$\frac{\rho C_p d(VT)}{dt} = \rho Q_f C_p (T_f - T) + Q_h + (-\Delta H)R_m V - UA(T - T_j) \quad (4.2)$$

$Q_h$  : Isıtıcıdan verilen ısı miktarı, cal/s

$R_m$  : reaksiyon hızı (mol/lit.s) =  $-k_p(k_d/k_t)^{1/2}[I]^{1/2}M$

$T_j$  : ceketteki soğutma suyu sıcaklığı =  $(T_{ji} + T_{jo})/2$

$U$  : Tüm ısı aktarım katsayısı =  $1/(S\mu_r^{0,33} + F)$

Burada S ve F sabittir. S=0,062345 ; F=0,06415

$$\mu_r = \mu_o + 0,9615 \frac{[(M_0 - M) MW]^{0,654}}{(I_0 - I)^{-0,588}}$$

$$\mu_0 = 3,727 \cdot 10^{-3} T_0 + 3,009 \cdot 10^{-3} M_0^2 - 327,6 I_0^3$$

olarak bulunmuştur[12].

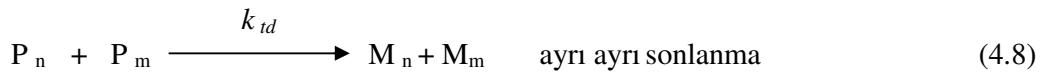
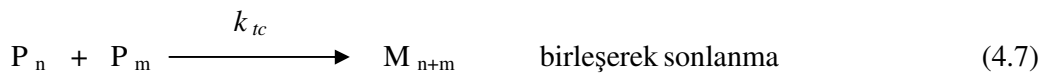
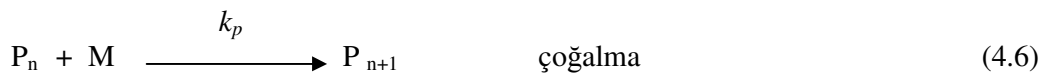
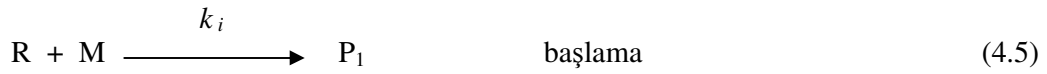
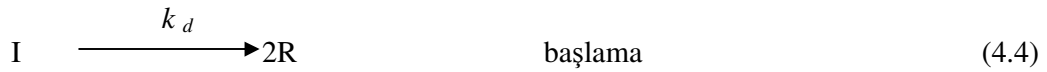
Soğutma suyunun yoğunluğu, ısı kapasitesi ve ceket giriş sıcaklığı sabit olduğunda ceket için enerji denkliği:

$$\frac{\rho_j V_j C_{pj} d(T_{jo})}{dt} = m C_{pj} (T_{ji} - T_{jo}) + UA(T - T_j) \quad (4.3)$$

#### 4.2. Monomer ve Başlatıcı İçin Kütle Denklikleri

Reaktörde tam karıştırma olduğu, yoğunluk artışının hacim ve kinetiğe etki etmediği, radikallerin zincire aktarılmadığı durumlar için:

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun mekanizması



düşünülerek, R ve P (tüm  $P_n$ 'lerin toplamı) için kütle denklikleri:

$$dR/dt = 2k_d I - k_i R M \quad (4.9)$$

$$dP/dt = k_iRM - k_tP^2 \quad (4.10)$$

Burada  $k_t = k_{tc} + k_{td}$  ve  $f$  başlatıcı verimidir. Başlatıcı verimi, 4.4. denkleminde oluşan, 4.5 denklemindeki zinciri başlatan radikallerin kesrini ifade eder. 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 etkili, yan reaksiyonlardır. Başlatıcının ayrışmasından hemen sonra, iki radikal, çözücü ve monomer moleküllerinin kafesine yakalanır. Yaklaşık  $10^{-10}$  saniyelik kısa bir sürede, radikallerden biri uzaklaşmadan, birbirleriyle reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar, başlatıcıyı oluşturmak için yeniden birleşme reaksiyonları veya polimerizasyonun başlamasını engelleyici yeni türlerin oluşumuyla sonuçlanan diğer yan reaksiyonlar olabilir.

Yatışkın hal yaklaşımı, serbest radikal sistemler için geçerli bir yaklaşımdır. R ve P için yatışkın hal yaklaşımı uygulanırsa (yani  $dR/dt$  ve  $dP/dt$  sıfıra eşitlenirse), yaşayan zincirlerin konsantrasyonu şöyle bulunur:

$$P = (2fk_dI/k_t)^{1/2} \quad (4.11)$$

Polimerizasyon için başlatıcı ve monomer kütle denkliği ise şöyle yazılır:

$$\frac{d(VI)}{dt} = Q_{f,i}I_f - QI - Vk_dI \quad (4.12)$$

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_{f,m}M_f - QM - Vk_pPM \quad (4.13)$$

$f=0,5$  için

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_{f,m}M_f - QM - Vk_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} M \quad (4.14)$$



Monomerin zamanla değişimi denkleminde, monomerlerin başlama basamağındaki tükenmesi düşük olduğu için ihmal edilmiştir.

Beslemede başlatıcı olmadığı, başlatıcının bir seferde atıldığı ve çıkış akımı alınmadığı durumda, başlatıcı için;

$$\frac{d(VI)}{dt} = -Vk_d I \quad (4.15)$$

$$V \frac{dI}{dt} + I \frac{dV}{dt} = -Vk_d I \quad (4.16)$$

$$\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{I}{V}\right) \frac{dV}{dt} - k_d I \quad (4.17)$$

Monomer için çıkış akımı alınmadığı durumda;

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_{f,m} M_f - Vk_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} M \quad (4.18)$$

$$V \frac{dM}{dt} + M \frac{dV}{dt} = Q_{f,m} M_f - Vk_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} M \quad (4.19)$$

$$\frac{dM}{dt} = -\left(\frac{M}{V}\right) \frac{dV}{dt} + \frac{Q_{f,m} M_f}{V} - k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} M \quad (4.20)$$

Başlatıcı etkinliği de dikkate alınarak yeniden düzenlenir ve  $k_1 = k_p (2fk_d / k_t)^{1/2}$  alınırsa,

$$\frac{dM}{dt} = -\left(\frac{M}{V}\right) \frac{dV}{dt} + \frac{Q_{f,m} M_f}{V} - k_1 [I]^{1/2} M \quad (4.21)$$

Yarı-kesikli reaktördeki serbest radikal polimerizasyonu için sıfırıncı dereceden moment ve ikinci dereceden moment denklileri şöyledir:

$$\frac{d(V\mu_0)}{dt} = (k_{fm}M + k_{td}P + k_{fs}S)PV\alpha + 0,5k_{tc}P^2V \quad (4.22)$$

$$\frac{d(V\mu_2)}{dt} = \frac{[(k_{fm}M + k_{td}P + k_{fs}S)(\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{tc}P(\alpha + 2)]VP}{(1 - \alpha)^2} \quad (4.23)$$

Burada  $k_{fm}$ ,  $k_{td}$ ,  $k_{fs}$  ve  $k_{tc}$  sırasıyla monomere zincir transferi, oransızlaşma ile sonlanma, çözücüye zincir transferi ve bağlama ile sonlanma reaksiyon hız sabitleridir.  $k_{fm}$ ,  $k_{td}$ ,  $k_{fs}$  sabitleri ihmal edilecek olup,  $k_t = k_{tc} + k_{td}$  olduğundan dolayı  $k_{tc} = k_t$  olarak alınacaktır. Bu denklemlerde  $\alpha$  değeri aşağıdaki formüldeki gibidir:

$$\alpha = \frac{k_p M}{(k_p - k_{fm})M + k_{fs}S + k_t P}$$

Sıfırıncı dereceden moment denklemi üzerinde gerekli düzenlemeler yapılarak Eş. 4.25' deki denklem elde edilmiştir.

$$V \frac{d\mu_0}{dt} + \mu_0 \frac{dV}{dt} = 0,5 k_t \left[ \left( \frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{1/2} \right]^2 V \quad (4.24)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = 0,5 k_d I - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (4.25)$$

Monomer ve başlatıcı için oluşturulan kütle denklileri kullanılarak her bir saniyedeki monomer konsantrasyonu (CM), başlatıcı konsantrasyonu (CI), monomeren polimere dönüşüm (X) ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $MW_n$ )

değerlerini hesaplayan bir Excel programı hazırlanmış ve bu program kullanılarak minimum sürede hedeflenen dönüşüme ve hedeflenen sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmayı sağlayacak optimum reaktör sıcaklığı değeri deneme yanılma yolu ile bulunmuştur.

Bu hesaplamalar için gerekli kinetik sabitleri, başlangıç anındaki monomer ve başlatıcı konsantrasyonları, sıfırıncı dereceden moment değerlerinin yanı sıra monomerin molekül ağırlığı ve beslemenin sisteme verildiği akış hızı değerleri de programa yazılmıştır. Optimum reaktör sıcaklığı değeri (T°K) ile elle ayarlamalar yapılarak, hedeflenen dönüşüm ve sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşılan minimum süre tespit edilmiştir ve bu andaki sıcaklık (T°K) reaktörün set sıcaklığı olarak alınmıştır.

Monomerden polimere dönüşümün hesaplanması için Eş. 4.26 ve sayıca ortalama molekül ağırlığının hesaplanması için Eş. 4.27 kullanılmıştır.

$$X = 1 - \frac{M}{M_0} \quad (4.26)$$

$$MW_n = MW * M_0 * X / \mu_0 \quad (4.27)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
3	$E_p=34200 \text{ J/mol K}$	34200							
4	$A_p=2,6E+16 \text{ 1/sn}$	2,60E+16							
5	$E_1=23320$	23320							
6	$A_1=4,78E+10$	4,78E+10							
7	$E_2=7020 \text{ J/mol K}$	7020,00							
8	$A_2=1,255E9 \text{ 1/mol sn}$	1,255E+09							
9	$i_0=0,0255 \text{ mol/l}$	0,0255							
10	$M_0=6,092 \text{ mol/l}$	6,092							
11	$V_0=0,55 \text{ lt}$	0,55							
12	$M_{0,p}=0$	0							
13	$MW=104,14 \text{ gr/mol}$	104,14							
14	$Q_p=0,135E-3 \text{ lt/sn}$	0,000135							
15	$T \text{ } ^\circ\text{K}$	379,46							
16	zaman(s)	1	2	3	4	5	6	7	8
17	$V=V+Q_p$	0,55014	0,55027	0,55041	0,55054	0,55068	0,55081	0,55095	0,55108
19	$K_1=A_1 \cdot \text{EXP}(-E_1/(1,987 \cdot T))$	1,77E-03	1,77E-03	1,77E-03	1,77E-03	1,77E-03	1,77E-03	1,77E-03	1,77E-03
20	$dM=(-K_1 \cdot CM \cdot CI \cdot S)-(CM \cdot Q_p/V)+(Q_p \cdot 0,70 \cdot M_0/V)$	-0,002169	-0,002167	-0,002165	-0,002163	-0,002161	-0,002159	-0,002157	-0,002155
21	$CM=CM+dM \cdot TT$	6,0898	6,0877	6,0855	6,0833	6,0812	6,0790	6,0769	6,0747
23	$K_2=A_2 \cdot \text{EXP}(-E_2/(1,987 \cdot T))$	5,20E-04	5,20E-04	5,20E-04	5,20E-04	5,20E-04	5,20E-04	5,20E-04	5,20E-04
24	$dI=(-K_2 \cdot CI \cdot S)-(CI \cdot Q_p/V)$	-1,95E-05	-1,95E-05	-1,95E-05	-1,95E-05	-1,94E-05	-1,94E-05	-1,94E-05	-1,94E-05
25	$CI=CI+dI \cdot TT$	0,02548049	0,02546099	0,02544150	0,02542204	0,02540259	0,02538316	0,02536374	0,02534434
27	$DÖNÜŞÜM=X=1-(CM/CM_0)$	0,0004	0,0007	0,0011	0,0014	0,0018	0,0021	0,0025	0,0028
29	$dMU_0=(0,5 \cdot K_2 \cdot CI)-(MU_0 \cdot Q_p/V)$	0,00000663	0,00000662	0,00000661	0,00000661	0,00000660	0,00000659	0,00000659	0,00000658
30	$MU_0=MU_0+dMU_0$	0,00000663	0,00001325	0,00001986	0,00002647	0,00003307	0,00003967	0,00004625	0,00005284
31	$MW_{rx}=MW \cdot M_0 \cdot X/MU_0$	34076	34078	34080	34083	34085	34087	34089	34091
32	zaman(s)	256	257	258	259	260	261	262	263
33	$V=V+Q_p$	0,58456	0,58469	0,58483	0,58496	0,58510	0,58523	0,58537	0,58550
34									

Şekil 4.1. İstenen dönüşüme minimum sürede ulaşmak için gerekli optimum sıcaklığı bulmak için kullanılan Excel programı

## 5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL

### 5.1. PID Kontrol Algoritmasına Genel Bir Bakış:

PID, modern kontrol teorisinin ortaya çıkışından bu yana en çok kullanılan kontrol algoritmalarının başında gelmiştir. Parametre ayarı iyi yapılmış bir PID kontrol edici rejim halindeki bir prosesin hassas kontrolünde oldukça başarılıdır. Ancak bu algoritma, endüstriyel uygulamalarda çok sık karşılaşılan, ayar noktasının (set point) değişimi, çalışma şartlarının değişimi, sistemin durdurulup tekrar çalıştırılması ve dış etkilerin olması gibi durumlarda prosesin değişik kriterlere göre optimumda kontrol edilmesine engel oluşturabilmektedir.

Adını, Türkçeleri Oransal, İntegral, Türev olan Proportional, Integral, Derivative kelimelerinin baş harflerinden alan bu algoritmanın bileşenleri şunlardır:

*Oransal Kontrol:* Herhangi bir geri besleme sisteminden alınan bilginin istenen değerle karşılaştırılması ve hata ile orantılı kontrol sinyali üretilmesi.

*İntegral İşlemi:* Proses hatasının zaman integralinin alınarak belli bir oranda kontrol sinyaline eklenmesi.

*Türev İşlemi:* Prosesin izlenmesi sonucu elde edilen birim zamandaki proses değişim bilgisinin belli bir oranda kontrol sinyaline katkıda bulunması.

Oransal, integral ve türev işlemlerinin hangi ağırlıkta çıkış sinyaline etki edeceğinin saptanmasına ise parametre ayarı (tuning) diyoruz.

P(t), I(t) ve D(t) sırası ile aşağıda tanımları verilecek olan oransal, integral ve türev işlemlerini temsil ederse denklemler aşağıdaki şekilde yazılabilir[7].

$$\text{Çıkış}(t) = P(t) + I(t) + D(t)$$

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

$$I(t) = K_I \int e(t) dt \quad (5.2)$$

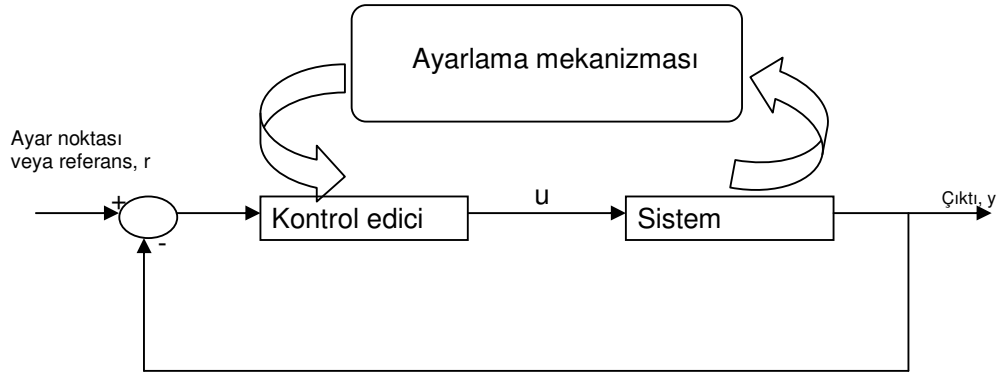
$$D(t) = K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (5.3)$$

$e(t)$ =ayar noktası(t) - proses değeri(t)

PID denetleyici, üç temel denetleyici etkisinin üstünlüklerini tek bir birim içinde birleştiren bir denetim etkisidir. İntegral etki sisteminde ortaya çıkabilecek kalıcı durum hatasını sıfırlarken türev etkide, yalnızca PI denetleyici etkisi kullanılması haline göre sistemin aynı bağıl kararlılığı için cevap hızını artırır. Buna göre PID denetleyici organı sistemde sıfır kalıcı durum hatası olan hızlı bir cevap sağlar. Burada  $K_p$ ,  $K_I$  ve  $K_D$  parametrelerinin uygun bir ayarı ile uygun bir denetleyici sağlanabilir. Eğer bu katsayılar uygun bir şekilde ayarlanmayacak olursa, PID denetleyicinin sağlayacağı üstün özelliklerden yararlanılamaz [2].

## 5.2. Kendinden Ayarlamalı Sistem

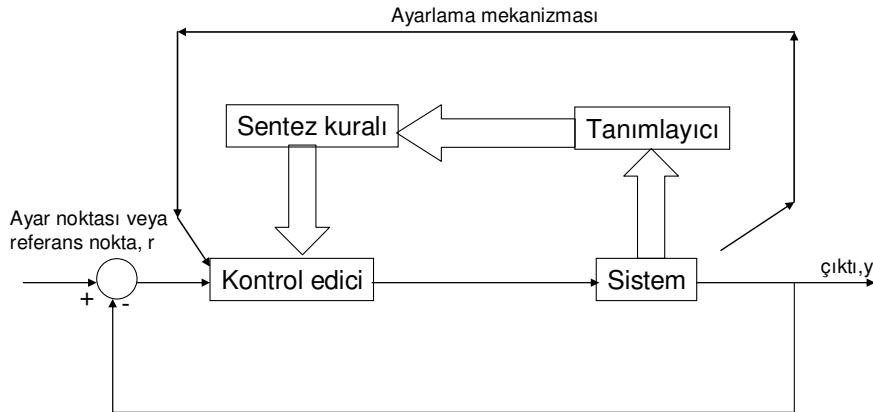
Kendinden ayarlamalı sistemde, ana felsefi basamak, zamanla değişebilen kontrol algoritmalarının kullanılmasıdır. Özellikle, kendinden ayarlamalı sistemin ana fikri, belirli bir ihtiyaç veya durumu sağlamak için, parametrelerini otomatik olarak değiştiren bir algoritma kurmaktır. Bu da, gerekli performansı sağlamak için, sistemi ekranda görüntüleyen ve kontrol edicinin katsayılarını ayarlayan bir ayarlama mekanizmasının sisteme eklenmesiyle yapılır. Şekil 5.1 bu durumu göstermektedir.



Şekil 5.1. Kendinden ayarlamalı kontrol kavramı

### 5.2.1. Kendinden ayarlamalı kontrol edici

Otomatik ayarlama mekanizması elde eden kendinden ayarlamalı kontrol edicinin felsefesi, ölçülen girdi ve çıktı verilerini kullanarak sistemi tanımlamak ve sonra da tanımlanan sistemi kullanarak uygun bir kontrol edicinin oluşturulmasıdır. Bu, Şekil 5.2'de gösterilmektedir[25].



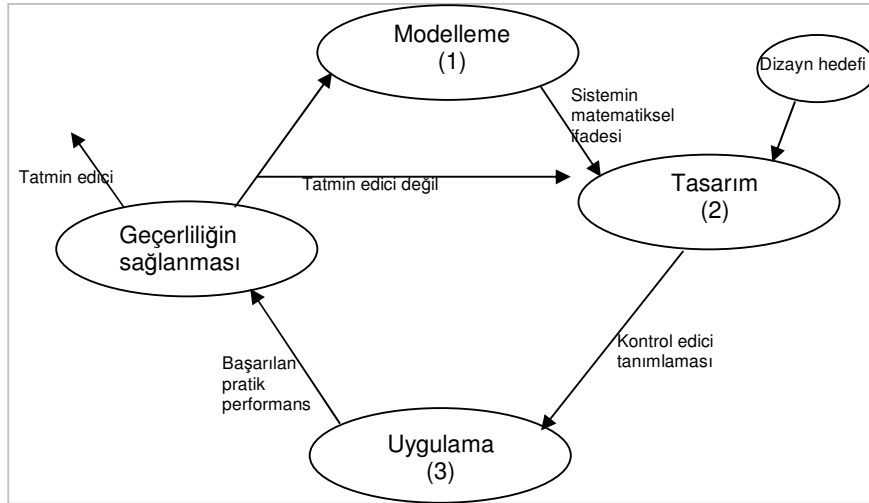
Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı kontrol edici

### 5.2.2. Kendinden ayarlamalı sistemin yapısı

Kendinden ayarlamalı sistemin amacı, bir şekilde, kontrol sisteminin belli faaliyetlerini otomatikleştirmektir. Bunun nasıl yapıldığının açıklanmasından önce, hazırlık olarak, bu faaliyetlerin neler olduğunu düşünmek gerekir.

Kontrol sistemindeki ana taslak şunlardan oluşur:

- sistemin modellenmesi,
- kontrol edicinin tasarımı,
- kontrol edicinin uygulanması.



Şekil 5.3. Kontrol sistemi tasarımında üç aşama:Modelleme,Tasarım,Uygulama

1.basamakta, mühendis, ilk olarak, elindeki problemle ilgili, sistemin matematiksel ifadesini oluşturmalıdır. 2.basamakta, matematiksel ifade, seçilen deneysel hedefi gerçekleştirecek kontrol edici için şartları sağlayacak bir algorithmada kullanılacaktır. 3.basamakta, bu şartlar uygulanacak ve tasarım hedefine göre geçerliliği sağlanacaktır. Bu üç basamak arasındaki geçerliliğin sağlanması aşaması, başarı için şarttır. Kendinden ayarlamalı sistemin bir avantajı, geçerliliğin sağlanması aşamasını çok daha hızlı olmasına yol açan, bu sıralamanın çevrimiçi olarak yapılmasıdır [24].

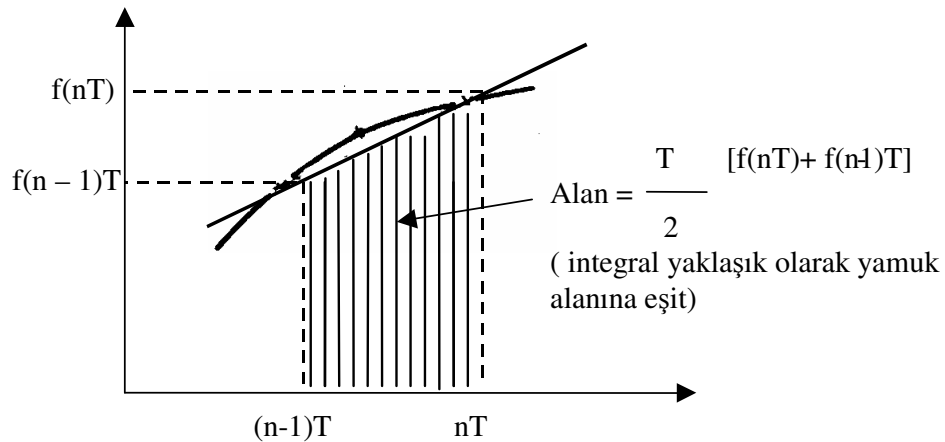


### 5.3. Kendinden Ayarlamalı PID

PID kontrol ediciler, proses kontrol uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar ve belki de en çok rastlanan kontrol edici çeşididir. Popülerlikleri, kullanım kayıtlarıyla beraber, üç terimlik geri besleme prensiplerinin operatör personeli tarafından anlaşılmasından kaynaklanmaktadır. Proportional (oransal), integral ve derivative (türevsel) terimleriyle ilişkilendirilen katsayılar, tesisten istenen yanıt alınana kadar, bilgisayarlı kontrol programına veri girişi ile ayarlanabilmektedir. Burada bir sorun ortaya çıkar ki, zamanla ve modifikasyonlar yapıldıkça ortaya çıkan proses değişimlerini etkisiz hale getirmek için, genelde periyodik yeniden-ayarlamalar gerekmektedir. Bu durumda, bu tür değişikliklerin otomatik olarak dikkate alınacağı adaptif çeşitli bir PID kontrol edicinin uygulanması mantıklı görünmektedir [9].

### 5.4. Kontrol algoritmalarının hız şekli

Bu yöntem ardışık iki örnekleme anlarındaki kontrol edici çıkış sinyallerinin farkının alınması temeline dayanır.



Şekil 5.4. Trapezoidal kuralına göre iki örnekleme aralığı arasındaki integral

Yamuk kuralı uygulanarak integral terimi ve türev terimi için geriye dönüş fark yöntemi uygulanırsa

n. andaki bir PID kontrol edici çıktı sinyali

$$u_n = K_c [e_n + \frac{\Delta T}{2\tau_I} \sum_{k=0}^{n-1} (e_k + e_{k+1}) + \frac{\tau_D}{\Delta T} (e_n - e_{n-1})] \quad (5.4)$$

bir önceki andaki (n-1 anındaki) PID çıktı sinyali

$$u_{n-1} = K_c [e_{n-1} + \frac{\Delta T}{2\tau_I} \sum_{k=0}^{n-2} (e_k + e_{k+1}) + \frac{\tau_D}{\Delta T} (e_{n-1} - e_{n-2})] \quad (5.5)$$

Eş. 5.4 Eş 5.5' den çıkarılırsa

$$\Delta u_n = K_c [(1 + \frac{\Delta T}{2\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta T})e_n + K_c [(\frac{\Delta T}{2\tau_I} - 1 - \frac{2\tau_D}{\Delta T})e_{n-1} + K_c \frac{\tau_D}{\Delta T} e_{n-2}] \quad (5.6)$$

$$\Delta u(t) = K_c [(1 + \frac{\Delta T}{2\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta T}) + (-1 - \frac{2\tau_D}{\Delta T} + \frac{\Delta T}{2\tau_I})z^{-1} + (\frac{\tau_D}{\Delta T})z^{-2}] e(t) \quad (5.7)$$

$$e(t) = [r(t) - y(t)] \quad (5.8)$$

$\Delta T$ : Örnekleme adım aralığı

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

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (5.9)$$

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} \quad (5.10)$$

$R = 1 - z^{-1}$  yazılırsa

$$u(t) = \frac{[r(t) - y(t)][s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}]}{[1 - z^{-1}]} \quad (5.11)$$

elde edilir.

$$s_0 = K_c \left[ \left( 1 + \frac{\Delta T}{2\tau_1} + \frac{\tau_D}{\Delta T} \right) \right] \quad (5.12)$$

$$s_1 = K_c \left[ \left( -1 - \frac{2\tau_D}{\Delta T} + \frac{\Delta T}{2\tau_1} \right) \right] \quad (5.13)$$

$$s_2 = K_c \left( \frac{\tau_D}{\Delta T} \right) \quad (5.14)$$

$$K_1 = \frac{K_c}{\tau_1} \quad (5.15)$$

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

Eş.5.15 ve Eş.5.16 ile gösterilen değerleri Eş.5.12-Eş.5.14 eşitliklerinde yerine yazılırsa  $K_c$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_D$  değerleri aşağıdaki şekilde olur:

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

$$K_1 = \frac{s_0 + s_1 + s_2}{\Delta T} \quad (5.18)$$

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

Veya

$$\tau_1 = \frac{K_c}{K_1} = \frac{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2}{(s_0 + s_1 + s_2)/\Delta T} \quad (5.20)$$

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

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

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

Eş.5.23 modelindeki eşitlikte  $u(t)$  yerine Eş.5.9' deki değeri yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$y(t) = \frac{B}{A}z^{-1} \left[ \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \right] + \frac{C}{A}e(t) \quad (5.24)$$

$$\left[ 1 + z^{-1} \frac{BS}{AR} \right] y(t) = z^{-1} \frac{BS}{AR} r(t) + \frac{C}{A}e(t) \quad (5.25)$$

$$y(t) = \frac{z^{-1}BS}{AR + z^{-1}BS} r(t) + \frac{RC}{AR + z^{-1}BS} e(t) \quad (5.26)$$

Tailoring Polinomu olarak adlandırılan T polinomunun kutupları sistem tasarımcısı tarafından seçilir.

$$T = AR + z^{-1}BS \quad (5.27)$$

T polinomunun dereceleri arasında şu bağıntı vardır:

$$n_a + n_r = n_b + n_s + 1 = n_t \quad (5.28)$$

S polinomunun derecesi 2 , R polinomunun derecesi 1 alınmış A polinomunun katsayısı 2 , B polinomunun katsayısı 0 alınarak

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

sağlanmıştır.

İkinci derece bir sistemin transfer fonksiyonu

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1}}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} u(t) \quad (5.29)$$

şeklindedir.

Eş.5.29' de u(t) yerine Eş. 5.12'deki değeri yazılırsa;

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{\underbrace{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}_{T \text{ polinomu}}} \quad (5.30)$$

Ayrıca T polinomu aşağıdaki şekilde de tanımlanabilir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \quad (5.31)$$

$t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  kullanıcı tarafından seçilir. S polinomunun katsayıları aşağıdaki denklemlerden hesaplanır:

$$s_0 = \frac{(t_1 - a_1 + 1)}{b_0} \quad (5.32)$$

$$s_1 = \frac{(t_2 - a_2 + a_1)}{b_0} \quad (5.33)$$

$$s_2 = \frac{(t_3 + a_2)}{b_0} \quad (5.34)$$

$s_0$ ,  $s_1$  ve  $s_2$  değerleri hesaplandıktan sonra Eş.5.12-Eş.5.14 numaralı denklemlerden  $K_c$ ,  $\tau_d$ ,  $\tau_I$  değerleri hesaplanır [11].

## 6. GENETİK ALGORİTMA

Genetik algoritmalar yapay zekânın 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 (Evolutionstrategie)" 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 (Adaption in Natural and Artificial Systems)" 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 imkânsız olan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Çok genel anlamda genetik algoritmanın üç uygulama alanı bulunmaktadır. Bunlar deneysel çalışmalarda optimizasyon, pratik endüstriyel uygulamalar ve sınıflandırma sistemleridir.

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

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

## **6.1. Genetik Algoritma Tekniği**

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

### **6.1.1. Genetik Algoritmanın aşamaları**

- i. Başlangıç: n adet kromozom içeren popülasyonun oluşturulması (problemin uygun bir çözümü)
- ii. Uyumluluk: her x kromozomu için uyumluluğun  $f(x)$  değerlendirilmesi,
- iii. Yeni popülasyon: Yeni popülasyon oluşuncaya kadar aşağıdaki adımların tekrar edilmesi,
  - Seçim: İki ebeveyn kromozomun uyumluluğuna göre seçimi (daha iyi uyum seçilme şansını artırır.),
  - Çaprazlama: Yeni bir fert oluşturmak için ebeveynlerin bir çaprazlama olasılığına göre çaprazlanması. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne veya babanın kopyası olacaktır.
  - Mutasyon: Yeni ferdin mutasyon olasılığına göre kromozom içindeki konumu (lokus) değiştirilir.

- Ekleme: Yeni bireyin yeni popülasyona eklenmesi.

iv. Değiştirme: Algoritmanın yeniden çalıştırılmasında oluşan yeni popülasyonun kullanılması,

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

vi. Döngü: ii. 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.

### **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:

Kromozom1 : 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 **X** 00100110110

Kromozom 2 : 11011 **X** 11000011110

Birey 1 : 11011 **X** 11000011110

Birey 2 : 11011 **X** 00100110110

Çaprazlama yapılacak konum rasgele seçilir ( **X** ). 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 gerçekleşikten 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

*Çaprazlama ve Mutasyon olasılığı:* 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 ise 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.

*Diğer parametreler:* 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 popülasyon sayısını artırmanın bir yararı olmadığını göstermiştir.

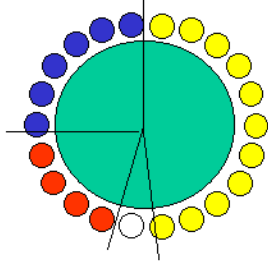
Yeni bireyler uyumluluğa göre veya rasgele olarak seçilebilir. Yeni bireylerin tamamen rasgele seçilme durumunda yakınsama zorlaşabilir. Tüm bireyler uyumluluğa göre seçildiğinde ise yeni kuşak içinde bölgesel yakınsamalar olabilir. Bu sorunların üstesinden gelmek için belli bir oranda uyumluluk seçimi 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, Boltzman seçimi, turnuva seçimi, sıralı seçim 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. Bunu önlemek için sıralı seçim kullanılabilir. Sıralı seçimde 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[11].



Şekil 6.1. Rulet Seçimi. Seçim yapmak için top atıldığında sarı alanlarda durma olasılığı daha yüksektir.

## 6.2. Genetik Algoritma Kullanılarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması

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

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

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

$$0 + \frac{1}{2^9 - 1} * (60 - 0) = 0,117 \text{ 'lik bir hassasiyet elde etmiş oluruz.}$$

Bundan sonra yapılması gereken işler aşağıda verilen adımları içerir.

- (i) Populasyon boyutunu belirle,
- (ii) Her bir bireyi uygunluk fonksiyonuna göre değerlendir,
- (iii)Çaprazlama ve mutasyon gibi genetik işlemleri uygula,
- (iv)Optimum sonuç bulunana kadar (ii) adımdan devam et [2].

## 7. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMULASYON

Çalışmanın teorik kısmında Fortran programlama dili kullanılmıştır.

Hesaplama için gerekli ön bilgilerin verildiği ana programın yanı sıra birçok alt program kullanılmıştır. Soğutma ceketli yarı-kesikli polimerizasyon reaksiyonu için geliştirilen enerji ve kütle denklileri, N=2, 3, 4, 5 için tanımlanan F(N), DERIVS alt programına yazılmıştır. Bu denklemlerin integrasyonu, 4. mertebe Runge Katta Feldberg yönteminin kullanıldığı RKFSYS alt program ile yapılmıştır. CONTROL alt programında, Genetik Algoritmanın uygunluk fonksiyonu olarak seçilen, hatanın mutlak değerinin integrali (IAE)

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

kullanılarak dört ayar parametresi ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_0$ ,  $t_1$ ) bulunmuştur. Bu dört ayar parametresi ve  $t_2=t_3=0$  kullanılarak, FAZST alt programında  $K_p$ ,  $\tau_1$  ve  $\tau_D$  bulunmaktadır.

$s_0 = (t_1 - a_1 + 1)/b_0$ ,  $s_1 = (t_2 - a_2 + a_1)/b_0$  ve  $s_2 = (t_3 + a_2)/b_0$  kullanılarak,

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

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

$$\tau_D = K_D / K_c = [s_2 \Delta T] / [s_0 - s_1 - 3s_2 / 2]$$

eşitliklerinden faydalanılarak  $K_c$ ,  $\tau_1$  ve  $\tau_d$  değerleri hesaplanmıştır.  $\Delta u_n$  hesaplanarak yeni çıkış değeri bulunur.

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

## **8.VISIDAQ PROGRAMLAMA**

Visidaq programı, Advantech firması tarafından hazırlanmış bir programdır.

### **8.1. Modül Tanımlamaları**

#### **8.1.1. Görev tasarımcısı (Task designer)**

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

#### **8.1.2. Gösteri tasarımcısı (Display designer)**

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

#### **8.1.3. Rapor tasarımcısı (Report designer)**

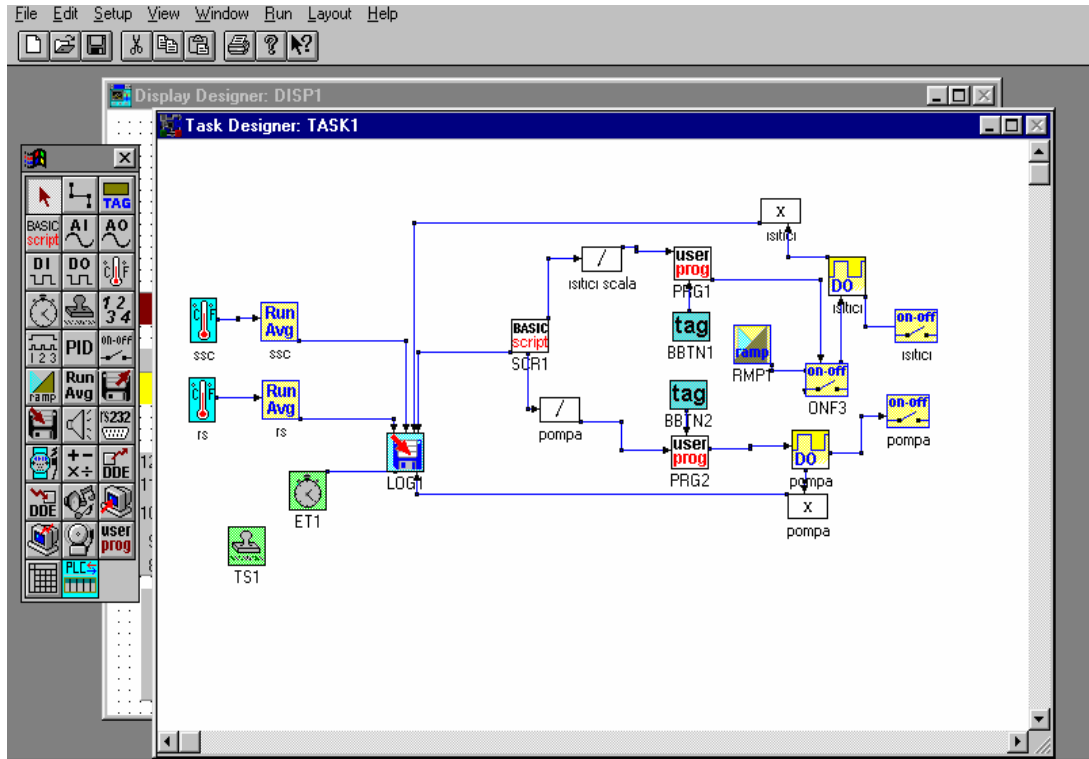
Rapor tasarımcısı, kullanıcı tarafından şekillendirilebilen rapor içerikleridir. TAG verilerini belli zaman aralıklarında alır ve otomatik olarak raporları yazar.

#### **8.1.4. Senaryo tasarımcısı (Script designer)**

Visual Basic uyumlu senaryo programıdır.

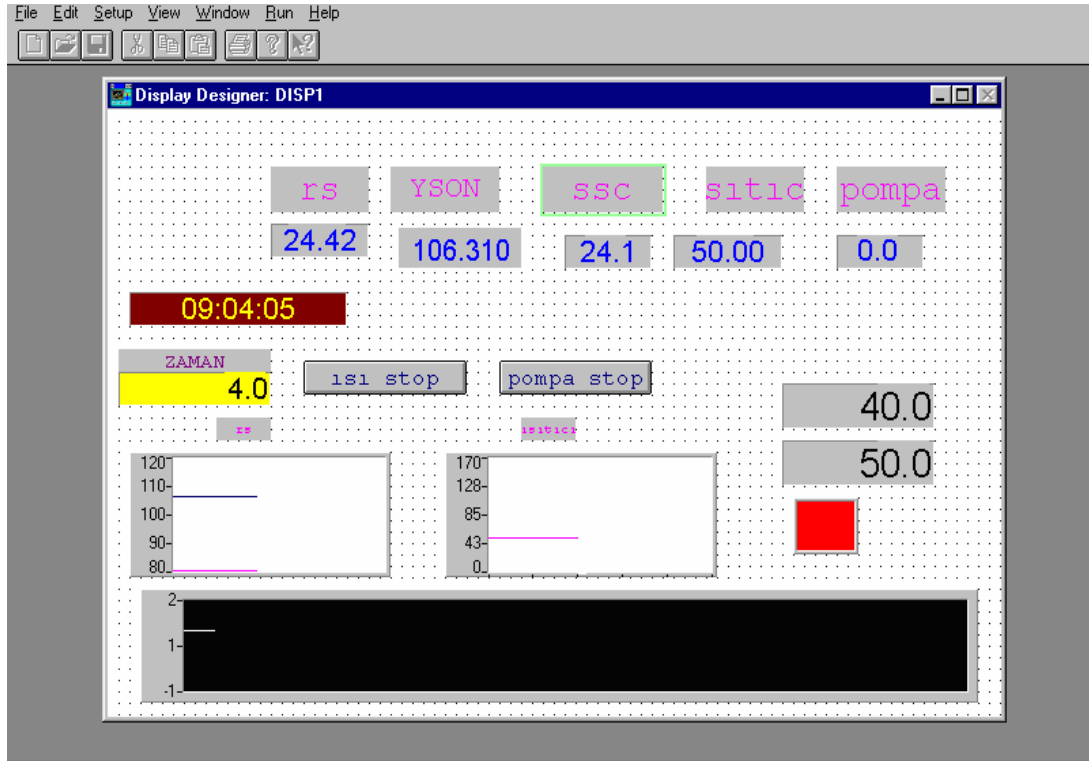
## 8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı

Yapılan çalışmada kullanılan görev tasarımı Şekil 8.1'de, gösteri tasarımı ise Şekil 8.2'de gösterilmektedir. Burada ssc ve rs sırasıyla soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve reaktör sıcaklığıdır. SCR1, kendinden ayarlamalı PID kontrol programının yazıldığı senaryo tasarımcısıdır. Genetik Algoritma ile bulunan ayar parametreleri bu programa yazılarak  $K_c$ ,  $\tau_I$  ve  $\tau_d$  hesaplanır ve sistemin ısıtıcı çıkış değeri bulunur. LOG1, deney süresince alınan verilerin bir dosyaya yazılmasını sağlar. ısıtıcı sistemin çıktısıdır ve senaryo tasarımcısından çıkan ısıtıcı değerlerinin sisteme gönderilmesini sağlar. Pompa bu programdan değil, manuel olarak ayarlanmaktadır. TS1 saati ve ET1 deney süresini göstermektedir. user prog'lar gösteri tasarımında kullanılan ısı stop ve pompa stop düğmelerinin etkinliğini sağlar.



Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı





Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı

## **9. MATERYAL VE METOD**

Bu çalışmada, yarı kesikli bir polistiren reaktöründe serbest radikalik çözelti polimerizasyonunun kontrolü üzerine deneyler yapılmıştır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı, reaktörü soğutmak için ceketten soğutma suyu geçirilmiştir. Reaksiyonun başlatıcısı benzoil peroksit, yarı reaktör hacimli monomer çözücü karışımına aniden atılarak reaksiyon başlatılmıştır. %70 stiren - %30 toluenden oluşan diğer bir karışım, pompa ile sisteme beslenmiştir. Optimum sıcaklıkta istenen dönüşüme ulaşmak amaçlanmıştır.

### **9.1. Deneysel Sistemler**

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

#### **9.1.1. Monomer**

Monomer olarak Merck marka stiren kullanılmıştır.

#### **9.1.2. Çözücü**

Çözücü olarak Merck marka toluen kullanılmıştır.

#### **9.1.3. Başlatıcının hazırlanması**

Polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı benzoil peroksit, kullanımdan önce nem ve safsızlıktan arındırılmak için kristallendirilmiştir. Bunun için 25 g benzoil peroksit tartılarak 100 ml kloroform içinde çözülmüştür. Vakumlanarak filtre edilen karışıma 250 ml metanol eklenerek oluşturulan son çözelti tuz-buz karışımında birkaç gün bekletilerek kristallendirilmiştir. Kristaller vakumlanarak filtre edildikten sonra metanol ile yıkanmış ve desikatörde birkaç gün bekletilerek metanol

uzaklaştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen benzoil peroksit 99,3% saflıktadır.

#### 9.1.4. Monomerden polimere dönüşüm hesabı

Dönüşüm hesabı için belli aralıklarla rektörden 5 ml numune alınmıştır. Alınan numuneler, içinde 50 ml metanol bulunan beherlere boşaltılmıştır. Birkaç gün sonra çökerek ayrılan polistiren, boş tartım değerleri alınan filtre kağıtlarında süzölmüş ve desikatörde birkaç gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda filtre kağıtlarının dolu tartım değerleri alınmış ve aşağıdaki denklem kullanılarak monomerden polimere dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Örnek hesaplama Ek-3’de verilmiştir.

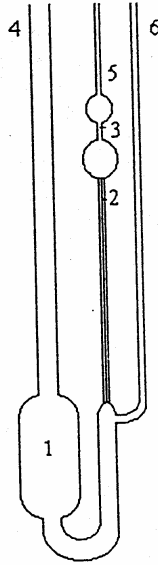
$$\%Dönüşüm = \frac{P_w V_f}{5 V_s \rho_s} * 100 \quad (9.1.)$$

#### 9.1.5. Sayıca ortalama molekül ağırlık hesabı

Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için Şekil 9.1’ deki Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır.

Deney sırasında belli aralıklarla alınan numuneler çöktürölüp kurutulduktan sonra sırasıyla 0,04 g, 0,05 g, 0,06 g, 0,08 g ve 0,1 g tartılarak 10 ml metanol içinde çözölür. Sonuçta sırasıyla 0,4 g polimer/100 ml toluen, 0,5 g polimer/100 ml toluen, 0,6 g polimer/100 ml toluen, 0,8 g polimer/100 ml toluen ve 1 g polimer/100 ml toluen konsantrasyonda çözelti elde edilmektedir.

İlk olarak, çözölücü olarak kullandığımız toluen 25<sup>0</sup>C’ daki su banyosunda tutulan viskozimetrenin 1 numaralı haznesine doldurulur. Sonra, 6 numara ile gösterilen borunun ucu parmakla kapatılarak, 5 numaralı borudan par yardımı ile çözölücü en üstteki balona doldurulur. Basınç kaldırılarak parmak çekildikten sonra, çözölücünün 3 noktası ile 2 noktası arasından akması için gereken süre (t<sub>0</sub>), kronometre ile ölçölür.



Şekil 9.1. Ubbelohde viskozimetresi

Viskozimetre boşaltılıp tekrar su banyosuna yerleştirildikten sonra aynı işlem polimer çözeltileri ile yapılır ve her bir çözeltinin ölçülen akış süreleri ( $t_k$ ) kullanılarak relatif viskozite değerleri aşağıdaki formülden hesaplanır:

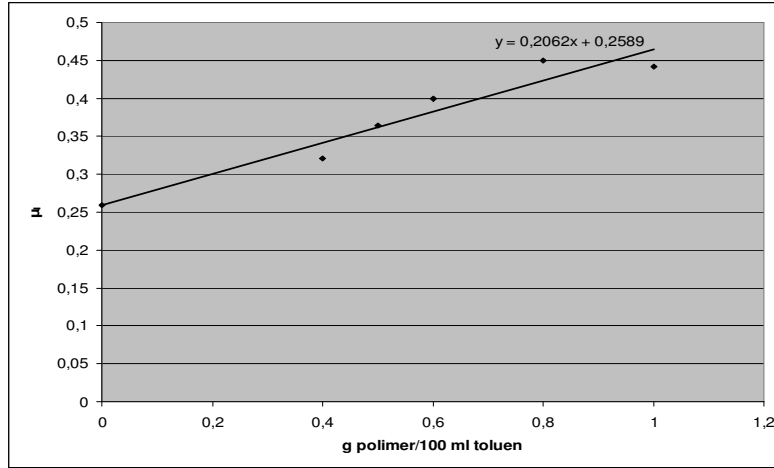
$$\mu_r = \frac{t_k}{t_0} \quad (9.2)$$

Hesaplanan relatif viskozite değerleri kullanılarak spesifik viskozite değerleri aşağıdaki formülden hesaplanır:

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

Her bir konsantrasyon için özsel (intrinsik) viskozite değerleri ( $\mu_1$ ) aşağıdaki eşitlik ile bulunarak, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite değeri ( $\mu$ ) bulunur.

$$\mu_1 = \frac{\mu_{sp}}{\text{(g polimer / 100 ml toluen)}} \quad (9.4)$$



Şekil 9.2. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Mutlak viskozite değeri, Şekil 9.2' deki kesim noktasıdır. Mutlak viskozite değeri kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ) ve zincir uzunluğu ( $X_n$ ) aşağıdaki formüllerden hesaplanır.

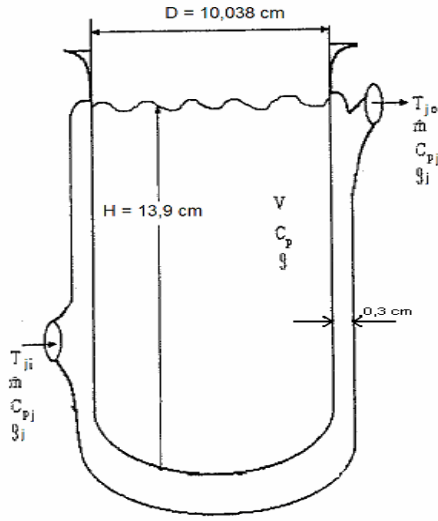
$$M_v = \left( \frac{\mu}{K} \right) 1 / \alpha \quad (9.5.)$$

$$X_n = \frac{M_v}{MW} \quad (9.6.)$$

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

## 9.2. Polimerizasyon Reaktörü

Bu bölümde, polimerizasyon reaktörü ve diğer birimleri anlatılacaktır.



Şekil 9.3. Polimerizasyon reaktörünün şekli ve boyutları

Soğutma ceketli polimer reaktörü ve boyutları Şekil 9.3’de verilmiştir. Reaktör 1,1 lt iç hacimli, 0,64 lt ceket hacimli cam bir karıştırma kabıdır. Reaktör ceketine peristaltik pompa ile alttan soğutma suyu gönderilmiş ve üstten alınmıştır. Reaktörün beş rodajlı kapağı, karıştırıcı, dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, termoçift- geri soğutucu - besleme akımının girişi içindir. Boşta kalan rodaj bir kapak ile kapatılmıştır. Bu rodajdan başlatıcı ilavesi ve numune alımı yapılmıştır.

Peristaltik pompalar, ceketten soğutma suyu geçirmek için ve de besleme akımının verilmesi için kullanılmışlardır. Akış hızı düşük debide ayarlanmıştır.

Karıştırıcı, reaktör içinde homojen dağılımı sağlamak için kullanılmış iki paletli bir karıştırıcıdır ve devri 220 devir/dk olarak seçilmiştir.

Dalgıç ısıtıcı, kuvars camdan yapılmış ve içine rezistans yerleştirilmiş bir ısıtıcıdır. Reaktör içindeki karışımı ısıtmak için kullanılmıştır ve ısıtıcı değeri bilgisayardan triyak vasıtasıyla dalgıç ısıtıcıya gönderilmiştir.

Geri soğutucu, sıcaklık etkisiyle reaktörden buharlaşan toluenin sisteme geri verilmesini sağlayan bol sarımlı cam bir malzemedir.

Termoçiftler, soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve reaktör sıcaklığını ölçmek için kullanılmıştır. Termoçiftlerin ölçtüğü gerilim, analog-dijital çevirici görevi yapan elektronik kart aracılığıyla bilgisayara aktarılır.

Azot gazı, oluşan radikallerin aktifliklerini yitirmesine sebep olan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için kullanılır. Azot tüpünden alınan gaz, sisteme cam bir boru yardımıyla verilmiştir.

### **9.3. Deney Yöntemi**

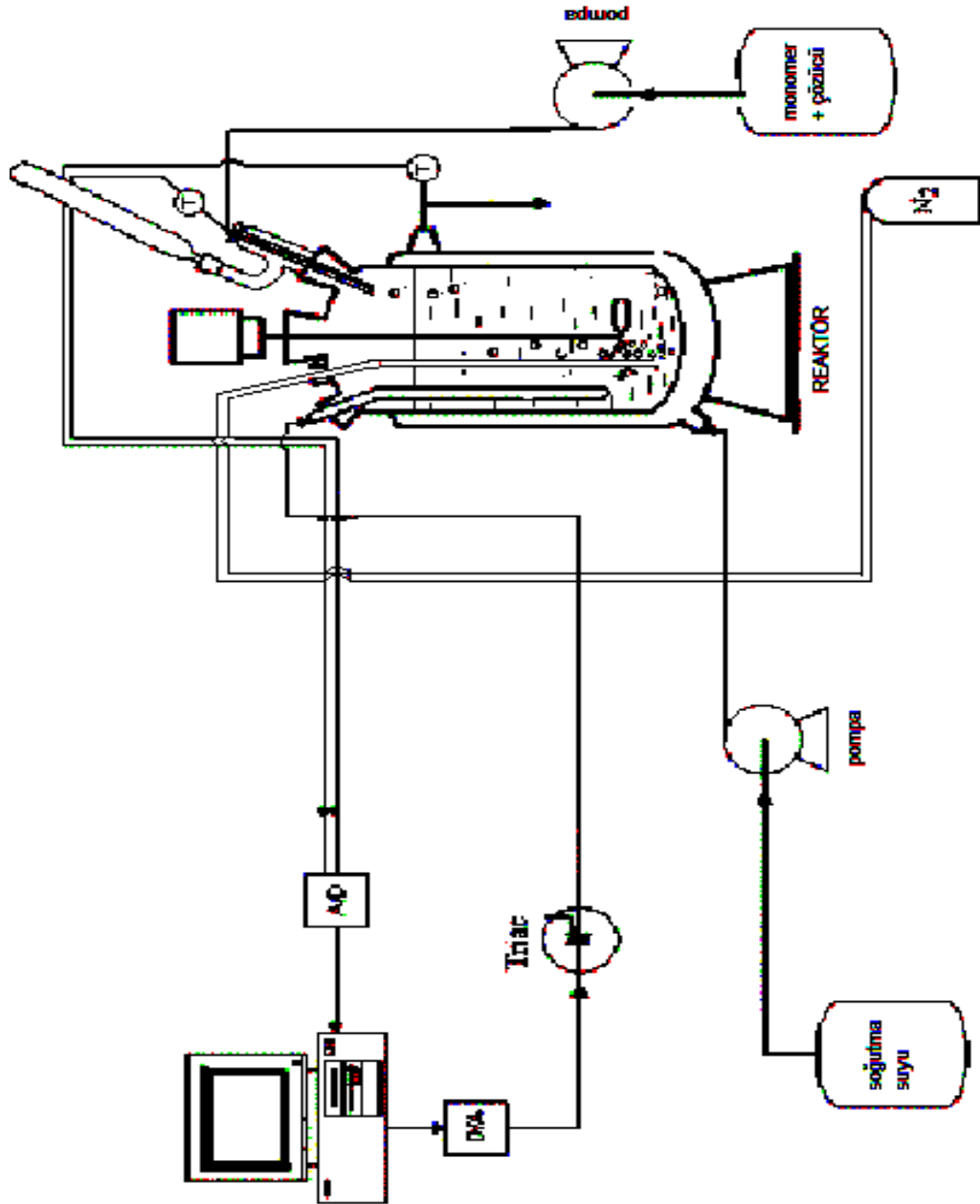
Bu bölümde deney yöntemi anlatılacaktır. Şekil 9.4’de deney sistemi gösterilmiştir.

Deneylere başlamak için, 385 ml stiren ve 165 ml toluen reaktöre konularak reaktör yarı hacimde doldurulmuş ve reaktör kapağı kapatılmıştır. Kapak rodajlarına dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, termoçift- geri soğutucu -besleme girişi, karıştırıcı yerleştirilmiştir. Diğer termoçift de soğutma suyu çıkış sıcaklığını ölçmek üzere ceket çıkışındaki hortumun içine yerleştirilmiştir.

Reaktör içindeki karışım ısıtıcı kullanılarak istenen optimum sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında kontrol çalıştırılmıştır. Kendinden ayarlamalı PID kontrol edici ile sıcaklık optimum değerinde sabit tutulurken başlatıcı aniden reaktöre atılmış ve %70 stiren - %30 toluen karışımı 65°C sıcaklıkta besleme olarak vermeye başlanmıştır. Beslemeyi bu sıcaklıkta sabit verebilmek için beslemenin verildiği kap sabit sıcaklıktaki yağ banyosunda tutulmuştur.

Reaksiyon süresince, reaktör sıcaklığı, set sıcaklığı, soğutma suyu çıkış sıcaklığı ve ısıtıcıya gönderilen sinyal çevrimiçi olarak Visidaq gösteri tasarımında görüntülenmiş ve bir dosyada kaydedilmiştir.

Belli aralıklarla reaktörden alınan numunelerden, önceden anlatılan yöntemler kullanılarak, monomerden polimere dönüşüm ve sayıca ortalama moleköl ağırlığı hesaplanmıştır.



Şekil 9.4. Deneysel sistem



## 10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, teorik ve deneysel veriler karşılaştırılmıştır. İlk olarak %50 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına minimum sürede ulaşmak için gerekli optimum başlatıcı konsantrasyonu ve sıcaklık belirlenmiştir. Sonra, %50 dönüşüm için bulunan optimum başlatıcı konsantrasyonu aynı kalacak şekilde iki optimum koşul daha belirlenmiştir. Minimum sürede, %30 dönüşüm, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için ve de minimum sürede %40 dönüşüm, 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için gerekli optimum sıcaklıklar bulunmuştur.

Çizelge 10.1. Optimum işletim koşulları

$M_0$ (mol/l)	$I_0$ (mol/l)	$MW_n$ (g/mol)	X (%)	T (°C)	$t_f$ (s)
6,092	0,0255	52000	50	106,31	5929
6,092	0,0255	52000	40	103,23	3364
6,092	0,0255	52000	30	101,05	2056

### 10.1. Polimerle İlgili Teorik ve Deneysel Çalışmalar

Polimer deneylerinde, reaktör içi 385 ml stiren ve 165 ml toluen ile doldurulmuştur. %70 stiren- %30 toluen karışımı besleme akımı 0,135 ml/s akış hızında sisteme verilmiştir. Reaktör ceketinden 0,25 ml/s akış hızında ve 20°C sıcaklığında soğutma suyu geçirilmiştir. Deneysel olarak yataşkın haldeki soğutma suyu çıkış sıcaklıkları ve ısıtıcı değerleri Çizelge 10.2' de verilmiştir.

Çizelge 10.2. Deneysel yataşkın hal değerleri

Dönüşüm, %	$Q_f$ , ml/s	$\dot{m}$ , ml/s	Isıtıcı değeri	Soğutma suyu çıkış sıcaklığı (°C)
50	0,135	0,25	38	84
40	0,135	0,25	38	82
30	0,135	0,25	37	81

Teorik programda yataşkın hal ısıtıcı değerleri izelge 10.3’de verilmiştir.

Çizelge 10.3. Teorik yataşkın hal koşulları

Deney no	T (°C)	T <sub>ji</sub> (°C)	T <sub>jo</sub> (°C)	$\dot{m}$ (ml/s)	Q <sub>h</sub> (W)
1	106,31	20	84	0,25	28,5
2	103,23	20	82	0,25	27,5
3	101,05	20	81	0,25	27,5

### 10.1.1. %50 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

%50 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama moleköl ağırlığı için belirlenen işletim koşulları izelge 10.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.4. %50 dönüşüm için işletim koşulları ve son reaktör hacmi (V<sub>f</sub>)

T <sub>ssg</sub> (°C)	$\dot{m}$ (ml/s)	M <sub>0</sub> (mol/l)	I <sub>0</sub> (mol/l)	T (°C)	t <sub>f</sub> (s)	V <sub>f</sub> (l)
20	0,25	6,092	0,0255	106,31	5928	1,10012

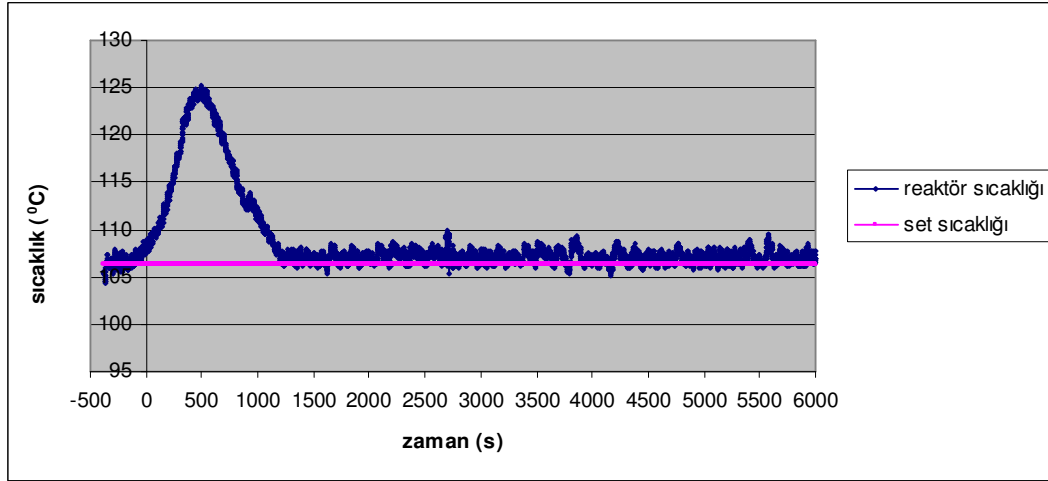
Reaksiyon sırasında 4075 saniyeden sonra reaktör hacmi dolmuş ve bu andan itibaren reaktör kesikli olarak çalışmıştır. Teorik program ve optimum sıcaklık değerinin bulunması için kullanılan program hazırlanırken bu durum düşünölmüştür.

Yığın genişliği 40, çaprazlama olasılığı (p<sub>c</sub>) % 60, mutasyon olasılığı (p<sub>m</sub>) % 7 ve maksimum nesil sayısı (M) 30 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri izelge 10.5’de verilmiştir.

Çizelge 10.5. %50 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

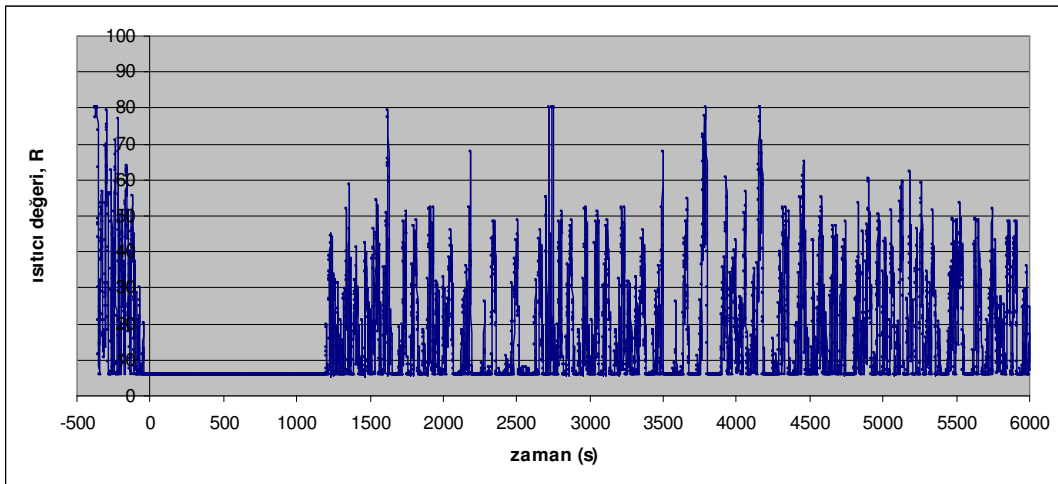
t <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b <sub>0</sub>
-0,297647071	-0,092766375	0,247551315	0,001000000

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.1’ de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü çalıştırıldıktan sonra, zamanın sıfır olduğu anda başlatıcı sisteme verilmiştir.



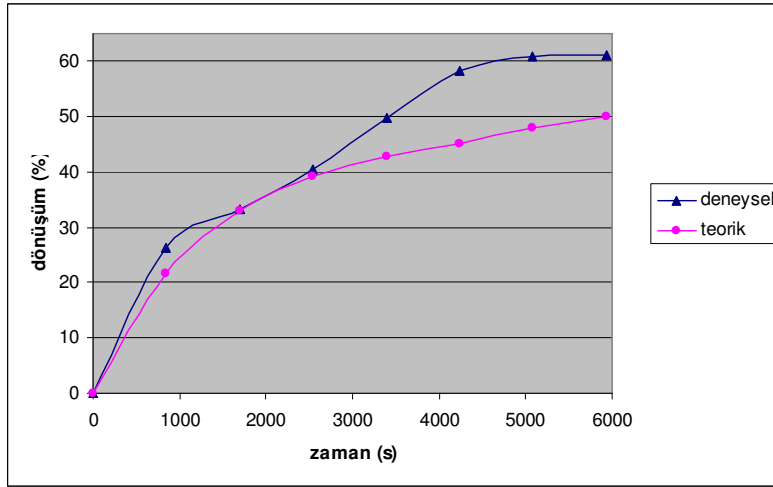
Şekil 10.1. 50% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü, 1.deney

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.2’de verilmiştir.

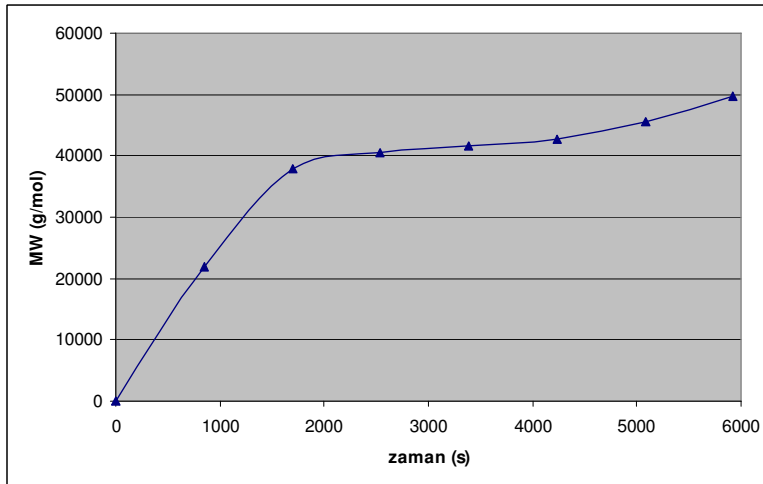


Şekil 10.2. %50 dönüşüm için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi, 1.deney

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak %dönüşümler ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik dönüşümler Şekil 10.3’de, molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.4’ de gösterilmiştir. Deney sonucunda %61,0 dönüşüm ve 49687 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.

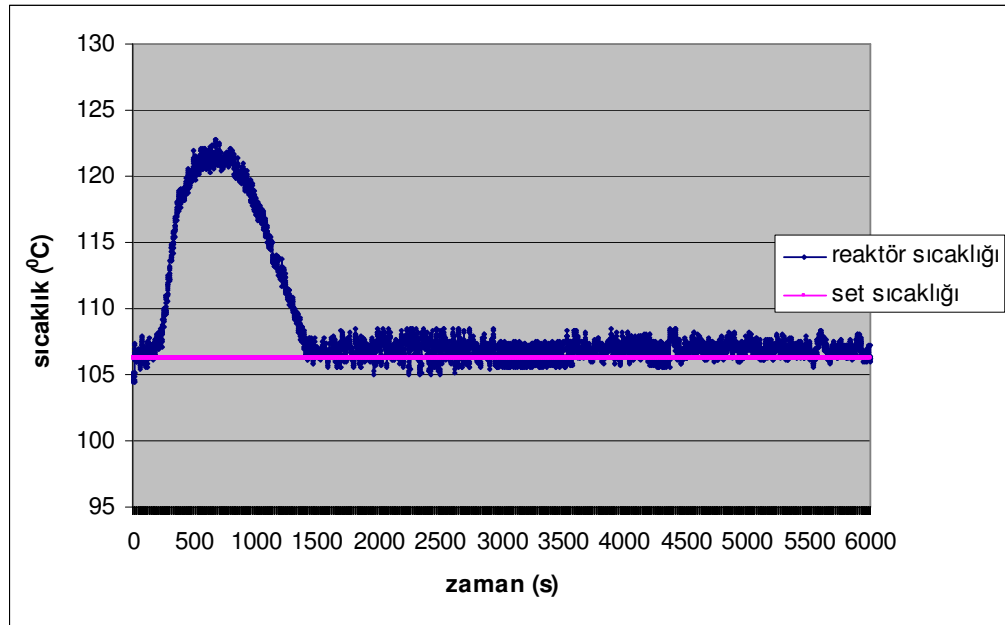


Şekil 10.3. %50 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi, 1.deney

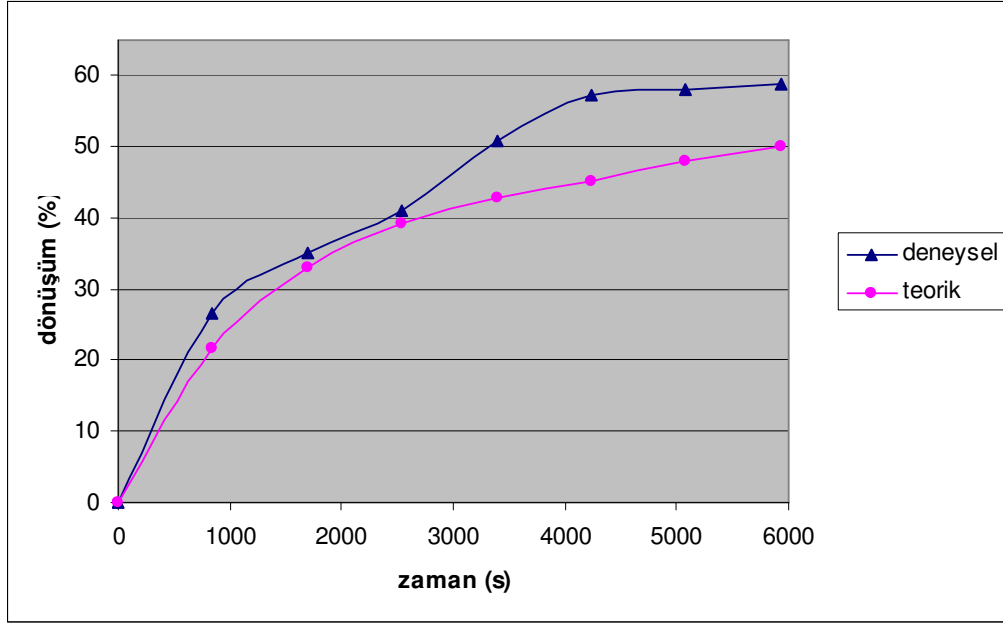


Şekil 10.4. %50 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi, 1.deney

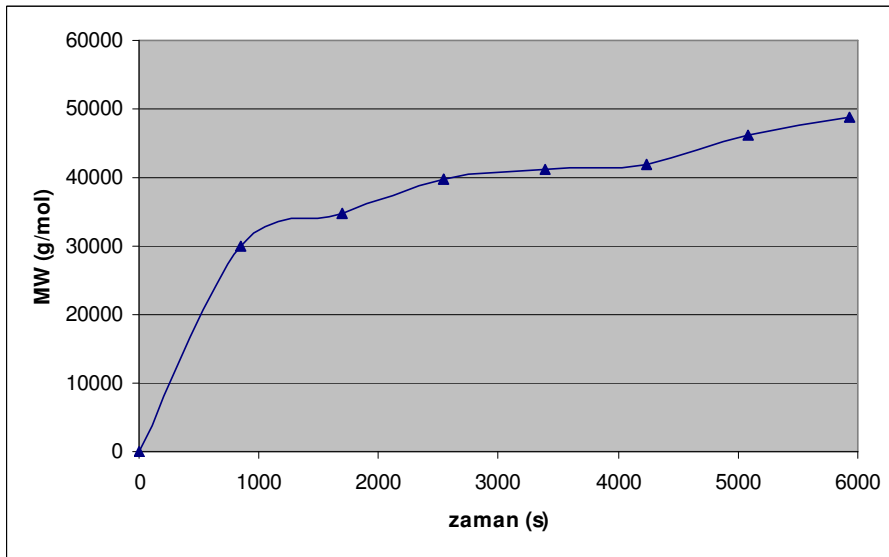
Tekrarlanabilirliğin doğrulanması amacıyla %50 dönüşüm için ikinci bir deney yapılmıştır. İkinci deneyin reaktör sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 10.5’de, monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.6’de, molekül ağırlığın zamanla değişimi Şekil 10.7’ de verilmiştir. Deney sonucunda %58,93 dönüşüm ve 48734 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.5. 50% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü, 2.deney



Şekil 10.6. %50 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi, 2.deney



Şekil 10.7. %50 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığın zamanla değişimi, 2.deney

### 10.1.2. %40 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

%40 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.6'de gösterilmiştir.

Çizelge 10.6. %40 dönüşüm için işletim koşulları ve son reaktör hacmi ( $V_f$ )

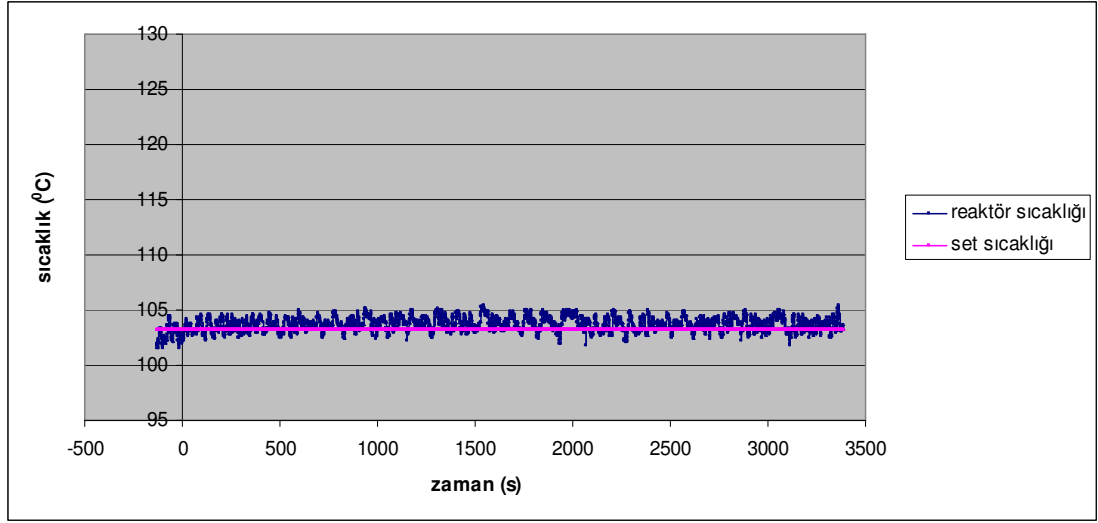
$T_{ji}$ (°C)	$\dot{m}$ (ml/s)	$M_0$ (mol/l)	$I_0$ (mol/l)	$T$ (°C)	$t_f$ (s)	$V_f$ (l)
20	0,25	6,092	0,0255	103,23	3364	1,00414

Yığın genişliği 40, çaprazlama olasılığı ( $p_c$ ) % 60, mutasyon olasılığı ( $p_m$ ) % 7 ve maksimum nesil sayısı ( $M$ ) 30 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.7'de verilmiştir.

Çizelge 10.7. %40 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

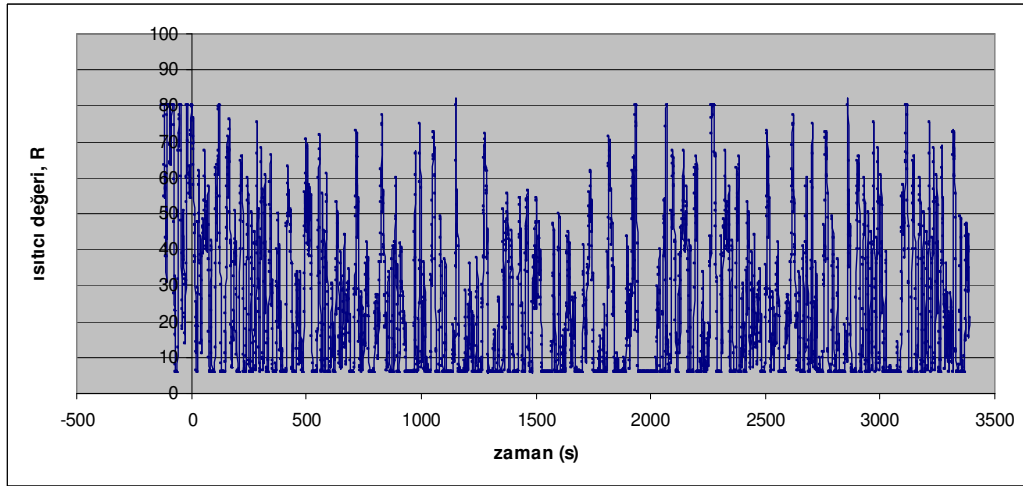
$t_1$	$a_1$	$a_2$	$b_0$
-0,297647071	-0,095503423	0,254751706	0,000996615

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.8'de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır. Zamanın sıfır olduğu an başlatıcının sisteme verildiği anı göstermektedir.



Şekil 10.8. 40% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.9'de verilmiştir.

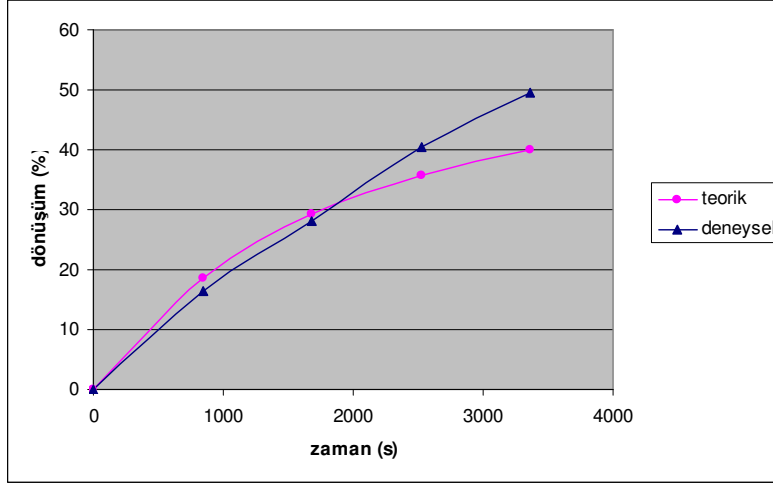


Şekil 10.9. %40 dönüşüm için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi

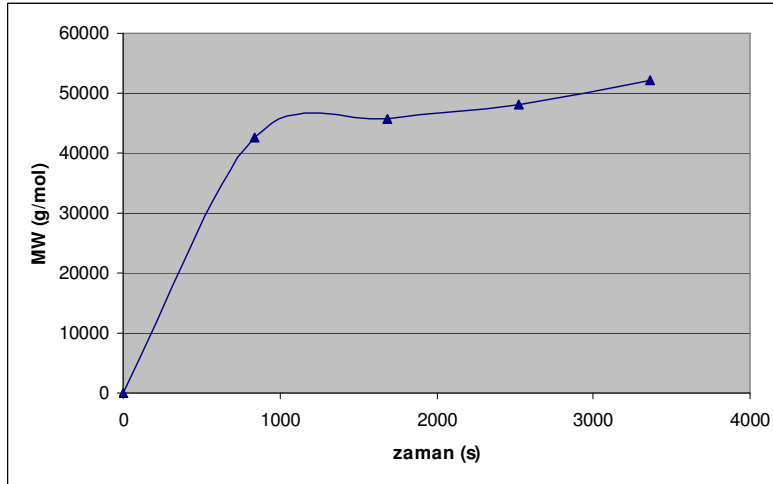
Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşümler hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik dönüşümler Şekil 10.10'de, sayıca ortalama molekül ağırlığın zamanla değişimi Şekil 10.11' de gösterilmiştir. Deney



sonucunda %49,6 dönüşüm ve 52063 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.10. %40 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi



Şekil 10.11. %40 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığın zamanla değişimi

### 10.1.3. %30 dönüşüm için teorik ve deneysel çalışmalar

%30 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı için belirlenen işletim koşulları Çizelge 10.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.8. %30 dönüşüm için işletim koşulları ve son reaktör hacmi ( $V_f$ )

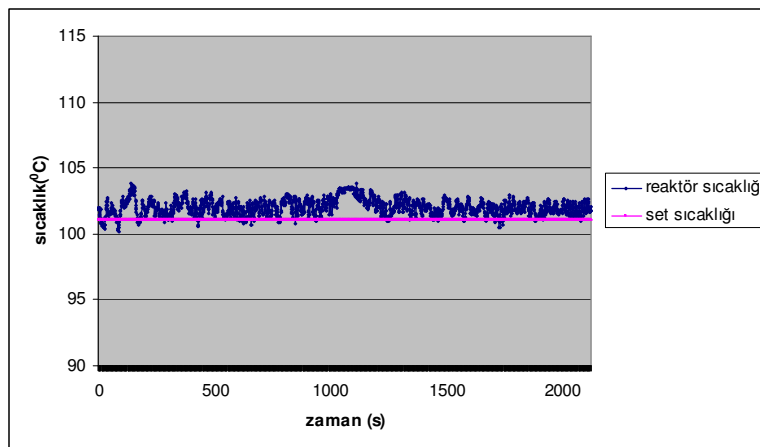
$T_{ssg}$ (°C)	$\dot{m}$ (ml/s)	$M_0$ (mol/l)	$I_0$ (mol/l)	$T$ (°C)	$t_f$ (s)	$V_f$ (l)
20	0,25	6,092	0,0255	101,05	2056	0,82756

Yığın genişliği 40, çaprazlama olasılığı ( $p_c$ ) %60, mutasyon olasılığı ( $p_m$ ) % 7 ve maksimum nesil sayısı ( $M$ ) 30 olarak kullanıldığında Genetik Algoritma ile bulunan kontrol parametre değerleri Çizelge 10.9’ da verilmiştir.

Çizelge 10.9. %30 dönüşüm için elde edilen ayar parametre değerleri

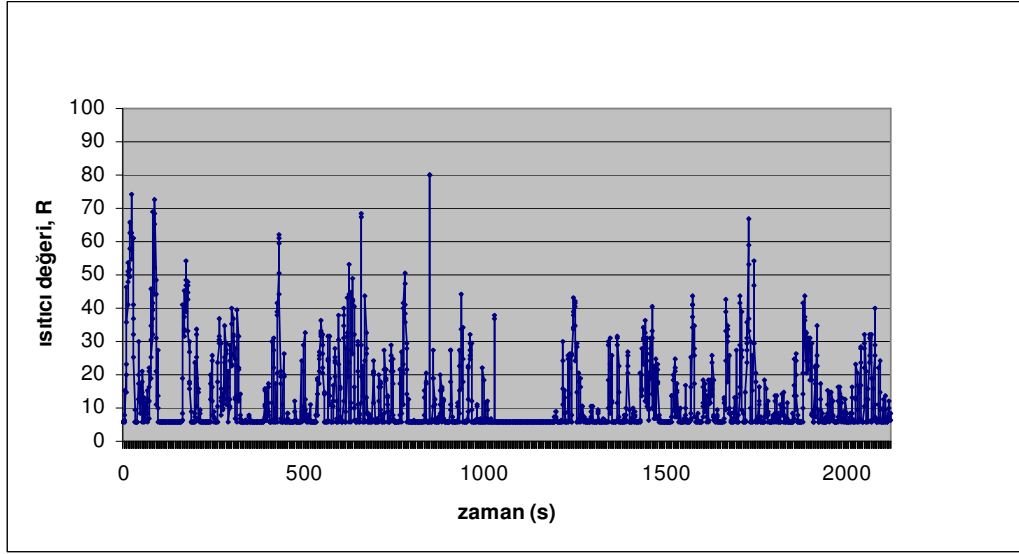
$t_1$	$a_1$	$a_2$	$b_0$
-0,295294129	-0,076930597	0,246806447	0,000997582

Genetik algoritma ile bulunan ayar parametre değerleri Visidaq programında yazılarak Şekil 10.12’de görüldüğü şekilde kontrol yapılmıştır.



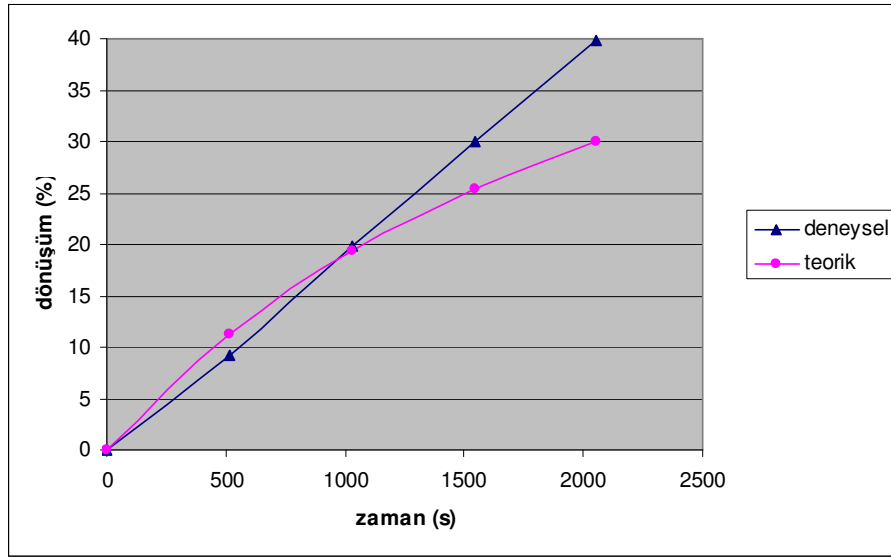
Şekil 10.12. 30% dönüşüm için reaktör sıcaklığı kontrolü

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.13’da verilmiştir.

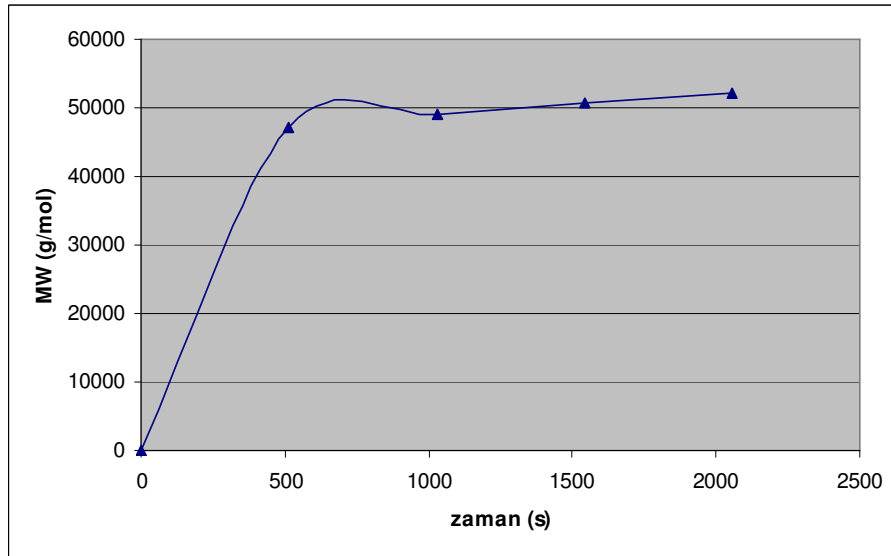


Şekil 10.13. %30 dönüşüm için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi

Deney sırasında belli aralıklarla reaktörden alınan numuneler kullanılarak dönüşümler hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik dönüşümler Şekil 10.14’de, sayıca ortalama moleköl ağırlığın zamanla değişimi Şekil 10.15’ de gösterilmiştir. Deney sonucunda %39,86 dönüşüm ve 52171 g/mol sayıca ortalama moleköl ağırlığında polimer elde edilmiştir.



Şekil 10.14. %30 dönüşüm için monomerden polimere dönüşümün zamanla değişimi



Şekil 10.15. %30 dönüşüm için sayıca ortalama molekül ağırlığın zamanla değişimi

## 11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerizasyon reaktörleri, değerli kimyasalların üretimi için kullanılmaktadır. Bu kimyasalların istenen kalitede üretilebilmesi için, optimum şartların tespit edilmesi ve sistemin bu şartlarda tutulması için prosesin etkin bir şekilde kontrol edilmesi gereklidir.

Kendinden ayarlamalı sistem, prosesin gösterdiği tepkiye göre gönderilen sinyali ayarlamaya dayanan adaptif bir tekniktir. Bu çalışmada reaktör içi sıcaklığı kontrol etmek için kendinden ayarlamalı PID kontrol kullanılmıştır.

Kendinden ayarlamalı PID parametrelerinin bulunması için, son zamanlarda karmaşık sistemlerde çok tercih edilen bir optimizasyon yöntemi olan Genetik Algoritma kullanılmıştır. Genetik Algoritma, değişen şartlara karşı en iyi bireyin hayatta kalması teorisine dayanan bir yöntemdir. En iyi bireyin elde edilmesi için, iyi bireyler alınıp çeşitli genetik operatörler kullanılarak en iyi çözüme ulaşılır. Her iterasyonda uygunluk değeri olarak seçilen hataların toplamının mutlak değeri hesaplanır. En az hatalı ayar parametreleri alınarak kontrol sistemine uygulanır.

Bu çalışmada, Genetik Algoritmanın parametreleri olan yığın genişliği 40, çaprazlama olasılığı 0,6 ve mutasyon olasılığı 0,07 olarak seçilmiş, uniform çaprazlama ve turnuva seçimi kullanılmıştır. Genetik Algoritmanın durdurma kriteri olan maksimum nesil sayısı 30 olarak seçilmiştir.

Deneylere başlamadan önce, belirlenen bir monomer konsantrasyonu için %50 dönüşüme ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı değerine minimum sürede ulaşmayı sağlayacak optimum başlatıcı konsantrasyonu ve sıcaklık değeri bulunmuştur. Bunun için Excel programına reaktör hacminin, monomer konsantrasyonunun, başlatıcı konsantrasyonunun, monomerden polimere dönüşümün ve sayıca ortalama molekül ağırlığının formülleri yazılmış ve istenen dönüşüme ve sayıca ortalama molekül ağırlığına minimum sürede ulaşacak şekilde reaktör

sıcaklığı ve başlangıçtaki başlatıcı konsantrasyonu değeri elle değiştirilerek deneme yanılma yoluna başvurulmuştur. Buradan bulunan başlatıcı konsantrasyonu da sabit tutularak bundan sonraki istenen dönüşümlere ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarına minimum sürede ulaşmayı sağlayacak optimum sıcaklık değerleri bulunmuştur.

Ön deneylerde, yatışkın hal değerlerinin bulunması için, sistem yarı hacimde stiren-toluen karışımı ile doldurulup, sistemi istenen sıcaklıkta sabit tutacak yatışkın hal ısıtıcı değeri bulunmuş ve yatışkın haldeki soğutma suyu çıkış sıcaklık değerleri de teorik programa eklenmiş ve optimizasyon çalıştırılmış, Genetik Algoritma ile optimum parametreler bulunmuştur. Ön deneyde bulunan yatışkın hal ısıtıcı değeri de Visidaq programındaki senaryo tasarımcısındaki kontrol programına eklenmiştir ve ısıtıcının frekansı için en uygun katsayı da denenerek bulunmuş ve denkleme eklenmiştir.

Deneyel çalışmada ise stirenin yarı-kesikli polimerizasyonunda sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Reaktör sıcaklığını istenen seviyede tutmak için kullanılan ayarlanabilen değişken, reaktör içine daldırılmış olan dalgıç ısıtıcıdır. Reaksiyon oldukça ekzotermik olduğu için, açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmak için reaktör ceketinden soğutma suyu geçirilmiştir.

Belli aralıklarla reaktörden alınan numunelerde monomerden polimere dönüşüm ve sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

Hedeflenen dönüşümün %50 ve hedeflenen sayıca ortalama molekül ağırlığının 52000 g/mol olduğu deneylerde optimum başlatıcı konsantrasyonu 0,0255 mol/l ve optimum reaktör sıcaklığı 106,31<sup>0</sup>C olarak bulunmuştur. Bu şartlarda Genetik Algoritma kullanılarak kendinden ayarlamalı PID parametreleri  $t_1 = -0,29764707$ ,  $a_1 = -0,092766375$ ,  $a_2 = 0,247551315$ ,  $b_0 = 0,001000000$  olarak bulunmuş ve Visidaq programına bu değerler girilmiştir. Reaktör sıcaklığı Şekil 10.1. ve Şekil 10.5'de görüldüğü gibi istenen sıcaklığı takip etmiştir. İstenen dönüşüme ulaşmak için

gereken süre 5929 saniyedir. İlk deney sonucunda, gerçekleşen dönüşüm % 61,0 ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 49687 g/mol olarak bulunmuştur. Tekrarlanan deney sonucunda, gerçekleşen dönüşüm %58,93 ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 48734 g/mol olarak bulunmuştur. Bulunan değerler, hedeflenen %50 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına oldukça yakındır. Deneysel dönüşüm ile teorik dönüşüm kıyaslanırsa, başlarda yüksek sıcaklıktan dolayı deneysel dönüşüm hızla artmış ve sonra teorik dönüşüm ile paralel seyretmiştir. Yüksek sıcaklıklarda dönüşümün artmasına karşın, polimerin kalitesi, dolayısıyla da molekül ağırlığı azalmaktadır. Bu deneylerde de başlangıçtaki bastırılmayan yüksek sıcaklıktan dolayı molekül ağırlıkları düşük çıkmıştır. Yapılan bu iki deneyde, başlatıcının reaktöre birden atılması ile ve de reaktörün set sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, reaktör sıcaklığı ilk başlarda hızlıca artmıştır ve soğutma suyunun akış hızı düşük olduğu için sistemi soğutmaya yeterli gelmemiştir. Böyle durumlarda, başlatıcının reaktöre aniden verilmesi yerine yarı-kesikli olarak verilmesi ile, soğutmanın sınırlı olduğu bu tür sistemlerde daha etkili bir sıcaklık kontrolü sağlanabilir.

Hedeflenen dönüşümün %40 ve hedeflenen sayıca ortalama molekül ağırlığın 52000 g/mol olduğu deneyde optimum reaktör sıcaklığı  $103,23^{\circ}\text{C}$  olarak bulunmuştur. Bu şartlarda Genetik Algoritma tarafından kendinden ayarlamalı PID parametreleri  $t_1 = -0,297647071$ ,  $a_1 = -0,095503423$ ,  $a_2 = 0,254751706$ ,  $b_0 = 0,000996615$  olarak bulunmuş ve Visidaq programına bu değerler girilmiştir. Reaktör sıcaklığı Şekil 10.8'de görüldüğü gibi istenen sıcaklığı takip etmiştir. İstenen dönüşüme ulaşmak için gereken süre 3364 saniyedir. Deney sonucunda, gerçekleşen dönüşüm % 49,6 ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 52063 g/mol olarak bulunmuştur. Bulunan değerler, hedeflenen %40 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına oldukça yakındır. Deneysel dönüşüm ile teorik dönüşüm kıyaslanırsa, teorik dönüşüme göre düşük olan deneysel dönüşüm zamanla artmıştır. Ortam viskozitesinin artmasıyla beraber karıştırmanın zorlaşması ve homojenliğin azalmasının bu olayda etkisi olması muhtemeldir. Ayrıca, başlatıcı verimi olarak seçilip teorik programa eklenen 0,5 değeri, gerçeğe göre düşük bir değer olabilir.

Hedeflenen dönüşümün %30 olduğu ve hedeflenen sayıca ortalama molekül ağırlığın 52000 g/mol olduğu deneyde optimum reaktör sıcaklığı 101,05<sup>0</sup>C olarak bulunmuştur. Bu şartlarda Genetik Algoritma tarafından kendinden ayarlamalı PID parametrelerini  $t_1 = -0,295294129$ ,  $a_1 = -0,076930597$ ,  $a_2 = 0,246806447$ ,  $b_0 = 0,000997582$  olarak bulunmuş ve Visidaq programına bu değerler girilmiştir. Reaktör sıcaklığı Şekil 10.12'de görüldüğü gibi istenen sıcaklığı takip etmiştir. İstenen dönüşüme ulaşmak için gereken süre 3364 saniyedir. Deney sonucunda, gerçekleşen dönüşüm %39,86 ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 52171 g/mol olarak bulunmuştur. Bulunan değerler, hedeflenen %30 dönüşüm ve 52000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına oldukça yakındır. Deneysel dönüşüm ile teorik dönüşüm kıyaslanırsa, teorik dönüşüme göre düşük olan deneysel dönüşüm zamanla artmıştır. Ortam viskozitesinin zamanla artmasıyla beraber karıştırma zorlaşmış ve homojenliğin azalmasıyla böyle bir sonuç elde edilmiş olabilir. Ayrıca, başlatıcı verimi olarak seçilip teorik programa eklenen 0,5 değeri, reaksiyonda gerçekleşen başlatıcı verimi ile uyumsuz olabilir.

Deneylerdeki ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değeri, R'nin zamanla değişim grafiklerine bakılacak olursa, Şekil 10.2, Şekil 10.9 ve Şekil 10.13'de ısıtıcının yüksek sıcaklıklarda ayarlanmış minimum değerinde çalıştığı ve düşük sıcaklıklarda devreye girdiği görülmektedir.

Deney sırasında yapılabilecek kontrol hatalarını en aza indirmek için, Genetik Algoritmanın optimizasyon programının çevrimiçi olarak sisteme uygulanması sağlanabilir.

Genetik Algoritma kullanılarak hazırlanan teorik programda turnuva seçimi kullanılmıştır. Programda rulet seçimi kullanılmış olsaydı, rulet üzerinden rasgele bir birey seçildiği için daha büyük alana sahip bireyin dolayısıyla da uyumluluğu yüksek bireyin seçilme şansı daha fazla olacaktı. Programda sıralı seçim kullanılmış olsaydı, yakınsama daha geç olacaktı ancak uyumluluğu düşük kromozomların da seçilip optimizasyona katılma şansı ortaya çıkacaktı.



Teorik programa girilen başlatıcı verimi değerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olabilecek şekilde deneme yanılma yolu ile değıştırilmesi, deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkı giderebilir.

Reaktöre daldırılan dalgıç ısıtıcının sabit enerjisinin frekansını ayarlayan triyak modülü yerine, doğrudan dalgıç ısıtıcıya gönderilecek enerji değerinini ayarlayacak bir birim kullanılması, reaktör sıcaklığı kontrolünde daha etkili olabilirdi.

### KAYNAKLAR

1. 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).
2. Alli, H., Kaya, M., “Genetik Algoritma kullanılarak PID kontrol parametrelerinin bulunması”, *F.Ü.Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi* 13(2):1-8 (2001).
3. Alpbaz, M., Hapoğlu, H., Özkan, G., Altuntaş, S., “Application of self-tuning PID control to a reactor of limestone slurry titrated with sulfuric acid“, *Chemical Engineering Journal*, 116: 19-24 (2006).
4. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., “Control of a polymerization reactor by fuzzy control method with genetic algorithm”, *Computers and Chemical Engineering*, 27: 1031-1040 (2003).
5. Baysal, B., “Polimer Kimyası”, *ODTÜ*, Ankara, 5-6,321-343 (1981).
6. Chang, W., Hwang, R., Hsieh, J., “A self-tuning PID control for a class of nonlinear systems based on the Lyapunov approach”, *Journal of Process Control*, 12: 233-242 (2002).
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. 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).
9. Gerişkovan, İ., “PID, Fuzzy ve PID-Fuzzy kontrol algoritmalarına genel bir bakış”, *Chemist*, 6.95:56-60 (1995).
10. Hanai, T., Ohki, T., Honda, H., Kobayashi, T., “Analysis of initial conditions for polymerization reaction using fuzzy neural network and genetic algorithm”, *Computers and Chemical Engineering*, 27: 1011-1019 (2003).
11. Haris, C.J., Billings, S.A., “Self-tuning and Adaptive Control: theory and applications”, *Peter Peregrinus Ltd.*, London, UK, 340 (1985).
12. Hasan, A.R., “Soğutma suyu ceketli kesikli bir polimer reaktörünün dinamik özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 34-40 (1990)

13. 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).
14. 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).
15. Kurt, M., Semetay, C., “Genetik Algoritma ve Uygulama Alanları”, *Mühendis ve Makine*, 42 (501):19-24 (2001).
16. 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).
17. Mitra, K., Majumdar, S., Raha, S., “ Multiobjective dynamic optimization of a semi-batch epoxy polymerization process”, *Computers and Chemical Engineering*, 28: 2583-2594 (2004).
18. Ng, C.W., Hussain, M.A., “Hybrid neural network-prior knowledge model in temperature control of a semi-batch polymerization process”, *Chemical Engineering and Processing* 43: 559-570 (2004).
19. Ohshima, M. and Tanigaki, M., “Quality control of polymer production processes”, *Journal of Process Control*, 10:135-148 (2000).
20. Özkan, G., Özen, Ş., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., , “Nonlinear control of polymerization reactor”, *Computers and Chemical Engineering* 25: 757-763 (2001).
21. Rantow, F. S., M. Soroush, and M. C. Grady, “Optimal Control of A High Temperature Semi Batch Solution Polymerization Reactor”, *American Control Conference (ACC)*, Portland, 3102-3107 (2005).
22. Rodriguez, F., “Principles of Polymer Systems”, *McGraw-Hill Book Company*, New York, 1-2, 60-64 (1970).
23. Schork, F.Joseph, Deshpande, Pradeep B., Leffew, Kenneth W., “Control of Polymerization Reactors”, *Marcel Dekker,Inc*, 64-66 (1993).
24. 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).
25. Vemuri, Y.J., “Real-time optimization of semi-batch reactors”, Doktora Tezi, *The Florida State University*, 1-3 (2004).

26. Wang, K., Löhl, T., Stobbe, M., Engel, S., “A genetic algorithm for online-scheduling of a multiproduct polymer batch plant”, *Computers and Chemical Engineering* 24: 393-400 (2000).
27. Wellstead, P.E., Zarrop, M.B., “Self-tuning Systems: control and signal processing”, *John Wiley & Sons*, England, 4-6,11-12 (1991).
28. Zavala, V.M., Tlacuahuac, A.F., Lima, E.V., “ Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production”, *Chemical Engineering Science*, 60: 3061-3079 (2005).
29. Zeaiter, J., Romagnoli, J.A., Barton, G.W., Gomes, V.G., Hawkett, B.S., Gilbert, R.G., “Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors: Modelling, validation and effect of operating conditions”, *Chemical Engineering Science* 57: 2955-2969 (2002).

**EKLER**

## EK-1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyonu Kinetik Sabitleri

Çizelge 1.1. Stirenin serbest radikalik polimerizasyonu kinetik sabitleri

Sabit	Değeri	Birimi
$A_d$	$2,6 \times 10^{16}$	$s^{-1}$
$A_p$	$1,051 \times 10^7$	l / mol.s
$A_t$	$1,255 \times 10^9$	l / mol.s
$E_d$	143000	J / mol.K
$E_p$	29500	J / mol.K
$E_t$	7020	J / mol.K
f	0,5	-----
g	1	-----
X	50	%
$X_n$	500	-----
$MW_n$	52000	g/mol
v	1	-----

## EK-2. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama

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

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

Burada  $V_f$  son reaktör hacmi,  $V_s$  stiren hacmi ( $0,70 * V_f$ ) ve  $\rho_s$  stirenin yoğunluk değeridir ( $0,87 \text{ g/cm}^3$ ).  $P_w$  ise her bir numuneye ait süzgeç kağıtlarının dolu tartım ve boş tartımları arasındaki farkı göstermektedir. Çizelge E.2'de  $T_r = 101,05^\circ\text{C}$  ve hedeflenen dönüşüm  $\% = 30$  için yapılan çalışmaya ait, gerçekleşen monomer dönüşümünün hesaplama sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 2.2.  $T_r = 101,05^\circ\text{C}$  ve hedef dönüşüm  $\% = 30$  için, gerçekleşen monomer dönüşümü hesabı

Zaman (s)	Boş tartım (g)	Dolu tartım (g)	Tartım farkı, $P_w$ (g)	Dönüşüm, %
514	1,2893	1,6660	0,3767	9,26
1028	1,3696	2,0965	0,7269	19,88
1542	1,2532	2,2478	0,9946	29,94
2056	1,3205	2,5336	1,2131	39,86

### EK-3. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı İçin Örnek Hesaplama

Deney sırasında alınan her bir numuneden elde edilen 0,4 g polimer/100 ml toluen , 0,5 g polimer/100 ml toluen , 0,6 g polimer/100 ml toluen, 0,8 g polimer/100 ml toluen ve 1 g polimer/100 ml toluen konsantrasyonda çözeltilerin akış süreleri ( $t_k$ ) Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülür. Her bir ölçüm Eş. 9.2. deki gibi toluenin akış süresine ( $t_0$ ) bölünerek relatif viskozite ( $\mu_r$ ) hesaplanır. Eş. 9.3. kullanılarak da spesifik viskoziteye ( $\mu_{sp}$ ) geçilir. Her bir konsantrasyon için intrinsik viskozite ( $\mu_l$ ) değerleri ise Eş. 9.4. deki formül kullanılarak bulunur.

Çizelge 3.1.'de  $T_r=101,05^{\circ}\text{C}$  ve hedeflenen dönüşüm % = 30 deneyinin en son numunesi için, hesaplama sonuçları gösterilmiştir.

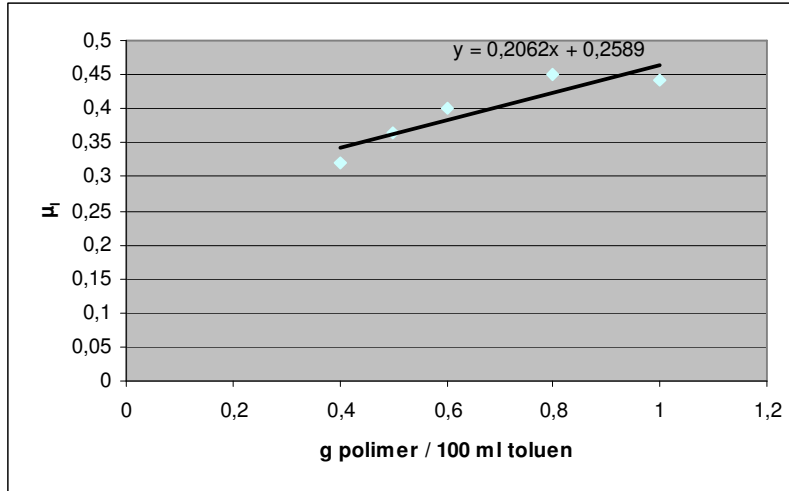
Çizelge 3.1.  $T_r =101,05^{\circ}\text{C}$  ve hedeflenen dönüşüm % = 30 deneyi- en son numune, viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama sonuçları

g polimer / 100 ml toluen	$t_k$ (s)	$\mu_r = t_k / t_0$	$\mu_{sp} = \mu_r - 1$	$\mu_l = \frac{\mu_{sp}}{\text{g polimer / 100 ml toluen}}$
0,4	273	1,1281	0,1281	0,3202
0,5	286	1,1818	0,1818	0,3636
0,6	300	1,2397	0,2397	0,3994
0,8	329	1,3595	0,3595	0,4494
1	349	1,4421	0,4421	0,4421

Bulunan intrinsik viskozite değerleri Şekil 3.1.' deki gibi polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek, kesim noktası kullanılarak mutlak viskozite değeri ( $\mu$ ) bulunmuştur.



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



Şekil 3.1.  $T_r = 101,05^{\circ}\text{C}$  ve hedeflenen dönüşüm  $\% = 30$  deneyi- en son numune, intrinsik viskozite değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Grafiğin kesim noktası olan mutlak viskozite değeri,  $\mu = 0,2589$  olarak okunmuştur. Buradan, Eş. 9.2. kullanılarak,  $K=7,5 \cdot 10^{-5}$  ve  $\alpha= 0,75$  için  $M_v = 52170$  g/mol olarak bulunmuştur.

$$M_v = \left( \frac{0,25}{7,5 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/0,75} = 52170 \text{ g/mol}$$

Ortalama zincir uzunluğunu hesaplamak için de Eş. 9.6. kullanılarak  $X_n = 500,96$  bulunmuştur.

$$X_n = \frac{52170}{104,14} = 500,96$$

#### EK-4. Genetik Algoritma Örnek Çözüm

##### *Örnek Çözüm;*

Aşağıda rasgele 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 yapılmaz. Mutasyon ise mutasyon olasılığı oranında etki edecektir. Burada e ile b bireyelerine etkimiştir (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

Görüldüğü gibi 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-5. Polimer İçin Kullanılan Vıııdaq Bilgisayar Programı

```
PUBLIC INCR AS INTEGER
PUBLIC N AS INTEGER
PUBLIC ED,AD,E1,A1,I0,P2,C,CI,TEA,THG,KD,DI AS SINGLE

PUBLIC X(1500),M(1500),T83(1500),TI(1500),Y1(1500),TN(1500),FX1(10),
FX2(10) AS SINGLE

PUBLIC S0S0S0,S1S1S1,S2S2S2,T1T1T1,T2T2T2,T3T3T3,AABB,AAIK,BBBB,
ATTT AS SINGLE

PUBLIC AKCKC,AKIKI,AKDKD,PVAL,AIVAL,DVAL,AKAT,STIME AS
SINGLE

PUBLIC HATAS1,HATAS2,AKATS,AKATI,AKATD,ATTBIR,ATTIKI,ATTUC
AS SINGLE

PUBLIC GXY1(20),GXY2(10),CXY1(10),CXY2(10) AS SINGLE

PUBLIC PPPP(20,20),CCCC(20),FIT(20),XXXX(20),YYYY(7),UUUU(7),
WWW(7) AS SINGLE

PUBLIC H AS INTEGER
PUBLIC ANAKO7,ANAKO,S1,S2,S3,SETPOINT AS SINGLE

PUBLIC USUM,YSUM,WSUM,ALMBDA,WCAK,WCEK,ARTIS,ALPHA,QQS,
RRS,EBIRD AS SINGLE

PUBLIC NSAY,NGGS,NFFS,NCCS,KDELAY,IPRBS,JK AS INTEGER
PUBLIC QREB,DELEZ,STP1,HA1,ATI,AKC,ATD AS SINGLE
PUBLIC HAS1,HAS2,T,STP,ATTM1,ATTM2 AS SINGLE
PUBLIC AHATA,TOPIAE,TOPISE AS SINGLE
PUBLIC III,IKK AS INTEGER

DIM sscT AS TAG
DIM rsT AS TAG
DIM ıııtııT AS TAG
DIM pompaT AS TAG
DIM ssc AS SINGLE
DIM rs AS SINGLE
DIM ıııtıı AS SINGLE
DIM pompa AS SINGLE
DIM T3(12800) AS SINGLE
DIM TH(12800) AS SINGLE
SUB SCR1()
```



## EK-5. (Devam) Polimer İçin Kullanılan Vısıdaq Bilgisayar Programı

```
AKATS=PVAL
AKATI=AIVAL
AKATD=DVAL
```

```
HATACIK=(WWWW(NSAY)-YYYY(NSAY))
```

```
ATTBIR=(AKATS*(1+H/(AKATI*2.0)+AKATD/H))*HATACIK
ATTIKI=(-AKATS*(1+(2.0*AKATD/H)-H/(2.0*AKATI)))*HATAS1
ATTUC=(AKATS*(AKATD/H))*HATAS2
STP1=ATTBIR+ATTIKI+ATTUC
HATAS2=HATAS1
HATAS1=HATACIK
ANAKO=0.065*STP1+38
```

```
TOPIAE=TOPIAE+ABS(HATACIK)
'TOPISE=TOPISE+ABS(HATACIK)^2
```

```
YYYY(1)=YYYY(2)
WWWW(1)=WWWW(2)
UUUU(1)=UUUU(2)
YYYY(2)=YYYY(3)
WWWW(2)=WWWW(3)
UUUU(2)=UUUU(3)
YYYY(3)=YYYY(4)
WWWW(3)=WWWW(4)
UUUU(3)=UUUU(4)
```

```
UUUU(NSAY)=(ANAKO-35.)*1000./35.
YYYY(NSAY)=(T3(INCR)-80.)
WWWW(NSAY)=(YSON-80.)
```

```
IF (ANAKO<6.) THEN ANAKO=6.
IF (ANAKO>80.) THEN ANAKO=80.
ISITICI=ANAKO
' ISITICI =52
POMPA=55.
```

```
OUTPUTF 0, ISITICI
OUTPUTF 1, POMPA
OUTPUTF 2, YSON
END IF
END SUB
```

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAKURT, Sevtap  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi/yeri : 05.03.1979/Konya  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 (312) 250 66 64  
e-mail : ksevtap1@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2007
Lisans	Ege Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2000
Lise	Konya Karatay Anadolu Lisesi	1996

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001-2004	Konya Çimento San. A.Ş.	Dış Ticaret Uzm.
2006-...	D.S.İ. TAKK Daire Bşk.lığı	Mühendis

### Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

### Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Yüzme, Sinema.