

**YARI-KESİKLİ BİR STİREN POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN
BULANIK KONTROL YÖNTEMİ İLE SICAKLIK KONTROLÜ**

Seçkin ALTINDAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2009

ANKARA

SEÇKİN ALTINDAL tarafından hazırlanan YARI-KESİKLİ BİR STİREN POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN BULANIK KONTROL YÖNTEMİ İLE SICAKLIK KONTROLÜ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr.Ayla ALTINTEN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Ü.

Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Ü.

Tarih: 16/02/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Seçkin ALTINDAL

YARI-KESİKLİ BİR STİREN POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN BULANIK KONTROL YÖNTEMİ İLE SICAKLIK KONTROLÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Seçkin ALTINDAL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2009**

ÖZET

Polimer üretimi dünyada sürekli olarak artmaktadır. Polimer maddelerinin üretim hızı, yılda milyonlarca tonla ifade edilmektedir. Bu miktar istenilen özellikte plastik ya da kompozit maddelerin, metallerin yerine kullanılmaya başlanmasıyla daha da artmaktadır. Polimerleşmede esas amaç, istenilen kalitede ürün eldesi olup, polimerleşme proseslerinde kontrol ve tasarım büyük önem taşımaktadır. Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için büyük miktarda ısı açığa çıkar. Ortaya çıkan bu ısı endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara yol açar. Polimer kalitesi doğrudan polimerleşme reaksiyonu sırasındaki koşullara (sıcaklık, başlatıcı, vs.) bağlı olup, reaktör sıcaklığının polimerleşme sırasında çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada stirenin yarı–kesikli, ceketli bir reaktörde polimerizasyonu incelenmiştir. Reaktörde stirenin serbest radikalik çözelti polimerizasyonu gerçekleştirilerek, istenen kalitede (dönüşüm ve molekül ağırlığı) polistirenin elde edilmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışma kapsamında, kontrol çalışmalarına geçilmeden önce optimizasyon metodu olan genetik algoritmalar (GA) üzerinde araştırma yapılmış ve Fortran dilinde bir bilgisayar programı oluşturulmuştur. GA için uygunluk fonksiyonu olarak hataların mutlak

değerleri toplamı, IAE seçilmiştir. Böylece kontrol yöntemi olarak seçilen bulanık (fuzzy) kontrol için en iyi kontrolü sağlayacak üyelik fonksiyon kümeleri ve ilişki matrisi belirlenmiştir. Daha sonra, belirlenen bulanık kontrol parametreleri yardımıyla deneysel çalışmalara geçilmiştir. Deneysel çalışmalarda stiren+toluen karışımı reaktöre beslenmiş ve başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit az miktar çözücünde çözülerek reaktöre ani ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, reaktör içi sıcaklık istenilen set noktasında bulanık kontrol yöntemiyle tutulmaya çalışılmıştır. Deney süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerden yüzde monomer dönüşümü ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri belirlenmiş ve istenen değerlere ulaşıp ulaşılmadığına bakılmıştır. Sonuç olarak GA kullanılarak bulanık kontrolün yarı-kesikli polimer reaktör sıcaklığını başarıyla kontrol ettiği ve deneysel olarak bulunan monomer dönüşümün teorik olarak bulunan dönüşüm değerlerinden yüksek çıktığı gözlenmiştir. Deneysel olarak bulunan viskozite ortalama molekül ağırlığı değerlerinin teorik olarak hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlığı değerleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.084

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

Sayfa Adedi : 132

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

**TEMPERATURE CONTROL WITH FUZZY CONTROL OF
A SEMI-BATCH STYRENE POLYMERIZATION REACTOR**

(M.Sc. Thesis)

Seçkin ALTINDAL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2009

ABSTRACT

The polymer production increases continuously in the world. Polymer production rate describes as million tones in a year. This amount has increased with using plastic or composite materials having desired features instead of metals. In the polymerization, main aim is the achievement of desired quality product. Due to, polymerization reactions are exothermic, large amount of heat appears and it causes big problems in industry. The quality of polymer depends on conditions of polymerization reaction (temperature, initiator, ect.), and temperature of reactor must be controlled very well.

In this study, polymerization of styrene in a jacketed semi-batch reactor was examined. In the semi-batch reactor, free radical polymerization of styrene was carried out and polymer production with desired quality (conversion and number of average molecular weight) was aimed. In this study, genetic algorithm (GA) which is an optimization method was researched before experimental study, and Fortran programme was developed and used for theoretical results. The fitness function for GA was chosen as the integral of the absolute value of error, IAE. So, for fuzzy control which was chosen as the control method in this study, membership functions and relation matrix which provide the best control were obtained. Then, experimental studies with obtained fuzzy parameters were carried out. In experimental studies, styrene

and toluene mixture was fed continuously to the reactor and the initiator benzoyl peroxide was solved in toluene and was thrown at one time. In experimental studies, reactor inside temperature was studied, and the desired set point was maintained with fuzzy control method. During the experiments, the concentration and molecular weight of polymer were measured analytically by taking samples. Then, these measured values were compared with desired values. As a result, GA with fuzzy control is a good way to control the temperature of semi-batch styrene polymerization reactor. It is seen that experimental monomer conversion values are higher than the theoretical values, and viscosity average molecular weights which were obtained experimentally are acceptable when compared with numerical average molecular weights.

Science Code : 912.1.084

Key Words : Genetic Algorithm, Fuzzy Control, Semi-batch
polymerization reactors

Page Number : 132

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Bu tez konusunu bana teklif eden ve çalışmalarım boyunca hem yönlendiren hem de her türlü yardımı ve katkıyı esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ayla ALTINTEN ile laboratuardaki deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteğini gördüğüm Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN ile diğer tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi hazırlamam sırasında, her konuda benden maddi-manevi destek ve yardımını esirgemeyen annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yurt içi yüksek lisans bursu ile tez çalışmam boyunca bana maddi destek veren TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON.....	12
3.1. Polimerlerin Tanımları.....	12
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	13
3.2.1. Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma.....	13
3.2.2. Yapılarına göre sınıflandırma.....	14
3.2.3. İşleme esasına göre sınıflandırma.....	14
3.2.4. Kullanma alanına göre sınıflandırma.....	14
3.2.5. Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma.....	15
3.3. Polimerlerin Sentezi.....	15
3.3.1. Zincir (Katılma) polimerleşmesi.....	15
3.3.2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerleşme.....	18
3.4. Polimerleşme Prosesleri.....	18
3.4.1. Yığın polimerleşmesi.....	19

Sayfa

3.4.2. Çözelti polimerleşmesi.....	19
3.4.3. Süspansiyon polimerleşmesi.....	20
3.4.4. Emülsiyon polimerleşmesi.....	20
3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlığı.....	21
3.5.1 Sayıca Ortalama Molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$).....	21
3.5.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$).....	22
3.5.3. Viskozite Ortalama Molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$).....	22
4. STİREN POLİMERLEŞMESİNİN KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELİ.....	24
4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerleşme Kinetiği.....	24
4. 2. Yarı Kesikli Soğutma Ceketli Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli.....	25
4. 3. Akış Hızı Profili Eldesi.....	31
5. GENEL ALGORİTMA.....	33
5.1. Genetik Algoritmanın Aşamaları.....	35
5.2. GA'nın Temel Yapısı.....	38
5.2.1. Parametrelerin Kodlanması.....	38
5.2.2. Başlangıç yığınının oluşturulması.....	39
5.2.3. Değerlendirme Fonksiyonu.....	39
5.2.4. Yeniden Üretim (Reproduction) seçim mekanizması.....	39
5.2.5. Genetik Operatörler.....	41
5.2.6. Durdurma Ölçütü.....	44
5.2.7. Kontrol Parametreleri.....	44

Sayfa

6. BULANIK KONTROL.....	45
6.1. Bulanık Mantık (Bulanık Logic) Nedir?.....	45
6.2. Bulanık Küme Kuramı.....	47
6.3. Bulanık Üyelik Fonksiyonları.....	49
6.4. Bulanık Mantığın Avantaj ve Dezavantajları.....	52
6.5. Bulanık Mantık Denetleyici Sistem Tasarımı.....	53
6.6. Genel Bulanık Mantık Denetleyiciler.....	54
6.6.1. Bulanıklaştırma.....	55
6.6.2. Bilgi Tabanı.....	55
6.6.3. Karar Verme Birimi.....	55
6.6.4. Durulama Birimi.....	56
6.7. Bulanık Modele Dayalı Kontrol.....	57
6.7.1. Bulanık model belirlenmesi.....	57
6.7.2. GA kullanılarak bulanık kontrol tasarımı.....	58
7. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMÜLASYON.....	62
8. VISIDAQ PROGRAMLAMA.....	63
8.1. Modül Tanımlamaları.....	63
8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı.....	63
9. DENEY YÖNTEMİ VE APARAT TANITIMI.....	66
9.1. Deney Düzeneği.....	66
9.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Temel Ölçümler.....	68
9.2.1. Benzoil peroksitin kristallendirilmesi.....	68

Sayfa

9.2.2. Stiren dönüşümünün hesaplanması.....	69
9.2.3. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesabı.....	69
9.3. Deney Yöntemi.....	72
10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR.....	74
10.1. Reaktör Doluluk Oranının Belirlenmesi.....	74
10.2. Simülasyon Programının Hazırlanması.....	74
10.3. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi.....	75
10.3.1. Yığın boyutu (Popülasyon büyüklüğü).....	75
10.3.2. Çaprazlama olasılığı.....	80
10.3.3. Mutasyon olasılığı.....	83
10.4. Teorik Olarak Hedeflenen Ürün Değerleri, Bulanık Kontrol Parametreleri ve Deneysel Sonuçlar.....	87
10.4.1. Birinci işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar.....	87
10.4.2. İkinci işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar.....	95
10.4.3. Üçüncü işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar.....	100
10.4.4. Dördüncü işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar.....	106
10.4.5 Beşinci işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar.....	112
11. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	119
12. KAYNAKLAR.....	124
EKLER.....	127
EK-1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerizasyonu Kinetik Sabitleri.....	128

Sayfa

EK-2. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama.....	129
EK-3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı İçin Örnek Hesaplama.....	130
ÖZGEÇMİŞ.....	132

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Genetik aloritmada kullanılan temel kavramlar.....	34
Çizelge 10.1. $p_m=3$, $p_c=70$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar.....	76
Çizelge 10.2. $p_m=3$, $p_c=80$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar.....	76
Çizelge 10.3. $p_m=5$, $p_c=70$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar.....	77
Çizelge 10.4. $p_m=5$, $p_c=75$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar.....	77
Çizelge 10.5. $p_m=7$, $p_c=75$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar.....	78
Çizelge 10.6. $p_m=7$, $p_c=80$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar.....	78
Çizelge 10.7. $p_m=1$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	80
Çizelge 10.8. $p_m=3$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	81
Çizelge 10.9. $p_m=5$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	81
Çizelge 10.10. $p_m=7$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	82
Çizelge 10.11. $p_c=65$ için farklı mutasyon olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	84
Çizelge 10.12. $p_c=70$ için farklı mutasyon olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	84
Çizelge 10.13. $p_c=75$ için farklı mutasyon olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar.....	85

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.14. Seçilen işletim koşulları	87
Çizelge 10.15. Birinci işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri.....	89
Çizelge 10.16. İkinci işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri.....	95
Çizelge 10.17. Üçüncü işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri.....	101
Çizelge 10.18. Dördüncü işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri.....	107
Çizelge 10.19. Beşinci işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri.....	113

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polietilen polimeri.....	13
Şekil 3.2. Benzoil Peroksitin radikallerine ayrılması.....	16
Şekil 5.1. Genetik Algoritmaların genel işleyişi.....	36
Şekil 5.2. Rulet çemberi.....	40
Şekil 5.3. Tek nokta çaprazlama örneği.....	42
Şekil 5.4. Uniform çaprazlama örneği.....	42
Şekil 5.5. Mutasyon örneği.....	43
Şekil 6.1. Sıcaklık için bir keskin küme örneği.....	48
Şekil 6.2. Sıcaklık için bulanık küme örneği.....	48
Şekil 6.3. Bulanık kümelerde örtüşüm.....	49
Şekil 6.4. Genel, simetrik ve üçgen üyelik fonksiyonu.....	50
Şekil 6.5. İkizkenar yamuk üyelik fonksiyonu.....	50
Şekil 6.6. Çan eğrisi üyelik fonksiyonu.....	51
Şekil 6.7. Bulanık mantık denetleyicinin temel yapısı.....	54
Şekil 6.8. Sekiz parametrenin bulunacağı beş üyelik fonksiyon kümesi.....	60
Şekil 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan görev tasarımı.....	64
Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı.....	65
Şekil 9.1. Stiren polimerizasyon reaktörünün kontrolünde kullanılan deney sistemi.....	66
Şekil 9.2. Ubbelohde viskozimetresi.....	70
Şekil 9.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi.....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 10.1. Farklı yığın boyutu değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	79
Şekil 10.2. Farklı yığın boyutu değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	79
Şekil 10.3. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	82
Şekil 10.4. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	83
Şekil 10.5. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası.....	85
Şekil 10.6. Farklı mutasyon olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları.....	86
Şekil 10.7. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney reaktör içi sıcaklığı ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	88
Şekil 10.8. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	90
Şekil 10.9. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	90
Şekil 10.10. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	91
Şekil 10.11. Birinci işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	92
Şekil 10.12. Birinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	92
Şekil 10.13. Birinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	93
Şekil 10.14. Birinci işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s).....	93
Şekil 10.15. Birinci işletim koşuluna ait ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)	94

Şekil	Sayfa
Şekil 10.16. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	96
Şekil 10.17. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	96
Şekil 10.18. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	97
Şekil 10.19. İkinci işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	98
Şekil 10.20. İkinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	98
Şekil 10.21. İkinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	99
Şekil 10.22. İkinci işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	99
Şekil 10.23. İkinci işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s).....	100
Şekil 10.24. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	102
Şekil 10.25. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	102
Şekil 10.26. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	103
Şekil 10.27. Üçüncü işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	104
Şekil 10.28. Üçüncü işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	104
Şekil 10.29. Üçüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	105
Şekil 10.30. Üçüncü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	105

Şekil	Sayfa
Şekil 10.31. Üçüncü işletim koşuluna ait ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s).....	106
Şekil 10.32. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	108
Şekil 10.33. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	108
Şekil 10.34. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	109
Şekil 10.35. Dördüncü işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	110
Şekil 10.36. Dördüncü işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	110
Şekil 10.37. Dördüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	111
Şekil 10.38. Dördüncü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	111
Şekil 10.39. Dördüncü işletim koşuluna ait ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	112
Şekil 10.40. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	114
Şekil 10.41. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	114
Şekil 10.42. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	115
Şekil 10.43. Beşinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	116
Şekil 10.44. Beşinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	116
Şekil 10.45. Beşinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	117

Şekil	Sayfa
Şekil 10.46. Beşinci işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	117
Şekil 10.47. Beşinci işletim koşuluna ait ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s).....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Toplam ısı transfer alanı (m^2)
A_d	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s^{-1})
A_p	Gelişme basamağı tepkime Arrhenius sabiti (l/mol s)
A_t	Sonlanma basamak tepkime Arrhenius sabiti (l/mol s)
C_p	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi (cal/ kg.K)
C_{pj}	Soğutma ceketindeki suyun ısı kapasitesi (cal/ kg.K)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
D	Reaktör iç çapı (m)
D_{LM}	Logaritmik ortalama çapı (m)
D_T	Reaktör iç çapı (m)
e (t)	Hata sinyali
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (cal/mol)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (cal/mol)
E_t	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi (cal/mol)
f	Başlatıcı verimi
ΔH_R	Reaksiyon ısısı (cal/mol)
H_i	Karıştırıcı ile reaktör dibi arasındaki mesafe (m)
h_o	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı, (W/m ² °C)
I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m ³)
I_o	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/ m ³)
K_c	Kazanç katsayısı
k_c	Reaktör duvarının ısıl iletkenlik katsayısı (W/ m °C)
k_d	Radikal oluşum hız sabiti(s^{-1})
k_{fm}	Monomere zincir transferi hız sabiti (l/mol s)
k_f	Çözücüye zincir transferi (l/mol s)

Simgeler	Açıklama
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (l/mol s)
k_p	Gelişme basamağında hız sabiti (l/mol s)
k_r	Karışımın ısıl iletkenlik katsayısı (W/m ⁰ C)
k_t	Sonlanma basamağında hız sabiti (l/mol s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (l/mol s)
k_{id}	Oransızlaşma ile sonlanma hız sabiti (l/mol s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (l/mol s)
l	Kapiler boyu (m)
m	Soğutma suyu hacimsel karış hızı (ml/s)
M	Monomer konsantrasyonu (mol/m ³)
M_o	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/m ³)
MW	Monomerin molekül ağırlığı (g /mol)
$\overline{M}_n$	Sayıca ortalama molekül ağırlığı (g /mol)
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g /mol)
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (g /mol)
μ_i	İndirgenmiş viskozite
μ_0	Başlangıç anındaki vizkozite
μ_r	Bağıl viskozite
μ_{sp}	Spesifik viskozite
N	Yığın boyutu
N_k	Karıştırma hızı (devir/dakika)
P	Çözeltilinin basıncı
PW	Polistiren numune ağırlığı (g)
p_c	Çaprazlama olasılığı
p_m	Mutasyon olasılığı
λ_0	Sıfıncı dereceden moment
λ_1	Birinci dereceden moment
λ_2	İkinci dereceden moment
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (cal/s)
Q_f	Besleme akış hızı (ml/s)
Q_{fi}	Başlatıcı akış hızı (ml/s)
Q_{fs}	Beslemedeki çözücü akış hızı (ml/s)

Simgeler	Açıklama
Q_{fm}	Beslemedeki monomer akış hızı (ml/s)
r	Kapiler yarıçapı (cm)
R	Isıtıcı değeri
$R\bullet$	Radikal
R	Başlatıcıdan oluşan radikal
R_m	Monomer konsantrasyonunun zamanla değişimi (mol/l s)
S	Çözücü konsantrasyonu (mol/l)
ρ	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg /m ³)
ρ_c	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg /m ³)
ρ_s	Stiren yoğunluğu (g /cm ³)
T_{ci}	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı (°C)
T_{co}	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı (°C)
T_c	Ceket soğutma suyu sıcaklığı (°C)
T_o	Saf toluenin akış süresi (s)
ΔT	Örnekleme adım aralığı
T_R	Reaktör içi sıcaklık (°C)
T_m	Monomer sıcaklığı (°C)
τ_d	Türevsel zaman sabiti
τ_I	İntegral zaman sabiti
U	Toplam ısı transfer katsayısı (cal/m ² s °C)
$u(t)$	Kontrol edici çıkışı
V	Reaktördeki sıvının hacmi (m ³)
V_0	İlk reaktör hacmi (ml)
V_f	Son reaktör hacmi (ml)
V_j	Soğutma ceket hacmi (ml)
V_s	Stiren hacmi (ml)
V_T	Toplam reaktör hacmi (ml)
V_n	Reaktör içerisindeki çözeltiden alınan numune hacmi (ml)
X	Dönüşüm
X_n	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
x	Reaktör duvar kalınlığı (m)
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı

Kısaltmalar	Açıklama
A/D	Analog-Dijital Dönüştürücü
D/A	Dijital-Analog Dönüştürücü
ARMAX	Doğrusal Sistem Modeli (Auto Regressive Moving Average Exogenous)
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Reaktör
DAE	Diferansiyel-Cebirsel Denklemler
GA	Genetik Algoritma
GALS	En Küçük Kareler Yöntemine Dayanan GA
GMVC	Genel Minimum Varyans Denetici
GPC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
IAE	Hatanın mutlak Değerinin İntegrali (Integral of the Absolute Value of Error)
ISE	Hatanın Karesinin İntegrali (Integral of the Square Error)
ITAE	Zaman ağırlıklı Hatanın Mutlak Değerinin İntegrali (Integral of the Time-Weight Absolute Error)
NARMAX	Doğrusal Olmayan ARMAX Modeli
PID	Oransal-İntegral-Türevsel (Proportional-Integral-Derrivative)
PRBS	Yalancı İkili Gelişigüzel Sinyal (Pseudo Random Binary Sequence)
STPID	Kendinden Ayarlamalı PID (Self-tuning PID)
FH-PID	Bulanık Melez PID

1. GİRİŞ

Polimerler ‘monomer’ denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir.

Günümüzde, polimer teknolojisinin ürünleri kolaylıkla işlenerek değişik şekil ve özelliklerde polimerik malzemelere dönüştürülebilmektedir. Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemesinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen bütün maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kâğıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullandığımız bu maddelerin uzun bir listesi yapılabilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler v.b bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son derece kompleks moleküllerden oluşurlar. Bu malzemeler, düşük yoğunlukları, yüksek ısı ve elektriksel yalıtım özellikleri, yüksek kimyasal dirençleri, yeterli mekanik ve fiziksel özellikleri ile günlük hayatımızın vazgeçilmez malzemeleri olmuştur. Polimer üretimi dünyada sürekli olarak artmaktadır. Bu miktar daha kuvvetli plastik ya da kompozit maddelerin metallerin yerine kullanılmaya başlaması ile daha da artmıştır. Bu yüzden polimerleşme proseslerinde, ürün kontrolü, reaktör tasarımı ve işletim şartları büyük önem kazanmıştır.

Polimerleşme proseslerinde esas amaç, istenen özelliklere sahip ürün elde etmektir. Bu amaçla polimer reaktörlerinin kontrolü önemlidir. Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için büyük miktarda ısı açığa çıkar. Ortaya çıkan bu ısı endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Polimerlerin ısı iletkenlikleri düşük olduğundan ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Reaksiyon sıcaklığı, polimer reaktörlerinin kalite kontrolünde en önemli işletme değişkenidir.

Polimerizasyon ürününün belirlenen optimum şartlarda eldesi için ileri (gelişmiş) kontrol yöntemlerine başvurulur. Bu çalışmada stirenin yarı kesikli soğutma ceketli bir reaktördeki polimerizasyon reaksiyonunda, sıcaklık artışı bulanık kontrol yöntemi kullanılarak kontrol edilmek istenmiştir. Bulanık kontrol için en iyi kontrolü sağlayacak parametreler ise genetik algoritma kullanılarak bulunmuştur.

Bulanık kontrolün amacı, insan deneyimleri aracılığıyla kompleks sistemleri kontrol etmektir. Bulanık kontrol ediciler, klasik kontrol edicilerin aksine, insandan gelen yararlı bilgilere açıktır. Bu doğru matematiksel modeller kurulmasının zor olduğu ya da elde edilen modellerin kullanımının masraflı olduğu kontrol problemlerinde çok önemlidir. Bulanık kontrolün ana fikri, bulanık mantık metotlarıyla kullanıcıların deneyimlerinin formüle edilmesidir. Bulanık mantık, temelde doğru/yanlış, evet/hayır, düşük/yüksek gibi geleneksel değerler arasında tanımlanabilen ara değerleri gösteren birçok değerli mantıktır. Bulanık Mantık, Aristoteles'in "Sadece doğrular ve yanlışlar vardır" mantığına alternatif olarak kendini ifade eder. Modern teknolojinin kullandığı kodlama biçimi olan 0,1 mantığına karşın bulanık mantık, 0 ile 1 arasındaki değerlerin varlığından bahseder.

Genetik algoritmalar doğadaki doğal seçim ve doğal genetik mekanizmasını temel alan stokastik bir arama yöntemidir. Doğal seçim Darwin tarafından ortaya atılmış bir teodir. Darwin' e göre bireyler değişen çevre şartlarına uyum sağlamada farklılıklar gösterir. En iyi uyum sağlayan canlı hayatta kalır. Bundan dolayı zayıf bireylerin taşıdıkları genler yavaş yavaş yok olurken en iyinin genleri yaşamda kalır. Genetik algoritmalar geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkânsız olan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada kullanılan bulanık kontrolün parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma kullanılmıştır.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel aşamalardan oluşmuştur. Teorik çalışmada elde edilen sonuçlar, deneysel ölçüm sonuçları ile karşılaştırılıp yorumlanmıştır. Teorik çalışmada, stirenin yarı-kesikli polimerizasyon reaksiyonu için kütle ve enerji denklemleri kurularak reaktör modellemesi yapılmıştır. Bu model denklemlerine bağlı kalınarak sisteme ait akış hızı profil denklemi elde edilmiştir. Tüm bu veriler

dahilinde sisteme ait simülasyon programı hazırlanmıştır. Simülasyon programı GA bölümü, kontrol bölümü ve sistem modellerinin çözüldüğü Runge Kutta Felthberg algoritmasının bulunduğu bölümden oluşmaktadır. GA kısmı içinde bir dizi teorik çalışma yapılmıştır. Doğal seçim ve doğal genetik mekanizmasına dayanan stokastik bir arama yöntemi olan GA'lar denetici parametrelerinin bulunmasında etkin bir yöntemdir. GA'nın performansı açısından yığın boyutu (N), çaprazlama olasılığı (p_c) ve mutasyon olasılığı (p_m) değerlerinin seçimi çok önem teşkil etmektedir. GA için uygunluk fonksiyonu olarak hataların mutlak değerleri toplamı (Integral of the absolute value of error, IAE) seçilmiştir. Yapılan denemeler neticesinde sistem için en uygun GA kontrol parametreleri bulunmuştur. Bu parametre değerleri fortran programlama dilinde hazırlanan simülasyon programına girilerek bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve ilişki matrisi bulunmuştur. Bu çalışmada, bulanık üyelik fonksiyonlarının şekli üçgen tipte ve girdi çıktı için üyelik fonksiyonu sayısı beş olarak belirlenmiştir. Her bir üyelik fonksiyonu için sol/sağ genişlik ve pikin konumu optimize edilecek parametreler olarak seçilmiştir. Parametre sayısını artırarak arama etkinliği düşürülmek istenmediğinden, üçgen üyelik fonksiyonlarının simetrik olduğu kabul edilmiştir.

Deneysel çalışmada, on-line kontrol deneylerinde veri toplama ve kontrol için geliştirilmiş çok yönlü bir uygulama olan VisiDAQ programlama kullanılmıştır. Teorik çalışmayla belirlenen işletim koşulu değerleri, bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve ilişki matrisi VisiDAQ programına girilerek, sabit reaktör içi sıcaklığı, değişken besleme akış hızı pofilinde kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Kontrol deneylerinde, %70 stiren + %30 tolue karışımı ve başlatıcı olarak benzoilperoksit kullanılmıştır. %70 stiren + %30 tolue karışımının %60'ı reaktöre konulmuş, %40'lık kısmı ise deney süresince teorik olarak belirlenen akış hızı profiline uygun şekilde reaktöre beslenmiştir. Reaktör istenen işletim koşulu için gerekli yatışkın hal koşuluna getirilmiş ve belli bir süre yatışkın halde kalması sağlanmıştır. Reaktör yatışkın halde çalışırken benzoilperoksit az miktar çözücünde çözülerek sisteme ilave edilmiş ve reaksiyon sonucu oluşan sıcaklık yükselmesi bulanık mantık sistemi ile engellenmeye çalışılmıştır. Deney süresince belli zaman

aralıklarında alınan numunelerden % monomer dönüşümü ve viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri tespit edilmiş ve istenen değerlere ulaşıp ulaşılmadığına bakılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

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

Altınten ve ark. (2004), ceketli kesikli bir polistiren reaktöründe parametreleri GA ile belirlenen adaptif PID denetici ile sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Ceketli polimerizasyon reaktörü için model denklıkları Runge-Kutta-Felthberg metodu ile çözülerek sistemin simülasyonu yapılmıştır. Adaptif PID denetici parametreleri GA ile bulunmuş ve parametrelerin uygunluğu farkların mutlak değerleri toplamı (IAE) ile belirlenmiştir. Polimer reaktöründe adaptif PID denetici ve well-tuned PID denetici ile çalışılmıştır. Sonuç olarak, geleneksel PID denetici ile yapılan kontrolün performansı well-tuned PID'ye göre çok daha iyi olduğu görülmüştür [1].

Altınten ve ark. (2006), stirenin ceketli kesikli polimerizasyon reaktöründe, parametreleri Genetik Algoritma (GA) kullanılarak bulunan bulanık denetici ile sıcaklığın istenen sabit set sıcaklığında kontrolünü incelemişlerdir. GA için uygunluk fonksiyonu farkların mutlak değerleri toplamı, IAE olarak seçilmiştir. Optimum sıcaklık ve başlatıcı başlangıç konsantrasyonu Lagrange çarpanları yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara bağlı olarak ilişki matrisi GA ile oluşturulmuştur. Üyelik fonksiyonunun üçgensel tip ve simetrik olduğu kabul edilmiştir. GA kullanılarak bulanık kontrolün verimliliği ve performansı seçilen iki farklı koşul için teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Simülasyon sonuçları bu kontrol stratejisi için etkin ve iyi performans göstermiştir. Deneysel sonuçlar da bu kontrolün daha önce çalışılan IMC (internal model control), DMC (dynamic matrix control) ve GMV (generalized minimum variance) kontrol yöntemlerinden daha iyi performans gösterdiğini doğrulamıştır. Ayrıca GA kullanılarak bulanık mantık yöntemi ile kesikli reaksiyon sonucunda istenilen molekül ağırlığı değerlerine ulaşılabilinmiştir [2].

Altınten ve ark. (2008), ceketli kesikli bir polistiren reaktöründe Genetik Algoritma (GA) kullanarak kendinden ayarlamalı PID kontrol yöntemi ile sıcaklık kontrolünü incelemişlerdir. Kendinden ayarlamalı PID kontrolün ayar parametreleri genetik

algoritma kullanılarak bulunmuştur. GA için uygunluk fonksiyonu farkların mutlak değerleri toplamı, IAE olarak seçilmiştir. GA kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrolün verimliliği ve performansı üç farklı başlatıcı konsantrasyonu için teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan teorik çalışmada bilgisayar programı Fortran 90 programlama dili ile STPID algoritması kullanılarak yazılmıştır. Sonuç olarak stirenin ceketli kesikli polimerizasyon reaktörünün, GA kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrol ile başarılı şekilde kontrol edilebildiği gözlenmiştir [3].

Antures ve ark. (2005), metil metakrilatın kesikli polimerizasyon reaktöründe sıcaklık kontrolü için bulanık mantık yöntemi kullanılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu için çözücü olarak etil asetat ve başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Bulanık kontrolün performansı geleneksel PID kontrol ile karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmada online yoğunluk ölçer dönüşümü tahmin etmek için kullanılmıştır. Soğutma suyu akış hızı ayarlanabilen değişken olarak seçilmiştir. Sonuç olarak çalışılan polimerizasyon prosesi için PID-bulanık kontrolün PID kontrole göre daha uygun ve güvenilir performans gösterdiği görülmüştür [4].

Chang ve ark. (2002), çalışmalarında Lyapunov yaklaşımı temel alınarak, doğrusal olmayan PID kontrol sistemi için kendinden ayarlama metodu kullanılarak kontrol amaçlanmıştır. PID kontrol parametreleri, ayarlanabilir parametrelerdir ve önceden tasarlanmış geri beslemeli PID kontrolü kullanılarak çevrimiçi olarak güncellenmiştir. Doğrusal olmayan kapalı döngü PID kontrol sisteminin kararlılığı analiz edilmiş ve gerekli uyarlamalar yapılmıştır. Son olarak, kontrolün performansını kanıtlamak için, ters çevrilmiş sarkaç sistemine dayalı bir kontrol profili gösterilmiştir [5].

Curteanu (2003), çalışmasında kimyasal ve termal başlangıç, büyüme, sonlanma ve monomere zincir transfer kinetiğinden yararlanarak stirenin radikalik polimerizasyonun modellemesini gerçekleştirmiştir. Polimerizasyon sırasındaki jel ve cam etkisi ile hacim azalması reaktörün modellenmesinde önem taşımaktadır. Daha sonra model başlatıcı ve monomerin ilavesi ile monomer dönüşümündeki ve molekül ağırlığındaki değişimleri tahmin etmekte kullanılmıştır. Simülasyonlar jel etkisi açısından farklı zamanlarda farklı sıcaklıklarda ve başlatıcı konsantrasyonlarında şekillendirilmiştir. Jel etkisinden önce başlatıcı konsantrasyonunun artırılması jel etkisini

abuklaştırmış ve molekül ağırlığını azaltmıştır. Reaksiyon sresinin ortasında aniden başlatıcı eklenmesi ile dağılım indisi küçülmüştür. Sonuç olarak, reaksiyon sresinin ortasında aniden sisteme başlatıcı eklenmesi ile polimer özellikleri istenildiği şekilde kontrol edilebilmekte ve stirenin l sonlanması engellenebilmektedir [6].

Curteanu ve Petrila (2006), çalışmada kesikli, yarı-kesikli, izotermal, izotermal olmayan gibi farklı polimerizasyon koşulları için yapay sinir ağı modelleri geliştirilmiştir. Oluşturulan tek model ile kesikli, yarı kesikli, izotermal ve izotermal olmayan durumlar için tahminler yapılmıştır. İzotermal olarak kesikli ve yarı kesikli sisteme, başlatıcının aniden eklenmesi durumunda yarı kesikli sistemde jel etkisinin daha önceden ortaya çıktığı belirlenmiştir. İzotermal yarı kesikli bir sistemde farklı başlatıcı konsantrasyonlarında, jel etkisi ortaya çıkmadan aniden başlatıcı eklenmesi durumunda artan başlatıcı konsantrasyonu ile molekül ağırlığı azalmıştır. Jel etkisi boyunca başlatıcı beslenmesi ise dönüşüm ve molekül ağırlığı üzerinde oldukça küçük farklılıklara neden olmuştur. Çalışmanın izotermal olmayan kısmında ise sıcaklığa basamak değişimler verilerek, sıcaklığın dönüşüm, molekül ağırlık, reaksiyon süresi ve l zincir polimerizasyonunun önlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. 80-90-100-110 C için oluşturulan sıcaklık programında artan sıcaklıkla dönüşümün arttığı ve izotermal bir polimer reaktöründe l zincir polimerizasyonunun daha az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca mekanik modele göre yapay sinir ağı modelinin daha kolay yapılandırıldığı ve daha hızlı çalıştığı görülmüştür [7].

Çetinkaya ve ark. (2006), ceketli kesikli stirenin radikalik çözelti polimerizasyon reaktöründe sıcaklık kontrolü için bulanık- ilişki modeli-dinamik matris kontrol yöntemi (Bulanık-DMC) kullanılmıştır. İstenen monomer dönüşümü, molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu değerine minimum zamanda ulaşılması için Bulanık-DMC'nin performansı incelenmiştir. Ayarlanabilir değişken olarak Q ısıısı kullanılmıştır. Reaktör sisteminin matematiksel modeline Hamiltonian optimizasyon metodu uygulanarak teorik sonuçlar bulunmuştur. Bulanık-DMC kontrolün performansı doğrusal olmayan öngörmeli kontrol (NLGPC) ile karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda istenilen sıcaklık eğrisini takipte, istenilen monomer dönüşümü, molekül ağırlığı ve zincir uzunluğuna ulaşmada Bulanık-DMC'nin doğrusal olmayan öngörmeli kontrol (NLGPC)'den daha iyi olduğu

görülmüştür [8].

Hapoğlu ve ark. (2000), ceketli kesikli stirenin serbest radikal polimerizasyon reaktörünün kontrolü doğrusal olmayan genelleştirilmiş öngörmeli kontrol (NLGPC) yöntemi ile yapılmıştır. Amaçlanan kontrol için polimerizasyon reaktörünün dinamik davranışı modellenerek simülasyonu yapılmıştır. İstenilen dönüşüm ve moleküler zincir uzunluğuna minimum zamanda ulaşmak için optimum sıcaklık koşulları farklı başlatıcı konsantrasyonlarında Hamiltonian optimizasyon yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Doğrusal olmayan kontrol algoritması için reaktör sıcaklığı ile ısı girişi NARMAX model kullanılarak ilişkilendirilmiştir. Model parametreleri Levenberg Marquart metodu ile belirlenmiştir. Doğrusal genelleştirilmiş öngörmeli kontrol (LGPC), doğrusal olmayan genelleştirilmiş öngörmeli kontrol (NLGPC) ve standart PID kontrol edici online bilgisayar sistemi kullanılarak deneysel olarak polimerizasyon reaktöründe uygulanmıştır. Sonuç olarak NLGPC kontrolün diğer kontrol yöntemlerine göre daha iyi performans sergilediği görülmüştür [9].

Mendi ve ark. (2002), ev ve iş yerlerindeki merkezi ısıtma sistemine klasik ve Bulanık Mantık Kontrol edicilerin, ekonomik ve rahatlık yönünden etkilerini karşılaştırmışlardır. Dört tanesi dijital filtre tekniği kullanılarak enerji tüketim eğrisinden türetilmiş, beşincisi ise ortalama dış çevre sıcaklığı olan beş tane giriş değişkenine sahip bulanık mantık ısıtma sisteminin daha verimli olduğu ,ev ve iş yerleri için doğru ısıyı sağladığı görülmüştür [10].

NI ve ark. (1997), Acrylamide'in oldukça ekzotermik olan polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği kesikli bir reaktör için Bulanık Melez PID Geri besleme kontrol stratejisi test edilmiştir. Çalışmada, kesikli polimerizasyon reaktöründeki sıcaklık kontrolünde ısı oluşumu, Q büyük bozucu etki olarak alınmıştır ve bu büyük bozucu etkiyi gidermek için birinci kontrol edici olarak Bulanık-Melez kontrol edici kullanılmıştır. Küçük bozucu etki olarak soğutma suyunun akış hızı değişimi alınmış ve bu küçük bozucu etkiyi gidermek için ikinci kontrol edici olarak PID kontrol edici kullanılmıştır. Sonuç olarak FH-PID kontrol edicinin yüksek ekzotermik doğrusal olmayan polimerizasyon proseslerinin kararlılığını arttırdığı gözlemlenmiştir [11].

Özkan ve ark. (2001), ceketli kesikli bir serbest radikal çözelti polimerizasyonunda istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için doğrusal olmayan kontrolün performansını incelemiştirler. Çalışmada polimer kalite özellikleri için

optimum sıcaklık profilleri Hamiltonian optimizasyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ceketli polimerizasyon reaktörü için madde ve enerji denkliklerini içeren bir simulasyon programı hazırlanmıştır. Simülasyon programın geçerliliğinin kontrolü için teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Reaktöre verilen ısı, kontrol değişkeni olarak seçilmiştir. Isı girişi ve reaktör sıcaklığı arasındaki ilişkiyi veren NARMAX model, sistem dinamiğini ifade edecek şekilde seçilmiş ve bu modeli kontrol sistemini parametrik bir model olarak tanımlamak için kullanmışlardır. NARMAX model parametreleri, Levenberg Marquard algoritması kullanılarak belirlenmiştir. Teorik sonuçlar ile deneysel veriler karşılaştırılmış ve sonuçta; reaktör sıcaklığının optimum profilde başarı ile tutulduğu gözlenmiştir [12].

Pal ve ark. (2003), Chang ve arkadaşları tarafından önerilen optimize bulanık mantık kontrol ediciler (OFLC) yerine arama uzayını azaltacak teorik olarak daha iyi özelliklere sahip basitleştirilmiş OFLC (ISOFLC) önerilmiş ve iki durumdaki hesaplama performansı karşılaştırılmıştır. Çalışmada, Bulanık mantık kontrol ediciler ve GA'lar hakkında bilgi verilmiş ve yararlarından bahsedilmiştir. Chang ve arkadaşları tarafından uygunluk fonksiyonu $1/(1+ITAE)$ olan OFCL yerine uygunluk fonksiyonu ITAE seçilerek ISOFLC incelenmiştir. Böylece her bir jenerasyon için uygulama zamanı azaltılmıştır. Sonuç olarak set noktasına ulaşmak için gereken ortalama zaman minimize edilmiştir [13].

Richard ve ark.(2006), polimerizasyon reaktörlerinin ölçüm ve kontrolü, polimerizasyon kinetiği ve fiziksel mekanizmaların karmaşık oluşundan dolayı zordur. Bu çalışmada viskozite ölçümü, bileşim, moleküler ağırlık ve partikül boyutu gibi özellikle polimerizasyon reaktörlerinde ilgilenilen ölçüm tekniklerinden bahsedilmiştir. Ayrıca bu çalışmada; kesikli, yarı-kesikli ve sürekli reaktörler için ileri kontrol stratejisinin yanı sıra kontrol sistemlerinin dizaynı ve geleneksel düzenleyici tekniklerinden bahsedilmiş ve kıyaslama yapılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada reaktör kontrolü ve polimer özelliklerinin ölçümü için polimer endüstrisindeki trendler yakalanmıştır [14].

Rantow ve ark.(2005), n-bütül acrylat'ın yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonunun gerçekleştiği yarı kesikli bir reaktör için optimum sıcaklık ile akış hızının bulunmasını incelemişlerdir. Bu sistemde yüksek sıcaklıkta (140°C üstü) çalışılmıştır. Yarı-kesikli reaktör için model türetilmiştir. Geliştirilen model

kullanılarak çözücü, monomer ve başlatıcı için optimal akış hızı profili elde edilmeye çalışılmıştır. İzlenen kontrol stratejisinin amacı minimum düzeyde başlatıcı harcayarak en yüksek dönüşüme ulaşmaktır. Yapılan optimizasyonla en yüksek kalitede ve düşük maliyette ürün elde edebilmişlerdir [15].

Rezende ve ark. (2008), geleneksel metotlarla optimize edilmesi zor olan endüstriyel boyuttaki kimyasal proseslerde GA'ları kullanmışlardır. Üç fazlı hidrojenasyon reaktörünün optimizasyonu incelenmiştir. Reaktörde 3 fazlı katalitik, o-cresol hidrojenasyonu ile 2-metil-sikloheksanol elde edilmektedir. Çok değişkenli prosesin dinamik davranışını tanımlayabilmek için doğrusal olmayan matematiksel model kullanılmıştır. GA ile proses girdileri üzerinden, kısıtlayıcı olarak dönüşüm seçilip, amaç fonksiyonunun (elde edilen ürün) maksimum olması sağlanmıştır. GA performansı üzerinde GA parametrelerinin önemi büyük olduğundan GA parametreleri deneme yanılma metodu ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar GA'ların prosesin optimizasyonu için uygun olduğunu göstermiştir [16].

Silva ve ark. (2003), yeni sıralama stratejisi temel alınarak genetik algoritma yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu sayede çok amaçlı kimya mühendisliği problemlerinin optimizasyonundaki zorlukları gidermek amaçlanmıştır. Bilgisayar zamanını azaltmak ve algoritma performansını yükseltmek için yeni operatörler anlatılmıştır. Algoritma kesikli serbest radikal polimerizasyon prosesini optimize etmek için uygulanmıştır. GA parametrelerini etkilemek için hassasiyet analizi çalışılmıştır. GA'nın parametreleri olan nesil sayısı, çaprazlama olasılığı, mutasyon olasılığı değerleri araştırılmıştır. Amaçlanan algoritmanın çoğu çok amaçlı optimizasyon problemlerinin çözümünde başarılı olduğu gösterilmiştir [17].

Tyner ve ark. (2000), çalışmada laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli olarak stirenin yarı-kesikli serbest radikal polimerizasyon reaktörlerinin matematiksel modellemesi ve optimizasyonunu araştırılmıştır. Literatürdeki reaksiyon hız kurallarını kullanarak reaktörlerin matematiksel modelleri yapılmıştır. Modellerinin geçerliliğini sağlamak için, monomer dönüşümü, polimer kütle kesri, sayıca ortalama

molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlık ve dağılım indisinin model tahminlerini, pilot ölçekli ve laboratuvar ölçekli reaktörlerin offline ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra, operasyon kısıtlamalarını dikkate alarak, son polimer ürününün dağılım indisini minimize edecek şekilde, hazırladıkları modeli kullanarak optimum başlatıcı ve monomer akış hızı hesaplanmıştır. Çalışmada, başlatıcı veriminin reaksiyon bileşimi değişikçe değiştiği ve başlatıcı verimi ile vizkozite arasında bağlantı kurulursa daha doğru bir model elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür [18].

Yüce ve ark.(1999), çalışmada ceketli kesikli stirenin serbest radikalik polimerizasyon reaktöründe DMC ve IMC kontrolün performansı incelenmiştir. Proses değişkenleri olarak reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonu alınmıştır. Optimum sıcaklık ve başlatıcı başlangıç konsantrasyonu belirlemek için Lagrange çarpanları metodu kullanılmıştır. Çalışmada istenen sayıca ortalama molekül ağırlığına ve monomer dönüşümüne minimum zamanda ulaşmak amaçlanmıştır. Çalışmanın sonucunda DMC ve IMC kontrolün reaktör sıcaklığını iyi kontrol ettiği görülmüştür. Her iki kontrol içinde istenilen son dönüşüme, sayıca ortalama molekül ağırlığına ve zincir uzunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Laboratuvar ölçekli deneyler göz önüne alınarak kesikli polimerizasyon reaktöründe, endüstriyel boyutta sıcaklık kontrolü için DMC kontrolün uygun olduğu söylenmiştir [19].

3. POLİMERLER VE POLİMERİZASYON

Bu bölümde polimerler, polimerlerin sınıflandırılması, polimerlerin sentezi, polimerlerin molekül ağırlığı konularına yer verilmiştir.

3.1. Polimerlerin Tanımları

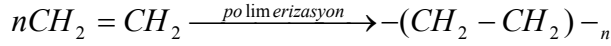
“Polimer” kelimesi Yunancada çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir. Polimer kimyasında bu anlam polimer moleküllerinin belli atom gruplarından oluşan birimlerden meydana geldiğine işaret etmektedir [20].

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Büyük moleküller, bu sistemlere diğerlerinden farklı birçok üstün özellik kazandırabilmektedir.

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

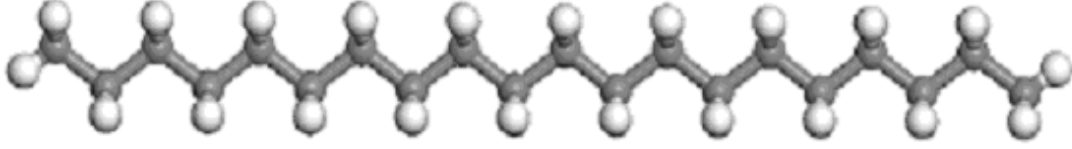
Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük molekülleri oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerin adıdır. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir. Polimerlerin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim veya “mer” denir. Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerlerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir. En basit sentetik polimer olan polietilen örneğinde polimer tanımları açıklanabilir.



Etilen

Polietilen



Şekil 3.1. Polietilen polimeri

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerleşmesi ile bu monomeri çok sayıda içeren polietilen elde edilmektedir. Burada “n” polimerleşme derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Polimerleşme derecesi, n, 10 000 hatta çok daha büyük değerlere çıkabilir. Molekül ağırlığı 500–600 civarında olan polimerlere “oligamer” denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklerine sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 ’ün üzerinde olması gerekir. 10^6 ve daha büyük molekül ağırlıklı polimerler için bazen “yüksek polimer” sözcüğü de kullanılmaktadır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, vb. gibi doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi, basit birimlerden oluşur [21].

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, kimyasal bileşimlerine, yapılarına, işleme esasına, kullanım alanına ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilir.

3.2.1. Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma

Polimerleri kimyasal bileşimlerine göre organik ve inorganik polimerler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Organik polimerde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları bulunur. Birçok organik polimerde ana zincir karbon atomlarından oluşur. İnorganik polimerde ana zincirde karbon yerine silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunur. Ana zincirde bulunan elementlerin bağ enerjileri organik polimerde bulunan elementlerin enerjilerinden daha yüksektir.

3.2.2. Yapılarına göre sınıflandırma

Polimerler yapılarına göre homopolimer, kopolimer ve terpolimer olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimer sentezinde bulunan birimler, iki monomer olarak A ve B şeklinde gösterilirse, bu birimlerin zincir boyunca dizilişleri farklılık gösterebilir ve aşağıda gösterilen kopolimer türleri meydana gelir.

Blok kopolimer	– A – B – B – B – B – B – B – A –
Düzensiz kopolimer	– A – B – B – A – A – B – A – A –
Ardışık kopolimer	– A – B – A – B – A – B – A – B –

Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere “terpolimer” denir.

3.2.3. İşleme esasına göre sınıflandırma

Polimerlerin en önemli sınıflandırılma şekli “termoplastik” ve “termoset” adları altında işleme yöntemlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Termoplastik malzemeler ısı ve basıncın etkisi altında yumuşayan, akan, bu durumda herhangi bir şekil alabilen ve soğutulduğunda sertleşebilen plastiklerdir. Termoplastik grubunu oluşturan en önemli plastikler akriller, naylon, polistiren, polietilen, selülozikler ve vinillerdir. Termosetler ise ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir.

3.2.4. Kullanma alanına göre sınıflandırma

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

3.2.5. Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma

Fiziksel yapılarına göre polimerler amorf, kristalin, yarı kristalin olarak sınıflandırılabilir. Polimer molekülünün sürekli hareket halinde olduğu yapıya “amorf yapı” denir. Zincirler bir biçimden ötekine, gelişi güzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Polimerlerde atomlar belli bir noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmiş ise buna “kristalin yapı” denir [22].

3.3. Polimerlerin Sentezi

Polimer sentezi: Zincir (katılma) polimerleşmesi ve kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir [21].

3.3.1. Zincir (Katılma) polimerleşmesi

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

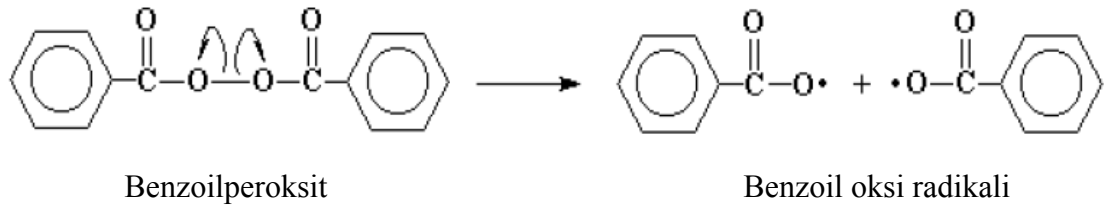
Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon karmaşık sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerleşmenin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına (10^5 – 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Tepkimenin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

Radikal polimerleşme

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

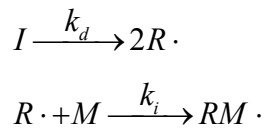
(a) *Başlama Basamağı*

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu (α-, β-, veya γ- ısınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, vb. gibi) ve diazo bileşikler (azobisizobutritronitril, trifenil azobenzen, vb. gibi) veya redoks başlatıcılar kullanılır. Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Bu organik peroksit 60–90 °C sıcaklık aralığında aşağıdaki tepkimeye göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur.



Şekil 3.2. Benzoil Peroksitin radikallerine ayrılması

Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir.

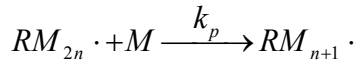
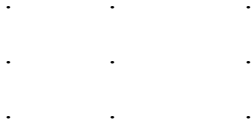
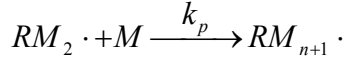
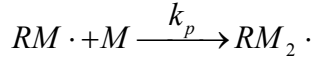


Burada I ve $R \cdot$; Sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve $RM \cdot$; sırasıyla monomer ve radikali k_d ve k_i ; ilgili hız sabitleridir.

(b) *Büyüme Basamağı*

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve

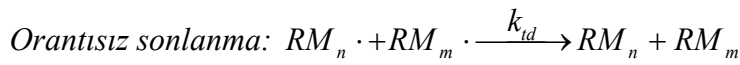
polimer zinciri, aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi, hızla büyür.



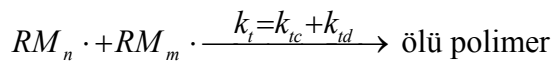
Yukarıda verilen seri tepkimelerde, her basamakta “ k_p ” eşit varsayılabilir. Birçok radikal polimerleşmede k_p ’nin değeri $10^2 - 10^4$ l/mol.s civarındadır.

(c) Sonlanma Basamağı

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



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



Sonlanma hız sabitleri k_{tc} ve k_{td} ’nin değerleri genellikle $10^6 - 10^8$ l/mol.s aralığındadır. Büyüme tepkimelerine göre bu çok hızlı tepkimelerin polimer zincirlerinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal derişimi

düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz .

3.3.2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerleşme

Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuarlarda sentezine veya üretimine en uygun tepkimedir. Kondenzasyon tepkimelerinde - OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve dikarboksilik asit gibi) her bir tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi -OH veya COOH olabileceği gibi birisi -OH diğeri -COOH olabilir.

Basamaklı polimerleşme fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerleşme ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar [21].

3.4. Polimerleşme Prosesleri

Polimerleşme tepkimeleri ısıveren tepkimelerdir. Polimerleşme tepkimelerinde ortaya çıkan bu ısı, endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Özellikle zincir polimerleşmesinde, çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkıldığı için, ortam viskozitesi hızla artar.

Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğundan ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerin tepkime mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, tepkime hızı, viskozite artışı, vb.

gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerleşme prosesinin seçilmesi gerekir.

Polimerleşme prosesleri başlıca dört grupta toplanarak incelenebilir:

1. Yığın (kütle veya blok) polimerleşmesi
2. Çözelti polimerleşmesi
3. Süspansiyon polimerleşmesi
4. Emülsiyon polimerleşmesi

Bu dört yöntem de uygun düzeneklerle radikal polimerleşmede çeşitli polimerlerin ticari olarak üretiminde uygulanmaktadır. Örneğin, polistiren dört yöntemle de üretilmektedir [23].

3.4.1. Yığın polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerleşme sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu konuda özellikle radikal polimerleşmesinde dikkat edilmelidir. Bu tür polimerleşmeler şiddetli ısıverendir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır.

3.4.2. Çözelti polimerleşmesi

Bu tür polimerleşme, yığın proseste ortaya çıkan sıcaklık kontrolü zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerleşme uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde

yürütülür. Monomerin kendisi de çoğu kez seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Polimerleşme gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir.

Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca, bu yaklaşımda ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerleşme hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer tepkimeleri sonucu molekül ağırlığında önemli düşme gözlenir. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır.

3.4.3. Süspansiyon polimerleşmesi

Süspansiyon polimerleşmesinde monomer uygun bir dağıtma ortamında katı asıltı haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer katı asıltısının devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon sabitleyicileri ve sıvı asıltı haline getiren bileşenlerle katı asıltının kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıkların küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla, 10 μ 'dan 10 mm'ye kadar istenilen boyda polimerlerin elde edilmesi gerçekleştirilebilmektedir.

3.4.4. Emülsiyon polimerleşmesi

Emülsiyon polimerleşmesinde birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emüsyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerleşmesinden farklı olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur.

Emülsiyon polimerleşmesinin yığın, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır;

- Polimerleşme sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80 °C) olup, karıştırma, ısı transferi ve ürünün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.
- Sürekli üretim kolaydır.
- Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışılabilir [23].

Bu polimerleşme prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proseste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, sıvı asıltıdan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırır [22].

3.5. Polimerlerin Molekül Ağırlığı

Bir polimeri oluşturan makro moleküller, her ne kadar aynı cins temel moleküllerden oluşmaktaysa da, bir makro molekül zinciri üzerinde bulunan temel moleküllerin sayısı, dolayısı ile polimerizasyon derecesi ve molekül ağırlığı çok değişik olabilir. Bu nedenle, bir polimerin ancak ortalama molekül ağırlığı tanımlanabilir. Polimerin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerin dayandığı ilkelere göre molekül ağırlığının tanımı değişmektedir. Tanımlanan molekül ağırlıklarından üç tanesi en önemlileridir. Bunlar, sayıca ortalama molekül ağırlığı $\overline{M}_n$, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $\overline{M}_w$, viskozite ortalama molekül ağırlığı $\overline{M}_v$ 'dır [24].

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

Bu ortalama değer her boydaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$\overline{M}_n = \left(\sum N_i M_i / \sum N_i \right) = \text{Toplam Ağırlık} / \text{Toplam Sayı} \quad (3.1)$$

Burada, N_i ve M_i : Sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır. $\overline{M}_n$ değerinin bulunması için, uç grup analizi ve kolligatif özelliklerin (osmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı düşmesi gibi) değişiminin ölçülmesi esasına dayalı yöntemler kullanılır.

3.5.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$)

Bu ortalama değer her bileşenin molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

$$\overline{M}_w = \left(\sum N_i M_i / \sum N_i \right) = \left(\sum N_i M_i^2 \right) / \sum N_i M_i = \sum w_i M_i \quad (3.2)$$

Burada, w_i , “i” ile gösterilen bölüntünün ağırlık kesridir. $\overline{M}_w$ değerinin ölçülmesi için ışık saçılması ve ultrasantrifügasyon gibi yöntemler kullanılır [23].

3.5.3. Viskozite Ortalama Molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$)

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren, aşağıdaki verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

$$[\mu] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (3.3)$$

Burada, $[\mu]$; Mutlak viskozite; M_v ; Viskozite ortalama molekül ağırlığı; K ve α ; Çözücü ve sıcaklığa bağlı deneye dayalı sabitlerdir.

Bir polimer örneği için yukarıdaki yöntemlerle belirlenen molekül ağırlığı değerleri birbirinden farklıdır. Aynı örnek kullanılarak, molekül ağırlığı bu yöntemlerle

belirlenirse, aralarında $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$ ilişkisi olduğu görülür [25].

4. STİREN POLİMERLEŞMESİNİN KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELİ

Bu bölümde stirenin polimerleşmesinin kinetiği ve ceketli yarı-kesikli stiren polimerizasyon reaktörün matematiksel model denkliklerine yer verilmiştir.

4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerleşme Kinetiği

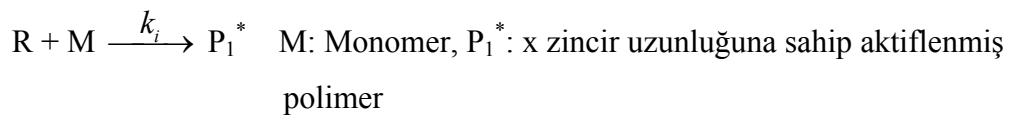
Polimerleşme, küçük monomer moleküllerinin, yapılarında bir değişiklik olmadan kovalent bağlarla birbirine eklenerek polimer molekülünü oluşturması olayıdır.

Stirenin toluen çözücüsü içerisinde benzoil peroksit başlatıcısı ile meydana gelen serbest radikalik polimerleşme tepkimesini başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç adım üzerinde gerçekleşir. Bu adımlar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

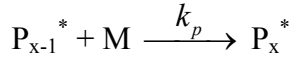
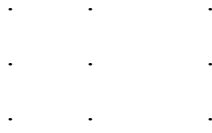
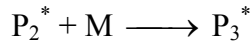
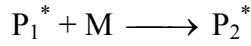
Polimerizasyon başlangıcı: Benzoil peroksit ($C_6H_5O_2$) $60^\circ C$ üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak benzoil oksit radikalleri ve az oranda ikincil radikaller verir.



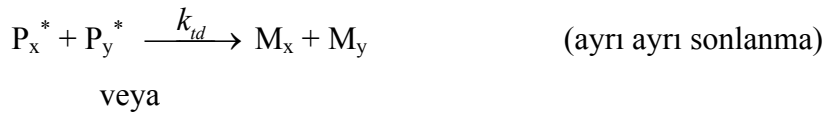
a) Başlama reaksiyonu: Işınlama, sıcaklık ya da bir başlatıcı madde kullanılarak zincir tepkimesini başlatılır. Serbest radikaller monomerin çift bağının bir elektronunu çekerek bağ oluşturur. Diğer elektron ise monomerin ucuna kayar ve böylece ilk polimerik radikal oluşur.



b) Makro molekülün büyümesi: Başlama basamağında oluşan ilk polimerik radikaller monomer katarak zincirin uzamasını sağlar.



c) Polimerizasyon reaksiyonunun son bulması: İki aktif zincirin ayrı ayrı aktifliğini yitirerek veya iki aktif polimer zincirinin birleşerek ölü polimer zinciri haline geçmesi şeklinde gerçekleşir.



şeklinde ifade edilir [26].

4. 2. Yarı Kesikli Soğutma Ceketli Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli

Başlatıcı ve monomer kütle denklilikleri için bazı varsayımlar;

1. Reaktörde tam karıştırma olup, tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece, konsantrasyonda meydana gelen değişimler, reaksiyon esnasında oluşan değişimlere eşittir.
3. Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
4. Zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
5. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
6. Radikallerin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır,

7. Stirenin ısı polimerleşmesi göz önüne alınmamıştır.
8. Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır, $g(x)=1$ alınmıştır.

Birincil radikallerin yeniden birleşmesi sürekli olacağı için sadece belirli bir kesri (f) polimer zincirlerini başlatmada başarılı olacaktır. Burada f zincirleri başlatmada başarılı olan başlatıcı serbest radikallerinin kesridir ve 0,2-0,7 aralığında değerlere sahiptir. Bu çalışmada $f=0,5$ olarak alınmıştır [25].

Ayrıca kurulan denklemlerde $k_t = k_{tc} + k_{td}$ olarak ve P^* radikallerinin toplam konsantrasyonu P_o olarak alınmıştır.

Başlatıcı serbest radikalleri için yarı – kararlı hal yaklaşımı kullanılarak;

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_d I - k_i RM \quad (4.1)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_i RM - k_t P_o^2 \quad (4.2)$$

Yatışkın durumda;

$$0 = 2fk_d I - k_i RM \quad (4.3)$$

$$0 = k_i RM - k_t P_o^2 \quad (4.4)$$

Yarı kararlı hal yaklaşımında başlatıcı serbest radikallerin oluşum hızı sonlanma hızına eşittir.

$$2fk_d I = k_t P_o^2 \quad (4.5)$$

$$P_o = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}} \quad (4.6)$$

Başlatıcı ve monomer için kütle denklemleri

$$\frac{d(VI)}{dt} = Q_{fi} I_0 - Q_0 I - V k_d I \quad (4.7)$$

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_{fm}M_0 - Q_0M - Vk_pP_oM \quad (4.8)$$

$$Q_f = Q_{fs} + Q_{fm} + Q_{fi} \quad (4.9)$$

Q_f = Besleme hacimsel akış hızı (m^3/s)

Q_{fs} = Beslemedeki hacimsel çözücü akış hızı (m^3/s)

Q_{fm} = beslemedeki hacimsel monomer akış hızı (m^3/s)

Q_{fi} = Beslemedeki hacimsel başlatıcı akış hızı (m^3/s)

Bu çalışmada, besleme sisteme ani olarak atılmaktadır. Bu nedenle $Q_{fi}=0$ 'dır [27].

$t = 0$ 'da $V=V_0$;

$$\frac{dV}{dt} = Q_f \rightarrow V = Q_f t + V_0 \quad (4.10)$$

$$\frac{d(VI)}{dt} = -Vk_d I \quad (4.11)$$

$$V \frac{dI}{dt} + I \frac{dV}{dt} = -Vk_d I \quad (4.12)$$

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I}{V} Q_f - k_d I \quad (4.13)$$

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_{fm}M_0 - Vk_pP_oM \quad (4.14)$$

$$V \frac{dM}{dt} + M \frac{dV}{dt} = Q_{fm}M_0 - Vk_p \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} I^{1/2} M \quad (4.15)$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{Q_{fm}}{V} M_0 - \frac{Q_f}{V} M - k_p \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} I^{1/2} M \quad (4.16)$$

Beslemenin %70'i stiren, %30'u toluen olduğu için,

$$Q_{fm} = 0,70 Q_f \quad (4.17)$$

$$Q_{fs} = 0,30 Q_f \quad (4.18)$$

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

Reaktör ve ceket için enerji denklikleri

Reaktör için enerji denkliği;

$$\frac{\rho C_p d(VT_R)}{dt} = Q_f \rho C_p T_{besleme} + Q + (-\Delta H)R_m V - UA(T_R - \bar{T}_c) \quad (4.19)$$

$$\bar{T}_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (4.20)$$

$$R_m = k_p \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} I^{1/2} M \quad (4.21)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_f}{V} (T_{besleme} - T_R) + \frac{Q}{V\rho C_p} + \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} \left\{ k_p \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} I^{1/2} M \right\} - \frac{UA}{V\rho C_p} (T - \bar{T}_c) \quad (4.22)$$

Burada U: tüm ısı aktarım katsayısı viskoziteye bağlı olarak alınmıştır [28].

$$U = \frac{1}{\mu_r^{0,33} S + F} \quad (4.23)$$

$$S = \frac{D_T^{1,25}}{1,01 k_r^{0,67} \rho^{0,66} N_k^{0,66} D_i^{1,45} C_p^{0,33} H_i^{0,12}} \quad (4.24)$$

$$F = \frac{D_T x}{\bar{D}_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x) h_0} \quad (4.25)$$

Ceket için enerji denkliği;

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

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{\dot{m}_c}{V_c \rho_c} (T_{ci} - T_{co}) + \frac{UA}{V_c \rho_c C_{pc}} (T_R - \bar{T}_c) \quad (4.26)$$

Moment denklemleri

$$M_m = MV \quad (4.27)$$

$$M_s = SV \quad (4.28)$$

M ve S reaktördeki monomer ve çözücü konsantrasyonlarıdır.

k_{fm} , k_{td} , k_{fs} ve k_{tc} sırası ile monomere zincir transferi, oransızlaşma ile sonlanma, çözücüye zincir transferi ve bağlanma ile sonlanma reaksiyon hız sabitleri olup, $k_t = k_{tc} + k_{td}$ eşitliğinde $k_{td} = 0$ alınarak, $k_t = k_{tc}$ olarak kabul edilmiştir. Moment ifadelerinde kullanılan α değeri eşitlik 4.29'da verilmiştir [18].

$$\alpha = \frac{k_p M}{(k_p + k_{fm})M + k_{fs}S + k_t P_o} = \frac{k_p M}{k_p M + k_t P_o} \quad (4.29)$$

Sıfıncı Moment;

Sıfıncı moment ifadesi eşitlik 4.30'da verilmiştir [18].

$$\frac{d(\lambda_o V)}{dt} = (k_{fm} M_m + k_{td} P_o V + k_{fs} M_s) \alpha P_o + \frac{1}{2} k_{tc} P_o^2 V \quad (4.30)$$

Eş. 4.30 düzenlendiğinde Eş. 4.31 elde edilmektedir.

$$V \frac{d\lambda_o}{dt} + \lambda_o \frac{dV}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} P_o^2 V$$

$$\frac{d\lambda_o}{dt} = 0,5 k_t P_o^2 - \frac{Q_f \lambda_o}{V}$$

$$\frac{d\lambda_o}{dt} = 0,5 k_d I - \frac{Q_f \lambda_o}{V} \quad (4.31)$$

Birinci Moment;

Birinci moment ifadesi eşitlik 4.32'te verilmiştir [18].

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = [(k_{fm} M_m + k_{td} P_o V + k_{fs} M_s)(2\alpha - \alpha^2) + k_{tc} P_o M] \frac{P_o}{(1-\alpha)} \quad (4.32)$$

Eş. 4.32 düzenlendiğinde Eş. 4.33 elde edilmektedir.

$$\begin{aligned} \lambda_1 \frac{dV}{dt} + V \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_{tc} P_o^2 M}{1-\alpha} \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{k_t P_o^2 M}{1-\alpha} - \frac{\lambda_1 Q_f}{V} \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= P_o M (k_p M + k_t P_o) - \frac{\lambda_1 Q_f}{V} \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= M^2 I^{0,5} \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{0,5} k_p + k_d M I - \frac{\lambda_1 Q_f}{V} \end{aligned} \quad (4.33)$$

İkinci Moment;

İkinci moment ifadesi eşitlik 4.34’de verilmiştir [18].

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = [(k_{fm} M_m + k_{td} P_o V + k_{fs} M_s)(\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{tc} P_o V(\alpha + 2)] \frac{P_o}{(1-\alpha)^2} \quad (4.34)$$

Eş. 4.34 düzenlendiğinde Eş. 4.35 elde edilir.

$$\begin{aligned} V \frac{d\lambda_2}{dt} + \lambda_2 \frac{dV}{dt} &= k_{tc} P_o V(\alpha + 2) \frac{P_o}{(1-\alpha)^2} \\ V \frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} P_o^2 V \frac{(\alpha + 2)}{(1-\alpha)^2} - \lambda_2 Q_f \\ \frac{d\lambda_2}{dt} &= k_{tc} P_o^2 \frac{(\alpha + 2)}{(1-\alpha)^2} - \frac{\lambda_2 Q_f}{V} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Eş. 4.29’da verilen α değeri denkleme yerleştirilip Eş. 4.36 elde edilmiştir.

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

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

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} + 5k_p M \left(\frac{Ik_d}{k_t}\right)^{0.5} + 2Ik_d - \frac{\lambda_2 Q_f}{V} \quad (4.36)$$

Yarı kesikli polimer reaktörü için sayıca ortalama molekül ağırlık:

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_o} MW \quad (4.37)$$

Ortalama zincir uzunluğu:

$$X_n = \frac{\overline{M}_n}{MW} \quad (4.38)$$

4.3. Akış Hızı Profili Eldesi

Başlatıcı için yazılan kütle denkliği ifadesinde, başlatıcının reaktöre aniden atılıp hemen harcanması nedeni ile Eş. 4.13'te $\frac{dI}{dt} = 0$ alınmıştır [27].

$$Q_f = -k_d V \quad (4.39)$$

$$k_d = A_d e^{-E_d / RT} \quad (4.40)$$

$$V = Q_f t + V_0 \quad (4.41)$$

$$Q_f = \frac{-k_d V_0}{1 + k_d t} \quad (4.42)$$

Eş 4.42 incelendiğinde besleme akış hızı(Q_f), k_d 'ye, reaktör hacminin başlangıçtaki değerine ve süreye bağlı olarak değişmektedir.

5. GENETİK ALGORİTMA

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

Bir yığındaki (popülasyon) (belli ve sınırlı bir alandaki bir canlı türünün sayısı) türlerde genetik değişim iki yolla meydana gelir. Birincisi organizmaların genlerinde mutasyon olması, ikincisi genlerin üreme sonucu farklı bileşimler oluşturması ve bunların yeni nesillere aktarılması durumunda olur. Bazen türler kalıtım yolu ile yeni özellikler kazanır ve bu özellikleriyle yasadıkları ortamda daha avantajlı konuma gelerek yaşayabilir ve üreyebilirler. Böylece avantajlı gene sahip bireyler şartlara daha iyi uyum sağladıkları için yaşayabilirken daha zayıf gene sahip bireyler yok olurlar [25].

Genetik algoritmalar doğada geçerli olan en iyinin yaşaması kuralına dayanarak sürekli iyileşen çözümler üretir. Bunun için "iyi" nin ne olduğunu belirleyen bir uygunluk (fitness) fonksiyonu ve yeni çözümler üretmek için yeniden kopyalama (recombination), çaprazlama (crossover), değiştirme (mutation) gibi operatörler kullanılır. Genetik algoritmaların bir diğer önemli özelliği de bir grup çözümle uğraşmasıdır. Bu sayede çok sayıda çözüm içinden iyi (uygunluk değeri yüksek) bireyler seçilip kötü (uygunluk değeri düşük) bireyler elenebilir [29].

Genetik algoritma geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkânsız olan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. 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.

Genetik 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 [23].

Genetik algoritmalar, genler ve kromozomlar doğal olarak türler ile ilgili bilgileri saklarlar. Bir genetik algorithmada potansiyel çözümler ile ilgili bilgiler, diziler şeklindeki sayılarla ifade edilirler. Başlangıçta iyi bir yaklaşık çözüm için, herhangi bir bilgiye ihtiyaç duyulmaması genetik algoritmanın bir avantajıdır. Genetik algorithmada kullanılan temel kavramlar çizelge 5.1’de gösterilmiştir

Çizelge 5.1. Genetik algorithmada kullanılan temel kavramlar

Gen	Kalıtsal molekülde bulunan ve organizmanın karakterlerinin tayininde rol oynayan kalıtsal birimlere denir. Yapay sistemlerde gen, kendi başına anlamlı bilgi taşıyan en küçük birim olarak alınır.
Kromozom	Birden fazla genin bir araya gelerek oluşturduğu diziye denir. Kromozomlar, alternatif uygun çözümleri gösterirler
Popülasyon	Kromozomlardan oluşan topluluğa denir. Popülasyon, geçerli alternatif çözüm kümesidir. Popülasyondaki birey sayısı (kromozom) genelde sabit tutulur. GA’da popülasyondaki birey sayısı ile ilgili genel bir kural yoktur. Popülasyondaki kromozom sayısı arttıkça çözüme ulaşma süresi (iterasyon sayısı) azalır.

Genetik Algoritmayı diğer arama yöntemlerinden farklı kılan özellikler ise şunlardır;

1. Genetik algoritma, parametre setlerinin kodları ile ilgilenir, parametrelerin kendileri ile doğrudan ilgilenmez,
2. Genetik algoritmanın arama alanı, yığının veya popülasyonun tamamıdır; tek nokta veya noktalarda (çözüm kümesinin daraltılmış bölgelerinde) arama yapmaz,
3. Genetik algoritmalarda, amaç fonksiyonu kullanılır, sapma değerleri veya diğer hata faktörler kullanılmaz,

4. Genetik algoritmaların uygulanmasında kullanılan operatörler, stokastik yöntemlere dayanır, deterministik yöntemler kullanılmaz [29].

Genetik algoritmalar tüm alanı aramadığından, en iyi sonuç ortaya çıkmayabilir. Ancak, zor sorunlara uygun çözümler üretebilir. Bazı dezavantajları;

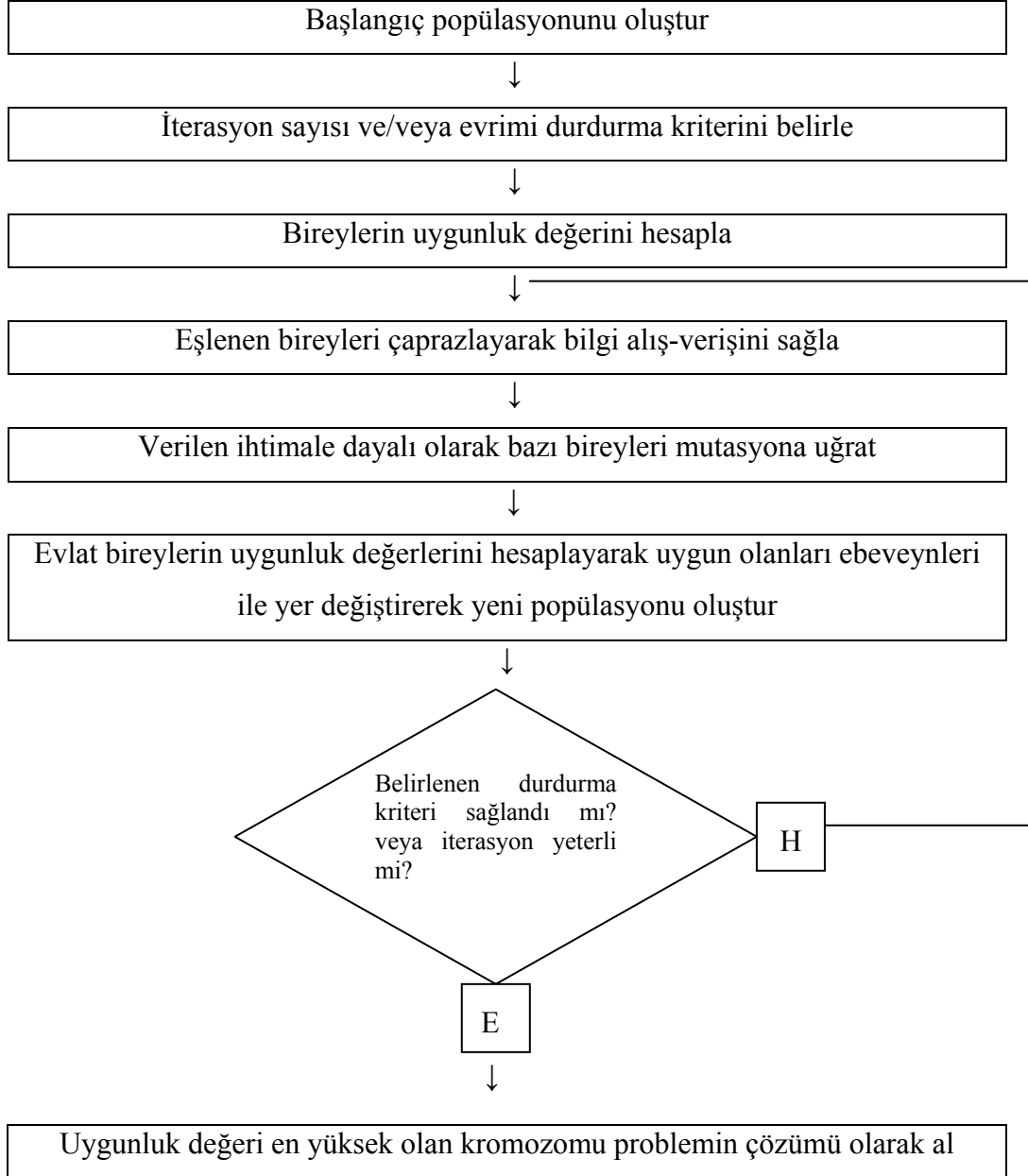
1. Kullanıcıya açıklanması ve anlatılması zordur.
2. Sorunu soyutlamak ve bireyleri (öğeleri) temsil etmek için kullanılan modeller zordur.
3. Uygunluk işlevini belirlemek zordur.
4. Çaprazlama ve mutasyonun nasıl yapılması gerektiğine ilişkin sorunun çözümü zordur [30].

5.1. Genetik Algoritmanın Aşamaları

GA, her zaman optimum çözüm olmasa da, optimuma yakın çözümleri garanti ederler. Bir problemin GA ile çözümünde takip edilecek işlem adımları şöyledir;

1. Arama uzayındaki bütün muhtemel çözümler, dizi olarak kodlanır. Bu diziyi (kromozomu) oluşturan her bir elemana gen denir. Her bir dizi, arama uzayında belirli bir bölgeye tekabül eder,
2. Genellikle rastsal bir çözüm seti seçilir ve başlangıç popülasyonu olarak kabul edilir,
3. Her bir dizi için uygunluk değeri hesaplanır, bulunan uygunluk değerleri dizilerin çözüm kalitesini gösterir,
4. Bir grup dizi (kromozom) belirli bir olasılık değerine göre rastsal olarak seçilip üreme işlemi gerçekleştirilir,
5. Üreme işleminde, çeşitli genetik operatörler kullanılır,
6. Yeni bireylerin uygunluk değerleri hesaplanarak, çaprazlama ve mutasyon işlemine tabi tutulur,
7. Önceden belirlenen nesil sayısı boyunca yukarıdaki işlemler devam eder,
8. İterasyon, nesil sayısına ulaşıncaya kadar işlem bitirilir. Uygunluk değeri en yüksek olan dizi seçilir.

Şekil 5.1’de genetik algoritmaların genel işleyişi verilmiştir.



Şekil 5.1. Genetik Algoritmanın genel işleyişi

1. Başlangıç Popülasyonunun Oluşturulması: Genetik algoritmanın ilk adımı başlangıç popülasyonunun oluşturulmasıdır. Problemin olası çözümleri *0* ve *1* şeklinde kodlama yöntemi kullanılarak bir çözüm kümesi oluşturulur. GA bu çözüm

kümesi içerisinde birtakım operatörleri (mutasyon, çaprazlama) de kullanarak optimal çözüme ulaşır.

2. *Uygunluk Değerinin Hesaplanması*: GA başlangıç popülasyonundaki her bir olası çözümü, amaç fonksiyonuna göre değerlendirir ve her bir kromozomun uygunluk değerini hesaplar. Yüksek uygunluk değerine sahip bireylerin yaşama ve çoğalma şansı daha yüksektir.

3. *Çoğalma İşleminin Uygulanması*: Çoğalma işleminde başlangıç popülasyonundaki her bir kromozom kopyalanır. Daha sonra kromozomlar uygunluk değerlerine göre sıralanır. Yüksek uygunluk değerine sahip kromozomlar seçilip bir sonraki nesle aktarılır. Böylece hedefe daha yakın çözümler korunmuş olur ve daha iyi çözümlerin geliştirilmesi sağlanır. Sonuçta iyi bir bireyden daha iyi çocuklar yetişecektir.

4. *Çaprazlama İşleminin Uygulanması*: Mevcut gen havuzunun potansiyelini araştırmak üzere, bir önceki kuşaktan daha iyi nitelikler içeren yeni kromozomlar oluşturmak amacıyla çaprazlama operatörü kullanılmaktadır. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne veya babanın kopyası olacaktır.

Genetik algoritmanın performansını etkileyen önemli parametrelerden biri olan çaprazlama operatörü doğal popülasyonlardaki çaprazlamaya karşılık gelmektedir. Çoğalma işlemi sonucunda elde edilen yeni popülasyondan rastsal olarak iki kromozom seçilmekte ve karşılıklı çaprazlama işlemine tabi tutulmaktadır

5. *Mutasyon İşleminin Uygulanması*: Çaprazlama mevcut gen potansiyellerini araştırmak üzere kullanılır. Fakat popülasyon gerekli tüm kodlanmış bilgiyi içermez ise çaprazlama tatmin edici bir çözüm üretmez. Bundan dolayı, mevcut kromozomlardan yeni kromozomlar üretme yeteneğine sahip bir operatör gerekmektedir. Bu görevi mutasyon gerçekleştirir.

6. *Yeni Popülasyonun Oluşması ve İterasyonun Durdurulması*: Çoğalma, mutasyon ve çaprazlama işlemlerinden sonra yeni bir popülasyon oluşturulmaktadır.

Operatörlerin uygulanması sırasında kromozom sayısı artabilir veya azalabilir. Ancak sonuçta oluşan yeni popülasyonun sayısı başlangıç popülasyonu sayısına eşittir. Yeni popülasyon oluşturulduktan sonra daha önceden tanımlanmış bir hedefe ulaşmaya kadar, iterasyon sayısına kadar veya başka bir kritere göre yukarıdaki işlemler devam eder ve sonuçta algoritmanın bulmuş olduğu optimuma yakın en iyi çözüme ulaşılmış olur [29].

5.2. GA'nın Temel Yapısı

Bir problemin çözümünde kullanılan bir GA şu bileşenlerden oluşur;

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

5.2.1. Parametrelerin kodlanması

Genetik algoritmayı diğer arama metotlarından ayıran en önemli özellik, parametrelerin kendisi yerine parametreleri temsil eden dizileri kullanmasıdır. GA'nın bir probleme uygulanmasındaki ilk adım uygun bir arama uzayını temsil eden uygun bir kodlama yapısının seçimidir [25].

İkili kodlamalar en yaygın olarak kullanılan kodlamalardır. Birçok GA teorisi en uygun uzunluk ve ikili kodlama varsayımına dayanmaktadır. Holland (1975) ikili kodlamaların uygulamasında bir yargı ortaya atmıştır. Holland, aynı bilgileri kullanarak iki farklı kodlama sistemini karşılaştırmıştır. İlkinde, az sayıda gen ve uzun diziler kullanmış ve diğerinde ise çok sayıda gen ve kısa diziler kullanmıştır. Sonuç olarak, önceki formatın sonraki formata göre daha yüksek derecede uygun paralellik izlediğini savunmuştur. Çünkü önceki örnek sonrakine göre daha çok şema

içermektedir. Bu avantajlara rağmen, ikili kodlama doğal ve çok yaygın olmayan problemlerde kullanılmakta ve daha çok keyfi sıralanmalara eğilimlidir.

Çok karakterli ve gerçek değerli kodlama; birçok uygulamada, alfabetik karakterler ya da gerçek rakamlar kullanılması çok daha doğaldır. İkili ve çok karakterli ampirik karşılaştırmalar çok karakterli kodlamanın performansının daha iyi olduğunu göstermiştir. Fakat performans daha çok probleme ve GA'da kullanılan ayrıntılara bağlıdır. Henüz hangi kodlamanın en iyi olduğuna dair kesin bir sonuç yoktur [29].

5.2.2. Başlangıç yığınının oluşturulması

Başlangıç yığını en basit şekilde rastgele ya da çözüm öngörülebiliyorsa çözüme yakın dizilerle oluşturulur. Bir yığın her birinin uzunluğu L olan N tane diziden oluşur. Yığın boyutu N , optimizasyon probleminin karmaşıklığına göre seçilir. Yığın boyutunun büyük seçilmesi ilk birkaç nesilde çözüme ulaşma olasılığını artırır, ancak GA'nın çalışma hızını azaltır. Yığın boyutunun küçük seçilmesi ise, GA'nın performansını azaltır ve dizilerin kısır döngüye girmesine neden olabilir.

5.2.3. Değerlendirme fonksiyonu

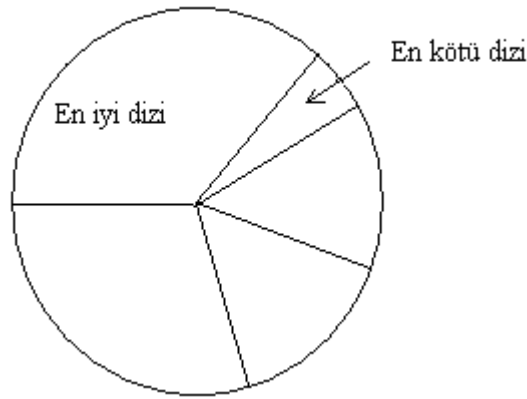
Başlangıç yığını bir kez oluşturulduktan sonra oluşturulan bireylerin uygunlukları değerlendirilir. Bireyler çevre koşullarına uyum ve iyi özelliklerine göre ayrılırlar. Uygunluk, yığındaki bireylerin, problemin çözümüne sağladıkları katkılar açısından iyi bir ölçüdür. Her iterasyonda, yığındaki dizilerin bir değerlendirme fonksiyonu yardımıyla uygunluk değerleri hesaplanır. Uygunluk değeri, bir sonraki yığını oluşturacak yeni aday çözümlerin elde edilmesi için mevcut yığından hangi aday çözümlerin kullanılacağına belirlenmesinde rol oynamaktadır. Genetik algorithmada kullanılan değerlendirme fonksiyonu problemin amaç fonksiyonudur [25].

5.2.4. Yeniden üretim (reproduction) seçim mekanizması

Yeniden üretim 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 rastgele seçilerek yeni kuşağa aktarılabilir [31].

Literatürde, en yaygın olarak kullanılan çeşitli seçim mekanizmaları vardır. En basit seçim mekanizması rulet çemberi metodudur. Bu metotta çember, N dilime bölünür (Şekil 5.2). Her bir dizi $2\pi f_i / \bar{f}$ 'e (f_i : yığındaki i . dizinin uygunluk değeri, $\bar{f}$: yığının ortalama uygunluk değeri) eşit daire dilimine karşılık gelir. Çemberdeki i . dilim yığındaki i . diziyi temsil etmektedir. 0 ile 2π arasında rastgele üretilen sayı hangi diziyeye karşılık gelen daire dilimine düşerse, o dizinin bir kopyası bir sonraki yığına alınır. Algoritma bir sonraki nesil yığın boyutuna ulaşınca kadar bu şekilde dizileri seçer. Yeni yığında yer alan kopyaların sayısı beklenen sayıdan oldukça farklı olabilir. Algoritmanın tekrarlanan iterasyonlarında bu hata giderek artar ve teorik olarak beklenenden daha farklı bölgelerde arama devam eder.



Şekil 5.2. Rulet çemberi

En basit model seçim prosedürlerinden bir diğeri de turnuva seçimidir. Bu metot uygunluğun mutlak değeri yerine göreceli sıralamaya dayanır. N adet dizinin bulunduğu bir yığından iki dizi rastgele seçilir ve 0 ile 1 rastgele bir sayı üretilir. Eğer rastgele sayı, belirlenen turnuva başarı olasılık değerinden daha büyük ise daha yüksek uygunluk değerine sahip dizi bir sonraki yığına geçer. Aksi takdirde daha

düşük uygunluk değerine sahip dizi seçilir. Yığın boyutuna ulaşıncaya kadar bu işleme devam edilir.

Ayrıca, bulunan en iyi uygunluk değerine sahip dizinin örnekleme hatası ya da genetik operatörler sonucunda kaybolmasını önleyen ve her iterasyonda yığının en iyisini veya iyilerini koruyan elitist seçim mekanizması ve birbirine çok benzeyen (ancak eşit değil) dizilerin yığın değişimini arttırmak için cezalandırıldığı niche sharing metodu da GA literatüründe sıkça kullanılmaktadır [25].

5.2.5. Genetik operatörler

Yeniden üretim

Bu operatörde, bireysel diziler, amaç fonksiyonuna göre kopyalanır ve gelecek nesilde daha iyi döl verebilecek bireyler seçilir. Üreme operatörü yapay bir seleksiyondur. Üreme yönteminde genellikle rulet çemberi yöntemi kullanılır. Mevcut popülasyondaki en uygun kromozomlar rulet çemberi üzerine yerleştirilir. Çember popülasyondaki dizi sayısı kadar döndürülerek yeni nesil elde edilir.

Çaprazlama operatörü

Kromozomlar arası bilgi alışverişine dayanan çaprazlama GA'nın temel unsurlarından biridir. Popülasyonda ne oranda bir çaprazlamaya izin verildiği p_c çaprazlama oranı ile gösterilir [29].

P_c değeri 0 ile 1 arasında değişir. Yüksek çaprazlama olasılığı, yığın değişkenliğini artırır ancak iyi dizilerin de dağılmasına neden olur. Düşük çaprazlama olasılığı, aramanın çok yavaş gerçekleşmesine sebep olur [25].

Literatürde çeşitli çaprazlama operatörleri önerilmiştir. Bunlardan en yaygın kullanılanları tek nokta çaprazlama, çok nokta çaprazlama ve uniform çaprazlamadır.

Tek nokta çaprazlamada, rastsal olarak seçilen iki noktanın yerleri karşılıklı değiştirilir. Bu yöntemde, $1 \leq k \leq L-1$ aralığında olmak üzere rastsal olarak bir k kesme noktası seçilir. Örnek için $k=3$ alınmıştır. Seçilen noktanın sağında kalan ve eşleme bölümü adı verilen bölümlerin yerleri değiştirilerek iki yeni birey oluşturulur. Çok nokta çaprazlama da ise, kesme noktası sayısı birden fazladır [29].

<i>Ebeveyn1</i>	<i>Yeni birey 1</i>
1 0 0 1 1	1 0 0 0 0
<i>Ebeveyn2</i>	<i>Yeni birey 2</i>
1 1 0 0 0	1 1 0 1 1

Şekil 5.3. Tek nokta çaprazlama örneği

Uniform çaprazlama, dizi parçaları yerine dizi bitleri sabit bir olasılıkla yer değiştirir. Öncelikle geçici olarak ikili düzende bir dizi oluşturulur. Bu dizide, bit değerleri önceden belirlenen bir olasılık değerine göre belirlenir. Bu dizideki 1 değerleri, birinci yeni dizide seçilen birinci eski dizinin elemanlarının, ikinci yeni dizide ise seçilen ikinci eski dizinin elemanlarının kullanılacağını gösterir. 0 değerleri ise, birinci yeni dizide seçilen ikinci eski dizinin elemanlarının, ikinci yeni dizide ise seçilen birinci eski dizinin elemanlarının kullanılacağını gösterir.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eski Dizi 1:	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1
Eski Dizi 2:	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0
Geçici Dizi:	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0
Yeni Dizi 1:	0	1	1	1	1	1	0	0	1	0
Yeni Dizi 2:	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1

Şekil 5.4. Uniform çaprazlama örneği

Çok nokta ve uniform çaprazlamanın küçük yığın genişlikleri için daha etkin arama sağlayacağı söylenebilir. Bu sayede yığında çeşitliliğin devamı sağlanacaktır. Geniş yığınlarda ise doğal değişim mevcut olduğundan dolayı az noktalı çaprazlama teknikleri tercih edilmelidir [25].

Mutasyon (Mutation) operatörü

GA'da önemli rol oynayan proseslerden biride mutasyon işlemidir. Canlılarda gen rekombinasyonlarının dışındaki diğer nedenlerle ve ani olarak meydana gelen kalıtsal değişimlere mutasyon denir. Doğal popülasyonlarda mutasyon işlemi;

- 1- Kromozom yapısı değişimleri,
- 2- Kromozom sayısı değişimleri,
- 3- Gen yapısındaki fiziksel ve kimyasal değişimler şeklinde gerçekleşir.

Yapay sistemlerde mutasyon işlemi esnasında kromozomdaki gen sayısı değişmez sabit kalır. Doğal popülasyondaki mutasyon oranı oldukça düşüktür. Mutasyon frekansının büyüklüğü GA'nın performansını etkilemektedir. Mutasyon işlemi bir tek kromozom üzerinde yapılır [29].

Eğer mutasyon yoksa (mutasyon olasılığı %0) yavrular çaprazlamadan hemen sonra değiştirilmeden üretilir veya doğrudan kopyalanır. Eğer mutasyon varsa, yavruların kromozomlarının bir veya daha fazla parçası değişir. Eğer mutasyon olasılığı %100 ise tüm kromozomlar değişecektir, ancak bu değişiklik iyi bireylerin özelliklerini kaybetmesine de yol açacağından küçük mutasyon olasılığı değerleri kullanılır [31].

Mutasyon yeniden üretim ve çaprazlamanın başaramayacağı, model yığnında değişim oluşturma açısından önemlidir. Şekil 5.5'de gösterilen örnekte, eski dizideki ikinci, beşinci ve dokuzuncu elemanlar mutasyona uğratarak yeni dizi elde edilmiştir [25].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eski Dizi:	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1
Yeni Dizi:	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1

Şekil 5.5. Mutasyon örneği

5.2.6. Durdurma ölçütü

GA için genelde bir durdurma ölçütü yoktur. Hesaplama zamanı (nesil sayısı), en iyi çözümün uygunluğunun tüm çözümlerin ortalama uygunluğu ile karşılaştırılması, eski ve yeni yığında değişim olmaması gibi durdurma ölçütleri kullanılabilir.

5.2.7. Kontrol parametreleri

GAlar'da yığın boyutu (N), çaprazlama olasılığı (p_c) ve mutasyon olasılığı (p_m) kontrol parametreleri olarak bilinir. Bu değerler algoritma çalışmaya başlamadan önce tespit edilir ve işlem boyunca sabit tutulur. Bir probleme GA uygulanmadan önce bu parametrelerin en iyi kombinasyonunun belirlenmesi gerekir [25].

6. BULANIK KONTROL

Bu bölümde bulanık mantık, bulanık küme kuramı, bulanık kontrol konularına yer verilmiştir.

6.1. Bulanık Mantık (Fuzzy Logic) Nedir?

Bulanık mantık, bir şey hakkında yargı ortaya atarken, aynı anda, bu yargıyı oluştururken dayandığı matematiksel sınıflandırmaların ne kadar içinde, ne kadar dışında olduğundan bahseder. Verinin ne kadar o yargı kümesine ait, ne kadar ait olmadığı bilgisine dayanarak o veriye yeni bir tanım getirir. Bulanık Mantık, Aristoteles'in "Sadece doğrular ve yanlışlar vardır" mantığına alternatif olarak kendini ifade eder. Modern Teknolojinin kullandığı kodlama biçimi olan 0-1 mantığına karşın bulanık mantık, 0 ile 1 arasındaki değerlerin varlığından bahseder [30].

Bulanık mantık kavramı ilk kez 1965 yılında California Berkeley Üniversitesinden, Prof. Lotfi A. Zadeh'in bu konu üzerinde ilk makalelerini yayınlamasıyla duyulmuştur. O tarihten sonra önemi gittikçe artarak günümüze kadar gelen bulanık mantık, belirsizliklerin anlatımı ve belirsizliklerle çalışılabilmesi için kurulmuş katı bir matematik düzen olarak tanımlanabilir.

Temelde bulanık mantık doğru/yanlış, evet/hayır, düşük/yüksek gibi geleneksel değerler arasında tanımlanabilen ara değerleri gösteren birçok değerli mantıktır. Uzun, çok hızlı gibi fikirler bilgisayar programlarını daha fazla insan gibi düşünen sistemlere benzetmek için bilgisayarlar tarafından matematiksel olarak formüle edilebilir.

Bulanık mantık teorisinin temeli bulanık küme teorisi ile açıklanmaktadır. Örneğin "çok güzel" kavramını inceleyecek olursak, bu kavram kişiden kişiye değişiklik gösterebilir. Kesin sınırlar söz konusu olmadığı için de bu kavram, matematiksel olarak da kolayca formüle edilemez. Ama genel olarak bazı kriterler ile sayısal

olarak güzellik sınırları belirlenebilir. Bu ise, kendi aitlik fonksiyonu ile temsil edilebilir. Aitlik fonksiyonu 0 ile 1 arasında her değeri alabilir. Böyle bir aitlik fonksiyonu ile “kesinlikle ait” veya “kesinlikle ait değil” arasında istenilen hassasiyette değerler elde etmek mümkündür.

Bulanık mantık her şeyin bir derecelendirme sorunu olduğunu savunur. Bulanıklığın bilimsel resmi adı “ oklu değerlilik” dir. Bulanıklığın tersi ikili mantık veya iki-değerliliktir. İnsan mantığı, açık, kapalı, sıcak, soğuk, 0 ve 1 gibi değişkenlerden oluşan kesin ifadelerin yanı sıra, az açık, az kapalı, serin, ılık gibi ara değerleri de göz önüne almaktadır. Bulanık mantık klasik mantığın aksine iki seviyeli değil, çok seviyeli işlemleri kullanmaktadır. Klasik denetim uygulamalarında karşılaşılan zorluklar nedeniyle, bulanık mantık denetimi alternatif yöntem olarak çok hızlı gelişmiş ve modern denetim alanında geniş uygulama alanı bulmuştur.

Bulanık mantık ile klasik mantık arasındaki temel fark bilinen anlamda matematiğin sadece aşırı uç değerlerine izin vermesidir. Klasik matematiksel yöntemlerle karmaşık sistemleri modellemek ve kontrol etmek işte bu yüzden zordur, çünkü veriler tam olmalıdır. Bulanık mantık kişiyi bu zorunluluktan kurtarır ve daha niteliksel bir tanımlama olanağı sağlar. Böylece azımsanamayacak ölçüde bir bilgi indirgenmesi söz konusu olacak ve matematiksel bir tanımlama yerine daha kolay anlaşılabilen niteliksel bir tanımlama yapılabilir.

Bulanık mantığın genel  zellikleri Zadeh tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir;

- Bulanık mantıkda, kesin değerlere dayanan düşünme yerine, yaklaşık düşünme kullanılır,
- Bulanık mantıkda her şey $[0,1]$ aralığında belirli bir derece ile gösterilir,
- Bulanık mantıkda bilgi büyük, k  k, çok az gibi dilsel ifadeler şeklinde dir,
- Bulanık  ıkarım işlemi dilsel ifadeler arasında tanımlanan kurallar ile yapılır,
- Her mantıksal sistem bulanık olarak ifade edilebilir,
- Bulanık mantık matematiksel modeli çok zor elde edilen sistemler için çok

uygundur.

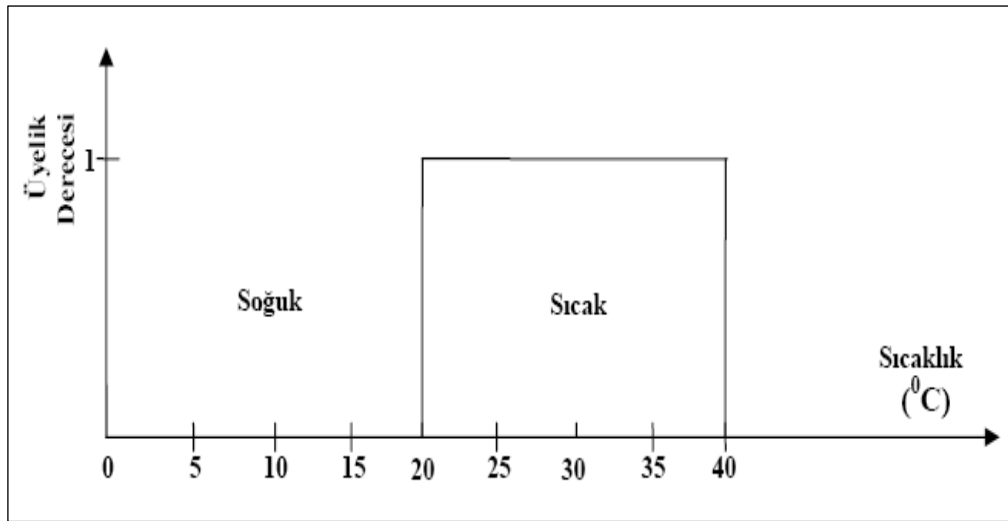
- Bulanık mantık tam olarak bilinmeyen veya eksik girilen bilgilere göre işlem yapma yeteneğine sahiptir [29].

Bulanık mantığın tıpkı matematik gibi uygulamasının olmadığı bir alandan bahsetmek zordur. Endüstriyel sistem modellemelerinden, yazılım geliştirmeye; otomatik kontrol sistemlerinden, veri analizine; yöneylem araştırma tekniklerinden, sosyolojik değişim kurallarını izleme gibi birçok alanda bulanık mantık uygulamalarını başarılı bir şekilde görmek mümkün. Özellikle modern kontrol sistemleri, bulanık mantık bilimini üstlenmiş durumdadır. Bunun yanında bulanık mantık önüne çıkan daha karmaşık problemlerle kendini ispatlama fırsatını yakalar. Örnek olarak, günümüzde robotik hareket sistemlerinin karmaşık kontrol problemleriyle çoğunlukla bulanık mantık ilgilenmektedir [30].

6.2. Bulanık Küme Kuramı

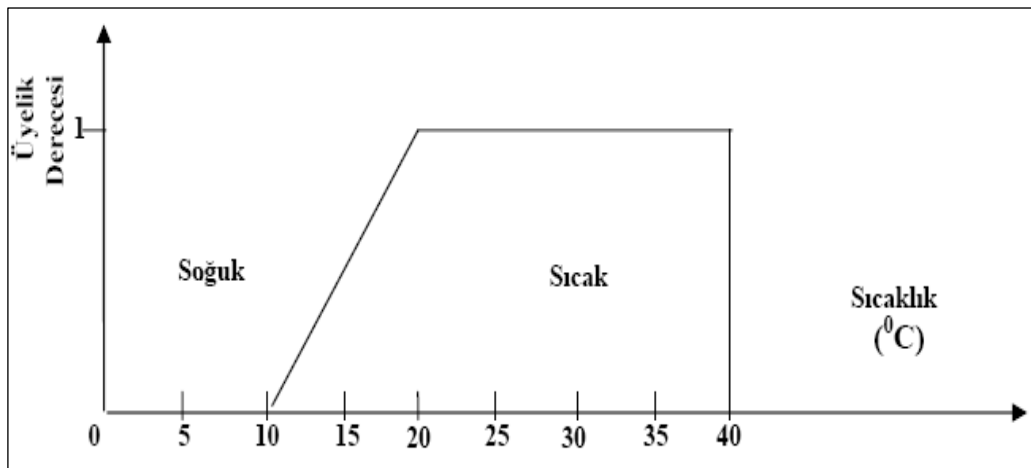
Klasik küme kuramında bir eleman o kümenin ya elemanıdır ya da değildir. Hiç bir zaman kısmi üyelik olmaz. Nesnenin üyelik değeri 1 ise kümenin tam elemanı, 0 ise elemanı değildir. Başka bir deyişle klasik veya yeni ürün kümelerinde elemanların üyelikleri $\{0,1\}$ değerlerini alır. Bulanık mantık, insanın günlük yaşantısında nesnelere verdiği üyelik değerlerini, dolayısıyla insan davranışlarını taklit eder [32].

Klasik kümelere örnek Şekil 6.1'de verilmiştir. Eğer sıcaklık $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altına düşerse sıcak değildir. Yani klasik mantık kuramına göre $19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcak değildir. Doğal olarak bu mantığın hiç bir esnekliği yoktur. Gerçek dünyada ise sınırlar bu kadar keskin değildir.

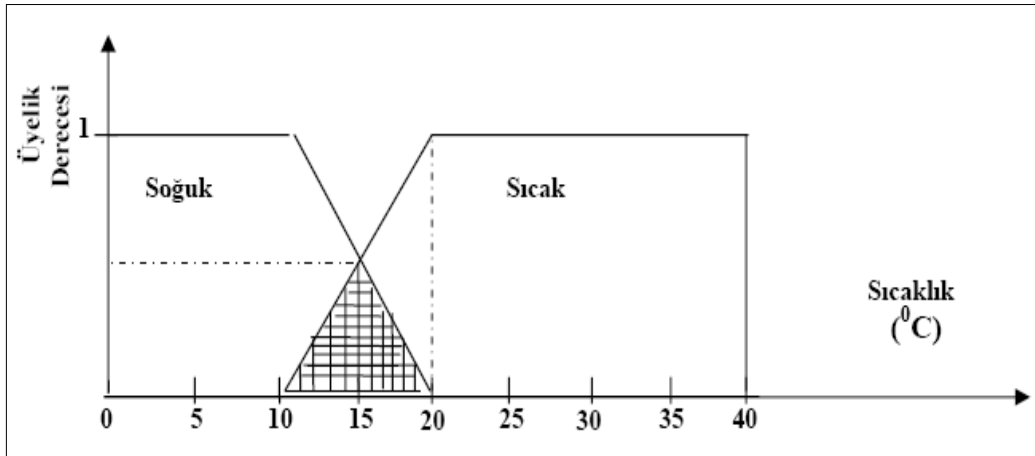


Şekil 6.1. Sıcaklık için bir keskin küme örneği

Bulanık kümeler için Şekil 6.2’de bir örnek verilmiştir. Burada 10-40 °C arasındaki değerler sıcak kümesine üyelerdir. 20-40 °C arasındaki değerler üyelik dereceleri 1’dir, 10-20° C derece arasındaki sıcaklıkların ise üyelik dereceleri 0 ile 1 değerleri arasında değişecektir. Başka bir deyişle örneğin 11 °C az sıcak, 15 °C biraz sıcak olarak değerlendirilecektir. 20 °C’yi oda sıcaklığı kabul ederek, soğuk bulanık kümesi oluşturulduğunda Şekil 6.3 elde edilir.



Şekil 6.2. Sıcaklık için bulanık küme örneği



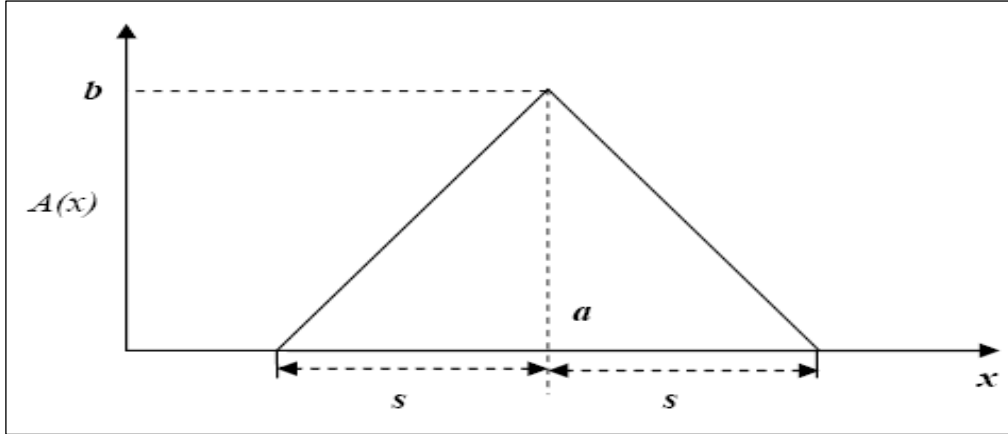
Şekil 6.3. Bulanık kümelerde örtüşüm

Bulanık mantık denetleyici herhangi bir $x \in X$ 'e $[0,1]$ kapalı aralığında bir üyelik derecesi belirler. Bulanık mantık kesin olmayan ya da matematiksel olarak tam modellenemeyen bilgilerle ilgilenmesine rağmen, sözel nitelikli matematiksel kurama dayanmaktadır.

6.3. Bulanık Üyelik Fonksiyonları

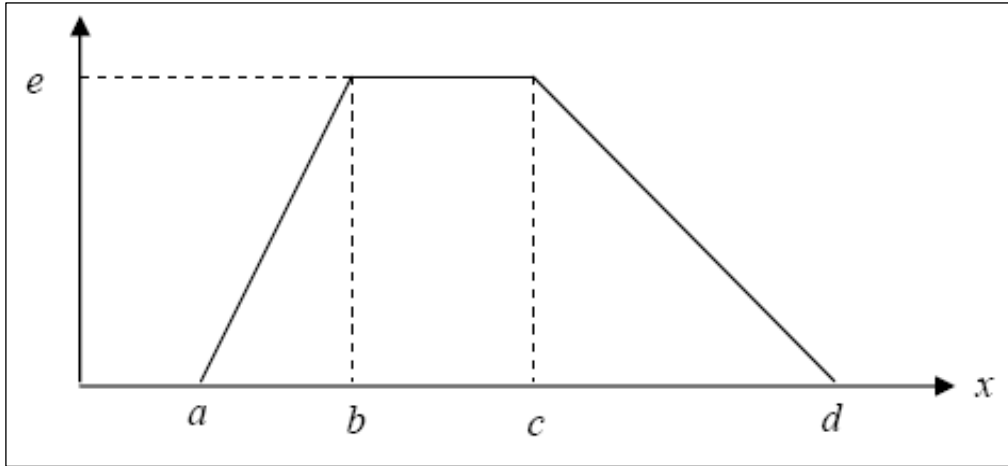
Bulanık mantık sistemin kural listesi ve üyelik işlevi dizaynı için genellikle uzman işletmenden sağlanan bilgiler kullanılmaktadır. Üyelik işlevleri Şekil 6.4'de genel, simetrik ve üçgen üyelik fonksiyonu görülmektedir. Genel gösterimi Eş. 6.1'deki gibidir.

$$A(x) = \begin{cases} b \left(1 - \frac{|x-a|}{s} \right) & a-s \leq x \leq a+s \\ 0 & \text{Aksi takdirde} \end{cases} \quad (6.1)$$



Şekil 6.4. Genel, simetrik ve üçgen üyelik fonksiyonu

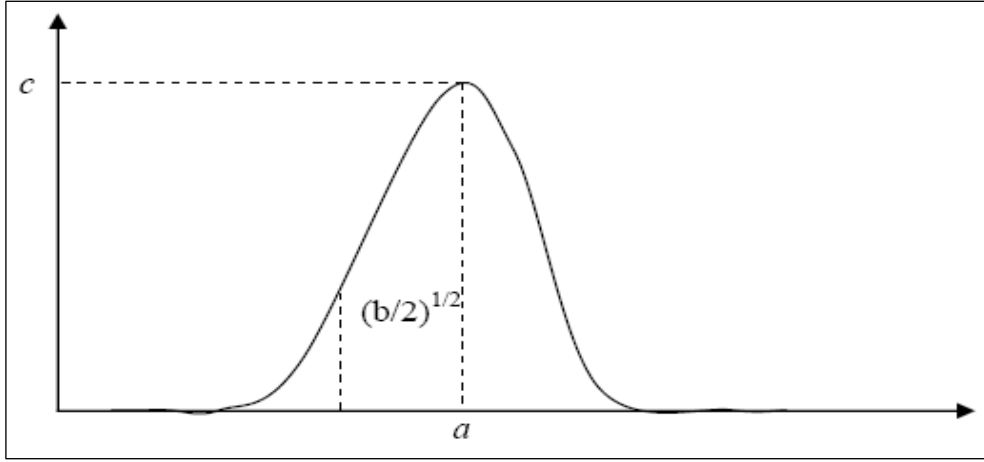
Simetrik ve üçgen şekilli üyelik fonksiyonları Şekil 6.4’de gösterilen a , b ve s parametreleri ile gösterilir. Yani her bir üyelik fonksiyonu için sol genişlik, sağ genişlik ve pikin konumu optimize edilecek parametreler olarak seçilir.



Şekil 6.5. İkizkenar yamuk üyelik fonksiyonu

Üyelik fonksiyonunun diğer önemli bir sınıfı da Şekil 6.5’de gösterilen ikizkenar yamuk şeklindeki fonksiyondur. Bu fonksiyon a , b , c , d ve e olmak üzere 5 parametreden oluşmaktadır. Genel olarak gösterimi Eş. 6.2’deki gibidir.

$$A(x) = \begin{cases} \frac{(a-x)e}{a-b} & a \leq x \leq b \\ e & b \leq x \leq c \\ \frac{(d-x)e}{d-c} & c \leq x \leq d \\ 0 & \text{Aksi takdirde} \end{cases} \quad (6.2)$$



Şekil 6.6. Çan eğrisi üyelik fonksiyonu

Şekil 6.6’da gösterilen çan eğrisi üyelik fonksiyonun a , b ve c parametreleri ile gösterilen formülü Eş. 6.3’de verilmiştir.

$$A(x) = ce^{\frac{(x-a)^2}{b}} \quad (6.3)$$

Bulanık kümelerin üyelik işlevlerinin tanımlanmasında sayısal ve işlevsel olmak üzere iki yol vardır. Sayısal tanımlama, bulanık kümenin üyelik işlevini ve üyelik derecesini belirten sayılardan oluşmuş vektör olarak tanımlar. Bu vektörün boyutu ayırıklaştırma seviyesine bağlıdır veya bir başka deyişle uzaydaki süreksiz elemanların sayısına bağlıdır. İşlevsel tanımlama ise bulanık kümenin üyelik işlevini,

tanım uzayındaki her bir eleman için üyelik derecesini hesaplayabilen analitik deyimlerle tanımlar. Üyelik işlevlerinde genel olarak gerçel sayılar kullanılır. Bu işlevler $[0,1]$ aralığında bir üyelik derecesine sahiptirler [29].

6.4. Bulanık Mantığın Avantaj ve Dezavantajları

Bulanık mantık yaklaşımının klasik yaklaşımlara göre bir takım avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Avantajlar:

Bulanık mantık kuramının insan düşünüş tarzına çok yakın olması en büyük üstünlüğü oluşturmaktadır. Denetim işlemlerinin birçoğu dilsel denetleyicilerle yapılmaktadır. Bulanık mantık yaklaşımı matematiksel modele ihtiyaç duymadığından, matematiksel modeli iyi tanımlanmamış, zamanla değişen ve doğrusal olmayan sistemler en büyük uygulama alanlarıdır. Bulanık mantık yaklaşımında işaretlerin bir ön işlemeye tabi tutulmaları ve geniş bir alana yayılmış değerlerin az sayıda üyelik işlevlerine indirgenmeleri uygulamaların daha hızlı bir şekilde sonuca ulaşmasını sağlar.

Dezavantajlar:

Bulanık mantık uygulamalarında mutlaka kuralların uzman deneyimlerine dayanarak tanımlanması gerekir. Üyelik işlevlerini ve bulanık mantık kurallarını tanımlamak her zaman kolay değildir. Üyelik işlevlerinin değişkenlerinin belirlenmesinde kesin sonuç veren belirli bir yöntem ve öğrenme yeteneği yoktur. Ve uygun yöntem deneme yanılma yöntemidir, buda çok uzun zaman alabilir. Uzun testler yapmadan gerçekten ne kadar üyelik işlevi gerektiğini önceden kestirmek çok güçtür. Sistemlerin kararlılık, gözlemlenebilirlik ve denetlenebilirlik analizlerinin yapılmasında ispatlanmış kesin bir yöntemin olmayışı bulanık mantığın temel sorunudur. Günümüzde bu sadece pahalı deneyimlerle mümkün olmaktadır [32].

6.5. Bulanık Mantık Denetleyici Sistem Tasarımı

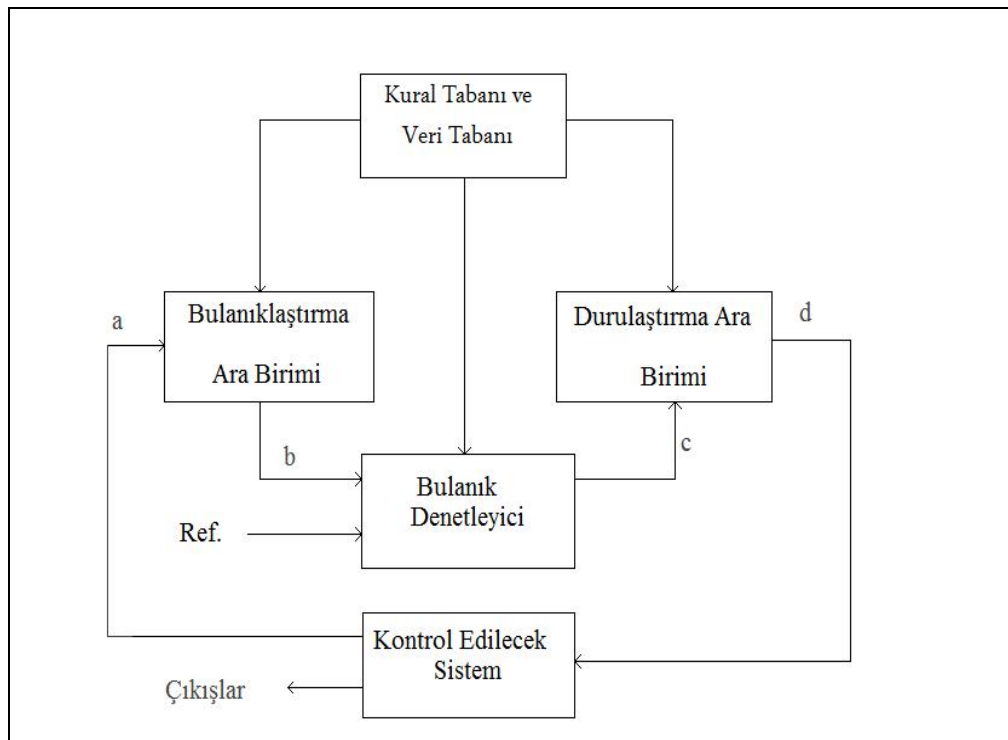
Bir bulanık mantık denetleyici tasarlarken gerekli temel aşamalar aşağıdaki gibi sıralanabilir. Bunlar genel olarak bütün sistemler için geçerlidir.

1. Öncelikle problemin çözümü için bulanık mantığın uygun olup olmadığı tespit edilir. Eğer sistemin davranış hakkındaki bilgi klasik kuralların tanımlanması için yeterliyse bulanık mantık yeterlidir.
2. Ele alınan sistemin durum, giriş ve çıkış değişkenleri dizileri tanımlanır. Algılayıcılardan gelen ölçümler giriş, denetim ve çıkış değişkenleri dizilerini üretir.
3. Her bir giriş ve çıkış parametresi için üyelik işlevleri tanımlanır. Üyelik işlevlerinin sayısı tasarımcının seçimi ve sistem davranışlarına bağlıdır.
4. Bilginin esas bölümü, uzman dilsel kuralları, sezgisel olarak elde edilen bilgileri, giriş ve çıkış bilgilerinin ölçümlerini içerir. Böylece bulandırma yapılabilir ve hangi kuralın uygulanacağı belirlenir.
5. Bir kural tabanı tertip edilir. Kural tabanında tasarımcı, kuralların ne kadar önemli olduğunu tanımlar.
6. Oluşturulan kural tabanı ile bazı örnek girişler için sistemin çıkışlarına bakılır. Elde edilen çıkışların, doğruluğu ve verilen girişler kümesi için kural tabanına uygunluğu tespit edilir.
7. Uygulanan kurala göre sonuç tespit edilir.
8. Denetim işleminde, en uygun bir tane çözüm değil, yeterli derecede iyi bir çözüm elde edilmelidir.

9. Kabul edilebilir kesinlik aralığında, kullanılan bilgiyi en iyi denetim edecek denetleyici tasarım edilmelidir [29].

6.6. Genel Bulanık Mantık Denetleyiciler

Bulanık mantık denetleyiciler, bilgi tabanı, bulandırma, karar verme ve durulama birimleri olmak üzere dört temel bileşenden oluşmuştur.



Şekil 6.7. Bulanık mantık denetleyicinin temel yapısı

Şekil 6.7’de bir bulanık mantık denetleyicinin temel yapısı görülmektedir. Bir bulanık denetleyici, kontrol edilecek bir sistem, veri ve kural tabanı, bulanıklaştırma ve durulaştırma arabirimlerinden oluşur. Şekilde belirtilen bazı noktalardaki işaretler incelenecek olursa; *a* noktasında, kontrol edilen sistemden geri besleme yolu ile alınan duru işaret bulunmaktadır. Bu işaret, bulanıklaştırma ara birimine girerek bulanık işarete dönüştürülür. Bulanıklaştırma ara biriminden çıkan bu bulanık işaret, *b* noktasındaki işarettir ve bulanık denetleyiciye gider. Bulanık denetleyicide, gelen bulanık işaretin ve referans işaretinin değerlerine göre bir kontrol işlemi uygulayarak

bulanık kontrol işareti üretilir, bu işaret denetleyici çıkışındaki yani c noktasındaki işarettir. Bu işaret durulaştırma arabirimine gönderilerek d noktasında kontrol edilecek sisteme uygulanacak olan duru işaret elde edilmiş olur [29].

6.6.1. Bulanıklaştırma

Bulanıklaştırma, sistemden alınan denetim giriş bilgilerini dilsel niteleyiciler olan sembolik değerlere dönüştürme işlemidir. Üyelik işlevinden faydalanılarak giriş bilgilerinin ait olduğu bulanık kümeyi/kümeleri ve üyelik derecesini tespit edip, girilen sayısal değere küçük, en küçük gibi dilsel değişken değerler atar. Sistemin verimli çalışmasını sağlamak amacıyla değişik şekillerde (üçgen, yamuk, çan eğrisi vs.) bulanık kümeler seçilebilir.

6.6.2. Bilgi tabanı

Bilgi tabanı, karar verme biriminin kural tabanının da kullandığı bilgileri aldığı veri tabanı ve denetim amaçlarına uygun dilsel denetim kurallarının bulunduğu kural tabanı olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Genel olarak da uygulama dönemindeki bilgilerden ve denetim amaçlarından oluşur. Dilsel denetim kurallarının tanımlanmasında ve bulanık mantık denetimdeki bulanık bilgi işleme süresince yararlanılır. Kurallar kümesi denetim amaçlarını ve denetim stratejisini belirler. Girişler ve çıkışlar arasındaki bağlantılar, kural tabanındaki kurallar kullanılarak sağlanır. A ve B girişler, C ise çıkış değişkeni olan bir sistem için, EĞER $A=x$ ve $B=y$ ise O HALDE $C=z$, Şeklindeki bir kural A ve B 'nin aldığı değerlere göre C çıkışının bulanık değerini belirlemektedir.

6.6.3. Karar verme birimi

Karar verme birimi, çıkarım motoru olarak da adlandırılır. Bulanık mantık denetimin çekirdek kısmıdır. Bu kısım insanın karar verme ve çıkarım yapma yeteneğinin benzeri bir yolla bulanık kavramları işler ve çıkarım yaparak gerekli denetimi

belirler. Burada birçok bulanık gerçekleştirme yapılır. Yani insan beyninin bir benzetimi yapılmaya çalışılmaktadır.

Bulanık mantık denetleyici içindeki bu benzetim bulanık içerme, bileşke kural çıkarımları ve cümle bağlayıcıları ile ilgilidir. Genel olarak bir bulanık denetim kuralı bir bulanık ilişkidir ve bulanık içerme ile açıklanır. Bulanık mantıkta bulanık içermeyi tanımlamanın birçok yolu vardır ve bulanık mantık denetleyici içinde hangi tipin kullanılacağı daha çok sezgisel olarak belirlenir.

6.6.4. Durulama birimi

Bulanık çıkarımın sonucu bulanık bir kümedir. Bu sonucun tekrar sisteme uygulanması için giriş değeri gibi sayısal değere dönüştürülmesi gerekir. Bu işlem durulama olarak adlandırılır. Durulama birimi karar verme biriminden gelen bulanık bir bilgiden bulanık olmayan ve uygulamada kullanılacak gerçek değerlerin elde edilmesini sağlar. Durulama işleminde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Önce her kural için üyelik derecelerinden oluşan değer ve sonuç kural tespit edilir. Daha sonra en uygun yöntem seçilerek durulama yapılır. En çok kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

- Maksimum üyelik yöntemi,
- Ağırlık merkezi yöntemi,
- Ağırlık ortalaması yöntemi [29].

Maksimum üyelik yöntemi, bunun diğer bir adı da yükseklik yöntemidir. Kullanılabilmesi için tepeleri olan çıkanın bulanık kümelerine gerek vardır. Ağırlık merkezi yöntemi, bunun diğer bir adı da Sentroid yöntemidir. Durulaştırma işlemlerinde, belki de en yaygın olarak kullanılan işlem budur. Ağırlıklı ortalama yöntemi, bunun kullanılabilmesi için simetrik üyelik fonksiyonunun bulunması gereklidir. Böylece çıkışı oluşturan bulanık kümelerin üyelik fonksiyonlarının her biri sahip oldukları en büyük üyelik derecesi değeri ile çarpılarak ağırlıklı ortalamaları alınır [30].

6.7. Bulanık Modele Dayalı Kontrol

Bulanık mantığın birçok uygulama alanı vardır. Bunlardan biri, en önemli olanı da kontrol sistemlerindeki uygulamasıdır. Klasik denetim sistemlerindeki aksine, sistemlerin matematiksel modeline gerek duymadan, sadece istenilen çıkışı verecek şekilde girişe uygulanan işaret ayarlandığından, bulanık denetimin işlemesi tıpkı usta bir insanın o sistemi denetlemesine benzer. Yani bulanık mantık ve bulanık küme işlemleri kullanılarak makinelerin insanlar gibi kararlar vermesi sağlanabilmektedir. Bulanık mantığın bu uyumluluğunun yapay sinir ağları veya genetik algoritmalarla desteklenmesi sonucu *nöral-bulanık* (İngilizce literatürde bu konu *artificial neural networks and fuzzy logic*, *neuro-fuzzy*, ve *neural fuzzy* terimlerinden birisi ile ifade edilmektedir) *sistemler*, veya *genetik-bulanık sistemler* ortaya çıkmıştır [33].

6.7.1. Bulanık model belirlenmesi

Bir-girdili, bir-çıkıtlı, 1.mertebeden bir sistem için bulanık model genel formu şu şekilde verilebilir [34].

$$Y_k = Y_{k-1} \circ U_{k-d} \circ R \quad (6.4)$$

Burada Y ve U model için çıkış ve giriş değişkenlerinin olasılık vektörleri, R model ilişki matrisidir. İndis olan k şimdiki zamanı, $k-1$ geçmişteki bir örnekleme zamanını ve $k-d$ geçmişteki d ölü zamanlı örnekleme periyodunu ifade etmektedir.

Model belirleme yöntemi aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1. Model için ölü zaman ve model tipi seçilir.
2. Giriş ve çıkış için bulanık referans kümeleri seçilir.
3. Prosesten uygun giriş-çıkış verileri toplanır.
4. Model ilişki matrisinin değerlendirilmesi ile ilgili belirleme algoritması uygulanır. (Her bir değişken için N referans setinin kullanımı $N \times N \times N$ ilişki matrisini verir.)

Model ilişki matrisini belirleme algoritması;

1. Bir başlangıç ilişki matrisi alınır. Bu matris boş olabileceği gibi, bir başlangıç noktası olarak operatörün ya da mühendisin bilgilerini içerebilir.

2. Bir y_k, y_{k-1} ve u_{k-d} data seti alınır.

3. Elde edilen veriler bulanıklaştırılarak Y_k, Y_{k-1} ve U_{k-d} olasılık vektörlerine çevrilir.

4. Bir ilişki matrisi oluşturulur.

$$R' = U_{k-d} \times Y_{k-1} \times Y_k \quad (6.5)$$

5. U_{k-d} ve Y_{k-1} olasılık vektörleri içerisindeki i^* ve j^* ile gösterilen maksimum üyelik değerinin pozisyonu belirlenir.

6. R' ilişki matrisi R ye çevrilir.

$$R(i^*, j^*, k) = a.R'(i^*, j^*, k) + (1-a).R(i^*, j^*, k^*) \quad k=1, N \quad (6.6)$$

$$R(i, j, k) = \max(R'(i, j, k), R(i, j, k)) \quad i=i^*, j=j^* \text{ hariç, tüm } i, j, k \text{ için} \quad (6.7)$$

Burada a sabit olup değeri 0,5 (iyi bir gürültü yok edici) ve 1,0 (hızlı güncelleme) arasındadır.

7. Daha fazla veri varsa ikinci adıma geri dönülür.

6.7.2. GA kullanılarak bulanık kontrol tasarımı

Bir bulanık model sayısız parametreye sahiptir, örneğin üyelik fonksiyonlarının şekli, ölçek faktörleri, dilbilimsel değerlerin sayısı gibi. Tüm bu bulanık model parametreleri bulanık model kalitesi üzerinde oklukça etkilidir. Bu nedenle, uygun üyelik fonksiyonları tanımlanması önemlidir. Bulanık kurallarının bir seti, karar tablosu ya da ilişki matrisi ile tanımlanabilen kural temeli bulanık model yapısını oluşturur. GA'lar bulanık model parametrelerini değiştirmede ve/ya da bulanık model yapısını

öğrenmede kullanılabilirler. Genetik bulanık model tasarımı yaklaşımlarını üç farklı gruba ayırmak mümkündür.

1. Bulanık model parametrelerinin genetik algoritma ile tespiti
2. Bulanık model yapısının genetik algoritma ile türetilmesi
3. Bulanık model yapısının ve parametrelerinin genetik algoritma ile bulunması

Bulanık model yapısının oluşturulmasında ya da bulanık model parametrelerinin tanımlanmasında ya da bunların paralel olarak belirlemede genetik algoritma yaklaşımı kullanılabilir [25].

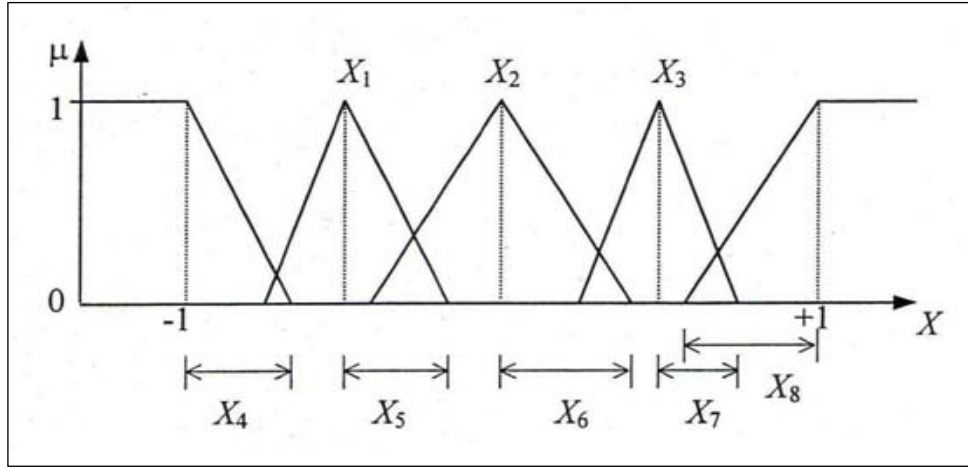
Genetik algoritmalar kullanılarak bulanık kontrol tasarımı için yapılan çalışmaların çoğunda üyelik fonksiyonları ve bulanık kontrol kuralları seri olarak bulunmuştur. Örneğin, önce üyelik fonksiyonları seçilir ve daha sonra bunlar bulanık kontrol kurallarının tasarımında kullanılır Bu hareket tarzında, bulanık kontrol kuralları sadece özel bir üyelik fonksiyonu için en uygun olacaktır.

Kontrol uygulamaların çoğunda amaç fonksiyonu birkaç maksimum ve minimum nokta içeren lineer olmayan fonksiyonlardır. Klasik arama algoritmalarının çoğu çözüm olarak lokal minimum ya da maksimuma yaklaşma tehlikesiyle karşı karşıyadır. GA'lar doğal evrim modeline dayanan optimizasyon metodlarıdır. Optimizasyon probleminde aday çözümlerin bir popülasyonu bir amaç fonksiyonuna göre yavaş yavaş düzeltilen çözümlerin elde edilmesi için bir nesilden diğerine geliştirilir.

Yapılan çalışmada GA kullanılarak bulanık kontrol uygulamasında takip edilen adımlar şu şekildedir;

Adım 1: Girdi ve çıktı için üyelik fonksiyonu şeklinin ve sayısının belirlenmesi (ele alınan problemde girdi ve çıktı için beşli üçgensel-tip üyelik

fonksiyonu seçilmiştir ve arama etkinliğini düşürmemek için üçgensel üyelik fonksiyonlarının simetrik olduğu kabul edilmiştir.)



Şekil 6.8. Sekiz parametrenin bulunacağı beş üyelik fonksiyon kümesi

Adım 2: Uygunluk fonksiyonunun tanımlanması (ele alınan problem için uygunluk fonksiyonu *IAE* olarak seçilmiştir)

Adım 3: Yığın genişliği, çaprazlama oranı ve mutasyon oranının bulunması.

Adım 4: İkili dizilerin bir başlangıç nesilinin rastgele oluşturulması.

Adım 5: Nesildeki her bir üye için, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 değerlerine karşılık gelen ikili dizinin çözülmesi.

Adım 6: Adım 5'deki X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 'in değerleri için uygunluk değerlendirmesi (ele alınan sistemi tanımlayan madde ve enerji denklikleri kullanılarak tüm sistem belirlenen süre boyunca bulanık kontrol yöntemi kullanılarak çalıştırılır ve *IAE* değeri bulunur)

Adım 7: Seçim yöntemi kullanılarak yeni nesil üretilmesi (*turnuva seçim*).

Adım 8: Adım 3'deki çaprazlama oranına göre yeni nesildeki üye çiftlerinin

aprazlanması (*uniform aprazlama*).

Adım 9: Adım 3'deki mutasyon oranına göre yeni nesildeki üyelerin mutasyonu.

Adım 10: Önceden belirlenen nesil sayısına ulaşıncaya kadar Adım 5-9'daki işlemlerin tekrarı [25].

7. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODELLERİN ÇÖZÜMÜ VE SİMÜLASYON

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

Simulasyon programında bulunan GAFORT alt programı Genetik Algoritma kısmını içermektedir. RKFSYS alt programında 4. mertebe Runge Katta Feldberg algoritması bulunmaktadır. Yarı-kesikli polimer reaktörüne ait başlatıcı ve monomer kütle denklıkları ile reaktör ve ceket için yazılan enerji denklıkları DERIVS alt programına yazılarak 4. mertebe Runge Katta Feldberg ile çözdürülmüştür. KATSAY alt programı ilişki matrisinin oluşturulmasında kullanılmaktadır. CONTROL alt programında bulanık kontrol yöntemi ile sistemin kontrolü yapılmaktadır. RAN3 alt programı 0 ile 1 arasında rastgele sayı üretmektedir.

8. VISIDAQ PROGRAMLAMA

VisiDAQ programı, Advantech firması tarafından hazırlanmış bir programdır.

8.1. Modül Tanımlamaları

Görev tasarımcısı (Task designer)

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

Gösteri tasarımcısı (Display designer)

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

Rapor tasarımcısı (Report designer)

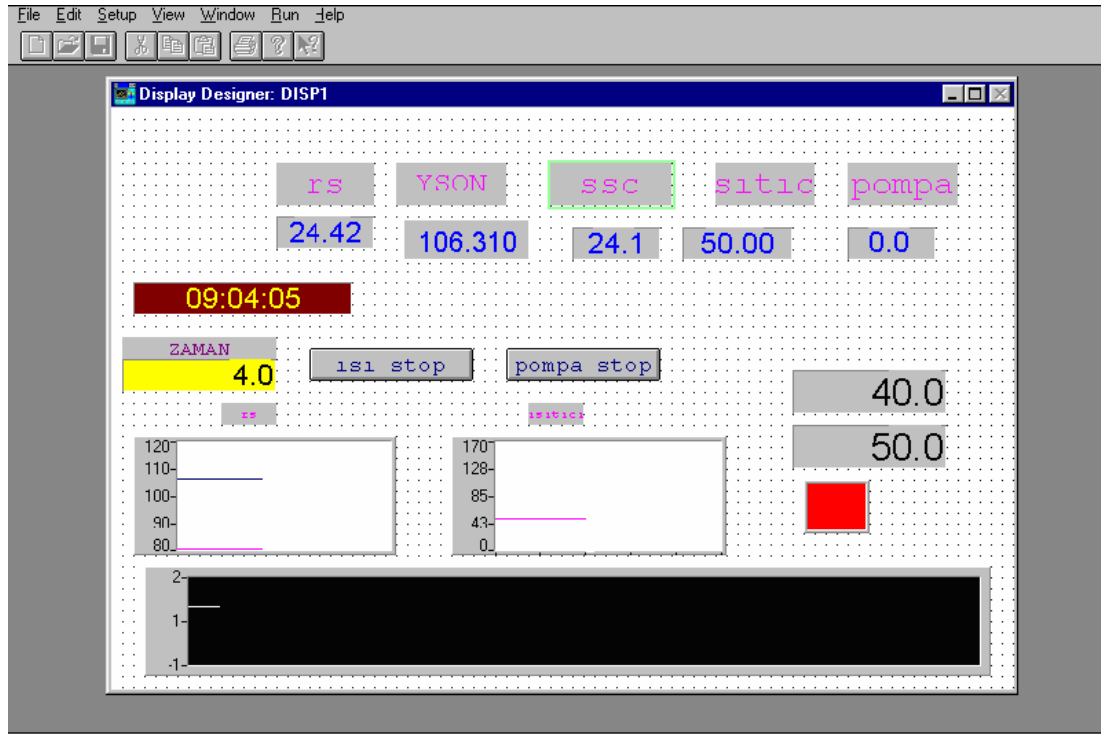
Rapor tasarımcısı, kullanıcı tarafından şekillendirilebilen rapor içerikleridir. TAG verilerim belli zaman aralıklarında alır ve otomatik olarak raporları yazar.

Senaryo tasarımcısı (Script designer)

Visual Basic uyumlu senaryo programıdır

8.2. Çalışmada Kullanılan Visidaq Tasarımı

Yapılan, çalışmada kullanılan görev tasarımı Şekil 8.1'de gösterilmektedir. SCR1, oluşturulan bulanık kontrol programının yer aldığı bölümdür. Bu bölümde Visual

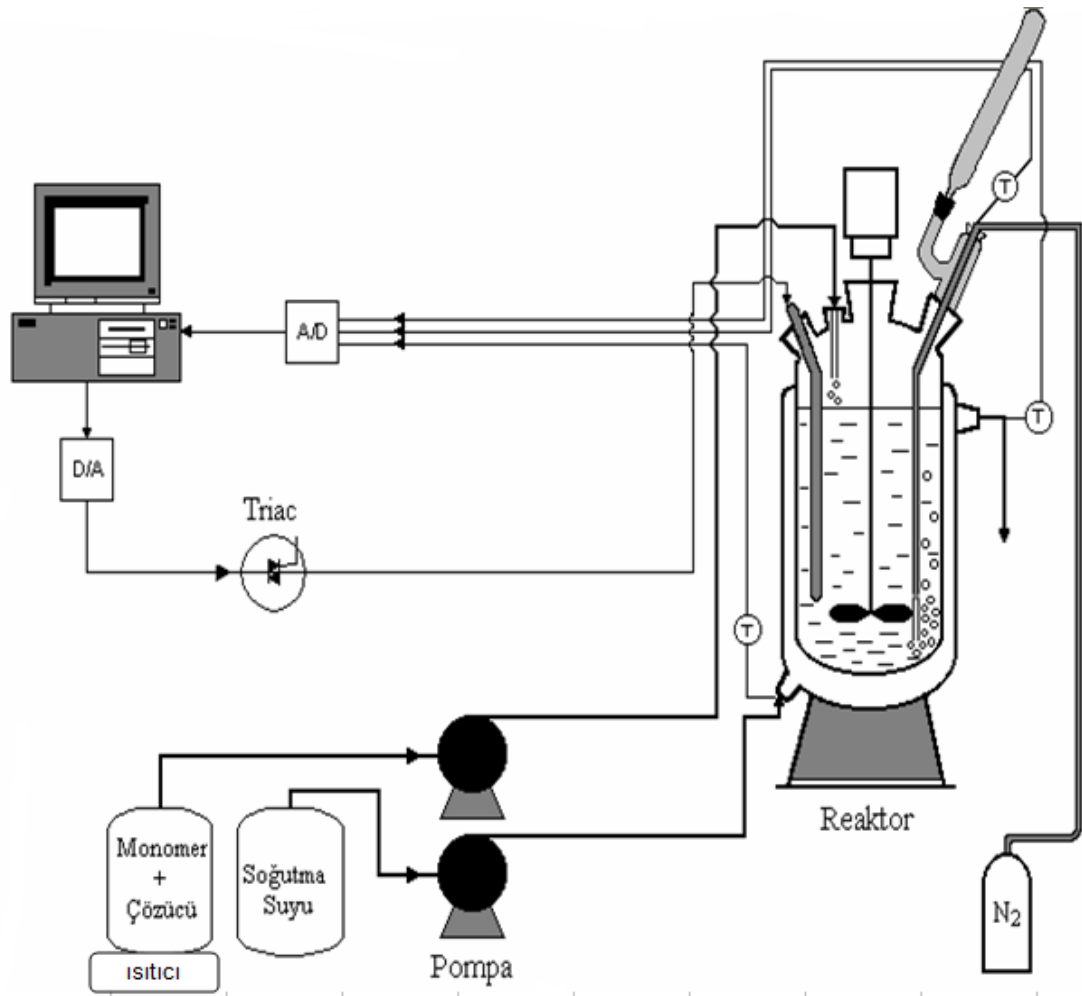


Şekil 8.2. Deneysel çalışmada kullanılan gösteri tasarımı

9. DENEY YÖNTEMİ VE APARAT TANITIMI

9. 1. Deney Düzenegi

Stiren polimerizasyon reaktörünün kontrolünde kullanılan deney sistemi Şekil 9.1’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sistem; soğutma ceketli reaktör, manyetik karıştırıcı, dalgıç ısıtıcı, termočiftler, geri soğutucu, azot gazı, triyak modülü, soğutma suyu ve besleme pompası, bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 9.1. Stiren polimerizasyon reaktörünün kontrolünde kullanılan deney sistemi

Reaktör: Stiren polimerleşmesinin gerçekleştirildiği soğutma ceketli reaktörün iç hacmi 1100 ml, soğutma ceketinin hacmi ise 640 ml'dir. Çalışmalardaki çözelti miktarı 770 ml stiren ve 330 ml toluen olmak üzere toplam 1100 ml'dir.

Reaktör kapağı altı rodajlı olup, kapağın ortasındaki rodaja mekanik karıştırıcı, diğerlerine de sırasıyla dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, geri soğutucu, termoçift ve besleme girişi yerleştirilmiştir. Diğer son rodaj ise, tepkimeyi başlatmak amacıyla başlatıcı (benzoilperoksit) ilavesi ve deney süresince dönüşüm ve viskozite ölçümleri için numune almak amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Reaktör içinde homojen karışmayı sağlamak amacıyla mekanik karıştırıcı devri 300 devir/dk'ya ayarlanarak kullanılmıştır. Reaktörün dibinden azot gazı gönderilmesi ve mekanik karıştırıcı ile yapılan karıştırmanın yeterli olduğu kabul edilmiştir.

Dalgıç Isıtıcı: Reaktördeki monomer+çözücü karışımını belirlenen reaksiyon sıcaklığına ısıtmakta ve sıcaklık kontrolünde kullanılan dalgıç ısıtıcı yüksek sıcaklıklara dayanıklı kuvars camdan yapılmıştır. Isıtıcı, bir triyak modülü ve D/A çevirici ile bilgisayara bağlanmıştır.

Termoçiftler: Reaktör içi sıcaklığı ve soğutma suyu çıkış sıcaklığı termoçiftlerle ölçülmüştür. Termoçiftler iki farklı alaşımın ucunun kaynaklanmasıyla oluşturulan sıcaklık ölçüm elemanlarıdır. Kaynak noktası sıcak nokta, açık olan diğer iki uç ise soğuk nokta (veya referans noktası) olarak adlandırılır. İşte bu sıcaklık farkına orantılı olarak soğuk nokta uçlarında mV mertebesinde gerilim üretilir. Reaktör içerisine, soğutma suyu giriş ve çıkışına yerleştirilen termoçiftler, deney sırasındaki sıcaklık değişimlerinin okunmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, Fe-constant termoçiftler kullanılmıştır.

Geri Soğutucu: Çözücü olarak kullanılan toluenin sistemden uzaklaşmasını önlemek amacıyla kullanılmıştır.

Azot Gazı: Reaksiyon ile meydana gelen radikaller hava içinde ve çözücünde çözünmüş oksijen ile öldükleri için, azot gazı sayesinde bozucu etkideki oksijen gazları da ortamdan uzaklaştırılmıştır.

Triyak Modülü: 220 V şehir şebekesi ile çalışan bilgisayar ve dalgıç ısıtıcı arasına yerleştirilmiş elektronik bir devredir. Bilgisayarda 0-10 V'luk pulsarlar, çevirici yardımıyla 4-20 mA'e dönüşerek triyak modülüne girer.

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

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

9.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Temel Ölçümler

Bu kısımda deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hazırlama birimleri ve bazı temel ölçüm yöntemleri verilmiştir.

9.2.1. Benzoil peroksitin kristallendirilmesi

Stiren radikalik polimerleşme tepkimesinde başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Benzoil peroksit içerisindeki safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılması için kristallendirme işlemine tabi tutulmuştur. Kristallendirme işlemi aşağıdaki gibi yapılmıştır.

50g benzoil peroksit 200 ml kloroform içerisinde çözülür. Çözelti süzgeç kağıdından süzülür ve 500 ml metanol içine dökülerek buzlu ortamda soğutulmak suretiyle kristallendirilir. Kristaller bir süzgeç kağıdı yardımıyla süzülür ve desikatörde

vakumlanarak metanol uzaklaştırılır. Böylece % 99 – 99,5 saflıkta benzoil peroksit elde edilir.

9.2.2. Stiren dönüşümünün hesaplanması

Yapılan deneyler esnasında belli zaman aralıklarında reaktör içerisindeki çözeltiden 5 ml alınır ve içerisinde 50 ml metanol bulunan beher içerisine dökülerek polistirenin çökmesi beklenir. Bir gün kadar bekletilen çözelti Goach krozesinde vakumla süzülür ve kurutulur. Tartılan polimerin aşağıdaki denklem yardımıyla % dönüşümü hesaplanır.

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

P_w : Alınan numune ağırlığı (g)

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

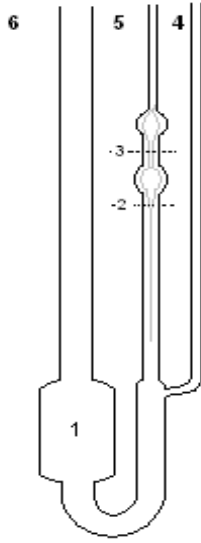
V_S : Stiren hacmi (ml)

V_n : Reaktör içerisindeki çözeltiden alınan numune hacmi (ml)

ρ_S : Stiren yoğunluğu (g/cm³)

9.2.3. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesabı

Polimer örneklerinin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunabilmesi için Ubbelohde viskozimetresinden yararlanılmıştır. Bu yöntem temel olarak seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesinin ölçümlerine dayanır. Ubbelohde viskozimetresi Şekil 9. 2’de gösterilmiştir.



Şekil 9.2. Ubbelohde viskozimetresi

Deney esnasında belirli aralıklarla alınan ve metanol içerisinde çöktürülen polistiren numuneleri metanolden tamamen uzaklaştırıldıktan sonra sırasıyla 1 g polimer/100 ml tolüen, 0,8 g polimer/100 ml tolüen, 0,6 g polimer/100 ml tolüen, 0,5 g polimer/100 ml tolüen, 0,4 g polimer/100 ml tolüen ortalama molekül ağırlık tayininde kullanılır. Bu çözeltilerin Ubbelohde viskozimetresinde viskoziteleri ölçülür. Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan deneysel çalışma yöntemi aşağıda verilmiştir.

Termostatlı ve karıştırılmalı bir su banyosu içerisine Ubbelohde viskozimetresi yerleştirilir. Su banyosu 25 °C'de sabit tutulur. Viskozitesi ölçülecek çözelti 4 noktasından 1 nolu hazneye konur. 6 nolu borunun ucu kapatılarak 5 noktasından bir puar yardımıyla çözeltinin en üstteki balona kadar dolması sağlanır. 5 ve 6 nolu boruların uçları açılarak çözeltinin 3 ile 2 noktaları arasında serbestçe akması sağlanır. Akış süresi bir kronometre yardımıyla belirlenir. Bu işlem önce çözücü olarak kullanılan tolüen için yapılır, daha sonra seyreltik polimer çözeltilerine uygulanır. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler(μ_r) hesaplanır.

$$\mu_r = \frac{t}{t_o} \quad (9.2)$$

t_o : çözücü toluen için akış süresi

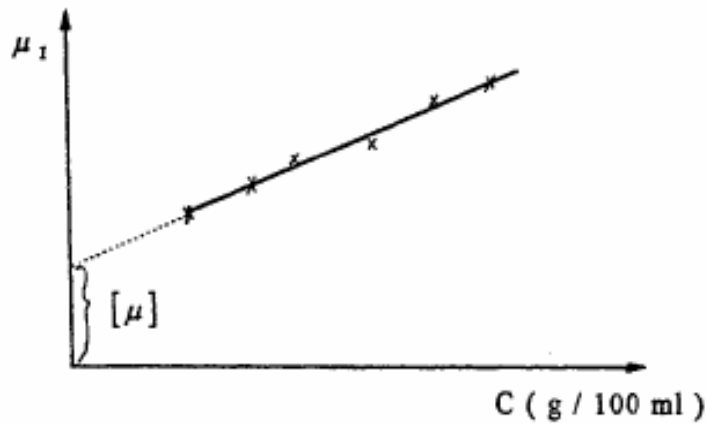
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye geçilir.

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

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş (intrinsik) viskoziteler (μ_i) bulunur.

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

Bulanan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçilir. Buradan da mutlak viskozite $[\mu]$ bulunur.



Şekil 9.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

$$[\mu] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (\text{Mark - Houwik Eşitliği}) \quad (9.5)$$

Eş. 9.5'den polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanır. Bu denklikde K ve α sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığının büyüklüğüne, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olup, toluen çözücüsü için ve

25 °C sıcaklıkta $K = 7,5 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0,75$ 'dir [35]. MW, stirenin molekül ağırlığı olup 104,14 g/mol'dür.

9.3. Deney Yöntemi

Deney sistemi Şekil 9.1'de gösterilmiştir. Polimer deneylerinde 770ml stiren 330ml toluen çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin %60'ı (660 ml), Şekil 9.2'de gösterilen 1100ml'lik reaktöre konularak reaktör kapağı kapatılmıştır. Kapak rodajlarına dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi, karıştırıcı, termoçift, geri soğutucu ve besleme girişi yerleştirilmiştir. Diğer termoçift ise soğutma suyu çıkış sıcaklığını üzere ceket çıkışına yerleştirilmiştir.

Kontrol programına reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve GA ile belirlenen bulanık kontrol parametreleri yazılmıştır.

Dalgıç ısıtıcı ile reaktör içerisine konulan çözeltinin istenen set sıcaklığına kadar ısıtılması sağlanmıştır. Çözeltinin %40'ı (440 ml) ise reaktöre beslenmek üzere bir behere alınarak istenen set sıcaklığına kadar ısıtılarak hazır bekletilmiştir. Reaktör içerisindeki çözelti ile besleme akımı istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra kontrol programı devreye alınmış ve başlatıcı bir damlalık yardımıyla aniden reaktöre atılırken sisteme monomer-çözücü beslemesi başlatılmıştır.

Reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı sıcaklık yükselmesi, parametreleri GA ile teorik olarak belirlenen bulanık kontrol algoritması ile engellenmiş ve reaktör içi sıcaklığının istenilen set noktasını takip etmesi sağlanmıştır. Reaksiyon süresince sıcaklıklar (reaktör içi, set, soğutma suyu çıkış sıcaklığı) ve triyak modülü aracılığı ile ısıtıcıya gönderilen değerler bilgisayardan takip edilmiş ve bir dosyaya kaydedilmiştir.

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

viskozite ortalama molekül ağırlığına örnek EK-3'te verilmiştir.

10. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, stiren polimerizasyonunun olduğu soğutma ceketli yarı-kesikli polimer reaktörünün kontrolünden elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar anlatılıp yorumlanmıştır.

Teorik çalışmanın ilk aşamasında Bölüm 4'te anlatıldığı gibi yarı-kesikli polimer reaktörü için kütle ve enerji denklemleri kurularak sistem modellemesi yapılmış ve sisteme ait akış hızı profili denklemine ulaşılmıştır. Daha sonra izlenen adımlar alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

10.1. Reaktör Doluluk Oranının Belirlenmesi

Yarı-kesikli polimer reaktöründe başlangıçta reaktör hacminin ne kadar dolu olması gerektiğine akış hızı profil denklemi Eş. 4.42 kullanılarak karar verilmiştir. Öncelikle çeşitli reaktör hacim doluluk yüzdeleri seçilerek k_d ve akış hızı (Q_f) değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra bu akış hızı değerlerinde reaktörün ne kadar sürede dolacağı belirlenmiştir. %50 ve %55 doluluk oranlarında reaktörün dolması için gereken süre beklenemeyecek kadar uzun olduğu görülmüştür. Bu nedenle uygun başlangıç reaktör hacmi %60 olarak seçilmiştir.

10.2. Simülasyon Programının Hazırlanması

Sistem için FORTRAN 90 programlama dilinde teorik bir program hazırlanmıştır. Teorik programda yarı-kesikli polimer reaktörü için oluşturulan madde ve enerji denklemleri ile besleme akış hızı profili denklemi kullanılarak reaktörün simülasyonu yapılmıştır. Simülasyon programı GA, kontrol ve sistem modellerinin çözüldüğü Runge Kutta Felthberg algoritmasının bulunduğu kısımlardan oluşmaktadır. Program dahilinde bulunan GA, bulanık kontrol üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara bağlı olarak ilişki matrisinin belirlenmesini sağladığı için kontrol performansı üzerinde oldukça önemlidir. Bu nedenle en iyi GA parametrelerinin bulunması için bir dizi çalışma yapılmıştır.

10.3. Genetik Algoritma Parametrelerinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmada reaktör içi sıcaklık kontrolü bulanık kontrol algoritması ile hem teorik hem de deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Bulanık kontrol algoritmasının parametreleri doğal seçim ve doğal genetik mekanizmasına dayanan GA ile bulunmuştur. GA için yeniden üretim operatörü olarak turnuva seçim, çaprazlama operatörü olarak uniform çaprazlama kullanılmıştır.

GA için yığın boyutu (N), çaprazlama olasılığı (p_c), mutasyon olasılığı (p_m), maksimum nesil sayısı (M) bulunacak parametrelerdir. Bu parametrelerin seçimi önem teşkil etmektedir. Bu çalışmada maksimum nesil sayısı 50 olarak seçilmiştir.

10.3.1. Yığın boyutu (Popülasyon büyüklüğü)

Yığın boyutu (popülasyon büyüklüğü), popülasyonu oluşturan bireylerin sayısını gösterir. Ayrıca bu parametre GA için durdurma kriteri olarak seçilmiştir. Yığın boyutunun büyük seçilmesi ilk birkaç nesilde çözüme ulaşma olasılığını arttırır, ancak GA'nın çalışma hızını azaltır. Yığın boyutunun küçük seçilmesi ise, GA'nın performansını azaltır ve dizilerin kısır döngüye girmesine neden olabilir. Kontrol sistemi için kullanılacak en iyi popülasyon büyüklüğünü bulmak için uygunluk fonksiyonu olarak farkların mutlak değerleri toplamı (IAE) seçilmiştir. Yığın boyutu (popülasyon büyüklüğü) değerleri farklı çaprazlama ve mutasyon olasılıklarında 10-20-30-40-50-60-70-80 alınarak program çalıştırılmıştır. Program sonunda maksimum nesil sayısına ulaşıncaya kadar elde edilen en iyi değer (kontrol sistemi için IAE'nin en az olduğu değer) ve en iyi değer bulundugu nesil numarası bulunmuştur. Çizelgelerde; *Nesil No*, en iyi bireyin bulunduğu nesil sayısını, *Dizi No*, en iyi değer bulundugu nesile ait olan bireyi göstermektedir.

Çizelge 10.1. $p_m=\%3$, $p_c=\%70$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar

N (Yığın boyutu)	Nesil No	Dizi No	IAE
10	29	1	57,105
20	5	3	36,709
30	15	28	51,534
40	21	19	26,767
50	28	33	39,946
60	31	49	37,236
70	30	43	42,522
80	49	50	40,185

Çizelge 10.2. $p_m=\%3$, $p_c=\%80$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar

N (Yığın boyutu)	Nesil No	Dizi No	IAE
10	41	1	70,125
20	34	3	62,327
30	45	14	46,207
40	36	24	47,119
50	28	2	36,473
60	31	53	37,591
70	39	42	37,734
80	45	9	34,888

Çizelge 10.3. $p_m=5\%$, $p_c=70\%$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar

N (Yığın boyutu)	Nesil No	Dizi No	IAE
10	36	10	42,354
20	21	7	40,191
30	34	18	48,131
40	19	14	40,038
50	37	27	36,876
60	47	45	50,846
70	27	30	48,173
80	36	15	48,258

Çizelge 10.4. $p_m=5\%$, $p_c=75\%$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar

N (Yığın boyutu)	Nesil No	Dizi No	IAE
10	9	2	34,031
20	17	15	33,160
30	26	28	55,991
40	17	2	54,501
50	34	40	35,447
60	7	19	34,478
70	23	22	34,263
80	21	41	36,856

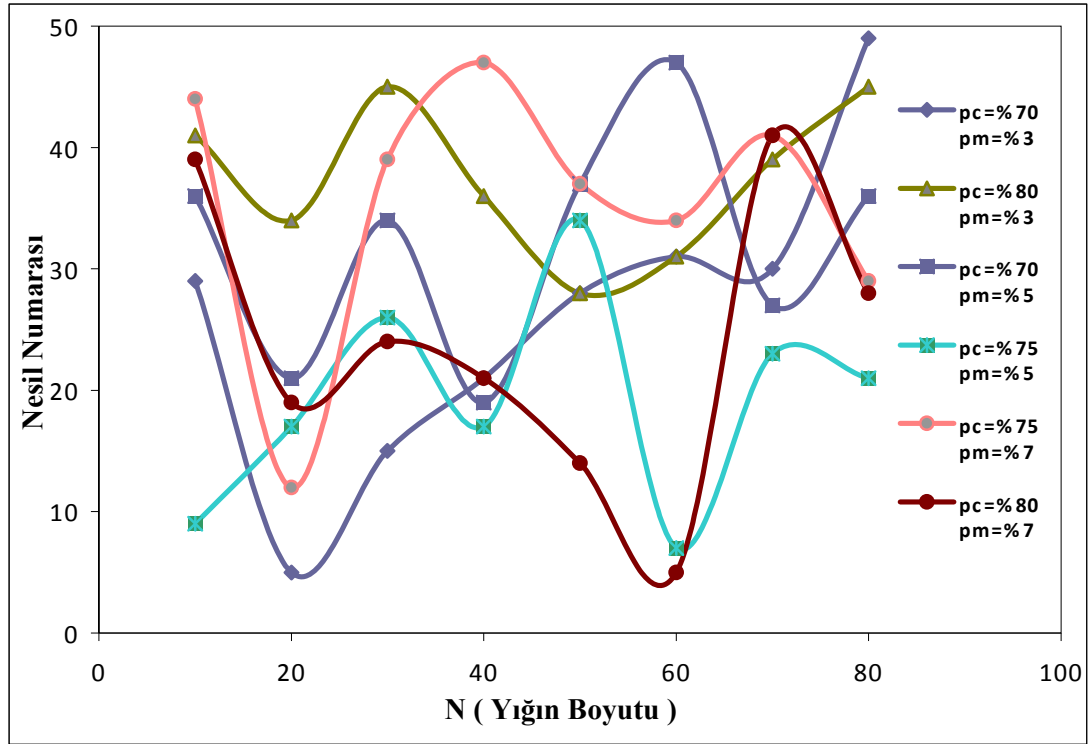
Çizelge 10.5. $p_m=\%7$, $p_c=\%75$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar

N (Yığın boyutu)	Nesil No	Dizi No	IAE
10	44	6	73,818
20	12	11	62,855
30	39	21	26,459
40	47	17	64,974
50	37	29	48,194
60	34	42	54,122
70	41	64	44,671
80	29	19	25,374

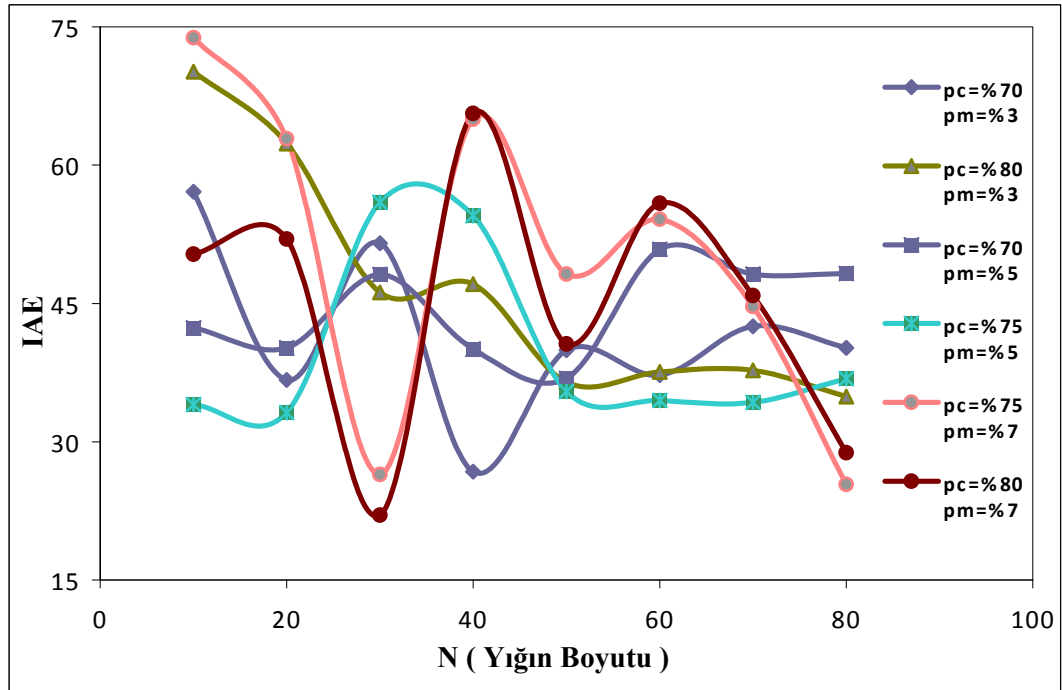
Çizelge 10.6. $p_m=\%7$, $p_c=\%80$ olduğu koşullarda farklı yığın boyutu değerleri ile elde edilen sonuçlar

N (Yığın boyutu)	Nesil No	Dizi No	IAE
10	39	10	50,337
20	19	15	51,982
30	24	4	22,025
40	21	32	65,617
50	14	40	40,592
60	5	35	55,873
70	41	44	45,846
80	28	43	28,810

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



Şekil 10.1. Farklı yığın boyutu değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası



Şekil 10.2. Farklı yığın boyutu değerleri kullanılarak elde edilen IAE (uygunluk) sonuçları

Şekil 10.1 ve 10.2’de görüldüğü gibi nesil numarası ve IAE değerleri yığın boyutu 20 için minimuma yaklaşmıştır. Buna bağlı olarak en uygun popülasyon büyüklüğü yani yığın boyutu 20 olarak seçilmiştir.

10.3.2. Çaprazlama olasılığı

Çaprazlama olasılığı genetik algoritmanın en önemli işlevidir ve 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. Düşük çaprazlama olasılığı aramanın çok yavaş gerçekleşmesine sebep olur. Eğer bu oran %100 olursa yeni bireyler tamamıyla çaprazlama ile elde edilir. Yüksek çaprazlama olasılığı, yığın değişkenliğini artırır ancak iyi dizilerin de dağılmasına neden olur. Çaprazlama önceki nesildeki bireylerden iyi özellikler alınarak elde edilen yeni nesildeki bireylerin daha iyi olması umuduyula yapılır. GA için önemli olan bu parametreyle ilgili gerekli çalışma yapılmıştır. Maksimum nesil sayısı 50 ve belirlendiği gibi yığın boyutu 20 seçilerek %1, %3, %5, %7 gibi farklı mutasyon olasılıklarında çaprazlama olasılığı %60, %65, %70, %75, %80, %85 ve %90 alınarak program çalıştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 10.8. $p_m = \%1$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_c (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
60	50	13	20,395
65	30	11	59,465
70	30	16	58,444
75	28	10	32,704
80	18	9	31,336
85	26	8	57,512
90	36	16	43,193

Çizelge 10.8. $p_m=\%3$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_c (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
60	34	3	55,45
65	38	19	49,687
70	5	3	36,709
75	22	16	57,516
80	34	3	62,327
85	5	2	41,526
90	45	4	29,038

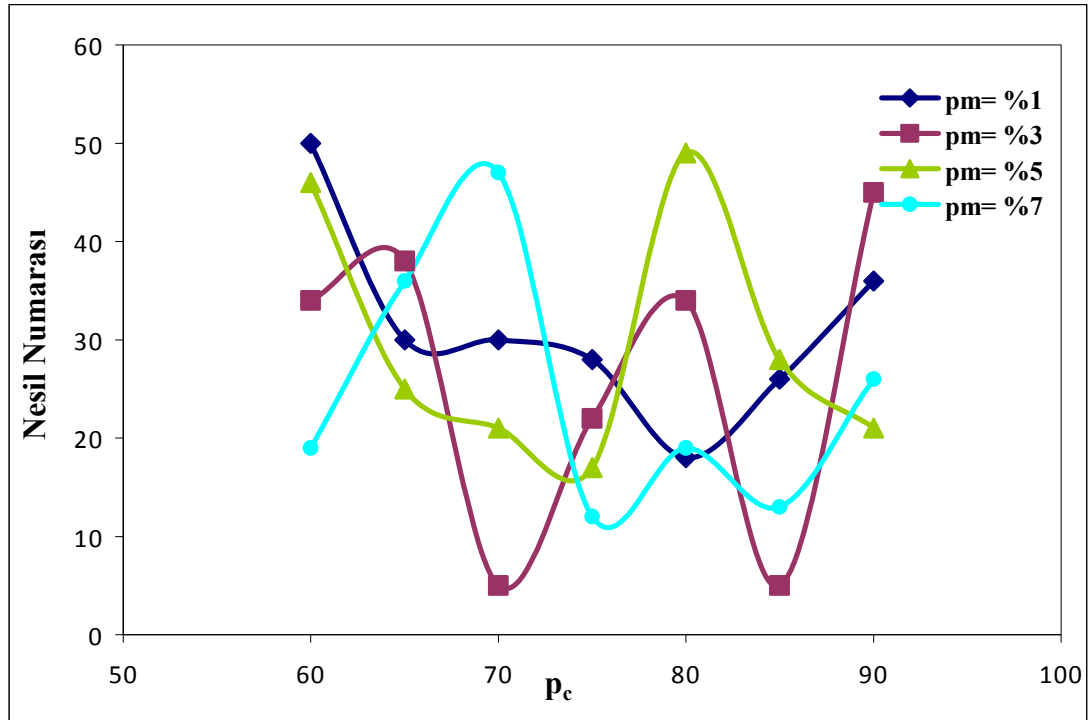
Çizelge 10.9. $p_m=\%5$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_c (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
60	46	5	39,942
65	25	13	55,843
70	21	7	40,191
75	17	15	33,16
80	49	4	59,299
85	28	7	41,979
90	21	18	43,601

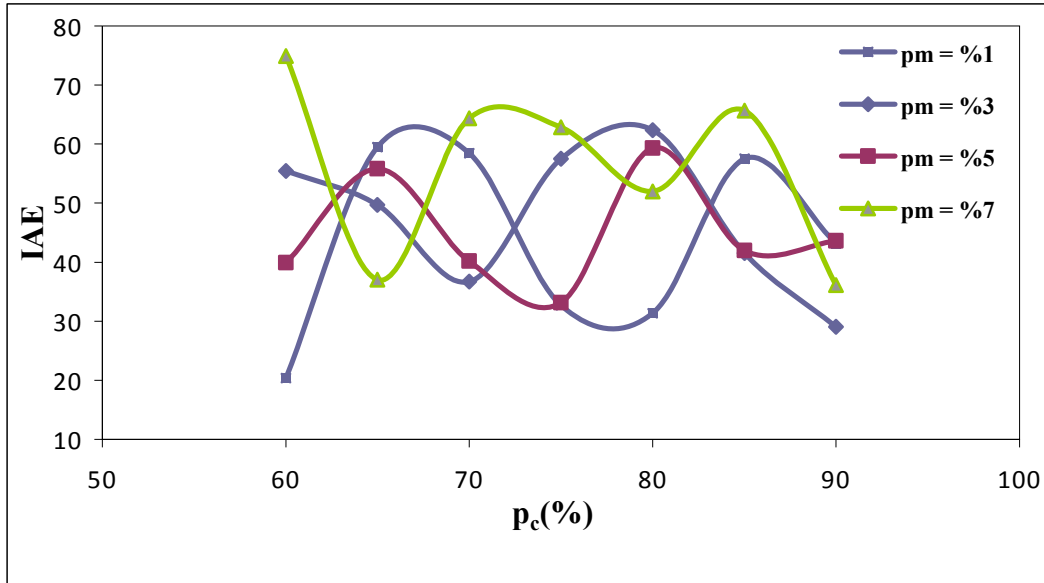
Çizelge 10.10. $p_m=\%7$ için farklı çaprazlama olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_c (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
60	19	6	74,888
65	36	13	37,055
70	47	3	64,375
75	12	11	62,855
80	19	15	51,982
85	13	10	65,649
90	26	15	36,100

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



Şekil 10.3. Farklı çaprazlama olasılığı değerleri kullanılarak elde edilen en iyi sonucun nesil numarası



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

Şekil 10.3'de çaprazlama olasılığı %65 ve %70 iken %7 olarak seçilen mutasyon olasılığı ve çaprazlama olasılığı %75 iken %3 olarak seçilen mutasyon olasılığı değerleri hariç seçilen farklı mutasyon değerleri için nesil numarası minimum seviyededir. Ancak %75 çaprazlama olasılığını için çalışılan dört farklı mutasyon değeri benzer davranış göstermiş ve birbirlerine yaklaşmıştır.

Şekil 10.4 incelendiğinde seçilen farklı mutasyon olasılıkların hepsi için olmasa da genelinde %60–90 arasındaki çaprazlama olasılığı için IAE değerleri düşme eğilimi göstermiştir. Şekil 10.3 ve 10.4 birlikte incelendiğinde minimum nesil numarasına ulaşmak için %75 çaprazlama olasılığı uygun bulunmuştur.

10.3.3. Mutasyon olasılığı

Mutasyon olasılığı, kromozom parçalarının ne kadar sıklıkla mutasyon geçireceğini belirtir. Eğer mutasyon yoksa (mutasyon olasılığı %0) yavrular çaprazlamadan hemen sonra değiştirilmeden üretilir veya doğrudan kopyalanır. Eğer mutasyon varsa, yavruların kromozomlarının bir veya daha fazla parçası değişir. Eğer mutasyon olasılığı %100 ise tüm kromozomlar değişecektir, ancak bu değişiklik iyi bireylerin

özelliklerini kaybetmesine de yol açacağından küçük mutasyon olasılığı değerleri kullanılır. Maksimum nesil sayısı 50 ve belirlendiği gibi yığın boyutu 20 seçilerek %65, %70 ve %75 çaprazlama olasılığı değerlerinde mutasyon olasılığı %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %8, %10 ve %12 alınarak program çalıştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 10.11. p_c =%65 için farklı mutasyon olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_m (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
1	30	11	59,465
2	15	13	28,054
3	38	19	49,687
4	33	13	57,936
5	25	13	55,843
6	9	20	52,783
7	36	13	37,055
8	29	19	28,721
10	7	15	45,204
12	25	1	54,112

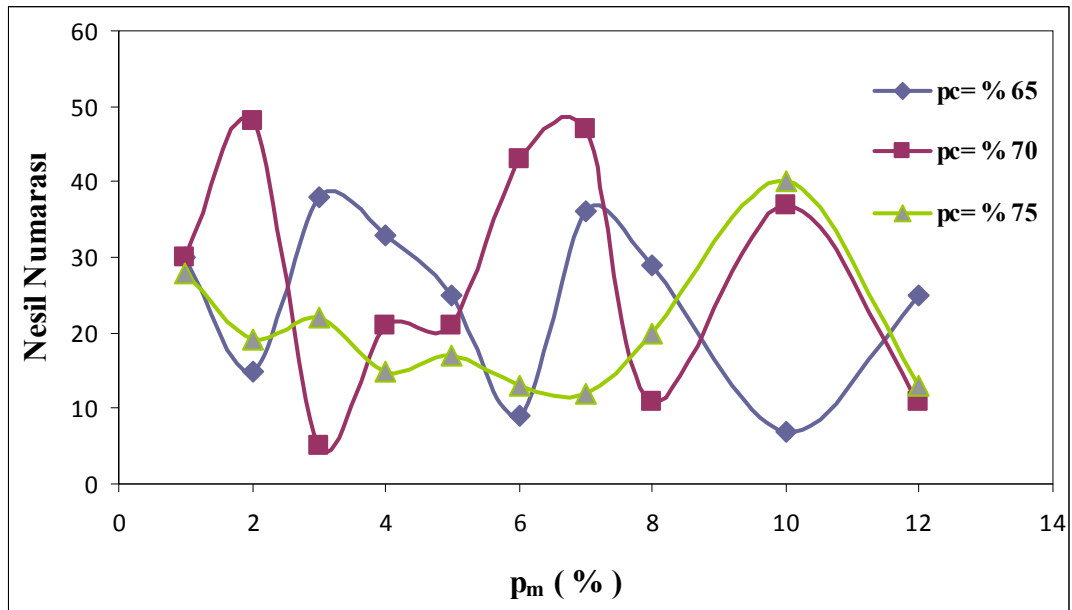
Çizelge 10.12. p_c =%70 için farklı mutasyon olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_m (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
1	30	16	58,444
2	48	2	48,065
3	5	3	36,709
4	21	13	58,281
5	21	7	40,191
6	43	19	42,092
7	47	3	64,375
8	11	12	37,913
10	37	16	83,756
12	11	18	35,168

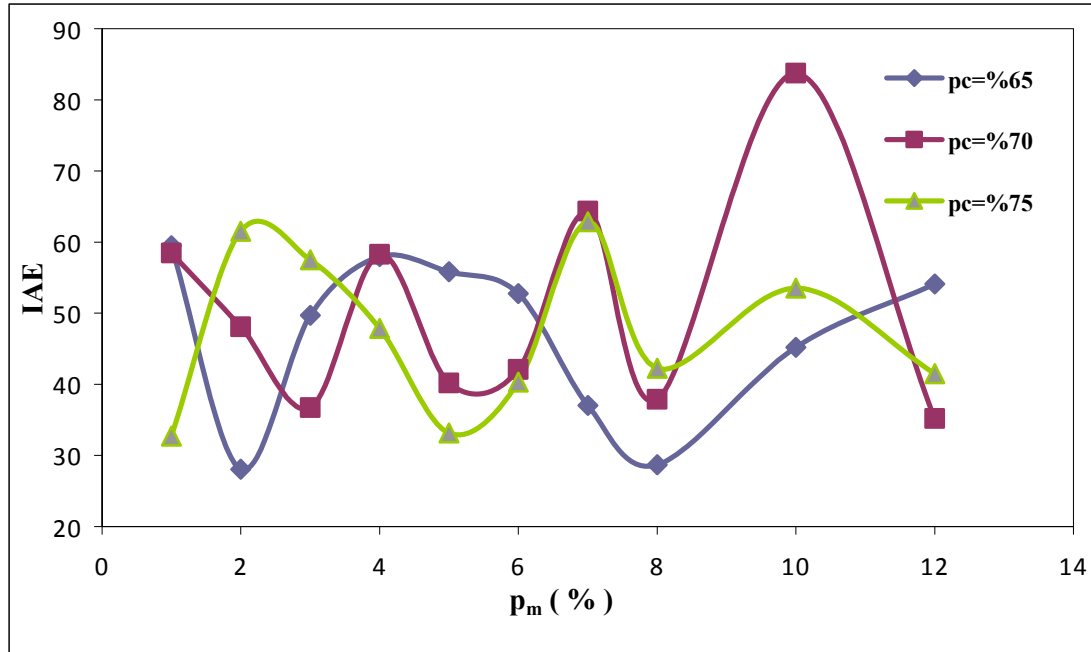
Çizelge 10.13. $p_c=\%75$ için farklı mutasyon olasılığı değerlerinde elde edilen sonuçlar

p_m (%)	Nesil No	Dizi No	IAE
1	28	10	32,704
2	19	13	61,514
3	22	16	57,516
4	15	9	47,841
5	17	15	33,16
6	13	4	40,34
7	12	11	62,855
8	20	13	42,275
10	40	13	53,551
12	13	10	41,49

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



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



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

Şekil 10.5 incelendiğinde, seçilen çaprazlama olasılığı değerlerinin minimum nesil sayısına ulaşması için %5 mutasyon olasılığı değerinde benzer davranış gösterdiği görülmüştür.

Şekil 10.6'da ise seçilen çaprazlama olasılığı değerlerinin minimum IAE değerine ulaşması için %5 ve %8 mutasyon olasılığı değerinde benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Yüksek mutasyon olasılığı iyi bireylerin özelliklerini kaybetmesine neden olacağından küçük mutasyon olasılığı değeri kullanılır.

Şekil 10.5 ve 10.6 birlikte incelendiğinde %5 mutasyon olasılığı değeri, minimum nesil numarası ve IAE değerine ulaşmak için uygun bulunmuştur.

Bu çalışma sonunda genetik algoritma için en uygun yığın boyutu (popülasyon büyüklüğü) 20, maksimum nesil sayısı 50, çaprazlama olasılığı %75 ve mutasyon olasılığı %5 olarak seçilmiş ve bu değerlerle çalıştırılan genetik algoritma ile bulanık kontrol parametreleri bulunmuştur.

10.4. Teorik Olarak Hedeflenen Ürün Değerleri, Bulanık Kontrol Parametreleri ve Deneysel Sonuçlar

İstenen monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak amacıyla işletim koşulları belirlenmiştir [27]. Yapılan çalışmada seçilen üç farklı koşulda deneyler gerçekleştirilmiştir ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı ile % 40-45-52 dönüşüme ulaşılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan teorik program incelendiğinde başlatıcı konsantrasyonunun artması ile dönüşümün yükseldiği ancak molekül ağırlığının oldukça düştüğü gözlenmiştir. Teorik olarak başlatıcı konsantrasyonu, dönüşüm ve molekül ağırlığı arasında belirlenen bu bağlantının deneysel olarak da gözlenebilmesi için aynı sıcaklıkta ve sürede biri düşük (0,003mol/l), diğeri yüksek (0,025mol/l) başlatıcı konsantrasyonu olmak üzere iki başlatıcı konsantrasyonu seçilerek iki deney daha gerçekleştirilmiş ve teorik program sonuçları ile tutarlılıkları incelenmiştir.

Seçilen işletme koşulları Çizelge 10.14'de verilmiştir.

Çizelge 10.14. Seçilen işletim koşulları

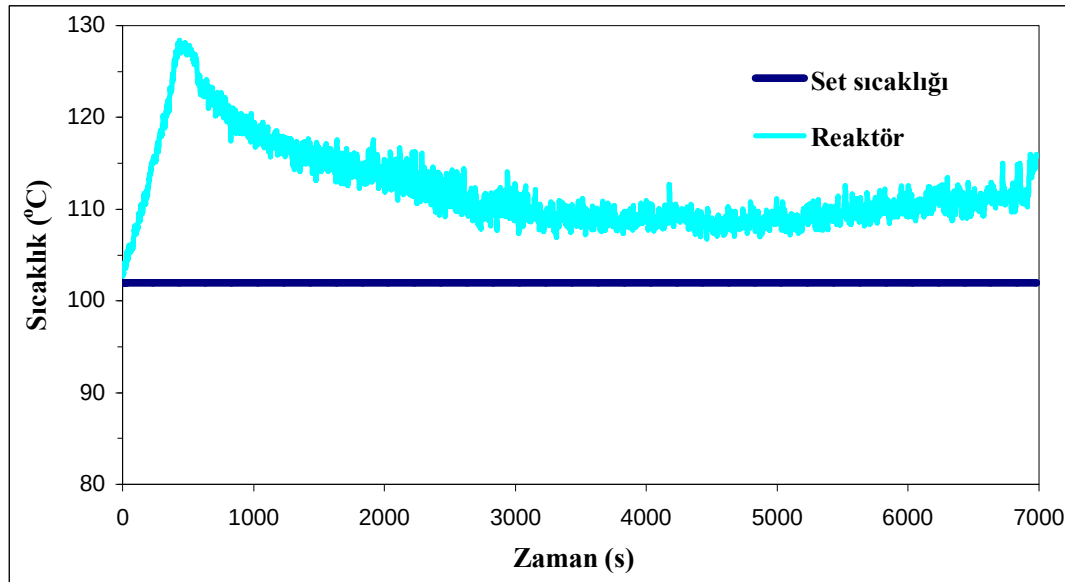
Deney no	M_0 (mol/l)	I_0 (mol/l)	$\bar{M}_{nd}$ (g/mol)	X_d (%)	T_R (°C)	t_f (s)
1	6,092	0,0073	65000	40	102	6800
2	6,092	0,008	65000	45	100	10000
3	6,092	0,008	65000	52	104	9400
4	6,092	0,003	131800	33	102	6600
5	6,092	0,025	25500	50	102	6600

10.4.1. Birinci işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar

Stirenin polimerleşmesi reaksiyonu için bulanık kontrol yöntemi kullanılarak yapılan sıcaklık kontrolünün performansının değerlendirilebilmesi açısından birinci işletim koşulunda hem dinamik hem de kontrollü deneyler yapılmıştır.

Birinci işletim koşulu için dinamik deney sonuçları

%40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için Çizelge 10.14’de birinci işletim koşulu için belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve sıcaklık değerleri kullanılarak stirenin ekzotermik olan polimerleşme reaksiyonunda sıcaklık artışı kontrol programı olmaksızın dinamik deney yapılarak gözlemlenmiştir. Şekil 10.7’de yapılan dinamik deney esnasında reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 10.7. Birinci işletim koşuluna ait dinamik deney reaktör içi sıcaklığı ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)

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

%60 dönüşüm ve 88582 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir.

Birinci işletim koşulu için kontrollü deney sonuçları

%40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için Çizelge 10.14’de verilen birinci işletim koşulu için belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve sıcaklık değerleri kullanılarak stirenin ekzotermik olan polimerleşme reaksiyonunda reaktör içi sıcaklık, kontrol programı kullanılarak istenen değerde (102 °C) sabit tutulmaya çalışılmıştır.

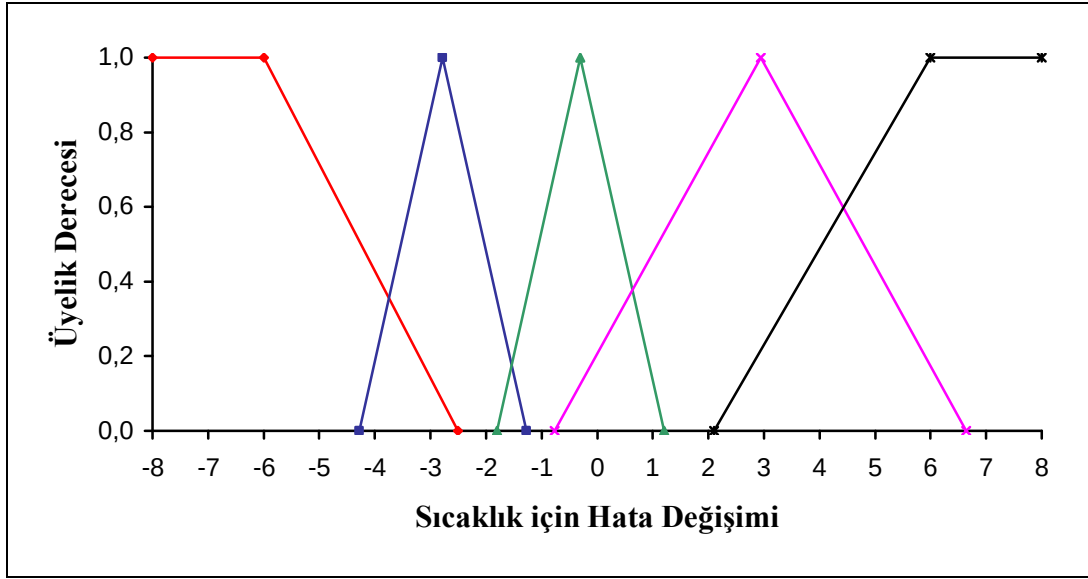
GA için bulunan kontrol parametreleri: yığın boyutu (N=20), çaprazlama olasılığı ($p_c = \%75$), mutasyon olasılığı ($p_m = \%5$) ve maksimum nesil sayısı (M=50) değerleri teorik programa girilerek GA ile en iyi kontrolü sağlayan bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara bağlı ilişki matrisi oluşturulmuştur.

GA ile teorik olarak en iyi bulanık kontrol parametreleri 8. neslin 18. dizisinde bulunmuştur. %40 dönüşüm için teorik olarak en iyi kontrolü sağlayan bulanık kontrol parametreleri Çizelge 10.15’de verilmiştir.

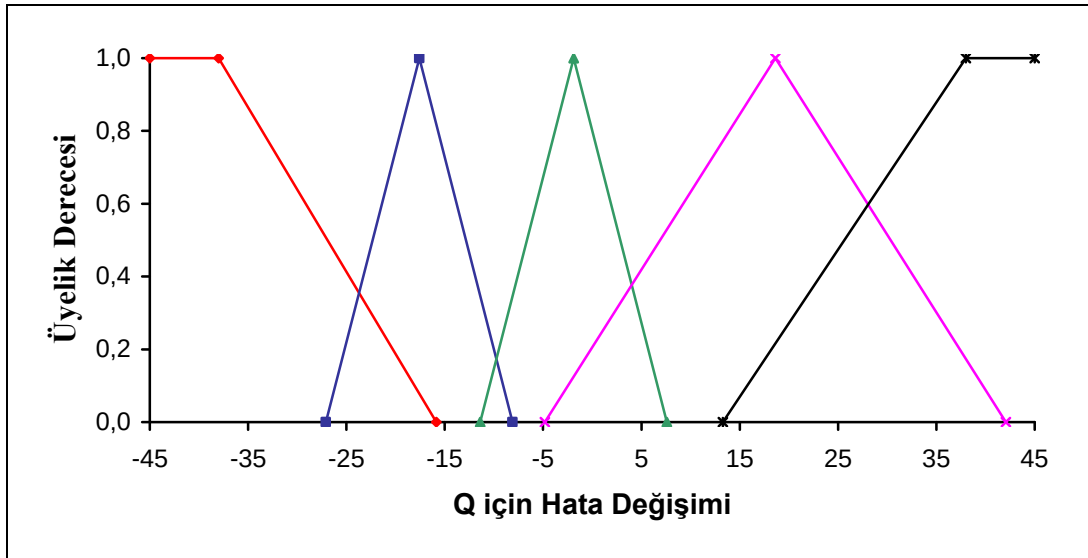
Çizelge 10.15. Birinci işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri

Üyelik no	Merkez	Sol genişlik	Sağ genişlik
1	-1,000	4,500	0,617 (parametre4)
2	-0,483 (parametre1)	0,317 (parametre5)	0,317 (parametre5)
3	0,0283 (parametre2)	0,383 (parametre6)	0,383 (parametre6)
4	0,537 (parametre3)	0,550 (parametre7)	0,550 (parametre7)
5	1,000	0,550 (parametre8)	4,500

Çizelge 10.15’de verilen parametreler ve sıcaklık için $y_{scal}=6$, Q için $u_{scal}=38$ değerleri kullanılarak oluşturulan T için hata değişimi ve Q için hata değişimi bulanık üyelik fonksiyonları kümesi sırasıyla Şekil 10.8 ve Şekil 10.9’da, bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ise Şekil 10.10’da gösterilmiştir.



Şekil 10.8. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_o=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)



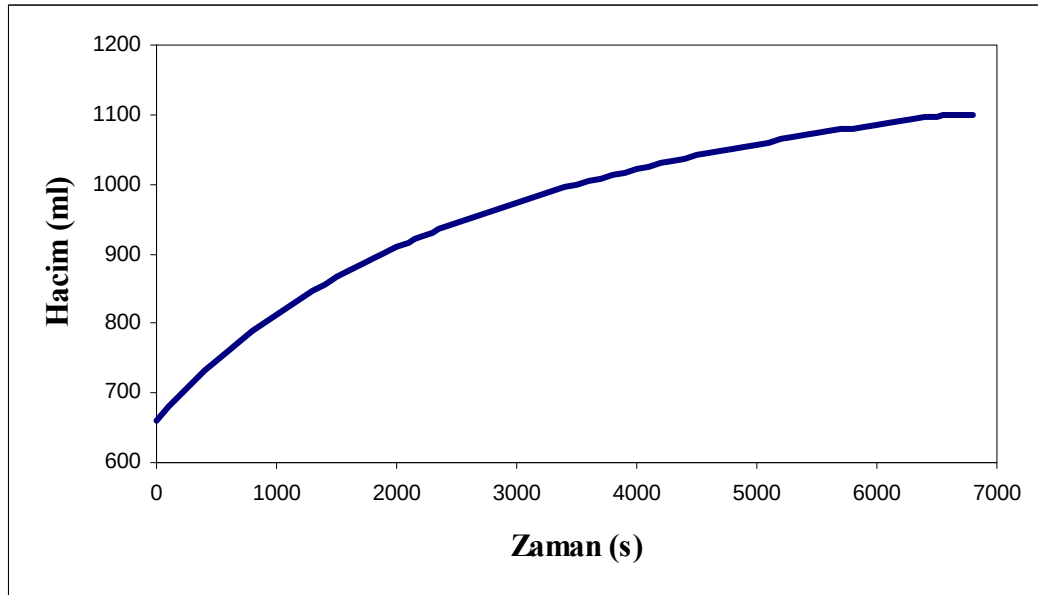
Şekil 10.9. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_o=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)

İLİŞKİ MATRİSİ

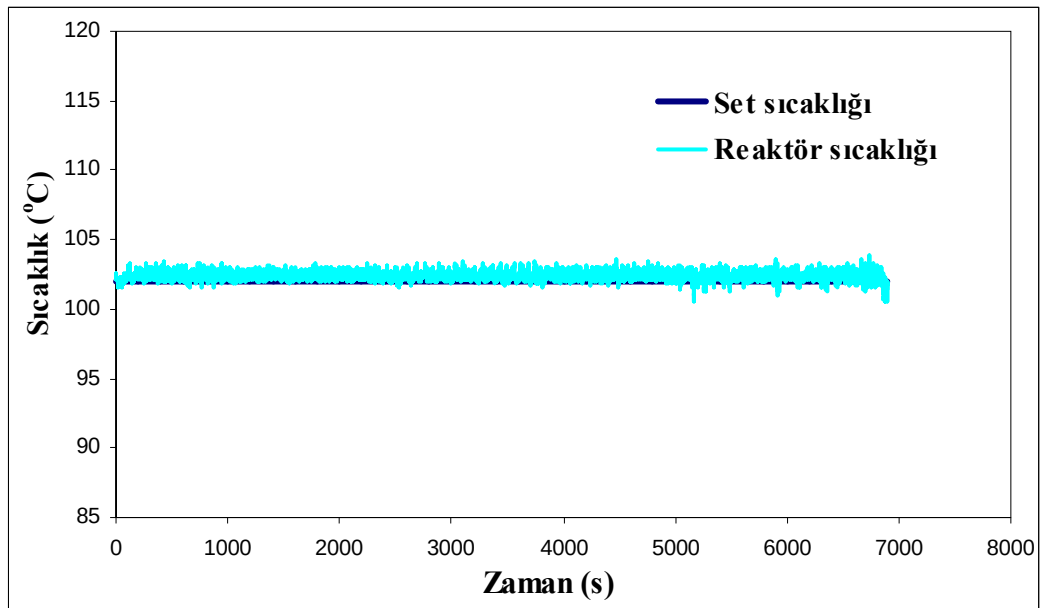
.19011	.19011	.00000	.00000	.00000
.00000	.37278	.26521	.00000	.00000
.00000	.00000	.46288	.00000	.00000
.00000	.00000	.38777	.48297	.00000
.00000	.00000	.00000	.58404	.57354
.30205	.30205	.00000	.00000	.00000
.00000	.32422	.22139	.00000	.00000
.00000	.00000	.60464	.00000	.00000
.00000	.00000	.45083	.44455	.00000
.00000	.00000	.00000	.58018	.57012
.18782	.19394	.00000	.00000	.00000
.00000	.35933	.20293	.00000	.00000
.00000	.00000	.70110	.13252	.00000
.00000	.00000	.22434	.60728	.00000
.00000	.00000	.00000	.34819	.34819
.29248	.31253	.00000	.00000	.00000
.00000	.31364	.28276	.00000	.00000
.00000	.00000	.60737	.11615	.00000
.00000	.00000	.37641	.53194	.00000
.00000	.00000	.00000	.53517	.77779
.29248	.31253	.00000	.00000	.00000
.00000	.25526	.28135	.00000	.00000
.00000	.00000	.74989	.10643	.00000
.00000	.00000	.09175	.71075	.00000
.00000	.00000	.00000	.50868	.64259

Şekil 10.10. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_o=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)

Deneysel olarak bulanık kontrol GA ile teorik olarak bulunan bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve ilişki matrisi Visıdaq programına yazılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sistem birinci işletim koşulundaki yatışkın koşul değerine (102 °C) getirildikten sonra bulanık kontrol yöntemi devreye alınmış ve başlatıcı az miktar toluende çözülerek sisteme ani olarak beslenmiştir. Aynı anda 440 ml 102 °C’de stiren+toluen karışımı ise belirlenen akış hızı profiline göre sisteme beslenmeye başlanmıştır. Şekil 10.11’de görüldüğü gibi sisteme 6600 s boyunca besleme yapılmıştır yani sistem 6600 s yarı kesikli 200sn kesikli olarak toplam 6800 s çalıştırılmıştır. Reaktör içi sıcaklığının değişimi Şekil 10.12’de gösterilmiştir.



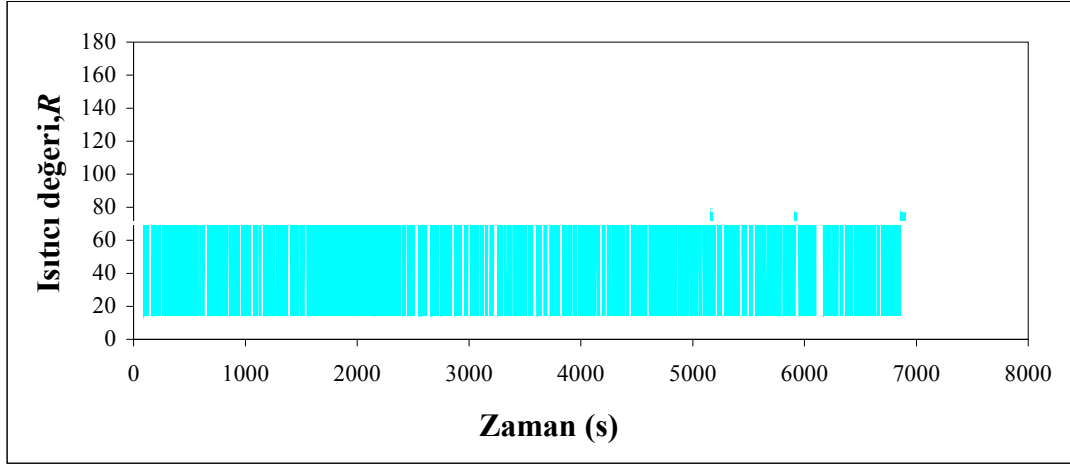
Şekil 10.11. Birinci işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)



Şekil 10.12. Birinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)

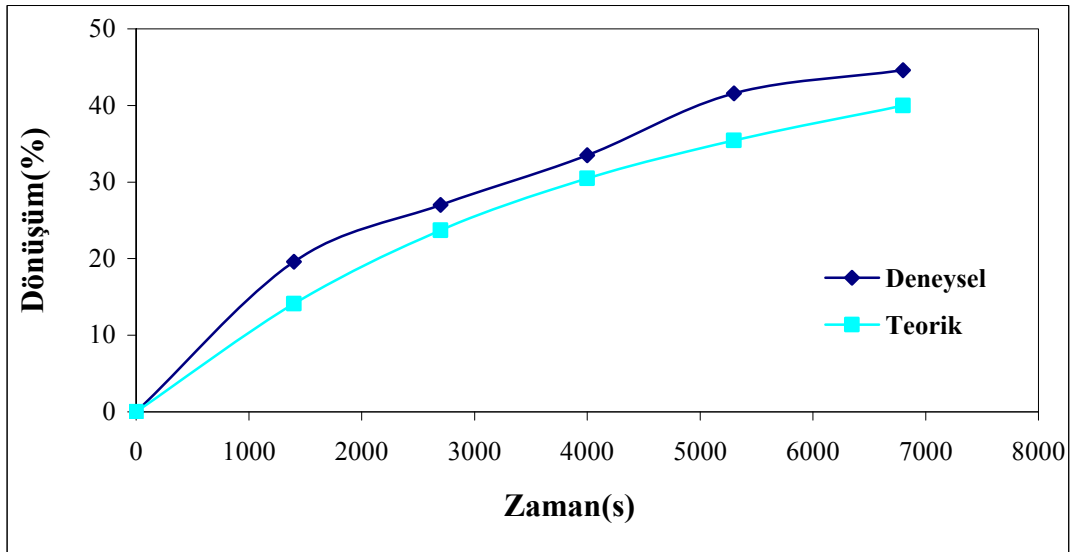
Şekil 10.12’de görüldüğü gibi reaktör içi sıcaklığı set noktasını çok küçük salınımlarla takip etmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere bulanık mantık sistemi çok iyi kontrol etmiştir.

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi şekil 10.13’de verilmiştir.

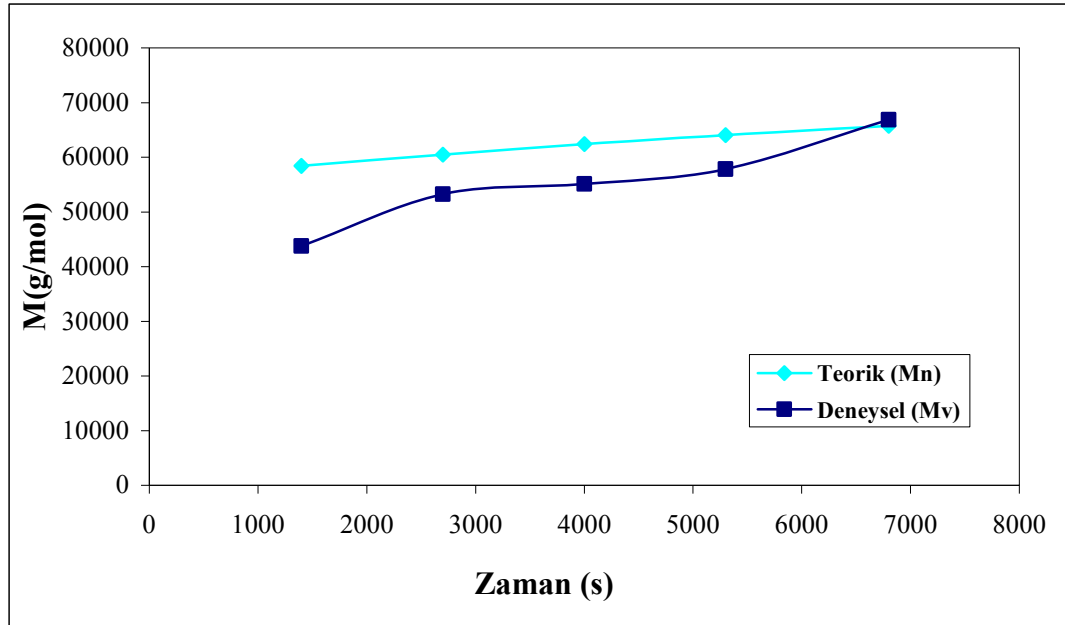


şekil 10.13. Birinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)

şekil 10.13’den görüldüğü gibi ayarlanabilen değişken (ısıtıcı) belli bir bant aralığında değer almaktadır, bulanık kontrolün sistemi on-off gibi kontrol ettiği söylenebilir. Dönüşümün zamanla değişimi şekil 10.14’de, ortalama molekül ağırlılığının zamanla değişimi şekil 10.15’de verilmiştir.



şekil 10.14. Birinci işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)



Şekil 10.15. Birinci işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ s)

Çizelge 10.14’de verilen birinci işletim koşulu için yapılan deneysel çalışma sonucunda %44,6 dönüşüm ve 66876,29 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir. Şekil 10.14 ve Şekil 10.15 incelendiğinde, 1400. saniyede alınan ilk numunede elde edilen deneysel dönüşüm teorik dönüşümün bir miktar üzerinde çıkmıştır. Yine 1400. saniyede alınan ilk numunede elde edilen molekül ağırlığı teorik olarak beklenenden daha düşüktür. Bu fark %60’ı dolu reaktöre başlatıcının hızla ilavesi ile birlikte reaksiyon hızının hızla artarak dönüşümün yükseldiği ancak ortaya çıkan fazla miktardaki ısı ile moleküller arası bağlar kırıldığı için elde edilen molekül ağırlığının azaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu fark reaksiyon sonuna doğru kapanmış ve teorik ile deneysel sonuçlar birbirine yaklaşmıştır.

Çalışılan bu işletim koşulunda yapılan dinamik ve kontrollü deneyler aracılığı ile bulanık kontrol performansı kolayca değerlendirilebilmiştir. Dinamik deneye ait sıcaklık-zaman grafiği Şekil 10.7 incelendiğinde başlatıcının ani ilavesi durumunda kontrol programı devrede olmadığından reaktör içi sıcaklık 128 °C gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Kontrollü deneyde elde edilen reaktör içi sıcaklık-zaman

grafiki Şekil 10.12 incelendiğinde, bulanık kontrolün ekzotermik polimerizasyon reaksiyonu sırasında açığa çıkan yaklaşık 26 °C sıcaklık artışına rağmen sistemi başarı ile kontrol ettiği görülmektedir.

10.4.2. İkinci işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar

%45 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için Çizelge 10.14’de verilen ikinci işletim koşulu için belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve sıcaklık değerleri kullanılarak stirenin ekzotermik olan polimerleşme reaksiyonunda reaktör içi sıcaklığı, kontrol programı kullanılarak istenen değerde (100 °C) sabit tutulmaya çalışılmıştır.

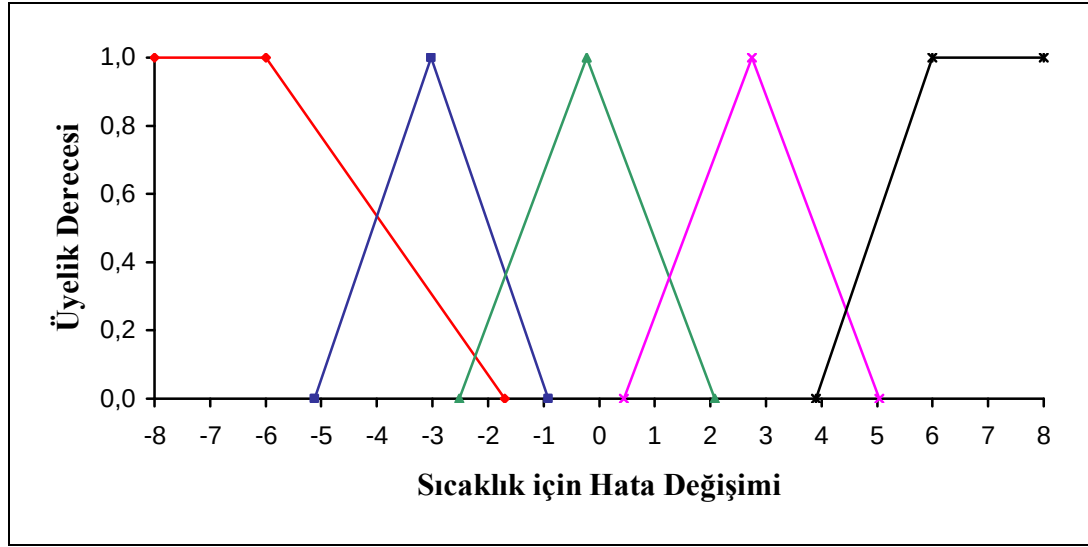
GA için bulunan kontrol parametreleri teorik programa girilerek GA ile en iyi kontrolü sağlayan bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara bağlı ilişki matrisi oluşturulmuştur.

GA ile teorik olarak en iyi bulanık kontrol parametreleri 34. neslin 7. dizisinde bulunmuştur. %45 dönüşüm için teorik olarak en iyi kontrolü sağlayan bulanık kontrol parametreleri Çizelge 10.16’da verilmiştir.

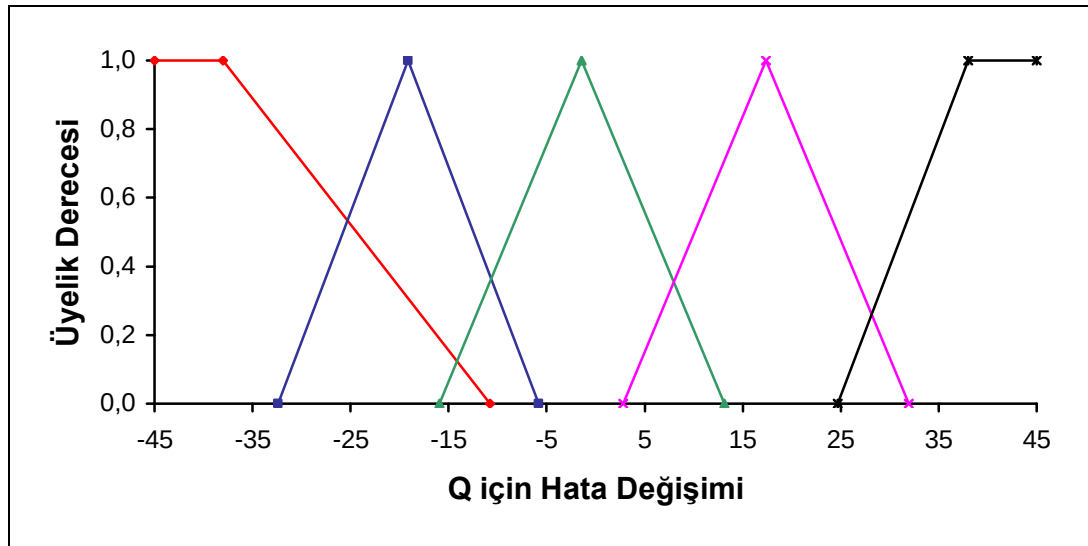
Çizelge 10.16. İkinci işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri

Üyelik no	Merkez	Sol genişlik	Sağ genişlik
1	-1,000	4,500	0,717 (parametre4)
2	-0,503 (parametre1)	0,350 (parametre5)	0,350 (parametre5)
3	-0,037 (parametre2)	0,383 (parametre6)	0,383 (parametre6)
4	0,457 (parametre3)	0,383 (parametre7)	0,383 (parametre7)
5	1,000	0,350 (parametre8)	4,500

Çizelge 10.16’da verilen parametreler ve sıcaklık için $y_{scal}=6$, Q için $u_{scal}=38$ değerleri kullanılarak oluşturulan T için hata değişimi ve Q için hata değişimi bulanık üyelik fonksiyonları kümesi sırasıyla Şekil 10.16 ve Şekil 10.17’de, bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ise Şekil 10.18’de gösterilmiştir.



Şekil 10.16. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)



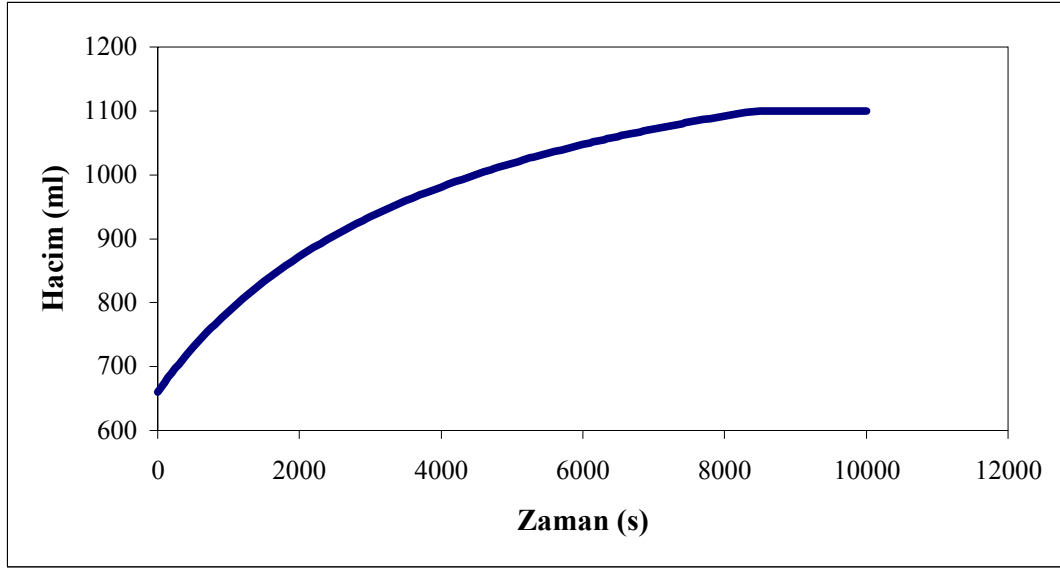
Şekil 10.17. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)

İLİŞKİ MATRİSİ

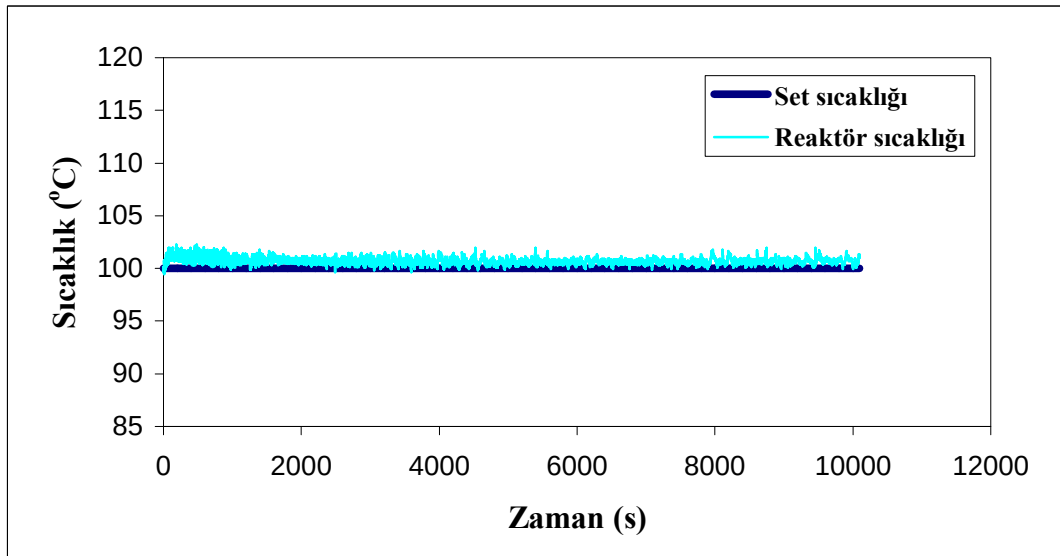
.63750	.51513	.11682	.00000	.00000
.06051	.47126	.24340	.00000	.00000
.06181	.37088	.35350	.00000	.00000
.00000	.00000	.36153	.34356	.00000
.00000	.00000	.00000	.26498	.25644
.69841	.30099	.11978	.00000	.00000
.17701	.72007	.29198	.00000	.00000
.06181	.31377	.61089	.00000	.00000
.00000	.00000	.29460	.41844	.00000
.00000	.00000	.00000	.26181	.26170
.48615	.48615	.11978	.00000	.00000
.13502	.56193	.32974	.00000	.00000
.00000	.28083	.43622	.00000	.00000
.00000	.00000	.26123	.45182	.00000
.00000	.00000	.00000	.23226	.28847
.52965	.53527	.12674	.00000	.00000
.00007	.35140	.36626	.00000	.00000
.00000	.17985	.43398	.00000	.00000
.00000	.00000	.21263	.49259	.00000
.00000	.00000	.00000	.24937	.39663
.56981	.39604	.12641	.00000	.00000
.05126	.47637	.26069	.00000	.00000
.00000	.00001	.50401	.00000	.00000
.00000	.00000	.00019	.33093	.00000
.00000	.00000	.00000	.24382	.27646

Şekil 10.18. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_o=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)

%45 dönüşüm, 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için yapılan ikinci işletim koşulundaki deneysel çalışma, GA ile teorik olarak bulunan bulanık üyelik fonksiyonu kümeleri ve ilişki matrisi Visidaq programına yazılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sistem ikinci işletim koşulundaki yatışkın koşul değerine (100 °C) getirildikten sonra bulanık kontrol yöntemi devreye alınmış ve başlatıcı az miktar toluende çözülerek sisteme ani olarak beslenmiştir. Aynı anda 440 ml 100 °C'de stiren+toluen karışımı ise belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır. Şekil 10.19'da görüldüğü gibi sisteme 8500 s boyunca besleme yapılmıştır, yani reaktör 8500. s'de dolmuştur. Böylece sistem 8500 s yarı kesikli 1500 s'de kesikli olarak toplam 10000 s çalıştırılmıştır. Reaktör içi sıcaklığının değişimi Şekil 10.20'de verilmiştir.



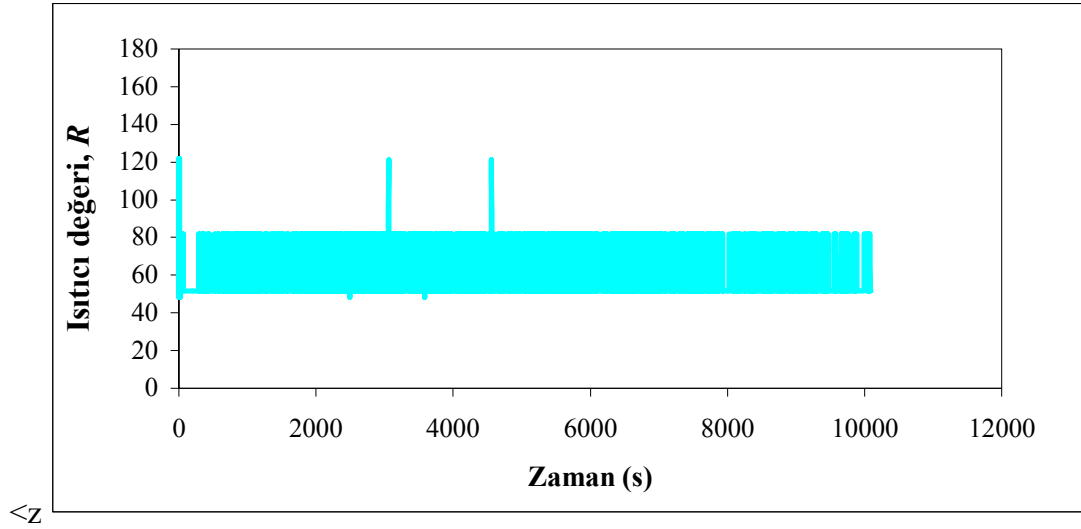
Şekil 10.19. İkinci işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)



Şekil 10.20. İkinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)

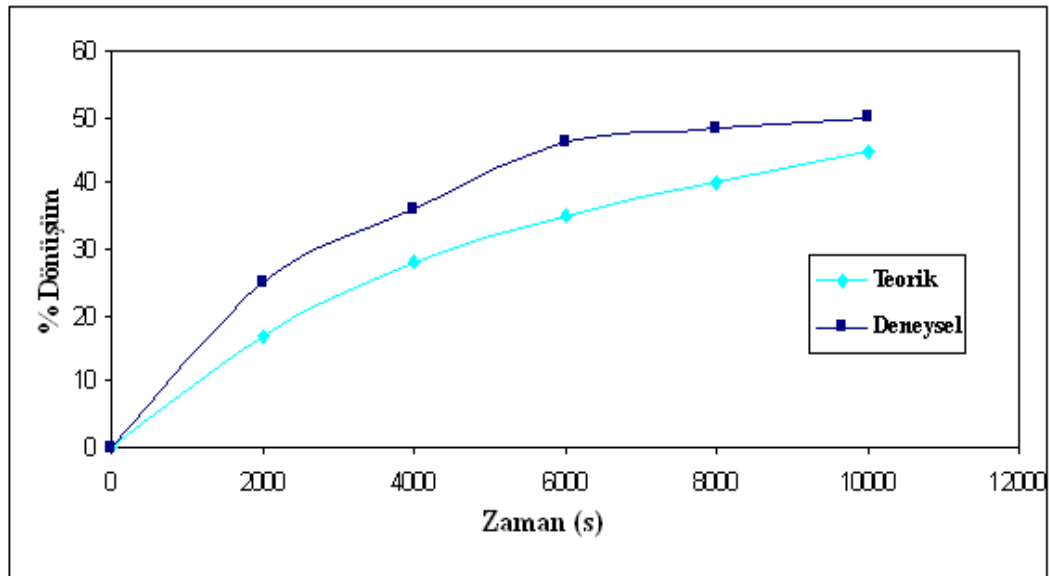
Şekil 10.20’de görüldüğü gibi reaktör içi sıcaklığı set noktasını çok küçük salınımlarla takip etmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere bulanık mantık sistemi çok iyi kontrol etmiştir.

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi şekil 10.21’de verilmiştir.

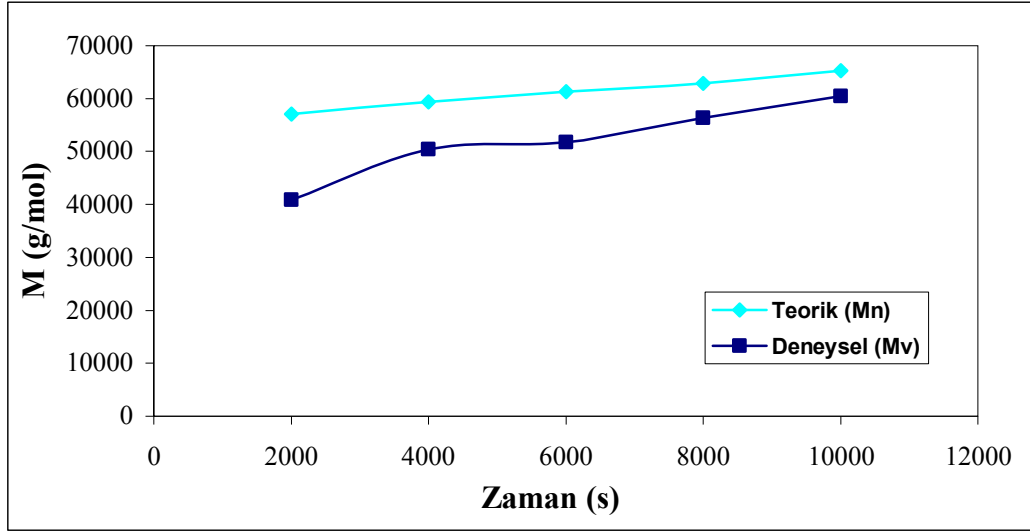


Şekil 10.21. İkinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)

Dönüşümün zamanla değişimi şekil 10.22’de, sayıca ortalama moleköl ağırlılığının zamanla değişimi şekil 10.23’de verilmiştir.



Şekil 10.22. İkinci işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)



Şekil 10.23. İkinci işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=100$ °C, $t_f=10000$ s)

Çalışılan ikinci işletim koşulunda yapılan kontrollü deney aracılığı ile bulanık kontrol performansı kolayca değerlendirilebilmiştir. Şekil 10.20 sıcaklık-zaman grafiği incelendiğinde bulanık kontrol ile reaktör içi sıcaklığının set noktasını çok küçük salınımlarla takip ettiği gözlenmiştir. Şekil 10.22’de görüldüğü gibi deneysel dönüşüm teorik dönüşümün üzerinde çıkmıştır. İstenen monomer son dönüşümü %45 iken deneysel olarak monomer son dönüşümü %50 olarak bulunmuştur. İstenen sayıca ortalama molekül ağırlık değeri 65000 g/mol iken deneysel olarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 60410,64 g/mol olarak elde edilmiştir.

10.4.3. Üçüncü işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar

%52 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için Çizelge 10.14’de verilen üçüncü işletim koşulu için belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve sıcaklık değerleri kullanılarak stirenin ekzotermik olan polimerleşme reaksiyonunda reaktör içi sıcaklığı, kontrol programı kullanılarak istenen değerde (104 °C) sabit tutulmaya çalışılmıştır. GA için bulunan kontrol parametreleri teorik programa girilerek GA ile en iyi kontrolü sağlayan bulanık kontrol üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara

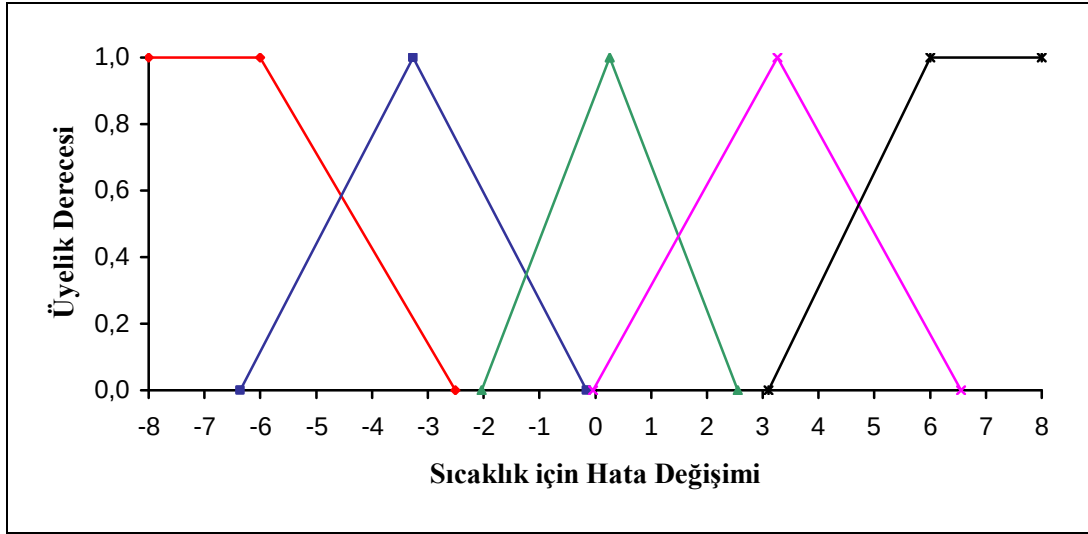
bağlı ilişki matrisi oluşturulmuştur.

GA ile teorik olarak en iyi bulanık kontrol parametreleri 4. neslin 7. dizisinde bulunmuştur. %52 dönüşüm için teorik olarak en iyi kontrolü sağlayan bulanık kontrol parametreleri Çizelge 10.17’de verilmiştir.

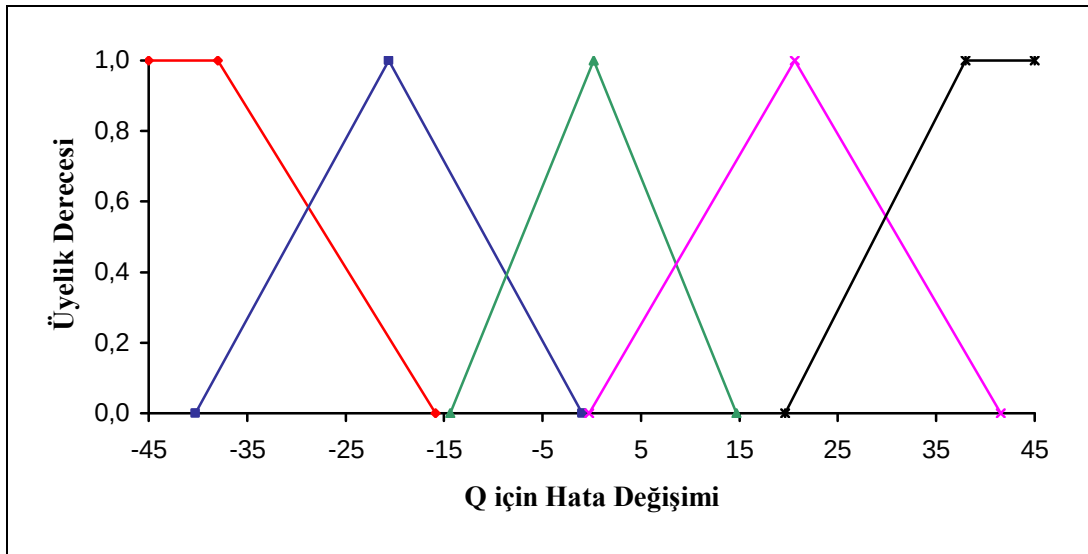
Çizelge 10.17. Üçüncü işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri

Üyelik no	Merkez	Sol genişlik	Sağ genişlik
1	-1,000	4,500	0,717 (parametre4)
2	-0,543 (parametre1)	0,517 (parametre5)	0,517 (parametre5)
3	-0,043 (parametre2)	0,383 (parametre6)	0,383 (parametre6)
4	0,543 (parametre3)	0,550 (parametre7)	0,550 (parametre7)
5	1,000	0,483 (parametre8)	4,500

Çizelge 10.17’de verilen parametreler ve sıcaklık için $y_{scal}=6$, Q için $u_{scal}=38$ değerleri kullanılarak oluşturulan T için hata değişimi ve Q için hata değişimi bulanık üyelik fonksiyonları kümesi sırasıyla Şekil 10.24 ve Şekil 10.25’de, bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ise Şekil 10.26’da gösterilmiştir.



Şekil 10.24. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)



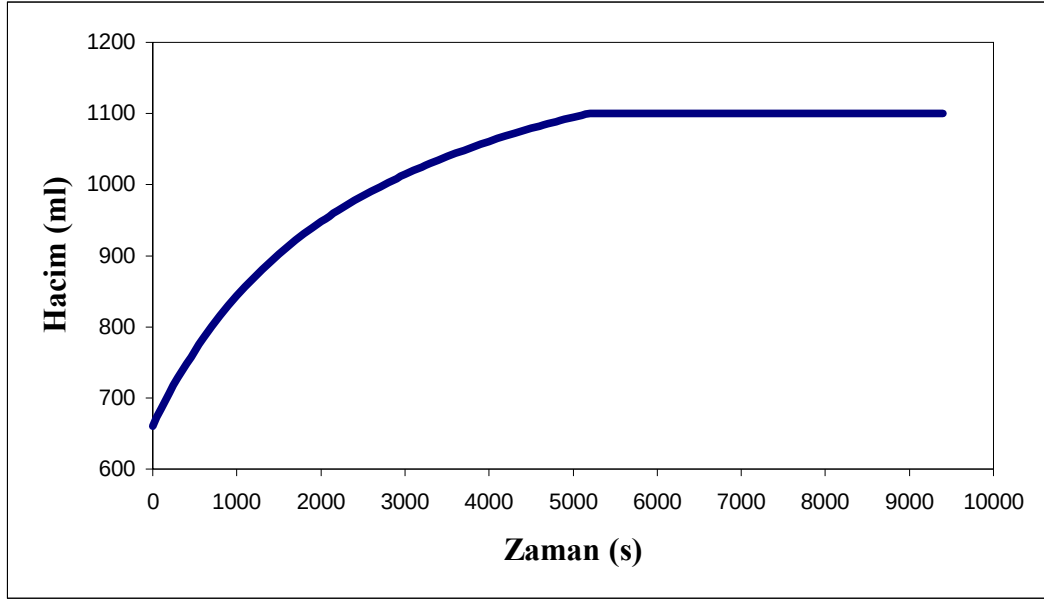
Şekil 10.25. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)

İLİŞKİ MATRİSİ

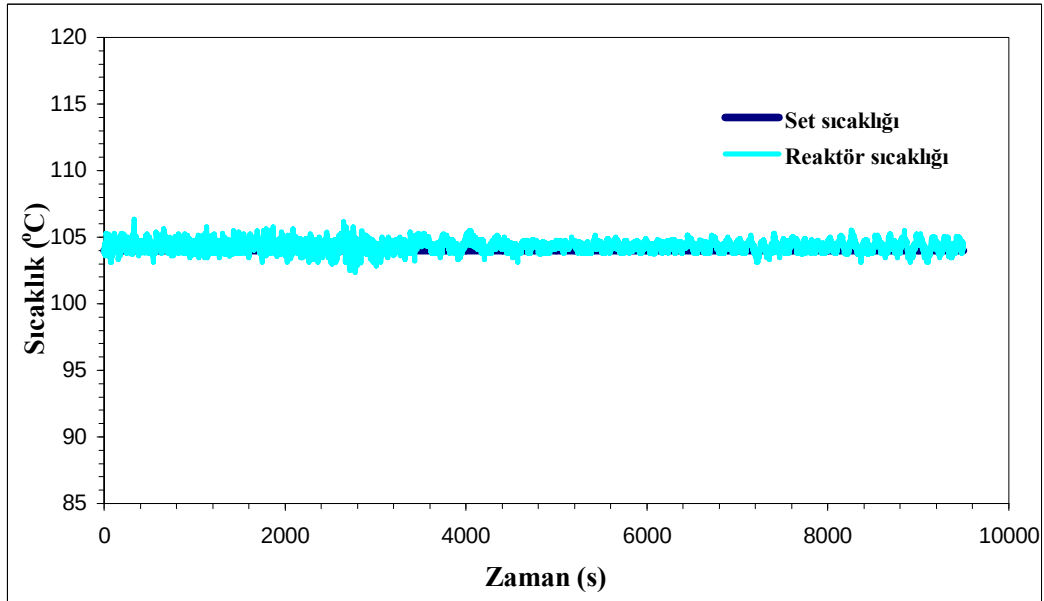
.59574	.52079	.00000	.00000	.00000
.00000	.43055	.33990	.00000	.00000
.00000	.35427	.42210	.05537	.00000
.00000	.00000	.47088	.74174	.09645
.00000	.00000	.00000	.11222	.09645
.64730	.50539	.00000	.00000	.00000
.00000	.38451	.31783	.00000	.00000
.00000	.00010	.81906	.00000	.00000
.00000	.00000	.46904	.45767	.00000
.00000	.00000	.00000	.12476	.11487
.57940	.58167	.00000	.00000	.00000
.00000	.58276	.12267	.00000	.00000
.00000	.03545	.76719	.00000	.00000
.00000	.00000	.39667	.49975	.00000
.00000	.00000	.00000	.08806	.08806
.56848	.56848	.00000	.00000	.00000
.00000	.35513	.35513	.00000	.00000
.00000	.00000	.67158	.06540	.00000
.00000	.00000	.36103	.72419	.01419
.00000	.00000	.00000	.10790	.10790
.54622	.54622	.00000	.00000	.00000
.00000	.34120	.35193	.00000	.00000
.00000	.12473	.62433	.06691	.00000
.00000	.00000	.26761	.65744	.12288
.00000	.00000	.00000	.10790	.10790

Şekil 10.26. Bulanık mantık için oluşturulan ilişki matrisi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)

%52 dönüşüm, 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için yapılan üçüncü işletim koşulundaki deneysel çalışma, GA ile teorik olarak bulunan bulanık üyelik fonksiyonu kümeleri ve ilişki matrisi Visidaq programına yazılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sistem üçüncü işletim koşulundaki yatışkın koşul değerine (104 °C) getirildikten sonra bulanık kontrol yöntemi devreye alınmış ve başlatıcı az miktar toluende çözülerek sisteme ani olarak beslenmiştir. Aynı anda 440 ml 104 °C’de stiren+toluen karışımı ise belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır. Şekil 10.27’de görüldüğü gibi sisteme 5200 s boyunca besleme yapılmıştır yani reaktör 5200. s’de dolmuştur. Böylece sistem 5200 s yarı kesikli 4200 s’de kesikli olarak toplam 9400 s çalıştırılmıştır. Reaktör içi sıcaklığının değişimi Şekil 10.28’de verilmiştir.



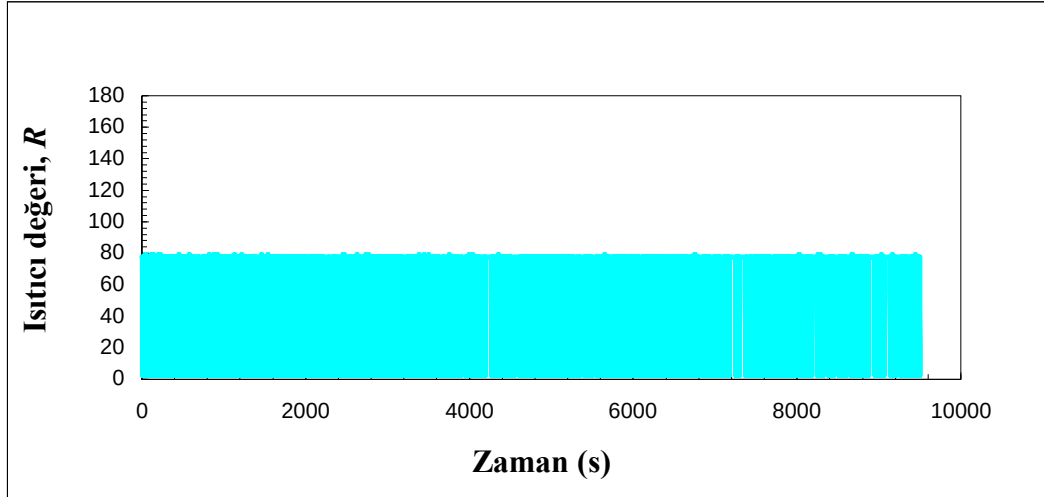
Şekil 10.27. Üçüncü işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)



Şekil 10.28. Üçüncü işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)

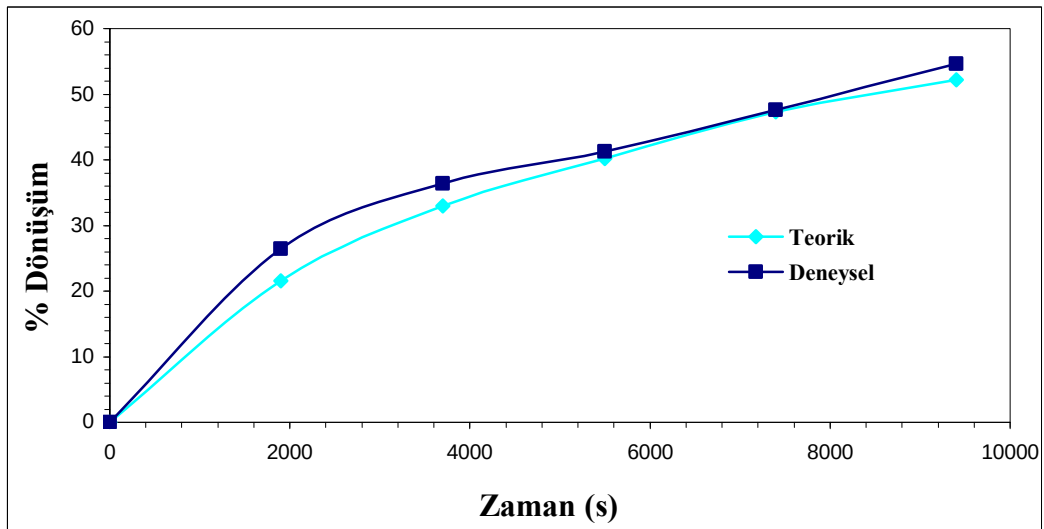
Şekil 10.28’de görüldüğü gibi reaktör içi sıcaklığı set noktasını çok küçük salınımlarla takip etmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere bulanık mantık sistemi çok iyi kontrol etmiştir.

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi şekil 10.29’da verilmiştir.

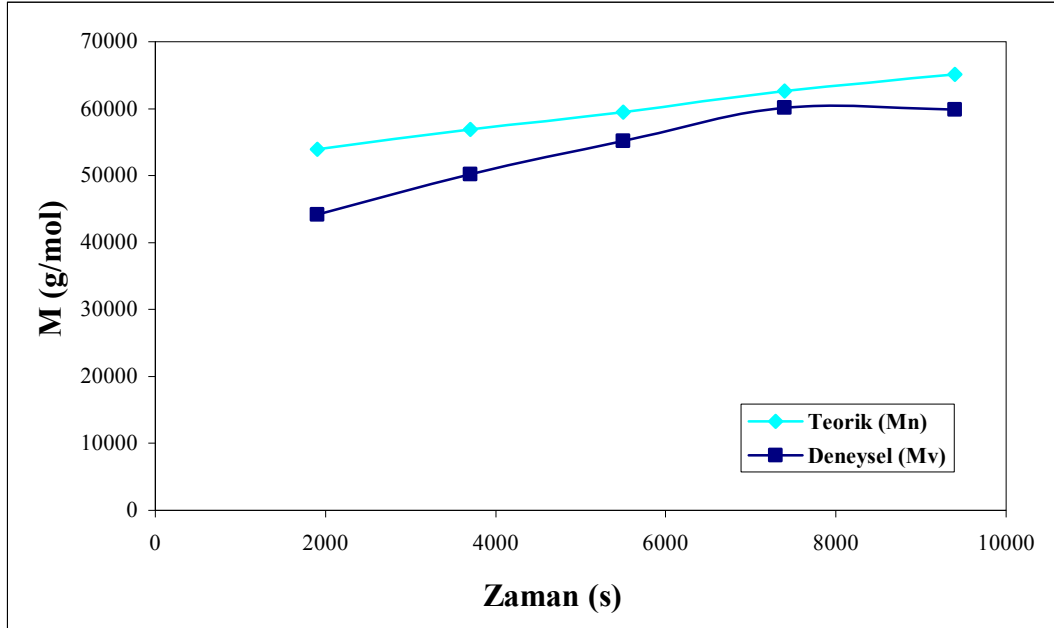


şekil 10.29. Üçüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)

Dönüşümün zamanla değişimi şekil 10.30’da, ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi şekil 10.31’de verilmiştir.



şekil 10.30. Üçüncü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)



Şekil 10.31. Üçüncü işletim koşuluna ait sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,008$ mol/l, $T_R=104$ °C, $t_f=9400$ s)

Üçüncü işletim koşulunda yapılan kontrollü bu deney aracılığı ile bulanık kontrol performansı kolayca değerlendirilebilmiştir. Şekil 10.28 sıcaklık-zaman grafiği incelendiğinde bulanık kontrol ile reaktör içi sıcaklığının set noktasını çok küçük salınımlarla takip ettiği gözlenmiştir. Şekil 10.30'da görüldüğü gibi deneysel dönüşüm teorik dönüşümün üzerinde çıkmıştır. İstenen monomer son dönüşümü %52 iken deneysel olarak monomer son dönüşümü %54,68 olarak bulunmuştur. İstenen sayıca ortalama molekül ağırlık değeri 65000 g/mol iken deneysel olarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 59881,95 g/mol olarak elde edilmiştir.

10.4.4. Dördüncü işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar

Hazırlanan teorik program incelendiğinde başlatıcı konsantrasyonunun azalması ile dönüşümün azaldığı ancak molekül ağırlığının oldukça yükseldiği gözlenmiştir. Teorik olarak başlatıcı konsantrasyonu, dönüşüm ve molekül ağırlığı arasında belirlenen bu bağlantının deneysel olarak da gözlenebilmesi için düşük (0,003mol/l)

başlatıcı konsantrasyonunda bir deney gerçekleştirilmiştir.

%33 dönüşüm ve 131800 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için Çizelge 10.14’de verilen dördüncü işletim koşulu için belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve reaktör içi sıcaklığı değerleri kullanılarak stirenin ekzotermik olan polimerleşme reaksiyonunda sıcaklık, kontrol programı kullanılarak istenen değerde (102 °C) sabit tutulmaya çalışılmıştır.

GA için bulunan kontrol parametreleri teorik programa girilerek GA ile en iyi kontrolü sağlayan bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara bağlı ilişki matrisi oluşturulmuştur.

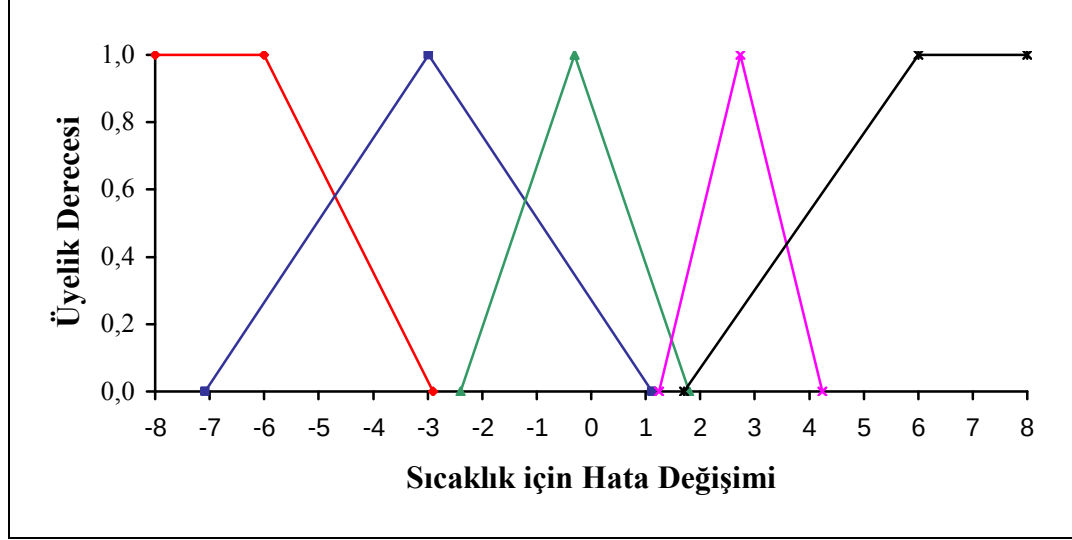
GA ile teorik olarak en iyi bulanık kontrol parametreleri 3. nesilin 10. dizisinde bulunmuştur. %33 dönüşüm için teorik olarak en iyi kontrolü sağlayan bulanık kontrol parametreleri Çizelge 10.18’de verilmiştir.

Çizelge 10.18. Dördüncü işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri

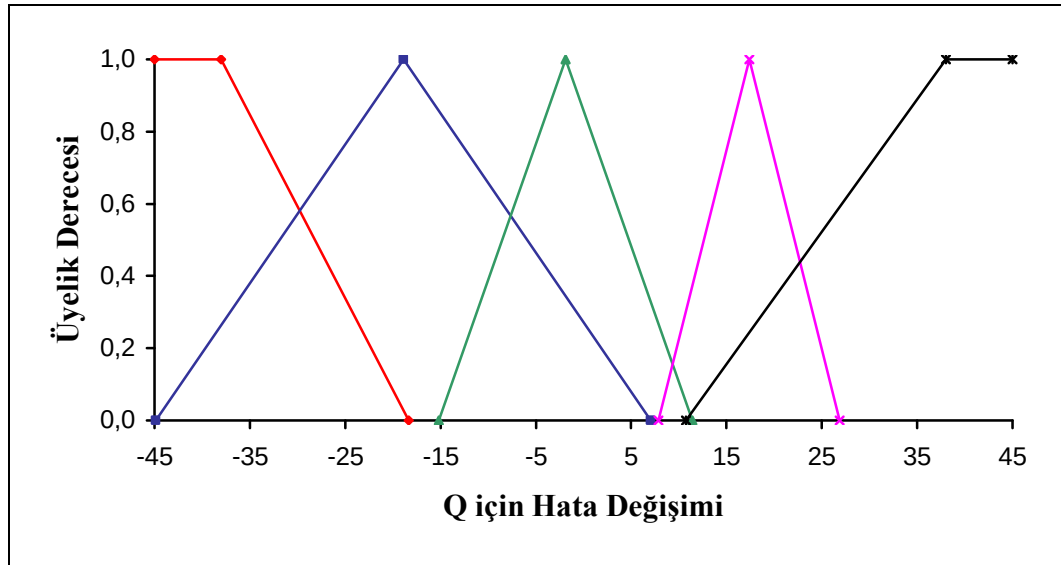
Üyelik no	Merkez	Sol genişlik	Sağ genişlik
1	-1,000	4,500	0,517 (parametre4)
2	-0,497 (parametre1)	0,683 (parametre5)	0,683 (parametre5)
3	-0,050 (parametre2)	0,350 (parametre6)	0,350 (parametre6)
4	0,457 (parametre3)	0,250 (parametre7)	0,250 (parametre7)
5	1,000	0,717 (parametre8)	4,500

Çizelge 10.18’de verilen parametreler ve sıcaklık için $y_{scal}=6$, Q için $u_{scal}=38$ değerleri kullanılarak oluşturulan T için hata değişimi ve Q için hata değişimi bulanık üyelik fonksiyonları kümesi sırasıyla Şekil 10.32 ve Şekil 10.33’de, bulanık

mantık için oluşturulan ilişki matrisi ise Şekil 10.34’de gösterilmiştir.



Şekil 10.32. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102^\circ\text{C}$, $t_f=6600$ s)



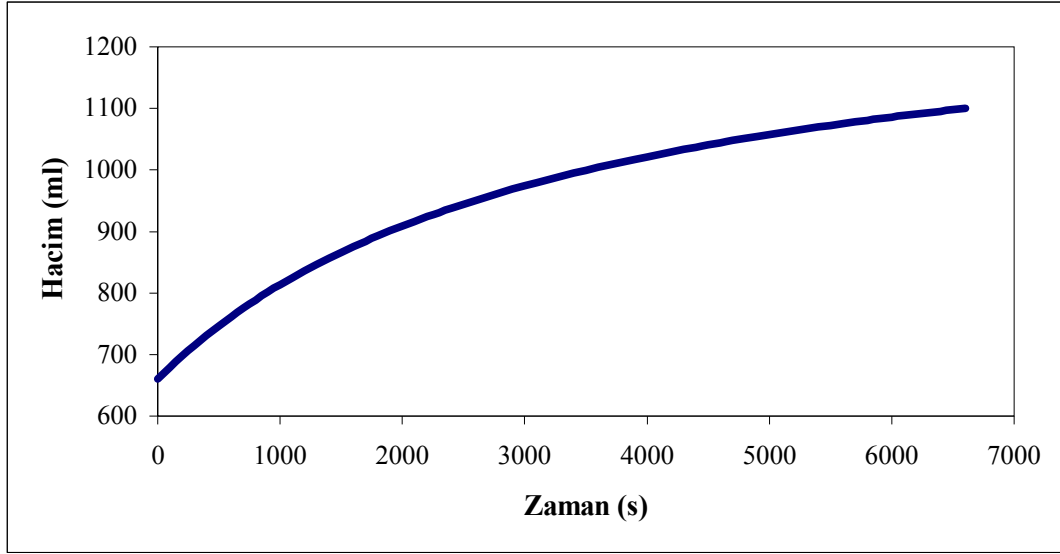
Şekil 10.33. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102^\circ\text{C}$, $t_f=6600$ s)

İLİŞKİ MATRİSİ

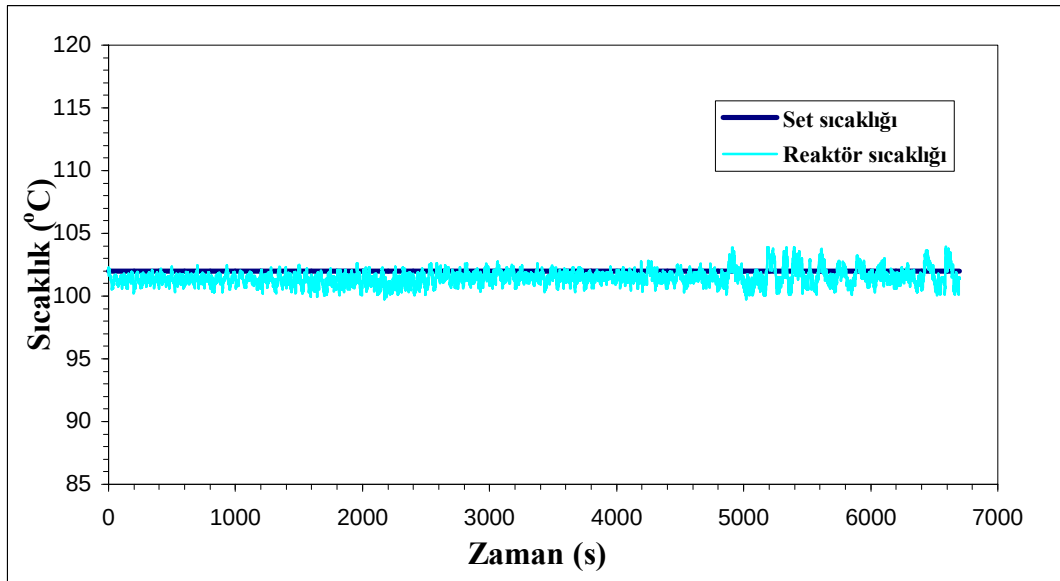
.46280	.46280	.00000	.00000	.00000
.01256	.58886	.53054	.00000	.00000
.00000	.53054	.66135	.00000	.00000
.00000	.00000	.16714	.13934	.00000
.00000	.00000	.02363	.44463	.47917
.80320	.54985	.00000	.00000	.00000
.00000	.58668	.54122	.00000	.00000
.00000	.24026	.59948	.00000	.00000
.00000	.00000	.15825	.13997	.00000
.00000	.00000	.02363	.43739	.43812
.75505	.57501	.00000	.00000	.00000
.00000	.67177	.52477	.00000	.00000
.00000	.24068	.54517	.00000	.00000
.00000	.00000	.14154	.36233	.36218
.00000	.00000	.00000	.38920	.47998
.57700	.58325	.00000	.00000	.00000
.00000	.53771	.54525	.00000	.00000
.00000	.18114	.67747	.00000	.00000
.00000	.00000	.14068	.23100	.00000
.00000	.00000	.00000	.26958	.46452
.56444	.58594	.00000	.00000	.00000
.00000	.56456	.57276	.00000	.00000
.00000	.23395	.51315	.00000	.00000
.00000	.00000	.09375	.21644	.00009
.00000	.00000	.00566	.39153	.44880

Şekil 10.34. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

%33 dönüşüm, 131800 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için yapılan deneysel çalışma, GA ile teorik olarak bulunan bulanık üyelik fonksiyonu kümeleri ve ilişki matrisi Visadaq programına yazılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sistem üçüncü işletim koşulundaki yatışkın koşul değerine (102 °C) getirildikten sonra bulanık kontrol yöntemi devreye alınmış ve başlatıcı az miktar toluende çözülerek sisteme ani olarak beslenmiştir. Aynı anda 440 ml 102 °C'de stiren+toluen karışımı ise belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır. Şekil 10.35'de görüldüğü gibi sisteme 6600 s boyunca besleme yapılmıştır yani reaktör 6600. s'de dolmuştur. Böylece sistem 6600 s yarı kesikli olarak çalıştırılmıştır. Reaktör içi sıcaklığının değişimi Şekil 10.36'da verilmiştir.



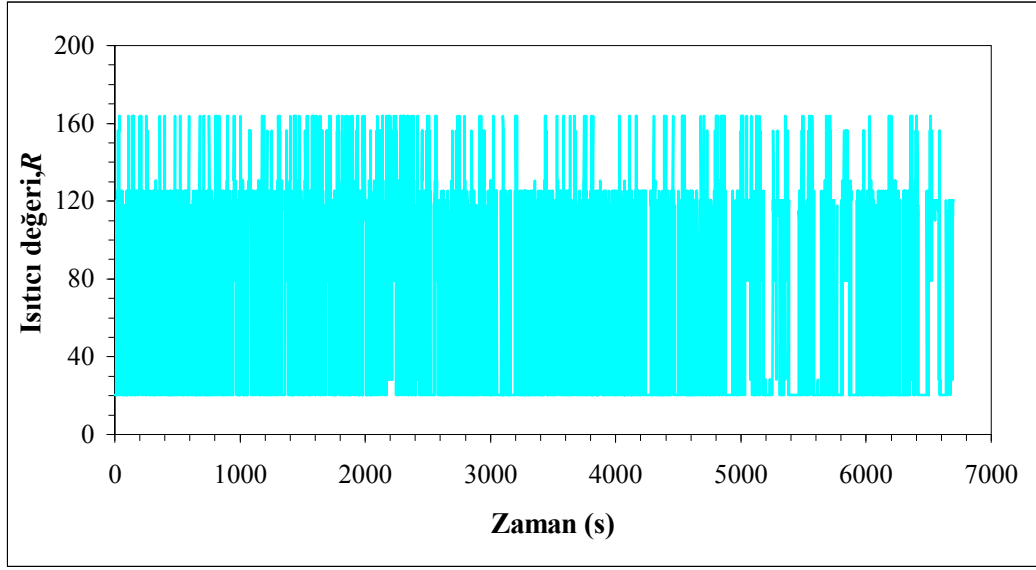
Şekil 10.35. Dördüncü işletim koşuluna ait reaktör hacminin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)



Şekil 10.36. Dördüncü işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

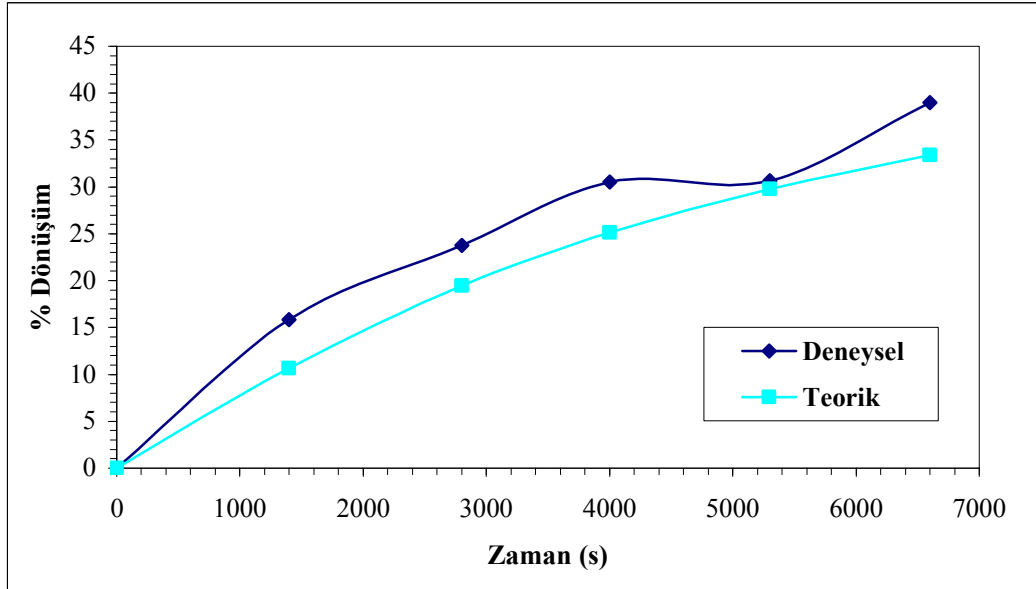
Şekil 10.36’da görüldüğü gibi reaktör içi sıcaklığı set noktasını çok küçük salınımlarla takip etmiştir.

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.37’de verilmiştir.

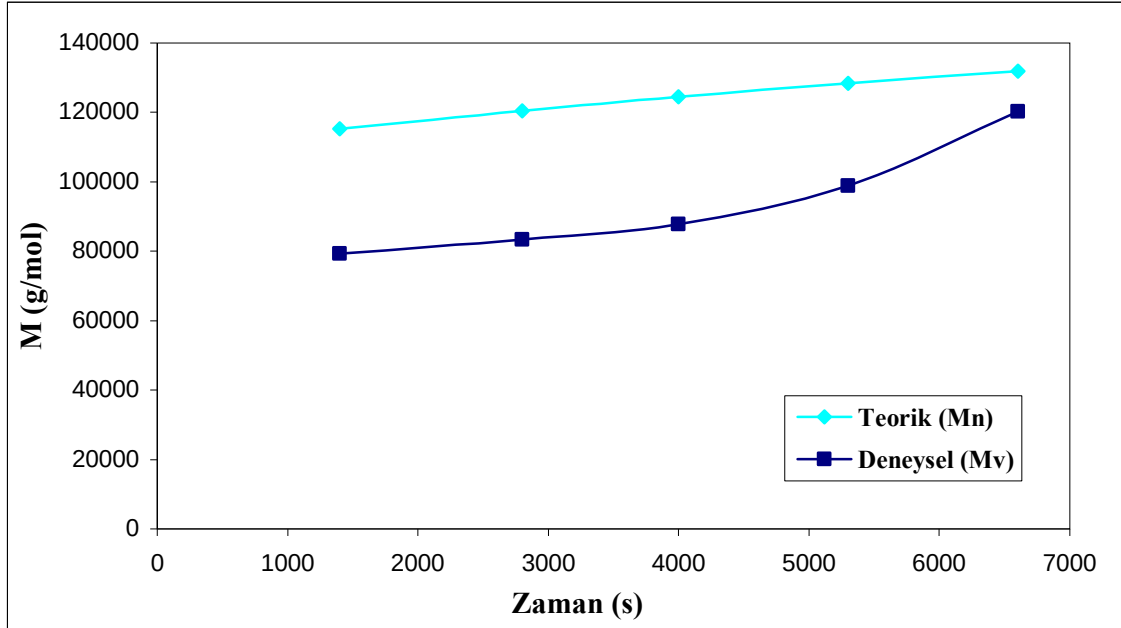


Şekil 10.37. Dördüncü işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

Dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.38’de, ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.39’da verilmiştir.



Şekil 10.38. Dördüncü işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)



Şekil 10.39. Dördüncü işletim koşuluna ait ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,003$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

Çalışılan bu işletim koşulunda yapılan kontrollü deney aracılığı ile bulanık mantık performansı kolayca değerlendirilebilmiştir. Şekil 10.36 sıcaklık-zaman grafiği incelendiğinde bulanık mantık ile reaktör içi sıcaklığının set noktasını çok küçük salınımlarla takip ettiği gözlenmiştir. Şekil 10.38’de görüldüğü gibi deneysel dönüşüm teorik dönüşümün üzerinde çıkmıştır. İstenen monomer son dönüşümü %33 iken deneysel olarak monomer son dönüşümü %39,01 olarak bulunmuştur. İstenen sayıca ortalama molekül ağırlık değeri 131800 g/mol iken deneysel olarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 120345,4 g/mol olarak elde edilmiştir.

10.4.5. Beşinci işletim koşulu için teorik ve deneysel çalışmalar

Hazırlanan teorik program incelendiğinde başlatıcı konsantrasyonunun artması ile dönüşümün yükseldiği ancak molekül ağırlığının oldukça düştüğü gözlenmiştir. Teorik olarak başlatıcı konsantrasyonu, dönüşüm ve molekül ağırlığı arasında belirlenen bu bağlantının deneysel olarak da gözlenebilmesi için yüksek (0,025mol/l)

başlatıcı konsantrasyonunda bir deney gerçekleştirilmiştir.

%50 dönüşüm ve 25500 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için Çizelge 10.14’de verilen beşinci işletim koşulu için belirlenen başlatıcı konsantrasyonu, süre ve sıcaklık değerleri kullanılarak stirenin ekzotermik olan polimerleşme reaksiyonunda reaktör içi sıcaklığı, kontrol programı kullanılarak istenen değerde (102 °C) sabit tutulmaya çalışılmıştır.

GA için bulunan kontrol parametreleri teorik programa girilerek GA ile en iyi kontrolü sağlayan bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve bunlara bağlı ilişki matrisi oluşturulmuştur.

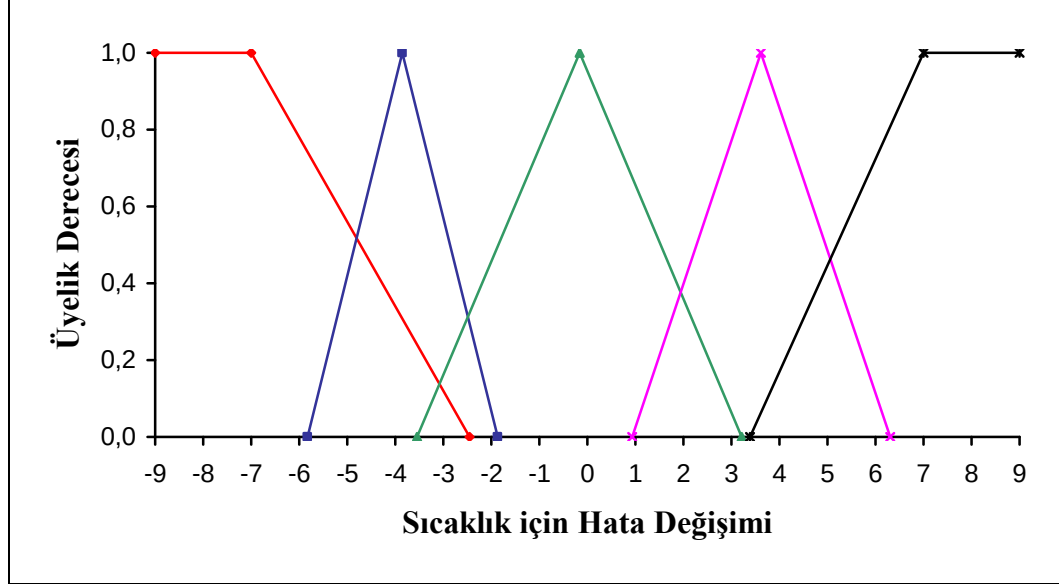
GA ile teorik olarak en iyi bulanık kontrol parametreleri 46. neslin 4. dizisinde bulunmuştur. %50 dönüşüm için teorik olarak en iyi kontrolü sağlayan bulanık kontrol parametreleri Çizelge 10.19’da verilmiştir.

Çizelge 10.19. Beşinci işletim koşulu için GA ile bulunan en iyi bulanık kontrol parametreleri

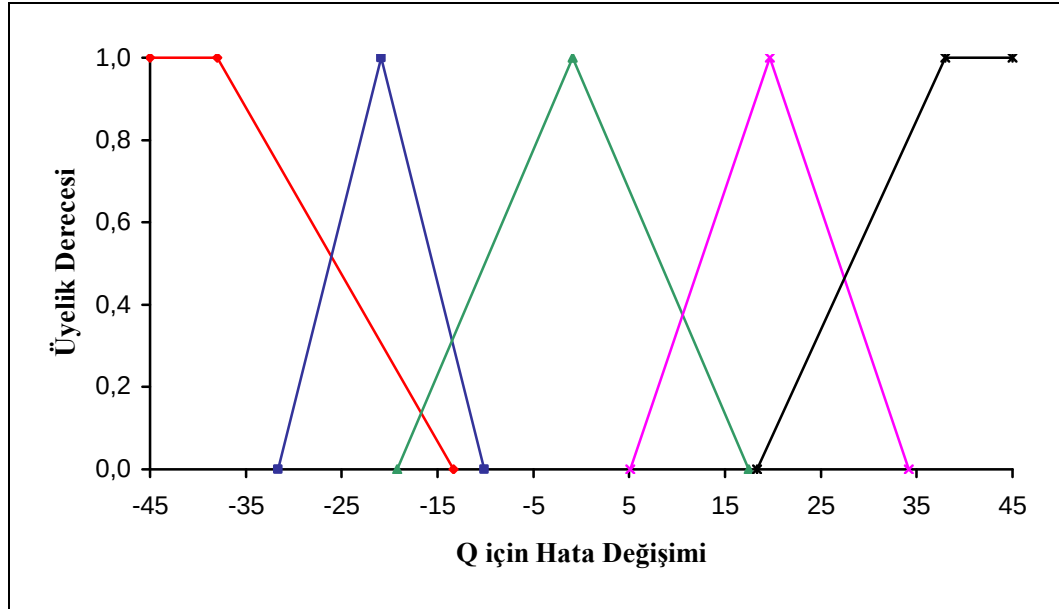
Üyelik no	Merkez	Sol genişlik	Sağ genişlik
1	-1,000	4,500	0,650 (parametre4)
2	-0,550 (parametre1)	0,283 (parametre5)	0,283 (parametre5)
3	-0,023 (parametre2)	0,483 (parametre6)	0,483 (parametre6)
4	0,517 (parametre3)	0,383 (parametre7)	0,383 (parametre7)
5	1,000	0,517 (parametre8)	4,500

Çizelge 10.19’da verilen parametreler ve sıcaklık için $y_{scal}=7$ Q için $u_{scal}=38$ değerleri kullanılarak oluşturulan T için hata değişimi ve Q için hata değişimi bulanık üyelik fonksiyonları kümesi sırasıyla Şekil 10.40 ve Şekil 10.41’de, bulanık kontrol

için oluşturulan ilişki matrisi ise Şekil 10.42’de gösterilmiştir.



Şekil 10.40. Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,025\text{mol/l}$, $T_R=102^\circ\text{C}$, $t_f=6600\text{ s}$)



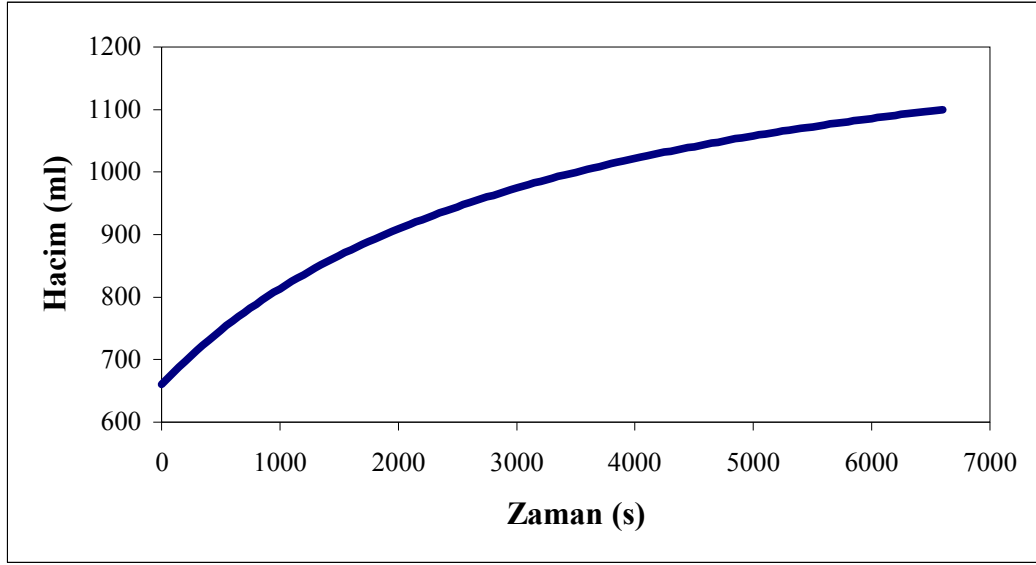
Şekil 10.41. Q için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi ($I_0=0,025\text{ mol/l}$, $T_R=102^\circ\text{C}$, $t_f=6600\text{ s}$)

İLİŞKİ MATRİSİ

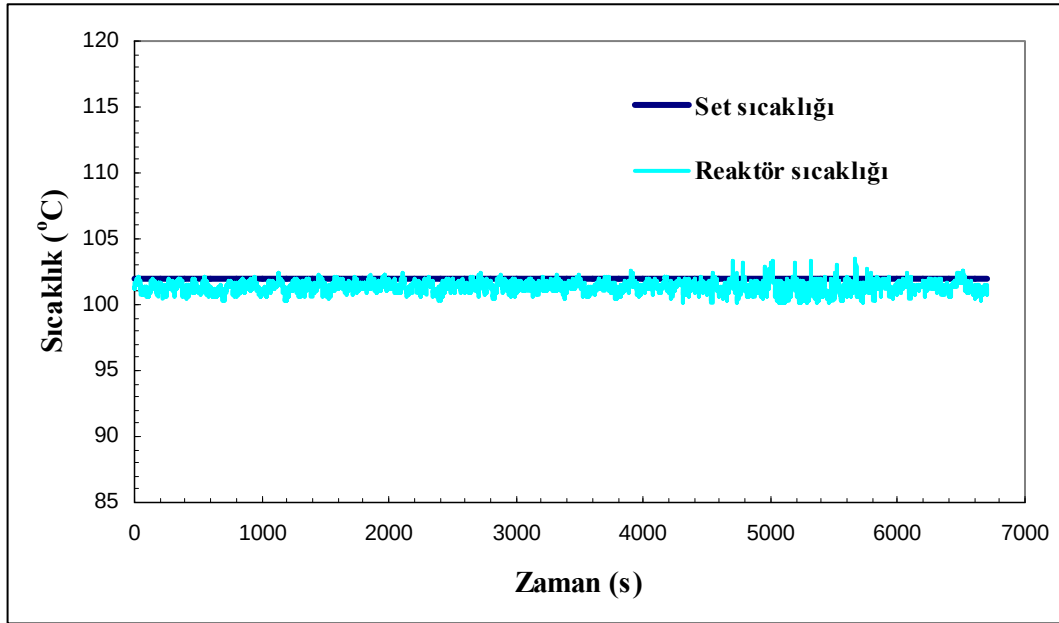
.26137	.26137	.13449	.00000	.00000
.10192	.35981	.29858	.00000	.00000
.00000	.18805	.49077	.00000	.00000
.00000	.00000	.38056	.36161	.00000
.00000	.00000	.00000	.46210	.46416
.34589	.34589	.13449	.00000	.00000
.03599	.35611	.27578	.00000	.00000
.00000	.17938	.39140	.00000	.00000
.00000	.00000	.26949	.55770	.00000
.00000	.00000	.00000	.34004	.34704
.29445	.29445	.13432	.00000	.00000
.06533	.43744	.23628	.00000	.00000
.00000	.00000	.41855	.00000	.00000
.00000	.00000	.28319	.49511	.00000
.00000	.00000	.00000	.40103	.50918
.34189	.35127	.14440	.00000	.00000
.00777	.31194	.31369	.00000	.00000
.00000	.00002	.50807	.00000	.00000
.00000	.00000	.21774	.91216	.01198
.00000	.00000	.00000	.39066	.56627
.24672	.25801	.14440	.00000	.00000
.05722	.38035	.31444	.00000	.00000
.00000	.00000	.53942	.00000	.00000
.00000	.00000	.23649	.71546	.01298
.00000	.00000	.00000	.28512	.56447

Şekil 10.42. Bulanık kontrol için oluşturulan ilişki matrisi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

%50 dönüşüm, 25500 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığında polimer eldesi için yapılan deneysel çalışma, GA ile teorik olarak bulunan bulanık üyelik fonksiyonu kümeleri ve ilişki matrisi Visidaq programına yazılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sistem beşinci işletim koşulundaki yatışkın koşul değerine (102 °C) getirildikten sonra bulanık kontrol yöntemi devreye alınmış ve başlatıcı az miktar toluende çözülerek sisteme ani olarak beslenmiştir. Aynı anda 440 ml 102 °C’de stiren+toluen karışımı ise belirlenen akış hızı profiline göre sisteme besleme yapılmaya başlanmıştır. Şekil 10.43’de görüldüğü gibi sisteme 6600 s boyunca besleme yapılmıştır yani reaktör 6600. s’de dolmuştur. Böylece sistem 6600 s yarı kesikli olarak çalıştırılmıştır. Reaktör içi sıcaklığının değişimi Şekil 10.44’de verilmiştir. Şekil 10.44’de görüldüğü gibi reaktör içi sıcaklığı set noktasını çok küçük salınımlarla takip etmiştir.

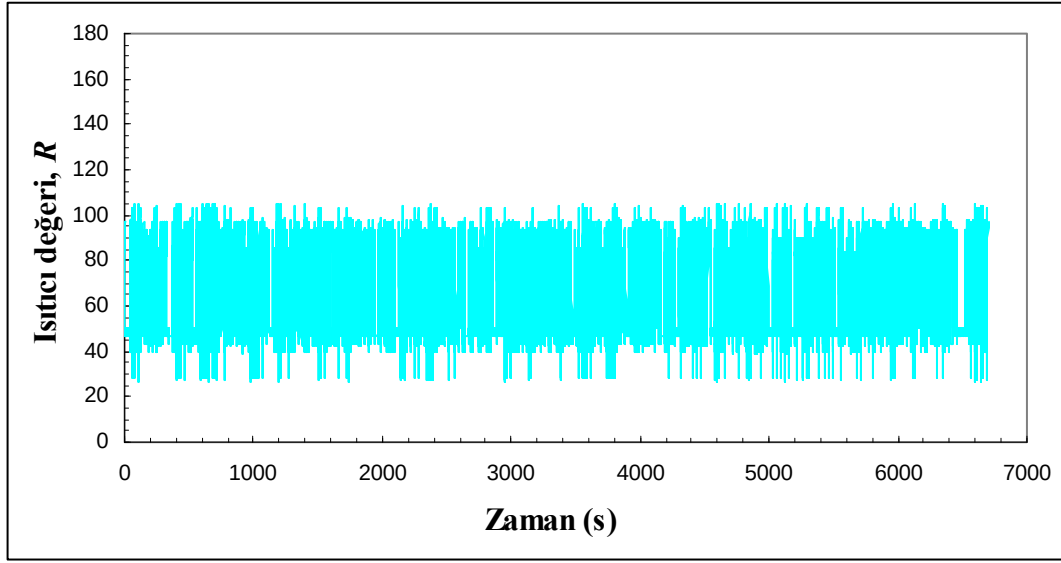


Şekil 10.43. Beşinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)



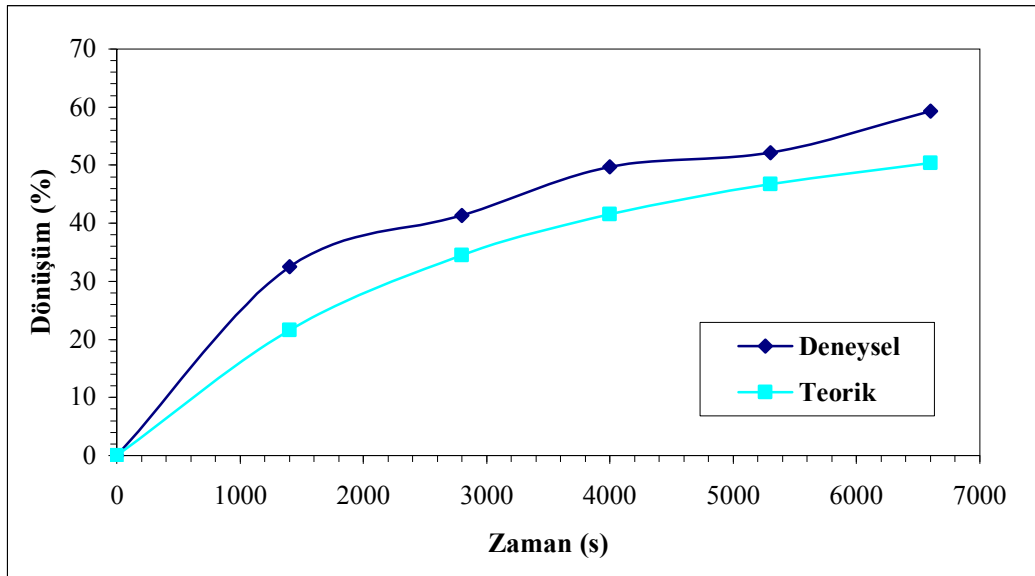
Şekil 10.44. Beşinci işletim koşuluna ait reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

Ayarlanabilen değişken olan ısıtıcı değerinin zamanla değişimi Şekil 10.45'de verilmiştir.

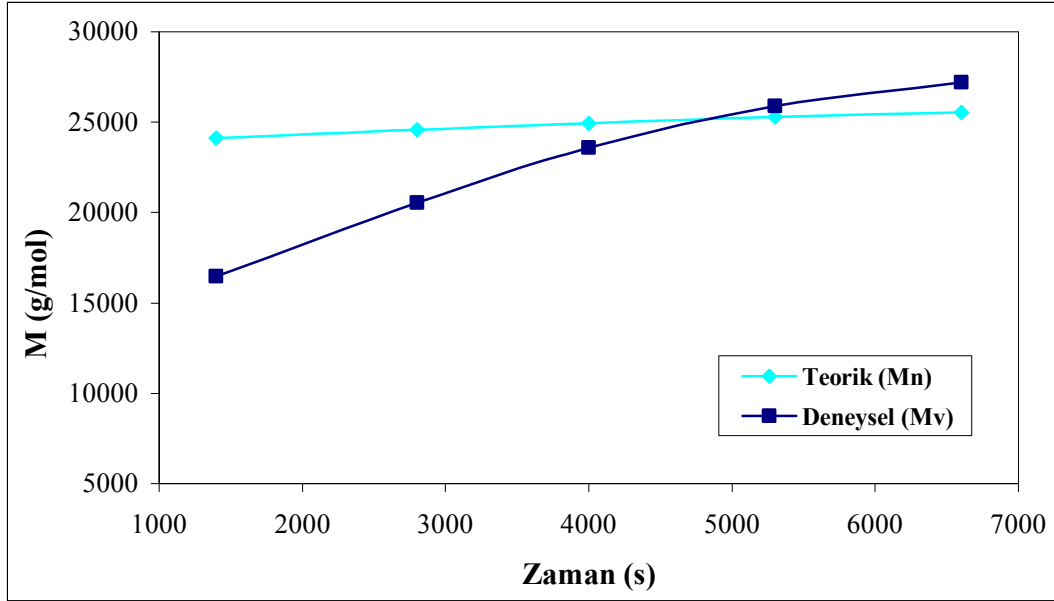


Şekil 10.45. Beşinci işletim koşulunda ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

Dönüşümün zamanla değişimi Şekil 10.46’da, ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi Şekil 10.47’de verilmiştir.



Şekil 10.46. Beşinci işletim koşuluna ait monomer dönüşümünün zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)



Şekil 10.47. Beşinci işletim koşuluna ait ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ($I_0=0,025$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6600$ s)

Çalışılan bu işletim koşulunda yapılan kontrollü deney aracılığı ile bulanık mantık performansı kolayca değerlendirilebilmiştir. Şekil 10.44 sıcaklık-zaman grafiği incelendiğinde bulanık kontrol ile reaktör içi sıcaklığının set noktasını çok küçük salınımlarla takip ettiği gözlenmiştir. Şekil 10.46’da görüldüğü gibi deneysel dönüşüm teorik dönüşümün üzerinde çıkmıştır. İstenen monomer son dönüşümü %50 iken deneysel olarak monomer son dönüşümü %59,35 olarak bulunmuştur. İstenen sayıca ortalama molekül ağırlık değeri 25500 g/mol iken deneysel olarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 27211,36 g/mol olarak elde edilmiştir.

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerizasyon proseslerinde hedeflenen kalitede (dönüşüm, ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı) polimer üretilmesi önemlidir. Polimer kalitesi doğrudan polimerleşme reaksiyonu sırasındaki koşullara (sıcaklık, başlatıcı konsantrasyonu) bağlı olup, reaktör sıcaklığının polimerleşme sırasında çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Sıcaklıktaki 1°C artışın, reaksiyon hızını %10 kadar arttırabildiği ve dolayısıyla dönüşüm ile verimliliğin değiştiği düşünülürse, reaktör kontrolünün önemi açığa çıkar.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki aşamadan oluşmuştur. Çalışmada istenilen dönüşüm ve ortalama molekül ağırlığına minimum zamanda ulaşabilmek için gerekli parametrelerin optimizasyonu sabit reaktör sıcaklığı ve değişken besleme akış hızı koşullarında yapılmıştır. Teorik çalışmalarda stirenin yarı-kesikli polimerizasyon reaksiyonu için kütle ve enerji denklemleri kurulup, besleme akış hızı profil denklemi elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda ise, ekzotermik bir reaksiyon olan polistiren üretiminde reaktör içi sıcaklık artışı bulanık kontrol yöntemi ile istenilen set sıcaklığında tutulmuştur.

Yapılan çalışmada önce doğal seçime dayandırılmış adaptif bir arama işlemi olan genetik algoritmalar araştırılmıştır. Özellikle parametre değerleri önceden bilinmeyen kontrol sistemlerinde çok iyi sonuçlar verebildiği çeşitli çalışmalarda gösterilmiş olan GA'lar büyük parametre ve yapısal belirsizlikleri tolare edebilirler. Karmaşık matematik hesaplamaları yerine yalnızca giriş-çıkış bilgilerine ihtiyaç duyarlar. Uygun performans indeksi ile sistemin arzu edilen dinamik davranışı ve kararlılığı elde edilebilir. Bu bilgilerin ışığında GA'lar bu çalışmada bulanık kontrol tasarımında kullanılmıştır. Bulanık üyelik fonksiyonları genellikle deneme-yanılma prosesi ile belirlenmektedir ancak bu proses oldukça zaman alıcıdır. Yapılan çalışmada bulanık üyelik fonksiyon sayısı girdi ve çıktı için beş ve şekli ise üçgen tip olarak belirlenmiştir. GA ile tespit edilecek parametreler olarak her bir üyelik fonksiyonu için sağ/sol genişlik ve pikin

konumu seçilmiştir. GA'nın arama etkinliğini düşürmemek için üçgen üyelik fonksiyonlarının simetrik olduğu kabul edilmiştir. Sistemin uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerleri toplamı (IAE) seçilmiştir ve GA için durdurma kriteri nesil sayısı olarak belirlenmiştir. GA için kontrol parametre değerlerinin, IAE değeri göz önüne alınarak sistemi ne kadar iyi kontrol edeceğine bakılmıştır. En az hatanın olduğu GA parametre değerleri alınmış ve kontrol sisteminde yerine yazılarak sistem kontrolü gerçekleştirilmiştir. GA için kontrol parametreleri olan yığın boyutu (popülasyon büyüklüğü), çaprazlama ve mutasyon olasılığı değerleri GA performansı üzerinde doğrudan etkilidir. Bu nedenle yapılan teorik çalışmalar sonucunda maksimum nesil sayısı 50, popülasyon büyüklüğü 20, çaprazlama olasılığı %75, mutasyon olasılığı %5 olarak seçilmiş ve bu değerlerle çalıştırılan GA ile sistem için en uygun bulanık üyelik fonksiyon kümeleri ve ilişki matrisi belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmalar kısmında öncelikle reaktörün hacminin %60'ının dolu olması gerektiği belirlenmiştir. %50, %55 gibi çeşitli başlangıç doluluk değerlerinde reaktörün dolması için geçecek süre beklenemeyecek kadar uzundur. %60 başlangıç doluluk, hacim değeri deneyisel çalışmaların yapılabilineceği en uygun değer olarak belirlenmiştir. 1100 ml'lik %70 stiren+%30 toluen karışımının %60'ı reaktöre konulmuş, geriye kalan %40 ise teorik olarak hesaplanan akış hızı profiline uygun şekilde deney süresince reaktöre beslenmiştir. Reaktör, istenen işletim koşulu için yatışkın hal değerine getirilmiştir. Belli bir süre yatışkın halde kalması sağlanan sisteme daha sonra belirlenen miktarda benzoilperoksit 20ml çözücüde çözülerek reaktöre atılmış ve reaksiyondan dolayı oluşacak sıcaklık artışı bulanık mantık sistemi ile engellenmeye çalışılmıştır. Bulanık kontrolün sistemi istenen set noktası etrafında çok küçük salınımlarla tutabildiği gözlenmiştir. Deney süresince sistemden alınan numunelerden % monomer dönüşümüne bakılmış ve teorik olarak belirlenen değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı açısından ise istenen değerlerden kabul edilebilir ölçüde sapmalar gözlenmiştir.

Deneyisel çalışmada hedeflenen ürüne ulaşılmasının kontrolü açısından seçilen üç farklı koşulda deneyler gerçekleştirilmiştir ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı ile %40- 45 - 52 dönüşüme ulaşılmaya çalışılmıştır. %40 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığının hedeflendiği koşul için bir dinamik bir kontrollü olmak

üzere iki adet deney yapılmıştır. Dinamik deney sonucunda %60 dönüşüm ve 88582 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilirken kontrollü deney sonucunda %44,6 dönüşüm ve 66876,29 viskozite ortalama molekül ağırlığında polimer elde edilmiştir. Yapılan dinamik deney neticesinde elde edilen ürünün özellikleri hedeflenen değerden oldukça saptığı gözlenirken kontrollü deney sonucunda hedeflenen değerlere yakın özellikte polimer elde edilmiştir. Ayrıca bulanık kontrolün 26 °C gibi büyük bir sıcaklık farkını iyi derecede kontrol edebildiği gözlenmiştir.

%45 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı hedeflenen çalışma koşulunda deneysel olarak %50 dönüşüm ve 60410,64 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir.

%52 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı hedeflenen çalışma koşulunda ise deneysel olarak %54,68 dönüşüm ve 59881,5 g/mol molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir.

Yapılan teorik çalışma sonucunda, başlatıcı konsantrasyonu ile molekül ağırlığı ve dönüşüm arasında bir bağlantı olduğu görülmüştür. Simulasyon programında başlatıcı konsantrasyonunun artması ile dönüşüm oldukça artmakta ancak molekül ağırlığı ciddi şekilde azalmaktadır. Bunun deneysel olarak gözlenebilmesi açısından 0,003 mol/l gibi oldukça düşük ve 0,025 mol/l gibi oldukça yüksek başlatıcı konsantrasyonları seçilerek aynı sıcaklık (102 °C) ve sürede (6800 s) iki deney gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak hedeflenen 0,003 mol/l başlatıcı konsantrasyonu, ile %33 dönüşüm ve 131800 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak hedeflenirken yapılan deneysel çalışmada %39,01 dönüşüm ve 120345,4 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığına ulaşılmıştır. 0,025 mol/l başlatıcı konsantrasyonu ile %50 dönüşüm ve 25500 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığı hedeflenirken deneysel olarak %59,35 dönüşüm ve 27211,36 g/mol viskozite ortalama molekül ağırlığında polistiren elde edilmiştir. Böylelikle teorik olarak belirlenen bağlantı deneysel olarak da gösterilebilmiştir.

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

Yapılan çalışmada kontrol performansın kıyaslanması açısından daha önce kendinden ayarlamalı PID kontrol yöntemi kullanılarak yarı-kesikli polimer reaktörünün kontrolü çalışması [Duran, 2008] için seçilen işletim koşulları kullanılmıştır. Zamana karşı çizilen ısıtıcı değeri grafiklerinden, bulanık kontrol için ısıtıcı değerinin kendinden ayarlamalı PID kontrolden farklı olarak bir bant aralığında on-off gibi çalıştığı görülmüştür. Ayrıca deneysel olarak hesaplanan IAE (hataların mutlak değerleri toplamı) ile de bulanık kontrolün performansının kendinden ayarlamalı PID kontrole göre daha üstün olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışma için öneriler:

Yapılan çalışmada ayarlanabilen değişken olarak Q ısıtıcı seçilmiştir. İleriki çalışmalarda soğutma suyu akış hızı, besleme (monomer+çözücü) akış hızı ayarlanabilen değişken ayarlanabilen değişken seçilebilir.

Özellikle kesikli sistemlere göre daha yüksek dönüşüm ve molekül ağırlığı beklenen yarı-kesikli sistemlerde dönüşüm ve molekül ağırlığının çok daha yüksek değerlere ulaşılabilmesi açısından başlatıcının sisteme çözücü içinde çözülerek deney süresince ilave edilmesi önerilebilir.

Deneysel çalışmada reaktör içindeki karışımı ısıtmak için kullanılan ısıtıcının belirli bir kısmı çözelti ile temas etmekte ve ısıtıcının tüm gücü sisteme aktarılamamaktadır. Bu nedenle sistem istenen yatışkın koşul değerine daha uzun sürede gelmekte, bu da termal polimerleşmeye neden olarak polimerleşme sonuçlarını etkilemektedir. Bu

nedenlerden dolayı tabandan ısıtmanın gerçekleşebildiği yarı-kesikli bir reaktör tasarlanması önerilebilir.

Teorik programda hedeflenen değerler dönüşüm ve sayıca ortalama molekül ağırlığı üzerinden seçilirken deneysel çalışmada elde edilen numuneler ile dönüşüm ve viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Ancak ortalama molekül ağırlığı konusunda daha sağlıklı sonuçlara ulaşılması açısından viskozite, ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı gibi birden fazla molekül ağırlık ölçümü yapılarak sonuçlar değerlendirilebilir.

Monomer dönüşümü tahmini için deneysel sisteme online yoğunluk ölçer takılarak, zamanla artacak olan yoğunluktan dönüşüm daha doğru hesaplanabilir.

Molekül ağırlığı tahmini için sisteme online viskozite ölçer takılarak deney esnasında zamanla değişen viskozite ölçülerek daha doğru veriler elde edilebilir.

Sistem için bulanık üyelik fonksiyonlarının tipi ve sayıları değişik seçilebilir. Üyelik fonksiyon tipi ve sayısı bir sistem parametresi olabilir. Üçgen tip üyelik fonksiyonları simetrik kabul edilmeyip sol ve sağ genişlikler ve pikin konumu ayrı ayrı parametreler olarak bulunabilir böylece kontrolün etkinliği arttırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Altınten, A., Erdoğan, S., Alioğlu, F., Hapoğlu H., Alpbaz, M. "Application of adaptive PID control with genetic algorithm to a polimerization reactor", **Chem. Eng. Comm.**, 191: 1158-1172 (2004).
2. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu H., Aliev, F., Alpbaz, M. "Application of fuzzy control method with genetic algorithm to a polimerization reactor at constant set point", **Chem. Eng. Research and Design**, 84 (A11): 1012-1018 (2004).
3. Altınten, A., Ketevanlıoğlu, F., Erdoğan, S., Hapoğlu H., Alpbaz, M. "Self-tuning PID control of Jacketed batch polystyrene reactor using genetic algorithm", **Chem. Eng. J**, 138: 490-497 (2008).
4. Antunes, A.J.B., Pereira, J.A.F.R., Fileti, A.M.F., "Fuzzy control of a PMMA batch reactor: Development and experimental testing", **Computers and Chem. Eng.**, 30: 268-276 (2005).
5. 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).
6. Curteanu, S., "Modelling and simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions", **Central European Journal of Chemistry**, 69-90(2003).
7. Curteanu, S., Petrilă, C., "Neural Network Based Modelling for semibatch and nonisothermal free radical polymerization", **International Journal of Quantum Chemistry**, 106: 1445-1.456 (2006).
8. Çetinkaya, S., Zeybek, Z., Hapoğlu H., Alpbaz, M "Optimal temperature control in a batch polimeraziation reactor using fuzzy-relational models-dynamics matrix control", **Computers and Chem. Eng.**, 30: 1315-1323 (2006).
9. Hapoğlu, H., Özkan, G., Alpbaz, M., "Optimal temperature control in a batch polymerization reactor using nonlinear generalized predictive control", **Chemical Eng. Comm.**, 183: 155- 185 (2000).
10. Mendi, F., Boran, K., Kulkeci, M.K., "Fuzzy controlled central heating system", **International Journal of Energy Research**, 1313 – 1321 (2002).
11. NI, H., Debelak, K., Hunkeler, D., " Temperature control of highly exothermic batch polimerization reactors", **Journal of Applied Polymer Science**, 761-772

(1997).

12. Özkan, G., Özen, Ş., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., “Nonlinear control of polymerization reactor”, *Computers and Chem. Eng.*, 25: 757- 763 (2001).

13. Pal, T., Pal, N. R., Pal, M., “ Learning Fuzzy Control Rules for Controllers with Genetic Algorithms”, *International Journal of Intelligent Systems*, 18: 569-592 (2003).

14. Richards, J.R., Congolidis, J.P., “Measurement and control of polymerization reactors”, *Computers and Chem. Eng.*, 30: 1447-1463 (2006).

15. Rantow, F. S., Soroush, M. and Grady, M.C., “Optimal control of a high temperature semi batch solution polymerization reactor”, *American Control Conference (ACC)*, Portland, 3102-3107 (2005).

16. Rezende, M.C.A.F., Costa C.B.B., Costa, A.C., Maciel M.R.W., Filho, R.M., “Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms”, *Chemical Engineering Science*, 63: 330- 341 (2008).

17. Silva, C.M., Biscaia, Jr., “Genetic algorithm development for multi-objective optimization of batch free-radical polymerization reactors”, *Computers and Chem. Eng.*, 27: 1329-1344 (2003).

18. Tyner, D., Soroush, M., Grady, M.C., Richards, J., Congolidis, J.P., “Mathematical modeling and optimization of a semi-batch polymerization reactor”, *Proc. of the IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes*, Italy, 1019- 1024 (2000).

19. Yüce, S., Hasaltun A, Erdoğan, S., Alpbaz, M., “Temperature control of batch polymerization reactor”, *Chemical Engineering research & Design*, 77: 413- 420 (1999).

20. Tanrıverdi T., “Yarı Kesikli Polimer Reaktörlerinde Başlatıcı İle Monomer Akım Özelliklerinin Ürün Kalitesine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 23-24 (2005).

21. Pişkin E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitabevi*, 1-17, 83-108 (1987).

22. Gürü M. ve Yalçın H., “Malzeme Bilgisi”, *Palme Yayıncılık*, 281- 319 (2002).

23. Üntürk, A. Emre, “Kesikli PMMA Reaktörlerinin Dinamik Analizi Ve Kendinden Ayarlamalı PID Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 20- 39 (2007).
24. Uyanık, N., “ Poli (stiren-b-etilen oksit) Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, **İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü**, 4- 10 (1986).
25. Altınten A. “Genetik Algoritma Kullanılarak Fuzzy Kontrol Yöntemi İle Bir Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Kontrolü”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 63- 64, 102- 103 (2001).
26. Çetin R., “Polimer Reaktörlerinin Optimizasyonu Ve Polimer Molekül Ağırlığının PID Kontrol İle Kontrolünün İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 51- 52 (2006).
27. Duran, F., “Yarı-Kesikli Polimer Reaktörünün Optimizasyonu ve Kontrolü”, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 56-58, (2008).
28. Güzel Y., Hasan A.R., Erdoğan S., Alpbaz M., Saçak M., “The dynamic properties of jacketed Batch Reactor of Radical Styrene polymerization”, **Turkish Journal of Engineering and Enviromental Sciences**, 17:2, 81- 90 (1993).
29. Gözen, Ş., “ Bulanık esnek akış tipi çok prosesli çizelgeleme probleminin genetik algoritma ve tavlama benzetimi ile çözümü”, Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 52- 60 (2007).
30. Sıramkaya, E., “Veri Madenciliğinde Bulanık Mantık Uygulaması” Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 32- 35, 44- 56 (2007).
31. Alli, H., Kaya, M., “Genetik Algoritma Kullanılarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması”, **F.Ü.Fen ve Müh. Dergisi**, 13: 1- 8 (2001).
32. Özkan, O., “Sıcaklık ve Nemin Bulanık Mantık Yöntemiyle Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 6- 9 (1997).
33. Atlas, İ. H., “Bulanık Mantık: Bulanık Denetim”, **Enerji, Elektrik, Elektromekanik - 3e**, 64: 76- 81 (1999)
34. Newell, R. B. and Lee, P. L., “Applied Process Control:A Case Study”, **Prentice Hall**, 97-111 (1989)
35. Brandrup, J. and Immergut, E. H., “Polymer Handbook”, **John Willey & Sons, Inc., USA** (1996)

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	$1,051 \times 10^7$	1/mol.s
A_t	$1,255 \times 10^9$	1/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	

EK-2. Monomer dönüşümü için 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 kâğıtlarından süzülerek desikatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş süzgeç kâğıtlarının dolu tartımı da alınarak, dönüşüm hesabı aşağıdaki denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\text{Dönüşüm, \%} = \frac{P_w V_f}{V_n V_s \rho_s}$$

V_f: Son reaktör hacmi, 1100 ml

V_s: Stiren hacmi, 770 ml

V_n: Reaktör içerisindeki çözeltiden alınan numune hacmi, 5 ml

ρ_s : Stirenin yoğunluk değeri, 0,906 g/cm³

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

Çizelge 2.1. Birinci işletim koşuluna ait dönüşüm hesaplama sonuçları
(I₀=0,0073 mol/l, T_R=102 °C, t_f=6800 s)

Zaman (s)	Boş tartım (g)	Dolu tartım (g)	Tartım farkı, P _w	Dönüşüm, %
1400	0,13006	0,75393	0,62387	19,6
2700	0,13006	0,98897	0,85891	27
4000	0,13006	1,19535	1,06529	33,5
5300	0,13006	1,44920	1,31914	41,6
6800	0,13006	1,54433	1,41427	44,6

EK-3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama

Deney sırasında alınan her bir numuneden için %1, %0,8, %0,6, %0,5 ve 0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin 25 °C'deki su banyosu içerisinde Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri (t_k) her bir konsantrasyonda ölçülmüştür. Her bir ölçüm Eş. 9.2. deki gibi toluenin akış süresine (t_0) bölünerek bağıl viskozite (μ_r) hesaplanır. Eş. 9.3. kullanılarak da spesifik viskoziteye (μ_{sp}) geçilir. . Her bir konsantrasyon için indirgenmiş viskozite (μ_l) değerleri ise Eş. 9.4. deki formül kullanılarak bulunur.

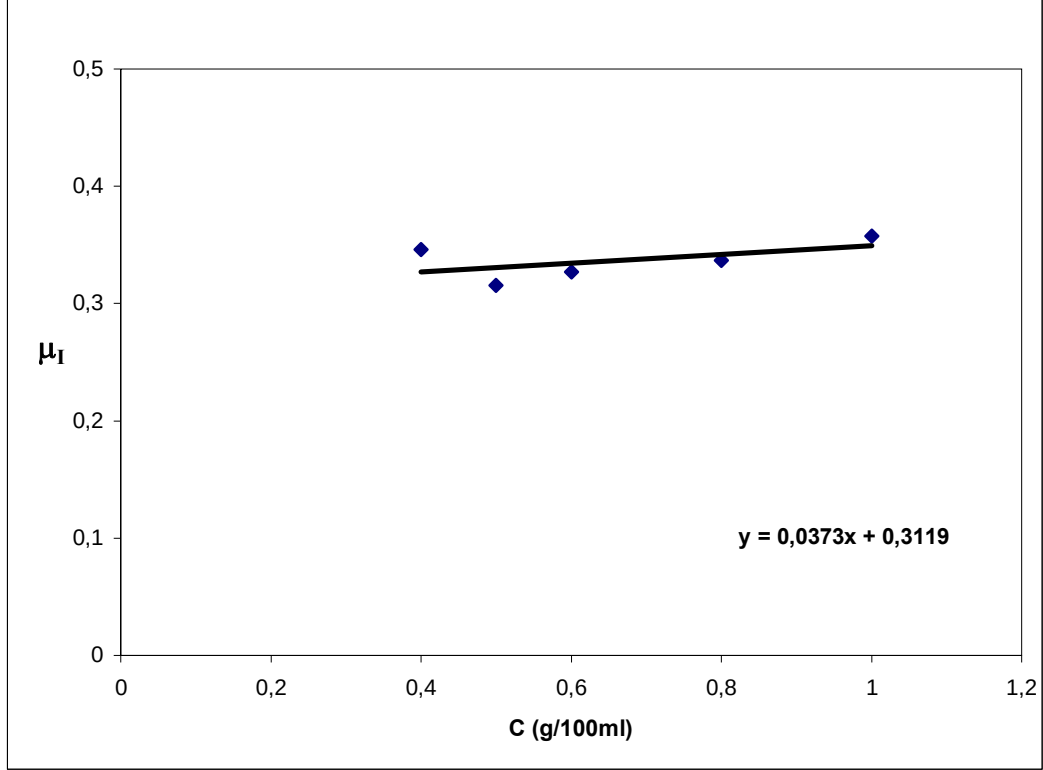
Çizelge 3.1'de %45 dönüşüm ve 65000 g/mol sayıca ortalama molekül ağırlığının hedeflendiği deney şartının son numunesi için yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığı hesap sonuçları görülmektedir.

Çizelge 3.1. Birinci işletim koşuluna ait viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları ($I_0=0,0073$ mol/l, $T_R=102$ °C, $t_f=6800$ sn)

C (g polimer /100ml toluen)	t_k (sn)	μ_r	μ_{sp}	μ_l
0,4	296	1,138462	0,138462	0,346154
0,5	301	1,157692	0,157692	0,315385
0,6	311	1,196154	0,196154	0,326923
0,8	330	1,269231	0,269231	0,336538
1	353	1,357692	0,357692	0,357692

Bulunan indirgenmiş viskozite değerleri Şekil 3.1.' deki gibi polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite değeri (μ) bulunmuştur.

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



Şekil 3.1. Birinci işletim koşuluna ait son numunedeki indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

$$[\mu] = K \bar{M}_v^\alpha$$

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

Grafikten 0,3119 olarak okunmuştur.

$$\bar{M}_v = \left(\frac{0,3119}{7,5 * 10^{-5}} \right)^{1/0,75} = 66876,29 \text{ mol} / L$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALTINDAL, Seçkin
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi/yeri : 04.10.1983 / Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0312 304 33 44
 e-mail : seckin_altindal@yahoo.co.uk

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Böl.	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Böl.	2006
Lise	Halide Edip Y.D.A Lisesi	2001

İş Deneyim

Yıl	Yer	Görev
2009 - ?	GATA Komutanlığı	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Fotoğraf, Sinema, Edebiyat