

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

dr. Németh Sándor

Veszprémi Egyetem

2005.

Veszprémi Egyetem
Folyamatmérnöki Tanszék

Polimerizációs folyamatok és reaktorok matematikai modelljei

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

dr. Németh Sándor

Konzulens

dr. Árva Péter

Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki tudományok Doktori Iskolája

2005.

Polimerizációs folyamatok és reaktorok matematikai modelljei

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a **Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki tudományok**

Doktori Iskolájához tartozóan.

Írta:

dr. Németh Sándor

Konzulens: dr. Árva Péter, a kémiai tudomány kandidátusa

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton **100 %** -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT

ABSTRACT

AUSZUG

BEVEZETÉS

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	2
1.1. POLIMERIZÁCIÓS TECHNOLOGIÁK ÉS REAKTOROK.....	2
1.2. POLIMERIZÁCIÓS REAKTOROK MODELLEZÉSE.....	5
1.2.1. <i>Modellezési koncepció.....</i>	5
1.2.2. <i>Polimerizációs folyamatok fenomenológikus leírása</i>	10
1.2.3. <i>Szemcsemodellek</i>	17
1.2.4. <i>Reaktorok modellezése</i>	20
1.2.4.1. Folytonos rendszerként történő kezelés.....	22
1.2.4.2. Momentum módszerek alkalmazása.....	23
1.2.4.3. Pszeudo-kinetikai sebességi állandók módszere	26
1.3. ÜZEMELTETÉST TÁMOGATÓ RENDSZER.....	29
1.3.1. <i>Hisztorikus adatokon alapuló technikák</i>	29
1.3.2. <i>Hisztorikus (on-line) adatokon alapuló modellek</i>	33
2. POLIETILÉN REAKTOROK MODELLJEI.....	36
2.1. POLIETILÉN REAKTOR VEGYÉSZMÉRNÖKI MODELLJE.....	37
2.1.1. <i>Elemi folyamatok különböző katalizátorok alkalmazása esetében.....</i>	38
2.1.2. <i>A polimerszemcse modellje.....</i>	44
2.1.3. <i>Laboratóriumi reaktor részletes modellje</i>	48
2.1.4. <i>A részletes modell felhasználása, paraméterek identifikálása</i>	55
2.1.5. <i>A laboratóriumi reaktor redukált modellje</i>	61
2.1.6. <i>Ipari, folyamatos üzemeltetésű reaktor modellje.....</i>	66
2.1.7. <i>Szimulációs vizsgálatok a modellek felhasználásának illusztrálására.....</i>	68
2.1.7.1. Laboratóriumi információk felhasználása az üzemi reaktor állapotának becslésére	69
2.1.7.2. Aktivitási profilok hatása a reaktor üzemeltetésére, CSTR-reaktor esetén	71
2.1.7.3. Aktivitási profilok hatása a reaktor üzemeltetésére, kaszkád reaktor	75

2.1.7.4. A módszer alkalmazása katalizátorváltás esetében	77
2.2. ÜZEMELTETÉS SORÁN KELETKEZŐ ADATOKRA ÉPÜLŐ MODELLEK	80
2.2.1. <i>A technológiai rendszer bemutatása</i>	<i>81</i>
2.2.2. <i>Az ipari reaktor állapotának becslése Kalman-szűrővel.....</i>	<i>83</i>
2.2.3. <i>Identifikálás Kalman-szűrő felhasználásával.....</i>	<i>87</i>
2.2.4. <i>Változók közötti összefüggések feltárását segítő modellek.....</i>	<i>93</i>
2.2.5. <i>Többváltozós statisztikai módszerek felhasználása</i>	<i>98</i>
3. A KIDOLGOZOTT MODELLEK FELHASZNÁLÁSA.....	102
3.1. TECHNOLÓGIAI ADATBÁZIS KIALAKÍTÁSA	103
3.2. REAKTOR SZIMULÁTORÁNAK KIALAKÍTÁSA	108
ÖSSZEFOGLALÁS.....	114
IRODALOMJEGYZÉK	117
JELÖLÉSJEGYZÉK	122
TÉZISEK.....	132
THESES.....	138

Kivonat

Polimerizációs folyamatok és reaktorok matematikai modelljei

A dolgozat polimerizációs reakciók, ill. reaktorok matematikai modellezésével foglalkozik. A modell, illetve a modell alapján készített szimulációs program olyan eszköz, amely a kutatás-fejlesztés, üzemeltetés, ill. a reaktortervezés során is felhasználható. E sokrétű felhasználásnak különböző igényeket kell kielégítenie, aminek következtében a kidolgozott eszközök (modellek, számítási algoritmusok, szimulációs programok) is sokfélék. Ilyen megközelítés alapján négy részre bonthatók a dolgozatban bemutatott módszerek.

A kutatási feladatok során cél a lejátszódó elemi folyamatok megismerése. Ilyen típusú feladatok megoldására a lehető legtöbb mérnöki ismeretet (pl. elemi reakciók sebességi egyenlete, stb.) tartalmazó modellt kell felépíteni, amelyhez felhasználható a hierarchikus szemléletű modellezési koncepció. A dolgozat polietilén reaktor részletes modelljét tartalmazza.

Katalizátorok előzetes minősítésének elvégzéséhez a részletes modell túl sok információt tartalmaz. A részletes modellből levezethető redukált modell, amely a katalizátor aktivitási profilja alapján alkalmas módszer lehet az előzetes értékelésre.

Polimerizációs reaktorokban használt katalizátorok aktivitása az átlagos tartózkodási idő alatt is jelentősen változhat. A dolgozat módszert mutat be a laboratóriumi reaktorban meghatározható aktivitásprofil és a folyamatos reaktorban a polimer fázis tartózkodási idő és koreloszlásának ismeretében az ipari reaktorban előállítható termékek mennyiségi és minőségi tulajdonságainak becslésére.

A technológiai rendszerek üzemeltetése során keletkező adatainak feldolgozása történhet on-line és off-line módon. A dolgozat etilén polimerizációs reaktor üzemeltetése során gyűjtött adatok on-line feldolgozására mutat be olyan állapotbecslő módszert, amely alkalmas lehet a ritkán mért változók értékének becslésére. A hisztorikus adatsorok elemzésére bemutatott módszerekkel (SOM, PCA) a különböző időszakokban gyártott termékek, illetve a különböző időszakokban megvalósított termékváltások elemezhetők.

Abstract

Mathematical modeling of polymerization processes and reactors

The subject of this thesis is the modelling of polymerization processes and reactors. The purpose of the research work was to develop different mathematical models for laboratory and industrial polymerization reactors. Rigorous mathematical model of the ethylene polymerization reactor was developed and applied to help the product and process development. First principle model of the laboratory reactor, based on the catalyst activity profile, was also developed in order to help the preliminary selection from different catalyst systems. Information received from laboratory reactors integrated with the residence time distribution of the industrial reactor can be used to estimate the average properties of the polymer powder produced in the continuous industrial reactor. PCA, SOM and Extended Kalman Filter were applied to monitor the operation of an industrial reactor. Some simulation examinations and measurements show the effectiveness of the models and methods.

Auszug

Mathematisches Modellieren der Polymerisierungsprozesse und -reaktoren

Das Thema dieser These ist das Modellieren der Polymerisierungsprozesse und -reaktoren. Der Zweck der Forschungsarbeit war die Entwicklung der unterschiedlichen mathematischen Modelle für Labor und industriellen Polymerisierungsreaktoren. Rigoroses mathematisches Modell des Äthylens Polymerisierungsreaktor wurde entwickelt und angewendet, um die Produkt- und Prozeßentwicklung zu helfen. Erstes Grundregelmodell des Laborreaktors, gegründet an dem Katalysatortätigkeitsprofil, wurde auch entwickelt, um die Präliminarwähler von den unterschiedlichen Katalysatorsystemen zu helfen. Die Informationen, die von den Laborreaktoren erhalten wurden und mit Aufenthaltszeitverteilung des industriellen Reaktors integriert sind, können verwendet werden um die durchschnittlichen Eigenschaften des Polymer-Plastik Puders zu schätzen, die im kontinuierlichen industrieller Reaktor produziert werden. PCA, SOM und Ausgedehnter Kalman Filter wurden angewendet um den Betrieb des industriellen Reaktors zu beobachten. Einige Simulationsprüfungen und -Maße zeigen die Effizienz der Modelle und der Methoden.

Bevezetés

A polimerizáció során lejátszódó folyamatok megismerése, megértése elengedhetetlenül fontos ahhoz, hogy a változó piaci körülményekhez alkalmazkodva folyamatosan lehessen fejleszteni a termékpalettát, és új, esetleg módosított tulajdonságú polimer termékeket állítsanak elő. A termékek felhasználói tulajdonságait döntő mértékben a polimerizációs reakciók körülményei határozzák meg (pl. alkalmazott katalizátor, iniciátor, monomer-, komonomer-, láncátadószer-koncentrációk, hőmérséklet, nyomás). A polimerizációs technológiák a polimerizációs reakciók sokféleségének következtében összetettek, bonyolultak. Jellemzőjük a nagy kapacitás és a szigorú követelmények a technológia üzemeltetési paramétereivel szemben. A polimerizációs technológiákban általában sokféle célra felhasználható műanyag alapanyagot és terméket gyártanak, különböző típusú készülékekben és üzemmódokban. A legnagyobb volumenben gyártott poliolefin műanyagok esetében a folyamatos üzemvitelt alkalmazzák, amelynek során ugyanabban a polimerizációs reaktorban jellemzően 8-10 féle terméket állítanak elő, ezért az üzemeltetés során nem csak a gyártási szakaszokra, hanem a termékváltásokra is szigorú előírások vonatkoznak.

Ahhoz, hogy a terméktulajdonságok és a reagáltatás körülményei közötti kapcsolatot feltárjuk, megismerjük, szükségünk van a polimerizációs folyamatokat leíró különböző információ tartalmú modellekre, amelyek magukba foglalják az elemi polimerizációs reakciók sebességi egyenleteit, a berendezésben lévő különböző fázisok tulajdonságait, a fázisok közötti kapcsolatokat, illetve a fázisok áramlási modelljeit.

A kutatási feladat célja olyan matematikai modellrendszer kidolgozása és alkalmazása, amely felhasználható:

- a különböző aktivitási profilú katalizátorokkal végzett polimerizációk leírására,
- a különböző aktivitási profillal rendelkező katalizátorok folyamatos működtetésű ipari reaktorokban történő felhasználása esetében a reaktorok üzemviteli paramétereinek az optimalizálására,
- az ipari reaktor működése során keletkező információk feldolgozására.

1. Irodalmi áttekintés

A polimerizációs iparág a vegyipar egyik domináns része, amely magába foglalja a nagy mennyiségben gyártott polimereket (poliolefinok, PVC, poliészterek, stb.), és a speciális területek felhasználási igényeit kielégítő nagy hozzáadott értéket tartalmazó műanyagokat (pl. kompozitok, biopolimerek).

A polimerizációs ipar a felhasználói igények kielégítése céljából sokféle alapanyagból (monomerek, komonomerek) különféle technológiák alkalmazásával állítja elő a polimer termékeket, amelyek egy része közvetlenül (PVC), más részük különböző adalékok hozzáadása és granulálás után (poliolefinok) használhatók fel a műanyag termékek előállítására (fólia, cső, fröccsöntött termékek, stb.).

Közös jellemzőjük azonban, hogy a polimer, illetve ezen keresztül a végtermék felhasználási alaptulajdonságai gyakorlatilag a reagáltatás, azaz a polimerizáció során alakulnak ki. Ennek következménye, hogy egyrészt a felhasznált anyagokkal (alapanyagok, segédanyagok, katalizátorok) másrészt a reaktor üzemeltetési paramétereivel szemben nagyon szigorú minőségi követelményeket támasztanak, mert e paraméterek jelentősen befolyásolják a termékek tulajdonságait, ezáltal felhasználhatóságukat.

1.1. Polimerizációs technológiák és reaktorok

A polimerizációs technológiák csoportosítására többféle lehetőség kínálkozik [1, 2, 3]. Csoportosíthatjuk a polimer tulajdonságai alapján, a lejátszódó reakciók mechanizmusa, a reaktor típusa, üzemvitele, a reaktorban jelenlévő egyéb segédanyagok alapján is.

Mint az 1. táblázatból is látható mind a lejátszódó folyamatok, mind a jelenlévő komponensek alapján reaktortechnikailag összetett rendszerekből épülnek fel a polimerizációs technológiák. Azonos polimer termékek előállítása többféle technológiával is történhet.

A legnagyobb mennyiségben előállított termékek közül az ún. kissűrűségű polietilén (LDPE, $\rho_p = 910 - 925 \text{ kg/m}^3$) előállítására használnak gázfázisú fluidágyas

reaktort, zagyfázisú és oldószeres kevert reaktorokat kb. 80 bar alatti nyomástartományban. A polimerizációs reakciók katalizátora különféle Cr-, illetve Ti-tartalmú vegyületek.

LDPE-t nagy nyomáson (2000-3000 bar) oxigén, vagy peroxidvegyületek iniciátorként történő alkalmazásával is állítanak elő kevert tank, ill. csőreaktorban.

1. táblázat Polimerizációs technológiák csoportosítási lehetősége

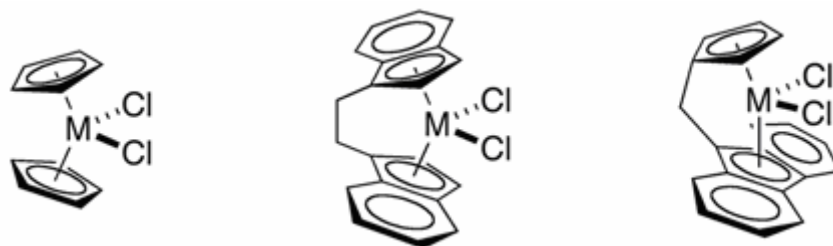
polimer tulajdonságai	kémiai összetétel	homopolimer
		kopolimer
	lánc szerkezete	lineáris
		elágazás (rövid, hosszú)
		térhálós, stb.
	lánc felépítése	addíció
		polikondenzáció
	hő hatás esetén	hőre lágyuló
		hőre keményedő
reakciómechanizmus	ionos	
	szabad gyökös	
	Ziegler-Natta	
	emulziós	
reaktor	típus	kevert tank
		cső
		hurok
		fluidágyas, stb.
	üzemvitel	szakaszos
		folyamatos
jelenlévő segédanyag, monomer halmazállapot, polimer megjelenési forma	tömb	
	szuszpenzió	
	oldószer	
	zagyfázis	
	gázfázis	

Közepes- ($\text{MDPE}, 925 < \rho_p < 940 \text{ kg/m}^3$) és nagysűrűségű polietilén ($\text{HDPE}, \rho_p > 940 \text{ kg/m}^3$) előállítására a zagyfázisú technológiák terjedtek el, ahol kevert tank vagy hurok reaktorokban játszadják le a polimerizációt Cr-, vagy Ti-tartalmú hordozós katalizátor jelenlétében. Ezeknél a technológiáknál a nyomás kisebb, mint 50 bar, a jellemző hőmérséklettartomány 85-110 °C.

Polipropilént (PP) is jellemzően zagyfázisú technológiával állítják elő ún. Ziegler-Natta típusú katalizátorok felhasználásával. A reaktor típusa kevert tank vagy hurok, a zagyosító szer maga a propilén. Létezik ugyanakkor oldószeres és gázfázisú technológia is.

Poliolefinek előállításának legújabb módja a metallocén katalizátorok (1. ábra) használatán alapuló eljárások, amelyek segítségével a felhasználás szempontjából célzottabb (a felhasználás igényeit lényegesen jobban kielégítő) tulajdonságú termékek állíthatók elő [18].

A metallocén katalizátort 1951-ben fedezték fel. Az első metallocén katalizátor lényegében két ciklopentadién molekula által ún. szendvics szerkezetbe foglalt átmeneti fém (Ti, Hf, Zr) vegyületből állt (1. ábra). A metallocén katalizátorcsaládra irányuló kutatások egyes katalizátorokat alkotó fématomokon kívül a ciklopentadién molekulán lévő egyéb funkciós csoportok, illetve a katalizátor hordozó kiválasztására, valamint a lejátszódó elemi folyamatok mechanizmusának megismerésére irányulnak. Polimerizációra a gyakorlatban is használható katalizátort az 1980-as évek elején fejlesztették ki, míg az első LDPE-t előállító technológia az 1990-es évek elején kezdett működni. Azóta a többi poliolefin előállítására is kidolgozták a megfelelő technológiát. Jelenleg a termelt poliolefinek néhány százaléka készül metallocén katalizátorral, és az előrejelzések szerint 2006-ban éri el a 20 %-ot [4, 5, 18].



1. ábra Metallocén katalizátorok, (ahol M=[Ti, Hf, Zr]) [18]

PVC előállítására jellemzően szakaszosan üzemeltetett kevert reaktorban szuszpenziós, vagy emulziós technológiát használnak. A polimerizációs reakciót szabad gyökök iniciálják, amelyek azo-, vagy peroxid vegyületek bomlásakor keletkeznek [1, 3].

A PVC-hez hasonlóan a polisztirolt (PS) is gyökös mechanizmusú polimerizációban szuszpenziós és emulziós technológiával állítják elő. Mivel a PVC-vel ellentétben a PS jól oldódik a monomerében ezért elterjedten alkalmazzák a tömbpolimerizációt is, jellemzően folyamatosan üzemeltetett kevert tankreaktorok, reaktor kaszkádok felhasználásával [1, 3].

1.2. Polimerizációs reaktorok modellezése

Az előző fejezetből látható, hogy a nagyon sokféle polimer termék előállítására különböző típusú reaktorokat, berendezéseket, technológiákat alkalmaznak. Közös jellemzőjük, hogy a rendszerben nagyon nagyszámú kémiai komponens (monomer, komonomer, láncmódosító szerek, növekvő és lezárt láncok, oldószer, szuszpendáló szer, katalizátor, kokatalizátor) található különböző fázisokban (gőz-, folyadék-, szilárdfázis), ahol a kémiai komponensek között bonyolult reakciórendszer alakul ki.

A polimerizációs reakciók általában erősen exotermek, a termék tulajdonságait a hőmérséklet és a komponensek koncentrációi is jelentősen befolyásolják.

Látható, hogy, ha meg akarjuk ismerni, pl. a reaktor üzemeltetés körülményei és a termék tulajdonságok közötti kapcsolatot, akkor olyan részletességű matematikai modelleket és számítási algoritmusokat kell kidolgozni, amelyek integráltan kezelik az elemi reakciókinetikai ismereteket, a fázisok tulajdonságainak számítására szolgáló termodinamikai modelleket, a fázisok közötti kapcsolatokat leíró transzportelméleti összefüggéseket, valamint a reaktortechnikára jellemző ismereteinket. Ez a komplex rendszer egy lépésben nehezen írható le, ezért célszerű az ún. hierarchikus modellezési technika alkalmazása, amelynek koncepcióját a következő fejezetben mutatom be.

1.2.1. Modellezési koncepció

A kémiai technológiai rendszerek matematikai leírására az irodalomban különböző módszerek terjedtek el. A Veszprémi Egyetem Folyamatmérnöki Tanszékén Árva Péter vezetésével [6-9] kidolgozott modellezési koncepció a modellezést a kémiai technológiai objektumok és azok közötti kapcsolatok teljes leírásaként értelmezi, amely magában foglalja a rendszerelmélet fogalmait, módszereit, a termodinamikai és a gazdasági törvényszerűségeket visszatükröző összefüggéseket. Számos kémiai

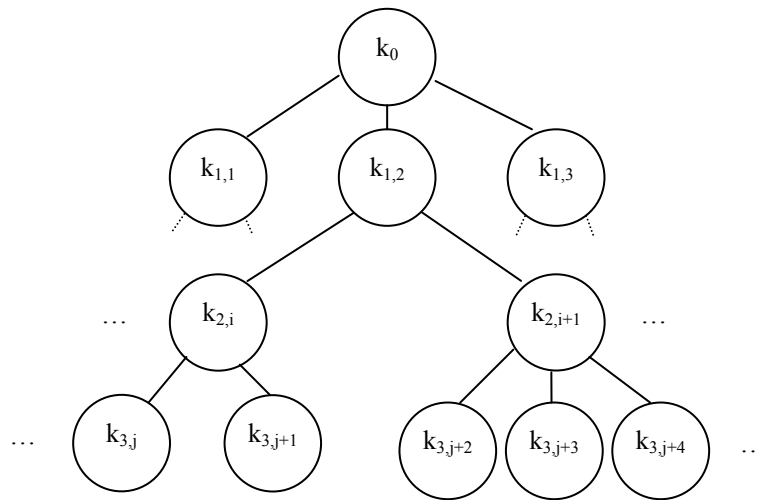
technológiai objektum matematikai modelljének analízise során a modellezés alapelveit az alábbiak szerint foglalták össze [6, 9]:

1. A kémiai technológiai objektum sorozatosan felbontható úgy részekre, hogy egy (rész)objektum sajátosságai autonóm módon feltárhatók azon objektumoktól függetlenül, amely objektumoknak az adott objektum része, ill. amely objektumok az adott objektumnak részei.
2. A sorozatos felbontásnál céloksági viszonyok mindig megszabják azt a legalacsonyabb szintet, amelynél a felbontás művelete befejezhető, s ezen a legalacsonyabb szinten elhelyezkedő objektumokat ismertnek kell feltételezni.
3. A sorozatos felbontás (dekompozíció) eredményeképpen kapott objektumokat ok-okozati („alulról–felfelé” ható) ill. cél-okági („felülről–lefelé” ható) kapcsolatok szervezik egésszé, továbbá az ok-okozati viszonyok feltárásánál közvetetten céloksági szempontok is hatnak ("modellezési relativizmus").
4. Bármely (rész)objektum, a közvetlen felbontásból adódó (alacsonyabb hierarchiájú) részobjektumok és e részobjektumok közötti kölcsönhatások analízisen keresztül ismerhető meg.
5. A folytonos és diszkrét dialektikájára alapozva, bizonyos feltételek teljesülése esetén az eredendően diszkrét részekből összetehető objektum folytonosként kezelhető.
6. A hierarchikusan egymáshoz rendelt két rendszer kapcsolata egy hierarchia paradoxonon nyugszik, amely azt fejezi ki, hogy a felsőbb (hierarchiájú) szint elvileg nem függetleníthető az alsóbb (hierarchiájú) szinttől, ugyanakkor a szintek autonómiáját feltételezve a felsőbb szint (önmagában) zárt modelljével lehet számolni.
7. Egy-egy (rész)objektum megismerésénél érvényesül az addíció elve, amely azt fejezi ki, hogy a korábbi ismeretekhez új ismeretek hozzátehetők ill. elvehetők.

A vizsgált objektum sorozatos felbontása során kapott részobjektumokat és a közöttük lévő kapcsolatokat a szerzők [7] kódolták. A részobjektumok K kódhalmazán értelmeztek egy ρ tartalmazási relációt, amely szerint $(k_1, k_2) \in \rho$ akkor és csak akkor,

ha $k_1, k_2 \in K$ és a k_2 -kódú objektum a k_1 -kódú egyszeri, vagy többszöri felbontásával állítható elő. A ρ tulajdonsága miatt $\langle K, \rho \rangle$ egy farendezés, amely alapján az alábbi pozíciókat definiálták (2. ábra):

1. k legalacsonyabb szintű (atomi) pozíciójú, ha $k \in \min(K)$; [pl. $k_{3,1}, \dots, k_{3,j}; k_{3,j+1}, \dots$];
2. k rendszer pozíciójú, ha $k \in K \setminus \min(K)$; [pl. $k_0, k_{1,1}, \dots, k_{2,1}, \dots$, kivéve $k_{3,1}, \dots, k_{3,j}, \dots$];
3. k alrendszer pozíciójú (k_1 -hez képest), ha $k, k_1 \in K$ és $(k_1, k) \in \rho$; [pl. $k_{2,i}$ alrendszer k_0 -nak];
4. k elem pozíciójú (a k_1 -hez viszonyítva, azaz k_1 és k a rendszer eleme viszonyban állnak), ha $k_1, k \in K$ és $(k_1, k) \in \rho / \rho^2$; [pl. $k_{2,i}$ és $k_{2,i+1}$ eleme $k_{1,2}$ -nek];
5. k és k_1 részrendszerek, ha $\exists k_2 \in K$, amelyhez képest k és k_1 elem, pozícióban vannak [pl. $k_{1,1}, k_{1,2}$ és $k_{1,3}$].



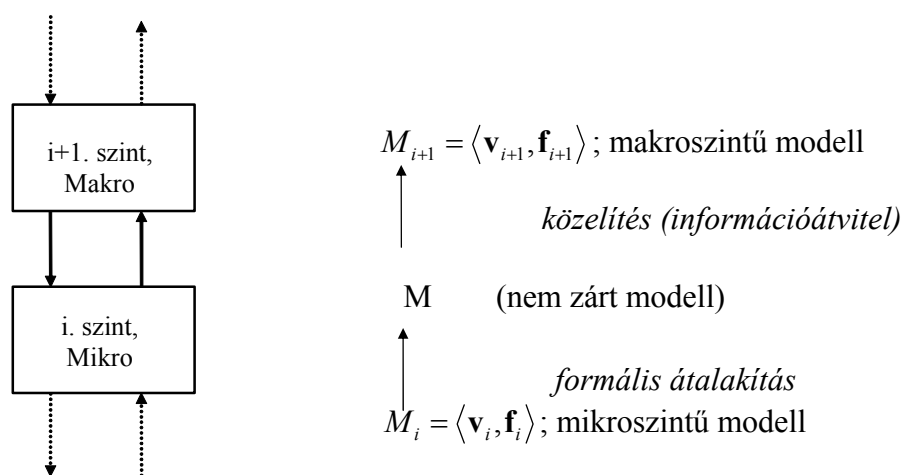
2. ábra Hierarchikus rendszer

A felbontás során kapott atom pozíciójú elemek modelljeit ismertnek tételezték fel, amelyek szintézisével a részrendszerek ill. a teljes rendszer modellje generálható. Mivel a modellt egy relációs rendszerként - változók és a változókon értelmezett összefüggések kettőseként - értelmezték, a rendszer modelljének előállítása a rendszer változóinak és összefüggéseinek a megadását jelenti.

A dekomponálás során a kémiai technológiai objektumokat célszerűen tipikus hierarchiaszintek szerint bontották fel. A szerzők az alábbi tipikus hierarchiaszinteket definiálták [6, 7]:

- kémiai technológiai rendszer;
- összetett műveleti egység;
- műveleti egység;
- berendezés;
- berendezéselem;
- fázis;
- fáziselem;
- kémiai komponens.

Tekintsük a 3. ábrán látható hierarchikus rendszer egy tetszőleges mikro- és makroszintjét, ahol a mikro ill. a makro jelző két közvetlenül kapcsolódó hierarchia szintet jelöl. A szintek matematikai modellje leírható egy relációs rendszerként, $M = \langle \mathbf{v}, \mathbf{f} \rangle$, ahol $\mathbf{v}$ a változók $\mathbf{f}$ az összefüggések halmaza. Legyen M_i a mikro, M_{i+1} a makro szint modellje.



3. ábra A hierarchiaszintek közötti információs kapcsolat.

A bemutatott modellezési koncepció szerint az objektum modellrendszerét a legalacsonyabb szinten álló, atom pozíciójú objektumok modelljeiből kiindulva lehet felépíteni. Egy i -edik és $(i+1)$ -edik szint viszonylatában tehát $M_i = \langle \mathbf{v}_i, \mathbf{f}_i \rangle$ mikroszintű leírásából kell kiindulni és előállítani az $M_{i+1} = \langle \mathbf{v}_{i+1}, \mathbf{f}_{i+1} \rangle$ makroszintű modellt.

Első lépésként az ún. rendszerváltozókat kell definiálni, amelyek a makroszint $\mathbf{v}_{i+1}$ változóinak részhalmazát jelentik. A definíció egyenletek felhasználásával a mikroszintű modellből a makroszintű modell előállítható. Ugyanakkor a makroszintű modellben a mikroszintű modell változói is megjelenhetnek, tehát a modell a makroszintű változókra nézve nem lesz zárt. Cél egy olyan modell előállítása, amely a makroszintű változókra nézve zárt. A művelet azon lépését, amelynek célja a zártsági feltétel biztosítása, információátvitelnek nevezték el. Az információátvitelt különböző közelítések felhasználásával valósították meg.

Az előzőek alapján a szerzők az alábbi hierarchia paradoxont fogalmazták meg [6-9]:

1. A makroszint M_{i+1} modellje általában nem függetleníthető a mikroszint M_i modelljétől.
2. A hierarchiaszintek autonómiáját feltételezve a makroszint M_{i+1} modelljét a mikroszint modelljétől függetlenül oldották meg.

Az információátviteli probléma megoldása során a különböző közelítések miatt információtorzulás is fellép. Az M_{i+1} modell tehát csak közelítése az M modellnek, azzal nem ekvivalens.

A tipikus hierarchiaszintek vizsgálatának tapasztalatai alapján az információátviteli probléma megoldását a szerzők az alábbiak szerint jellemzik:

1. Információtorzulás lép fel.
2. Új törvényszerűségeket és tulajdonságokat kell értelmezni.
3. Az új törvényszerűségek és tulajdonságok -vegyésszmérnöki szempontból- tartalmi és formai oldalról identifikálhatók.
4. Az információátviteli problémának általános megoldása nincs.

Az előzőekben ismertetett információátvitelről a mikroszint → makroszint reláció került előtérbe, holott a fordított irányú kapcsolattal is számolni kell pl. amikor a makroszintű mérésekből a mikroszintű modell paramétereit próbáljuk meghatározni.

A szerzők a kidolgozott modellezési koncepció alapján számos technológia és műveleti egység analízisét végezték el [10-13].

1.2.2. Polimerizációs folyamatok fenomenológikus leírása

Ha ez előző fejezetben ismertetett modellezési koncepciót szeretnénk felhasználni a polimerizációs reaktorok leírására, akkor a tipikus szinteknek megfelelően, először dekomponálni kell a rendszert olyan mértékig, ahol már ismerjük, fel tudjuk írni, az adott elemi részrendszer modelljét. Ez a szint a kémiai komponensek szintje [14].

Polimerizáció során jelenlévő kémiai komponensek nagy száma, illetve a közöttük lévő bonyolult kölcsönhatások miatt összetett reakciókinetikai modelleket publikálnak az irodalomban. A nehézséget az okozza, hogy a polimerizáció egyes elemi lépései nem teljesen tisztázottak, különösen abban az esetben, ha a katalizátor szilárd hordozón van jelen a rendszerben. Ezt az információhiányt úgy küszöbölik ki, hogy nem a tényleges reakció mechanizmus leírása a cél, hanem olyan részletességű sebességi egyenletek megalkotása, amelynek paramétereit laboratóriumi mérések alapján meg lehet határozni. E mellett a sebességi egyenleteknek olyan részletességűeknek kell lenniük, hogy azok alkalmasak legyenek a kulcsváltozók nyomon követésére, valamint a kísérleti paraméterek és a terméktulajdonságok közötti kapcsolatok feltárására.

Polimerizációs folyamatok matematikai leírása az 1950-es években kezdődött. Az első összefoglaló munka vinil monomerek szabadgyökös mechanizmusú polimerizációjának leírásával foglalkozott [15].

Azóta eltelt időszakban, köszönhetően, a mérés technika fejlődésének is, számos új, több információt tartalmazó modell jelent meg az irodalomban. Ezek közül mutatom be a legjelentősebb eredményeket:

1. Harmon Ray professzor és munkatársai több mint 10 éven keresztül publikáltak egy 15 cikkből álló sorozatot [16] az olefinek heterokatalitikus polimerizációjáról, amelyekben foglalkoztak:

- a katalizátor aktív elemével, katalizátor hordozójával,
 - a jelenlévő komponensek koncentrációinak a hatásával,
 - a nyomás és a hőmérséklet szerepével,
 - a kialakuló mikro- és makroszemcsék képződésének körülményeivel,
 - a termék tulajdonságok és üzemeltetési paraméterek közötti kapcsolat feltárásával.
2. Archie Hamielec professzor munkásságának tiszteletére az Ind. Eng. Chem. Res. folyóirat különszámot jelentetett meg [17], amelyben összefoglalták
- a szabad gyökös mechanizmusú vinil monomerek homo- és kopolimerizációjának leírására kidolgozott modelleket,
 - a szuszpenziós és emulziós polimerizációk modellezésének főbb kérdéseit, az ún. gélhatás kezelését,
 - a polimer összetételének becslését, a kialakuló polimer szemcseméret, ill. szemcseméret eloszlás meghatározását,
 - a modellek paramétereinek identifikálását.
3. Kaminsky professzor az egyik kidolgozója és vezető kutatója a metallocén bázisú olefin polimerizációnak [18]. Összefoglaló munkájában áttekintette
- a különböző típusú aktív elemet tartalmazó metallocén katalizátorok polimerizációs képességét,
 - foglalkoztak a homo-, és hetarokatalízis,
 - a homo- és kopolimerek előállításának kérdéseivel,
 - a különböző felhasználói igényeket kielégítő, előre definiált tulajdonságokkal rendelkező polimerek előállításához szükséges katalizátorrendszer megtervezésével.

A polimerizációs szakirodalom az említetteken kívül hatalmas mennyiségű információt tartalmaz a különböző elemi reakciók leírására. Ugyanakkor formális kezeléssel a különböző típusú monomerek különböző mechanizmusú polimerizációjára hasonló elemi lépésekből álló séma illeszthető rá. A következőkben a szabadgyökös, és az aktív fém elemű katalizátorok (Phillips, Ziegler-Natta,

metallocén) használata során lejátszódó polimerizáció formál kinetikai leírására mutatók be példát, kiemelve az egyes mechanizmusok közötti különbségeket.

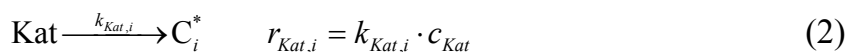
Az elemi polimerizációs reakciók az alábbi csoportokba sorolhatók: aktiválódás, láncindítás, láncnövekedés, láncátadás és lánczáródás [3].

Katalizátor rendszer aktiválódása:

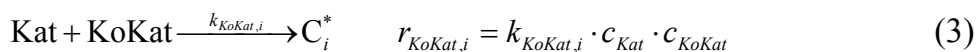
Gyökös mechanizmusú polimerizációnál iniciátort, vagy iniciátorok elegyét (I) használják a polimerizáció indítására. Ezek általában azo, vagy peroxid típusú vegyületek, amelyek termikus bomlásakor szabad gyök (I^*) keletkezik. A szabad gyök képes a monomer (M), vagy a komonomer (KM) molekulákkal reagálni [19-20].



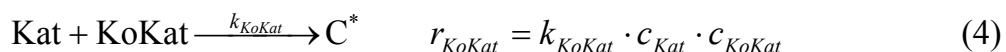
Fém tartalmú katalizátoroknál (Kat) a fém aktiválódhat a monomer jelenlétében (pl. Phillips króm-tartalmú (króm-oxid formában) katalizátort etilén polimerizációjakor a monomer redukálja, amelynek eredményeként polimerizációra képes formába kerül a katalizátor rendszer (C^*)). Hordozós katalizátor esetében a felületen nem egyféle aktivitással rendelkező aktív hely keletkezik, hanem többféle, azaz többféle polimerizációs képességű góc, vagy ún. prekursor (C^*_i) keletkezik [3].



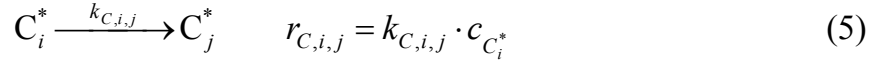
Ziegler-Natta katalizátorok esetében kokatalizátort (KoKat) is alkalmaznak az aktiválást elősegítendő célból, így sokkal gyorsabban kialakul a láncindításra képes aktív centrum mind az előző esetben [3].



Metallocén katalizátorok esetében csak egyféle típusú aktív hely alakul ki kokatalizátor jelenlétében [18].

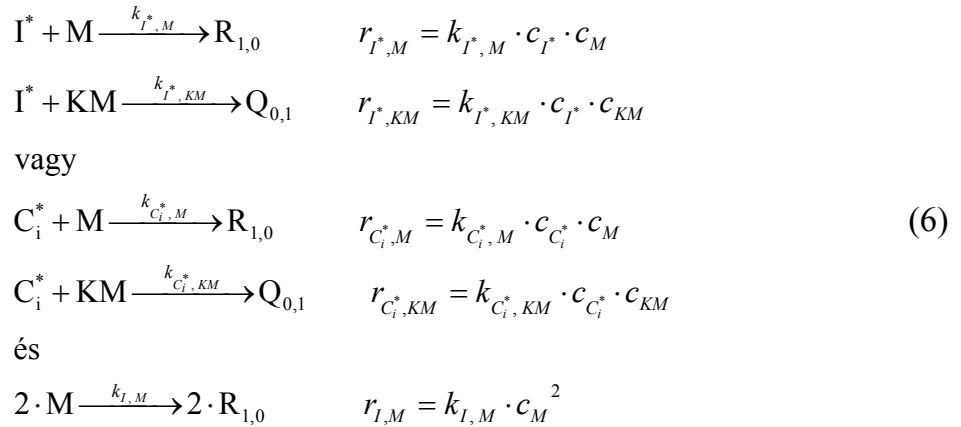


Az aktiválódási lépés mellett megfigyeltek olyan jelenséget is, hogy a különböző aktivitású helyek egymásba át tudnak alakulni ezáltal más-más szerkezetű polimerláncok előállítására lesznek képesek [21]:



Láncindítás:

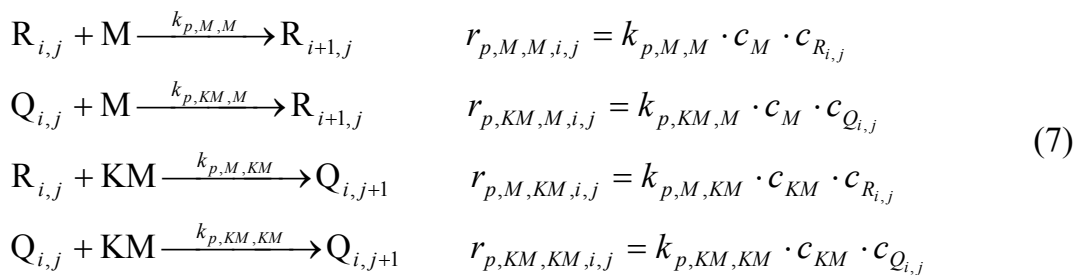
Szabad gyökös polymerizációban az iniciátor gyök képes reagálni a jelenlévő monomer, vagy komonomer molekuláival, amelynek eredményeként növekedésre képes lánc keletkezik [19, 20]. Fémtartalmú katalizátorok esetében az ún. prekursor (C^*) reagál a monomer, vagy a komonomer molekuláival [18]. Néhány monomer (pl. sztirol) képes termikus hatásra is polymerizálódni. [19].



ahol $R_{i,j}$ és $Q_{i,j}$ i darab monomer és j darab komonomer molekulából álló növekedésre képes lánc ahol a lánc végén monomer, illetve komonomer molekula van.

Láncnövekedés:

Láncnövekedés során a növekedni képes polimerláncához monomer, vagy komonomer molekula kapcsolódik, ezáltal növelve a polimerlánc hosszát [18]:



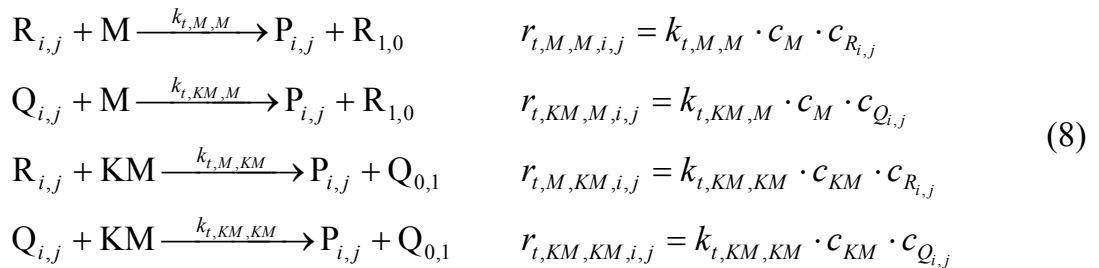
Láncátadás:

A láncnövekedési reakció mellett, azzal párhuzamosan, a növekedni képes polimerláncok a rendszerben jelenlévő komponensekkel láncátadási reakciókban is részt vesznek. Ennek során keletkezik, egy hosszú lezárt, további növekedésre nem képes polimer ($P_{i,j}$), illetve egy rövid, növekedésre képes polimer lánc. E reakciók segítségével lehet a polimerlánc szerkezetét befolyásolni, például láncátadászerek hozzáadásával.

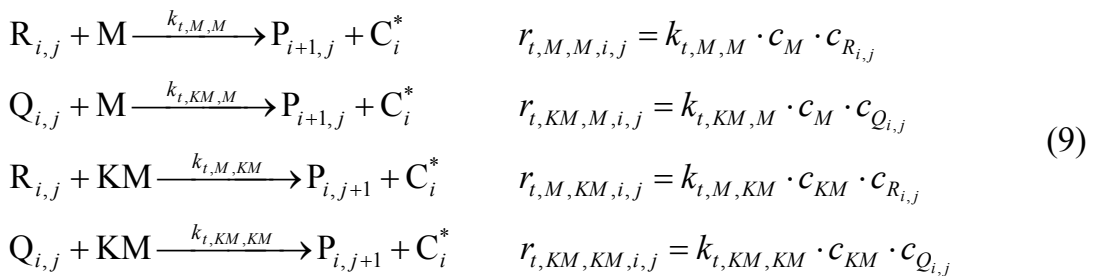
Szabad gyökös mechanizmusú polimerizációnál általában azt feltételezik, hogy a keletkező rövid lánc az egyes polimerizációs fokú ($R_{1,0}; Q_{0,1}$) növekedésre képes lánc, míg fémtartalmú katalizátorok esetében a prekursor válik le a láncról (C^*) és így képes újabb polimerláncot felépíteni [16, 18, 22]. Ettől az elképzeléstől eltér a polimerre történő láncátadás (long-chain branching), ahol a növekvőképes láncról az aktív hely átkerül egy már lezárt láncra, ami további növekedésre lesz képes, míg az eredeti aktív lánc dezaktiválódik [23].

láncátadás monomerre, komonomerre

gyökös mechanizmus

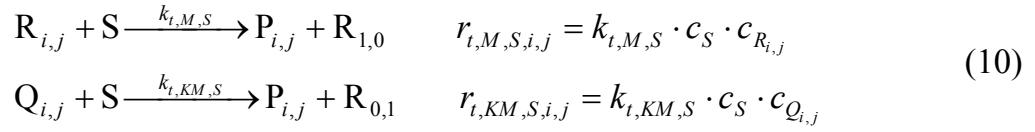


fém-tartalmú katalizátor, Ziegler-Natta, metallocén

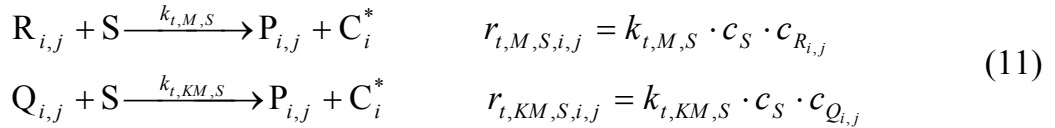


láncátadás láncátadószerre (S)

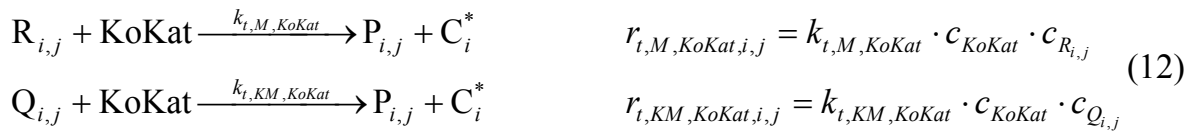
gyökös mechanizmus



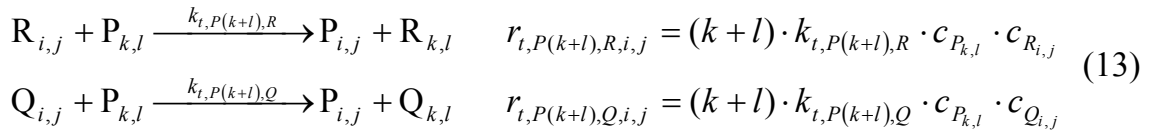
fém tartalmú katalizátor, Ziegler-Natta, metallocén



láncátadás kokatalizátorra



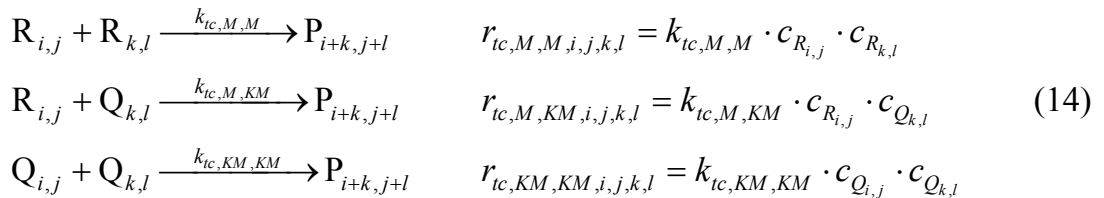
láncátadás lezárt polimer láncra



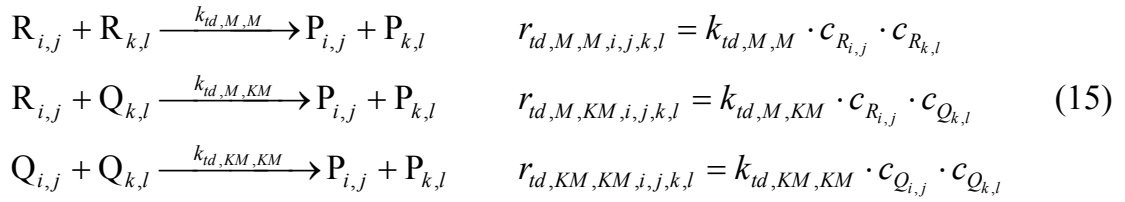
Láncletörés:

Szabad gyökös mechanizmus esetében feltételezzük, hogy két növekvő képes polimer lánc reagál egymással aminek eredményeként kombináció esetén egy, diszproporcionálódás esetében pedig két lezárt polimerláncot kapunk.

láncletörés kombinációval



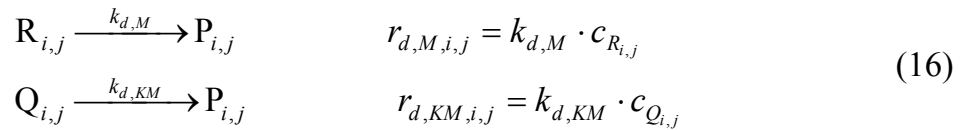
láncletörés diszproporcionálódással



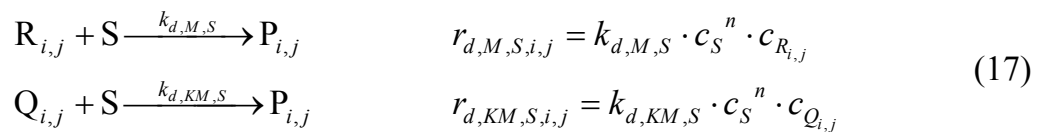
Vinil monomerek (pl. vinil-klorid) polimerizációjakor megfigyelték, hogy a reakció előrehaladásával a polimerizáció sebessége gyorsul. Ennek magyarázatára többféle elképzelést is megfogalmaztak, amelyek közül a legelterjedtebben az ún. gél-hatást, vagy Tromsdorff-hatást alkalmazzák a jelenség leírására. Az elképzelés szerint az egyre viszkózusabb közegben a nagyméretű növekedésre képes molekulák relatív mozgékonyasága a kis molekulatömegű monomeréhez képest lecsökken, ami a láncletörési és láncnövekedési sebességek arányának megváltozását eredményezi. Formálisan ezt a jelenséget úgy kezelik le, hogy a letörési reakciók sebességi állandóit (k_{tc} , k_{td}) korrigálják $g(x)$ konverziótól, esetleg $g(x, T)$ konverziótól és hőmérséklettől függő összefüggésekkel [19, 20].

Dezaktiválódás:

Polimerizáció során megfigyelték, hogy a katalizátoroknak a kísérletek, gyártások során időben csökken az aktivitása. E jelenség formális leírására javasolták a spontán deaktiválódás figyelembevételét a feltételezett reakció rendszerben a következő formában:



A katalizátorok produktivitását befolyásolhatják a rendszerben jelenlévő komponensek is. Pl. olefin polimerizációnál ismert jelenség, hogy a láncátadászserként jelenlévő hidrogén nem csak láncátadási, hanem lánczáródási reakciókban is részt vesz:



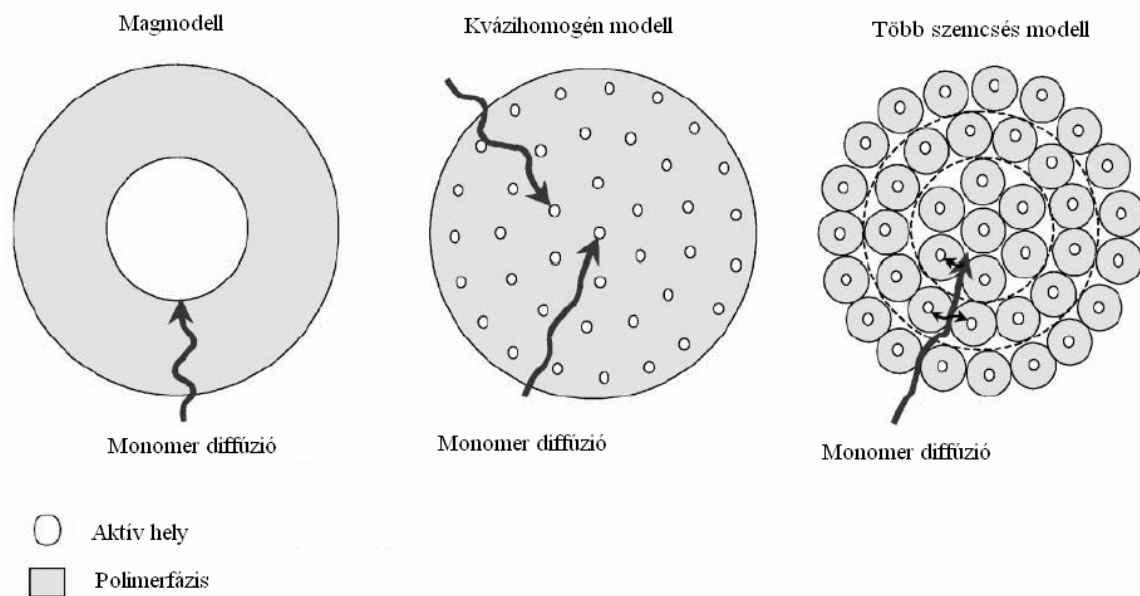
Ezekon kívül a rendszerben lévő szennyező komponensek is reagálhatnak a növekvőképes láncsal, az iniciátorral, az iniciátor gyökkel, blokkolhatják a katalizátor aktív elemét, stb.

1.2.3. Szemcsemodellek

Az előző fejezetben bemutatott polimerizációs folyamatok során képződő polimer molekulák, vagy a jelenlévő oldószerben (oldószeres polimerizáció) esetleg magában a monomerben (tömb polimerizáció) oldott állapotban maradnak, vagy szilárd fázis formájában kiválnak. Számos esetben a folyamatokat indító katalizátor komponenseit eleve szilárd hordozóra viszik fel, ezáltal segítve elő a polimerszemcse képződését. A katalizátor szemcse morfológiai tulajdonságai visszatükröződnek a polimer termékek szemcseméret-eloszlásában, a szemcse morfológiai tulajdonságaiban is, amelyek befolyásolják a polimer további feldolgozhatóságát. Pl. poliolefinok előállításakor azért használnak szilárd hordozós katalizátort, mert ezzel elősegítik a szemcseképződést, aminek eredményeként a polimer fázist a folyadékfázistól könnyebben el lehet választani. Az iparban alkalmazott katalizátorszemcsék mérete jellemzően a 10-100 μm tartományba esik. A polimerizáció során az alkalmazott technológiától függően 0,5-3 mm polimerszemcsék keletkeznek [1, 3].

Ahhoz, hogy a polimerizációs reakciók le tudjanak játszódni, a folytonos fázisban lévő komponenseknek (monomer, komonomer, láncátadószer) el kell jutniuk a katalizátor aktív helyeire, ahol beépülnek a polimerláncba. Kezdetben a szilárd-folytonos határrétegen, majd a pórusokban kell diffundálni a komponenseknek, hogy eljussanak az aktív helyekig. A képződő polimer beborítja a katalizátor felületét, ill. kitölti a pórusait, ami szintén gátolja a reagensek diffúzióját. További jelenség, hogy a keletkező polimer néhány másodperc után teljesen kitölti a katalizátor pórusait, aminek következtében, ha a hordozó anyaga nem kellően szilárd, felrobbantja a szemcsét. Ezeket a szemcséket nevezik mikroszemcséknek. A katalizátorszemcsék fragmentálását az iparban, több esetben szabályozott körülmények között ún. előpolimerizációs reaktorokban hajtják végre [3]. Ha a katalizátorszemcse egyben marad, akkor a komponenseknek megnő a diffúziós útja az aktív helyekig, aminek eredménye lehet a látszólagos reakciósebesség-csökkenés.

A polimerszemcsék leírására az alábbi ábrán látható három modell típus terjedt el:



4. ábra Szemcsemodellek [58]

Az előző ábrán látható első szemcsemodell az ún. magmodell. Itt azt feltételezzük, hogy a katalizátorszemcse nem fragmentálódik, az aktív helyek a szemcse felületén helyezkednek el, illetve a keletkező polimer a szemcse külső felületére épül rá. A komponenseknek ezen a polimer rétegen kell bediffundálniuk az aktív helyekig. Amíg a polimerréteg vékony, feltételezhető, hogy a komponensek koncentrációi az aktív helyen megegyeznek a felületi koncentrációval, amelynek következtében szűk molekulatömeg-eloszlású termék keletkezik. A polimerizáció előrehaladtával a polimer rétegvastagsága megnő, ami a komponensdiffúzióval szembeni ellenállás növekedéséhez vezet. Ennek eredményeként a komponenseknek különböző koncentráció profiljai alakulnak ki a polimerrétegben, így az aktív helyen is más-más koncentrációk lesznek, mint a felületen, azaz heterogénebb, szélesebb molekulatömeg-eloszlással jellemezhető polimer képződik. A magmodell viszonylag egyszerű, de csak korlátozott körben alkalmazható, ugyanis a polimerszemcse belső struktúráját nem tükrözi vissza [59].

A második modell a heterokatalitikus reakcióknál ismert ún. kvázihomogén szemcsemodell [60] analógiája, amely szerint katalizátorszemcse aktív centrumai a polimer fázist kvázi homogén módon töltik ki. A reagenseknek e polimer fázison

keresztül kell eljutni az aktív centrumokig, ahol lejátszódnak az elemi polimerizációs reakciók. Ez a modell sem kezeli a katalizátor szemcse fragmentálódását, illetve nem ad magyarázatot a keletkező polimerszemcsék heterogenitására [61].

A harmadik típusú ún. többszemcsés modell adja a heterokatalitikus polimerizáció során képződő polimerszemcsék struktúrájának legjobban megfelelő képet. Az előző ábrán látható, hogy a polimerszemcse két részből áll. Az ún. mikroszemcsék a katalizátor szemcse fragmentálódásakor képződnek. A fragmentálódott katalizátor szemcse felületén helyezkednek el az aktív centrumok, amelyet lezárt, illetve növekedésre képes polimer láncok vesznek körül. Ha ilyen formában képzeljük el a mikroszemcsét, akkor annak leírására a kis méret miatt felhasználható a magmodell. A mikroszemcsék agglomerizációjával keletkezik az ún. makroszemcse, vagy polimerszemcse [59]. Látható, hogy a polimerizációs folyamatok lejátszódását az alábbi részfolyamatok befolyásolják: komponensek diffúziója a makroszemcse pórusaiban, átadás a mikroszemcse felületére, diffúzió a mikroszemcsében, kémiai reakciók a mikroszemcse aktív centrumában. A mikroszemcsében lévő aktív helyen keletkező polimer hatására a mikro-, illetve a makroszemcse mérete is növekszik. Gömbként elképzelve a makro- és a mikroszemcséket a monomer koncentrációja az alábbi módon számítható.

Makroszemcse modellje:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{M_s}}{\partial t} - \frac{1}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial r_s} \left(D_{S,M} \cdot r_s^2 \frac{\partial c_{M_s}}{\partial r_s} \right) - R_{p,V} &= 0 \\ t = 0 \quad c_{M_s}(r_s, t = 0) &= c_{M_s}^0 \\ r_s = 0 \quad \frac{dc_{M_s}}{dr_s} &= 0 \\ r_s = R_s \quad D_{S,M} \cdot \frac{dc_{M_s}}{dr_s} &= \beta_M \cdot (c_{M_F} - c_{M_s}) \end{aligned} \quad (18)$$

Mikroszemcse modellje:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_{M_p}}{\partial t} - \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(D_{p,M} \cdot r_p^2 \frac{\partial c_{M_p}}{\partial r_p} \right) &= 0 \\
 t = 0 \quad c_{M_p}(r_p, t = 0) &= c_{M_p}^0 \\
 r_p = r_c \quad 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot D_{p,M} \frac{dc_{M_p}}{dr_s} &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3 \cdot R_{p,c} \\
 r_p = R_p \quad D_{p,M} \cdot \frac{dc_{M_p}}{dr_p} &= \beta_{p,M} \cdot (c_{M_s} - c_{M_p}) \\
 R_{p,c} &= \sum_j v_j \cdot r_j
 \end{aligned} \tag{19}$$

ahol M, p, s és c index a monomert, a mikro- és a makroszemcsét, illetve a mikroszemcse magját jelenti, D az effektív diffúziós állandó, r a szemcseméret, $R_{p,c}$ a monomer bruttó reakciósebessége, β a komponensátadási tényező.

Az előző két modellben szereplő komponens koncentrációkkal analóg módon lehet felírni a radiális hőmérséklet-profil számítására szolgáló mérlegegyenleteket is [58].

Az előzőekben bemutatott szemcsemodellel kapcsolatban az irodalomban számos publikációt találhatunk, amelyeknek kiváló összefoglalója McKenna és Soares munkája [58].

1.2.4. Reaktorok modellezése

Az előzőekben bemutatott részletes reakcióséma alapján lehet a polimerizációs reaktorok különböző információ tartalmú matematikai modelljeit előállítani. Az ún. hierarchikus modellezési szemlélet alapján mindig az adott tipikus szinten definiált elemek modelljeit és a közöttük lévő kapcsolatot kell definiálni (változókra felírt mérleg-, állapotegyenleteket), majd ezen ismeretek birtokában algoritmikus módon generálható az eggyel magasabb hierarchia szinten lévő részrendszer modellje [9].

Polimerizációs reaktorok modellezésénél az alábbi hierarchia szintek modelljeinek generálása után juthatunk el a reaktor modelljéhez [14]:

- kémiai komponensek: a rendszerben lévő összes kémiai komponens számbavétele, komponensek közötti kémiai reakció felírása, sebességi egyenletek meghatározása

- termodinamikai fázisok: fázisok tulajdonságainak definiálása, fázisok közötti kapcsolatok feltárása, fázison belüli források leírása
- berendezés modellek:
 - reaktor belső terének modellje: fázisok áramlási modelljének meghatározása
 - reaktor külső terének (pl. köpeny) modellje
 - a külső és belső tér közötti kapcsolat modellje
- polimerizációs reaktorrendszer modellje:
 - különböző berendezések modelljei (pl. reaktor, kondenzátor, stb.)
 - berendezések közötti kapcsolat modelljei

A polimerizációs reaktorok modelljeinek előállításakor, más vegyipari reaktorok modellezéséhez hasonlóan, felhasználhatjuk az adott rendszerre érvényes termodinamikai (állapotegyenletek), áramlástani, transzport, és átadási modelleket.

A polimerizációs reaktorok modellezésénél a nehézséget a komponensek, és a komponensek közötti elemi kémiai reakciók nagy száma okozza. A növekedésre képes ($R_{i,j}$ és $Q_{i,j}$) és a lezárt ($P_{i,j}$) polimerláncok száma nagy, az i és j indexek egytől több százazres érték között változhatnak. Ha nyomon szeretnénk követni részleteiben a polimerizációs folyamatokat, akkor e komponensek mindegyikére mérlegegyenletet kellene felírni, ami számítástechnikailag kezelhetetlen problémát okoz.

A másik probléma, hogy a rengeteg elemi kémiai reakció sebességi egyenletének paramétereit méréssel nem, vagy csak nehézkesen lehet meghatározni.

A következőkben a polimerizációs reaktorok modellezésével kapcsolatban az irodalomban ismert modellezési technikákat foglalom össze, amelyek a fenti problémák kezelésére nyújtanak segítséget.

1.2.4.1. Folytonos rendszerként történő kezelés

A hierarchikus modellezési szemlélet alapján az objektum dekomponálása eredményeképpen kapott rendszer diszkrét, mégis gyakran folytonos rendszerként kezelik, ha az elemek száma nagy, és az elemek valamint az elemek közötti kapcsolatok izomorfiája biztosított [9]. Az $R_{i,j}$, $Q_{i,j}$ és $P_{i,j}$ (ahol i és $j = 1, 2, \dots, k, \dots$) komponensek száma nagy, az egyes komponensek csak az i és j polimerizációs fokszámban különböznek egymástól. Így pl. definiálhatjuk az alábbi elemszám-sűrűség függvényeket növekvő polimerláncokra:

$$\int_{x_i - \frac{\Delta x}{2}}^{x_i + \frac{\Delta x}{2}} \int_{y_j - \frac{\Delta y}{2}}^{y_j + \frac{\Delta y}{2}} \Psi_R(x, y) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \approx R_{i,j}; \quad \int_{x_i - \frac{\Delta x}{2}}^{x_i + \frac{\Delta x}{2}} \int_{y_j - \frac{\Delta y}{2}}^{y_j + \frac{\Delta y}{2}} \Psi_Q(x, y) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \approx Q_{i,j} \quad (20)$$

és lezárt polimerláncra:

$$\int_{x_i - \frac{\Delta x}{2}}^{x_i + \frac{\Delta x}{2}} \int_{y_j - \frac{\Delta y}{2}}^{y_j + \frac{\Delta y}{2}} \Psi_P(x, y) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \approx P_{i,j} \quad (21)$$

A $\mathbf{T} = \{x, y\}$ folytonos térben az alábbi mérlegegyenleteket lehet levezetni, ha az áramlási modell tökéletesen kevert egységnek tekinthető:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V \cdot \Psi_R(t, x, y)}{\partial t} + \frac{\partial V \cdot (v_x \cdot \Psi_R(t, x, y))}{\partial x} &= V \cdot \text{Forrás}_{\Psi_R} \\ \frac{\partial V \cdot \Psi_Q(t, x, y)}{\partial t} + \frac{\partial V \cdot (v_y \cdot \Psi_Q(t, x, y))}{\partial y} &= V \cdot \text{Forrás}_{\Psi_Q} \\ \frac{\partial V \cdot \Psi_P(t, x, y)}{\partial t} &= V \cdot \text{Forrás}_{\Psi_P} \end{aligned} \quad (22)$$

ahol V a fázistérfogat, $v_x = k_{p,M,M} \cdot c_M$; $v_y = k_{p,KM,KM} \cdot c_{KM}$.

A (22) mérlegegyenlet megoldásához meg kell adni a kezdeti és peremfeltételeket:

$$\left. \begin{array}{l} t=0 \quad \psi_z(t=0, x, y) = \psi_z(x, y)^* \\ x, y \rightarrow \infty \quad \frac{\partial \psi_z(t, x, y)}{\partial x} = \frac{\partial \psi_z(t, x, y)}{\partial y} = 0 \end{array} \right\} \text{ ahol } z \in \{R, Q, P\}.$$

A többi komponens mérlegegyenlete változatlan formában írható:

$$\frac{d(V \cdot c_k)}{dt} = V \cdot \sum_{l=1}^K v_{k,l} \cdot r_l \quad (t=0; \quad c_k = c_k^*) \quad (23)$$

ahol K a kémiai reakciók száma, $v_{k,l}$ a k -adik komponens l -edik reakcióban lévő sztöchiometriai koefficiense, r_l az l -edik reakció sebessége.

1.2.4.2. Momentum módszerek alkalmazása

Az előzőekben bemutatott folytonos rendszerként való kezeléssel a polimerizációs rendszer modellje már megoldható. Ugyanakkor a (22) populációs mérlegegyenletek jobboldali „Forrás” tagjai legtöbb rendszer esetében integrális tagokat is tartalmaznak, amelyek nehézségeket okozhatnak a numerikus megoldás során. Bizonyos esetekben az eloszlás függvények első néhány momentuma is elegendő információt szolgáltat a rendszerről. Ezek a momentumok előállíthatók az eloszlás függvény ismeretében a momentum definíció egyenletének segítségével, vagy a definíció egyenlet felhasználásával a (22) parciális integro-differenciálegyenlet-rendszert alakítjuk át momentumegyenletekké.

A momentumok definíció egyenletei legyenek:

$$\begin{aligned} \mu_{R,i,j}(t) &\equiv \int_{x=0}^{\infty} \int_{y=0}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot \psi_R(t, x, y) \cdot dy \cdot dx \\ \mu_{Q,i,j}(t) &\equiv \int_{x=0}^{\infty} \int_{y=0}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot \psi_Q(t, x, y) \cdot dy \cdot dx \\ \mu_{P,i,j}(t) &\equiv \int_{x=0}^{\infty} \int_{y=0}^{\infty} x^i \cdot y^j \cdot \psi_P(t, x, y) \cdot dy \cdot dx \end{aligned} \quad (24)$$

A definícióegyenletek felhasználásával a (22) egyenletekből integrálással a momentummérlegek levezethetők.

Ha például szabad gyökös homopolimerizációnál (1. és 6. reakció láncindítás, 7. láncnövekedés), ahol monomerre (8. reakció) és láncátadászserre (10. reakció) történik láncátadás és diszproporcionálódással törlik le a lánc (14. reakció), akkor az alábbi momentumegyenletek adódnak a növekvő láncra [19]:

$$\text{Nulladik momentum: } \frac{d\mu_{R,0}}{dt} = k_{I^*} \cdot c_{I^*} \cdot c_M - k_{td} \cdot (\mu_{R,0})^2 \quad (25)$$

Első momentum:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{R,1}}{dt} = & k_{I^*} \cdot c_{I^*} \cdot c_M + k_p \cdot c_M \cdot \mu_{R,0} + \\ & (k_{t,M} \cdot c_M + k_{t,S} \cdot c_S) \cdot (\mu_{R,0} - \mu_{R,1}) - k_{td} \cdot \mu_{R,0} \cdot \mu_{R,1} \end{aligned} \quad (26)$$

Második momentum:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{R,2}}{dt} = & k_{I^*} \cdot c_{I^*} \cdot c_M + k_p \cdot c_M \cdot (\mu_{R,0} + 2 \cdot \mu_{R,1}) + \\ & (k_{t,M} \cdot c_M + k_{t,S} \cdot c_S) \cdot (\mu_{R,0} - \mu_{R,2}) - k_{td} \cdot \mu_{R,0} \cdot \mu_{R,2} \end{aligned} \quad (27)$$

Hasonló módon állíthatók elő a lezárt lánc momentumegyenletei is:

$$\text{Nulladik momentum: } \frac{d\mu_{P,0}}{dt} = (k_{t,M} \cdot c_M + k_{t,S} \cdot c_S + k_{td} \cdot \mu_{R,0}) \cdot \mu_{R,0} \quad (28)$$

$$\text{Első momentum: } \frac{d\mu_{P,1}}{dt} = (k_{t,M} \cdot c_M + k_{t,S} \cdot c_S + k_{td} \cdot \mu_{R,0}) \cdot \mu_{R,1} \quad (29)$$

$$\text{Második momentum: } \frac{d\mu_{P,2}}{dt} = (k_{t,M} \cdot c_M + k_{t,S} \cdot c_S + k_{td} \cdot \mu_{R,0}) \cdot \mu_{R,2} \quad (30)$$

A (25-30) momentumegyenletek (és a rendszerben lévő többi komponens mérlegének) megoldásával előálló momentumok felhasználhatók a polimer lánc tulajdonságainak számítására. A polimerlánc darab átlagos polimerizációs fokszáma, illetve molekulatömege az első és a nulladik momentumból (31), míg a tömegre átlagolt átlagos polimerizációs fokszám és molekulatömeg az első és a második momentumból (32) számítható:

$$DP_n = \frac{(\mu_{R,1} + \mu_{P,1})}{(\mu_{R,0} + \mu_{P,0})}; \quad M_n = DP_n \cdot M_{w,M} \quad (31)$$

$$DP_w = \frac{(\mu_{R,2} + \mu_{P,2})}{(\mu_{R,1} + \mu_{P,1})}; \quad M_w = DP_w \cdot M_{w,M} \quad (32)$$

ahol $M_{w,M}$ a monomer molekulatömege. A két molekulatömeg hányadosa (M_w/M_n) a polidiszperzitási tényező.

A momentumegyenletek használatával kapcsolatban két probléma merülhet fel. Az egyik numerikus probléma. A kapott differenciálegyenlet-rendszer ugyanis ún. stiff típusú, azaz vannak olyan „komponensek” amelyek változási sebessége nagyságrenddel nagyobb, mint a többi „komponensé”. Polimerizáció esetében ez a komponens a növekvő polimerlánc. A növekvő polimerlánc összes koncentrációját a nulladik momentum jelképezi, ezért ezt a momentumegyenletet gyakran ún. kvázi-stacionárius közelítéssel oldják meg, azaz a stacionárius esetre vonatkozó algebrai egyenletet a numerikus számítás minden lépésében kiszámítják, feltételezve, hogy a nagy változási sebesség miatt azonnal beáll az adott időponthoz tartozó komponens koncentrációk által meghatározott növekvőképes lánc koncentrációja [24].

A másik probléma a momentummérlegek esetében akkor lép fel, ha a polimerre történő láncátadás (13. egyenlet) is szerepel a kinetikai egyenletek között. Ez esetben a reakció sebesség függ a polimerizációs fokszámtól, amelynek következtében az n -edik momentum egyenletében az $(n+1)$ -edik momentum is szerepelni fog, azaz az egyenletrendszer nem lesz zárt. Az irodalomban a legelterjedtebben Hulburt és Katz által bevezetett közelítést használják a probléma megoldására. A javasolt módszer feltételezi, hogy a polimer molekulatömeg eloszlása jellemezhető a k -adfokú Laguerre-polinom $(L_k = (2 \cdot k - 1 - x) \cdot L_{k-1} - (k-1)^2 \cdot L_{k-2}; \quad L_0 = 1)$ és a gamma-eloszlás kombinációjával. A gyakorlatban a harmadfokú Laguerre-polinom kiválasztásával a molekulatömeg-eloszlást már megfelelően tudták közelíteni, így a harmadik momentumra az alábbi közelítő összefüggést adták meg [23]:

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_1 \cdot \mu_0} (2 \cdot \mu_2 \cdot \mu_0 - \mu_1^2) \quad (33)$$

A számításoknál egy másik gyakran alkalmazott módszer azt feltételezi, hogy a polimer tömeg szerinti eloszlása a lognormális eloszlást követ. Ez alapján Zabisky a következő közelítő formulát ajánlotta [23]:

$$\mu_3 = \mu_0 \cdot \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^3 \quad (34)$$

1.2.4.3. Pszeudo-kinetikai sebességi állandók módszere

Kopolimerizáció esetében a polimer termékek tulajdonságait nagymértékben befolyásolja a polimerláncba beépülő komonomer molekulák mennyisége és azok eloszlása a láncban. Az 1.2.2. fejezetben bemutatott elemi polimerizációs reakciókon alapuló modellek alkalmasak a keletkező polimerlánc mikroszerkezetére vonatkozó információk megadására (pl. M_n , M_w , MWD , hosszú, rövid elágazások száma, elemi összetétel, stb.). Ugyanakkor a felvázolt reakció séma bizonyos esetekben túl részletes, túl bonyolult. A sok elemi részreakció alapján felépítve a rendszer matematikai modelljét, az bizonyos feladatokra nézve túl bonyolult lehet és a numerikus megoldást is nehézkessé teszi. Az összetettség mellett a másik probléma a nagyszámú sebességi egyenlet paramétereinek száma. A túl részletes modell paramétereinek kísérleti eredményekből történő meghatározása, a lejátszódó részfolyamatok kísérleti adatokkal történő igazolása lehetetlenné válhat.

Hamielec, MacGregor, Penlidis és Soares [22, 25-29] javaslatára bevezetett pszeudo-kinetikai állandók módszerének alkalmazásával a kopolimerizációra felírt momentumegyenletek a homopolimerizációnak megfelelő formára vezethetők vissza. A módszer bemutatása céljából tekintsük a növekvő polimer láncokra érvényesnek a következő mérlegegyenleteket, ahol $i, j > 1$:

$$\frac{dc_{R_{i,j}}}{dt} = k_{p,M,M} \cdot c_M \cdot (c_{R_{i-1,j}} - c_{R_{i,j}}) + k_{p,KM,M} \cdot c_M \cdot c_{Q_{i-1,j}} - k_{p,M,KM} \cdot c_{KM} \cdot c_{R_{i,j}} - (k_{t,M,S} \cdot c_S - k_{t,M,KoKat} \cdot c_{KoKat} - k_{t,M,M} \cdot c_M - k_{t,M,KM} \cdot c_{KM}) \cdot c_{R_{i,j}} \quad (35)$$

$$\frac{dc_{Q_{i,j}}}{dt} = k_{p,KM,KM} \cdot c_{KM} \cdot (c_{Q_{i,j-1}} - c_{Q_{i,j}}) + k_{p,M,KM} \cdot c_{KM} \cdot c_{R_{i,j-1}} - k_{p,KM,M} \cdot c_M \cdot c_{Q_{i,j}} - (k_{t,KM,S} \cdot c_S - k_{t,KM,KoKat} \cdot c_{KoKat} - k_{t,KM,M} \cdot c_M - k_{t,KM,KM} \cdot c_{KM}) \cdot c_{Q_{i,j}} \quad (36)$$

A 35-36. egyenletek jobb oldalának első sora a növekedési reakció okozta, a második sora pedig az átadások (láncátadás, kokatalizátor, monomer, komonomer) miatti változásokat reprezentálja.

Legyen r a polimer láncba beépült összes monomer és komonomer száma, $r=i+j$, az összes r polimerizációs fokszerű növekedésre képes lánc pedig:

$$\bar{c}_{R_r} = \sum_{k=2}^{r-2} c_{R_{k,r-k}} + \sum_{k=2}^{r-2} c_{Q_{k,r-k}} = c_{R_r} + c_{Q_r}, \text{ azaz} \quad (37)$$

$$\frac{d\bar{c}_{R_r}}{dt} = \sum_{k=2}^{r-2} \frac{dc_{R_{k,r-k}}}{dt} + \sum_{k=2}^{r-2} \frac{dc_{Q_{k,r-k}}}{dt} = \frac{dc_{R_r}}{dt} + \frac{dc_{Q_r}}{dt} \quad (38)$$

A 35., 36. és 38. egyenletekből adódik, hogy

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{R_r}}{dt} = & (k_{p,M,M} \cdot c_{R_{r-1}} \cdot c_M + k_{p,M,KM} \cdot c_{R_{r-1}} \cdot c_{KM} + k_{p,KM,M} \cdot c_{Q_{r-1}} \cdot c_M + k_{p,KM,KM} \cdot c_{Q_{r-1}} \cdot c_{KM}) - \\ & (k_{p,M,M} \cdot c_{R_r} \cdot c_M + k_{p,M,KM} \cdot c_{R_r} \cdot c_{KM} + k_{p,KM,M} \cdot c_{Q_r} \cdot c_M + k_{p,KM,KM} \cdot c_{Q_r} \cdot c_{KM}) - \\ & (k_{t,M,S} \cdot c_{R_r} + k_{t,KM,S} \cdot c_{Q_r}) \cdot c_S - (k_{t,M,KoKat} \cdot c_{R_r} + k_{t,KM,KoKat} \cdot c_{Q_r}) \cdot c_{KoKat} - \\ & (k_{t,M,M} \cdot c_{R_r} \cdot c_M + k_{t,M,KM} \cdot c_{R_r} \cdot c_{KM} + k_{t,KM,M} \cdot c_{Q_r} \cdot c_M + k_{t,KM,KM} \cdot c_{Q_r} \cdot c_{KM}) \end{aligned} \quad (39)$$

Alkalmazva a következő definícióegyenleteket:

$$\begin{aligned} \phi_M &= \frac{c_{R_r}}{c_{R_r} + c_{Q_r}}; & \phi_{KM} &= 1 - \phi_M \\ f_M &= \frac{c_M}{c_M + c_{KM}}; & f_{KM} &= 1 - f_M; & \bar{c}_M &= c_M + c_{KM} \end{aligned} \quad (40)$$

a 39. egyenlet átalakítható a következő formába:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{R_r}}{dt} = & \bar{c}_{R_{r-1}} \cdot \bar{c}_M \cdot (k_{p,M,M} \cdot \phi_M \cdot f_M + k_{p,M,KM} \cdot \phi_M \cdot f_{KM} + k_{p,KM,M} \cdot \phi_{KM} \cdot f_M + k_{p,KM,KM} \cdot \phi_{KM} \cdot f_{KM}) - \\ & \bar{c}_{R_r} \cdot \bar{c}_M \cdot (k_{p,M,M} \cdot \phi_M \cdot f_M + k_{p,M,KM} \cdot \phi_M \cdot f_{KM} + k_{p,KM,M} \cdot \phi_{KM} \cdot f_M + k_{p,KM,KM} \cdot \phi_{KM} \cdot f_{KM}) - \\ & (k_{t,M,S} \cdot \phi_M + k_{t,KM,S} \cdot \phi_{KM}) \cdot \bar{c}_{R_r} \cdot c_S - (k_{t,M,KoKat} \cdot \phi_M + k_{t,KM,KoKat} \cdot \phi_{KM}) \cdot \bar{c}_{R_r} \cdot c_{KoKat} - \\ & \bar{c}_{R_r} \cdot \bar{c}_M \cdot (k_{t,M,M} \cdot \phi_M \cdot f_M + k_{t,M,KM} \cdot \phi_M \cdot f_{KM} + k_{t,KM,M} \cdot \phi_{KM} \cdot f_M + k_{t,KM,KM} \cdot \phi_{KM} \cdot f_{KM}) \end{aligned} \quad (41)$$

azaz:

$$\frac{d\bar{c}_{R_r}}{dt} = \bar{k}_p \cdot \bar{c}_M \cdot (\bar{c}_{R_{r-1}} - \bar{c}_{R_r}) - (\bar{k}_{t,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t,\bar{M}} \cdot \bar{c}_M) \cdot \bar{c}_{R_r} \quad (42)$$

A (42) egyenlet formálisan megegyezik a homopolimerizációnál kapott r -edik polimerizációs fokszerű növekvő képes láncra felírt mérlegegyenlettel, így az ott érvényes technikákat lehet felhasználni a polimer tulajdonságainak számításakor, kinetikai állandók meghatározásakor. A szerzők vizsgálták a módszer pontosságát is. Különböző polimerizációs kísérletek esetében azt tapasztalták, hogy a felvázolt módszer hibája, összevetve részletes modellel számolt M_n -re vonatkoztatva 5%, de a hiba meredeken nő az M_n csökkenésével. A szerzők ezért a módszert olyan esetekben ajánlják ahol az $M_n > 1000$. A legnagyobb tömegben előállított poliolefin, PVC, polisztirol különböző kopolimereinek az átlagos molekulatömege nagyobb, mint 10^4 , így a legtöbb esetben a javasolt módszer alkalmazható. A módszer 5%-os hibája megfelel a molekulatömeg meghatározáshoz használt GPC mérések pontosságának is.

1.3. Üzemeltetést támogató rendszer

A polimer termékekkel szembeni minőségi előírások szigorú követelményeket támasztanak az irányító rendszerrel szemben. Ugyanakkor nehézséget okoz, hogy a keletkező polimerpor tulajdonságairól nincsenek, vagy a reaktor időállandójához viszonyítva ritkán, esetleg az elemzés ideje miatt késve állnak rendelkezésre bizonyos kulcsváltozók értékei. E szempontból is a polimerizációs iparban különösen nagy létjogosultsága van annak, hogy a rendszer különböző információ tartalmú modelljeinek segítségével becsüljük meg e tulajdonságok értékeit, mintegy közvetett mérésként kezelve őket, amelyet felhasználhatunk irányítási, optimalizálási és diagnosztikai feladatok megoldására is. Az irodalom egy része e modellek felhasználásával foglalkozik [17, 19, 20].

A másik irány abból a felismerésből indult ki, hogy napjainkban a polimerizációs üzemek irányítórendszere különböző időhorizontokon képes adatokat gyűjteni és tárolni a folyamatról. Az ún. hisztorikus adatok elemzésével, feldolgozásával lehetőség nyílik a technológiai változók közötti akár eddig még rejtett kapcsolatok felismerésére, illetve ezen új ismeretek felhasználására a fejlesztésben.

1.3.1. Hisztorikus adatokon alapuló technikák

Az üzemeltetés során gyűjtött adatok gyakran hibákkal terheltek, kiugró pontokat tartalmazhatnak, az egyes változók között nem várt kapcsolat is lehet. Ezek a tulajdonságok nagymértékben csökkenthetik a többváltozós statisztikai módszerek alkalmazásának hatékonyságát a nagymennyiségű nyers mérési adatot tartalmazó adatbázison.

Pearson [30] által javasolt feltáró jellegű adatelemzési módszer lényege, hogy különböző, főként grafikus technikákat alkalmaz a fontos (kulcs-) változók meghatározására, a közöttük lévő kapcsolatok felderítésére, és a véletlen zaj miatt kiugró adatok kiszűrésére. A javasolt grafikus technikák bizonyos esetekben nagyon egyszerűek: pl. mérési adatok különböző felbontású grafikus ábrázolása, egyszerű statisztikai elemzések eredményeinek ábrázolása (pl. átlag, szórásnégyzet, stb.

változása, doboz-diagram alkalmazása), „alak”, „jelleg” felismerési technikák alkalmazása különböző diagramokon, több változó együttes vizsgálata (pl. kvantilis-kvantilis ábrák).

Ezen egyszerű technikák lehetővé teszik az ipari üzemekben keletkező hatalmas mennyiségű adathalmaz előzetes feldolgozását, aminek eredményeképpen növelhető a többváltozós statisztikai módszerek hatékonysága, pontossága [31-34].

A mérési adatok statisztikai feldolgozására az egyik legelterjedtebben használt többváltozós statisztikai módszer a főkomponens-analízis (principal component analysis, PCA). Ezt a módszert a vegyipar területén is alkalmazzák pl. szakaszos reaktor vizsgálatára [35, 36], termékminőség meghatározására [36, 37], hibadiagnózisra [38, 39], analitikai vizsgálatok eredményeinek feldolgozására [40].

A PCA módszer lényege, hogy a célszerűen normalizált vektoralakban felírt mérési változókat ($\mathbf{z} = [z_1, z_2, \dots]^T$), amely tartalmazza a rendszer mért bemeneti, kimeneti és állapotváltozóit, lineárisan transzformáljuk az új változók halmazába az alábbi összefüggés szerint:

$$\mathbf{y}_v = \mathbf{W}^T \cdot \mathbf{z} \quad (43)$$

ahol a $\mathbf{W}$ transzformációs mátrixot az $\mathbf{S}_k$ adat kovariancia mátrixának sajátvektoraiból képezzük:

$$\mathbf{S}_k = \mathbf{U}_v \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{U}_v^T \quad (44)$$

ahol $\mathbf{S}_k$ a mérési adatok kovariancia mátrixa, $\mathbf{\Lambda}$ e mátrix sajátértékeit tartalmazó diagonális mátrix, míg $\mathbf{U}_v$ oszlopai a sajátértékekhez tartozó sajátvektorokat tartalmazzák. Az $\mathbf{y}_v$ vektort „látens változónak” hívják, az $\mathbf{U}_v$ oszlopai által definiált vektorokat pedig „látens vektornak” nevezik. A PCA lényege, hogy az eredeti adatokat a változók közti lineáris összefüggéseknek köszönhetően reprezentálhatjuk néhány, az eredeti változók számánál lényegesen kevesebb számú főkomponenssel. Ezért csak az első k darab nullától különböző sajátértéket, és a megfelelő sajátvektorokat használja a PCA modell. Az új főkomponensek tehát:

$$\mathbf{y}_v = \mathbf{W}_k^T \cdot \mathbf{z} = \mathbf{\Lambda}_k^{-0,5} \cdot \mathbf{U}_{v,k}^T \cdot \mathbf{z} \quad (45)$$

A számított főkomponensek nulla átlagértékűek és egységnyi varianciájúak. A PCA alkalmas arra, hogy több változó között keressen összefüggést. A (45) egyenlet inverzével becsülhetjük az eredeti változókat a csökkentett számú főkomponensek alapján kihasználva, hogy $\mathbf{U}$ ortogonális mátrix ($\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^T$):

$$\hat{\mathbf{z}} = \mathbf{U}_{v,k} \cdot \mathbf{\Lambda}_k^{0,5} \cdot \mathbf{y}_v \quad (46)$$

A modell rekonstrukciós hibája az alábbi módon adható meg:

$$Q_k = (\mathbf{z} - \hat{\mathbf{z}})^T \cdot (\mathbf{z} - \hat{\mathbf{z}}) = \mathbf{x}^T \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{U}_{v,k} \cdot \mathbf{U}_{v,k}^T) \cdot \mathbf{z} \quad (47)$$

A másik gyakorta alkalmazott mérőszám a Hotelling-féle T^2 , amely a következőképpen számítható:

$$T^2 = \mathbf{y}_v^T \cdot \mathbf{y}_v \quad (48)$$

T^2 a modell által számított adatok munkaponttól való távolságát, Q_k pedig a modellhibát reprezentálja. Ez a két változó használható fel a folyamat nyomon követésére, valamint hibák és a hibák forrásának feltárására.

E technikán alapul az irodalomban számos más többváltozós módszer is, ismert pl. kanonikus korreláció analízis (CCA), parciális legkisebb négyzetek módszere (PLS), főkomponens regresszió (PCR), amelyek szintén felhasználhatók mért változók dimenziójának csökkentésére, ezáltal kezelhetőbbé téve a folyamatok leírását, megértését [41].

A többváltozós statisztikai módszerek mellett az ún. önszervező neurális háló (self-organization map, SOM) is alkalmas mérési adatok sokdimenziós terének kétdimenziós leképezésére. A SOM elve, hogy az adatokat egy kétdimenziós neuronokból álló hálóra képezi le, úgy hogy a mérési adatok közötti relatív távolság megmaradjon.

Ha egy rendszer bemeneti ($\mathbf{u}_i$) és kimeneti ($\mathbf{y}_i$) változóiból N darab mérési adat áll rendelkezésre, akkor az elrendezhető egy $\mathbf{z}_i$ vektorokból ($\mathbf{z}_i = [\mathbf{u}_i^T, \mathbf{y}_i^T]^T$ $\mathbf{z}_i = [z_{i,1}, z_{i,2}, \dots, z_{i,p}]^T$) felépülő $\mathbf{Z}$ mátrixba ($\mathbf{Z} = [\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N]$), azaz $\mathbf{Z}$ mátrix p sorból és N oszlopból álló adathalmaz. Cél annak meghatározása, hogy ezen adatok hány csoportba sorolhatók be. Csoportosításhoz használjuk a SOM algoritmusát, amellyel a

többdimenziós adathalmazt kétdimenziós hálóra képezzük le. A SOM mindegyik neuronjához rendeljünk egy $\mathbf{m}_i = [m_{i,1}, \dots, m_{i,p}]^T$ p dimenziós súlyvektort, amely egy-egy csoportot jellemez. A háló neuronjai kapcsolódnak a szomszédos neuronokhoz, ami meghatározza a háló topológiáját. Mindegyik neuront jellemző súlyvektor kifeszít egy teret, az ún. Voronoi cellát. A SOM algoritmus célja annak meghatározása, hogy adott $\mathbf{z}_i$ mérési vektor melyik csoportba tartozik, azaz mely $\mathbf{m}_i$ csoport hasonlít hozzá leginkább:

$$i_k^0 = \arg \min_i \|\mathbf{m}_i - \mathbf{z}_i\| \quad (49)$$

ahol i_k^0 annak a neuronnak a sorszámát jelenti, ahol az i -edik adatpont a legjobban illeszkedik.

Az iteratív tanulás során, ahol az i -edik időpillanatnak megfelelő mérési adatokat véletlenszerűen választjuk ki, a háló szerkezete folyamatosan változik, kialakulnak „sűrűbb” és „ritkább” részei, a neuronok súlyvektorai pedig az alábbi szabály szerint módosulnak:

$$\mathbf{m}_i^{t+1} = \mathbf{m}_i^t + \gamma \cdot \Lambda_{i_k^0, i} \cdot (\mathbf{z}_k - \mathbf{m}_i^t) \quad (50)$$

ahol γ a tanulási tényező, t az iterációs lépések száma, Λ szomszédossági függvény pedig a

$$\Lambda_{i_k^0, i} = \exp\left(-\frac{\|r_i - r_{i_k^0, i}\|^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (51)$$

összefüggéssel számítható. Az előző összefüggés számlálója az i -edik neuron és a győztes (legjobban illeszkedő) neuron közötti távolságot jelenti, r_i pedig a neuron koordinátája a kétdimenziós térben.

A SOM tanulási algoritmus két fő részből áll. Az első lépésben a teljes adathalmaz leképezése történik meg adott számú neuronból felépülő síkra. A neuronokat súlyvektorokkal jellemezzük. A következő lépés a szomszédos hasonló neuronok összevonása, ezáltal a háló neuronjai számának, illetve az osztályok számának a csökkentése. A kétdimenziós önszervező háló vizuális megjelenítést is egyszerűvé teszi még sokváltozós esetben is [42]. További előnye a módszernek, hogy tanulás

eredményeképpen létrejövő háló, amelynek mindegyik neuronjára egy lineáris modellt indentifikáltunk, felhasználható adott működési tartományban előrebecslésre. A SOM on-line módon is használható, képes folyamatos tanulásra, illetve előrebecslésre is [43].

1.3.2. Hisztorikus (on-line) adatokon alapuló modellek

A rendszerek állapotának becslésével foglalkozó módszerek nagy részét lineáris rendszerekre dolgozták ki [44]. Polimerizációs rendszerek azonban nemlineárisak, így e módszerek csak korlátozottan, adott munkapontban, illetve annak szűk környezetében használhatók. Ugyanakkor előnye e módszereknek az egyszerűségük, könnyű kezelhetőségük.

A polimerizációs reaktorokra, mint nemlineáris rendszerre az alábbi állapotegyenlet érvényes:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{x}}{dt} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) + \boldsymbol{\zeta} \\ \mathbf{y} &= \mathbf{g}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\xi}\end{aligned}\tag{52}$$

ahol: $\mathbf{u}$ a bemeneti vektor, $\mathbf{x}$ a rendszer állapotváltozóinak, $\mathbf{y}$ a rendszer kimeneti változóinak vektora, $\boldsymbol{\xi}$ és $\boldsymbol{\zeta}$ a zajvektorok, $\mathbf{f}$ és $\mathbf{g}$ pedig nemlineáris függvények.

Ahhoz, hogy a nemlineáris rendszereknél alkalmazni lehessen a lineáris rendszereknél kidolgozott módszereket, az előző összefüggést linearizálni kell adott munkapont környezetében. A következőkben az ún. extended Kalman-szűrőt (EKF) mutatom be [43].

Az (52) egyenletet fejtsük Taylor-sorba $\mathbf{x}_0$ környezetében:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{x}}{dt} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}) + \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots \\ \mathbf{y} &= \mathbf{g}(\mathbf{x}_0) + \left. \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots\end{aligned}\tag{53}$$

Ha az elsőrendű utáni tagokat elhagyjuk, és átalakítjuk diszkrét formába, akkor a rendszer állapota és kimenete a Kalman-szűrő esetében használt rekurzív formulával becsülhető, azaz,

- ha az adott időpillanatban nem áll rendelkezésre mérési változó, akkor becsüljük a következő állapotot ($\hat{\mathbf{x}}_k$) és a hiba kovariancia mátrixát ($\hat{\mathbf{P}}_k$) az alábbi összefüggésekkel (predikciós lépés):

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}}_k &= \mathbf{x}_{k-1} + \mathbf{f}(\mathbf{x}_{k-1}, \mathbf{u}_{k-1}) \\ \hat{\mathbf{P}}_k &= \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{P}_{k-1} \cdot \mathbf{F}_k^T + \mathbf{Q}_M\end{aligned}\quad (54)$$

- ha az adott időpillanatban a kimeneti változó mért értéke rendelkezésre áll, akkor korrigáljuk az állapotbecslést (korrekciós lépés)

$$\mathbf{x}_k = \hat{\mathbf{x}}_k + \mathbf{K}_k \cdot (\mathbf{y}_k^{\text{mért}} - \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}_k)) \quad (55)$$

Az előző egyenletben szereplő Kalman féle erősítési tényezőt ($\mathbf{K}$) illetve a $\mathbf{P}_k$ -t az alábbi módon lehet meghatározni:

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_k &= \hat{\mathbf{P}}_k \cdot \mathbf{G}_k^T \cdot (\mathbf{G}_k \cdot \hat{\mathbf{P}}_k \cdot \mathbf{G}_k^T + \mathbf{R}_w)^{-1} \\ \mathbf{P}_k &= (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \cdot \mathbf{G}_k) \cdot \hat{\mathbf{P}}_k\end{aligned}\quad (56)$$

Az összefüggésekben szereplő $\mathbf{Q}_M$ a modell hiba, $\mathbf{R}_w$ a mérési zaj kovariancia mátrixa $\mathbf{F}$ és $\mathbf{G}$ pedig:

$$\mathbf{F}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u})}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{k-1}} \quad \mathbf{G}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{k-1}} \quad (57)$$

Az állapotbecslésen kívül az EKF felhasználható on-line módon paraméterbecslésre is, ha a modell paraméterei változnak a rendszer üzemeltetése során. Ez az ún. kombinált állapot- és paraméterbecslési módszer, amelynek lényege, hogy a becsülni kívánt paramétereket új állapotváltozóként értelmezzük. Az (52) modellt tehát az alábbi formába alakíthatjuk át:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{z}}{dt} &= \begin{bmatrix} \frac{d\mathbf{x}}{dt} \\ \frac{d\boldsymbol{\theta}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \\ 0 \end{bmatrix} + \boldsymbol{\zeta} \\ \mathbf{y} &= \mathbf{g}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) + \boldsymbol{\zeta}\end{aligned}\quad (58)$$

Az állapotbecslésnél alkalmazott lépéseket a (58) modellre is elvégezzük, akkor formálisan ugyanazon összefüggéseket használhatjuk fel, mint amelyek az (54)-(57) egyenletekben láthatók. Az EKF on-line módon történő alkalmazásának előnye, hogy a rendszer struktúráját leíró a priori modellen alapszik (first principle model), lehetőséget biztosít paraméterbecslésre, egyszerű, gyors számításokat tesz lehetővé.

A Kalman-szűrő felhasználására mind állapotbecslésre, mind paraméter-identifikálásra számos példát találunk irodalomban.

Wells [45] folyamatos üzemeltetésű kevert, adiabatikus reaktor állapotbecslésére, illetve a lejátszódó másodrendű kémiai reakció sebességi állandójának, illetve reakcióhőjének identifikálására mutatott be módszert EKF felhasználásával.

Sirohi [46] fluidágyas etilén polimerizációs reaktor paramétereinek identifikálásra EKF-t, illetve nemlineáris dinamikus programozást használt fel.

Li [47] etilén, propilén, dién terpolimer előállítására szolgáló reaktor állapotbecslését végezte el hierarchikus, többszintű EKF-fel.

Bhagwat [48, 49] egy laboratóriumi folyamatos üzemű berendezésben pH-semlegesítési folyamat hibadetektálására alkalmazott többszintű Kalman-szűrőt, ill. EKF modellt, amely magába foglalta a berendezés indítási, normál üzemeltetési és leállítási üzemmódjainak nyomon követését is.

2. Polietilén reaktorok modelljei

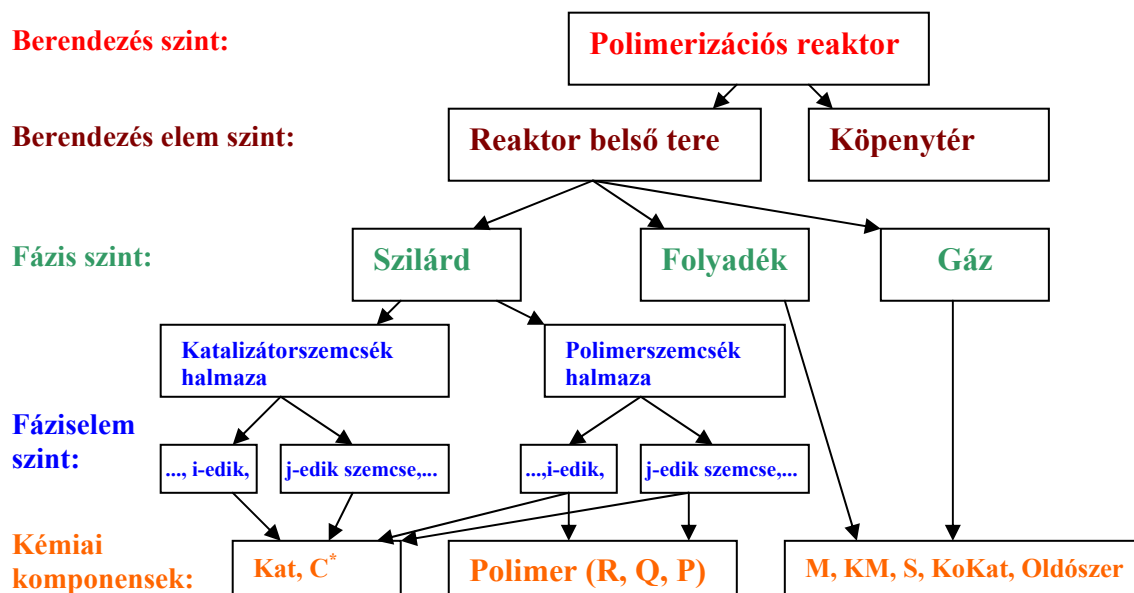
Az irodalmi részben összefoglaltam a polimerizációs folyamatok leírására alkalmazott főbb modelleket, eszközöket. Az alkalmazott modellek, illetve a modell alkotásakor figyelembe vett reakciók, kölcsönhatások, elemi folyamatok polimer termékeként különbözőek. A dolgozat további részében a közepes (MDPE) és nagysűrűségű (HDPE) polietilén, előállítására szolgáló reaktorok modellezési kérdéseivel foglalkozom.

Az MDPE és a HDPE gyártására többféle technológiai megoldást alkalmaznak [1]. Magyarországon a TVK Rt. (www.tvk.hu) e termékeket a Phillips-féle hurokreaktoros, illetve a Mitsui-féle kaszkádkreaktoros technológiákkal állítja elő. Az elsőben Cr-, vagy Cr-Ti alapú és Ziegler-Natta (ZN), míg a másodikban csak ZN-típusú katalizátort használnak. A kaszkád reaktoros technológia lehetőséget nyújt arra is, hogy a kaszkád két reaktorát különböző állapotokon üzemeltetve ún. bimodális termékeket állítsanak elő. A kétféle reaktor konstrukcióján kívül különbözik még az alkalmazott oldószer, a komonomer típusa, a reaktor hőmérséklete és nyomása, valamint a reaktorban lévő fázisok száma.

Az előzőekből is látszik, hogy ez a kétféle reaktortípus, ill. technológia is számos megfontolás elé állítja a rendszer modelljének megalkotóját. További érdekesség, hogy a gyártás során felhasznált katalizátorokat általában rátáplálásos üzemmódban működő kevert laboratóriumi reaktorban tesztelik, fejlesztik, értékelik. A modellezéssel szemben támasztott követelmény, hogy a laboratóriumi berendezésben nyert információkat a folyamatosan üzemeltetett ipari reaktor szintjére transzformálva [7, 9] segíteni tudja a kísérletek értékelését, az ipari reaktor üzemviteli paramétereinek meghatározását, a keletkező termékek tulajdonságának becslését.

2.1. Polietilén reaktor vegyészmérnöki modellje

Az 1.2.1 fejezetben bemutatott modellezési koncepció alapján a nagysűrűségű polietilén reaktort, mint összetett rendszert, az alábbi módon dekomponáltam:



5. ábra A polimerizációs reaktor dekomponálása

A polimerizációs reaktor két elemből áll, a reaktor belső teréből és a köpenytérből. Mivel ebben a dolgozatban a polimerizációs folyamatok leírásával foglalkozom, ezért a köpenytér modelljét ismertnek tételezem fel [62]. A reaktor belső terét fázisok töltik ki, amelyek lehetnek szilárd, folyadék és gőz halmazállapotúak. Természetesen egyes reaktortípusok esetében nem biztos, hogy mindhárom fázis jelen van a rendszerben (pl. fluidágyas reaktor: szilárd-gáz, hurokreaktor: szilárd-folyadék, kevert tankreaktor: szilárd-folyadék-gáz, ha a polimer nem oldódik a folyadék fázisban, egyébként folyadék-gáz). A folyadék- és a gázfázist folytonos, diszperz fázisként írják le, a szilárd fázis azonban katalizátor és polimer szemcsehalmból áll. A szemcsehalmbok pedig különböző tulajdonságú szemcsékből állnak (pl. különböző méret). A fáziselemek, ill. a fázisok kémiai komponensekből épülnek fel.

Az 1.2.2 fejezetben bemutattam az elemi polimerizációs reakciókat, és azok formális leírását. A HDPE-gyártás során lejátszódó elemi folyamatokat erre a leírásra alapozva mutatom be a következőkben.

2.1.1. Elemi folyamatok különböző katalizátorok alkalmazása esetében

A polimerizációs reakciók elemi lépései a katalizátoraktiválódás, a láncindítás, a láncátadás, a láncletörés, illetve a deaktiválódás. Ezen elemi folyamatok sebességének egymáshoz képesti relatív viszonya alapvetően meghatározza a bruttó polimerizációs sebességet, illetve a keletkező termék tulajdonságát. Polietilén-gyártás során az iparban Phillips-, Ziegler-Natta és metallocén típusú katalizátorokat alkalmaznak. Ezen katalizátorok polimerizációs-sebesség (vagy katalizátor aktivitási) profiljai jelentősen eltérnek egymástól.

Ha a polimerfázisra nézve szakaszos, a folyadékfázis komponenseire nézve rátáplálásos üzemeltetésű laboratóriumi reaktorban állandó koncentráció és hőmérséklet viszonyok között végezzük el a kísérletet, akkor a gyakorlatban alkalmazott katalizátorok a 6. ábrán bemutatott jellemző sebességprofilokat mutatják.

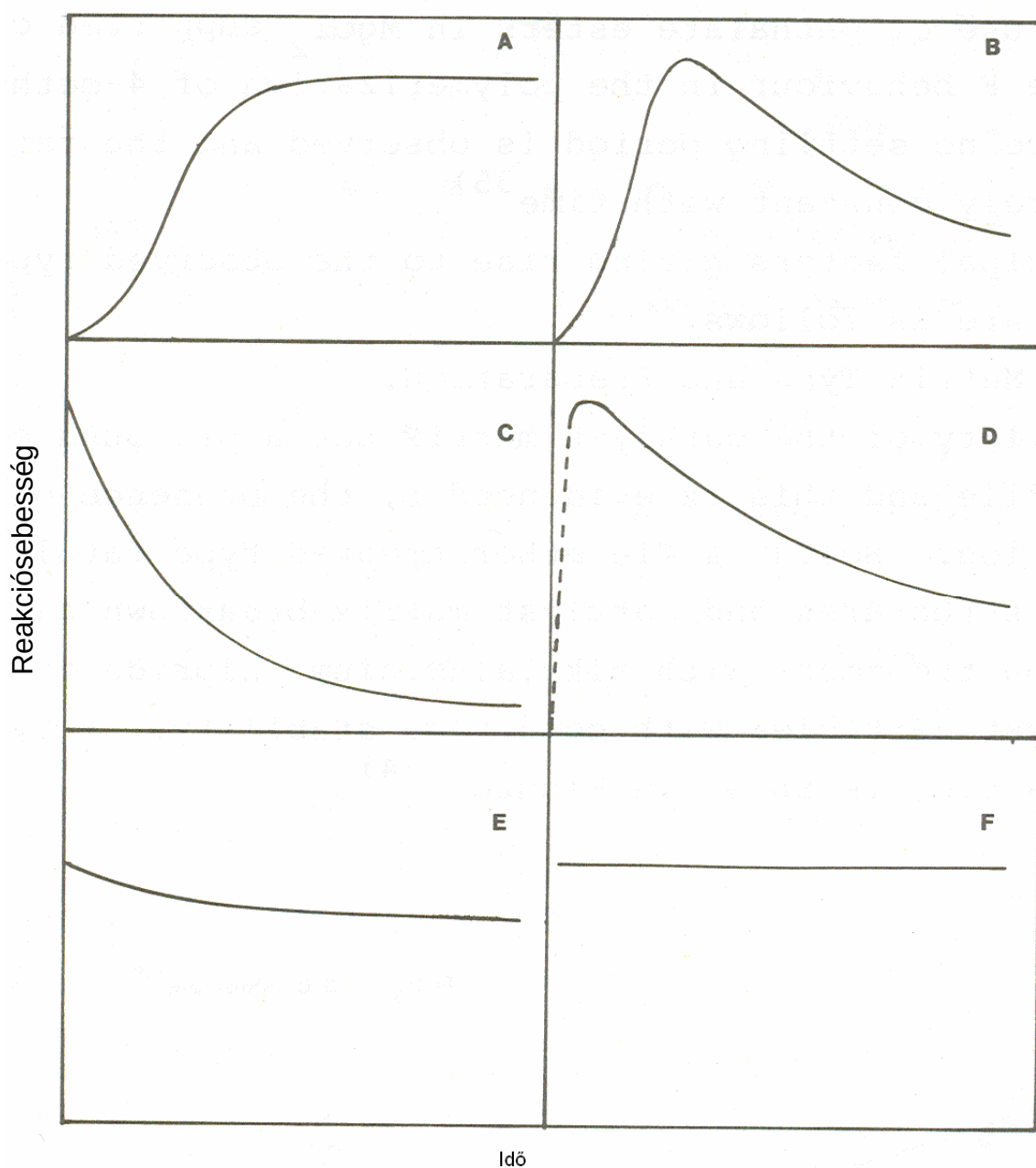
A 6. ábrán látható sebességprofilok minőségi képet adnak az egyes katalizátor-rendszerekről. Látható, hogy van olyan sebességprofil, amelynél kezdetben a reakciósebesség nulla, majd először gyorsulva, aztán lassulva nő, végül állandó értékre áll be, esetleg kismértékben csökken. Más típusúaknál már kezdetben, vagy nagyon rövid időn belül nagy reakciósebesség figyelhető meg, amely a kísérlet előre haladásával csökken.

A jelentőségét ennek az adja, hogy a sebességprofilban megfigyelhető változások időhorizontja megegyezik a reaktor jellemző időállandójával. Tehát nem arról van szó, mint heterokatalitikus reaktorok esetében, hogy a katalizátor aktivitása lassan (több hét, esetleg hónap alatt) változik, hanem arról hogy a műveleti idő alatt (órás nagyságrend) figyelhető meg ez a változás.

Ugyanakkor a sebességprofilban megfigyelhető változásnak nem kizárólag a katalizátor aktivitásának a megváltozása az oka. A növekvő polimer szemcse miatt a komponensek szemcsén belüli diffúziós útja megnő, ezáltal, különösen a nagy

aktivitású katalizátorok esetében, az aktív hely környezetében lecsökken a komponensek koncentrációja.

Mivel e kettős hatás eredménye a polimerizáció sebességének megváltozása, ezért bizonyos esetekben nem is cél különválasztani őket. Reaktorteknikai vizsgálatoknál elegendő információt szolgáltathat az olyan részletességű modell is, amely összevontan írja le ezt a két jelenséget. Katalizátor fejleszténél, kutatásnál azonban lényeges lehet a két részfolyamat részletes ismerete.



6. ábra Jellemző polimerizációs sebességprofilok [50]

„A” típusú sebességprofil mutatnak az úgynevezett első generációs Ziegler-Natta katalizátorok (pl. α - TiCl_3 , VCl_3) dialkil-alumínium kokatalizátorral. A „B” típusú profil akkor figyelhető meg, ha az előző katalizátorokat trialkil-alumínium kokatalizátorral használják. Ugyancsak „A” és „B” típusú sebességprofil mutatnak az ún. Phillips-típusú katalizátorok (Cr-oxid, Cr-oxid és Ti bázisú). Nagy aktivitású TiCl_4 katalizátor trietil-alumínium (TEAl) kokatalizátor jelenlétében „C” és „D” típusú sebességprofil ad. „E” típusú sebességprofil jellemző a propilén polimerizációjára, ha ZN-típusú katalizátorokat alkilalumínium kokatalizátor jelenlétében alkalmaznak, míg állandó reakciósebességet figyeltek meg („F”-profil) MgCl_2 -hordozóra felvitt ZN-katalizátor alkalmazásakor 4-metilpentén polimerizációjakor.

Az ipari gyakorlatban HDPE előállítására szolgáló katalizátorokat aktivitási profil szempontjából két csoportba sorolhatjuk [51]: a „buildup” és a „decay” típusba. A buildup csoportba tartoznak az ún. Phillips típusú Cr-oxid katalizátorok, amelyeknél megfigyelhető ún. indukciós periódus utáni aktiválódás, majd lassú deaktiválódás („A” és „B” típusú sebességprofilok). A decay csoportba tartoznak a metallocén és az ún. negyedik generációs ZN-típusú katalizátorok (pl. TiCl_4 szilika hordozón TEAl kokatalizátorral), amelyeknél gyors aktiválódás, majd az azt követő deaktiválódás figyelhető meg („C”, „D” és „E” sebességprofilok). Ezek az aktivitási profilok jól megfigyelhetők izoterm körülmények között és állandó komponenskoncentrációk mellett elvégzett laboratóriumi kísérletekkel is [51, 52]. A katalizátor aktivitási profilját jelentősen befolyásolja a fématom mellett a hordozó típusa, az előkészítés módja, a jelenlévő kokatalizátor minősége és mennyisége is [50].

Céлом egy olyan modell megalkotása, amely alkalmas az ipari berendezésben lejátszódó folyamatok nyomonkövetésére, az állapotváltozók és a termékminőség közötti kapcsolat feltárására, leírására. Ezért nem cél a katalizátor felületén lejátszódó elemi folyamatok pontos mechanizmusának felderítése, hiszen ez katalizátoronként más és más, ráadásul e folyamatok nagymértékben változhatnak a katalizátor előkészítés módjától, körülményeitől (pl. különböző hőmérsékleten aktivált Phillips katalizátorok). További szempont a modellalkotásnál, hogy az abban szereplő

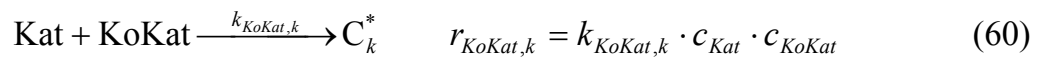
változókat, paramétereket úgy kell definiálni, hogy azok lehetőleg mérhetők, illetve a mérési adatok alapján könnyen identifikálhatók legyenek.

A polietilén gyártás során alkalmazott heterogén fázisú katalizátoroknál az aktív centrumokon folyik a monomerek beépülése a polimerláncba. Ez az aktív centrum a ZN típusnál Ti, a Phillips-nél Cr és a metallocén katalizátoroknál általában Zr.

Maximálisan csak annyi aktív centrum lehet, amennyi e fémek atomjainak a száma a rendszerben. Ennek azonban csak bizonyos hányada válhat valóban aktívvá, mert egy része a monomer számára nem hozzáférhető helyen van. Hordozós katalizátorok esetén csak az elemi kristályok felületén lévő atomok hozzáférhetők. Az aktív centrum és a megfelelő fém viszonya (C^*/Ti , C^*/Cr , C^*/Zr) a polimerizáció során változhat. A lehetséges legmagasabb érték természetesen függ az aktív komplex többi szereplőjétől, a gyártás módjától. Ismert, hogy a SiO_2/CrO_3 Phillips katalizátor esetén a hordozón az aktiválás után visszamaradó hidroxil csoportok döntő szerepet játszanak az aktív centrum kialakulásában [53-57].

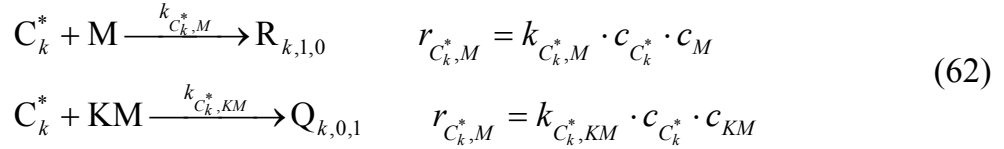
További nehézséget jelent, hogy a keletkező aktív centrumok polimerizáció szempontjából nem egyformák, egyedül homogén fázisú metallocén katalizátorok esetében jönnek létre azonos aktivitású rendszerek [18]. Ezeken a különböző típusú aktív helyeken a polimerizáció elemi reakciói különböző sebességekkel játszódnak le, amelynek eredményeként a keletkező polimer is inhomogénné válik. Egységes centrum esetében ún. szűk molekulatömeg-eloszlást kapunk, míg két vagy több góc esetében szélesebb lesz az eloszlás, amit a kettőnél nagyobb diszperziós fok jelez.

Az előzőek értelmében a katalizátor **aktiválódási folyamata** a következő módon írható le:

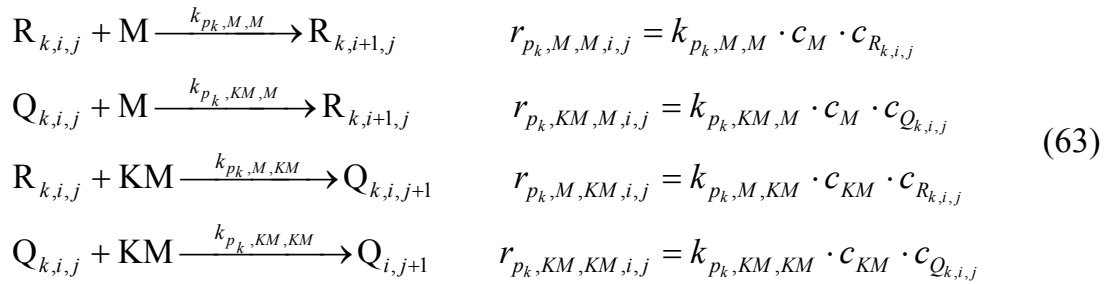


Az 1.2.2 fejezetben bemutatott elemi reakciók közül HDPE előállításakor az alábbiak játszódnak le:

Láncindítás

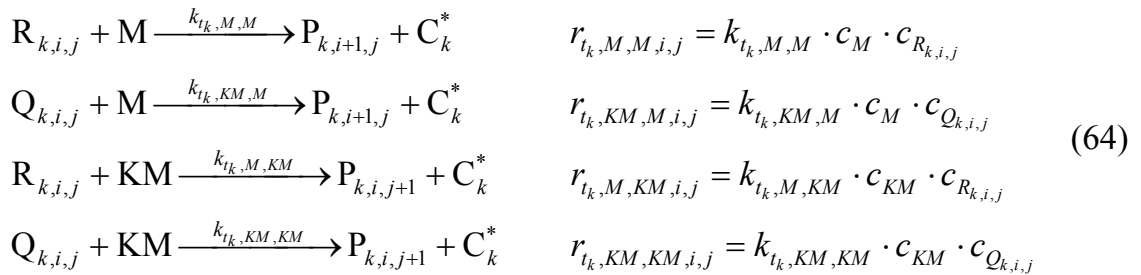


Láncnövekedés

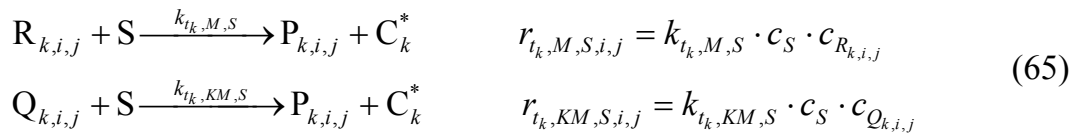


Láncátadás

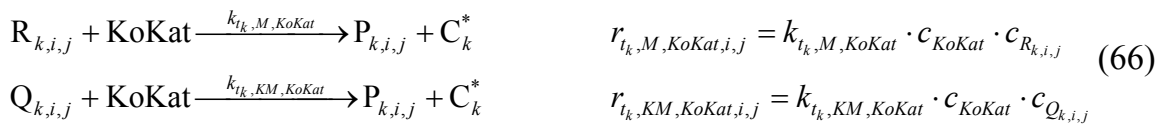
láncátadás monomerre, komonomerre



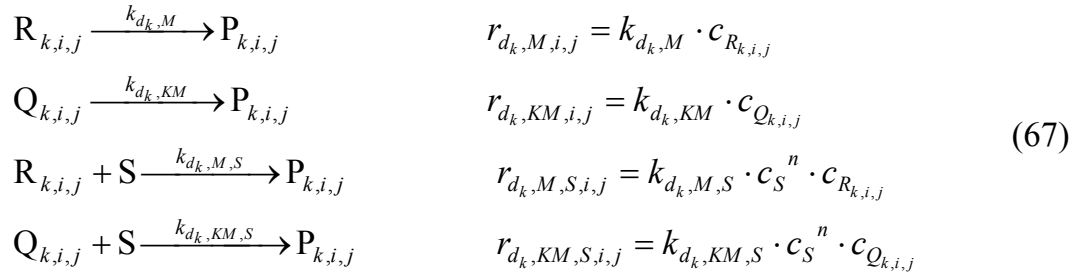
láncátadás láncátadószere (S)



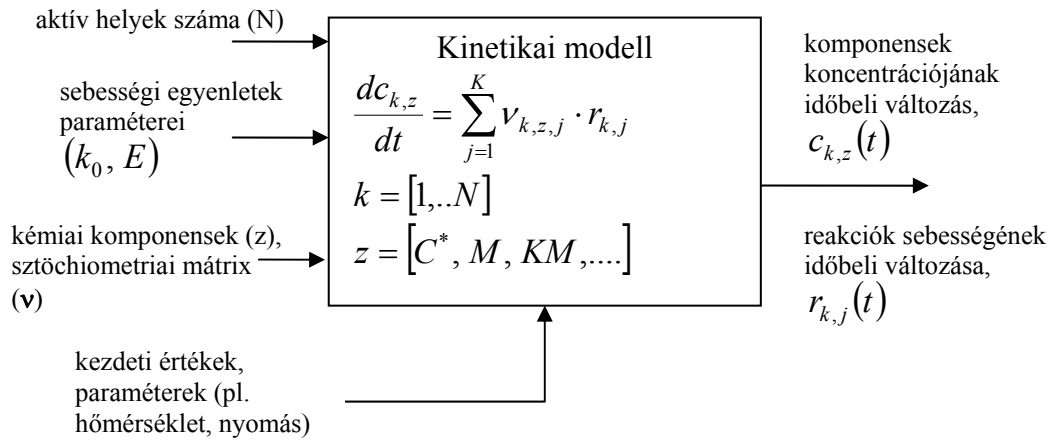
láncátadás kokatalizátorra



Dezaktiválódás



A felvázolt kinetikai modell összefoglalása céljából tekintsük a következő ábrát:



7. ábra A polimerizációs folyamat kinetikai modellje

Az előző ábrán látható módon a modell generálásához és megoldásához szükséges információk megadása után számítható az aktív helyeken lejátszódó folyamatok sebessége, illetve az aktív helyen lévő komponensek koncentrációinak időbeli változása. A modell megoldását nehezíti az $R_{k,i,j}$, $Q_{k,i,j}$ és $P_{k,i,j}$ komponensek nagy száma. Alkalmazva $c_{R_k} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_{R_{k,i,j}}$; $c_{Q_k} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_{Q_{k,i,j}}$; $c_{P_k} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_{P_{k,i,j}}$ definíció-egyenleteket a számosságból eredő probléma kezelhetővé válik. Így a katalizátor szemcse k -adik típusú aktív centrumán képződő polimer-komponensek összes koncentrációját számítjuk.

2.1.2. A polimerszemcse modellje

Az 1.2.3 fejezetben összefoglaltam a polimerizációs folyamatok esetében az irodalom által javasolt szemcsemodelleket. A bemutatott modellek általánosak, bizonyos esetekben túl részletesek, túl összetettek. Konkrét rendszerre történő alkalmazásuk esetében érdemes felhasználni az irodalomban összegyűlt ismereteket, tapasztalatokat, amelyek segítségével egyszerűsíthetjük a bemutatott szemcsemodelleket, anélkül, hogy jelentős információt veszítenénk. McKenna és Soares [58] az irodalomban bemutatott vizsgálatok eredményeként néhány fontos megállapítást tett a modell felhasználásával kapcsolatban:

- A legtöbb esetben a szemcsén belüli hőmérséklet-gradiens elhanyagolható.
- Zagyfázisú reaktoroknál általában a makroszemcsén, míg gázfázisú reaktoroknál a mikroszemcsén belüli komponenstranszport a limitált folyamat, különösen nagy aktivitású katalizátorok esetében. Zagyfázisú reaktoroknál ugyancsak elhanyagolható a gáz- és folyadékfázisok közötti komponenstranszport ellenállása.
- A mikro- és makroszemcse közötti komponens- és hőtranszport limitáló hatása elhanyagolható.

E tapasztalatokra alapozva lehet a konkrét esetben egyszerűsíteni az előzőekben bemutatott többszemcsés modellt.

A dolgozatban zagyfázisú reaktor modelljét mutatom be. Tehát, ha elfogadom a szerzők állítását, hogy a mikroszemcsében a diffúziós ellenállás elhanyagolható, ezért mikroszemcse felületén a koncentráció azonos lesz a mag felületén (az aktív helyen lévő koncentrációval). Az ott lejátszódó reakciók sebessége tehát a mikroszemcse felületi koncentrációval számítható:

$$R_{p,c} = \sum_j v_j \cdot r_j(c_{M_p}, \dots) + \sum_l v_l \cdot r_l(c_{KM_p}, \dots) \quad (68)$$

A mikroszemcse tömegének (m_p) változása pedig az alábbi tömegmérleggel írható le:

$$\frac{dm_p}{dt} = V_p \cdot \left(M_{w,M} \cdot \sum_j v_j \cdot r_j (c_{M_p}, \dots) + M_{w,KM} \cdot \sum_l v_l \cdot r_l (c_{KM_p}, \dots) \right), \quad (69)$$

ahol V_p a mikroszemcse térfogata, $M_{w,M}$ és $M_{w,KM}$ a monomer és a komonomer molekulatömege. A (69) egyenlet átalakításával a mikroszemcse méretének változására kapunk összefüggést, ha a szemcsét gömbként képzeljük el:

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{r_p}{3 \cdot \rho_p} \cdot \left(M_{w,M} \cdot \sum_j v_j \cdot r_j (c_{M_p}, \dots) + M_{w,KM} \cdot \sum_l v_l \cdot r_l (c_{KM_p}, \dots) \right) \quad (70)$$

$t = 0 \quad r_p = r_c$

A mikro- és a makroszemcse közötti komponensátadás ellenállása a tapasztalatok szerint elhanyagolható, ezért a mikroszemcse felületén kialakuló koncentráció egyensúlyi összefüggéssel számítható:

$$c_{M_p} \approx c_{M_p}^* = H(T) \cdot c_{M_s} \quad (71)$$

A makroszemcsére vonatkozó modell átalakítható a következőképpen, ha feltételezzük, hogy a szemcse kvázistacionárius állapotban van, illetve, hogy a szemcse felületén lévő komponenskoncentráció megegyezik a folytonos fázis főtömegében lévő koncentrációval:

$$\frac{1}{r_s^2} \frac{d}{dr_s} \left(D_{S,M} \cdot r_s^2 \frac{dc_{M_s}}{dr_s} \right) + R_{p,V} = 0 \quad (72)$$

$r_s = 0 \quad \frac{dc_{M_s}}{dr_s} = 0$

$r_s = R_s \quad c_{M_s} = c_{M_F}$

A $R_{p,V}$ számítható a mikroszemcsében lévő reakciósebesség ismeretében az alábbi módon:

$$R_{p,V} = R_{p,c} \frac{1-\varepsilon}{\phi^3}, \quad (73)$$

ahol ε makroszemcse porozitása, $\phi=r_p/r_c$ a mikroszemcse növekedési faktora.

A (70) modellre alkalmazva Thiele által definiált hatékonysági tényezőt a reakciósebesség számítható a folyadékfázisbeli koncentrációkkal [60]:

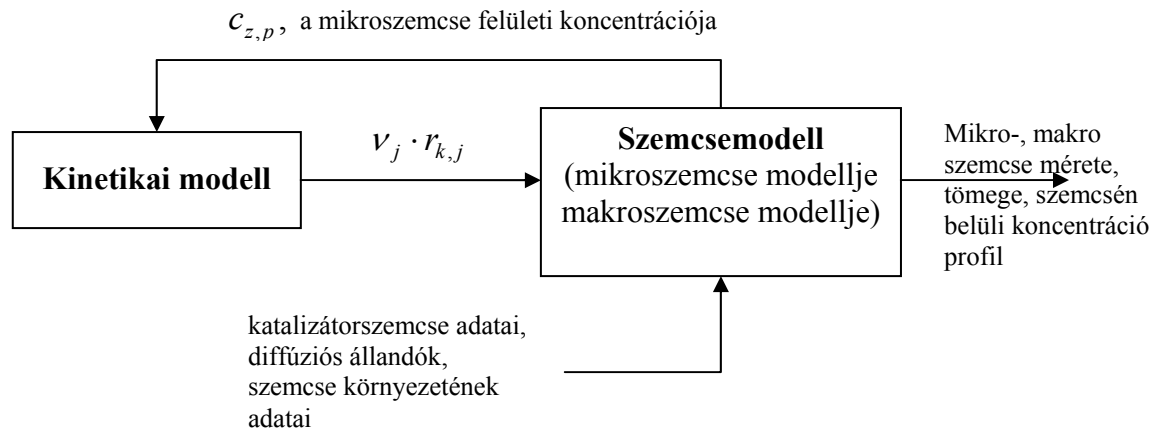
$$R_{p,V} \approx \eta \cdot \left(\sum_j v_j \cdot r_j(c_{M_F}, \dots) + \sum_l v_l \cdot r_l(c_{KM_F}, \dots) \right) \cdot \frac{1-\varepsilon}{\phi^3} \quad (74)$$

A hatékonysági tényező értékére a reakciórendszer összetettsége miatt analitikus összefüggés nem adható meg. Ha különböző koncentráció viszonyok mellett előállítjuk a mikroszint modelljének numerikus megoldását, akkor meghatározható a hatékonysági tényező értéke. Ha értéke egyhez tart, akkor a mikroszemcsében a diffúziós gátlás elhanyagolható.

A makroszemcse tömege, illetve mérete pedig $R_{p,V}$ ismeretében számítható:

$$\begin{aligned} \frac{dm_s}{dt} &= \eta \cdot \frac{1-\varepsilon}{\phi^3} \cdot \int_V \left(M_{w,M} \cdot \sum_j v_j \cdot r_j(c_{M_p}, \dots) + M_{w,KM} \cdot \sum_l v_l \cdot r_l(c_{KM_p}, \dots) \right) \cdot dV \\ t=0 \quad m_s &= m_s^0 \\ r_s(t) &= \frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{m_s(t)}{\rho_p} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (75)$$

Látható, hogy a szemcsemodellben megjelenik az aktív centrumokon lejátszódó reakciók sebessége is. Ebből következik, hogy a szemcsemodell a kinetikai modellel együtt oldandó meg a következő oldalon látható struktúra szerint:



8. ábra A szemcsemodell és a kinetikai modell kapcsolata.

A polimerszemcse növekedésének számításához szükséges információk egy részét a kinetikai modell szolgáltatja. A számításhoz szükséges további információk: a katalizátorszemcse paraméterei (pl. mérete, porozitása), a komponensek szemcsén belüli diffúziós állandói és a szemcsét körülvevő fázisban lévő komponensek koncentrációi. A számítás eredménye a mikro-, és makroszemcse méretének (átmérő, térfogat, tömeg) időbeli változása, a szemcsékben kialakuló koncentráció profilok. Ha a szemcséken belül a koncentrációprofil változik, akkor az változik az aktív hely környezetében is, aminek következtében a lejátszódó folyamatok sebessége is megváltozik, ami visszahat a szemcse növekedési sebességére. Ezért kell együtt megoldani a kinetikai modellt a szemcsemodellel.

2.1.3. Laboratóriumi reaktor részletes modellje

Katalizátorok tesztelését, vizsgálatát kevert laboratóriumi reaktorokban végzik izoterm körülmény mellett lehetőleg állandó (ismert) koncentráció viszonyok között. Cél olyan kísérletek elvégzése, amelyek alapján a lejátszódó folyamatok megismerhetők, azaz az elemi reakciók kinetikai paraméterei identifikálhatók.

A polimerizációs reakciók erősen exotermek, ezért a hőelvonással, hőmérsékletszabályozással szemben szigorú feltételeket támasztanak [62].

Kevert laboratóriumi méretű reaktorok belső terét három fázis tölti ki: gáz-, folyadék- és a szilárd polimerfázis. A szilárd fázis, amely katalizátor- és polimerszemcsékből áll, a folyadékfázisban diszpergált formában van jelen. A folyadékfázist folytonos fázisként képzelhetjük el, míg a gázfázis egy része szintén diszpergálva van a folyadékban, másik része pedig a zagyfázis feletti teret tölti ki. A folytonos folyadékfázis tartalmazza a kokatalizátort, monomert, komonomert, láncátadószer, oldószer, míg a gázfázisban a reaktor hőmérsékletén és nyomásán „illékony” komponensek vannak jelen (monomer, komonomer, láncátadószer, oldószer).

Az izoterm körülmény és az intenzív keverés miatt feltételezhető, hogy a fázisok között a termodinamikai egyensúly a folyamat időállandójához képest sokkal rövidebb idő alatt beáll, azaz feltehető, hogy a fázisok között minden időpillanatban fennáll a fázisegyensúly. A folyadék- és gőzfázis közötti fázisegyensúlyt célszerűen állapotegyenlettel lehet számítani (pl. SRK, Peng-Robinson, stb.) [63]. A reaktorban folyadékfázisban lévő illékony komponensek (monomer, komonomer, láncátadószer, oldószer) fázisokban lévő mennyiségét az állapotegyenletből számolom. A szilárd fázis polimerszemcsékből áll, amelyet folyadék vesz körül. E két fázis között is termodinamikai egyensúly áll fel, de a szilárd szemcsében lévő komponensek mennyisége a rendszerben lévő mennyiséghez képest elhanyagolható, ezért nem veszem figyelembe őket.

A fázisok térfogata:

$$V_R = V_F + V_G + V_S \quad (76)$$

$$\frac{dV_R}{dt} = 0 = \frac{dV_F}{dt} + \frac{dV_G}{dt} + \frac{dV_S}{dt}$$

A katalizátor és a kokatalizátor teljes mennyiségét a kísérlet kezdetén juttatják be a reaktorba, ezért:

$$\begin{aligned} \frac{dV_F \cdot c_{Kat}}{dt} &= -V_F \cdot \sum_{k=1}^N (k_{Kat,k} + k_{KoKat,k} \cdot c_{KoKat}) \cdot c_{Kat} \\ \frac{dV_F \cdot c_{KoKat}}{dt} &= -V_F \cdot \left(\sum_{k=1}^N \left(k_{KoKat,k} \cdot c_{Kat} - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t,M,KoKat} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t,KM,KoKat} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \right) \cdot c_{KoKat} \right) \end{aligned} \quad (77)$$

A (78) mérlegegyenlet a katalizátor aktiválódása során keletkező k -adik típusú aktív centrumra vonatkozik. A mérlegegyenlet első tagja az aktiválódás során keletkező aktív centrumot jelenti, a második más típusúvá való átalakulást, a harmadik a más típusú centrum k -adik típusúvá alakulását, a negyedik a láncindításra fordítódót, míg a többi tag a láncátadási reakciók során a növekvő polimerláncról leválót reprezentálják:

$$\begin{aligned} \frac{dV_F \cdot c_{C_k^*}}{dt} &= V_F \cdot \left((k_{Kat,k} + k_{KoKat,k} \cdot c_{KoKat}) \cdot c_{Kat} - k_{C,k,j} \cdot c_{C_k^*} + \sum_{j=1}^N k_{C,k,j} \cdot c_{C_j^*} \right) - \\ &\quad - V_F \cdot (k_{C_k^*,M} \cdot c_M + k_{C_k^*,KM} \cdot c_{KM}) \cdot c_{C_k^*} + \\ &\quad + V_F \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k,M,S} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k,KM,S} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_S + \\ &\quad + V_F \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k,M,KoKat} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k,KM,KoKat} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_{KoKat} + \\ &\quad + V_F \cdot \left(\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k,M,M} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k,KM,M} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_M \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k,M,KM} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k,KM,KM} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_{KM} \right) \end{aligned} \quad (78)$$

Adott időpillanatban a folyadékfázisban elreagáló monomer mennyisége:

$$\begin{aligned} R_M(t) &= -V_F \cdot \sum_{k=1}^N \left(k_{C_k^*,M} \cdot c_{C_k^*} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{p_k,M,M} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{p_k,KM,M} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \right) \cdot c_M - \\ &\quad - V_F \cdot \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k,M,M} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k,KM,M} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_M \end{aligned} \quad (79)$$

A folyadékfázisban elreagáló komonomer mennyisége:

$$R_{KM}(t) = -V_F \cdot \sum_{k=1}^N \left(k_{C_k^*, KM} \cdot c_{C_k^*} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{P_k, KM, M} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{P_k, KM, KM} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \right) \cdot c_{KM} - \\ - V_F \cdot \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k, M, KM} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k, KM, KM} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_{KM} \quad (80)$$

A folyadékfázisban elreagáló láncátadó szer mennyisége:

$$R_S(t) = -V_F \cdot \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (k_{t_k, M, S} \cdot c_{R_{k,i,j}} + k_{t_k, KM, S} \cdot c_{Q_{k,i,j}}) \cdot c_S \quad (81)$$

Az előző komponensek teljes tömegmérlege:

$$\frac{dm_x}{dt} = G_x^{be} - R_x \cdot M_{w,x} \\ t=0 \quad m_x = m_x^0 \quad (82)$$

ahol $x=[M, KM, S, Oldószér]$, G_x^{be} a komponens betáplálási árama, $M_{w,x}$ a komponens molekulatömege. Az oldószér a reakcióban nem vesz részt, ezért forrása nulla.

A $R_{k,i,j}$, $Q_{k,i,j}$ és a $P_{i,j}$ komponensekben a k , i és j indexek számosságának megfelelő számú komponensmérleget kell felírni. A nagy számosság miatt azonban a mérlegegyenletek megoldásakor korlátokba ütközünk, ezért a rendszer leírására az 1.2.4.3 fejezetben bemutatott módszert választottam.

Legyen „ r ” a polimerláncba beépült összes monomer és komonomer száma, $r=i+j$ az összes r polimerizációs fokszerű növekedésre képes lánc, amely a k -adik aktív centrumon képződik:

$$\bar{R}_{k,r} = \sum_{l=2}^{r-2} c_{R_{k,l,r-l}} + \sum_{l=2}^{r-2} c_{Q_{k,l,r-l}} = R_{k,r} + Q_{k,r}, \text{ azaz} \quad (83)$$

$$\frac{d\bar{R}_{k,r}}{dt} = \sum_{l=2}^{r-2} \frac{dc_{R_{k,l,r-l}}}{dt} + \sum_{l=2}^{r-2} \frac{dc_{Q_{k,l,r-l}}}{dt} = \frac{dR_{k,r}}{dt} + \frac{dQ_{k,r}}{dt} \quad (84)$$

A k -adik aktív centrumon keletkező r hosszúságú növekedésre képes lánc komponensmérlege:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{R}_{k,r}}{dt} = & (k_{p_k,M,M} \cdot R_{k,r-1} \cdot c_M + k_{p_k,M,KM} \cdot R_{k,r-1} \cdot c_{KM} + k_{p_k,KM,M} \cdot Q_{k,r-1} \cdot c_M + k_{p_k,KM,KM} \cdot Q_{k,r-1} \cdot c_{KM}) - \\ & (k_{p_k,M,M} \cdot R_{k,r} \cdot c_M + k_{p_k,M,KM} \cdot R_{k,r} \cdot c_{KM} + k_{p_k,KM,M} \cdot Q_{k,r} \cdot c_M + k_{p_k,KM,KM} \cdot Q_{k,r} \cdot c_{KM}) - \\ & (k_{t_k,M,S} \cdot R_{k,r} + k_{t_k,KM,S} \cdot Q_{k,r}) \cdot c_S - (k_{t_k,M,KoKat} \cdot R_{k,r} + k_{t_k,KM,KoKat} \cdot Q_{k,r}) \cdot c_{KoKat} - \\ & (k_{t_k,M,M} \cdot R_{k,r} \cdot c_M + k_{t_k,M,KM} \cdot R_{k,r} \cdot c_{KM} + k_{t_k,KM,M} \cdot Q_{k,r} \cdot c_M + k_{t_k,KM,KM} \cdot Q_{k,r} \cdot c_{KM}) - \\ & (k_{d_k,M} + k_{d_k,M,S} \cdot c_S^n) \cdot R_{k,r} + (k_{d_k,KM} + k_{d_k,KM,S} \cdot c_S^n) \cdot Q_{k,r} \end{aligned} \quad (85)$$

Alkalmazva a (40) összefüggésben bemutatott definícióegyenleteket a (85) egyenlet átalakítható a következő formába:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{R}_{k,r}}{dt} = & \bar{R}_{k,r-1} \cdot \bar{M} \cdot (k_{p_k,M,M} \cdot \phi_M \cdot f_M + k_{p_k,M,KM} \cdot \phi_M \cdot f_{KM} + k_{p_k,KM,M} \cdot \phi_{KM} \cdot f_M + k_{p_k,KM,KM} \cdot \phi_{KM} \cdot f_{KM}) - \\ & \bar{R}_{k,r} \cdot \bar{M} \cdot (k_{p_k,M,M} \cdot \phi_M \cdot f_M + k_{p_k,M,KM} \cdot \phi_M \cdot f_{KM} + k_{p_k,KM,M} \cdot \phi_{KM} \cdot f_M + k_{p_k,KM,KM} \cdot \phi_{KM} \cdot f_{KM}) - \\ & (k_{t_k,M,S} \cdot \phi_M + k_{t_k,KM,S} \cdot \phi_{KM}) \cdot \bar{R}_{k,r} \cdot c_S - (k_{t_k,M,KoKat} \cdot \phi_M + k_{t_k,KM,KoKat} \cdot \phi_{KM}) \cdot \bar{R}_{k,r} \cdot c_{KoKat} - \\ & \bar{R}_{k,r} \cdot \bar{M} \cdot (k_{t_k,M,M} \cdot \phi_M \cdot f_M + k_{t_k,M,KM} \cdot \phi_M \cdot f_{KM} + k_{t_k,KM,M} \cdot \phi_{KM} \cdot f_M + k_{t_k,KM,KM} \cdot \phi_{KM} \cdot f_{KM}) - \\ & \bar{R}_{k,r} \cdot (k_{d_k,M} \cdot \phi_M + k_{d_k,M,S} \cdot \phi_M \cdot c_S^n) + \bar{R}_{k,r} \cdot (k_{d_k,KM} \cdot \phi_{KM} + k_{d_k,KM,S} \cdot \phi_{KM} \cdot c_S^n) \end{aligned} \quad (86)$$

azaz:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{R}_{k,r}}{dt} = & \bar{k}_{p_k} \cdot \bar{M} \cdot (\bar{R}_{k,r-1} - \bar{R}_{k,r}) - \\ & (\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n) \cdot \bar{R}_{k,r} \end{aligned} \quad (87)$$

A k -adik aktív centrumon képződő egy hosszúságú növekvő képes lánc komponensmérlege:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{R}_{k,1}}{dt} = & (k_{C_k^*,M}^* \cdot f_M + k_{C_k^*,KM}^* \cdot f_{KM}) \cdot c_{C_k^*}^* \cdot \bar{M} - \bar{k}_{p_k} \cdot \bar{M} \cdot \bar{R}_{k,1} - \\ & (\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n) \cdot \bar{R}_{k,1} \end{aligned} \quad (88)$$

azaz

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{R}_{k,1}}{dt} = & \bar{k}_{C_k^*}^* \cdot c_{C_k^*}^* \cdot \bar{M} - \bar{k}_{p_k} \cdot \bar{M} \cdot \bar{R}_{k,1} - \\ & (\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n) \cdot \bar{R}_{k,1} \end{aligned}$$

Legyen $\bar{R}_k = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{R}_{k,j}$ a k -adik aktív helyen képződő összes növekedésre képes aktív lánc. Így összegezve a (87) és (88) egyenletet kapjuk a k -adik aktív centrumon képződő növekedésre képes polimerlánc nulladik momentumra vonatkozó egyenletét:

$$\frac{d\bar{R}_k}{dt} = \bar{k}_{C_k^*} \cdot c_{C_k^*} \cdot \bar{M} - \left(\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n \right) \cdot \bar{R}_k \quad (89)$$

A (87) és (88) egyenleteket, valamint a momentumok definíciós egyenletét felhasználva előállíthatjuk a k -adik aktív centrumon képződő növekedésre képes lánc magasabb momentum egyenleteit is.

Az első momentum mérlege:

$$\frac{d\bar{v}_{1,k}}{dt} = \bar{k}_{C_k^*} \cdot c_{C_k^*} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{p,k} \cdot \bar{M} \cdot \bar{R}_k - \left(\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n \right) \cdot \bar{v}_{1,k} \quad (90)$$

A második momentum mérlege:

$$\frac{d\bar{v}_{2,k}}{dt} = \bar{k}_{C_k^*} \cdot c_{C_k^*} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{p,k} \cdot \bar{M} \cdot (2 \cdot \bar{v}_{1,k} + \bar{R}_k) - \left(\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n \right) \cdot \bar{v}_{2,k} \quad (91)$$

Az előző momentumegyenletek megoldásainak eredményéből számítható a növekedésre képes lánc átlagos polimerizációs foka és molekulatömege.

Formálisan hasonló módon generálhatók a lezárt polimerláncok momentumai is:

Nulladik momentum:

$$\frac{d\bar{\mu}_{0,k}}{dt} = \left(\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n \right) \cdot \bar{R}_k \quad (92)$$

Első momentum:

$$\frac{d\bar{\mu}_{1,k}}{dt} = \left(\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n \right) \cdot \bar{v}_{1,k} \quad (93)$$

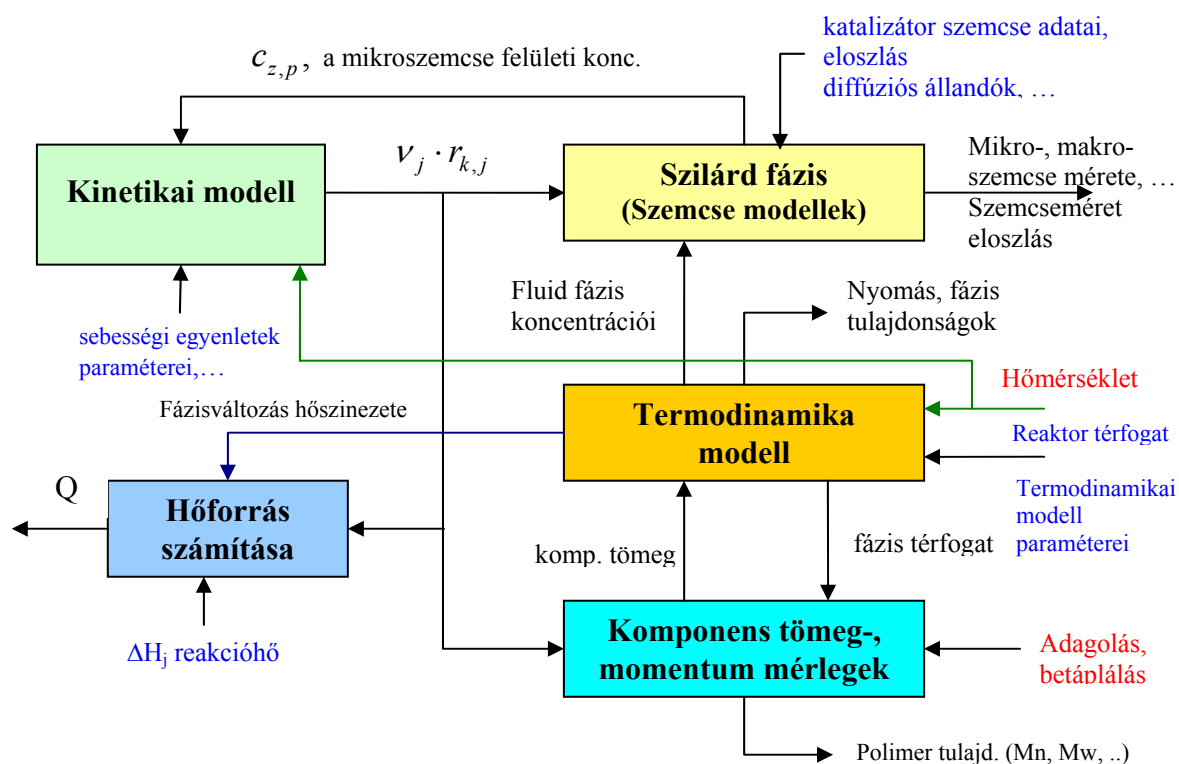
Második momentum:

$$\frac{d\bar{\mu}_{2,k}}{dt} = \left(\bar{k}_{t_k,S} \cdot c_S + \bar{k}_{t_k,KoKat} \cdot c_{KoKat} + \bar{k}_{t_k,\bar{M}} \cdot \bar{M} + \bar{k}_{d_k} + \bar{k}_{d_k,S} \cdot c_S^n \right) \cdot \bar{v}_{2,k} \quad (94)$$

A momentumok ismeretében számolhatók az átlagos molekulatömegek (M_n , M_w) és a heterogenitásra jellemző polidiszperzitás ($DI=M_w/M_n$).

Az előzőekben bemutatott modell alkalmas lehet a 6. ábrán bemutatott sebességprofilok minőségi leírására. Az „A” profilt akkor kapjuk meg, ha a katalizátoraktiválódás és a láncindítás sebessége sokkal kisebb, mint a láncnövekedési sebessége. A „B” profil hasonlóan indul mint az „A”, de a katalizátor deaktiválást is figyelembe kell venni. A többi sebességprofil nagy kezdősebességgel indul, amit úgy állíthatunk elő, hogy az aktiválódást és a láncindítást pillanatszerű reakcióként kezeljük, a sebességcsökkenést pedig a különböző mértékű dezaktiválódásokkal lehet figyelembe venni.

A bemutatott modell strukturális felépítését és az egyes elemek kapcsolatát mutatom be a következő ábrán.



9. ábra A polimerizációs reaktor belső terének modellje

Az előző ábrán a polimerizációs reaktor belső terére kidolgozott hierarchikusan felépített modell főbb elemeit, illetve a közöttük lévő információs kapcsolatokat láthatjuk. Az egyes dobozoknál kék színnel tüntettem fel azon paramétereket, amely az egység számításához szükséges. Piros színnel jelöltem meg azon változókat, amelyek a teljes reaktormodell egy külső, általam nem tárgyalt elemétől származnak. Ilyen pl. a reaktor belső terének a hőmérséklete, amelyet a köpenymodellel számítjuk. Ehhez a számításhoz belső tér modelljétől megkapja a fázisok tömegét, összetételét, tulajdonságát, illetve a hőforrás értékét. Ugyancsak ilyen változó a komponensek betáplálási áramainak értéke, amelyek a reaktor adagoló részétől érkeznek (pl. nyomásszabályozás monomer betáplálással).

A reaktor belső terének modelljéből két elemet, a kinetikai- és a szemcsemodellt már korábban részletesen bemutattam. A szemcsemodell számításához szükség van a szemcsét körülvevő fluid fázisban lévő komponensek koncentrációinak ismeretére. Ezt az információt egyensúlyi állapotot feltételezve a termodinamikai modell szolgáltatja, amelyek ismert állapotegyenletek (pl. SRK, Peng-Robinson, stb.) megoldását jelentik, a rendszer hőmérsékletének, rendelkezésre álló teljes térfogat (V_R) és a komponensek tömegeinek ismeretében.

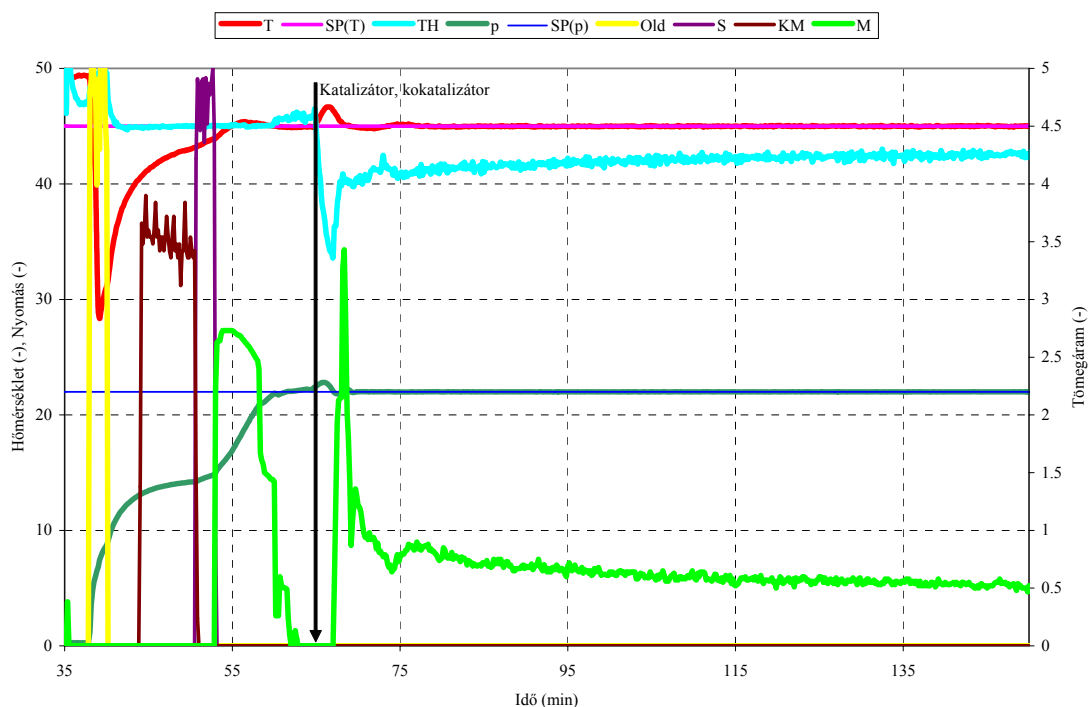
A komponensek tömege a komponensforrások és a betáplálások ismeretében számítható. Ugyanebben a modulban célszerű megoldani a polimer komponensek momentumegyenleteit is, amelyekből a polimertermék minőségi tulajdonságaira lehet következtetni.

A hőforrás számításakor a reakciók során képződő hőt, illetve a fázisváltozás miatt létrejövő entalpiaforrást (párolgáshő) vettem figyelembe.

Az előző ábrán látható elemek szimultán megoldásával lehet nyomon követni a polimerizációs reaktor belső terében lejátszódó folyamatokat. Az egyes modulok által számított változók, amelyek egy részét a számítás során más modulok felhasználják, kellő részletességű információt szolgáltatnak a lejátszódó folyamatok megismeréséhez megértéséhez, a kísérleti körülmények és a termék minősége közötti kapcsolatok feltárásához. Ennek illusztrálására mutatok be néhány példát a következő fejezetben.

2.1.4. A részletes modell felhasználása, paraméterek identifikálása

A laboratóriumi reaktor részletes modelljének felhasználására, illetve a modell paramétereinek identifikálására mutatok be példát ebben a fejezetben. A polimerizációs kísérleteket a TVK Rt. Termékfejlesztési Csoportja végezte el. A laboratóriumi kísérleteket egy 20 literes térfogatú kevert tankreaktorban végezték el. Egy tipikus kísérlet időbeli lefolyását lehet látni a következő ábrán.



10. ábra Polimerizációs kísérlet

A reaktor hőmérsékletét (T) a köpenybe belépő hűtővíz hőmérsékletével (TH) szabályozzák. Az előkészítési lépések után (tisztítás, öblítés, nyomáspróba) a reaktorba beadagolják az előírt mennyiségű oldószert (Old), a komonomert (KM), és láncátadószert. Az adagolások közben a reaktort felfűtik a polimerizáció hőmérsékletére (SP(T)), majd feltöltik monomerrel (M) az előírt nyomásértékre (SP(p)). Miután a hőmérséklet értéke beállt az előírt értékre, adott mennyiségű katalizátort és kokatalizátort pillanatszerűen beadnak a reaktorba. A polimerizáció

során elreagált monomer mennyiségét pótolják, úgy hogy a reaktor nyomása állandó maradjon. A kísérlet befejezése után a keletkezett polimerpor tulajdonságait elemzik. A beméréseket, a hőmérsékletet, és a polimerizáció időtartamát változtatva lehetőség nyílik a kísérleti paraméterek és a termék tulajdonságai közötti kapcsolatok feltárására.

A rendelkezésemre álló kísérleti adatok alapján elvégeztem az előző fejezetben bemutatott részletes kinetikai modell paramétereinek identifikálását. Az identifikálási feladatot két részre bontottam. Az első lépésben a monomer betáplálás ismeretében a katalizátoraktíválódási és a láncnövekedési sebességek állandóit határoztam meg. A második lépésben pedig az átlagos molekulatömeg ismeretében a láncátadási reakciók sebességét becsültem. Az identifikálás során tehát az alábbi korlátos szélsőérték-feladatokat oldottam meg:

$$\min_{\mathbf{p}_{1,\min} \leq \mathbf{p}_1 \leq \mathbf{p}_{1,\max}} CF_1 = \sum_n \sum_j (F_{M,mért}^{n,j} - F_{M,számított}^{n,j}), \quad (95)$$

ahol $\mathbf{p}_1 = [k_{Kat}; k_{KoKat}; \bar{k}_C^*; \bar{k}_p; \bar{k}_d]$, $F_M^{n,j}$ a monomer betáplálási árama az n -edik kísérletben a j -edik mintavételezéskor, illetve

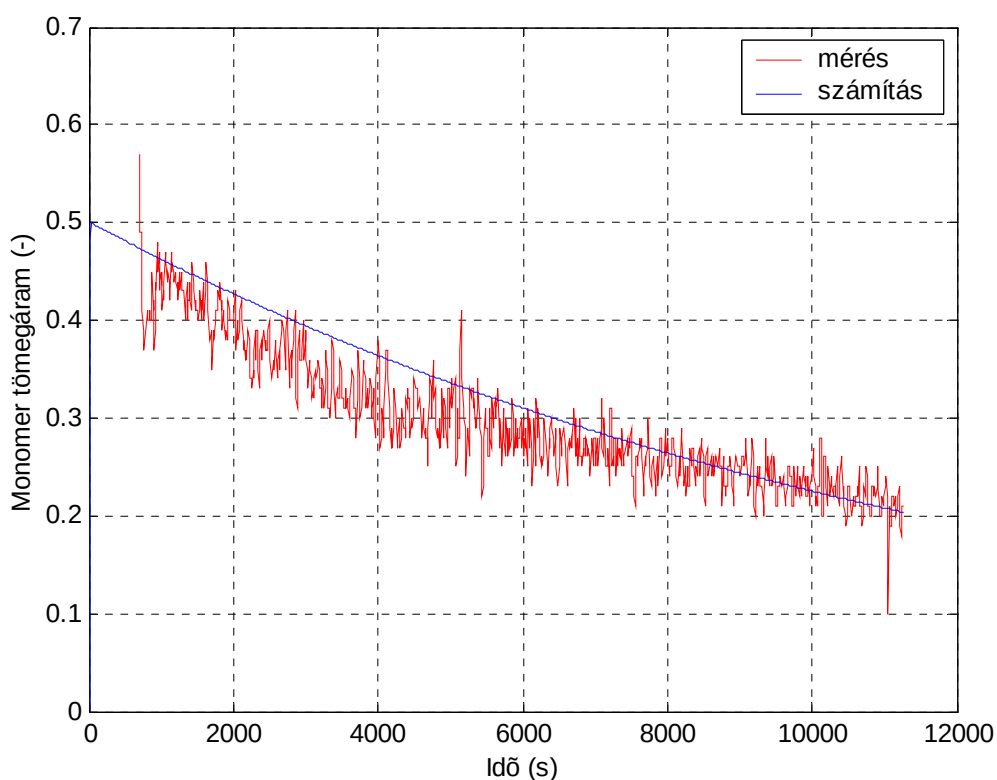
$$\min_{\mathbf{p}_{2,\min} \leq \mathbf{p}_2 \leq \mathbf{p}_{2,\max}} CF_2 = \sum_n (M_{n,mért}^n - M_{n,számított}^n) \quad (96)$$

ahol $\mathbf{p}_2 = [\bar{k}_{t,KoKat}; \bar{k}_{t,M}; \bar{k}_{t,S}]$, M_n^n az n -edik kísérletben keletkezett polimer átlagos molekulatömege.

Az identifikálást célszerű egyféle aktívhelyes katalizátorral kezdeni. Ha kellő pontossággal nem lehet leírni a polimer minőségi tulajdonságait, akkor az aktív helyek típusának a számát növelni kell. Nehézséget okozhat azonban, hogy a különféle aktív helyek számának növekedésével a sebességi egyenletek paraméterei is többszöröződnek. Az identifikálás során további nehézséget okoz, hogy a polimerizáció kezdeti szakaszában a katalizátor beadása után a szabályozó nem képes az előírt értéken tartani a reaktor hőmérsékletét. A hőmérséklet hatással van a reaktor nyomására, ezért a kezdeti szakaszban, amíg változik a reaktor hőmérséklete a belépő monomer mennyisége nem a polimerizációban elfogyott monomerrel arányos, ezért ezt a kezdeti rövid szakaszt a célfüggvény számításából kihagytam. Az identifikálás során a célfüggvény(ek) számításához minden kísérlet esetében a laboratóriumi reaktor

dinamikus modelljét kellett megoldani. Erre a feladatra dolgoztam ki a KinIdent programot (lásd 3.2 fejezet), amelyet Matlab környezetben készítettem el és a korlátos szélsőérték-feladat megoldására az *fmincon* Matlab függvényt használtam.

A következő ábrán és táblázatban bemutatom a modell identifikálásának eredményét. A táblázatban a TVK Rt. egyik, tesztelés fázisban lévő katalizátorával végzett kísérletek eredményei láthatók. A laboratóriumi reaktorban végzett tesztelés során a kísérleteket úgy tervezték, hogy az ipari reaktorban megvalósítható koncentrációtartományt fogják át. Feladatom a kísérleti adatok feldolgozása, azok értékelése volt.



11. ábra Számított és mért monomer betáplálás (dimenziómentes)

2. táblázat Számított és mért molekulatömegek

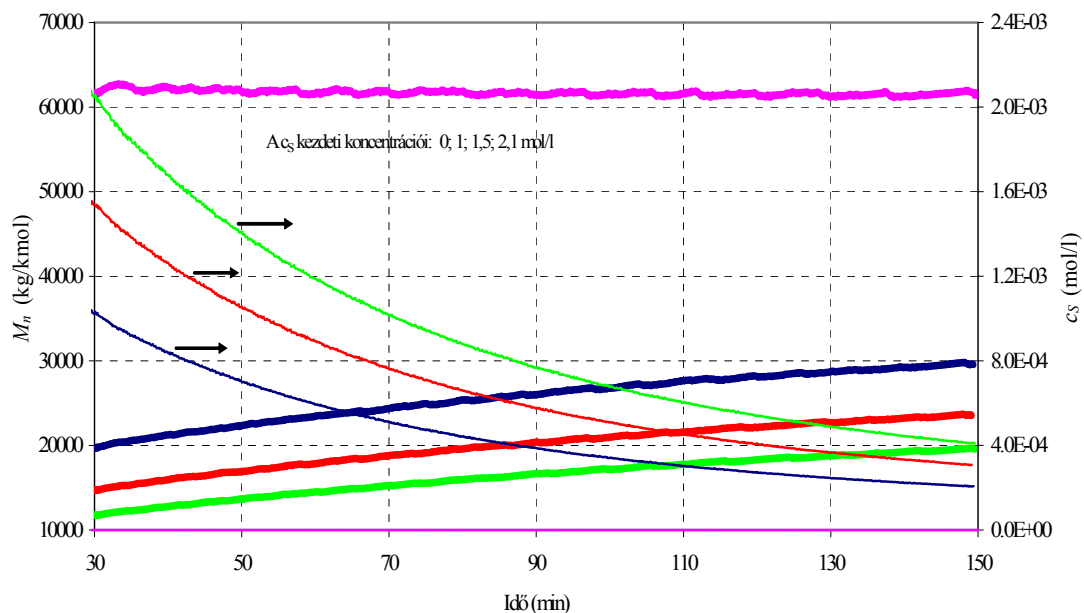
Kísérlet sorszáma	Bemérés			Keletkező polimer tulajdonsága	
	c_{KoKat} / c_{kat}	S (Ndm ³)	KM (g)	M _n ^{mért}	M _n ^{számított}
1.	260	10,5	160	32500	32513
2.	130	10,5	160	36700	38406
3.	65	10,5	160	40100	42500
4.	30	10,5	160	44000	45282
5.	50	0	320	41000	43125
6.	50	0	160	48600	47235
7.	50	0	80	58950	52654
8.	50	5	0	62600	59825
9.	50	10,5	0	52700	49369
10.	50	20	0	34500	36523

A 11. ábrán egy kísérlet során mért és az identifikálás eredményeként kapott reakciósebességi állandók felhasználásával a számított monomer betáplálási áram látható. Az idő skálán a nulla pont a katalizátor beadását jelenti. A táblázat pedig a minőségi tulajdonságokra elvégzett identifikálás eredményét mutatja. Három kísérleti paraméter hatását vizsgálták: a kokatalizátor és a katalizátor aránya (KoKat/Kat), a kezdetben bemért láncátadószert (S) és komonomer mennyisége (KM). Ezeknél a párhuzamos kísérleteknél a monomer koncentrációja, illetve a reaktor hőmérséklete mindig azonos volt. A táblázatban látható még a GPC-vel mért, illetve a számított átlagos molekulatömeg értéke. A táblázatból látható, hogy a számított és a mért értékek eltérése kisebb, mint 10%, és tendenciájában is jó egyezést mutatnak. Ez a pontosság a gyakorlat szempontjából legtöbb esetben kielégítő.

Az identifikálás eredményeként rendelkezésre álló sebességi állandókkal szimulációs vizsgálatok végezhetők, amelyek lehetőséget nyújtanak a felhasználóknak a lejátszódó folyamatok részletes megismerésére, a kísérleti paraméterek és a termék tulajdonságok közötti kapcsolat feltárására, a kísérletek számának csökkentésére, illetve célzott kísérletek megtervezésére.

A következőkben két szimulációs példát mutatok be a modell felhasználására. Az előző táblázatból is látható, hogy az átlagos molekulatömeg a láncátadószert koncentrációjára a legérzékenyebb. A láncátadószert mennyiségét azonban csak a folyamat kezdetén ismerjük. Arra, hogy a kísérlet során hogyan változik a

koncentrációja nincs információnk. Ha változik a láncátadószer koncentrációja, akkor időben változik a keletkező polimer átlagos molekulatömege is. Ennek illusztrálására mutatom be a következő ábrát.

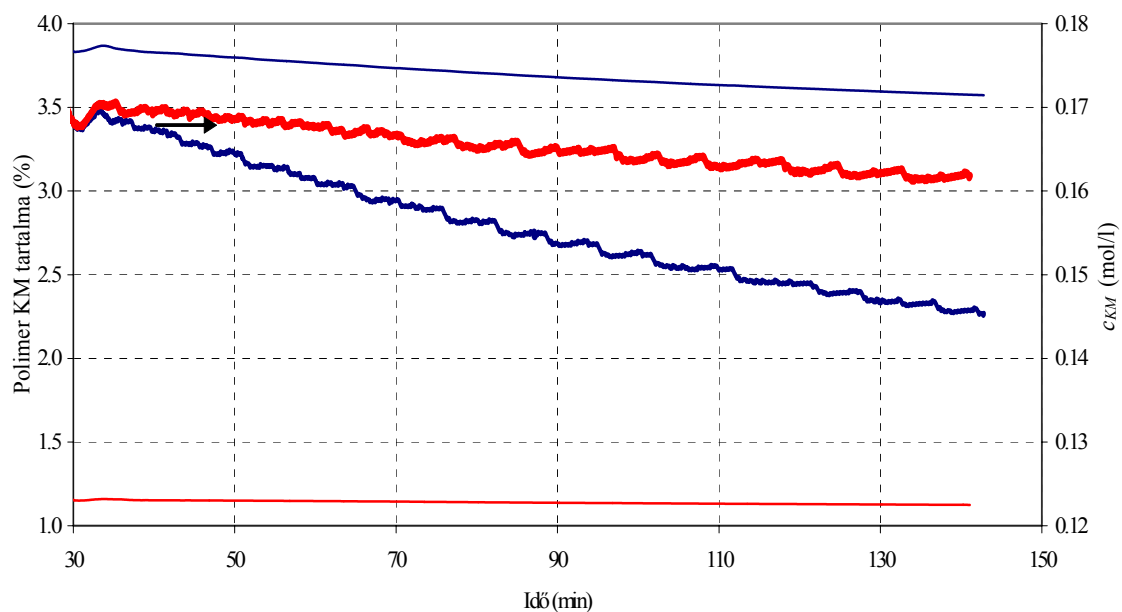


12. ábra Láncátadószer koncentrációjának (c_s) hatása az átlagos molekulatömege (M_n)

Az előző ábrán látható négy esetben minden paraméter megegyezik, kivéve a láncátadószer koncentrációját. A jobb oldali skálán lehet leolvasni a láncátadószer koncentrációját (vékony görbék), míg a bal oldalin az M_n értékeit (vastagított görbék). Az ábrán látható, hogy, ha nincs láncátadószer a reaktorban (lila szín), akkor a kísérlet során végig állandó molekulatömegű termék keletkezik. A többi esetben azonban kezdetben relatíve kis molekulatömegű termék keletkezik a kezdeti nagy láncátadószer-koncentráció miatt. A folyamat végére a láncátadószer koncentrációja lecsökken, aminek következtében nagyobb molekulatömegű termék keletkezik.

A következő ábrán a komonomer beépülése vizsgálható. A jobboldali tengelyen a komonomer folyadékfázisbeli koncentrációját (vastagított görbék), míg a baloldalin a polimerlánc komonomer tartalmát láthatjuk. A két párhuzamos szimulációnál azonos körülményeket biztosítva tanulmányoztam, hogy hogyan változik a polimer komonomer tartalma, ha változtatjuk a komonomer monomerhez képesti relatív reakcióképességét. A két szimuláció közötti különbség az, hogy a $k_{p,M,M}/k_{p,KM,KM}$

arány különböző. Az arányt úgy választottam meg, hogy a polimer számított komonomer tartalma a gyakorlati tapasztalatoknak megfelelő nagyságrendbe (0-5 tömeg %) essen. Az első szimulációnál (piros görbék) ez az arány 20 volt. Ebben az esetben a komonomer koncentrációja a folyadékban kb. 0,17 mol/l-ről lecsökkent kb. 0,163 mol/l értékre, miközben a polimer komonomer tartalma közel állandó kb. 1,2 % volt. A második esetben (kék görbék) az arány értéke 10 volt. Ebben az esetben sokkal több komonomer épült be a láncba kb. 3,5-3,7%, aminek következtében a folyadékfázisbeli koncentráció is az előbbi esethez képest jelentősen csökkent 0,17 mol/l értékről 0,145 mol/l-re. További különbség, hogy a második esetben a változó komonomer koncentráció miatt a képződő polimer lánc komonomer tartalma is időben változna. Ha állandó összetételű polimerpor előállítása a cél, akkor a laboratóriumi reaktorban a komonomer koncentrációját is állandó értéken kell tartani.



13. ábra Komonomer hatása

Az előző szimulációs vizsgálatok mutatják, hogy a kidolgozott reaktormodell, illetve szimulációs programok alkalmas eszközök lehetnek az elemi polimerizációs reakciók sebességének meghatározására, kísérleti adatok feldolgozására, valamint kísérletek tervezéshez szükséges szimulációs vizsgálatok elvégzéséhez.

2.1.5. A laboratóriumi reaktor redukált modellje

Látható tehát, hogy az előző fejezetben bemutatott részletes fenomenologikus reakciómodell alkalmas lehet különböző mechanizmusú polimerizációs reakciók formális leírására. Problémát jelenthet azonban, hogy a modellnek rengeteg paramétere van, amelyeket kinetikai mérésekből kell meghatározni. Nehézséget okoz a mérés technika, számos változó értéke nem mérhető, más mérésekből kell következtetni az értékeikre. Az egyes elemi reakciók sebességi állandóinak, illetve azok hőmérsékletfüggésének meghatározása összetett feladatot jelent mind kísérleti, mind modellezési oldalról.

Ha etilént polimerizálnak rátáplálásos laboratóriumi reaktorban, akkor ilyen kísérleteknél általában a monomer fogyása ismert, mivel a reaktor nyomását szabályozzák a monomer betáplálással. Ritkább esetekben lehetőség van a gázfázis összetételének mérésére pl. gázkromatográffal, amelyből a reaktor hőmérsékletének, és nyomásának ismeretében a folyadékfázis összetétele meghatározható. A polimer szerkezeti tulajdonságait a kísérlet leállítása után lehet meghatározni, tehát ha a kísérlet során változik a sebességprofil, akkor célszerűen megválasztott időpillanatokban kell leállítani a polimerizációt, majd elemezni a termékeket. Ezeket az analitikai vizsgálati eredményeket felhasználva lehet a modell paramétereit identifikálni.

Az előzőekben bemutatott részletes modell rengeteg információt tartalmaz és igényel az elemi polimerizációs folyamatokról. Konkrét rendszerre akkor alkalmazható, ha mérési (irodalmi) adatok alapján meghatározzuk a paramétereit. Mint látható az előzőekből ez sok esetben nehézségekbe ütközik.

Bizonyos esetekben nem is cél a teljes részletességű modell identifikálása, mivel a kitűzött feladatok jellegéből adódóan kisebb információtartalmú modellel is választ lehet adni a felmerült kérdésekre. Új katalizátorok előzetes tesztelésénél például nem lehet cél a lejátszódó folyamatok teljes részletességű feltárása, hiszen ahhoz túl sok kísérletet kellene elvégezni. Ebben a lépésben olyan mértékben kell megismerni a folyamatokat, amelyek ahhoz szükségesek, hogy laboratóriumi reaktorban végzett kísérletek adataiból becsléseket lehessen végezni a folyamatosan működő ipari

reaktorban előállított termékre. Katalizátor minősítésénél ezek a tulajdonságok a produktivitás és a potenciálisan előállítható különböző termékek köre, amelyeket jellemezhetünk az átlagos molekulatömegekkel (M_n , M_w), a heterogenitásra utaló polidiszperzitás fokkal (DI), a keletkező szemcsék átlagos méretével, azok eloszlásával. Mivel a poliolefinok komonomer tartalma általában néhány százalék, katalizátor előzetes minősítésére, illetve a termékpotenciál feltárására elegendők lehetnek a homopolimerizációs kísérletek is. Ha ipari alkalmazásra potenciálisan alkalmasnak tűnik egy katalizátor, akkor természetesen a részletes kinetikai vizsgálatokat is el kell végezni. A részletes vizsgálat eredményeként feltárhatók a lejátszó elemi folyamatok sebességei, amelyek felhasználásával az üzemi kísérleti gyártás körülményeire, ill. a keletkező termékek mennyiségére és minőségére is becslést lehet adni.

A következőkben egy olyan modellt mutatok be, amely alkalmas lehet az előzetes kísérleti adatok értékelésére, illetve ezen információk alapján az ipari reaktor állapotának becslésére.

A 6. ábrán bemutatott sebességprofilok jellemzőek az etilén polimerizációjára. Tehát, ha izoterm körülmények között rátáplálásos üzemmódban végezzük el laboratóriumi reaktorban a polimerizációs kísérletet, akkor a monomer fogyasztásra az ábrán láthatóhoz hasonló lefutású görbéket kapunk különböző katalizátor rendszerek esetében. Használjuk fel ezt a mért monomer fogyás (pl. kg monomer/s) görbét a polimerizációs reakciók jellemzésére az alábbi módon [66]:

Tételezzük fel, hogy

1. a katalizátorszemcsék aktív helyei potenciálisan azonos aktivitással rendelkeznek,
2. azonban a növekedési reakció sebességi állandója legyen a katalizátor korának a függvénye,
3. a többi elemi részfolyamat sebessége legyen független a katalizátor korától.

E megkötések alapján a katalizátor ún. egy aktív helyes modellel írható le. (Az előző fejezetben lévő $N=1$ esettel állunk szemben).

Ha a növekedési reakció sebessége függvénye a katalizátor korának (a kor a monomerrel való érintkezés idejét jelenti), akkor a sebességi egyenlet az alábbi formában írható le:

$$R_p(\tau) = g(\tau) \cdot k_p \cdot m_{Kat}(\tau) \cdot c_M \cdot M_{W,M} \quad (97)$$

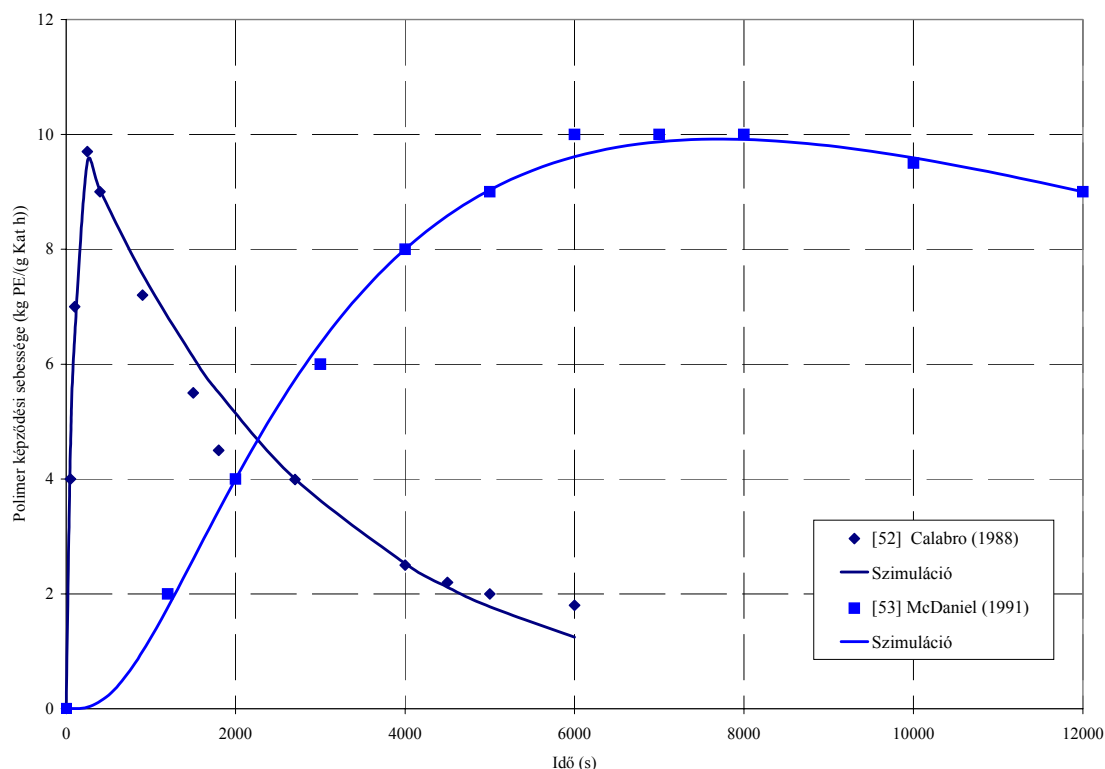
ahol $g(\tau)$ az aktivitási profil változását leíró sűrűségfüggvény, τ a katalizátor kora (s), m_{Kat} a katalizátor tömege (kg); $M_{W,M}$ a monomer molekulatömege (kg/kmol), $R_p(\tau)$ a növekedési reakció sebessége (kg/s).

A polimerizációs irodalomból ismert, hogy a monomer szinte teljes mennyisége a növekedési reakcióban épül be a polimerláncba. A növekedési reakcióhoz képest a láncátadási reakciók sebessége több nagyságrenddel kisebb (ez a magyarázata a nagyméretű polimermolekulák kialakulásának), ezért a reaktorba beadott (mért) monomer mennyisége jó közelítéssel megegyezik a növekedési reakcióban beépült monomer mennyiségével, tehát

$$F_{M,be}(t) \approx R_p(\tau) = g(\tau) \cdot k_p \cdot m_{Kat}(\tau) \cdot c_M \cdot M_{W,M} \quad (98)$$

A katalizátort a kísérlet elején adják be a reaktorba, tehát mindegyik szemcse azonos korú és mivel nincs elvétel a berendezésből, tömege nem változik. Izoterm körülmények között, állandó nyomáson végzett polimerizációnál a monomer folyadékfázisbeli koncentrációja is állandó, így a mérési adatok alapján a $g(\tau) \cdot k_p$ szorzat meghatározható. A módszer illusztrálására tekintsük a következő, irodalomból vett példát.

Irodalomból vett két mérési adatsorra elvégeztem a fenti modell identifikálását. Az identifikálás eredménye a 14. ábrán látható.



14. ábra Különböző aktivitási profillal rendelkező katalizátorok sebességi profiljai

Az ábrából látható pontossággal lehet a felvázolt modellel reprodukálni a mérési eredményeket, így a modell alkalmas eszköz lehet a különböző korú katalizátorokon keletkező polimer mennyiségének meghatározására.

A polimer minőségi tulajdonságainak meghatározása a következő módon történhet homopolimerizáció esetében:

A kialakuló molekulaszervezetet a növekedési és átadási reakciók sebességének aránya határozza meg. A 2.1.1. fejezetben feltételezett reakciómechanizmust felhasználva a különböző korú katalizátorok esetében az átadási és a növekedési reakciók viszonya:

$$\beta(\tau) = \frac{\text{átadási reakc. seb.}}{\text{növekedési reakc. seb.}} = \frac{k_{t,S} \cdot c_S + k_{t,M} \cdot c_M + k_{t,KoKat} \cdot c_{KoKat} + k_d + k_{d,S} \cdot c_S^n}{g(\tau) \cdot k_p \cdot c_M} \quad (99)$$

a keletkező homopolimer molekulatömeg-eloszlása:

$$w(l, \tau) = l \cdot \beta^2 \cdot \exp(-l \cdot \beta) \quad w(l) = \frac{\int_0^{\infty} R_p(\tau) \cdot w(l, \tau) \cdot d\tau}{\int_0^{\infty} R_p(\tau) \cdot d\tau} \quad (100)$$

amelyből a polimer minőségi tulajdonságait jellemző M_n , M_w , DI számítható [27, 28].

A katalizátorszemcsék méret szerinti eloszlás sűrűségfüggvénye legyen $w(d_{Kat})$,

amelyre teljesül, hogy $\int_0^{\infty} w(d_{Kat}) \cdot d d_{Kat} = 1$.

Adott d_{Kat} méretű katalizátorszemcséből képződő polimerszemcse méretének változása

$$\frac{d d_p(\tau, d_{Kat})}{d\tau} = \frac{g(\tau) \cdot k_p \cdot c_M \cdot M_W \cdot m_{Kat}(\tau, d_{Kat})}{2 \cdot d_p(\tau, d_{Kat})^2 \cdot \pi \cdot \rho_{pol}} \quad \tau = 0 \quad d_p(0, d_{Kat}) = d_{Kat} \quad (101)$$

adott időpillanatban a reaktorban lévő átlagos szemcseméret:

$$\langle d_p(\tau) \rangle = \int_0^{\infty} d_p(\tau, d_{Kat}) \cdot w(d_{Kat}) d d_{Kat} \quad (102)$$

2.1.6. Ipari, folyamatos üzemeltetésű reaktor modellje

A 14. és a 15. ábrákon látható, aktivitásiprofillal rendelkező katalizátorokkal végeztem szimulációs vizsgálatokat CSTR reaktorban. Cél az aktivitási profil hatásának feltárása, ezért feltételeztem, hogy a berendezés izoterm működésű és, hogy a folyadékfázisbeli koncentrációk állandóak. Így csak a polimer fázissal, illetve a katalizátorral kell foglalkozni. Mivel változik a katalizátorszemcsék aktivitási profilja a katalizátor korának függvényében, ezért a folyamatos üzemeltetésű berendezésben is ismerni kell a katalizátor szemcsék kor szerinti eloszlását.

A folyamatos üzemeltetés ellenére a polimerizációs reaktorok szinte mindig dinamikus állapotban működnek, hiszen a polimerizációs reakciók nagyon érzékenységek a hőmérsékletre, koncentrációviszonyokra, szennyező anyagokra. Ez az érzékenység visszatükröződik a termék minőségében is (pl. folyásindex). Cél adott minőségű termék előállítása. Ehhez a reaktor állapotváltozóit bizonyos értéktartományokon belül kell tartani. Ráadásul az állapotváltozók aktuális értékei, mindig az adott pillanatban keletkező polimer tulajdonságát határozzák meg, míg a termék tulajdonsága a reaktorban lévő, különböző körülmények között keletkezett polimer szemcsehalmoz átlagos tulajdonsága lesz. Ezért fontos, hogy időben is nyomon lehessen követni a reaktoron belüli változásokat.

Így az alábbi mérlegegyenlettel számítható a különböző korú katalizátor szemcsék tömege:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{Kat}(t, \tau)}{\partial t} + \frac{\partial m_{Kat}(t, \tau)}{\partial \tau} &= F_{be, Kat} \cdot \delta(\tau - 0) - F_{ki, Kat}(t, \tau) \\ t = 0 \quad m_{Kat}(0, \tau) &= m_{Kat}^0; \quad \tau \rightarrow \infty \quad \left. \frac{dm_{Kat}(t, 0)}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow 0} = 0 \end{aligned} \quad (103)$$

A betáplált katalizátor szemcsék nullakorúak, a kilépő polimer áram pedig viszi magával katalizátor tartalmát.

A polimer tömegmérlege:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_p(t, \tau)}{\partial t} + \frac{\partial m_p(t, \tau)}{\partial \tau} &= g(\tau) \cdot k_p \cdot c_M \cdot M_{W, M} \cdot m_{Kat}(t, \tau) - F_{ki, P}(t, \tau) = \\ &= R_p(t, \tau) - F_{ki, P}(t, \tau) \end{aligned} \quad (104)$$

$$t = 0 \quad m_p(0, \tau) = m_p^0; \quad \tau \rightarrow \infty \quad \left. \frac{dm_p(t, 0)}{d\tau} \right|_{\tau \rightarrow \infty} = 0$$

A reaktorban lévő összes polimer- és katalizátortömeg:

$$m_p(t) = \int_0^\infty m_p(t, \tau) \cdot d\tau; \quad m_{Kat}(t) = \int_0^\infty m_{Kat}(t, \tau) \cdot d\tau \quad (105)$$

A zagyfázisú polymerizációs reaktorokban, különösen hurokreaktorban, nagyon fontos, hogy a zagy sűrűségét előírt értéken tartsák, mivel nagyobb sűrűség esetén megnehezül a keverés, illetve a zagy keringetése, kisebb zagysűrűség esetében pedig lecsökken a reaktorban a polimer mennyisége, ami a polimerfázis átlagos tartózkodási idejének csökkenéséhez vezet. Üzemeltetés során tehát egyik fontos szabályozandó változó a zagysűrűség. Emiatt állandó polimer tartalmat feltételezhetek a reaktorban. Így a polimerfázis elvétele az alábbi összefüggésekkel számítható:

$$\begin{aligned} F_{ki, P}(t) &= \int_0^\infty g(\tau) \cdot k_p \cdot c_M \cdot M_{W, M} \cdot m_{Kat}(t, \tau) \cdot d\tau \\ F_{ki, P}(t, \tau) &= \frac{m_p(t, \tau)}{m_p(t)} \cdot F_{ki, P}(t) \\ F_{ki, Kat}(t, \tau) &= \frac{m_{Kat}(t, \tau)}{m_p(t, \tau)} \cdot F_{ki, P}(t, \tau) \end{aligned} \quad (106)$$

Az előzőekben bemutatott modell felhasználható a polimerfázis különböző áramlási modellje és különböző katalizátor aktivitási profil esetében a képződő polimer mennyiségének becslésére, a katalizátor átlagos produktivitásának (kg polimer/kg katalizátor) a meghatározására. Ahhoz azonban, hogy a polimer minőségi tulajdonságait is becsülni tudjuk, szükségünk van az azokat befolyásoló elemi reakciók ismeretére is. Esetünkben ez az átadási reakciók és a növekedési reakciók viszonya. Ez az információ is megszerezhető szakaszos, laboratóriumi reaktorban különböző ideig, különböző hőmérsékleteken és koncentrációk mellett végzett kísérletekkel. A módszer bemutatásához ezen állandók jellemző értékeit a szakirodalomból vettem [65].

A polimer átlagos molekulatömege, illetve annak eloszlása a (99) és a (100) egyenletekkel számítható.

A polimerszemcsék méretének megváltozása a (101) összefüggéssel határozható meg. Az adott időpillanatban a reaktorban lévő átlagos szemcseméret, a katalizátor szemcseméret-eloszlásának, a különböző korú polimerszemcsék méretének és tömegének ismeretében az alábbi összefüggéssel számítható:

$$PS(t) = \frac{\int_0^{\infty} m_p(t, \tau) \cdot \left[\int_{d_{Kat, \min}}^{d_{Kat, \max}} w(r_{Kat}) \cdot d(t, \tau, d_{Kat}) \cdot d d_{Kat} \right] \cdot d \tau}{\int_0^{\infty} m_p(t, \tau) \cdot d \tau} \quad (107)$$

2.1.7. Szimulációs vizsgálatok a modellek felhasználásának illusztrálására

A bemutatott modell segítségével szimulációs vizsgálatokat végeztem egy CSTR, illetve kételemű kaszkád típusú polimerizációs reaktor esetében. Az első részben bemutatom, hogy a 14. ábrán látható irodalomból vett mérési adatokra identifikált modell alapján hogyan becsülhető a folyamatos reaktorban keletkező termék mennyisége és minősége, illetve e tulajdonságok, hogyan befolyásolhatók a reaktor üzemeltetési paramétereivel. A második részben különböző aktivitási profillal rendelkező katalizátorok összehasonlítását mutatom be, abból a szempontból, hogy melyik alkalmazása jelent kedvezőbb lehetőségeket a folyamatos üzemvitel esetében. Az ipari gyakorlatban gyakran előfordul, hogy a termékváltás során nem csak az üzemviteli paramétereket, hanem katalizátort is váltani kell. A harmadik részben arra mutatok példát, hogy a felvázolt modellel, hogyan lehet nyomon követni a termékváltás folyamatát.

2.1.7.1. Laboratóriumi információk felhasználása az üzemi reaktor állapotának becslésére

A 14. ábrán bemutatott „buildup” és a „decay” típusú katalizátorokkal elvégzett polimerizációs kísérletekre identifikáltam a bemutatott modellt, amelynek eredménye szintén látható az ábrán.

Az előző fejezetben bemutatott folyamatos üzemű berendezésre kidolgozott modell megoldására szimulációs programot fejlesztettem ki Matlab környezetben. Mivel most csak a polimerfázis tulajdonságainak leírása a cél, feltételeztem, hogy a reaktoron lévő szabályozókörök biztosítják a folyadékfázisbeli koncentrációk, illetve a hőmérséklet állandóságát. A bemutatott modell megoldására az alábbi algoritmust dolgoztam ki:

1. Legyen $\tau_{\max}$ az a maximális kor, amelyen korú szemcse már biztosan nincs a berendezésben. Ha a fázis áramlási modellje tökéletesen kevert egység, akkor az $E(t)$ függvény az átlagos tartózkodási idő 5-6 szorosánál már gyakorlatilag nullához tart. A polietilén reaktorokban a jellemző tartózkodási idő (τ_{pol}) 60-90 perc. Ennél egy nagyságrenddel nagyobbak választva a maximális kor értékét, teljesül a megfogalmazott kritérium.
2. A $[0, \tau_{\max}]$ időhorizontot osszuk fel N részre, úgy hogy a $\Delta\tau = \frac{\tau_{\max}}{N} \approx \frac{\tau_{pol}}{100 \div 150}$ feltétel teljesüljön, azaz annyi részre osszuk fel $[0, \tau_{\max}]$ időhorizontot, hogy a $\Delta\tau$ intervallum kb. 100÷150-ed része legyen a polimerfázis átlagos tartózkodási idejének. (Ha a megoldás során numerikus problémák lépnének fel, akkor a felosztást tovább kell finomítani.)
3. A numerikus megoldás során használt időléptetés legyen $\Delta t = \Delta\tau$.
4. A reaktorba Δt idő alatt belépő katalizátor ($F_{kat,be} \cdot \Delta t$) az első cellába kerül.
5. Mindegyik cellában számítjuk a keletkező polimer mennyiségét: $(\Delta t \cdot R_i; \quad i = [1, \dots, N])$

6. A polimer áramlási modelljének megfelelően számítjuk az elvételt a berendezésből. Ha az áramlási modell CSTR, akkor mindegyik korú szemcse azonos valószínűséggel lép ki a berendezésből.
7. Számítjuk a különböző korú szemcsék tömegét.
8. Időléptetés, mindegyik korú cella tartalma átkerül eggyel nagyobb korú cellába. Ha a $\tau_{\max}$ időpillanathoz kapcsolódó cellában a polimertömeg nagyobb mint nulla, akkor növeljük a $\tau_{\max}$ értékét.
9. Visszalépés a 4. pontra, vagy a számítás leállítása.

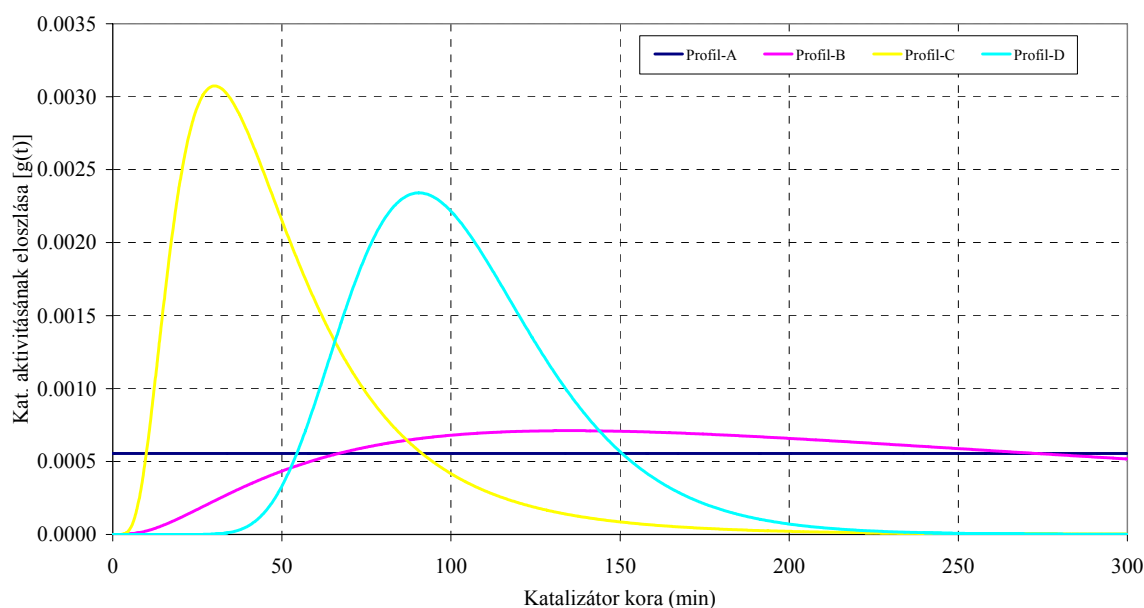
A szimulációs vizsgálatok során változtattam a polimerfázis átlagos tartózkodási idejét. A 3. táblázatban látható módon változott a katalizátorok átlagos produktivitása, a polimer molekulatömeg-eloszlás homogenitását jellemző polidiszperzitási tényező (DI) és az átlagos szemcseméret PS , feltételezve, hogy a belépő katalizátor szemcsék jellemző mérete 35 mikron. Érdekes megfigyelni, hogy a termék minőségét jellemző homogenitás a kétfajta profilnál ellentétesen változik a tartózkodási idő növelésével. A jelenség magyarázata, hogy a „buildup” profilnál a nagyobb tartózkodási idő esetén megnő a nagyobb aktivitással rendelkező katalizátor szemcsék hányada. Ugyanez a „decay” esetében a kisebb tartózkodási idő esetében figyelhető meg. Az átlagos szemcseméret a várható módon változik, a tartózkodási idő növelésével mindkét katalizátor esetében nő.

3. táblázat Katalizátor, polimer tulajdonságok változása

átlagos tartózkodási idő (min)	Produktivitás (kg P/h)/(g Kat./h)		Polidiszperzitási tényező $DI=M_w/M_n$		átlagos szemcseméret PS (mm)	
	Build-up	Decay	Build-up	Decay	Build-up	Decay
45	3.6	3.8	3.89	2.72	0.915	0.670
60	5.6	4.4	3.39	3.16	1.006	0.690
75	7.9	4.9	3.12	3.67	1.071	0.707
90	9.4	5.2	2.92	4.19	1.130	0.717
120	13.3	5.7	2.71	5.24	1.210	0.729

2.1.7.2. Aktivitási profilok hatása a reaktor üzemeltetésére, CSTR-reaktor esetén

Adott polimer termékhez szükséges katalizátor kiválasztásának segítésére mutatom be a következő szimulációs kísérletet, amely az előzőekben ismertetett modellen alapul. Példaként tekintsük a következő aktivitási profillal rendelkező katalizátorokat.



15. ábra Különböző aktivitási profillal rendelkező katalizátorok

A szimulációs kísérlethez választott katalizátorok aktivitási profiljai megfelelnek a 6. ábrán látható tipikus aktivitási profiloknak. A négy különböző aktivitási profil közös jellemzője, hogy állandó koncentráció- és hőmérséklet-viszonyok mellett rátáplálásos üzemeltetésű laboratóriumi reaktorban mindegyik katalizátor 300 perc alatt azonos mennyiségű polimert termel, annak ellenére, hogy aktivitási profiljuk jelentős mértékben különbözik. Tehát ezen időszakra vonatkoztatva a katalizátorok átlagos aktivitása azonos. A HDPE és MDPE polimerek előállítására használt folyamatos üzemeltetésű ipari polimerizációs reaktorok, jellemzően kevert tank, vagy hurok, illetve fluidizációs reaktorok. Ezen berendezésekben az intenzív keverés hatására a polimerfázis áramlási modellje tökéletesen kevert egység modelljével közelíthető. Az ipari reaktorokban a polimerszemcsék átlagos tartózkodási ideje jellemzően 60-90

perces nagyságrendbe esik azért, hogy a megfelelő méretű szemcsék ki tudjanak alakulni. Ilyen tartózkodási idő tartomány esetében, ha az ipari reaktorban a polimerfázis áramlási modellje tökéletesen kevert egység, kb. 200-300 percig kell a polimerizációs kísérleteket folytatni laboratóriumi reaktorban. Az ilyen hosszúságú kísérletek biztosítják azt, hogy minden olyan korú szemcséről információt szerezhessünk amely jelen lehet a folyamatos üzemeltetésű reaktorban (a jellemző tartózkodási idő 3-5 szerese). Ezért vizsgáltuk laboratóriumi rátáplálásos berendezésben a katalizátor viselkedését 300 perces időhorizonton.

A 15. ábrán látható aktivitási profilokkal is elvégeztem az előző fejezetben leírt algoritmus alapján a szimulációs vizsgálatokat CSTR-típusú berendezésben. A 4. táblázatban összefoglaltam a szimulációs eredményeket, a következő ábrákon pedig 60 perces átlagos tartózkodási idő esetén mutatom be a polimer szemcseméret-eloszlást a különböző katalizátorok esetében, illetve az „A”-profil esetében különböző tartózkodási idők esetén.

A 4. táblázatban a katalizátor minősítésére kétféle mutatót adok meg. Az első az átlagos aktivitás, ami a reaktorban lévő egységnyi tömegű katalizátor által termelt polimer mennyiségét adja meg (kg/h polimer/kg katalizátor). A másik a produktivitás, ami a termelt polimer mennyiségének és a betáplált katalizátor tömegáramának viszonyát mutatja (kg/h polimer/kg/h katalizátor). Mindkét mutató esetében feltüntettem a vizsgált átlagos tartózkodási időknél az egy órás átlagos tartózkodási időhöz viszonyított változásokat is. A táblázatban szereplő másik két tulajdonság a keletkező polimer minőségére utal: átlagos szemcseméret és a diszperzitás.

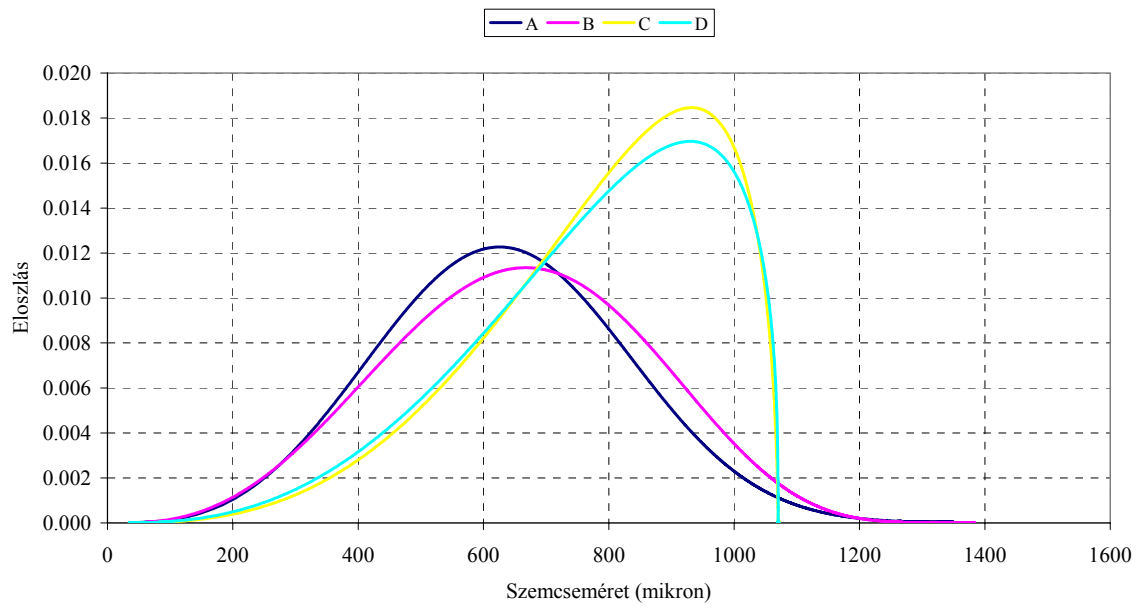
A 4. táblázat eredményeiből látható, hogy a reaktor üzemeltetési paramétere „A” típusú sebességprofil esetében nem befolyásolja a keletkező termék minőségét, hiszen a katalizátor aktivitása nem függvénye a szemcse korának. A „B”, „C” és „D” aktivitási profil esetében azonban tartózkodási idő változtatásával a termék minősége is változik, hiszen a tartózkodási idő eloszlás megváltozása miatt megváltozik a különböző korú, azaz különböző aktivitással rendelkező szemcsék relatív aránya a berendezésben, ami visszahat a termék minőségére. További érdekesség, az átlagos aktivitás változása. A táblázatból látható, hogy a három változó aktivitású profilú katalizátorok közül legkevésbé a „D” típusú profillal rendelkező katalizátor aktivitása változik, míg

produktivitás esetében a „C” típusúnál a legkisebb a változás. Ennek magyarázata, hogy megnövelve a tartózkodási időt, relatíve megnő a berendezésben lévő idősebb szemcsék száma, de a „C” profilnál a nagyobb korú szemcsék aktivitása lecsökken, illetve nulla. Tehát ilyen típusú katalizátorok esetén nem érdemes tovább növelni a tartózkodási időt.

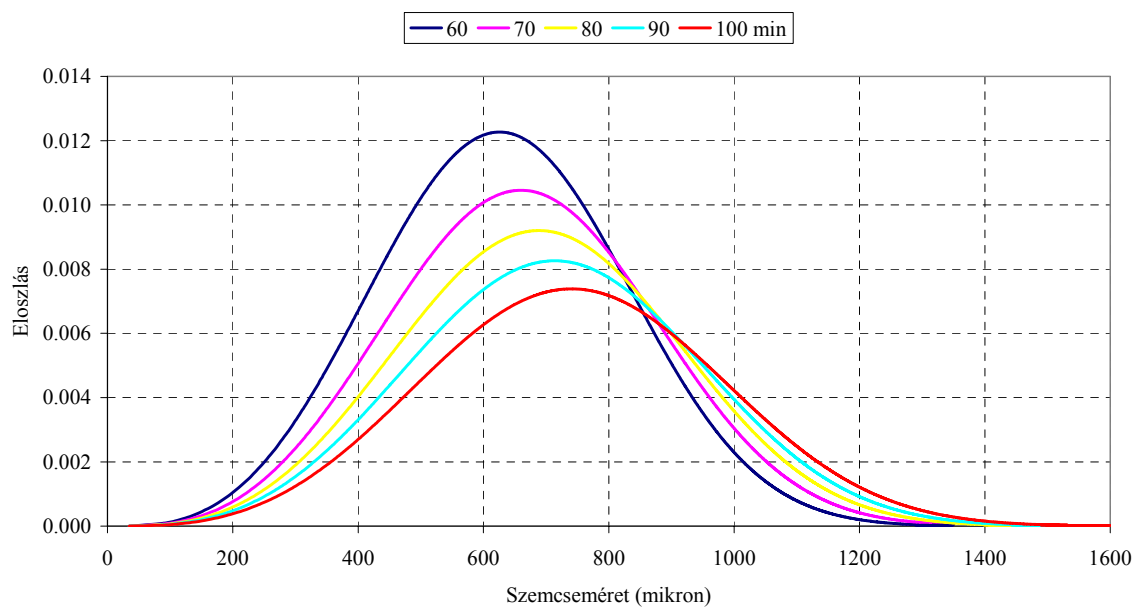
A szimulációs kísérlet során a berendezésben állandó volt a polimer térfogata. A polimer térfogatának a növelésére korlátot szab egyrészt a berendezés mérete, másrészt pedig az, hogy az intenzív keverés biztosítása céljából a berendezésben a szilárd-folyadék arány nem haladhat meg egy előírt értéket. Ha tehát nagyobb tartózkodási időt szeretnénk biztosítani, akkor vagy nagyobb térfogatú reaktort kell alkalmazni, vagy csökkenteni a termelés sebességét. Látható, hogy mindegyik katalizátor típus esetében, ha tökéletesen kevert berendezésben végezzük a polimerizációt, nő a katalizátor produktivitása a vizsgált tartományon belül. Ez azt jelenti, hogy a keletkező polimerpor fémtartalma is kisebb lesz nagyobb tartózkodási idő biztosításával.

4. táblázat Terméktulajdonságok változása

<i>Profil</i>	<i>átlagos tartózkodási idő (min)</i>	<i>átlagos szemcseméret (μm)</i>	<i>polidiszperzitás ($DI=M_w/M_n$)</i>	<i>átl. kat. aktivitás kg P/ (kg Kat h)</i>	<i>akt. vált. (%)</i>	<i>átl. kat. prod. (kg/h P) /(kg/h Kat)</i>	<i>prod. vált. (%)</i>
A	60	634	2,03	2182	0	2182	0
	70	671	2,03	2182	0	2571	18
	80	691	2,02	2182	0	2903	33
	90	718	2,02	2182	0	3200	47
	100	749	2,02	2182	0	3600	65
B	60	665	3,56	1644	0	1644	0
	70	711	3,30	1695	3	1978	20
	80	744	3,09	1776	8	2368	44
	90	775	2,94	1839	12	2759	68
	100	810	2,84	1878	14	3130	90
C	60	930	3,35	5581	0	5581	0
	70	951	3,53	5186	-7	6050	8
	80	968	3,71	4821	-14	6429	15
	90	975	3,90	4558	-18	6838	23
	100	986	4,08	4320	-23	7200	29
D	60	938	4,50	3750	0	3750	0
	70	956	4,39	3673	-2	4286	14
	80	971	4,35	3649	-3	4865	30
	90	992	4,35	3532	-6	5298	41
	100	997	4,38	3375	-10	5625	50



16. ábra A polimer termékek szemcseméret eloszlása 60 perces tartózkodási idő esetén



17. ábra Szemcseméret-eloszlás különböző tartózkodási idők esetében („A” profil)

2.1.7.3. Aktivitási profilok hatása a reaktor üzemeltetésére, kaszkád reaktor

Az előző fejezetből látható, hogy a különböző aktivitási profillal rendelkező katalizátorok esetében adott folyamatos üzemeltetésű berendezésben különböző tulajdonságú termékek állíthatók elő a reaktor üzemviteli paramétereinek megváltoztatásával. Ebben a fejezetben azt vizsgálom, hogy megváltoztatva a reaktor típusát, hogyan változnak az előző fejezetben ismertetett tulajdonságok. A vizsgálat során az előző fejezetben bemutatott 60-100 perces tartózkodási idő tartományt vizsgálom, úgy, hogy nem egy, hanem két azonos térfogatú reaktor kaszkádban játszódik le a polimerizáció. Ebben a fejezetben is csak a polimer fázissal foglalkozok, feltételezem, hogy a folytonos fázis tulajdonságai (pl. komponens-koncentrációk), illetve a hőmérséklet a kaszkád mindkét elemében azonos.

A felhasznált katalizátorok is megegyeznek az előző fejezetben ismertetettel. Az eredmények a következő táblázatokban láthatók.

5. táblázat A kaszkád elemek üzemeltetési paramétereai

<i>Profil</i>	<i>átl. tart. idő (min)</i>	<i>1. elem átl. tart. idő (min)</i>	<i>2. elem átl. tart. idő (min)</i>	<i>1. elem átl. kat. aktivitás kg P/(kg Kat h)</i>	<i>2. elem átl. kat. aktivitás kg P/(kg Kat h)</i>	<i>1. elem átl. kat. prod. (kg/h P) /(kg/h Kat)</i>	<i>2. elem átl. kat. prod. (kg/h P) /(kg/h Kat)</i>
A	60	48,6	30,0	2182	2182	1764	1093
	70	56,5	35,0	2182	2182	2055	1263
	80	65,0	40,2	2182	2182	2357	1454
	90	73,2	45,3	2182	2182	2658	1637
	100	80,8	50,0	2182	2182	2931	1806
B	60	53,4	30,2	1515	2058	1348	1036
	70	61,2	34,9	1606	2123	1639	1235
	80	70,2	40,3	1686	2179	1932	1463
	90	78,1	45,0	1744	2227	1986	1670
	100	86,3	50,0	1790	2243	2017	1869
C	60	46,7	30,3	6152	5132	4788	2592
	70	53,2	35,3	5871	4486	5205	2640
	80	59,4	40,1	5616	4004	5560	2676
	90	65,7	45,2	5381	3547	5892	2672
	100	72,0	50,3	5144	3177	6173	2663
D	60	51,1	29,8	3755	4596	3209	2283
	70	59,3	35,4	3768	4262	3724	2515
	80	66,2	40,3	3734	3942	4120	2648
	90	72,7	45,0	3682	3661	4461	2746
	100	79,3	49,9	3616	3385	4779	2815

6. táblázat A polimer minőségi tulajdonságai a kaszkád elemeiben

Profil	átl. tart. idő (min)	1. elem polidiszperzitás (DI=M _w /M _n)	2. elem polidiszperzitás (DI=M _w /M _n)	1. elem átl. szemcsemérets (μm)	2. elem átl. szemcsemérets (μm)
A	60	2,02	2,02	588	689
	70	2,02	2,02	621	728
	80	2,02	2,01	645	757
	90	2,01	2,01	676	794
	100	2,01	2,01	701	814
B	60	3,63	3,44	639	709
	70	3,37	3,22	674	757
	80	3,15	3,03	711	795
	90	3,00	2,90	742	824
	100	2,89	2,81	760	858
C	60	3,04	2,90	906	985
	70	3,12	2,98	926	1000
	80	3,20	3,06	935	1020
	90	3,30	3,16	950	1030
	100	3,40	3,25	953	1040
D	60	4,42	4,07	937	963
	70	4,25	3,94	943	988
	80	4,17	3,89	946	1000
	90	4,13	3,86	967	1020
	100	4,12	3,86	974	1040

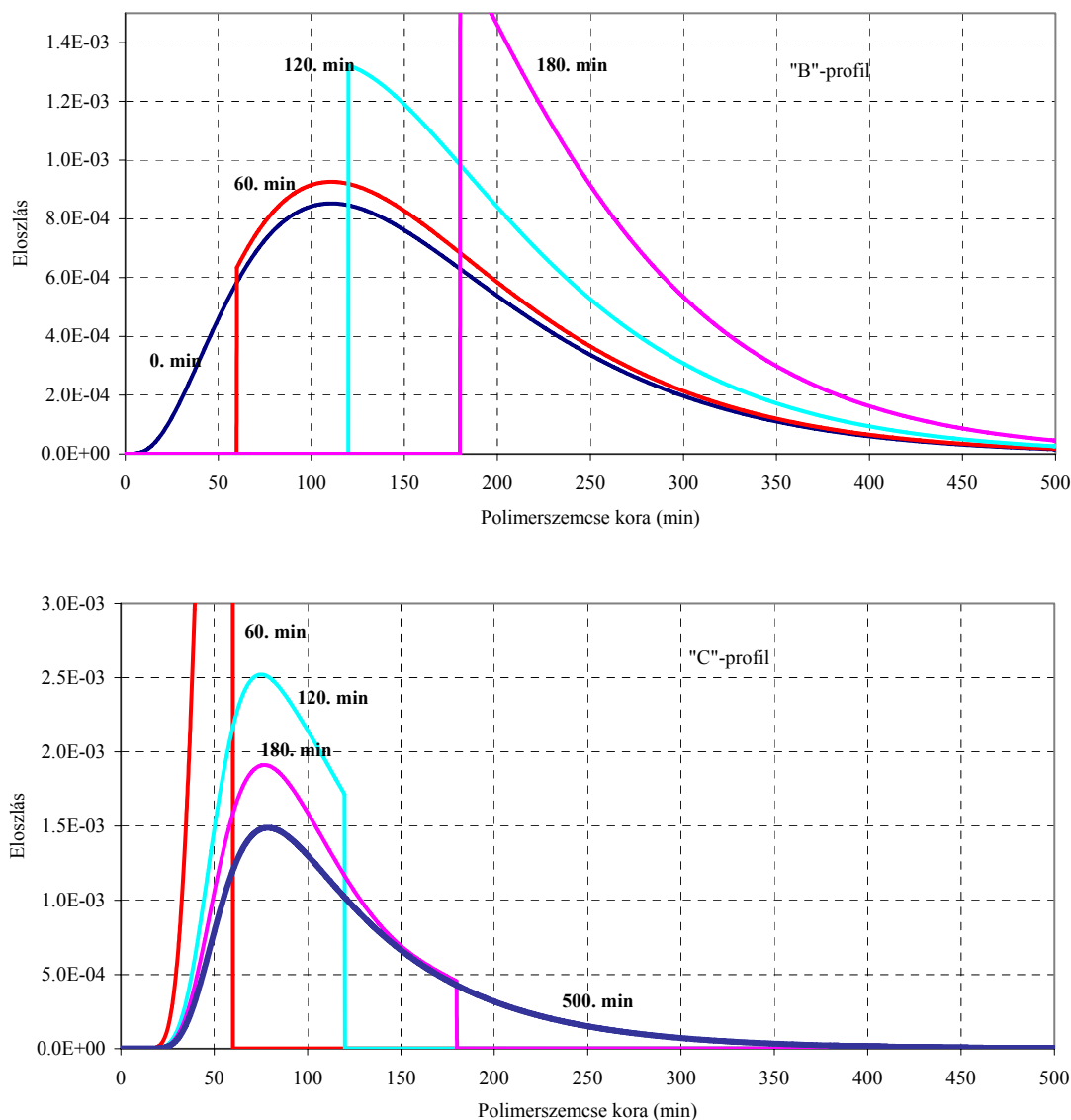
Az előző táblázatokban érdemes megfigyelni, hogy a kaszkád-elemekben az átlagos tartózkodási idő, mindegyik sebességprofil esetében kb. 2/3-1/3 arányban oszlik meg. Ha a teljes rendszerre vonatkozó átlagos tartózkodási időt $(\tau = (V_P^1 + V_P^2) / F_{ki,P}^2)$ tekintjük, akkor hasonló jellegű változásokat figyelhetünk meg az egyes kaszkádelemeknél mint a CSTR reaktor esetében. Érdemes megfigyelni ugyanakkor, hogy a polimer áramlási modelljének megváltoztatásával ugyanolyan termékmennyiséget nagyobb katalizátor-produktivitással lehet előállítani a kaszkád reaktor esetén, mint egy ugyanolyan térfogatú egyelemű CSTR-rel. Megfigyelhető továbbá, hogy az átlagos szemcseméret is nagyobb kb. 5%-kal. Ugyanakkor a „D” profilt kivéve a diszperzitás index gyakorlatilag azonos minden esetben. A „D” profil esetében az aktivitás profil az 50-150 perc tartományban változik jelentősen. Ebben a tartományban kis változás az átlagos tartózkodási időben, illetve a tartózkodási idő eloszlás függvényben jelentős hatást gyakorolhat a keletkező termék tulajdonságaira.

A kaszkád reaktor alkalmazása tehát a vizsgált profiloknál előnyösnek tűnik, mert a polidiszperzitási fok csökkent, a katalizátor produktivitása és az átlagos

szemcseméret pedig nőtt. További előnye lehet a kaszkád reaktor alkalmazásának, hogy a két elemben különböző koncentráció-viszonyokat és hőmérsékleteket kialakítva lehetőség nyílik, ún. bimodális termék előállítására is.

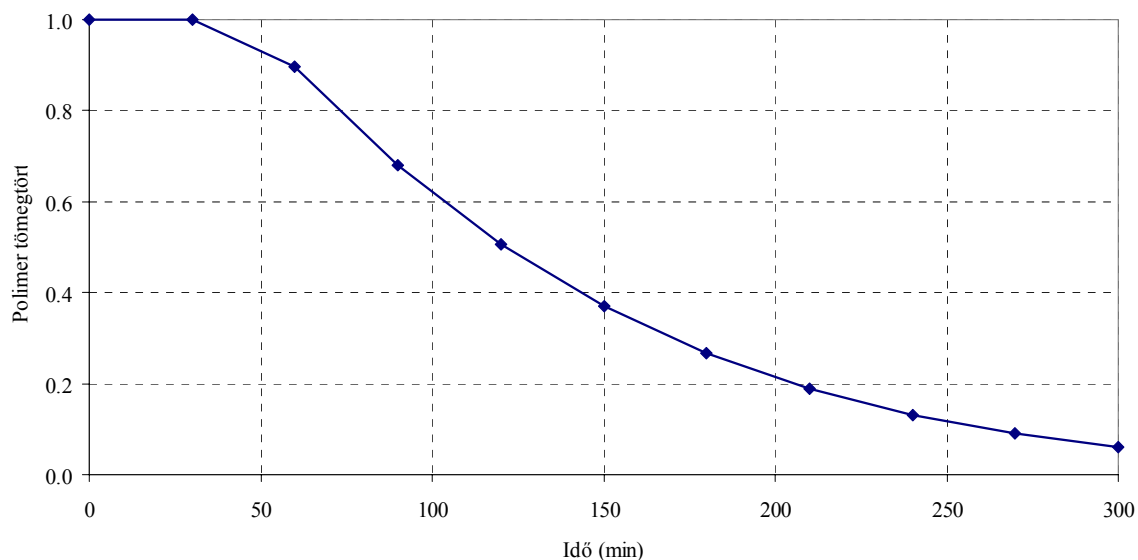
2.1.7.4. A módszer alkalmazása katalizátorváltás esetében

A kidolgozott módszer alkalmas katalizátorváltás esetében a polimer tulajdonságaiban bekövetkező változások nyomon követésére is. Ennek illusztrálására a korábban bemutatott „B” és „C” sebességprofilokat felhasználva szimuláltam egy katalizátorváltást. A „B” típusú katalizátorral 70 perces átlagos tartózkodási idő mellett működtettük a reaktort, majd átváltottunk „C” típusúra, úgy hogy a polimer termelési szint ne változzon meg. A következő ábrákon a reaktorban lévő különböző katalizátorokkal termelt polimerszemcsék koreloszlását, illetve a „B” típusú katalizátorral gyártott polimer tömegtörtjének változását mutatom be. A polimer koreloszlás görbéken a 0. perc a katalizátor váltás idejét jelenti. Ebben az időpontban a reaktor a „B” típusú katalizátor által meghatározott stacionárius állapotban működik. A 0. időponttól kezdődően azonban „B” típusú katalizátor helyett csak „C” típusút táplálunk be a reaktorba. A 18. ábrán a két katalizátor által termelt polimer kor szerinti eloszlását láthatjuk, a felsőn a „B”, az alsón a „C” típusúét. Mindkét diagramon a sötétkék görbe jelenti a katalizátorokhoz tartozó stacionárius koreloszlásokat. A piros görbe a katalizátorváltástól eltelt egy óra, a világoskék két óra a lila pedig három óra múlva mutatja a „B”, ill. „C” típusú katalizátorokkal termelt polimerszemcsék koreloszlását.



18. ábra Polimer koreloszlás-változás katalizátor váltás esetén

A 19. ábrán a „B” típusú katalizátorral előállított polymerhányad változása látható. Az ábra, illetve a számítás segítségével becsülhető, hogy mikor ürül ki az előzőleg gyártott polimer a reaktorból, illetve milyen idő múlva áll át a reaktor az új munkapontra. Kiegészítve a bemutatott módszert a fluid fázisok tulajdonságainak, illetve a reaktor hőmérlegének számításával alkalmas eszköz hozható létre a reaktor dinamikájának vizsgálatára, a különböző aktivitási profilú katalizátorok előzetes szelekciójára, anélkül, hogy teljes részletességgel ismernénk az elemi polimerizációs folyamatokat.

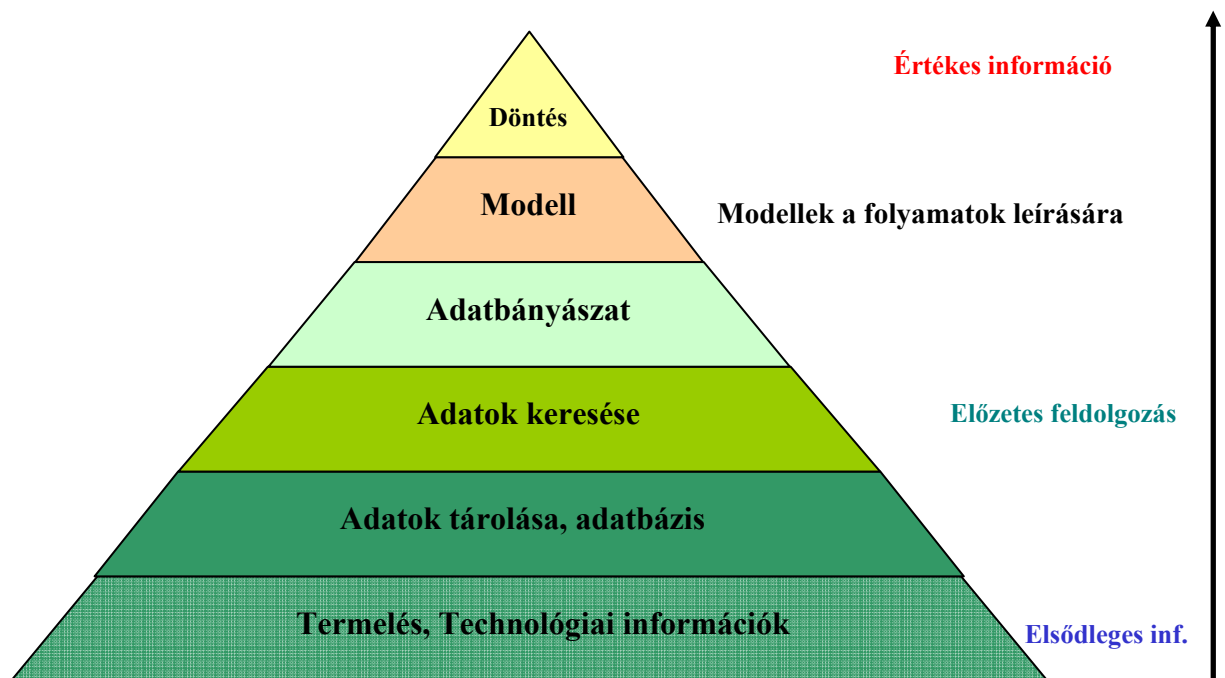


19. ábra „B” típusú katalizátorral gyártott polimer koncentrációjának változása

A bemutatott módszer alkalmas lehet a laboratóriumi polimerizációs reaktoron szereshető információk folyamatos üzemeltetésű berendezésre történő átvitelére, olyan esetekben amikor változik a katalizátor aktivitása. A módszer alkalmazhatóságát szimulációs példával demonstráltam. Jelenleg a TVK Rt. munkatársaival közösen végzett kutatási munkában konkrét laboratóriumi és ipari mérések kiértékelésével is szeretném bizonyítani a módszer alkalmazhatóságát, kiterjesztve a vizsgálatokat a polimer por egyéb felhasználási tulajdonságaira. A módszer alkalmas lehet a katalizátor kiválasztáson túl a termelés során gyakran előforduló termékvtások tervezésére is, ezáltal az ún. off-grade termékek mennyiségének csökkentésére.

2.2. Üzemeltetés során keletkező adatokra épülő modellek

A vegyipari-, ezen belül a polimerizációs-technológiák üzemeltetése során rengeteg közvetlen, ill. közvetett mérési adat keletkezik a rendszerről. A technológiai rendszert irányító számítógép e mérések alapján végzi a technológia lokális szintű irányítását, illetve a keletkező adatokat ún. history adatbázisba tárolja el, amelyben jellemzően hónapos nagyságrendű adatok találhatók. Ahhoz, hogy ennél hosszabb időszakra vonatkozó adatokat fel lehessen használni, meg kell oldani azok tárolását egy technológia célú adatbázisban. A technológiai célú adatbázisokat nem a napi feladatokat ellátó folyamatirányító rendszerben, hanem független szervereken valósítják meg, ahova a DCS-ből automatikusan kerülnek át a gyűjtött adatok. Egy ilyen technológiai adatbázis, amely része lehet a vállalat információs rendszerének, felhasználható a következő ábrán bemutatott döntési folyamatok támogatására.



20. ábra A technológiai adatbázisra épülő információfeldolgozás

A piramis alján a technológiai rendszerről nyerhető elsődleges információk vannak. Fizikailag ezeket a DCS-ben tárolják és használják fel a lokális irányítási feladatok megoldására, üzemvitelt támogató modellbázisú számítások elvégzésére, rövid időszakra vonatkozó üzemvitel elemzésre. Hosszabb időszakra vonatkozó

elemzések céljából a technológiai adatbázisba kerülnek át az adatok. Ahhoz, hogy ezt az adatbázist hatékonyan lehessen felhasználni az üzemvitel támogatására, illetve a fejlesztési célú döntések megalapozására, szükség van a technológiai rendszer különböző részletességű matematikai modelljeire, amelyek az adatfeldolgozásban segítik a felhasználót. Ilyen típusú modellekre mutattam be példákat a dolgozat előző fejezetében.

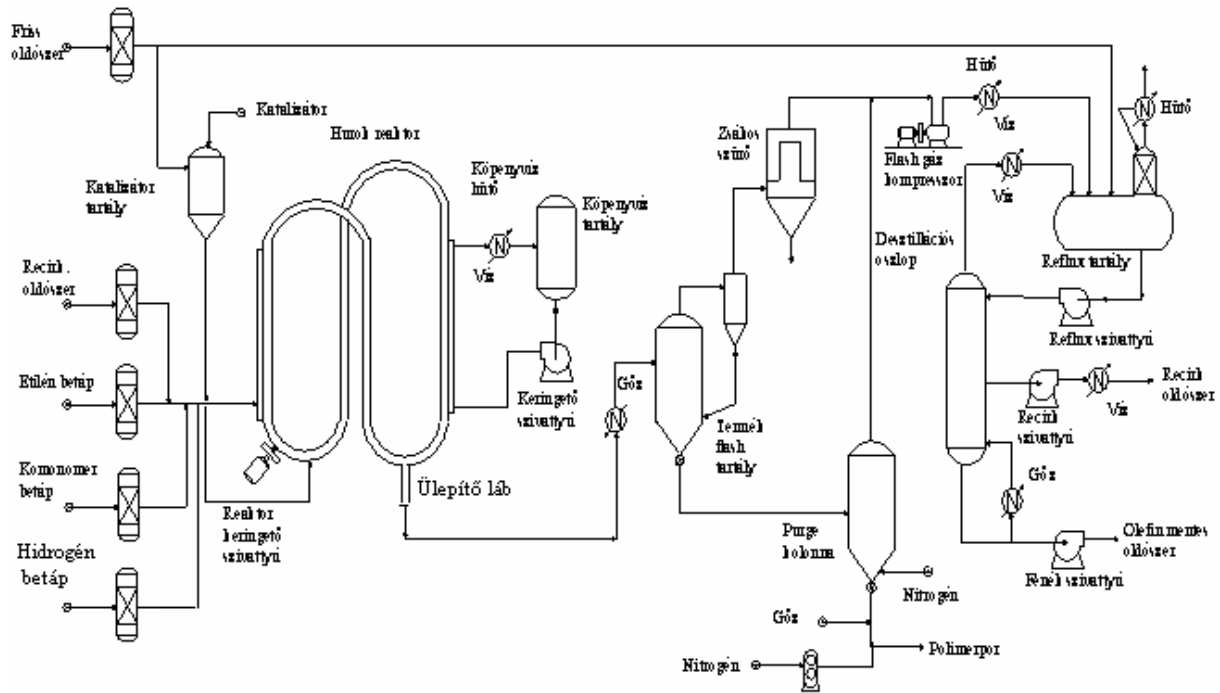
A másik célja a vizsgálataimnak, hogy a vegyészmérnöki tudomány eszköztárába kerüljenek be olyan (más tudományterületek által kidolgozott) eszközök (pl. információ-előállítás, kinyerés, adatbányászat), amelyek alkalmasak nagy tömegű adatrendszerből a mérnöki szempontból hasznos ismeretek kinyerésére. A mérési adatokból e módszerekkel kinyert információk, amelyek kiegészíthetik a vegyészmérnöki tudomány módszereivel kapott információkat, felhasználhatók a technológia üzemeltetésével, fejlesztésével kapcsolatos döntéseket megalapozására.

A következőkben az 1.3. fejezetben bemutatott módszereket használok fel egy ipari HDPE reaktor üzemeltetése során gyűjtött adatok modellbázisú feldolgozására.

2.2.1. A technológiai rendszer bemutatása

Az TVK Rt.-nél működő közepes-, illetve nagysűrűségű polietilént (MDPE, HDPE) gyártó Phillips Petroleum Co. licence alapján működő folyamatos zagyfázisú polimerizációs technológiát vizsgáltam (21. ábra).

A polimerizációs reakciók 40-42 bar nyomáson, 85-110 °C hőmérséklet-tartományban játszódnak le egy hurokreaktorban. A különböző termékekhez használt króm-, vagy fémorganikus titán-tartalmú katalizátort izobután oldószerben szuszpendáltatva vezetik a reaktorba. A monomer (etilén), a komonomer (1-hexén), a láncátadószer (hidrogén) és az oldószer (izobután) a katalizátormérgektől való tisztítás után kerül a reaktorba.



21. ábra Phillips HDPE technológia folyamatábrája [2]

Mivel a polimer olvadáspontja 135 °C körül van, és az izobutánban rosszul oldódik, ezért szilárd fázisként kiválik. A zagy folyamatos cirkulációját a reaktorba beépített keringető szivattyú biztosítja. A cirkuláció gyors, 10-12 m/s sebességű, azért, hogy a jó kevertséget biztosítani lehessen. A reaktor hőmérsékletét köpenyoldali hűtéssel, illetve fűtéssel szabályozzák. A polimerkoncentráció a zagyban 25-35 tömeg %, a termék kinyerésére szolgáló ülepítő lábakban 60-70 tömeg % körüli. Az oldószert flash-tartályban választják el a polimertől, majd a desztillációval visszanyert tiszta izobutánt és hexént visszavezetik a reaktorba. A polietilénport szárítás után pneumatikus úton portároló-silókba szállítják, ahonnan adalékok hozzákeverése után kerül az extruderbe.

A hidrogén (láncátadószer) a termék molekulatömegének, a hexén (komonomer) a sűrűségének szabályozását biztosítja. Az etilén konverziója nagy (kb. 95-98%), az el nem reagált monomer egy része a recirkuláltatott oldószerral visszakerül a reaktorba, másik része pedig fáklyára kerül.

A polimertermékek fontosabb tulajdonságait (sűrűség, folyásindex) a reaktor hőmérséklete, a monomer, a komonomer és a láncátadószer koncentrációja határozza meg [2].

2.2.2. Az ipari reaktor állapotának becslése Kalman-szűrővel

Az előző fejezetben bemutatott polimerizációs technológia fő eleme a reaktor. Ebben a berendezésben gyakorlatilag eldől a termék minősége. A minőséget korlátozott mértékben (pl. polimerpor bekeveréssel) a feldolgozás során lehet változtatni, de a biztonságos üzemeltetés során elsőrendű cél a termék specifikációknak megfelelő polimerpor előállítása maximális kapacitással. Ez fokozott követelményeket támaszt a reaktor üzemeltetésével szemben. A részletes polimerizációs mechanizmus bemutatásakor már utaltam rá, hogy a termék minőségi tulajdonságai nagyon sok elemi részfolyamat eredőjeként alakul ki. E részfolyamatok relatív sebességei érzékenyek a hőmérsékletre és a koncentráció-viszonyokra. Ahhoz tehát, hogy az ipari polimerizációs reaktorban termelt por minőségét kézben lehessen tartani, biztosítani kell, hogy e változók értékei a specifikációnak megfelelő értékeken maradjanak. Ipari környezetben azonban nem analitikai tisztaságú alapanyagokat használnak fel, ezért az esetlegesen megjelenő szennyezők is nem várt hatást fejthetnek ki (pl. acetilén, metán, széndioxid). Az üzemeltetést megnehezíti továbbá, hogy az operátor számára néhány változó értéke viszonylag nagy késéssel válik ismertté. A polimertermékek tulajdonságát jellemző sűrűség és folyásindex értékeit óránként, kétóránként vett porminták elemzése után kapják meg. A reaktorban kialakuló koncentráció-viszonyokat process-kromatográffal lehet meghatározni, amelyeknek elemzési ideje komponensektől függően 10-20 perc. A hőmérsékletek, nyomások, tömegáramok értékei ugyanakkor másodperces gyakorisággal állnak rendelkezésre. E nehézségek indokolják azt, hogy a reaktor állapotára vonatkozóan a mérési adatok felhasználásával becsléseket végezzünk lehetőleg, on-line módon. Ennek egyik eszköze lehet a 1.3.2. fejezetben bemutatott Kalman-szűrő.

A (97) egyenletben definiáltam a különböző korú katalizátorszemcsék polimerizációs sebességét. Mivel az ipari reaktor folyamatos üzemvitelű, ezért feltételezhető, hogy stacionárius, vagy közel stacionárius üzemmódban működik. Egy adott időpillanatban a reaktorban lévő különböző korú katalizátorszemcséken elreagált monomer mennyisége (kg/h) az alábbi összefüggéssel számítható:

$$R_M(t) = \int_0^{\infty} (g(\tau) \cdot k_p \cdot m_{Kat}(\tau) \cdot c_M \cdot M_{W,M}) \cdot d\tau \approx k_M \cdot m_{Kat} \cdot c_M \cdot M_{W,M} \quad (108)$$

Hasonló módon definiálható a komonomer (1-hexén) és a láncátadószer (hidrogén) reakciósebessége is (kg/h):

$$\begin{aligned} R_{KM}(t) &\approx k_{KM} \cdot m_{Kat} \cdot c_{KM} \cdot M_{W,KM} \\ R_S(t) &\approx k_S \cdot m_{Kat} \cdot c_S \cdot M_{W,S} \end{aligned} \quad (109)$$

A reaktorban lévő folyadékfázis négy komponensből áll: monomer (M), komonomer (KM), láncátadószer (S) és oldószer (Old), így a komponensek tömegtörtje az alábbi összefüggéssel számítható:

$$x_{w,i} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^4 m_i} \quad (110)$$

A folyadékfázisban lévő komponensek tömegmérlege tehát:

$$\begin{aligned} \frac{dm_M}{dt} &= F_{be,M} - F_{ki,M} - R_M = F_{be,M} - F_{ki} \cdot x_{w,M} - R_M \\ \frac{dm_{KM}}{dt} &= F_{be,KM} - F_{ki,KM} - R_{KM} = F_{be,M} - F_{ki} \cdot x_{w,KM} - R_{KM} \\ \frac{dm_S}{dt} &= F_{be,S} - F_{ki,S} - R_S = F_{be,S} - F_{ki} \cdot x_{w,S} - R_S \\ \frac{dm_{Old}}{dt} &= F_{be,Old} - F_{ki,Old} = F_{be,Old} - F_{ki} \cdot x_{w,Old} \end{aligned} \quad (111)$$

A reaktorban lévő szilárd fázis két komponensből áll: a katalizátor (Kat) és a polimer (P), a katalizátor tömegtörtje a polimerben:

$$x_{w,Kat} = \frac{m_{Kat}}{m_{Kat} + m_P} \quad (112)$$

A szilárd fázis komponenseinek tömegmérlege:

$$\begin{aligned} \frac{dm_{Kat}}{dt} &= F_{be,Kat} - F_{ki,Kat} = F_{be,Kat} - F_{ki,P} \cdot x_{w,Kat} \\ \frac{dm_P}{dt} &= -F_{ki,P} + R_M + R_{KM} + R_S \end{aligned} \quad (113)$$

A reaktor hőmérlege az alábbi formában írható fel:

$$\begin{aligned} (m_F \cdot c_p^F + m_P \cdot c_p^P + m_r \cdot c_p^r) \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^4 F_{be,i} \cdot c_p^{F,i} (T_{be,i} - T) - F_{HV} \cdot c_p^{HV} \cdot (T_{ki}^{HV} - T_{be}^{HV}) + \\ Q_{kev} + \sum_{i=1}^3 R_i \cdot \Delta H_i \end{aligned} \quad (114)$$

ahol: m_r a reaktor ekvivalens tömege, F_{HV} hűtővíz tömegárama, T_{ki}^{HV} , T_{be}^{HV} a hűtővíz ki- és belépő hőmérséklete, Q_{kev} a keveréssel bevitt hőmennyiség, c_p fajhő, ΔH_i a reakció hő.

A reaktorból az elvétel ún. elvételi lábakon keresztül történik. Ez a konstrukciós megoldás teszi lehetővé, hogy szilárd anyagra nézve a reaktor belső teréhez viszonyítva töményebben vegyük el a terméket. A kilépő térfogatáram a fázisok térfogatmérlegéből számítható:

$$\begin{aligned} \frac{dV^R}{dt} = 0 = \frac{1}{\rho_F} \cdot \frac{dm_F}{dt} + \frac{1}{\rho_P} \cdot \frac{dm_P}{dt} \\ EV = \frac{F_{ki}}{\rho_F} + \frac{F_{ki,P}}{\rho_P} = \frac{\sum_{i=1}^4 F_{be,i}}{\rho_F} + \left(\frac{1}{\rho_P} - \frac{1}{\rho_F} \right) \cdot \sum_{i=1}^3 R_i \end{aligned} \quad (115)$$

A reaktor belső terében ($x_{s,R}$) és az elvételi lábokban (x_s) lévő szilárdfázis-koncentráció közötti kapcsolat a mérési adatokból meghatározható. Az x_s ismeretében a kilépő polimer ($F_{ki,P}$) és folyadékáram (F_{ki}) az alábbi összefüggésekkel számítható:

$$F_{ki,P} = \frac{EV}{\frac{1-x_s}{x_s \cdot \rho_F} + \frac{1}{\rho_P}}, \quad ill. \quad F_{ki} = F_{ki,P} \cdot \frac{1-x_s}{x_s} \quad (117)$$

Mivel a változók értékei különböző nagyságrendűek, ezért célszerű őket normálni a stacionárius állapotra vonatkoztatva a következő módon:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_F &= \left[\frac{m_M - m_{M,s}}{m_{M,s}}; \frac{m_{KM} - m_{KM,s}}{m_{KM,s}}; \frac{m_S - m_{S,s}}{m_{S,s}}; \frac{m_{Old} - m_{Old,s}}{m_{Old,s}} \right] \\ \mathbf{x}_P &= \left[\frac{m_{Kat} - m_{Kat,s}}{m_{Kat,s}}; \frac{m_P - m_{P,s}}{m_{P,s}} \right] \\ \mathbf{x}_T &= \left[\frac{T - T_s}{T_s} \right] \\ \mathbf{x} &= [\mathbf{x}_F \ \mathbf{x}_P \ \mathbf{x}_T] \end{aligned} \quad (118)$$

Az $\mathbf{x}$ állapotvektor hét elemből áll. Bemeneti változók vektora pedig a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_F &= [F_{be,M}; F_{be,KM}; F_{be,S}; F_{be,Old}; F_{be,HV}] \\ \mathbf{u}_P &= [F_{be,Kat}] \\ \mathbf{u}_T &= [Q_{kev}; T_{be,M}; T_{be,KM}; T_{be,S}; T_{be,Old}; T_{be}^{HV}; T_{ki}^{HV}] \\ \mathbf{u} &= [\mathbf{u}_F \ \mathbf{u}_P \ \mathbf{u}_T] \end{aligned} \quad (119)$$

Kimeneti változók az állapotváltozókból számolhatók az alábbi módon:

$$\begin{aligned} \mathbf{y}_F &= \left[\frac{(1+x_1) \cdot m_{M,s}}{m_F}; \frac{(1+x_2) \cdot m_{KM,s}}{m_F}; \frac{(1+x_S) \cdot m_{S,s}}{m_F} \right] \\ \mathbf{y}_P &= [(m_F + m_P) / V_R] \\ \mathbf{y}_T &= [(1+x_7) \cdot T_s] \\ \mathbf{y} &= [\mathbf{y}_F \ \mathbf{y}_P \ \mathbf{y}_T] \end{aligned} \quad (120)$$

ahol:

$$\begin{aligned} m_F &= (1+x_1) \cdot m_{M,s} + (1+x_2) \cdot m_{KM,s} + (1+x_3) \cdot m_{S,s} + (1+x_4) \cdot m_{Old,s}; \\ m_P &= (1+x_6) \cdot m_{P,s} \end{aligned}$$

Kimeneti változók esetében 10-20 perces mintavételezéssel rendelkezésre áll a folyadékfázisbeli monomer ($y_1^{Mért}$), komonomer ($y_2^{Mért}$), láncátadószer ($y_3^{Mért}$) koncentrációja tömegtörtben kifejezve, másodperces mintavételezéssel a zagyfázis sűrűsége ($y_4^{Mért}$), illetve a reaktor hőmérséklete ($y_5^{Mért}$).

Az előzőekben ismertetett reaktor modell az 1.3.2. fejezetben bemutatott módon alkalmas a reaktor állapotának a becslésére [66, 67]. Az állapotbecslésre szolgáló szimulációs programot Matlab programnyelven készítettem el, amihez felhasználtam egy kutatási célra szabadon használható Kalman-szűrő toolboxot is [68].

Az állapotbecslés pontossága nagymértékben függ a modell paramétereinek „jósgától”, valamint a mérések megbízhatóságától. Az állapotbecsléshez történő felhasználás előtt célszerű a nyers mérési adatok hihetőség vizsgálatát elvégezni, illetve szűrni olyan mértékben, hogy a jel dinamikájára vonatkozó információkat ne veszítsük el. A modell paraméterei (pl. a reakciósebességi állandók értékei) azonban a különböző gyártási időszakokban megváltozhatnak, pl. különböző katalizátor előkészítés, szennyezés miatt. Az állapotbecslés pontosságának növelése céljából emiatt kiegészítettem az előző modellt úgy, hogy e paramétereket bevontam az állapotváltozók közé és értékeit a Kalman-szűrő algoritmusával folyamatosan újraszámoltam. Erre a következő fejezetben mutatok példát, ahol bemutatom az állapotbecslő algoritmus működését az ipari reaktoron gyűjtött adatokra.

2.2.3. Identifikálás Kalman-szűrő felhasználásával

Az előző fejezetben bemutatott módon lehet becsülni a polimerizációs reaktor állapotát, illetve a mérési adatok ismeretében lehet korrigálni az állapotbecslés hibáját. Az állapotbecslés pontossága azonban függ olyan modellparaméterektől, amelyek időszakonként változhatnak. Ilyen paraméterek a reakciósebességi állandók értékei, illetve a polimer ülepedési képességének megváltozása miatt az elvételi lábban lévő szilárdanyag-tartalom. Célszerű ezért e paraméterekkel kiegészíteni a modellt és folyamatosan újraszámítani azok értékeit. Az állapotbecsléssel párhuzamosan végzett identifikáció egyrészt pontosítja az állapotbecslést, másrészt az identifikálandó paraméterek értékeinek megváltozása fontos információt jelenthet a reaktor üzemeltetési állapotában bekövetkező változásról. Az állapottér-modell egyenleteit a következő módon bővítettem:

Az új számítandó állapotváltozó legyen

$$\mathbf{x}_I = [k_M \ k_{KM} \ k_S \ x_s] \quad (121)$$

Tételezzük fel, hogy a reakciósebességi állandók hőmérsékletfüggésére érvényes az Arrhenius egyenlet:

$$\begin{aligned}x_8 &= k_M^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_M}{R \cdot T}\right) \\x_9 &= k_{KM}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{KM}}{R \cdot T}\right) \\x_{10} &= k_S^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_S}{R \cdot T}\right)\end{aligned}\tag{122}$$

Hasonló formában írható le a reaktorban lévő szilárd koncentráció és a lábakban lévő szilárd koncentráció közötti kapcsolat:

$$x_{11} = A \cdot (1 - \exp(-B \cdot x_{s,R}))\tag{123}$$

A láncszabály alkalmazásával:

$$\begin{aligned}\frac{dx_8}{dt} &= \frac{E_M}{R \cdot T^2} \cdot x_8 \cdot \frac{dT}{dt} \\ \frac{dx_9}{dt} &= \frac{E_{KM}}{R \cdot T^2} \cdot x_9 \cdot \frac{dT}{dt} \\ \frac{dx_{10}}{dt} &= \frac{E_S}{R \cdot T^2} \cdot x_{10} \cdot \frac{dT}{dt} \\ \frac{dx_{11}}{dt} &= A \cdot B \cdot \exp(-B \cdot x_{s,R}) \cdot \frac{dx_{s,R}}{dt}\end{aligned}\tag{124}$$

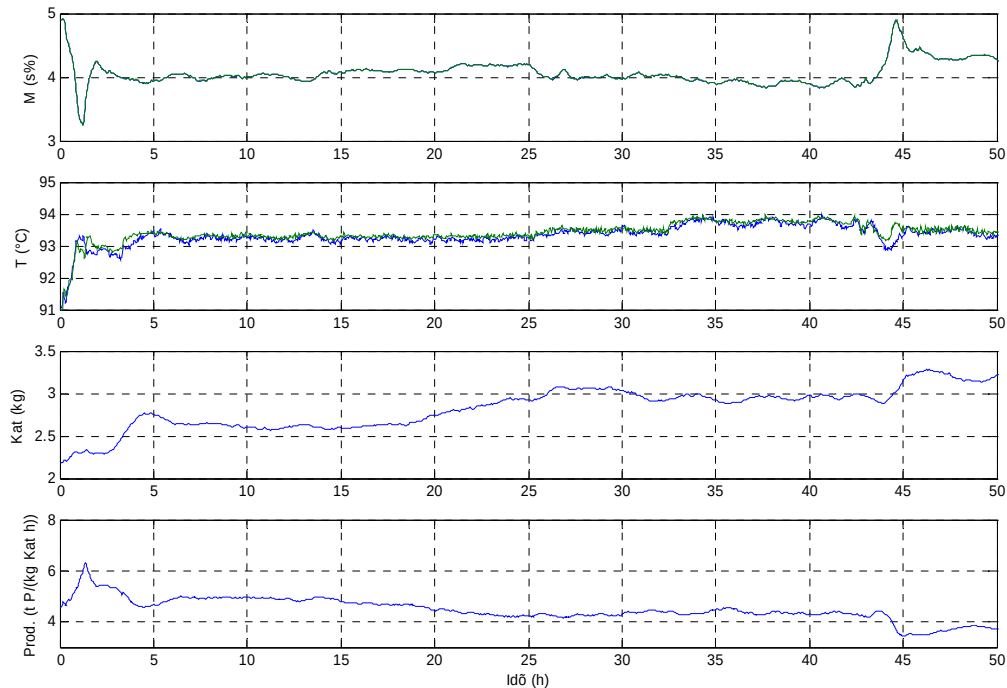
Így kiegészíthetjük a (118) összefüggésben megadott állapotváltozókat a (122) összefüggésben definiált identifikálható változókkal:

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_F &= \left[\frac{m_M - m_{M,s}}{m_{M,s}}; \frac{m_{KM} - m_{KM,s}}{m_{KM,s}}; \frac{m_S - m_{S,s}}{m_{S,s}}; \frac{m_{Old} - m_{Old,s}}{m_{Old,s}} \right] \\ \mathbf{x}_P &= \left[\frac{m_{Kat} - m_{Kat,s}}{m_{Kat,s}}; \frac{m_P - m_{P,s}}{m_{P,s}} \right] \\ \mathbf{x}_T &= \left[\frac{T - T_s}{T_s} \right] \\ \mathbf{x}_I &= [k_M \ k_{KM} \ k_S \ x_s] \\ \mathbf{x} &= [\mathbf{x}_F \ \mathbf{x}_P \ \mathbf{x}_T \ \mathbf{x}_I]\end{aligned}\tag{125}$$

Az előző fejezetben bemutatott mérlegegyenletek formális átalakításával, valamint a (122) összefüggésben leírt összefüggéssel kiegészítve a modell alkalmassá tehető

párhuzamos állapotbecslésre, illetve paraméteridentifikálásra. A bemeneti-, kimeneti- és mérési változók halmaza ugyanaz, mint amit az előző fejezetben megadtam.

A módszer illusztrálására mutatom be a következő ábrát.



22. ábra Polimerizációs reaktor állapotbecslése

A 22. ábrán a TVK Rt. HDPE-gyárának 50 órás gyártási szakaszát láthatjuk. A felső ábrán a monomer koncentrációját (tömeg %), a másodikon a reaktor hőmérsékletét (°C), a harmadik ábrán pedig a reaktorban lévő katalizátor tömegét (kg), a negyediken pedig a katalizátor produktivitását (t polimer/(kg katalizátor h) láthatjuk. A zöld görbék a mérési adatokat, a kék pedig a számított változók értékeit reprezentálja. A szimuláció során az u bementi vektor értékei 15 másodperces mintavételezéssel álltak rendelkezésre. A mérési változók közül a zagysűrűség és a reaktor hőmérséklete szintén 15 másodperces gyakorisággal érhető el, míg a folyadékfázisbeli koncentrációk értékei közül a monomeré, és a komonomeré 15 perces, a láncátadászeré pedig 10 perces gyakorisággal.

A bemutatott modell alkalmas on-line módon történő számítások elvégzésére, amelynek során olyan információkat lehet meghatározni, amelyek a mérésekből

közvetlenül nem határozhatók meg. Ugyancsak fel lehet használni a technológia régebbi adatainak elemzésére, amikor a technológiai adatbázisból veszi a szimulátor az adatokat.

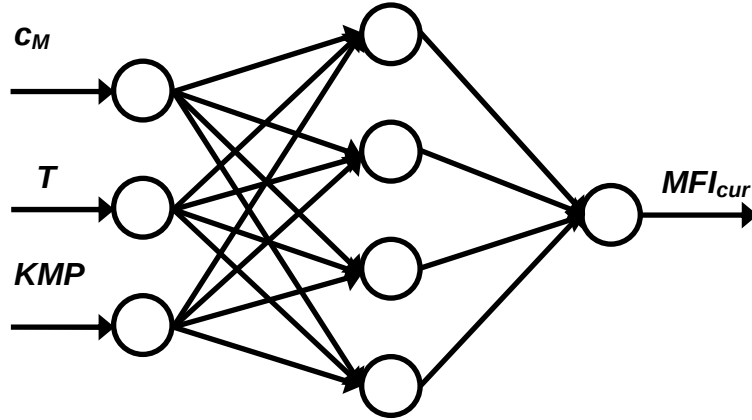
Az állapotbecslés segítségével lehetőség nyílik a polimerpor tulajdonságainak becslésére is. Ez azért különösen fontos mivel e tulajdonságokat ritkán, műszakonként csak háromszor, négyszer mérik.

A polimerpor folyásindexének meghatározására többféle lehetőség van. Ha ismerjük a részletes modell kinetikai paramétereit, akkor a momentumegyenletek megoldásával meghatározható az M_n és M_w értéke. E két molekulatömeg és a folyásindex (MFI) között többféle közelítő összefüggés is ismert az irodalomban, lineáris polietilénre pl. az alábbi alakú összefüggést ajánlják [3], ami mérési adatok alapján ellenőrizhető, módosítható:

$$MFI \approx \alpha \cdot M_w^{-\beta} \quad (126)$$

Tehát a folyásindex becsléséhez szükség van az M_w ismeretére, ami a részletes modell megoldását feltételezi. Ha azonban a részletes sebességi egyenleteket megvizsgáljuk, akkor megállapítható, hogy az M_w , illetve ezen keresztül az MFI értékét az elemi reakciók sebességi állandóin keresztül a reaktor hőmérséklete, a monomer, a komonomer és a láncátadószer koncentrációja befolyásolja. Elemezve az ipari reaktoron gyűjtött adatokat azonban azt tapasztaltuk, hogy a láncátadószer koncentrációját a gyártások során állandó értéken tartják, ezért a polimerpor folyásindexének becslésére olyan neurális hálót tanítottam be (23. ábra), amelynek bemenete a reaktor hőmérséklete (T), a monomer koncentrációja (c_M) és a polimerbe beépült komonomer koncentrációja (KMP), kimenete pedig az aktuális időpontban képződő polimerpor folyásindexe. A tanításhoz másfél éves adatbázist használtam fel. A c_M és a T értéke közvetlenül rendelkezésre áll az állapotbecslésből, KMP pedig meghatározható az alábbi módon:

$$KMP = \frac{R_{KM}}{R_M + R_{KM} + R_S} \quad (127)$$



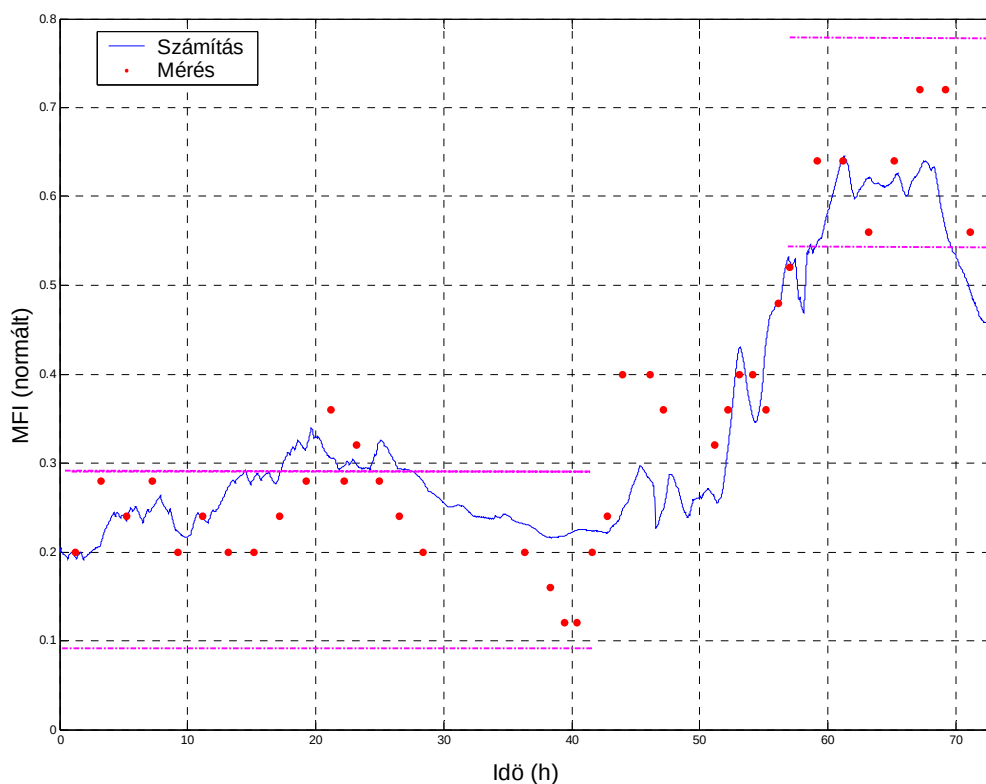
23. ábra Keletkező polimer folyásindexe

A különböző körülmények között keletkezett polimer keverék folyásindexe pedig az alábbi mérlegegyenlettel számítható:

$$\frac{d(m_p \cdot MFI^\zeta)}{dt} = (R_M + R_{KM} + R_S) \cdot MFI_{cur}^\zeta - F_{ki,P} \cdot MFI^\zeta \quad (128)$$

ahol m_p a reaktorban lévő polimer tömege (kg), MFI a reaktorban lévő polimer por folyásindexe, MFI_{cur} éppen keletkező polimer por folyásindexe, R_M , R_{KM} , R_S a monomer, komonomer, láncátadászer bruttó reakciósebessége (kg/h), $F_{ki,P}$ a polimer kilépő tömegárama (kg/h), ζ a nem lineáris keveredés miatti tényező, értéke 0,294, amelyet irodalomból vettem [3].

A következő ábrán a folyásindex becslésére látható példa termékváltás esetén. Az $\mathbf{u}$ bementi vektor ismeretében Kalman-szűrővel becslöm a reaktor állapotváltozóit, amelyeket a mérési pontok alapján korrigálok. Az állapotváltozók ismeretében a betanított neurális hálóval számolom az éppen keletkező polimer folyásindexét majd a (128) egyenlet megoldásával a kilépő polimerpor folyásindexét. A 24. ábrán kék színnel látható a becslült folyásindex értéke, míg a piros pontok a méréseket jelentik [67]. Az ábrán szaggatott lila görbékkel feltüntettem a gyártok termékek folyásindex tartományát is.



24. ábra Folyásindex becslése termékváltás esetén

Az előző ábrából látható, hogy a kidolgozott módszer egy kb. 75 órás gyártási periódus esetében jól követi a valós ipari berendezésben keletkező polimerpor folyásindexét. A módszer további előnye abból származik, hogyha leképezzük a folyamatirányító rendszerbe, akkor on-line módon megvalósítható a termék folyásindexének nyomonkövetése, míg a gyakorlatban kb. két órás mintavétellel állnak csak rendelkezésre ezek az adatok. Ez az on-line becslés lehetőséget nyújt az operátoroknak arra, hogy időben beavatkozzanak a rendszer működésébe, ezáltal kerülve el, hogy ún. off-grade termékeket állítsanak elő.

2.2.4. Változók közötti összefüggések feltárását segítő modellek

Az üzemeltetés során gyűjtött mérési adatokból felépülő technológiai adatbázis lehetőséget teremt az üzemeltető mérnöknek, hogy az adatok között lévő, gyakran rejtett, nem várt, nem ismert kapcsolatokat feltárja a különböző adatelemzési technikák felhasználásával. Minta adatrendszerre számos példát találunk az irodalomban, azonban ipari adatok feldolgozására csak elvétve [69].

Ha kevés ismeretünk van a folyamatról, akkor célszerű valamilyen fekete doboz modellt választani. A neurális hálózati modellek mint egy fajtája a fekete doboz modelleknek, semmilyen előzetes ismeretet nem feltételeznek a folyamatról. Definálni kell a neurális háló be-, és kimenetét, valamint egy előzetes topológiáját és a neuronok modelljét. A tanulási szakaszban, a be-, és kimeneti változók mintáját mutatjuk a neurális hálózatnak. A feladat e változók közötti kapcsolat feltárása, úgy, hogy a neuronok, és a neuronok közötti kapcsolatok paramétereit identifikáljuk különféle algoritmus szerint (pl. backpropagation, Levenberg-Marquardt, Kohonen, stb). A felhasználó feladata tehát, hogy definiálja a háló kezdeti struktúráját, inicializálja a neuronok és a kapcsolatok modelljét. Ezt követi a tanulási szakasz addig, amíg a mérési és a neurális háló által számított adatok eltérése (négyzetes, vagy abszolút hiba) egy előre definiált érték alá nem csökken [70].

Az irodalmi részben bemutatott SOM-algoritmus felhasználásával és három hónapos technológiai adatsorral végeztem vizsgálatokat, amelynek célja a mért és a modellbázisú irányítási algoritmus által számított változók és a termékminőség közötti kapcsolat feltárása volt [71].

A vizsgálatok során a következő kérdésekre kerestem a választ: Meg lehet-e állapítani, hogy a realizált recept adataival milyen termékeket gyártottak? A különböző időszakokban gyártott termékek között van-e különbség? Mekkora ennek a különbségnek a mértéke? A termékek minőségében tapasztalható különbség visszavezethető-e a gyártási körülmények különbözőségére?

A vizsgálathoz olyan üzemeltetési változókat választottam ki, amelyeknek az értéktartományát egy-egy termék esetében előírják az operátorok számára:

- bemeneti változók (**u**): reaktor hőmérséklete (T), monomer koncentráció (C_2), komonomer koncentráció (C_6), monomer-komonomer betáplálási arány (C_6/C_{2in}), oldószer betáplálás (C_4), láncátadószer koncentrációja (H_2), zagysűrűség a reaktorban (roz), polimer termelési sebessége (PE), katalizátor betáplálás (KAT)
- kimeneti változók (**y**): folyásindex (MFI), polimersűrűség (ro)

A vizsgálat célja, hogy különböző üzemeltetési tartományokat meg lehessen különböztetni, ezáltal a változók közötti kapcsolatokat feltárni. Emiatt a mérési adatokból a stacionárius gyártási szakaszokat választottam ki, kihagyva a termékváltásoknál megfigyelhető tranziens, átmeneti periódusokat. A mérési adatokat az alábbi módon normáltam:

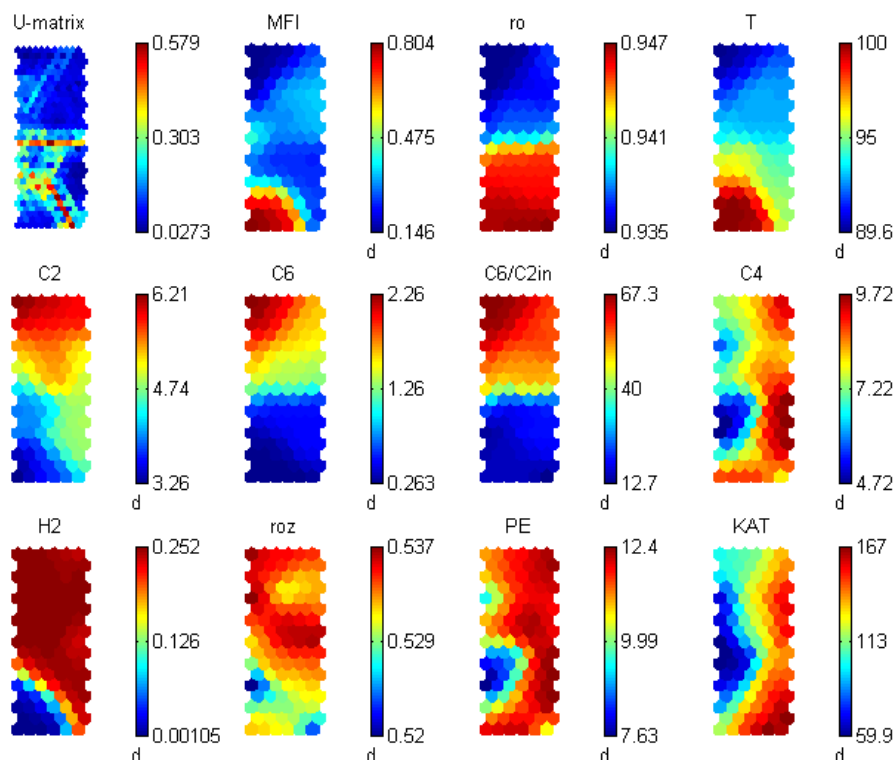
$$x_N = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}, \quad (129)$$

ahol $x_{\min}$ és $x_{\max}$ a változó minimális és maximális értéke.

A tanításhoz, mind a tizenegy változóhoz (kilenc bemeneti, két kimeneti) 17x6 egységből álló kétdimenziós hálót definiáltam.

A tanítás eredményeképpen létrejövő „térkép” alkalmas a különböző termékek gyártási tartományának meghatározására.

A következő ábrán látható az önszervező háló tanítási eredményeként kapott gyártási térkép.



25. ábra A polietilén gyártási térképe

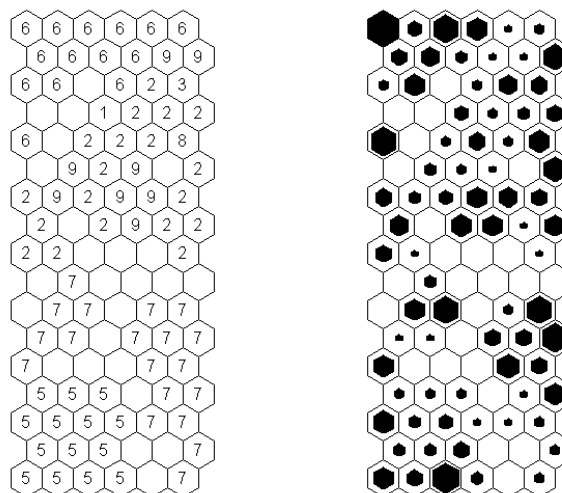
Az előző ábrán látható térképet a következőképpen kell értelmezni: mindegyik változót leképeztük egy 11x6 elemből álló hálóra, mindegyik hatszög egy-egy neuront reprezentál. A neuron „értékének” meghatározását a háló mellé rendelt színskála segíti. A bal felső sarokban látható első elem (*U-matrix*) arról ad tájékoztatást, hogy szomszédos egységek milyen távolságra vannak egymástól. A többi változó esetében geometriailag azonos pozíciójú elemeket kell összehasonlítani. Példaként válasszuk a bal felső sarokban lévő cellát és a színskáláról olvassuk le az értékeket: kis folyásindexű és sűrűségű terméket alacsony hőmérsékleten, nagy *C2*, *C6* és *H2* koncentrációval állítanak elő, úgy hogy a *C6/C2* betáparány magas, *C4* betáplálás közepes, zagysűrűség (*roz*) magas, a termelési sebesség (*PE*) és a katalizátor betáplálás (*KAT*) közepes.

Ha egészében nézzük a hálót, akkor a színskála által determinált régiók alapján könnyen meghatározható, hogy szoros kapcsolat van pl. az *MFI* és a *T*, illetve a *ro* és a *C6* változók között. Ezek alapján belátható, hogy egy ilyen eszköz, amely koncentráltan tartalmazza a mérési adatokban lévő információt hasznos lehet például az üzemeltetés során az operátorok informálására.

További felhasználási lehetőségre ad módot a háló, hogyha minden cellához hozzárendeljük a termék kódját, akkor vizsgálható az is, hogy az adott termék előállításához, mely gyártási paraméter kombinációt használták a legtöbbször. A következő ábrán a bal oldalon a cellákban láthatók a termékek kódjai, míg a jobboldalin a cellákban lévő fekete hatszög mérete az adatok gyakoriságát reprezentálja. Látható pl. hatos kódú terméket leggyakrabban a (1,1) cellának megfelelő paraméterkombinációval állítják elő, de gyakori még az (1,3), (1,4), (2,2), (3,2) és az (5,1) celláknak megfelelő is.

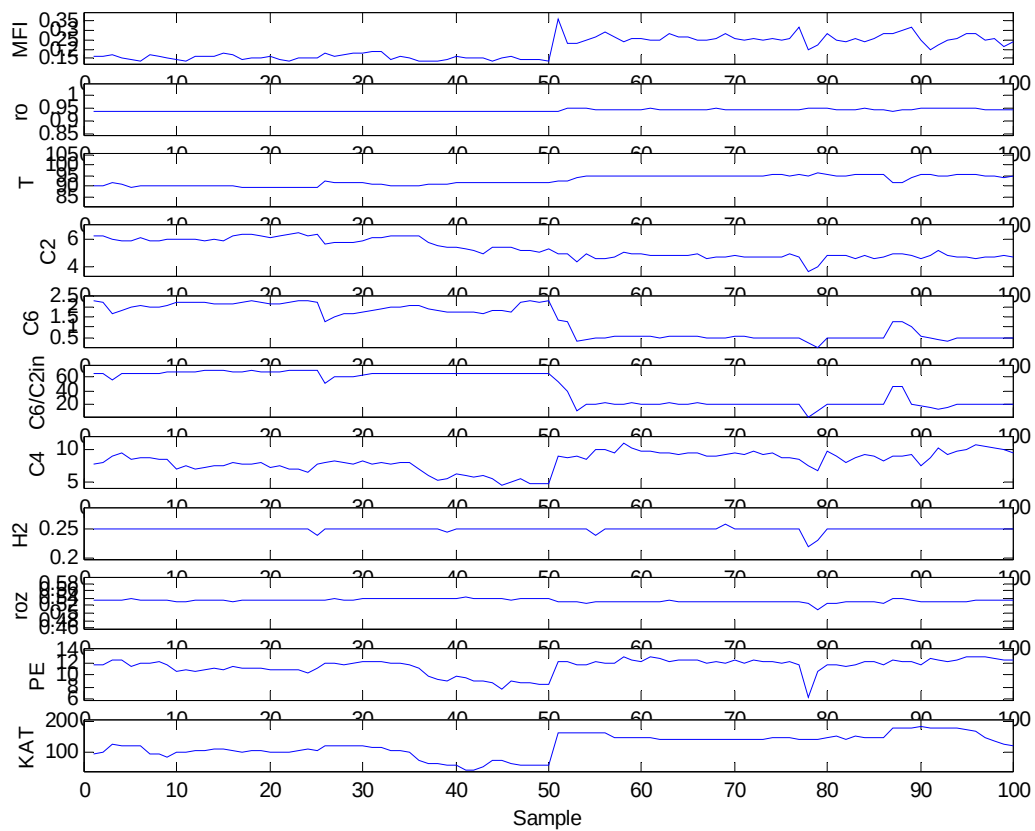
Megállapítható tehát, hogy ez az eszköz alkalmas lehet sokváltozós fajlagos „bonyolultság” megszüntetésére, ezáltal növelhető tudatosság az üzemeltetés során.

Üzemeltetés szempontjából ezt a gondolatot meg is lehet fordítani. Pl. egy előzetesen betanított hálón ki lehet jelölni termékek gyártási régióit. Az aktuális üzemeltetési adatokat leképezve a hálóra két dimenzióban láthatóvá tehető, hogy a terméknek megfelelő kedvező gyártási körülmények között működik-e a rendszer.



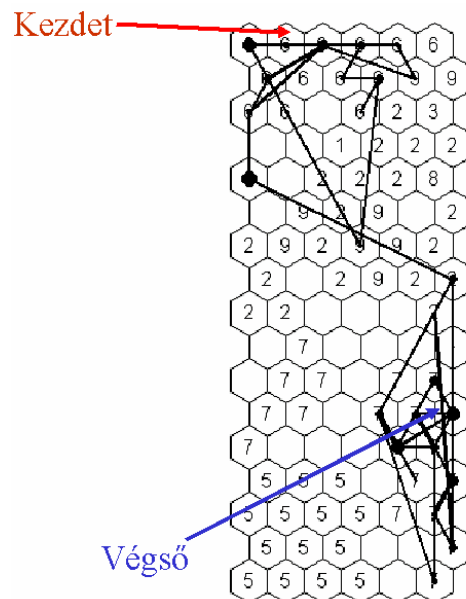
26. ábra Termékek kódja, illetve a mérési adatok eloszlása

Hasonló logikát követve termékváltás esetén is viszonylag egyszerűen nyomon követhető a váltás folyamata. A termékváltás során az operátoroknak nagyszámú változó értékét kell felügyelni. Az előző példánál maradva a termékváltás során a változók értékei a következő ábrán látható módon változtak.



27. ábra Termékváltás 6. termékről 7.-re

Ha ugyanezen folyamat leképezésére a SOM algoritmust használjuk, akkor a következő ábra adódik:



28. ábra Termékváltás nyomon követése kétdimenzióban

2.2.5. Többváltozós statisztikai módszerek felhasználása

A gyakorlatban az egyik leginkább elterjedt többváltozós statisztikai módszer a főkomponens-elemzés (PCA). A felhasználásának a lépései a következő pontok szerint adható meg:

1. A mérési változók közül előzetes mérnöki ismeretek alapján válasszuk ki a kulcsváltozókat (mérnöki redukció),
2. a mérési adatokat normáljuk pl. $[0 - 1]$ tartományba,
3. számítjuk a normált mérési adatok kovariancia mátrixát, sajátértékeit, sajátvektorát,
4. rendezzük csökkenő sorba a sajátértékeket és válasszuk ki az első néhányat, úgy, hogy a redukcióból adódó információvesztés megengedhető mértéken belül legyen.

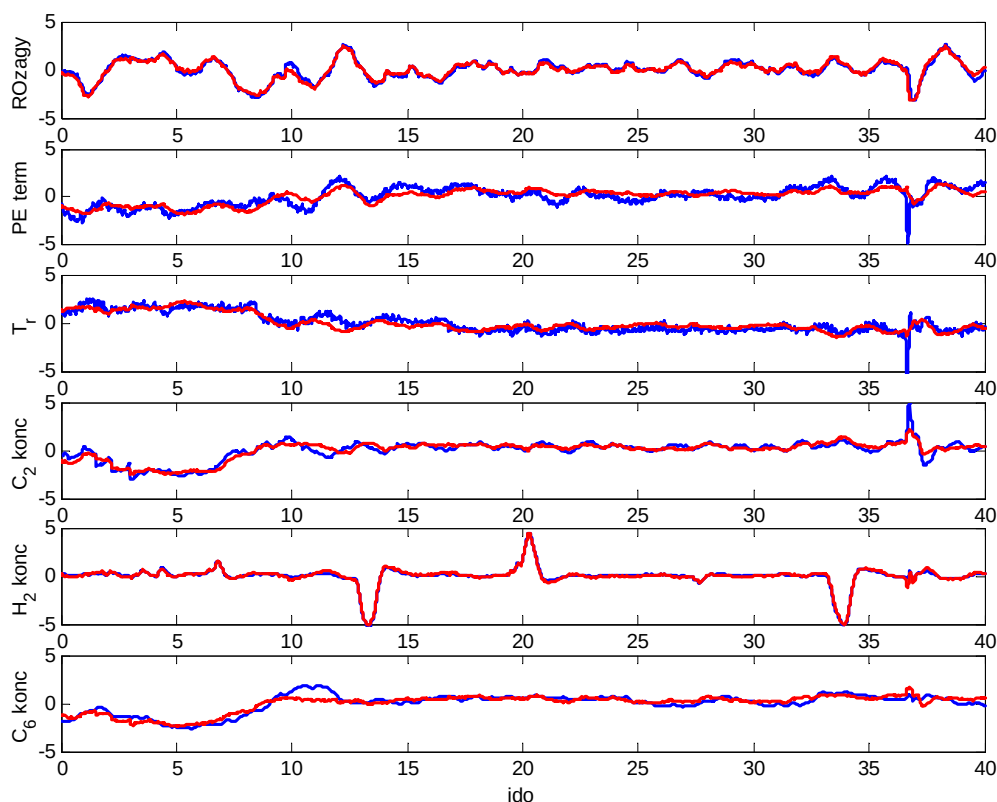
Az így előállított modell felhasználhatóságát vizsgáltam a következők szerint [72]:

- különböző időszakokban gyártott termékek gyártási ciklusainak összehasonlítására,
- a gyártás során a normál üzemmenettől való eltérés detektálására,
- az üzemeltetés során felmerülő hibák okainak meghatározására,
- termékváltások elemzésére [71].

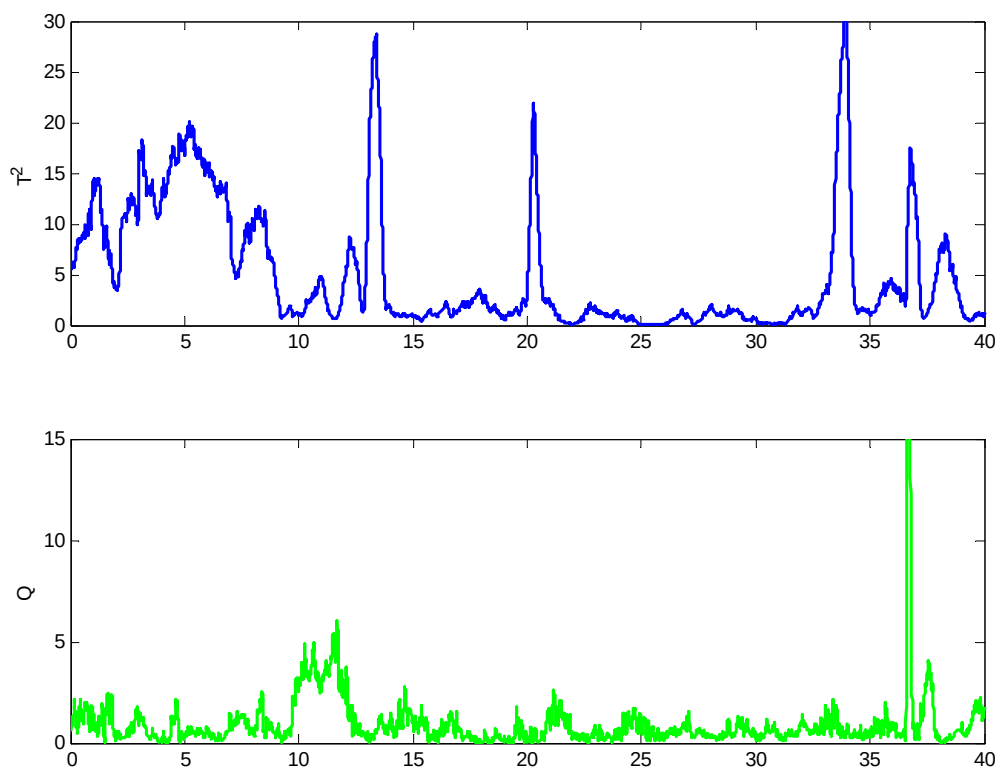
A módszer illusztrálására először tekintsük a 29. ábrát, amelyen a termék minőségét jelentősen befolyásoló változók normált értékeinek változását láthatjuk egy tipikus gyártás során. Ezek a változók a következők (az ábrán felülről lefelé haladva): a zagysűrűség, polimer termelési sebessége, reaktorhőmérséklet, monomer-, láncátadászer-, és a komonomer-koncentráció. A 29. ábrán lévő diagramokon két-két görbe látható: a kék színű az eredeti mért adatsor, a piros pedig a PCA modellel becsült (46. egyenlet). Mivel a főkomponensek számát úgy választottam ki, hogy azok megtartják az eredeti adatok minden lényeges információtartalmát, amelyet a 29. ábrán látható kék és a piros görbék jó egyezése igazol. Ha a 30. ábrán látható, a modellhibát (47. egyenlet) és a főkomponensek munkaponttól való eltérését (Hotelling T^2 : 48. egyenlet) is ábrázoljuk, akkor könnyen észrevehetőek a nagy és hirtelen változások,

melyek működési hibát jelenthetnek. Ugyancsak hasznos információt adhat a transzformált adatok eloszlása a munkapont környezetében (31. ábra).

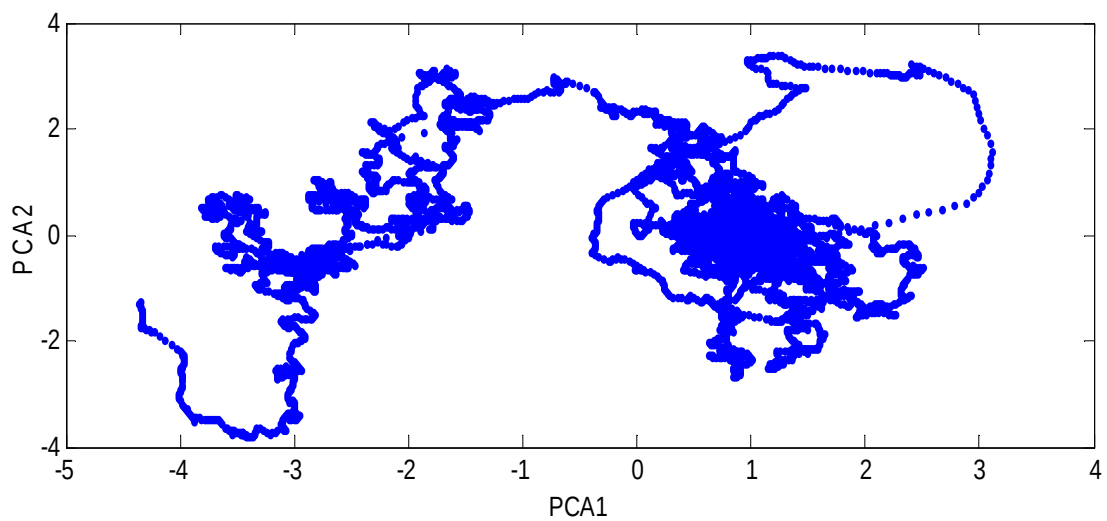
E módszer alkalmazásakor is lehetőség van adott termék gyártási tartományának kijelölésére, ezáltal az üzemeltető a SOM algoritmushoz hasonlóan egy összevont ábrán tudja nyomon követni, hogy az aktuális üzemállapot megfelel-e az előírtaknak. Így e módszer is kiválóan alkalmazható a technológia nyomon követésére, azaz az abnormális üzemelés jelzésére.



29. ábra Egy tipikus gyártás

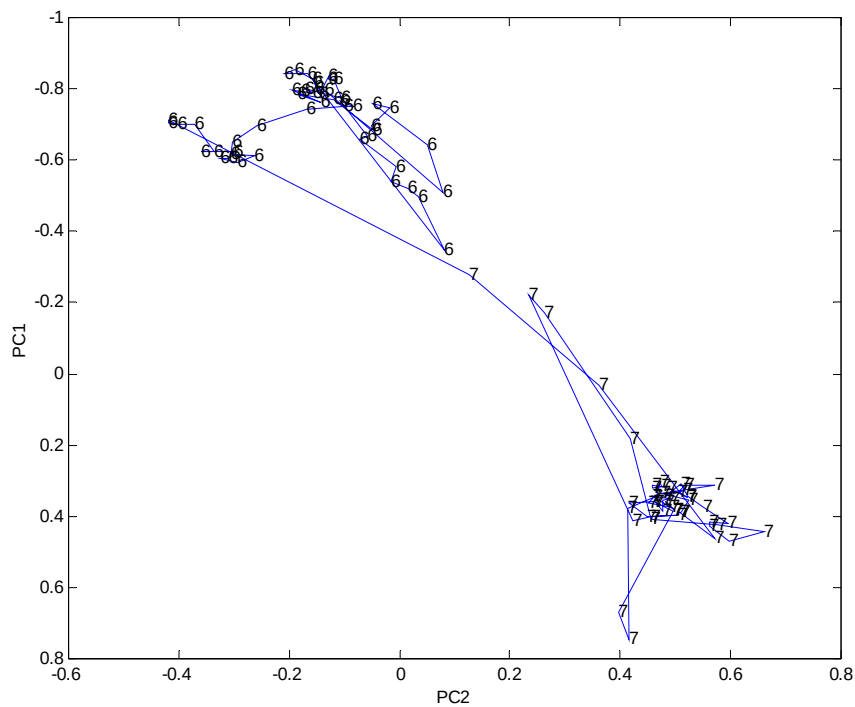


30. ábra Hotelling féle T^2 és a modellhiba (Q)



31. ábra A transzformált adatok eloszlása a munkapont környezetében

A termékváltás nyomonkövetésének illusztrálására szintén a 27. ábrán látható termékváltás adatait használtam fel. A módszer illusztrálására a normált adatsor két legnagyobb főkomponensét vettem figyelembe, mivel így síkban mutathatók be az eredmények [71]. A 32. ábrán könnyen követhető, hogy a termékváltás során mikor van a rendszer átmeneti állapotban, illetve, mikor ér be az új termék specifikációihoz tartozóba.



32. ábra Termékváltás nyomon követése főkomponens elemzéssel

3. A kidolgozott modellek felhasználása

Az előző fejezetben bemutatott modellek jelentősen különböznek egymástól. Ez determinálja a felhasználási területüket is, amelyeket a következő módon lehetne csoportosítani:

Kutatás-fejlesztés területén felhasználható modellek:

Elsődleges cél a kísérleti paraméterek és a termék-tulajdonságok közötti kapcsolatok feltárása. Adott típusú katalizátor esetében különböző hőmérsékleten, különböző monomer, komonomer és láncátadószer-koncentrációk esetén vizsgáljuk, hogy hogyan változnak a termék tulajdonságai (M_n , M_w , MFI , ρ_p , PS , $stb.$) Az ilyen típusú laboratóriumi kísérletek eredményeinek értékeléséhez a lehető legrészletesebb, a lejátszódó folyamatok leírásának a priori modelljét célszerű felhasználni. A kísérleti munka kezdeti szakaszában, az ún. előkísérleteknél azonban kisebb információtartalmú modell is hasznos lehet. Ilyen típusú az ún. bruttó reakciósebességeket tartalmazó modell. Laboratóriumi körülmények között megismerve a lejátszódó folyamatokat (elemi reakciók, reakciók sebességi egyenletei, sebességi egyenletek paraméterei), lehet transzformálni az információkat ipari méretű berendezésekre. Az információátvitel során a kinetika modult kiegészítjük a reaktort jellemző egyéb változókkal és a közöttük lévő kapcsolatot leíró modellekkel (pl. áramlási modell, állapotegyenletek). Ez a modell felhasználható a méretnövelési probléma megoldására is.

Üzemeltetést támogató modellek:

Az üzemeltetés során a legfontosabb cél az előírt mennyiségű és minőségű (folyásindex, polimersűrűség) termék előállítása a lehető legjobb gazdasági mutatók mellett. A polimerizációs technológiákra jellemző, hogy a folyamatos üzemmódban működő berendezésekben is többféle minőségi tulajdonsággal rendelkező terméket állítanak elő. Ez viszont azt jelenti, hogy a rendszer üzemviteli paramétereit kb. hetente módosítani kell, egyik termék gyártási körülményeiről át kell állni a másokra. A polimerizációs reakciók sok elemi

lépésből állnak, amelyek relatív megváltozásának az eredménye a más-más minőségű termék. A reakciók sebességei és az állapotváltozók között bonyolult kapcsolat van, ráadásul állapotváltozóból is sok van, amelyet az üzemeltető operátoroknak nehéz áttekinteni. Ez a nehézség áthidalható, ha a technológia üzemelése során gyűjtött adatokat modell alapon feldolgozzuk és az eredményeket olyan formában prezentáljuk, hogy a rendszer állapotáról a legkisebb erőfeszítéssel tájékoztatni lehessen az üzemeltető kezelőket, mérnököket. A napi üzemeltetési rutinfeladatok mellett ezek a modellek alkalmasak lehetnek a technológiai adatok utólagos feldolgozására pl. termékfejlesztés céljából, vevői reklamációk során feltárt minőségi kifogások okainak elemzésére.

A dolgozatban bemutatott modellek alapján olyan szimulátorokat fejlesztettem ki, amelyek az előzőekben megfogalmazott feladatok ellátására alkalmasak. E szimulátorok egy része a tanszéki számítástechnikai rendszeren üzemel, más részét már a TVK Rt. Termékfejlesztési csoportjában dolgozó kollégák is használják.

3.1. Technológiai adatbázis kialakítása

A korszerű ipari technológiáknál ma már alapkövetelménynek tekinthető a folyamatirányító rendszer (DCS) léte. E rendszer lokális szinten biztosítja a technológia zavartalan, biztonságos működését, míg a koordináló szinten számos lehetőség van a technológia különböző információtartalmú modelljeinek felhasználásával a szabályozók hangolására, modellek identifikálására, az üzemeltetés optimálására, és hibadiagnosztikára. Mivel e megoldások jelentős mértékben az üzemeltetés során keletkező mérési adatokra támaszkodnak, a legtöbb DCS rendelkezik az adatok rögzítését biztosító funkciókkal. A folyamatirányító számítógépeken azonban ezek az adatok csak korlátozott ideig hozzáférhetők, kb. 1-2 hónapra visszamenően archiválják őket. Ha hosszabb időintervallumra vonatkozóan kell az adatokat megőrizni, akkor célszerű ezeket a DCS-ből valamilyen adatbázisba áttölteni, hogy azok a későbbiekben is könnyen visszakereshetők legyenek. Manapság, már e funkcióra is kínálnak megoldásokat a folyamatirányító rendszerek

szállítói, hangsúlyozva az adatok vállalatirányítási rendszerrel történő integrálásának lehetőségében rejlő előnyöket.

Azokban az esetekben, amikor a technológia több egymástól fizikailag és akár szervezetiileg is elkülönülő, de a termék gyártása szempontjából egymásra szorosan épülő egységekből áll, nemcsak az adatok hosszú távú tárolása szükséges, hanem az egymástól eltérő helyen és módon keletkező adatok integrálása is. A technológiai adatbázis kialakításának alapgondolata az, hogy e termelő egységek adatainak integrálása csak a technológia sajátosságait figyelembe véve végezhető el, azaz a teljes termelő rendszer modellje alapján.

Az ily módon létrehozott modell-alapú információs rendszer nem azonos a DCS relációs adatbázisaival, hanem adattárház jellegű, ugyanis ez a rendszer csak megbízható, feldolgozott, hisztorikus, elemzések céljából összegyűjtött adatokat tartalmaz, külön üzemel a technológia működéséhez kapcsolódó adatbázistól. Adattárház jellege abban is megfogalmazható, hogy nem csak az adattárolás a funkciója, hanem az adatok különböző szempontú feldolgozása, ezért az adattárház elengedhetetlen része a felhasználóbarát felület. A felhasználó a feladatait ezen a felületen keresztül viszonylag egyszerűen le tudja képezni, és a futtatás után kapott eredményeket értékelni tudja. E két rendszer közti fontosabb eltéréseket az alábbi táblázatban mutatom be. Látható, hogy az adattárház egy döntéstámogató rendszer, amelynek elsődleges célja, hogy lehetőséget biztosítson a termelő és üzleti folyamatokban keletkező adatokból a mérnöki és üzleti döntések számára releváns információk kinyerésére.

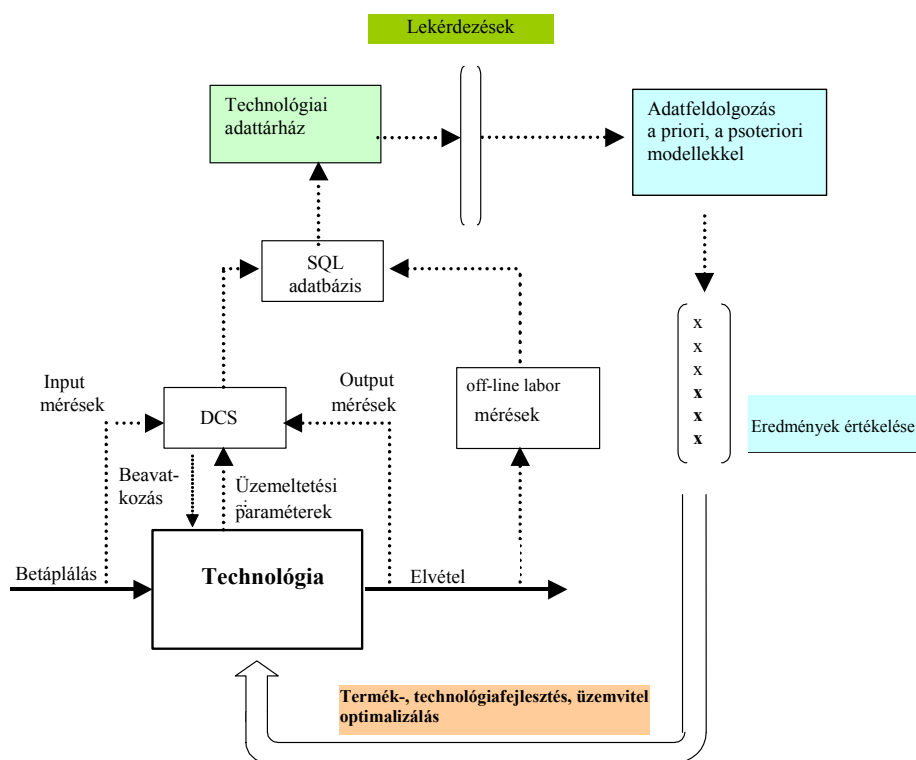
7. táblázat A DCS-alapú adatbázis és az adatelemzést támogató adattárház főbb eltérései

	<i>DCS-alapú relációs adatbázis</i>	<i>Historikus üzemeltetési adatelemzést támogató adattárház</i>
Funkció	napról-napra történő adatrögzítés	Döntéstámogatás
Adat	aktuális, naprakész, részletes, relációkba foglalt, izolált	történeti, összesített, integrált, konszolidált
Használat	ismétlődő	ad-hoc
Munka egysége	rövid, egyszerű tranzakciók	komplex lekérdezés
Felhasználó	operátor, informatikus	mérnök, üzemvezető
Tervezés	alkalmazás-orientált	témakör-orientált
Elérés	írás/olvasás	sok lekérdezés
Elért rekordok száma	tízes nagyságrend	milliós nagyságrend
Méret	100MB-GB	100GB-TB
Mérték	tranzakciós idő	Lekérdezési idő

Az adattárház alább felsorolt fontos tulajdonságai nagyban segítik, hogy az előbb vázolt funkciók minél hatékonyabban megvalósulhassanak.

- **Témaorientáltság:** Az adattárház témakörök (pl. üzemegységek, eljárások, termékek, eladások) köré szervezett. Így egyszerű és tömör nézetet nyújt a fontosabb témakörökben, de nem tartalmazza azokat az adatokat, melyek nem fontosak a vizsgálatok, például a termékminőség szempontjából.
- **Integrált:** Több, különböző jellegű adatforrás, például DCS relációs adatbázisa, különálló fájlok, naplók, (pl. művezetői naplók, labormérések), esetleg on-line adatátviteli források integrálásával épül fel. Ezért, amikor az adat bekerül az adattárházba, adattisztítási és adatintegrációs eszközök segítségével konvertálódik. A konvertálás eredményeképpen kapott konzisztenciát a különböző források tulajdonságait leíró meta-adatok biztosítják.
- **Idővariáns:** A technológiai elemzés időhorizontja sokkal nagyobb, mint egy DCS adatbázisában, ahol csak az aktuális adatok (pl. az elmúlt hónap) tárolódnak. Az adatok különböző időhorizontokon keletkeznek (pl. különböző gyakoriságú mérések), amelyek közötti szinkronizálást meg kell valósítani.

- **Nem „illékony”:** A fizikailag külön tárolt, a működési környezetből transzformált adatok felülírása nem fordul elő az adattárházban, ahol két fő adatkezelési mód, az adattárház feltöltése és az adatok lekérdezése a domináns.



33. ábra Modell-alapú folyamatelemzés struktúrája

Az előző ábrán bemutatott modell-alapú folyamatelemzés elemei közül azok amelyek nem színesek már általában részei a folyamatirányító rendszereknek. Tehát a technológiai rendszert a DCS felügyeli, az ott keletkező adatok és az egyéb laboratóriumi mérések bekerülnek egy SQL alapú ún. history adatbázisba. A színekkel jelölt elemekkel kiegészítve létrehozhatunk egy olyan információs rendszert, amely alkalmas az előzőekben megfogalmazott feladatok ellátására.

Ehhez szükség van egy technológia adattárházra. A tanszéki információs rendszeren létrehoztuk a TVK Rt. HDPE gyárának technológiai adattárházát, amelyet MySQL adatbázis szerverre alapoztunk. Ebbe az adattárházba betöltöttük kb. másfél évi üzemeltetési adatot a polimerizációs reaktorokról és környezetükről. A

tömegáramok, hőmérsékletek, nyomások, zagysűrűség mintavételezési ideje 15 másodperc, a folyadékfázisbeli komponensek koncentrációi 10-20 perc, a termék tulajdonságait jellemző folyásindex és sűrűség mérések 1-2 órás gyakorisággal álltak rendelkezésre [73].

Ahhoz, hogy ez a rendszer könnyen használható legyen MsOffice környezetben beviteli és megjelenítési űrlapokat, illetve diagramokat készítettünk [74].

Az adatok feldolgozására különböző modelleket dolgoztunk ki Matlab környezetben. E modellcsaládba tartozik a dolgozat 2. fejezetében bemutatott modellrendszer is.

Az így kialakított rendszer felhasználhatóságát az alábbi példákkal demonstráltuk [73]:

- A különböző időszakokban gyártott termékek gyártási paramétereinek összevetése, értékelése. A rendelkezésünkre álló másfél éves időszakban mindkét reaktoron 14-14 féle terméket állítottak elő. Ez alatt az időszak alatt az egyik reaktoron 145, a másikon 98 termékváltás volt. Volt olyan termék, amelyet 40 különböző időpontban gyártottak, és volt olyan, amelyet egyszer.
- Termékváltások elemzése. Termékváltás során cél, hogy minél előbb az új terméknek megfelelő állapotot éri el a reaktorban. A termékváltásnál elemeztük pl. különböző időszakokban történő A-ról B termékre való átállások mennyire hasonlóak, mikor milyen stratégiát követtek a kezelők. Ez lehetőséget biztosít arra, hogy a lehető legjobb termékváltást kiválasszuk.
- A technológiai adattárházra alapozva modellt, ill. számítási algoritmust dolgoztunk ki a termék tulajdonságának előre becslésére.
- Adott időszakban előállított termék gyártási paramétereinek meghatározása, a különböző időhierarchia-szinteken képződő információk megfeleltetésével. E módszer az üzemzavaros állapotok, illetve termékminőséggel kapcsolatos kifogások okainak feltárását támogatja.
- Laboratóriumi adatok teljes körű integrálása a technológia adattárházba.

- A technológiai adattárházra alapozva automatizálhatók bizonyos időszaki feladatok (pl. jelentéskészítés a technológia anyag- és energia-fajlagosairól, üzemórák meghatározása, stb.)

3.2. Reaktor szimulátorának kialakítása

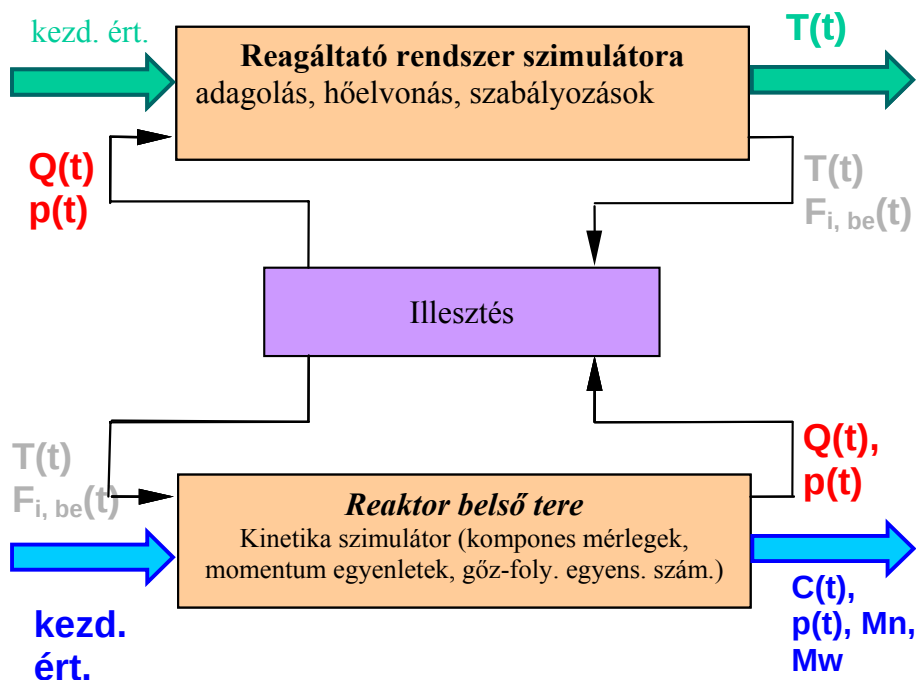
A szimulációs programokat Matlab környezetben fejlesztettem ki. A program kezelésének megkönnyítése céljából a Matlab-C fordítóval lehet egyrészt önállóan futtatható programot generálni, másrészt a felhasználó felé történő kommunikációra Visual Basic-ben készítettem beviteli űrlapokat. A számítási eredmények megjelenítésére pedig Ms Excel-ben készített ún. makro scripteket használtam.

A következőkben a laboratóriumi és az ipari reaktor számítására kidolgozott programot mutatom be.

A program kidolgozásánál az alábbi szempontokat vettem figyelembe:

- A laboratóriumi reaktor a katalizátorok tesztelésére, illetve a polimerizáció elemi folyamatainak megismerése céljából végeznek kísérleteket. Ez azt indokolja, hogy a reaktor modellje a lehető legrészletesebb elemi folyamatokat visszatükröző sebességi egyenleteket tartalmazza.
- Alkalmas legyen a rendszer arra, hogy a felhasználó mérési adatok alapján az egyes részfolyamatok sebességét, akár külön-külön is identifikálja.
- Legyen lehetőség arra, hogy egy teljes kísérletet, az adagolástól kezdve a polimerizáció végéig számítani tudjunk.
- Teljes laboratóriumi rendszert képezzük le: reaktor, hűtő-, fűtő-, adagolórendszer.
- Nyújtson a program segítséget a szabályozó paraméterek identifikálására.

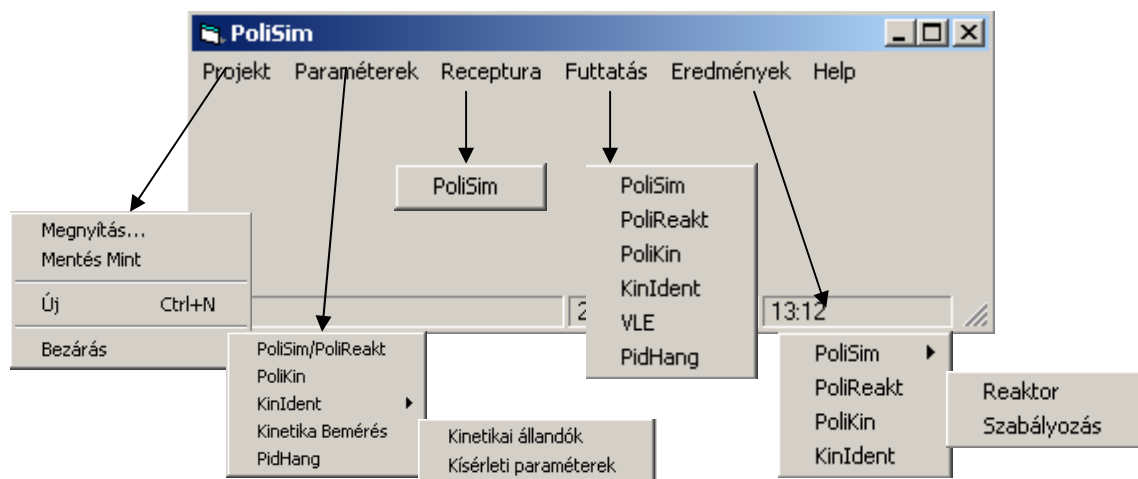
Ahhoz, hogy ezeket a követelményeket ki lehessen elégíteni, a szimulátort a következő struktúrában építettük fel.



34. ábra A reaktor belső terének kapcsolata a reaktorrendszer elemeivel

A programrendszerben a reaktor dekomponálásának (5. ábra) megfelelően elválasztottuk a reaktor belső terét (9. ábra) a többi elemtől (adagoló rendszer, szabályozó körök, köpenytér, hőcserélők). A két rész közötti kapcsolatot egy illesztő program biztosítja, amely lehetővé teszi, hogy egymástól függetlenül használjuk a programrendszer elemeit. Együttes használatnál a reaktor belső terének számításához megkapjuk a reaktor hőmérsékletét és a betáplálási áramok értékét, míg eredményként visszaadja a hőforrást és a nyomás értékét. Hőforrás és nyomásprofil ismeretében (pl. mérési adatok) a részletes kinetika számítása nélkül vizsgálható a rendszer, identifikálhatók a szabályozók paraméterei [62], illetve hőfok- és adagolásprofil ismeretében a belső térben lejátszódó folyamatok tanulmányozhatók. A programrendszer kialakításánál a feladatom a belső tér modelljének a kialakítása volt, ezért a dolgozatban csak erre térek ki.

A PoliSim programcsomag fő elemei az alábbi ábrán láthatók:



35. ábra A PoliSim program felhasználói felülete

- **VLE** - A reaktor belső terében kialakuló fázisok termodinamikai tulajdonságainak számítása.
- **PoliKin** - izoterm körülmények között lejátszódó polimerizációs folyamatok számítása.
- **KinIdent** - Polimerizációs reakciók sebességi állandóinak meghatározása, amely felhasználható: polimerizációs sebességprofil, illetve minőségi tulajdonságok identifikálására.
- **PoliReakt** - Ismert hőforrás esetén a reaktor szabályozott hűtő-fűtő körének vizsgálatára, hőmérséklet-szabályozók tesztelésére.
- **PidHang**: A program felhasználható a master-köri hőmérsékletszabályozó paramétereinek meghatározására, ismert etilén fogyás változás esetén.
- **PoliSim** - A teljes reaktorrendszer számítása. Ebben a programban egyszerre számítjuk a reaktor belső terét (VLE, PoliKin), a köpenyt, a hűtő- és fűtő-, valamint a szabályozórendszer (hőmérséklet, nyomás). A program felhasználható kísérletek tervezésére, különböző kísérleti technikák kipróbálására (pl. master kör ki-, bekapcsolása, adagolási stratégiák kidolgozására). A kísérlet lefutása ún. receptúra szerkesztővel szabadon programozható.

Példaként a PoliKin és a KinIdent programok főbb beviteli űrlapjait mutatom be. A 36. ábrán katalizátorra vonatkozó információkat, illetve a bemérések adatait kell megadni (oldószer monomer, komonomer, láncátadószer). A 37. és 38. ábrákon a sebességi egyenletek kinetikai paraméterei adhatók meg. A 37. ábrán a katalizátor-aktiválódás, láncnövekedés, a 38. ábrán láncátadás és deaktiválódás paraméterei láthatók.

Paraméterek identifikálásakor (KinIdent) a 39. ábrán látható módon kell kijelölni azokat az elemi reakciókat, amelyeknek a sebességi egyenletének a paraméterét szeretnénk meghatározni. Az identifikáció hatékonyságának növelésének érdekében célszerű becsült kezdőértéket adni a paraméternek, illetve korlátozni a paraméterek értéktartományát. A számítás során lehetőség van több mérésre egyszerre elvégezni az identifikálást, külön identifikálva pl. a mért monomerfogyásra, vagy a termékminőségre. A számítás során a célfüggvény értéke is látható az ábrán (40. ábra).

Bemérés, polimerizáció kinetika		
Bemérések	Reakció par. I	Reakció par. II
Katalizátor (g)	0.5	
Cr tartalom (s%)	1	
Aktiválódó hányad (%)	3	
Indukciós idő (min)	20	
Izobután (l)	10	
Hidrogén (Nl)	20	
Hexén (g)	100	
Etilén fogyás (g)	1000	

Adatmentés

36. ábra A Kinetika Bemérés adattábla első lapja

Bemérés, polimerizáció kinetika

Bemérések	Reakció par. I.		Reakció par. II	
MH1 ---->MH2	ln(kh1)	3.2134	Eh1	0
MH2 ---->MA	ln(kh2)	2.8079	Eh2	0
MA + E ---->RE(i)	ln(ki)	11.72	Ei	0
RE(i) + E ---->RE(i+1)	ln(kp11)	16.3316	Ep11	0
RE(i) + C6 ---->RHE(i+1)	ln(kp12)	14.7222	Ep12	0
RHE(i) + E ---->RE(i+1)	ln(kp21)	15.6385	Ep21	0
RHE(i) + C6 ---->RHE(i+1)	ln(kp22)	14.0290	Ep22	0

Adatmentés

37. ábra A Kinetika Bemérés adattábla második lapja

Bemérés, polimerizáció kinetika

Bemérések	Reakció par. I.	Reakció par. II	
R(i) ---->P(i) + MA	ln(kt)	8.3942	Et
R(i) + E ---->P(i) + RE(1)	ln(ktE)	8.3942	EtE
R(i) + C6 ---->P(i) + RHE(1)	ln(ktC6)	-30	EtC6
R(i) + 0.5H2 ---->P(i) + MA	ln(ktH2)	-30	EtH2
R(i) ---->P(i)	ln(kd)	-30	Ed
R(i) + 0.5H2 ---->P(i)	ln(kdH2)	-30	EdH2

Adatmentés

38. ábra A Kinetika Bemérés adattábla harmadik lapja

Kinetikai paraméterek azonosítása k0

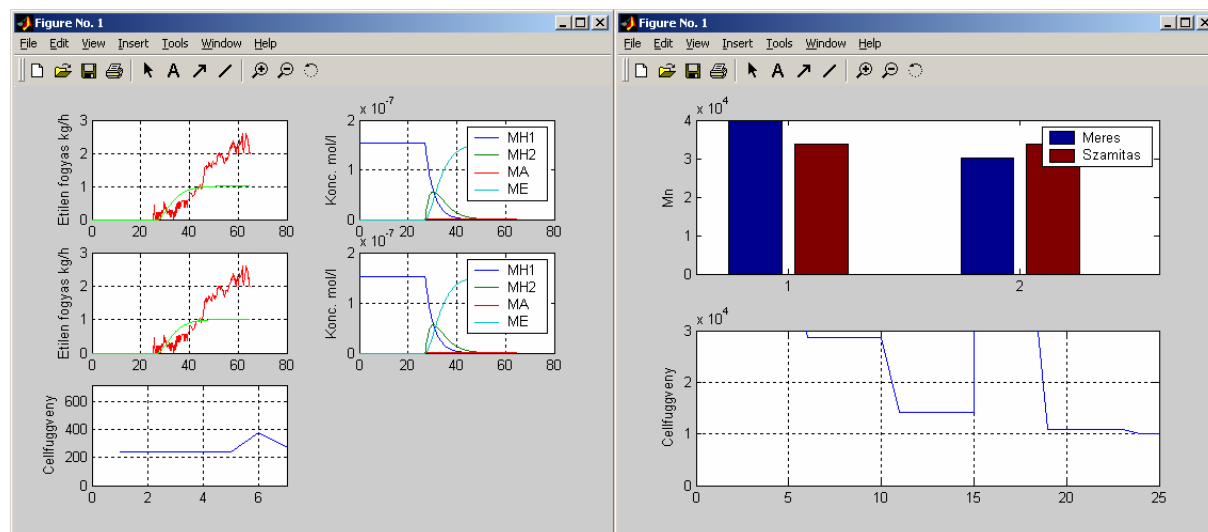
Láncátadás/Letörés Deaktiválódás

Aktiválás/Láncindítás Lánc növekedés

		Becsült érték	Normáló tényező	Min.	Max.
$\ln(kH1)$	☒	3	3	0.9	1.1
$\ln(kH2)$	☒	3	3	0.9	1.1
$\ln(kI)$	☒	16.61	17	0.9	1

Beolvasás Mentés

39. ábra Kinetikai paraméterek specifikálása azonosítás esetén



40. ábra Kinetikai paraméterek azonosításának nyomonkövetése

Összefoglalás

A dolgozatban polimerizációs reakciók, ill. reaktorok matematikai modellezésével foglalkoztam. A modell, ill. a modell alapján készített szimulációs program egy olyan eszköz, amely felhasználható a kutatás-fejlesztés, üzemeltetés, ill. a reaktortervezés során is. E sokrétű felhasználásnak különböző igényeket kell kielégítenie, amelynek következtében a kidolgozott eszközök (modellek, számítási algoritmusok, szimulációs programok) is sokfélék. Ilyen megközelítés alapján öt részre lehet bontani a dolgozatban bemutatott módszereket:

1. A kutatást-fejlesztést támogató eszközrendszer. A kutatás során cél a lejátszódó elemi folyamatok megismerése, azok közötti kölcsönhatások feltárása, illetve a termékminőség és az állapotváltozók közötti összefüggések feltárása. Ilyen típusú feladatok igénylik a legtöbb mérnöki ismeretet tartalmazó modelleket (elemi reakciók sebességi egyenlete, transzportfolyamatok, termodinamikai modellek). A hierarchikus szemléletű modellezési technika lehetővé teszi, hogy a rendszer modelljét modulárisan építsük fel, így az egyes elemek rugalmasan kapcsolhatók egymáshoz. Például a laboratóriumi reaktorban lejátszódó elemi reakciók kinetikai blokkját behelyezve a különböző típusú folyamatosan üzemelő ipari reaktorok modelljébe, információ szerezhető arról, hogy adott feladat ellátására milyen típusú reaktor tűnik alkalmasabbnak. Mivel a kísérleteket különböző méretű számítógépes folyamatirányítással rendelkező laboratóriumi berendezésekben hajtják végre, foglalkozni kell az irányító-, adagolórendszerrel is, hogy a kísérlet során kapott adatokat értékelni lehessen, azok felhasználhatók legyenek az elemi folyamatok megismerésére, a sebességi egyenletek paramétereinek meghatározására.
2. Katalizátort minősítő laboratóriumi mérések értékelése. Cél a katalizátorok aktivitás-változásának becslése laboratóriumi mérések alapján, illetve, annak meghatározása, hogy előírt kísérleti körülmények között adott idő alatt mennyi és milyen minőségű termék keletkezik. Ha a katalizátor aktivitása időben változik, akkor ez befolyásolja a keletkező termék tulajdonságait is. A feladat itt olyan részletességű modell kidolgozása volt, amely a monomerfogyás változása, illetve

a folyamat végén mért polimer tulajdonságok ismeretében kellő részletességű információt szolgáltat a lejátszódó folyamatokról ahhoz, hogy a katalizátort viszonylag kevés mérés után minősíteni lehessen.

3. Aktivitási profilok hatása az ipari reaktorok üzemvitelére. Polimerizációs reaktorokban használt katalizátorok aktivitása az átlagos tartózkodási idő alatt is jelentősen változhat. Feltételezhető, hogy a katalizátor aktiválási-deaktiválási folyamatai kvázistacionáriusak miközben a polimerizáció bruttó sebessége lassan változik. Ennek következtében a termék minősége és a katalizátor produktivitása függvénye a katalizátorszemcsék koreloszlásának is, azaz függ a reaktor típusától és üzemeltetési módjától. E témakör keretében vizsgáltam, hogy különböző aktivitási profil és reaktortípus esetében hogyan változik a katalizátor aktivitása, a polimer minőségét meghatározó tulajdonságok (M_n , M_w , DI), illetve a polimerfázis szemcseszerkezete (szemcseméret eloszlás, átlagos szemcseméret). Bemutattam, hogy a termékváltások során előforduló katalizátorváltás (aktivitáspoil váltás), hogyan befolyásolja a reaktor működését.
4. A technológiai rendszerek üzemeltetése során számos adat keletkezik, amelyek egy részét felhasználják a termelés során (szabályozás, termelésirányítás, biztonságtechnikai, stb.). A tárolt adatokban rejlő információk nagy része tapasztalataim szerint azonban nem hasznosul. Ennek egyik oka lehet, hogy a számítástechnika fejlődése, gyakorlatilag az elmúlt 10 évben jutott el arra a szintre, hogy az üzemeltetés során keletkező nagymennyiségű adat kezelését elfogadható időn belül meg tudja oldani. Emiatt is hiányoztak a vegyészmérnöki tudományból azok az eszközök, módszerek, amelyek segítségével a mérnök számára hasznos, fontos információk kinyerhetők nagyméretű adatrendszerből. Ezért választottam ki olyan módszereket, amelyeket más tudományterületeken dolgoztak ki, hogy megvizsgáljam azok alkalmazhatóságát vegyipari technológiai rendszerekre. Kétféle megközelítési módot választottam: az első a ún. rövid távú (on-line) előrebecslésekre használható modellek. E modellek a napi üzemeltetési feladatok megoldásában nyújthatnak segítséget (pl. Kalman-szűrő, neurális háló), a nem várt, rejtett változások felismerésében, identifikálásában. A második csoport az ún. hosszú idejű idősorok elemzésével

foglalkozó módszerek. Ezek lényege, hogy a terméktulajdonságok, állapotváltozók közötti kapcsolatokat próbálják felderíteni, különböző idejű termékgyártások, illetve a termékváltások elemzésével (pl. főkomponens elemzés, önszervező neurális háló, stb.). E módszerek segíthetnek a „szabványosítható” receptek megfogalmazásában, a termékminőség szempontjából „érzékeny” változók kiválasztásában, a minőségvizsgálat gyakoriságának meghatározásában. E módszerek közös jellemzője, hogy a mérési adatok által definiált sokdimenziós változó teret kisebb dimenziójú, a felhasználó számára könnyebben áttekinthető térre képezi le anélkül, hogy értékes információk elvesznének.

5. Ahhoz, hogy az előző pontokban említett eszközöket hatékonyan tudjuk felhasználni, szükség van a technológia üzemeltetése során keletkező adatokat tároló adatbázisokra is. Ezt az adatbázist kiegészítve az ismertetett modellekkel, ill. a modellek alapján készített szimulációs programokkal, valamint az adatbázishoz való kapcsolódást biztosító beviteli és megjelenítési felületekkel létrehozható egy olyan integrált információs rendszer, amely hatékony támogatást tud nyújtani, mind az üzemeltető, mind a fejlesztő mérnök számára. A felvázolt koncepció keretében alakítottam ki egy ilyen információs rendszert, amely a TVK Rt. HDPE-gyárának kb. másfél éves üzemeltetési adatait tartalmazza. A kidolgozott módszereket ezen az integrált adatbázison teszteltem. A kidolgozott információs rendszer egyik elemét a laboratóriumi információs rendszert kb. egy éve üzemszerűen használják a TVK Rt. munkatársai.

A dolgozatban részletesen bemutatott modelleket és módszereket a polietilén (MDPE, HDPE) gyártás vizsgálatára alkalmaztam. A módszerek azonban általánosíthatók, más polimerizációs rendszerek esetében is alkalmazhatók. A következőkben szeretném ezen ismereteket más rendszerekre is alkalmazni, és bizonyítani azok hatékonyságát.

Irodalomjegyzék

- [1] Kirk Othmer: Encyclopedia of Chemical Technologies, Wiley, New York, USA, (1984)
- [2] Nagy G.: Polietilén, Magyar Kémikusok Lapja, 52(5), 233-242, (1997)
- [3] Cheremisinoff N. P.: Encyclopedia of engineering materials, Part A: Polymer science and technology, Marcel Dekker, New York, USA, (1988)
- [4] PolyOlefins Planning Service 2004, Nexant Ltd, London, UK, www.nexant.com
- [5] Thayer, A. M.: Metallocene catalysts initiate new era in polymer syntethesis, Chem. & Engng. News, 11, September, (1995)
- [6] Árva, P.: Modeling of Chemical Industrial System I. Chemical System Modeling; II. Typical Levels of Chemical Industrial Systems Hung. J. Ind. Chem. 5, 447-452, 453-458 (1977)
- [7] Árva, P., Szeifert, F.: Kémiai technológiai rendszerek matematikai modellezése, Magy. Kém. Lapja 36, 648-654, (1981)
- [8] Árva, P., Szeifert, F.: Szintek közötti információátvitel a kémiai technológiai rendszerek hierarchikus modellezésében, Magy. Kém. Lapja 44, 109-114, (1989)
- [9] Szeifert, F.: Információátviteli problémák a kémiai technológiai rendszerek matematikai modellezésében, Kandidátusi értekezés, Veszprém, (1986)
- [10] Árva P., Szeifert, F.: Timföldgyári kikeverő rendszer matematikai modellezése I-V. Magy. Kém. Lapja 32, 255 (1977) 32, 292 (1977) 32, 428 (1977) 32, 545 (1977) 32, 653 (1977)
- [11] Árva, P., Szeifert, F., Moser, K.: Radial Temperature Profile in the Modeling of an Industrial Methanol Reactor, in: Berty, J.M. (ed): International Workshop on Kinetic Model Development, Review Copy of the University of Akron, USA, (1987)
- [12] Szeifert, F., Árva P., Nagy, D., Berty, J. M.: Pore diffusion in ammonia synthesis. CHISA'87. Prague, Aug. 30-Sept. 4. (Ar. 876), (1987)
- [13] Szeifert, F., Árva, P., Nagy, D.: Effect of Pore Diffusion on the Synthesis of Methanol, in: Berty, J.M. (ed): International Workshop on Kinetic Model Development, Review Copy of the University of Akron, USA, (1987)
- [14] Németh S: Egyes polimerizációs folyamatok reaktorteknikai vizsgálata, Egyetemi doktori értekezés, Veszprém (1996)
- [15] Bamford C. H.: The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanism, Butterworths Sci. Publ., London, (1958)
- [16] Ray, H. W., et al: Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis I-XV, J. Applied Polym. Sci., 27, 1691-1706, (1982) – 50, 217-231, (1993)

- [17] Hamielec A. E.: Festschrift, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(4), 937-1384, (1997)
- [18] Scheirs J., Kaminsky W.: Metallocene-based polyolefins, Preparation, properties and technology, Vol. I-II, Wiley, New York, USA, (2000)
- [19] Németh, S., Thyron, F. C.: Study of the runaway characteristics of suspension polymerization of styrene, Chem. Engng. Technol. 18, 315-323, (1995)
- [20] Kiparissides C. et al: Dynamic Simulation of industrial PVC batch suspension reactors, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(4), 1253-1267, (1997)
- [21] Vela Estrada J. M., Hamielec A. E.: Modeling of ethylene polymerization with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst, Polymer, 35(4) 808-818, (1994)
- [22] Hamielec A. E., Mac Gregor J. F., Penlidis A.: Multicomponent free-radical polymerization in batch, semi-batch and continuous reactors, Makromol. Chem, Macromol. Symp. 10/11, 521-570, (1987)
- [23] Kiparissides C., Verros G.: Mathematical modeling, optimization and quality control of high-pressure ethylene polymerization reactors, J. M. S-Rev. Macromol. Chem. Phys., C33(4), 437-527, (1993)
- [24] Achilias, D. S., Kiparissides C.: Towards the developments of general framework for modeling molecular weight and compositional changes in free-radical copolymerization reactions, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys. C32(2), 183-234, 1992.
- [25] Xie T., Hamielec A. E.: Modelling free-radical copolymerization kinetics – evaluation of the pseudo-kinetic rate constant method, 1. Molecular weight calculation for linear copolymer, Makromol. Chem. Theory Simul., 2, 421-454, (1993)
- [26] Xie T., Hamielec A. E.: Modelling free-radical copolymerization kinetics – evaluation of the pseudo-kinetic rate constant method, 2. Molecular weight calculation for copolymer with long chain branching, Makromol. Chem. Theory Simul., 2, 455-483, (1993)
- [27] Soares J. B. P., Hamielec A. E.: Bivariate chain length and long chain branching distribution for copolymerization of olefins and polyolefin chains containing terminal double-bonds, Makromol. Theory Simul., 5, 547-572, (1996)
- [28] Soares J. B. P., Hamielec A. E.: The chemical composition component of the distribution of chain length and long chain branching for copolymerization of olefins and polyolefin chains containing terminal double-bonds, Makromol. Theory Simul., 6, 591-596, (1997)
- [29] Soares J. B. P.: Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review, Chem. Engng. Sci., 56, 4131-4153, (2001)
- [30] Pearson R. K.: Exploring Process Data, J. Process Cont., 11, 179-194, (2001)

- [31] Tukey J.: Exploratory Data Analysis, Addison-Wesley, (1977)
- [32] Mosteller F., Tukey J.: Data Analysis and Regression, Addison-Wesley, (1977)
- [33] Velleman, P., Hoaglin D.: The ABC's of EDA: Applications, Basics, and Computing of Exploratory Data Analysis, Duxbury, (1981)
- [34] Militký J., Meloun M.: Some graphical aids for univariate exploratory data analysis, *Analytica Chimica Acta*, 277(2), 215-221 (1993)
- [35] Martin E. B., Morris A. J., Papazoglou M. C., Kiparissides C.: Batch process monitoring for consistent production, *Comp. Chem. Eng.*, 20, S559-S604 (1996)
- [36] Rannar S., MacGregor J. F., Wold S.: Adaptive batch monitoring using hierarchical PCA, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* 41, 73-81, (1998)
- [37] MacGregor J. F., Kouri T.: Statistical process control of multivariate processes, *Control Eng. Practice*, 3(3) 403-414, (1995)
- [38] Zhang J., Martin E. B.: Process monitoring using non-linear statistical techniques, *Chem. Eng. J.* 67(3) 181-189 (1997)
- [39] Wenfu Ku, Storer R. H., Georgakis C.: Disturbance detection and isolation by dynamic principal components analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30, 179-196 (1995)
- [40] Malinowski E. R., Howery D. G.: Factor analysis in chemistry, Wiley, New York, USA (1980)
- [41] Lakshminarayanan S., Shah S. L., Nandakumar K.: Modelling and Control of Multivariable Processes: The Dynamic Projection to Latent Structures Approach, *AIChE J.* 43, 2307-2323, (1997)
- [42] Laitinen N., Rantanen J., Laine S., Antikainen O., Rasanen E., Airaksinen S., Yliruusi J.: Visualization of particle size and shape distribution using self-organizing maps, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* 62, 47-60, (2002)
- [43] Vesanto J., Himberg J., Alhoniemi E., Parhankangas J.: SOM Toolbox for MATLAB, <http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox>
- [44] Henson M. A., Seborg D. E.: Nonlinear Process Control, Prentice Hall PTR, New Jersey, USA, (1997)
- [45] Wells C. H.: Application of modern estimation and identification techniques to chemical processes, *AIChE J.*, 17(4), 966-973, (1971)
- [46] Sirohi A., Choi K. Y.: On-line parameter estimation in a continuous polymerization process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1332-1343, (1996)
- [47] Li R., Corripio A. B., Henson M. A., Kurtz M. J.: On-line state and parameter estimation of EPDM polymerization reactors using a hierarchical extended Kalman filter, *J. Proc. Control* 14, 837-852, (2004)

- [48] Bhagwat A., Srinivasan R., Krishnaswamy P. R.: Fault detection during process transitions: a model-based approach, *Chem. Engng. Sci.*, 58, 309-325, (2003)
- [49] Bhagwat A., Srinivasan R., Krishnaswamy P. R.: Multi-linear model-based fault detection during process transitions, *Chem. Engng. Sci.* 58, 1649-1670 , (2003)
- [50] Keii, T., K. Soga: *Catalytic Polymerization of Olefins*, Kodansha LTD, Tokyo (1986)
- [51] Keii T.: *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*, Kodansha Scientific Books, Tokyo (1972)
- [52] Calabro D. C., Lo F. Y.: *Transition Metal Catalyzed Polymerization*, Qirk, R.P ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge. (1988)
- [53] McDaniel M. P., Martin S. J.: Poisoning studies on Cr/Silica 2. Carbon Monoxide, *J. Phys. Chem.*, 95, 3289 (1991)
- [54] Espelid Ø., Børve K. J.: Theoretical models of ethylene polymerization over mononuclear Cr(II)/Silica site, *J. Catalysis*, 195, 125-139, (2000)
- [55] Schmid R., Ziegler T.: Ethylene polymerization by surface supported Cr(IV) species: possible reaction mechanisms revisited by theoretical calculations, *Can. J. Chem.*, 78, 265-269, (2000)
- [56] Espelid Ø., Børve K. J.: Molecular-level insight Cr/Silica Phillips-type catalysts: Polymerization-active mononuclear Cr-site, *J. Catalysis* 205, 366-374, (2002)
- [57] van Kimmenade E. M. E, Kuiper A. E. T., Tamminga Y., Thüne P. C., Niemantsverdriet J. W.: A surface science model for the Phillips ethylene polymerization catalyst: thermal activation and polymerization activity, *J. Catalysis*, 223, 134-141, (2004)
- [58] McKenna T. F., Soares J.: Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalyst: A review and proposal for future developments, *Chem. Eng. Sci.*, 56(13), 3931-3949, (2001)
- [59] Nagel E. J., Kirilov V. A., Ray W. H.: Prediction of molecular weight distributions for high-density polyolefins, *Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev.*, 19, 372-379, (1980)
- [60] Froment F. F., Bischoff K. B.: *Chemical reactor analysis and design*, J. Wiley & Sons, New York, USA, (1990)
- [61] Schmeal W. R., Street J. R.: Polymerization in expanding catalyst particle, *AIChE J.*, 17, 1189-1197, (1971)
- [62] Nagy L.: Szakaszos reaktorok szimulációja és irányítása, PhD dolgozat, Veszprém VTDL, (2005)
- [63] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.: *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill Inc., New York, USA, (1987)

- [64] Németh S., Feil B., Árva P., Abonyi J.: Effect of catalyst activity profiles on the operation conditions of an industrial polymerization reactor, Puigjaner L., Espuna A. (eds) Computer-aided chemical engineering, 20A, 667-672, (2005)
- [65] Wells G. J., Ray W. H., Kosek J.: Effects of catalyst activity profiles on polyethylene reactor dynamics, AIChE J. 47, 2768, (2001)
- [66] Nemeth S., Abonyi J., Arva P., Feil B.: Monitoring Process Transitions by Kalman Filtering and Time-Series Segmentation, European Symposium on Computer Aided Process Engineering -14, e (ESCAPE-14 Lisbon, Portugal, May 16-19, 2004), A. P. Barbosa-Póvoa, H. Matos Computer-Aided Chemical Engineering, Vol. 18, CD, Elsevier, (2004)
- [67] Feil B., Abonyi J., Németh S., Árva P.: Monitoring process transition by Kalman filtering and time-series segmentation, Comp. Chem. Eng., 29, 1423-1431, (2005)
- [68] Kalman-filter toolboxes, <http://www.iau.dtu.dk/research/control/kalmtool.html>
- [69] Wang X. Z.: Data Mining and knowledge discovery for process monitoring and control, Springer (1999)
- [70] Demuth H., Beale M.: Neural Network Toolbox for use with Matlab, User's Guide, Mathworks Inc., (1998)
- [71] Abonyi J., Nemeth S., Vincze Cs., Arva P.: Process analysis and product quality estimation by Self-Organizing Maps with an application to polyethylene production, Computer in Industry, 52, 221-234, (2003)
- [72] Vincze Cs., Németh S., Széles K., Abonyi J., Árva P.: Technológiai adatok elemzése többváltozós statisztikai módszerek segítségével, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, (2002)
- [73] Abonyi J., Árva P., Németh S., Vincze Cs., Bodolai B., Dobosné Horváth Zs., Fodor K., Nagy G., Németh M.: Technológia specifikus adattárház létrehozása az üzemeltetés és termékminőség nyomonkövetésére, Folyamatirányító Rendszerek VIII. Találkozója, Lillafüred, 2002. október
- [74] Abonyi J., Arva P., Nemeth S., Vincze Cs., Bodolai B., Dobosné Horváth Zs., Nagy G., Németh M.: Operator Support System for Multi Product Processes - Application to Polyethylene Production, A. Kraslawski, I. Turunen (Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, Vol. 14, Elsevier, (2003)

Jelölésjegyzék

$c_{C_i^*}$	az i -edik aktív centrum koncentrációja [kmol/m ³]
c_I	az iniciátor koncentrációja [kmol/m ³]
c_{I^*}	az iniciátor gyök koncentrációja [kmol/m ³]
c_{Kat}	a katalizátor koncentrációja [kmol/m ³]
c_{KoKat}	a kokatalizátor koncentrációja [kmol/m ³]
c_M	a monomer koncentrációja [kmol/m ³]
$\bar{c}_M$	a monomer és a komonomer összkoncentrációja [kmol/m ³]
c_{M_F}	a monomer koncentrációja a fluid fázisban [kmol/m ³]
c_{M_p}	a monomer koncentrációja a mikroszemcsében [kmol/m ³]
$c_{M_p}^*$	a monomer egyensúlyi koncentrációja a mikroszemcse felületén [kmol/m ³]
c_{M_S}	a monomer koncentrációja a makroszemcsében [kmol/m ³]
$c_{Q_{i,j}}$	i darab monomer és j darab komonomerból felépülő komonomer végű növekedésre képes polimerlánc koncentrációja [kmol/m ³]
c_p^F	a folyadékfázis fajhője [kJ/(kg K)]
c_p^{HV}	a hűtővíz fajhője [kJ/(kg K)]
c_p^P	a polimerfázis fajhője [kJ/(kg K)]
c_p^r	a reaktortest ekvivalens fajhője [kJ/(kg K)]
c_Q	a komonomer végű növekedésre képes polimerlánc összkoncentrációja [kmol/m ³]
c_{Q_r}	$r=i+j$ (ahol $i=1, \dots, r-1$; $j=r-i$) hosszúságú komonomer végű növekedésre képes polimerlánc összkoncentrációja [kmol/m ³]
$c_{R_{i,j}}$	i darab monomer és j darab komonomerból felépülő monomer végű növekedésre képes polimerlánc koncentrációja [kmol/m ³]
c_R	a monomer végű növekedésre képes polimerlánc összkoncentrációja [kmol/m ³]
c_{R_r}	$r=i+j$ (ahol $i=1, \dots, r-1$; $j=r-i$) hosszúságú monomer végű növekedésre képes polimerlánc összkoncentrációja [kmol/m ³]
$\bar{c}_{R_r}$	$r=i+j$ (ahol $i=1, \dots, r-1$; $j=r-i$) hosszúságú növekedésre képes polimerlánc összkoncentrációja ($c_{R_r} + c_{Q_r}$) [kmol/m ³]

c_S	a láncátadószerek koncentrációja [kmol/m ³]
C_i^*	az i-edik típusú aktív centrum
CF	célfüggvény
d_{Kat}	a katalizátorszemcsék átmérője [m]
DI	polidiszperzitási tényező
$D_{p,M}$	a monomer diffúziós állandója a mikroszemcsékben [m ² /s]
$D_{S,M}$	a monomer diffúziós állandója a makroszemcsékben [m ² /s]
DP_n	darabra átlagolt polimerizációs fokszám
DP_w	tömegre átlagolt polimerizációs fokszám
E	aktiválási energia [kJ/kmol]
EV	a reaktorból kilépő zagy térfogatárama [m ³ /s]
f_{KM}	a komonomer molaránya
f_M	a monomer molaránya
$F_{be,Kat}$	a katalizátor betáplálási árama [kg/s]
$F_{be,KM}$	a komonomer betáplálási árama [kg/s]
$F_{be,M}$	a monomer betáplálási árama [kg/s]
$F_{be,Old}$	az oldószer betáplálási árama [kg/s]
$F_{be,S}$	a láncátadószerek betáplálási árama [kg/s]
F_{HV}	a hűtővíz tömegárama [kg/s]
$F_{ki,Kat}$	a katalizátor kilépő árama [kg/s]
$F_{M,j}^{n,j}$	az n-edik kísérlet j-edik időpontjában mért monomer betáplálás [kg/s]
$F_{M,j}^{n,j}$ $_{számított}$	az n-edik kísérlet j-edik időpontjában számított monomer betáplálás [kg/s]
F_{ki}	a kilépő folyadékáram [kg/s]
$F_{ki,P}$	a polimer kilépő árama [kg/s]
$g(\tau)$	a katalizátor aktivitási profilját leíró sűrűségfüggvény
G^{be}	betáplálási áram [kg/s]
H	Henry-állandó
i_k^0	a neuron sorszáma
I	iniciátor

I^*	iniciátor gyök
k_0	preexponenciális állandó [1/s, vagy $m^3/(kmol\ s)$]
$k_{C,i,j}$	az aktív centrum átalakulási reakciójának sebességi állandója [1/s]
$k_{C_i^*,M}$	a láncindítási reakció sebességi állandója (i-edik aktív centrum monomerrel) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{C_i^*,KM}$	a láncindítási reakció sebességi állandója (i-edik aktív centrum komonomerrel) [$m^3/(kmol\ s)$]
$\bar{k}_{C_i^*}$	a láncindítási reakció pszeudo-kinetikai sebességi állandója [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{d,KM}$	a dezaktiválódási reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerlánc) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{d,M}$	a dezaktiválódási reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánc) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{d,KM,S}$	a dezaktiválódási reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerlánc láncátadószerrel) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{d,M,S}$	a dezaktiválódási reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánc láncátadószerrel) [$m^3/(kmol\ s)$]
$\bar{k}_d$	a dezaktiválódási reakció pszeudo-kinetikai sebességi állandója [$m^3/(kmol\ s)$]
k_I	az iniciátor bomlási reakciójának sebességi állandója [1/s]
$k_{I,M}$	a termikus inicializálási reakció sebességi állandója [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{I^*,M}$	a láncindítási reakció sebességi állandója (iniciátor gyök monomerrel) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{I^*,KM}$	a láncindítási reakció sebességi állandója (iniciátor gyök komonomerrel) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{Kat,i}$	az i-edik típusú aktív centrum képződési reakciójának sebességi állandója [1/s]
$k_{KoKat,i}$	az i-edik típusú aktív centrum kokatalizátor segítségével történő képződési reakciójának sebességi állandója [$m^3/(kmol\ s)$]
$\bar{k}_p$	a növekedési reakció pszeudo-kinetikai sebességi állandója [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{p,KM,KM}$	a növekedési reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerláncához komonomer kapcsolódik) [$m^3/(kmol\ s)$]
$k_{p,KM,M}$	a növekedési reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerláncához monomer kapcsolódik) [$m^3/(kmol\ s)$]

$k_{p,M,KM}$	a növekedési reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánchoz komonomer kapcsolódik) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{p,M,M}$	a növekedési reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánchoz monomer kapcsolódik) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$\bar{k}_{t,\bar{M}}$	a láncátadási reakció pszeudo-kinetikai sebességi állandója (átadás monomerre és komonomerre) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,KM,KM}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerlánc komonomerre adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,KM,M}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerlánc monomerre adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,M,KM}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánc komonomerre adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,M,M}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánc monomerre adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$\bar{k}_{t,S}$	a láncátadási reakció pszeudo-kinetikai sebességi állandója (átadás láncátadászerre) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,KM,S}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerlánc láncátadászerre adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,M,S}$	láncátadási reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánc láncátadászerre adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$\bar{k}_{t,KoKat}$	a láncátadási reakció pszeudo-kinetikai sebességi állandója (átadás kokatalizátorra) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,KM,KoKat}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (komonomer végű polimerlánc kokatalizátorra adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,M,KoKat}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (monomer végű polimerlánc kokatalizátorra adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,P(l+k),Q}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (komonomer végű lánc lezárt polimerláncra adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{t,P(l+k),R}$	a láncátadási reakció sebességi állandója (monomer végű lánc lezárt polimerláncra adódik át) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{tc,KM,KM}$	a láncletörési reakció sebességi állandója (két komonomer végű lánc kapcsolódik össze) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{tc,M,KM}$	a láncletörési reakció sebességi állandója (egy komonomer és egy monomer végű lánc kapcsolódik össze) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]

$k_{tc,M,M}$	a láncletörési reakció sebességi állandója (két monomer végű lánc kapcsolódik össze) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{td,KM,KM}$	a láncletörési reakció sebességi állandója (diszproporcionálódás, két komonomer végű lánc) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{td,M,KM}$	a láncletörési reakció sebességi állandója (diszproporcionálódás, egy komonomer és egy monomer végű lánc) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
$k_{td,M,M}$	a láncletörési reakció sebességi állandója (diszproporcionálódás, két monomer végű lánc) [$\text{m}^3/(\text{kmol s})$]
Kat	katalizátor
Kokat	kokatalizátor
KM	komonomer
KMP	a polimer komonomer tartalma tömegtörtben kifejezve
m_{Kat}	a katalizátor tömege [kg]
m_{KM}	a komonomer tömege [kg]
m_M	a monomer tömege [kg]
m_{Old}	az oldószer tömege [kg]
m_p	a mikroszemcse tömege [kg]
m_p	a polimer tömege [kg]
m_r	a reaktortest ekvivalens tömege [kg]
m_s	a makroszemcse tömege [kg]
m_S	a láncátadószer tömege [kg]
M	monomer
MFI	folyásindex
MFI_{cur}	az adott pillanatban keletkező polimer termék folyásindexe
M_n	darabra átlagolt molekulatömeg [kg/kmol]
M_w	tömegre átlagolt molekulatömeg [kg/kmol]
$M_{w,KM}$	a komonomer molekulatömege [kg/kmol]
$M_{w,M}$	a monomer molekulatömege [kg/kmol]
N	a különböző típusú aktív helyek száma [db]
$P_{i,j}$	i darab monomer és j darab komonomerból felépülő lezárt polimerlánc
PS	a polimerpor átlagos szemcsemérete [m]

$Q_{i,j}$	i darab monomer és j darab komonomerből felépülő komonomer végű növekedésre képes polimerlánc
Q_k	rekonstrukciós hiba
Q_{kev}	a keveréssel bevitt hőmennyiség [kW]
r_c	a katalizátor fragmentum mérete [m]
$r_{C_i^*,M}$	a láncindítási reakció sebessége (i-edik aktív centrum monomerrel) [kmol/(m ³ s)]
$r_{C_i^*,KM}$	a láncindítási reakció sebessége (i-edik aktív centrum komonomerrel) [kmol/(m ³ s)]
$r_{C,i,j}$	az i-edik típusú aktív centrum átalakulási sebessége j-edik típusúvá [kmol/(m ³ s)]
$r_{d,KM,i,j}$	a komonomer végű polimer láncok dezaktiválódási sebessége [kmol/(m ³ s)]
$r_{d,M,i,j}$	a monomer végű polimer láncok dezaktiválódási sebessége [kmol/(m ³ s)]
$r_{d,KM,S,i,j}$	a komonomer végű polimer láncok láncátadószer hatására történő dezaktiválódási sebessége [kmol/(m ³ s)]
$r_{d,M,S,i,j}$	a monomer végű polimer láncok láncátadószer hatására történő dezaktiválódási sebessége [kmol/(m ³ s)]
r_I	az iniciátor bomlási sebessége [kmol/(m ³ s)]
$r_{I,M}$	a termikus inicializálás sebessége [kmol/(m ³ s)]
$r_{I^*,M}$	a láncindítási reakció sebessége (iniciátor gyök monomerrel) [kmol/(m ³ s)]
$r_{I^*,KM}$	a láncindítási reakció sebessége (iniciátor gyök komonomerrel) [kmol/(m ³ s)]
$r_{Kat,i}$	az i-edik típusú aktív centrum kialakulásának sebessége [kmol/(m ³ s)]
$r_{KoKat,i}$	az i-edik típusú aktív centrum kokatalizátorral történő kialakulásának sebessége [kmol/(m ³ s)]
r_p	a mikroszemcse sugár irányú koordinátája [m]
$r_{p,KM,KM,i,j}$	a növekedési reakció sebessége, komonomer épül be komonomer végű láncba [kmol/(m ³ s)]
$r_{p,KM,M,i,j}$	a növekedési reakció sebessége, monomer épül be komonomer végű láncba [kmol/(m ³ s)]
$r_{p,M,KM,i,j}$	a növekedési reakció sebessége, komonomer épül be monomer végű láncba [kmol/(m ³ s)]

$r_{p,M,M,i,j}$	növekedési reakció sebessége, monomer épül be monomer végű láncba [kmol/(m ³ s)]
r_s	a makroszemcse sugár irányú koordinátája [m]
$r_{t,KM,KM,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, komonomer végű lánc komonomerre adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,KM,M,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, komonomer végű lánc monomerre adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,M,KM,i,j}$	láncátadási reakció sebessége, monomer végű lánc komonomerre adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,M,M,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, monomer végű lánc monomerre adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,KM,S,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, komonomer végű lánc láncátadószerre adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,M,S,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, monomer végű lánc láncátadószerre adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,KM,KoKat,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, komonomer végű lánc kokatalizátorra adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,M,KoKat,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, monomer végű lánc kokatalizátorra adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,P(k+1),Q,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, komonomer végű lánc lezárt láncra adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{t,P(k+1),R,i,j}$	a láncátadási reakció sebessége, monomer végű lánc lezárt láncra adódik át [kmol/(m ³ s)]
$r_{tc,KM,KM,i,j,k,l}$	a lánletörési reakció sebessége, két komonomer végű lánc kapcsolódik össze [kmol/(m ³ s)]
$r_{tc,M,KM,i,j,k,l}$	a lánletörési reakció sebessége, egy monomer és egy komonomer végű lánc kapcsolódik össze [kmol/(m ³ s)]
$r_{tc,M,M,i,j,k,l}$	a lánletörési reakció sebessége, két monomer végű lánc kapcsolódik össze [kmol/(m ³ s)]
$r_{td,KM,KM,i,j,k,l}$	a lánletörési reakció sebessége, diszproporcionálódás, két komonomer végű lánc [kmol/(m ³ s)]
$r_{td,M,KM,i,j,k,l}$	a lánletörési reakció sebessége, diszproporcionálódás, egy monomer és egy komonomer végű lánc [kmol/(m ³ s)]
$r_{td,M,M,i,j,k,l}$	a lánletörési reakció sebessége, diszproporcionálódás, két monomer végű lánc [kmol/(m ³ s)]

$R_{KM}(t)$	elreagáló komonomer mennyisége [kmol/s]
$R_{i,j}$	i darab monomer és j darab komonomerból felépülő monomer végű növekedésre képes polimerlánc
$R_M(t)$	elreagáló monomer mennyisége [kmol/s]
R_p	a mikroszemcse sugara [m]
$R_p(\tau)$	a bruttó növekedési reakciósebesség [kg/ s]
$R_{p,c}$	a monomer bruttó reakciósebessége a mikroszemcsében [kmol/(m ³ s)]
$R_{p,V}$	a monomer bruttó reakciósebessége a makroszemcsében [kmol/(m ³ s)]
R_s	a makroszemcse sugara [m]
$R_S(t)$	elreagáló lánátadószert mennyisége [kmol/s]
S	lánátadószert
t	idő [s]
T	a reaktor hőmérséklete [K]
$T_{be,i}$	az i-edik betáplálási áram hőmérséklete [K]
T_{be}^{HV}	a hűtővíz belépő hőmérséklete [K]
T_{ki}^{HV}	a hűtővíz kilépő hőmérséklete [K]
T ²	Hotteling-féle T ²
V	fázistérfogat [m ³]
V_G	a gázfázis térfogata [m ³]
V_F	a folyadékfázis térfogata [m ³]
V_p	a mikroszemcse térfogata [m ³]
V_P	a polimerfázis térfogata [m ³]
V_R	a reaktor térfogata [m ³]
V_S	a szilárd fázis térfogata [m ³]
$w(d_{Kat})$	a katalizátor szemcseméret-eloszlása
$w(l, \tau)$	a polimer molekulatömeg-eloszlása
x_s	szilárd koncentráció az elvételi lábokban (tömegtört)
$x_{s,R}$	szilárd koncentráció a reaktorban (tömegtört)
$x_{w,i}$	az i-edik komponens tömegtörtje

VEKTORVÁLTOZÓK

f	állapotátmeneti függvény
F	az állapotegyenletek Jacobi-mátrixa
g	kimeneti függvény
G	a kimeneti egyenletek Jacobi-mátrixa
I	egységmátrix
K	Kalman-féle erősítési tényező
m_i	súlyvektor
p	paramétervektor
p_{max}	paramétervektor felső korlátja
p_{min}	paramétervektor alsó korlátja
P	a hiba kovariancia mátrixa a korrekciós lépésben
$\hat{P}$	a hiba kovariancia mátrixa a predikciós lépésben
R_w	a mérési zaj kovariancia mátrixa a korrekciós lépésben
S_k	mérési változók kovariancia mátrixa
u	bemeneti változók
U_{v,k}	k darab sajátértékből álló sajátvektor
U_v	sajátvektorok
W	transzformációs mátrix
x	állapotváltozók
$\hat{x}$	a becsült (predikált) változók
y	kimeneti változók
y^{mért}	mért kimeneti változók
y_v	látens változók
z	mérési változók

GÖRÖG BETŰK

$\beta(\tau)$	a láncátadási és a láncnökedési reakciók aránya
β_M	a monomer komponensátadási tényezője a makroszemcse felületén [m/s]
$\beta_{p,M}$	a monomer komponensátadási tényezője a mikroszemcse felületén [m/s]
ΔH	reakcióhő [kJ/kmol]

Δt	numerikus lépésköz [s]
$\Delta \tau$	kor szerinti diszkretizálás [s]
ε	a makroszemcse porozitása
ϕ	a mikroszemcse növekedési faktora
ϕ_{KM}	a komonomer végű növekedésre képes polimer lánc molaránya
ϕ_M	a monomer végű növekedésre képes polimer lánc molaránya
ξ	kimeneti változók zajvektora
γ	tanulási tényező
η	Thiele-féle hatékonysági tényező
Λ	sajátértékeket tartalmazó diagonális mátrix
$\Lambda_{i_k,i}^0$	szomszédossági függvény
$\mu_{P,i}$	a lezárt polimerlánc i-edik momentuma
$\mu_{Q,i}$	a komonomer végű növekvő polimerlánc i-edik momentuma
$\mu_{R,i}$	a monomer végű növekvő polimerlánc i-edik momentuma
ν	sztoichiometriai koeficiens
$\bar{\nu}_{i,k}$	a k-adik aktív centrumon képződő összes növekvő polimerlánc i-edik momentuma
ρ_F	a folyadékfázis sűrűsége (kg/m ³)
ρ_P	polimersűrűség (kg/m ³)
τ	kor [s]
ξ	a kimeneti változók zajvektora
Ψ_P	elemszám-sűrűség függvény lezárt láncra
Ψ_Q	elemszám-sűrűség függvény komonomer végű növekvő láncra
Ψ_R	elemszám-sűrűség függvény monomer végű növekvő láncra
ζ	az állapotváltozók zajvektora
ζ	a nemlineáris keveredés miatti tényező

Tézisek

1. Elkészítettem a polietilén polimerizációjának részletes, hierarchikus szemléletű matematikai modelljét, amely tartalmazza:
 - az elemi reakciók mechanizmusát, az elemi polimerizációs reakciók sebességi egyenleteit, komponensmérlegeket,
 - a termék minőségének meghatározására szolgáló momentumegyenleteket,
 - a szilárd fázisként kiváló polimerszemcse modelljét,
 - a reaktor belső terének modelljét (fázisok, ill. a fázisok közötti kapcsolatok modellje).

A tézispontban megfogalmazott polimerizációs modell (2.1. fejezet), illetve a modell alapján készített szimulációs program (3.2. fejezet) alkalmas eszköz a kutatás-fejlesztési feladatok során végzett kísérletek eredményeinek értékelésére, a lejátszódó folyamatok megismerésére, további kísérletek tervezésére. A kidolgozott eszközöket a TVK Rt. Termékfejlesztési csoportja kb. három éve használja kísérleti adatai feldolgozására.

2. Módszert dolgoztam ki a különböző katalizátorok értékelésére
 - az időben változó aktivitású katalizátorok jellemzésére bevezettem az aktivitási profilt leíró modellt,
 - a részletes modellből előállítottam egy olyan részletességű (redukált) modellt, amely az aktivitási profil alapján alkalmas az előkísérletek eredményeinek kiértékelésére,
 - a különböző aktivitási profillal rendelkező katalizátorok összehasonlítására, a katalizátor termék potenciáljának becslésére,
 - a részletes modell paramétereinek meghatározásához szükséges kísérletek megtervezésére.

Katalizátorok előzetes laboratóriumi tesztelése során még nem áll elegendő információ rendelkezésre, ahhoz, hogy a lejátszódó folyamatokat részletesen visszatükröző modell paramétereit meg lehessen határozni. Előminősítés során gyakran nincs is igény a teljes részletességű modellre, hiszen kisebb információ-tartalmú modell alapján is el lehet végezni a szelektálást. Ezért bevezetve az aktivitási profil fogalmát (2.1.5. fejezet) viszonylag egyszerűen kivitelezhető mérések adatainak gyors feldolgozásával lehet dönteni arról, hogy potenciálisan a katalizátor alkalmas-e a kívánt termék előállítására (produktivitás, termékminőség).

3. A katalizátor aktivitási profiljának ismeretére alapozva modellt dolgoztam ki a folyamatos üzemeltetésű polimerizációs reaktorok matematikai leírására, amelynek során a katalizátor aktivitási profilja és a reaktorban lévő fázisok áramlási modellje alapján módszert fejlesztettem:

- a katalizátor átlagos produktivitásának meghatározására,
- a termék minőségének becslésére,
- a polimer por szemcseméret-eloszlásának meghatározására,
- numerikus módszert dolgoztam ki a katalizátor és a polimerszemcsék koreloszlásának meghatározására.

A polimerizáció katalizátorainak tesztelése általában rátáplálásos üzemeltetésű néhány literes kevert autoklávokban történik. A polimer termékeket általában a folyamat végén elemzik, így változó aktivitásprofil esetében a termék különböző körülmények között keletkezett polimer-részecskék keveréke. Folyamatosan üzemelő ipari reaktorok esetében azonban a polimerfázis áramlási modelljének megfelelően különböző aktivitással rendelkező szemcsék egyidejűleg vannak jelen a berendezésben. Tehát a termék tulajdonsága nem csak az aktivitási profiltól, hanem az áramlási modelltől is függni fog. (2.1.6. és 2.1.7. fejezetek)

4. A működő polimerizációs technológiai rendszer adataiban rejlő információk kinyerésére létrehoztam:

- a bruttó polimerizációs folyamatokat visszatükröző modellre alapozva állapotbecslő algoritmust. Az állapotbecslésre Extended-Kalman szűrőt (EKF) alkalmaztam.
- Az állapotbecslésre szolgáló EKF modellt kiegészítettem a modell paramétereinek identifikálására szolgáló összefüggésekkel, amelyek on-line, és off-line módon is felhasználható szimultán állapotbecslésre és identifikálásra.
- A polimer fázis átlagos tartózkodási idejéhez viszonyítva ritkán mért polimertulajdonság (termék folyásindexe) becslésére módszert dolgoztam ki.

A folyamatosan üzemelő ipari berendezéseken gyűjtött adatok felhasználhatók a lejátszódó folyamatok megértésére, a termelés utólagos elemzésére, illetve on-line monitorozására. Különösen nagy az igény olyan változók meghatározására, amelyekről a rendszert kezelő operátorok a berendezés időállandójához viszonyítva ritkán kapnak információt. A rendszer bementi, kimeneti és állapotváltozóinak on-line becslésére, ill. a modell paramétereinek folyamatos identifikálásával a folyamatok jobban nyomon követhetők, a rendszerben fellépő esetleges nem szokványos működés előre jelezhető, ezáltal elkerülhetővé válik a nem megfelelő minőségű termékek előállítása (2.2.2. és 2.2.3. fejezetek).

5. A technológiai adatok között rejlő rejtett kapcsolatok feltárása céljából igazoltam, hogy az önszervező neurális háló (SOM) és a főkomponens-analízis alkalmas eszköz ipari adatok feldolgozására. A kidolgozott módszereket másfél éves technológiai adatrendszeren teszteltem, amely alapján megállapítható, hogy alkalmasak:

- normál üzemi gyártások nyomonkövetésére,
- termékváltások elemzésére.

A technológia rendszer működése során keletkező adatok utólagos feldolgozásával nyert információk felhasználhatók a rendszer gazdaságos működésének javítására, technológia és termékfejlesztésre. A vegyipari technológiák működése során rengeteg információt rögzítenek, amelyek áttekintése nagyon nehéz feladat. Ezért van létjogosultsága az olyan módszerek alkalmazásának, amelyek kisebb dimenziójú térre képezik le az eredeti adathalmazt, ezáltal segítve az ún. kulcsváltozók kiválasztását, és a közöttük lévő kapcsolatok feltárását (2.2.4. és 2.2.5. fejezetek). Ugyancsak fontos szempont, hogy az ilyen típusú eszközök alkalmasak a sokdimenziós változó tér dimenziójának csökkentésére, ezáltal a folyamatok könnyebb nyomonkövetésére (ember-gép kapcsolat). A vizsgálatok elvégzésének támogatására kidolgoztam egy technológiai adattárház prototípusát is, amelyet a tanszéki számítástechnikai rendszeren elérhető szoftverekkel (MySQL adatbázis-szerver, MsOffice, Visual Basic felhasználói felületek kialakítása, Matlab szimulációs, adatfeldolgozó programok) valósítottam meg (3. fejezet).

A tézisekhez kapcsolódó publikációk:

Vincze Cs., **Németh S.**, Széles K., Abonyi J., Árva P.: Technológiai adatok elemzése többváltozós statisztikai módszerek segítségével, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, (2002)

Abonyi J., Árva P., **Németh S.**, Vincze Cs., Bodolai B., Dobosné Horváth Zs., Fodor K., Nagy G., Németh M.: Technológia specifikus adattárház létrehozása az üzemeltetés és termékminőség nyomonkövetésére, Folyamatirányító Rendszerek VIII. Találkozója, Lillafüred, 2002. október

Abonyi J., Árva P., **Németh S.**, Vincze Cs., Bodolai B., Dobosné Horváth Zs., Nagy G., Németh M.: Operator Support System for Multi Product Processes - Application to Polyethylene Production, A. Kraslawski, I. Turunen (Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, Vol. 14, Elsevier, (2003)

Abonyi J., **Németh S.**, Vincze Cs., Árva P.: Process analysis and product quality estimation by Self-Organizing Maps with an application to polyethylene production, Computer in Industry, 52, 221-234, (2003)

Németh S., Abonyi J., Árva P., Feil B.: Monitoring Process Transitions by Kalman Filtering and Time-Series Segmentation, European Symposium on Computer Aided Process Engineering -14, e (ESCAPE-14 Lisbon, Portugal, May 16-19, 2004), A. P. Barbosa-Póvoa, H. Matos Computer-Aided Chemical Engineering, Vol. 18, CD, Elsevier, (2004)

Feil B., Abonyi J., **Németh S.**, Árva P.: Monitoring process transition by Kalman filtering and time-series segmentation, Comp. Chem.Eng. 29, 1423-1431, (2005)

Németh S., Feil B., Árva P., Abonyi J.: Effect of catalyst activity profiles on the operation conditions of an industrial polymerization reactor, Puigjaner L., Espuna A. (eds) Computer-aided chemical engineering, 20A, 667-672, (2005)

Németh S., Abonyi J., Feil F., Árva P., Tolveth J., Janecska A., Nagy G.: Effects of Catalyst Activity Profiles on the Scale-up of Polymerization Reactors, Escape 16, July 9 - 13, 2006 in Garmisch-Partenkirchen Germany (előzetesen elfogadva)

A témával kapcsolatos további publikációk:

Árva P., **Németh S.**: Learning Algorithm in Fuzzy Control, Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Comp. 12, 11-18 (1991).

Csukás B., Árva P., **Németh S.**: Fuzzy Information and Possibilistic Uncertainty in Chemical Engineering, Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Comp. 12, 41-47 (1991)

Németh S., Thyron F. C.: Study of the Runaway Characteristics of Suspension Polymerisation of Styrene, Chem. Engng. Technol. 18, 315-323 (1995).

Németh S., Árva P.: Design of the Initiation of Batch Polymerisation Reactors, ARGESIM Report No. 11., 907-912 (1997)

J. Abonyi, B. Feil, **S. Nemeth**, P. Arva: Fuzzy Clustering based Time Series Segmentation, Lecture Notes in Computer Science. Vol. 2810, 75-84, (2003)

Abonyi János, Feil Balázs, **Németh Sándor**, Árva Péter: Hisztorikus folyamat-adatok szegmentálása Fuzzy csoportosítási algoritmus segítségével, Acta Agraria Kaposváriensis, 7(3), 69-86, (2003)

J. Abonyi, B. Feil, **S. Nemeth**, and P. Arva: Modified Gath-Geva Clustering for Fuzzy Segmentation of Multivariate Time-series, Fuzzy Sets and Systems, Data Mining Special Issue, 149, 39-56, (2005)

A témával kapcsolatos előadások, poszterek:

Árva P., **Németh S.**: Szakaszos reaktor szabályozása életlen (fuzzy) információ felhasználásával, Műszaki Kémiai Napok, Balatonfüred (1988).

Árva P., **Németh S.**: Learning Algorithm in Fuzzy Control, Third Joint IFSA-EC and EURO WG. Workshop on Fuzzy Sets, Visegrád, 11-13 December (1990).

Csukás B., Árva P., **Németh S.**: Fuzzy Information and Possibilistic Uncertainty in Chemical Engineering, Third Joint IFSA-EC and EURO WG. Workshop on Fuzzy Sets, Visegrád, 11-13 December (1990).

Árva P., **Németh S.**, Pózna A., Ábrahám J.: Számítógéppel segített gyártásfejlesztés, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 1991. április 24-26.

Németh S., Árva P.: Design of the Initiation of Batch Polymerisation Reactors, 2nd MATHMOD Conference, Vienna, Austria, 5-7, February (1997).

Árva P., **Németh S.**: LDPE simulation at University of Veszprem , BASF-Meeting, Ludwigshafen, Németország, 1997. okt. 30.

János Abonyi, **Sándor Németh**, Csaba Vincze, Péter Árva: Application of Exploratory Data Analysis to Historical Process Data of Polyethylene Production, 30. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2002. április

Cs. Vincze, J. Abonyi, S. Migály, P. Árva, **S. Németh**: Vizualization of Historical Process Data of Polyethylene Production by Regularized Fuzzy c-means Clustering, Proceedings of the 3rd International Symposium of Hungarian Researchers on Computational Intelligence, 99-110, Nov. 14-15, 2002

Feil Balázs, Abonyi János, Vincze Csaba, **Németh Sándor**, Árva Péter: Főkomponens analízis modellek fuzzy keverékének alkalmazása idősorok szegmentálására, 31. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2003. április

Abonyi János, Feil Balázs, **Németh Sándor**, Árva Péter: Híztorikus folyamat-adatok szegmentálása fuzzy csoportosítási algoritmus segítségével, Alkalmazott Informatika Konferencia Kaposvár, 2003. május

J. Abonyi, B. Feil, **S. Nemeth**, P. Arva: Principal Component Analysis Based Time Series Segmentation – Application to Hierarchical Clustering for Multivariate Process Data, IEEE International Conference on Computational Cybernetics, Siófok, Hungary, August 29-31, 2003

J. Abonyi, **S. Németh**, B. Feil, P. Árva, M. Németh, G. Nagy: Process Analysis and Product Quality Estimation by Semi-Mechanistic Model based Extended Kalman Filters, Application to Polyethylene Reactor, CAPE Forum 2004, Veszprém, 13-14 February 2004

Feil B., Pach F. P., **Nemeth S.**, Arva P., Abonyi J., Bota J., Nagy G., Nemeth M.: Data- and Model-based Development of Multi Product Processes, Application to Polyethylene Production, Interfaces05, Sopron, 15-17 September, 2005

Theses

1. A hierarchical, rigorous mathematical model of the ethylene polymerization process was developed. The rigorous model contains
 - the mechanism of the elementary polymerization reactions, and components balances,
 - moments balances, which are applied to determine the polymer properties,
 - model of the polymer particles,
 - model of the inside of the polymerization reactor (phases, transport properties, interphase transport).

The developed polymerization model (Section 2.1.) and simulation software (Section 3.2) can be used for the evaluation of the experimental results, identification the parameters of polymerization reactions, and preliminarily design of laboratory measurements. The developed software has been applied by the Product and Application Development of TVK Ltd. for three years.

2. A new method was developed for the evaluation of different types of catalysts. For this purpose the density function of the activity profile was introduced to characterize the changing activity of catalyst, and a first-principle model was developed from the rigorous model.

This model can be used for the evaluation of the results of preliminary experiments in order to compare the different catalyst activity profiles and to analyse how different catalyst activity profile influence the product quantity and quality. The first-principle model can be applied to design the experimental work to determine the parameters of rigorous model too.

During the preliminary examinations there is not enough information to identify the parameters of rigorous model. These tests are carried out in laboratory reactors and the catalyst productivity and the spectrum of potentially produced products have to be determined. So it is not necessary to identify the rigorous model parameters because the first principle model gives enough information to select the appropriate catalyst system. The first-principle model integrated with the density function of catalyst activity profile (Section 2.1.5) can be used for the evaluation of the result of preliminary tests in order to select the appropriate catalyst system.

3. Novel model and method based on the catalyst activity profile and age distribution of catalyst particle were developed to characterize the operation of continuous industrial polymerization reactors. This model can be used to determine the
 - average productivity of catalyst particles,
 - average molecular weights of the polymer powder and
 - particle size distribution of polymer particles..

A new numerical algorithm was also developed for the calculation of the age distribution of catalyst and polymer particles.

The catalysts used for polymerization are usually tested in fed-batch laboratory reactors. The properties of the polymer samples are determined after the polymerization process. If the activity profile of the catalyst is changing during the polymerization then the measured product properties are the mixture of the polymer particles produced by different conditions. In the case of the laboratory reactors the age of catalyst particles are the same, while in the continuous reactor the catalyst particles have an age distribution. For this reason the properties of the polymer product produced in continuous reactor are the function of the activity profile and the residence time distribution of polymer phase (Sections 2.1.6 and 2.1.7).

4. A method for the extraction of potential useful information from data collected during the operation of polymerization system was developed. The method contains the following elements:
 - non-linear state-estimation algorithm based on the general nonlinear model of the dynamical system. The Extended-Kalman filter algorithm was applied to solve the model.
 - parameters which may vary during the operation of the polymerization reactor were defined as new state variables and new implicit functional relations between the state variables were considered. This model and the related simulation program can be used for the estimation of the state variables of industrial polymerization reactor and can also be used for the identification of model parameters. The simulation program can be executed both on-line and off-line.
 - Based on the state-estimation of the polymerization reactor a new method was developed to estimate the quality property of polymer powder (melt flow index)

Historical process data collected from continuously operating processes can be used to extract information about the process, qualify the quality of the production and on-line process monitoring. There is an urgent need for tools that are able to estimate rarely measured process variables (compared to the time

constant of the process). With the use of state-estimation and recursive parameter identification algorithms it is possible to get more insight into the operation of the technology, to predict and detect abnormal process situations, which information can be used to reduce the amount of off-grade products (Sections 2.2.2. and 2.2.3.).

5. Self-organizing maps (SOM) and Principal Component Analysis (PCA) are useful tools to detect the hidden correlation of process variables. These tools were tested based on historical process data collected during one and half years of production of an industrial polymerization reactor. The results illustrated that PCA and SOM are suitable to:
 - monitor the normal production of the process,
 - and to analyse grade transitions.

The retrospective analysis of historical process data can be used for the optimization of the operating technology and for process and product development. During the operation of a typical chemical process hundreds of process variables are logged. Due to the large number of process variables the analysis of these databases is extremely difficult. Therefore, there is a need for the application of dimension-reduction techniques that are able to extract some important informative features from the large number of process variables which variables can be easily used for the monitoring of the process. Hence, these model-reduction tools can be effectively incorporated into operator support systems as human-machine interface. Furthermore, these models give insight into the correlation of the process variables. (Sections 2.2.4. and 2.2.5.). For the support of these studies I have worked out the prototype of a process data warehouse with easily available engineering tools (MySQL database-server, MsOffice, Visual Basic graphical user interfaces, Matlab programs for simulation and data-preprocessing) (Section 3.).

PUBLICATIONS OF THE AUTHOR RELATED TO THE THESIS:

Vincze Cs., **Németh S.**, Széles K., Abonyi J., Árva P.: Technológiai adatok elemzése többváltozós statisztikai módszerek segítségével, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, (2002)

Abonyi J., Árva P., **Németh S.**, Vincze Cs., Bodolai B., Dobosné Horváth Zs., Fodor K., Nagy G., Németh M.: Technológia specifikus adattárház létrehozása az üzemeltetés és termékminőség nyomonkövetésére, Folyamatirányító Rendszerek VIII. Találkozója, Lillafüred, 2002. október

Abonyi J., Árva P., **Németh S.**, Vincze Cs., Bodolai B., Dobosné Horváth Zs., Nagy G., Németh M.: Operator Support System for Multi Product Processes - Application to Polyethylene Production, A. Kraslawski, I. Turunen (Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, Vol. 14, Elsevier, (2003)

Abonyi J., **Németh S.**, Vincze Cs., Árva P.: Process analysis and product quality estimation by Self-Organizing Maps with an application to polyethylene production, Computer in Industry, 52, 221-234, (2003)

Németh S., Abonyi J., Árva P., Feil B.: Monitoring Process Transitions by Kalman Filtering and Time-Series Segmentation, European Symposium on Computer Aided Process Engineering -14, e (ESCAPE-14 Lisbon, Portugal, May 16-19, 2004), A. P. Barbosa-Póvoa, H. Matos Computer-Aided Chemical Engineering, Vol. 18, CD, Elsevier, (2004)

Feil B., Abonyi J., **Németh S.**, Árva P.: Monitoring process transition by Kalman filtering and time-series segmentation, Comp. Chem.Eng. 29, 1423-1431, (2005)

Németh S., Feil B., Árva P., Abonyi J.: Effect of catalyst activity profiles on the operation conditions of an industrial polymerization reactor, Puigjaner L., Espuna A. (eds) Computer-aided chemical engineering, 20A, 667-672, (2005)

Németh S., Abonyi J., Feil F., Árva P., Tolveth J., Janecska A., Nagy G.: Effects of Catalyst Activity Profiles on the Scale-up of Polymerization Reactors, Escape 16, July 9 - 13, 2006 in Garmisch-Partenkirchen Germany (előzetesen elfogadva)

PUBLICATIONS OF THE AUTHOR RELATED TO THE RESEARCH WORK:

Árva P., **Németh S.**: Learning Algorithm in Fuzzy Control, Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Comp. 12, 11-18 (1991).

Csukás B., Árva P., **Németh S.**: Fuzzy Information and Possibilistic Uncertainty in Chemical Engineering, Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Comp. 12, 41-47 (1991)

Németh S., Thyron F. C.: Study of the Runaway Characteristics of Suspension Polymerisation of Styrene, Chem. Engng. Technol. 18, 315-323 (1995).

Németh S., Árva P.: Design of the Initiation of Batch Polymerisation Reactors, ARGESIM Report No. 11., 907-912 (1997)

J. Abonyi, B. Feil, **S. Nemeth**, P. Arva: Fuzzy Clustering based Time Series Segmentation, Lecture Notes in Computer Science. Vol. 2810, 75-84, (2003)

Abonyi János, Feil Balázs, **Németh Sándor**, Árva Péter: Hisztorikus folyamat-adatok szegmentálása Fuzzy csoportosítási algoritmus segítségével, Acta Agraria Kaposváriensis, 7(3), 69-86, (2003)

J. Abonyi, B. Feil, **S. Nemeth**, and P. Arva: Modified Gath-Geva Clustering for Fuzzy Segmentation of Multivariate Time-series, Fuzzy Sets and Systems, Data Mining Special Issue, 149, 39-56, (2005)

PRESENTATION OF THE AUTHOR RELATED TO THE THESIS:

Árva P., **Németh S.**: Szakaszos reaktor szabályozása életlen (fuzzy) információ felhasználásával, Műszaki Kémiai Napok, Balatonfüred (1988).

Árva P., **Németh S.**: Learning Algorithm in Fuzzy Control, Third Joint IFSA-EC and EURO WG. Workshop on Fuzzy Sets, Visegrád, 11-13 December (1990).

Csukás B., Árva P., **Németh S.**: Fuzzy Information and Possibilistic Uncertainty in Chemical Engineering, Third Joint IFSA-EC and EURO WG. Workshop on Fuzzy Sets, Visegrád, 11-13 December (1990).

Árva P., **Németh S.**, Pózna A., Ábrahám J.: Számítógéppel segített gyártásfejlesztés, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 1991. április 24-26.

Németh S., Árva P.: Design of the Initiation of Batch Polymerisation Reactors, 2nd MATHMOD Conference, Vienna, Austria, 5-7, February (1997).

Árva P., **Németh S.**: LDPE simulation at University of Veszprem , BASF-Meeting, Ludwigshafen, Németország, 1997. okt. 30.

János Abonyi, **Sándor Németh**, Csaba Vincze, Péter Árva: Application of Exploratory Data Analysis to Historical Process Data of Polyethylene Production, 30. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2002. április

Cs. Vincze, J. Abonyi, S. Migály, P. Árva, **S. Németh**: Vizualization of Historical Process Data of Polyethylene Production by Regularized Fuzzy c-means Clustering,

Proceedings of the 3rd International Symposium of Hungarian Researchers on Computational Intelligence, 99-110, Nov. 14-15, 2002

Feil Balázs, Abonyi János, Vincze Csaba, **Németh Sándor**, Árva Péter: Főkomponens analízis modellek fuzzy keverékének alkalmazása idősorok szegmentálására, 31. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2003. április

Abonyi János, Feil Balázs, **Németh Sándor**, Árva Péter: Hisztorikus folyamat-adatok szegmentálása fuzzy csoportosítási algoritmus segítségével, Alkalmazott Informatika Konferencia Kaposvár, 2003. május

J. Abonyi, B. Feil, **S. Nemeth**, P. Arva: Principal Component Analysis Based Time Series Segmentation – Application to Hierarchical Clustering for Multivariate Process Data, IEEE International Conference on Computational Cybernetics, Siófok, Hungary, August 29-31, 2003

J. Abonyi, **S. Németh**, B. Feil, P. Árva, M. Németh, G. Nagy: Process Analysis and Product Quality Estimation by Semi-Mechanistic Model based Extended Kalman Filters, Application to Polyethylene Reactor, CAPE Forum 2004, Veszprém, 13-14 February 2004

Feil B., Pach F. P., **Nemeth S.**, Arva P., Abonyi J., Bota J., Nagy G., Nemeth M.: Data- and Model-based Development of Multi Product Processes, Application to Polyethylene Production, Interfaces05, Sopron, 15-17 September, 2005