

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

DR. CHOVÁN TIBOR

Pannon Egyetem

2006.

Pannon Egyetem
Folyamatmérnöki Tanszék

Kinetikai modellek a szakaszos technológiák fejlesztésében

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

dr. Chován Tibor

Konzulens

dr. Szeifert Ferenc, a kémiai tudomány kandidátusa

Pannon Egyetem Vegyészmérnöki tudományok Doktori Iskolája

2006.

Kinetikai modellek a szakaszos technológiák fejlesztésében

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a **Pannon Egyetem Vegyészmérnöki tudományok**
Doktori Iskolájához tartozóan.

Írta:

dr. Chován Tibor

Konzulens: dr. Szeifert Ferenc, 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.....	3
1.1. A SZAKASZOS TECHNOLOGIÁK JELLEMZŐI.....	3
1.2. A SZAKASZOS TECHNOLOGIÁK DEKOMPOZÍCIÓJA	7
1.3. A TECHNOLOGIA FEJLESZTÉS SZINTJEI ÉS INFRASTRUKTÚRÁJA	11
1.4. A FEJLESZTÉSBEN ALKALMAZOTT FOLYAMATMÉRNÖKI ESZKÖZÖK	15
2. A KINETIKAI MODELLEK SZEREPE A SZAKASZOS TECHNOLOGIA- FEJLESZTÉSBEN.....	20
2.1. A MODELLEZÉSI MÓDSZER BEMUTATÁSA.....	21
2.1.1. <i>A modellezési célkitűzések.....</i>	<i>24</i>
2.1.2. <i>A szakaszos technológiai rendszer dekompozíciója</i>	<i>24</i>
2.1.3. <i>A reakciókinetikai modell formalizálása</i>	<i>27</i>
2.2. A TENDENCIA MODELLEK ALKALMAZÁSA.....	30
2.3. HATÓANYAG GYÁRTÓ ELJÁRÁS KINETIKAI MODELLE.....	31
3. A KINETIKAI MODELLEK IDENTIFIKÁLÁSA	38
3.1. A TENDENCIAMODELL ILLESZTÉSE.....	38
3.1.1. <i>A paraméterek meghatározásának módszerei.....</i>	<i>40</i>
3.1.2. <i>A célfüggvény meghatározása</i>	<i>41</i>
3.1.3. <i>Az illesztés lépései</i>	<i>43</i>
3.2. AZ „R” ELJÁRÁS TENDENCIAMODELLJÉNEK ILLESZTÉSE	45
3.2.1. <i>Az identifikálási kísérletek tervezése</i>	<i>45</i>
3.2.2. <i>Az identifikálási lépések.....</i>	<i>47</i>
4. A KINETIKAI MODELLEK ALKALMAZÁSÁNAK SZIMULÁCIÓS ESZKÖZEI	56
4.1. A KINSIM PROGRAM.....	57
4.1.1. <i>A KinSim program működése</i>	<i>57</i>
4.1.2. <i>A KinSim program használata.....</i>	<i>59</i>

4.1.2.1. A reakció paraméterek beállítása.....	59
4.1.2.2. A kísérleti paraméterek megadása.....	65
4.1.2.3. A KinSim program futtatása.....	70
4.1.2.4. A KinSim program számítási eredményeinek megjelenítése.....	70
4.2. A KINIDENT PROGRAM.....	71
4.2.1. A KinIdent program működése.....	71
4.2.2. A KinIdent program használata.....	73
4.2.2.1. Az identifikációs paraméterek beállítása.....	74
4.2.2.2. A KinIdent program futtatása.....	77
4.2.2.3. A KinIdent program eredményeinek megjelenítése.....	78
4.3. A REAKTORRENDSZER SZIMULÁCIÓJA.....	79
5. A SZAKASZOS TECHNOLOGIA-FEJLESZTÉS SZIMULÁCIÓS	
MÓDSZERE.....	81
5.1. A SZIMULÁCIÓS MÓDSZER ALKALMAZÁSA.....	81
5.1.1. A szimulációs módszer alkalmazásának lehetőségei.....	81
5.1.2. A szimulációs módszer alkalmazásának főbb lépései.....	82
5.1.3. A szimulációs módszer korlátai.....	84
5.2. A HATÓANYAG GYÁRTÁSI ELJÁRÁS SZIMULÁCIÓS FEJLESZTÉSE.....	85
5.2.1. Az eljárás-fejlesztési vizsgálatok.....	86
5.2.1.1. Az egyes komponensek mennyiségének hatása.....	87
5.2.1.2. Az egyes komponensek adagolásának módja.....	90
5.2.1.3. Az adagolási sebesség hatása.....	92
5.2.1.4. Az adagolási profil kiválasztása.....	94
5.2.2. A félüzemi receptúra kidolgozása.....	97
5.2.3. Biztonságtechnikai vizsgálatok.....	101
5.2.4. Az üzemi gyártás szimulációja.....	105
5.3. A METODOLÓGIA STANDARDIZÁLÁSA.....	107
ÖSSZEFOGLALÁS.....	111
IRODALOMJEGYZÉK.....	113
TÉZISEK.....	119
THESES.....	121

Kivonat

Kinetikai modellek a szakaszos technológiák fejlesztésében

A rugalmas szakaszos technológiai rendszerek fejlesztésének korszerű megközelítéseként, a disszertáció olyan szimulációs eszközbázis és módszertan alkalmazását vizsgálja, amellyel a fejlesztés hatékonysága jelentősen javítható. A matematikai modellrendszer – a javasolt dekompozíciós megközelítés alapján – egy állandó, a rendszer fizikai elemeinek működését leíró, és egy változó, a lejátszódó technológiai folyamatokat leíró, alapvetően a terméktől függő, részre bontható. Ez utóbbi a lejátszódó folyamatok struktúráját és dinamikáját leíró kinetikai modell.

A megfelelő kinetikai modell megalkotásának költségei jelentősen csökkenthetők a dolgozatban bemutatott tendencia modellezési megközelítés alkalmazásával. A fejlesztési folyamat szempontjából „optimális” méretű modell megalkotásának legfontosabb eleme a meghatározó fázisok, komponensek és reakciók mérnöki tudásra alapozott kiválasztása, szem előtt tartva a modell paramétereinek identifikálhatóságát. A leírás egyszerűsítésére a szerző további módszereket dolgozott ki, úgy mint a hiányos reakcióegyenletek alkalmazása, az általános formában megadott sebességi egyenletek és a komponens átadási folyamatok egyszerűsített leírása.

A szerző megfogalmazta a kinetikai paraméterek identifikálási feladatának dekomponálási lehetőségeit, a dekompozíció elvégzésének főbb elveit és a szükséges kísérletek tervezésének legfontosabb tényezőit és megállapította, hogy az identifikáció során alkalmazandó célfüggvényben az egyes információforrások megbízhatósága jól kezelhető a relatív hibák és megfelelő küszöbértékek együttes alkalmazásával.

A disszertációban megfogalmazott modellezési megközelítés támogatására a szerző egy kinetikai szimulátorból és egy kinetikai paraméterbecslő modulból álló programcsomagot dolgozott ki. Ezen eszközbázison a dolgozat megalapozza a modellbázisú technológia fejlesztés szisztematikus alkalmazásának módszereit, amelyben a modell elsősorban a fejlesztési szintek közötti zárt információátvitel eszköze. A módszer számos szakaszos technológia fejlesztési problémájának megoldásában került alkalmazásra, elsősorban gyógyszeripari technológiák méretnövelési, üzemeltetési és irányítási kérdéseinek kapcsán.

Abstract

Kinetic modeling for batch process development

The thesis presents a model-based methodology supporting the process development of flexible batch technologies. The studied system is decomposed into a permanent and a variable part. The variable part is the kinetic model describing the chemical processes taking place in the system. The methods for obtaining an “optimal-size” development-oriented kinetic model are discussed, as well as suitable methods for simplifying the model parameter estimation problem are studied. A special simulation and identification software package was developed to apply the suggested approach. The systematic approach of model-based development employing the mathematical model as an information carrier through the process life-cycle is outlined. The application of the methods and tools is demonstrated on pharmaceutical process development problems.

Auszug

Das kinetische Modellieren für Stapelprozessentwicklung

Die These stellt eine Modell-Gegründete Methodenlehre dar, welche die Prozessentwicklung der flexiblen Reihe Technologien stützt. Das studierte System wird in ein dauerhaftes und in ein variables Teil dekomponiert. Das variable Teil ist das kinetische Modell, das die chemischen Prozesse beschreibt, die im System stattfinden. Die Methoden für das Erhalten eines Entwicklung-orientierten kinetischen Modells mit optimaler Größe werden besprochen, sowie verwendbare Methoden für die Vereinfachung des vorbildlichen Parameterschätzungsproblems werden studiert. Ein spezielles Simulation und Kennzeichnung Softwarepaket wurde entwickelt, um die vorgeschlagene Annäherung anzuwenden. Die systematische Annäherung der Modell-gegründeten Entwicklung, die das mathematische Modell als Informationsträger durch den Prozesslebenszyklus einsetzt, wird dargestellt. Die Anwendung der Methoden und der Werkzeuge wird auf pharmazeutischen Prozessentwicklung Problemen demonstriert.

Bevezetés

A finomkémiai, gyógyszeripari, élelmiszeripari technológiák legtöbbje szakaszos üzemben működik. Különösen jellemző ez a kismennyiségű, de értékes hatóanyagokat előállító technológiák esetében. A szakaszos technológiák egyik fontos jellemzője eredendő flexibilitásuk, melynek révén biztosítható a napjainkban folyamatosan és gyorsuló tendenciával változó piaci igényekhez (a termékre, a mennyiségre, illetve a termékminőségre vonatkozóan) valamint a dokumentáltság iránti igények növekedéséhez való megfelelő alkalmazkodás. Ezek a technológiai rendszerek általában sokféle terméket állítanak elő, gyakran igen eltérő technológiai eljárásokkal, emellett gyakori a termékváltás illetve az új termék bevezetés.

A kémiai kutatási eredményekből kiindulva egy új szakaszos technológiai eljárás üzemi szintű bevezetése számos fejlesztési lépés kidolgozását igényli. A szakaszos technológiák fejlesztésének klasszikus megközelítése – a méretnövelés alapvetően kísérleti úton történő megvalósítása – nagyon sok kutatás-fejlesztési erőforrást igényel és időigényes folyamat. Ennek oka, hogy a klasszikus megközelítésre jellemzőek az egyirányú kapcsolatok, a fejlesztés minden fázisában a teljes technológiai megvalósíthatóságnak van prioritása. Ily módon számos laboratóriumi és félüzemi kísérletsorozatra van szükség, az információátvitel az egyes szintek között esetleges és soha sem teljes.

A technológiafejlesztés, méretnövelés kísérleti hátterének biztosítása, számos problémát vet fel. Ezek egy része a gyártási folyamat leírásához, illetve tervezéséhez szükséges kísérleti – elsősorban kinetikai jellegű – információk megszerzése. Az ilyen célra alkalmazható rendszerek alapvetően a különböző automatizált laboratóriumi reaktorok. A makrofolyamatok (keveredés, áramlási viszonyok, stb.) fizikai vizsgálata céljából félüzemi méretű készülékek alkalmazása szükséges. Az fejlesztés befejező fázisaiban megfelelően műszerezett és automatizált üzemi reaktorok alkalmazása szükséges. Amennyiben ezek struktúrája és irányítási rendszere hasonló felépítésű, lehetőség nyílik a megfelelő információk átvitelére.

A fejlesztés modell-bázisú megközelítése az összegyűjtött ismereteket egységes modell rendszerben képezi le, és ezzel jelentősen csökkentheti a ráfordított időt és

költségeket. A modell-bázisú fejlesztésre a dekompozíció-koordináció elvének az alkalmazása jellemző, amely lehetővé teszi a visszacsatolásokat, s az összetett probléma megoldását egyszerűbb probléma megoldások sorozatára vezeti vissza. Minden fázisban az adott részprobléma megoldásának van prioritása, s a megoldásra vonatkozó információk a modelleken keresztül veszteség nélkül továbbvihetők.

Kutatásaim célja a modell-bázisú technológia fejlesztés témakörén belül, a reakcióegyben lejátszódó folyamatok modellezése és a modell alkalmazása a kinetikai információk átvitelére a fejlesztési szintek között. Konkrét kutatási célkitűzéseim az alábbiak voltak:

- A reakciórendszer egy részletes modelljéből kiindulva, a fejlesztési célok és a fejlesztési infrastruktúra (kísérleti eszközök, analitikai lehetőségek) korlátainak figyelembevételével egy olyan kinetikai tendencia modell előállítás, amely a fejlesztés szempontjából „optimálisnak” tekinthető.
- A fejlesztési szempontból „optimális” méretűnek tekinthető kinetikai modell paramétereinek meghatározására alkalmas módszerek kidolgozása az elvégezhető kísérletek és analitikai mérések számának erős korlátozása mellett.
- Olyan célorientált szimulációs eszközrendszer adatstruktúráinak és algoritmusainak meghatározása, majd implementálása, amellyel az előzőekben meghatározott tendencia modell hatékonyan leképezhető és paramétere a fejlesztési elvárásokat kielégítő minőségben meghatározhatók valamint alkalmas a fejlesztési célú vizsgálatok elvégzésére.
- A modell-bázisú technológia fejlesztés módszerének „algoritmus” jellegű megfogalmazása és alkalmazásának ipari példákon történő vizsgálata.

1. Irodalmi áttekintés

A nagy hozzáadott értékű termékeket előállító, szakaszos eljárásokat alkalmazó technológiák jelentősége napjainkban folyamatosan nő. Különösen jellemző ez a trend a finomkémiai, a gyógyszer, az agrárkémiai és az élelmiszer iparágakra. A szakaszos technológiákhoz kötődő akadémiai kutatások jelentős része a készülékek kiválasztásával és méretezésével, a termelés tervezéssel és ütemezéssel illetve az ezen feladatok megoldásakor felmerülő bizonytalansági problémákkal foglalkozik, de elhanyagolja az ipari környezetben jellemző információszerzési korlátok problémáját a fejlesztési folyamatban.

A szakaszos technológiák fejlesztésének célja alapvetően nem új, rugalmas technológiai rendszerek kialakítása, hanem a hatékony technológiai eljárások kidolgozása. Valójában az új eljárásokat a gyakorlatban legtöbbször már meglévő technológiai rendszerekben valósítják meg és a tényleges mérnöki feladat a laboratóriumi szinten kidolgozott eljárások megvalósítása üzemi méretekben (Allgor *et al.*, 1996).

A disszertációban a szakaszos technológiák fejlesztésének ezen definíciójára támaszkodva tárgyalom a már létező gyártórendszerekben megvalósítandó, hatékony gyártási eljárások kidolgozásának szimulációs támogatásának módszereit.

1.1. A szakaszos technológiák jellemzői

A technológiákat az üzemeltetés módja szerint három nagy osztályba sorolhatjuk (Fisher, 1990):

- Folyamatos technológiák: a feldolgozandó nyersanyag különböző, speciális berendezéseken halad keresztül, a berendezések stacioner állapotban üzemelnek és mindegyik egy meghatározott feladatot lát el, a termék folyamatos áramú.
- Diszkrét technológiák: a termék előállítás tételekben történik, adott mennyiségű termék mozog a megmunkáló állomások között, minden egyes darab azonosítható és a gyártása követhető.
- Szakaszos (batch) technológiák: a nyersanyagok feldolgozása adagokban (batch, sarzs) történik, a feldolgozás meghatározott sorrendben elvégzett

műveleteket jelent, a folyamatos és diszkrét technológiák jellemzőit is hordozzák. A szakaszos technológiák rendszerint kisebb költséggel és gyorsabban építhetők meg és az egyes termékek gyártásának befejezése után egyszerűbben és gyorsabban állíthatók át más termékek gyártására, azaz nagyfokú rugalmassággal bírnak (Sharrat, 1997).

A fejlesztés szempontjából, a szakaszos üzemeltetés a laboratóriumi kísérleti berendezésektől, a méretnövelés minden fokozatán át, az üzemi technológia szintjéig érvényesül és folyamatmérnöki szempontból számos, a folyamatos technológiák esetében nem vagy csak kisebb mértékben jelentkező problémát vet fel: ilyenek az eredendően tranziens működés, az időben változó működési előírások, az ezekből származó nemlinearítások és az igényelt rugalmasságból következő új irányítási feladatok (Szeifert *et al.*, 1992; Molnár és Nagy, 1999).

A szakaszos gyártást a diverzitás, a rosszul definiáltság és a rugalmasság egyaránt jellemzi (Berber, 1995). A szakaszos vegyipari technológiák alapvető berendezése a hűthető-fűthető, megfelelő keverővel ellátott tankreaktor. A szakaszos reaktorok működtetéséről és az ipari problémákról Bonvin (1998) ad kiváló áttekintést, érintve a tervezést, a kapacitáskihasználást, időbeli ütemezést és a működtetést.

A reaktorokat általában az alábbi módokban üzemeltetik:

- Rátáplálásos üzemmód (semi-batch): gyors kémiai reakciókra.
- Szakaszos üzemmód: lassú kémiai reakciókra.
- Az előző kettő kombinációja, különösen, ha valamelyik komponens végkoncentrációja előírt értékű.

A működtetési és fejlesztési célok általában az alábbiak:

- Biztonság: Elsődleges veszélyt az exoterm reakciók elfutása jelenthet.
- Termék minőség: A nagy tisztaság helyett, az előírt tisztaság körüli kis szórás válik fontossá. Az FDA (Food and Drug Administration, USA) előírásai szerint a reprodukálhatóságot kell biztosítani.
- Méretnövelés: lehetőleg, a sok kísérleti munkát igénylő félüzemi lépések számának csökkentése.

- Produktivitás: nem az egyes lépések hatékonyságát hanem a teljes gyártás hatékonyságát kell szem előtt tartani.
- Rugalmasság: Alkalmazkodás a piaci igényekhez (MPP: többcélú-üzem).
- Gazdaságosság: műveleti idő, költségek, termelékenység, szelektivitás stb.

A szakaszos reaktorok üzemeltetése során időben koordinálni kell a különböző műveleteket (betöltés, fűtés-hűtés, reagáltatás stb.) és meg kell határozni az optimális hőmérséklet ill. adagolás profilokat.

Az irányítás szempontjából az alábbi tulajdonságok dominálnak:

- A dinamikai tulajdonságok időbeli változása – a kezdeti állapottól a végállapotig.
- Nem-lineáris sajátosság – a kémiai reakcióból ill. a köpeny hőátadási sajátosságaiból következően.
- Kevésbé pontos modellek használata – elsősorban a kémiai mechanizmusra vonatkozó hiányos ismeretek miatt.
- Specifikus mérésekre való igény – a kémiai komponensek koncentrációjának pontos mérése (időben és térben) problematikus ill. költségigényes. A mérhető fizikai mennyiségek széles intervallumban változnak, ezért ezek mérése is hibával terhelt.
- Korlátok közötti működtetés – az optimális megoldás gyakran a korlátok közötti átmeneteket jelenti.
- Zavaró körülmények gyakorisága (operátorhiba, mérőműszer hiba, keveredési problémák stb.). A reakcióhő a teljes műveleti idő alatt állandóan változó "load" típusú zavarásnak tekinthető.
- Irreverzibilis viselkedés – a műveleti idő során kevés lehetőség adódik a hibák korrigálására.
- A korrekciós beavatkozások korlátozottsága – a reakció előrehaladtával a korrekció lehetősége egyre csökken.

- A gyártás egymás utáni ismétlődése – ez lehetőséget ad az előző gyártás tapasztalatainak, a következő gyártás során való hasznosítására (learning control).
- Viszonylag lassú folyamatok – a gyors folyamatoknál nincs szükség optimalizálásra, a lassúnál viszont kellő idő adódik a megfelelő számítások elvégzésére (valós idejű optimalizálás).

A korszerű folyamatirányítási megoldásoknak fontos része a megfelelő monitoring kialakítása, amely lehetővé teszi a gyártás során a nem kívánt hibák gyors felismerését, bizonyos esetekben az előzetes predikcióját. A folyamat monitoring kialakításában ugyancsak fontos szerepet töltenek be a modellek. A szakaszos technológiák irányítási feladatait két részre bontjuk:

- Lokális irányítási szint: az előírt hőmérséklet ill. adagolási profil biztosítása, a szabályozási eltérés minimális értéken tartásával.
- Koordináló irányítási szint: az eljárásmodellben megfogalmazott célok szerint, a technológiai korlátokat figyelembe véve az optimális hőmérséklet és adagolási profilok meghatározása, amelyek a lokális szint alapjel profiljaként jelennek meg.

Az exoterm kémiai reakciók vezetésére általában az alábbi stratégiák terjedtek el:

- Izoterm, szakaszos működés: A fejlesztés első fázisában, a laboratóriumban általában izoterm méréseket végeznek, s ezt képezik le a termelési körülményekre. A reakció elegyet gyors felmelegítéssel a reakció hőmérsékletére melegítik, majd a műveleti időnek megfelelően tartják a hőmérsékletet. A reakció lejátszódása után a "befagyasztás" fázisa következik, egy gyors lehűtéssel. A műveleti idő alatt az átadási hőáram állandóan változik.
- Izoterm, rátáplálásos működés: Az egyik reagens rátáplálásával, a teljes hűtő-fűtő kapacitás kihasználásával biztosítjuk a reaktorhőmérsékletet. Igen gazdaságos megoldás, nem elég gyors reakcióknál azonban túladagolás lehetséges, ami biztonságtechnikai problémákat vet fel (Szeifert *et al.*, 1995).
- Szakaszos működés, konstans reakciósebességgel: Az állandó reakciósebességet a megfelelő hőmérséklet profillal kell biztosítani. Ennek

számításához viszonylag pontos modellre vagy üzemközbeni pontos állapotbecslésre van szükség.

A koordináló szintű optimalizáláshoz általában az alábbi stratégiákat használják:

- Off-line optimalizálás: A viszonylag pontos modell alapján előre kiszámítják az optimális megoldást, s azt alkalmazzák alapjelként az üzemeltetés során.
- Gyártásról-gyártásra való optimalizálás: Az előző gyártás tapasztalatait az új gyártásnál felhasználják.
- On-line optimalizálás: A gyártás során oldjuk meg a szélsőérték számítást, s így lehetőség van a friss mérési adatok algoritmusba való beépítésére is.

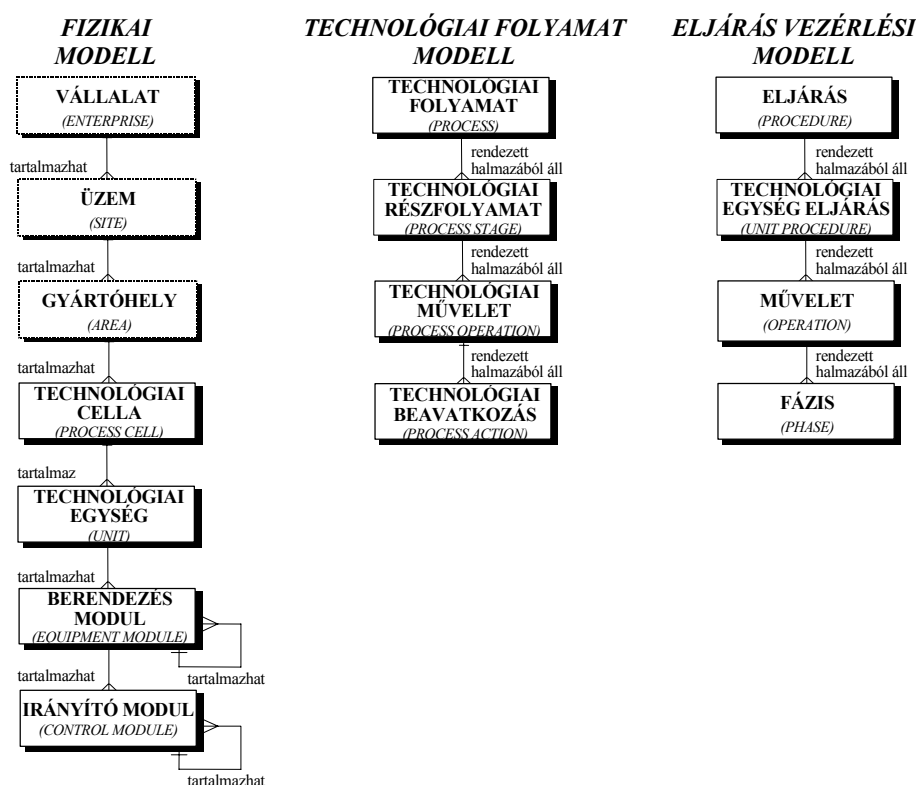
A fenti megoldások, módszerek akadémiai háttere kidolgozottnak tekinthető, az ipari alkalmazásokkal kapcsolatos kutatások viszont kevésbé építenek a kutató és üzemeltető szakemberek ismereteinek a fejlesztési szintek közötti – megfelelő modellek segítségével történő – átvitelére.

1.2. A szakaszos technológiák dekompozíciója

Az előző részben bemutatam a szakaszos technológiák általános jellemzőit és a szabványos módszerek alkalmazásából fakadó előnyöket. Elsősorban a szakaszos technológiák irányítási feladatainak egyértelmű megfogalmazását célozza az ISA S88.01 szabványa ill. ennek honosított változata az MSZ EN 61512-1 szabvány (2002). A szabvány összefoglalja a szakaszos technológiákkal és azok irányításával kapcsolatosan használt legfontosabb fogalmakat és modelleket, és ezzel megalapozza a felmerülő irányítási feladatok megoldásához szükséges elemek és kapcsolataik egységes kezelését és értelmezését.

Az alkalmazott megközelítés – a technológiai berendezéseket, a lejátszódó folyamatokat és az irányítási tevékenységeket leíró – három alapvető hierarchikus modellre épül. A modellek külön kezelik a termékekre illetve a technológiai berendezésekre vonatkozó információkat és így módon ugyanaz a berendezés többféle termék gyártására is alkalmazható vagy ugyanazon termék különböző berendezés együttesekben is előállítható. A három alapvető modellt az 1.1. ábrán mutatom be.

A technológiai folyamat modell a termék előállítás során lejátszódó fizikai és kémiai folyamatokat írja le egy négyszintű modellel. A technológiai folyamat a gyártás valamennyi lépése együttesen. A technológiai részfolyamatok a többi részfolyamattól függetlenül mennek végbe és időben soros és/vagy párhuzamos elrendezésben alkotják a technológiai folyamatot. A technológiai műveletek a kémiai vagy fizikai átalakulást eredményező fő gyártási lépések, pl. előkészítés, reagáltatás, stb. A technológiai beavatkozások kisebb technológiai tevékenységeket jelentenek, pl. felfűtés, adagolás.

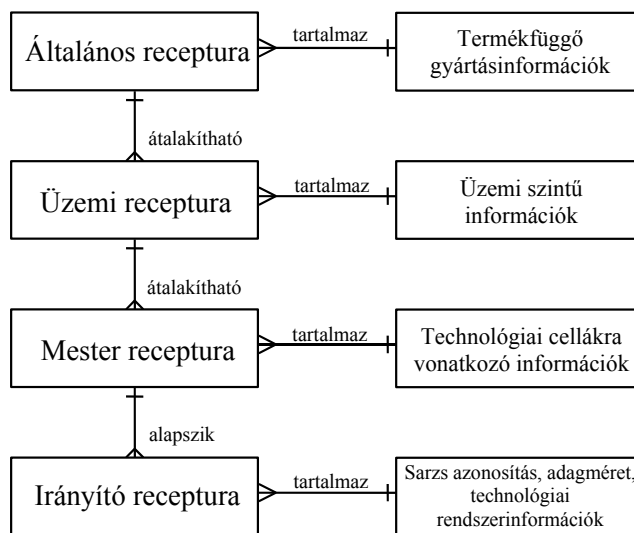


1.1. ábra A szakaszos technológiák alapvető modelljei az S88.01 szerint

A fizikai modell felső három szintjét az üzleti tényezők határozzák meg. Az alsó négy szint képezi le a termék gyártásában felhasználható technológiai eszközöket. A technológiai cella tartalmazza a gyártáshoz szükséges valamennyi technológiai egységet, berendezés illetve irányító modult. A technológiai egység egy vagy több alapvető feldolgozási lépés (pl. keverés, kristályosítás, reagáltatás, stb.) elvégzéséhez szükséges eszközöket foglal magába. A berendezés modulok néhány egyszerűbb feldolgozási lépés (adagolás, hűtés, stb.) elvégzésére alkalmasak. Az irányító modul vezérlési és szabályozási funkciókat ellátó, önállóan kezelhető eszközök csoportja.

Az eljárás vezérlési modell a szakaszos gyártás végrehajtásához szükséges irányítási lépéseket írja le. Ebben a modellben határozhatjuk meg a technológiai feladatok végrehajtásának sorrendjét. Az eljárás a fő technológiai tevékenységek végrehajtásának stratégiáját definiálja. A technológiai egység eljárás az eljárás olyan része, amely egy technológiai egységen belül időben sorban végrehajtott műveleteket jelent. A művelet általában fizikai vagy kémiai változással járó, nagyobb tevékenységsorozatot jelent. A fázis az a legkisebb elem, amely még technológia-orientált feladatot hajt végre. A fázisok beavatkozásokat kezdeményezhetnek vagy hajthatnak végre.

A technológiai berendezések leírásának és az egyes termékek gyártására vonatkozó információk megadásának szétválasztásával, a szakaszos gyártórendszer irányítása egyszerűsíthető, rugalmassága növelhető. A szakaszos gyártás során az egyes konkrét termékek előállítására vonatkozó információkat receptúrákban tároljuk. A tényleges gyártás ezen receptúrák "végrehajtását" fogja jelenteni. A szabvány négy szintű receptúra modellt (1.2. ábra) definiál a különböző termelési szinteken szükséges, eltérő részletességű leíráshoz.

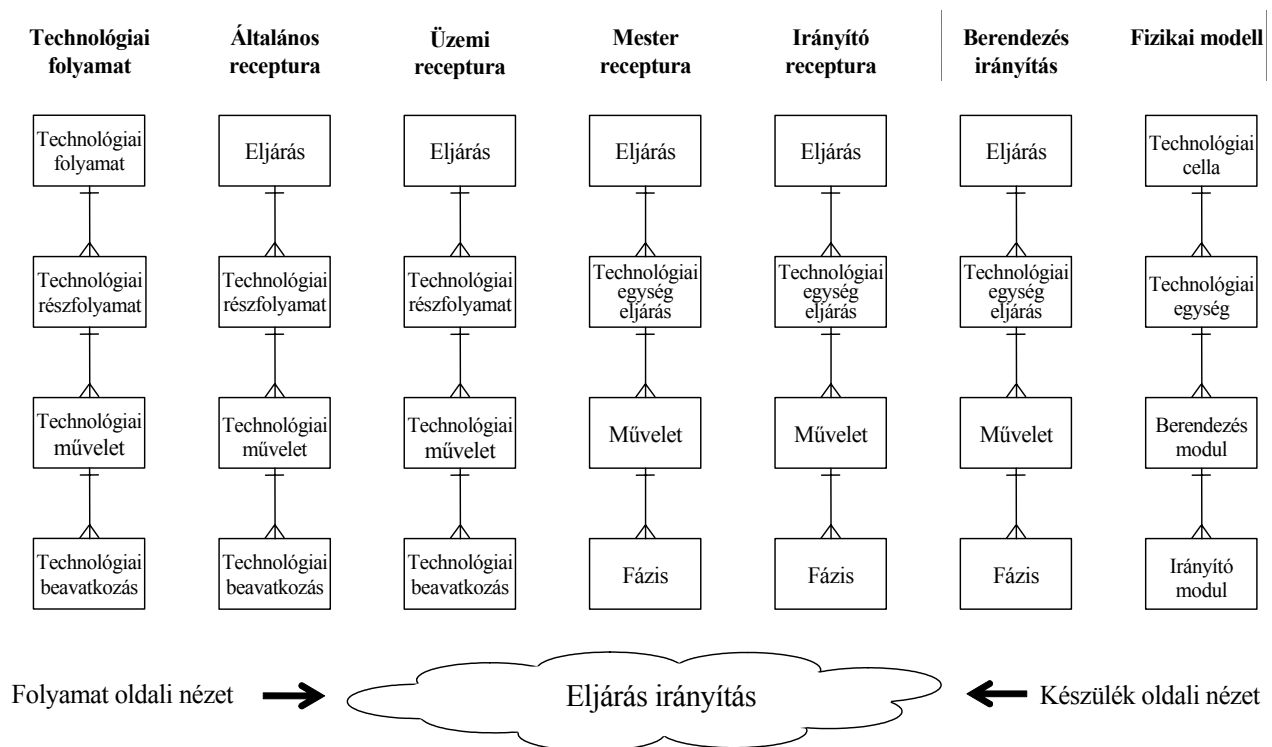


1.2. ábra Alapvető receptúra szintek az S88.01 alapján

Az általános receptúra a termék előállításához szükséges technológiát tartalmazza, berendezés független. Az üzemi receptúra a konkrét üzemre jellemző helyi sajátosságok, előírások figyelembevételével készül. A mester receptúra egy konkrét technológiai cellára vonatkozóan tartalmazza a gyártáshoz szükséges információkat.

Az irányító receptúra az irányító rendszer által ténylegesen használt receptúra. A gyártás során akár a berendezések, akár a paraméterek, akár az eljárás szempontjából módosulhat. A receptúrák fő részei az azonosító információk, a technológiai folyamat végrehajtásának menetét rögzítő receptúra eljárás, a technológiai és irányítási adatokat tartalmazó paraméterjegyzék valamint a felhasználható berendezések körét meghatározó berendezés követelmények.

A modellek és receptúrák kapcsolatát az 1.3. ábrán mutatjuk be. A három alapvető modell és a receptúrák alkalmazásával egyértelműen és jól követhetően definiálhatjuk a szakaszos gyártási illetve irányítási problémát.



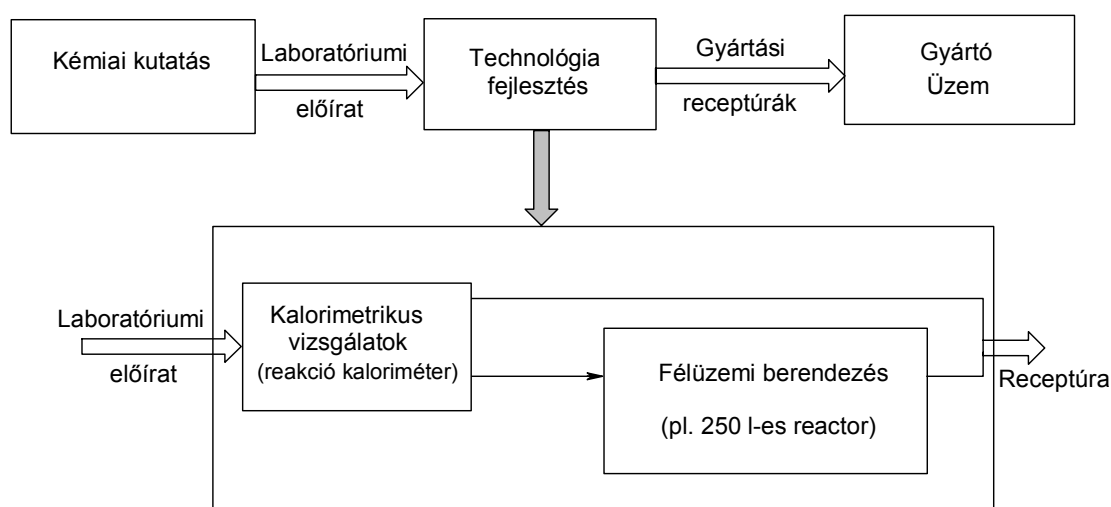
1.3. ábra Az S88.01 modelljeinek és receptúráinak kapcsolata

Megállapítható, hogy a bemutatott modellek jelentősége túlmutat a megfelelő irányítórendszerek tervezésén. Alkalmazásuk, köszönhetően a jól definiált strukturális modelleknek és a technológiai rendszer különböző aspektusait jól megragadó szemléletnek, egyre szélesebb körű, kezdve a szakaszos technológiák tervezésétől (Sharrat, 1997) és irányításától (Sawyer, 1993; Molnár *et al.*, 2000, 2002), a szakaszos eljárások fejlesztésén (Verwater-Lukszo, 1998) át, egészen a biztonságtechnikai vizsgálatok elvégzéséig (Zhao *et al.*, 2000). Nortcliff *et al.* (2001) a

többcélú/többtermékes technológiai rendszerek ütemezési feladatainak megoldására javasol a fizikai, az eljárás irányítási és a receptúra modellre alapozott általános keretrendszert.

1.3. A technológia fejlesztés szintjei és infrastruktúrája

A technológia fejlesztés klasszikus megközelítése a laboratóriumi szinten kialakított eljárás több lépcsőben történő méretnövelésére épül. A klasszikus technológia fejlesztés szintjeinek kapcsolatát az 1.4. ábrán mutatjuk be. Az alkalmazott szintek leggyakrabban a következők (Szeifert *et al.*, 1999):



1.4. ábra A fejlesztés menete a laboratóriumi szinttől a gyártásig

- **Kémiai kutatás:** Elsősorban a gyártás kémiai körülményeit tárják fel, s a gyártás alapvető műveleteit határozzák meg. Az eredményeket a laboratóriumi előíratban rögzítik. Ennek fontosabb részei: a termék és a felhasznált anyagok fizikai kémiai tulajdonságai, az elképzelt reakciómechanizmus, a reagáltatás feltételei (nyomás, hőmérséklet), az eljárásvázlat és az eljárás kivitelezése, a gyártáskori ellenőrzések, kísérleti tapasztalatok, anyagmérleg, a veszélyességre, illetve gazdaságosságra vonatkozó alapadatok. A kémiai kutatás szintjén a fő feladat a lejátszódó mikrofolyamatok jellemzése.
- **Technológiafejlesztés:** Cél a gyártási receptúra kidolgozása a laboratóriumi előíratban megadott adatok felhasználásával. Az alapadatokat kaloriméterrel, illetve kis és közepes méretű kísérleti reaktoron végzett mérésekkel egészítik ki.

Meghatározzák a technológiai lépések, fázisok kockázatát is. Ezen terület magába foglalja a félüzemi méretű berendezésekben végzett kísérleteket és ezek kiértékelését. A fejlesztés az üzemi méretű berendezésekben elvégzett próbagyártással zárul.

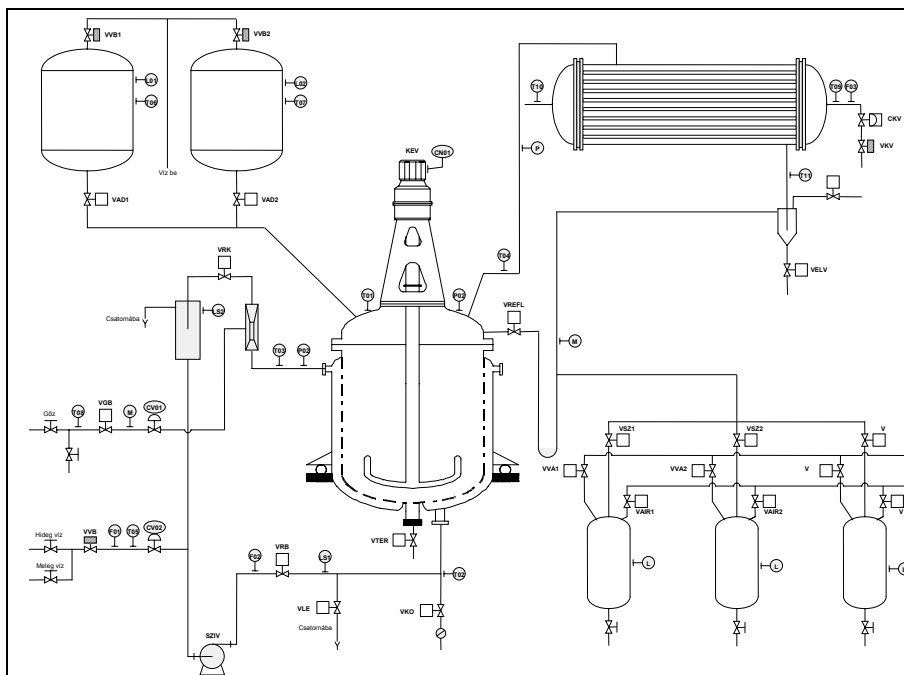
- **Gyártás:** A fejlesztés által szolgáltatott gyártási receptúra esetleges korrigálása a gyártási tapasztalatok figyelembevételével, a gyártás elvégzése.

Az egyes szinteken alkalmazott fejlesztési eszközök a következők lehetnek:

- Laboratóriumi szint: A laboratóriumi szintű eszközök mind a kémiai kutatás, mind a technológia fejlesztés szintjén szerepet kapnak. Mivel a kinetikai modellek megalkotása szempontjából ezek az eszközök meghatározó jelentőségűek, ezeket részletesebben is bemutatjuk. A kinetikai információk meghatározása céljából folyamatos és szakaszos üzemű rendszereket is alkalmazunk a kinetikai méréseknél, ezért itt röviden kitérünk a folyamatos mérőreaktorokra is. Ezek az eszközök alapvetően a technológia mikrofolyamatainak (reakció, átadási folyamatok, kristályképződés, stb.) vizsgálatára és lehetőleg a kinetikai paraméterek mérésére szolgálnak, így a hidrodinamika torzító hatását megfelelő keveréssel kell csökkenteni.
 - automatizált laboratóriumi reaktor rendszerek: megfelelő irányító és adatgyűjtő rendszerrel felszerelt, a szükséges adagoló, desztilláló, hűtő-fűtő, stb. eszközökkel felszerelt 0.5-2 l térfogatú üveg vagy fém reaktor. Egy ilyen, a tanszéki laboratóriumunkban kialakított reaktor struktúráját mutatjuk be az 1.5. ábrán (Chován et al., 2006). A rendszeren az alábbi műveletek végezhetők el:
 - o reagáltatás: különböző típusú reakciók megvalósítása, előre definiált körülmények között,
 - o fűtési, hűtési műveletek: hűtés, fűtés adott hőmérsékletre vagy adott időprogram alapján,
 - o adagolás: egy vagy több komponens adott sebességgel történő adagolása,
 - o forralásos műveletek: refluxáltatás, illetve desztilláció,

recirkulációs elven működő Berty-reaktort emeljük ki (Berty *et al.*, 1989; Chován, 1992; Berty, 1999; Chován *et al.*, 2000b).

- mikroreaktorok: a mikroreaktorok a mikrofluidikai eszközök családjába tartozó, a mikroelektronikai gyártástechnológia módszereivel, üveg, műanyag, fém, kerámia alapanyagokból előállítható mikrocsatornás eszközök. Fő jellemzőjük a rendkívül kis méret (legalább 1 dimenzió 1 mm alatt); ebből fakadóan intenzív hő és tömegátadás és nagyon pontosan szabályozható körülmények biztosíthatók. Mivel ugyanazon a lapkán egyszerűen integrálhatók a különböző lépéseket megvalósító mikro-műveleti egységek valamint a szükséges analitikai és szabályozó elemek, ezek az eszközök nagyon jól használhatók a kinetikai paraméterek tervezett kísérletsorozatokkal történő meghatározására, mind homogén, mind heterogén fázisú esetekben. A már működő és a potenciális vegyészmérnöki és biomérnöki alkalmazások körét foglalja össze Jensen (2000) valamint Chovan és Guttman (2001, 2002a).
- Félüzemi szint: elsősorban a technológia-fejlesztési lépésben kap szerepet. Általában egy megfelelően műszerezett és automatizált reaktor rendszer a megfelelő kiegészítő elemekkel (keverő, adagoló alrendszer, hűtő-fűtő alrendszer, kondenzátor, szedők, vákuum rendszer), a termék jellegétől függően, néhány 10 l-től néhány 100 l-ig terjedő térfogatú reaktorról. Ilyen, 50 l térfogatú, automatizált félüzemi reaktort építettünk ki tanszékünkön is, elsősorban a szakaszos irányítási feladatok kutatásának céljára (Nagy, 2005).
- Üzemi szint: a félüzemi szintnél megfogalmazott kiépítettségű, de a gyártás volumenének megfelelő méretű reaktor, néhány 100 l-től akár 100 m³-ig terjedő térfogattal. Az üzemi szintű eszközök célja alapvetően a termék előállítás, de szerepet kapnak a technológia fejlesztés befejező ill. követő fázisaiban is. Az 1.6. ábrán bemutatott szakaszos technológiai egység felépítése mind a félüzemi, mind az üzemi szint struktúráját jól tükrözi, eltérések elsősorban a méreteken és esetleg a műszerezésben vannak.



1.6. ábra A szakaszos technológiai egység felépítése

Az egyes szintek irányító rendszerével szemben követelmény, hogy a folyamatokat befolyásoló főbb technológiai paramétereket (hőmérséklet, nyomás, adagolás) az előírásoknak megfelelően, állandó értéken tartsák illetve az előírt program szerint változtassák, továbbá az eljárás lépéseinek végrehajtását receptúra-orientált módon, lehetőleg az előző pontban bemutatott S88.01 fizikai, eljárás irányítási ill. receptúra modelleket követve biztosítsák.

1.4. A fejlesztésben alkalmazott folyamatmérnöki eszközök

A szakaszos technológiák fejlesztésében a folyamatmérnöki CAPE (Computer Aided Process Engineering) eszközök legtöbbje szerepet kap. A CAPE általános ismérve a megfelelő matematikai modellek alkalmazása a technológiai rendszerek vizsgálatában a fejlesztés, tervezés és üzemeltetés valamennyi fázisában. Megkülönböztethetjük a CAPE módszereit, amelyek a számítógépes módszereket, technikákat és algoritmusokat foglalják magukba, és a CAPE eszközöket, melyek ezen módszerek szoftver formájában történő leképezései különböző alkalmazási célokra (Braunschweig and Gani, 2004).

A folyamatmérnöki feladatok főbb területei a következők:

- Kutatás-fejlesztés: a termék, eljárás ill. technológiai rendszer fejlesztése.
- Tervezés: a technológiai rendszer és elemeinek (készülék, eljárás, irányítás) tervezése.
- Üzemeltetés: a technológia irányítása, ütemezése, diagnosztikája.

Az alkalmazott modellt relációs rendszernek tekintve a folyamatmérnöki feladatokat a következő módon osztályozhatjuk:

- A modell a vizsgált technológiai rendszer matematikai leírása: $M := \langle v, f \rangle$ (változók, összefüggések). Változói tovább bonthatók: bemenet (u), kimenet (y), paraméterek (p).
- A vizsgálati módszer: az M modell alkalmazása a technológiai objektummal kapcsolatos kérdések megválaszolása során.
- A feladatok osztályozása a modell alkalmazása alapján:
 - analízis (szimuláció): $u, p \Rightarrow y$
 - tervezés: $u, y \Rightarrow p$
 - irányítás: $p, y \Rightarrow u$

A CAPE eszközök a technológia teljes életciklusában („life cycle” megközelítés) alkalmazást nyernek. Az alkalmazott modell ily módon, a megfelelő eszközök alkalmazásával végigkíséri a technológia „életét”, biztosítja megfelelő konzisztenciát (információ átvitel) és az ismeretek maximális kiaknázását (Lien and Perris, 1996).

A termék $\rightarrow$ technológia fejlesztés $\rightarrow$ termelés tervezés, ütemezés $\rightarrow$ üzemeltetés $\rightarrow$ piac láncolatot párhuzamosan végig kísérik a megfelelő mérnöki feladatok, úgy mint, a termék tervezés, a folyamat szintézis, a technológia tervezés, a projekt irányítás, a folyamatirányítás és az üzem irányítás. Ezen feladatokhoz köthetők a megfelelő CAPE eszközök, nevezetesen a molekula-modellező eszközök, a technológia szimulátorok, az eljárás és technológia tervezés eszközei, és az üzemi információs rendszerek (Mayer and Shoenmakers, 1998).

A CAPE eszközök közül csak a témához kapcsolódó néhány fontosabb kategóriát emeljük ki a következőkben:

- Molekula szimulációs eszközök: a molekulatervezés célja egy adott tulajdonságokkal bíró molekula struktúrájának meghatározása. A feladat tulajdonképpen az adott molekula struktúrából kiinduló klasszikus termodinamikai tulajdonságbecslő technikák inverze (pl. CAMD).
- Flow-sheeting szimulátorok: A folyamatos technológiákkal kapcsolatos feladatok megoldásának alapvető eszközei. A technológiai rendszer állandósult állapotának vizsgálatát szolgálják. Alapvetően a műveleti egységek folyamatábrának megfelelően történő összekapcsolásával történik a modellépítés. A gyakorlatban legelterjedtebb ilyen eszközök az Aspen Plus, a HYSIM, a PRO II és a ChemCAD.
- Dinamikus szimulátorok: a technológiai rendszer dinamikájának leírását szolgáló eszközök. A szakaszos technológiák vizsgálata mellett a folyamatos technológiák tranziens problémáinak kezelését is szolgálják. A korszerű dinamikus szimulátorok esetében a modellépítés szintén folyamatábra alapú (pl. HYSYS, Aspen Dynamics). Kifejezetten szakaszos technológiák vizsgálatára szolgáló eszköz a BATCHES szimulátor, amely hibrid (folytonos-diszkrét) technikát alkalmazva kezeli a technológiai berendezéseket és a receptúrákat.
- Általános célú szimulációs eszköznek is tekinthető a Matlab/Simulink tudományos és mérnöki programcsomag, amely elsősorban dinamikus szimulációs feladatok megoldására alkalmazható, mind az apriori, mind az aposteriori modellezési technikákat támogatva. Számos kiegészítése közül a szabályozástechnikai, identifikációs, optimalizálási és mesterséges intelligencia eszközöket érdemes kiemelni.
- A numerikus áramlástani (CFD) programcsomagok a geometriai térben lejátszódó különböző folyamatok (termikus, áramlástani, kémiai, stb.) részletes vizsgálatát szolgálják. Így pl. hőátadási, keveredési, kémiai jelenségeket a térben inhomogén viszonyok mellett. Az alkalmazott megoldási módszer a geometriai tér elemi részekre történő felosztására épül. Ilyen eszközök pl. a FLUENT, CFD-ACE és a COMSOL MultiPhysics (FEMLAB).
- A fentiek mellett érdemes megemlíteni a különböző optimalizálási programcsomagokat, az üzemeltetésben nagy jelentőséggel bíró folyamatirányítási

szoftvereket és a technológiákból származó nagy tömegű adat feldolgozására alkalmas, pl. adatbányászati eszközöket (Németh, 2005).

A bemutatott eszközöket módszereket értékelve megállapítható, hogy a CAPE eszközök igen széles köre áll a fejlesztő mérnök rendelkezésére, azonban ezek egységes és szisztematikus alkalmazása nem kidolgozott. Különösen igaz ez a szakaszos technológiák esetében, ahol az említett módszerek alkalmazása inkább akadémiai jellegű, a gyakorlatban felmerülő – hiányos és bizonytalan információk alapján megoldandó – problémák kezelésére csak megfelelő kutatások és vizsgálatok elvégzése ill. megfelelő módszertan kidolgozása esetén használhatók.

A tendencia modellek alkalmazása

A problémák kezelésére a legkülönbözőbb modell-típusokat használják, s ezek alkalmazástechnikája a legtöbb esetben kellően kidolgozott. Jelen dolgozatban a tendencia modellek használatát hangsúlyozzuk, amelyek a fizikai kémiai törvényszerűségeket pontosan visszatükröző elméleti (a priori) modelleken alapulnak, de figyelembe veszik a vizsgált objektumról rendelkezésre álló információk (mérési adatok) részletességét is. Megalkotásukhoz modellredukciós ill. aggregációs módszerek is felhasználhatók. A tendencia modellek használatának fontosabb indokai a következők:

- A részletes modell túlságosan komplikált (az adott feladathoz képest).
- Sok a priori jellegű paramétere van.
- Bizonyos problémákra alkalmazva, a modell hiba, még adekvát modell és pontos paraméterek esetén is jelentőssé válhat.
- Irányításnál az inverz modellen alapuló szabályozó algoritmusok nagyon érzékenyek a modell hibára.

A vizsgálataink középpontjában álló kinetikai modellek kezelésére különösen alkalmas a tendencia modell koncepció, mivel a nagy számú reakció általában egy komplex, egymást követően és párhuzamosan is lejátszódó folyamatokat tartalmazó rendszert alkot. Ez túl sok meghatározandó paramétert tartalmazó kinetikai összefüggés rendszerhez vezet. Az egyszerűsítéseknél alkalmazott kvázi-stacionaritás módszerénél az erősen reaktív közti termékek elhagyásával operálhatunk, míg a kvázi-

egyensúlyi módszernél az egyensúlyi állandó bevonásával eliminálhatjuk pl. a nem mérhető komponenseket a kinetikai modellből (Tironnen and Salmi, 2003).

A tendencia modellezési stratégia elemei az alábbiak (Filippi-Bossy *et al.*, 1989):

- Minden lehetséges és megbízható, rendszerre vonatkozó információt célszerű felhasználni.
- Kialakítható egy evolúciós megközelítés az optimalizálásra (a rendszer tervezéséhez ill. működtetésére):
 - időfüggő koncentráció adatokra nem számíthatunk,
 - legfeljebb csak közelítő reakciómechanizmus és kinetikai modell ismert,
 - a reaktorbeli kezdeti koncentráció adatok ismertek,
 - a betáplálási adatok ismertek vagy mértek,
 - a releváns végső koncentrációk mérhetők vagy becsülhetők,
 - a reaktor hőmérséklet, mint időfüggvény mért,
 - a hőátzármaztatási koefficiensek becsülhetők, mivel az entalpia mérleg pontosan megalkotható.

A tendencia modellezés során nem kell mindent tudnunk a rendszerről, de amit (pontosan) tudunk, azt fel kell használni. A tendencia modellek és a bennük rejlő mérnöki intuiciónak alkalmazásának alternatívája a szakirodalomban az algoritmikus modellredukciós módszerek alkalmazása. Ezen módszerek alkalmazása a szakaszos technológiák esetében az elvégezhető kísérletek száma és a mérések bizonytalansága miatt nehézségekbe ütközik, ilyen jellegű eredményekről publikáció ismereteink szerint nem is jelent meg.

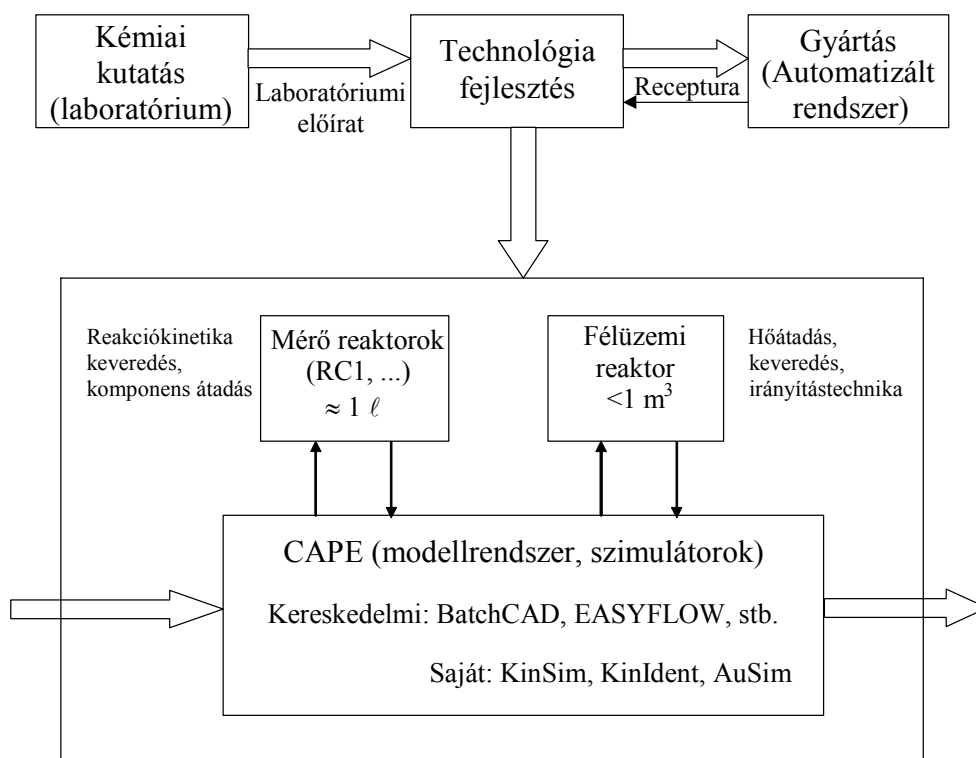
2. A kinetikai modellek szerepe a szakaszos technológia-fejlesztésben

A finomkémiai, gyógyszergyári, élelmiszeripari rugalmas technológiák tipikus eleme az adagolókkal, szedőkkel és kondenzátor feltétellel ellátott fűthető-hűthető autokláv, amely megfelelő rugalmassága által egy sor művelet (termikus műveletek, reagáltatás, kristályosítás, extrakció, stb.) elvégzésére alkalmas. A piaci igények állandó változása (a termékre, a mennyiségre, illetve a termékminőségre vonatkozóan), valamint a dokumentáltság iránti igények növekedése egyre inkább kikényszerítik ezen technológiák automatizálását. A technológia tervezést és az irányítást integráltan kell kezelni, ennek eszköze az objektum modellje. Jelen kutatás egy, a tervezési és irányítási problémák megoldását a részletes vegyészmérnöki modellre alapozó, általános megközelítés kidolgozásának folyamatába illeszthető. A részletes vegyészmérnöki modell az adott technológia minden lényeges tulajdonságát magába foglalja, illetve időben "összegyűjti" (időben bővülő ismeretek, információk konzisztens halmaza).

A szimulációs módszerekre épülő technológiafejlesztési megközelítés részletes információs modelljét a 2.1. ábra szemlélteti. A technológiafejlesztésnek az előző fejezetben felvázoltak szerint az alábbi három nagyobb területe alakult ki:

- Kémiai kutatás: A gyártás kémiai lehetőségeit tárja fel, és – az alapanyagok beszerezhetősége valamint a gazdaságosság figyelembevételével – a gyártás alapvető műveleteit határozza meg.
- Technológia-fejlesztés: Cél a gyártási receptúra kidolgozása és az egyes technológiai lépések, fázisok kockázatának meghatározása.
- Gyártás: A fejlesztés eredményeképpen kapott gyártási receptúra alapján a termék előállítása próbaüzem során, és a kísérleti gyártási tapasztalatok figyelembevételével a receptúra esetleges korrekciója.

Az információátvitel eszköze a modell, így az végigkíséri a technológiát a teljes életciklusán (life-cycle megközelítés).



2.1. ábra A fejlesztés menete a laboratóriumtól a gyártásig.

Mind a tervezésben, mind a modellalkotásban nagy szerepe van a dekompozíciónak, illetve a koordinációnak. Ennek megfelelően a méretnövelésnél, a laboratóriumi és a közbülső szinteken nem a kialakítandó végső technológiai megoldás szempontjait, hanem a dekomponált technológia egyes részfolyamataira vonatkozó információszerzés szempontjait kell követni. A laboratóriumi szinten a technológia mikrofolyamatainak (kémiai reakció, kristályosítási göcképződés, szemcseméret növekedés, stb.) sebességi egyenleteit kell identifkálni. A közbülső szintek az áramlástan modellek meghatározását szolgálják. Az alsóbb szinteken a fizikai mérésekkel alátámasztott ismeretek a technológia modellben szintetizálhatók, amely a gyártási receptúra tervezésének is az alapja (Damian *et al.*, 2002).

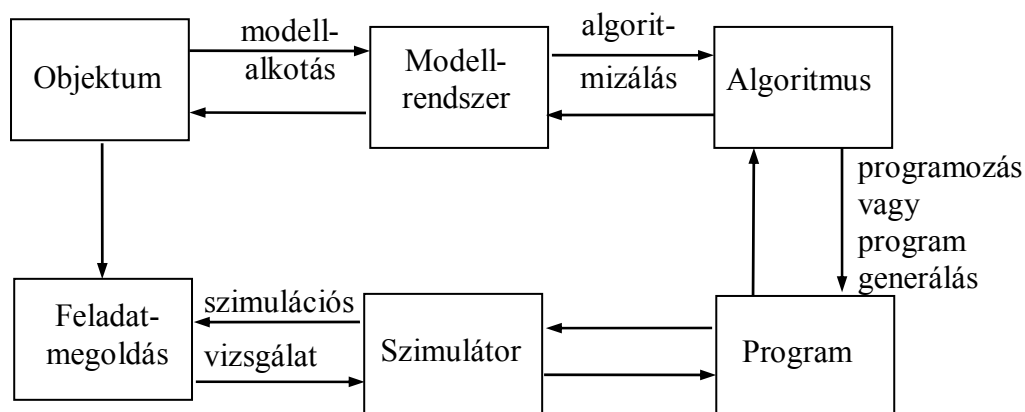
2.1. A modellezési módszer bemutatása

A számítógépek elterjedésével a matematikai modellezés és a számítógépes szimuláció elterjedt eszközzé vált a különböző mérnöki területeken. Ma már nem az a kérdés, hogy modellezhető-e valamilyen objektum, hanem inkább az, hogy milyen

típusú modell segíti leghatékonyabban az adott konkrét információs környezetben az adott konkrét feladat megoldását?

Az alkalmazott modellek palettája a modellezett objektum struktúráját is részleteiben visszatükröző fizikai-kémiai jelentést hordozó paramétereket tartalmazó apriori modellektől, az input-output méréseken alapuló aposteriori (fekete doboz) modellekig terjed. Ez utóbbiak paramétereinek nincs fizikai értelme, csupán a mérési adatokkal definiált objektum kellő pontosságú leírását szolgálják. Nem korlátozza a modellek alkalmazhatóságát az információszegény környezet sem, sőt a csak verbálisan megfogalmazható tények is modellek formájában kezelhetők, vagy modellek részeivé tehetők (Szeifert, 1991).

A dolgozatban a matematikai modellezés és az arra épülő probléma megoldás 2.2. ábrán bemutatott sémáját (Árva és Szeifert, 1981) követtem:



2.2. ábra A fejlesztés menete a laboratóriumtól a gyártásig.

A séma szerint először a technológiai objektum matematikai modelljét alkotjuk meg, figyelembe véve azt, hogy a modellezés célja a technológiafejlesztés támogatása. A modell a szükséges változókat és a közöttük fennálló összefüggéseket rögzíti. A következő lépés a számításokat lehetővé tevő algoritmus megalkotása. Ezen algoritmusra alapozva lehet a megfelelő számítógépes programot kialakítani, amelynek eredményeképpen létrejön egy számítógépes eszköz, a szimulátor, amely megfelelően alkalmazva segíti a megfogalmazott mérnöki – esetünkben technológiai fejlesztési – feladat megoldását.

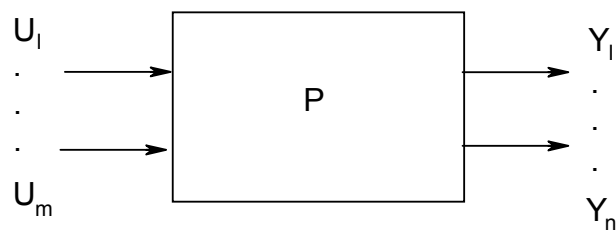
A technológiafejlesztéshez a rendszer adott részletességű apriori jellegű modelljét kell megalkotni. A modellek alapját a komponens- és entalpiatranszport egyenletei

alkotják, melyeket a vegyészmérnöki szakirodalomban közismert feltételek között alkalmazunk. A teljes rendszer ilyen szintű leírása azonban a különböző feltételezések és egyszerűsítések ellenére is bonyolult. A bonyolultság ellenszere ebben az esetben is a hierarchikus rendszerszemlélet, illetve a megfelelő modularitás alkalmazása (Szeifert és Árva, 1989).

A hierarchikus rendszermodellezés a következőket jelenti:

- a bonyolult *egészet* az egyszerűbb *részekre* bontjuk fel,
- az (összetett) egészet az egyes részekből és a részek közötti kölcsönhatásokból építjük fel.

A rendszer – fentieknek megfelelően – elemek hálózataként írható le, egy-egy elem pedig formálisan az alábbiak szerint modellezhető. Egy tetszőleges elem sémája látható a 2.3. ábrán. Ennek, mint objektumnak, a változói az $U_1, \dots, U_m$ (bemeneti) változók, a P paraméterek, az $Y_1, \dots, Y_n$ (kimeneti) változók. Az objektum $U_1, \dots, U_m, P$ változóit a F függvények az $Y_1, \dots, Y_n$ változókra képezik le. A modell az $U_1, \dots, Y_n$ változók és az F leképezések kettőse. Ha a bemeneti és paraméter változókból a függvényekkel minden kimeneti változó előállítható, akkor a modell zárt. A zárt modell az alapja a szimulációs algoritmusoknak illetve számítógépes szimulációs programoknak.



$$F: U_1 * \dots * U_m * P \longrightarrow Y_1 * \dots * Y_n$$

$$\text{Modell: } \langle U_1, \dots, U_m, P, Y_1, \dots, Y_n ; F \rangle$$

2.3. ábra Egy hálózati elem sémája

A továbbiakban konkrétan bemutatom egy szakaszos gyártócella hierarchikus modelljét, amely megállapításom szerint a legalkalmasabb a kitűzött feladatok megoldásának segítéséhez.

2.1.1. A modellezési célkitűzések

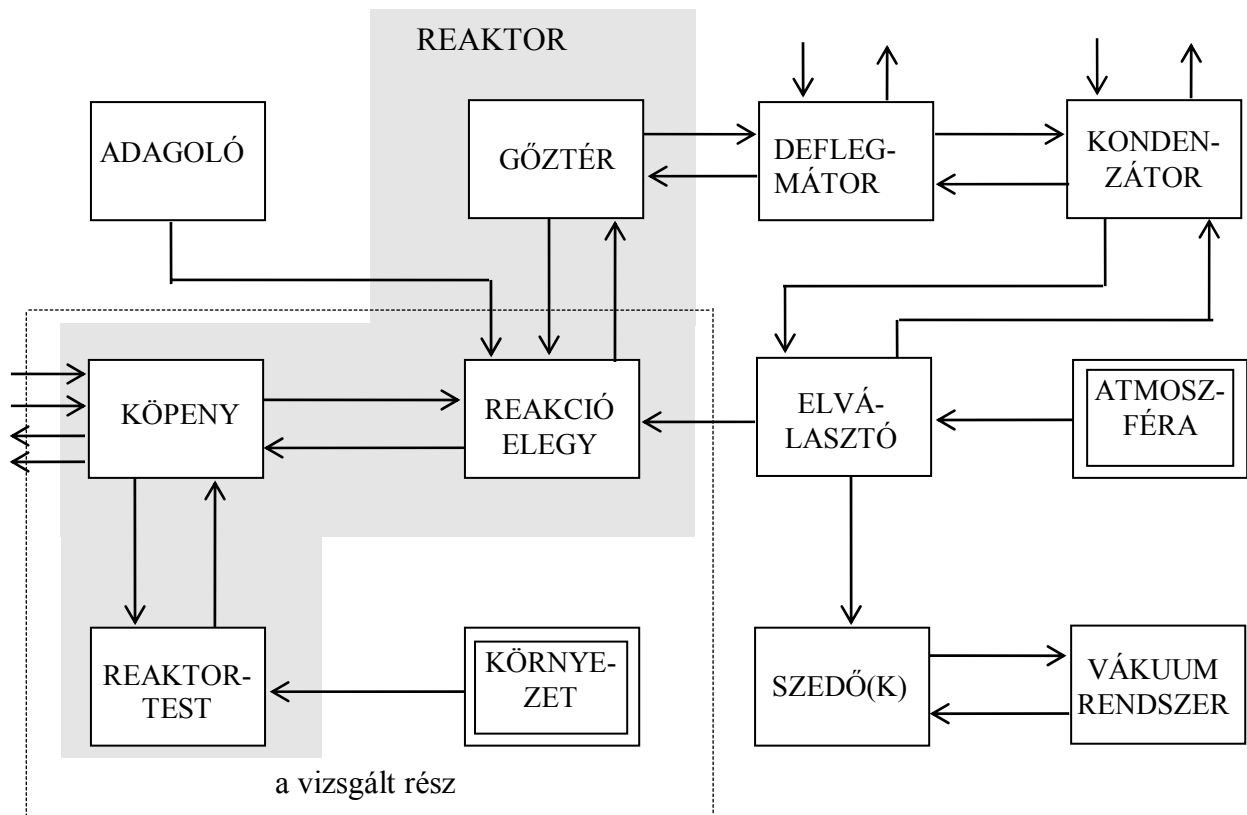
A szakaszos technológia-fejlesztés céljára megalkotandó modell rendszerrel szembeni elvárásaink sok szempontból bővebbek, mint egy konkrét feladat megoldás megoldására készülő modell esetében. Ezeket a specialitásokat az alábbiakban foglaljuk össze:

- Egy technológia flexibilis jellege megkívánja, hogy gyorsan és hatékonyan tudjuk újabb technológiai eljárások lépéseit leképezni.
- Biztosítani kell a technológia-fejlesztés különböző szintjein megszerzett információk átvitelét a technológia-fejlesztés szintjei között, beleértve a laboratóriumban meghatározott kinetikai információk alkalmazását a félüzemi és üzemi szinteken és hasonló módon az üzemi vagy félüzemi szinten szerzett információk visszacsatolásának lehetőségét.
- A modellnek tükröznie kell a technológia fejlesztés szempontjából meghatározó valamennyi paraméter hatását (műveleti idő, hőmérséklet, stb.).
- Le kell képezni a modellben a tényleges technológiai rendszer irányítástechnikai megoldásait és üzemeltetési korlátait, hogy az üzemeltetési stratégiák illetve a biztonságtechnikai szempontok is vizsgálhatóak legyenek.
- A modell kialakításakor figyelembe kell venni a rendelkezésre álló fejlesztési infrastruktúra adottságait, konkrétan az adatgyűjtési, mérési és analitikai lehetőségeket.

2.1.2. A szakaszos technológiai rendszer dekompozíciója

A fejlesztés mindhárom szakaszában a teljes gyártás, gyártási fázisok időbeli sorára dekomponálható. A szakaszos rendszerek üzemeltetésével kapcsolatos strukturális modelleket az 1.2. fejezetben bemutatott ISA S88.01 ill. MSZ EN 61512-1 (2002) szabvány definiálja. Ezen modellek alkalmazása nem csak az irányítástervezésben, hanem a technológia életciklusának minden fázisában szükséges, a tervezéstől az üzemeltetésig. Akármelyik gyártási fázist is ragadjuk ki a gyártási sorból, annak objektuma elsősorban a fűthető-hűthető autokláv vagy esetleg más

technológiai egység lehet. A berendezéselemek közötti (információs) kapcsolatokat a 2.4. ábrán definiáljuk.

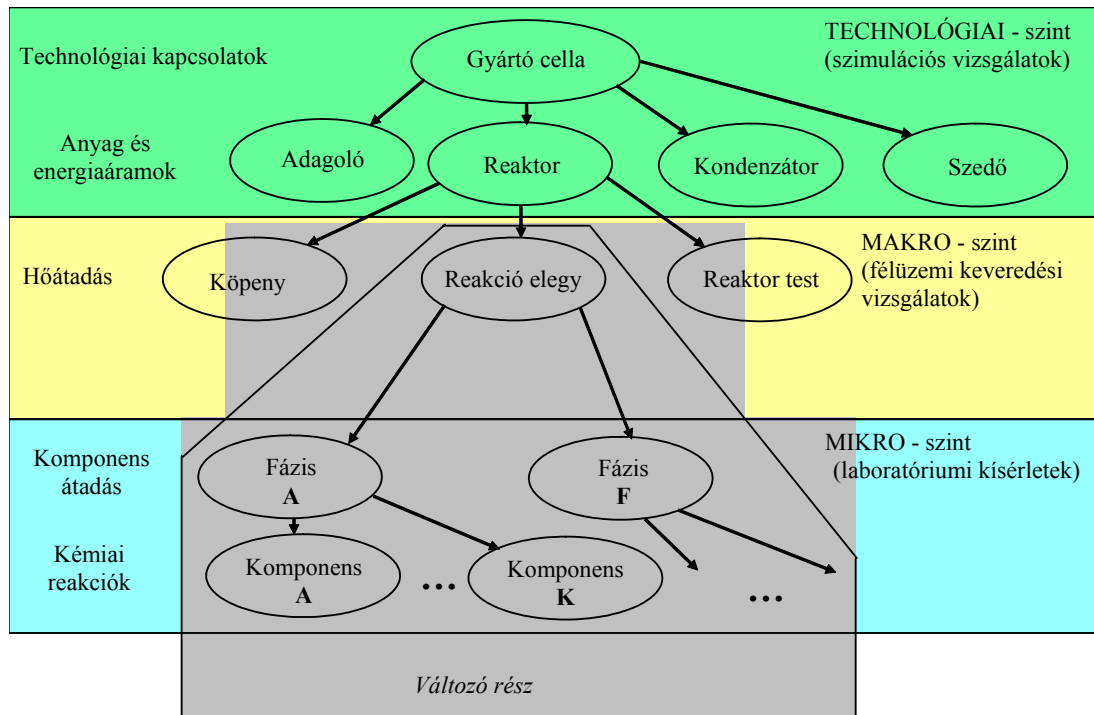


2.4. ábra A rendszer elemei közötti információs kapcsolatok

Bármely rész modellrendszere a következő összetevőkből állítható össze:

- Kinetikai modell
- Komponens átadási modell
- Hidrodinamikai modell (fáziskeveredés)
- Hőátadási modell (kiegészített: kondenzátor stb.)

A fejlesztési modellt úgy kell megalkotni, hogy az alkalmas legyen a fejlesztés különböző szintjei közötti információátvitelre. Esetemben a vizsgálat tárgya az egyes szinteken a lejátszódó technológiai folyamatokról szerzett információ átvitele és ennek megfelelően a berendezéselemek belső terét tovább bontottam a komponens átadási és kémiai folyamatok leírásához szükséges termodinamikai fázisok és kémiai komponensek szintjéig. Ezt a hierarchikus dekompozíciót szemlélteti a 2.5. ábra.



2.5. ábra. A rendszer struktúrája.

A megfelelő bonyolultságú és információ tartalmú modell megalkotása végett a technológiai rendszerben lejátszódó folyamatokat két hierarchia szintre kell bontani :

- Mikro szint: A berendezések egy geometriai pontjában a homogén fázisban végbemenő jelenségek összessége.
- Makro szint: Az egyes berendezésekben lejátszódó jelenségek összessége.

A reaktortér a termodinamikai fázisokra dekomponálható (ami természetesen nem azonos a gyártási fázisokkal). Homogén folyadék fázisú reakciónál, a forráspont alatt, egy folyadékfázisról van szó. Ha a forralás, párolgás is szerepet játszik a technológiában a folyadékfázis mellett, a gőzfázis definíciója is szükséges (pl. desztilláció). Extrakciónál legalább két folyadékfázis definiálendő, kristályosításnál pedig a szilárd fázis is megjelenik. Gázbuborékoltatásnál a gőzfázis mellett akár a gázfázis is megjelenhet. A fázisok külön-külön, alkotó kémiai komponenseikre dekomponálhatók. A fenti struktúrát tekintve, a kémiai reakciók a komponensek közötti kölcsönhatásként értelmezhetők, fázisonként külön-külön. A kémiai reakciók a reakciómechanizmussal és az egyes reakciók reakciósebességi egyenleteinek megadásával definiálhatók. Az utóbbi, a kémiai egyensúlyi összefüggéssel és a reakciókinetikai paraméterekkel adható meg.

A fázisok közötti komponens átadás (forralás, abszorpció, kristályosítás) a fázisok közötti kölcsönhatásként értelmezhető, melynek sebessége az egyensúlyi összefüggéssel (Henry-törvény, stb.) a kinetikai paraméterrel (pl. komponens átadási tényező) és az átadási felülettel határozható meg. A hőátadás a reaktortér és a köpeny közötti kölcsönhatás eredménye, a folyamat hajtóereje a két hőmérséklet különbsége.

A fenti struktúra (5. ábra) nem tükrözi a különböző részek komponens tömeg, energia és impulzus geometriai térbeli eloszlásait, amelyek a keverés, keveredés eredményeképpen igen különbözőek lehetnek, s ez a fejlesztési folyamatban nagy szerepet játszhat. A jól kevert, „üstszerű” berendezésben az adott fázis homogénnek tekinthető, ami azt jelenti, hogy állapotváltozóinak értéke nem függ a geometriai tértől (a tér minden pontján ugyanaz az értéke) és így koncentrált paraméterű modellek alkalmaztam. A szabályozatlan inhomogenitás ugyanakkor az üzemeltetésben gondot okozhat (pl. reaktorelfutás), a méret növelésénél pedig az információátvitelt nehezíti.

A javasolt dekompozíciós séma legfőbb előnye, hogy a szakaszos technológiák felépítésének és működésének megfelelően a technológiai berendezések belső terében lejátszódó kémiai folyamatok leírása különválasztható a többi berendezéselemhez kötődő termikus vagy áramlástani folyamatok leírásától. Megállapítottam, hogy ez utóbbiak a technológiában vagy a fejlesztési infrastruktúrában adott és általában rögzített paraméterekkel bíró fizikai elemekhez köthetőek és így egy jól körülhatárolható fix modellrendszerként adhatóak meg. A belső térben lejátszódó folyamatok a konkrét gyártáshoz illetve annak technológiai műveleteihez kötődnek, így a termék ill. technológiai eljárás specifikus változó részként vizsgálhatóak.

A következőkben ennek a változó résznek a mikro szinten történő leírásához szükséges ún. kinetikai modellt definiálom.

2.1.3. A reakciókinetikai modell formalizálása

A reaktortér egy termodinamikai fázisára vonatkozó, a reakciókinetikai viszonyokat tükröző modellje a megfelelő tömeg és komponensmérlegek valamint a reakcióhő egyenletének felírásával adható meg.

A módszer középpontjában álló matematikai modellt általában térfogat, térfogatáram és mólkoncentráció rendszerben írtuk fel. A laboratóriumi és üzemi

mérések leírásai valamint a receptúrák részletesebb elemzése alapján megállapítottam, hogy – elsősorban a felhasználó szempontjait figyelembe véve – tömeg, tömegáram és tömegtört alapon kell felírni az alkalmazott reakciókinetikai modellt. Ily módon a már említett receptúrák adatai és a laboratóriumi elemzések eredményei konverzió nélkül használhatók és ugyancsak kiküszöbölhetők a sűrűségváltozásokból eredő hibák.

A **reaktor tömegmérlege**:

$$\frac{dm(t)}{dt} = \sum_{l=1}^p B_l(t) \quad (1)$$

ahol $m(t)$ a reaktor töltetének tömege, t az idő, $B_l(t)$ a reaktorba belépő (pozitív érték) illetve kilépő tömegáram (negatív érték), p az áramok száma.

Az egyes **komponenstömegekre** felírt mérlegek:

$$\frac{dm_j(t)}{dt} = \sum_{l=1}^p (B_l(t)x_{Blj}(t)) + M_j m(t) \sum_{i=1}^n (\mu_{ij} r_i(t)), \quad j = 1, \dots, s \quad (2)$$

ahol $m_j(t)$ a j . komponens tömege, M_j a j . komponens móltömege, x_{Blj} a j . komponens tömegtörtje az l . be- vagy kilépő áramban, s a komponensek száma a rendszerben, $r_i(t)$ a reaktorban lejátszódó i . reakció sebessége, n a rendszerben lejátszódó reakciók száma, μ_{ij} a j . komponens sztöchiometriai együtthatója az i . reakcióban (a keletkező komponensekre pozitív, a fogyókra negatív szám).

A **reakcióhő** az alábbi egyenlettel adható meg:

$$\frac{dQ_r(t)}{dt} = m(t) \sum_{i=1}^n (\Delta H_{ri} r_i(t)) \quad (3)$$

ahol $Q_r(t)$ a rendszerben lejátszódó reakcióban az adott időpontig felszabaduló vagy elvont hő, ΔH_{ri} az i . reakció reakcióhője. Kiemelendő, hogy ez esetben, nem a reakcióelegyre felírt mérleget tekintem, hanem kizárólag a reakció által termelt vagy elvont hőáramot határozom meg.

A **reakciósebességeket** az érintett komponensek rendűségének megfelelő hatványok szorzataként írtam le:

$$r_i(t) = k_i \prod_{j=1}^s x_j^{\gamma_{ij}}(t), \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

ahol k_i az i . reakció sebességi állandója, x_j a j . komponens tömegtörtje, γ_{ji} a j . komponens rendősége az i . reakcióban (zérus, ha a komponens a reakció sebességét nem befolyásolja). Megjegyzendő, hogy ebben a formában a reverzibilis reakciók sebességét két irreverzibilis reakció sebességének összegeként fejezhetjük ki. Ez a leírási mód a klasszikus reakciókinetikai modelleknek megfelelően az elemi reakciók leírására vonatkoztatható, azonban vizsgálataim azt mutatták, hogy a gyakorlatban igen széles körben (akár homogén akár heterogén fázisú, nem elemi reakciók esetében is), nagy megbízhatósággal alkalmazható megfelelő kinetikai mérésekből identifikált paraméterekkel.

A sebességi állandók hőmérsékletfüggését az Arrhenius egyenlet segítségével írhatjuk le:

$$k_i = k_{0i} e^{-\frac{E_{Ai}}{RT}}, i = 1, \dots, n \quad (5)$$

ahol k_{0i} az i . reakció pre-exponenciális tényezője, E_{Ai} az i . reakció aktiválási energiája, R a gázállandó, T a reaktortér hőmérséklete.

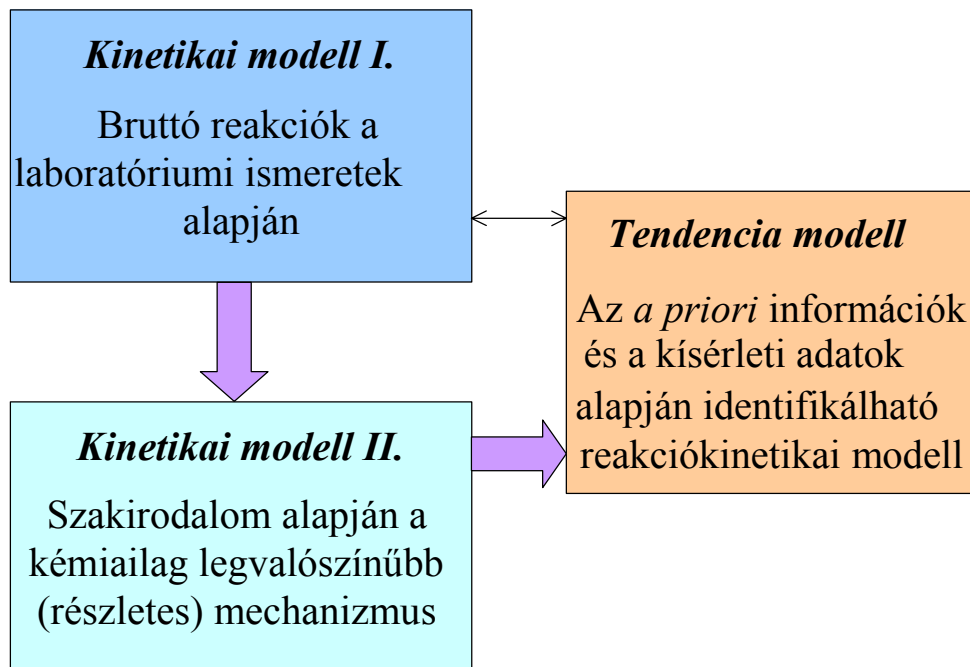
Az egyes **komponensek tömegtörtje** a komponenstömeg és a teljes tömeg ismeretében számítható:

$$x_j = \frac{m_j}{m}, \quad j = 1, \dots, s \quad (6)$$

Megjegyzendő, hogy a reakció sebességek ily módon történő megadása már nem triviális módon ekvivalens a mólkonzentrációkkal felírt sebességi egyenletekkel. Esetemben azonban a vizsgált reakciók jellemzően nem járnak jelentős sűrűségváltozással, illetve az esetleg ebből eredő torzulások a technológia fejlesztés szempontjából nem meghatározóak, a sebességi egyenletek koncentrációfüggésének jellege (tendenciája) nem változik.

2.2. A tendencia modellek alkalmazása

A kinetikai modell (mikro szint) modellezésének dolgozatomban alkalmazott lépéseit az alább látható sémán követhetjük (2.6. ábra).



2.6. ábra. A kinetikai modellalkotás lépései.

A kiindulási alapot egy részletes mechanizmusra vonatkozó elképzelés szolgáltatja. A modell definíciója során az alábbiakat kell figyelembe venni:

- minden olyan termodinamikai fázis definiálása, amely a jelenségek adott pontosságú leírásában szerepet játszik,
- minden egyes termodinamikai fázisban, azon kémiai komponensek megadása, amelyek a leírásban aktív szerepet játszanak,
- fázisonként a kémiai reakciók definiálása, a reakciósebességi egyenletek, ill. reakcióhők megadásával,
- több fázis esetén a fázisok közötti komponens átadás definiálása.

Vizsgálataim alapján a modellezés során egy információszegény környezetben vagyunk kénytelenek dolgozni, s ezért a részletes kinetikai modell általában nem identifikálható. Ez a probléma az ún. tendencia modell értelmezésével kezelhető. A tendencia modell fejlesztőmérnöki szempontból „optimális” méretű, a meghatározó folyamatokat és komponenseket adekvátan tartalmazó modell. A továbbiakban a

tendencia modell fogalma alatt olyan kinetikai modellt értek, amely a kitűzött vizsgálati célokat figyelembe véve a lehető legkevesebb fázis, komponens és reakció bevonását igényli, azaz ezek számának bővítése már nem javítja az objektum érintett tulajdonságainak leírását, viszont csökkentésük már akadályozza a modellnek a kitűzött vizsgálatokban való alkalmazhatóságát. Ez a megfogalmazás egyben a modell adekvátságának fogalmát is érinti, mivel a modellt akkor tekinthetjük adekvátnak, ha a konkrét rendszer tulajdonságait a kitűzött kutatási céloknak megfelelően tükrözi, ilyen értelemben a modell adekvátságának számszerűsítését sok esetben a kutató minőségi értékelése is helyettesítheti.

A modell méretének csökkentése során, gyakran az alábbi modell redukciós elvek alkalmazását vezettem be:

- kulcskomponensek kiválasztása,
- meghatározó folyamatok kiválasztása,
- analitikai lehetőségek figyelembevétele a reakciók ill. komponensek kiválasztásánál,
- hiányos reakció egyenletek alkalmazása.

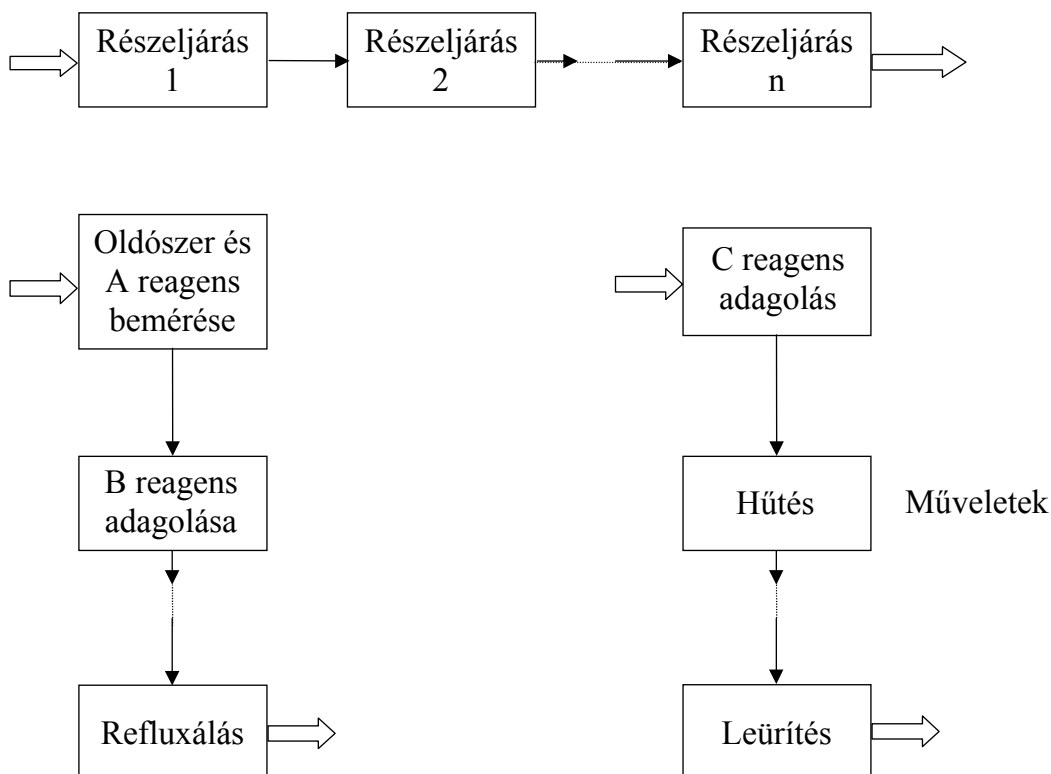
Megállapítottam, hogy a javasolt lépések következetes alkalmazásával, olyan identifikálható paramétereket tartalmazó modellt kapunk, amelyben a változók és egyenletek száma lényegesen kisebb lehet, mint a részletes modell változóinak és egyenleteinek száma.

A tendencia modell alkalmazásának módszerét a következőkben egy ipari példa vizsgálatának kapcsán mutatom be.

2.3. Hatóanyag gyártó eljárás kinetikai modellje

A következő ipari technológia vizsgálata egy összetett hatóanyag gyártó eljárás példáján szemlélteti a tendencia modell kidolgozásának lépéseit. A teljes eljárást - a korábban bemutatott S88.01 szabvány fizikai, folyamat és eljárás modell koncepcióját követve - időben ill. térben jól elkülöníthető rész eljárásokra bontottam fel és a továbbiakban az eljárást, mint rész eljárások időben sorosan ill. párhuzamosan összekapcsolt rendszerét tekintettem (ld. 2.7. ábra). Az alkalmazott felbontás lehetővé teszi, hogy a gyártást ne egyetlen összefüggő egészként tekintsük, hanem sokkal

könnyebben megoldható részproblémák sorára bontuk fel, s ez teszi lehetővé a különböző helyeken, ill. időkből „előállított” információk megfelelő integrálását.



2.7. ábra. A gyártási eljárás felbontása műveletekre

A következőkben elsősorban a modell alkotás lépéseit mutatom be, a lejátszódó folyamatok kémiai szempontból történő tárgyalása nem képezi a dolgozat tárgyát. Az egyes lépéseket, fázisokat ill. komponenseket megfelelően kódoltam. A példában vizsgált lépés kódolásánál az egyes komponensek kódjai minden esetben „R” betűvel kezdődnek, tehát magát az eljárást is ugyanígy, „R” kóddal jelölöm. A következőkben bemutatom kiválasztott eljárás rész tendencia modell alkotásának menetét.

A vizsgált technológiai lépés („R”) egy 5 szakaszra bontható eljárás befejező lépése, amely folyamat-biztonsági szempontból kritikus és ezért a technológiai fejlesztés szempontjából különösen fontos. A konkrét technológiai lépés egy részjeljárás, azaz egy önmagában is komplex lépés sorozat, amelyet technológiai szempontból további műveletekre bonthatunk fel és ezt a felbontást kell az irányítási modell (receptúra) kidolgozásakor követni. Megállapítottam, hogy a lejátszódó kémiai folyamatok leírása szempontjából ez a dekompozíció már nem kívánatos és nem is előnyös, mivel az egyes folyamatok a jelenlévő komponensek koncentrációjának és a

technológiai körülményeknek megfelelően bármely művelet során lejátszódhatnak, másrészt ily módon ugyanazt a kompakt kinetikai modellt alkalmazhatjuk a rész eljárás bármely aspektusának vizsgálata során.

Az eljárás során két termodinamikai fázis van jelen: egy oldószeres folyadék fázis (F_1) és egy vizes folyadék fázis (F_2). Az kémiai eljárásfejlesztés során megállapítást nyert, hogy a 2 fő reakciót (termékképződés és a PB reagens maradékának elbontása) 2 jellemző mellékreakció kísérheti (az alapanyag illetve a termék bomlása). Az eljárás fontos jellemzője, hogy a két folyadékfázis közti komponens átadás elősegítésére, a főreakciókban sztöchiometriailag nem szereplő, ún. fázistranszfer katalizátor funkciókat ellátó két komponenst alkalmaznak (RE, RF). A bruttó reakciókat a 2.1. táblázatban foglaltuk össze. Ezen reakciók mindegyike összetett reakciómechanizmussal írható le, ezért a technológiai eljárás további vizsgálatához definiálnom kellett a meghatározó részreakciókat.

2.1.táblázat Az „R” technológiai lépés bruttó reakcióinak összefoglalása

Fő reakciók termékképződés reagens eltávolítás	$RA + RB + RC (+ RE, + RF) \rightarrow RT + RP$ $RB + 4 RC (+ RE, + RF) \rightarrow 3 RP + RU + 2 RV$
Mellékreakciók	$RA (+ RE, + RF) \rightarrow RW$ $RT (+ RE, + RF) \rightarrow RZ$
Komponensek nyersanyagok fázistranszfer kat. oldószer termék melléktermékek	RA, RB, RC RE, RF RS RT RP, RU, RV, RW, RZ
Reakciók száma	4
Komponensek száma	12

A valószínűsíthető részletes mechanizmust és a hozzátartozó kinetikai összefüggéseket a bruttó reakciókból kiindulva szakirodalmi források illetve szerves kémikus specialistákkal folytatott konzultációk alapján határoztuk meg. A részletes

modell elemeit a 2.2. táblázatban foglaltam össze. Ez a modell tartalmazza az ismert és várhatóan szerepet játszó összesen 12 részfolyamatot (a 2. egyensúlyi reakciót a (4) reakciósebességi egyenlet alapján 2 külön reakcióként írtam le). A komponensek nagy száma miatt ezen modell identifikálása azonban (analitikai és kísérleti munka szempontjából) igen költséges lehet.

2.2.táblázat Az „R” technológiai lépés részletes modelljének felépítése

Reakció		Sebességi egyenlet
1.	$RA + RI \rightarrow RT$	$r_1 = k_1 \cdot c_{RA} \cdot c_{RI}$
2.	$RB + RK \leftrightarrow RJ + RV$	$r_2 = k_{21} \cdot c_{RB} \cdot c_{RK} - k_{22} \cdot c_{RJ}$
3.	$RJ \rightarrow RI$	$r_3 = k_3 \cdot c_{RJ}$
4.	$RE + RI \rightarrow RO + RD + RQ$	$r_4 = k_4 \cdot c_{RE} \cdot c_{RI}$
5.	$RB + 4 RK \rightarrow RU + 3 RP + 2 RV$	$r_5 = k_5 \cdot c_{RB} \cdot c_{RK}$
6.	$RA + RK + RB \rightarrow RN$	$r_6 = k_6 \cdot c_{RA} \cdot c_{RB}$
7.	$RT \rightarrow RL + RM$	$r_7 = k_7 \cdot c_{RT}$
8.	$RA + 2 RB + 2 RK \rightarrow RR$	$r_8 = k_8 \cdot c_{RA} \cdot c_{RB} \cdot c_{RK}$
9.	$RT + RX \rightarrow RY + RE$	$r_9 = k_9 \cdot c_{RT} \cdot c_{RX}$
10.	$RA + RK \rightarrow RW + RE$	$r_{10} = k_{10} \cdot c_{RA} \cdot c_{RK}$
11.	$RT + RK \rightarrow RZ + RE$	$r_{11} = k_{11} \cdot c_{RT} \cdot c_{RK}$
Intermedierek		RI, RJ
Melléktermékek		RD, RL, RM, RN, RO, RP, RQ, RR, RY, RU, RV, RW, RZ
Reakciók száma		12
Komponensek száma		24

A korábban megfogalmazottak szerint a tendencia modellben elegendő a termék minőséget ill. a reakció sebességeket befolyásoló komponensek figyelembe vétele. Mindazon komponensek tehát, amelyek a későbbi folyamatokat vagy a minőséget nem befolyásolják az oldószer ill. a megfelelő fázis tömegében jelennek csak meg, önálló komponensként nem. Esetünkben ez a megállapítás a melléktermékekre igaznak tekinthető és ennek megfelelően a 4., 5., 6. és 7. reakciók esetében hiányos (azaz

jobboldalon nem definiált) reakció egyenleteket alkalmazhattam. Ilyen esetben meg kell adni, hogy a tömegmérleg korrekciója az érintett vagy másik fázisban történjen. Erre szolgál a 4. fejezetben tárgyalt KinSim szimulátor „elszámoló” vektora.

Az előzetes vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy az F_1 és F_2 fázisok között az RC ill. RK komponensek átadása nem tekinthető, gyors egyensúlyi folyamatnak, ezért ezt külön figyelembe kell vennünk (új 8. és 9. reakciók a tendencia modellben). Ezeket az átadási folyamatokat formálisan ugyanolyan sebességi egyenletekkel írtam le mint a kémiai reakciókat.

Az átadási tényező és az átadási felület szorzatát formálisan a k_i sebességi állandó képviseli. Az így kialakított tendencia modell felépítését a 2.3. táblázatban mutatom be.

2.3.táblázat Az „R” technológiai lépés tendencia modelljének felépítése

Reakció		Sebességi egyenlet
1.	$RA + RI \rightarrow RT$	$r_1 = k_1 \cdot c_{RA} \cdot c_{RI}$
2.	$RB + RK \leftrightarrow RJ + RV$	$r_2 = k_{21} \cdot c_{RB} \cdot c_{RK} - k_{22} \cdot c_{RJ}$
3.	$RJ \rightarrow RI$	$r_3 = k_3 \cdot c_{RJ}$
4.	$RE + RI \rightarrow$	$r_4 = k_4 \cdot c_{RE} \cdot c_{RI}$
5.	$RB + 4 RK \rightarrow$	$r_5 = k_5 \cdot c_{RB} \cdot c_{RK}$
6.	$RA \rightarrow$	$r_6 = k_6 \cdot c_{RA}$
7.	$RT \rightarrow$	$r_7 = k_7 \cdot c_{RT}$
8.	$RK \rightarrow RC$	$r_8 = k_8 \cdot c_{RK}$
9.	$RC \rightarrow RK$	$r_9 = k_9 \cdot c_{RC}$
10.	$RA + RK \rightarrow RW + RE$	$r_{10} = k_{10} \cdot c_{RA} \cdot c_{RK}$
11.	$RT + RK \rightarrow RZ + RE$	$r_{11} = k_{11} \cdot c_{RT} \cdot c_{RK}$
Intermedierek		RI, RJ, RK
Reakciók száma		12
Komponensek száma		13
Analitikai mérések		RA, RB, RT

Megjegyzendő, hogy vizsgálataim alapján mód van a keverés hatásának közelítő jellegű (empirikus) leírására is. A keverőt fiktív komponensnek tekintve, a fordulatszám relatív értékének megfelelő koncentráció érték alkalmazásával és a megfelelő parciális rendűség meghatározásával közelíthető a keverési intenzitás változás átadási tényezőre és felületre gyakorolt hatását.

Az előzetes kísérletek adatainak elemzése két további tényezőre világított rá:

- A 8. és 9. átadási folyamatokban meghatározó szerepe van a fázistranszfert elősegítő (felületaktív, stb.) komponenseknek (RE, RF). Ezek hatását a sebességi egyenletekben tehát figyelembe kell venni.
- A 10. és 11. reakciók lejátszódását az RB komponens jelenléte nagymértékben gátolja, hiányában viszont ezek a reakciók igen gyorsan, irreverzibilisen végbemennek. Ezt az inhibíciós hatást - tekintve, hogy ezek a reakciók jelentős hőeffektussal valamint az alapanyag és a termék fogyásával járnak - szintén le kell képezni a megfelelő kinetikai modellben.

Mind a két problémakör kezelhető lenne újabb részfolyamatok bevezetésével és ezek kinetikájának leírásával, azonban a modell identifikálása már ezen a szinten is nehézségekbe ütközik, tehát az ilyen irányú megoldás nem praktikus. Olyan megoldás alkalmazását vezettem be, amellyel ezek az elsősorban minőségi jellegű változásokat okozó jelenségek egyszerűen kezelhetők a hatványszorzat alakban adott sebességi egyenletben. Nevezetesen az ilyen folyamatok esetében célszerű egy párhuzamos mechanizmust elképzelni és ennek hatását a megfelelő koncentrációhoz adott *transzport konstans* értékkel reprezentálni, az alábbi formában:

$$(c_j(t) + p_{ij})^{\gamma_{ij}} \quad (7)$$

ahol c_j az j . komponens mól koncentrációja, p_{ji} a j . komponens transzport konstansa az i . reakcióban, γ_{ji} pedig a j . komponens parciális rendűsége az i . reakcióban. Megjegyezzük, hogy a p_{ji} transzport konstans egyensúlyi folyamatok esetén gyakorlatilag a negatív előjellel vett egyensúlyi koncentráció megfelelője, tehát a különbség tulajdonképpen az egyensúlytól mért távolság (hajtóerő).

Az előbbieknél megfelelően a 8., 9., 10. és 11. reakciók sebességi egyenletei az alábbiak szerint módosulnak (a keverés hatása nélkül):

$$r_8 = k_8 (c_{RE} + p_{8,RE})^{\gamma_{8,RE}} (c_{RF} + p_{8,RF})^{\gamma_{8,RF}} c_{RK} \quad (8)$$

$$r_9 = k_9 (c_{RE} + p_{9,RE})^{\gamma_{9,RE}} (c_{RF} + p_{9,RF})^{\gamma_{9,RF}} c_{RK} \quad (9)$$

$$r_{10} = k_{10} (c_{RB} + p_{10,RB})^{\gamma_{10,RB}} c_{RA} c_{RK} \quad (10)$$

$$r_{11} = k_{11} (c_{RB} + p_{11,RB})^{\gamma_{11,RB}} c_{RT} c_{RK} \quad (11)$$

Ahogy azt említettem ilyen esetekben a p_{ji} és γ_{ji} paraméterek minőségi jellegűek, így a tendencia modellben néhány kísérlet alapján, nagyságrendileg megbecsült paraméterek alkalmazása is megfelelő eredményt ad. Az inhibíciós hatás leírásánál ((10) és (11)) például elfogadható a $p_{10,RB} = p_{11,RB}$ és $\gamma_{10,RB} = \gamma_{11,RB}$ feltételezés, mivel a két folyamat minőségileg azonosnak tekinthető.

Megjegyzendő, hogy a leírásban csak azokat a komponenseket vettem figyelembe, amelyek a termékkeletkezés szempontjából "aktív" szerepet játszanak. Az aktív szerepet nem játszó komponenseket az oldószer tömegéhez soroltam. Hasonló módon eljárva, a nagy feleslegben jelenlévő, gyakorlatilag állandó koncentrációjú komponenseket a kinetikai modellben nem vettem figyelembe, azaz parciális rendűségük zérus.

A bemutatott hatóanyag gyártási rész eljárás itt definiált tendencia modelljével fogom illusztrálni a tendencia modell identifikálásának menetét a 3. fejezetben, valamint a technológia fejlesztés szimulációs módszerének alkalmazási lehetőségeit az 5. fejezetben.

3. A kinetikai modellek identifikálása

A kinetikai modellek identifikálása, beleértve az előző fejezetben bemutatott részletes és tendencia modelleket is, a struktúrát az ott elmondottak szerint meghatározva, egy összetett paraméter-identifikálási feladat. A paraméter identifikálás során a gondosan tervezett kísérletekben gyűjtött mért adatokat és a modell megoldását összehasonlítva úgy módosítjuk a modell paramétereit, hogy a kapott megoldás jól közelítse a mérési adatokat (Abonyi *et al.*, 2001). Az a priori modellalkotási folyamatban meghatározott struktúrájú – differenciálegyenlet rendszer formájában adott – modell paramétereinek meghatározása tágabb értelemben a modell illesztés kategóriájába tartozik, szemben az elsősorban lineáris rendszereknél használható paraméterbecslési eljárásokkal (Isermann, 1980).

A kinetikai modellek identifikálásának alapvetően két módszere alakult ki: a differenciális módszerek a reakciósebességet állítják elő a mért adatokból, és ez alapján végzik a sebességi összefüggés paramétereinek illesztését. Ez esetben a mérési hibák miatt a numerikus differenciálás számos problémával jár. A módszert továbbfejlesztve számos hatékony megoldást dolgoztak ki (Song J. *et al.*, 2002; Yeow *et al.*, 2003; Bardow and Marquardt, 2004). A másik megközelítés – az integrális módszer – szerint a reakció elegyre felírt modell megoldásával kapott eredményekre történik az illesztés (Maria G. and Rippin D.W.T, 1997, Gau CY and Stadtherr M.A., 2000). Munkám során az integrális megoldást alkalmaztam, mivel a fejlesztési feladatnak a modell megoldása is inherens részét képezi.

3.1. A tendenciamodell illesztése

A 2. fejezetben bemutatott tendencia modell a fázis tömegmérlegek, az egyes termodinamikai fázisokon belül a komponens tömegmérlegek valamint a reakcióhőáram összefüggéseinek együttese. Formálisan ez a modell a megfelelő változókat és a köztük fennálló összefüggéseket tartalmazza:

$$M := \langle w, f \rangle \quad (12)$$

A változók w halmazát először osszuk fel a folyamat leírására használt folyamatváltozók (v) és a modellben rögzítendő paraméterek halmazára (p). A rendelkezésre álló mérési és más információszerzési források alapján a folyamatváltozókat tovább oszthatjuk a mért (v_M) és nem mért változók (v_N) diszjunkt halmazaira. A paraméterek egy részét a modellalkotás folyamán rögzíthetjük, mint a priori módon adott paramétert (p_P), a paraméterek másik részét (p_I) a mért változók, az a priori paraméterek és az összefüggések ismeretében kell meghatároznunk. A p_P és p_I szintén diszjunkt halmazok.

A 2. fejezetben felvázolt kinetikai modellek esetében a p_I halmaz elemeiként a következő paraméterek jöhetnek szóba:

- a reakció sebességi állandó frekvencia faktora ($\ln k_{0,i}$ alakban),
- az egyes reakciók aktiválási energiája ($E_{A,i} / R$ alakban),
- az egyes reakciók reakcióhője ($\Delta H_{r,i}$),
- az egyes komponensek parciális rendűsége ($\gamma_{i,j}$), az i . reakcióban a j . komponens),
- az egyes komponensek transzport konstansa ($p_{i,j}$),

ahol i a reakciók, j a komponensek azonosítója. Hasonló módon, természetesen a sztöchiometriai együtthatók is bevonhatóak az identifikációba, azonban ezeket a tendencia modell megalkotásának három lépése során a priori módon meghatározottnak tekintettem, mivel a viszonylag egyszerű részreakciókban a komponensek elemi összetétele ezt már nagy biztonsággal determinálja (Missen and Smith, 1998).

Az identifikáció elvégzéséhez esetemben a következő folyamat változók adott időpontokbeli értékei használhatók fel mért adatként ($v_M \subset v$):

- az egyes komponensek koncentrációja ($x_i(t)$) rögzített időpontokban; a koncentráció mérésének lehetőségeit a rendelkezésre álló analitikai módszerek és eszközök mellett a meghatározandó komponensek kémiai stabilitása is korlátozza,

- az egyes fázisok tömege ($m_i(t)$), amennyiben az eljárás során változik; tipikus eset pl. valamely komponens szilárd fázisban történő kiválása,
- a reakcióhő áram (dQ_r/dt) meghatározása; ehhez az első fejezetben említett reakciókalorimetriás mérési lehetőségek szükségesek és viszonylag jól érzékelhető hőszínezetű (exoterm vagy endoterm) reakciók esetében van létjogosultsága.

3.1.1. A paraméterek meghatározásának módszerei

Az elegendően nagyszámú kísérletben, a felsorolt mérési adatok gyűjtésével kapott információk felhasználásával a tendencia modell paramétereinek meghatározására az alábbi "technikák" használhatók:

- Dekompozíciós technika: Célrányos kísérletekkel, amennyire lehetséges az összetett modell egyszerűbb, önmagukban identifikálható részekre bontása, s az egyes folyamatok autonóm identifikálása.
- Izoterm mérések végzése és a különböző hőmérsékletre vonatkozó kinetikai paraméterek identifikálása után ezek értékéből, az Arrhenius típusú összefüggések meghatározása.
- Kézi illesztés: A meghatározandó p_I paraméterek értékeit intuíció alapján változtatjuk, s figyeljük a szimulált mérési adatok és a valódi mérési adatok hasonlóságát, ill. különbözőségét. Megoldás, a p_I vektor azon értékei, amelyekkel a szimulációt elvégezve a modell adekvátságát a konkrét feladat szempontjait tekintve, kielégítőnek "érezzük". A kézi illesztés nagy előnye, hogy a kutató a folyamat során mélyebb betekintést nyerhet a megalkotott modell rejtettebb tulajdonságaiba is.
- Automatikus illesztés: A mérési adatok alapján az illesztés jóságára egy célfüggvényt (hiba függvény) definiálunk, amelynek a minimumát keressük a meghatározandó paraméterek variálásával, a feltételi megkötéseket a tendencia modell adja. Formalizálva, ez az alábbi feltételes szélsőérték feladat megoldását jelenti:

$$\min_{p_I} g((y_M - \hat{y}(p_I)), \dots) \quad (13)$$

ahol

g a célfüggvény (hibafüggvény) - skálár

y_M a v_M változókat tartalmazó mérési adatok vektora,

p_I az illesztés során meghatározandó paraméterek vektora,

$\hat{y}(p_I)$ a mérési adatoknak megfelelő, a tendencia modell megoldásával kapott

"mérési adatok" (feltétel a (13) feladathoz).

A feltételes szélsőérték probléma megoldását, további - általában algebrai egyenletek vagy egyenlőtlenségek formájában - megadott további feltételek felhasználása egyszerűsítheti. A leggyakoribb ilyen feltételek:

- a meghatározandó paraméterek a priori módon ismert korlátjai,
- a paraméterek között meghatározható megkötések (pl. egyensúlyi állandók),
- a modell változói között a modell alkotója által intuitív módon megfogalmazható feltételek, pl. a sebességi állandók arányai.

A (13) egyenlettel megadott feltételes szélsőérték feladat numerikus megoldására a mérnöki gyakorlatban elterjedt algoritmusok, pl. a Nelder-Mead szimplex módszer alkalmazható hatékonyan. A kiegészítő feltételek a modell kiegészítéseként kezelendők ill. egy részüket megfelelő korlátos szélsőérték kezelő algoritmusok alkalmazásával közvetlenül kezelhetjük (MathWorks, 2004, 2005).

3.1.2. A célfüggvény meghatározása

Az identifikálás eredményeként kapott modell erősen függ az alkalmazott célfüggvény megfogalmazásától. A gyakorlatban a célfüggvény legtöbbször a mért értékek és a modell által szolgáltatott megfelelő becslések közti hibák négyzetösszege, azaz:

$$g_a(y_M - \hat{y}(p_I)) = (y_M - \hat{y}(p_I))^T \cdot (y_M - \hat{y}(p_I)) \quad (14)$$

Ez a megoldás a többféle mérésre támaszkodó kísérletek esetében nem mindig megfelelő megoldás, mivel az esetleg nagyságrendileg is eltérő értékek révén

„eltorzíthatják” az egyes részfolyamatok szerepét és paramétereit, valamint a numerikus módszerek hatékonyságát is csökkenthetik. Ilyen esetekben az egyes mérésekhez (akár komponensenként ill. fázisonként) súlytényezőket kell rendelni:

$$g_w(y_M - \hat{y}(p_I)) = \sum_{l=1}^{n_l} w_l \cdot (y_{M,l} - \hat{y}_l(p_I))^2 \quad (15)$$

ahol n_l a rendelkezésre álló mérések száma, w_l az egyes mérések súlytényezője.

A súlytényezők megállapításakor a modellezőnek az alábbi fő szempontokat kell mérlegelnie:

- az egyes mérések nagyságrendje (normalizálás),
- az egyes mérések darabszáma (a különböző adatforrások kiegyensúlyozatlansága),
- az egyes mérési források megbízhatósága (pl. a különböző analitikai módszerek pontossága).

Ezeket a szempontokat még hatékonyabban kezelhetjük a *relatív hibák* alkalmazásával. Ekkor a hibát valamilyen referencia értékre, leggyakrabban magára a mért értékre, vonatkoztatjuk és az előzőekhez hasonló megfontolásokból súlyozást is alkalmazhatunk:

$$g_r(y_M - \hat{y}(p_I)) = \sum_{l=1}^{n_l} w_l \cdot \left(\frac{y_{M,l} - \hat{y}_l(p_I)}{y_{M,l}} \right)^2 \quad (16)$$

A relatív hibák alkalmazása a kis abszolút értékű ill. nulla értékű mérési pontok esetében hozhat jelentős illesztési hibát, mivel ilyenkor az egyes analitikai módszerek pontossága már összemérhető a mért adatokkal, továbbá ily módon a reakciókat megelőzően, vagy lejátszódásuk után mért kis komponens koncentrációk túl nagy részt képviselnek a hibában. Egy, a vizsgálataim során bevezetett, az egyes mérési forrásokhoz tartozó hibareferencia küszöbérték ($y_{0,l}$) alkalmazása jelentősen javíthatja az illesztést. A küszöbérték egyben azt is lehetővé teszi, hogy a fejlesztést végző szakember a reakciók és az információ források ismeretében határozza meg az

illeszkedés fő szempontjait. A relatív hibákat tartalmazó célfüggvény alakja ekkor a következő lesz:

$$g_r(y_M - \hat{y}(p_I)) = \sum_{l=1}^{n_l} w_l \cdot \left(\frac{y_{M,l} - \hat{y}_l(p_I)}{\max(y_{M,l}, y_{0,l})} \right)^2 \quad (17)$$

Megjegyzendő, hogy ez a forma egyben a súlyozott abszolút hiba négyzetösszeggel is ekvivalens, amennyiben $y_{0,l}$ értékét kellően nagyra (bármely mért értéknél nagyobbra) választjuk és ezt az értéket a súlytényezők meghatározásánál figyelembe vesszük.

Tapasztalataim szerint a tendencia modell identifikálásához szükséges megfelelő célfüggvény meghatározása a többi részlépéssel összemérhető fontosságú, nagy körültekintést igénylő feladat.

3.1.3. Az illesztés lépései

A modell paramétereinek meghatározását a következő főbb lépésekre osztottam fel:

1. A paraméter identifikálási feladat dekompozíciója: A dekompozíció során a teljes tendencia modellt önállóan vizsgálható részekre bontjuk (amennyiben lehetséges). Ez általában a sztöchiometriai és a rendüségű mátrixok elemzésére támaszkodva végezhető el. A különálló részek vizsgálata azon kívül, hogy kisebb számú reakciót jelent, az érintett komponensek számának csökkenésével is jár. A teljes feladat így módon a kísérletek során egyszerűbben megvalósítható méréseket igényel és a numerikus eljárások szempontjából is kedvezőbb.

A továbbiakban, a dekompozíció jellegétől függően az identifikálás történhet az egyes részekre nézve akár párhuzamosan, vagy akár egymásra építve, a reakciók (és így a paraméterek) számát fokozatosan bővítve.

2. Az identifikációs kísérletek megtervezése: Az alkalmazott dekompozíció, a modellel szembeni elvárások (mely folyamatokat, milyen mélységig, hőmérsékletfüggés hatásának figyelembevétele), az egyes folyamatparaméterek

lehetséges szintjeinek és az analitikai illetve reakció-kalorimetrikus mérési lehetőségek figyelembe vételével történik.

3. A kísérleti adatok előfeldolgozása: A kísérleti adatokat az identifikálás előtt meg kell vizsgálni és szükség esetén a kiugró pontokat eltávolítani, az esetleges szisztematikus hibákat eltávolítani. Gyakori, hogy az analitikai mérések nem az adott komponens adott fázisbeli koncentrációját adják meg, hanem azzal valamilyen módon összefüggésbe hozható adatot, pl. a fázis oldószerére vonatkozó tömegarányt, az össztömegre vonatkozó arányt, ill. előfordul, hogy több különböző fázisban jelenlévő ugyanazon komponens mennyiségét csak együttesen lehet meghatározni. Ilyen esetekben a mért adatok megfelelő átszámítása szükséges, ill. az utóbbi esetben a modell kimenet megfelelő transzformációja szükséges.
4. A célfüggvény paramétereinek hangolása: Az egyes mérések megbízhatóságának, darabszámának és nagyságrendjének függvényében a megfelelő súlyozásokat ill. referencia küszöbértékeket be kell állítani.
5. A paraméter identifikálás elvégzése: a megfelelő mérési adatok és a tendencia modell felépítésének ismeretében meg kell adnunk az egyes identifikálandó paraméterek keresésének kezdő értékeit. Mivel információszegény környezetben, hibákkal erősen terhelt adatokkal dolgozunk, ennek a lépésnek igen nagy jelentősége van. Nem megfelelő kezdőértékekről indítva a keresést, a paraméter identifikáló eljárás lokális minimumba „ragadhat” illetve extrém paraméter értékekhez vezethet (ezen a problémán a korlátos algoritmusok alkalmazásával részben segíthetünk).
6. Az identifikálás eredményeinek értékelése és visszacsatolás: a paraméterekben meghatározott modell vizsgálatával el kell döntenünk, hogy a modell megfelel-e a kitűzött céloknak. Amennyiben nem, akkor szükség lehet akár a dekompozíciós lépések, akár a kísérleti fázis felülvizsgálatára és újabb mérések és identifikálási lépések elvégzésére, végső esetben akár a tendencia modell módosítására vagy bővítésére.

3.2. Az „R” eljárás tendenciamodelljének illesztése

Az eljárás 2.2. táblázatban bemutatott részletes modell paramétereinek meghatározása, az összegyűjtött a priori adatokat, az elvégezhető kísérleteket és a rendelkezésre álló mérési lehetőségeket figyelembe véve, csak nagy bizonytalansággal és várhatóan multiplicitással képzelhető el. A legnagyobb nehézséget okozó problémák a következők:

- A modellben definiált kémiai komponensek közül csak néhánynak a koncentrációjára van információ.
- Az analitikai adatok viszonylag nagy hibával terheltek.

A fentiek miatt az összegyűjtött információk (a priori, fizikai mérések) hiányosak és jelentős hibával terheltek, és ezáltal a részletes modell paraméterei nem egyértelműen determináltak.

Ezért a modell méretét a megfogalmazott aggregációs elvek alkalmazásával és a mérési lehetőségek figyelembevételével - mind a reakciók, mind a komponensek számát tekintve – a 2.3. részben leírtak szerint jelentősen csökkentettem és megfogalmaztam a 2.3. táblázatban bemutatott tendencia modellt. Ez a modell, a kísérleti lehetőségek korlátozott száma ellenére is, már nagyobb biztonsággal identifikálható.

3.2.1. Az identifikálási kísérletek tervezése

A tendencia modellben megfogalmazott lehetséges mechanizmus fontosabb elemei az alábbiak:

- Az RI aktív gyök képződése az RB alapanyagból (r_2 , r_3).
- Termékképződés az aktív gyök és az RA alapanyag reakciójából (r_1).
- Az RA alapanyag és a termék bomlása (r_{10} , r_{11}).
- Az RB alapanyag bomlása (r_5).
- Az RC alapanyag komponensátadása (r_8 , r_9).
- Különböző mellékreakciók (r_4 , r_6 , r_7).

A kísérletsorozat tervezésekor az alábbi célokat fogalmaztam meg, minimális számú fizikai mérés elvégzését feltételezve:

- Az egyes reakciók esetleges szétválasztása, annak érdekében, hogy az összetett folyamatban autonóm módon identifikálhatók legyenek (az identifikációs feladat dekomponálása).
- Az RE komponens hatásának tisztázása, a szakirodalomban ugyanis nem található egyértelmű utalás a szerepére.

Ennek figyelembe vételével megfelelő kísérleti tervet állítottam össze. Az egyes kísérletek elvégzése izoterm körülmények között történt egy ipari fejlesztő partner laboratóriumában. A kísérletek elvégzése után nyert kísérleti adatbázis fő jellemzőit a 3.1. táblázatban foglaltam össze. A táblázat oszlopaiban az egyes komponensek alatt „+” jelzi, hogy a komponens az eredeti eljárásnak megfelelő mennyiségben került bemérésre vagy beadagolásra, a „-” jelzi a komponens kísérletből való elhagyását.

3.1. táblázat A kísérleti adatbázis

<i>Kód</i>	<i>T (°C)</i>	<i>RA</i>	<i>RB</i>	<i>RC</i>	<i>RT</i>	<i>RE</i>	<i>RF</i>	<i>Megjegyzés</i>
Exp-101	35	+	-	+	-	+	+	A (RA bomlás)
Exp-102	35	+	-	+	-	-	+	A (RA bomlás)
Exp-103	50	+	-	+	-	-	+	A, Q (RA bomlás)
Exp-104	50	+	-	+	-	+	+	A, Q (RA bomlás)
Exp-105a	50	+	-	+	-	-	-	A, Q (RA nem bomlik)
Exp-105b	50	+	-	+	-	+	-	A, Q (RA bomlás)
Exp-106	43	-	-	+	+	+	+	A (RT bomlás)
Exp-107	43	-	+	+	+	+	+	A (RT nem bomlik)
Exp-108	50	-	+	+	-	-	+	A (RB bomlás)
Exp-109	35	-	+	+	-	+	+	A (RB bomlás)
Exp-110	50	-	+	+	-	+	+	A (RB bomlás)
Exp-111	40	+	+	+	+	+	+	A (RT előállítás, szakaszos)
Exp-112	40	+	+	+	+	+	+	A (RT előállítás, rátáplálásos)

A megjegyzés oszlopban az „A” analitikai mérések elvégzését (RA, RB és RT mérését) jelenti, a „Q” pedig a hőáram görbe mérést. Megjegyzendő, hogy egyszerű teljes faktoriális tervezést alkalmazva, ugyanezen információk meghatározása $3 \cdot 2^5$, azaz 96 kísérlet elvégzését jelentené.

3.2.2. Az identifikálási lépések

A bemutatott tendencia modell illesztésénél arra törekedtem, hogy a rendelkezésre álló kísérleti adatokból a modell paraméterek, így a sebességi állandók, hőmérsékletfüggés, átadási paraméterek, stb. minél teljesebb körét **tudjam** meghatározni. A kísérletek viszonylag kis száma miatt a rendüségi paraméterek numerikus értékét – elfogadva a tendencia modellben adott paramétereket – nem vizsgáltam, meghatározásukkal kizárólag az átadást befolyásoló (r_8 , r_9) és az RA és RT komponensek bomlásának (r_{10} , r_{11}) RB általi inhibícióját leíró tagoknál foglalkoztam. A kísérleti terv alapján elvégzett mérések feldolgozására a 3.2. táblázatban bemutatott identifikációs tervet dolgoztam ki. Az identifikálási terv a paraméterek egymásra épülő meghatározására épül, úgy, hogy az egyes lépésekben minél kisebb számú paraméterre legyen korlátozható a keresés.

3.2. táblázat Az identifikálási terv

Lépés	Folyamat	Kísérlet	Paraméter
1	RA bomlás 35°C	Exp-101, 102	k, γ, p : 8, 9, 10
2	RA bomlás 50 °C	Exp-103, 104, 105	k, γ, p : 8, 9, 10
3	RA bomlás hőmérséklet függése	1. és 2. lépésben kapott k paraméterek	E_A : 8, 9, 10
4	RB bomlás 35 °C	Exp-108, 110	k : 21, 22, 3, 4, 5, 6
5	RB bomlás 50 °C	Exp-109	k : 21, 22, 3, 4, 5, 6
6	RB bomlás hőmérséklet függése	4. és 5. lépésben kapott k paraméterek	E_A : 21, 22, 3, 4, 5, 6
7	RT bomlás	Exp-106, 107	k : 12
8	RT előállítás	Exp-111, 112	k : 1, 7, 8

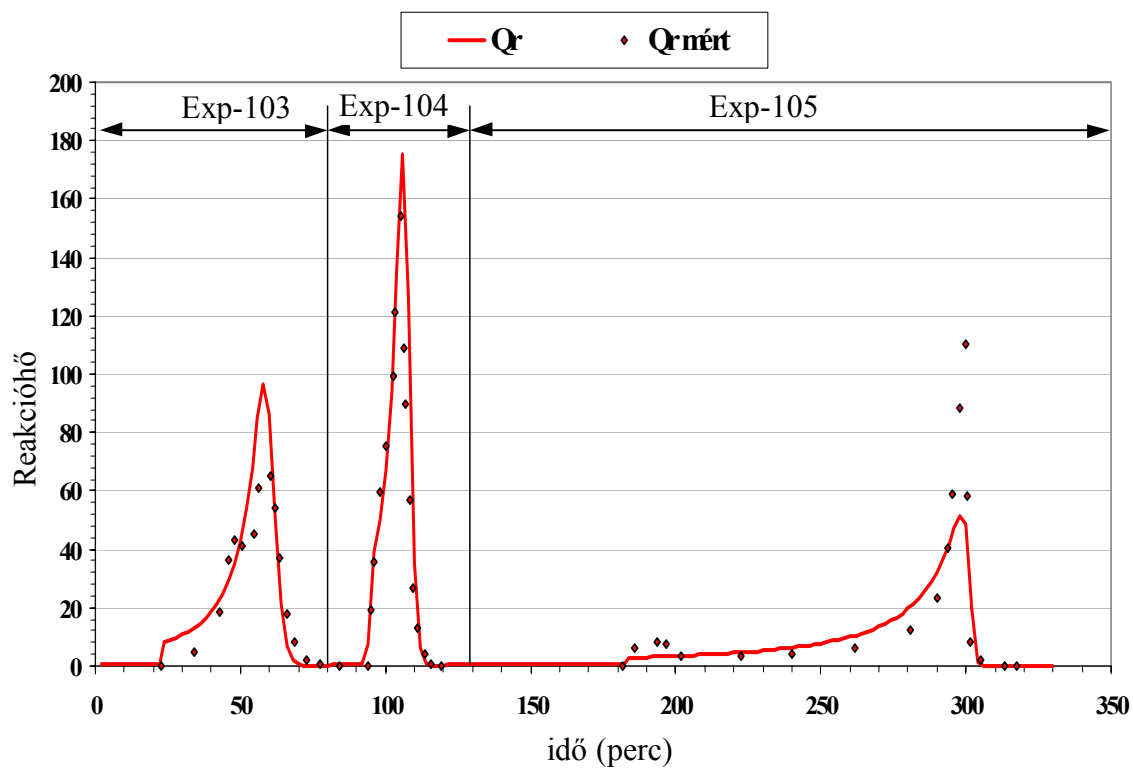
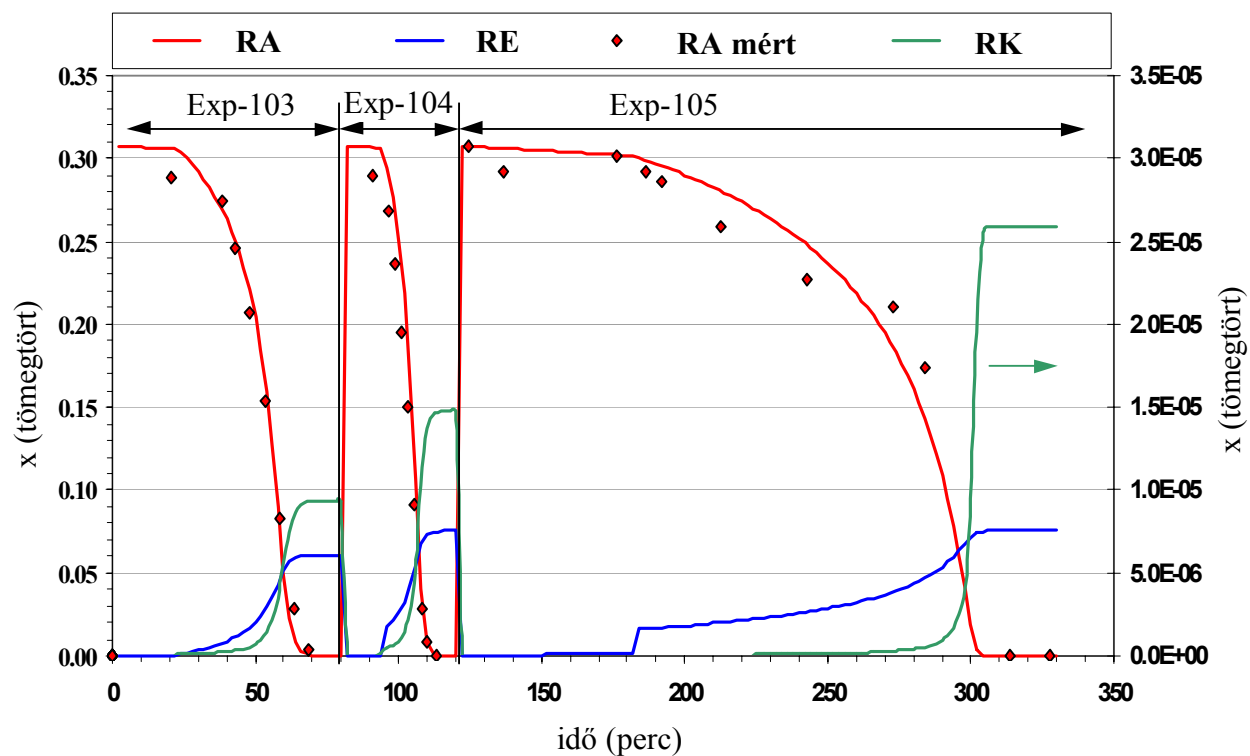
A 3.2. táblázatban adott identifikálási terv alapján első lépésben az RA bomlás paramétereinek illesztését végeztem el. Az egyes kísérletekre külön-külön és együttesen is elvégeztem az identifikálást, mind a koncentráció mérések, mind a reakciókaloriméterrel meghatározott hőáramgörbe alapján. Az utóbbi illesztések valamivel kedvezőbb eredményt adtak. A 3.1. ábrán az együttes illesztés eredményeként kapott koncentrácioprofilokat és a megfelelő hőáram görbéket mutatom be. Az illeszkedés nagyon jónak tekinthető, mégis a következő identifikálási lépések melyekben az RB bomlás illetve a teljes gyártás hiányzó paramétereinek meghatározását tűztem ki célul, nem hoztak jó eredményt. Ez elsősorban annak tulajdonítható, hogy az átadási paraméterek (r_8 , r_9 paraméterei) az átadási egyensúlyijelentős eltolódását eredményezhetik, amit a további kísérletek illesztésénél már jelentős gondot okoz.

Az identifikálási tervet ennek megfelelően - mivel az átadásra vonatkozóan nem állnak rendelkezésünkre külön feldolgozható mérési adatok - módosítani kellett. A 3.3. táblázatban bemutatott módosított terv alapján a teljes gyártásra vonatkozó kísérletekből indultam ki és az így kapott eredményekre támaszkodtam a többi kísérleti adat vizsgálatánál.

A módosított terv 1. illesztési lépése a szakaszos és a rátáplálásos gyártási kísérletek adatainak feldolgozása. Mivel az RA és RT bomlása az RB komponens jelenléte nélkül a kísérletek alapján elhanyagolható, ezeket a reakciókat (r_{11} , r_{12}) itt kizártam. A szimulációs és identifikálási kísérletek előkészítése során megállapítottam, hogy az r_2 , r_3 és r_4 reakciók összevonhatók, úgy, hogy az RJ intermedier szerepétől eltekintünk és beépítjük az első két reakcióba, azaz

$$\begin{aligned} r_2 &= k_2 c_2 c_9 \\ r_3 &= k_3 c_7 \end{aligned} \tag{18}$$

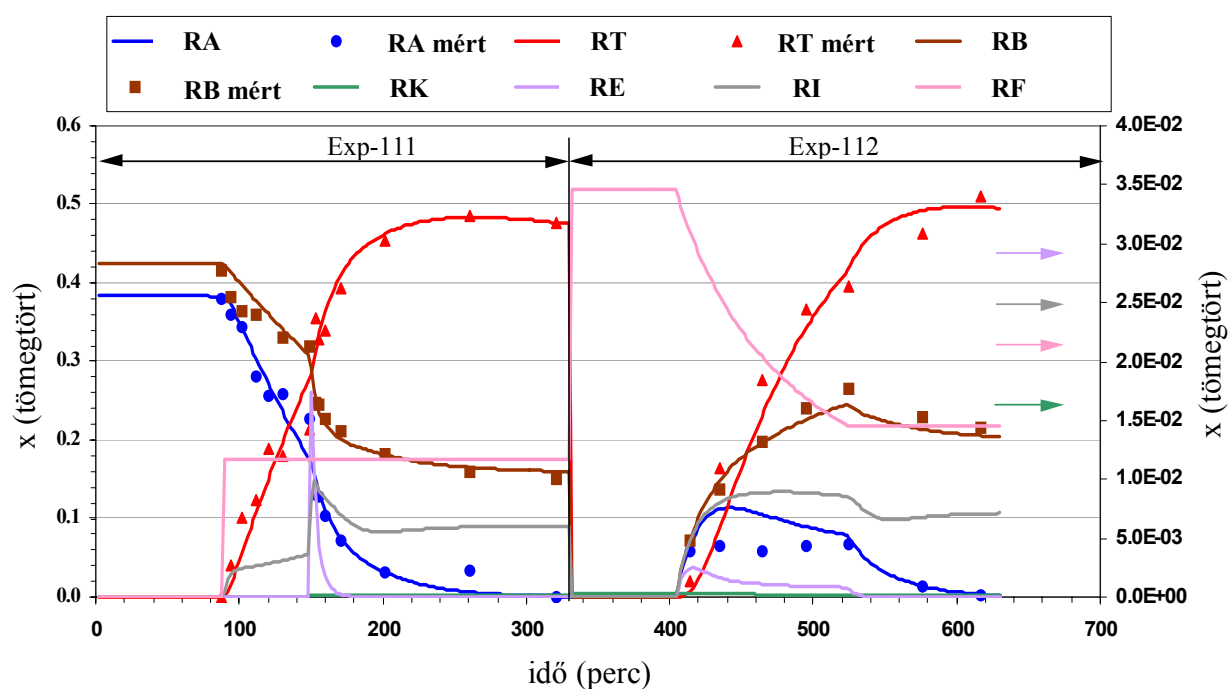
Az adatok együttes feldolgozása a 3.2. ábrán bemutatott eredményre vezetett. Az illesztés során, állandó egyensúlyi koncentrációt feltételezve, az átadási paramétereket (γ , p) az r_9 és r_{10} reakciókban azonos értékűre állítottam be. Az illesztett paraméterek száma még így is 11. Az illesztés pontossága megfelelőnek tekinthető.



3.1. ábra RA bomlás, 50 °C, együttes illesztés

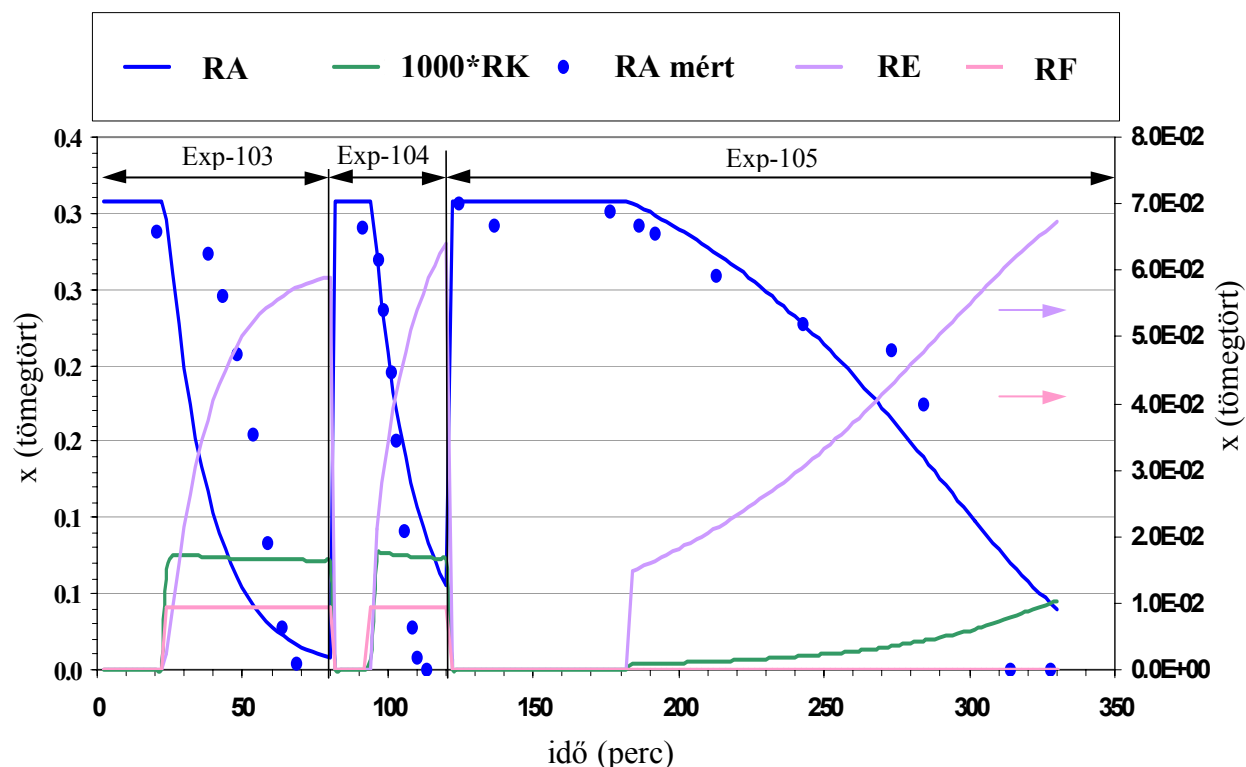
3.3. táblázat A módosított identifikálási terv

Lépés	Folyamat	Kísérlet	Paraméter
1	RT előállítás	Exp-111, 112	k : 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 γ, p : 9, 10
2	RA bomlása	Exp-101, 102, 103, 104, 105	γ, p, k : 11
3	RT bomlása	Exp-106, 107	γ, p, k : 12
4	RB bomlása	Exp-108, 109, 110	-



3.2. ábra RT előállítás gyártás illesztése

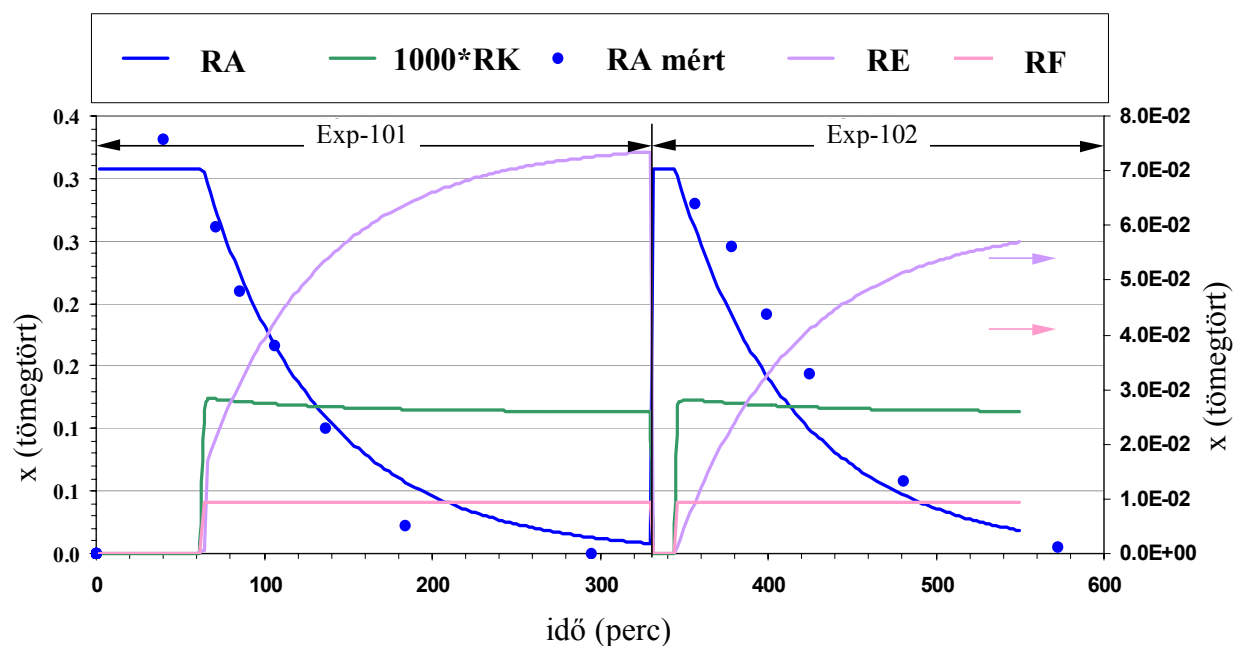
A 2. lépésben a gyártási adatokból meghatározott kinetikai paramétereket változatlanul hagyva, csak az RA bomlás sebességi állandóját identifikálva az illeszkedés nem volt elfogadható. Ez elsősorban a hőmérséklet változásával magyarázható. A következő lépésben az átadás és az RA bomlás sebességi állandóit újra identifikáltam. A paraméterek értékét nem változtattam a gyártási adatokból meghatározottakhoz képest. Az 50 °C hőmérsékleten végzett kísérletekre (Exp-103, 104, 105) történő illesztés eredménye a 3.3. ábrán látható. Az illeszkedés jó, azonban a folyamat végén az illesztett modell viselkedése jellegében eltért a kísérleti adatoktól.



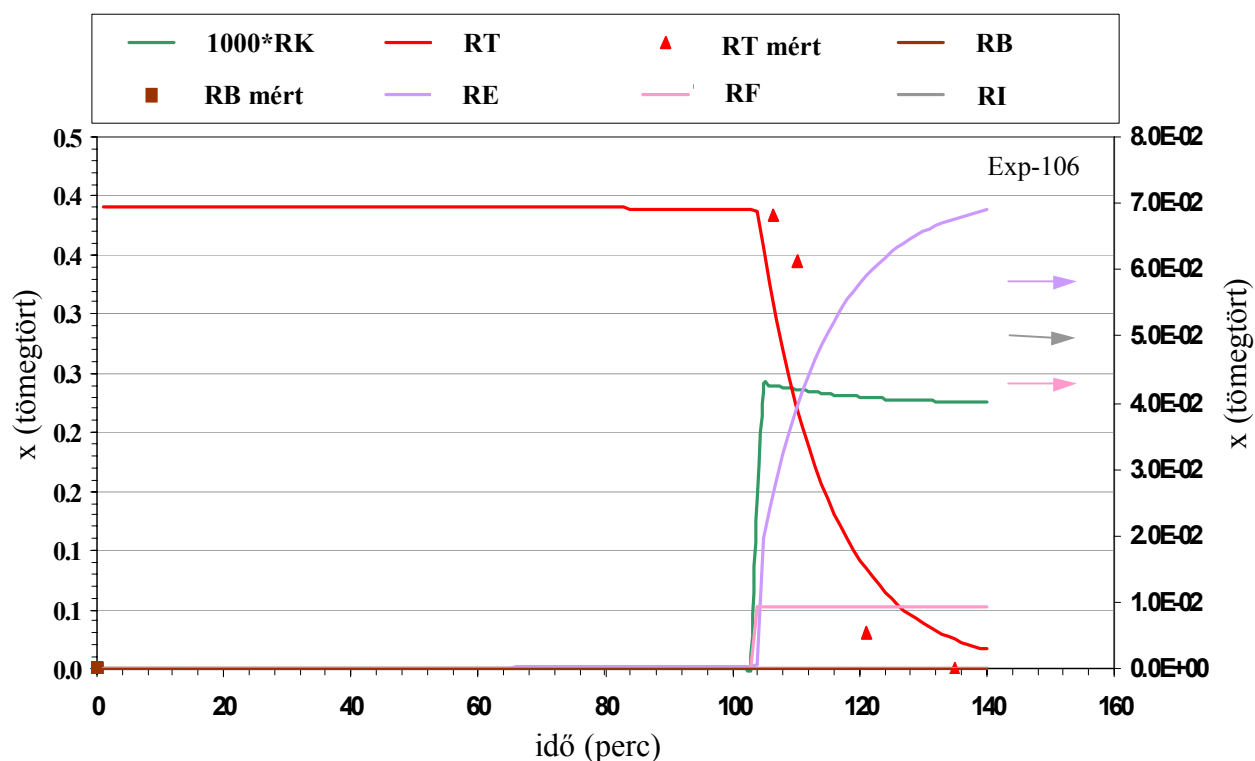
3.3. ábra RA bomlás, 50 °C, a gyártás γ és p paramétereivel

Ugyancsak jó eredményt szolgáltatott a 35 °C hőmérsékleten végzett kísérletekre (Exp-101, 102) való illesztés, melynek eredménye a 3.4. ábrán látható.

A 3. lépésben a termék bomlását identifikáltam. Az elvégzett két kísérletből (Exp-106, 107) csupán az első kísérlet használható tényleges illesztésre, mivel az RB komponens jelenlétében a reakció gyakorlatilag nem játszódik le. Az inhibíciós hatás leírására az $\gamma_{11}=-500$ és $p_{11}=1.00001$ paraméter kombinációt találtam alkalmasnak. Ezen paraméterek kisebb RB koncentrációkkal végzett kísérletek alapján finomíthatók lennének, azonban a gyártás leírására így is megfelelőek. Az RT bomlás sebességi állandóját az Exp-106 kísérlet alapján illesztve, a többi paramétert pedig a gyártási kísérlet adataiból véve, az illesztés eredménye a 3.5. ábrán látható. Az így meghatározott adatokkal elvégezve az Exp-107 kísérlet szimulációját, igazoltam a bomlási modell adekvátságát (3.6. ábra).



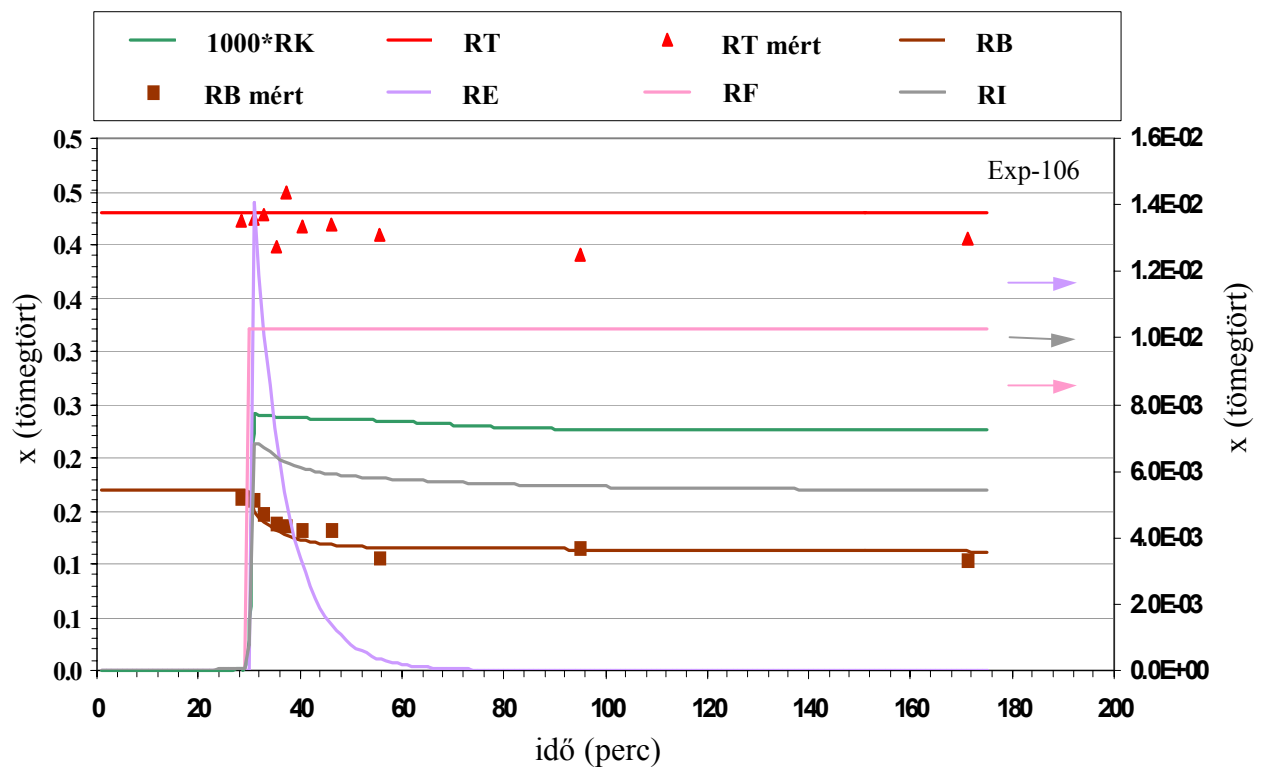
3.4. ábra RA bomlás, 35 °C, a gyártás γ és p paramétereivel



3.5. ábra RT bomlás, RB hiányában

A 4. lépésben az RB komponens bomlását vizsgáltam. Az RB bomlás és a teljes gyártás részfolyamatai a termék képződéstől eltekintve azonosak. Így a gyártási adatokból identifikált paraméterek alkalmazása kézenfekvő. Az Exp-108, 109, 110

kísérletek változatlan paraméterekkel történő szimulációjával kapott koncentráció-profil jellege jól egyezik a mérési adatokkal. A kismértékű eltolódás egyértelműen a hőmérséklet különbséggel magyarázható. Az érintett sebességi állandók illesztésével szinte tökéletes illeszkedés is elérhető. Ebben az esetben azonban a kísérleti adatok alacsony információ tartalma miatt számos különböző paraméter kombináció is megjelenik. Példaképpen az előbbi kísérletek 4 részfolyamatának (r_2 , r_3 , r_9 , r_{10}) illesztésével kapott eredményeket mutatom be a 3.7. és 3.8. ábrán.

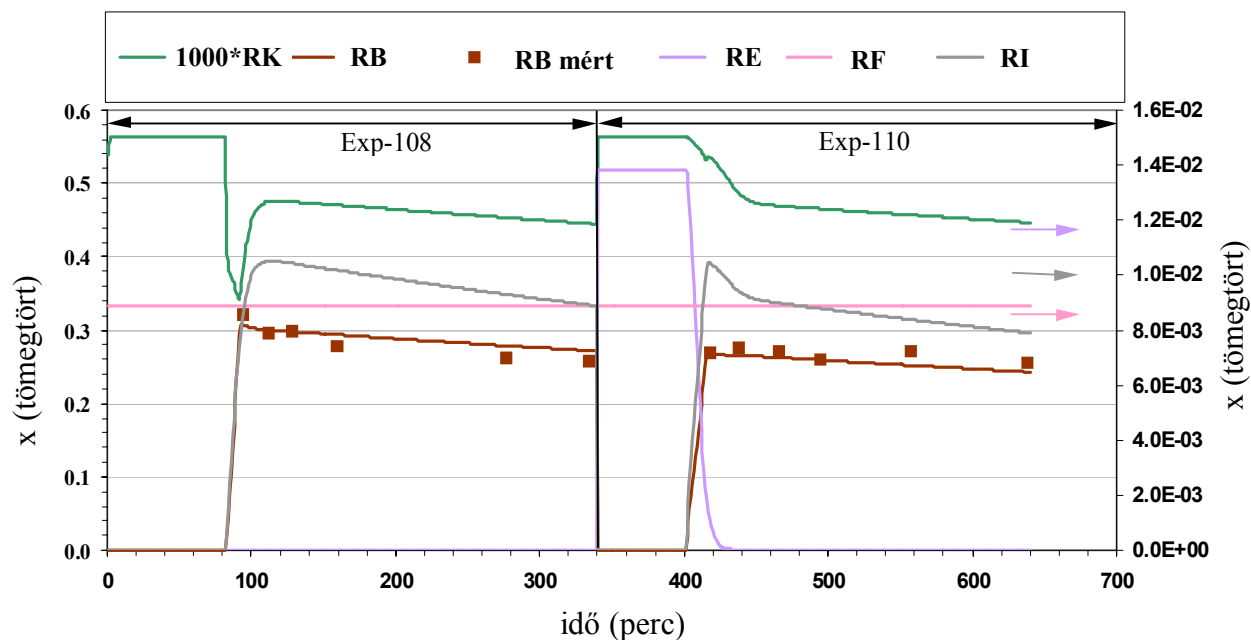


3.6. ábra RT bomlás, RB jelenlétében

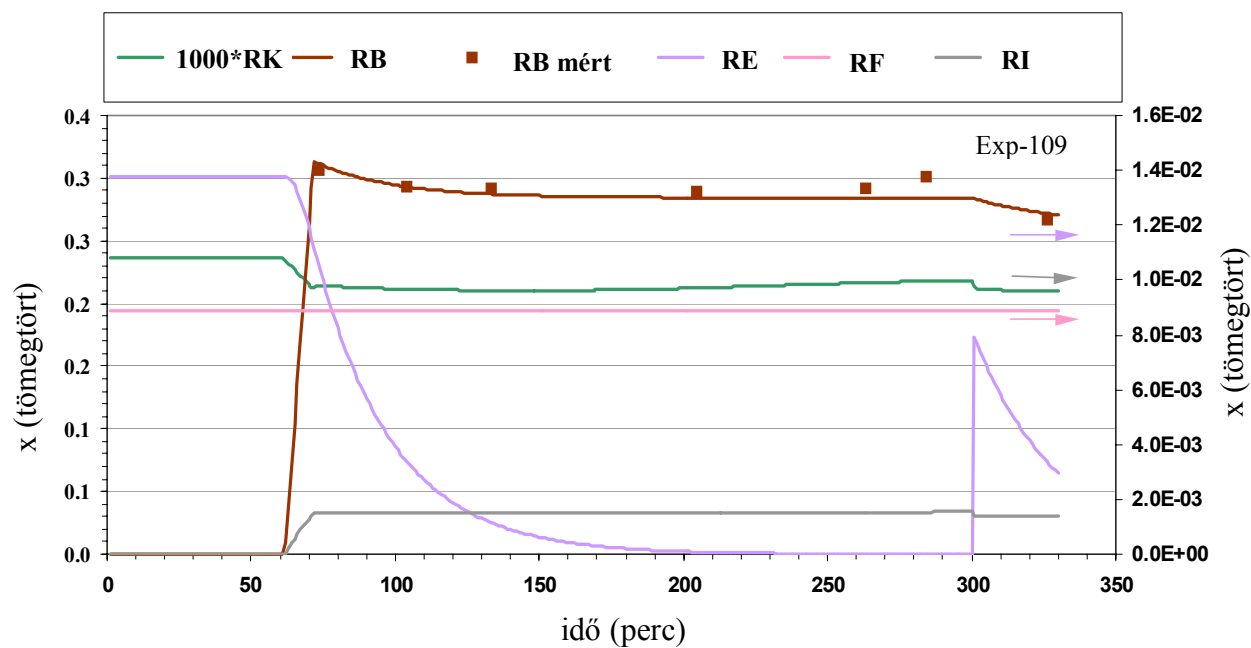
A részlépések identifikálását követően, a későbbi eljárásfejlesztési lépések előkészítéseként a gyártási kísérleteket négy különböző hőmérsékleten (50 °C, 40 °C, 45 °C, 35 °C), elvégezve, az identifikálás során meghatároztam az aktiválási energiák megfelelő értékeit. Az illesztés eredményét a 3.9. ábrán mutatjuk be.

Az identifikálási eredmények értékeléseként megállapítottam, hogy a kapott tendencia modell jól tükrözi az egyes részfolyamatok eljárásbeli szerepét és alkalmas a hőmérséklet függés közelítő jellegű leírására. Megállapítottam továbbá, hogy a tendencia modell identifikálásának meghatározó elemei: az identifikálási feladat

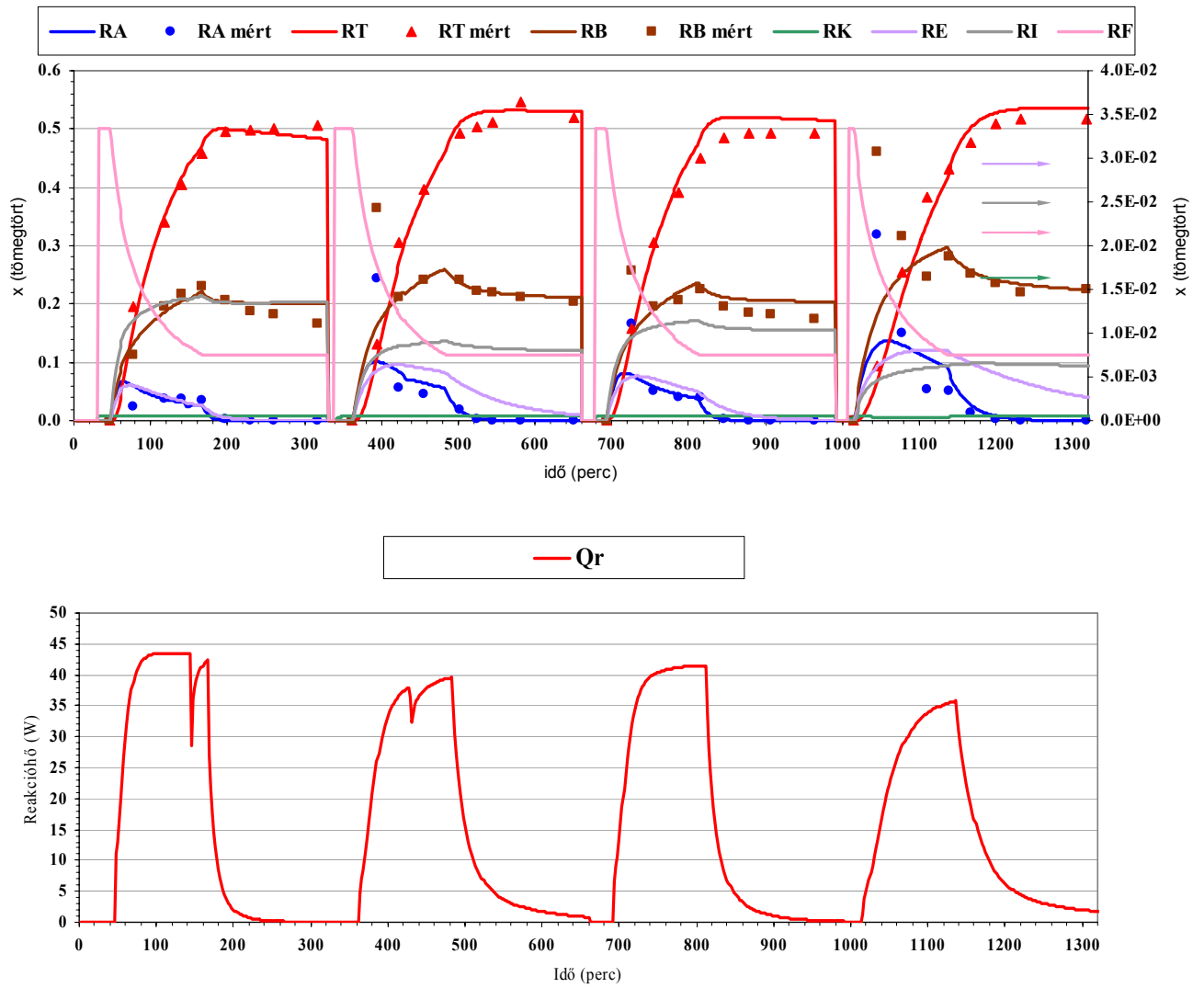
alkalmas dekomponálása, a megfelelő célfüggvény meghatározása, a szükséges kísérletek körültekintő tervezése valamint a kapott eredmények függvényében a visszacsatolás a tendencia modellalkotás korábbi lépéseire.



3.7. ábra RB bomlás, 50 °C, illesztett paraméterek



3.8. ábra RB bomlás, 35 °C, illesztett paraméterek



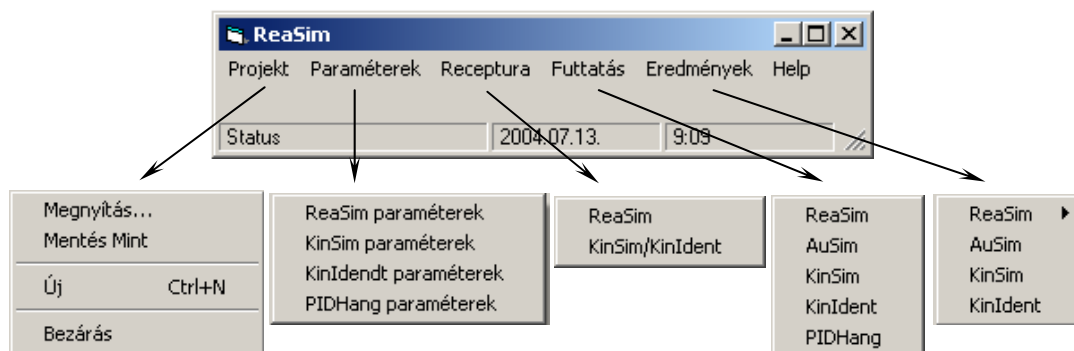
3.9. ábra. A modell illesztése négy különböző hőmérsékleten

4. A kinetikai modellek alkalmazásának szimulációs eszközei

A 2.1.3. fejezetben bemutatott alakban megadott kinetikai modellek leképezésére és szimulációs vizsgálatára Matlab programozási környezetben elkészítettem a KinSim kinetikai szimulátor programot. A 3.1. fejezetben megfogalmazott paraméter identifikálási problémák megoldására, szintén Matlab nyelven, a KinIdent kinetikai paraméter identifikáló programot dolgoztam ki. Ezekhez a programokhoz VisualBasic nyelven fejlesztettem a megfelelő, felhasználóbarát képernyő-orientált kezelői felületeket. A programokat és a kezelői felületet a tanszéken kifejlesztett, az AuSim autokláv szimulátor programot is magába foglaló ReaSim reaktor szimulátor keretrendszerbe (Nagy, 2005) ágyaztam be.

A KinSim/KinIdent programok önmagukban biztosítják a fejlesztéshez szükséges kinetikai tendencia modellek leképezésének, identifikálásának és fejlesztésének lehetőségét. A KinSim szimulátor programmal elvégezhető a különböző eljárás-fejlesztési, eljárás-optimalizációs és receptúra fejlesztési feladatok jelentős része. A technológiai eljárások félüzemi és üzemi rendszerekhez kötődő szimulációs vizsgálatához (Chován, 2002, 2004) a KinSim szimulátort össze kell kapcsolnunk a különböző méretű, felépítésű és irányítási rendszerű autoklávokat leképező AuSim programmal.

A dolgozatban csak a KinSim és a KinIdent programok részleteit, valamint az AuSim programhoz való kapcsolódás részleteit tárgyalom. A szimulációs feladatokat projektekbe rendezhetjük, így több feladat is kezelhető párhuzamosan. A program indítása után a menürendszer (4.1. ábra) megfelelő pontjain keresztül érhetők el az egyes programok kezeléséhez szükséges párbeszédablakok.



4.1. ábra A Reasim program menürendszere

A programrendszerben a be- és kimeneti adatállományokat közönséges szöveges fájlok formájában tároljuk. Így ezek az állományok bármely szöveges fájlokat kezelő programmal feldolgozhatók (pl. Excel az eredmények kezelésénél) illetve módosíthatók (pl. Jegyzetömb).

4.1. A KinSim program

A KinSim program a reaktortérben lejátszódó kémiai reakciók és az azzal járó hőeffektusok (a reakció-hőáram) vizsgálatára szolgáló reakció-kinetikai szimulátor. Az alkalmazott matematikai modell alapjait a 2.1.3 fejezetben foglaltam össze. Az anyagmennyiségek elszámolása az ugyanott kifejtett okokból tömeg, tömegáram és tömegtört alapon történik. A folyamatosan fejlesztett program jelenlegi formájában alkalmas többfázisú rendszerek és a megfelelő átadási folyamatok leírására illetve egyszerű desztillációs lépések kezelésére.

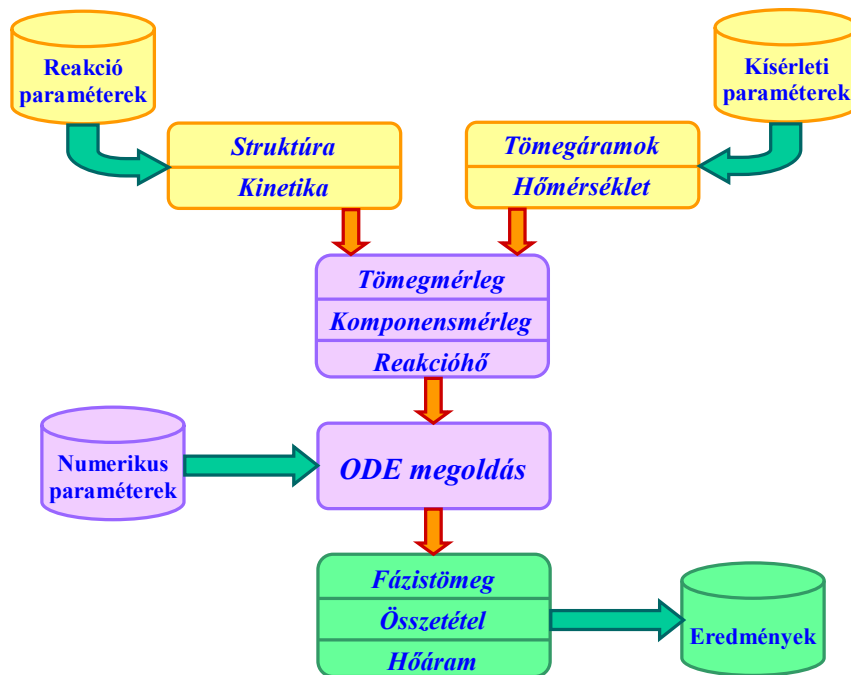
A következőkben bemutatom a program működésének, bemeneti és kimeneti adatbázisának valamint kezelői felületének legfontosabb részleteit.

4.1.1. A KinSim program működése

A többfázisú rendszerek kezelése céljából a bemutatott matematikai modellt minden egyes termodinamikai fázisra külön-külön értelmezni kell. Az összetett rendszer modellje valamennyi termodinamikai fázist, kémiai komponenst és folyamatot együttesen kezeli. A Matlab nyelv adottságait kihasználva, az adódó viszonylag nagyméretű közönséges differenciálegyenlet rendszer leírását vektoros formában reprezentáljuk, a megfelelő paramétereket pedig vektor ill. mátrix formába rendeztem. Az így formalizált differenciálegyenlet rendszer megoldására a hatékony beépített numerikus eljárásokat használtam (ode15s ill. ode23s). A program felépítését és működését a 4.2. ábrán mutatom be.

A program működéséhez szükséges be- és kimeneti adatokat az alábbi nagyobb csoportokba soroltam:

1. A kinetikai modell leírásához elsődlegesen definiálni kell a fázisokat, komponenseket, reakciókat és a kinetikai állandókat. Ezeket az információkat hordozza a *Reakció paraméterek* bemeneti fájl.



4.2.ábra A KinSim szimulátor struktúrája

2. A programnak a fentiekén túl biztosítania kell szakaszos technológiai eljárás műveleteinek strukturált, receptúraszerű formában adott leírását is. Ez a bemeneti paraméter halmaz a *Kísérleti paraméterek* fájl, amely a következő elemeket foglalja magába:
 - A hőmérséklet időbeli változásának megadása (hőmérsékletprogram),
 - A különböző komponensek bemérésének vagy adagolásának megadása (adagolási program)
 - A desztillációs lépések egyszerűsített megadása:
 - A párlat mennyiség megadása (desztillációs program)
 - A forráspont megadása (forralási program)
 - A párlat összetétel megadása (párlatösszetétel program)
3. A *Numerikus paraméterek* fájl a numerikus megoldáshoz és az eredmények megadásához szükséges néhány információt tartalmaz.
4. Az *Eredmények* fájlban kapjuk meg a szimuláció eredményeit, azaz a reakcióelegy jellemzőit az idő függvényében.

A szimulációs algoritmus működése a következő fő lépésekre bontható:

1. A konkrét modell generálása a bemeneti adatok alapján.

2. A komponens és fázis tömegek valamint a be- és kilépő áramok inicializálása (nulla értékre).
3. A reaktortér időben változó paramétereinek generálása a kísérleti paraméterek alapján.
4. A differenciálegyenlet rendszer megoldása. Az alkalmazott megoldás lényeges eleme, hogy a receptúra (kísérleti) paraméterek ugrásszerű változásainak megfelelő kezelése érdekében a numerikus eljárást minden töréspontban újra inicializáljuk.
5. Az eredmények fájlba mentése.

4.1.2. A KinSim program használata

A *ReaSim* menürendszerben a *KinSim* program használata során az alábbi lépéseket kell elvégeznünk:

- A projekt kiválasztása vagy létrehozása a *Projekt* menüpontban.
- A reakció paraméterek megadása a *Paraméterek* → *KinSim* menüpontban.
- A kísérleti paraméterek beállítása a *Receptura* → *KinSim/KinIdent* menüpontban.
- A szimulátor futtatása a *Futtatás* → *KinSim* menüpontban.
- Az eredmények megjelenítése az *Eredmények* → *KinSim* menüpontban.

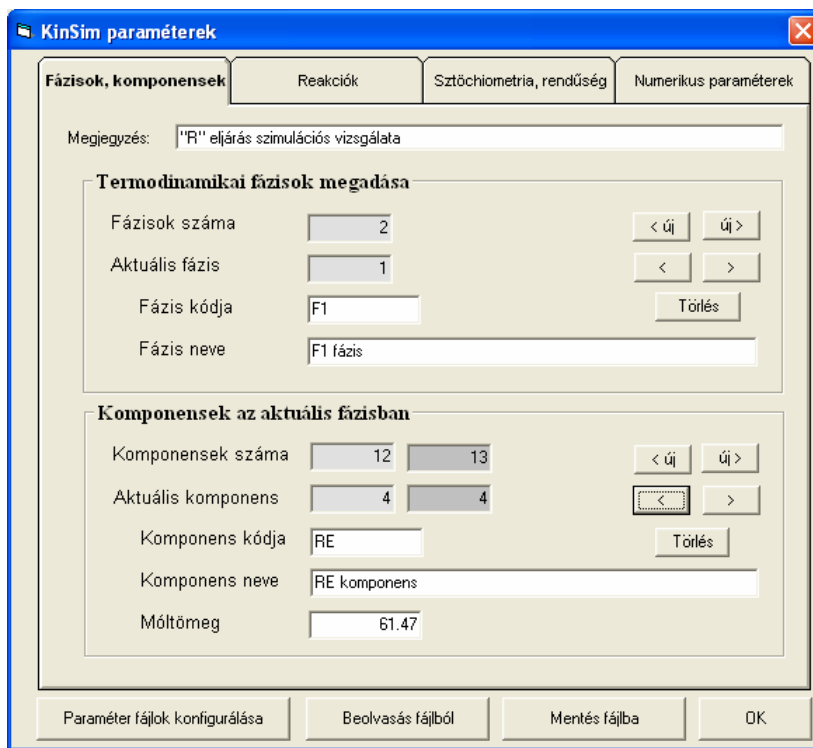
4.1.2.1. A reakció paraméterek beállítása

A reakció paraméterek beállítása a reakció paraméter fájl kiválasztását, adatainak feltöltését illetve módosítását jelenti.

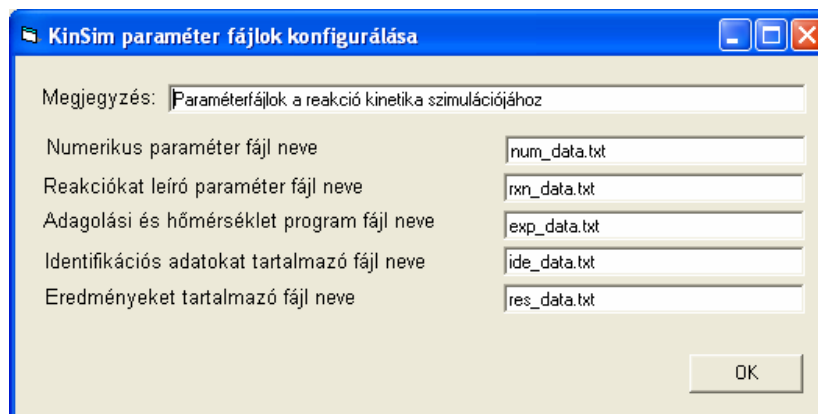
A *Paraméterek* → *KinSim* almenüt kiválasztva a 4.3. ábrán látható ablak jelenik meg. Az ablakban négy lap közül választhatunk a lapok tetején található fülekkel. A *Komponensek*, *fázisok* lapon a reaktorban lévő termodinamikai fázisokat és azok komponenseit, a *Reakciók* valamint a *Sztöchiometria*, *rendűség* lapokon a reakciókat és kinetikai paramétereiket, a *Numerikus paraméterek* lapon pedig a modell numerikus megoldásának paramétereit adhatjuk meg.

A *Paraméter fájlok konfigurálása* nyomógommbal elérhető ablakban a beállított paraméterek mentésére használt fájlok neveit adhatjuk meg (ld. 4.4. ábra). A

fájlneveket a szerkesztő program egy *KinConf.txt* fájlba menti és a szimulátor ez alapján éri el a szükséges információkat. Az *Identifikációs adatokat tartalmazó fájlt* a *KinSim* szimulátor nem használja és a futtatásához nem is szükséges.



4.3. ábra A KinSim paraméterek ablak Komponensek, fázisok lapja



4.4. ábra A KinSim paraméter fájlok konfigurálása

A *Beolvasás fájlból* nyomógommbal újra betölthetjük a paraméter fájlok eredeti tartalmát, ilyenkor az elvégzett, de még nem elmentett módosítások természetesen elvesznek. A *Mentés fájlba* nyomógommbal a paramétereket szerkesztés közben is elmenthetjük.

A *KinSim* paraméterek ablak **Komponensek, fázisok** lapján (ld. a már bemutatott 4.3. ábrán) definiálhatjuk a reaktortérben figyelembe vett termodinamikai fázisokat és az egyes fázisokban található kémiai komponenseket. A *KinSim* illetve a *KinIdent* programok felépítése megkívánja, hogy legalább egy termodinamikai fázis illetve minden fázisban legalább egy komponens legyen jelen.

A lap tetején található *Megjegyzés* feliratú mezőben egy felhasználói megjegyzést lehet megadni, ami megjelenik a *Reakciók* és a *Sztöchiometria, rendűség* lapokon is, de ott nem módosítható.

A *Termodinamikai fázisok megadása* keretben adhatjuk meg és nevezhetjük el a fázisokat. A *Fázisok száma* szövegmezőben a már felvett fázisok számát, az *Aktuális fázis* mezőben pedig a kiválasztott fázis sorszámát láthatjuk. A *Fázis kódja* mezőben a fázis rövid azonosító kódját adhatjuk meg. A további menülapokon ennek a kódnak a segítségével jelöljük a fázisokat. A *Fázis neve* mezőben a fázis részletes, leíró jellegű nevét adhatjuk meg.

A *Komponensek az aktuális fázisban* keretben adhatjuk meg az aktuális fázisban található komponenseket. A *Komponensek száma* mezőben az aktuális fázisban lévő komponensek számát és a rendszerben lévő összes komponens számát láthatjuk. Az *Aktuális komponens* mezőben aktuális komponens aktuális fázison belüli és a teljes rendszeren belüli sorszámát láthatjuk. A *Komponens kódja* mezőben az aktuális komponens rövid azonosító kódját adhatjuk meg. A *Komponens neve* mezőben részletes, leíró jellegű nevet adhatunk meg. A *Móltömeg* számmezőbe az aktuális komponens móltömegét kell beírni (kg/kmol egységben).

A *KinSim* paraméterek ablakban **Reakciók** lapján (4.5. ábra) definiálhatjuk a lejátszódó kémiai reakciókat és az egyes reakciók kinetikai paramétereit és hőszínezetét. A *KinSim* illetve a *KinIdent* programok megfelelő működésének feltétele, hogy legalább egy reakciót definiáljunk.

A *Reakciók megadása* keretben vehetjük fel és nevezhetjük el a reakciókat. A *Reakciók száma* szövegmezőben a már felvett reakciók számát, az *Aktuális reakció* mezőben pedig a kiválasztott reakció sorszámát láthatjuk. A *Reakció kódja* mezőben a reakció rövid azonosító kódját adhatjuk meg. A további menülapokon ennek a kódnak

a segítségével jelöljük a reakciókat. A *Reakció neve* mezőben a reakció részletes, leíró jellegű nevét adhatjuk meg.

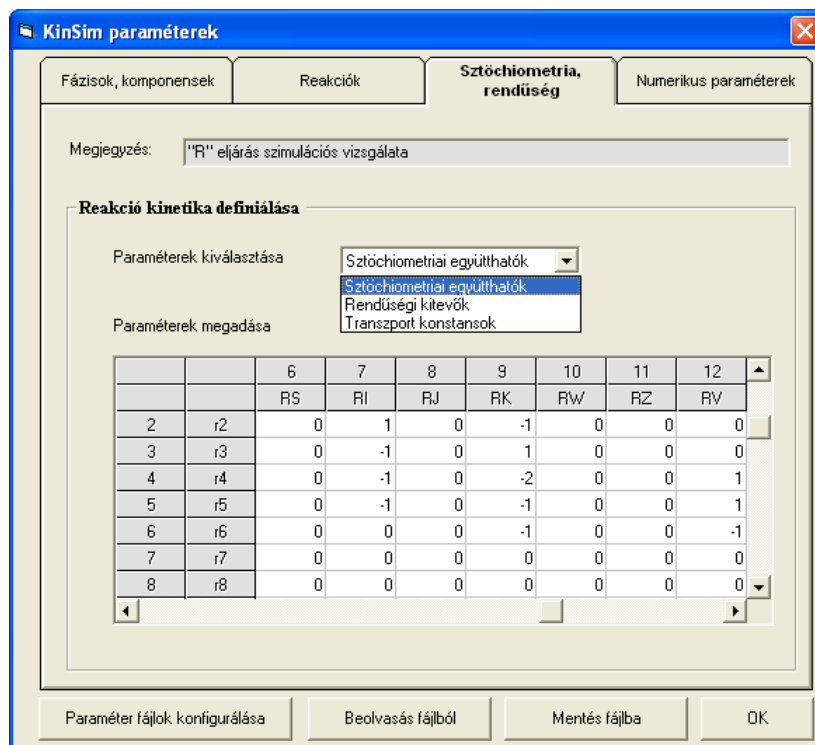
4.5. ábra A KinSim paraméterek ablak Reakciók lapja

A *Sebességi állandó logaritmus (ln k0)* mezőben a sebességi állandó természetes alapú logaritmusát kell megadni (k_0 $1/m^3h$ mértékegységben). Az *Aktiválási energia (Ea/R)* mezőben a gázállandóra vonatkoztatott aktiválási energia adható meg, K egységben. A *Reakcióhő* mezőben a reakcióhő adható meg, kJ/kmol egységben.

Az *Elszámolási fázis* mezőben a fázistömegek elszámolási módszerét határozhatjuk meg. Ez a paraméter biztosítja a sztöchiometriailag nem „zárt” reakció-egyenletek alkalmazásának lehetőségét, azzal, hogy előírja, hogy az esetleges többlet vagy hiány mely fázis tömegmérlegében kerüljön elszámolásra. Ha az érték 0, akkor az elszámolás a sztöchiometriai egyenlet alapján történik. Ha az érték -1, akkor a fázistömegek nem változnak. Ha egy fázis sorszámát adjuk meg, akkor az elszámolás alapja a sztöchiometriai egyenlet, az esetleges hiány vagy többlet pedig a kijelölt fázisban kerül elszámolásra.

A *KinSim paraméterek* ablak **Sztöchiometria, rendűség** lapján (4.6. ábra) a már felvett kémia reakciók sztöchiometriai egyenletét és sebességi egyenletét definiálhatjuk. A sztöchiometriai egyenleteket az előzőekben már felvett komponensek

sztoichiometriai együtthatóinak beírásával definiálhatjuk. A reakciósebességi egyenleteket a komponens tömegtörtek hatványainak szorzataként értelmezzük és leírásukhoz az egyes komponensek parciális rendűségét (a tömegtört kitevőjét) kell megadnunk.



4.6. ábra A KinSim paraméterek ablak Sztöchiometria és rendűség lapja

Az átadási, kristályosítási illetve néhány más folyamat leírásához szükség lehet a sebességi egyenletben szereplő tömegtörteknek, a 2.3. fejezetben bevezetett additív taggal való módosítására, ezek a transzport konstansok menüpontnál adhatók meg.

A felsorolt három paraméter mátrix elemeit a *Reakció kinetika definiálása* keretben írhatjuk be. A *Paraméterek kiválasztása* legördülő menüben választhatjuk ki a módosítani kívánt paraméterek csoportját: *Sztöchiometriai együtthatók*, *Rendűségi kitevők*, *Transzport konstansok*. A kiválasztott paramétereket a továbbiakban a *Paraméterek megadása* mátrixmezőben tudjuk beírni ill. módosítani. A mátrixmező sorai az egyes reakcióknak, oszlopai pedig a komponenseknek felelnek meg. A reakciókat az első két oszlopban megjelenő sorszám és reakciókód azonosítja. A komponenseket az első két sorban megjelenő sorszám és komponenskód azonosítja.

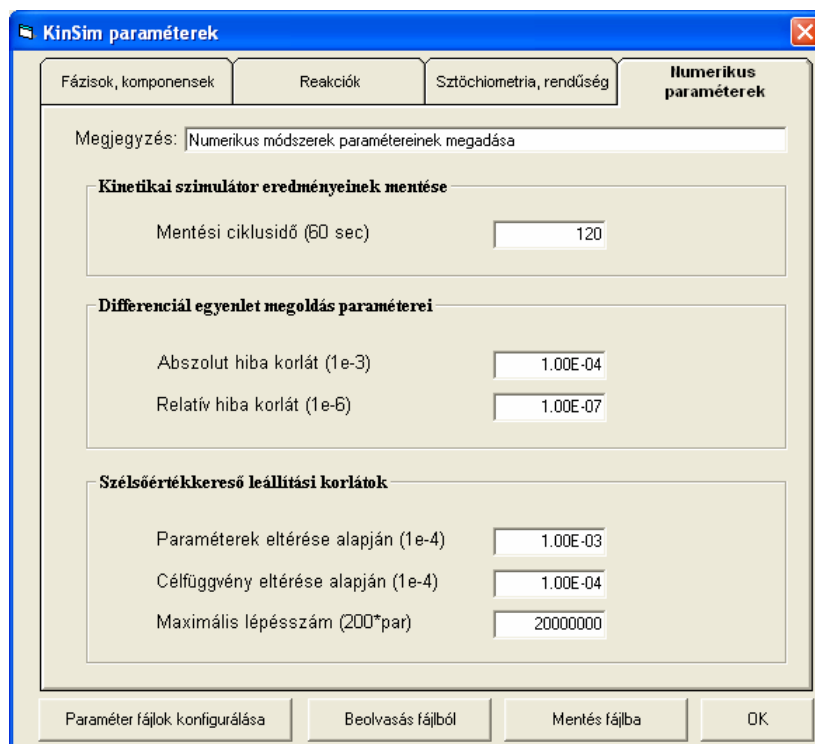
A reakció kinetikai adatokat a már leírt módon egy szöveges fájlban tároljuk. A fájl formátumát a 4.1. táblázatban mutatom be.

4.1. táblázat A reakció paraméter fájl felépítése

%*****	%----- Frekvencia faktor logaritmus (lnk0) -----
*	%
%% "R" eljárás szimulációs vizsgálata	8.38 174.6 141.4 135.2 76.5 32.15 45.19 42.24
%	85.69 102.95 35.46 15.34
%----- Fázisok száma -----	%
2	%----- Aktiválási energia/R (EaR, K) -----
%	%
%----- Fázisok kódja és neve -----	2450 53145 22765 36000 13277 14735 16507 22627
%	17230 25180 5980 0
%% F1 F1 fázis	%
%% F2 F2 fázis	%----- Sztöchiometriai mátrix (nrx * nkomp) -----
%	%
%----- Komponensek száma fázisonként -----	-1 0 1 0 0 0 -1 0 0 0 0 0 0
-	0 -1 0 0 0 0 1 0 -1 0 0 0 0
%	0 1 0 0 0 0 -1 0 1 0 0 0 0
12 1	0 0 0 0 0 0 -1 0 -2 0 0 1 0
%	0 0 0 -1 0 0 -1 0 -1 0 0 1 0
%----- Komponensek kódja és neve -----	0 0 0 0 0 0 0 0 -1 0 0 -1 0
%	-1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% RA RA komponens	0 0 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% RB RB komponens	0 0 0 0 0 0 0 0 -1 0 0 0 1
%% RT RT komponens	0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 -1
%% RE RE komponens	-1 0 0 1 0 0 0 0 -1 1 0 0 0
%% RF RF komponens	0 0 -1 1 0 0 0 0 -1 0 1 0 0
%% RS RS komponens	%
%% RI RI komponens	%----- Rendűségi mátrix (nrx * nkomp) -----
%% RJ RJ komponens	%
%% RK RK komponens	1 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0
%% RW RW komponens	0 1 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0
%% RZ RZ komponens	0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0
%% RV RV komponens	0 0 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 0
%% RC RC komponens	0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0
%	0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0
%----- Komponensek móltömege (kg/kmol) -----	1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%	0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
255.28 132.33 308.55 61.47 189.15 21.45 95.21 133.43	0 0 0 1.03 0.67 0 0 0 1 0 0 0 0
53.2 215.12 320.14 32.73 45.15	0 0 0 1.03 0.67 0 0 0 0 0 0 0 1
%	1 -500 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0
%----- Reakciók száma -----	0 -500 1 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0
%	%
12	%----- Transzport mátrix (nrx * nkomp) -----
%	%
%----- Reakciók kódja és neve -----	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r1 RT képződés	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r2 RJ képződés	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r3 RJ bomlás	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r4 RI képződés	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r5 RI bomlás	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r6 RB bomlás	0 0 0 0.00005 0.0000004 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r7 RA bomlás	0 0 0 0.00005 0.0000004 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r8 RT bomlás	0 1.00001 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r9 RK átadás	0 1.00001 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
%% r10 RC átadás	%
%% r11 RW képződés	%----- Elszámoló vektor(nrxn) -----
%% r12 RZ képződés	%
%	-1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 0 0 -1 -1
%----- Reakcióhő (kJ/kmol) -----	
%	
0 -119000 243000 -95500 -95500 -38000 0 0 0 0 -	
113500 -113500	

A *KinSim* paraméterek ablak **Numerikus paraméterek** lapján (4.7. ábra) adhatjuk meg az eredmények mentésének gyakoriságát valamint a differenciálegyenlet megoldó

és a szélsőérték kereső eljárás főbb paramétereit. Az itt szereplő bármely paraméternek nulla értéket adva a következőkben zárójelben megadott alapértelmezéssel helyettesíti a paraméter értékét.



4.7.ábra A KinSim paraméterek ablak Numerikus paraméterek lapja

A *Kinetikai szimulátor eredményeinek mentése* keretben, a *Mentési ciklusidő* mezőben a szimulációs eredmények mentésének gyakoriságát adhatjuk meg másodpercben (60 sec).

A *Differenciálegyenlet megoldás paraméterei* keretben, az *Abszolút hibakorlát* (1e-3) mezőben és a *Relatív hibakorlát* (1e-6) mezőben a matematikai modell megoldásánál használt numerikus módszer hibahatárait állíthatjuk be. Ezeket a paramétereket a *KinSim* és *KinIdent* program is használja.

4.1.2.2. A kísérleti paraméterek megadása

A kísérleti paraméterek megadása a receptura fájl (*Adagolási és hőmérséklet program fájl*) kiválasztását, és szerkesztését jelenti. Mind a *KinSim*, mind a *KinIdent* programoknál ugyanazt a „receptúra” fájlfelépítést alkalmaztam.

A *Receptura* → *KinSim/KinIdent* almenüt kiválasztva a 4.8. ábrán látható ablak jelenik meg. A *Műveleti szakaszok* lapon a műveleti eljárás lépéseit definiálhatjuk, az

Adagolás, párlatösszetétel lapon az adagolási előírásokat és a távozó párlat összetételét adhatjuk meg, a *Hőmérséklet, desztillátum* lapon pedig a hőmérséklet időbeli változását, a forráspont és a párlatáram változását írhatjuk elő.

A **Műveleti szakaszok** lapon (4.8. ábra) definiálhatjuk a reaktortérben végrehajtandó eljárás szakaszait, a műveleti időket és az egyes műveleteknél lejátszódó (figyelembe vett) reakciókat. A *KinSim* illetve a *KinIdent* programok felépítése megkívánja, hogy legalább egy műveleti szakaszból álljon az eljárás.

KinSim/KinIdent receptúra

Műveleti szakaszok Adagolás, párlatösszetétel Hőmérséklet, desztillátum

Megjegyzés: R'' eljárás receptúra paramétereinek megadása

Műveleti szakaszok megadása

Művelet sorszáma: 4 Műveletek száma: 5 < új új >

Műveleti idő: 165 < >

Művelet neve: 4. muvelet Törölés

Lejátszódó reakciók megadása

	2	3	4	5	6	7	8	9
	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8	r9
Megy (0/1)	1	1	0	1	1	0	1	1

Összes Egyik sem

Paraméter fájlok konfigurálása Beolvasás fájlból Mentés fájlba OK

4.8. ábra A KinSim/KinIdent receptúra ablak Műveleti szakaszok lapja

A lap tetején található *Megjegyzés* feliratú szövegmezőben a felhasználót segítő megjegyzést lehet megadni. Ez a megjegyzés változatlan formában megjelenik az *Adagolás, párlatösszetétel* és a *Hőmérséklet, desztillátum* lapokon is, de ott nem módosítható.

A *Műveleti szakaszok megadása* keretben adhatjuk meg és nevezhetjük el az egyes szakaszokat. A *Művelet sorszáma* szövegmezőben a kiválasztott művelet sorszámát, a *Műveletek száma* mezőben pedig a műveletek darabszámát láthatjuk. A *Műveleti idő* mezőben kell megadnunk az aktuális művelet előírt időtartamát percben. A *Művelet neve* mezőben leíró jellegű nevet adhatjuk meg.

A *Lejátszódó reakciók megadása* keretben jelölhetjük ki, hogy az aktuális művelet során a definiáltak közül mely reakciók mennek végbe (mely reakciókat veszünk

figyelembe a szimuláció során). A reakciókat az első két sorban látható sorszámmal és reakció kóddal azonosíthatjuk. A lejátsszódó reakciókat a megfelelő reakcióhoz beírt 1 értékkel jelezzük, míg a figyelembe nem vett (nem lejátsszódó) reakciókat a 0 érték jelzi.

A *KinSim/KinIdent* receptura ablak **Adagolás, párlatösszetétel** lapján (4.9. ábra) adhatjuk meg az aktuális műveleti szakaszhoz tartozó adagolási lépéseket és az esetleges desztillációs folyamatok leírása céljából a párlat összetételét. A műveleti szakaszban nem kötelező sem adagolási, sem desztillációs lépés elvégzése, ezért ezek az adattáblák a receptura eljárástól függően üresen is maradhatnak.

Lépés	Idő(perc)	Hossz(perc)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
1	0	0	F1	1.29	20	612.5		
2	0	0	F1	2.15	20	13.8		
3	0	0	F2	2.74	20	1157.6		

	1	2	3	4	5	6
RA						
RB						
RT						
RE						
RF						
RS						
x_komp	0.5	0	0	0	0	0.5

Lépés	Idő(perc)	Hossz(perc)	Fázis (-)	Cp(kJ/kgK)	Hőmérs.(C)	Tömeg(kg)

Lépés	Tömeg(kg)	Fázis (-)	Pár.hő(kJ/k)

4.9.ábra A KinSim/KinIdent receptura ablak Adagolás, párlatösszetétel lapja

Az adagolási illetve párlatösszetétel lépéseket a *Művelet lépéseinek megadása* keretben írhatjuk be. A *Paraméterek kiválasztása* legördülő menüben választhatjuk ki a módosítani kívánt lépések csoportját: *Adagolási program*, *Párlatösszetétel program*.

A kiválasztott típusú lépéseket a továbbiakban a keretben található mátrixmezőkben tudjuk beírni ill. módosítani. A felső mátrixmező sorai az egyes lépéseknek felelnek meg, oszlopai pedig az alábbi adatokat tartalmazzák:

Adagolási program:

- Idő (perc):* az adagolási lépés kezdete a műveleti szakaszon belül
Hossz (perc): az adagolási lépés időtartama, pillanatszerű betöltésnél nulla.
Fázis (-): az adagolt anyag fázisa, egy legördülő fázismenüből.
C_p (kJ/kg): az adagolt anyag fajhője (csak az *AuSim*-ben használjuk).
Hőmérs. (°C): az adagolt anyag hőmérséklete (csak az *AuSim*-ben használjuk).
Tömeg (kg): az adagolt anyag tömege.

Összetétel program:

- Tömeg (kg):* az lehajtott párlat tömege.
Fázis (-): a párlatot mely fázisból vesszük el, egy legördülő fázismenüből.
Párolgáshő (kJ/kg): az átlagos párolgáshő az adott lépésen belül.

Az alsó mátrixmező mindkét lépéstípusnál a fázisösszetétel megadására szolgál. Amennyiben a fázis kiválasztása megtörtént, ide az adagolt anyag illetve a párlatáram összetétele írható be tömegtörtekben. Az egyes komponensek a mező felső két sorában látható komponens sorszám és komponens kód segítségével azonosíthatók.

A *KinSim/KinIdent receptura* ablak **Hőmérsékletek, desztillátum** lapján (4.10. ábra) definiálhatjuk a reaktortér hőmérséklet, a párlatáram és a forráspont változását. A műveleti szakaszban nem kötelező sem hőmérséklet, sem párlatáram, sem forráspont program megadása, ezért ezek az adattáblák a receptura eljárástól függően üresen is maradhatnak. Legalább a hőmérséklet program megadása azonban kívánatos, e nélkül a reaktortér hőmérséklete alapértelmezésben 20 °C.

A Hőmérséklet, desztillátum és forráspont lépéseket a *Művelet lépéseinek megadása* keretben írhatjuk be. A *Paraméterek kiválasztása* legördülő menüben választhatjuk ki a módosítani kívánt lépések csoportját: *Hőmérséklet program*, *Desztillációs program*, *Forráspont program*. A kiválasztott típusú lépéseket a továbbiakban a keretben található mátrixmezőben tudjuk beírni ill. módosítani.

A mátrixmező sorai az egyes lépéseknek felelnek meg, oszlopai pedig az alábbi adatokat tartalmazzák:

Hőmérséklet program:

Időpont (perc): időpont a műveleti szakaszon belül.

Hőmérséklet (°C): hőmérséklet a reaktortérben a fenti időpontban.

Desztillációs program:

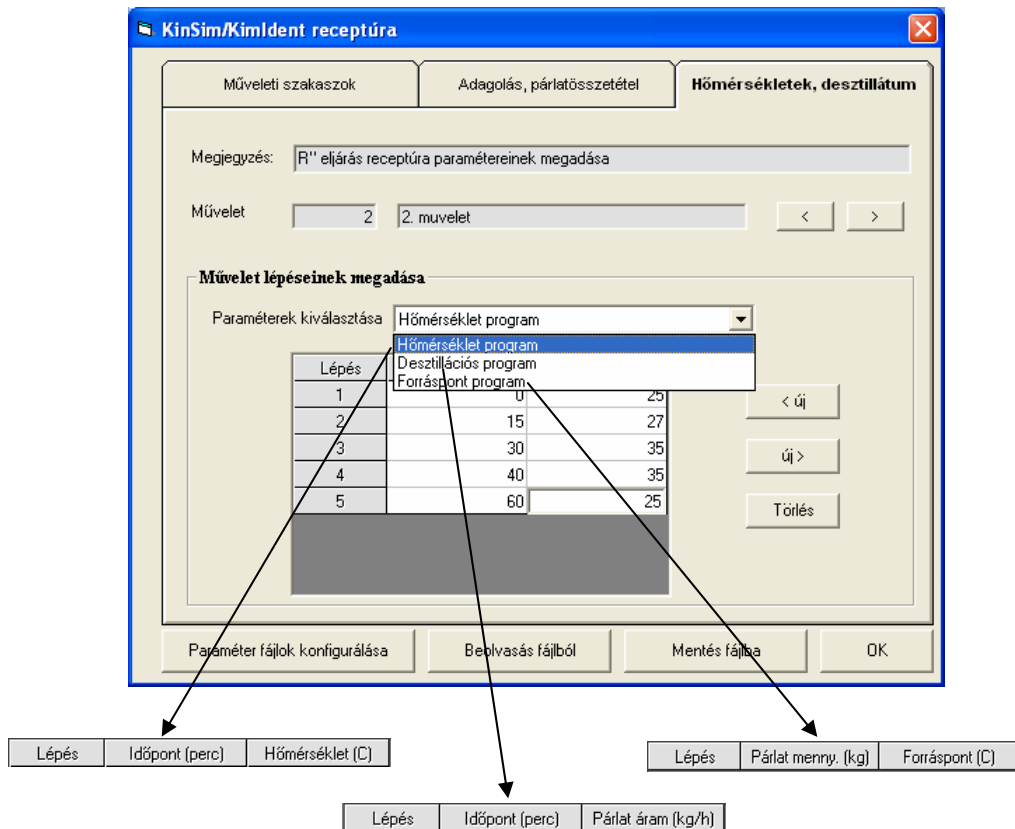
Időpont (perc): időpont a műveleti szakaszon belül.

Párlatáram (kg/h): a reaktorból távozó párlatáram.

Forráspont program:

Párlatmennyiség (kg): a desztillátum mennyisége.

Hőmérséklet (°C): hőmérséklet a reaktortérben a fenti időpontban.



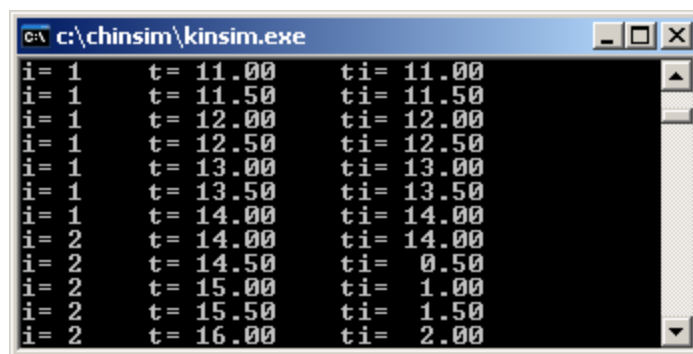
4.10. ábra A KinSim/KinIdent receptúra ablak Hőmérsékletek, desztillátum lapja

A *Párlatösszetétel*, a *Hőmérséklet*, a *Desztillációs* és a *Forráspont* programokban a lépések közötti tartományok kezelése lineáris interpolációval történik. A *Párlatösszetétel* és a *Forráspont* lépéseket a *KinSim* ill. *KinIdent* programok működésük során a műveleti szakaszokra vonatkoztatott időprogrammá konvertálják a *Desztillációs* program alapján.

A kísérleti paramétereket (receptúra) egy jól olvasható szöveges fájlban tároljuk. A fájl formátuma hasonló a 4.1. táblázatban bemutatotthoz.

4.1.2.3. A KinSim program futtatása

A *KinSim* programot a főprogram *Futtatás* menüjének *KinSim* almenüjére kattintva indíthatjuk. A program helyes működésének előfeltétele a vizsgálni kívánt *Projekt* kiválasztása, a *KinSim* paraméterek megadása és a *KinSim/KinIdent* receptúra megfelelő összeállítása. A program futása során a *Numerikus paraméterek / Mentési ciklusidő* paraméterben megadott gyakorisággal a képernyőre kiírja, hogy hol tart a szimuláció (4.11. ábra). A parancsablakon belül az egyes oszlopok jelentése: i – műveleti szakasz sorszáma, t – eltelt idő (perc), ti – a műveleti szakaszból eltelt idő.



i	t	ti
1	11.00	11.00
1	11.50	11.50
1	12.00	12.00
1	12.50	12.50
1	13.00	13.00
1	13.50	13.50
1	14.00	14.00
2	14.00	14.00
2	14.50	0.50
2	15.00	1.00
2	15.50	1.50
2	16.00	2.00

4.11. ábra A KinSim szimuláció futásának kijelzése

4.1.2.4. A KinSim program számítási eredményeinek megjelenítése

A program futásának befejezése után a főprogram *Eredmények* menüjének *KinSim* almenüjére kattintva az eredményeket egy Excel munkafüzetben tekinthetjük meg. A számítás során a *KinSim* program az eredményeket szöveges típusú fájlba menti el a projekt mappába, az *Eredményeket tartalmazó fájl neve* mezőben megadott néven. A *KinSim* eredmény fájl felépítése a 4.2. táblázatban található, ahol n_k a komponensek száma, n_f a fázisok száma. Az eredmények megjelenítésére szolgáló Excel fájl neve *KinSim.xls*. Ez a fájl megnyitásakor betölti az eredményeket az *Adat* nevű munkalapra, ezáltal az előre definiált ábrák is frissülnek. A *KinSim.xls* fájlban két diagramot készítettünk a szimulációs eredmények grafikus megjelenítésére. A *Hőáram* lapon a reakció hőáramát, a reaktor hőmérsékletet és a fázistömegeket, a *Koncentráció* lapon a komponens tömegtörteket ábrázoljuk (pl. az 5.1.- 5.6. ábrák diagrammjai).

4.2. táblázat A KinSim eredmény fájl felépítése

<i>Oszlop kód</i>	<i>Változó</i>
<i>A</i>	Műveleti szakasz sorszáma
<i>B</i>	Receptura eltelt idő (perc)
<i>C</i>	Művelet eltelt idő (perc)
<i>D</i>	Reaktor hőmérséklet (°C)
<i>E</i>	Forráspont (°C)
<i>F</i>	Párlatáram (kg/h)
<i>G</i>	Párolgáshő (kJ/kg)
<i>H</i>	Reakcióhő-áram (kW)
<i>I</i>	<i>I.</i> komponens tömegtörtje (-)
...	...
.	n_k Komponens tömegtörtje (-)
.	<i>I.</i> fázis tömege (kg)
...	...
.	n_f fázis tömege (kg)

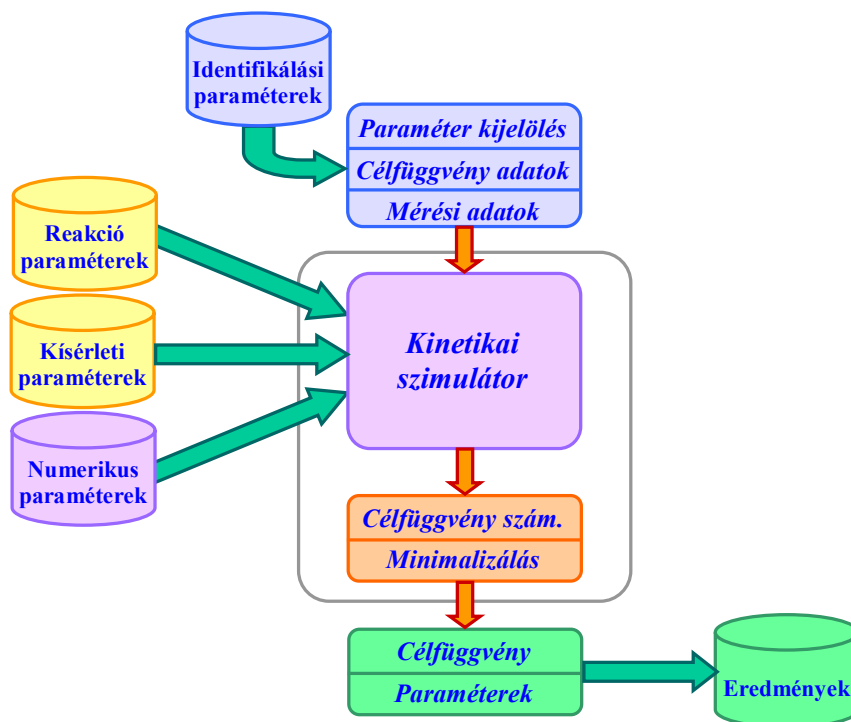
4.2.A KinIdent program

A *KinIdent* program az adekvát reakció kinetikai modell megalkotásában nyújt segítséget, célja a kinetikai modell paramétereinek meghatározása laboratóriumi kísérletek adatainak felhasználásával. Az identifikálható paraméterek: sebességi állandók ($\ln k_0$), aktiválási energiák (E_a/R), reakcióhők, rendüségi kitevők, transzport konstansok. Bemenő adatként analitikai mérések (komponensek tömegtörtjei ill. fázistömegek) valamint reakció-kaloriméterrel meghatározott hőáram mérések eredményei alkalmazhatók. A tendencia modell paraméter identifikációjának főbb lépéseit, a probléma matematikai megfogalmazását a 3. fejezetben tárgyaltam részletesen. A következőkben bemutatjuk a program működésének, bemeneti és kimeneti adatbázisának valamint kezelői felületének legfontosabb részleteit.

4.2.1. A KinIdent program működése

A *KinIdent* reakciókinetikai paraméter identifikáló program a *KinSim* program szimulációs magjának a megfelelő szélsőérték-kereső eljárással kiegészített változata, azaz a modell megoldását ugyanúgy végzi el és szimulációs eredmények alapján határozza meg a kereső eljárás hiba-négyzetösszeg típusú célfüggvényét. A program

jelenlegi verziójába beépített szélsőérték-kereső eljárás a Matlab programcsomag *fminsearch* függvénye, amely a Nelder-Mead simplex módszert alkalmazza. A további fejlesztések során korlátos szélsőérték-kereső eljárás beépítésével javítható a program hatékonysága. A program felépítését és működését a 4.12. ábrán mutatom be.



4.12. ábra A KinIdent paraméter becslő program struktúrája

A KinIdent program működéséhez szükséges be- és kimeneti adatokat az alábbi nagyobb csoportokba soroltam:

1. A KinSim programhoz szükséges valamennyi bemeneti adat:
 - *Reakció paraméterek*: A reakciórendszer struktúrájának és kinetikai paramétereinek megadása. Az identifikálandó paraméterek esetében az itt megadott értékek a keresés kezdő értékei.
 - *Kísérleti paraméterek*: A vizsgálat előírt hőmérséklet, adagolási és desztillációs programja.
 - *Numerikus paraméterek*: A differenciálegyenlet megoldás paraméterei, valamint a szélsőérték kereső eljárás leállítási paraméterei (4.7. ábra).
2. Az *Identifikációs paraméterek* fájl tartalmazza az identifikáció vezérléséhez és a célfüggvény számításához szükséges paramétereket valamint a mérési adatokat:

- *Identifikálandó paraméterek kijelölése:* A reakció paramétereknél használt struktúrában (a sztöchiometriai együtthatók kivételével) az identifikálandó paramétereket 1 értékkel jelöljük (a többi 0).
- *Mérések súlyozása:* A célfüggvényben az adott mérésre vonatkozó relatív hiba súlyozó faktorai, az alábbi sorrendben: reakció hőáram, tömegtörtek, fázis tömegek. Pl. ha valamelyik komponensre több mérésünk van, mint a többire.
- *Relatív hiba vonatkoztatási érték:* Amennyiben a mért érték az itt megadottnál kisebb (pl. 0), a relatív hibát ezekre az értékekre vonatkoztatjuk.
- *Mérési adatok:* Mérésenként: a mérés időpontja (perc), a mérés típusa ($0 \sim$ reakcióhőáram, $1 \div n_k \sim$ tömegtört, $n_k+1 \div n_k+n_f \sim$ fázistömeg), a mért érték.

3. Az *Eredmények* fájlban kapjuk meg az identifikáció eredményeit.

Az identifikációs program algoritmus működése a következő fő lépésekre bontható:

1. Az identifikálandó paraméterek kezdő értékének beállítása.
2. A szimuláció végrehajtása a KinSim szimulációs programmal
3. A célfüggvény kiértékelése a mért értékek és a szimulációs eredmények alapján.
4. Az identifikáló paraméterek módosítása a Nelder-Mead algoritmus alapján.
5. A 2.-4. lépések ismétlése a leállítási kritérium teljesüléséig.

4.2.2. A KinIdent program használata

A *ReaSim* menürendszerben a *KinIdent* program használata során az alábbi lépéseket kell elvégezni:

- A projekt kiválasztása vagy létrehozása a *Projekt* menüpontban.
- A reakció paraméterek megadása a *Paraméterek* $\rightarrow$ *KinSim* menüpontban.
- A kísérleti paraméterek beállítása a *Receptura* $\rightarrow$ *KinSim/KinIdent* menüpontban.
- Az identifikációs paraméterek megadása a *Paraméterek* $\rightarrow$ *KinIdent* menüpontban
- Az identifikáló program futtatása a *Futtatás* $\rightarrow$ *KinIdent* menüpontban.
- Az eredmények megjelenítése az *Eredmények* $\rightarrow$ *KinIdent* menüpontban.

Az első 3 lépés megegyezik a 4.1.2. részben leírtakkal, ezért most csak az utolsó három lépés részleteit mutatom be.

4.2.2.1. Az identifikációs paraméterek beállítása

Az identifikációs paraméterek beállítása magába foglalja az identifikálandó paraméterek kijelölését, a célfüggvény paraméterek és a mért adatok megadását.

A *Paraméterek* → *KinIdent paraméterek* almenüt kiválasztva a 4.13. ábrán látható ablakot kapjuk. A *Identifikálandó paraméterek* lapon jelölhetjük ki a meghatározandó paramétereket, a *Mérési adatok* lapon kell megadni a kísérleti adatokat, a *Beállítások* lapon a célfüggvény paraméterei és a szélsőérték-kereső beállításai adhatók meg. A *Kezdőértékek és eredmények* lap a tervezett továbbfejlesztés előkészítésére szolgál.

A *KinSim/KinIdent receptura* ablak ***Identifikálandó paraméterek*** lapján (4.13. ábra) az *Identifikálandó paraméterek kijelölése* keretben jelölhetjük ki a kinetikai modell identifikálandó paramétereit (legalább egyet). A *Paraméter típus kiválasztása* legördülő menüben választhatjuk ki a kijelölendő paraméterek típusát: *Reakció paraméterek*, *Rendületi kitevők*, *Transzport konstansok*. A konkrét paramétereket a *Paraméterek kijelölése* mátrixmezőben tudjuk megjelölni. A 0 érték beírásával jelöljük, hogy az adott paramétert nem kell identifikálni, az 1 számjegy jelzi, hogy az adott paraméter meghatározandó. A reakciók azonosítása az első két oszlopban látható sorszámukkal és kódjukkal történik.

A mátrixmező egyes oszlopai a *Reakció paraméterek* esetben az a sebességi állandót ($\ln k_0$), az aktiválási energiát (E_a/R) és a reakcióhőt (ΔH) jelentik. Az oszlopok *Rendületi kitevők* és a *Transzport konstansok* esetében a komponenseknek felelnek meg. A komponenseket a sorszám és komponenskód azonosítja.

A *KinSim/KinIdent receptura* ablak ***Mérési adatok*** lapján (4.14. ábra) adhatjuk meg a mérési adatokat (legalább egyet). A *Mérési adatok megadása* keretben vihetjük be a mérések időpontját, a mért adat típusát és értékét. A konkrét adatokat a keretben lévő mátrixmezőben tudjuk beírni ill. módosítani. A mátrixmező sorai az egyes méréseknek felelnek meg. A mérések azonosítása az első oszlopban látható sorszámmal történik.

KinIdent paraméterek

Identifikálható paraméterek | Mérés adatok | Kezdőértékek és eredmények | Beállítások

Megjegyzés: Identifikációs adatok megadása

Rendűség és transzport mátrix elemeinek kijelölése

Paraméter típus kiválasztása: Reakció paraméterek

Paraméterek kijelölése: Reakció paraméterek, Rendűségi kitevők, Transzport konstansok

		ln(k0)	Ea/R	delta_H
1	r1	0	0	0
2	r2	1	1	0
3	r3	1	1	1
4	r4	0	0	0
5	r5	0	0	0
6	r6	1	0	0
7	r7	0	0	0
8	r8	0	0	0
9	r9	0	0	0

Paraméter fájl konfigurálása | Beolvasás fájlból | Mentés fájlba | OK

		2	3	4	5	6	7	8
		RB	RT	RE	RF	RS	RI	RJ
2	r2	0	0	0	0	0	0	0
3	r3	1	0	0	0	0	0	0
4	r4	0	0	0	1	0	0	0
5	r5	0	0	1	0	0	0	0
6	r6	0	0	0	0	0	0	0
7	r7	0	0	0	0	0	0	0
8	r8	1	0	0	1	0	0	0

4.13. ábra A KinIdent paraméterek ablak Identifikálható paraméterek lapja

A mátrixmező oszlopai az alábbi adatokat tartalmazzák:

Időpont (perc): a mérés időpontja (perc).

Mért változó: a mérés típusa (legördülő menüből választható).

Mért érték: a mérés eredménye.

A mért változó lehetséges típusa és jelölése a legördülő menüben a következők:

Rxn_hőáram: reakcióhő áram (kW),

x_kk: komponens tömegtört (-), ahol *kk* a komponens kódot jelöli,

m_fk: fázis tömeg (kg), ahol *fk* a fázis kódot jelöli.

The screenshot shows the 'KinIdent paraméterek' window with the 'Mérési adatok' tab selected. The window has four tabs: 'Identifikálható paraméterek', 'Mérési adatok', 'Kezdőértékek és eredmények', and 'Beállítások'. Below the tabs is a 'Megjegyzés:' field containing 'Identifikációs adatok megadása'. The main area is titled 'Mérési adatok megadása' and contains a table with 4 columns: 'Sorszám', 'Időpont', 'Mért_változó', and 'Mért_érték'. The table has 14 rows of data. A dropdown menu is open for the 'Mért_változó' column of row 8, showing a list of variables including 'x_RA', 'x_RB', 'x_RT', 'x_RE', 'x_RF', 'x_RS', 'x_RI', and 'Rxn_hőáram'. To the right of the table are three buttons: '< új', 'új >', and 'Törölés'. At the bottom are four buttons: 'Paraméter fájlok konfigurálása', 'Beolvasás fájlból', 'Mentés fájlba', and 'OK'.

Sorszám	Időpont	Mért_változó	Mért_érték
3	12	x_RA	0.14
4	25	Rxn_hőáram	65
5	40	Rxn_hőáram	55
6	63	x_RA	0.23
7	90	Rxn_hőáram	36
8	102	Rxn_hőáram	0.35
9	175	x_RA	0.19
10	180	x_RT	21
11	253	x_RE	0.05
12	320	x_RS	13
13	420	x_RI	0.02
14	680	Rxn_hőáram	4.5

4.14. ábra A KinIdent paraméterek ablak Mérési adatok lapja

A *KinSim/KinIdent receptura* ablak **Beállítások** lapján (4.15. ábra) adhatjuk meg a szélsőérték-kereső beállításait és a célfüggvény számítás paramétereit.

The screenshot shows the 'KinIdent paraméterek' window with the 'Beállítások' tab selected. The window has four tabs: 'Identifikálható paraméterek', 'Mérési adatok', 'Kezdőértékek és eredmények', and 'Beállítások'. Below the tabs is a 'Megjegyzés:' field containing 'Identifikációs adatok megadása'. The main area is divided into two sections. The first section is 'Szélsőérték-kereső beállításai' and contains two checkboxes: 'Grafikus megjelenítés' (checked) and 'Korlátos szélsőérték-kereső' (unchecked). The second section is 'Célfüggvény számítás paramétereit' and contains a table with 5 columns: 'Hőáram', '1', '2', and '3'. The table has 4 rows of data. A dropdown menu is open for the 'm_RS' cell in the 'Koncentráció ref.' row, showing a list of variables including 'm_fázis', 'm_RA', 'm_RB', 'm_RT', 'm_RE', 'm_RF', 'm_RS', and 'm_RI'. At the bottom are four buttons: 'Paraméter fájlok konfigurálása', 'Beolvasás fájlból', 'Mentés fájlba', and 'OK'.

	Hőáram	1	2	3
Súlytényező	1	1	1	1
Relatívhiba ref.	1	0.01	0.01	0.01
Koncentráció ref.		m_RS	m_RS	m_fázis

4.15. ábra A KinIdent paraméterek ablak Beállítások lapja

A *Szélsőértékkereső beállításai* keretben a *Grafikus megjelenítés* kiválasztó mezőre kattintva állíthatjuk be, hogy az identifikáció során az identifikált modell illeszkedését bemutató diagram megjelenjen-e. A *Korlátos szélsőértékkereső* mezőben az identifikáló algoritmus típusa választható ki (jövőbeli fejlesztés).

A *Célfüggvény számításnak paramétere*i keretben a hibaszámítás paramétere állíthatók be. A mátrixmező oszlopai a lehetséges mérési adattípusoknak felelnek meg, azonosításuk az első két sorban látható sorszámokkal illetve kódokkal történik:

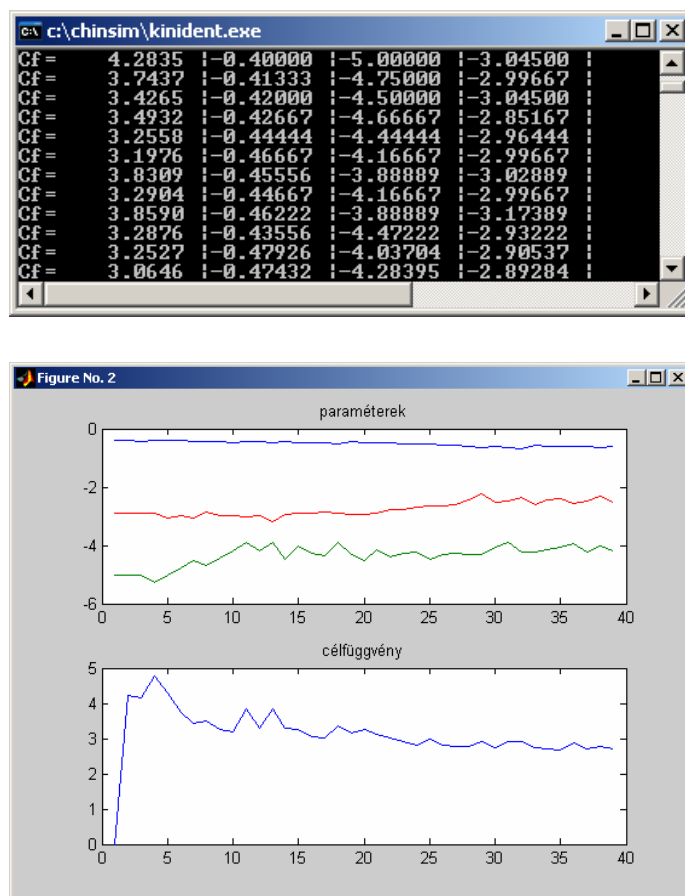
Reakció hőáram:	<i>Hőáram felirat,</i>
Komponens tömegtört:	<i>Komponens sorszám és komponens kód,</i>
Fázis tömeg:	<i>Fázis sorszám és fázis kód.</i>

A mátrixmező soraiban az alábbi paraméterek állíthatók be:

<i>Súlytényező:</i>	az adott típusú mérés súlyozása a célfüggvényben,
<i>Relatív hiba referencia:</i>	a nevező (a mért érték) minimális értéke a relatív hiba számításakor,
<i>Koncentráció referencia:</i>	a koncentráció számításnál használt vonatkoztatási tömeg, legördülő menüből választható, <i>m_fázis</i> : a fázistömeg ill. <i>m_kk</i> , ahol <i>kk</i> komponens kód.

4.2.2.2. A KinIdent program futtatása

A *KinIdent* programot a főprogram *Futtatás* menüjének *KinIdent* almenüjéből indíthatjuk. A program helyes működésének előfeltétele a vizsgálni kívánt *Projekt* kiválasztása, a *KinSim paraméterek* megadása, a *KinSim/KinIdent receptura* megfelelő összeállítása és a megfelelő *KinIdent* paraméterek megadása. A program futás közben minden illesztési ciklusban kijelzi, hogy hol tart az identifikálás. A parancsablak az első oszlopában a célfüggvény értéke, a következőkben az identifikálandó paraméterek értéke látható (a sorrend: sebességi állandók, aktiválási energiák, reakcióhők, rendületi kitevők, transzport konstansok). A program a *futás végén* külön diagramokon ábrázolja az identifikált paraméterek és a célfüggvény változását az identifikálási során. A parancsablakot és a diagramokat a 4.16. ábrán mutatom be.



4.16. ábra A *KinIdent* program futásának kijelzése és az illeszkedés diagram

4.2.2.3. A *KinIdent* program eredményeinek megjelenítése

Az identifikálás elvégzése és egy szimulációs lépés elvégzése után a főprogram *Eredmények* menüjének *KinIdent* almenüjére kattintva egy Excel munkafüzetben tekinthetjük meg az identifikált modell illeszkedését. A szimulációs lépés elvégzéséhez az identifikált paramétereket írjuk be a *KinSim* *paraméterek* ablak *Reakciók* ill. *Sztöchiometria*, *rendűség* lapjain és futtassuk le a *KinSim* programot.

Az eredmények megjelenítésére szolgáló Excel fájl neve *KinIdent.xls*. Ez a fájl megnyitásakor betölti a szimulációs és mérési eredményeket, valamint frissíti a diagrammokat. A *Hőáram* lapon a *mért* és a *szimulációval kapott* reakció hőáramot, a *Koncentrációk* lapon a *mért* és a *szimulációval kapott* komponens tömegtörtéket ábrázoljuk (pl. a korábbi 3.1. és 3.9. ábrák diagrammjai).

Az identifikálás során a *KinIdent* program az eredményeket szöveges típusú fájlba menti el a projekt mappába, az *Eredményeket tartalmazó fájl neve* mezőben megadott néven. A *KinIdent* eredmény fájl felépítése a 4.3. táblázatban található, ahol n_p az

identifikálható paraméterek száma, n_k a komponensek száma, n_f a fázisok száma. A fájlba mentett reakcióhő áram, tömegtört és fázistömeg értékek a műveleti idő végére vonatkoznak, a tömegtörtek vonatkoztatási alapja a *Koncentráció referencia*.

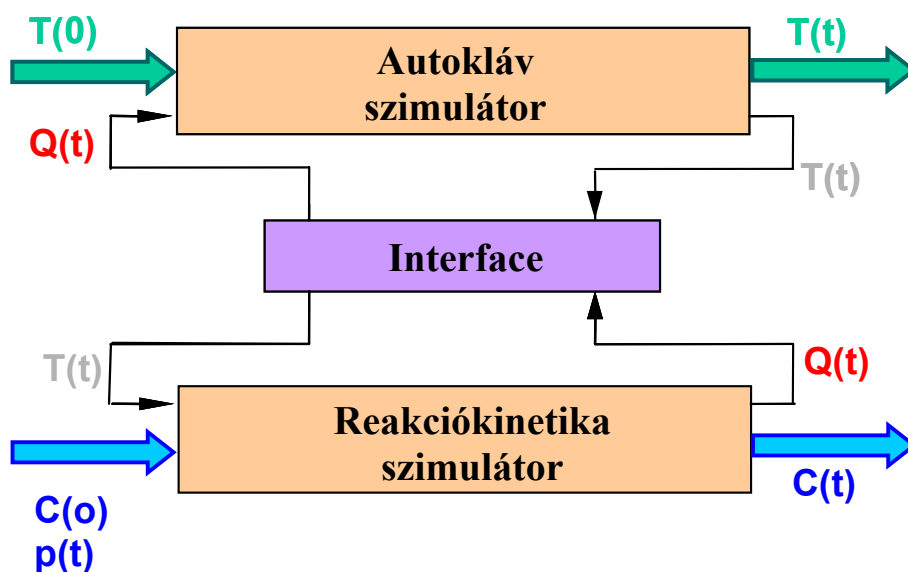
4.3. táblázat A KinIdent eredmény fájl felépítése

<i>Oszlop kód</i>	<i>Változó</i>
<i>A</i>	Célfüggvény értéke
<i>B</i>	1. paraméter értéke
...	...
.	n_p paraméter értéke
.	Reakcióhő-áram (kW)
.	1. komponens tömegtörtje (-)
...	...
.	n_k Komponens tömegtörtje (-)
.	1. fázis tömege (kg)
...	...
.	n_f fázis tömege (kg)

4.3.A reaktorrendszer szimulációja

A teljes reaktorrendszer szimulációja a KinSim és az Ausim programok összekapcsolásával végezhető el. A két program információs kapcsolatát a 4.17. ábrán szemléltetem.

A két program funkcionálisan az eredeti feladatait látja el, azaz az AuSim az autokláv termikus műveleteit és működését képezi le, míg a KinSim a reaktortérben lejátszódó technológiai részfolyamatokat. A két program működése gyakorlatilag párhuzamos. A KinSim szimulátor szolgáltatja a reakciókból származó hőáramot, a reakcióelegy tömegét valamint forralásos műveleteknél a forráspontot és a párolgáshőt, amelyeket az AuSim a hőmérleg számításakor használ fel. Az AuSim program szolgáltatja a KinSim számára az aktuális művelet sorszámát, a reaktortérbeli hőmérsékletet és a forralásos műveleteknél a párlatáramot.



4.17. ábra Az AuSim és a KinSim program kapcsolata

A két program paraméterezése természetesen kis mértékben változik az önálló alkalmazáshoz képest. A KinSim önálló használatakor szükséges hőmérséklet-idő programot, illetve párlatáram programot nem szükséges megadnunk a reaktor szimulációhoz (illetve ezeket ilyenkor a program figyelmen kívül hagyja). Az AuSim esetében a reakcióelegy tömegének megadása és a reakcióhőáram-idő program megadása válik szükségtelenné.

5. A szakaszos technológia-fejlesztés szimulációs módszere

A szakaszos technológia fejlesztés a korábban megfogalmazottak szerint, általában rendkívül idő- és költségigényes folyamat, elsősorban a méretnövelési feladatokhoz kötődő kísérleti feladatok miatt. A szimulációs módszer lényege, hogy a szükséges kísérletek számát, mind a laboratóriumi, mind a félüzemi és üzemi szinteken, jelentősen csökkenthetjük az alkalmas modell kidolgozásával és az igényelt kísérletek ill. vizsgálatok szimulátorok segítségével történő elvégzésével. Ez a módszer mind idő, mind költség szempontból számottevő megtakarítást jelenthet. Ezen túlmenően, az elvégzett vizsgálatok köre jóval szélesebb lehet, ami további előnyökkel járhat a technológia optimális működtetése és a folyamat-biztonság növelésének szempontjából.

5.1. A szimulációs módszer alkalmazása

A technológiafejlesztés főbb szintjeit, a laboratóriumi szinttől a teljes gyártásig, a 2.1. ábrán mutattam be. Ezt a struktúrát természetesen az adott fejlesztési feladatnak illetve a fejlesztést folytató cég adott szervezeti és működési felépítésének megfelelően bővíthetjük vagy akár szűkíthetjük is. A szimulációs módszer alkalmazásának eszközbázisa a megfelelő reaktor szimulátor szoftver, esetünkben a 4. fejezetben bemutatott KinSim, KinIdent és AuSim programok, a megfelelő ReaSim keretben. A szimulációs fejlesztési módszer illusztrálásaként a 2.3.2. részben megfogalmazott hatóanyag gyártási technológia kapcsán elvégzett vizsgálataimat foglalom össze röviden. A vizsgálatok tapasztalatai és eredményei jól példázzák a javasolt módszer alkalmazhatóságát és technikai megoldásait, továbbá megalapozzák a módszer algoritmus-jellegű megfogalmazását.

5.1.1. A szimulációs módszer alkalmazásának lehetőségei

A szimulációs módszer általában véve, a feladat jellegének megfelelő, adekvát modell felhasználásával, gyakorlatilag bármely kísérleti vizsgálatokat igénylő kutatás-fejlesztési feladat megoldásában alkalmazható. A jelen dolgozatban tárgyalt konkrét módszertan alapvetően a receptúra orientált, szakaszos technológiák kutatásának ill.

fejlesztésének számos fázisában alkalmazható. Néhány jellemző alkalmazási lehetőség, amelyek jelentős részét már a gyakorlatban is alkalmaztuk:

- Szakaszos technológiák üzemeltetési problémáinak vizsgálata.
- A reakciómechanizmus és a megfelelő kinetikai modell meghatározása.
- Új gyártási eljárások fejlesztése.
- Receptúrák (laboratóriumi, félüzemi, üzemi) fejlesztése, tesztelése.
- Szakaszos technológiai rendszerek tervezése.
- Működő technológiai rendszerek optimalizálása.
- Készülék korlátok (hőátadás, stb.) figyelembevétele.
- Biztonságtechnikai vizsgálatok.

A módszer alkalmazásával kapcsolatban több ipari feladat kapcsán sikerült vizsgálatokat végezni ill. tapasztalatot szerezni. Ezek közül a legfontosabbak:

- Gyógyszeripari hatóanyag gyártó technológiák fejlesztése, üzemesítése több hatóanyag ill. intermedier gyártó technológia kapcsán (Chován, 2002b; Chován *et al.*, 2004, 2006)
- Klórozott polietilén gyártás meghatározó lépéseinek vizsgálata és optimalizálása kapacitásbővítés céljából (Kun *et al.*, 2004a, 2004b).

5.1.2. A szimulációs módszer alkalmazásának főbb lépései

A konkrét kutatás során, a 2.3.2. példához kapcsolódóan a következő kísérleteket illetve vizsgálatokat végeztem el:

1. A korábbi kísérletekben kidolgozott laboratóriumi eljárás eredményeire építve a meghatároztam a bruttó reakcióegyenleteket (2.4. táblázat). Ezek az eredmények reakciókaloriméteren illetve automatizált laboratóriumi rendszeren végzett kísérletek feldolgozásának az eredményei voltak.
2. A modell alkotás következő lépéseként a laboratóriumi eljárás alapján az eljárás modellt definiáltam. Ez az összetett problémának egy áttekinthető dekompozíciója. Ezután minden rész eljárásra vagy műveletre megvizsgáltam az alábbiakat:

- Melyek a definiálandó termodinamikai fázisok? Ennél a laboratóriumi eljárás kidolgozása során szerzett tapasztalatoknak, vizuális megfigyeléseknek is nagy szerepe lehet.
 - Fázisonként mely kémiai komponensek játszanak aktív szerepet?
 - Fázisonként mely kémiai reakciók valószínűsíthetők? Ennél a kémiai mechanizmusra vonatkozó kutatásnak, szakirodalom figyelésnek van jelentősége. Az elérhető legteljesebb kémiai tudás összegyűjtésére kell törekedni. Ebben a fázisban a mérési lehetőségekből adódó korlátokat figyelmen kívül kell hagyni.
 - Több termodinamikai fázis esetén mely komponensek átadásával lehet számolni?
3. A 2. lépésben meghatározott termodinamikai fázisok, kémiai komponensek, kémiai reakciók és komponens átadási folyamatok meghatározzák a kialakítandó modell struktúráját, azaz a részletes modellt (2.5. táblázat). Ha minden előzőleg definiált folyamat formális paramétereit (sebességi állandók, aktiválási energia, reakcióhő) ismernénk, a modell teljes lenne. A paraméterek megadásának két forrása van:
- A szakirodalomból kiválasztott a priori paraméterek (pl. reakcióhők, fázis egyensúlyok, kvalitatív inhibíciók ill. katalitikus effektusok).
 - Céltudatosan elvégzett fizikai mérések adataira illesztett paraméterek.
- Az első forrást illetően kézikönyvek információira, ill. elsősorban flow-sheeting szimulátorok adatbázisaira, esetleg hozzáférhető professzionális adatbankok adataira támaszkodhatunk. Gyakori azonban, különösen gyógyszergyári technológiák esetében, ilyen jellegű forrásokból gyakorlatilag nem kaptunk segítséget. A kísérleti típusú információszerzést ipari környezetben elsősorban az analitikai korlátok nehezítik.
4. Az előbbi nehézségek miatt a már megalkotott részletes modell alapján, a kémiai fejlesztéssel foglalkozó kollégák tapasztalatait és a megfogalmazott modellegyszerűsítési elveket alkalmazva, kidolgoztam az ún. tendencia modellt (2.6. táblázat). Ez nem tartalmaz minden kémiai részletet, de a fő bruttó kémiai reakciókat vissza kell, hogy tükrözze! Olyan és annyi fizikai mérést kell végezni, hogy a végső tendencia modell identifikálható legyen.

5. Az identifikáció, a paraméterillesztés a szimulációs módszer alkalmazásának egyik legnehezebb fázisa, ugyanakkor ennek korrekt megoldásától függ a modell, ill. az arra alapozott szimuláció valóságghűsége. A rosszul illesztett modell alapján a szimulációs vizsgálatokban levont következtetések inkorrektek lehetnek! Ez nemcsak a kézi, hanem az automatikus illesztésnek is problémája. Az utóbbinál lényeges a megfelelő célfüggvény definiálása, ami a megoldásra hatással van. Nem mindig adódik „igazi” megoldás”. Ilyenkor szükségessé válhat a korábbi modell struktúra felülvizsgálata és újabb kísérleti információk gyűjtése. Az illesztésnél, ill. a kísérlettervezésnél a különböző folyamatok dekompozíciójára kell törekedni. A hőmérsékletfüggést általában két izoterm mérés feldolgozásával lehet meghatározni. Az alkalmazott identifikálási megközelítést és alkalmazásának lépéseit a 3. fejezetben mutattam be.
6. Az eljárásfejlesztést segítő szimulációs vizsgálatokat az illesztett modellt leképező KinSim szimulátorral (ld. 4.1. fejezet) végeztem, variálva az alkalmazott hőmérséklet profilt, az adagolásokat és az elvételeket. Automatikus optimumkeresés is lehetséges. Ennek nehézségei a paraméterillesztéssel analógok.
7. A félüzemi kísérleteket megelőzően, az előzőleg optimalizált eljárást, vagy annak vizsgálandó rész eljárását az AuSim és a KinSim szimulátorok együttes felhasználásával, a megfelelő konkrét reaktorra (pl. 250 l) aktualizálva vizsgáltam. Megvizsgáltam a gépészeti, ill. szabályozástechnikai korlátoknak a gyártásra gyakorolt hatását.
8. A biztonsági szempontok vizsgálata végett, szimulációval meghatároztam a reaktor elfutás miatti veszélyes üzemeltetési tartományokat.
9. A 7. és 8. pontbeli szimulációs vizsgálatokat a gyártásra kijelölt reaktorra aktualizálva, kidolgoztuk a gyártó reaktoron realizálandó receptúrát.

5.1.3. A szimulációs módszer korlátai

A szimulációs módszer alkalmazásához hozzátartozik azon korlátoknak a pontos megfogalmazása is, amelyekkel kapcsolatos kérdések megválaszolására a szimulációs

eszköz alkalmatlan. A munka során kidolgozott két szimulátort illetően az alábbiakra kell felhívni a figyelmet:

- A kémiai reakciók, ill. komponens átadások a definiált formális keretekben képezhetők le.
- A komponens átadási felület változására egy durva közelítés alkalmaztam.
- A fáziskevertségnek (mikro-, makrokeveredés) a folyamatokra (kémiai reakció, komponens átadás) való explicit hatása nincs a modellbe építve. Ezt a méretnövelési problémák vizsgálatánál figyelembe kell venni.
- A numerikus módszerek pontosságát, bizonyos kísérletekben ellenőrizni kell.

5.2. A hatóanyag gyártási eljárás szimulációs fejlesztése

A 2.3.2. fejezetben bemutatott hatóanyag gyártó „R” eljárás identifikált tendencia modelljét a KinSim szimulátorban realizálva végeztem el az 5.2.1. részben megfogalmazott 1-5. modellalkotási lépéseket követő, 6-9. fejlesztési részproblémák tanulmányozását, azaz az eljárás-fejlesztési, üzemelési és biztonságtechnikai vizsgálatokat. Az „R” hatóanyagot gyártó eljárás termodinamikai fázisait és komponenseit az 5.1. táblázatban foglaltam össze az érthetőség kedvéért.

5.1.táblázat Az „R” technológiai lépés termodinamikai fázisai és komponensei

<i>Termodinamikai fázisok</i> oldószeres fázis vizes fázis	2 F ₁ F ₂
<i>Komponensek</i> nyersanyagok fázistranszfer katalizátor oldószer termék intermedierek melléktermékek	13 RA, RB, RC RE, RF RS RT RI, RJ, RK RV, RW, RZ

5.2.1. Az eljárás-fejlesztési vizsgálatok

Az eljárás-fejlesztési vizsgálatok célja elsősorban a műveleti idő csökkentése és/vagy a kihozatal javítása. Technológiai beavatkozásként a különböző technológiai paraméterek (pl. hőmérséklet) időbeli változásának előírása valamint a különböző komponensek adagolási stratégiájának módosítása jöhet szóba.

A szakaszos technológiák egyik fontos részét képezik az ún. rátáplálósos (fedbatch) technológiák, amelyek különösen az erősen exoterm vagy endoterm gyors reakciók esetében használhatók előnyösen. Ezen technológiákban a reagensek egyik részét bemérjük a reaktorba (szakaszos), a másik részét pedig folyamatosan adagoljuk. Az adagolásra kétféle lehetőség is adódik:

- Előrecsatolás: Az adagolás egy megadott térfogatáram-idő függvény szerint folyik. A térfogatáram függvényt az eljárásfejlesztés során kell meghatározni úgy, hogy megfelelő hűtő (fűtő) kapacitástartalék meghagyásával a gyártás során a megfelelő hőmérséklet, nyomás stb. tartható legyen.
- Visszacsatolás: A teljes hűtő (fűtő) kapacitást (egy biztonsági tartalék meghagyásával) kihasználva, az adagolás mértékét, a megfelelő tulajdonság (hőmérséklet, nyomás, stb.) tartásával, visszacsatolással határozzuk meg.

Esetünkben biztonságtechnikai okokból az előrecsatolási technika került előtérbe, így a továbbiakban ezt vizsgáltam. Az előrecsatolt adagolási stratégia tervezésének legfontosabb fázisai az alábbiak lehetnek:

- A reaktorba bemérendő komponensek H_R halmazának és az adagoló tartályba bemérendő komponensek H_A halmazának meghatározása.
- A H_A és H_R halmazokba sorolt komponensek koncentrációinak meghatározása.
- A gyártás során alkalmazandó optimális hőmérsékletprofil ($T(t)$, $t \in [0, \tau]$, ahol τ a gyártási idő) meghatározása.
- Az adagolás optimális térfogatáram profiljának ($B(t)$, $t \in [0, \tau]$) meghatározása.

Az eljárásfejlesztés során, a gyártó berendezések fizikai korlátait közvetlenül nem kell figyelembe venni, mivel ezek a későbbi (félüzemi, üzemi) megvalósítás során

realizálódhatnak. Ebben a fázisban csupán a természettudományi törvények jelentik a korlátokat.

A fenti megfontolásokat szem előtt tartva, figyelembe véve, hogy a fizikai mérések alapján kidolgozott receptúráktól távoli megoldások esetén a modell inadekvát, számos szimulációs kísérlet sorozatot hajtottam végre a receptúra fejlesztése céljából. Ezen kísérletek mindegyike a laboratóriumi eljárás paramétereiből (alap receptúra) indul ki és azok részleges módosítását jelenti.

Az alábbiakban az elvégzett kísérletek azon részét mutatom be, amelyek az eljárás fejlesztés szempontjából lényegesnek tekinthető következtetésre vezetnek. A vizsgálatok főbb jellemzőit az 5.2. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban és a következő alpontokban az egyes kísérleteket E1-E22 kóddal jelöltem. A táblázatban az alap receptúrától eltérő kísérleti paramétereket is megadtam, $m_{Ri,0}$ az i . komponens (ld. 5.1. táblázat) alap receptúra szerinti mennyisége. A tárgyalt vizsgálatok legfontosabb eredményeit diagrammokon is bemutatom. Az egyes ábrákon három-három kísérlet eredményei szerepelnek, az egyes komponensek koncentrációjának illetve a reakció hőáramának időbeli változását ábrázoló két diagramm formájában. Az ábrákon szereplő három kísérlet közül a középső általában az alap receptúra paraméterek alkalmazásával kapott eredményeket mutatja, az ettől eltérő eseteket külön jelzem.

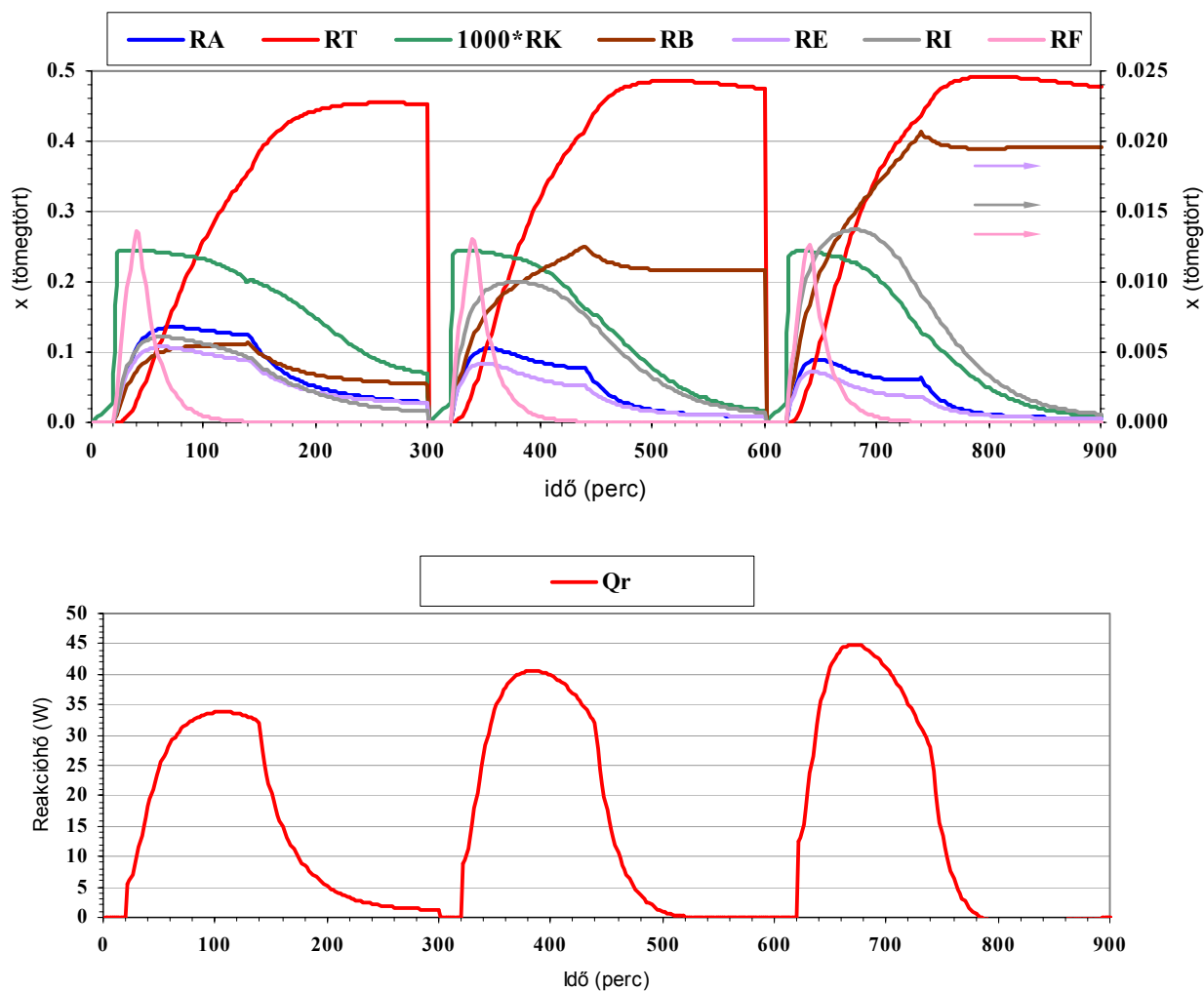
5.2.1.1. Az egyes komponensek mennyiségének hatása

Az első kísérletsorozat célja annak meghatározása volt, hogy az egyes komponensek mennyiségének változtatásával milyen mértékben befolyásolható a gyártás lefolyása.

E1. A beadagolt RB alapanyag receptúra szerinti mennyiségét az 1. kísérletben 100 grammal csökkentettem, a 3. kísérletben ugyanennyivel növeltem. Megállapítottam, hogy a csökkentés hatása jelentős, a mennyiség növelése azonban már nem jár a kihozatal növekedésével, viszont az elvonandó hőáram lényegesen nő (5.1. ábra).

5.2.táblázat Az eljárásfejlesztés lépéseinek összefoglalása.

Kód	Vizsgálat tárgya	Paraméter	Paraméter értékek		
			1. kísérlet	2. kísérlet	3. kísérlet
E1	Komponens mennyiség hatása	RB mennyiség	$m_{RB,0}-100$	$m_{RB,0}$	$m_{RB,0}+100$
E2	Komponens mennyiség hatása	RE mennyiség	$0.5m_{RE,0}$	$m_{RE,0}$	$2m_{RE,0}$
E3	Komponens mennyiség hatása	RF mennyiség	$0.5m_{RF,0}$	$m_{RF,0}$	$2m_{RF,0}$
E4	Komponens mennyiség hatása	RC mennyiség	$m_{RC,0}-350$	$m_{RC,0}$	$m_{RC,0}+350$
E5	RB beadás módja	Bemért, adagolt RB	$m_{RB,0}, 0$	$0, m_{RB,0}$	$0.5m_{RB,0}, 0.5m_{RB,0}$
E6	RA beadás módja	Bemért, adagolt RA	$m_{RA,0}, 0$	$0, m_{RA,0}$	$0.5m_{RA,0}, 0.5m_{RA,0}$
E7	RF beadás módja	Bemért, adagolt RF	$m_{RF,0}, 0$	$0, m_{RF,0}$	$0.5m_{RF,0}, 0.5m_{RF,0}$
E8	RF adagolás	Adagolt RF, RE	$m_{RF,0}, 0$	$2m_{RF,0}, 0$	$3m_{RF,0}, 0$
E9	RE adagolás	Adagolt RF, RE	$0, m_{RE,0}$	$0, 2m_{RE,0}$	$0, 3m_{RE,0}$
E10	RS beadás módja	Bemért, adagolt RS	$0.15m_{RF,0}, 0.85m_{RF,0}$	$0.42m_{RF,0}, 0.58m_{RF,0}$	$0.7m_{RF,0}, 0.3m_{RF,0}$
E11	Gyorsuló adagolás	1/3 rész adagolási idő	60, 40, 20	40, 40, 40	70, 40, 10
E12	Lassuló adagolás	1/3 rész adagolási idő	20, 40, 60	40, 40, 40	10, 40, 70
E13	Adagolás időtartama 1.	Adagolási idő	60	120	180
E14	Adagolás időtartama 2.	Adagolási idő	10	20	40
E15	Szakaszos megvalósítás	RF, RE bemérés	$m_{RF,0}, m_{RE,0}$	$2m_{RF,0}, m_{RE,0}$	$m_{RF,0}, 2m_{RE,0}$
E16	RF, RE külön adagolás	1. adagolási idő, 2. adagolási idő	60, 60	60, 100	60, 140
E17	RA, RB bemér.; többi adagolás	Adagolási idő	60	120	180
E18	RA bemérés; többi adagolás	Adagolási idő	60	120	180
E19	RB bemérés; többi adagolás	Adagolási idő	60	120	180
E20	1/2 RB bemérés; többi adagolás	Adagolási idő	60	120	180
E21	Kettős adagolás oldószer nélkül	1. adagolási idő, 2. adagolási idő	20, 60	20, 120	20, 180
E22	Kettős adagolás oldószerrel	1. adagolási idő, 2. adagolási idő	20, 60	20, 120	20, 180



5.1.ábra Az RB komponens mennyiségének hatása.

- E2. A beadagolt RE receptúra szerinti mennyiségét az 1. kísérletben felére csökkentettem, a 3. kísérletben pedig kétszeresére növeltem. Megállapítottam, hogy a változtatás hatása a termékkoncentrációra minimális, az elvonandó hőáram viszont nem jelentős mértékben monoton nő a mennyiség növekedésével.
- E3. A kísérlet elején beadott RF receptúra szerinti mennyiségét az 1. kísérletben felére csökkentettem, a 3. kísérletben kétszeresére növeltem. Megállapítottam, hogy a változtatás hatása a termékkoncentrációra és a reakció hőáramára minimális.
- E4. A kísérlet elején bemért RC receptúra szerinti mennyiségét az 1. kísérletben 350 grammal csökkentettem, a 3. kísérletben ugyanennyivel növeltem.

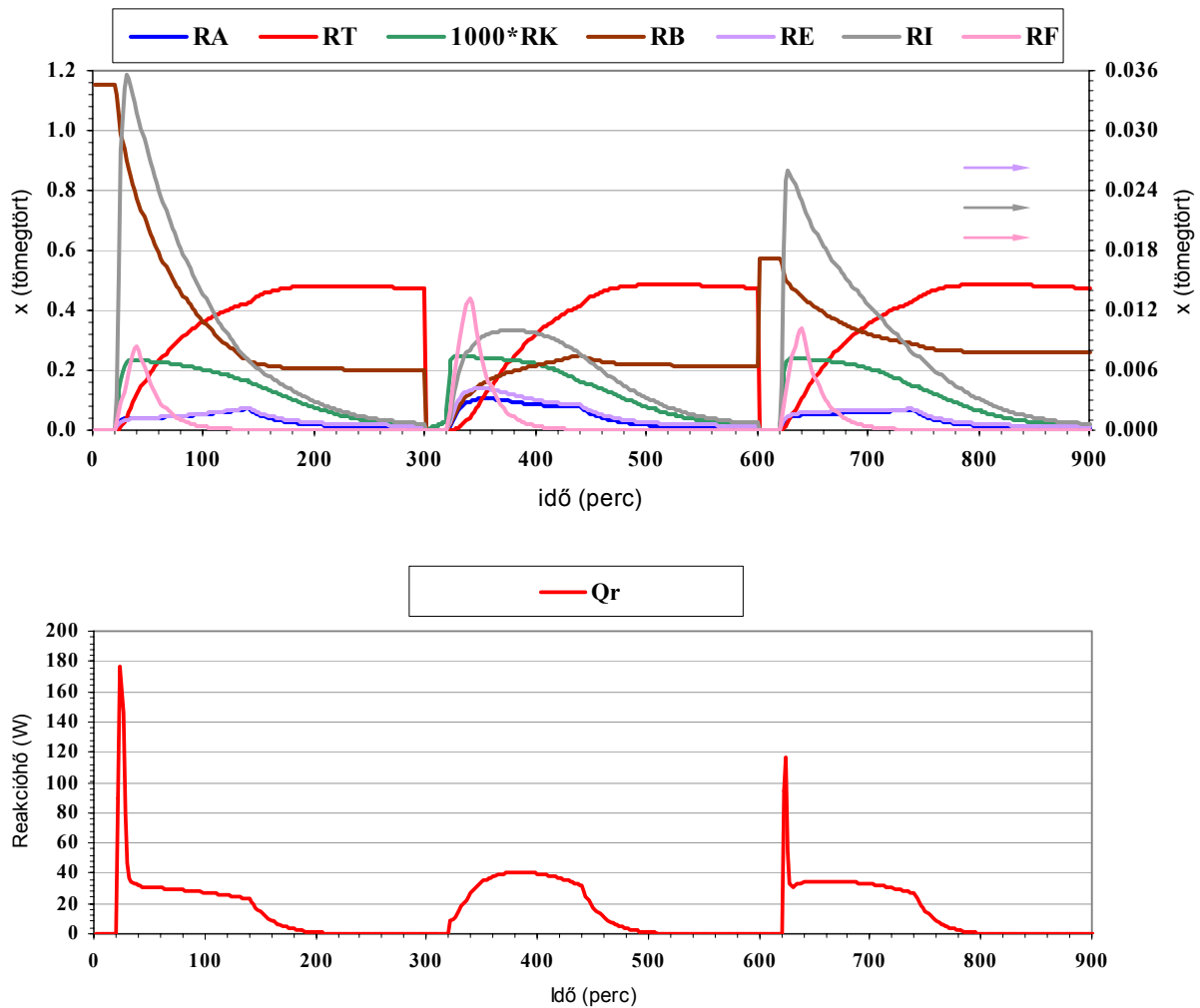
Megállapítottam, hogy a mennyiség növelése kismértékben növeli a kihozatalt illetve a hőáramot.

A fenti eredmények alapján megállapítottam, hogy az egyes komponensek mennyiségének növelése nem javítja jelentősen a termékkihozatalt, tehát az alap receptúrában szereplő komponens arányok követése javasolható. Egyes komponensek mennyiségének növelése a hűtési igény növekedésével is járna.

5.2.1.2. Az egyes komponensek adagolásának módja

A második kísérletsorozatban az F_1 fázisbeli komponensek (RA, RB, RE, RF, RT) beadásának módját variáltam, annak eldöntésére, hogy mely komponenseket kell a gyártás kezdetén bemérni illetve melyeket kell adagolni.

- E5. Az 1. kísérletben az RB receptúra szerint beadagolandó teljes mennyiségét már a kísérlet elején bemértem reaktorba; a 3. kísérletben a teljes mennyiség felét mértem be, a többit pedig adagoltam. Megállapítottam, hogy az adagolás módja a kihozatalra nincs észrevehető hatással, azonban a mennyiség akár részbeni bemérése a reakció elején, jelentős hőeffektussal jár (5.2. ábra).
- E6. Az előző kísérlettel megegyező módon, az RA receptúra szerint beadagolandó teljes mennyiségét az 1. kísérletben már a kísérlet elején bemértem reaktorba; a 3. kísérletben a teljes mennyiség felét mértem be, a többit pedig adagoltam. A kihozatal itt sem változik jelentős mértékben. A kezdeti beadagolással járó hőáram növekedés azonban kisebb mértékű, mint az RB esetében.
- E7. Az RF – receptúra szerint a kísérlet elején bemérendő – teljes mennyiségét az 1. kísérletben a többi adagolandó komponenssel együtt adagoltam; a 3. kísérletben a teljes mennyiség felét mértem be az elején, a többit pedig adagoltam. Az – akár csak részbeni – adagolás alkalmazása is észrevehetően növeli a termék koncentrációját, anélkül hogy ez a hőáram lényeges növekedésével járna.
- E8. A fázistranszfer szerepet betöltő komponensek közül ebben a kísérletben csak az RF szerepelt. Az RF bevitele a többi adagolt komponenssel együtt történt. Az RF mennyisége az 1. kísérletben az alap receptúra szerinti, a 2. kísérletben ennek kétszerese, a 3.-ban háromszorosa. Megállapítottam, hogy még az alap receptúra szerinti mennyiség háromszorosa mellett sem érhető el megfelelő kihozatal.



5.2. ábra Az RB komponens bemérés/adagolás változtatása.

- E9. A fázistranszfer szerepet betöltő komponensek közül ebben a kísérletben csak az RE szerepelt. Az RE-t a többi adagolt komponenssel együtt juttattam a reaktorba. Az RE mennyisége az 1. kísérletben az alap receptúra szerinti, a 2. kísérletben ennek kétszerese, a 3.-ban pedig háromszorosa. Az előző kísérlethez hasonlóan itt is azt állapítottam meg, hogy a receptúra szerinti teljes mennyiség háromszorosa mellett sem érhető el megfelelő kihozatal.
- E10. A kísérlet elején bemért RS oldószer receptúra szerinti mennyiségéből az 1. kísérletben 100 grammot az adagolt oldathoz adtam, a 3. kísérletben az adagolt mennyiségből tettem át 100 grammot a kísérlet elején beadott mennyiséghez. A változtatás a termékkoncentrációra gyakorlatilag nincs hatással, a reakcióban felszabaduló hő kismértékben nő az adagolt mennyiség növekedésével

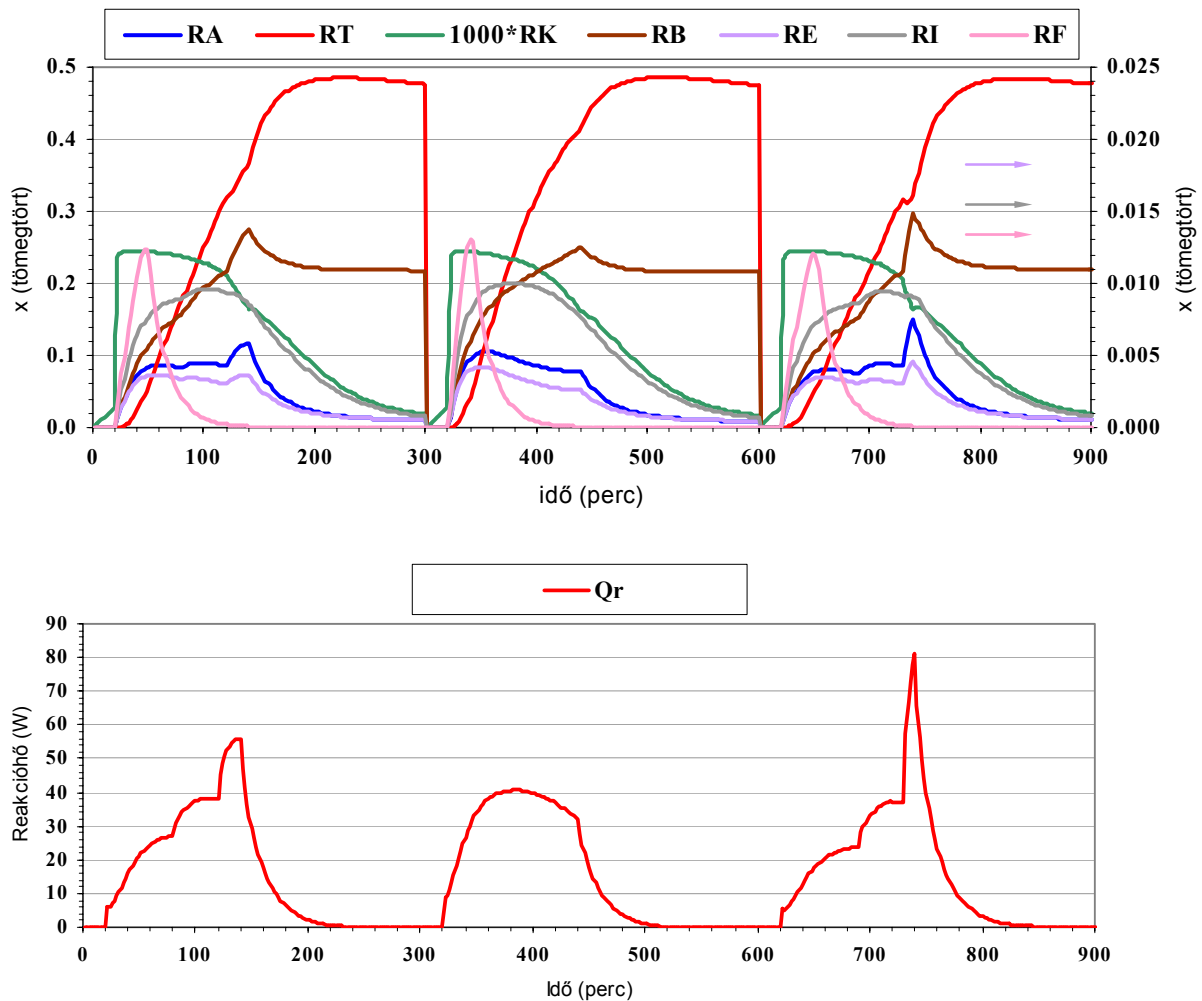
Összefoglalva megállapítottam, hogy a reagáló szerves komponensek adagolása mind a kihozatal, mind a hőáram csökkentése szempontjából kedvezőbb, mint a folyamat kezdetekor egy adagban történő beadás vagy azzal egyenértékű. Az állandó összmennyiségű oldószer adagolásának illetve kezdeti bemérésének módosítása gyakorlatilag nem befolyásolja a hőáramot illetve a kihozatalt.

5.2.1.3. Az adagolási sebesség hatása

A harmadik kísérletsorozatban az adagolási sebesség változtatásának hatását vizsgáltam. Ez a kísérlet sorozat az adagolás idejének és jellegének meghatározását célozta.

- E11. Három lépcsőben növekvő adagolási sebességet alkalmaztam. A receptúra szerinti adagolandó mennyiségek 1/3 részeit rendre 60, 40 illetve 20 perc alatt adagoltam be az 1. kísérletben, a 2. kísérletben az eredeti egyenletes adagolást alkalmaztam, a 3. kísérletben pedig nagyobb gyorsulással, 70, 40 és 10 perc alatt végeztem az adagolást. Az adagolás ilyen jellegű módosítása a kihozatalra nincs észrevehető hatással, azonban a hőáramban – a folyamat vezetése szempontjából kedvezőtlen csúcsok jelennek meg (5.3. ábra).
- E12. Három lépcsőben csökkenő adagolási sebességet alkalmaztam. A receptúra szerinti adagolandó mennyiségek 1/3 részeit rendre 20, 40 illetve 60 perc alatt adagoltam be az 1. kísérletben, a 2. kísérletben az eredeti egyenletes adagolást alkalmaztam, a 3. kísérletben pedig 10, 40 és 70 perc alatt végeztem az adagolást. A módosítás hatása hasonló a növekvő adagolási sebesség hatásához.
- E13. Az adagolási idő szerepét vizsgáltam. Az 1. kísérletben a receptúra szerinti adagolási időt (120 perc) 60 percre, míg a 3. kísérletben 180 percre módosítottam. Az adagolási idő növelése egyértelműen csökkenti a termék koncentrációját. Az adott paraméterek mellett a kisebb adagolási idő viszont arányosan nagyobb hőáramot eredményez.
- E14. Az előző kísérlet folytatásaként az adagolási idő további csökkentését vizsgáltam. Az 1. kísérletben 10, a 2.-ban 20, a 3.-ban pedig 40 perces adagolási időt alkalmaztam. Az adagolás további gyorsításának hatása a

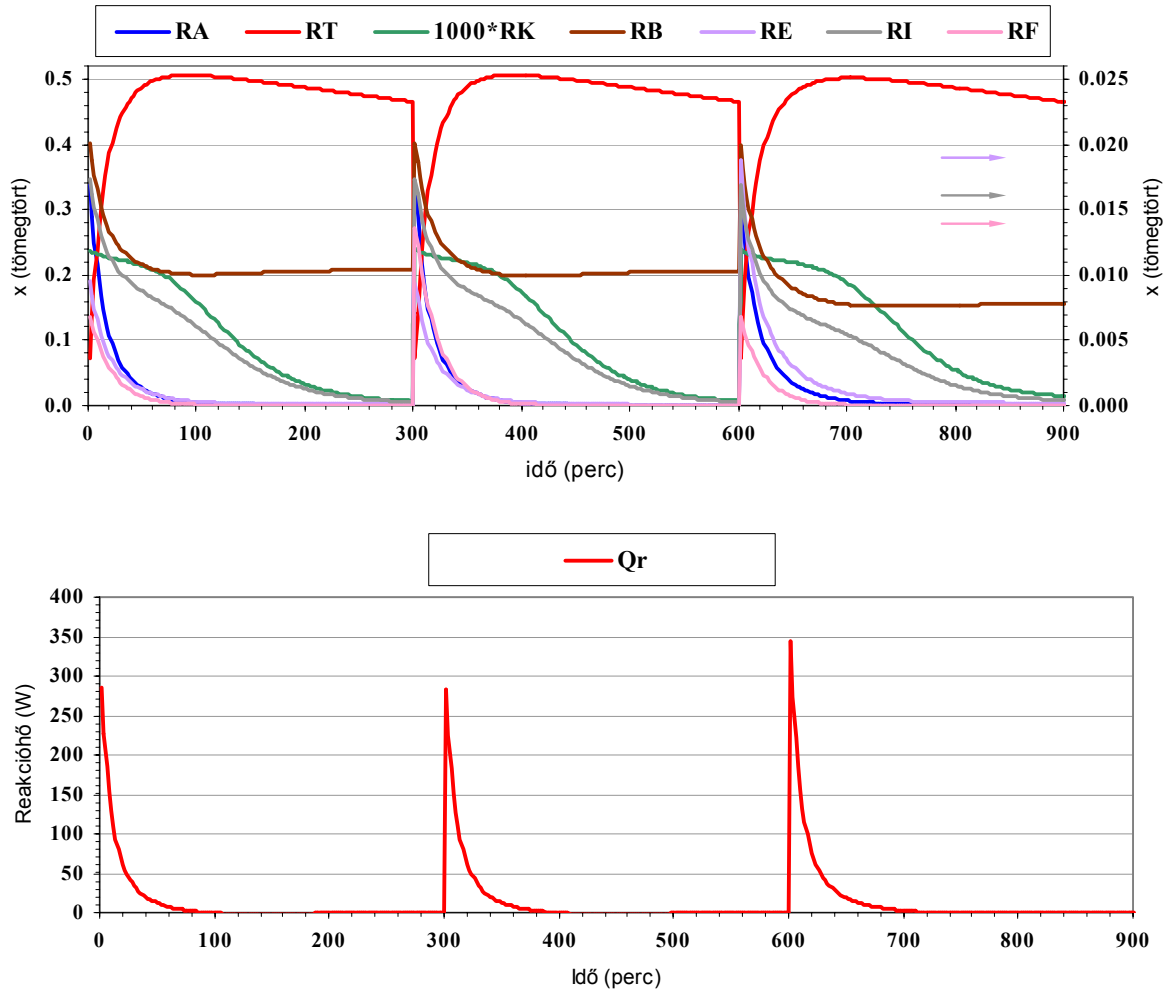
termékkoncentrációra jelentéktelen volt, viszont a hőáram az előző kísérletnél tapasztalt módon lényegesen megnőtt.



5.3.ábra Gyorsuló adagolás alkalmazása.

- E15. Ezekben a kísérletekben a tisztán szakaszos eljárást vizsgáltam (adagolási idő = 0). A kísérletek során a fázistranszfer komponensek mennyiségét is variáltam. Az 1. kísérletben a receptúra szerinti mennyiségeket alkalmaztam, a 2. kísérletben az RF mennyiségét, a 3.-ban pedig az RE mennyiségét dupláztam. A maximális termék koncentráció gyakorlatilag megegyezik a rövid adagolási idők esetében tapasztaltakkal. Az RE mennyiségének növelése kismértékben rontja a kihozatalt és növeli a hőáramot (5.4. ábra).
- E16. A kísérletek során 60 perces adagolási időt alkalmaztam az RA, RB és RS esetében. Az RF és RE adagolási ideje az 1., 2. és 3. kísérletekben rendre 60,

100, illetve 140 perc volt. Megállapítottam, hogy a módosítás hatása a termék koncentrációra minimális, viszont a hőáram csökkenthető a fázistranszfer komponensek adagolásának elnyújtásával.



5.4.ábra Szakaszos eljárás alkalmazása.

Megállapítottam, hogy az adagolási profil alakjának nincs jelentős hatása a kihozatal szempontjából, viszont az adagolási idő módosításával egyszerűen befolyásolhatjuk a reakció hőáramot. Kedvező hatású a fázistranszfer katalizátorok adagolásának elnyújtása.

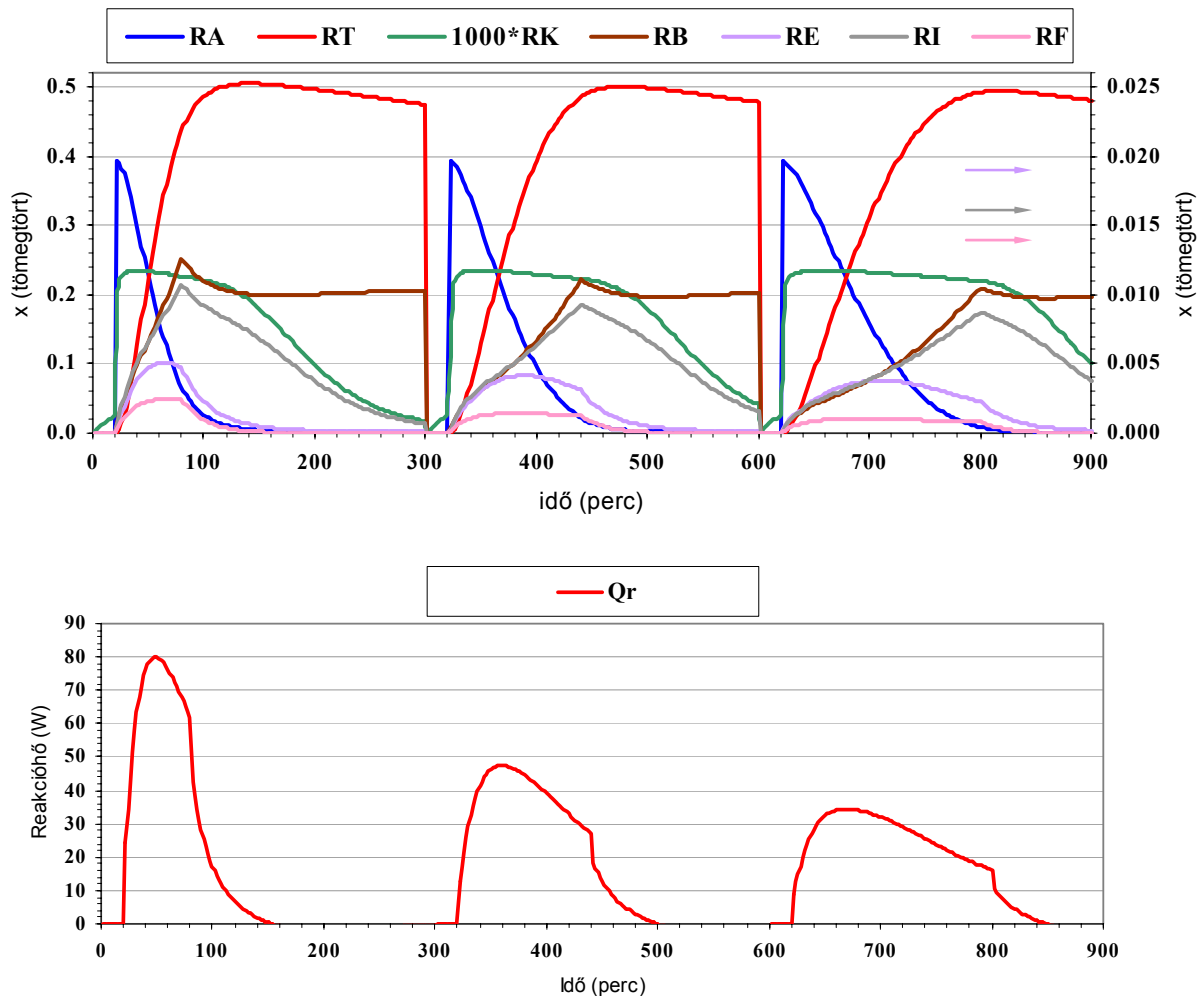
5.2.1.4. Az adagolási profil kiválasztása

A negyedik kísérletsorozat célja a technológiai szempontból kedvező adagolási profil kialakítása, az előző három kísérletsorozatban szerzett tapasztalatokra

támaszkodva. Az adagolási profilt akkor tekinthetjük kedvezőnek, ha a termék koncentráció kellően magas, az elvonandó hőáram viszont alacsony és egyenletes.

E17. Az első vizsgálat során az RA és RB teljes mennyiségét már a kísérletek elején beadtam és csak a fázis transzfer komponenseket adagoltam. Az adagolási idő az 1. kísérletben 60, a 2.-ban 120, a 3.-ban pedig 180 perc volt. A kihozatal mindenütt megfelelő, azonban a reakció hőáram túl nagy és nem egyenletes.

E18. Ezen vizsgálat során csak az eredetileg adagolandó komponensek közül csak a RA-t mértem be a kísérlet elején, az RB, RF és RE komponenseket az előző pontban megadott időtartamok alatt adagoltam. Ezzel a módszerrel a reakció hőáram csökkenthető, de még mindig nem egyenletes és az adagolási idő növekedésével csökken a kihozatal (5.5 ábra).



5.5.ábra Az RA komponens kezdeti beadása.

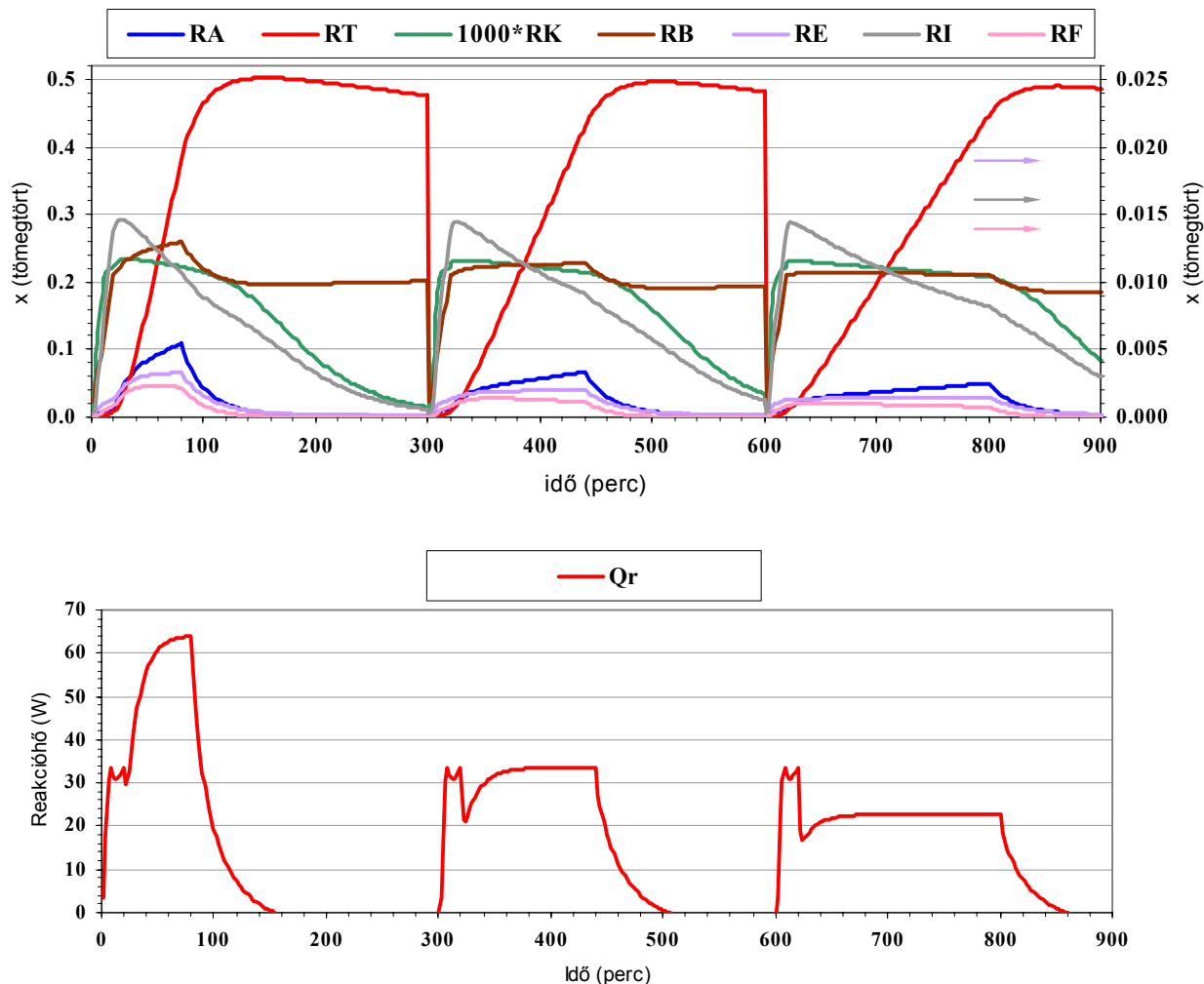
- E19. Ezen vizsgálatnál az RB teljes mennyiségét mértem be a kísérlet elején, az RA, RF és RB komponenseket az előzőek szerint adagoltam. Az adagolási idő növekedésével itt is kissé csökken a kihozatal és a hőáram maximális értékei még nagyobbak. Az adagolási idő jelentős részben azonban állandó a reakció hőáram.
- E20. Az előző kísérlet folytatásaként ezúttal az RB felét mértem be a kísérlet elején a másik felét pedig az előző pontban leírt komponensekkel együtt és paraméterek szerint adagoltam. Az előző kísérlethez képest lényeges változást nem tapasztaltam. A hőáram görbe csúcserkékei némileg csökkentek.
- E21. Az előző kísérletek eredményei alapján a maximális hőáram csökkentése érdekében az adagolást két szakaszra bontottam. Az első szakaszban rövid idő alatt (20 perc) beadagoltam az RB felét és az RA, RF és RE komponensek kisebb részét az RI képződés beindításához. Az adagolás 2. szakaszában pedig a komponensek fennmaradó részét. A kísérletek során a 2. adagolási szakasz idejét változtattam. Ezzel a módszerrel - a rendelkezésre álló hűtőkapacitás figyelembevételével - gyakorlatilag "megtervezhető" az adagolási program (5.6. ábra). A konkrét adagolási program az alábbi lépésekből áll:
- kezdeti bemérés:* $0.42m_{RS,0}$, $m_{RC,0}$
- 1. adagolás (20 perc):* $0.5m_{RB,0}$, $0.05m_{RA,0}$, $0.11m_{RF,0}$, $0.11m_{RE,0}$
- 2. adagolás (60, 120, ill. 180 perc):* $0.5m_{RB,0}$, $0.95m_{RA,0}$, $0.89m_{RF,0}$, $0.89m_{RE,0}$
- E22. A fenti adagolási program kialakításakor csak a reakcióban résztvevő komponensek szerepét vizsgáltam. Természetesen a tényleges gyártás során az adagoláshoz megfelelő mennyiségű oldószerre (RS) is szükség van. A korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy az oldószer mennyiség elosztásának nincs jelentős befolyása a folyamatra. Ezekben a kísérletekben ezt a tapasztalatot kívántam megerősíteni és egyben a gyakorlatban alkalmazható receptúrát ellenőrizni. A receptúrát az teljes RS mennyiség egy részének adagolásával egészítettem ki. A kísérletek során itt is a 2. adagolási szakasz idejét változtattuk. Megállapítottuk, hogy az RS adagolás módosítása az eredményeket gyakorlatilag nem befolyásolta. Az alkalmazott adagolási program a következő volt:

kezdeti bemérés: $m_{RS,0}$, $m_{RC,0}$

1. adagolás (20 perc): $0.18m_{RS,0}$, $0.5m_{RB,0}$, $0.05m_{RA,0}$, $0.11m_{RF,0}$, $0.11m_{RE,0}$

2. adagolás (60, 120, ill. 180 perc) $0.4m_{RS,0}$, $0.5m_{RB,0}$, $0.95m_{RA,0}$, $0.89m_{RF,0}$, $0.89m_{RE,0}$

Az eljárás fejlesztési vizsgálatok eredménye a teljes kísérletsorozat utolsó lépésében bemutatott adagolási program.



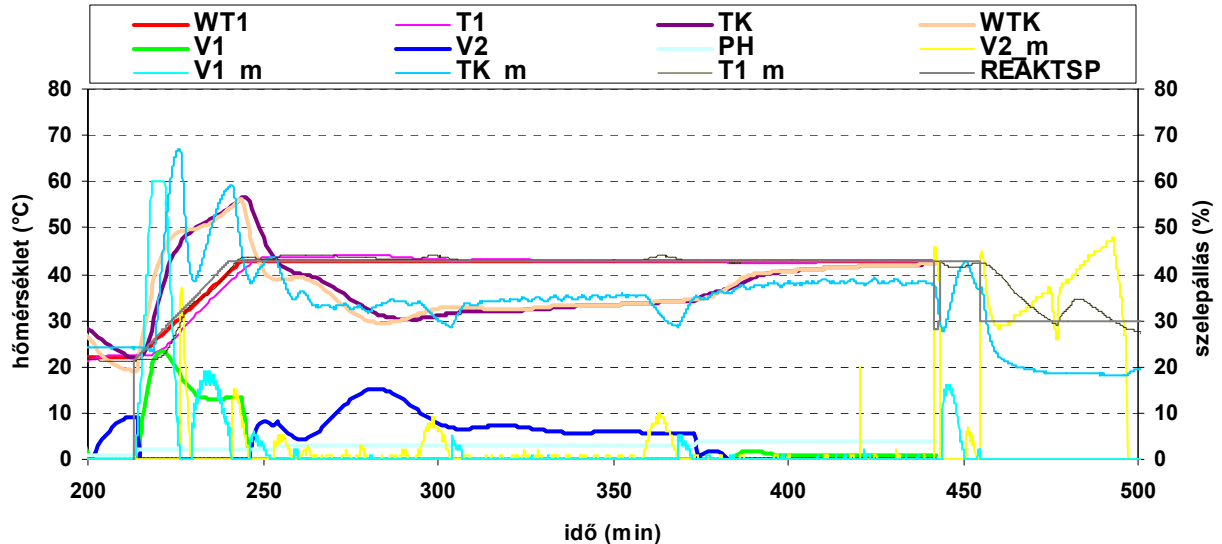
5.6.ábra Adagolás két szakaszban.

5.2.2. A félüzemi receptúra kidolgozása

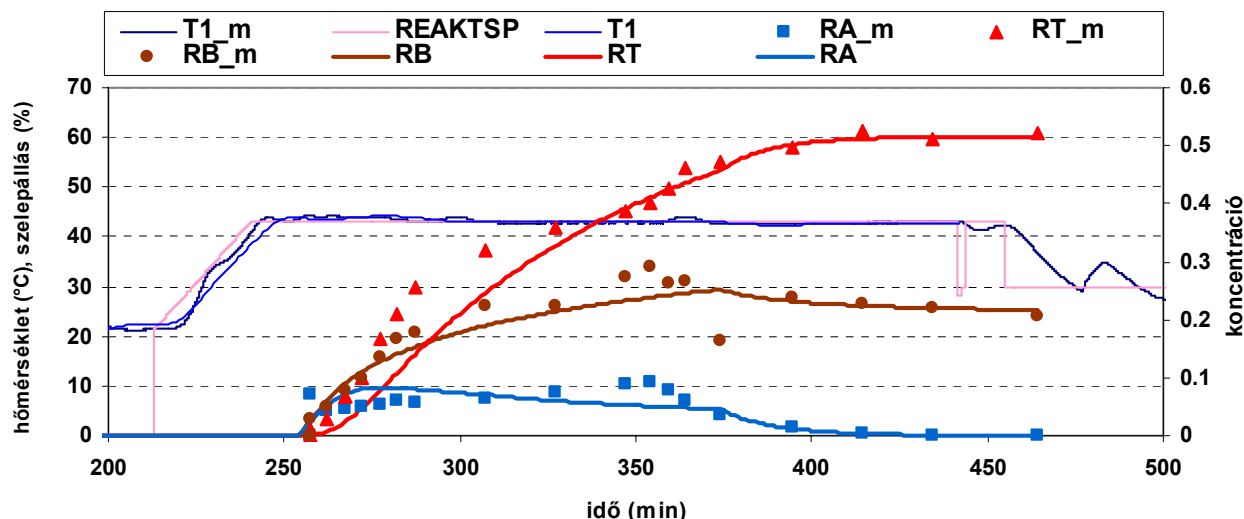
A félüzemi receptúra kidolgozásához az AuSim szimulátort egy 250 l-es reaktor szimulálására készítettük fel, felhasználva a korábbi kapcsolódó vizsgálatok eredményeit (Nagy Lajos, 2005). A teljes szimuláció a KinSim és az AuSim együttes használatát igényli a 4. fejezetben megfogalmazottak szerint. A félüzemi szintű vizsgálatok egyik célja a technológiai korlátok (hőmérséklet, hűtőkapacitás) és az irányítási megoldások tesztelése. A másik cél a folyamat-biztonsági vizsgálatok

elvégzése a felmerülő esetleges üzemzavarok illetve reaktor elfutási jelenségek tanulmányozása céljából.

Először a szakaszos gyártás receptúráját teszteltem, a laboratóriumi receptúra adatait arányosan növelve. Az alkalmazott adagolási stratégia az 5.2.1. fejezet 22. pontjában megfogalmazott, az eljárás-fejlesztés eredményeképpen kapott, rátáplálásos megoldás. A szimulációs vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a méretnövelt receptúra jó eredménnyel alkalmazható a félüzemi reaktoron. A szimulációval tesztelt receptúrát ipari körülmények között, egy megfelelően automatizált 250 l-es reaktor rendszeren végrehajtva megállapítottam, hogy a kísérleti és a szimulációs eredmények egyezése – a reakciók lefolyását tekintve - megfelelő. Az eredményeket az 5.7. és 5.8. ábrán mutatom be. Az 5.7. ábra feliratai: WT1: reaktor hőmérséklet alapjel (°C), T1: reaktor hőmérséklet(°C), T2: köpenyhőmérséklet, a belépésnél(°C), T3: köpenyhőmérséklet, a kilépésnél (°C), TK: átlagos köpenyhőmérséklet(°C), WTK: köpenyhőmérséklet alapjel (°C), FP: párlat áram (kg/h), V1gőz szelepállás (%), V2: szelepállás (%), PH: receptúra fázis.



5.7. ábra A mért és szimulált adatok összehasonlítása (hőtani)



5.8.ábra A mért és szimulált adatok összehasonlítása (analitika)

A mért és a szimulált adatokat egybevetve, a következő megállapítások tehetők:

- Lényeges különbség csupán a szelepállásban van, ami annak a következménye, hogy az AuSim nem tartalmazza a V1 és V2 szelepkarakterisztikát.
- A felmelegítés során a köpeny hőmérsékletek közötti eltérések abból adódnak, hogy a kézi gőzszelepet később nyitották ki.
- Az RB koncentrációban és a köpenyhőmérsékletben a 300. és 370. perc körüli negatív csúcsok a kísérleti rendszer adagoló rendszerének anomáliájára vezethetők vissza (szennyezés és fázis szeparáció).
- A koncentráció profilokban az RA lefutása mutat eltérést, ami feltehetően a kinetikai modell struktúrájának korlátozottságából adódik.

A 250 literes reaktorban végzett kísérleteket a KinSim segítségével további szimulációs vizsgálatokkal egészítettem ki. A következő vizsgálatokat végeztem el:

1. Szimuláció az előírt gyártási hőmérsékleten és az előírt egyenletes adagolással, keverő fordulatszáma 300 (mint a laboratóriumi kísérletek során).
2. Az első kísérlethez képest csak a keverő fordulatszámát változtattam ($n=100$). Változás gyakorlatilag nem tapasztalható (erre a paraméterre nem volt laboratóriumi mérés).
3. Az első kísérlethez képest a hőmérsékletet kis mértékben növeltem (5 °C). A termék koncentráció kismértékben csökken, a hőáram kismértékben nő.

4. Az első kísérlethez képest a hőmérsékletet kis mértékben csökkentettem ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$). A termék koncentráció nő, a hőáram kismértékben csökken.
5. A hőmérsékleti inhomogenitás hatásának vizsgálata. Az 1., 3. és 4. kísérletek eredményeinek átlagolása. Nincs érzékelhető változás az 1. kísérlethez képest.
6. A paraméterek megegyeznek az 1. kísérletbeliekkel, de a hőmérséklet profilt a mért adatokból vettem. Koncentrációkban nincs jelentős változás, a hőáramgörbén azonban már megjelennek a csúcsok a két adagolási szakasz végénél.
7. Az első kísérlethez képest az adagolási programot változtattam, úgy hogy az RE komponens 50 %-át az eleggyel, 50%-át pedig a két adagolási szakasz végén külön adtam be. Csak a hőáramgörbén tapasztalható (minimális) változás.
8. A 7. kísérlethez képest itt az RE komponens 10 %-át az eleggyel, 90%-át pedig a két adagolási szakasz végén külön adtam be. A hőáramgörbén már megjelenik a két csúcs, ami a hőmérséklet emelkedést okozza. A koncentráció profilokban - az RE kivételével - nincs lényeges eltérés.
9. Az előző kísérletet a mért hőmérséklet profilnak megfelelő hőmérsékleten végezve, két jelentős hőáramgörbe csúcs figyelhető meg, ami a z RI koncentráció profilon is jól tükröződik.
10. A 9. kísérlettel azonos körülmények mellett kétszeresére növeltem az r_1 reakció reakciósebességi állandóját (k_1). Az RA koncentráció tartósan alacsonyabb lett, de a reakció lefutása lényegében nem változott.
11. A 9. kísérlettel azonos körülmények mellett kb. 50 %-kal növeltem a RI egyensúlyi állandóját (k_3 csökkentésével). A megnövekedett RI koncentráció eredményeként a hőáram nő.
12. Az első kísérlet paramétereire képest a fordulatszámot 10-re csökkentettem, a keverés hatásának ellenőrzése céljából. Ez esetben az RI koncentráció csökkenése, és az RT koncentráció kisebb növekedése tapasztalható. Megjegyzendő, hogy a keverés hatásának identifikálásához fizikai kísérletek nem voltak!

Összefoglalva a vizsgálatok eredményeit megállapítottam, hogy a 250-szeres méretnövelés során alkalmazott megfontolások helyesek voltak, a kísérleti gyártás

teljes mértékben reprodukálta a laboratóriumi eljárás legfontosabb mutatóit. A vizsgálatok eredményeképpen az alábbi megállapítások tehetők:

- A kinetikai modell az RE szerinti érzékenységet és a keverő mennyiségi hatását nem tekintve jól közelíti a mérési eredmények által definiált valóságot.
- A reaktorbeli hőmérsékleti inhomogenitás hatása nem jelentős.
- A modell, s az erre alapozott szimulátor kellően pontos a méretnövelés következő lépésének megtervezéséhez.

5.2.3. Biztonságtechnikai vizsgálatok

A félüzemi receptúra kidolgozását az üzemi gyártás előkészítése szempontjából rendkívül fontos folyamat-biztonságtechnikai vizsgálatokkal egészítettem ki. A kutatás szimulációs eszköze ez esetben is a KinSim és az AuSim összekapcsolásával kialakított szimulátor volt. Mivel a rendelkezésre álló kísérleti adatokból az egyes reakciók hőmérséklet függése nem volt meghatározható (csak a gyártás hőmérsékletén jutottunk mérési adatokhoz), a biztonsági problémák vizsgálata céljából ki kellett egészíteni a kinetikai modellt. Érzékenység vizsgálat jelleggel, becsléseket alkalmazva rögzítettem az egyes folyamatok aktiválási energiáit, s a gyártás hőmérsékletén ismert kinetikai konstansokból visszszámoltam az Arrhenius összefüggés másik paraméterét.

Természetesen, mivel ezen paramétereket nem mérési adatok alapján határoztam meg, a szimulátorban való felhasználásuk csak a biztonsági problémák demonstrálását szolgálják, a tervezési célokra nem használhatók.

Ezen hőmérsékletfüggő paramétereket tartalmazó modellel is elvégeztem a félüzemi receptúra vizsgálatát, amelynek eredménye jól egyezik a korábbiakkal. Ennek magyarázata, hogy a receptúrához képest a hőmérséklet eltérések viszonylag kicsik és hatásuk sem jelentős. Ez azt valószínűsíti, hogy normál üzembemenet esetén a kidolgozott receptúra realizálható, bár a hűtővíz szelepállás jeléből megállapítható, hogy a hűtéssel szembeni követelmény a reakció beindulásánál jelentősen növekedett.

A további vizsgálatok során a normál üzembemenettől eltérő esetek tanulmányozását tűztam ki célul. A módszerrel megvizsgálhatók pl. a következő esetek:

- A belépő hűtővíz hőmérsékletének változása. Ezzel a vizsgálattal az exoterm reakciók közben tartására rendelkezésre álló hűtési kapacitás tartalékot ellenőrizhetjük.
- A hűtővíz kimaradás hatása, ami exoterm reakciók esetében egyes komponensek kiforrolásához ill. végső soron a reakció elfutásához vezethet.
- Különböző komponensek adagolásának kimaradása illetve hirtelen megváltozása, ami akár a reakció befagyását vagy elfutását, akár termékösszetétel (minőség) jelentős változását okozhatja.

A konkrét vizsgálatokat, a hűtővíz kimaradásból származó üzemzavarok esetére mutatom be, amelyek során egy komponens kiforrolásának hatását ill. a reakció elfutásának lehetőségét tanulmányoztam.

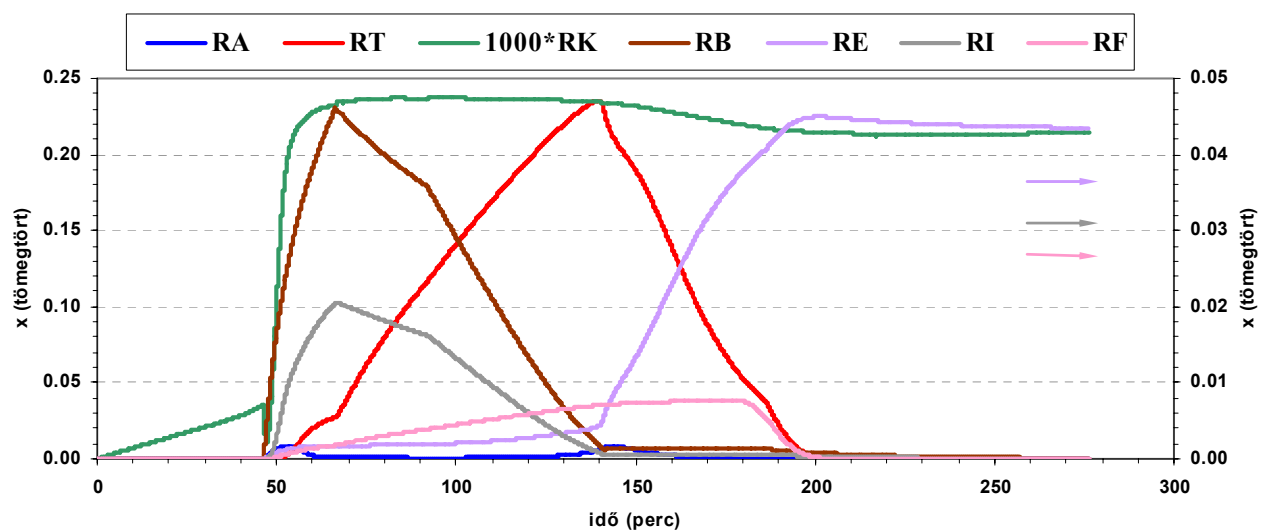
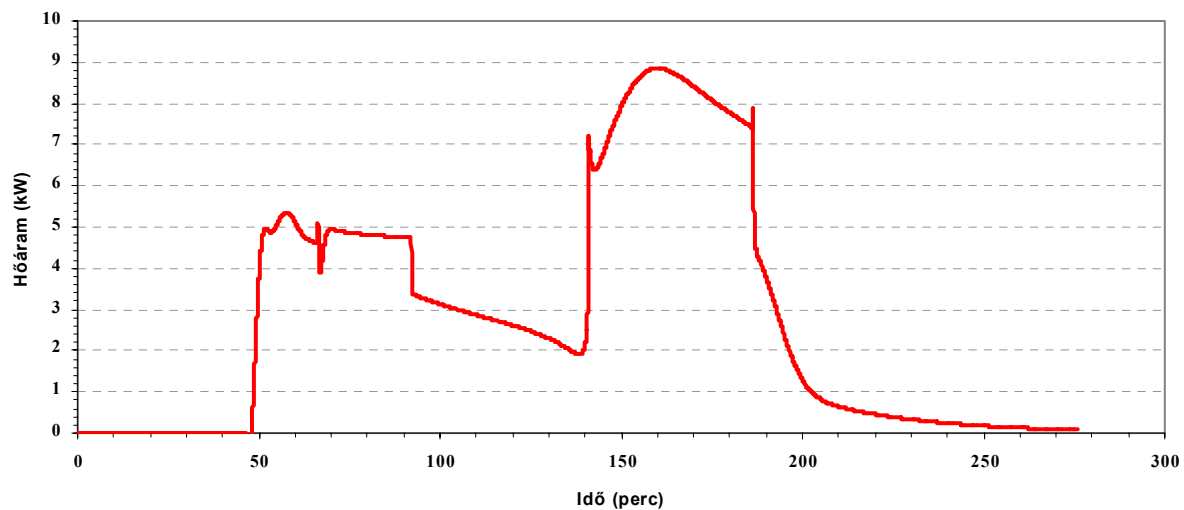
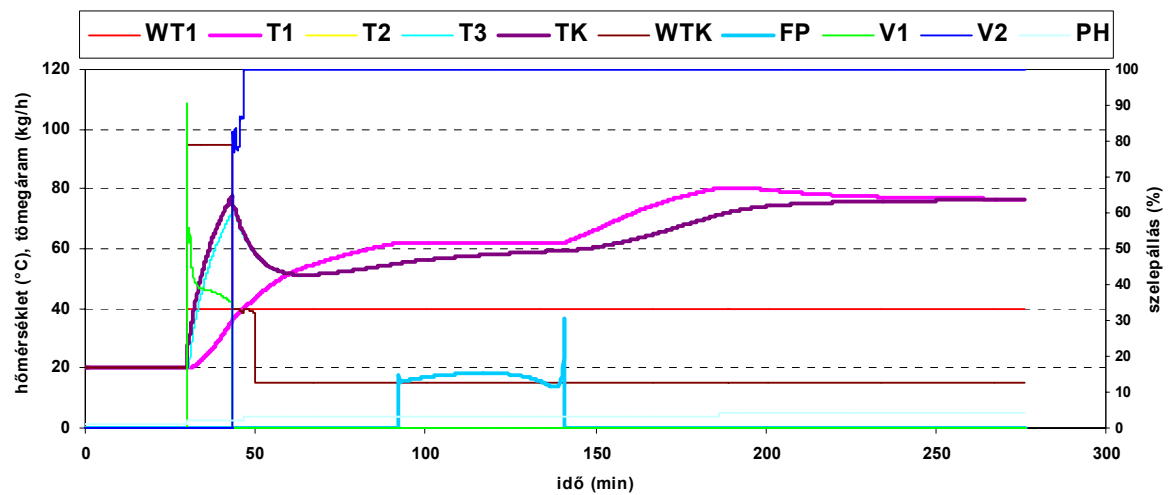
A komponens kiforrálás esete:

A szimulációs kísérletben, az r_{10} és r_{11} kinetikájának (17) és (18) formában adott leírását alkalmaztam, becsült aktiválási energiákkal. A vizsgálat során hűtővíz kimaradást szimuláltam. A szimuláció eredményeit az 5.9. ábrán mutatom be. A hőmérséklet az alapjel elérése után is növekszik, egészen az RB komponens forráspontjáig. Az FP az RB komponens párlat áramát jelöli. Az RB komponens „kipárlása” után megszűnik az r_{10} és r_{11} reakciókban az RB komponens inhibáló hatása, s a már jelentős mennyiségben keletkezett RT hidrolízise indul el (2. csúcs a hőáramgörbén). Ez a reaktorhőmérséklet további növekedésével jár. Az ilyen típusú üzemzavarok elhárítására külön biztonsági rendszer kiépítése szükséges a normál folyamatirányító rendszer mellett. A gyakorlati megvalósítás előtt a modell hőmérséklet függvényének mérésekkel alátámasztott identifikálása kívánatos!

A reakció elfutás lehetőségének vizsgálata:

Semenov (1928) úttörő jellegű dolgozata óta a reaktoranalízis témájú munkák nagy része közvetlenül vagy közvetve a reaktorstabilitáshoz és/vagy reaktorelfutáshoz kapcsolódik. A kutatói ambíciók lényeges forrása az alábbi:

- fontos gyakorlati problémák megalapozását várják (reaktortervezés, üzemeltetés, biztonságosság),



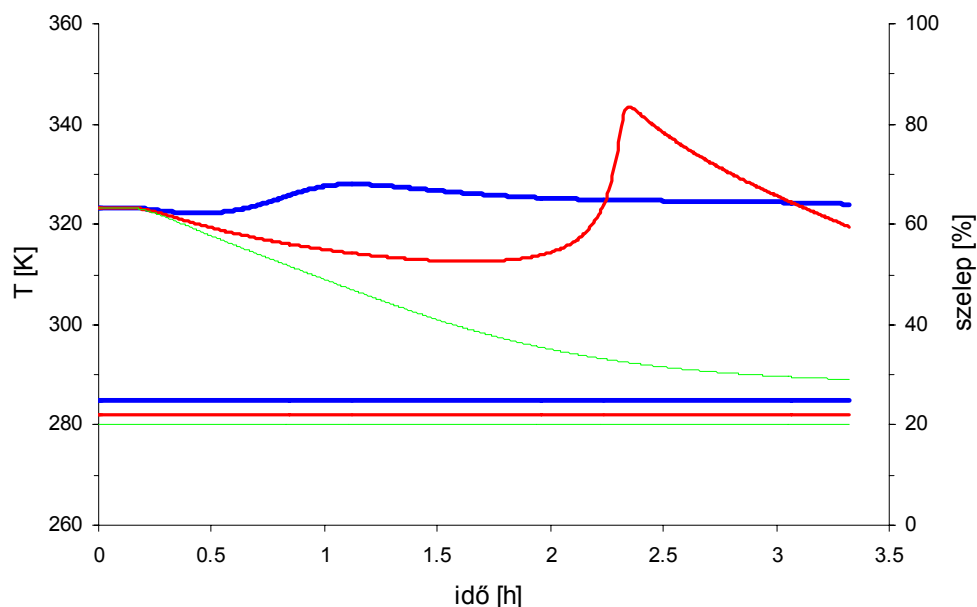
5.9. ábra Adagolásos technológia szimulációja hűtővíz kimaradás esetén

- a vizsgált objektumok (különböző reakciók, különböző reaktortípusok) sokfélék és lényegükből adódóan (erősen!) nemlineáris jellegűek (a rendszeranalízis eszköztára csak korlátozottan alkalmazható).

Az elfutás jelensége közismert, egységesen használt pontos definíció azonban nincs. Ipari szempontból az elfutást a „kézbentarthatóság” (rövid szakaszon nagy mennyiségű hőfelszabadulás), a robbanás elkerülése, a katalizátor megóvása stb. érdekében kell vizsgálni.

Az elfutás témaköre jelenleg is élénken vizsgált kutatási terület. Az irodalomban a kifejezetten szakaszos ill. rátáplálásos technológiákra is alkalmazható elfutási kritériumok is megtalálhatók (Bashir *et al.*, 1992; Alós *et al.*, 1998; Zaldíve *et al.*, 2003). Az elfutás korábbi értelmezéseinek összehasonlító vizsgálatát egy másik akadémiai jellegű dolgozatunkban végeztük el, javasoltuk a más szakterületen használt Ljapunov stabilitási kritérium bevezetését (Szeifert *et al.*, 2006b).

A reaktorelfutás illusztrálására tekintsünk egy szakaszos reaktort. A reaktorba bemérjük az egyik reagenst, a másikat pedig szelepen keresztül adagoljuk. Az 5.10. ábra egy rátáplálásos üstreaktor paraméterérzékenységét mutatja.



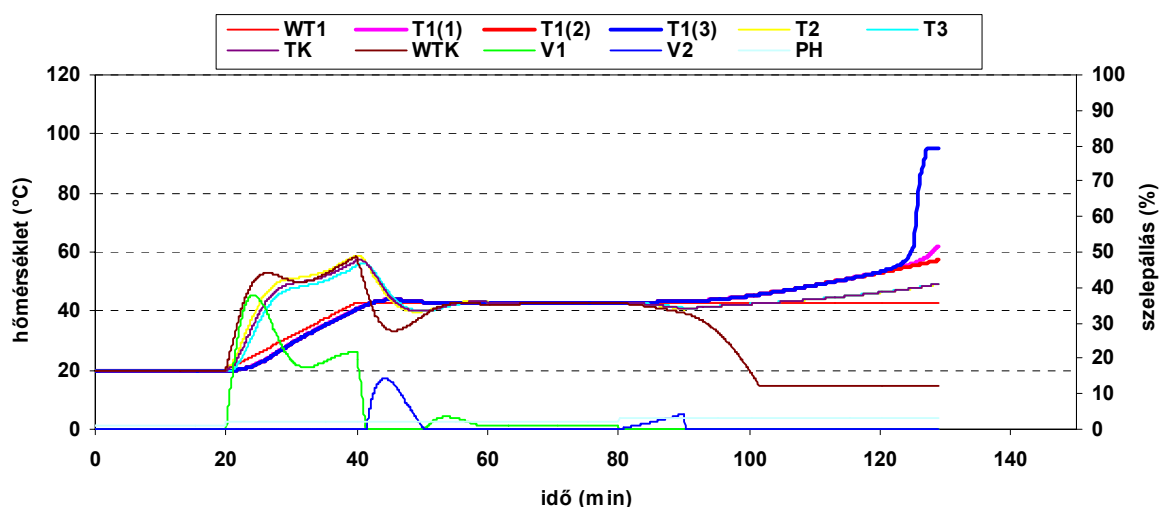
5.10. ábra Rátáplálásos reaktor paraméterérzékenysége.

Itt a reaktor hőmérsékletet az egyik reagens konstans értéken való adagolásával kívánjuk állandó értéken tartani. Ez praktikusán egyenletes adagolással sikerül is. A rátáplálás értékét kissé csökkentve, a reaktor hőmérséklet kezdeti csökkenés után

„megszalad”. A rátáplálást kissé tovább csökkentve viszont a reaktor kihűl. Vagyis az üzemeltetési körülmények kis változtatása a hőmérséklet lefutásában lényeges változást eredményez. Ez különösen jellemző az elfutásra hajlamos rendszerekre. A problémát az adagolt komponens „túladagolása” jelenti, ami után a hőmérséklet emelkedését észlelve hiába zárjuk el az adagoló szelepet, a reaktorelfutás nem akadályozható meg.

Az elfutás demonstrálására hűtővíz kimaradást szimuláltam, az r_4 reakció hőmérséklet függésének becslésével módosított kinetikai modell szerint. Az utóbbinál 3 különböző paraméterkombinációval számoltam (adott $k_4(T)$ mellett $E_{A,4}/R = 30000, 50000, 70000$ K)

A szimulációs vizsgálat eredményét az 5.11. ábrán mutatom be. Jól látható, hogy az új kinetikai modell esetében bármely paraméterkombinációval bekövetkezik a reaktorelfutás, praktikusán ugyanabban az időpontban. A paraméterértékek csupán a hőmérséklet-emelkedés nagyságát befolyásolják.



5.11. ábra Szimuláció hűtővíz kimaradással (módosított kinetikai modell)

Megállapítottam, hogy a kinetikai modell módosításával, azaz a megfelelő hőmérsékletfüggő paraméterek identifikálásával, a szimulátor alkalmassá vált az elfutási jelenségek tájékozódó jellegű vizsgálatra is.

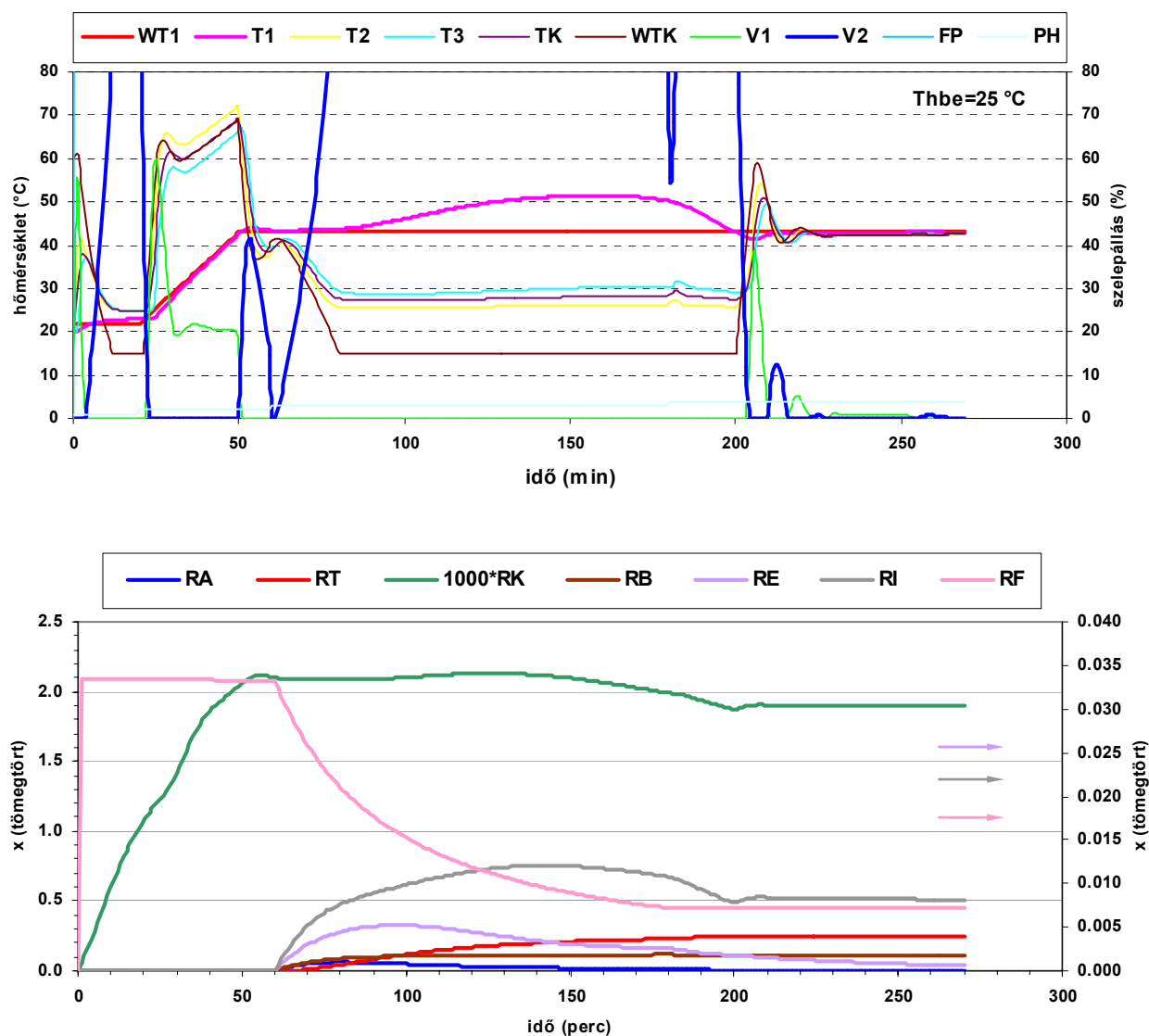
5.2.4. Az üzemi gyártás szimulációja

A méretnövelés első lépése (250-szeres nagyítás), a félüzemi 250 l-es reaktoron elvégzett méréssel sikeresen lezárult. A következő lépés egy 25-szörös nagyítást jelent,

amennyiben a gyártást a 6.3 m³-es reaktorban realizáljuk. A következőkben szimulációs kísérletekkel vizes, ill. hűtőközeges üzemben vizsgáltam a megvalósítás lehetőségeit a korábban identifikált kinetikai modellt a KinSim-ben leképezve, a megfelelő receptúra paramétereket az adag méretének megfelelően növelve és az AuSim-ben a megfelelő autokláv paramétereket alkalmazva.

Gyártás vizes üzemmódban

Vizes üzemmódban a gyártás lefutása a hűtővíz (belépő) hőmérsékletétől függ. Hideg hűtővíz esetén a gyártás során kellő mértékű hidegenergia tartalék mutatkozik. Meleg (25 °C-os) belépő hűtővíznél már az elfutás jelensége jelentkezik. Az 5.12. ábrán jól megfigyelhető a jelentős hőmérséklet emelkedés, ami az elfutásra utal.



5.12. ábra Szimulált gyártás a 6.3 m³-es reaktorban (Thűtő = 25 °C)

A biztonság kétféle technikával növelhető:

- Az adagolt reagens lehűtésével (pl. $T_{\text{reagens}} = 10\text{ °C}$).
- Az adagolási idő növelésével.

Az adagolt reagens hűtésével a tartaléknövekedés viszonylag szerény, s ez a megoldás a hőmérséklet inhomogenitást is növeli. Az adagolási időt 2 órától 3 órára növelve a gyártás vizes üzemmódban is biztonságosan elvégezhető. A konverziókat az adagolás végén összehasonlítva, eltérés praktikusán nem mutatható ki.

Gyártás hűtőközeges üzemmódban

Hűtőközeges üzemmódban végezve a gyártást a hűtési kapacitás tartalék biztonsági szempontból igen előnyös. A szimulációs vizsgálatok eredménye: biztonságosan nagy hűtőkapacitás tartalék, kevésbé előnyös szabályozástechnikai megoldás.

Az üzemi gyártás szimulációs vizsgálatának összefoglalásaként megállapítottam, hogy a KinSim-ben leképezett tendencia modell alkalmas az ilyen szintű méretnövelési feladatok kezelésére is. A szimulációval kapott eredményeket a későbbi üzemi tapasztalatok visszaigazolták.

5.3. A metodológia standardizálása

Az előző példákkal illusztrált és részleteiben bemutatott szimulációs technológia fejlesztési módszer fő elemeit az alábbiakban határoztam meg:

1. A folyamat modell meghatározása: A laboratóriumi előírat tanulmányozásával meghatározzuk a leendő gyártás azon fázisait, amelyek a fejlesztés részét képezik. A rutinszerűen elvégezhető, kockázatmentes, vagy már korábban kidolgozott lépések nem részei a kutatómunkának. A feladat körbehatárolása után rögzítjük a gyártási fázisokat, majd a definiált gyártási fázisokon belül a kinetikai modell megalkotása következik. Ehhez a laboratóriumi előíratban található információ túlmenően irodalomkutatás is ajánlott. A modellalkotásnál általános modellezési módszerek figyelembevétele ajánlatos. A részletes kinetikai modellt a fejlesztési igények és a mérési lehetőségek figyelembevételével, az egyszerűbben kezelhető úgynevezett tendencia modellé alakítva alkalmazzuk.

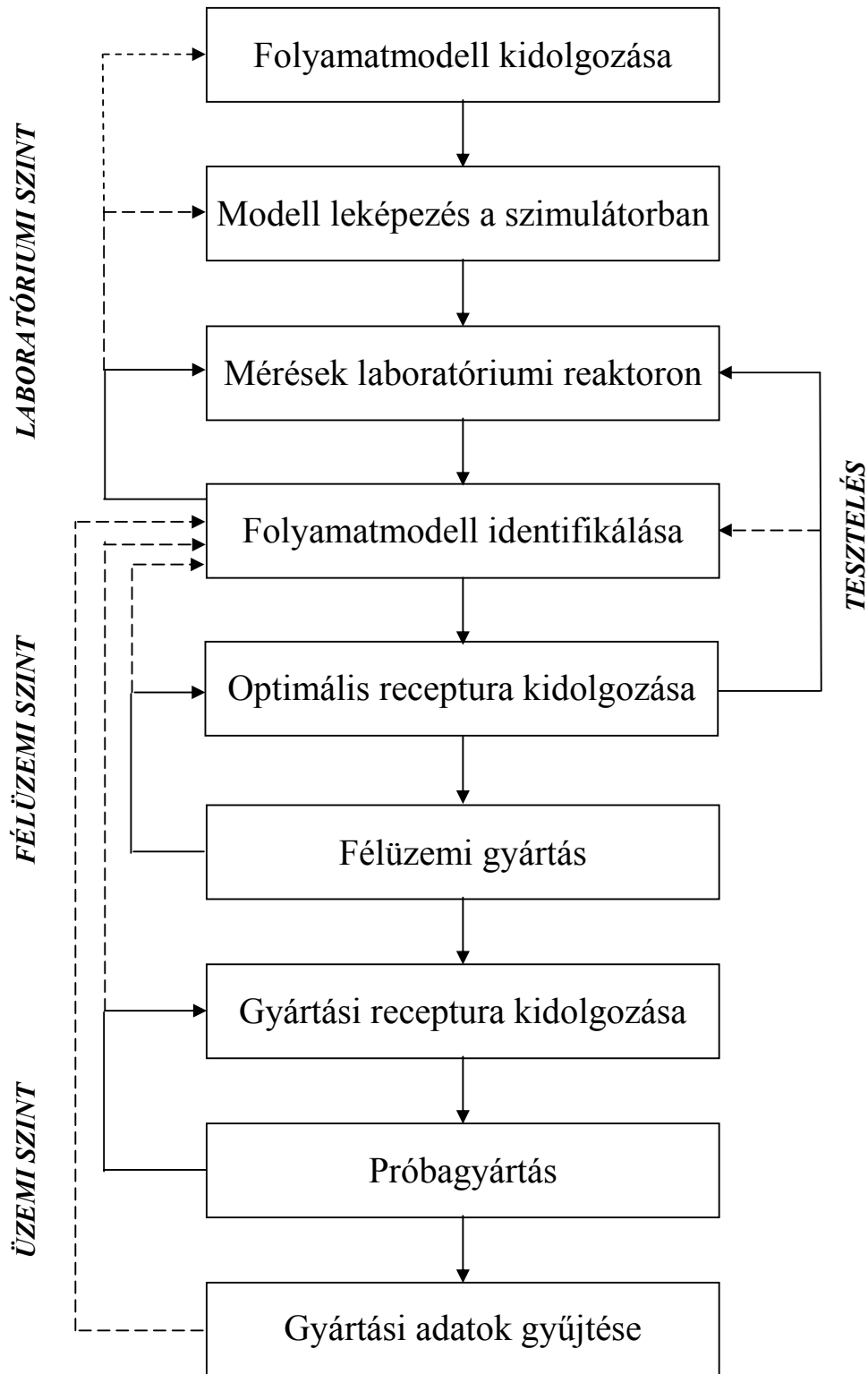
2. A folyamat modell leképezése a KinSim szimulátorban: A kinetikai modell alapján definiálni kell a termodinamikai fázisokat, fázisonként a kémiai komponenseket továbbá a fázisok közötti átadási és a kémiai komponensek közötti kémiai reakciókat. Ugyancsak meg kell adni az “ideális” gyártási paramétereket, a reagensekre vonatkozó adagolási-elvételi programot és a hőmérsékletvezetést.
3. Fizikai mérések az automatizált laboratóriumi reaktorrendszeren: A modell ismeretében tervezett kísérleteket kell végezni a modellben szereplő paraméterek tudatos meghatározására. Ezen lépésben nem a gyártás szempontjait, hanem az információszerzés elsődlegességét hangsúlyozzuk.
4. A kinetikai modell identifikációja: A KinIdent alkalmazásával meghatározzuk a modell paraméterek értékeit. Az 1-4. lépések között szoros kapcsolatok vannak, gyakran kényszerülünk iterációs lépésekre.
5. Az optimális gyártás meghatározása: Az adekvát kinetikai modell alapján szimulációval meghatározható az ún. optimális gyártás, amelyben csupán a kémiai reakciókra és a komponensátadási folyamatokra vonatkozó törvények jelentenek korlátokat. A szimulációval kidolgozott gyártást egy 3. pontbeli méréssel ellenőrizni kell. Nagy eltérés esetében vissza kell térnünk a 4. ponthoz. A kinetikai modellek, és az optimális gyártás meghatározása minden fejlesztési feladatban elvégzendő, egyedi feladat.
6. Méretnövelés a félüzemi rendszeren: Főképpen fázistranszfer műveleteknél ellenőrizni kell a keverés, keveredés méretnövelésnél jelentkező hatását a mikrofolyamatokra (kémia, komponensátadás), mert ezek a hatások szimulációs technikával nem vagy csak nagyon nehezen kezelhetők. A keverés vizsgálatához szükséges CFD szoftverek ilyen szintű használata komoly hozzáértést feltételez, és költségigényes. A félüzemi rendszeren elvégzendő méréshez először is aktualizálni kell a megfelelő reaktormodellt (AuSim), majd a reaktor szimulátoron leképezzük az optimalizált gyártási eljárást. Az átadási és kémiai korlátokon túlmenően itt már az adott berendezés hőátadási képessége ill. folyamatirányítási adottságai is szerepet játszanak. Egyes technológiáknál a biztonsági kérdések is erős hangsúlyt kapnak. A félüzemi gyártás szimulációval való kidolgozása után vizes próbával ellenőrizzük a

fizikai rendszert, elvégezzük a szabályozók finom hangolását, ha szükséges. Ezután elvégezzük a félüzemi kísérleti gyártást.

7. A félüzemi kísérletek eredményeinek hasznosítása: Amennyiben a szimulált és a fizikailag elvégzett gyártás eredményei egy elfogadható hibahatáron belül megegyeznek, akkor a gyártási receptúra kidolgozása következhet. Ellenkező esetben viszont a félüzemi mérés adatait felhasználva kell a kinetikai modell pontosítását elvégezni. Ez formálisan ugyanazon lépések elvégzését jelenti, mint amit a 4.pontban bemutatunk. Komplikált esetben több félüzemi mérést is el kell végezni, ami a költségeket erősen megnöveli.
8. A gyártási receptúra kidolgozása: A 6. pontban leírtakat kell a gyártó rendszerre értelmezve elvégezni. Aktualizáljuk a reaktormodellt a gyártó rendszerre, s gépészeti és irányítástechnikai korlátok között megpróbáljuk, a 7. pontbeli módosításokat is figyelembe véve, az optimális gyártást leképezni. Vizes próbák felhasználásával elvégezzük a szabályozók finom hangolását. Elvégezzük a próbagyártást.
9. A próbagyártási adatok visszacsatolása: A próbagyártás adatait a 7. pontban leírtak szerint hasznosíthatjuk a méretnövelésből adódó torzulások kompenzálására, a kinetikai modell megfelelő korrigálásával.
10. A gyártási adatok permanens visszacsatolása: A korszerű folyamatirányító rendszerrel ellátott gyártó technológia a gyártás közben állandóan bővíti a rendszerben lejátszódó folyamatokra vonatkozó információk készletét. Ez zárt formában is felhasználható a gyártást megalapozó modell pontosítására, s a modellre épülő irányítási rendszer javítására, ill. a technológiai rendszer állapotának diagnosztizálására.

A KinSim és AuSim szimulátorokat úgy alakítottuk ki, hogy azok a konkrét technológiától függetlenül, a fejlesztést a fenti gondolatmenet szerint végezve, standard módon használhatók a megfelelő mérnöki döntések alátámasztására. Az 5.13. ábrán blokkdiagram formájában foglaltam össze a módszer főbb lépéseit. A módszertan alkalmazásának lényeges feltétele a megfelelően műszerezett és automatizált fejlesztési infrastruktúra kialakítása a laboratóriumi szintet, a félüzemi

szintet és az üzemi szintet is beleértve. Előnyös, ha a szintek irányítási és adatgyűjtési rendszerei egymással kompatibilisak, mivel így könnyebben kialakítható a zárt információs kapcsolat, azaz az irányítási megoldások és receptúrák átvitele a hierarchia szintek között.



5.13. ábra A szimulációs módszer blokkdiagramja

Összefoglalás

A dolgozatban a szakaszos vegyipari technológiai rendszerek fejlesztésének fontosabb aspektusait vizsgáltam meg, a lejátszódó folyamatok kinetikai modelljének megalkotása és a modell alkalmazása kapcsán. A kutatás során kidolgozott, a technológia-fejlesztés adottságait és korlátait is kezelő, modellalkotási és identifikálási módszer, valamint az ezek alkalmazását biztosító megfelelő szoftver eszközök, együttesen alapozzák meg a szakaszos technológia-fejlesztés modell-bázisú módszerét.

A dolgozat központi eleme a szakaszos technológia fejlesztési szempontból adekvát modelljének megalkotása. A szakaszos technológiák fejlesztésének célja alapvetően nem új, rugalmas technológiai rendszerek kialakítása, hanem a hatékony technológiai eljárások kidolgozása. A klasszikus méretnövelési megközelítés laboratóriumi, félüzemi és üzemi szintjei között a hatékony információ átvitel nem biztosított. Megfelelő modellek alkalmazásával megvalósítható a különböző szintek közötti „zárt” információs lánc, mind a fejlesztés, mind az üzemi tapasztalatok visszacsatolás irányában. A technológiai rendszert egy állandó részre (fizikai rendszer) és egy változó részre (reaktortér) dekomponáltam, így biztosítva a szakaszos technológiák folyamatok receptúrához köthető modelljének megalkotását.

A reaktortérben lejátszódó mikrofolyamatok kinetikai modelljének megalkotására olyan megközelítést javasoltam, amely kihasználja a tendencia modellek előnyös tulajdonságait. A tendencia modell a termék előállítása kapcsán lejátszódó, a technológia működését és a termék minőségét meghatározó folyamatok leírását tartalmazza. A modellezési folyamat során egy háromlépéses módszerrel (bruttó modell, részletes modell, tendencia modell) határoztam meg az alkalmazott modellben szereplő aktív termodinamikai fázisokat és komponenseket valamint az érintett kémiai folyamatokat. A kapott modell a technológia-fejlesztés szempontjából „optimális” méretű, azaz a fázisok, komponensek száma korlátozott, a meghatározandó kinetikai paraméterek száma megfelel a rendelkezésre álló kísérleti és analitikai eszközöknek és emellett biztosítja a technológia méretnöveléséhez, optimalizálásához és különböző vizsgálataihoz szükséges részletességet. A modellalkotás menetét egy hatóanyag előállító technológia vizsgálatának példáján mutattam be a dolgozatban.

A dolgozat következő fő részében a tendencia modell paramétereinek identifikálásával foglalkoztam. A kutatás során megfogalmaztam egy eljárást, ami biztosítja, hogy a kisszámú kísérlet és az általában nagy bizonytalansággal terhelt mérési adatok ellenére is hatékony lehet a paraméter-illesztés. A módszer egyik lépése az identifikálási feladat dekomponálására épülő kísérleti terv összeállítása, melynek révén külön-külön ill. szekvenciálisan bővülően határozhatók meg a kinetikai paraméterek. Nagy szerepet kap az identifikálás célfüggvényének megfelelő kiválasztása. A súlyozott relatív hibák négyzetösszegére épülő, a referencia értékekre vonatkozó alsó küszöbértéket tartalmazó célfüggvényt alkalmaztam. A paraméter-illesztést a már bemutatott ipari példán elemeztem.

Az előzőekben megalkotott tendencia modell leképezésének, alkalmazásának, valamint paraméter illesztési feladatainak megoldására meghatároztam és implementáltam a megfelelő szoftver együttes elemeinek adatstruktúráit és algoritmusait. A programcsomag a KinSim kinetikai szimulátorból és a KinIdent kinetikai identifikáló modulból áll. A programcsomag biztosítja a bemutatott modellezési és identifikálási módszer valamennyi elemének alkalmazását és biztosítja a bemenő adatok és eredmények menüből történő kezelését.

A kidolgozott kinetikai tendencia modell és a szimulációs szoftver segítségével a dolgozatban a konkrét példa kapcsán bemutatom a fejlesztés menetét, beleértve az eljárás optimalizálás néhány lépését (pl. az adagolási stratégia fejlesztését), a félüzemi és üzemi receptúra kidolgozását valamint a biztonságtechnikai vizsgálatokat. Végezetül „algoritmus” jelleggel megfogalmaztam a modell-bázisú technológia fejlesztés módszerét. A módszer a laboratóriumi eredményekből kiindulva több lépésben építi fel a fejlesztési célú kinetikai modellt, ennek alkalmazásával végzi el az eljárás-fejlesztési lépéseket, a félüzemi és üzemi receptúrák fejlesztését és a szükséges egyéb vizsgálatokat. Lényeges eleme a módszernek, hogy a „zárt” információs lánc révén, minden fejlesztési szinten biztosítja az információk (adatok, tapasztalatok) visszacsatolásának lehetőségét. A módszer ténylegesen alkalmazásra került több gyógyszeripari technológia fejlesztésében valamint egy klórozott polietilén gyártó technológia optimalizálása során.

Irodalomjegyzék

- Abonyi J, Chovan T., Szeifert F.: Identification of Nonlinear Systems using Gaussian Mixture of Local Models, *HJIC*, 29, 129-134 (2001).
- Allgor R. J., Barrera M. D., Barton P. I., Evans L. B.: Optimal Batch Process Development, *Comp. Chem. Eng.*, 20, 885-896 (1996).
- Alós M.A., Nomen R., Sempere J.M, Strozzi F., Zaldivar J.M.: Generalized criteria for boundary safe conditions in semi-batch processes: simulated analysis and experimental results, *Chem. Eng. Proc.*, 37, 405-421 (1998).
- Árva P., Szeifert F.: Kémiai technológiai rendszerek matematikai modellezése, *Magyar Kémikusok Lapja*, 36, 648 (1981).
- Bardow A., Marquardt W.: Incremental and simultaneous identification of reaction kinetics: methods and comparison, *Chem.Eng.Sci.*, 59, 2673-2684 (2004).
- Bashir S., Chovan T., Berty J. M.: Thermal runaway limit of tubular reactors, defined at the inflection point of the temperature profile, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 31, 2164-2171 (1992).
- Berber R.: Control of batch reactors: a review, *Trans.IChemE*, 74, 3-20 (1996).
- Berty I.J., Berty J.M., Brinkerhoff P.T., Chovan T.: Testing catalyst for production performance and runaway limits, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 28, 1589-1596 (1989).
- Berty J.M.: *Experiments in Catalytic Reaction Engineering*, Elsevier (1999).
- Bonvin D.: Optimal operation of batch reactors, *J.Proc.Cont.* 8, 355-368 (1998).
- Braunschweig B., Gani R. (eds): *Software Architectures and Tools for Computer Aided Process Engineering*, Elsevier (2004).
- Chován T.: Kinetikai vizsgálatok a metanol dehidratálási reakció példáján, Egyetemi doktori értekezés, Veszprém, 1992.
- Chován T., Nagy L., Szeifert F.: Simulation methods in batch process development, Invited seminar, Univ. Babes-Bolyai, Kolozsvár (1999).

- Chován T., Nagy L., Szeifert, F.: A méretnövelés eszközei, MKN'2000, Veszprém (2000a).
- Chovan T., Boros A., Nagy L., Hasseman C.: PC-based automation of Rotoberty reactor system, EUROKIN Workshop, Milánó (2000b).
- Chován T., Guttman A.: Microfabricated Reactor Technology, in: Integrated Microfabricated Biodevices (ed: Heller M. J., A. Guttman), 351-370, Marcel Dekker, (2001).
- Chován T., Guttman A.: Microfabricated devices in biotechnology and biochemical processing, Trends in Biotechnnology, 20, 116-122 (2002a).
- Chován T.: Szimulációs módszerek a technológia fejlesztésben - a kinetikai információ kezelése, MTA MKKB ülés, Budapest (2002b).
- Chován T., Szeifert F., Nagy L.: Technológia fejlesztés szimulációs módszerekkel - a kinetikai információ kezelése, MTA VMMB ülés, Veszprém (2004).
- Chován T., Markovits I., Farkas B., Nagy K., Nagy L., Nyíri K., Szeifert F.: Pharmaceutical process development applying automated laboratory reactors, ESCAPE-16, Garmish-Partenkirchen (2006).
- Damina V., Sandu A., Damian M., Potra F., Cramichael G.R.: The kinetic preprocessor KPP – a software for solving chemical kinetics, Comp.Chem.Eng., 26, 1567-1579 (2002).
- Filippi-Bossy C., Bordet J., Villermaux J., Marchal-Brassely S., Georgakis C.: Batch Reactor Optimization by use of Tendency Models. Comp. Chem. Eng. 13, 35-47 (1989).
- Fisher G.T.: Batch Control Systems: Design, Application and Implementation, ISA, North Carolina (1990).
- Gau CY., Stadtherr M.A.: Reliable nonlinear parameter setimation using interval analysis: error-in-variable approach, Comp. Che. Eng., 24, 631-637 (2000).
- Isermann R.: Practical aspects of process identification, Automatica, 16, p. 575-587, (1980).

- Jensen K. F.: Microreaction engineering - is small better? Chem. Eng. Sci. 56, 293–303 (2000).
- Kun G., Szeifert F., Chovan T., Nagy L., Tóth A., Czeller A.: Dynamic modeling of polyethylene chlorination for process development and control, CHISA'2004, Prága (2004a).
- Kun G., Chován T., Nagy L., Szeifert F., Czeller A., Tóth A.: Klórozott polietiléngyártás modellezése - feladat-orientált folyamat-szimulátor, Acta Agraria Kaposváriensis 8, 1-12 (2004b).
- Landau R.N.: Expanding the role of reaction calorimetry, Thermichimica Acta, 289, 101-126 (1996).
- Le Lann M.V., Cabassud M., Casamatta G.: Modelling, optimisation and control of batch chemical reactors in fine chemical production, Ann.Rev.Cont., 23, 25-34 (1999).
- Lien K., Perris T.: Future directions for CAPE research perceptions of industrial needs and opportunities, Comp.Chem.Eng., 20, S1551-1557 (1996).
- Madár J., Szeifert F., Nagy L., Chován T., Abonyi J.: Tendency model-based improvement of the slave loop in cascade temperature control of batch process units, Comp. Chem. Eng. 28, 737-744 (2004).
- Maria G., Rippin D.W.T.: Modified integral procedure (MIP) as a reliable short-cut method for kinetic model estimation: isothermal, nonisothermal and (semi-)batch cases, Comp.Chem.Eng., 21, 1169-1190 (2000).
- MathWorks: Matlab Optimization Toolbox Users' Guide, Mathworks, 2004.
- MathWorks: Matlab Users' Guide, Mathworks (2005).
- Mayer, H.H., Schoenmakers H.: Application of CAPE in industry –status and outlook, Comp.Chem.Eng., 22, S1061-S1069 (1998).
- Missen R.W. and Smith W.R.: Chemical Reaction Stoichiometry (CRS): A Tutorial, www.chemical-stoichiometry.net (1998).

- Molnár F., Nagy T.: Rugalmas gyógyszergyári autokláv vezérlés Honeywell Micro TDC 3000 folyamatirányító géppel, Mérés és automatika, 39, 225-228 (1991).
- Molnár F, Chován T.: Integration of package units, WBF European Conference, Brüsszel, (2000).
- Molnár F, Chován T., Nagy T.: Batch Control Analysis, WBF European Conference, Mechelen, (2002).
- MSZ EN 61512-1 szabvány: Szakaszos technológiák irányítása, 1. rész: Modellek és terminológia, IEC 61512-1:1997, (2002).
- Nagy L., Szeifert F., Chován T.. Szimulációs programcsomag szakaszos technológiák fejlesztésére, MKN'1999, Veszprém (1999).
- Nagy L.: Szakaszos reaktorok szimulációja és irányítása, PhD értekezés, Veszprém, (2005).
- Németh S.: Polimerizációs folyamatok és reaktorok matematikai modelljei, PhD értekezés, Veszprém (2005).
- Nortcliffe A.L., Thompson M., Shaw K.J., Love J., Fleming P.J.: A framework for modelling in S88 constructs for scheduling purposes, ISA Transactions, 40, 295-305 (2001).
- Papadaki M., Gao J.: Kinetic Models of complex reaction systems, Comp. Chem. Eng., 29, 2449-2460 (2005).
- Ravemark D.E., Rippin D.W.T.: Optimal design of multi-product batch plant, Comp.Chem.Eng., 22, 177-183 (1998).
- Regnier N., Defaye G., Caralp L., Vidal C.: Software sensor based control of exothermic batch reactors, Chem.Eng.Sci., 51, 5125-5136 (1996).
- Reklaitis G.V.: Overview of scheduling and planning of batch process operations, Proc. NATO-ASI on Batch Processing Systems engineering (1992).
- Sawyer P.: Computer-Controlled Batch Processing, IChemE (1993).
- Semenov N. N., Zur Theorie des Verbrennungsprozesses, Z. Phys. 48, 571-581 (1928).

- Sharratt P.N. (ed): Handbook of Batch Process Design, Blackie Academic & Professional, New York (1997).
- Song J., Stephanopoulos G., Green W.H.: Valid parameter range analyses for chemical reaction kinetic models, Chem.Eng.Sci., 57, 4475-4491 (2002).
- Szeifert F., Árva P.: Szintek közötti információátvitel a kémiai technológiai rendszerek hierarchikus modellezésében, Magyar Kémikusok Lapja, 44, 109 (1989).
- Szeifert F.: Információátviteli problémák vegyipari technológiák modellezésében, kandidátusi disszertáció, Veszprém (1991).
- Szeifert F., Chován T., Nagy L.: Dynamic simulation and control of flexible chemical technologies, Mérés és Automatika, 40, 24 (1992).
- Szeifert F., Chován T., Nagy L.: Process dynamics and temperature control of fed-batch reactors, Com.Chem.Eng., 19, S447-S452 (1995).
- Szeifert F., Nagy L., Chován T.: Modell-bázisú módszer szakaszos technológiák tervezésére és irányítására, MKN'1999, Veszprém (1999).
- Szeifert F., Nagy L., Chován T.: Ipari reaktorok hőmérséklet szabályozása és hőáram számítása, MKN'2006, Veszprém (2006a).
- Szeifert F., Chován T., Nagy L., Abonyi J., Árva P., Berty J.M.: Runaway of Chemical Reactors: Parametric Sensitivity and Stability, publikációra előkészítve, (2006b).
- Terwiesch P., Ravemark D.E., Schenker B., Rippin D.W.T.: Semi-batch process optimization under uncertainty: Theory and experiments, Comp.Chem.Eng., 22, 201-213 (1998).
- Tirronen E., Salmi T.: process development in the fine chemical industry, Chem.Eng.J., 91, 103-114 (2003).
- Uhl V.W., Gray J.B. (eds.): Mixing. Theory and Practice, Academic Press (1966).
- Verwater-Lukszo Z.: A practical approach to recipe improvement and optimization in the batch processing industry, Computers in Industry, 36, 279-300 (1998).

Yeow Y.L., Wickramasinghe S.R., Han B., Leong YK.: A new method of processing the time-concentration data of reaction kinetics, Chem.Eng.Sci., 58, 3601-3610 (2003).

Zaldíva J.M., Cano J., Alós M.A., Sempere J., Nomen R., Lister D., Maschio G., Obertopp T., Gilles E.D., Bosch J., Strozzi F.: A general criterion to define runaway limit in chemical reactors, J. Loss Prev. In Proc. Ind., 16, 187-200 (2003).

Zhao J., Viswanathan S., Zhao C., Mu F., Venkatasubramanian V.: Computer-integrated tools for batch process development, Comp. Chem. Eng., 24, 1529-1533 (2000).

Tézisek

1. Kidolgoztam a technológia fejlesztési célokat szolgáló kinetikai modell megalkotásának legfontosabb lépéseit és feltételeit, valamint a fejlesztési szempontból optimális modell struktúra összeállításának módszereit.

- Megállapítottam, hogy az alkalmazott modell típusok közül a tendencia modell az, amely a technológia-fejlesztésben hatékonyan használható azáltal, hogy struktúráját a megoldandó feladatban megfogalmazott igények szerint, a rendelkezésre álló információk alapján rugalmasan és additív módon változtatni lehet.
- Megállapítottam, hogy az általam kidolgozott tendencia modellben a fejlesztés szempontjából meghatározó fázisokat, komponenseket és folyamatokat kell leírni a megoldandó feladatban megfogalmazott igények szerint, és a rendelkezésre álló információk alapján.
- Meghatároztam a kinetikai modell egyszerűsítésének fontosabb lépéseit, amelyekben az aktív komponenseket kell figyelembe venni, meg kell vizsgálni a folyamatok aggregációjának lehetőségét, a sebességi egyenleteket általánosított formában kell felírni.
- Megállapítottam, hogy a sztöchiometriailag nem zárt reakcióegyenletek kezelésének bevezetésével, a modell tovább egyszerűsíthető.
- A fenti általánosított megállapítások érvényességét egy ipari példával igazoltam.

A technológia fejlesztési célokat szolgáló kinetikai modell megalkotása számos nehézségbe ütközik. Egy részletes kinetikai modell nagyszámú komponens és lejátszódó folyamat kezelését igényeli, továbbá a mérési lehetőségekhez képest túl sok paraméter meghatározására van szükség. A modell méretének és bonyolultságának csökkentése, a modell paramétereinek identifikálhatóságát is szem előtt tartva, a technológia fejlesztés szempontjából meghatározó fázisok, komponensek és reakciók mérnöki tudásra alapozott kiválasztása döntő jelentőségű a technológia fejlesztés során. A 2. fejezetben bemutatott módszer alkalmazása biztosítja egy fejlesztési szempontból „optimális” méretű modell megalkotását.

2. Meghatároztam a tendencia modell paramétereinek identifikálásánál alkalmazható módszereket és eljárásokat.

- Meghatároztam a kinetikai modellek paramétereinek identifikálásához szükséges kísérletek tervezésének legfontosabb tényezőit.
- Megállapítottam az identifikálási feladat dekomponálásának főbb elveit.
- Meghatároztam az identifikációnál alkalmazandó célfüggvény megfelelő felépítését a relatív hibák és megfelelő küszöbértékek együttes alkalmazásával.

- Az identifikálási módszer kedvező alkalmazási tulajdonságait egy ipari problémán a megoldásával bizonyítottam.

A technológia-fejlesztéshez szükséges kinetikai paraméterek meghatározása nagy kísérleti költséggel járó, időigényes feladat. A 3. fejezetben bemutatott megközelítés, beleértve a kísérletek tervezésének szempontjait, az identifikálási feladat megfelelő dekomponálást és a célfüggvény megfelelő felépítését, biztosítja, hogy viszonylag kisszámú kísérlet adataiból meghatározzuk a modell paramétereit és kezelni tudjuk az egyes információforrások megbízhatóságát.

3. Meghatároztam a technológia fejlesztés szimulációs támogatásához szükséges célorientált szimulációs eszközök alapvető adatstruktúráit és a megoldás meta-algoritmusait valamint szoftver formájában implementáltam ezeket. Megállapítottam, hogy a javasolt adatstruktúrák, algoritmusok és implementációjuk alkalmasak a fejlesztési problémák kezelésére, nevezetesen:

- a bemutatott tendencia modellek hatékony leképezésére,
- a modellek kinetikai paramétereinek identifikálására laboratóriumi, félüzemi ill. üzemi adatokból,
- a technológia-fejlesztéshez szükséges vizsgálatok elvégzésére.

Az előzőekben megfogalmazott mérnöki feladatok megoldásához megfelelő szoftver eszközökre van szükség. A 4. fejezetben részletesen tárgyalt kinetikai szimulátor és identifikációs programcsomag az általános célú eszközökhöz viszonyítva, hatékonyan segíti a technológia fejlesztő mérnök munkáját a modellalkotás, a paraméter identifikáció, a technológia vizsgálatok, és a receptúra fejlesztés problémáinak megoldásában.

4. Meghatároztam a modell-bázisú technológia fejlesztés szisztematikus alkalmazására szolgáló módszer lépéseit, amelyek egy zárt információs lánc részei.

- Meghatároztam a fejlesztés különböző kísérleti illetve mérési szintjeit és azok összekapcsolásának módját, így biztosítva a kinetikai információk különböző szintek közötti átvitelét ill. visszacsatolási lehetőségeit.
- Megállapítottam, hogy a módszer az információk integrált kezelése következtében sokkal hatékonyabb, mint a klasszikus méretnövelési technika.
- Az új módszer kedvező tulajdonságait több különböző probléma, nevezetesen a receptúra fejlesztés, az üzemeltetési stratégia kialakítása és az irányítási korlátok vizsgálatának eredményeivel támasztottam alá.

A technológia fejlesztés korszerű megközelítése szimulációs eszközök bevonásával teszi gyorsabbá és hatékonyabbá a fejlesztési folyamatot. A bemutatott módszer a laboratóriumi szinttől az üzemi szintig biztosítja a kinetikai információk átvitelét és visszacsatolhatóságát. Az 5. fejezetben bemutatott szimulációs módszert számos gyógyszeripari és más vegyipari technológia kapcsán alkalmaztuk; a fejlesztési eredmények visszaigazolták a módszer előnyeit.

Theses

1. The main steps and conditions for obtaining a process development-oriented kinetic model and for compiling the “optimal” model structure considering the development requirements were elaborated.
 - It was found that among the applicable model types the tendency model is the one which can be effectively used in process development, since its structure can be adapted flexibly and gradually according to the requirements of problem solving and the available information.
 - It was determined that in the elaborated tendency model those phases, components and processes which decisively influence the development are to be included according to the needs of problem solving and available information.
 - The most important steps of the simplification of kinetic models were determined. These are the consideration of the active components only, the examination of possible aggregation of processes and the application of a generalized form of the rate equation.
 - It was stated that the model can be further simplified by introducing the application of stoichiometrically non-closed reactions,
 - The validity of the above generalized statements was justified by an industrial example.

Building kinetic models for process development purposes arise several difficulties. A detailed kinetic model may require the treatment of a large number of components and processes as well as it may be necessary the identification of too many parameters compared to the experimental facilities. The reduction of the size and complexity of the model, taking into account the identification of parameters, the appropriate selection of important phases, components and reactions is decisive in the development process. The application of the method, discussed in Chapter 2, can assure obtaining an “optimal-size” development-oriented model.

2. Methods and procedures for identifying the parameters of the tendency model were determined and studied.
 - The main factors for the design of experiments necessary for the parameter identification of kinetic models were determined.
 - The basic principles for the decomposition of the identification problems were stated.
 - The construction of the appropriate objective function for the identification problem was established using relative errors and the corresponding threshold values.
 - The advantageous properties of the identification procedure were proved on an industrial example.

Identification of kinetic parameters used in process development may have high cost and time requirements. The approach, outlined in Chapter 3, including the experimental design aspects, the decomposition of the identification problem and the construction of a suitable objective function, assures that the model parameters can be determined from a relatively small number of experiments and that the reliability of the information sources can be handled.

3. The basic data structures and the meta-algorithms of problem solving were determined and implemented in software form. It was found that the proposed data structures and meta-algorithms as well as their implementation can be effectively used for solving development problems, that is for:
 - the implementation of the developed tendency models,
 - the identification of the kinetic parameters of the model from laboratory, pilot-scale and plant-scale data,
 - the studies and analyses required in process development.

The application of the methods discussed above requires appropriate software tools. The kinetic simulator and identification package is discussed in details in Chapter 4. This software, compared to the general purpose tools, effectively supports the development activities of process-engineers in the model building, the parameter identification, the process analysis and the recipe development.

4. The steps of the procedure for the systematic application of model-based process development were established. These steps are parts of a closed information chain.
 - The different experimental and measurement levels of the development as well as the method for connecting them together were determined, assuring the possibilities for the transfer or feedback of the kinetic information between the different levels,
 - It was found that the method more efficient than the classical scale-up techniques due to the integrated treatment of information.
 - The favourable properties of the new method were justified by the results of solving several different process development problems, namely the development of recipes and operational strategies as well as the analysis of process control constraints.

New approaches to process development make the development process more efficient and faster by involving simulation methods and tools. The method described assures the information transfer and feedback from the laboratory-scale to the plant-scale. The simulation methodology discussed in Chapter 5 was applied in solving several pharmaceutical and other chemical industrial development problem; the results of the projects justified the advantages of the method.