



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky

Dizertačná práca

# Matematické modelovanie etanolýzy tukov a olejov

**Mathematical Modelling of Fats and Oils Ethanolysis**

Autor: **Ing. Jakub Husár**  
Obor: Automatické řízení a informatika  
Školiteľ: doc. Ing. Jiří Pecha, Ph.D.  
Konzultant: prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.

Zlín, 2024



*"Patience is a key element of success."*

*Bill Gates*

*Na tomto mieste by som veľmi rád vyjadril svoju hlbokú vďaku môjmu školi-  
teľovi, doc. Ing. Jiřímu Pechovi, PhD., za jeho cenné rady, inšpiratívne podnety,  
neskutočnú trpezlivosť a najmä za umožnenie môjho štúdia a vzniku tejto práce.  
Poďakovanie patrí aj konzultantovi, prof. Ing. Karlovi Kolomazníkovi, DrSc., za  
rôzne námety a pripomienky počas môjho štúdia.*

*Rád by som taktiež poďakoval všetkým svojim kolegom za vytvorenie priateľského  
pracovného prostredia. Osobitne by som chcel vyjadriť vďaku môjmu najbližšiemu  
laboratórnemu kolegovi, susedovi a kamarátovi, Ing. Lubomírovi Šánkovi, PhD.,  
za pomoc pri realizácii a analýze experimentálnych pokusov, a za jeho trpezlivosť  
pri kooperácii a diskusiách pri mojich často triviálnych dotazoch.*

*Záverom by som rád poďakoval celej svojej rodine, najmä mojej mame za pod-  
poru od nástupu na štúdium, ako aj mojej manželke a deťom za ich trpezlivosť a  
pochopenie. Táto práca by nevznikla bez podpory a pomoci všetkých spomenutých.*



## ABSTRAKT

Etyl ester, oleochemikália s veľkým potenciálom naprieč rôznymi odvetvami, vzniká ako hlavný produkt procesu nazývaného etanolýza. Predložená dizertačná práca sa zaoberá matematickým modelovaním etanolýzy s prihliadnutím na v literatúre zanedbávanú vedľajšiu reakciu - saponifikáciu, ktorá má veľký vplyv na efektivitu výrobného procesu a kvalitu výsledného produktu. Bol navrhnutý a validovaný kvantitatívny model etanolýzy s priaznivou priemernou odchýlkou 0.04 mmol/g od experimentálnych dát získaných pri širokom rozsahu reakčných podmienok (40 – 60 °C, 0.25 – 1.0 % hm. NaOH). Tento model bol následne použitý pre simuláciu procesu, optimalizáciu reakčných podmienok a taktiež ako podklad k skúmaniu reakcie v prietochom systéme pre účely riadenia tohto procesu. Pre jednoduchšie sledovanie reakcie a základnú experimentálnu identifikáciu systému bola vyvinutá off-line metóda využívajúca meranie indexu lomu spracovanej reakčnej zmesi a pre získavanie spätnej väzby v reálnom čase bola vyvinutá on-line metóda založená na FTIR spektroskopii. Tieto monitorovacie metódy boli validované na sade reálnych vzoriek a vykazovali rozdiel nižší ako 3.5 % v porovnaní s referenčnou metódou - plynovou chromatografiou. Získané poznatky boli aplikované pri návrhu a realizácii etanolýzy v prietochom reaktore, pričom experimentálne dáta z prietochného reaktora boli v zhode so simuláciou navrhnutého modelu. Tento model následne poslúžil pri návrhu PID a MPC riadenia prietochného reaktora, pričom bol overený aj vplyv porúch na tento systém v priebehu riadenia. Táto práca prináša originálne poznatky o etanolýze a jej riadení s potenciálom aplikácie v priemyselnej praxi.

## SUMMARY

Ethyl ester, an oleochemical with great potential across various industries, is produced as the main product in a process called ethanolysis. This dissertation focuses on the mathematical modeling of ethanolysis, taking into account the side reaction - saponification, which is often neglected in the current literature

---

but has a significant impact on the efficiency of the production process and the quality of the final product. A quantitative model of ethanolysis was proposed and validated, with a favorable average deviation of 0.04 mmol/g from experimental data obtained under a wide range of reaction conditions (40 – 60 °C, 0.25 – 1.0% wt. NaOH). This model was subsequently used for process simulation, optimization of reaction conditions, and as a basis for studying the reaction in a flow system for process control purposes. An offline method using refractive index measurement of the processed reaction mixture was developed for simpler monitoring of the reaction, and an online method based on FTIR spectroscopy was developed for real-time feedback acquisition. These monitoring methods were validated on a set of real samples and showed a deviation of less than 3.5% compared to the reference method - gas chromatography. The gained knowledge was applied in the design and implementation of ethanolysis in a flow reactor. Experimental data from the flow reactor were in agreement with the simulation of the proposed model. The validated model subsequently served in the design of PID and MPC control of the flow reactor, and the influence of disturbances on this system during control was also verified. This work provides original insights into ethanolysis and its control with potential applications in industrial practice.



# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>9</b>
2.1	VÝROBA ESTEROV MASTNÝCH KYSELÍN .....	10
2.2	ANALÝZA PRODUKTU - ESTEROV .....	11
2.3	RIADENIE VÝROBY BIONAFTY .....	13
2.4	KINETICKÉ MODELY TRANSESTERIFIKÁCIE .....	15
2.5	ZHODNOTENIE SÚČASNÉHO STAVU RIEŠENEJ PROBLEMATIKY .....	16
<b>3</b>	<b>CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE</b> .....	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>ZVOLENÉ METÓDY SPRACOVANIA</b> .....	<b>20</b>
4.1	MATEMATICKÉ MODELOVANIE ETANOLÝZY .....	20
4.1.1	Kvantitatívny popis reakčného systému .....	20
4.1.2	Model vsádkového reaktoru .....	21
4.1.3	Model prietochného reaktoru s jedným vstupom .....	22
4.1.4	Model prietochného reaktoru s dvomi vstupmi .....	23
4.1.5	Model semi-vsádkového reaktoru s dvomi vstupmi .....	24
4.2	SIMULÁCIA KINETICKÝCH MODELOV, RESP. VÝROBNÝCH SYSTÉMOV ..	25
4.2.1	Optimalizácia parametrov modelu .....	26
4.2.2	Konverzia glyceridov a obsah FAEE .....	26
4.3	EXPERIMENTÁLNA IDENTIFIKÁCIA .....	27
4.3.1	Použité chemikálie a ostatné látky .....	27
4.3.2	Kinetické experimenty .....	27
4.3.3	Analytické metódy .....	29
4.3.4	Vyvinuté analytické metódy .....	30
4.4	VYHODNOCOVANIE EXPERIMENTÁLNYCH DÁT .....	32
4.4.1	Regresné modely analytických metód .....	32
4.4.2	Metriky pre hodnotenie regresných modelov .....	33
4.5	SIMULÁCIA RIADENIA PROCESU .....	35
4.5.1	PID .....	36
4.5.2	MPC .....	38



<b>5</b>	<b>HLAVNÉ VÝSLEDKY PRÁCE</b> .....	<b>41</b>
5.1	NÁVRH A VALIDÁCIA KINETICKÉHO MODELU .....	41
5.2	SIMULÁCIA A OPTIMALIZÁCIA VÝROBNÉHO PROCESU.....	46
5.2.1	Vsádkový reaktor .....	46
5.2.2	Prietočný reaktor s jedným vstupom .....	48
5.2.3	Prietočný reaktor s dvomi vstupmi.....	50
5.3	SLEDOVANIE PRIEBEHU REAKCIE .....	57
5.3.1	Index lomu .....	57
5.3.2	Vodivosť .....	61
5.3.3	Infračervená spektroskopia .....	62
5.4	REÁLNY PRIETOČNÝ SYSTÉM.....	74
5.5	RIADENIE REESTERIFIKAČNÉHO REAKTORU .....	78
5.5.1	Simulácia s PID .....	78
5.5.2	Simulácia s MPC .....	80
5.5.3	Vplyv poruchy na riadenie.....	81
<b>6</b>	<b>PRÍNOS PRÁCE PRE VEDU A PRAX</b> .....	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>ZÁVER</b> .....	<b>91</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b> .....	<b>92</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV</b> .....	<b>107</b>
	<b>ZOZNAM TABULIEK</b> .....	<b>111</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK</b> .....	<b>112</b>
	<b>ZOZNAM PRÍLOH</b> .....	<b>113</b>
	<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>134</b>
	<b>PUBLIKAČNÉ AKTIVITY AUTORA</b> .....	<b>135</b>

## 1 ÚVOD

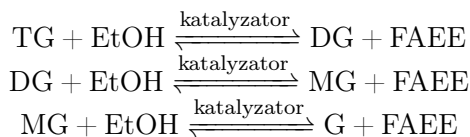
Neustále sa zvyšujúci dopyt po energiách a vyčerpávanie prírodných zdrojov spolu s celosvetovo narastajúcim ekologickým zmýšľaním vedú k čoraz väčšiemu tlaku na hľadanie alternatívnych zdrojov energie. Európska Únia má za cieľ do roku 2030 zvýšiť podiel obnoviteľnej energie v doprave na minimálne 14% a tým postupne zvyšovať energetickú bezpečnosť [1, 2]. Jedným zo súčasných alternatívnych zdrojov energie je aj bionafta - obnoviteľné, biologicky odbúrateľné a netoxické palivo, ktoré je po chemickej stránke zložené zo zmesi monoalkylesterov mastných kyselín [3, 4]. Aj keď sú estery mastných kyselín najčastejšie spájané s biopalivami, ide o oleochemikáliu s veľkým potenciálom naprieč rôznymi odvetvami. Aby bola zaistená efektivita výroby esterov mastných kyselín, je potrebné tento proces riadiť. V minulosti boli pri riadení chemických procesov jasnou voľbou PID regulátory, avšak pri strete s nelineárnou sústavou chemických reakcií je výkon PID nedostatočný a problém si vyžaduje pokročilejší algoritmus [5]. Ako riešenie sa ponúkajú moderné spôsoby riadenia, ktoré sú schopné poradiť si aj s nelinearitou komplexných chemických procesov. Väčšina úspešných aplikácií riadenia je spojená s referenčným matematickým modelom, ktorý poskytuje náhľad do reakčných mechanizmov riadeného procesu. Z toho vyplýva potreba vyvinúť matematický model popisujúci výrobu etyl esterov. V literatúre sú dostupné rôzne práce zaoberajúce sa problematikou modelovania a aj keď publikované modely popisujú rovnakú reakciu, rozdiely v ich kinetických parametroch sú priepastné. Najpravdepodobnejšou príčinou týchto rozdielov bude rôznorodosť použitých olejov, alkoholov a katalyzátorov [6]. Z tohto dôvodu sa práca zaoberá návrhom a validáciou matematického modelu transesterifikácie - výroby etyl esterov mastných kyselín - pri konkrétnych podmienkach. Okrem referenčného modelu s riadením úzko súvisí aj monitorovanie priebehu reakcie, avšak najčastejšie používané metódy - plynová a kvapalinová chromatografia sú príliš náročné pri priemyselnej realizácii, najmä v režime online, ktorý je kľúčový pre riadenie. Vzhľadom na to sa práca ďalej zameriava na vývoj jednoduchšej analytickej metódy, ktorá by dokázala spoľahlivo sledovať priebeh reakcie. Všetky získané poznatky boli následne využité pri realizácii prietochného reaktora a taktiež pri návrhu riadenia s rôznymi typmi regulátorov.

## 2 Súčasný stav riešenej problematiky

Ako bolo spomenuté v úvode, bionafta je jedným zo súčasných alternatívnych zdrojov energie. Prvé snahy o takéto alternatívne palivá sú dohľadateľné u Rudolfa Diesela v minulom storočí. Ako prvý otestoval arašidový olej ako alternatívne palivo pre dieselové motory [7]. Počas 30. a 40. rokov 20. storočia sa rastlinné oleje často používali ako alternatívne palivá v prípade núdze [8]. Časom sa zistilo, že rastlinné oleje nedokážu plnohodnotne nahradiť ropné deriváty kvôli ich vysokej viskozite a nízkej prchavosti a tekutosti pri nižších teplotách. Preto sa zvyčajne spracovávajú na bionaftu s vlastnosťami podobnými naftu na báze ropy. Chemicky je bionafta definovaná ako zmes monoalkylesterov nasýtených a nenasýtených mastných kyselín s dlhým reťazcom [3, 4]. Napriek tomu, že estery mastných kyselín sú najčastejšie spájané s biopalivami, sú používané aj v iných odvetviach. Estery sa používajú aj v potravinárstve pri sušení potravín [9]. V poľnohospodárstve sa metyl a etyl estery používajú v prípravkoch, ktoré maximalizujú výkon záhradníckych a agrochemických postrekov - používajú sa s herbicídmi, fungicídmi, insekticídmi a inými postrekmi na listy pre zvýšenie penetrácie prípravku do cieľovej rastliny [10]. Používajú sa taktiež ako súčasť náterových zmesí na poťahovanie sypkých látok - tieto zmesi sú obzvlášť vhodné na zníženie prašnosti a spekavosti (tvorbe spečencov/koláčov) pri použití na granulovaných hnojivách [11]. Konkrétne estery mastných kyselín majú široké využitie ako rozpúšťadlá. Etyl oleát je ester najrozšírenejšej a najvyrábanejšej mastnej kyseliny, ktorá sa vyskytuje v prírode - kyseliny olejovej. Vo farmaceutickom priemysle sa používa ako zložka na prípravu liečiv, ktoré zahŕňajú lipofilné latky, napr. steroidy. Používa sa aj na prípravu denných dávok progesterónu na podporu tehotenstva [12]. Ide teda o veľmi široko využívanú oleochemikáliu, ktorá má potenciál v rôznych odvetviach. V ďalších kapitolách je popísaný súčasný stav problematiky spojený s touto oleochemikáliou, od spôsobu prípravy, cez analýzu produktov a riadenie výroby až po kinetické modely celého procesu, nakoľko všetky spomenuté oblasti sú nevyhnutné pri riešení predloženej dizertačnej práce.

## 2.1 Výroba esterov mastných kyselín

Estery mastných kyselín sa vyrábajú rôznymi spôsobmi, napríklad pyrolýzou a mikroemulgáciou. Najbežnejším spôsobom v súčasnej dobe je proces transesterifikácie, známy aj ako alkoholýza, rastlinných olejov a živočíšnych tukov. Pri tomto procese glyceridy reagujú s alkoholom s krátkym reťazcom, zvyčajne metanolom alebo etanolom (EtOH), za prítomnosti katalyzátora [3]. Súčasne vzniká glycerol ako vedľajší produkt. Ako vidno na Obr.2.1, reakcia pozostáva z troch následných reverzných reakcií, kde sa olej/tuky - chemicky triglyceridy (TG) menia na diglyceridy (DG), DG na monoglyceridy (MG) a MG na glycerol (G). V každom kroku je taktiež produkovaná molekula esteru (FAEE), tzn. tri molekuly esteru z jednej molekuly TG [3, 4, 13].



Obr. 2.1 Postupné kroky Transesterifikácie

Najčastejšie používaným alkoholom v transesterifikačných reakciách je metanol pre jeho nízku výrobnú cenu, vysokú reaktivitu s mastnými kyselinami a ľahšiu separáciu bionafty a glycerolu [14, 15]. Napriek tomu sa použitie etanolu javí ako lepšia alternatíva, pretože je možné ho vyrobiť z obnoviteľných zdrojov, je menej toxický, zlepšuje bod zákalu a oxidačnú stabilitu bionafty, taktiež pri spaľovaní uvoľňuje menej oxidu uhoľnatého a oxidov dusíka v porovnaní s bionaftou vyrobenou metanolovou cestou [14, 15, 16, 17, 18]. Reakcia väčšinou prebieha za prítomnosti katalyzátora, používané katalyzátory majú široký záber od alkalických (napr. hydroxid draselný alebo hydroxid sodný) cez kyslé (napr. kyselina sírová) až po enzymatické katalyzátory, v závislosti od aplikovanej metódy výroby esterov [19, 20, 21, 22]. V priemyselnom merítku sa na katalýzu transesterifikácie bežne používajú alkálie [23], avšak alkalicky katalyzované systémy sú veľmi citlivé na obsah vody a voľných mastných kyselín. Glyceridy a alkohol by mali byť pri ideálnych podmienkach v podstate bezvodné, pretože prítomnosť vody má za dôsledok nežiadúcu reakciu - saponifikáciu, pri ktorej vzniká mydlo, čím sa spotrebúva katalyzátor a znižuje sa tým katalytická účinnosť, resp.

spomaľuje sa reakcia. Vznik mydiel má za dôsledok zvýšenie viskozity, tvorbu gélov a spôsobuje ťažkosti pri separácii. Separácia je dôležitým krokom produkcie, pri ktorej sa oddeľuje hlavný produkt - estery mastných kyselín - vrchná vrstva od vedľajšieho produktu - glycerolu - spodnej vrstvy [19, 20, 21, 22].

V závodoch sa bežne pri výrobe bionafty transesterifikáciou používajú vsádkové, semi-vsádkové alebo prietočné reaktory. Existujú aj alternatívy k tradičným konvenčným reaktorom, ide o reaktory, ktoré sú kombinované s destilačnou kolónou. Bionafta je v týchto jednotkách produkovaná pri procese reaktívnej separácie, súčasne beží reakcia aj separácia reakčných produktov. Tento typ reaktorov má určité nákladové a energetické výhody, avšak v porovnaní s tradičnými reakčnými systémami má hlavnú nevýhodu v splnení požiadaviek na separáciu pri zachovaní rovnakých reakčných podmienok - množstvo katalyzátora a čas [24, 25]. Reaktor je kľúčovou jednotkou celého procesu, nakoľko akákoľvek odchýlka od štandardných prevádzkových podmienok - teploty, rýchlosti miešania, koncentrácie jednotlivých zložiek - má za následok nežiadúce zmeny v procese, ktoré môžu mať vplyv na kvalitu výsledného produktu [26]. V modernom spracovateľskom priemysle sa často uprednostňuje použitie prietočných miešaných reaktorov (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), pretože zabráňujú interferencii medzi procesnými operáciami, sú hospodárnejšie - napomáhajú lepšiemu využitiu tepla a procesné náklady sú tým pádom nižšie [27]. Avšak mnohé závody, nakoľko sa zväčša jedná o menšie podniky, na výrobu bionafty využívajú vsádkové reaktory, ktoré umožňujú väčšiu flexibilitu pri výrobe bionafty, sú taktiež vhodnejšie pri zmenách vstupnej suroviny [28, 29, 30, 31].

## 2.2 Analýza produktu - esterov

Analýza produktov je veľmi dôležitou súčasťou výroby a jej riadenia. Vzhľadom na veľkú variabilitu surovín vstupujúcich pri výrobe bionafty bola zavedená štandardizácia. Finálne produkty musia spĺňať špecifické normy pre bionaftu na trhu - EN 14214 [32] a ASTM D6751 [33]. Na hodnotenie kvality bionafty bolo vyvinutých niekoľko analytických postupov [34, 35, 36, 37, 38, 39]. Najbežnejšia, národnými a medzinárodnými normami na celom svete predpísaná metóda na stanovenie zloženia bionafty, je plynová chromatografia (Gas Chromatography,

GC) [40, 34, 35, 33, 41]. Táto metóda a jej techniky predstavujú kompletnú analýzu celkových esterov, glyceridov (mono-, di- a tri-) a taktiež voľného glycerolu. Na simultánne stanovenie hlavných reakčných zložiek pri výrobe bionafty bola vyvinutá GC metóda, ktorú je možné použiť na sledovanie zloženia reakčnej zmesi pri štúdiu kinetiky transesterifikácie [42]. Ďalšou rozšírenou chromatografickou metódou je vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (High-performance liquid chromatography, HPLC). HPLC nevyžaduje derivatizáciu vzoriek pred analýzou a je menej časovo náročná v porovnaní s GC. Na sledovanie produkcie bionafty boli publikované štúdie s rôznymi metódami detekcie pomocou HPLC [43, 44, 45, 46, 47, 48]. Existuje taktiež viacero štúdií, pri ktorých boli na monitorovanie výroby bionafty použité spektroskopické metódy [49, 50]. Konkrétne na vyhodnocovanie hladiny metylesterov bola použitá 1H nukleárna magnetická rezonancia (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) [51]. Reakčná kinetika transesterifikácie bola taktiež sledovaná pomocou 13C NMR [52]. Na tieto poznatky nadviazali ďalší autori, ktorí študovali použitie NMR pri offline a online monitorovaní reakcie výroby bionafty [53, 54, 55, 56, 57, 58]. Transesterifikácia môže byť monitorovaná online taktiež pomocou NIR (Near Infrared) spektroskopie s optickou sondou. NIR ukazuje dobrú koreláciu s NMR analýzou; obe spomenuté metódy však vykazujú menšiu citlivosť ako GC pri kvantifikácii minoritných zložiek [59, 60, 61, 62, 63]. Analytické metódy využívajúce infračervenú spektroskopiu s Fourierovou transformáciou (Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR) boli vyvinuté na monitorovanie obsahu bionafty v reakčnej zmesi počas transesterifikačnej reakcie [64, 65, 66, 67]. Fluorescenčná spektroskopia bola použitá na online in situ monitorovanie a taktiež modelovanie transesterifikácie [68, 69]. Monitorovanie a kvantifikácia etyl esterov počas transesterifikácie bolo taktiež študované pomocou Ramanovej spektroskopie [70, 71].

So zvyšujúcou sa produkciou a používaním bionafty je naliehavá potreba nepretržite a jednoducho monitorovať premenu glyceridov na bionaftu pri výrobe, ako aj hodnotiť kvalitu finálnych produktov. Vyššie uvedené metódy sú však často príliš sofistikované pri priemyselnej realizácii, pretože vyžadujú špecializovanú prípravu vzoriek, drahé vybavenie a kvalifikovaný personál, čo predstavuje obmedzenie najmä pre menšie výrobné podniky. Preto je vhodné zaoberať sa vývojom jednoduchej, rýchlej a spoľahlivej analytickej metódy, ktorá nevyžaduje

drahé a zložité vybavenie. Podľa medzinárodných noriem [32], ktoré špecifikujú biopalivá, by obsah esterov v bionaftě mal byť vyšší ako 96.5 %. Z toho vyplýva, že metóda vhodná na priemyselné účely by mala byť dostatočne spoľahlivá a presná, aby bolo možné rozlíšiť aj malé rozdiely v obsahu esterov počas koncovej fázy reakcie. Potencionálne jednoduché a rýchle metódy sú často spojené s fyzikálnymi vlastnosťami. Široko skúmaným parametrom za účelom monitorovania transesterifikácie je viskozita, ktorej rozdiel hodnôt medzi triglyceridmi a zodpovedajúcimi metylestermi bol približne jeden rád [72]. Ukázalo sa, že viskozity rafinovaných metylesterov korelujú s analýzami na GC [72, 73, 74]. Vyvinutá bola taktiež jednoduchá a relatívne lacná metóda založená na meraní odchýlky hustoty reakčnej zmesi počas transesterifikácie [72, 74, 75]. Skúmané boli aj netradičné fyzikálne vlastnosti ako impedancia a rýchlosť zvuku [76, 77]. Podarilo sa zistiť, že konverziu olejov na estery je možné zistiť aplikáciou jednoduchej lineárnej korelácie s indexom lomu (Refractive Index, RI) produktu, pretože zložky reakčnej zmesi, tj. glycerol, glyceridy (mono-, di-, tri-) a metylestery majú rôzne hodnoty RI, výsledky boli potvrdené aj konverziou stanovenou pomocou  $^1\text{H}$  NMR spektroskopických meraní [78]. Bolo taktiež zistené, že RI a špecifická hmotnosť rafinovaných metylesterov mastných kyselín majú dostatočne vysokú presnosť na predpovedanie stavu reakcie [73]. Meranie RI bolo využité pri monitorovaní transesterifikácie a táto metóda je považovaná za jednoduchú, rýchlu, lacnú a vhodnú na riadenie procesu [74, 77, 79]. Okrem toho bola študovaná možnosť online monitorovania transesterifikácie pomocou RI meraní a ukázalo sa, že pre spoľahlivé posúdenie konverzie reakcie je potrebné oddeliť reakčné fázy alebo reakčnú zmes aspoň upraviť, prípadne využiť RI na offline meranie [77, 80, 81, 82].

### 2.3 Riadenie výroby bionafty

V priemyselnej prevádzke je riadenie akéhokoľvek chemického procesu nevyhnutné, pretože uľahčuje dosiahnutie požadovanej kvality produktov a zvyšuje efektivitu. Pri riadení chemických procesov bol v minulosti jasnou voľbou PID regulátor pre jeho jednoduchosť [5]. Pri riadení procesu výroby etyl esterov sa stretávame s vysoko komplexnou sústavou chemických reakcií. Vysoká nelinea-

rita, ktorá je vlastná pre tento typ reakcie si vyžaduje účinný algoritmus riadenia, aby bolo možné efektívne zvládať zmeny prevádzkových parametrov a taktiež reagovať na poruchy procesu. Slabý výkon PID regulátorov pri aplikácii na nelineárne systémy spoločne s vývojom pokročilých algoritmov riadenia procesov viedli k nahradeniu PID regulátorov modernejšími spôsobmi riadenia, ktoré sú schopné vyrovnáť sa s nelinearitou chemických procesov. Často používané riadiace algoritmy založené na modeloch aplikujú prediktívne riadenie s modelom (Model predictive control, MPC). MPC sa dokáže prispôbovať rôznym obmedzeniam, riešiť problémy riadenia s viacerými premennými a taktiež dokáže reagovať na poruchy systému. Vďaka týmto vlastnostiam sa táto stratégia stala v priemysle populárna a bola taktiež použitá na reguláciu transesterifikačnej reakcie [31, 83, 84, 85]. Ďalšia stratégia riadenia založená na modeloch aplikovaná na reaktory produkujúce bionaftu je optimálne riadenie. Pomocou tohto prístupu bol stanovený optimálny teplotný profil pre výrobu bionafty vo vsádkovom reaktore [29, 30]. Autori uvedených článkov porovnávali deterministický a stochastický optimálny teplotný profil, výsledky ukázali, že oba profily sú dostatočne robustné pri zmenách zloženia vstupnej suroviny. Mjalli s kolektívom [26] použili multimodelovú stratégiu adaptívneho riadenia a kvôli implementácii adaptívneho riadenia bol vyvinutý a validovaný model transesterifikačného reaktora. Zvolená stratégia decentralizovaného adaptívneho riadenia vykazovala v porovnaní s konvenčnou reguláciou na báze PID vyššiu rýchlosť a stabilitu. Autori v ďalšej publikácii simulovali samoladiace adaptívne riadenie a prediktívne riadenie modelu využívajúce neurónové siete a výsledky simulácií slúžili pre porovnanie stratégií. Stratégia MPC s využitím neurónovej siete dokázala efektívnejšie sledovať nastavenú žiadanú hodnotu koncentrácie esterov než samoladiace adaptívne riadenie [86]. Simulačne bola použitá taktiež stratégia riadenia viacerých premenných založená na adaptívne prediktívnom modeli. Pri adaptácii modelu procesu v rámci generalizovaného prediktívneho riadenie (Generalized Predictive Control, GPC) bol použitý algoritmus rekurzívnej metódy najmenších štvorcov. Navrhnutá regulačná schéma preukázala dobré vlastnosti v porovnaní s konvenčnými PID regulátormi pri sledovaní nastavených hodnôt aj pri procesných zmenách [87]. Všetky dostupné štúdie sa zaoberali riadením transesterifikačnej reakcie rôznych typov vstupnej suroviny (rôznych typov olejov) s



metanolom, išlo teda o riadenie metanolýzy. Ukázalo sa, že v prípade značných nelinearít vyskytujúcich sa v riadenom systéme konvenčné PID regulátory ako aj iné samočinne sa nastavujúce regulátory bez použitia modelu nedokážu konkurovať metódam riadenia založených na modeloch [26, 87].

## 2.4 Kinetické modely transesterifikácie

Ako vyplýva z vyššie uvedeného, aby bolo možné študovaný nelineárny proces efektívne riadiť, je potrebné ho riadne namodelovať, resp. popísať jeho dynamické správanie (čiže kinetiku reakcií prebiehajúcich v danom výrobnom zariadení), čo pomôže pri identifikácii stavu systému, dodá náhľad do reakčných mechanizmov a poskytne informácie o reakčných rýchlostiach - faktorov, ktoré významne ovplyvňujú dynamické správanie riadeného systému - transesterifikačného reaktora. Pochopenie kinetiky reakcie je rozhodujúce pre schopnosť riadiť reakciu a tým riadiť požadovaný výsledok reakcie [88]. Modelovanie transesterifikačnej reakcie je pomerne rozšírená téma skúmania, keďže je nevyhnutné modelovať a optimalizovať proces výroby bionafty, aby bolo možné znižovať náklady pri zachovaní požadovaných špecifických vlastností na biopalivá. V literatúre sú dostupné rôzne výskumné články o modelovaní, simulovaní a optimalizácii výroby bionafty [43, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 61, 101, 102]. Estery je možné vyrábať z rôznych rastlinných olejov, väčšina rafinovaných olejov obsahuje 95 - 98 % TG s menšími množstvami DG, MG, vody a voľných mastných kyselín. Rastlinné oleje môžeme teda vo všeobecnosti považovať za známu zmes týchto piatich zložiek. Glycerid je jednoducho jedna alebo viacero skupín mastných kyselín pripojených na glycerínový hlavný reťazec.

Kinetika transesterifikácie bola najčastejšie študovaná pri použití metanolu [43, 89, 103, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96], nakoľko metyl estery sú najčastejšie využívané ako biopalivo, existujú taktiež štúdie používajúce ako alkohol etanol [97, 98, 99, 100, 61, 101, 102]. Ako vstupný materiál, resp. zdroj glyceridov (TG, DG, MG) boli používané rôzne typy rastlinných olejov - palmový [89, 103, 100], slnečnicový [98, 99, 61, 96, 94, 95, 101], sójový [43], repkový [90, 93], rybí olej [104] a taktiež odpadné oleje [91, 92]. Reakcie boli katalyzované alkalicky, napr. použitím NaOH [43, 99, 103, 95], KOH [93, 89, 90, 103, 96, 94], TMAH [90, 105],

CaO [98], ale aj alkoholátmi, napr. etoxidom sodným [61]. V týchto prácach boli vyvinuté kinetické modely, ktoré počítajú s TG, DG a taktiež MG, väčšina týchto modelov počíta s obojsmernými reakciami. Avšak aj keď modely v spomínaných publikáciách popisujú rovnakú reakciu, drasticky sa líšia ich kinetické parametre - rýchlostné konštanty. Táto skutočnosť bude s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobená použitím rôznych typov olejov - s rôznymi pomermi mastných kyselín a použitím rôznych typov katalyzátorov [6]. Tento efekt viedol k tvorbe modelov, ktoré rátajú s rôznymi mastnými kyselinami obsiahnutými v použiteľnom oleji. Boli teda študované efekty použití rôznych olejov, alkoholu, katalyzátorov, teplôt a taktiež pomeru alkohol:olej. Tieto modely boli pre svoju robustnosť veľmi zložité s veľkým počtom kinetických parametrov a aj keby sa podarí presne odhadnúť tieto parametre, ostáva otázka, či by boli tieto modely použiteľné pre riadenie [106, 107]. Je taktiež známe, že pri použití alkalického katalyzátora popri hlavnej reakcii prebieha aj vedľajšia reakcia - saponifikácia, tj. reakcia tvoriaca mydlá vedúca k deaktivácii katalyzátora. Táto nežiadúca vedľajšia reakcia môže výrazne ovplyvňovať konverziu, resp. výnos, a tým vo výsledku výkon bionaftového reaktora. Avšak drvivá väčšina existujúcich štúdií prítomnosť tejto nežiadúcej vedľajšej reakcie zanedbáva, čo obmedzuje ich praktické využitie, keďže prítomnosť tejto bočnej reakcie nepriaznivo ovplyvňuje kvalitu výsledného produktu - esterov a teda zvyšuje prípadné náklady na čistenie produktu.

## 2.5 Zhodnotenie súčasného stavu riešenej problematiky

Etyl ester mastných kyselín (Fatty Acid Ethyl Ester, FAEE) je široko využívaná oleochemikália s veľkým potenciálom naprieč rôznymi odvetviami, od biopalív, cez poľnohospodárstvo, potravinárstvo až po využitie vo farmaceutickom priemysle ako rozpúšťadlo pri výrobe liečiv. Najbežnejším spôsobom výroby FAEE je transesterifikácia, resp. etanolýza, rastlinných olejov a taktiež živočíšnych tukov. Pri tejto reakcii reaguje olej/tuk, chemicky zmes glyceridov (TG, DG, MG) s etanolom za prítomnosti katalyzátora a vznikajú etyl estery ako hlavný produkt a glycerol ako produkt vedľajší. V priemysle sa najčastejšie používajú zásadité katalyzátory, alkálie, ktoré však nesú s výhodami aj jednu hlavnú nevýhodu ich

použitia a tou je citlivosť na prítomnosť vody, ktorá má za dôsledok nežiadúcu reakciu - saponifikáciu, pri ktorej vznikajú mydlá, ktoré znižujú akosť produktu, komplikujú separáciu a ich vznikom sa deaktivuje katalyzátor. Transesterifikácia prebieha bežne vo vsádkových, semi-vsádkových a prietochných reaktoroch, v modernom priemysle sa často uprednostňuje použitie prietochných reaktorov, avšak mnohé menšie závody využívajú vsádkové reaktory pre ich flexibilitu. V priemyselnej prevádzke je nevyhnutné výrobu FAEE riadiť. Keďže v tomto prípade ide o systém nelineárny, boli pri výrobe bionafty v literatúre študované viaceré pokročilé typy riadenia založené na modeloch aplikujúc adaptívne a prediktívne riadenie, tieto typy riadenia dokázali podľa autorov lepšie reagovať na zmeny prevádzkových parametrov a taktiež na poruchy procesu v porovnaní s konvenčnými PID regulátormi. Stratégia optimálneho riadenia bola aplikovaná pri výrobe vo vsádkovom reaktore, kde pomocou tohto prístupu bol stanovený optimálny teplotný profil. Avšak všetky v literatúre dostupné štúdie sa zaoberali riadením transesterifikácie rôznych typov olejov s použitím metanolu, tzn. že išlo o výrobu metyl esterov mastných kyselín, podľa zistených informácií nebolo zatiaľ skúmané riadenie výroby etyl esterov mastných kyselín. S riadením takto nelineárneho procesu úzko súvisí aj jeho modelovanie, nakoľko pri aplikácii pokročilých typov riadenia je potrebný vývoj a validácia kinetického modelu riadeného procesu - etanolýzy. V literatúre existuje viacero štúdií kinetiky etanolýzy pri použití rôznych typov olejov a za prítomnosti širokého spektra alkalických katalyzátorov, avšak drvivá väčšina autorov zanedbávala prítomnosť nežiadúcej vedľajšej reakcie - saponifikácie, ktorú so sebou nesie ako nevýhodu použitie alkalických katalyzátorov - ide o reakciu vedúcu k deaktivácii katalyzátora a tvorbe mydla, ktoré znižuje kvalitu produktu a komplikuje záverečnú fázu výroby - separáciu esterov a glycerolu. Z toho dôvodu je potrebné vyvinúť model dostatočne robustný, aby dokázal popísať spomínané reakcie, ako hlavnú, tak aj vedľajšiu, pri širokom spektre podmienok. Tým by bolo možné tento model využiť nielen pri aplikácii pokročilých typov riadenia v priemyselnom merítku, ale aj pre simulácie a hodnotenie možností riadenia pred jeho nasadením do praxe. To by vylúčilo potrebu zložitého a nákladného experimentálneho identifikovania systému. Bolo by teda možné optimalizovať podmienky výroby a riadiť celý proces aj s ohľadom na spomínanú vedľajšiu reakciu. Avšak pre potreby ria-

denia je nemenej dôležitá taktiež spätná väzba, teda analýzy produktov, resp. reakčnej zmesi v priebehu výroby. Aktuálne dostupné a publikované metódy sú často príliš sofistikované, vyžadujú drahé vybavenia, kvalifikovaný personál a zložitú prípravu vzoriek. Pre tieto účely by bolo vhodné vyvinúť a validovať online metódu, ktorá by slúžila ako spätná väzba pre riadenie. Táto metóda musí byť dostatočne spoľahlivá, aby dokázala presne stanovovať obsah esterov v reakčnej zmesi počas výroby. Z uvedeného zhrnutia súčasného stavu riešenej problematiky vyplývajú jednotlivé ciele dizertačnej práce zhrnuté v nasledujúcej kapitole.

### 3 Ciele dizertačnej práce

Dizertačná práca je obecné zameraná na modelovanie reakčnej kinetiky etanolýzy, resp. transesterifikácie s etanolom.

Medzi hlavné ciele dizertačnej práce patria :

- Návrh modelu pre kvantitatívny popis reakčného systému založený na štúdiu reakcií prebiehajúcich pri etanolýze.
- Experimentálna identifikácia - nameranie kinetických dát etanolýzy, validácia navrhnutého modelu zahŕňajúceho saponifikáciu.
- Optimalizácia reakčných podmienok pomocou modelu.
- Simulácia výrobného procesu v priemyselnom type reaktora.
- Zhodnotenie a overenie možnosti sledovania priebehu reakcie.
- Posúdenie aplikácie získaných poznatkov pre riadenie reesterifikačného reaktora.

## 4 Zvolené metódy spracovania

### 4.1 Matematické modelovanie etanolýzy

Keďže vyvstala potreba vyvinúť kinetický model, ktorý by dokázal dostatočne robustne popísať reakčný systém etanolýzy, boli použité prístupy priameho aj nepriameho modelovania [108]. Z prístupu nepriameho modelovania bola využitá podobnosť systémov, nakoľko v literatúre sú široko študované kinetické modely transesterifikácie a je možné využiť poznatky a skúsenosti autorov. Pri uplatňovaní priameho modelovania sa využili skúsenosti výskumného tímu, ktorého je autor členom, a taktiež boli vykonané experimentálne pokusy pre priblíženie k prevádzkovému zariadeniu za účelom validácie navrhnutého modelu.

#### 4.1.1 Kvantitatívny popis reakčného systému

Tvorba modelu je založená na popise hlavných aj vedľajších reakcií prebiehajúcich pri etanolýze - transesterifikácii. Pre stručnosť je uvedený len finálny výsledný model, ktorý s odhadnutými parametrami vykazoval najmenšiu odchýlku od experimentálnych dát. Model vychádza z v chémii obvyklej mocninnej kinetiky a je vzhľadom k heterogénnej povahe systému empirický. Na modelovanie teplotnej závislosti reakčných rýchlostí, resp. rýchlostných konštánt jednotlivých reakcií, bola použitá Arrheniova rovnica. Rovnice 4.1 až 4.3 popisujú reakčný systém transesterifikácie pri použití etanolu, ako je vyjadrené na Obr. 2.1, kde postupne reaguje TG na DG, DG na MG a MG na G v sérii vratných reakcií, kde pri každom kroku vzniká molekula etyl esteru. Ako bolo spomenuté v kapitole 2, paralelne s hlavnou reakciou beží vedľajšia nežiadúca reakcia, ktorá spotrebúva časť glyceridov a katalyzátora, tzn. TG, DG a MG reagujú s katalyzátorom (CAT) za prítomnosti vody a vytvárajú mydlá (SOAP), viď rovnice 4.4 až 4.6.

$$r_1 = -k_1 \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{TG}^2 c_{EtOH} + k_2 \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{DG}^2 c_{FAEE} \quad (4.1)$$

$$r_2 = -k_3 \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{DG}^2 c_{EtOH} + k_4 \exp\left(-\frac{E_{A4}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{MG}^2 c_{FAEE} \quad (4.2)$$

$$r_3 = -k_5 \exp\left(-\frac{E_{A5}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_{MG}^2 c_{EtOH} + k_6 \exp\left(-\frac{E_{A6}}{RT}\right) c_{CAT}^n c_G^2 c_{FAEE} \quad (4.3)$$

$$r_4 = -k_7 \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{TG}^2 \quad (4.4)$$

$$r_5 = -k_7 \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{DG}^2 \quad (4.5)$$

$$r_6 = -k_7 \exp\left(-\frac{E_{A7}}{RT}\right) c_{CAT}^m c_{MG}^2 \quad (4.6)$$

#### 4.1.2 Model vsádkového reaktoru

Výpočet reakčných rýchlostí prebiehajúcich reakcií je popísaný rovnicami 4.1 až 4.6 a samotná kinetika študovaných reakcií vo vsádkovom reaktore je popísaná sústavou ôsmich diferenciálnych rovníc 4.7 až 4.14, ktoré vychádzajú z materiálovej bilancie reaktoru.

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = r_1 + r_4 \quad (4.7)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = -r_1 + r_2 - r_4 + r_5 \quad (4.8)$$

$$\frac{dc_{MG}}{d\tau} = -r_2 + r_3 - r_5 + r_6 \quad (4.9)$$

$$\frac{dc_{EtOH}}{d\tau} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (4.10)$$

$$\frac{dc_{FAEE}}{d\tau} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (4.11)$$

$$\frac{dc_G}{d\tau} = -r_3 - r_6 \quad (4.12)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = -r_4 - r_5 - r_6 \quad (4.13)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = r_4 + r_5 + r_6 \quad (4.14)$$

### 4.1.3 Model prietochného reaktoru s jedným vstupom

Ako je uvedené v kapitole 2, v modernom spracovateľskom priemysle sa často uprednostňuje použitie prietochných reaktorov, preto bol navrhnutý aj model prietochného reaktoru. Prietochný reaktor s konštantným prietokom  $\dot{V}$  (vstupný a výstupný prietok sú rovnaké), konštantným objemom reaktora  $V_R$  a konštantnými koncentráciami vstupných surovín  $c_{XY_0}$  (viď Tab. 4.1) môžeme namodelovať pomocou rovníc 4.15 až 4.22, výpočet reakčných rýchlostí prebiehajúcich reakcií zostáva zachovaný, keďže ide o rovnaký proces, tzn. použijeme rovnice 4.1 až 4.6.

Tab. 4.1 Zloženie vstupného prietoku  $\dot{V}$

Zložka (XY)	TG	DG	MG	EtOH	FAEE	G	SOAP	CAT
$c_{XY_0}$ [mmol/g]	1	0	0	6	0	0	0.004	0.1

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{TG_0} - c_{TG}) + r_1 + r_4 \quad (4.15)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{DG_0} - c_{DG}) - r_1 + r_2 - r_4 + r_5 \quad (4.16)$$

$$\frac{dc_{MG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{MG_0} - c_{MG}) - r_2 + r_3 - r_5 + r_6 \quad (4.17)$$

$$\frac{dc_{EtOH}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{EtOH_0} - c_{EtOH}) + r_1 + r_2 + r_3 \quad (4.18)$$

$$\frac{dc_{FAEE}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{FAEE_0} - c_{FAEE}) - r_1 - r_2 - r_3 \quad (4.19)$$



$$\frac{dc_G}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{G_0} - c_G) - r_3 - r_6 \quad (4.20)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{SOAP_0} - c_{SOAP}) - r_4 - r_5 - r_6 \quad (4.21)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{CAT_0} - c_{CAT}) + r_4 + r_5 + r_6 \quad (4.22)$$

#### 4.1.4 Model prietočného reaktoru s dvomi vstupmi

Jednoduchou úpravou bol do modelu pridaný ďalší vstupný prietok, resp. namiesto jedného vstupného prietoku  $\dot{V}$  (viď model v kapitole 4.1.3) sú vstupné prietoky dva  $\dot{V}_1$  a  $\dot{V}_2$ , ktoré majú konštantné koncentrácie vstupných surovín  $c_{XY_1}$  a  $c_{XY_2}$  (viď Tab. 4.2). Keďže uvažujeme reaktor s konštantným objemom reaktora  $V_R$ , bude výstupný prietok  $\dot{V} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2$ . Upravený model s dvomi vstupnými prietokmi môžeme namodelovať pomocou rovníc 4.23 až 4.30, kde zase uvažujeme pôvodný výpočet reakčných rýchlostí z rovníc 4.1 až 4.6.

Tab. 4.2 Zloženie vstupných prietokov  $\dot{V}_1$  a  $\dot{V}_2$

Zložka (XY)	TG	DG	MG	EtOH	FAEE	G	SOAP	CAT
$c_{XY_1}$ [mmol/g]	0	0	0	21.25	0	0	0	0.524
$c_{XY_2}$ [mmol/g]	1.07	0	0	1.36	0	0	0.001	0

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{TG_1} - c_{TG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{TG_2} - c_{TG}) + r_1 + r_4 \quad (4.23)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{DG_1} - c_{DG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{DG_2} - c_{DG}) - r_1 + r_2 - r_4 + r_5 \quad (4.24)$$

$$\frac{dc_{MG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{MG_1} - c_{MG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{MG_2} - c_{MG}) - r_2 + r_3 - r_5 + r_6 \quad (4.25)$$

$$\frac{dc_{EtOH}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{EtOH_1} - c_{EtOH}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{EtOH_2} - c_{EtOH}) + r_1 + r_2 + r_3 \quad (4.26)$$

$$\frac{dc_{FAEE}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{FAEE_1} - c_{FAEE}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{FAEE_2} - c_{FAEE}) - r_1 - r_2 - r_3 \quad (4.27)$$

$$\frac{dc_G}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{G_1} - c_G) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{G_2} - c_G) - r_3 - r_6 \quad (4.28)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{SOAP_1} - c_{SOAP}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{SOAP_2} - c_{SOAP}) - r_4 - r_5 - r_6 \quad (4.29)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{CAT_1} - c_{CAT}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{CAT_2} - c_{CAT}) + r_4 + r_5 + r_6 \quad (4.30)$$

#### 4.1.5 Model semi-vsádkového reaktoru s dvomi vstupmi

Úpravou modelu prietochného reaktoru s dvomi vstupmi - umožnením zmeny objemu reakčnej zmesi dostávame semi-vsádkový reaktor. Namiesto konštantného objemu reaktoru  $V_R$  je v tomto prípade objem reakčnej zmesi  $V_{RS}$ , ktorý narastá dvomi vstupnými prietokmi  $\dot{V}_1$  a  $\dot{V}_2$ , avšak po dobu plnenia - zmena objemu reakčnej zmesi  $V_{RS}$  z počiatkovej hodnoty až na hodnotu objemu reaktoru  $V_R$  - je výstupný prietok nulový. Popísaný semi-vsádkový reaktor môžeme popísať pomocou rovníc 4.31 až 4.39.

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{TG_1} - c_{TG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{TG_2} - c_{TG}) + r_1 + r_4 \quad (4.31)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{DG_1} - c_{DG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{DG_2} - c_{DG}) - r_1 + r_2 - r_4 + r_5 \quad (4.32)$$

$$\frac{dc_{MG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{MG_1} - c_{MG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{MG_2} - c_{MG}) - r_2 + r_3 - r_5 + r_6 \quad (4.33)$$

$$\frac{dc_{EtOH}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{EtOH_1} - c_{EtOH}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{EtOH_2} - c_{EtOH}) + r_1 + r_2 + r_3 \quad (4.34)$$

$$\frac{dc_{FAEE}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{FAEE_1} - c_{FAEE}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{FAEE_2} - c_{FAEE}) - r_1 - r_2 - r_3 \quad (4.35)$$

$$\frac{dc_G}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{G_1} - c_G) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{G_2} - c_G) - r_3 - r_6 \quad (4.36)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{SOAP_1} - c_{SOAP}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{SOAP_2} - c_{SOAP}) - r_4 - r_5 - r_6 \quad (4.37)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_{RS}}(c_{CAT_1} - c_{CAT}) + \frac{\dot{V}_2}{V_{RS}}(c_{CAT_2} - c_{CAT}) + r_4 + r_5 + r_6 \quad (4.38)$$

$$\frac{dc_{V_{RS}}}{d\tau} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 \quad (4.39)$$

## 4.2 Simulácia kinetických modelov, resp. výrobných systémov

Kinetické modely transesterifikácie sú tvorené sústavou obyčajných diferenciálnych rovníc (Ordinary Differential Equations, ODE). Existuje veľké množstvo numerických metód, ktoré sa momentálne používajú na riešenie týchto sústav. Pred zvolením konkrétnej numerickej metódy je však vhodné poznať chovanie systému. Prostredie MATLAB, použité v dizertačnej práci, ponúka viacero algoritmov na numerické riešenie sústav ODE. Najčastejšie používanou funkciou je "ode45", ktorá implementuje variantu Runge-Kuttovej metódy. Použitie "ode45" je však komplikované tým, že mnohé modely procesu patria medzi "stiff" systémy. Tuhosť systému (stiffness) závisí od diferenciálnej rovnice, počiatočných podmienok a numerickej metódy. Tuhé systémy sú charakterizované tým, že obsahujú rýchlo aj pomaly sa meniace komponenty, čo vedie k obtiažnosti v numerickom riešení. Pri riešení tuhých sústav je potrebné, aby bola metóda A-stabilná (resp. L-stabilná). Túto požiadavku spĺňajú najmä implicitné numerické metódy nižších rádov, ktoré majú veľkú oblasť stability. Často sa teda uprednostňuje rýchlosť výpočtu na úkor presnosti. Pre veľké množstvo kombinácií konštánt modelu je numerický výpočet pomocou funkcie "ode45" málo stabilný, čo vedie k nutnosti použiť veľmi malý integračný krok, čím sa stáva numerický výpočet

zdlhavy. MATLAB má implementované funkcie "ode15s", "ode23s", "ode23t" a "ode23tb", ktoré si dokážu poradiť aj s tuhými systémami [109, 110, 111, 112].

#### 4.2.1 Optimalizácia parametrov modelu

Parametre jednotlivých modelov transesterifikačných reaktorov boli optimalizované pomocou MATLAB-u. Konkrétne bola použitá funkcia "fminsearch" využívajúca simplexovú metódu vyhľadávania, ktorá dokáže hľadať minimum v n-rozmernom priestore. Ako účelová funkcia bola zvolená suma vážených štvorcov relatívnych odchýlok (viď 4.40).

$$f_U = \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{c_{i,CAL} - c_{i,EXP}}{c_{i,EXP}} \right)^2 \quad (4.40)$$

Pri optimalizácii parametrov modelu bola použitá funkcia "ode15s", nakoľko riešená sústava diferenciálnych rovníc patrí medzi "stiff" systémy a pri použití funkcie "ode45" bol výpočet 30-krát pomalší. Pri jednom výpočte tento rozdiel nehrá veľkú rolu, ale nakoľko výpočet prebiehal niekoľko tisíckrát v rade, pretože sa optimalizovali parametre modelu, aby čo najlepšie popisoval získané reálne dáta, bolo potrebné tento výpočet urýchliť.

#### 4.2.2 Konverzia glyceridov a obsah FAEE

Ako porovnávací prvok pri optimalizácii reakčných podmienok bola zvolená konverzia glyceridov. Konverzia popisuje koľko pôvodnej vstupnej suroviny - glyceridov - zreagovalo, hodnota konverzie sa počíta z aktuálneho stavu a počiatočného zloženia reakčnej zmesi pomocou vzorca 4.41. Konverzia teda sleduje priebeh reakcie.

$$x_G(\tau) = 1 - \frac{c_{TG}(\tau) + c_{DG}(\tau) + c_{MG}(\tau)}{c_{TG}(0) + c_{DG}(0) + c_{MG}(0)} \quad (4.41)$$

Okrem konverzie bola na sledovanie priebehu reakcie použitá aj hodnota obsahu FAEE. Obsah FAEE vyjadruje podiel esterov voči sume esterov a všetkých

glyceridov, hodnota obsahu FAEE sa počíta len z aktuálneho stavu pomocou vzorca 4.42. V práci je hodnota obsahu FAEE použitá na popis priebehu reakcie bez znalosti počiatočného zloženia reakčnej zmesi.

$$ObsahFAEE(\tau) = \frac{c_{FAEE}(\tau)}{c_{TG}(\tau) + c_{DG}(\tau) + c_{MG}(\tau) + c_{FAEE}(\tau)} \quad (4.42)$$

Pre hodnotenie reakcie sa používa konverzia, zatiaľ čo pre hodnotenie kvality produktu je relevantnejší obsah FAEE, avšak oba ukazovatele spolu úzko súvisia.

### 4.3 Experimentálna identifikácia

Aby dokázal model popísať skutočný chemický proces, je potrebné získať reálne hodnoty parametrov zvoleného modelu. Z toho dôvodu bol proces sledovaný pri rôznych reakčných podmienkach. Pomocou priebežného odberu vzoriek a ich následnej analýze bola získaná predstava o priebehu reakcie, resp. vývoji koncentracii jednotlivých látok prítomných v študovanom systéme v čase.

#### 4.3.1 Použité chemikálie a ostatné látky

Čistý repkový olej používaný pre laboratórne experimenty bol zakúpený v miestnom obchode s potravinami, pre poloprevádzkové experimenty bol repkový olej dodaný v potravinárskej kvalite od firmy Fabio PRODUKT. Etanol (99,8 %) bol získaný od BC-Chemservis s.r.o., Hydroxid sodný (NaOH) analytickej čistoty (99,7 %), kyselinu adipovú a n-butanol dodala spoločnosť IPL, kyselinu sírovú (>95 %) spoločnosť Sigma–Aldrich a rafinovaný glycerol bol zakúpený od spoločnosti PENTA s.r.o..

#### 4.3.2 Kinetické experimenty

- Laboratórne experimenty

Navážka 250 g repkového oleja bola spoločne s navážkou etanolu v sklenenej banke s pripojeným spätným chladičom miešaná pri 100 otáčkach za minútu a

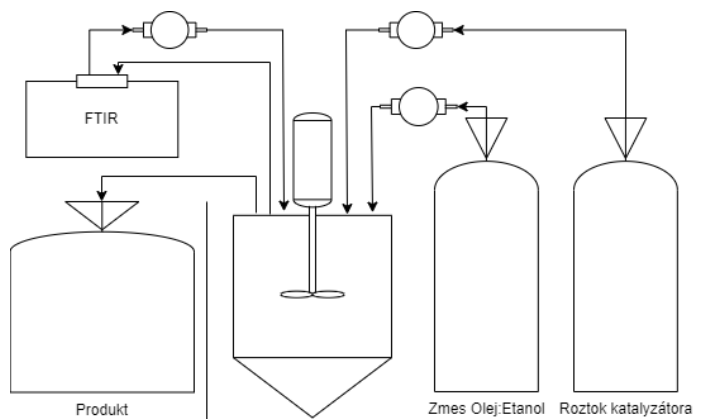
temperovaná vo vodnej lázni na zvolenej reakčnej teplote. Po ustálení tejto teploty bolo do reakčnej zmesi vstreknutý etanolický roztok katalyzátora - hydroxidu sodného (NaOH) vo vopred zvolenej koncentrácii a zvýšená rýchlosť miešania na 2000 otáčok za minútu. Celková navážka etanolu, prvá časť temperovaná s repkovým olejom v sklenenej banke a druhá časť použitá na prípravu katalyzátora - etanolickeho roztoku NaOH, je spočítaná na 80g etanolu, aby bol zachovaný molárny pomer 6:1 medzi etanolom a olejom. Pridanie katalyzátora do reakčnej zmesi pokladáme za počiatok sledovanej reakcie.

- Poloprevádzkové experimenty

Výsledky získané v laboratóriu boli implementované do poloprevádzky. Reakčné podmienky boli nastavené podľa skúseností s laboratórnymi experimentami. 65 kg repkového oleja reagovalo s etanolom (molárny pomer tuku k etanolu 1:6) za prítomnosti katalyzátora - NaOH (0.5 % hm., vzhľadom na použitú hmotnosť oleja). Reakčná zmes sa intenzívne miešala 2 hodiny pod refluxom pri reakčnej teplote 50 °C. Zmes sa potom preniesla do skleneného gravitačného separátora. Po 30 minútach separácie sa spodná glycerolová vrstva odstránila a z hornej esterovej vrstvy sa oddestiloval prebytočný etanol.

- Prietochný reaktor

Laboratórne experimenty v prietochnom reaktore (viď Obr. 4.1) prebiehali za konštantných reakčných podmienok podobných tým, ktoré boli použité v laboratórnych a poloprevádzkových experimentoch. Miešadlo s turbínovou koncovkou zabezpečovalo rovnomerné premiešavanie reakčnej zmesi. Termostatická vodná lázeň udržiavala konštantnú teplotu reakčnej zmesi a zásobných roztokov. Membránové pumpy zabezpečovali kontinuálny prítok reaktantov do reaktoru s definovanou rýchlosťou prietoku. Priebeh reakcie bol monitorovaný kontinuálne pomocou vyvinutého FTIR meracieho systému, pri zmenách reakčných podmienok - zmeny prietokov - boli odobrané vzorky pre ďalšie analýzy referenčnou metódou.



Obr. 4.1 Schématické zobrazenie prietóčného reaktora s dvomi vstupmi a zapojením FTIR monitorovacieho systému

#### 4.3.3 Analytické metódy

V priebehu reakcie boli podľa potreby odoberané vzorky reakčnej zmesi, spôsoby úpravy vzoriek sa líšili podľa zvolenej analytickej metódy. Odber vzoriek bol vykonávaný pomocou injekčnej striekačky, ktorá bola napojená na hadičku siahajúcu na dno reaktora pre odber reprezentatívnej vzorky. Ako referenčná analýza pri zisťovaní zloženia reakčnej zmesi bola použitá metóda plynovej chromatografie, ktorá je najbežnejšia, národnými a medzinárodnými normami na celom svete predpísaná metóda na stanovenie zloženia bionafty.

- Analýza zloženia reakčnej zmesi metódou plynovej chromatografie

Vzorka cca. 2 mL reakčnej zmesi bola ihneď po odobraní premiešaná vo vialke s kyselinou adipovou (0.1M, pipetované po 3 mL), čím došlo k zastaveniu reakcie a je tým pádom možné kedykoľvek vykonať analýzu vzoriek. Vialka s kyselinou bola pred vložení vzorky zvážená, aby bolo možné opätovným zvážením vialky so vzorkou vypočítať hmotnosť vzorky. Odobraná vzorka bola následne použitá pre chromatografickú analýzu.

Metódou plynovej chromatografie boli kvantitatívne stanovené glyceridy (tj. TG, DG, MG), etyl estery mastných kyselín ako aj glycerol. Z vialky určenej na chromatografiu bolo odobrané cca. 300 mg vzorku, ktorý bol následne zriedený

4 mL pyridinu (Sigma-Aldrich). Následně sa odobralo cca. 200 mg vzorku do vialky, kam boli pridané taktiež vnútorné štandardy s objemom 0,5 mL. Pre kvantifikáciu glycerolu bol ako vnútorný štandard použitý ISO:1,4-butanediol, pre FAEE (etyl estery mastných kyselín) IS1: C15:0, a pre glyceridy IS2: Tricaprin. Vzorky boli derivatizované pomocou 100 ul BSTFA (bis(trimethylsilyl)tri – fluoracetamid) po dobu 15 minút. Ďalej boli vzorky zriedené heptanom (do výsledného objemu 5,5 mL) a vstreknuté do plynového chromatografu. Ide o metódu publikovanú výskumným tímom na FAI UTB [42].

- Stanovenie obsahu mydiel a voľnej bázy v reakčnej zmesi

Do titračnej banky s 4 mL kyseliny sírovej bola diferenčne odvážená vzorka reakčnej zmesi (cca. 6 mL). Do banky bolo ďalej nadávkované cca. 50mL zmesi etanolu a demineralizovanej vody (v objemovom pomere 4:1), aby bola titračná banka zaplnená. Zmes v titračnej banke bola dôkladne premiešaná. Takto pripravený roztok vzorky reakčnej zmesi bol potom titrovaná pomocou 0,1N TMAH (Tetramethylamonium hydroxid) na automatickom titrátore Mettler-Toledo G20 s potenciometrickou indikáciou bodu ekvivalencie.

#### 4.3.4 Vyvinuté analytické metódy

- Metóda analýzy zloženia reakčnej zmesi pomocou merania indexu lomu

Boli skúmané tri rôzne metódy prípravy vzoriek:

- A) Odber približne 5 mL reakčnej zmesi a analýza bez ďalšej úpravy.
- B) Približne 5 mL odobranej reakčnej zmesi sa v skúmavke opatrne pretrepávalo s 5 mL 0.05M vodného roztoku kyseliny sírovej, aby sa okamžite zastavila reakcia - neutralizoval sa katalyzátor. Zmes bola následne odstredená na centrifúge 15 minút pri 6000 otáčkach za minútu; následne bola po odstredení odobraná a analyzovaná horná vrstva.
- C) Príprava vzorky bola rovnaká ako v prípade B, avšak po odstredení bola horná vrstva ešte dôkladne pretrepaná s čistým glycerolom v objemovom



pomere 1:1 a znovu odstredená na centrifúge 15minút pri 6000 otáčkach za minútu. Takto pripravená vzorka, resp. jej horná vrstva bola podrobená analýze.

Index lomu bol analyzovaný pomocou refraktometra Exacta Optech RMI Abbe Refractometer mod. RMI. Presnosť merania bola  $10^{-4}$  pri  $40^{\circ}\text{C}$  - termostaticky riadená teplota pomocou vodnej lázne Thermo Haake P5.

- Metóda analýzy zloženia reakčnej zmesi pomocou merania vodivosti

Experimenty prebiehali v 250 mL banke s magnetickým miešadlom umiestnenej vo výhrevnom hniezde. Pryžovou zátkou bola vedená sonda na meranie vodivosti. Hodnota vodivosti bola meraná pomocou konduktometra inoLab Cond 740P so sondou TetraCon 325 s rozsahom merania  $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$  až  $2\ \text{S}/\text{cm}$ .

- Metóda analýzy zloženia reakčnej zmesi pomocou infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou

FTIR meranie prebiehalo pomocou vyvinutého online systému - použitá bola prietočná cela, ktorá bola silikónovými hadičkami prepojená s reaktorom, membránová pumpa KNF Lab Simdos 10 zabezpečovala kontinuálny prietok reakčnej zmesi z reaktoru do prietočnej cely a zase späť do reaktoru. Samotná FTIR analýza prebiehala pomocou spektrometra Nicolet FTIR iS50 od firmy Thermo Scientific, vybaveného ATR vzorkovacím nastavcom s diamantovým kryštálom, na ktorom bola upevnená prietočná cela. Všetky spektrá boli zaznamenávané s nastavením 10 skenov pre jednu analýzu a rozlíšením  $4\text{cm}^{-1}$ . Pozadie bolo snímané pred začiatkom každého experimentu - bez prietočnej cely. OMNIC Software, ktorý dodáva spoločnosť Nicolet, bol použitý na zber spektier a na ich prvotnú analýzu. Pribeh merania každého experimentu bol automatizovaný pomocou makra v OMNIC-u, s nastavením minútovej periódy medzi analýzami spolu s uložením spektra.

## 4.4 Vyhodnocovanie experimentálnych dát

### 4.4.1 Regresné modely analytických metód

- Lineárna regresia [113]

Lineárna regresia je štatistická metóda, ktorá sa používa na štúdium vzťahu medzi dvoma (alebo viacerými) premennými. Základným cieľom lineárnej regresie je vytvoriť model, ktorý dokáže predpovedať hodnoty jednej premennej závisle na hodnotách iných premenných, ktoré sa nazývajú nezávislé premenné.

V jednoduchnej lineárnej regresii (Simple Linear Regression, SLR) máme jednu nezávislú premennú, ktorá sa používa na predikciu hodnôt jednej závislej premennej. Model je v podstate predstavený lineárnym vzťahom medzi nezávislou a závislou premennou, ktorý sa vyjadruje pomocou rovnice priamky v dvojrozmernom priestore.

Pri viacnásobnej lineárnej regresii (Multiple Linear Regression, MLR) je predikovaná hodnota závislej premennej vypočítaná ako lineárna kombinácia hodnôt všetkých nezávislých premenných, kde každá nezávislá premenná má svoj vlastný koeficient. Tento model môže byť vyjadrený vzorcom:

$$y(w, x) = w_0 + w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot x_2 + \dots + w_n \cdot x_n \quad (4.43)$$

Cieľom lineárnej regresie je nájsť najlepší súbor parametrov  $w_0$  až  $w_n$ , ktoré minimalizujú rozdiely medzi pozorovanými a predpovedanými hodnotami závislej premennej  $y$ .

- Partial Least Squares (PLS) [114]

Partial Least Squares (PLS) je regresná metóda, ktorá je používaná na modelovanie vzťahov medzi nezávislými a závislými premennými v prípadoch, keď dáta vykazujú vysokú multikolinearitu (tj. keď sú nezávislé premenné silne korelované medzi sebou) alebo v prípadoch, keď je počet nezávislých premenných vysoký voči počtu vzoriek.

Hlavným cieľom PLS regresie je minimalizovať sumu štvorcov odchýlok medzi pozorovanými hodnotami závislej premennej a predpovedanými hodnotami vytvorenými modelom. Na rozdiel od tradičnej lineárnej regresie, ktorá sa snaží nájsť najlepšiu lineárnu kombináciu nezávislých premenných pre vysvetlenie závislej premennej.

Metóda PLS funguje tak, že vytvára nové, tzv. latentné (skryté) premenné - komponenty, ktoré sú lineárnou kombináciou pôvodných nezávislých premenných. Tieto latentné premenné sú potom použité na modelovanie závislej premennej. Proces tvorby týchto latentných premenných sa uskutočňuje iteratívne a je optimalizovaný tak, aby čo najlepšie vysvetľoval variabilitu v závislej premennej.

#### 4.4.2 Metriky pre hodnotenie regresných modelov

- Pearsonov korelačný koeficient [115, 116, 117]

Pearsonov korelačný koeficient je štatistická metrika, ktorá meria silu a smer lineárneho vzťahu medzi dvomi premennými. Je to číslo medzi -1 a 1, kde:

1 znamená úplnú pozitívnu lineárnu koreláciu,

-1 znamená úplnú negatívnu lineárnu koreláciu,

0 znamená žiadnu lineárnu koreláciu.

Pomáha nám pochopiť, či existuje lineárny vzťah medzi premennými a aký je jeho smer a sila. Avšak je dôležité si uvedomiť, že Pearsonov koeficient môže byť skreslený v prípade, že dáta nie sú normálne distribuované alebo v prípade výskytu extrémnych hodnôt v dátach. Preto by sa mal vždy používať v kontexte a v kombinácii s ďalšími metódami analýzy dát.

- Koeficient determinácie [115, 118]

Koeficient determinácie, známy tiež ako R-squared ( $R^2$ ), je štatistická metrika používaná na hodnotenie kvality a presnosti regresného modelu. Určuje percento

variácie v závislej premennej, ktoré je vysvetlené modelom vytvoreným na základe nezávislých premenných. V podstate, čím vyšší je koeficient determinácie, tým lepšie model vysvetľuje variabilitu v závislej premennej.

Koeficient determinácie sa pohybuje v rozsahu od 0 do 1. Hodnota 0 znamená, že model nedokáže vysvetliť žiadnu variabilitu v závislej premennej, zatiaľ čo hodnota 1 indikuje, že model dokonale vysvetľuje variabilitu. Avšak v praxi,  $R^2$  môže byť aj negatívny, ak je model horší než priemer hodnôt závislej premennej.

$R^2$  sa často používa pri porovnávaní rôznych regresných modelov a na posúdenie toho, ako dobre sa model prispôsobuje pozorovaným dátam. Je však dôležité si uvedomiť, že  $R^2$  nie je jediným ukazovateľom kvality modelu a môže byť skreslený v prípade, že sú dáta nesymetrické alebo v prípade, že nejaké dôležité premenné chýbajú v modeli. Preto je vždy dôležité brať do úvahy aj ďalšie faktory pri hodnotení regresných modelov.

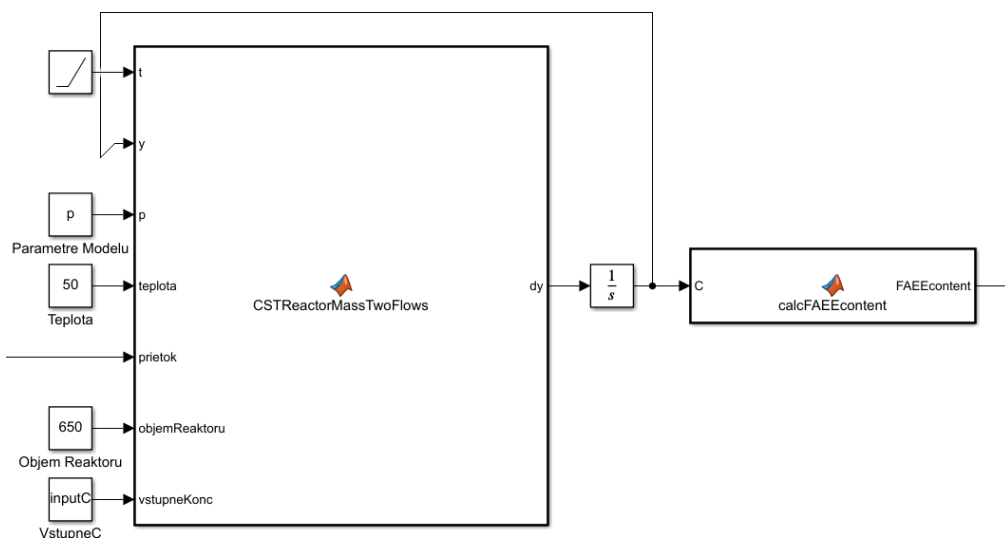
- Priemerná štvorcová reziduálna odchýlka [115, 119]

Priemerná štvorcová reziduálna odchýlka (Root Mean Squared Error, RMSE), je štatistická metrika, ktorá kvantifikuje rozdiely medzi hodnotami predpovedanými modelom a skutočnými hodnotami. Je to odmocnina z priemeru štvorcov chýb medzi skutočnými hodnotami a predpovedanými hodnotami závislej premennej. RMSE sa používa na hodnotenie toho, ako dobre model predikuje hodnoty závislej premennej. V kontexte regulácie sa RMSE vypočíta ako odmocnina z priemeru štvorcových rozdielov medzi požadovanou hodnotou a skutočnou hodnotou.

RMSE nám dáva hodnotu, ktorá vyjadruje, ako veľmi sa predikcie modelu líšia od skutočných hodnôt, resp. ako sa líši skutočná hodnota od požadovanej. Čím nižšia je hodnota RMSE, tým lepšie sa model dokáže prispôbiť a predikovať skutočné hodnoty. Je to jedna z najpoužívanejších metrik na vyhodnotenie presnosti modelovania, najmä v prípadoch, keď je dôležité mať predstavu o tom, ako dobre sa model dokáže adaptovať na nové údaje.

## 4.5 Simulácia riadenia procesu

V prostredí Simulink prebehol návrh a testovanie riadiacich algoritmov za účelom posúdenia možností riadenia študovaného procesu.



Obr. 4.2 MATLAB bloky vytvorené v prostredí Simulink

V prostredí Simulink boli vytvorené dva bloky "MATLAB function"(obr. 4.2). Prvý blok "CSTReactorMassTwoFlows"slúži ako blok riadeného procesu, resp. je to funkcia modelu prietočného reaktoru s dvomi vstupmi - sústava diferenciálnych rovníc (viď kapitola 4.1.4). V Simulinku je možné riešiť sústavu diferenciálnych rovníc pomocou bloku MATLAB Function v kombinácii s blokom Integrator. MATLAB Function blok obsahuje kód, ktorý definuje diferenciálne rovnice. Tento blok prijíma vstupné hodnoty (parametre modelu, teplotu, objem reaktoru, aktuálny stav systému a vstupné prietoky) a vypočítava derivácie stavových veličín podľa definovaných rovníc. Výstupom z MATLAB Function bloku sú derivácie, ktoré sú následne privedené do bloku Integrator. Blok Integrator integruje tieto derivácie v čase, čím poskytuje aktuálne hodnoty stavových veličín. Tento proces prebieha iteratívne, pričom MATLAB Function blok neustále aktualizuje derivácie na základe aktuálneho stavu a Integrator blok tieto derivácie integruje, čo umožňuje simulovať dynamické správanie systému v čase.

Počiatkové podmienky, ktoré boli použité pri simuláciách odpovedali ustálenému stavu s koncentraciami jednotlivých zložiek uvedenými v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Počiatkové podmienky systému použité pri simuláciach

Zložka (X)	TG	DG	MG	EtOH	FAEE	G	SOAP	CAT
$c_X$ [mmol/g]	0.004	0.213	0.322	1.053	2.111	0.433	0.046	0.002

Druhý blok "calcFAEEcontent" počíta obsah FAEE (viď kapitola 4.2.2) z aktuálneho stavu systému, konkrétne z koncentrácie jednotlivých zložiek. Tento výpočet sa používa na sledovanie priebehu reakcie. V reálnom systéme sa obsah FAEE meria fyzicky pomocou FTIR (viď kapitola 4.3.4), preto je v Simulinku jeho výpočet zahrnutý, nakoľko táto hodnota slúži ako regulovaná veličina.

#### 4.5.1 PID

Blok PID regulátora v Simulinku je nástroj určený na návrh a simuláciu riadiacich systémov využívajúcich PID reguláciu. Tento blok umožňuje jednoduché nastavenie a ladenie PID parametrov (P, I, D) s cieľom optimalizovať odozvu systému. PID Tune je aplikácia v Simulinku, ktorá automaticky ladí tieto parametre tak, aby systém dosiahol požadovanú dynamickú odozvu. Vďaka PID Tune je možné rýchlo a efektívne nájsť optimálne hodnoty pre PID regulátor, čo uľahčuje dosiahnutie stabilného a efektívneho riadenia študovaného systému - je to teda ideálny nástroj na posúdenie možností riadenia [5, 120, 121, 122, 123].

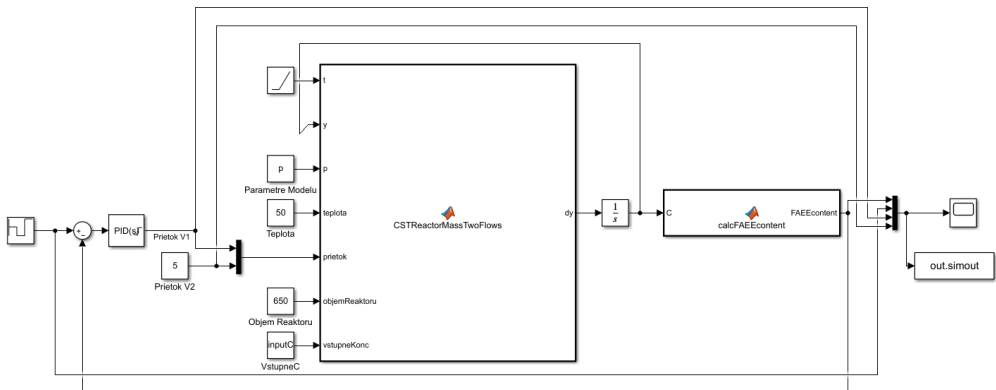
Aplikácia PID Tune v Simulinku bola v práci použitá pre hodnotenie možnosti riadenia študovaného systému a preto je vhodné bližšie popísať jej funkcie a dostupné možnosti:

- **Model systému:** PID Tune používa model študovaného riadeného systému na analýzu jeho dynamického správania. Tento model môže byť zadaný priamo alebo odhadnutý na základe reakcie systému na rôzne vstupy.
- **Výpočet parametrov:** Na základe modelu a požiadaviek na výkon systému (ako sú rýchlosť odozvy, presnosť a stabilita), PID Tune vypočíta

zodpovedajúce hodnoty PID parametrov.

- **Simulácia a analýza:** PID Tune simuluje správanie systému s navrhnutými PID parametrami a zobrazuje výsledky vrátane prechodovej odozvy, stability a presnosti.
- **Úpravy a doladenie:** Umožňuje manuálne úpravy navrhnutých parametrov a okamžite zobrazuje vplyv týchto úprav na správanie systému. Je tak možné iteratívne doladiť parametre na dosiahnutie lepšieho výkonu.
- **Implementácia:** Po dokončení ladenia je možné navrhnuté PID parametre priamo implementovať do regulátora v Simulinku.

PID Tune tak zjednodušuje a urýchľuje proces návrhu a ladenia PID regulátora tým, že poskytuje automatizované a interaktívne nástroje na optimalizáciu riadenia [120, 121, 122, 123].



Obr. 4.3 Schéma v prostredí Simulink použitá pri návrhu a simulácii riadenia prietočného reaktora pomocou PID regulátora

Schéma na obr. 4.3 bola použitá pri návrhu a simulácii riadenia prietočného reaktoru pomocou PID regulátora. Na výstup z PID regulátora bola aplikovaná saturácia v rozsahu 0-10 mL/min, resp. bol obmedzený akčný zásah v tomto rozmedzí v súlade s možnosťami dostupnej membránovej pumpy v reálnom laboratórnom systéme. Prietok V2 (tzn. zmes Olej:Etanol) bol pri týchto simuláciách konštantný. Akčná veličina je teda len prietok V1 (roztok katalyzátora NaOH v etanole).

Pri použití PID Tune bol využitý navrhnutý matematický model systému s parametrami získanými použitím reálnych dát z experimentov vo vsádkovom reaktore. Tento matematický model popisuje dynamické vlastnosti riadeného systému, systém bol automaticky linearizovaný na základe zvolenej požadovanej hodnoty obsahu FAEE - v danom pracovnom bode. Mnohé metódy návrhu a ladenia regulátorov, vrátane PID, sú vyvinuté pre lineárne systémy. Bolo možné definovať požadované kritéria riadenia, ako rýchlosť odozvy a presnosť. Boli otestované viaceré možnosti rýchlosti odozvy v kombinácii s robustnou alebo agresívnou reguláciou. Využitá bola možnosť automatického ladenia parametrov PID regulátor na základe zvolených kritérií, počas ladenia boli sledované prechodové odozvy ako aj vplyv zmeny parametrov na stabilitu riadeného systému. Aplikácia PID Tune v Simulinku umožnila flexibilne prispôbiť parametre PID regulátora pomocou konkrétnych požiadaviek za účelom dosiahnuť stabilné a efektívne riadenie. Pri všetkých testovaných a prezentovaných návrhoch riadenia bola overená stabilita.

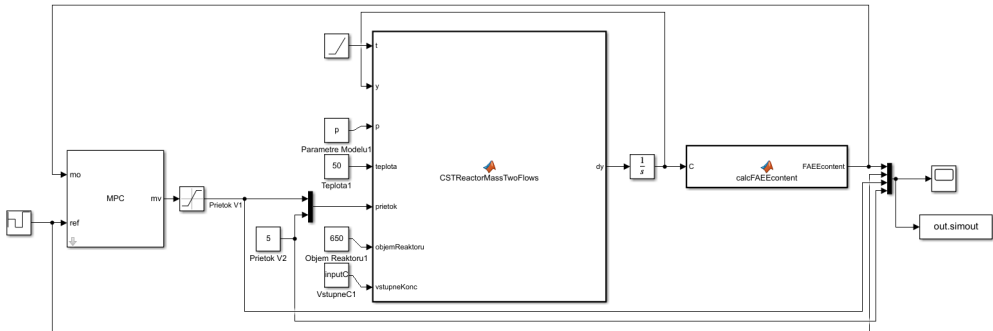
#### 4.5.2 MPC

Blok MPC (Model Predictive Controller) v Simulinku je nástroj na návrh a simuláciu pokročilých riadiacich systémov, ktoré využívajú modelovo prediktívnu reguláciu. Tento blok predpovedá budúce správanie systému na základe matematického modelu a optimalizuje riadiace vstupy tak, aby dosiahol požadovanú výkonnosť pri zohľadnení obmedzení a požiadaviek [5, 124, 125].

Aplikácia MPC Designer bola v práci použitá za účelom posúdenia možností riadenia študovaného systému a preto sú popísané nižšie jej funkcie a možnosti:

- **Model systému:** MPC regulátor používa matematický model systému, ktorý môže byť založený na fyzikálnych rovniciach alebo identifikovaný z experimentálnych dát - model zachytáva dynamické správanie systému.
- **Predikcia budúceho správania:** Na základe modelu MPC regulátor predpovedá budúce správanie systému počas určitého časového predikčného horizontu a počíta, ako budú riadiace vstupy ovplyvňovať výstupy systému.





Obr. 4.4 Schéma v prostředí Simulink použitá při návrhu a simulácii riadenia prietochného reaktora pomocou MPC regulátora

- **Optimalizácia riadiacich vstupov:** MPC regulátor optimalizuje riadiace vstupy tak, aby minimalizoval odchýlku od požadovaných hodnôt pri zohľadnení všetkých obmedzení systému.
- **Receding horizon princíp:** Iba prvý riadiaci vstup z optimalizovaného sekvencie sa aplikuje na systém. Potom sa časový horizont posunie dopredu (receding horizon) a celý proces predikcie a optimalizácie sa opakuje pri každom vzorkovacom kroku.
- **Simulácia a ladenie:** Simulink poskytuje nástroje na simuláciu správania MPC regulátora s možnosťou ladenia parametrov ako je predikčný horizont, váhové faktory v cieľovej funkcii a obmedzenia. Toto umožňuje optimalizovať výkon regulátora pre konkrétny systém.

Optimalizácia parametrov MPC regulátora je interaktívny proces, ktorý zahŕňa simulácie a analýzu odozvy systému. V Simulinku je možné tieto parametre doladiť pomocou nástrojov na vizualizáciu a analýzu, ktoré pomáhajú nájsť optimálne nastavenia pre požadované správanie riadeného systému [124, 125].

Pomocou aplikácie MPC designer bol navrhnutý MPC model, podobne ako v prípade použitia PID regulácie bol navrhnutý matematický model linearizovaný. Pri návrhu MPC modelu bola použitá štruktúra s jedným ovládaným vstupom (prietok) a jedným meraným výstupom (obsah FAEE), predikčný horizont je nastavený na 15 minút. Znovu je aplikovaná saturácia výstupu regulátora v roz-

medzí 0-10 mL/min. Taktiež boli definované kritéria riadenia - rýchlosť odozvy a presnosť. Znovu boli otestované rôzne rýchlosti odozvy v kombinácii s robustnou alebo agresívnou reguláciou. Z rady otestovaných modelov a nastavení sú medzi výsledkami prezentované len tie s najlepšimi výsledkami - kde bola ako posudzovací parameter kvality riadenie použitá hodnota RMSE (viď kapitola 4.4.2). Podobne ako v prípade PID riadenia, aj pri prezentovaných návrhoch MPC riadenia bola overovaná stabilita systému.

## 5 Hlavné výsledky práce

### 5.1 Návrh a validácia kinetického modelu

Návrh kinetického modelu bol od začiatku zameraný na vývoj a validáciu modelu, ktorý sa zaoberá etanolýzou spolu s vedľajšou reakciou - saponifikáciou. Z matematického hľadiska saponifikácia významne ovplyvňuje rýchlosť hlavnej reakcie – etanolýzy, keďže vedľajšia reakcia spotrebúva katalyzátor. Tento vplyv je kľúčový pre presnú predikciu kinetiky celého systému a optimalizáciu procesu etanolýzy.

Nakoľko bolo potrebné získať reálne dáta z priebehu reakcie pre vývoj, testovanie a následnú validáciu kinetického modelu, bol proces sledovaný pri rôznych reakčných podmienkach. Ako zdroj mastných kyselín bol použitý repkový olej, ktorý reagoval s etanolom (EtOH), v konštantnom molárnom pomere 1:6 (olej:EtOH) za prítomnosti katalyzátora - hydroxidu sodného (NaOH) - v troch koncentračných úrovniach (0.25 % hm.; 0.50 % hm. a 1.00 % hm. voči navážke oleja). Pokusy boli opakované v rozsahu teplôt 40-60°C. Vzorky reakčnej zmesi boli pravidelne odoberané a spracované podľa postupu uvedeného v kapitole 4.3.3. Dáta použité pri validácii sú z 11 experimentov, pri ktorých bolo získaných 630 unikátnych experimentálnych bodov.

Tab. 5.1 Základné nastavenie váh pre jednotlivé zložky

Zložka	Váha [-]
<i>TG</i>	0.9
<i>DG</i>	0.7
<i>MG</i>	0.3
<i>EtOH</i>	0.0
<i>FAEE</i>	1.4
<i>G</i>	1.0
<i>SOAP</i>	1.0
<i>CAT</i>	1.0

Získané kinetické dáta boli najskôr podrobené kontrole, bola spočítaná látková bilancia v jednotlivých bodoch a porovnaná s počiatočnými podmienkami.

Ako účelová funkcia pri optimalizácii parametrov navrhnutých modelov bola použitá suma vážených štvorcov relatívnych odchýlok (viď kapitola 4.2.1), základné nastavenie váh pre jednotlivé zložky reakčnej zmesi vystupujúce v modeloch je uvedené v Tab. 5.1. Ukážky dát a priebehu optimalizácie sú uvedené v prílohe B. Nakoľko použité analytické prístroje pracujú s istou mierou neistoty - v závislosti na použitých kalibráciách a koncentračných úrovniach jednotlivých látok v odobraných vzorkách, boli pre jednotlivé vzorky a analýzy vhodne upravené váhy, aby lepšie reflektovali kvalitu získaných dát.

Tab. 5.2 Výsledky optimalizácie parametrov navrhnutých modelov

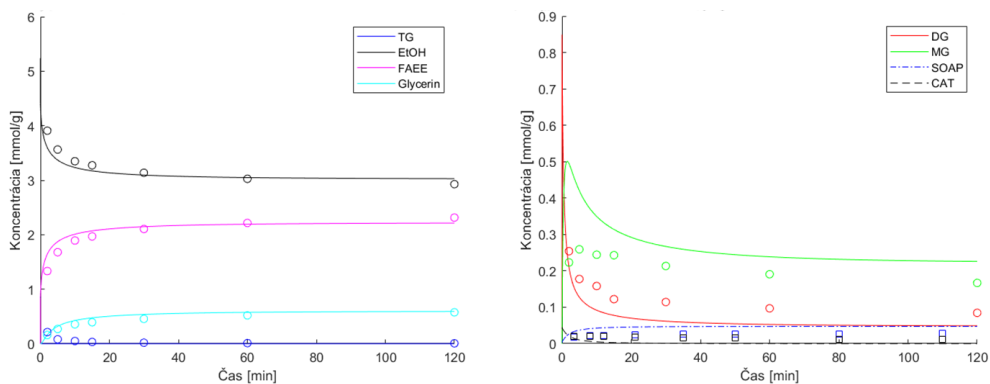
Model	Hodnota účelovej funkcie [-]	Priemerná odchýlka [mmol/g]
01	116	0.046
02	361	0.103
03	<b>91</b>	<b>0.042</b>
04	226	0.087
05	120	0.050
06	716	0.095
07	166	0.076
08	276	0.107
09	240	0.093
10	909	0.103
11	260	0.092
12	590	0.101

Kinetickému modelu (v kapitole 4.1), ktorého validácia je v tejto kapitole prezentovaná, predchádzalo viacero foriem modelov (viď príloha A), prebehla rada výpočtov a prezentovaný model vykazoval zo sady testovaných modelov najlepšie výsledky (viď Tab. 5.2). Navrhnuté a otestované modely boli inšpirované preštudovanou literatúrou (viď kapitola 2) a priebežne upravované na základe získaných výsledkov. Model 03, ktorého parametre sa podarilo optimalizovať s najlepšou hodnotou účelovej funkcie, vykazoval priemernú absolútnu odchýlku modelu od experimentálnych dát 0.042 mmol/g, čo je s ohľadom na fázové chovanie systému dobrý výsledok. Získané parametre modelu 03 sú uvedené v Tab. 5.3. Tieto parametre boli použité na vykreslenie simulácie procesu a porovnané s

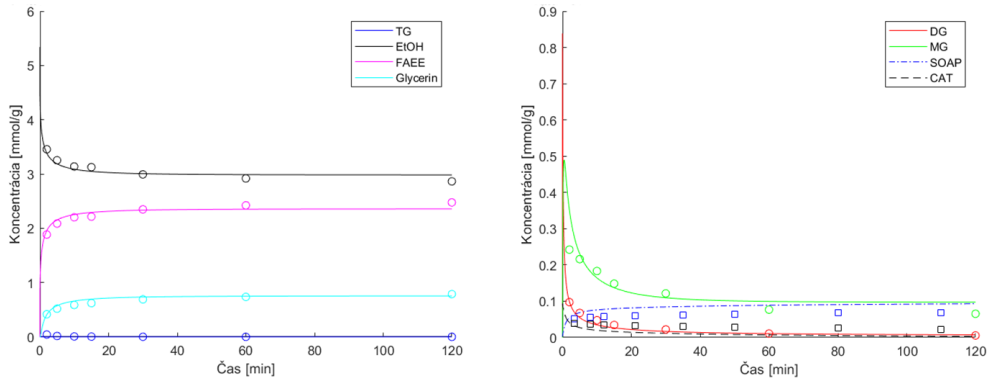
Tab. 5.3 Získané parametre modelu s najmenšou priemernou odchýlkou

i	$k_i [c^{-o+1}/min]$	i	$E_{Ai} [J/mol]$
1	2713930	1	9614
2	24970100	2	919639
3	3365520	3	32760
4	15772500	4	919772
5	28344700	5	41485
6	2092440	6	45320
7	1361080	7	33858
$n[1]$	0.905	$m[1]$	1.245

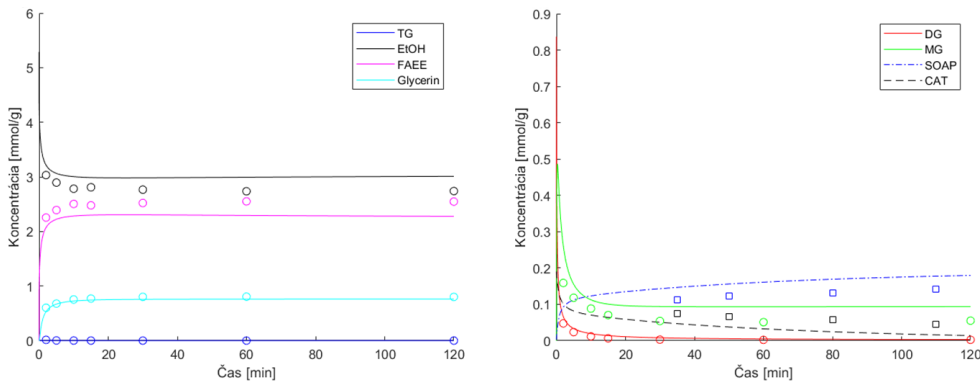
experimentálnymi dátami na Obr. 5.1 až 5.4. Experimentálne dáta sú vyznačené ako body - jednotlivé odbery reakčných zmesí a čiarami je znázornená simulácia modelu.



Obr. 5.1 Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiary) - Teplota 40°C, 0.25 % hm. NaOH voči oleju

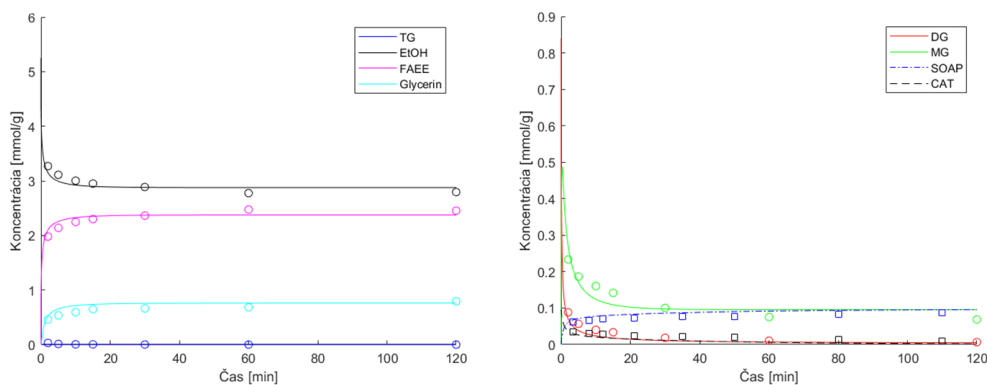


Obr. 5.2 Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 50°C, 0.50 % hm. NaOH voči oleju



Obr. 5.3 Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 50°C, 1.00 % hm. NaOH voči oleju

Model 03, ako už bolo spomenuté vyššie, vykazoval po optimalizácii parametrov najnižšiu hodnotu účelovej funkcie a zároveň dosiahol najmenšiu priemernú odchýlku od experimentálnych dát. Tento model predpokladá dokonalé miešanie - homogenitu - reakčnej zmesi. V realite je však systém silne neideálny, heterogénny, so zložitým fázovým chovaním, avšak aj napriek tomu dokáže model predikovať jeho správanie s prijateľnou presnosťou. Model predpokladá vratné reakcie etanolýzy a rôzne rýchlosti reakcie pri transesterifikácií TG, DG a MG. Saponifikácia je v modeli 03 popísaná ako nevratná reakcia s jednotnou rýchlosťou pre jednotlivé glyceridy (TG, DG, MG). Celkový počet parametrov Modelu



Obr. 5.4 Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 60°C, 0.50 % hm. NaOH voči oleju

03 je 16 (viď Tab. 5.3), čo je v porovnaní s inými obdobnými publikovanými modelmi malý počet. Napriek tomu model dokázal dobre predikovať priebeh reakcií.

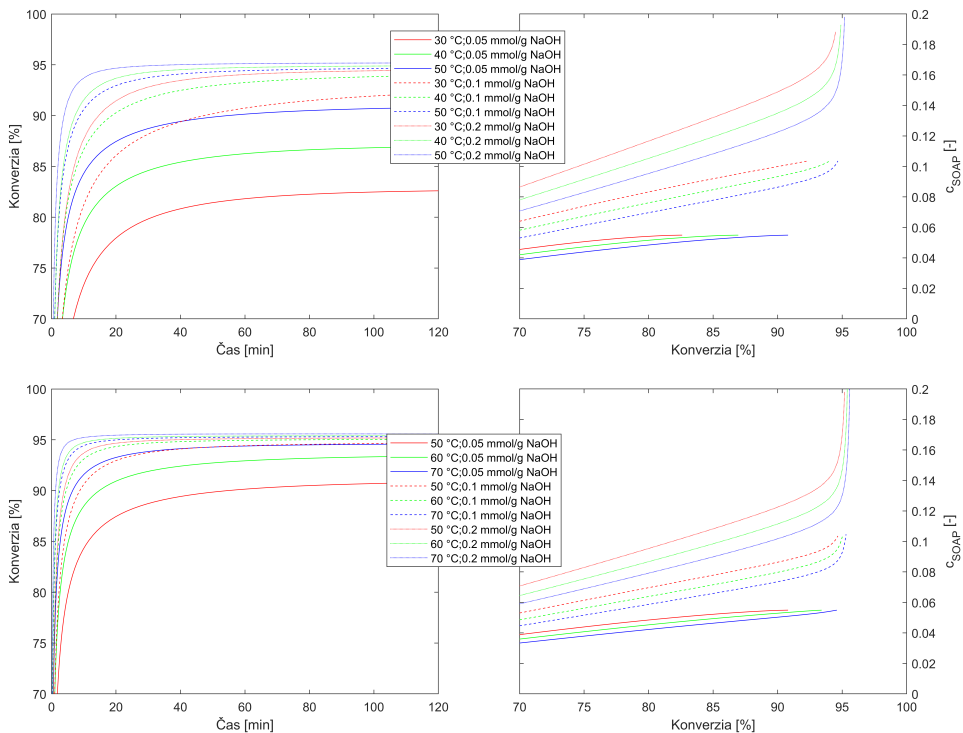
Ako bolo podotknuté v kapitole 2, v literatúre je spomínaná vedľajšia reakcia - saponifikácia - zanedbávaná. Aktuálne existuje len jedna štúdia [99], ktorá sa zaoberala modelovaním etanolýzy so zahrnutou saponifikáciou, avšak autori kvantitatívne nevalidovali priebeh saponifikácie - vedľajšiu reakciu vôbec experimentálne nesledovali, dokonca ani nesimulovali jej priebeh. V ich práci bol parameter pre túto vedľajšiu reakciu použitý ako ďalší stupeň voľnosti modelu, ktorý pomohol lepšie nafitovať získané dáta z etanolýzy. Autori použili iný model, taktiež pracovali s iným typom oleja a pri odlišných reakčných podmienkach než sú uvažované v tejto dizertačnej práci. Rozdielny model, podmienky a vstupné suroviny môžu mať za dôsledok rozličné výsledné parametre modelov.

Absencia relevantného a spoľahlivého modelu viedla k návrhu a validácii originálneho modelu 03, ktorý dokáže presne predikovať okrem vývoja etanolýzy aj priebeh saponifikácie. Tento model, spolu so získanými parametrami, je v ďalších kapitolách tejto dizertačnej práce použitý pre simulácie etanolýzy.

## 5.2 Simulácia a optimalizácia výrobného procesu

### 5.2.1 Vsádkový reaktor

Za účelom lepšej predstavy správania systému prebehli simulácie získaného modelu pri rôznych reakčných podmienkach. Najdôležitejšie reakčné podmienky z pohľadu výnosu, ako bolo spomenuté v kapitole 2, sú molárny pomer medzi alkoholom a triglyceridmi, reakčný čas, typ a koncentrácia katalyzátora a taktiež reakčná teplota. V tejto práci, nakoľko ide o etanolýzu máme jasne zadaný typ alkoholu, tj. etanol, po štúdiu literatúry bol vybraný molárny pomer 6:1, nakoľko tento parameter je v literatúre široko rozoberaný.



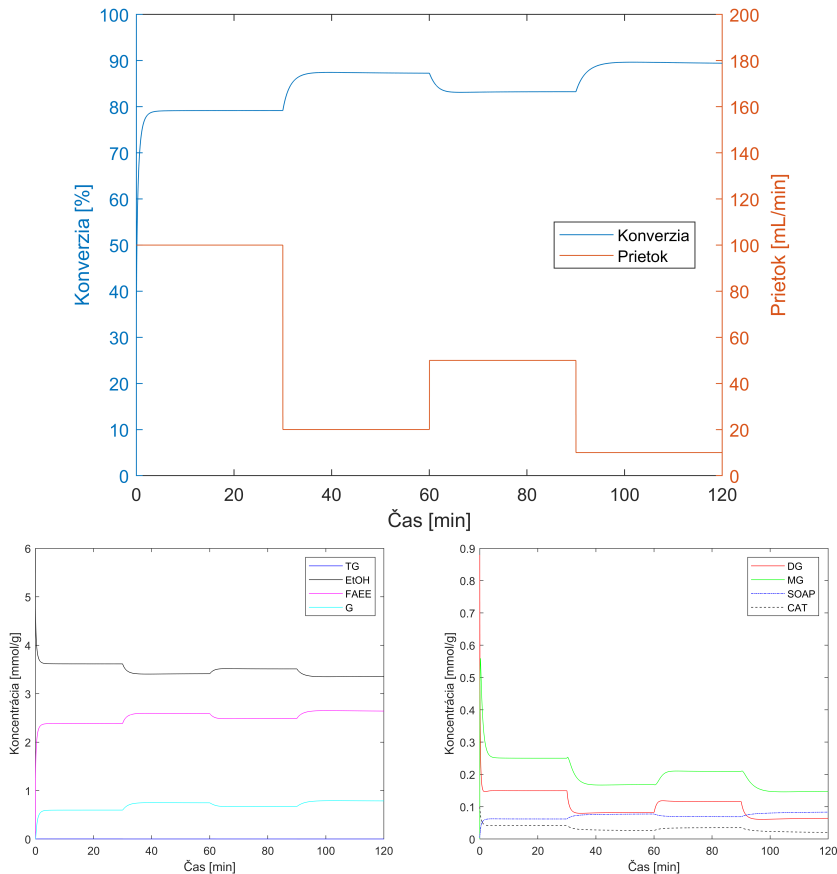
Obr. 5.5 Simulácia transesterifikácie vo vsádkovom reaktore pri rôznych reakčných podmienkach

Na Obr. 5.5 je možné pozorovať, že transesterifikácia prebieha rýchlejšie a v sledovanom čase so zvyšujúcou sa reakčnou teplotou a koncentráciou katalyzá-



tora dosahuje vyššiu konverziu, čo zodpovedá teoretickým predstavám. Taktiež možno posúdiť, že so zvyšujúcou reakčnou teplotou klesá pomer koncentrácie mydla v reakčnej zmesi ku konverzii glyceridov. Reakcia bola simulovaná v experimentálne študovanom rozsahu počiatocnej koncentrácie katalyzátora a v širšom rozsahu teplôt (30 - 70°C), tzn. simulácie pri teplotách 30°C a 70°C nie sú podložené experimentálnymi dátami, avšak vďaka modelu môžeme mať aspoň okrajovú predstavu ako by reakcia za týchto podmienok prebiehala. Zo simulácie sa dá usúdiť, že priebeh konverzie glyceridov pri teplote 50°C a počiatocnej koncentrácii katalyzátora NaOH 0.1 mmol/g je veľmi podobný ako modelom predikovaný priebeh konverzie pri teplote 70°C a počiatocnej koncentrácii NaOH 0.05 mmol/g. Môžeme predpokladať, že zvýšením reakčnej teploty môžeme znížiť dávku katalyzátora pri zachovaní potrebnej konverzie. Znížením množstva použitého katalyzátora je taktiež možné zvýšiť čistotu produktu, keďže pri použití vyššej dávky katalyzátora vzniká aj viac mydla, čo má za dôsledok nižšiu kvalitu produktu a zvýšené riziko komplikácií pri separácii - záverečnej fáze výroby esterov. Diskutované podmienky (70 °C, 0.05 mmol/g NaOH) sa teda na základe simulačných výpočtov javia ako optimálne.

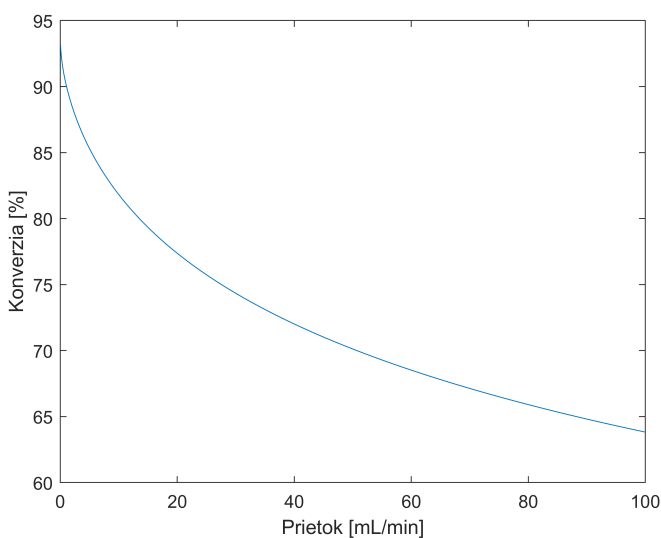
### 5.2.2 Prietočný reaktor s jedným vstupom



Obr. 5.6 Priebeh reakcie v prietočnom reaktore s objemom 650 mL pri zmenách prietoku reakčnej zmesi pri teplote 50 °C

Nakoľko moderný veľkokapacitný priemysel uprednostňuje použitie prietočných reaktorov, bol pre účely simulácie navrhnutý model etanolýzy v prietočnom reaktore (viď kapitola 4.1.3). Tento model slúžil pre účely simulácie a získanie predstavy o prietočnom systéme, môže slúžiť ako dobrý základ pre testovanie riadiacich algoritmov. Simuláciou modelu s použitím parametrov zo vsádzkového reaktoru (Tab. 5.3) dokážeme odhadnúť správanie systému. Mierka simulácií bola zvolená s ohľadom na následnú realizáciu reálneho transesterifikačného reaktoru v laboratórnom merítku. V simulácii bol ako vstup riadenia zvolený prietok

reakčnej zmesi, konkrétne zmes oleja, etanolu a katalyzátora v konštantnom pomere (viď Tab. 4.1), ktorá priteká do prietočného reaktoru s objemom 650 mL, tzn. že výstupný prietok bude zhodný s vstupným prietokom. Obr. 5.6 zobrazuje simuláciu prietočného reaktoru pri zmenách prietoku reakčnej zmesi a je na ňom možné sledovať správanie sa tohto systému, resp. pozorovať reakciu systému na skokovú zmenu prietoku reakčnej zmesi.



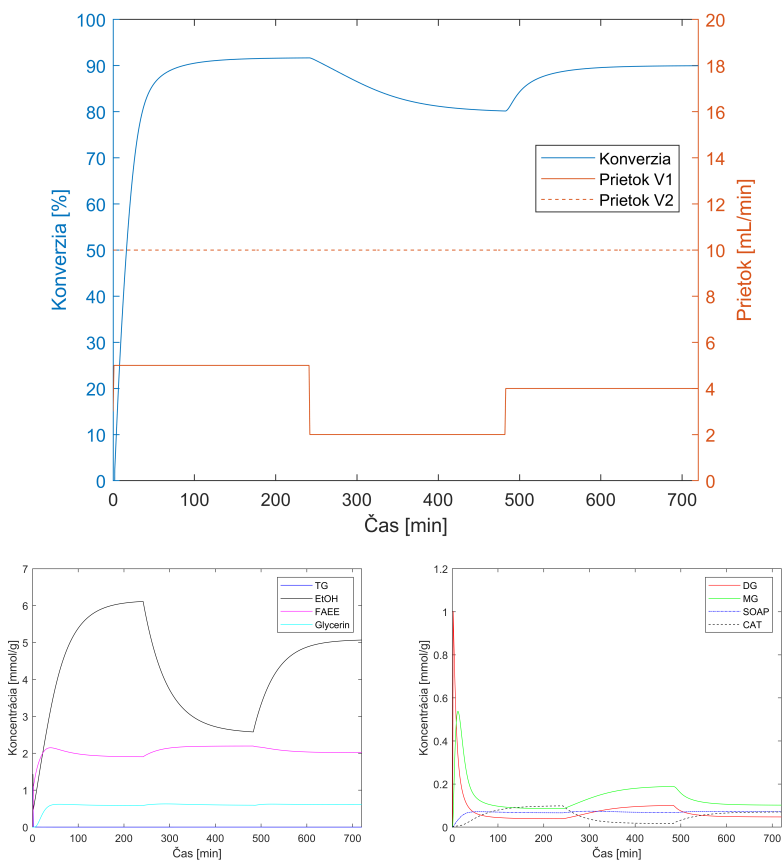
Obr. 5.7 Statická charakteristika prietočného reaktoru s objemom 650 mL s prietokom reakčnej zmesi pri teplote 50 °C

Prietok reakčnej zmesi môže byť použitý ako akčná veličina pri riadení tohto systému. Za účelom zistenia závislosti prietoku reakčnej zmesi na konverzii bola vypracovaná statická charakteristiku na obr. 5.7, na ktorej je možné vidieť ustálené stavy pri jednotlivých konštantných prietokoch. Umožňuje nám teda porozumieť ako by mal systém reagovať v dlhodobom horizonte na rôzne vstupné signály. Je zrejmé, že pri nižšom prietoku rastie konverzia v ustálenom stave, čo súvisí so strednou zdržnou dobou v reaktore - reaktanty majú tým pádom dlhšiu dobu na reakciu.

### 5.2.3 Prietochný reaktor s dvomi vstupmi

Ako bolo uvedené v predchádzajúcej kapitole, prietochný reaktor s jedným vstupom bol použitý na získanie základnej predstavy o správaní systému. V tomto prípade sa sledovalo, ako stredná zdržná doba ovplyvňuje výstupnú konverziu a zloženie reakčnej zmesi. V praxi by však nastal problém so zmiešaním oleja, etanolu a katalyzátora ešte pred vstupom do reaktora. Reakcia by totiž začala okamžite, čo by znamenalo, že by prebiehala mimo optimálne reakčné podmienky, ako sú intenzita miešania a teplota. Model s jedným vstupom taktiež obmedzuje možnosti riadenia, pretože sa zameriava iba na zdržnú dobu, čo je hrubší prístup a obmedzuje tým výrobnú kapacitu. Avšak reaktory s dvoma vstupmi umožňujú racionálnejšie riadenie, ktoré je lepšie prispôbené optimalizácii obsahu katalyzátora a iných parametrov, z tohto dôvodu bol navrhnutý model prietochného reaktora s dvomi vstupmi (viď kapitola 4.1.4), ktorý má vyššiu praktickú využiteľnosť, keďže sú oddelené zložky oleja a katalyzátora. Aj v tomto prípade sú použité parametre modelu (Tab. 5.3) získané z dát reakcií vo vsádzkovom reaktore. Vstupujú dva prietoky (viď Tab. 4.2), z ktorých jeden je zložený zo zmesi oleja a etanolu a ten druhý je zmes etanolu a katalyzátora. Podobne ako pri reaktore s jedným vstupom bol uvažovaný reaktor s objemom 650 mL, vstupné prietoky v rozsahu od 0 do 10 mL za minútu. Všetky simulácie uvažujú s konštantnou teplotou 50°C.

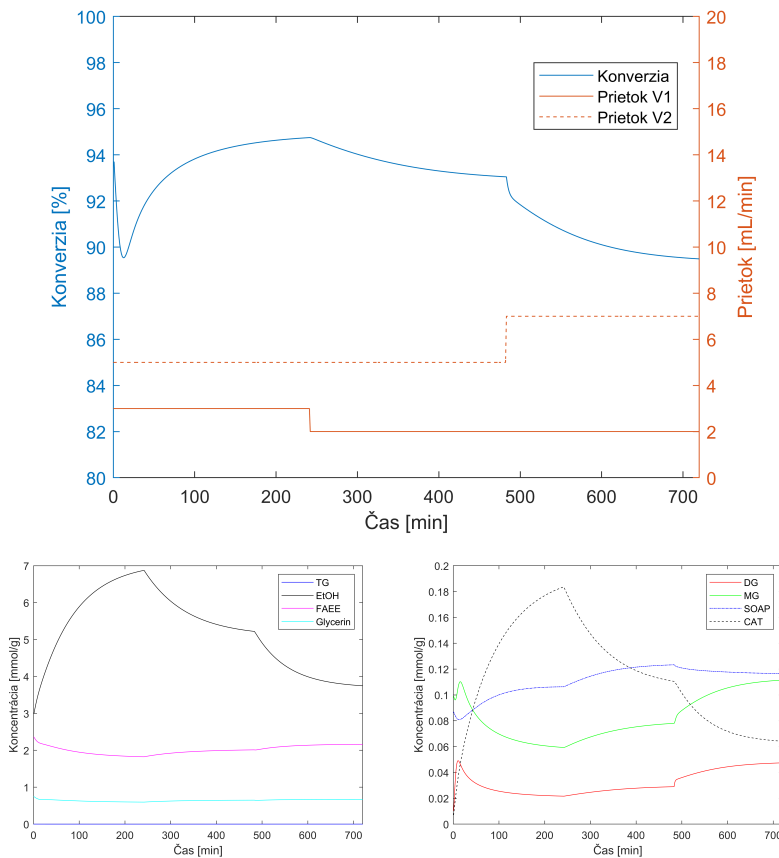
Obr. 5.8 zobrazuje simuláciu prietochného reaktora s dvomi vstupnými prietokmi, pričom jeden z nich - V1 roztok katalyzátora - sa mení a je možné pozorovať reakciu systému na skokovú zmenu prietoku katalyzátora a druhý - V2 zmes olej:etanol - je konštantný. Práve prietok katalyzátora môže byť použitý ako akčná veličina pre riadenie tejto reakcie v prietochnom systéme. Zmenou množstva katalyzátora je možné prakticky okamžite reagovať na zmeny v systéme, čo je výhodné pre riadenie. Oproti tomu využitie teploty ako akčnej veličiny pre riadenie študovaného systému nie je príliš vhodná, nakoľko teplota má veľké oneskorenie, nie je možné skokovo zmeniť teplotu reakčnej zmesi, najmä ak by šlo o priemyselný reaktor s objemom v rádoch tisícov litrov. Systém na obr. 5.8 je iniciovaný z počiatočného stavu, kde v reaktore je v čase 0 min hneď reaktor naplnený zmesou všetkých zložiek a začína prítok zmesi olej:etanol a roztoku



Obr. 5.8 Priebek reakcie v prietocnom reaktore s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi - pri zmenách prietoku roztoku katalyzátora - systém iniciovaný s nezreagovanou reakčnou zmesou v reaktore pri teplote 50 °C

katalyzátora. To je pozorovateľné na konverziách, ktorá má na začiatku hodnotu 0. Avšak pri tomto prístupe nábehu reaktora je pomerne dlhú dobu vyrábaný neštandardný produkt - odpad, ktorý sa musí prinajlepšom prepracovať, čo predstavuje straty. V realite sa predpokladá použitie semi-prietocného reaktora, tzn. najskôr nasadenie vsádzky, prebehnutie reakcie v režime vsádzkového reaktora a následné spustenie vstupných prietokov do reaktora - prepnutie do režimu prietocného reaktora.

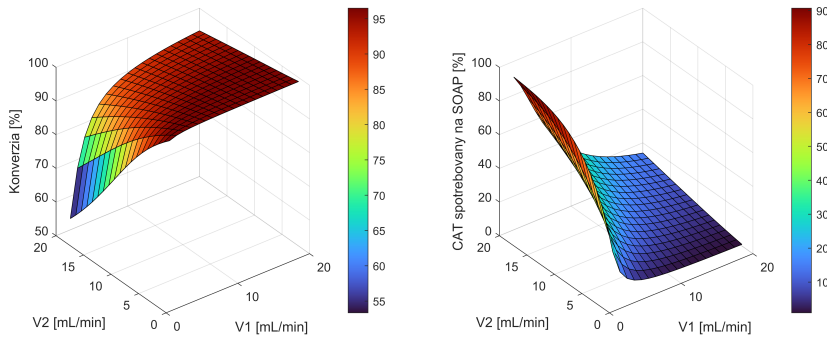
Pre posúdenie rozdielneho prístupu je na obr. 5.9 simulovaný systém prie-



Obr. 5.9 Priebeh reakcie v prietochom reaktore s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi - pri zmenách prietokov - systém iniciovaný so zreagovanou reakčnou zmesou v reaktore pri teplote 50 °C

točného reaktoru iniciovaný so zreagovanou reakčnou zmesou v reaktore. Tento systém bol spustený s počiatočnými podmienkami, ktoré odpovedali zreagovanej reakčnej zmesi s hodnotou konverzie cez 93 %. V tejto simulácii bola okrem zmeny prietoku roztoku katalyzátora sledovaná aj skoková zmena prietoku zmesi olej:etanol. Na začiatku simulácie je pozorovateľný nástup prítoku glyceridov, ktoré ovplyvnili hodnotu konverzie - konverzia klesla, reakčná zmes sa nariedila glyceridmi, avšak následne možno pozorovať nástup reakcie smerujúci k ustálenému stavu. Týmto spôsobom je možné sledovať správanie systému pri zmenách prietokov. Aj v tomto prípade bola vypracovaná statická charakteristika (obr.

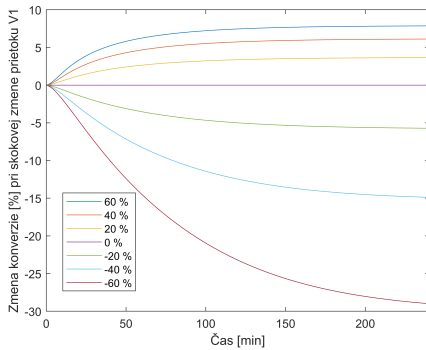
5.10) pre lepšie porozumenie systému z hľadiska chovania v ustálených stavoch, čo je kľúčové pre efektívny návrh riadenia systémov obecné.



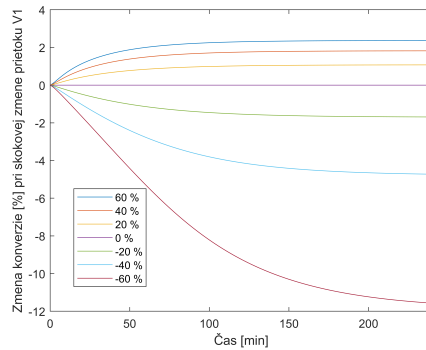
Obr. 5.10 Statická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi pri teplote 50 °C

Na obr. 5.10 môžeme pozorovať hodnoty konverzie v ustálených stavoch, ale taktiež percentuálne vyjadrenú spotrebu katalyzátora na tvorbu mydiel (SOAP). Pomocou tejto statickej charakteristiky môže byť vybraný pracovný bod, v ktorom bude systém linearizovaný za účelom použitia rôznych metód riadenia. Optimalizácia pracovného bodu je kľúčová nielen pre zlepšenie efektivity procesu, ale aj pre zníženie nákladov na katalyzátor a minimalizáciu vedľajších produktov, čo má pozitívny vplyv na ekonomiku celého procesu. Pomocou modelu a statickej charakteristiky bolo zistené, že optimálne podmienky sú pri malom prietoku V2, teda zmesi olej:etanol a pri vyššej rýchlosti prietoku V1 - katalyzátora, v prípade, že je cieľ optimalizácie vysoká hodnota konverzie a malá spotreba katalyzátora na tvorbu mydiel.

Na obr. 5.11 je zobrazená dynamická charakteristika študovaného prietochného reaktora pri zachovaní konštantného prietoku V2 (zmes olej:etanol) na hodnote 10 mL/min a skokových zmenách prietoku V1 (roztok katalyzátora). Dynamické zmeny boli sledované od dvoch ustálených stavov pri teplote 50 °C: v prípade (a) boli sledované zmeny konverzie od ustáleného stavu s prietokom V1 = 2 mL/min, čo odpovedá stavu, kedy je hodnota konverzie rovná 79.92% a v prípade (b) od ustáleného stavu s prietokom V1 = 5 mL/min (konverzia = 91.81%). Je možné pozorovať, že v prípade (a) pri nižšej konverzii je systém citlivejší na zmeny



(a) od ustáleného stavu:  $50^{\circ}\text{C}$ ;  
 $V1 = 2\text{mL}/\text{min}$ ;  $V2 = 10\text{mL}/\text{min}$



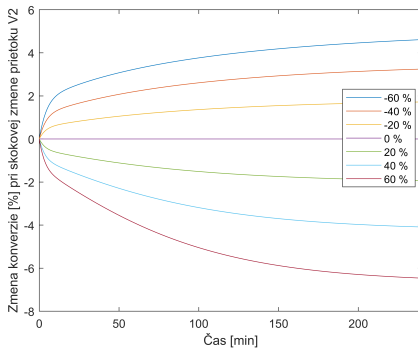
(b) od ustáleného stavu:  $50^{\circ}\text{C}$ ;  
 $V1 = 5\text{mL}/\text{min}$ ;  $V2 = 10\text{mL}/\text{min}$

Obr. 5.11 Dynamická charakteristika prietočného reaktoru s objemom 650 mL pre skokové zmeny prietoku V1

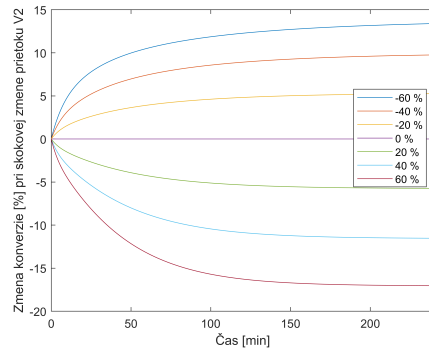
prietoku V1, konkrétne pri znížení prietoku V1 o 60 % sa konverzia zníži o cca. 25 % v priebehu 2 hodín. Pri zvýšení prietoku V1 je zmena konverzie menej výrazná, čo je možné pozorovať v oboch prípadoch (a) a (b) na obr. 5.11. V prípade (b), kedy môžeme sledovať zmeny od ustáleného stavu pri vyššej konverzií je citlivosť na zmeny prietoku V1 o poznanie menšia.

Na obr. 5.12 je simulovaná dynamická charakteristika prietočného reaktoru pri zachovaní konštatného prietoku V1 (roztok katalyzátora) na hodnote 2 mL/min pri skokových zmenách prietoku V2. V prípade (a) boli sledované zmeny konverzie od ustáleného stavu s prietokom V2 = 5 mL/min (konverzia = 91.94%) a v prípade (b) od ustáleného stavu s prietokom V2 10 mL/min (konverzia = 79.92%) pri teplote  $50^{\circ}\text{C}$ . V oboch prípadoch je pozorovateľná podobná citlivosť ako pri zvýšení, tak aj pri znížení prietoku V2. Rozdiely sú, podobne ako pri skokových zmenách prietoku V1 na obr. 5.11, pri porovnaní (a) a (b), teda skokových zmenách od dvoch rôznych ustálených stavov. Znovu je možné pozorovať menšiu citlivosť zmeny prietoku pri ustálenom stave s vyššou konverziou. Je dôležité upozorniť, že pri zmenách prietoku V2 sú zmeny konverzie opačného charakteru než bolo možné pozorovať pri zmenách prietoku V1, nakoľko zvýšením prietoku V2 sa systém viac riedi (znižuje sa koncentrácia katalyzátora, skraca sa zdržná doba), tým pádom sa znižuje konverzia. Spomínané nariadenie alebo v opačnom





(a) od ustáleného stavu:  $50^{\circ}\text{C}$ ;  
 $V_1 = 2\text{mL}/\text{min}$ ;  $V_2 = 5\text{mL}/\text{min}$

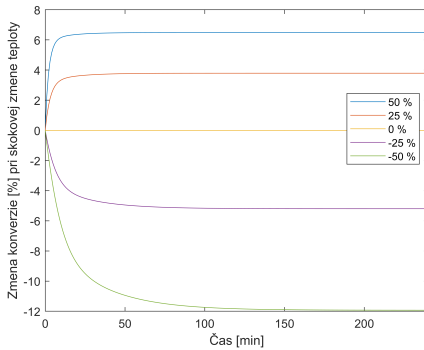


(b) od ustáleného stavu:  $50^{\circ}\text{C}$ ;  
 $V_1 = 2\text{mL}/\text{min}$ ;  $V_2 = 10\text{mL}/\text{min}$

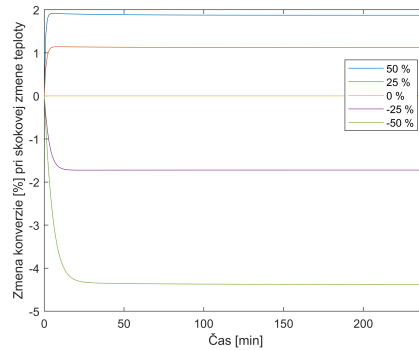
Obr. 5.12 Dynamická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL pre skokové zmeny prietoku  $V_2$

prípade zakoncentrovania sa taktiež na konverziách prejaví rýchlejšie, resp. zmeny prietoku  $V_2$  sa prejaví rýchlejšie než je to v prípade prietoku  $V_1$ , nakoľko je študovaná reakcia - etanolýza pomalá. Avšak keď porovnáme citlivosť skokovej zmeny prietoku  $V_1$  a prietoku  $V_2$ , je možné usúdiť, že prietok  $V_1$  je vhodnejší pri voľbe akčnej veličiny.

Na obr. 5.13 je možné pozorovať dynamickú charakteristiku pri skokovej zmene teploty od ustáleného stavu pri teplote  $50^{\circ}\text{C}$  a pri zachovaní konštantných prietokov, v prípade (a) pri prietokoch  $V_1 = 2\text{ mL}/\text{min}$  a  $V_2 = 10\text{ mL}/\text{min}$ , kedy je hodnota konverzie 79.92% a v prípade (b) pri prietokoch  $V_1 = 5$  a  $V_2 = 7\text{ mL}/\text{min}$ , s konverziou dosahujúcou hodnotu 94.47%. Aj pri skokovej zmene teploty je možné pozorovať, že systém je citlivejší pri nižšej konverzii než pri vyššej, čo je spôsobené vyššou reakčnou rýchlosťou systému pri nižšej konverzii. Pri zmenách teploty v rozsahu  $\pm 60\%$  sa v prípade (a) zmena konverzie pohybuje od  $-12\%$  do  $+6\%$  a v prípade (b) je tento rozsah výrazne nižší, konkrétne od  $-4\%$  do  $2\%$ . Pri porovnaní správania systému pri skokových zmenách teploty a skokových zmenách prietokov je citlivosť systému na zmeny teploty výrazne nižšia. Taktiež z praktického hľadiska je skoková zmena teploty celej reakčnej zmesi vo väčšine prípadov málo pravdepodobná, pretože v priemyselných podmienkach pri veľkých objemoch reaktorov je zmena teploty celej reakčnej zmesi



(a) od ustáleného stavu:  $50^{\circ}\text{C}$ ;  
 $V1 = 2\text{mL}/\text{min}$ ;  $V2 = 10\text{mL}/\text{min}$



(b) od ustáleného stavu:  $50^{\circ}\text{C}$ ;  
 $V1 = 5\text{mL}/\text{min}$ ;  $V2 = 7\text{mL}/\text{min}$

Obr. 5.13 Dynamická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL pre skokové zmeny teploty

veľmi pomalá.

Tieto grafy a simulácie poskytujú komplexný pohľad na správanie prietochného reaktora pri rôznych podmienkach. V preštudovanej literatúre (viď kapitola 2) doteraz nebol použitý podobný prístup pri optimalizácii výroby a výbere akčnej veličiny v návaznosti na návrh riadenia. V dostupnej literatúre autori riadili vsádzkové reaktory pomocou teplotného profilu. V pri aplikácii prietochných reaktorov používali ako akčné veličiny teplotu a prietok celej reakčnej zmesi, ktoré, ako bolo zistené na základe analýz a diskusie v tejto kapitole, nie sú najvhodnejšie na riadenie. Aj z toho dôvodu je znalosť dynamických a statických charakteristík prezentovaných v tejto kapitole dizertačnej práce zásadná pre optimalizáciu procesu a dosiahnutie čo najvyššej účinnosti a kvality produkcie.

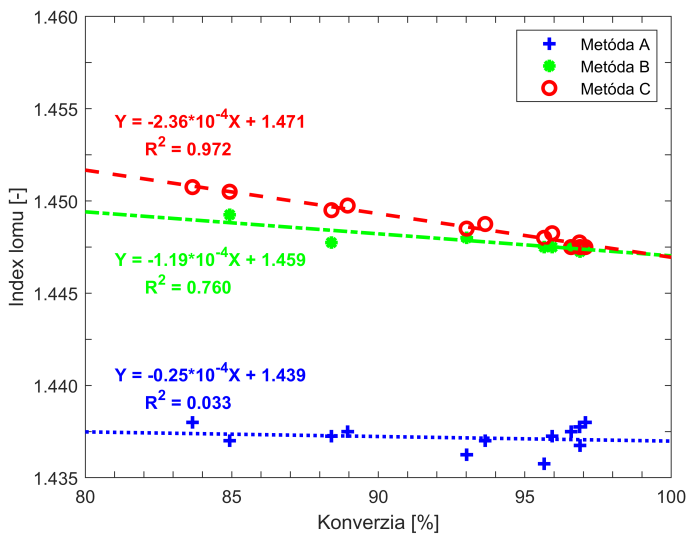
### 5.3 Sledovanie priebehu reakcie

V laboratóriu výskumnej skupiny, ktorej je autor členom, je používaná metóda plynovej chromatografie. Táto metóda však vyžaduje odbornú obsluhu, náročnú prípravu vzoriek pred analýzou (napr. derivatizácia vzoriek) a najmä čas, keďže samotná analýza trvá niekoľko desiatok minút, čo je pre potreby riadenia nedostatočné. Z tohto dôvodu boli na základe literatúry a dostupného laboratórneho vybavenia otestované niektoré fyzikálne vlastnosti reakčnej zmesi ako možné metódy sledovania priebehu reakcie.

#### 5.3.1 Index lomu

Index lomu (Refractive Index, RI) je v literatúre často spomínaná fyzikálna vlastnosť, ale zatiaľ žiadna RI metóda s požadovanými vlastnosťami nebola publikovaná. Bola skúmaná výkonnosť meraní RI pri vysokých konverziách etanolýzy a metóda bola validovaná pomocou referenčnej metódy založenej na plynovej chromatografii. (viď kapitola 4.3.4) Okrem toho boli otestované rôzne metódy rafinácie reakčných zmesí, bol porovnávaný ich vplyv na spoľahlivosť RI meraní. Validovaná metóda bola použitá taktiež v poloprevádzkovom merítku na účely monitorovania reakcie, overovania koncových bodov reakcie a sledovania kvality finálneho produktu - etyl esterov mastných kyselín. Tieto výsledky dizertácie vyústili do publikácie [P.1].

Úspešné určenie zloženia reakčnej zmesi etanolýzy sa opiera o rozdiel v RI medzi vstupnou surovinou (TG,  $n_D = 1.46575$  v prípade repkového oleja) a konečným produktom (FAEE,  $n_D = 1.44725$  v prípade etyl esterov pripravených z repkového oleja). Aj napriek nepatrnému rozdielu umožňuje táto vlastnosť rozlíšiť FAEE od počiatočného TG. Citlivosť a spoľahlivosť merania však závisí od prípravy vzoriek. Boli otestované tri spôsoby prípravy vzoriek (viď kapitola 4.3.4), počínajúc meraním surovej reakčnej zmesi (metóda A) a končiac meraním vzorky po dvojitý extrakcii (metóda C). Obr.5.14 a Tab.5.4 dokumentujú vplyv spôsobu prípravy na citlivosť a presnosť merania. Rozdiely v RI medzi vzorkami pripravenými metódou A boli nevýznamné na rozdiel od metódy C, ktorá dosahovala najvyššiu citlivosť popísanú smernicou a taktiež mala vyššiu spoľahlivosť z hľadiska koeficientu determinácie  $R^2$ .



Obr. 5.14 Porovnanie troch metód prípravy vzoriek: závislosť hodnoty indexu lomu na konverzií získanej pomocou GC

Tab. 5.4 Regresná analýza metód prípravy vzoriek

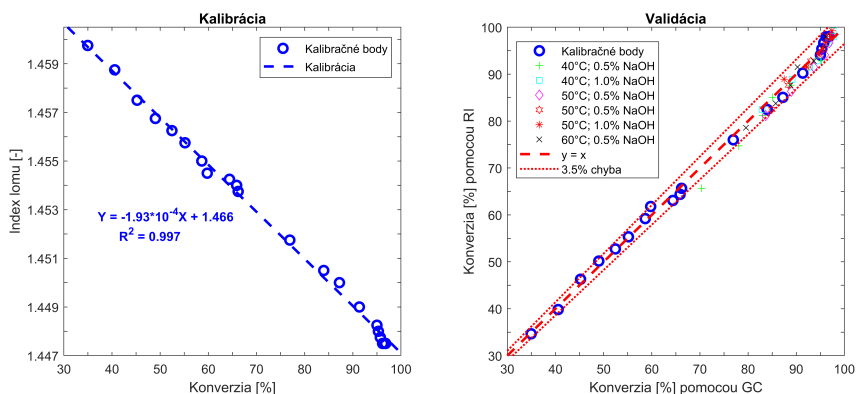
Metóda	R - Pearsonov korelačný koeficient	$R^2$ - Koeficient determinácie
A	-0.181	0.033
B	-0.872	0.760
C	-0.986	0.972

V priebehu transesterifikačnej reakcie sa TG premení na FAEE a v reakčnej zmesi je prítomných niekoľko reakčných medziproduktov. Uvedené zmeny v zložení reakčnej zmesi sa odrážajú aj v zmenách RI. Presnejšie zmeny v zložení esterovej fázy reakčnej zmesi boli zaznamenané pomocou RI vo vzorkách pripravených metódou C. V ďalšom kroku bola skúmaná korelácia RI s koncentraciami základných reakčných zložiek a reakčnou konverziou v zodpovedajúcich vzorkách reakčnej zmesi. Tab.5.5 sumarizuje získané výsledky. Je vidieť, že najvyšší korelačný koeficient bol získaný v prípade FAEE (-0.999) a konverzie (-0.998), ktoré sú teda najvhodnejšie parametre pre kalibráciu metódy. Tento výsledok bol očakávaný, nakoľko FAEE predstavujú hlavnú zlúčeninu vo finálnom produkte a konverzia vyjadruje rozsah reakcie.

Tab. 5.5 Korelácia vybraných parametrov s RI

Parameter	R - Pearsonov korelačný koeficient
<i>TG</i>	0.942
<i>DG</i>	0.986
<i>MG</i>	0.727
<i>FAEE</i>	-0.999
<i>Konverzia</i>	-0.998

Konverzia bola zvolená ako vhodný parameter pre účely monitorovania etanolýzy a overenia koncového stavu reakcie. Metóda bola kalibrovaná pomocou štandardov pripravených zo vzoriek reakčnej zmesi odobraných v rôznych časoch. Zloženie kalibračných štandardov bolo stanovené štandardnou referenčnou metódou - GC. Kalibračné štandardy teda odrážajú reálne zloženie reakčného systému s prítomnosťou MG a DG. Ako je možné vidieť na Obr.5.15, linearita kalibračnej krivky je dobrá s vysokou hodnotou koeficientu determinácie.

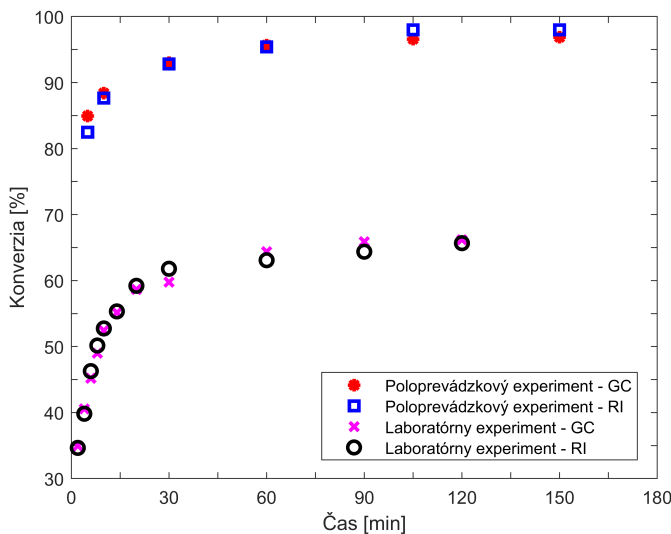


Obr. 5.15 Kalibrácia a validácia metódy na monitorovanie etanolýzy pomocou indexu lomu

Za účelom robustnej validácie navrhovanej metódy bol realizovaný súbor kinetických meraní uskutočnených pri rôznych reakčných podmienkach. Vzorky reakčných zmesí boli analyzované referenčnou GC metódou a taktiež vyvinutou RI metódou. Celkovo bolo na validáciu použitých 40 unikátnych vzoriek. Validačný graf parity na Obr. 5.15 ukazuje, že vo väčšine prípadov bol rozdiel medzi RI metódou a GC metódou nižší ako 3.5 % aj v oblasti s vysokou konverziou re-

akcie (85-100 %). Uvedený rozdiel zodpovedá očakávanej experimentálnej chybe aj v prípade referenčnej GC metódy.

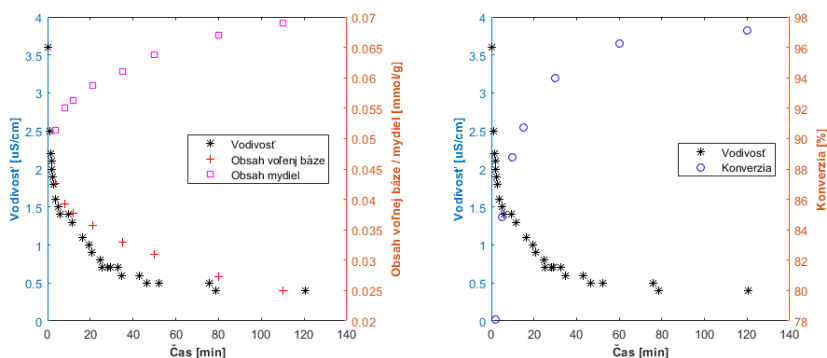
Validovaná metóda bola použitá na monitorovanie priebehu reakcie. Reakčná konverzia bola vyhodnotená oboma - vyvinutou RI aj referenčnou GC metódou. Ako je možné vidieť na Obr.5.16, kde je porovnávaná vyvinutá RI s referenčnou GC metódou na dvoch experimentoch pri rôznych reakčných podmienkach - poloprevádzkový experiment (50°C, 0.5% hm. NaOH voči oleju) a laboratórny experiment (40°C, 0.1 % hm. NaOH voči oleju). Metódy sa pri oboch pokusoch zhodujú, ako bolo už dokázané pri validácii metódy. Vyvinutá metóda dokázala sledovať priebeh reakcie a preto je vhodná na základné kinetické merania vykonávané v priemyselných podmienkach. Môže byť taktiež použitá na účely overenia konca reakcie, pretože je možné rozlíšiť aj relatívne malý nárast konverzie. Metódu je možné aplikovať na priebežnú kontrolu stavu reakcie, či reakcia dosiahla požadovanej hodnoty konverzie a tým pádom by mohla slúžiť ako metóda rutinného riadenia procesu.



Obr. 5.16 Monitorovanie konverzie reakcie - poloprevádzkový experiment (50°C, 0.5% hm. NaOH voči oleju) a laboratórny experiment (40°C, 0.1% hm. NaOH voči oleju)

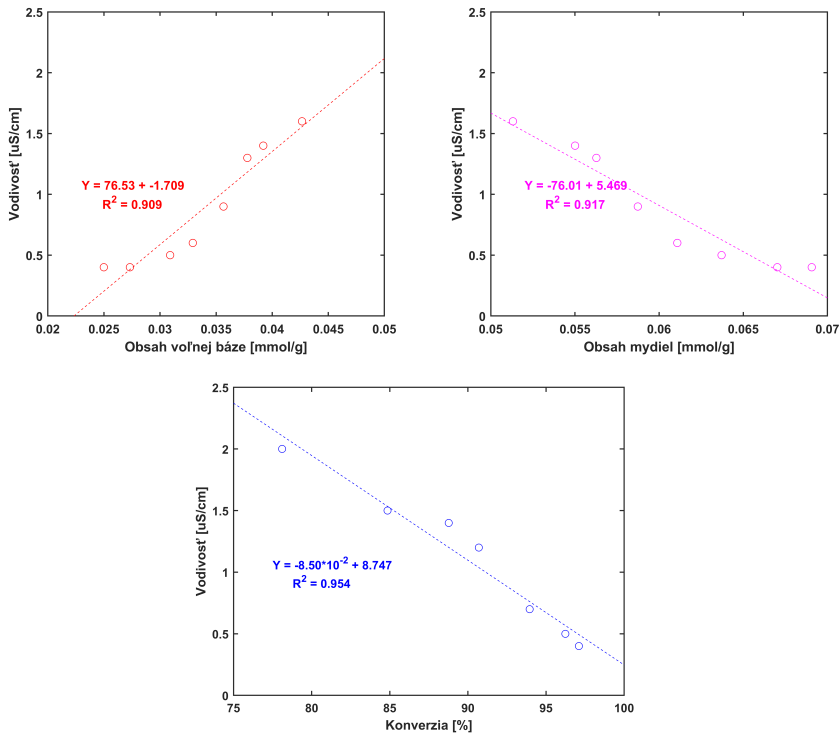
### 5.3.2 Vodivost

Na základe štúdia literatúry bola vodivosť vybraná ako ďalšia skúmaná fyzikálna vlastnosť. Laboratórne prístrojové vybavenie obsahuje konduktomer so sondou, ktorá môže byť umiestnená priamo do reaktora (viď kapitola 4.3.4). Počas priebehu reakcie boli odoberané vzorky, v ktorých bolo analyzované zloženie reakčnej zmesi (viď kapitola 4.3.3). Hodnota vodivosti v priebehu reakcie, ako aj výsledky analýz odoberaných vzoriek, sú zobrazené na Obr. 5.17.



Obr. 5.17 Priebeh reakcie - vodivosť v reaktore a výsledky analýz odoberaných vzoriek v čase

Analýzy vzoriek odoberaných počas experimentu poukázali na koreláciu vodivosti s obsahom voľnej báze a mydiel v reakčnej zmesi ako aj s konverziou glyceridov (viď Obr. 5.18). Avšak korelácia nebola potvrdená ďalšími experimentami pri širšej škále reakčných podmienok, hodnota vodivosti nekorelovala s výsledkami analýz reakčnej zmesi. Meranie vodivosti by sa dalo použiť pri konkrétnych reakčných podmienkach, ktoré by boli nemenné. Táto metóda by mohla slúžiť na overovanie koncového bodu reakcie, resp. overenie, či ešte reakcia prebieha. Avšak táto metóda nie je vhodná pre kvantifikáciu nejakej zložky systému a tým pádom nedokáže poskytnúť informáciu o tom, v akom stave sa reakcia nachádza.



Obr. 5.18 Korelácia vodivosti s obsahom voľnej báze, obsahom mydiel a konverziou po úvodnom experimente

### 5.3.3 Infračervená spektroskopia

Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch, na základe literárnej rešerše a dostupného laboratórneho vybavenia, bola ako ďalší potencionálny kandidát na sledovanie priebehu reakcie vybraná infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR). Prístrojové vybavenie obsahuje spektrometer Nicolet® FTIR iS50 od Thermo Scientific, ku ktorému je v laboratóriu dostupná aj veľká rada príslušenstva - napr. ATR nástavec. Technika využívajúca ATR (Zoslabená totálna reflektancia) je vhodná pre vzorky, ktoré silne absorbujú infračervené žiarenie (napr. vodné roztoky, emulzie). Ide o účinnú a rýchlu metódu, ktorá vyžaduje minimálnu prípravu vzorku - eliminuje sa použitie toxických rozpúšťadiel, dokonca môže byť analýza automatizovaná.

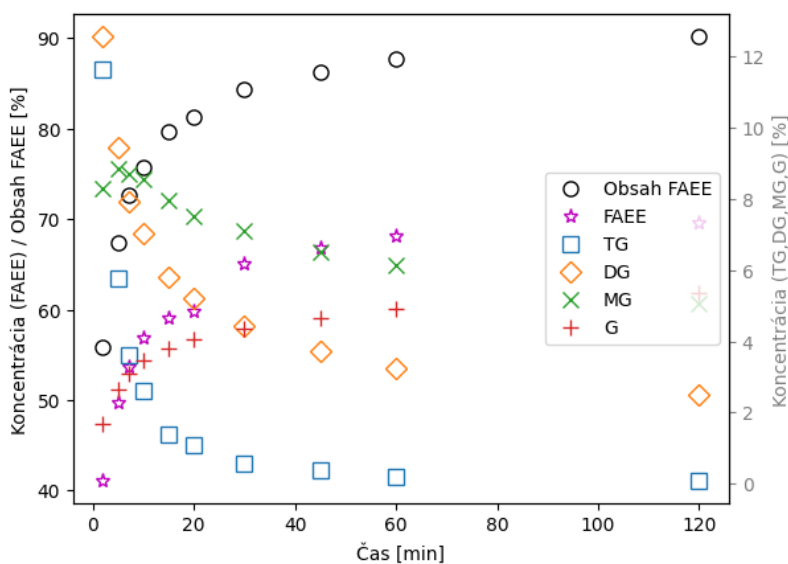
Počiatok využitia FTIR s ATR nástavcom na sledovanie priebehu etanolýzy v



laboratóriu výskumnej skupiny, ktorej je autor členom, je spojený s diplomovou prácou zahraničného študenta Taha Jumaah, ktorý v diplomovej práci s názvom "Analytical monitoring of triglyceride ethanolysis reaction" skúmal offline sledovanie priebehu etanolýzy. Autor dizertačnej práce figuroval pri spomínanej diplomovej práci v pozícii konzultanta.

Na úvodné poznatky diplomovej práce naviazala predložená dizertačná práca, kde cieľom vývoja bola realizácia spoľahlivého online monitorovania priebehu etanolýzy pre potreby riadenia. Nižšie prezentované výsledky predloženej dizertačnej práce boli zhrnuté vo forme manuskriptu, ktorý je aktuálne odoslaný k publikácii [P.21].

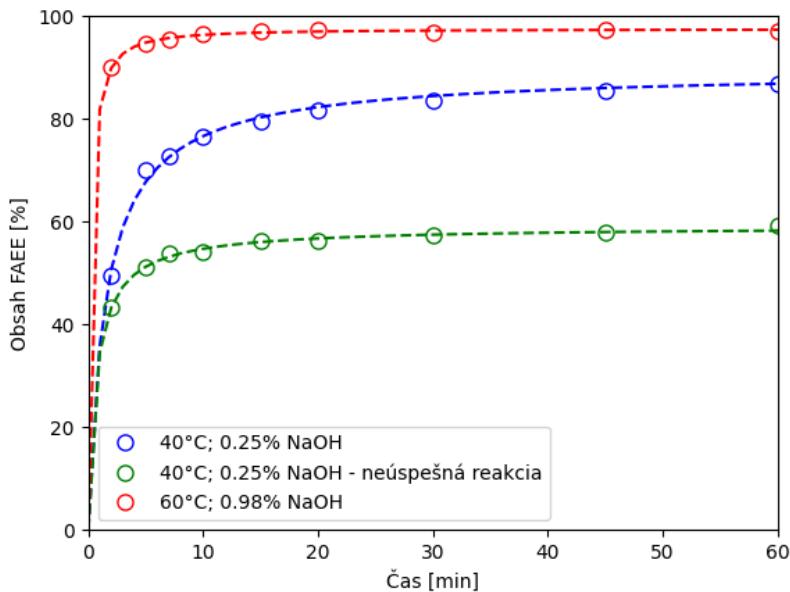
Reakcia etanolýzy bola viac krát zopakovaná za rôznych podmienok s cieľom zabezpečiť komplexnú sadu dát. GC bola použitá ako referenčná metóda na určenie stavu systému a koncentrácie zložiek v reakčnej zmesi počas reakcie, ako môže byť vidno na Obr. 5.19.



Obr. 5.19 GC analýza priebehu reakcie - 40°C, 0.25% hm. NaOH voči oleju - koncentrácie jednotlivých zložiek reakčnej zmesi a vypočítaný obsah FAEE v čase

V tomto prípade bola na sledovanie priebehu etanolýzy a potvrdenie ukonče-

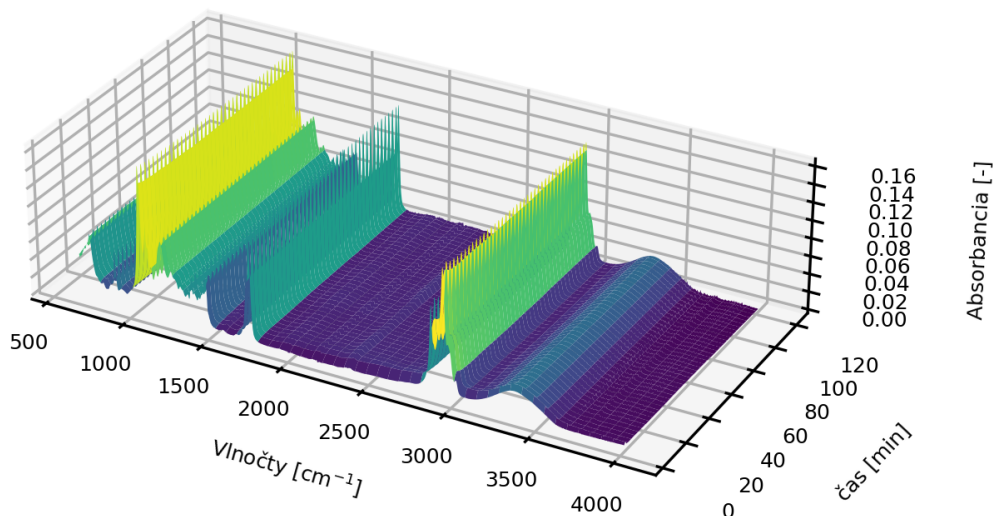
nia reakcie použitá hodnota obsahu FAEE vypočítaná (rovnica 4.42) na základe offline údajov z GC analýz, viď Obr.5.19. Namiesto konverzie bola použitá hodnota obsahu FAEE, keďže v praxi použiteľná metóda musí fungovať bez znalosti počiatočného zloženia reakčnej zmesi (viď kapitola 4.2.2). Kvôli obmedzenému počtu referenčných analýz GC, v porovnaní s počtom FTIR spektier, bola použitá interpolácia pomocou mechanizmu reakčnej kinetiky  $n$ -tého rádu, ako je ilustrované na Obr. 5.20. To umožnilo odhadnutie hodnôt obsahu FAEE medzi vzorkovanými bodmi, čím sa zabezpečilo, že počet hodnôt obsahu FAEE zodpovedal počtu spektier získaných z meraní FTIR, ktoré boli počas reakcie získavané každú minútu. Tým pádom je možné napárovať každé jedno spektrum získané pomocou FTIR s hodnotou získanou interpoláciou obsahu FAEE vypočítaného z GC výsledkov.



Obr. 5.20 Ukážka priebehu reakcii pri rôznych podmienkach - použitie interpolácie mechanizmom reakčnej kinetiky  $n$ -tého rádu

Obr. 5.21 predstavuje 3D graf zobrazujúci spektrá namerané počas jedného experimentu v čase. Avšak získanie zmysluplných poznatkov voľným okom je náročné vzhľadom na podobnosti v spektrách oleja a bionafty. Okrem toho vysoká chemická podobnosť TG a FAEE ďalej komplikuje ich diferenciáciu iba

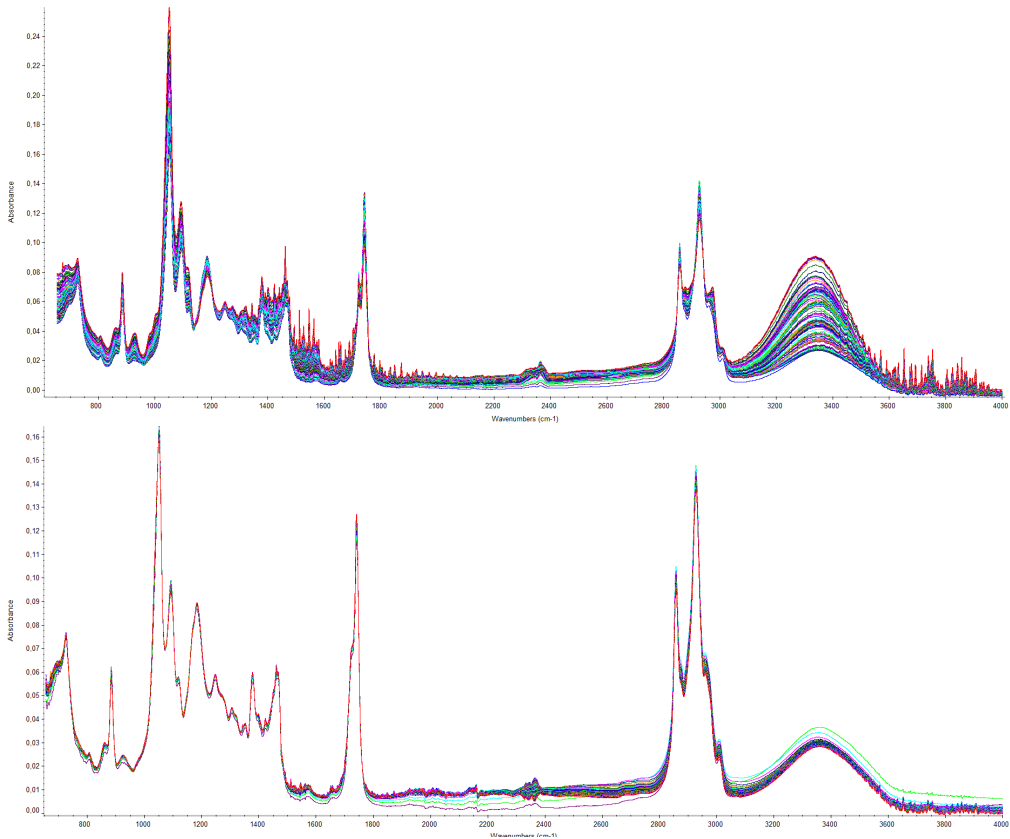
na základe FTIR spektier. Predchádzajúce štúdie ukázali viditeľné rozdiely v spektrách, avšak obvykle na trénovanie/kalibráciu používali zmes (bionafta:olej) [65, 126, 127]. Oproti tomu v dizertačnej práci boli na trénovanie modelov použité reálne reakčné zmesi v rôznych štádiách reakcie. Je dôležité poznamenať, že rozdiely v spektrách týchto autentických reakčných zmesí nie sú také zrejmé. Použitím autentických reakčných zmesí môžu modely lepšie zachytiť zložitosť a variabilitu chemických procesov, čo vedie k presnejšej diferenciacii medzi stavmi reakčného systému. To je kľúčové pre online metódy bez automatizovanej prípravy vzoriek, keďže takáto automatizácia by zväčšovala dopravné oneskorenie, zvyšovala náklady na analýzy a celkovú zložitosť merania stavu systému.



Obr. 5.21 Ukážka surových FTIR spektier reakčnej zmesi v priebehu reakcie - 3D surface plot

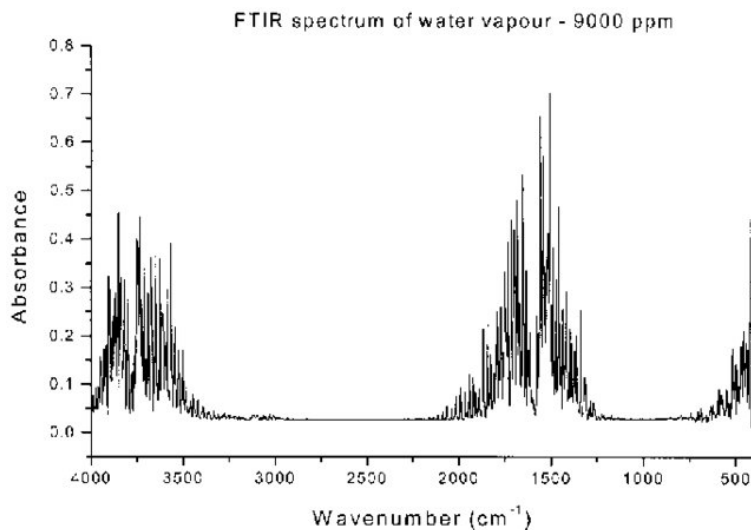
Bola vypracovaná korelačná analýza na identifikáciu vzťahu medzi stavom reakčného systému určeným analýzou GC a online spektrami FTIR. Táto analýza pomáha lokalizovať oblasti v spektrách, kde sú zjavné zmeny v reakčnom systéme. Korelácia, znázornená na Obr. 5.24, je kvantifikovaná koeficientom determinácie vypočítaným individuálne pre každý vlnočet vo vzťahu ku obsahu FAEE. Táto analýza poskytuje pohľad na to, do akej miery variácie v spektrách zodpovedajú zmenám v stave reakčného systému.

Po analýze získanej sady dát pre každý experiment individuálne sa zistilo, že



Obr. 5.22 Ukážka surových FTIR spektier reakčnej zmesi dvoch rôznych reakcií

na začiatku niektorých reakcií sa vyskytol konzistentný problém. Tento problém pravdepodobne vyplynul z heterogenity reakčnej zmesi na začiatku reakcie. Na základe pozorovania bolo zistené, že prázdna prietokná cela osadená na ATR nástavci potrebovala viac času na vytvorenie stabilného prúdenia homogénnej reakčnej zmesi, čo viedlo k oneskoreniu získania správnych spektier. V tomto prípade začali merania až jednu minútu po spustení čerpania reakčnej zmesi cez prietoknú celu. Táto hypotéza bola ďalej podporená porovnaním spektier z jednotlivých experimentov, ako je znázornené na Obr. 5.22. Okrem toho bolo pozorované, že spektrá môžu byť ovplyvnené vzduchom/parou (plynovými bublinami v reakčnej zmesi) počas prúdenia cez prietoknú celu, čo je zvlášť zreteľné v oblasti  $1200 - 2200\text{cm}^{-1}$ . Opísaný šum sa mierne zosilňoval v priebehu celej reakcie; avšak v niekoľkých reakciách nebol vôbec pozorovaný. Popísané pozoro-

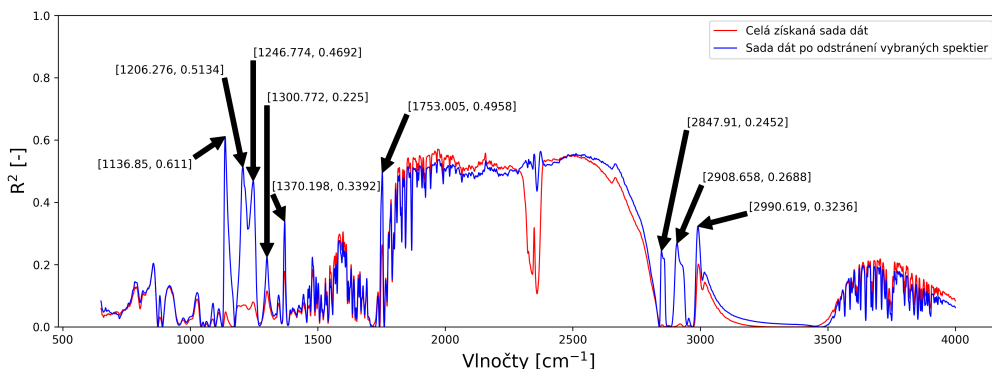


Obr. 5.23 Ukážka FTIR spektra vodnej pary z literatúry [128]

vanie je čiastočne potvrdené porovnaním spektier so spektrom vodnej pary (viď Obr. 5.23) v literatúre [128]. Aj keď to nie je explicitne riešené v tejto práci, toto pozorovanie môže slúžiť ako námet pre ďalší výskum a prípadné zlepšenie vyvinutej metódy. Po týchto komplexných analýzach boli vybrané spektrá - iba zo začiatku reakcie, kde sa spektrá výrazne líšili - vynechané z ďalších analýz.

Po odstránení týchto vybraných spektier, ktoré tvorili približne 5% dát z celej sady, bol pozorovaný významný nárast korelácie v určitých oblastiach. Zvlášť významné sú nové píky v oblastiach 1137, 1206 a 1753  $cm^{-1}$ , ale taktiež v oblasti od 2800-3000  $cm^{-1}$ , ako je znázornené na Obr. 5.24.

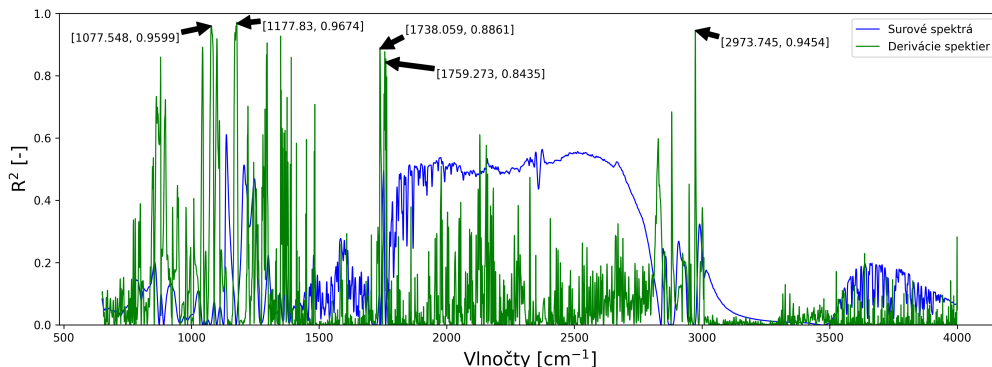
Počas vývoja metódy, pri štúdiu literatúry a získaných spektier, sa zistilo, že hlavný pík v oblasti 1670-1770  $cm^{-1}$  v spektrách reakčnej zmesi sa v priebehu reakcie pohyboval - hlavne jeho nábežná hrana v oblasti okolo 1750  $cm^{-1}$ . Po tomto zistení bolo testované využitie derivácie spektier. Derivácia spektra zväčšňuje píky a vlastnosti v pôvodnom spektre, čo pomáha pri identifikácii a analýze jednotlivých absorpčných pásov. Pomáha rozlišovať blízko umiestnené píky a rozlíšiť prekrývajúce sa absorpčné pásy, ktoré nie sú viditeľné v pôvodnom spektre. Avšak môže zosilniť šum, preto je potrebné byť opatrný, aby sa zabránilo skresleniu údajov.



Obr. 5.24 Korelačná analýza – Porovnanie celej sady dát (červená čiara) vs sada dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii (modrá čiara)

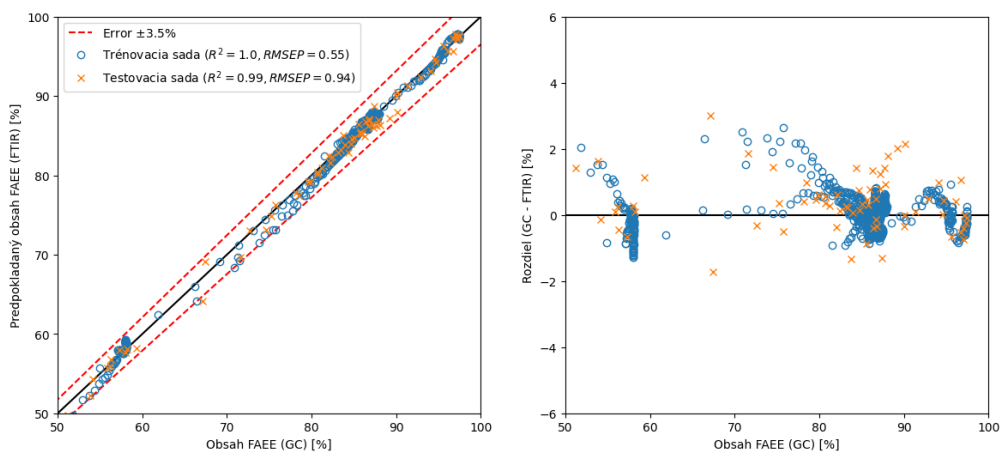
Obr. 5.25 porovnáva koreláciu spektier a derivácií spektier s hodnotami obsahu FAEE. Aplikácia derivácie zvýraznila významné korelácie predovšetkým v spektrálnych oblastiach medzi  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  a v okolí oblastí  $1750\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Tieto výsledky potvrdzujú existujúce zistenia v spektroskopickej literatúre, ktoré často zdôrazňujú konkrétne oblasti a charakteristické píky spojené s funkčnými skupinami esterov. Napríklad estery sú známe svojimi charakteristickými absorpčnými pásmi v oblastiach ako je  $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  (súvisiace s väzbou  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1250\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  (súvisiace s väzbou  $\text{C}-\text{O}$ ) a  $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  (súvisiace s väzbou  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) [129, 130]. Táto konzistencia podčiarkuje robustnosť korelačnej analýzy pri identifikácii spektrálnych vlastností, ktoré presne odrážajú stav reakčného systému.

Získané výsledky korelácie viedli k preskúmaniu rôznych prístupov. Počas vývoja bola získaná sada dát, generovaná pomocou interpolácie, označená ako trénovacia sada. Zároveň bola menšia sada odvodená čiste z výsledkov GC použitá ako testovacia sada pre regresné modely. Koeficient determinácie ( $R^2$ ) a priemerná štvorcová reziduálna odchýlka ( $RMSE$ ) predikcie, popísané v metodike (viď kapitola 4.4.2), boli použité ako kľúčové korelačné metriky pre porovnanie rôznych metód a taktiež pre porovnanie s inými prístupmi v literatúre. Metóda PLS je v literatúre bežne používaný prístup v spojení FTIR a transesterifikácie [127, 131, 132]. Táto metóda nevyžaduje prídavnú korelačnú analýzu, keďže algoritmus PLS v tomto ohľade funguje nezávisle. Pre porovnanie bolo testo-



Obr. 5.25 Korelačná analýza – Porovnanie použitia surových spektier (modrá čiara) vs derivácie spektier (zelená čiara) pre sadu dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii

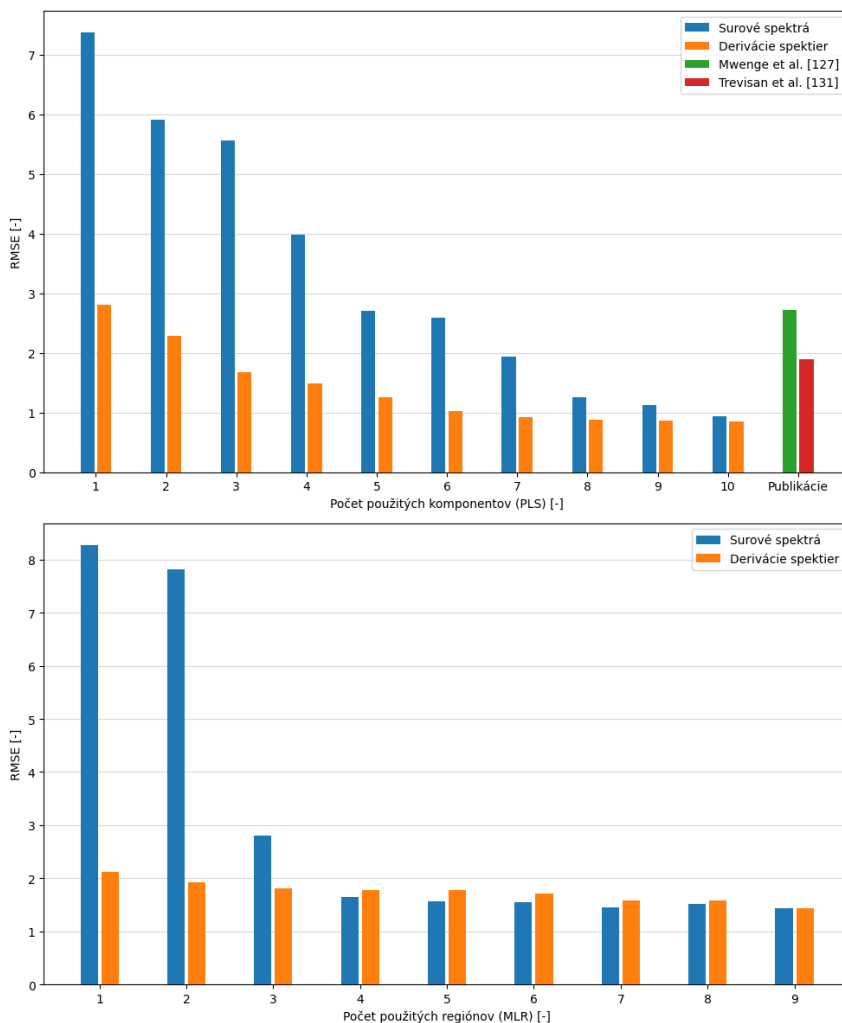
vaných viacero PLS modelov, aby boli dosiahnuté čo najlepšie výsledky, ako je znázornené na Obr. 5.27.



Obr. 5.26 Trénovanie a testovanie metódy PLS s 10 komponentami pomocou spektier

Obr. 5.26 ilustruje tréningové a testovacie sady pomocou metódy PLS s 10 komponentami v rozsahu  $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  FTIR spektra. Zaujímavosťou je, že použitie vyššieho počtu komponentov metódu už významne nezlepšilo. Koeficient determinácie pre testovaciu sadu dosiahol hodnotu 0.9945 a hodnota RMSE

bola 0.9351, čo ukazuje na robustnosť a presnosť modelu v tomto spektrálnom rozsahu.



Obr. 5.27 Závislosť RMSE na počte použitých komponentov (PLS) a regiónov (MLR)

Ako bolo spomenuté, metóda PLS je síce široko používaná, avšak má svoje nevýhody. Napriek svojej sile sa modely PLS stretávajú s výzvami pri veľkých dátových sadách, komplexných vzťahoch a existuje taktiež stav preučenia (overfitting), kedy so zvyšovaním počtu komponentov (môžeme rozumieť ako stupeň



voľnosti) vykazuje metóda zhoršenie výkonu/presnosti. Chybné dáta (outliery) a multikolinearita môžu ďalej ovplyvniť ich výkonnosť. V dôsledku toho sa interpretácia modelu stáva zložitou, najmä pri veľkom počte latentných premenných (komponentov). Preto je dôležité starostlivo spracovať dáta a zvážiť alternatívne metódy pre získanie spoľahlivých výsledkov analýz dát z FTIR.

Korelačná analýza slúžila pri výbere sľubných vlnočtov s cieľom porovnať výkon PLS metódy s MLR metódou, ktorá využíva jednoduchú lineárnu regresiu. Postupné použitie rôznych vlnočtov (regiónov) je znázornené na Obr. 5.27. Boli použité spektrá, ale taktiež derivácie spektier, nakoľko tie vykazovali vyššie korelácie s obsahom FAEE za použitia nižšieho počtu regiónov.

Ako je znázornené na Obr. 5.27, použitie metódy PLS s spektrami vyžaduje minimálne 7 komponentov pre dosiahnutie výsledkov zrovnateľných s výsledkami autorov v predchádzajúcich štúdiách (RMSE okolo 2). Použitie metódy MLR so 4 vybranými regiónmi (vlnočtami) - konkrétne absorbancie pri vlnočtoch okolo 1138, 1206, 1247 a 1753  $cm^{-1}$  - poskytuje model s RMSE na úrovni 1.64. Avšak použitie derivácie spektier zvyšuje presnosť a vyžaduje menej komponentov alebo oblastí. S deriváciami spektier potrebuje PLS model len 3 komponenty na dosiahnutie hodnoty RMSE nižšej ako 2. Je dôležité poznamenať, že použitie MLR modelu s deriváciami spektier poskytuje ešte sľubnejšie výsledky, pretože obdobné výsledky (RMSE = 2,11) boli dosiahnuté len s jednou použitou oblasťou (okolo 1078  $cm^{-1}$ ).

Tab. 5.6 Zhrnutie výsledkov použitých regresných metód

Regresná metóda	Použité dáta	RMSE	Zdroj
<i>PLS</i>	spracované spektrá	2.72	[127]
<i>PLS</i>	spracované spektrá	1.90	[131]
<i>PLS</i>	surové spektrá	0.94	* Obr. 5.26
<i>PLS</i>	derivácie spektier	0.92	* Obr. 5.27
<i>MLR</i>	surové spektrá	1.64	* Obr. C.1
<i>MLR</i>	derivácie spektier	2.11	* Obr. C.2

\* Výsledky tejto dizertačnej práce

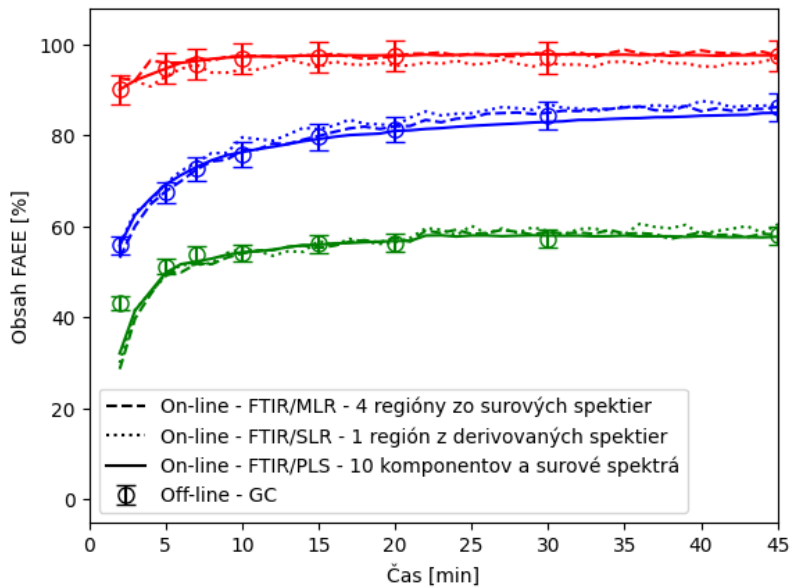
V predchádzajúcich štúdiách sa Mwenge a kolektív [127] venovali monitorovaniu metanolýzy pomocou FTIR sondy a GC ako referenčnej metódy, pričom

vyvinuli kalibračný FTIR/PLS model využívajúci 11 komponentov. Ich úsilie vyústilo v hodnotu RMSE na úrovni 6.32, keď boli spektrá ponechané bez akéhokoľvek spracovania a výrazne sa zlepšila na 2.72 po použití preprocessingu spektier, ako sú stredovanie, škálovanie rozptylu a štvorec spektra. Podobne, Trevisan a spol.[131] predstavili metodiku online monitorovania pre transesterifikáciu, využívajúc etanol a sójový olej, pričom ako referenčnú metódou použili NMR. Zatiaľ čo NMR je užitočná pri pochopení štruktúry organických zlúčenín, má obmedzenia v kvantifikácii - použitie NMR ako referenčnej metódy môže znížiť presnosť vyvíjanej metódy. Využitím univerzálnej metódy PLS v spojení s rôznymi metódami preprocessingu, vrátane derivácie, korekcie základnej čiary, vyhladenia Savitzky-Golay, stredovania, automatického škálovania a iPLS, sa podarilo im dosiahnuť hodnotu RMSE 1.9 za optimálnych podmienok. Tieto zaujímavé zistenia boli stručne sumarizované (viď Tab. 5.6) a porovnané s dosiahnutými výsledkami v podrobnom tabuľkovom prehľade, čo umožňuje podrobnú komparatívnu analýzu medzi výsledkami predstavenými v tejto práci a výsledkami zdokumentovanými v dostupnej literatúre.

Výsledky ukazujú, že aplikácia nového prístupu využívajúceho derivácie spektier spolu s jednoduchou lineárnou regresiou môže dosiahnuť porovnateľné alebo aj lepšie hodnoty RMSE ako tie, ktoré uvádzali autori v predchádzajúcich štúdiách. Dosiahnutá hodnota RMSE 2.11 je zvlášť pozoruhodná z dôvodu, že toto výkonnostné hodnotenie bolo dosiahnuté s použitím len jednej spektrálnej oblasti (viď Obr. C.2), čím sa preukázala efektívnosť a účinnosť predstavenej metódy, čo je prekvapivý výsledok tejto práce. Ešte zaujímavejšie je, že bez použitia derivácie spektier a použitím len 4 spektrálnych oblastí (viď Obr. C.1) sa podarilo dosiahnuť model s hodnotou RMSE 1.64.

Na demonštráciu praktickej využiteľnosti vyvinutej metódy Obr. 5.28 ilustruje priebeh experimentov pomocou referenčnej offline metódy GC a online FTIR merania v prietochnej cele. Chybové úsečky znázorňujú očakávanú experimentálnu chybu, aj v prípade referenčnej GC metódy [42]. Je pozoruhodné, že metódy PLS a MLR vykazovali pre väčšinu dátových bodov hodnoty pohybujúce sa v možných odchýlkach GC metódy. Avšak bežne používaná metóda PLS s 10 komponentami preukázala podobnú chybovosť ako metóda MLR s využitím iba 4 oblastí. Toto zistenie potvrdzuje jej praktické využitie - nástroj pre online

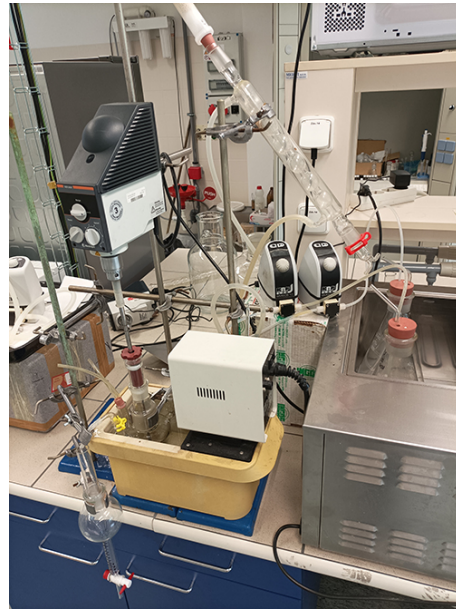
monitorovanie, poskytujúci spätnú väzbu pre riadenie procesu.



Obr. 5.28 Porovnanie monitorovania pomocou offline GC metódy s online FTIR metódou za použitia regresných modelov PLS/MLR



(a) FTIR monitorovací systém



(b) reakčný systém

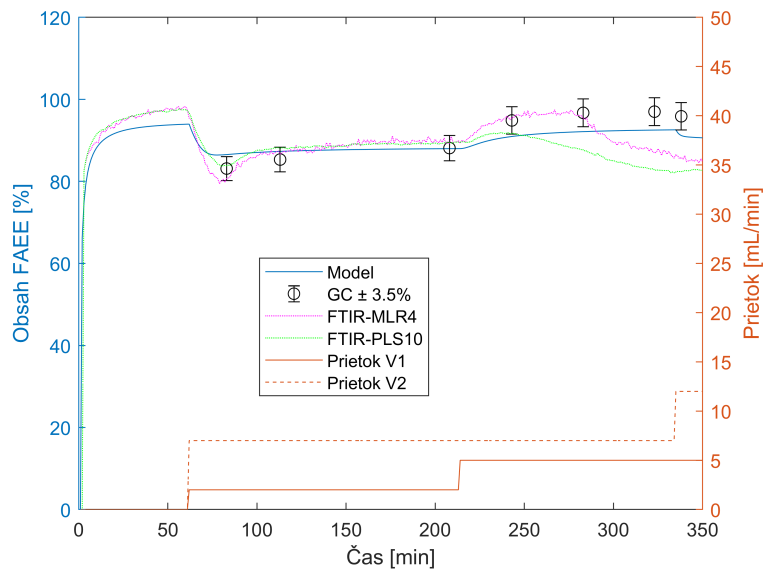
Obr. 5.29 Reálny prietochý systém použitý pri experimentoch

#### 5.4 Reálny prietochý systém

Získané poznatky boli využité pri návrhu a realizácii prietochého reaktoru s dvomi vstupnými prietokmi. Na základe dostupného vybavenie v laboratóriu bol zostavený prietochý systém (viď kapitola 4.3.2 a Obr. 5.29).

Experimenty boli spúšťané v režime vsádkového reaktoru, kde vsádka mala objem cca. 500 mL, nakoľko pri vsádke nešlo naplniť reaktor do maximálneho objemu (650 mL). Z tohto dôvodu bol taktiež navrhnutý model semi-vsádkového reaktoru (viď kapitola 4.1.5), pretože po spustení načerpávania vstupných surovín - zásobných roztokov - po určitú dobu, v závislosti na rýchlosti nastavených prietokov, bol výstupný prietok nulový, keďže sa reaktor plnil z objemu 500 mL na maximálnu hodnotu 650 mL. Po naplnení reaktoru sa režim prepína do plne prietochého reaktoru, kde výstupný prietok je rovný súčtu vstupných prietokov. Zloženie zásobných roztokov, z ktorých prúdili prietoky V1 a V2, je definované v Tab. 4.2).

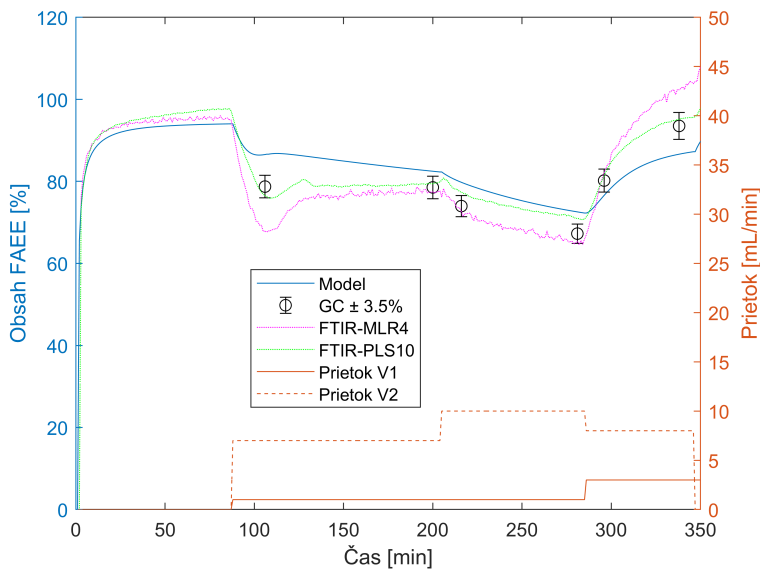
Experiment zobrazený na Obr. 5.30 bol spustený vsádkou s počiatočnými



Obr. 5.30 Experiment prebiehajúci v prietochnom reaktore - Predikcia modelu vs reálne meranie pomocou GC a FTIR pri skokových zmenách prietokov

podmienkami - 50°C a 0.50% hm. NaOH voči oleju. Po 60 minútach reakcie v režime vsádzkového režimu bolo spustené čerpanie zásobných roztokov (temperované na 50°C) do reaktoru, tým nastal režim plnenia reaktoru (z 500 mL na 650 mL), tento režim trval cca. 17 minút, keďže prietoky boli na úvod nastavené na 2 a 7 mL/min. Potom nastal režim prietochného reaktoru, v ktorom boli ponechané konštantné prietoky do ustáleného stavu a následne boli prietoky dva krát zmenené, konkrétne bol najskôr zvýšený prietok V1 a následne aj prietok V2, aby boli získané dáta pre čo najširší rozsah podmienok. Približne od 250 min. je možné pozorovať, že FTIR merací systém začal vykazovať výkyv merania, na základe spektier boli predikované nesprávne hodnoty obsahu FAEE. Tento stav bol s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobený rozdielnym zložením reakčnej zmesi oproti zloženiu tréningovej sady meracieho systému - ten bol tréningovaný pomocou meraní zo vsádzkového reaktoru, kde bol pri všetkých pokusoch zachovaný molárny pomer medzi olejom a etanolom 1:6. V tomto prípade došlo k nadmernému nariadeniu reakčnej zmesi etanolom (približne 1:12), na čo merací systém nebol pripravený. Je možné pozorovať, že dáta z FTIR vyhodnocované

pomocou PLS regresie sú viac citlivé na zmeny v zložení reakčnej zmesi, nakoľko táto metóda používa celé spektrum. Na rozdiel od toho, lineárna regresia používa len absorbancie na konkrétnych vlnočtoch, čím sa stáva v týchto prípadoch robustnejšou, avšak pri väčšom nariadení reakčnej zmesi nie je schopná správne predikovať zmeny stavov systému.



Obr. 5.31 Experiment prebiehajúci v prietochom reaktore - Predikcia modelu vs reálne meranie pomocou GC a FTIR pri skokových zmenách prietokov

Pri experimente na Obr. 5.31 bol už kladený dôraz na udržiavanie molárneho pomeru medzi olejom a etanolom v rozsahu blízkeho tréningovej sady FTIR metódy. Tento experiment bol spustený s podobnými počiatocnými podmienkami ako experiment na Obr. 5.30, avšak v tomto prípade prebiehala reakcia vo vsádkovom režime 90 minút, po ktorých sa spustilo čerpanie reaktantov do reaktoru - v tomto prípade boli nastavené prietoky na 1 a 7 mL/min. Znovu je modelom uvažovaný režim plnenia reaktoru z 500 mL na 650 mL, táto fáza trvala približne 19 minút, po ktorých nastal režim prietochného reaktoru. Znovu boli po nejakej dobe zmenené rýchlosti prietoku jednotlivých reaktantov, pre získanie širšieho spektra dát a overenie citlivosti navrhnutého modelu.

V oboch prípadoch sa pomocou modelu (viď kapitola 4.1.3) vygeneroval prie-

beh obsahu FAEE. Je důležité poznamenat, že parametre modelu boli získané optimalizáciou na základe dát z čisto vsádkových experimentov, čo znamená, že model extrapoluje stavy mimo validovanú oblasť. Napriek tomu možno výstup modelu považovať za uspokojivý, pretože odchýlka modelu od nameraných údajov je maximálne 10 %. Model dokáže predikovať správanie systému pri skokových zmenách prietokov a taktiež charakter priebehu zodpovedá realite. Okrem toho môže byť odchýlka simulácie od analýzy ovplyvnená aj kolísaním rýchlostí vstupných prietokov. Hodnoty boli overované na výstupe, kde sa výstupný prietok líšil o  $\pm 15\%$  oproti súčtu vstupných prietokov nastavených na membránových pumpách.

## 5.5 Riadenie reesterifikačného reaktoru

Na posúdenie možností riadenia procesu etanolýzy v prietochom reaktore bola vykonaná séria simulácií. Konkrétne šlo o návrh a optimalizáciu dvoch typov riadenia - pomocou PID a MPC, nakoľko tieto dva typy riadenia sa najčastejšie vyskytujú v preštudovanej literatúre [26, 31, 83, 84, 85]. Na základe statických a dynamických charakteristík systému - pomocou simulácii modelu prietochého reaktoru s dvomi vstupmi (viď kapitola 4.1.3) - a taktiež na základe skúseností z reálneho prietochého systému (viď kapitola 5.4) bola ako akčná veličina vybraná hodnota prietoku  $V_1$ , resp. prítok katalyzátora do reaktoru, nakoľko dokážeme rýchlosť prietoku skokovo meniť a tým reagovať na rôzne stavy riadeného systému.

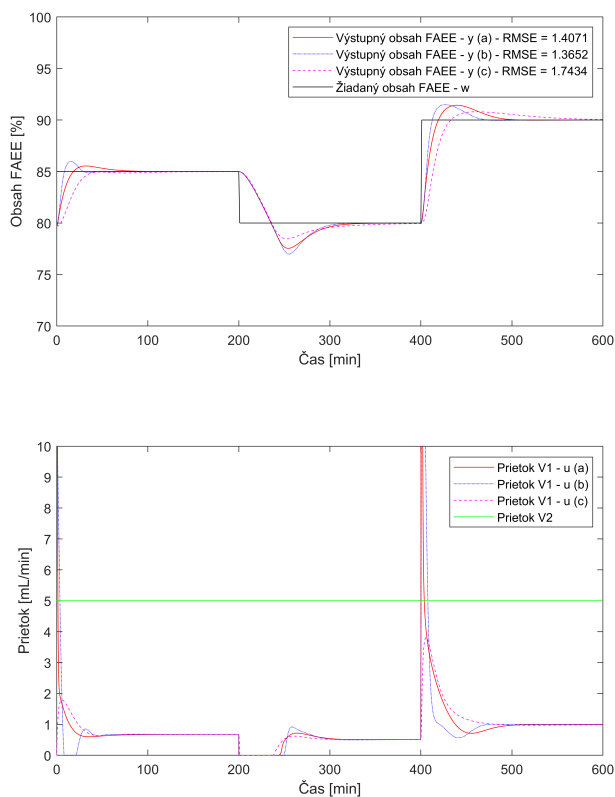
Pri návrhu bolo použité prostredie Simulink a jeho nástroje (viď kapitola 4.5). Pri všetkých prezentovaných simuláciách riadiacich systémov bola overená stabilita - všetky prezentované systémy sú stabilné.

### 5.5.1 Simulácia s PID

Za účelom posúdenia aplikácie PID regulátora prebehlo viacero simulácií pri rôznych nastaveniach PID regulátora. (viď kapitola 4.5.1) Na obr. 5.32 sú prezentované vybrané tri rôzne nastavenia. V prípade (a) boli parametre regulátora hľadané s požiadavkou na vysokú rýchlosť a veľkú robustnosť, v prípade (b) bol znížený požiadavok na robustnosť a v prípade (c) bol požadovaný agresívny prístup (najmenej robustný) so spomalením doby odozvy. Pri každej simulácii bola vypočítaná hodnota RMSE, ktorá slúžila na posudzovanie kvality regulácie, z pohľadu tejto metriky môžeme považovať za najlepšiu variantu (b), avšak v prípade aplikácie v priemysle by sa dalo uvažovať o rôznych účelových funkciách, pomocou ktorých by sa dalo posudzovať kvalitu riadenia.

V prípadoch (a) a (b) pri nábehu z počiatočného stavu na žiadanú hodnotu nastal prekmit z dôvodu požiadavku na vysokú rýchlosť odozvy, v prípade (c) prístup s dlhšou dobou odozvy vyústil k nábehu riadenej veličiny na požadovanú hodnotu bez prekmitu. Vo všetkých prezentovaných prípadoch pri zmene žiadanej hodnoty nastal prekmit, najmenší v prípade (c). Pri opätovnom zvýšení žiadanej hodnoty sa čiastočne opakoval scenár z úvodu simulácie, avšak v

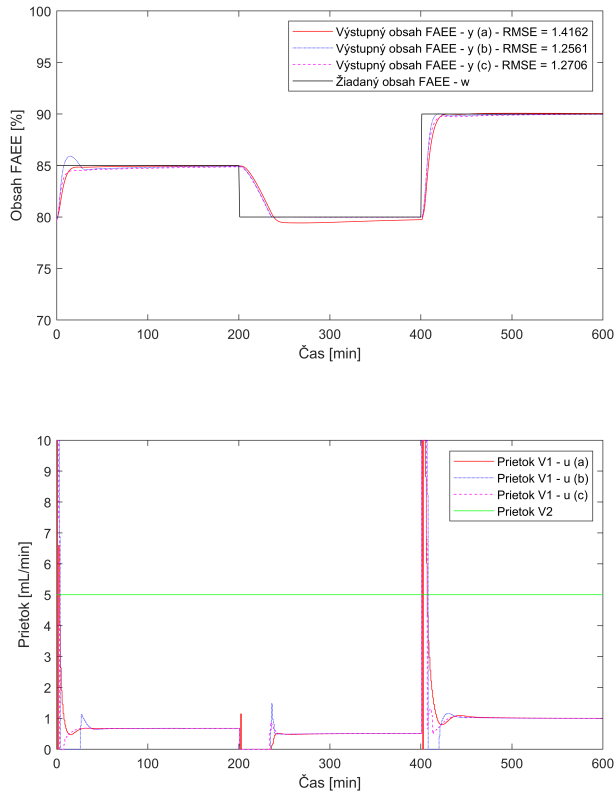




Obr. 5.32 Simulácia riadenie prietočného reaktoru pomocou PID regulátora - tri rôzne nastavenia parametrov regulátora

tomto prípade nastal mierny prekmit s dlhšou dobou ustálenia. V prípade (c) bol taktiež menší rozsah akčnej veličiny 0-4 mL/min, prípady (a) a (b) využili plný rozsah 0-10 mL/min. Varianta (b) je vybraná pre ďalšie porovnávanie.

### 5.5.2 Simulácia s MPC



Obr. 5.33 Simulácia riadenie prietochného reaktora pomocou MPC regulátora - tri rôzne nastavenia regulátora

Podobne ako pri návrhu PID regulátora, aj pri MPC regulátore bola vytvorená schéma v prostredí Simulink pre riadenie prietochného reaktora (viď kapitola 4.5.2). Ako je zobrazené na Obr. 5.33, prostredníctvom schémy v Simulink-u boli testované viaceré nastavenia MPC regulátora s cieľom posúdenia jeho aplikovateľnosti a porovnania s PID regulátorom. Riadenie bolo testované s rovnakými požiadavkami: (a) vysoká rýchlosť odozvy a veľká robustnosť, (b) nižšia robustnosť a rýchla odozva, a (c) agresívne riadenie s pomalšou odozvou. Podobne ako pri PID riadení, najlepšie výsledky RMSE boli dosiahnuté pri vyváženom

nastavení (b), avšak velmi podobnou hodnotu RMSE dosiahla aj varianta (c), ktorá bola síce o niečo pomalšia, ale dokázala riadiť výstupný obsah FAEE bez prekmitu, z tohto dôvodu bude ďalej porovnávaná táto varianta.

Pri porovnaní s PID regulátorom, MPC dosiahlo riadenie bez výrazných prekmitov a rýchlejšie dosiahlo požadované hodnoty. Toto zlepšenie sa prejavilo aj v hodnotách RMSE, ktoré slúžia ako kritérium na hodnotenie kvality riadenia. Tieto zistenia ukazujú, že je výhodné mať k dispozícii overený matematický model, ktorý môže slúžiť na návrh a testovanie rôznych riadiacich stratégií.

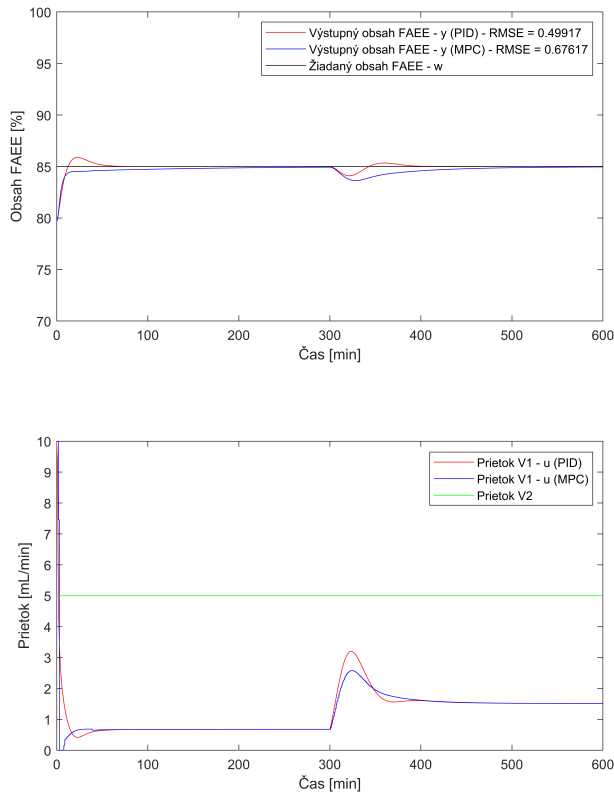
### 5.5.3 Vplyv poruchy na riadenie

Riadiace systémy v priemyselných aplikáciách sú neoddeliteľnou súčasťou moderných výrobných procesov. Avšak v reálnom prevádzkovom prostredí sa často stretávame s rôznymi typmi porúch a neočakávaných zmien vstupných podmienok. Testovanie vplyvov týchto porúch na riadenie je kľúčové, nakoľko poruchy môžu viesť k odchýlkam od žiadaných hodnôt, čo môže mať negatívny vplyv na kvalitu produkcie. Preto je nevyhnutné, aby riadiaci systém dokázal rýchlo a presne reagovať na takéto odchýlky a zabezpečiť, že proces bude prebiehať v čo najlepších podmienkach. Testovaním vplyvu porúch môžeme zistiť, ako robustný je systém voči takýmto zmenám a aké kroky je potrebné podniknúť na jeho zlepšenie.

Efektívne riadenie musí byť schopné nielen presne sledovať žiadané hodnoty, ale aj rýchlo a adekvátne reagovať na zmeny a poruchy v systéme. V priemyselných aplikáciách je často potrebné, aby systém riadenia bol schopný adaptovať sa na dynamické zmeny v reálnom čase. Poruchy môžu byť spôsobené rôznymi faktormi, ako sú výpadky senzorov, nesprávne nastavenie regulátorov, zmeny v kvalite vstupných materiálov alebo mechanické poruchy zariadení. Testovaním reakcie na tieto poruchy môžeme identifikovať slabé miesta v systéme a navrhnúť opatrenia na ich elimináciu alebo minimalizáciu ich vplyvu.

Pre zistenie vplyvu poruchy bol simulovaný priebeh reakcie, pri ktorej v určitom čase nastane skoková zmena zloženia vstupného prietoku. Schéma bola mierne upravená tak, že žiadaná hodnota bola konštantne nastavená na 85 % obsahu FAEE a zmena nastala pri predávaní informácie o zložení vstupných pr-

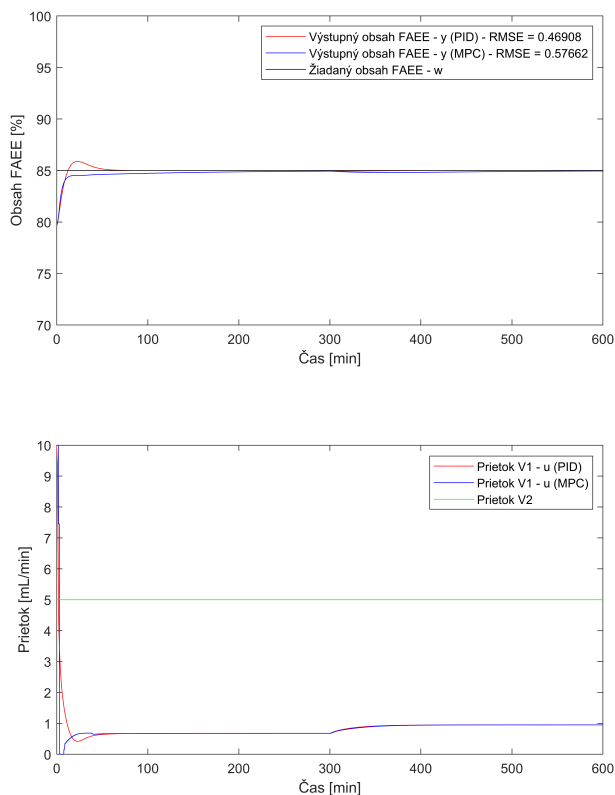
úrov - koncentrácie nie sú konštantné, ale pomocou skokového bloku nastane zmena koncentrácií.



Obr. 5.34 Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - vplyv poruchy - zmena koncentrácie katalyzátora v zásobnom roztoku

Z praktického pohľadu môžeme túto situáciu popísať tak, že po 6 hodinách reakcie príde k výmene zásobného roztoku katalyzátora, avšak nastane chyba pri miešaní tohto roztoku - obsluha namieša 10-násobne nižšiu koncentráciu roztoku, než bola prvých 6 hodín. Na obr. 5.34 sú simulácie popísanej situácie s použitím PID regulátora - nastavenie parametrov zhodné so simuláciou (b) na obr. 5.32 a taktiež MPC regulátora - nastavenie zhodné s (c) na obr. 5.33. Na simulácii

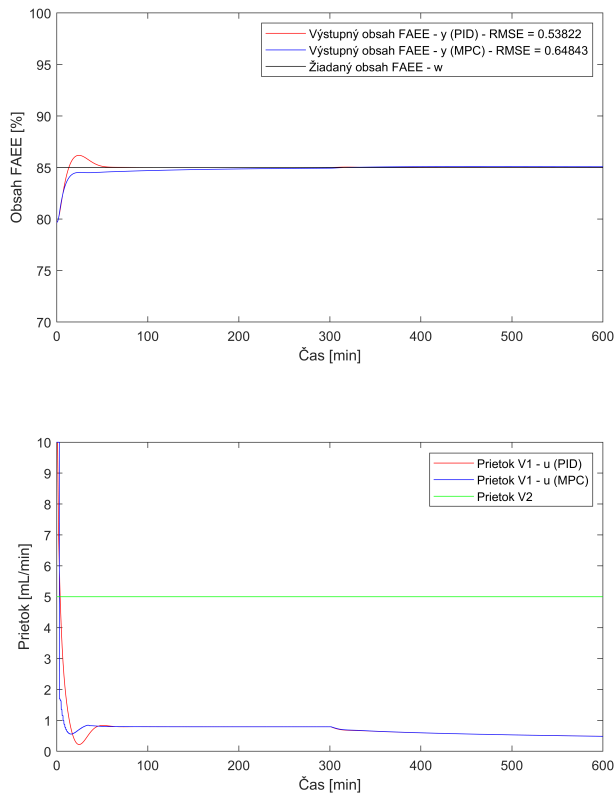
vidno, že oba regulátory dokázali reagovať na poruchu - zaregistrovali pokles výstupného obsahu FAEE a na túto zmenu reagovali zvýšením prietoku roztoku katalyzátora.



Obr. 5.35 Porovnanie simulácií riadenia prietočného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - vplyv poruchy - namiešaný zásobný roztok oleja bez etanolu

Na obr. 5.35 sú odsimulované situácie, kedy zase operátor urobil chybu pri namiešaní zásobného roztoku olej:etanol a to takú, že zabudol pridať etanol, tento zásobný roztok je teda čistý olej. Táto porucha nemala razantný vplyv na priebeh reakcie, avšak znovu oba testované typy riadenia reagovali na jemný pokles výstupného obsahu FAEE zvýšením prietoku katalyzátora.

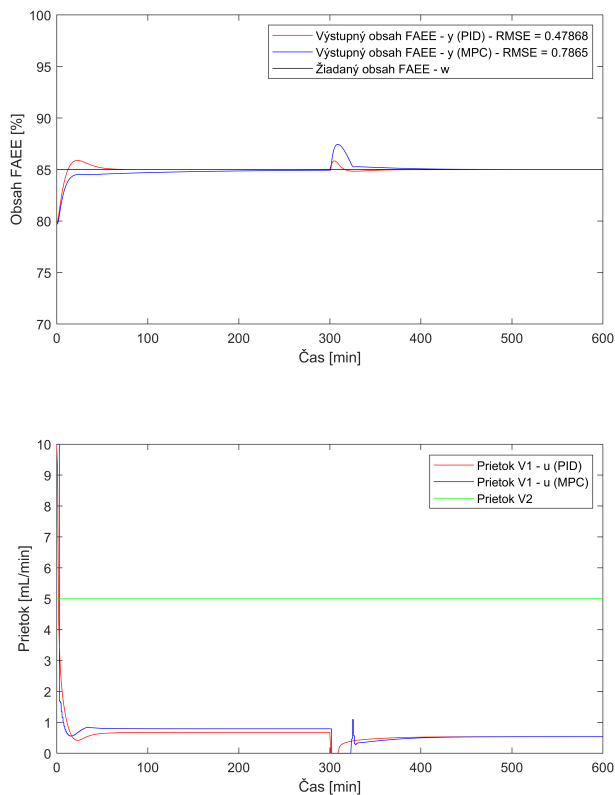
Podobným spôsobom ako v prípade testovania poruchy vstupnej koncentrácie katalyzátora bola otestovaná reakcia riadenia na situáciu, keď nastane zmena teploty v reaktore, nakoľko sa počíta s tým, že teplota je riadená externe na konštantnú hodnotu, môže však nastať situácia, kedy nastane chyba pri meraní teploty.



Obr. 5.36 Porovnanie simulácií riadenia prietočného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - postupná zmena teploty v reaktore

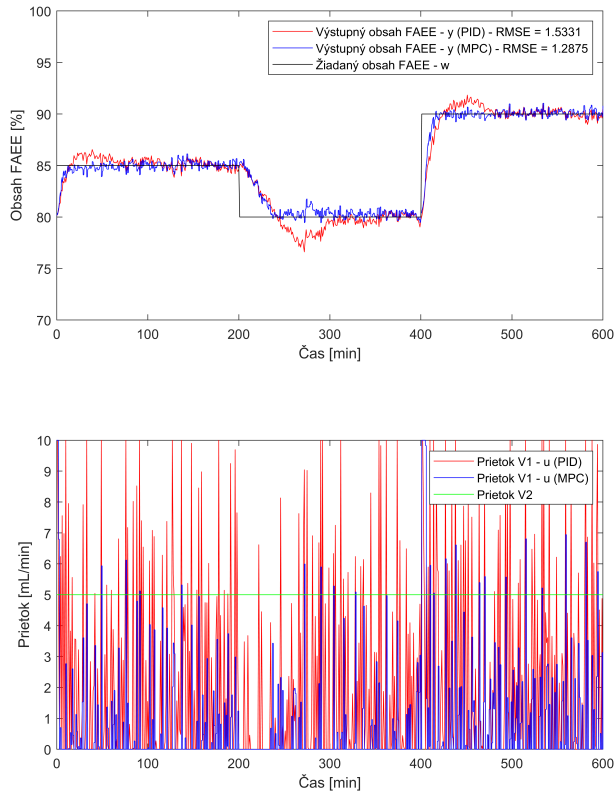
V jednom prípade, na Obr. 5.36 je uvažovaná chyba, kedy sa teplota v reaktore postupne mení zo 40 °C (0 - 300 min) až na 70 °C (600 min) a v druhom prípade na Obr. 5.37, ktorý je menej pravdepodobný, ale môže nastať pri menších reaktoroch, kde je uvažovaná skoková zmena teploty zo 40 °C na 70 °C v čase

300 min.



Obr. 5.37 Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - skoková zmena teploty v reaktore

Vyššie na Obr. 5.34 až 5.37 je viditeľné, že PID regulátor sa najčastejšie prejavuje miernym prekmitom, ktorý sa rýchlo ustáli na žiadanej hodnote. Naopak, MPC regulátor dosahuje výraznejší prekmit iba pri extrémnej skokovej zmene teploty v reaktore, ktorá v reálnom prevádzkovom prostredí patrí medzi najmenej pravdepodobné scenáre. Ako mínus by sa dalo pokladať pri MPC riadení pomalé ustálenie na žiadanej hodnote, avšak tu veľmi závisí na toleranciách vo výrobe, s čím súvisí aj konkrétne nastavenie požiadaviek na kvalitu riadenia a tým pádom nastavenie parametrov na konkrétny prípad výroby.



Obr. 5.38 Porovnanie simulácií riadenia prietočného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - šum na výstupe monitorovacieho systému

Posledná porucha prezentovaná na Obr. 5.38 je šum na výstupe monitorovacieho systému, v tomto prípade bola zmenená sekvencia žiadanej hodnoty - zhodná s obr. 5.32 a 5.33. V reálnych podmienkach FTIR monitorovací systém vykazuje zašumený signál na svojom výstupe, čo môžeme pozorovať na Obr. 5.28. Tento zašumený signál slúži ako spätná väzba pre riadiaci systém, čím ovplyvňuje jeho schopnosť presne riadiť proces. Podobný šum bol zaznamenaný aj pri fyzickej realizácii prietočného reaktoru s FTIR monitorovacím systémom, ako je znázornené na Obr. 5.30 a Obr. 5.31. Riadiaci systém dokázal reagovať na tento zašumený signál, aj keď to malo za následok veľmi časté zmeny akčnej



veličiny. Avšak pri fyzickej realizácii by táto problematika musela byť riešená s prihliadnutím na použité prvky riadiaceho systému.

Vo všetkých prípadoch, kde bola simulovaná porucha systému, bolo možné pozorovať podobné reakcie riadenia ako pri simulácii zmien žiadanej hodnoty. Tento výsledok naznačuje, že PID aj MPC regulátory sú schopné efektívne reagovať na dynamické zmeny v procese. Obe metódy ukázali rýchlu adaptabilitu voči zmenám vstupných podmienok a ich schopnosť udržiavať stabilnú prevádzku systému aj za prítomnosti porúch. V kontexte riadenia prietočného systému s dvomi vstupnými prietokmi, kde ako riadiaca veličina slúži prietok roztoku katalyzátora, bolo možné identifikovať odlišné vlastnosti použitých riadiacich systémov.

Získané poznatky v tejto kapitole nie sú v zhode s preštudovanou literatúrou (viď kapitola 2), nakoľko v publikáciách týkajúcich sa riadenia výroby bionafty vykazovali MPC regulátory oveľa lepšie výsledky v porovnaní s aplikáciou PID regulátorov. V tejto dizertačnej práci sú však riadiace systémy navrhované automatizovaným algoritmom zabudovaným v Simulink-u za účelom posúdenia možnosti riadenia na základe požiadavok na robustnosť a rýchlosť odozvy systému, konkrétne pomocou aplikácií PID Tune a MPC Designer (viď kapitola 4.5). Napriek tomu, že táto dizertačná práca nie je prioritne zameraná na návrh riadenia, boli navrhnuté a otestované viaceré varianty riadenia prietočného reaktoru pri výrobe etyl esterov - bionafty.

V závere je možné konštatovať, že úspešnosť a efektívnosť riadenia pomocou PID alebo MPC regulátora pri prietočných systémoch sú výrazne ovplyvnené komplexnosťou procesu, kvalitou modelu systému a správnym nastavením regulátorov. Pre získanie spoľahlivých výsledkov a racionálneho riešenia je nevyhnutné mať k dispozícii dôkladne validovaný matematický model a systematický prístup pri návrhu riadiacich stratégií.

## 6 Prínos práce pre vedu a prax

Táto dizertačná práca prináša nové výsledky v oblasti modelovania a optimalizácie procesu etanolýzy, ktoré sú dôležité pre vedu aj prax. Práca ďalej rozširuje poznatky aj v oblasti sledovania priebehu študovanej reakcie a s tým súvisiaceho riadenia výrobného procesu. V nasledujúcich bodoch sú zhrnuté hlavné prínosy tejto práce:

### Validovaný kinetický model etanolýzy

- **Originálny kvantitatívny popis:** Vyvinutý kinetický model je unikátny, nakoľko prvýkrát úspešne kvantitatívne popisuje nielen hlavnú reakciu - etanolýzu, ale aj vedľajšiu reakciu - saponifikáciu, čím poskytuje komplexnejší pohľad na celý proces.
- **Robustná validácia:** Model bol validovaný na sade reálnych experimentálnych dát v pomerne širokom rozsahu reakčných podmienok (40 - 60 °C, 0.05 - 0.20 mmol/g NaOH), čím sa zaistila jeho spoľahlivosť a presnosť.
- **Optimalizácia podmienok:** Model sa dá využiť v praxi pre simulácie a optimalizáciu podmienok procesu. Získané optimalizované podmienky - 70 °C, 0.05 mmol/g NaOH - majú potenciál zlepšiť efektivitu výroby, nakoľko obsah mydiel súvisí so záverečnou fázou výroby - separáciou - a v neposlednej rade ovplyvňuje kvalitu konečného produktu.
- **Predikcia priebehu v prietochom reaktore:** Navzdory tomu, že bol model vyvinutý a validovaný pre vsádkový systém, experimentálne sa preukázalo, že dokáže predikovať priebeh reakcie v prietochom reaktore s odchýlkou do 10 %, čo potvrdzuje jeho univerzálnosť.
- **Potenciál do budúcnosti:** Model je k dispozícii pre širokú verejnosť a môže byť použitý na návrh riadenia procesu, čím sa stáva cenným nástrojom pre priemysel. Simulácie na základe toho modelu môžu poslúžiť pri ďalšom výskume tohto procesu.

### Sledovanie priebehu reakcie – Index lomu

- **Originálna a presná metóda:** Vyvinutá metóda využívajúca meranie indexu lomu umožňuje presné monitorovanie priebehu reakcie - s chybou merania porovnateľnou s referenčnou GC metódou aj v oblasti s vysokou konverziou reakcie (85-100 %).
- **Cena a jednoduchosť:** Táto metóda je lacná a praktická, čo z nej robí vhodný nástroj pre priemyselné aplikácie, nakoľko stačí jednoduchá predúprava vzoriek s následným meraním, ktoré zaberá len niekoľko minút a nevyžaduje odbornú obsluhu.
- **Robustná validácia:** Metóda bola validovaná na širokej sade reálnych dát, čo potvrdzuje jej spoľahlivosť. Bola taktiež úspešne použitá pri poloprevádzke pri zisťovaní kvality produktu (obsah FAEE nad 96,5 %).
- **Využitie vo výskume:** Metóda sa dá použiť pri ďalšom výskume kinetiky etanolýzy a taktiež pri vývoji ďalších metód monitorovania a experimentálnej identifikácii systému.

### Sledovanie priebehu reakcie – FTIR

- **Originálna online metóda:** FTIR spektroskopia umožňuje online monitorovanie reakcie, čo je kľúčové pre riadenie procesu. Vyvinutá metóda poskytuje presný náhľad na priebeh reakcie.
- **Korelačná analýza:** V dizertačnej práci navrhnutá metodika umožnila presne lokalizovať oblasti v spektrách, kde dochádza k významným zmenám v reakčnom systéme, a tým kvantitatívne sledovať priebeh reakcie.
- **Robustná validácia:** FTIR metóda bola validovaná na reálnych vzorkách z experimentov pri rôznych reakčných podmienkach, čo poukazuje na jej robustnosť a širokú praktickú použiteľnosť.
- **Overenie na prietochnom systéme:** Úspešné použitie vyvinutej metódy na reálnom prietochnom systéme potvrdzuje jej možnú aplikáciu v priemysle.

## Posúdenie možností riadenia

- **Analýza akčných veličín:** Na základe simulácií bol vybraný prietok roz- toku katalyzátora ako vhodná akčná veličina pre účely riadenia procesu. Analýza jednotlivých akčných veličín poskytla prehľad o ich výhodách a nevýhodách, čím umožnila zmysluplný výber akčnej veličiny pre riadenie procesu.
- **Porovnanie PID a MPC:** Bola vykonaná analýza porovnávajúca PID a MPC regulátory. Výsledky ukazujú, že správne nastavený PID regula- tor môže konkurovať MPC riadeniu, najmä ak má k dispozícii dostatočne presný monitorovací systém dodávajúci kvalitnú spätnú väzbu.

Predložená dizertačná práca predstavuje prínos pre vedu aj prax, nakoľko otvára možnosti využitia získaných poznatkov v rôznych vedných disciplínach a taktiež v priemyselnej praxi.

## 7 Závěr

Predložená dizertačná práca sa zaoberá matematickým modelovaním transesterifikačnej reakcie, resp. kinetikou etanolýzy tukov a olejov a kvantitatívnym popisom tohto reálneho reakčného systému s presahom do riadenia aplikovateľného v priemyselnom merítku. Práca zahŕňa taktiež vývoj alternatívnych metód monitorovania priebehu etanolýzy za účelom získania spätnej väzby pre potreby riadenia.

Práca je multidisciplinárna a pokrýva všetky aspekty procesu od návrhu matematického modelu chemických reakcií cez experimentálnu validáciu a vývoj monitorovacích metód až po návrh riadenia. Dosiahnuté výsledky preukazujú, že navrhnutý model etanolýzy je schopný spoľahlivo predikovať priebeh reakcie, a to nielen vo vsádzkovom, ale aj v prietočnom reaktore.

Napriek dosiahnutým výsledkom sú v práci identifikované oblasti, kde je ešte priestor na zlepšenie, ako napríklad optimalizácia riadiacich stratégií pre presnejšie a robustnejšie riadenie. Časť výsledkov tejto dizertačnej práce už bola publikovaná v impaktovaných časopisoch a ďalšie články sú pripravované k publikácii.

Táto dizertačná práca prináša inovatívne riešenia a metodiky, použiteľné v reálnych priemyselných podmienkach, a zároveň poskytuje nástroje pre ďalší výskum a vývoj v tejto oblasti. Všetky zamýšľané ciele dizertačnej práce sa podarilo splniť - čím, ako autor dúfa, práca prispela k posunu hraníc poznania v oblasti etanolýzy a jej priemyselnej aplikácie.

## ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Biofuels - Renewable energy - European Commission. [https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biofuels\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biofuels_en).
- [2] Five reasons Europe needs to do better on biofuels – POLITICO. <https://www.politico.eu/sponsored-content/five-reasons-europe-needs-to-do-better-on-biofuels/>.
- [3] A. Sarin. *Biodiesel - Production and Properties*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2012.
- [4] H. Schobert. *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge University Press, 2013.
- [5] J. P. Corriou. *Process Control*. Springer London, London, 2004.
- [6] T. Issariyakul and A. K. Dalai. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. *Can. J. Chem. Eng.*, 90:342, 2012.
- [7] E. G. Shay. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Bio-mass Bioenergy*, 4:227, 1993.
- [8] S. Singh and D. Singh. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 14:200, 2010.
- [9] G. D. Saravacos, S. N. Marousis, and G. S. Raouzeos. Effect of ethyl oleate on the rate of air-drying of foods. *Journal of Food Engineering*, 7(4):263–270, jan 1988.
- [10] Apparent Canola Oil Wetter 840 - Apparent Ag. <https://apparentag.com.au/product/apparent-canola-oil-wetter/>.
- [11] Coating compositions containing methyl/ethyl esters and methods of using same. <https://patents.justia.com/patent/6514331/>.

- [12] R. C. Bookstaff, S. PaiBir, S. S. Bharaj, G. R. Kelm, R. M. Kulick, T. K. Balm, and J. V. Murray. The safety of the use of ethyl oleate in food is supported by metabolism data in rats and clinical safety data in humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 37(1):133–148, feb 2003.
- [13] J. Van Gerpen. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10):1097–1107, 2005.
- [14] R. C. M. dos Santos, P. C. Gurgel, N. S. Pereira, R. A. Breves, P. R. R. de Matos, L. P. Silva, M. J. A. Sales, and R. de V. V. Lopes. Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis. *Fuel*, 259(September 2019), 2020.
- [15] L. Coniglio, H. Bennadji, P. A. Glaude, O. Herbinet, and F. Billaud. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling-Advances and future refinements. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4):340–382, 2013.
- [16] R Sathish K. and P. Sanad Thurakkal Puthan. Optimization of ethyl ester production from arachis hypogaea oil. *Energy Reports*, 5:658–665, 2019.
- [17] J. Chen, X. Bian, G. Rapp, J. Lang, A. Montoya, R. Trethowan, B. Bouyssiére, J. F. Portha, J. N. Jaubert, P. Pratt, and L. Coniglio. From ethyl biodiesel to biolubricants: Options for an Indian mustard integrated bio-refinery toward a green and circular economy. 2019.
- [18] P. A. Leggieri, M. Senra, and L. Soh. Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives. 2018.
- [19] A. N. Phan and T. M. Phan. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, 87(17-18):3490–3496, dec 2008.
- [20] R. Priambodo, T. C. Chen, M. C. Lu, A. Gedanken, J. D. Liao, and Y. H. Huang. Novel Technology for Bio-diesel Production from Cooking and Waste Cooking Oil by Microwave Irradiation. *Energy Procedia*, 75:84–91, aug 2015.

- [21] J. F.O. Granjo, B. P.M. Duarte, and N. M.C. Oliveira. Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment. *Energy*, 129:273–291, jun 2017.
- [22] Y. Zhang, M. A. Dubé, D. D. McLean, and M. Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1):1–16, 2003.
- [23] B. Changmai, C. Vanlalveni, A. P. Ingle, R. Bhagat, and L. Rokhum. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC Advances*, 10(68):41625–41679, nov 2020.
- [24] A. A. Kiss and C. S. Bildea. A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(7):861–879, jul 2012.
- [25] J. A. Weinfeld, S. A. Owens, and R. B. Eldridge. Reactive dividing wall columns: A comprehensive review. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 123:20–33, jan 2018.
- [26] F. S. Mjalli, L. K. San, K. C. Yin, and M. A. Hussain. Dynamics and Control of a Biodiesel Transesterification Reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 32(1):13–26, jan 2009.
- [27] H. Shi, D. Wang, D. Yuan, and T. Wang. Two-layer predictive control of a continuous biodiesel transesterification reactor. *Journal of Applied Mathematics*, 2013.
- [28] N. Aziz and I. M. Mujtaba. Optimal operation policies in batch reactors. *Chemical Engineering Journal*, 85(2-3):313–325, 2002.
- [29] P. T. Benavides and U. Diwekar. Optimal control of biodiesel production in a batch reactor: Part I: Deterministic control. *Fuel*, 94:211–217, apr 2012.
- [30] P. T. Benavides and U. Diwekar. Studying various optimal control problems in biodiesel production in a batch reactor under uncertainty. *Fuel*, 103:585–592, jan 2013.



- 
- [31] R. Kern and Y. Shastri. Advanced control with parameter estimation of batch transesterification reactor. *Journal of Process Control*, 33:127–139, sep 2015.
- [32] European Committee for Standardization. CEN - EN 14214: Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods. 2012.
- [33] ASTM D6751-15c. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. *ASTM International*, 2010.
- [34] G. Knothe. Analyzing biodiesel: Standards and other methods, oct 2006.
- [35] G. Knothe. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 44(2):193–200, 2001.
- [36] M. Mittelbach. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. In *Bioresource Technology*, volume 56, pages 7–11. Elsevier Science Ltd, 1996.
- [37] M. Mittelbach. Biodiesel biodiesel. *Renewable Energy Systems*, pages 27–44, 2013.
- [38] European Committee for Standardization. CEN - EN 14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. 2004.
- [39] European Committee for Standardization. CEN - EN 14105: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents. 2011.
- [40] B. Freedman, R. O. Butterfield, and E. H. Pryde. Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10):1375–1380, oct 1986.
- [41] ASTM D6584. Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides , Total Diglycerides , Total Triglycerides , and Free and Total

- Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography 1. *Annual Book of ASTM Standards*, 2011.
- [42] L. Šánek, J. Pecha, and K. Kolomazník. Simultaneous determination of main reaction components in the reaction mixture during biodiesel production. *Journal of Separation Science*, 36(6):1029–1036, mar 2013.
- [43] H. Nouredini and D. Zhu. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74:1457, 1997.
- [44] M. Holčapek, P. Jandera, J. Fischer, and B. Prokeš. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. *Journal of Chromatography A*, 858(1):13–31, oct 1999.
- [45] M. J. Haas, A. J. McAloon, W. C. Yee, and T. A. Foglia. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, 97(4):671–678, mar 2006.
- [46] M. B. Syed. Analysis of biodiesel by high performance liquid chromatography using refractive index detector. *MethodsX*, 4:256–259, jan 2017.
- [47] M. Kamiński, E. Gilgenast, A. Przyjazny, and G. Romanik. Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1122(1-2):153–160, jul 2006.
- [48] L. F. P. Brandão, J. W. B. Braga, and P. A. Z. Suarez. Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods. *Journal of Chromatography A*, 1225:150–157, feb 2012.
- [49] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, and G. Knothe. Biodiesel Analytical Methods August 2002 - January 2004. *Nrel/Sr-510-36240*, (July 2004):100, 2004.

- [50] M. A. Hanif, S. Nisar, M. N. Akhtar, N. Nisar, and N. Rashid. Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review. *International Journal of Energy Research*, 42(6):2070–2083, 2018.
- [51] G. Gelbard, O. Brès, R. M. Vargas, F. Vielfaure, and U. F. Schuchardt.  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(10):1239–1241, oct 1995.
- [52] T. Dimmig, W. Radig, and C. Knoll.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy for determination of conversion and reaction kinetics of transesterification of triglyceride to methylester. *Berlin: Verlag Technik GmbH, 1949 . . .*, 1999.
- [53] G. Knothe. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(10):1025–1028, 2001.
- [54] L. A. Anderson and A. K. Franz. Real-time monitoring of transesterification by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy: Catalyst comparison and improved calculation for biodiesel conversion. *Energy and Fuels*, 26(10):6404–6410, oct 2012.
- [55] L. F. Cabeça, L. V. Marconcini, G. P. Mambrini, R. B.V. Azeredo, and L. A. Colnago. Monitoring the transesterification reaction used in biodiesel production, with a low cost unilateral nuclear magnetic resonance sensor. *Energy and Fuels*, 25(6):2696–2701, jun 2011.
- [56] M. Morgenstern, J. Cline, S. Meyer, and S. Cataldo. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR). *Energy and Fuels*, 20(4):1350–1353, jul 2006.
- [57] P. R. Costa Neto, M. S. Balparada Caro, L. M. Mazzuco, and M. da G. Nascimento. Quantification of soybean oil ethanolysis with  $^1\text{H}$  NMR. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(12):1111–1114, dec 2004.

- [58] D. Galvan, L. M. de Aguiar, J. J. R. Rohwedder, D. Borsato, and M. H. M. Killner. Online monitoring of transesterification reaction by medium-resolution benchtop  $^1\text{H}$  NMR and NIR spectroscopy. *Fuel Processing Technology*, 208:106511, nov 2020.
- [59] G. Knothe. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(7):795–800, 1999.
- [60] G. Knothe. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(5):489–493, 2000.
- [61] R. Richard, B. Dubreuil, S. Thiebaud-Roux, and L. Prat. On-line monitoring of the transesterification reaction carried out in microreactors using near infrared spectroscopy. *Fuel*, 104:318–325, 2013.
- [62] S. M. De Lima, B. F. A. Silva, D. V. Pontes, C. F. Pereira, L. Stragevitch, and M. F. Pimentel. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. *Fuel*, 115:46–53, jan 2014.
- [63] P. Felizardo, P. Baptista, M. S. Uva, J. C. Menezes, and M. J. Neiva Correia. Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15(2):97–105, 2007.
- [64] G. F. Zagonel, P. Peralta-Zamora, and L. P. Ramos. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, 63(4):1021–1025, 2004.
- [65] N. N. Mahamuni and Y. G. Adewuyi. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel- biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy and Fuels*, 23(7):3773–3782, jul 2009.
- [66] N. G. Siatis, A. C. Kimbaris, C. S. Pappas, P. A. Tarantilis, and M. G. Polissiou. Improvement of biodiesel production based on the application of

- ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(1):53–57, jan 2006.
- [67] M. F. Ortega, D. Donoso, H. Bousbaa, D. Bolonio, R. Ballesteros, M. J. García-Martínez, M. Lapuerta, and L. Canoira. Optimized Production of Fatty Acid Ethyl Esters (FAEE) from Waste Frying Oil by Response Surface Methodology. *Waste and Biomass Valorization*, 12(5):2303–2310, may 2021.
- [68] T. Izida, L. Bussler, J. R. Silva, L. H.C. Andrade, E. Simionatto, E. L. Simionatto, D. R. Scharf, and S. M. Lima. On-line in situ monitoring of the soybean oil and ethanol transesterification reaction by fluorescence spectroscopy. *Fuel*, 145:109–115, apr 2015.
- [69] T. Izida, J. R. Silva, L. H.C. Andrade, E. Simionatto, E. L. Simionatto, D. R. Scharf, and S. M. Lima. Modeling transesterification reaction kinetics using fluorescence spectroscopy to interpret biodiesel production. *Chemical Engineering Science*, 211:115292, jan 2020.
- [70] G. F. Ghesti, J. L. De Macedo, V. S. Braga, A. T.C.P. De Souza, V. C.I. Parente, E. S. Figuerêdo, I. S. Resck, J. A. Dias, and S. C.L. Dias. Application of Raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(7):597–601, jul 2006.
- [71] G. F. Ghesti, J. L. de Macedo, I. S. Resck, J. A. Dias, and S. C. L. Dias. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with <sup>1</sup>H NMR spectroscopy methods. *Energy and Fuels*, 21(5):2475–2480, sep 2007.
- [72] P. De Filippis, C. Giavarini, M. Scarsella, and M. Sorrentino. Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(11):1399–1404, nov 1995.
- [73] R. Ghanei, G. R. Moradi, R. Taherpourkalantari, and E. Arjmandzadeh. Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil

- to biodiesel as an approach to predict reaction progress. *Fuel Processing Technology*, 92(8):1593–1598, 2011.
- [74] L. R.S. Kanda, C. I. Yamamoto, A. R. Lopes, F. A. P. Voll, M. L. Corazza, and F. Wypych. Density, refractive index and viscosity as content monitoring tool of acylglycerols and fatty acid methyl esters in the transesterification of soybean oil. *Analytical Methods*, 8(28):5619–5627, jul 2016.
- [75] N.M.C. Talavera-Prieto, A.G.M. Ferreira, R.J. Moreira, and A.T.G. Portugal. Monitoring of the transesterification reaction by continuous off-line density measurements. *Fuel*, 264, 2020.
- [76] T. Rachmanto, D. Allanson, C. Matthews, and I. Jenkinson. Monitoring of Biodiesel Transesterification Process Using Impedance Measurement. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, 2(4):265–271, nov 2014.
- [77] S. Zabala, G. Arzamendi, I. Reyero, and L.M. Gandía. Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements. *Fuel*, 121(2014):157–164, 2014.
- [78] X. Wenlei and L. Haitao. Hydroxyl content and refractive index determinations on transesterified soybean oil. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10):869–872, 2006.
- [79] R.C.R. Santos, R. B. Vieira, and A. Valentini. Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. *Microchemical Journal*, 109:46–50, 2013.
- [80] D. M. S. Co, N. T. Bugtai, L. F. Razon, and R. F. Pobre. Development of an online refractive index monitoring system to detect the end point of transesterification reaction. In *8th International Conference on Humanoid, Nanotechnology, Information Technology, Communication and Control, Environment and Management, HNICEM 2015*. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., jan 2016.

- [81] M. Tubino, J. G. R. Junior, and G. F. Bauerfeldt. Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study. *Fuel*, 125:164–172, 2014.
- [82] M. Tubino, J. G. Rocha, and G. F. Bauerfeldt. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. *Catalysis Communications*, 75:6–12, 2016.
- [83] A. S.R. Brásio, A. Romanenko, J. Leal, L. O. Santos, and N. C.P. Fernandes. Nonlinear model predictive control of biodiesel production via transesterification of used vegetable oils. *Journal of Process Control*, 23(10):1471–1479, 2013.
- [84] A. S.R. Brásio, A. Romanenko, N. C.P. Fernandes, and L. O. Santos. First principle modeling and predictive control of a continuous biodiesel plant. *Journal of Process Control*, 47:11–21, 2016.
- [85] J. H. Lee. Model predictive control: Review of the three decades of development. *International Journal of Control, Automation and Systems 2011* 9:3, 9(3):415–424, jun 2011.
- [86] F. S. Mjalli and M. A. Hussain. Approximate predictive versus self-tuning adaptive control strategies of biodiesel reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(24):11034–11047, 2009.
- [87] Y. K. Ho, F. S. Mjalli, and H. K. Yeoh. Multivariable adaptive predictive model based control of a biodiesel transesterification reactor, 2010.
- [88] S. Senkam. Kinetic Models to Predict and Control Minor Constituents in Process Reactions. *Industrial Environmental Chemistry*, pages 45–64, 1992.
- [89] D. Darnoko and M. Cheryan. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77:1263, 2000.
- [90] J. Pecha, L. Šánek, T. Fürst, and K. Kolomazník. A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides. *Chemical Engineering Journal*, 288:680–688, 2016.

- [91] M. Gan, D. Pan, L. Ma, E. Yue, and J. Hong. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$  Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(1):83–87, 2009.
- [92] A. R.K. Gollakota, V. Volli, and C. M. Shu. Transesterification of waste cooking oil using pyrolysis residue supported eggshell catalyst. *Science of the Total Environment*, 661:316–325, 2019.
- [93] K. Komers, F. Skopal, R. Stloukal, and J. Machek. Kinetics and mechanism of the  $\text{KOH}$ -catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104:728, 2002.
- [94] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, and A. Esteban. Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:5447, 2005.
- [95] M. E. Bambase, N. Nakamura, J. Tanaka, and M. Matsumura. Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 82:273, 2007.
- [96] O. S. Stamenković, Z. B. Todorović, M. L. Lazić, V. B. Veljković, and D. U. Skala. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresour. Technol.*, 99:1131, 2008.
- [97] A. V. Marjanović, O. S. Stamenković, Z. B. Todorović, M. L. Lazić, and V. B. Veljković. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, 89:665, 2010.
- [98] A. Velickovic, J. Avramovic, O. Stamenkovic, and V. Veljkovic. Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using  $\text{CaO}$  as catalyst. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22(4):409–418, 2016.
- [99] I. Reyero, G. Arzamendi, S. Zabala, and L. M. Gandía. Kinetics of the  $\text{NaOH}$ -catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Process. Technol.*, 129:147, 2015.
- [100] S. Shahla, G. C. Ngoh, and R. Yusoff. The evaluation of various kinetic models for base-catalyzed ethanolysis of palm oil. *Bioresource Technology*, 104:1–5, 2012.



- [101] C. F. Torres, T. Fornari, D. Tenllado, F. J. Señoráns, and G. Reglero. A predictive kinetic study of lipase-catalyzed ethanolysis reactions for the optimal reutilization of the biocatalyst. *Biochemical Engineering Journal*, 42(2):105–110, 2008.
- [102] L. Vázquez, O. Fernandez, R. M. Blanco, F. J. Señoráns, G. Reglero, and C. F. Torres. A kinetic study of the lipase-catalyzed ethanolysis of two short-chain triradylglycerols: Alkylglycerols vs. triacylglycerols. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 64(1-2):101–106, 2010.
- [103] M. R. Shahbazi, B. Khoshandam, M. Nasiri, and M. Ghazvini. Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of malaysian rbd palm oil—characterization, kinetics model. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43:504, 2012.
- [104] R. Melgosa, M. Teresa Sanz, Á. G. Solaesa, E. De Paz, S. Beltrán, and D. L. Lamas. Supercritical carbon dioxide as solvent in the lipase-catalyzed ethanolysis of fish oil: Kinetic study. *Journal of CO2 Utilization*, 17:170–179, 2017.
- [105] K. Kolomaznik, K. Klein, V. Vasek, D. Janacova, M. Jelinek, M. Uhlirova, and Mynarik A. Method for biodiesel production from the fats and oils. 2009.
- [106] B. Likozar and J. Levec. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Process. Technol.*, 122:30, 2014.
- [107] B. Likozar and J. Levec. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Appl. Energy*, 123:108, 2014.
- [108] K. Kolomazník. *Modelování zpracovatelských procesů*. VUT, Brno, 1. vyd. edition, 1990.

- [109] Determine System Stiffness - MATLAB & Simulink. <https://www.mathworks.com/help/physmod/simscape/ug/determine-system-stiffness.html>.
- [110] Stiff Differential Equations - MATLAB & Simulink. <https://www.mathworks.com/company/newsletters/articles/stiff-differential-equations.html>.
- [111] Solve Stiff ODEs - MATLAB & Simulink. <https://www.mathworks.com/help/matlab/math/solve-stiff-odes.html>.
- [112] V. Šátek. *Analýza stiff soustav diferenciálních rovnic*. PhD thesis, VUT Brno, 2012.
- [113] Linear Models — scikit-learn documentation. [https://scikit-learn.org/stable/modules/linear\\_model.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/linear_model.html).
- [114] Cross decomposition — scikit-learn documentation. [https://scikit-learn.org/stable/modules/cross\\_decomposition.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/cross_decomposition.html).
- [115] Metrics and scoring: quantifying the quality of predictions — scikit-learn documentation. [https://scikit-learn.org/stable/modules/model\\_evaluation.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/model_evaluation.html).
- [116] Linear or rank correlation - MATLAB corr. <https://www.mathworks.com/help/stats/corr.html>.
- [117] Correlation coefficients - MATLAB corrcoef. <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/corrcoef.html>.
- [118] Coefficient of Determination (R-Squared) - MATLAB Simulink. <https://www.mathworks.com/help/stats/coefficient-of-determination-r-squared.html>.
- [119] Root mean square error between arrays - MATLAB rmse. <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/rmse.html>.
- [120] Tune PID controllers - MATLAB. <https://www.mathworks.com/help/control/ref/pidtuneapp.html>.

- [121] Analyze Design in PID Tuner - MATLAB Simulink. <https://www.mathworks.com/help/slcontrol/ug/analyze-the-design-in-the-pid-tuner.html>.
- [122] PID Controller Tuning in Simulink - MATLAB Simulink. <https://www.mathworks.com/help/slcontrol/ug/automated-tuning-of-simulink-pid-controller-block.html>.
- [123] Continuous-time or discrete-time PID controller - Simulink. <https://www.mathworks.com/help/simulink/slref/pidcontroller.html>.
- [124] Design and simulate model predictive controllers - MATLAB. <https://www.mathworks.com/help/mpc/ref/mpcdesigner-app.html>.
- [125] Simulate model predictive controller - Simulink. <https://www.mathworks.com/help/mpc/ref/mpccontroller.html>.
- [126] M. Rosset and O. W. Perez-Lopez. FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst. *Vibrational Spectroscopy*, 105:102990, nov 2019.
- [127] P. Mwenge and T. Seodigeng. In situ Real-Time Multivariate Analysis of Methanolysis Monitoring of Sunflower Oil Using FTIR. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 14(5):136–148, apr 2020.
- [128] T. Hakkarainen, E. Mikkola, J. Laperre, F. Gensous, P. Fardell, Y. Le Tallec, C. Baiocchi, K. Paul, M. Simonson, C. Deleu, and E. Metcalfe. Smoke gas analysis by Fourier transform infrared spectroscopy - summary of the SAFIR project results. *Fire and Materials*, 24(2):101–112, 2000.
- [129] J. Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pages 1–23, 2000.
- [130] B. Smith. The C=O Bond, Part VI: Esters and the Rule of Three. <https://www.spectroscopyonline.com/view/co-bond-part-vi-esters-and-rule-three>.

- [131] M. G. Trevisan, C. M. Garcia, U. Schuchardt, and R. J. Poppi. Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR. *Talanta*, 74(4):971–976, jan 2008.
- [132] S. N. Rabelo, V. P. Ferraz, L. S. Oliveira, and A. S. Franca. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(12):964–969, 2015.

## ZOZNAM OBRÁZKOV

2.1	Postupné kroky Transesterifikácie . . . . .	10
4.1	Schématické zobrazenie prietochného reaktora s dvomi vstupmi a zapojením FTIR monitorovacieho systému . . . . .	29
4.2	MATLAB bloky vytvorené v prostredí Simulink . . . . .	35
4.3	Schéma v prostredí Simulink použitá pri návrhu a simulácii riadenia prietochného reaktora pomocou PID regulátora . . . . .	37
4.4	Schéma v prostredí Simulink použitá pri návrhu a simulácii riadenia prietochného reaktora pomocou MPC regulátora . . . . .	39
5.1	Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 40°C, 0.25 % hm. NaOH voči oleju . . . . .	43
5.2	Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 50°C, 0.50 % hm. NaOH voči oleju . . . . .	44
5.3	Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 50°C, 1.00 % hm. NaOH voči oleju . . . . .	44
5.4	Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiar) - Teplota 60°C, 0.50 % hm. NaOH voči oleju . . . . .	45
5.5	Simulácia transesterifikácie vo vsádzkovom reaktore pri rôznych reakčných podmienkach . . . . .	46
5.6	Priebeh reakcie v prietochnom reaktore s objemom 650 mL pri zmenách prietoku reakčnej zmesi pri teplote 50 °C . . . . .	48
5.7	Statická charakteristika prietochného reaktora s objemom 650 mL s prietokom reakčnej zmesi pri teplote 50 °C . . . . .	49
5.8	Priebeh reakcie v prietochnom reaktore s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi - pri zmenách prietoku roztoku katalyzátora - systém iniciovaný s nezreagovanou reakčnou zmesou v reaktore pri teplote 50 °C . . . . .	51
5.9	Priebeh reakcie v prietochnom reaktore s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi - pri zmenách prietokov - systém iniciovaný so zreagovanou reakčnou zmesou v reaktore pri teplote 50 °C . . . . .	52

5.10	Statická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi pri teplote 50 °C . . . . .	53
5.11	Dynamická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL pre skokové zmeny prietoku V1 . . . . .	54
5.12	Dynamická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL pre skokové zmeny prietoku V2 . . . . .	55
5.13	Dynamická charakteristika prietochného reaktoru s objemom 650 mL pre skokové zmeny teploty . . . . .	56
5.14	Porovnanie troch metód prípravy vzoriek: závislosť hodnoty indexu lomu na konverzií získanej pomocou GC . . . . .	58
5.15	Kalibrácia a validácia metódy na monitorovanie etanolýzy pomocou indexu lomu . . . . .	59
5.16	Monitorovanie konverzie reakcie - poloprevádzkový experiment (50°C, 0.5% hm. NaOH voči oleju) a laboratórny experiment (40°C, 0.1% hm. NaOH voči oleju) . . . . .	60
5.17	Priebeh reakcie - vodivosť v reaktore a výsledky analýz odobraných vzoriek v čase . . . . .	61
5.18	Korelácia vodivosti s obsahom voľnej báze, obsahom mydiel a konverziou po úvodnom experimente . . . . .	62
5.19	GC analýza priebehu reakcie - 40°C, 0.25% hm. NaOH voči oleju - koncentrácie jednotlivých zložiek reakčnej zmesi a vypočítaný obsah FAEE v čase . . . . .	63
5.20	Ukážka priebehu reakcii pri rôznych podmienkach - použitie interpolácie mechanizmom reakčnej kinetiky n-tého rádu . . . . .	64
5.21	Ukážka surových FTIR spektier reakčnej zmesi v priebehu reakcie - 3D surface plot . . . . .	65
5.22	Ukážka surových FTIR spektier reakčnej zmesi dvoch rôznych reakcií . . . . .	66
5.23	Ukážka FTIR spektra vodnej pary z literatúry [128] . . . . .	67
5.24	Korelačná analýza – Porovnanie celej sady dát (červená čiara) vs sada dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii (modrá čiara) . . . . .	68

---

5.25	Korelačná analýza – Porovnanie použitia surových spektier (modrá čiara) vs derivácie spektier (zelená čiara) pre sadu dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii . . . . .	69
5.26	Trénovanie a testovanie metódy PLS s 10 komponentami pomocou spektier . . . . .	69
5.27	Závislosť RMSE na počte použitých komponentov (PLS) a regiónov (MLR) . . . . .	70
5.28	Porovnanie monitorovania pomocou offline GC metódy s online FTIR metódou za použitia regresných modelov PLS/MLR . . .	73
5.29	Reálny prietochný systém použitý pri experimentoch . . . . .	74
5.30	Experiment prebiehajúci v prietochnom reaktore - Predikcia modelu vs reálne meranie pomocou GC a FTIR pri skokových zmenách prietokov . . . . .	75
5.31	Experiment prebiehajúci v prietochnom reaktore - Predikcia modelu vs reálne meranie pomocou GC a FTIR pri skokových zmenách prietokov . . . . .	76
5.32	Simulácia riadenie prietochného reaktoru pomocou PID regulátora - tri rôzne nastavenia parametrov regulátora . . . . .	79
5.33	Simulácia riadenie prietochného reaktoru pomocou MPC regulátora - tri rôzne nastavenia regulátora . . . . .	80
5.34	Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - vplyv poruchy - zmena koncentrácie katalyzátora v zásobnom roztoku . . . . .	82
5.35	Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - vplyv poruchy - namiešaný zásobný roztok oleja bez etanolu . . . . .	83
5.36	Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - postupná zmena teploty v reaktore . . . . .	84
5.37	Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - skoková zmena teploty v reaktore . . . . .	85

5.38	Porovnanie simulácií riadenia prietochného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - šum na výstupe monitorovacieho systému . . . . .	86
C.1	Trénovanie a testovanie metódy MLR s použitím 4 a 7 regiónov (vlnočtov) z čistých neupravených spektier . . . . .	132
C.2	Trénovanie a testovanie metódy MLR s použitím 1 a 9 regiónov (vlnočtov) z derivácie spektier . . . . .	133



**ZOZNAM TABULIEK**

4.1	Zloženie vstupného prietoku $\dot{V}$ . . . . .	22
4.2	Zloženie vstupných prietokov $\dot{V}_1$ a $\dot{V}_2$ . . . . .	23
4.3	Počiatkové podmienky systému použité pri simuláciach . . . . .	36
5.1	Základné nastavenie váh pre jednotlivé zložky . . . . .	41
5.2	Výsledky optimalizácie parametrov navrhnutých modelov . . . . .	42
5.3	Získané parametre modelu s najmenšou priemernou odchýlkou . . . . .	43
5.4	Regresná analýza metód prípravy vzoriek . . . . .	58
5.5	Korelácia vybraných parametrov s RI . . . . .	59
5.6	Zhrnutie výsledkov použitých regresných metód . . . . .	71

## ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

skratka	popis
TG	Triglycerid
DG	Diglycerid
MG	Monoglycerid
G	Glycerin
FAEE	Fatty Acid Ethyl Ester, etyl ester mastej kyseliny
CAT	Catalyst, katalyzátor
SOAP	mydlo
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor, prietochný miešaný reaktor
MPC	Model predictive control, prediktívne riadenie s modelom
GPC	Generalized Predictive Control, generalizované prediktívne riadenie
ODE	Ordinary Differential Equation, obyčajná diferenciálna rovnica
GC	Gas Chromatography, plynová chromatografia
RI	Refractive Index, index lomu
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou,
PLS	Partial Least Squares,
SLR	Simple Linear Regression, jednoduchá lineárna regresia
MLR	Multiple Linear Regression, viacnásobná lineárna regresia
RMSE	Root Mean Squared Error, priemerná štvorcová reziduálna odchýlka,
RSD	Relative Standard Deviation, relatívna štandardná odchýlka

## ZOZNAM PRÍLOH

- PŘÍLOHA A: Realizácia modelov - skripty v MATLAB-e  
PŘÍLOHA B: Vstupné dáta a priebeh optimalizácie  
PŘÍLOHA C: Testované regresné metódy

## PŘÍLOHA A: REALIZÁCIA MODELOV - SKRIPTY V MATLAB-E

### Navrhnuté kinetické modely etanolýzy

#### 01 - hydroEtOHlyza\_ oneway\_ OneSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_ oneway_ OneSoapParam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;               % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG -> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(5,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%      DG -> MG
r2 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(5,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%      MG -> G
r3 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(5,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(5,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(5,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(5,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;           % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;    % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;        % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;   % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;    % CAT
```

## 02 - hydroEtOHlyza\_ oneway\_ OneSoapParam\_ Repararam

```
function dy = hydroEtOHlyza_ oneway_ OneSoapParam_ Repararam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;      % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;                % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
Tref= 50 + 273.15;
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG  ->  DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%      DG  ->  MG
r2 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%      MG  ->  G
r3 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```

### 03 - hydroEtOHlyza\_twoway\_OneSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_twoway_OneSoapParam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;              % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG <-> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(1)^2 * y(4) + ...
      + p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(5);
%%%      DG <-> MG
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(4) + ...
      + p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(5);
%%%      MG <-> G
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(4) + ...
      + p(6,1) * exp(-p(6,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(6)^2 * y(5);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;        % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;   % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;    % CAT
```

## 04 - hydroEtOHlyza\_twoway\_OneSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_twoway_OneSoapParam_Reparam(t,y,p,teplota)
```

```
T = teplota + 273.15; % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]  
R = 8.314; % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
```

```
Tref= 50 + 273.15;
```

```
p=abs(p);
```

```
dy = zeros(8,1);
```

```
%%% TG <-> DG
```

```
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,1)) * y(1)^2 * y(4) +  
+ p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(5);
```

```
%%% DG <-> MG
```

```
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(4) +  
+ p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(5);
```

```
%%% MG <-> G
```

```
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(4) +  
+ p(6,1) * exp(-p(6,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,1)) * y(6)^2 * y(5);
```

```
%%% zmydelnenie TG
```

```
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,2)) * y(1)^2;
```

```
%%% zmydelnenie DG
```

```
r5 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,2)) * y(2)^2;
```

```
%%% zmydelnenie MG
```

```
r6 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(8,2)) * y(3)^2;
```

```
dy(1) = r1 + r4; % TG
```

```
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
```

```
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
```

```
dy(4) = r1 + r2 + r3; % EtOH
```

```
dy(5) = - r1 - r2 - r3; % FAEE
```

```
dy(6) = - r3 - r6; % G
```

```
dy(7) = - r4 - r5 - r6; % SOAP
```

```
dy(8) = r4 + r5 + r6; % CAT
```

## 05 - hydroEtOHlyza\_ oneway\_ MoreSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_ oneway_ MoreSoapParam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;              % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%          TG -> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(7,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%          DG -> MG
r2 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(7,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%          MG -> G
r3 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(7,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%          zmydelnenie TG
r4 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(7,2)) * y(1)^2;
%%%          zmydelnenie DG
r5 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)/R/T) * (y(8)^p(7,2)) * y(2)^2;
%%%          zmydelnenie MG
r6 = - p(6,1) * exp(-p(6,2)/R/T) * (y(8)^p(7,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```



## 06 - hydroEtOHlyza\_oneway\_MoreSoapParam\_Reparam

```
function dy = hydroEtOHlyza_oneway_MoreSoapParam_Reparam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;      % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;                % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
Tref= 50 + 273.15;
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG  ->  DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%      DG  ->  MG
r2 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%      MG  ->  G
r3 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(6,1) * exp(-p(6,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(7,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;    % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;        % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;    % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;     % CAT
```

## 07 - hydroEtOHlyza\_twoway\_MoreSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_twoway_MoreSoapParam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;              % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%          TG <-> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(10,1)) * y(1)^2 * y(4) + ...
      + p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(10,1)) * y(2)^2 * y(5);
%%%          DG <-> MG
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(10,1)) * y(2)^2 * y(4) + ...
      + p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(10,1)) * y(3)^2 * y(5);
%%%          MG <-> G
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)/R/T) * (y(8)^p(10,1)) * y(3)^2 * y(4) + ...
      + p(6,1) * exp(-p(6,2)/R/T) * (y(8)^p(10,1)) * y(6)^2 * y(5);
%%%          zmydelnenie TG
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(10,2)) * y(1)^2;
%%%          zmydelnenie DG
r5 = - p(8,1) * exp(-p(8,2)/R/T) * (y(8)^p(10,2)) * y(2)^2;
%%%          zmydelnenie MG
r6 = - p(9,1) * exp(-p(9,2)/R/T) * (y(8)^p(10,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;        % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;   % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;    % CAT
```

## 08 - hydroEtOHlyza\_twoway\_MoreSoapParam\_Reparam

```
function dy = hydroEtOHlyza_twoway_MoreSoapParam_Reparam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;      % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;                % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
Tref= 50 + 273.15;
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG <-> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,1)) * y(1)^2 * y(4) +
      + p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,1)) * y(2)^2 * y(5);
%%%      DG <-> MG
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,1)) * y(2)^2 * y(4) +
      + p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,1)) * y(3)^2 * y(5);
%%%      MG <-> G
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,1)) * y(3)^2 * y(4) +
      + p(6,1) * exp(-p(6,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,1)) * y(6)^2 * y(5);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(8,1) * exp(-p(8,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(9,1) * exp(-p(9,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(10,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;        % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;   % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;    % CAT
```

## 09 - hydroEtOHlyza\_ onewayOneParam\_ OneSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_ onewayOneParam_ OneSoapParam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;              % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%          TG  ->  DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(3,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%          DG  ->  MG
r2 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(3,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%          MG  ->  G
r3 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(3,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%          zmydelnenie TG
r4 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(3,2)) * y(1)^2;
%%%          zmydelnenie DG
r5 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(3,2)) * y(2)^2;
%%%          zmydelnenie MG
r6 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(3,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```

## 10 - hydroEtOHlyza\_ onewayOneParam\_ OneSoapParam\_ Reparam

```
function dy = hydroEtOHlyza_ onewayOneParam_ OneSoapParam_ Reparam(t,y,p,teplota)
```

```
T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;              % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
Tref= 50 + 273.15;
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG  ->  DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(3,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%      DG  ->  MG
r2 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(3,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%      MG  ->  G
r3 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(3,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(3,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(3,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(3,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```

## 11 - hydroEtOHlyza\_ onewayOneParam\_ MoreSoapParam

```
function dy = hydroEtOHlyza_ onewayOneParam_ MoreSoapParam(t,y,p,teplota)
```

```
T = teplota + 273.15;    % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;              % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);
```

```
%%%      TG -> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(5,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%      DG -> MG
r2 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(5,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%      MG -> G
r3 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(5,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(5,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(5,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(5,2)) * y(3)^2;
```

```
dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;     % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;   % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```

## 12 - hydroEtOHlyza\_onewayOneParam\_MoreSoapParam\_Reparam

```
function dy = hydroEtOHlyza_onewayOneParam_MoreSoapParam_Reparam(t,y,p,teplota)

T = teplota + 273.15;      % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R = 8.314;                % univerzalna plynova konstanta [J/(K*mol)]
Tref= 50 + 273.15;
p=abs(p);
dy = zeros(8,1);

%%%      TG  ->  DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,1)) * y(1)^2 * y(4);
%%%      DG  ->  MG
r2 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,1)) * y(2)^2 * y(4);
%%%      MG  ->  G
r3 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,1)) * y(3)^2 * y(4);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(2,1) * exp(-p(2,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(4,1) * exp(-p(4,2)*(T-Tref)/R/T/Tref) * (y(8)^p(5,2)) * y(3)^2;

dy(1) =  r1 + r4;          % TG
dy(2) = - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) =  r1 + r2 + r3;    % EtOH
dy(5) = - r1 - r2 - r3;  % FAEE
dy(6) = - r3 - r6;       % G
dy(7) = - r4 - r5 - r6;  % SOAP
dy(8) =  r4 + r5 + r6;   % CAT
```

# Modely etanolýzy v prietočnom reaktore

## Prietočný reaktor s jedným vstupom

```
function dy =
CSTReactorMass(t,y,p,teplota,prietok,objemReaktoru,vstupneKonc)

T      = teplota + 273.15;      % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R      = 8.314;                % univerzalna plynova konst [J/(K*mol)]
dy     = zeros(8,1);

%%%      TG <-> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(1)^2 * y(4) + ...
      + p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(5);
%%%      DG <-> MG
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(4) + ...
      + p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(5);
%%%      MG <-> G
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(4) + ...
      + p(6,1) * exp(-p(6,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(6)^2 * y(5);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(3)^2;

dy(1) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(1)-y(1)) + ...           % TG
      + r1 + r4;
dy(2) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(2)-y(2)) - ...           % DG
      - r1 + r2 - r4 + r5;
dy(3) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(3)-y(3)) - ...           % MG
      - r2 + r3 - r5 + r6;
dy(4) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(4)-y(4)) + ...           % EtOH
      + r1 + r2 + r3;
dy(5) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(5)-y(5)) - ...           % FAEE
      - r1 - r2 - r3;
dy(6) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(6)-y(6)) - ...           % G
      - r3 - r6;
dy(7) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(7)-y(7)) - ...           % SOAP
      - r4 - r5 - r6;
dy(8) = prietok/objemReaktoru*(vstupneKonc(8)-y(8)) + ...           % CAT
      + r4 + r5 + r6;
```



## Prietočný reaktor s dvomi vstupmi

```
function dy =
CSTReactorMassTwoFlows(t,y,p,teplota,prietok,objemReaktoru,vstupneKonc)

T      = teplota + 273.15;      % vstupna teplota je v [°C], musi byt v [K]
R      = 8.314;                % univerzalna plynova konst [J/(K*mol)]
dy     = zeros(8,1);

%%%      TG <-> DG
r1 = - p(1,1) * exp(-p(1,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(1)^2 * y(4) + ...
      + p(2,1) * exp(-p(2,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(5);
%%%      DG <-> MG
r2 = - p(3,1) * exp(-p(3,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(2)^2 * y(4) + ...
      + p(4,1) * exp(-p(4,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(5);
%%%      MG <-> G
r3 = - p(5,1) * exp(-p(5,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(3)^2 * y(4) + ...
      + p(6,1) * exp(-p(6,2)/R/T) * (y(8)^p(8,1)) * y(6)^2 * y(5);
%%%      zmydelnenie TG
r4 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(1)^2;
%%%      zmydelnenie DG
r5 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(2)^2;
%%%      zmydelnenie MG
r6 = - p(7,1) * exp(-p(7,2)/R/T) * (y(8)^p(8,2)) * y(3)^2;

dy(1) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,1)-y(1)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,1)-y(1)) + r1 + r4;          % TG
dy(2) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,2)-y(2)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,2)-y(2)) - r1 + r2 - r4 + r5; % DG
dy(3) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,3)-y(3)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,3)-y(3)) - r2 + r3 - r5 + r6; % MG
dy(4) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,4)-y(4)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,4)-y(4)) + r1 + r2 + r3;    % EtOH
dy(5) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,5)-y(5)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,5)-y(5)) - r1 - r2 - r3;    % FAEE
dy(6) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,6)-y(6)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,6)-y(6)) - r3 - r6;        % G
dy(7) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,7)-y(7)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,7)-y(7)) - r4 - r5 - r6;    % SOAP
dy(8) = prietok(1)/objemReaktoru*(vstupneKonc(1,8)-y(8)) + ...
      + prietok(2)/objemReaktoru*(vstupneKonc(2,8)-y(8)) + r4 + r5 + r6;    % CAT
```



### Dáta - hydrolýza

Čas [min]	SOAP	CAT [mmol/g]	Suma
0.0	0.0021	0.0945	0.0966
3.5	0.0708	0.0179	0.0887
8.0	0.0770	0.0142	0.0912
12.0	0.0783	0.0117	0.0900
21.0	0.0819	0.0080	0.0900
35.0	0.0863	0.0056	0.0918
50.0	0.0879	0.0045	0.0924
80.0	0.0868	0.0019	0.0887
110.0	0.0929	0.0016	0.0946
Priemer			0.0915
RSD [%]			2.92

### Váhy - hydrolýza

0.700	0.700
1.000	1.000
1.000	1.000
1.000	1.000
1.000	1.000
1.000	1.000
1.000	1.000
0.700	0.700
0.500	0.500

# Ukážka priebehu optimalizácie parametrov modelu

Použitý riešiteľ : ode23s

Účelová funkcia : suma vážených štvorcov relatívnych odchýlok

Matematický model kinetiky: hydroEtOHlyza\_twoway\_OneSoapParam

Počet cyklov : 10

Počiatočný odhad parametrov			Finálny odhad parametrov		
R	$k_{inf}$	Ea	R	$k_{inf}$	Ea
R1	1e+08	50000	R1	2.71393e+06	9613.57
R2	100000	50000	R2	2.49701e+07	919639
R3	1e+08	50000	R3	3.36552e+06	32760.1
R4	100000	50000	R4	1.57725e+07	919772
R5	1e+08	50000	R5	2.83447e+07	41484.7
R6	100000	50000	R6	2.09244e+06	45319.5
R7	1e+06	50000	R7	1.36108e+06	33857.9
R8	1	1	R8	0.90492	1.24463

## Zhrnutie priebehu hľadania minima účelovej funkcie:

Cyklus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hodnota	135.51	112.19	95.90	93.82	92.70	92.12	92.01	91.54	91.47	91.23

## Odchýlky modelu a dát

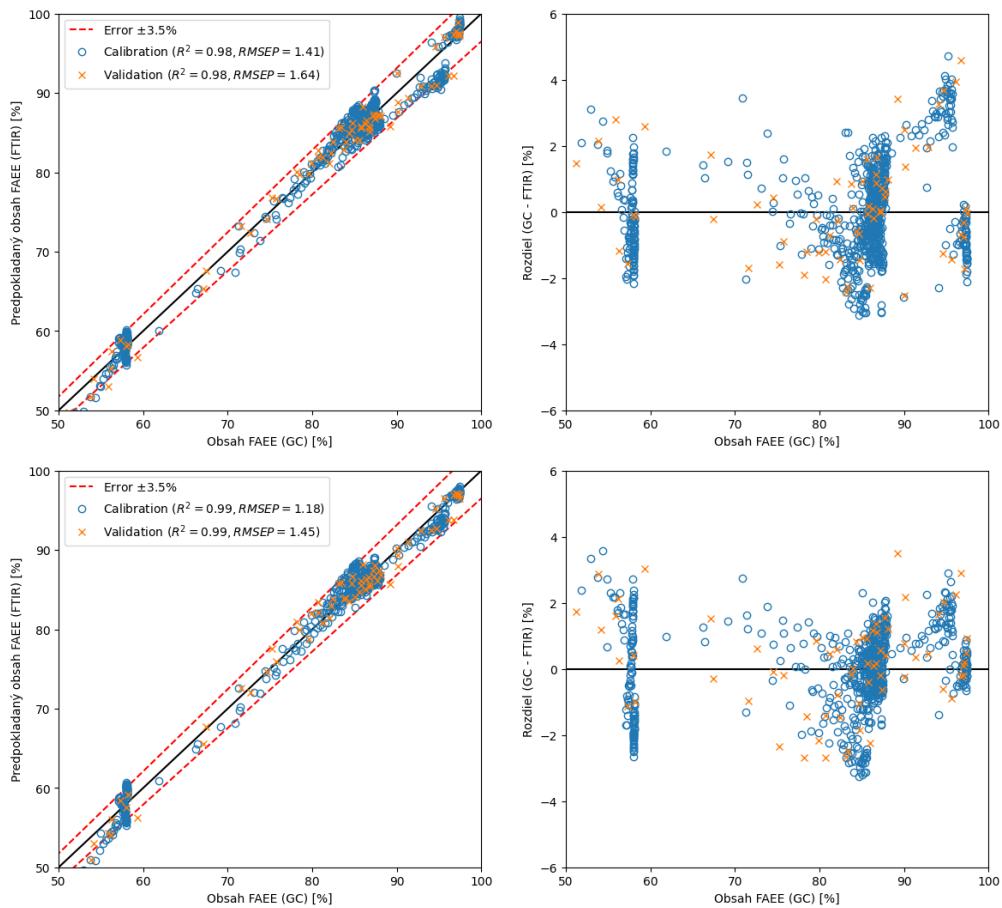
Suma štvorcov absolútnych odchýlok	4.8363
Suma štvorcov relatívnych odchýlok	151.4512
Suma štvorcov vážených absolútnych odchýlok	3.4944
Suma štvorcov vážených relatívnych odchýlok	91.2332
Priemerná odchýlka modelu od experimentu	33.7969%
Priemerná absolútna odchýlka	0.042428 mmol/g

## Prehľad celkových relatívnych odchýlok jednotlivých experimentov

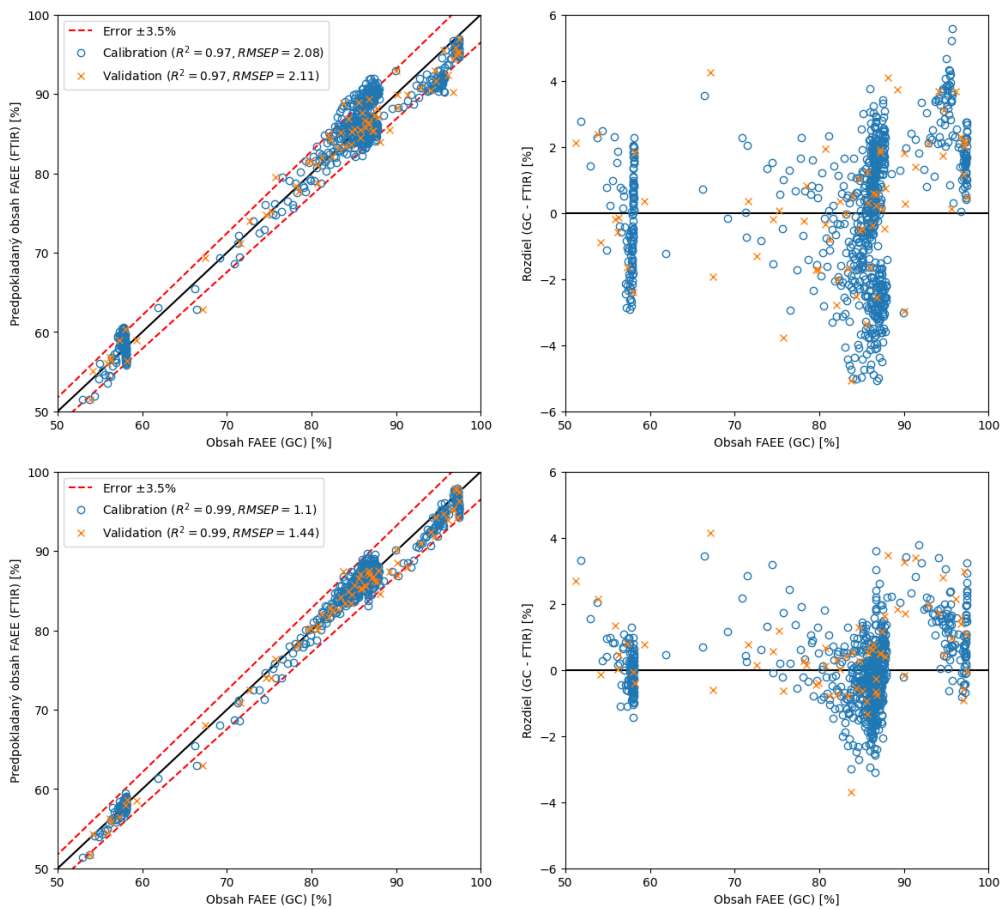
<b>Exp. č.</b>	<b>Suma relativ. odchýlok</b>	<b>Počet exp. bodov</b>	<b>Priemerná odchýlka experimentu</b>
1	2545.87	58	43.8943
2	1838.49	58	31.6982
3	1620.84	58	27.9456
4	2049.1	58	35.3293
5	1613.3	50	32.266
6	2005.01	58	34.5691
7	1709.51	58	29.4743
8	2070.74	58	35.7025
9	2721.09	58	46.9153
10	1754.58	58	30.2513
11	1363.52	58	23.509

## PŘÍLOHA C: TESTOVANÉ REGRESNÉ METÓDY

### Testované regresné metódy - FTIR metóda



Obr. C.1 Trénovanie a testovanie metódy MLR s použitím 4 a 7 regiónov (vlnočtov) z čistých neupravených spektrier



Obr. C.2 Trénovanie a testovanie metódy MLR s použitím 1 a 9 regiónov (vlnočtov) z derivácie spektier

# ŽIVOTOPIS

## Osobné údaje

Meno: Ing. Jakub Husár  
Dátum narodenia: 9.6.1992  
Adresa: Třída Svobody 815, 763 02 Zlín-Malenovice  
Telefón: +420 734 160 710  
E-mail: husar@utb.cz

## Vzdelanie

2017-súčasnosť: Doktorský studijní program  
Automatické řízení a informatika,  
Fakulta aplikované informatiky, UTB ve Zlíně  
2015-2017: Magisterský studijní program  
Automatické řízení a informatika,  
Fakulta aplikované informatiky, UTB ve Zlíně  
2011-2015: Bakalářský studijní program  
Informační a řídicí technologie,  
Fakulta aplikované informatiky, UTB ve Zlíně  
2007-2011: Úplné stredné odborné vzdelanie s maturitou  
Elektrotechnika (slaboprúd – automatizácia),  
Stredná priemyselná škola v Dubnici nad Váhom, SR

## Odborné stáže

09/2022: Odborná stáž - prof. Peter Mizsey  
Environmental and Process Engineering Research Group  
Budapest University of Technology and Economics

## Zamestnania

2017-súčasnosť: Výzkumný projektový pracovník - Junior researcher  
CEBIA-Tech, FAI, UTB ve Zlíně  
2013-2017: Návrh, tvorba a údržba firemného e-commerce  
SELOS s.r.o. Trenčín, SR



## Publikačné aktivity autora

### Články v periodiku (Jimp)

- [P.1] HUSÁR, J., PECHA, J. and ŠÁNEK, L. Development and validation of a simple and reliable alternative method for process monitoring and final product quality control during fatty acid ethyl esters production, In *Talanta (Q1)*. 235, 2021.
- [P.2] ŠÁNEK, L., HUSÁR, J. and PECHA, J. Comprehensive lipid hydrolysis observation in anaerobic digestion, In *Bioresource Technology (D1)*. 394, 2024.
- [P.3] BEDNAŘÍK, M., PATA, V., OVSÍK, M., MIZERA, A., HUSÁR, J., MANAS, M., HANZLIK, J., and KARHÁNKOVÁ, M. The Modification of Useful Injection-Molded Parts' Properties Induced Using High-Energy Radiation, In *Polymers (Q2)*. 450, 2024.

### Články v periodiku (Jsc)

- [P.4] PECHA, J., ŠÁNEK, L., JELÍNEK, M., HUSÁR, J. and KOLOMAZNÍK, K. Mathematical Modelling of a Process-Economic of Protein Hydrolyzate Production from Lupine Flour, In *WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics*. 14, 164-172, 2019.

### Poloprovoz, technológie

- [P.5] PECHA, J., KOLOMAZNÍK, K., PAŠEK, J. and HUSÁR, J. Technologie zpracování keratinových odpadů, 2019.
- [P.6] PECHA, J., MATŮŠŮ, V., HUSÁR, J., KOLOMAZNÍK, K., JELÍNEK, M. and BÍM, L. Technologie hydrolyzy mikrobiální biomasy, 2022.

### Patent

- [P.7] PECHA, J., ŠÁNEK, L., KOLOMAZNÍK, K., HUSÁR, J., GAIDAU, C., STANCA, M., ALEXE, C., BECHERITU, M., HOROIAS, R., CIOINEAG, C., MORARU, M., CALOIANU, V., BÍM, L. and JELÍNEK, M. Způsob výroby pomocného materiálu na bázi Ca, S a N pro hnojení půdy, 2023.

### Články v zborníkoch

- [P.8] HUSÁR, J., PECHA, J., ŠÁNEK, L. and KOLOMAZNÍK, K. Modelling and simulation of a triglyceride alcoholysis reaction, In *PROCEEDINGS OF THE 33RD INTERNATIONAL ECMS CONFERENCE ON MODELLING AND SIMULATION (ECMS 2019)*. 165-171, 2019.

- [P.9] HUSÁR, J., PECHA, J., ŠÁNEK, L. and KOLOMAZNÍK, K. Modelling of the kinetics of transesterification reaction of rapeseed oil with different reactant dosing procedures, In *MATEC Web of Conferences*. 292, 2019.
- [P.10] PECHA, J., ŠÁNEK, L., JELÍNEK, M., HUSÁR, J. and KOLOMAZNÍK, K. Design and development of a process-economic mathematical model of a lupine hydrolysis unit, In *MATEC Web of Conferences*. 292, 2019.
- [P.11] PECHA, J., HUSÁR, J., JELÍNEK, M., ŠÁNEK, L. and KOLOMAZNÍK, K. Optimization of lupine hydrolyzate separation, In *MATEC Web of Conferences*. 292, 2019.
- [P.12] ŠÁNEK, L., PECHA, J., HUSÁR, J. and KOLOMAZNÍK, K. Mathematical modeling of transesterification process kinetics of triglycerides catalyzed by TMAH, In *MATEC Web of Conferences*. 292, 2019.
- [P.13] PECHA, J., HUSÁR, J., KOLOMAZNÍK, K., MATUŠŮ, V. and BAŘINOVÁ, M. Yeasts Hydrolysis for Functional Food Preparation and Waste Valorization, In *SIPS 2022: SUSTAINABLE INDUSTRIAL PROCESSING SUMMIT AND EXHIBITION*, Vol. 5: Kolomazník Intl. Symp / Materials Recycling Processes & Products. 2022.
- [P.14] PECHA, J., ŠÁNEK, L., KOLOMAZNÍK, K., MATUŠŮ, V., HUSÁR, J. and DOSTÁL, V. Complex processing of animal waste fats into valuable products with regard to the economic aspects, In *SIPS 2022: SUSTAINABLE INDUSTRIAL PROCESSING SUMMIT AND EXHIBITION*, Vol. 5: Kolomazník Intl. Symp / Materials Recycling Processes & Products. 2022.
- [P.15] MATUŠŮ, V., PECHA, J., HUSÁR, J., KOLOMAZNÍK, K. and BELTRÁN-PRieto, J.C. Vývoj funkčních potravin hydrolyzou kvasnic s využitím odpadní syrovátky, In *TVIP 2023: Odpadové fórum - odpady a recyklace*. 2023.

### Výskumné správy

- [P.16] PECHA, J., PAŠEK, J., KOLOMAZNÍK, K., HUSÁR, J. and DVOŘÁK, P. Vývoj procesu pro zpracování keratinových i kolagenních odpadů, 2018.
- [P.17] PECHA, J., KOLOMAZNÍK, K., ŠÁNEK, L., ACHBERGEROVÁ, E., HUSÁR, J. and HLÁVKA, S. Research of properties of new auxiliary agents, 2018.
- [P.18] PECHA, J., FÜRST, T., ŽENČÁK, P. and HUSÁR, J. Optimalizace výrobních procesů, 2018.
- [P.19] PECHA, J., ŠÁNEK, L., MIZERA, A. and HUSÁR, J. Vývoj akcelerované metody degradace, 2019.
- [P.20] ŠÁNEK, L., HUSÁR, J. and PECHA, J. Vývoj pomocných látek pro zlepšení vlastností hnojiv, 2023.

### Články odošlané / v přípravě

- [P.21] HUSÁR, J., ŠÁNEK, L. and PECHA, J. Enhancing process control: Novel FTIR-ATR data evaluation for real-time ethanolysis monitoring, Under Review In *Fuel*. (Q1)
- [P.22] HUSÁR, J., ŠÁNEK, L. and PECHA, J. From Rapeseed Oil to Biofuel: Kinetic Study of Ethanolysis and Saponification, in preparation for *Chemical Engineering Journal*. (D1)
- [P.23] HUSÁR, J., ŠÁNEK, L. and PECHA, J. Integrated Process Control in Biodiesel Production: A Focus on Sensitivity Analysis and Optimization, in preparation for *Journal of Process Control*. (Q1)