



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2015



**Szakaszos kémiai reaktor modell alapú optimális
tervezése**

Készítette:

Torgyik Tamás

Témavezető:

Tóth László Richárd

Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki
Intézet
Mérnöki Kar

**Pannon Egyetem
Veszprém**

Szakaszos kémiai reaktor modell alapú optimális tervezése

Készítette: Torgyik Tamás
Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék

Témavezető: Tóth László Richárd tanársegéd

A vegyipar egyik legfontosabb műveleti egysége a reaktor, ahol a kémiai átalakítás zajlik. A reaktorok optimális tervezése egy érdekes és számos kihívást tartogató terület. Szakaszos reaktorok esetében az egyik legfontosabb tervezési változó a reaktor hőmérséklete, illetve annak időbeli változása. Ennek meghatározása feltételes szélsőérték feladat keretében történik.

Vizsgálataim tárgyául a napjainkban is kutatott biodízel gyártás szakaszos reaktorban megvalósított szintézisét választottam. A reaktor modelljét MATLAB és Simulink környezetben képeztem le, és azon végeztem a szükséges szimulációkat. A modell komponens- és hőmérleg mellett a szabályzót is magában foglalja. A hőmérleghez a köpeny- és a reaktortér között hőátzármaztatási tényezőre is szükség van, aminek meghatározására bemutatok egy fizikai mérésen alapuló módszert.

A szélsőérték feladat fontos eleme a célfüggvény. Dolgozatomban a használt célfüggvényeket csoportosíthatjuk műszaki (magas koncentráció, gyors termelés) és gazdasági célfüggvényként. A gazdasági célfüggvények esetén megvizsgáltam, hogy az árak változása milyen hatással van az optimumra.

Numerikus módszerként a MATLAB programban beépített fmincon nemlineáris korlátos szélsőérték keresőt használtam. Mivel különböző kezdeti becslésekből indulva különböző optimumokat talált, jó kezdőbecslések után kutatva megvizsgáltam hogyan változnak a célfüggvények értékei, ha a tervezési változókat az alsó határoktól a felsőig végigpásztázom. Az optimalizálást egy genetikussal is elvégeztem, amivel nem jelentkezett az fmincon-nál felmerült probléma.

Dolgozatomban bemutatok az optimális hőmérséklet- és koncentráció profilokat. Eredményeimből kitűnik, hogy a választott célfüggvények egymással konkurálnak, az optimumot Pareto-front formájában kaptam meg. Az eredményekből kiolvasható az is, hogy szakaszos gyártás ciklusidejének csökkentése műszaki szempontból előnyös, azonban bizonyos határon túl egyre kevésbé gazdaságos.

Kulcsszavak: a priori, hőátzármaztatási tényező, szélsőérték keresés, Pareto-front, áringadozás

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi Áttekintés	2
2.1. Reaktorok tervezése	2
2.2. Modellezés	3
2.2.1. Mérlegegyenletek az a priori modellezésben	4
2.3. Szakaszos reaktor	5
2.4. Optimalizálás.....	6
2.5. Célfüggvény	7
2.6. Biodízel előállítása	8
3. Szimulációs vizsgálatok.....	10
3.1. A reaktor modellje.....	10
3.1.1. Hőmérleg.....	10
3.1.2. Komponensmérleg	11
3.1.3. A mérlegegyenletek paraméterei.....	12
3.1.4. Hőátszármaztatási tényező meghatározása	13
3.1.5. Szabályozás	14
3.2. Feltételes szélsőérték feladat megfogalmazása	16
3.3. Optimalizálási módszerek	18
4. Eredmények.....	20
4.1. Tervezési változók hatása a célfüggvények értékére	20
4.2. Szélsőérték keresés eredményei	22
4.3. A hőmérséklet- és koncentrácioprofil vizsgálata	24
5. Gazdasági érzékenység vizsgálata.....	28
6. Összefoglalás	31
Jelölések jegyzéke	32
Irodalomjegyzék.....	33
Függelék	34

1. Bevezetés

A vegyipari üzemek egyik fontos műveleti egysége a kémiai reaktor. A szakaszos üstreaktorokat egyre gyakrabban alkalmazzák rugalmasságuk és irányíthatóságuk miatt. Alkalmazzák őket olyan reakciókhoz, melyek túl lassúak, vagy túl hevesek, ezáltal instabilak folyamatos termelésben való megvalósításhoz, valamint olyan esetekben, ahol váltakozik, hogy mit állítanak elő.

Munkám során köpennyel ellátott szakaszos üzemeltetésű reaktorral foglalkoztam, melyben valós reakciót vizsgáltam. Ez a biodízel gyártása. A rendszert a priori technikával modelleztem. A modell komponensmérlegeket, valamint a reaktortérre és a köpenytérre vonatkozó hőmérleget foglal magában.

A mérlegegyenletekhez szükséges paramétereket irodalmi forrásokból gyűjtöttem. A hőmérsékletre vonatkozó mérlegegyenletek felírásához szükség van a hőátszármaztatási tényezőre. Azonban ennek meghatározására szolgáló számítási módszerek csak korlátozott körülmények között alkalmazhatók. Ezért elvégeztem és bemutatok egy fizikai mérésen alapuló módszert, amellyel az adott készülékhez adekvátan meghatározható a hőátszármaztatási tényező.

A célom, hogy különböző (tisztaság, termelékenység és gazdasági) célfüggvények szerint meghatározzam a szakaszos receptúra optimális paramétereit. További célom megvizsgálni és összehasonlítani az így kapott optimális receptúrákhoz tartozó komponens- és hőmérsékletprofilokat.

2. Irodalmi Áttekintés

2.1. Reaktorok tervezése

Tervezés során egy adott feladat ellátásra alkalmas technológiai objektumok közül a körülményekhez mérten a legalkalmasabbat kell kiválasztani. Ez tekinthető egy feltételes szélsőérték feladatnak, melyet numerikusan tudunk megoldani. Azonban összetett rendszer esetén a sokféle technológia miatt kombinatorikus robbanás következne be. Ezt elkerülendő heurisztikákat alkalmazva, lecsökkenthető a lehetséges variációk száma.[1]

A vegyipari tervezés célja lehet a beruházási költségek, nyersanyagköltségek és az energiafelhasználás csökkentése. További cél lehet a profit maximalizálása, a termékkoncentráció maximalizálása és a termelés (időegység alatt keletkező termék anyagmennyisége) maximalizálása. Tervezés során tovább fejlesztenek folyamatokat, folyamatrészeket, esetleg teljesen új folyamatokat hozhatnak létre. A tervezés során definiáljuk a problémát, kidögzünk megoldásokat, majd megvizsgálva és kiértékelve azokat kiválasztjuk a legjobbat.[2]

Tervezési feladat megoldásához a tapasztalatok, szabályok és sémák, mellett alkalmazunk numerikus számításokat is. Egy üzem költségeire nagy hatással van a reaktor tervezése, ezért ez igen fontos feladat. Mivel azonban sok paraméter van befolyással a reaktor működésére, nem könnyű feladat a megtervezése. Legelőször szükség van a reakció időbeli lefolyásának ismeretére (kinetikájára). Ismernünk kell a reakciósebességi állandók hőmérsékletfüggését leíró egyenlet (Arrhenius-egyenlet) állandóit (preexponenciális tényező és aktiválási energia). Amennyiben nem áll rendelkezésre szakirodalmi forrás, méréssel kell meghatározni a paramétereket. A következő lépésben a körülményeket kell megszabni. Meg kell határozni többek között a hőmérséklet-profil, recirkulációs áramokat, kezdeti és vég hőmérsékletet, a kiindulási reagens koncentrációját. A jelen munka szempontjából fontos, hogy a reakciósebességet a hőmérséklet-profil befolyásolja. Ezek után a hőcserélő rendszereket és a reaktor típusát kell kiválasztani, úgy, hogy azok igazodjanak a reakció körülményeihez (hőmérséklet- és nyomástartomány, halmazállapot, katalizátor típusa).[3]

2.2. Modellezés

A vegyészmérnök által használható modell megalkotásához szükség van a modellezendő technológiai objektum megismerésére. A modell a további tevékenységek alapjául szolgál. Meg kell határozni mely fizikai, kémiai mennyiségekkel (hőmérséklet, koncentráció, tömegáram) fejezhető ki az objektum állapota és milyen összefüggések (mérleg, megmaradás) vannak köztük. A kialakult modellt formálisan (matematikai egyenletek), vagy grafikusan (diagramok, ábrák) definiáljuk. A modell a technológiai objektum véges pontosságú leképezése. A modellezés filozófiája szerint két főbb csoportot lehet kiemelni, az a priori és az a poszteriori megközelítést.[1]

Az a poszteriori (fekete doboz, tapasztalati) modellek be- és kimeneti változói ugyan rendelkeznek fizikai értelemmel, de a köztük lévő összefüggések nem. Mivel nem tartalmaznak a rendszer belső struktúrájára utaló összefüggéseket, ezért a szükséges adekvátsághoz mérésekre van szükség egy működő rendszeren. Az ilyen megközelítéssel alkotott modellek csak egy működő technológia üzemeltetésében nyújtanak segítséget. Tervezési feladatokban nem használhatóak.

Az a priori (fehér doboz, elméleti) modell viszont visszatükrözi a technológia struktúráját, a változóknak van fizikai tartalma, az összefüggések pedig természettudományos törvényszerűségeken alapszanak. Mérési adatok nélkül is biztosított a magas szintű adekvátság, így tervezési feladatok ellátásához is alkalmazható. Mivel munkám során tervezési feladatokra is kitértem, a priori technikával modelleztem.

További szempontok szerint is lehet csoportosítani a modelleket.

- A változók közötti összefüggések alapján a modell lehet determinisztikus vagy sztochasztikus.
- Rendszertechnika szempontjából lehet bemenet-kimenet modell, állapottér modell, konvolúciós modell, neurális hálózat, vagy genetikus modell.
- Térbeli homogenitás szempontjából lehet koncentrált-, vagy elosztott paraméterű modell.
- Időben lehet homogén, vagy inhomogén.
- Időbeli összefüggés alapján folytonos vagy diszkrét.
- Időbeli viselkedés alapján statikus, dinamikus, ezen belül instacioner, kvázistacioner, vagy stacioner.
- A vizsgált tartomány lehet időtartomány, vagy valamilyen transzformált tartomány.
- Matematikai sajátosság szerint a modell lehet lineáris, vagy nem lineáris.

Az általam alkalmazott modell a nem lineáris, időtartományban vizsgált, dinamikus, időben homogén és folytonos, térben koncentrált paraméterű, determinisztikus a priori állapotter modell.

2.2.1. Mérlegegyenletek az a priori modellezésben

Az a priori technikában nagy szerepe van a vizsgált objektum struktúrájának. A kémiai technológiai objektumot műveleti egységek hálózatának tekintjük. A különböző műveleti egységekben más és más a kémiai technológián keresztülhaladó anyag állapotát megváltoztató ember által irányított műveletek (aprítás, reagáltatás, szétválasztás, stb.) zajlanak. A reagáltatás műveleti egysége a kémiai reaktor. A reakció reaktorban lévő termodinamikai fázisban játszódik le, amelynek tulajdonságai befolyásolják a reakciót. A reakció adott irányban és időben (kinetika) zajlik le. Iránya az egyensúlyi állapot felé mutat, amit a termodinamikai törvényszerűségek határoznak meg, idejét pedig az tervező által megválasztott technológiai paraméterek befolyásolják.[1]

A termodinamikai fázis tulajdonságainak megváltozása hatással van reakció időbeli lefolyására, ezért reakció befolyásolásához a termodinamikai fázist kell befolyásolni. Ehhez ismernünk kell a fázis tulajdonságait megváltoztató jelenségeket. Egy műveleti egységben lévő fázis egy extenzív tulajdonságának lokális megváltozása négy féle áram összegéből adódik:

- Konvektív áram: a fázis makroszkópikus mozgása miatt jön létre, arányos a mozgás átlagsebességével.
- Konduktív (vezetési) áram: a rendezetlen hőmozgás okozza, arányos az intenzív tulajdonság inhomogenitásával és egy anyagra és oldószerre vonatkozó vezetési tényezővel. Negatív előjellel vesszük figyelembe, mert a nagyobb sűrűség felől áramlik a tulajdonság a kisebb felé.
- Átadási áram: a fázishatáron keresztül létrejövő áramlás, arányos az intenzív tulajdonság másik fázissal tartott egyensúlyi értékétől vett különbséggel, egy arányossági tényezővel és a felülettel.
- Forrás: a fázison belül létrejövő többlet (például kémiai reakciók miatt).

Az áramok alapján mérlegegyenletek írhatók fel a tömegre, komponens-tömegre, entalpiára és impulzusra. Ezeket kibővített Damköhler-egyenleteknek hívjuk. Ezeknek az alapegyenleteknek a felírásakor két probléma jelentkezik. Az egyik probléma, hogyan adjuk meg a paramétereket, melyek függenek a hőmérséklettől és az anyagi minőségtől. A másik probléma a parciális differenciálegyenlet megoldása.

Munkám során az anyagmennyiség és az entalpia megváltozásával foglalkoztam. Ez alapján írtam fel hőmérleget (1) egyenletből kiindulva:

$$-\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = +\text{div}(\rho c_p T \vec{v}) - \text{div}(\lambda \text{grad} T) + \alpha \omega (\Delta T) + (-\Delta H_R) r \quad (1)$$

ahol: ρ = fluidum sűrűsége [kg/m³]

c_p = fajhő [J/kg/K]

ΔT = hőmérséklet-különbség a fázisok között [K]

t = idő [s]

$\vec{v}$ = sebességvektor [m/s]

λ = hővezetési tényező [W/m/K]

α = hőátadási tényező [W/m²/K]

ω = fajlagos felület [m²/m³]

ΔH_R = reakcióentalpia [J/mol]

r = reakciósebesség [mol/m³/s]

és komponensmérleget (2) egyenletből kiindulva:

$$-\frac{\partial c_i}{\partial t} = +\text{div}(c_i \vec{v}) - \text{div}(D \text{grad} c_i) + \beta \omega (\Delta c_i) + v_j r \quad (2)$$

ahol: c_i = i-edik komponens koncentrációja [mol/m³]

t = idő [s]

$\vec{v}$ = sebességvektor [m/s]

D = diffúziós tényező [m²/s]

β = komponensátadási tényező [m/s]

ω = fajlagos felület [m²/m³]

v_j = sztöchiometriai együttható [1]

r = reakciósebesség [mol/s]

Modellezés során az olyan jelenségeket, melyek nagyságrendekkel kisebb mértékben befolyásolják az egész változását, elhanyagoljuk, így megkönnyíthetjük a számolást.

2.3. Szakaszos reaktor

A vegyiparban a kémiai átalakításokat reaktorokban végzik. A reaktoroknak több típusát használják. Megfelelő gyorsasággal lejárászódo egyszerű reakciók esetén csőreaktorokat alkalmaznak, mert azokban nagy volumenű termelést lehet megvalósítani. Vannak azonban olyan esetek, amikor szakaszos reaktorokat érdemes, vagy kell használni.

A múltban a termékek csekély részét gyártották szakaszos reaktorokban. Az elmúlt két évtizedben azonban jelentősen megnőtt azok száma, akik a viszonylag stabil folyamatos üzemtől áttértek a szakaszos rendszerre. Ennek oka, hogy többféle lehetőséggel kecsegtető szakaszos termeléssel jobban tudnak igazodni a piaci igények változásaihoz.[4]

Szakaszos reaktorban, amíg tart a folyamat, addig a reaktortérben nincs ki-, és bemenő anyagáram. A hőmérséklet szabályozásához általában külső hűtő/fűtő rendszert kell üzemeltetnünk. A reaktortér hőmérsékletét a köré épített köpenyen keresztül, vagy bemenülő hőcserélő elemeken keresztül tudjuk megváltoztatni, melyben meleg vagy hideg fluidumot áramoltatunk. A szabályozást az ezeken keresztül a reaktor felé átadott hőárammal tudjuk megvalósítani. Így biztonságos tartományban lehet tartani a reaktor hőmérsékletét olyan esetben, amikor nagy a reakcióhő és a túlmelegedés veszélye áll fenn. A beavatkozás a hőmérséklet értékebe abban az esetben is segítséget nyújthat, ha egy reakció endoterm, vagy lassan játszódik le. Ilyen esetekben fűthetjük a reaktort az áramoltatott magas hőmérsékletű fluidummal. Előfordul, hogy a felfűtött reakcióelegyet vissza kell hűtenünk, hogy kezelhetőbb állapotban tudjuk kivenni a reaktorból.

Aziz és Mujtaba[5] cikke alapján még azzal egészíteném ki a leírtakat, hogy az üstreaktorokat használják új folyamatok fejlesztésére, és drága termékek előállítására is, melyeket nehéz folyamatos üzemben gyártani. Előnyük, hogy sokféleképpen konfigurálhatóak, igen magas konverzió érhető el. Alkalmazzák őket ott is, ahol pár nap alatt legyártható az éves mennyiség, több lépésben reagálnak a komponensek, vagy a reakciókat el kell választani

2.4. Optimalizálás

A tervezés során meg kell határozni egy technológia kérdéses tulajdonságainak optimális értékeit. Ehhez feltételes szélsőérték-feladatot kell megfogalmazni és megoldani. Ez azt jelenti, hogy összegyűjtjük a meglévő ismereteinket (anyagi jellemzők, árak) és ez alapján megfogalmazunk egy célfüggvényt (például maximális termékkoncentráció), tervezési változókat (ciklusidő, kezdeti hőmérséklet) és azokat a korlátokat (hőmérséklet felső határa), melyeket be kell tartani a folyamat tervezése során. Ezután következik a szintézis, amelyben generáljuk a lehetséges megoldásokat, például milyen típusú műveleti egységgel, milyen összeköttetésekkel, milyen üzemeltetési paraméterek mellett valósítjuk meg a technológiát. Ezt követi az optimalizálás lépése, amelynek során a szintézisben kapott technológiai variánsok közül kiszűrjük a célunknak leginkább megfelelőt. A kedvező variáns tulajdonságainak elemzésével meghatározzuk, hogy mennyire lehet rugalmasan követni a

feladat megfogalmazásához képest felmerült vagy megváltozott elvárásokat és ez által további technológiai variánsokat hozhatunk létre.

Modell alapon lehet végezni mind a szintézis, mind az optimalizálás lépéseit. Dolgozatomban ez utóbbival foglalkoztam. Az elérendő célt és a korlátokat matematikai formában kell megfogalmazni. A célfüggvény többváltozós skalár kimenetű függvény, amely alapján értékeliük a megtervezett technológiát. Ennek a függvénynek a szélsőértékét többnyire numerikus módszerekkel keressük, miközben a keresési változókat változtatja az kereső algoritmus. Fontos szempont a korlátozások betartása, ezek típusai főleg alsó és felső korlátok az egyes tervezési változókon. További korlátozások lehetnek: egyenlőségi és egyenlőtlenségi korlátozások.

A receptúra-tervezés határterület a tervezés és az irányítás között. A receptúra-tervezés tekinthető az irányítás koordináló (legfelső) szintjének, a tervezésnek pedig alsó hierarchia szintjén helyezkedik el. Mindkét esetben felfogható a feladat optimalizálási feladatként.

2.5. Célfüggvény

A célfüggvény fejezi ki azt, hogy milyen szempont szerint végezzük el a szélsőérték keresési feladatot. A célfüggvény bemenetét a változtatható paraméterek képezik, melyeket úgy változtat a minimumkereső módszer, hogy a megadott célfüggvény értéke minimális legyen. Tervezési feladat megoldásához használt célfüggvényben a tervezési változók képezik a változtatható paramétereket (például ciklusidő, kezdeti hőmérséklet). A szélsőérték keresési feladat eredményeként kapjuk a vizsgált paraméterek adott célfüggvény szerinti optimális értékeit.

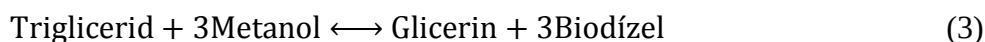
A szélsőérték keresési feladat szimulációk sorozatából áll, melyek során a kiválasztott tulajdonság (például koncentráció, gazdasági potenciál) legkisebb vagy legnagyobb értékét keresi. Mivel a legtöbb szélsőérték-kereső algoritmus minimumkeresésre lett kidolgozva, ezért ilyen algoritmusok alkalmazása esetén maximum kereséséhez meg kell szorozni -1-el a célfüggvényt, ezzel minimumkereséssé alakítjuk a feladatot. Ilyen kiválasztott célparaméter lehet például a koncentráció, a termelékenység, illetve gazdasági paraméterek ismeretében az üzemeltetési költség és a profit. A tervezési változókra különböző célfüggvények szerint optimalizálva különböző optimális értéket kapunk. Ezért tapasztalható, hogy pl. magas koncentráció eléréséhez több időt kell hagyni a reakciónak, termelékenység szempontjából azonban nem éri meg sokkal tovább futtatni a reakciót néhány százalékos javulásért a koncentráció értékében. Továbbá profitmaximalizálásnál is az a jó, ha minél többet tudunk

termelni, minél kevesebb idő alatt. A végtelenségig azonban nem lehet lerövidíteni a reakcióidőt, mert túl kis koncentrációjú terméknek nagyobb a fajlagos elválasztási költsége.

Az optimumnak két fajtája van: az egyik, amikor korlátokba ütközve kapjunk meg optimális értéket, a másik, amikor korlátok között kapunk egy valós optimális értéket. Amennyiben korlátra esik az optimum, és a korlátot önkényesen állítottuk be, úgy érdemes lehet az optimumot tovább keresni az érintett korlát feloldásával, lazításával. Ezért fontosak a korlátozások. A korlátok lehetnek alsó és felső korlátok, lehetnek lineáris korlátok, melyek mindig a változtatható paraméterekre vonatkoznak és lehetnek nem lineárisak, amelyek vonatkozhatnak bemeneti változókra, de szerepelhetnek közvetlenül a szimuláció kimenetei is a korlátozás megfogalmazásában (például a ciklusidő végére csökkentsük le a hőmérsékletet egy szint alá). A mi esetünkben használtuk az alsó felső korlátokat illetve egy a szimulált hőmérsékletre megfogalmazott korlátot is.

2.6. Biodízel előállítása

A munkám során vizsgált szakaszos üstreaktorban a biodízel előállítását választottam, mint valós reakciót, mely a (3) egyenlet szerint keletkezik. A biodízelt zsírsav-metil-észter molekulák alkotják.



A (3) egyenlet az eredő reakciót írja le, melyet a következő három egyenlet szerint lejátszódó reakciókra lehet felbontani:



Noureddini és Zhu vizsgálatainak[6] célja, hogy a biodízel előállítását leíró kinetikai modell paramétereit (preexponenciális tényezők és aktiválási energiák) meghatározzák. A vizsgált (vagy irányítandó) rendszerben triglicerid metanollal történő átészterezése során keletkezik zsírsav-metilészter. A kiindulási elegyben hatszoros moláris feleslegben van a metanol. Katalizátorként 0,20 tömegszázalék nátrium-hidroxid van a rendszerben. A reakciókinetikai vizsgálatokat több hőmérsékleten és keverési intenzitással végezték. Az egyes vizsgálatok állandó hőmérsékletei 30 és 70°C között változtak, míg a keverő fordulatszámát 150, 300 és 600 1/perc értékekre állították. A kísérletek egy 1,5 literes henger alakú üvegreaktorban

végezték. Az izoterm körülményt megvalósításának érdekében egy állandó hőmérsékleten cirkuláltatott fürdőben helyezték a reaktort. A hőmérséklet $0,01^{\circ}\text{C}$ hibahatáron belül volt. A reaktorba 200 g trigliceridet mértek be, amihez a kívánt hőmérsékletet elérése után hozzáadták a külön felmelegített 44,3 g metanol és nátrium-hidroxid elegyet. A keverés megkezdésétől számolták a reakcióidőt, ami 90 percig tartott.

Kezdetben két külön fázisban találhatók a reagensek. A kis a diffúzió miatt lassú a reakció. A metil-észter keletkezésével azonban egy közös oldószer keletkezik és folyamatosan alakul ki az egyfázisú rendszer, amelyben már gyors a reakció. A közös oldószer megjelenéséig a reakciósebességben lemaradás figyelhető meg. 10000-nél nagyobb Re-szám esetén a lemaradás 1-2 percre rövidül és tovább már nem csökken. A keverés intenzitásának csak a reakció lassú szakaszán van jelentős hatása a reakciósebességre, a közös fázis megjelenésével már csak a hőmérsékletnek van jelentős hatása a reakciósebességre. A hőmérséklet növekedésével gyorsabban létrejön a közös fázis és megnő a konverzió. A magasabb hőmérséklet a magasabb aktiválási energiájú reakcióknak kedvez az alacsonyabb hőmérséklet pedig az alacsonyabb aktiválási energiájúaknak. (Alacsony fordulatszám mellett a hőmérséklet növekedésével nagymértékben csökken a közös fázis létrejöttének ideje, míg 300-as fordulatszám mellett már nincs jelentős hatása ebből a szempontból a hőmérsékletnek).

3. Szimulációs vizsgálatok

A gyakorlati munkám során szakaszos üstreaktorra írtam fel komponens- és hőmérleget és vizsgáltam, hogy különböző paraméterek mellett hogyan változik a hőmérséklet és a reaktánsok koncentrációja. A vizsgálatokat MATLAB program segítségével végeztem. Egy MATLAB függvényben felírtam a mérlegegyenleteket, és másokban pedig megadtam a konstansok értékeit, majd a mérlegegyenleteket tartalmazó függvényt meghívva az ODE differenciálegyenlet megoldó függvénnyel oldattam meg. A modellt Simulinkben is elkészítettem, amelyet az optimalizáláshoz megfogalmazott célfüggvényekben hívtam meg. Az optimalizálást a MATLAB programba épített fmincon és egy a MATLAB programhoz írt külső genetikai szélsőérték-keresővel végeztem, amelyekkel korlátos nemlineáris többváltozós függvények minimumát kereshetjük meg.

3.1. A reaktor modellje

3.1.1. Hőmérleg

Köpenyes üstreaktorra vonatkozó makroszkopikus modell felírásához az (1) egyenletből indultam ki és a következő egyszerűsítéseket alkalmaztam. Szakaszos üzemeltetés esetén konvekció nincs az üstreaktorban, így az nulla. A reaktorteret tökéletesen kevertnek tekintettem, így a vezetés nulla. Átadás helyett egy összetettebb jelenséggel kellett szembenéznem, hőátadás a fűtővíz és a reaktorfal között, majd a hő vezetése a reaktorfalban, végül a reaktorfal és a reakcióelegy között hőátadás. Ezt a három jelenséget kezelhetjük együtt hőátszármaztatási tényezővel (κ) jellemezve, így definiálva a köpeny és a reaktortér közti hőáramot. A környezet felé történő hőveszteséget is ezzel a taggal számoljuk, azonban nem sokkal magasabb hőmérsékleten dolgozok, mint a környezet hőmérséklete, illetve feltételeztem a hatékony hőszigetelést, ezért ezt szintén elhanyagolhatom. Mivel kis hőmérséklet-tartományban történő műveletek során a sűrűség és a hőkapacitás hőmérséklettől való függése kicsi, így azokat konstansnak tekintettem, kiemeljük őket a derivált elé és átrendeztem az egyenletet. Az így kapott egyenletet integrálva kapjuk meg annak makroszkópos alakját, a (7) egyenletet, amit felhasználtam.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A\kappa}{\rho V C_p} (T_k - T) + \sum_{i=1}^n \frac{r_i (-\Delta H_{R,i})}{\rho C_p} \quad (7)$$

ahol: T = reaktor hőmérséklete [K]

T_k = köpeny hőmérséklete [K]

n = reakciók száma

A köpenytér hőmérlegében nincs forrás tag, tökéletesen kevertnek tekintetem ezért vezetés sincs. A hőmérséklet megváltozása a konvekciótól és az átadástól függ, amint azt a (8) egyenlet mutatja:

$$\frac{dT_k}{dt} = \frac{F_{kbe}}{V_k} (T_{kbe} - T_k) + \frac{A_k}{\rho_k V_k c_{p,k}} (T - T_k). \quad (8)$$

ahol: k -index a köpenyre vonatkozó tulajdonság.

3.1.2. Komponensmérleg

A kiválasztott reakció a biodízel gyártása során lejátszódó elemi reakciók összessége. A felhasznált reakcióegyenleteket és paramétereket Benavides és Diwekar cikkéből [7] merítettem, melyek értékeit a jelölések jegyzékében tüntettem fel.

Mielőtt felírtam a komponensekre vonatkozó mérlegegyenleteket, kifejeztem az r_i reakciósebességeket, így igyekeztem átláthatóbbá tenni a mérlegegyenleteket. A reakciósebesség megadásához előbb meg kellett határozni a k_i reakciósebességi állandókat.

$$r_1 = k_1 c_{TG} c_M \quad (9)$$

$$r_2 = k_2 c_{DG} c_B \quad (10)$$

$$r_3 = k_3 c_{DG} c_M \quad (11)$$

$$r_4 = k_4 c_{MG} c_B \quad (12)$$

$$r_5 = k_5 c_{MG} c_M \quad (13)$$

$$r_6 = k_6 c_G c_B \quad (14)$$

ahol:

$$k_i = a_i \exp\left(-\frac{b_i}{T_r}\right) \quad (15)$$

ahol:

$$b_i = \frac{E_{ai}}{R} \quad (16)$$

Ezek alapján a komponensek mérlegegyenletei:

$$\frac{dc_{TG}}{dt} = -r_1 + r_2 \quad (17)$$

$$\frac{dc_{DG}}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 + r_4 \quad (18)$$

$$\frac{dc_{MG}}{dt} = r_3 - r_4 - r_5 + r_6 \quad (19)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 \quad (20)$$

$$\frac{dc_M}{dt} = -(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6) \quad (21)$$

$$\frac{dc_G}{dt} = r_5 - r_6 \quad (22)$$

3.1.3. A mérlegegyenletek paraméterei

A modell pontosságát nagyban meghatározza a modellegyenletekben szereplő paraméterek pontossága. A legjobb, ha releváns mérési eredményekre hivatkozva tudjuk meghatározni ezeket a paramétereket. A reakció-kinetikai paramétereket esetében így történt, az értékeiket a mellékletben tüntettem fel. A hőmérlegekhez szükség van az egyes anyagok sűrűségére és fajhőjére is, melyek értékei függenek a hőmérséklettől. Itt releváns szakirodalmakban összefoglalt mérési eredmények mellett internetes Toolbox-ok, biztonsági adatlapok adatait is felhasználtam. A hőmérsékletfüggő paramétereket legpontosabban úgy lehet megadni, hogy táblázatból kikeressük a vizsgált tartományban több hőmérséklethez tartozó értéket. A kiolvasott adatsorokat ábrázoljuk és görbét illesztünk, melynek egyenlete megadja a tulajdonságok valóságoshoz egészen közeli értékét az ismert pontok közötti hőmérsékleteken is. Ezt a megoldást azonban több okból kifolyólag elvettem. Kis hőmérséklet-tartományban vizsgálgódtam, így kis mértékben változtak az értékek, korábban modell-egyszerűsítéseknél kikötöttem, hogy állandóak az értékeik. Valamint több számítást kellene végezni. Ehelyett a vizsgált tartományban több hőmérsékleten kiolvasott értékeket átlagoltam és az így kapott értékekkel számoltam tovább. Az összegyűjtött adatokat az **1. táblázatban** tüntettem fel.

	Fajhő (J/kg/K)	Tartomány (°C)	Sűrűség (kg/m ³)	Tartomány (°C)
Metanol	2640[8]	20-60	772[8]	20-60
Szójaolaj	1926[9]	24-60	906[10]	20-60
Hexán	2301[11]	20-60	641[11]	20-60
Glicerín	2485[12]	20-60	1249[13]	30-50
Biodízel	2147[14]	20-60	873[15]	20-60
Víz	4192[16]	20-100	981[16]	20-100

1. táblázat Az egyes komponensek összegyűjtött tulajdonságai

Az elegyre vonatkozóan az értékeket a főbb, ismert komponensek adatainak tömegtört szerinti súlyozásából számoltam. Az egyes komponensek tömegtörtjét a kiindulási és a végső tömegek átlagolásából számoltam, tehát a folyamat közben változatlanoknak tekintettem. A végső tömegeket előzetes szimulációkból kaptam meg.

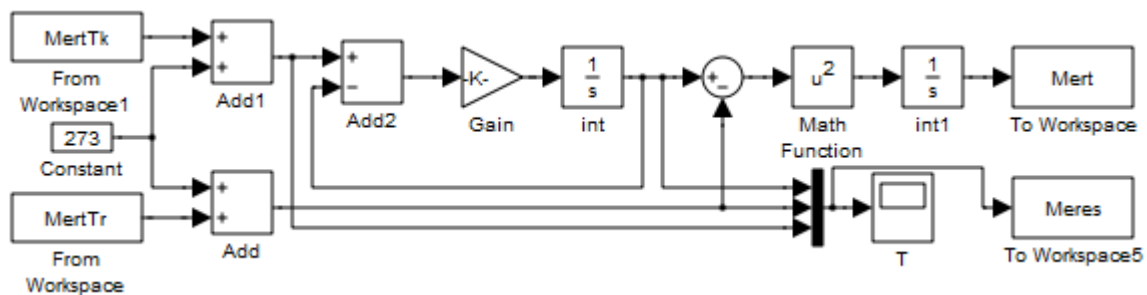
3.1.4. Hőátszármaztatási tényező meghatározása

A hőmérlegben szereplő átadási tag egyik paramétere a hőátszármaztatási tényező. Értékét korábbi mérési eredmények alapján végzett számításokkal lehet becsülni. Az ilyen számításokat csak akkor alkalmazhatjuk, ha a mi rendszerünknek és annak a rendszernek a tulajdonságai, amelyeken a méréseket végezték, ugyanaz a vizsgált tartománya. Ez nem mindig valósul meg, főleg ha valamilyen nem hétköznapi anyag van a rendszerben, mivel a hőátszármaztatás anyagi jellemzőktől is függ. Amennyiben meg is egyeznének a tulajdonságok tartományai eléggé sok tényezőt kell ismernünk a becslés elvégzéséhez (például áramlás jellegét, áramlás sebességét, anyagi minőséget, határréteg vastagságot, jellemző méretet). Továbbá némelyik tényező értéket már önmagában is nehéz meghatározni. A pontosabb megismerés érdekében mérést kell elvégezni. Mivel a Folyamatmérnöki Intézeti Tanszéken csak egy üvegreaktor állt rendelkezésre a mérések elvégzésére, így nem használtam fel a mérési eredményekből számolt hőátszármaztatási tényezőt a szimulációkban. A cél az, hogy bemutassak egy olyan módszert, amellyel meghatározható egy reaktort hőátszármaztatási tényezője.

A reaktor és a köpeny hőmérsékletének időbeli változása lett megmérve. Tekintsük az (1) egyenletet. Szakaszos reaktorban nincs konvekció, tökéletesen kevertnek tekintetem a rendszert, ezért a kondukcióval sem kellett számolnom, valamint nem játszódtott le reakció, így a forrással sem kellett számolnom. Végül a (23) egyenlet alapján számoltam, melyben a hőmérséklet időbeli megváltozása csak az átadási tagtól függ:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A_k}{\rho V c_p} (T_k - T) \quad (23)$$

Az átadási tag az egyszerűsítések miatt most egy konstans, valamint a köpeny-, és a reaktorhőmérséklet különbségének szorzata. Jelöljük K -val most a konstans. A K -t szélsőérték-keresővel határozhatjuk meg. Írtam egy célfüggvényt, aminek a konstans a változtatható paramétere a kimenete pedig a szimuláció négyzetes hibája a mért adatokhoz képest. A négyzetes hiba képzésének modelljét Simulink-ben készítettem el az **1. ábrán** látható módon.

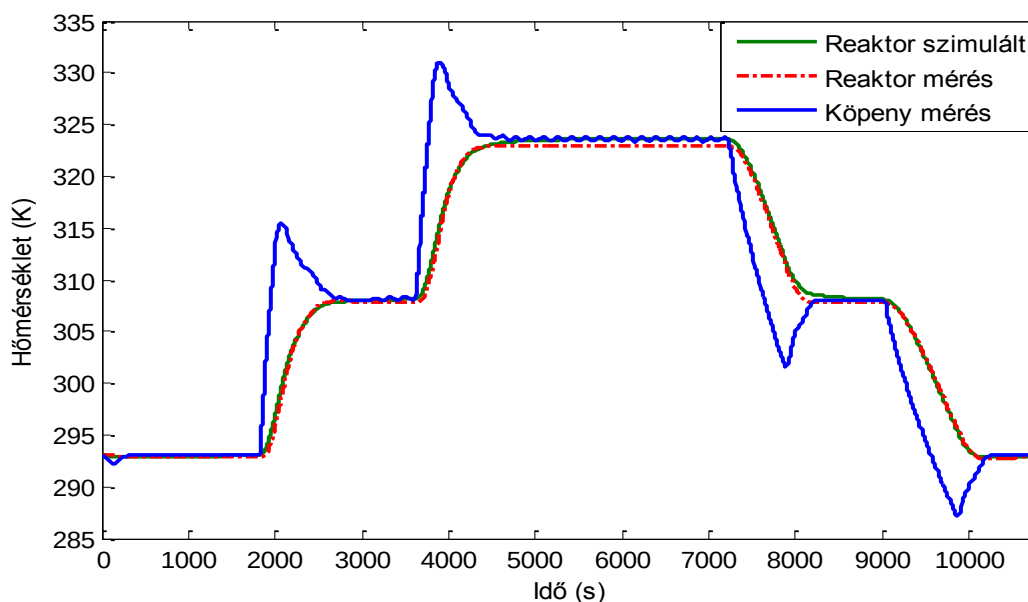


1. ábra A hőátadási tényező meghatározásához használt Simulink modell

Amennyiben a K ismert, és a tagok melyek szorzásával megkaptuk a konstanszt az κ hőátzármaztatási tényező kivételével ismertek, κ -ra rendezve az egyenletet kiszámolhatjuk az értékét a (24) egyenlet szerint. A reaktor térfogata 1 liter, a hőátadó felülete $0,056 \text{ m}^2$.

$$\kappa = K \frac{\rho V c_p}{A} = 2,323 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s} \cdot \frac{993,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,001 \text{m}^3 \cdot 4181 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}}{0,056 \text{m}^2} = 172 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} \quad (24)$$

A 2. ábrán látható, hogy a szimulált és mért reaktor-hőmérséklet igen jól illeszkedik egymásra, tehát a becslés jó közelítést ad a hőátzármaztatási tényezőre.

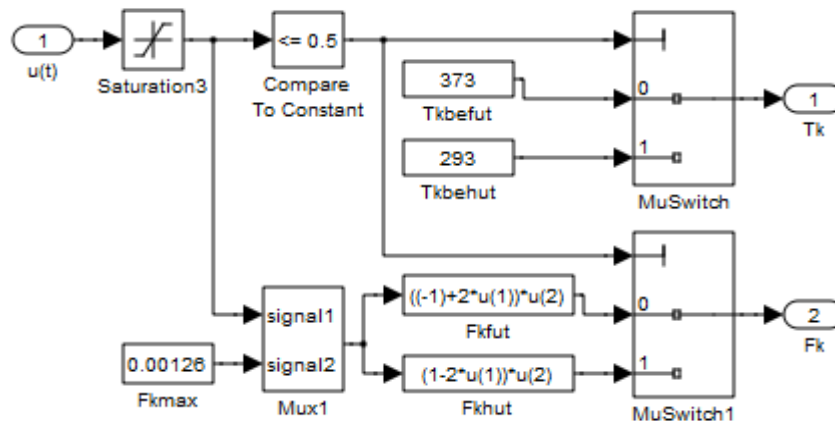


2. ábra Mért és szimulált hőmérsékletek az idő függvényében

3.1.5. Szabályozás

Mivel a valós rendszerek mindig tartalmaznak szabályozást, ezért ezt már a modell megalkotása során figyelembe vettem. A reaktor hőmérsékletét a köpenybe belépő közeggel tudom változtatni. A reaktortér hőmérsékletét a köpenybe beáramló víz hőmérsékletének és térfogatáramának változtatásával befolyásoltam. Ezeket a 3. ábrán látható Simulink modellen keresztül változtattam az időben. A köpenybe belépő víz hideg, 20°C -os, vagy forró 100°C -os. Az alapjel (u) egy nulla és egy közötti szám, ha a jel nagyobb, mint 0,5 a szabályzó forró

vizet juttat a köpenybe, ellenkező esetben hideget. A térfogatáram 0 és 1 esetén maximális, 0,5 esetén pedig 0. Köztes értékek esetén a 0,5-től való távolodással lineárisan nő a térfogatáram. Ezt a megoldást nevezzük split-range szabályozásnak.



3. ábra Simulink modell a beavatkozó jel felosztására fűtés és hűtés között (split-range szabályozás)

Az beavatkozó jel előállításához PI-algoritmust használtam, mert az ipari folyamatok szabályozásához leggyakrabban ezt használják. A P-tag, az arányos tag, az alapjellel arányos beavatkozó jelet állít elő. Az I-tag az integráló tag a maradó hibát tünteti el, amire a P tag magában nem képes. A PI algoritmusát az (25) egyenlet fejezi ki.[17]

$$u(t) = K_c \left(e(t) + \frac{1}{T_I} \int e(\tau) d\tau \right) + u_0 \quad (25)$$

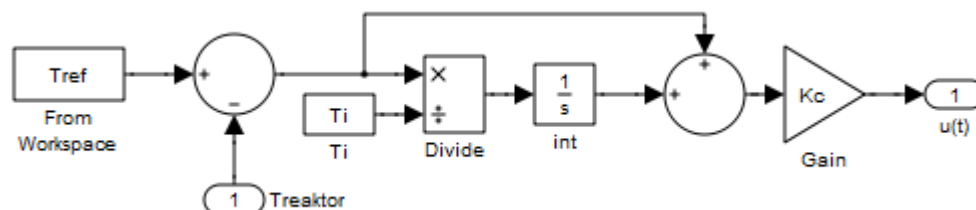
ahol: $u(t)$ = beavatkozó jel

K_c = erősítés

T_I = integrálási időállandó

u_0 = a beavatkozó stacioner eltolása

A **4. ábrán** a Simulink-ben összeállított PI-szabályzó modellje látható, amellyel split-range szabályozó beavatkozó jelét számoltattam ki.



4. ábra Az alkalmazott PI-szabályzó Simulink modellje

3.2. Feltételes szélsőérték feladat megfogalmazása

A tervezéshez feltételes szélsőérték feladatot oldattam meg. Ehhez szükség van a tervezési változók, a korlátok és a célfüggvény ismeretére. Elsőnek a célfüggvényeket kell meghatározni. A biodízel előállítását három célfüggvény szerint optimalizáltam. A két műszaki célfüggvény a maximális termékkoncentráció (c), amit a (26) egyenlet alapján számoltam,

$$c = \text{Termékkoncentráció} \quad (26)$$

és a maximális termelékenység (termékképződési sebesség) (n), amit a (27) egyenlet szerint számoltam. Ennél a célfüggvélynél korábbi szimulációk alapján nem lineáris korlátozásként bevezettem, hogy a koncentráció érje el a 0.7324 mol/dm³ értéket. Ezt azért vezettem be, hogy elkerüljem a ciklusidő alsó korlátra kerülését, így nem kaptam irreális hőmérsékletprofilt a szélsőérték-keresés eredményeként.

$$n = \frac{\text{Termékkoncentráció} \cdot \text{Reaktor térfogata}}{\text{Ciklusidő}} \quad (27)$$

A gazdasági jellegű célfüggvény (g) pedig a reaktor működtetéséből eredő óránkénti haszon, aminek számolásánál az alapanyag, a termék és a fűtés árát vettem figyelembe a (28) egyenlet szerint. A termékek a biodízel, a glicerín és a fölöslegből visszamaradt metanol. A nyersanyagok a repceolaj, és a metanol. A fűtést az elegy előmelegítéséhez és a köpenybe belépő fűtővíz melegítéséhez szükséges energiamennyiségek árából számoltam.

$$g = \frac{(\text{Termék árak} - \text{Nyersanyag árak} - \text{Fűtés ár}) \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{\text{Ciklusidő}} \quad (28)$$

Gazdasági jellegű célfüggvény meghatározásához szükség volt az alapanyagok és a termékek árának ismeretére. Mivel csak becslést végeztem, ezért megelégedtem az interneten talált ajánlatokkal, grafikonokkal és hírekkel, amelyek a számunkra fontos anyagok értékére utaltak. A külföldi árak esetén az eurót 318,[18] a dollárt 230[18] forintra számoltam át. Az egységárakat kg-ra vonatkoztatva adtam meg a **2. táblázatban**. A fűtéshez szükséges földgáz árát a szolgáltató által megadott egységárból számítottam át. Az energia ára 4Ft/MJ.[19]

	Metanol	Szójaolaj	Biodízel	Glicerín
Egységár (Ft/kg)	143,1[20]	191,1[21]	286,6[22]	74,75[23]

2. táblázat Összegyűjtött egységárak

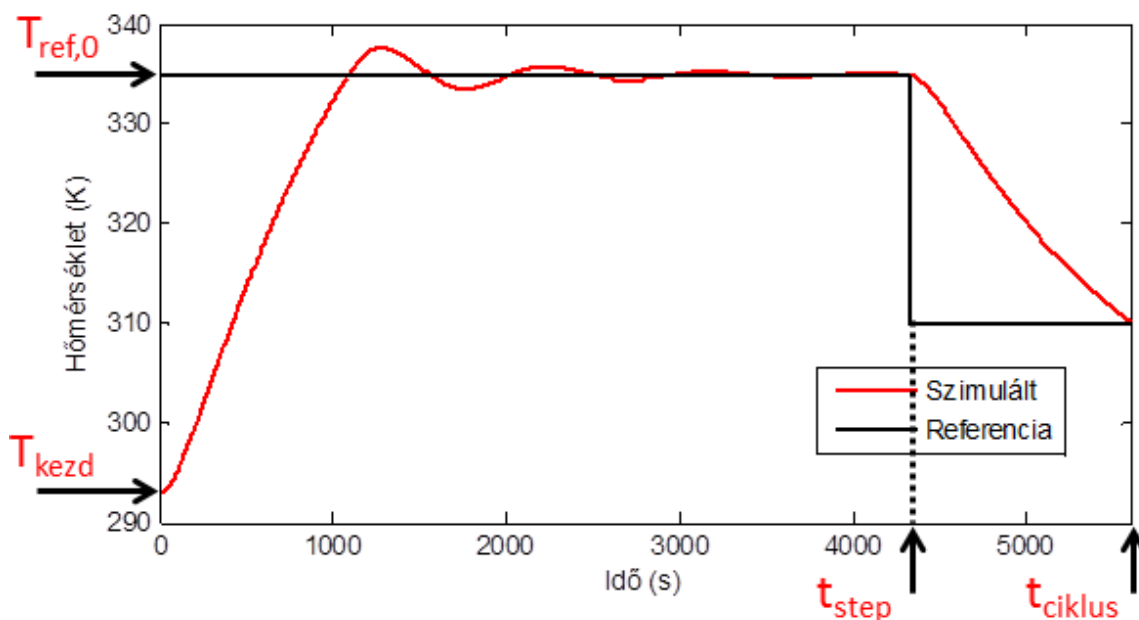
A víz, és a szerves oldószer árával nem számoltam, mert azokat vissza lehet forgatni tisztítás után. A feleslegben alkalmazott metanolból sok marad vissza, de mivel ez visszaforgatható, termékként is számolok el vele. Termékként számoltam továbbá a glicerinnel is, igaz ennek

ára igen lecsökkent, mert a biodízel gyártás megjelenésével melléktermékeként nagy mennyiségben keletkezik. Tisztításra ebben a dolgozatban nem tértem ki, ezért hatásfoka és költségei sem jelennek meg.

A célfüggvények tisztázása után tervezési változókat fogalmaztam meg. A tervezési változók közül négy változó vonatkozik a szabályozott hőmérsékletprofilra, kettő pedig a PI-algoritmus hangolási paramétereire.

- teljes ciklusidő (t_{ciklus})
- fűtésről hűtésre váltás ideje (t_{step})
- referenciahőmérséklet kezdeti (magas) értéke ($T_{\text{ref},0}$)
- kezdeti hőmérséklet (előmelegítés) (T_{kezd})
- erősítési tényező (K_C)
- integrálási időállandó (T_I)

A hőmérsékletprofilban megjelenő tervezési változókat az **5. ábrán** tüntettem fel.



5. ábra A szabályozott reaktorhőmérséklet az idő függvényében

Itt megjegyezném, hogy jelen rendszerben a cél az egyes célfüggvények szerinti optimális értékek megtalálása, és a technológiai előírásoknak való megfelelés. Ezekhez párosulhat, egy szabályozás szempontjából rosszul hangolt PI-algoritmus, amennyiben a korlátok nem sérülnek.

A tervezési változók tartományát részben a hivatkozott szakirodalomban[7] vizsgált hőmérsékletprofilból kiindulva határoztam meg a következők szerint. A teljes ciklusidő a

szakirodalomban nem változott. Felső határát a szakirodalmi értékhez képest meghosszabbítottam, mivel időben nőhet a koncentráció, az alsó korlátot pedig egy nagyságrenddel kisebb értéknek vettem, mint amivel a szakirodalomban foglalkoztak, mivel a termelékenység a ciklusidő csökkentésével növekszik. A referenciahőmérsékletben történő ugrás ideje előzetes szimulációk tapasztalatai alapján a ciklusidőnél legalább 1000 s-al kisebb, ezért a felső határát is ehhez mérten határoztam meg. A kezdeti hőmérséklet és a referencia hőmérséklet kezdeti értékének felső határát a tiszta metanol forráspontjára határoztam meg.. Az kezdeti hőmérséklet alsó korlátja a szobahőmérséklet, a kezdeti referencia hőmérsékleté pedig 10 °C-al alacsonyabb érték a felső korlátnál, mivel kezdetben a reakció gyorsításának érdekében fűteni kell a reaktort, ezért nem valószínűsítettem, hogy ettől nagyobb mértékben eltérő értéket vehetne fel. A hangolási paraméterekre vonatkozó határokat úgy határoztam meg, hogy próbálgatással hangoltam a PI-algoritmust és kapott paraméterek nagy távolságú környezetét vettem lehetséges tartományának. A meghatározott korlátokat a **3. táblázatban** foglaltam össze.

	Alsó korlát	Felső korlát
Ciklusidő (s)	900	9000
Fűtésről hűtésre váltás (s)	0	8000
Kezdeti hőmérséklet (K)	293	337,8
Kezdeti referenciahőm. (K)	327,8	337,8
Erősítési tényező (1/K)	0,01	0,3
Integrálási időállandó (1/s)	1	10000

3. táblázat Tervezési változók tartománya

A tervezési változók korlátai tehát adottak. További két korlátozás volt a rendszerben. A reaktor hőmérséklete csökkenjen a ciklus végére a kívánt hőmérséklet alá, valamint a hőmérséklet ne érje el a metanol forráspontját. Ezeknek a betartását egy-egy a célfüggvényben megfogalmazott büntető függvénnyel valósítottam meg.

3.3. Optimalizálási módszerek

A szélsőérték kereséshez elsőnek a MATLAB programba beépített fmincon szélsőérték-keresőt használva kezdtem neki a tervezési változók optimális értékének meghatározásához. Az fmincon nem-lineáris, korlátos problémákhoz ajánlott a MathWorks által. Determinisztikus algoritmusokat alkalmazva keresi a függvények szélsőértékét. Munkám során az SQP, az Interior-Point és az Active-set algoritmusokat használtam. Fellépett azonban egy probléma, a tervezési változók értékeire adott kezdőbecslések változtatásával

kiszámíthatatlanul változtak az optimális értékek is. Emiatt nem tudtam eldönteni, hogy mennyire jók a kapott eredmények. Továbbá gyakran kaptam olyan eredményeket, amelyeknél taláломra megbecsült tervezési változókkal jobb kimeneteket kaptam az egyes célfüggvényekre. Ennek oka az lehetett, hogy a függvény, amelynek a minimumát kerestem számos lokális szélsőértékkel rendelkezik, amelyekben elakadt az algoritmus. A lokális minimum lehetőségét jelezte is a MATLAB, de nem tudott mit kezdeni a problémával.

A következőkben megvizsgáltam hogyan változnak a célfüggvények értékei a tervezési változók teljes tartományában kijelölve értékeket. Ezzel az volt a célom, hogy jó kezdőbecsléseket találjak, amelyekből kiindulva a globális optimumhoz közeli eredményeket kapjak. Ennek érdekében felkezdtem feltérképezni, hogyan változik a célfüggvények kimenete a tervezési változók függvényében, azt várva, hogy ezáltal megtudhatom, hogy az egyes tervezési változók tartományán belül merre érdemes keresni az optimális értékek után. A feltérképezéshez a tervezési változók tartományában felvettem az alsótól a felső korlátig m darab egymástól egyenlő távolságra lévő pontot és minden variációt kipróbáltam. Egyes célfüggvények szerint kiértékeltem minden variációt. Szűkítettem a korlátokat a legrosszabb eredményeket adó tartományok levágásával. Egy-egy futtatás részletességének növelése érdekében, azokat a tervezési változókat, amelyek jónak tűntek, esetleg valamelyik korlátra estek, konstansként rögzítettem, így csökkent a változók száma és kivárható idő alatt lefutott egy szimuláció, miközben részletesebb felosztás mellett vizsgálódhattam.

A nem lineáris, lokális szélsőértékekkel rendelkező problémákhoz determinisztikus módszerek helyett sztochasztikus módszerek eredményesebbnek bizonyulnak.[24] Röviden a determinisztikus algoritmus ugyanabból a pontból indulva mindig ugyanoda fog eljutni, míg a sztochasztikus nem. Ennek az az oka, hogy a sztochasztikus algoritmus tartalmaz valószínűségi változót, így olyan pontokban is megvizsgálja a célfüggvény értékét, amelyekben egy determinisztikus algoritmus nem, holott előfordul, hogy az a pont közelebb található a globális optimumhoz. A szélsőérték keresést CMA-ES[25] genetikusan felhasználásával is elvégeztem, megvizsgálándó, hogy valóban jobb eredményeket kapok-e, mint a MATLAB programba beépített fmincon determinisztikus algoritmusait használva.

Mivel a genetikusan a kezdőbecslés egy bizonyos környezetében végez vizsgálatokat, előfordul, hogy egy tervezési változónak korláton kívüli, esetleg irreális értéket generált, így a keresés valótlan eredménnyel végződött, vagy leállt. Ennek elkerülésének érdekében büntető függvényekkel szorítottam korlátok közé a problémás tartományokat.

4. Eredmények

4.1. Tervezési változók hatása a célfüggvények értékére

A célfüggvények globális minimumának keresése során érdemes feltérképezni néhány pontban a tervezési változók teljes tartományán belül értékeiket. Kellően finom felosztás esetén jó esély van arra, hogy a globális optimum közelében levő tervezési változó kombinációt találunk. Az egyes iterációs lépésekkel kapott legjobb értékeket a tervezési változókra az **5. táblázatban** tüntettem fel a tartományokat 0-1 tartományra normálva. Azokat, amelyeket rögzítettem a következő iterációhoz aláhúztam, amelyek nem változtak az iteráció alatt dőlttel jelöltem.

Kezdsnek $m=5$ pontot vettem fel a tervezési változók tartományában (alsó korlát, tartomány alsó negyede,..., felső korlát). Az első pásztázásból az látszott, hogy a referenciahőmérséklet kezdeti magas értéke a legmagasabb értéket, a kezdeti reaktorhőmérséklet pedig a második legmagasabb értéket vette fel mindhárom célfüggvény szerinti legjobb esetben. Ezeket rögzítettem a következő pásztázáshoz.

Következő lépésben $m=11$ részre osztottam a tartományokat. Elsőnek az időket és a hangolási paramétereket változtattam. Ekkor a legjobb hangolási paraméterek egyeztek meg a különböző célfüggvények szerint vizsgálva, egy-egy tized eltérés volt köztük. Így a következőnek ezeket rögzítettem, tehát az idők mellett a hőmérsékleteket is újra változóvá tettem. Azt tapasztaltam, hogy szintén a legmagasabb értékre adódott a referenciahőmérséklet kezdeti értéke, valamint a kezdeti reaktorhőmérséklet is hasonlóan a második legmagasabb értéket vette fel. Ebből arra következtettem, hogy mindkét tervezési változó optimális értéke a maximális közelében van, de valószínűleg a korlátok megsértése miatt nem lehet mindkettő maximális. Továbbá az időknél tapasztaltam mindkét $m=11$ -es felosztással végzett vizsgálatnál, hogy maximális koncentrációhoz magas értéket vesznek fel, maximális termelékenység és gazdasági potenciál eléréséhez pedig alacsony értéket.

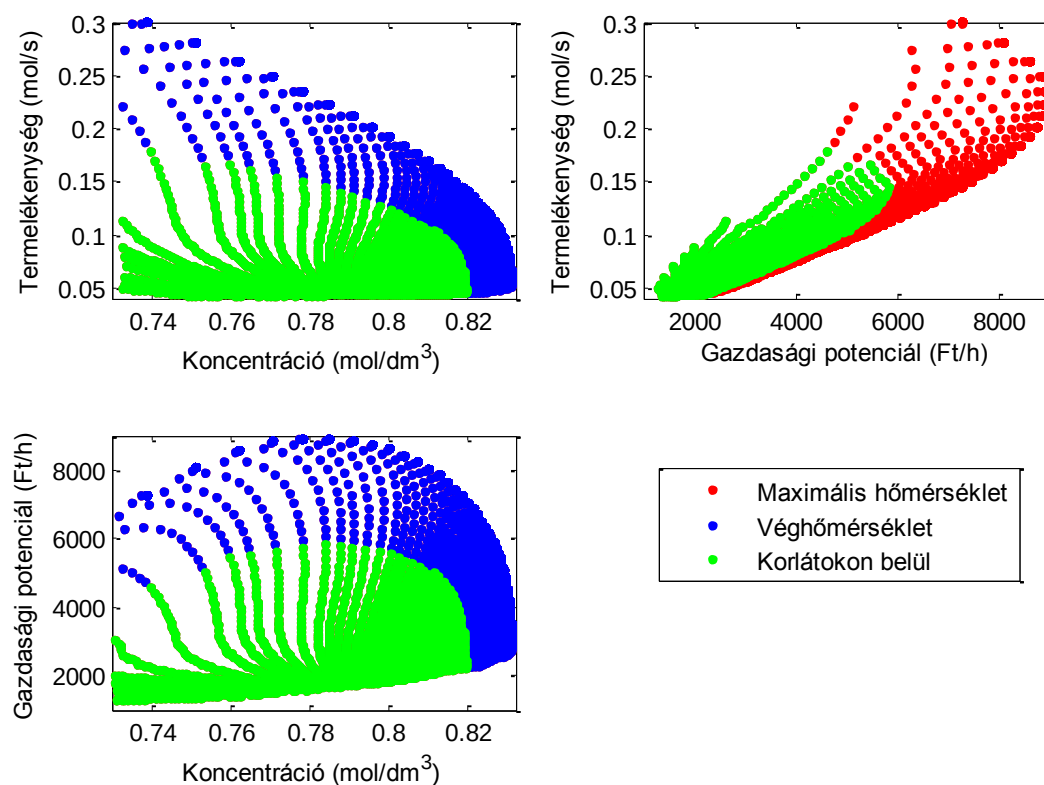
Végül két-két tervezési változót változtatva kerestem finomabb becsléseket. A kezdőbecsléseket a 8. iterációban kapott értékek képezik.

Iteráció	Felosztás	Célfüggvény	t_{step}	t_{ciklus}	$T_{\text{ref},0}$	T_{kezd}	K_C	T_I
1	5	koncentráció	0,75	1	<u>1</u>	<u>0,75</u>	0,25	0,25
		gazd. potenciál	0,25	0,5	<u>1</u>	<u>0,75</u>	0,75	0,75
		termelékenység	0,25	0,5	<u>1</u>	<u>0,75</u>	0,25	0,25
2	11	koncentráció	0,8	0,7	1	0,75	<u>0,3</u>	<u>0,2</u>
		gazd. potenciál	0,2	0,3	1	0,75	<u>0,2</u>	<u>0,1</u>
		termelékenység	0,1	0,2	1	0,75	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
3	11	koncentráció	0,8	0,9	<u>1</u>	<u>0,6</u>	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
		gazd. potenciál	0,2	0,3	<u>1</u>	<u>0,9</u>	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
		termelékenység	0,2	0,3	<u>1</u>	<u>0,7</u>	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
4	51	koncentráció	<u>0,76</u>	<u>0,82</u>	<u>1</u>	<u>0,8</u>	0,2	0,2
		gazd. potenciál	<u>0,22</u>	<u>0,30</u>	<u>1</u>	<u>0,8</u>	0,2	0,2
		termelékenység	<u>0,12</u>	<u>0,22</u>	<u>1</u>	<u>0,8</u>	0,2	0,2
5/a	51	koncentráció	<u>0,76</u>	<u>0,82</u>	1	0,8	<u>0,36</u>	<u>0,14</u>
5/b	51	gazd. potenciál	<u>0,17</u>	<u>0,26</u>	1	0,8	<u>0,28</u>	<u>0,10</u>
		termelékenység	<u>0,17</u>	<u>0,26</u>	1	0,8	<u>0,32</u>	<u>0,12</u>
6/a	51	koncentráció	<u>0,76</u>	<u>0,82</u>	<u>1</u>	0,8	0,36	0,14
6/b	51	gazd. potenciál	<u>0,17</u>	<u>0,26</u>	<u>1</u>	0,8	0,28	0,10
		termelékenység	<u>0,17</u>	<u>0,26</u>	<u>1</u>	0,98	0,32	0,12
7/a	21	koncentráció	0,76	0,82	<u>1</u>	<u>0,95</u>	<u>1</u>	<u>0,1</u>
7/b	21	gazd. potenciál	0,17	0,26	<u>1</u>	<u>0,95</u>	<u>0,95</u>	<u>0,1</u>
		termelékenység	0,17	0,26	<u>1</u>	<u>0,95</u>	<u>1</u>	<u>0,1</u>
8	81	koncentráció	0,8625	0,9125	1	0,95	1	0,1
		gazd. potenciál	0,1625	0,2500	1	0,95	1	0,1
		termelékenység	0,0875	0,1750	1	0,95	1	0,1

5. táblázat Tervezési változók vizsgálatának lépései

A **6. ábrán** a 8. iteráció egyes célfüggvény-kimenetei láthatók egymás függvényében, amikor csak az időket változtattam. Mivel minden permutációt kipróbáltam, akadtak olyan esetek is, amelyek nem tartották be a meghatározott korlátot, ezért külön jelöltem azokat a pontokat, amelyek betartják a korlátozást. A kék szín a véghőmérsékletre vonatkozó korlátozás be nem tartását jelöli, a piros pedig a tiszta metanol forráspontja fölé emelkedő reaktorhőmérsékletet.

Ezekről az ábrákról leolvasható, hogy nincs olyan, hogy két célfüggvény optimuma egybeesik, Pareto-optimumot kapunk. A Pareto-fronton (zöld ponthalmazok jobb felső határa) csak úgy növelhetjük az egyik célfüggvény értékét, ha a másikon csökkentünk.



6. ábra A termék koncentrációjának és a termelékenység összehasonlítása

4.2. Szélsőérték keresés eredményei

A tervezési változók hatását megvizsgálva az egyes célfüggvényekre jó kezdőbecsléseket kaptam, melyekből indulva futtattam a determinisztikus algoritmusokat, hogy pontos értékeket kapjak a tervezési változókra. Azonban előfordult, hogy az fmincon szélsőérték-kereső algoritmusai nagymértékben eltávolodtak a kezdőbecslésektől, és az előzetes várakozástól eltérő eredményeket adtak. Ezekben az esetekben az egyes célfüggvények szerinti optimalizáláshoz futtatott parancsokban leszűkítenem a tervezési változók tartományát a kezdőbecslések kis környezetére. A szűkített tartományokban már talált jobb célfüggvény értékeket. A legjobb értékeket mindhárom célfüggvény esetén az SQP algoritmus találta.

A genetikus algoritmusnak egyáltalán nem volt szüksége a keresési tartományok leszűkítésére, vagy jó kezdőbecslésekre. A CMA-ES algoritmus jó eredményeket adott a pásztázásból kapott kezdőbecslések nélkül is. A tervezési változókra az egyes célfüggvények szerint optimális értékeket a **6. táblázatban**, a célfüggvények értékeit pedig a **7. táblázatban** foglaltam össze.

A két szélsőérték-keresési módszer közül a **7. táblázat** alapján az mondható el, hogy a jól felparaméterezett determinisztikus algoritmus ebben az esetben a maximális termékkoncentráció szerinti célfüggvény kivételével jobb eredményeket produkált, mint a sztochasztikus módszer. Az is látható, hogy a kivételt képező esetben csupán a negyedik értékes jegyben eggyel marad el a determinisztikus módszer. Azonban ha figyelembe vesszük, hogy a CMA-ES algoritmus ezt 793-925 iteráció és 7138-8326 függvénykiértékeléssel érte el, addig a pásztázás 82995 függvénykiértékelést és azt követően az SQP algoritmus 8-10 iterációt és 170-266 függvénykiértékelést igényelt, akkor, nem meglepő, hogy jobb eredményt kaptunk az utóbbi módszerrel.

Tervezési változók	Algoritmus	max. koncentráció	max. termelés	max. nyereség
Ciklusidő (s)	SQP	8243	2017	2687
	CMA-ES	8893	2079	2667
Fűtésről hűtésre váltás (s)	SQP	6864	714,4	1333
	CMA-ES	7515	834,8	1371
Kezdeti hőmérséklet (K)	SQP	337,8	337,6	337,8
	CMA-ES	337,5	337,7	337,8
Kezdeti referenciahőm. (K)	SQP	337,8	337,7	337,8
	CMA-ES	337,8	334,6	337,8
Erősítési tényező (1/K)	SQP	0,2833	0,2247	0,2408
	CMA-ES	0,2549	0,6978	0,1930
Integrálási időállandó (s)	SQP	1589	1784	1499
	CMA-ES	1291	9205	12143

6. táblázat Tervezési változók optimális értékei

Célfüggvény értékek	Algoritmus	Szélsőérték feladat célja		
		max. koncentráció	max. termelés	max. nyereség
Koncentráció (mol/dm³)	SQP	0,8198	0,7324	0,7845
	CMA-ES	0,8199	0,7372	0,7791
Termelés (mol/s)	SQP	0,0497	0,1837	0,1460
	CMA-ES	0,0461	0,1762	0,1461
Gazdasági potenciál (Ft/h)	SQP	2520	4494	5982
	CMA-ES	2327	4191	5890

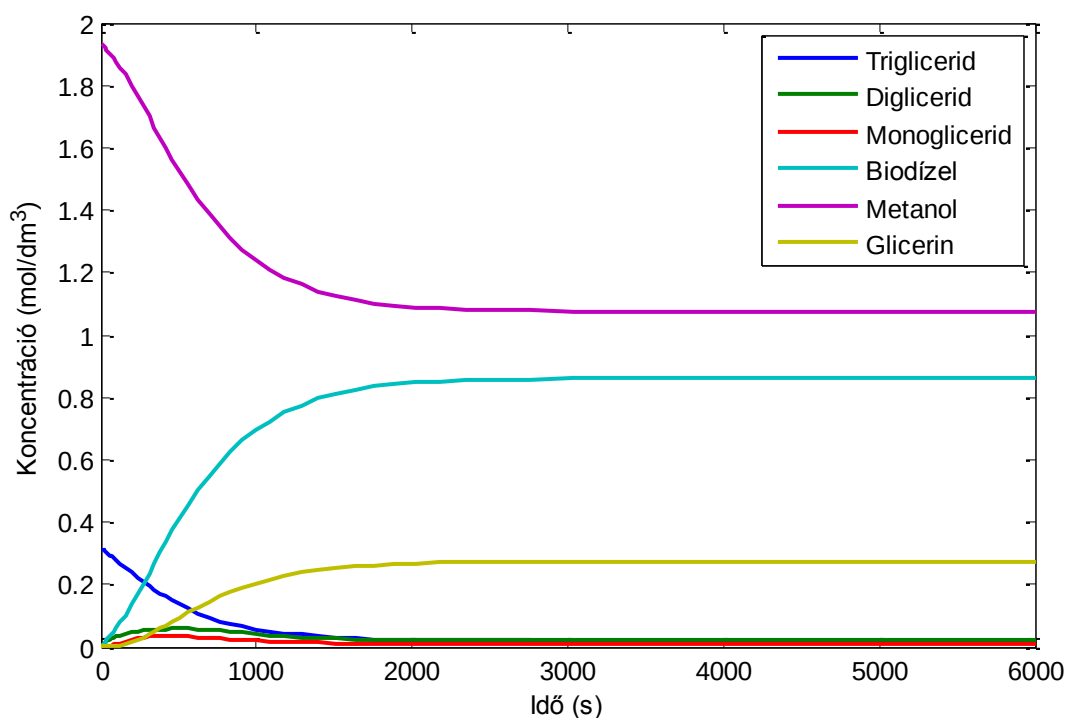
7. táblázat Célfüggvények optimális értékei

A szimulációkból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy szakaszos reaktorban a reakció nagyobb arányú lejátszódásához több időre van szükség, viszont nem a felső korlát az optimum. A termelés maximalizálásához minél rövidebb ciklusidőt kell beállítanunk. A

nyereség nem akkor lesz a legnagyobb, ha lecsökkentjük a reakcióidőt, hanem a legtisztább termékhez tartozó és a legtöbb termékhez tartozó reakcióidő között lesz valahol optimális. Elmondhatjuk, hogy a biodízel ezen gyártási szakaszát nyereségesen el tudjuk végezni. További lépések, mint például a szétválasztás, visszaforgatás, emberi erőforrás és szállítási költségek csökkentik a gazdasági potenciált, így ez alapján még nem jelenthetjük ki egyértelműen, hogy megéri biodízelt gyártani. Továbbá az áringadozások miatt is előfordulhat az esetleges ráfizetés.

4.3. A hőmérséklet- és koncentrácioprofil vizsgálata

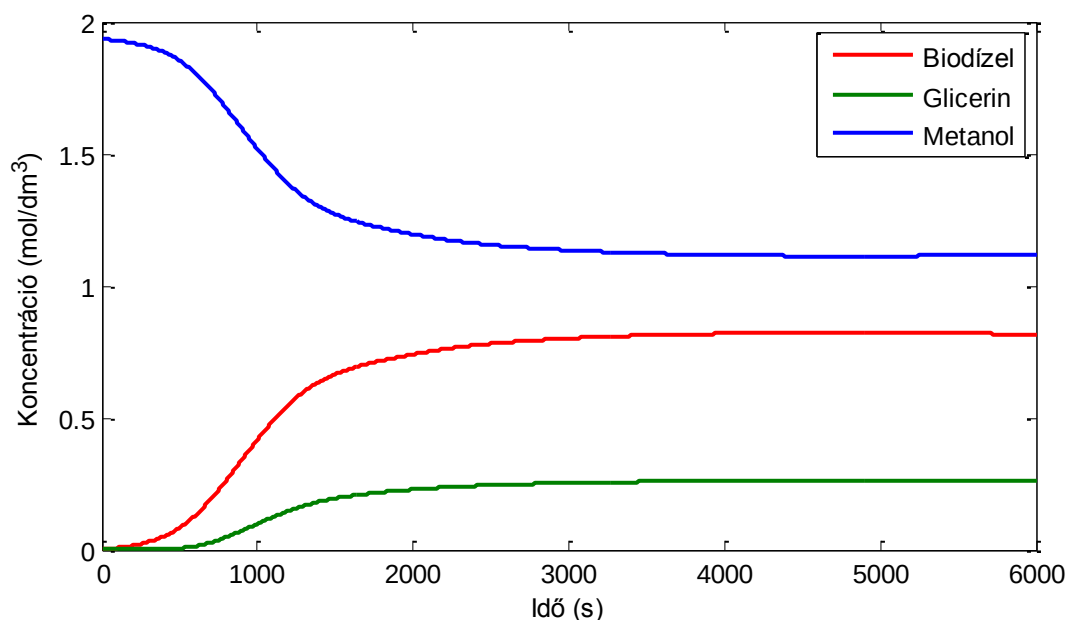
Az irodalom szerint a reakció izoterm esetben 323K és 333K közötti hőmérsékleten optimális a terméktisztaság szempontjából.[7] A szimulációt elvégeztem 323K konstans hőmérséklet és 100 perc ciklusidő mellett. Ekkor a koncentrációk a **7. ábrán** látható módon változtak.



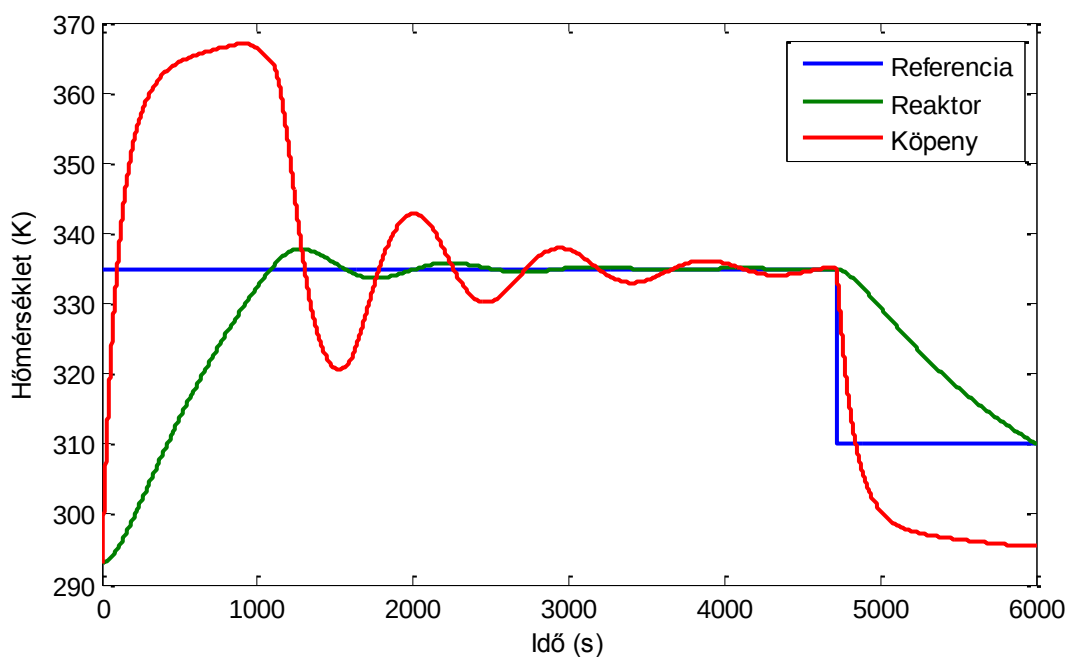
7. ábra Koncentrációk változása izoterm reaktorban

Az általam vizsgált rendszerekben azonban a kezdeti hőmérséklet 293 K, vagy 337,8 K. Továbbá a köpenyen keresztül áramoltatott vízzel befolyásolom időben a reaktor hőmérsékletét. Itt technológiai előírás, hogy a reaktort vissza kell hűteni 310 K hőmérsékletűre. A **8. ábráról** leolvasható, hogy amennyiben nem az optimális hőmérsékletre indul a reakció, hanem fel kell fűtenünk a rendszert, a reakciósebesség kezdetben alacsonyabb, amíg még alacsonyabb hőmérséklet uralkodik a reaktorban. Az is látszik, hogy

miután végbement az átalakulás, az egyensúly a nyersanyagképződés felé tolódik el, ami kedvezőtlen az összes célfüggvény szempontjából. A hőmérsékletprofil a **9. ábrán** látható, ami alapján észrevehetjük, hogy a koncentrációprofilnál tapasztalt visszaalakulás a lehűtés következménye lehet.



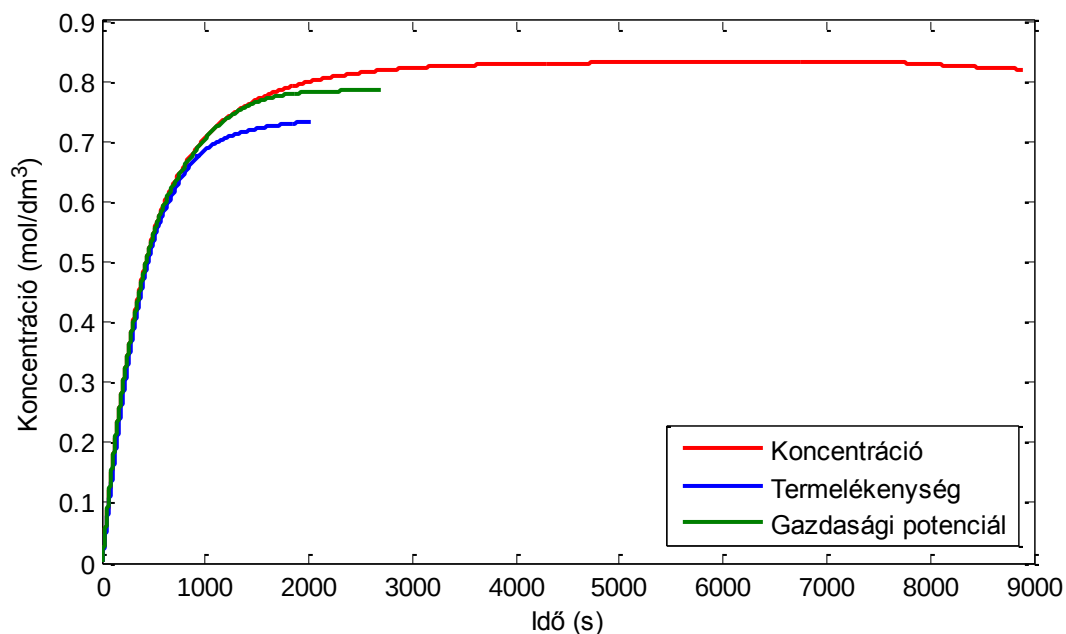
8. ábra Koncentrációk változása az időben felfűtött, majd lehűtött reaktorban



9. ábra Hőmérsékletek változása az időben felfűtött, majd lehűtött reaktorban

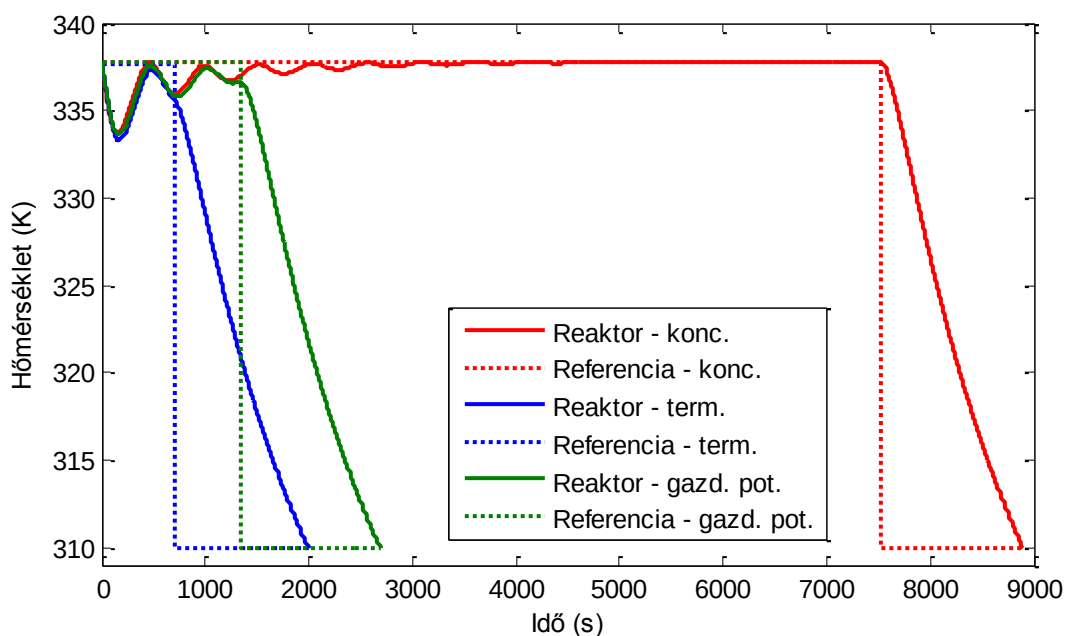
A következőkben az egyes célfüggvények szerinti optimalizálás során kapott koncentráció- és hőmérsékletprofilokat fogom bemutatni. A **10. ábrán** egyben ábrázoltam a termékek

koncentráció-változásait. Megállapítható, hogy a legjobb nyereség eléréséhez nem sokkal növekedett a ciklusidő a legnagyobb termelékenységhez képest, viszont a termék koncentrációja jóval nagyobb. A legmagasabb koncentrációjú termék eléréséhez a ciklusidőt már nagyobb mértékben kellett növelni. A gazdasági célfüggvény koncentrációja közelítőleg a másik két célfüggvény koncentrációja között található.



10. ábra Optimális koncentrációprofilok

Az optimális hőmérsékletprofilokat a függelékben tüntettem fel. A **11. ábrán** együtt láthatók az optimális hőmérsékletprofilok a köpeny-hőmérsékletek nélkül.



11. ábra Optimális hőmérsékletprofilok

Elsők között azt vesszük észre, hogy a **9. ábrán** látható hőntartás jelentősen lerövidült a maximális termelés és a maximális gazdasági potenciál elérésének optimális hőmérsékletprofiljában. Továbbá mindegyik hőmérsékletprofil magas hőmérsékletről indul és ott is marad, csupán a véghőmérsékletre vonatkozó korlátozás miatt csökken a hőmérséklet ciklus végén a reaktortérben. A maximális termelékenység szempontjából az a jó, ha minél rövidebb ideig tartózkodik az elegy a reaktorban. Ennek az lehet az oka, hogy a ciklusidő csökkenésével egyre kisebb számmal osztjuk a koncentráció és térfogat szorzatát. A maximális gazdasági potenciál esetén szintén van osztás az idővel, de itt már az árakkal is számolni kell, ezért érdemes hosszabb ciklusidőt beállítani. Maximális koncentráció eléréséhez még hosszabb időt kell biztosítani reakció számára.

5. Gazdasági érzékenység vizsgálata

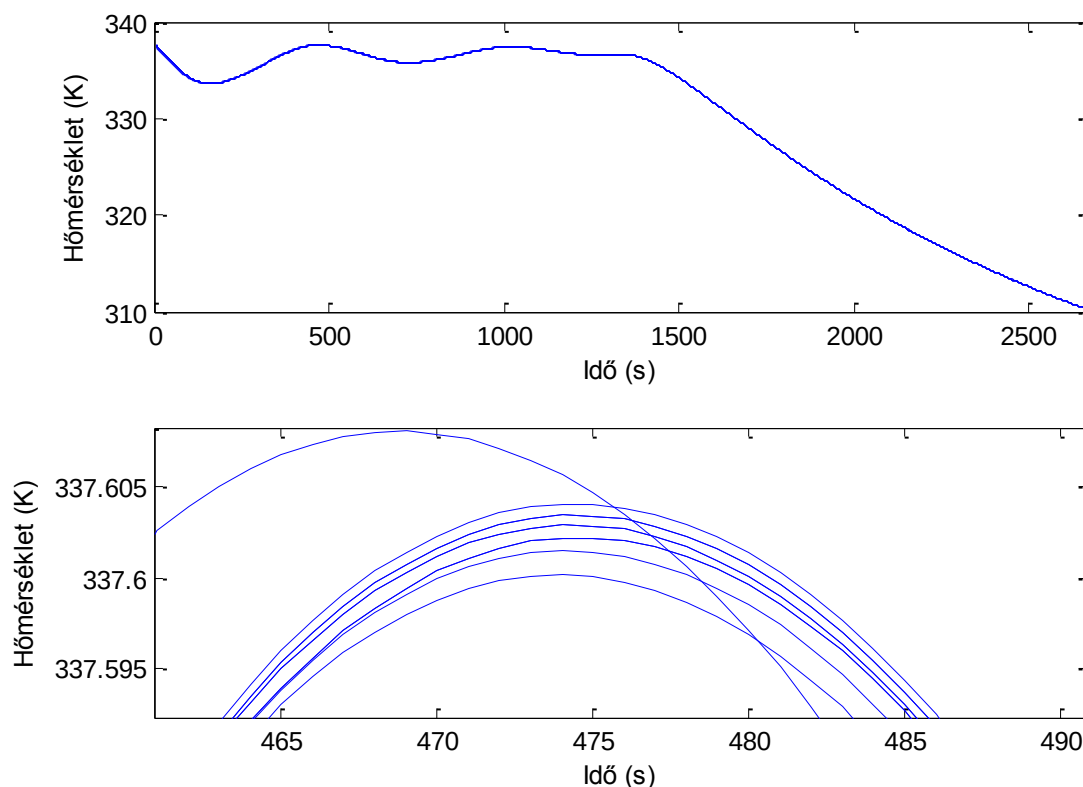
A gazdasági jellegű célfüggvény kiszámolásával csupán közelítő becsléseket kaphatunk a gazdasági potenciálra, mivel az alapanyagok és a termékek árai ingadoznak, valamint nagy tételek esetében az üzletkötőktől függ, hogy milyen árban egyeznek meg. Emiatt megvizsgáltam, hogyan befolyásolja az egyes árak ingadozása a gazdasági potenciálra kapott becslést.

A vizsgálatokat azzal kezdtem, hogy az egyes árakat $\pm 10\%$ -al megváltoztattam és feljegyeztem melyik anyag ára milyen mértékben befolyásolja a gazdasági potenciált. Ehhez azokból az optimális tervezési változókból indultam ki, ahol a gazdasági célfüggvény értéke 5982 Ft/h. A kapott eredményeket a **9. táblázatban** foglaltam össze. Kiolvasható, hogy a számottevően a szójaolaj- és a biodízel áráról függ a nyereség, a többi anyag alig változtat rajta.

Változtatott anyagár	Gazdasági potenciál (Ft/h)		Hatás aránya	
	110%	90%	110%	90%
Szójaolaj	2349	9615	39,3%	160,7%
Metanol	5741	6222	96,0%	104,0%
Biodízel	10418	1545	174,2%	25,8%
Földgáz	5902	6062	98,7%	101,3%
Glicerín	6097	5866	101,9%	98,1%

8. táblázat Anyagárak változásának hatása a gazdasági potenciálra

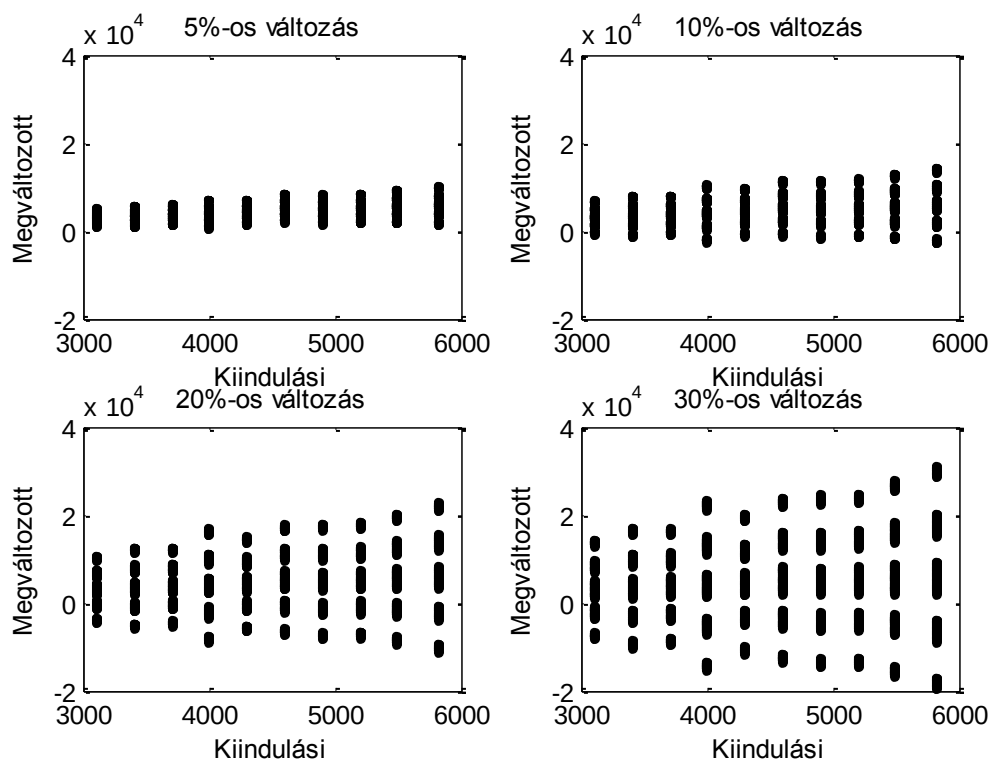
Ez után arra voltam kíváncsi, hogy változik-e az optimális hőmérsékletprofil, ha változnak az árak. Ezt úgy vizsgáltam meg, hogy a tervezési változók tartományában futtatott pásztázáshoz hasonlóan most az öt árat változtattam. A tartományok határai az eredeti árak 50-, és 150%-a volt, melyeket 11 részre osztottam. Az így kapott árkombinációkat sorba rendeztem a hozzájuk tartozó gazdasági potenciálok szerint és kiválasztottam 10 eltérő kombinációt, amelyek közel voltak az eredeti árakkal kapott gazdasági potenciálhoz. Ezekkel az árakkal az SQP determinisztikus algoritmust futtattam egy-egy szélsőérték-keresést az eredeti árakkal kapott optimális tervezési változó értékeket használva kezdőbecslésnek. A kapott eredmények a **12. ábrán** láthatók, melyről az olvasható le, hogy csak nagyon kis mértékben változik a hőmérsékletprofil az árváltozások hatására, gyakorlatilag azonos marad. Az **12. ábrán** alul látható kinagyítva, hogy mekkorák az eltérések.



12. ábra Optimális hőmérsékletprofilok különböző árak mellett, alul kinagyítva

Végezetül azt vizsgáltam meg, hogy a nagyobb gazdasági potenciálokban nagyobb ingadozás jelentkezik e, ha minden árat bizonyos arányban változtatok. Arra voltam kíváncsi, hogy az eredeti árak mellett kisebb gazdasági potenciált eredményező tervezési változókka lehet e nagyobb gazdasági potenciált elérni megváltozott árak mellett, mint az eredetileg optimálisakkal. A vizsgálatot úgy végeztem, hogy a tervezési változók vizsgálatából kapott 8. lépés (**5. táblázat**) összes értékéből kiválasztottam 10 fféle gazdasági potenciálhoz tartozó tervezési változót és azokat állandónak véve változtattam az összes árat, melynek hatására adott tervezési változók mellett a megváltozott gazdasági potenciált számoltam. Az árak változásának tartománya 3 részre oszlott, az eredeti ár és az eltérés tőle pozitív, illetve negatív irányban.

A kapott eredményeket a **13. ábrán** foglaltam össze, amiről az olvasható le, hogy általában minél nagyobb az eredetileg tervezett profit, annál nagyobb a bizonytalanság hatása a gazdasági potenciálra. Ez a tendencia erősödik az árak megváltozásának növekedtével. Vannak azonban kivételek, mint például az eredetileg 4000 Ft/h-t eredményező tervezési változó értékek, melyektől a 4300 Ft/h és 4600 Ft/h eredeti gazdasági potenciállal rendelkező változatok kisebb bizonytalanságot mutatnak. Ilyen esetben tehát nem igaz az, hogy kevesebb profittal érjük be, mert az biztosabb, mindenképpen megéri növelni a profitot még változó gazdasági környezetben is.



13. ábra Gazdasági potenciál ingadozásai

6. Összefoglalás

A munkám során a biodízel gyártását modelleztem MATLAB és Simulink programokban komponens- és hőmérleg felírásával. Irodalmak alapján pontos paramétereket gyűjtöttem a modell pontosításához. A hőmérleghez szükséges hőátadási tényező meghatározásához bemutattam egy mérésen alapuló meghatározási módszert. Továbbá a modellt kiegészítettem PI-szabályzóval, mivel egy valós rendszer is tartalmaz szabályzót.

A reaktorban lejátszódó folyamat receptúráját műszaki és gazdasági célfüggvények szerint optimalizáltam. A szélsőérték kereséshez determinisztikus- és sztochasztikus algoritmust is kipróbáltam. A MATLAB programba épített fmincon szélsőérték kereső determinisztikus algoritmusai lokális minimumokban elakadtak, különböző kezdeti értékekről más és más eredmények jöttek ki. A probléma megoldásának érdekében megvizsgáltam a tervezési változók hatását a célfüggvények értékeire, hogy jó kezdőértéket találjak a szélsőérték kereső számára.

A tervezési változók vizsgálatából kapott eredményeket pontonként ábrázoltam. Az így kapott ábrákon jól látszott, hogy egymással konkurálnak az egyes célfüggvények, nincs közös optimum, hanem a Pareto-fronton mozogva kell döntenünk. Az alaposan felparaméterezett fmincon már jó eredményeket produkált. A sztochasztikus algoritmus jó kezdőbecslés nélkül is jó eredményeket hozott, de nem olyan jót, mint az alaposan felparaméterezett determinisztikus. Az eredményekből azt a következtetést vontam le, hogy szakaszos gyártás ciklusidejének csökkentése műszaki szempontból előnyös, azonban bizonyos határon túl egyre kevésbé gazdaságos.

A koncentráció és hőmérsékletprofilok vizsgálataiból magyarázatokat kaptam az optimális paraméterek közti eltérésekre. A gazdasági érzékenység vizsgálatából nyilvánvalóvá vált, hogy számottevően a triglicerid és a biodízel ára van hatással a gazdasági potenciálra, míg a többi anyag elenyésző mértékben befolyásolja a gazdasági potenciált. Valamint az árak változása a vizsgálataim során nem eredményezett változást az optimális hőmérsékletprofilban. Emellett az eredetileg kisebb gazdasági potenciált eredményező tervezési változók is jobbak lehetnek, mint a nagyobb eredményező az árak megváltozása után.

További munkám során tervezem, hogy folyamatos reaktorra is kiterjesztem vizsgálataimat, Érdekes kérdéseket vethet fel a beruházási költség ismerete, és ezen keresztül a megtérülési idő szerinti optimalizálás. Valamint további részletes vizsgálatokat szeretnék elvégezni, kiderítendő, hogy az árak változása befolyásolhatja-e az optimális hőmérsékletprofil.

Jelölések jegyzéke

4. táblázat Felhasznált tulajdonságok

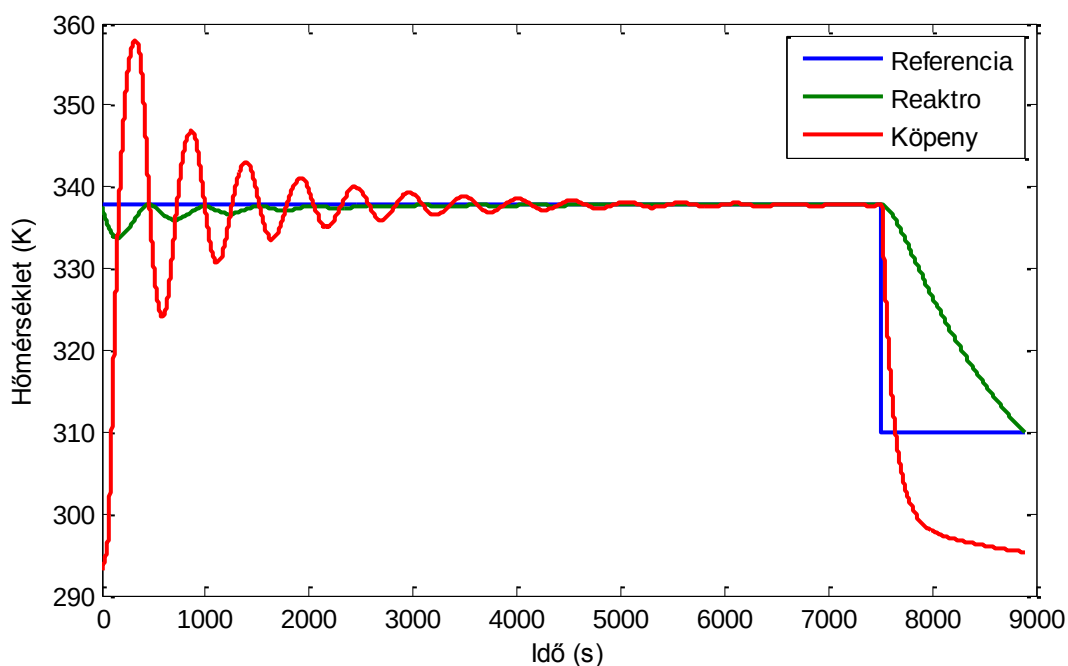
Jelölés	Megnevezés	Mértékegység	Számértéke
$c_{M,0}$	metanol kezdeti koncentrációja	mol/dm^3	1,9356
$c_{TG,0}$	triglicerid kezdeti koncentrációja	mol/dm^3	0,3226
c_M	metanol koncentrációja	mol/dm^3	időben változik
c_{TG}	triglicerid koncentrációja	mol/dm^3	időben változik
c_{DG}	diglicerid koncentrációja	mol/dm^3	időben változik
c_{MG}	monoglicerid koncentrációja	mol/dm^3	időben változik
c_G	glicerín koncentrációja	mol/dm^3	időben változik
c_B	biodízel koncentrációja	mol/dm^3	időben változik
$k_{0,1}$	preexponenciális tényező - 1. reakció	$\text{m}^3/\text{mol/s}$	$6,53 \cdot 10^5$
$k_{0,2}$	preexponenciális tényező - 2. reakció	$\text{m}^3/\text{mol/s}$	962
$k_{0,3}$	preexponenciális tényező - 3. reakció	$\text{m}^3/\text{mol/s}$	$9,8 \cdot 10^{10}$
$k_{0,4}$	preexponenciális tényező - 4. reakció	$\text{m}^3/\text{mol/s}$	$3,3 \cdot 10^8$
$k_{0,5}$	preexponenciális tényező - 5. reakció	$\text{m}^3/\text{mol/s}$	89,17
$k_{0,6}$	preexponenciális tényező - 6. reakció	$\text{m}^3/\text{mol/s}$	35,8
$\Delta H_{R,1}$	reakcióhő - 1. reakció	J/mol	26180
$\Delta H_{R,2}$	reakcióhő - 2. reakció	J/mol	-26180
$\Delta H_{R,3}$	reakcióhő - 3. reakció	J/mol	26180
$\Delta H_{R,4}$	reakcióhő - 4. reakció	J/mol	-26180
$\Delta H_{R,5}$	reakcióhő - 5. reakció	J/mol	-64580
$\Delta H_{R,6}$	reakcióhő - 6. reakció	J/mol	64580
b_1	aktiválási energia és gázállandó hányadosa	K	6614,83
b_2	aktiválási energia és gázállandó hányadosa	K	4997,98
b_3	aktiválási energia és gázállandó hányadosa	K	9993,96
b_4	aktiválási energia és gázállandó hányadosa	K	7366,64
b_5	aktiválási energia és gázállandó hányadosa	K	3231,18
b_6	aktiválási energia és gázállandó hányadosa	K	4824,87
R	egyetemes gázállandó	J/mol/K	8,314
c_p	reaktor fajhő	J/kg/K	2265,5
ρ	reaktor sűrűség	kg/m^3	753,1
c_{pk}	köpeny fajhő	J/kg/K	4192
ρ_k	köpeny sűrűség	kg/m^3	981,1
κ	hőátvezetési tényező	$\text{W/m}^2/\text{K}$	255[26]
V	reaktor térfogata	m^3	0,5[27]
V_k	köpeny térfogata	m^3	0,155[27]
A	hőátadó felület	m^2	2,9[27]
T	reaktor hőmérséklet	K	célfüggvénytől függ
T_k	köpeny hőmérséklet	K	célfüggvénytől függ
$T_{k,be}$	köpenybe belépő hőmérséklet	K	293(hűt), vagy 373(fűt)
F_k	köpenybe belépő térfogatáram	m^3/s	időben változik

Irodalomjegyzék

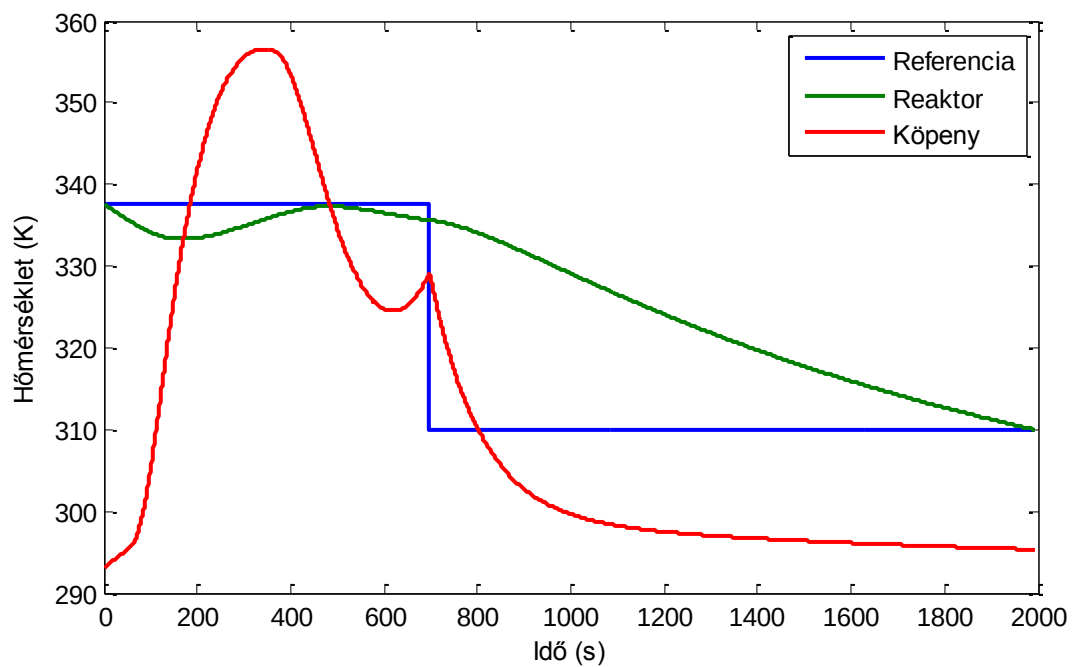
- [1] **Szeifert, F.:** *Modellezés jegyzet*, Veszprém, pp1-9, **2005**
- [2] **Harmsen, G.J.:** *Industrial best practices of conceptual process design*, Chemical Engineering and Processing, 43, 677–681, **2003**
- [3] **Schembecker, G., Drage, T., Westhaus, U., Simmrock, K. H.:** *READPERT development selection and design of chemical reactors*, Chemical Engineering and Processing, 34, 317-32260 **1995**
- [4] **Sampath, V., Palanki, S., Cockburn, J. C., Corriou, J. P.:** *Robust controller design for temperature tracking problems in jacketed batch reactors*, Journal of Process Control, 12, 27-38 **2002**
- [5] **Aziz, N., Mujtaba, I. M.:** *Optimal operation policies in batch reactors*, Chemical Engineering Journal, 85 313-325 **2002**
- [6] **Noureddini, H., Zhu, D.:** *Kinetics of Transesterification of Soybean oil*, JAOCS, 74, 1457-1463 **1997**
- [7] **Benavides, P. T., Diwekar, U.:** *Optimal control of biodiesel production in a batch reactor Part I: Deterministic control*, Fuel, 94, 211-217 **2012**
- [8] **Methanol Institute**, *Technical Information & Safe Handling Guide for Methanol*, elérhetőség: <http://www.methanol.org/Health-And-Safety/Safety-Resources/Health---Safety/Methanex-TISH-Guide.aspx>, megtekintés dátuma: **2013. október 09.**
- [9] **Hammond, E. G., Johnson, L. A., Su, C., Wang, T., White, P. J.:** *Soybean oil*, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6, 577–653 **2005**
- [10] **Noureddini, H., Teoh, B. C., Clements, L. D.:** *Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids*, JAOCS, 69, 1184-1188 **1992**
- [11] **DDBST**, *Density of Hexane*, elérhetőség: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/DEN_C89.php, megtekintés dátuma: **2013. október 09.**
- [12] **Righetti, M. C., Salvetti, G., Tombari, E.:** *Heat capacity of glycerol from 298 to 383 K*, Termodinamica Acta, 316, 193-195 **1998.**
- [13] **Koohyar, F., Rostami, A. A., Chaichi, M. J., Kiani, F.:** *Study on Thermodynamic Properties for Binary Systems of Water + L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate, Glycerol, and D-Sorbitol at Various Temperatures*, Journal of Chemistry, 1-10 **2012**
- [14] **Da Silva, N. D. L., Batistella, C. B., Filho R. B., Macil, M. R. W.:** *Investigation of Biofuels Properties*, Chemical Engineering Transactions, 25, 851-856 **2011**
- [15] **Tat, M. E., Gerpen, J. H. V.:** *The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel*, JAOCS, 77, 115-119 **2000**
- [16] **The Engineering ToolBox**, *Water - Thermal Properties*, elérhetőség: http://www.engineeringtoolbox.com/water-thermal-properties-d_162.html, megtekintés dátuma: **2013. október 09.**
- [17] **Szeifert, F., Chován, T., Abonyi, J.:** *Constrained PI(D) Algorithms (C-PID)*, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 33(1-2), 81-88 **2005**
- [18] **Napiárfolyam**, *Magyar bankok aktuális árfolyamai*, elérhetőség: <http://napiarfolyam.hu>, megtekintés dátuma: **2014. március 09.**
- [19] **Vásárlócsapat.hu**, *Gázár körkép 2013*, elérhetőség: http://www.vasarlocsapat.hu/_blog/_szamitas/gazar.shtml megtekintés dátuma: **2014. március 09.**
- [20] **Methanex**, *Methanol price*, elérhetőség: <http://www.methanex.com/products/methanolprice.html> megtekintés dátuma: **2014. március 09.**
- [21] **Indexmundi**, *Soybean Oil Futures End of Day Settlement Price*, elérhetőség: <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=soybean-oil>, megtekintés dátuma: **2014. március 09.**
- [22] **Alternative Fuel Data Center**, *Alternative Fuel Price Report*, elérhetőség: <http://www.afdc.energy.gov/fuels/prices.html>, megtekintés dátuma: **2014. március 09.**

- [23] **Icis.com**, *News Tight supply, seasonal demand support China glycerine prices*, elérhetőség: <http://tinyurl.hu/KnQn/> megtekintés dátuma: **2013. október 15.**
- [24] **Renner, G., Ekárt, A.:** *Genetic algorithms in computer aided design*, Computer-Aided Design, 35 709-726 **2003**
- [25] **Hansen, N. and S. Kern.:** *Evaluating the CMA Evolution Strategy on Multimodal Test Functions*, Eighth International Conference on Parallel Problem Solving from Nature PPSN VIII, Proceedings, 282-291 **2004**
- [26] **The Engineering ToolBox**, *Overall Heat Transfer Coefficients*, elérhetőség: http://www.engineeringtoolbox.com/overall-heat-transfer-coefficients-d_284.html, megtekintés dátuma: **2012. november 18.**
- [27] **Lampart,** *Keverős reaktor AB,* elérhetőség: http://www.lampart.hu/gyartmanyok/Lampart_katalogus.pdf, megtekintés dátuma: **2012. november 18.**

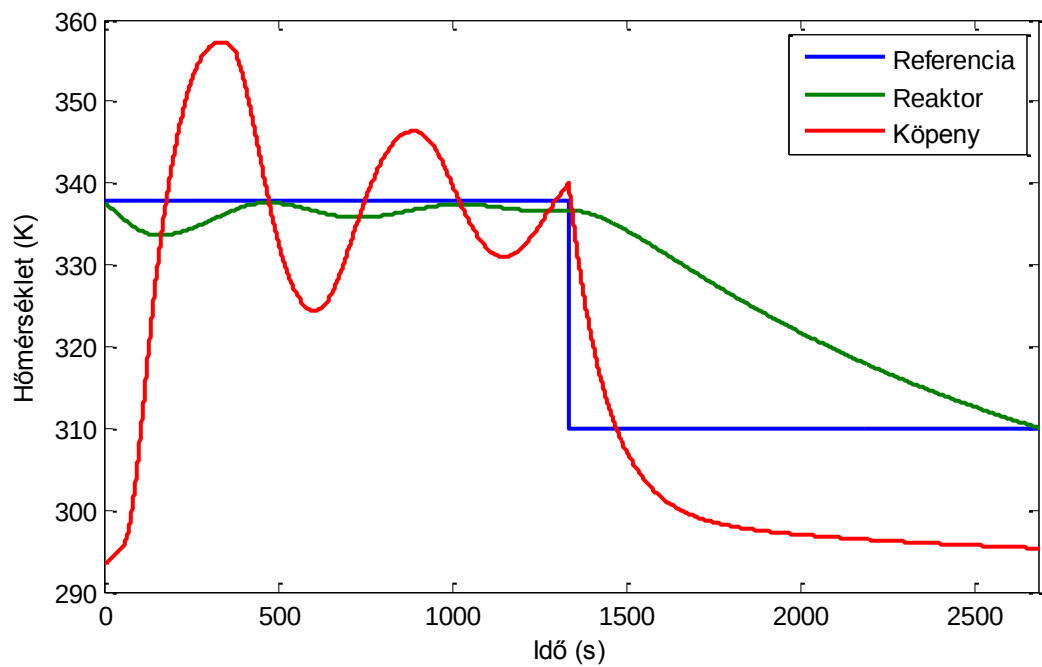
Függelék



14. ábra Hőmérsékletprofil maximális termékkoncentráció esetén



15. ábra Hőmérsékletprofil maximális termelés esetén



16. ábra Hőmérsékletprofil maximális nyereség esetén