

Matematické modelovanie etanolýzy tukov a olejov

Ing. Jakub Husár, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

Teze dizertačnej práce

Matematické modelovanie etanolýzy tukov a olejov

Mathematical Modelling of Fats and Oils Ethanolysis

Autor: **Ing. Jakub Husár, Ph.D.**

Študijný program: Inženýrská informatika (P3902)
Študijný obor: Automatické řízení a informatika (3902V037)

Školitel: doc. Ing. Jiří Pecha, Ph.D.
Konzultant: prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.

Oponenti: doc. Ing. Monika Bakošová, CSc.
doc. Ing. Pavel Hrnčířík, Ph.D.
prof. Ing. Marek Kubalčík, Ph.D.

Zlín, 2024

© Ing. Jakub Husár, Ph.D.

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edícii **Doctoral Thesis Summary** v roku 2024.

Klíčové slová: *Etyl ester, Matematické modelovanie, Transesterifikácia, Sapónifikácia, Riadenie prietochného reaktora*

Key words: *Ethyl ester, Mathematical modelling, Transesterification, Saponification, CSTR control*

Plná verzia dizertačnej práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7678-294-5

ABSTRAKT

Etyl ester, oleochemikália s veľkým potenciálom naprieč rôznymi odvetviami, 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 prietochnom 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 prietochnom 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.

ABSTRACT

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 pro-

posed 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

1	ÚVOD	7
2	SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	8
3	CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	10
4	ZVOLENÉ METÓDY SPRACOVANIA	11
4.1	Matematické modelovanie etanolýzy	11
4.1.1	<i>Kvantitatívny popis reakčného systému</i>	11
4.1.2	<i>Model prietochného reaktoru s dvomi vstupmi</i>	12
4.2	Simulácia kinetických modelov, resp. výrobných systémov	13
4.2.1	<i>Optimalizácia parametrov modelu</i>	13
4.2.2	<i>Konverzia glyceridov a obsah FAEE</i>	13
4.3	Experimentálna identifikácia	14
4.3.1	<i>Kinetické experimenty</i>	14
4.3.2	<i>Analytické metódy</i>	15

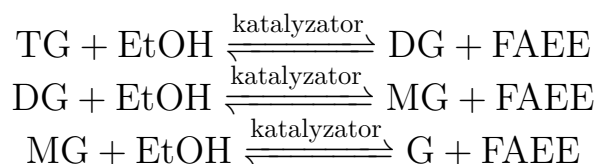
5	HLAVNÉ VÝSLEDKY PRÁCE	16
5.1	Návrh a validácia kinetického modelu	16
5.2	Simulácia a optimalizácia výrobného procesu	19
5.2.1	<i>Vsádkový reaktor</i>	19
5.2.2	<i>Prietočný reaktor s dvomi vstupmi</i>	20
5.3	Sledovanie priebehu reakcie	23
5.3.1	<i>Index lomu</i>	23
5.3.2	<i>Infračervená spektroskopia</i>	25
5.4	Reálny prietočný systém	29
5.5	Riadenie reesterifikačného reaktoru	31
6	PRÍNOS PRÁCE PRE VEDU A PRAX	33
7	ZÁVĚR	36
8	ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA	37
	POUŽITÁ LITERATÚRA A ZDROJE	38
	PUBLIKAČNÉ AKTIVITY AUTORA	43
	ZOZNAM OBRÁZKOV	47
	ZOZNAM TABULIEK	49
	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	50

1 ÚVOD

Neustále sa zvyšujúci dopyt po energiách a vyčerpávanie prírodných zdrojov spolu s celosvetovo narastajúcim ekologickým zmýšľaním vedie 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%, postupne tým zvyšovať energetickú bezpečnosť [2, 3]. 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 [29, 31]. Aj keď sú estery mastných kyselín najčastejšie spájané s biopalivami, ide o oleochemikáliu s veľkým potenciálom naprieč rôznymi odvetviami. 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 [14]. 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 [17]. 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 jednoduchej 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. Navzdory 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 [28]. 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 [1]. Používajú sa taktiež ako súčasť náterových zmesí na potahovanie sypkých látok - tieto zmesi sú obzvlášť vhodné na zníženie prašnosti a spekavosti (tvorbe spečencov/koláčov) pri použití na granulovaných hnojivách [4]. Konkrétne estery mastných kyselín majú široké využitie ako rozpúšťadlá. Ethyl 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 [10].



Obr. 2.1 Postupné kroky Transesterifikácie

Etyl ester mastných kyselín (Fatty Acid Ethyl Ester, FAEE) je teda široko využívaná oleochemikália s veľkým potenciálom naprieč rôznymi odvetvami, od biopalív, cez poľnohospodárstvo, potravinárstvo až po využitie vo farmaceutickom priemysle. Najbežnejším spôsobom výroby FAEE je transesterifikácia, resp. etanolýza, rastlinných olejov a taktiež živočíšnych tukov. Ako vidno na Obr. 2.1, pri tejto reakcii reaguje olej/tuk, chemicky zmes glyceridov (triglyceridov - TG, diglyceridov - DG a monoglyceridov - MG) s etanolom (EtOH) za prítomnosti katalyzátora a vznikajú etyl estery ako hlavný produkt a glycerol (G) 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 [29, 35]. Transesterifikácia prebieha bežne vo vsádkových, semi-vsádkových a prietočných reaktoroch, v modernom priemysle sa často uprednostňuje použitie prietočných reaktorov, avšak mnohé menšie závody využívajú vsádkové reaktory pre ich flexibilitu [37]. V priemyselnej prevádzke je nevyhnutné výrobu FAEE riadiť. Keďže v tomto prípade ide o systém nelineárny, boli pri výrobe bio-nafty v literatúre študované viaceré pokročilé typy riadenia založené na modeloch aplikujúc adaptívne a prediktívne riadenie, tieto typy riadenie dokázali podľa autorov lepšie reagovať na zmeny prevádzkových parametrov a taktiež na poruchy procesu v porovnaní s konvenčnými PID regulátormi [12]. Stratégia optimálneho riadenia bola aplikovaná pri výrobe vo vsádkovom reaktore, kde pomocou tohto prístupu bol stanovený optimálny teplotný profil [9]. 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 [21]. V literatúre existuje viacero štúdií kinetiky etanolýzy pri použití rôznych typov olejov a za prítomnosti širokého spektra alkalických katalyzátorov, napr. [25, 36, 26]. 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 [16, 23]. 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 riadenia 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 [27, 33]. 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 dostatočne presne stanovovať obsah esterov v reakčnej zmesi počas výroby [15, 8]. 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 zahrňajúceho 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 [19].

4.1.1 Kvantitatívny popis reakčného systému

Model opisuje hlavné a vedľajšie reakcie prebiehajúce pri etanolýze - transesterifikácii. Uvedený je finálny model s odhadnutými parametrami, ktorý vykazoval najmenšiu odchýlku od experimentálnych dát. Model vychádza z mocninnej kinetiky a je empirický. Na modelovanie teplotnej závislosti reakčných rýchlostí bola použitá Arrheniova rovnica. Rovnice 4.1 až 4.3 popisujú reakčný systém, kde TG reaguje na DG, DG na MG a MG na G, pričom vznikajú molekuly etyl esteru. Paralelne prebieha vedľajšia reakcia, kde 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 prietočného reaktoru s dvomi vstupmi

Ako je uvedené v kapitole 2, v modernom spracovateľskom priemysle sa často uprednostňuje použitie prietočných reaktorov, preto bol navrhnutý aj model prietočného reaktoru s konštantnými prietokmi \dot{V}_1 a \dot{V}_2 s konštantným zloženým c_{XY_1} a c_{XY_2} (viď Tab. 4.1). Uvažujeme reaktor s konštantným objemom V_R , výstupný prietok teda bude $\dot{V} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2$. Model prietočného reaktoru s dvomi vstupnými prietokmi môžeme namodelovať pomocou rovníc 4.7 až 4.14, kde zase uvažujeme pôvodný výpočet reakčných rýchlostí z rovníc 4.1 až 4.6.

Tab. 4.1 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

$$\frac{dc_{TG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{TG_1} - c_{TG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{TG_2} - c_{TG}) + r_1 + r_4 \quad (4.7)$$

$$\frac{dc_{DG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{DG_1} - c_{DG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{DG_2} - c_{DG}) - r_1 + r_2 - r_4 + r_5 \quad (4.8)$$

$$\frac{dc_{MG}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{MG_1} - c_{MG}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{MG_2} - c_{MG}) - r_2 + r_3 - r_5 + r_6 \quad (4.9)$$

$$\frac{dc_{EtOH}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{EtOH_1} - c_{EtOH}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{EtOH_2} - c_{EtOH}) + r_1 + r_2 + r_3 \quad (4.10)$$

$$\frac{dc_{FAEE}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{FAEE_1} - c_{FAEE}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{FAEE_2} - c_{FAEE}) - r_1 - r_2 - r_3 \quad (4.11)$$

$$\frac{dc_G}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{G_1} - c_G) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{G_2} - c_G) - r_3 - r_6 \quad (4.12)$$

$$\frac{dc_{SOAP}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{SOAP_1} - c_{SOAP}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{SOAP_2} - c_{SOAP}) - r_4 - r_5 - r_6 \quad (4.13)$$

$$\frac{dc_{CAT}}{d\tau} = \frac{\dot{V}_1}{V_R}(c_{CAT_1} - c_{CAT}) + \frac{\dot{V}_2}{V_R}(c_{CAT_2} - c_{CAT}) + r_4 + r_5 + r_6 \quad (4.14)$$

Podobne ako je navrhnutý model prietochného reaktora s dvomi vstupmi boli taktiež navrhnuté modely vsádkového a semi-vsádkového reaktoru (viď Dizertačná práca).

4.2 Simulácia kinetických modelov, resp. výrobných systémov

Kinetické modely transesterifikácie sú sústavy obyčajných diferenciálnych rovníc (Ordinary Differential Equations, ODE). Prostredie MATLAB-u, použité v dizertačnej práci, ponúka viacero algoritmov na ich riešenie, najčastejšie funkciu "ode45" založenú na Runge-Kuttovej metóde. Študovaný model však patrí do skupiny "stiff" systémov, ktoré obsahujú rýchlo aj pomaly sa meniace komponenty, čo komplikuje riešenie. Pre takéto systémy je potrebné použiť A-stabilné (L-stabilné) metódy. MATLAB poskytuje funkcie "ode15s", "ode23s", "ode23t" a "ode23tb", ktoré sú vhodné pre tuhé systémy [5, 6, 7, 30].

4.2.1 Optimalizácia parametrov modelu

Parametre modelov transesterifikačných reaktorov boli optimalizované v MATLAB-e pomocou funkcie "fminsearch", ktorá využíva simplexovú metódu na hľadanie minima v n-rozmernom priestore. Účelovou funkciou bola suma vážených štvorcov relatívnych odchýlok (viď 4.15).

$$f_U = \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{C_{i,CAL} - C_{i,EXP}}{C_{i,EXP}} \right)^2 \quad (4.15)$$

4.2.2 Konverzia glyceridov a obsah FAEE

Pri optimalizácii reakčných podmienok bola zvolená ako porovnávací prvok konverzia glyceridov, ktorá popisuje, koľko pôvodných glyceridov zreagovalo, vypočítaná podľa vzorca 4.16. Konverzia sleduje priebeh reakcie.

$$x_G(\tau) = 1 - \frac{c_{TG}(\tau) + c_{DG}(\tau) + c_{MG}(\tau)}{c_{TG}(0) + c_{DG}(0) + c_{MG}(0)} \quad (4.16)$$

Na sledovanie priebehu reakcie bol tiež použitý obsah FAEE, ktorý vyjadruje podiel esterov voči všetkým glyceridom, vypočítaný podľa vzorca 4.17. Hodnota FAEE sa používa na popis priebehu reakcie bez znalosti počiatočného zloženia.

$$ObsahFAEE(\tau) = \frac{c_{FAEE}(\tau)}{c_{TG}(\tau) + c_{DG}(\tau) + c_{MG}(\tau) + c_{FAEE}(\tau)} \quad (4.17)$$

Konverzia hodnôt priebeh reakcie, zatiaľ čo obsah FAEE je relevantnejší pre kvalitu produktu; oba ukazovatele však spolu úzko súvisia.

4.3 Experimentálna identifikácia

Aby model presne popísal chemický proces, bolo potrebné získať reálne hodnoty jeho parametrov. Proces bol sledovaný pri rôznych reakčných podmienkach a priebežný odber vzoriek a ich analýza poskytli údaje o priebehu reakcie a vývoji koncentrácií jednotlivých látok v čase.

4.3.1 Kinetické experimenty

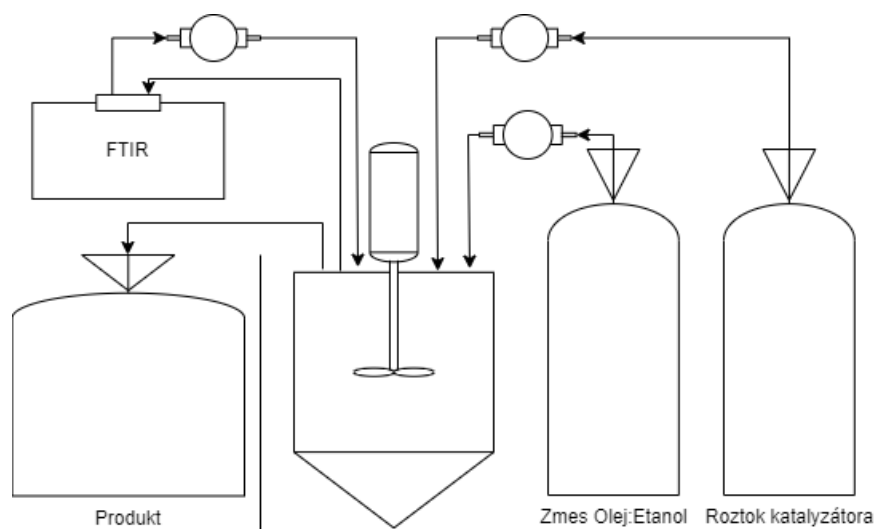
- Laboratórne experimenty

250 g repkového oleja bolo s etanolom (80 g) v sklenenej banke miešané pri 100 otáčkach za minútu a temperované vo vodnej lázni na zvolenú teplotu. Po ustálení teploty bol pridaný etanolickej roztok NaOH (katalyzátor) a rýchlosť miešania zvýšená na 2000 otáčok za minútu. Molárny pomer etanolu k oleju bol 6:1. Pridanie katalyzátora označuje začiatok reakcie.

- Poloprevádzkové experimenty

Laboratórne výsledky boli implementované do poloprevádzky. 65 kg repkového oleja reagovalo 2 hodiny s etanolom (molárny pomer 1:6) a 0,5% NaOH pri 50 °C.

- Prietochný reaktor



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

Laboratórne experimenty v prietochnom reaktore (viď Obr. 4.1) prebiehali za podobných reakčných podmienok. Miešadlo s turbínovou koncovkou zabezpečovalo premiešavanie, termostatická vodná lázeň udržiavala teplotu a membránové pumpy regulovali prítok reaktantov. Reakcia bola monitorovaná pomocou infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou (Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR), pri zmenách prietokov sa odoberali vzorky na analýzu.

4.3.2 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 [27], ktorá je najbežnejšia, národnými a medzinárodnými normami na celom svete predpísaná metóda na stanovenie zloženia bionafty. Na sledovanie koncentrácií katalyzátora a mydiel bola použitá titračná analýza. Popri týchto štandardných metódach boli použité vyvinuté alternatívne metódy, konkrétne analýza zmesi pomocou merania indexu lomu a FTIR.

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 4.3.2. Dáta použité pri validácii sú z 11 experimentov, pri ktorých bolo získaných 630 unikátnych experimentálnych bodov.

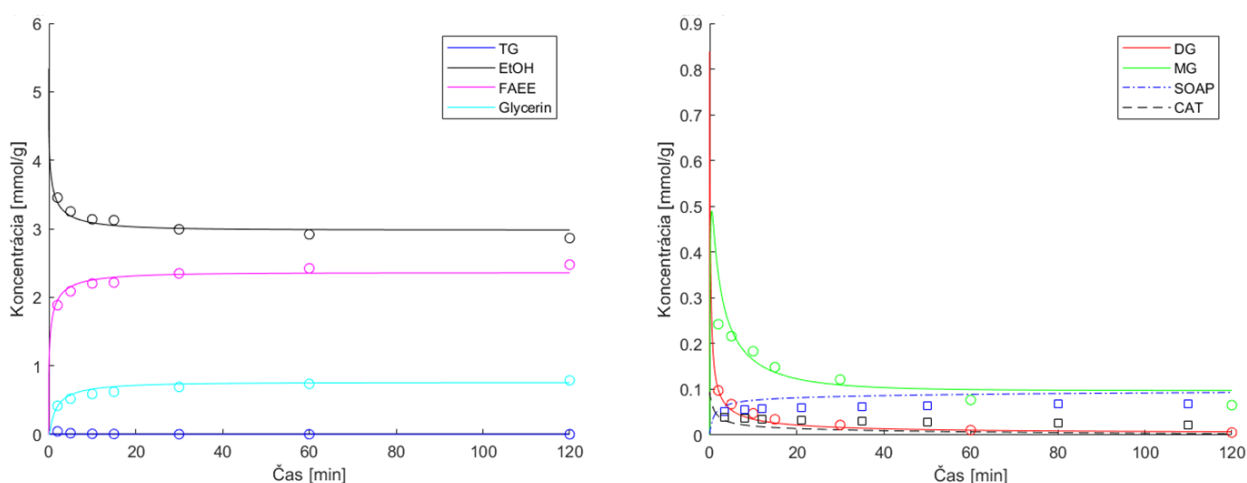
Tab. 5.1 Výsledky optimalizácie parametrov navrhnutých modelov

Model	Hodnota účelovej funkcie [-]	Priemerná odchýlka [mmol/g]
01	116	0.046
02	361	0.103
03	91	0.042
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

Tab. 5.2 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

Kinetickému modelu (v kapitole 4.1), ktorého validácia je v tejto kapitole prezentovaná, predchádzalo viacero foriem modelov, prebehla rada výpočtov a prezentovaný model vykazoval zo sady testovaných modelov najlepšie výsledky (viď Tab. 5.1). 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. 5.2. Tieto parametre boli použité na vykreslenie simulácie procesu a porovnané s experimentálnymi dátami na Obr. 5.1. 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 50°C, 0.50 % 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 transesterifikáciách 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 03 je 16 (viď Tab. 5.2), čo je v porovnaní s inými obdobnými publikovanými modelmi malý počet. Napriek tomu model dokázal dobre predikovať priebeh reakcií.

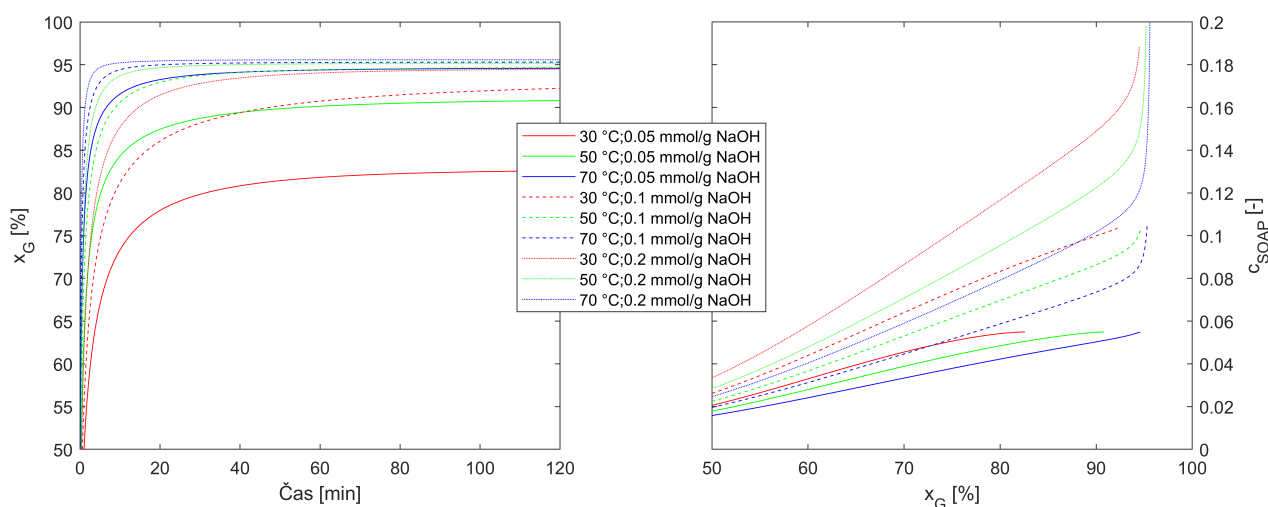
Ako bolo podotknuté v kapitole 2, v literatúre je spomínaná vedľajšia reakcia - saponifikácia - zanedbávaná. Aktuálne existuje len jedna štúdia [25], ktorá sa zaoberala modelovaním etanolýzy so zahrnutou saponifikáciou, avšak autori kvantitatívne nevalidovali priebeh saponifikácie - vedľajšiu reakciu 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 nafiťovať 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

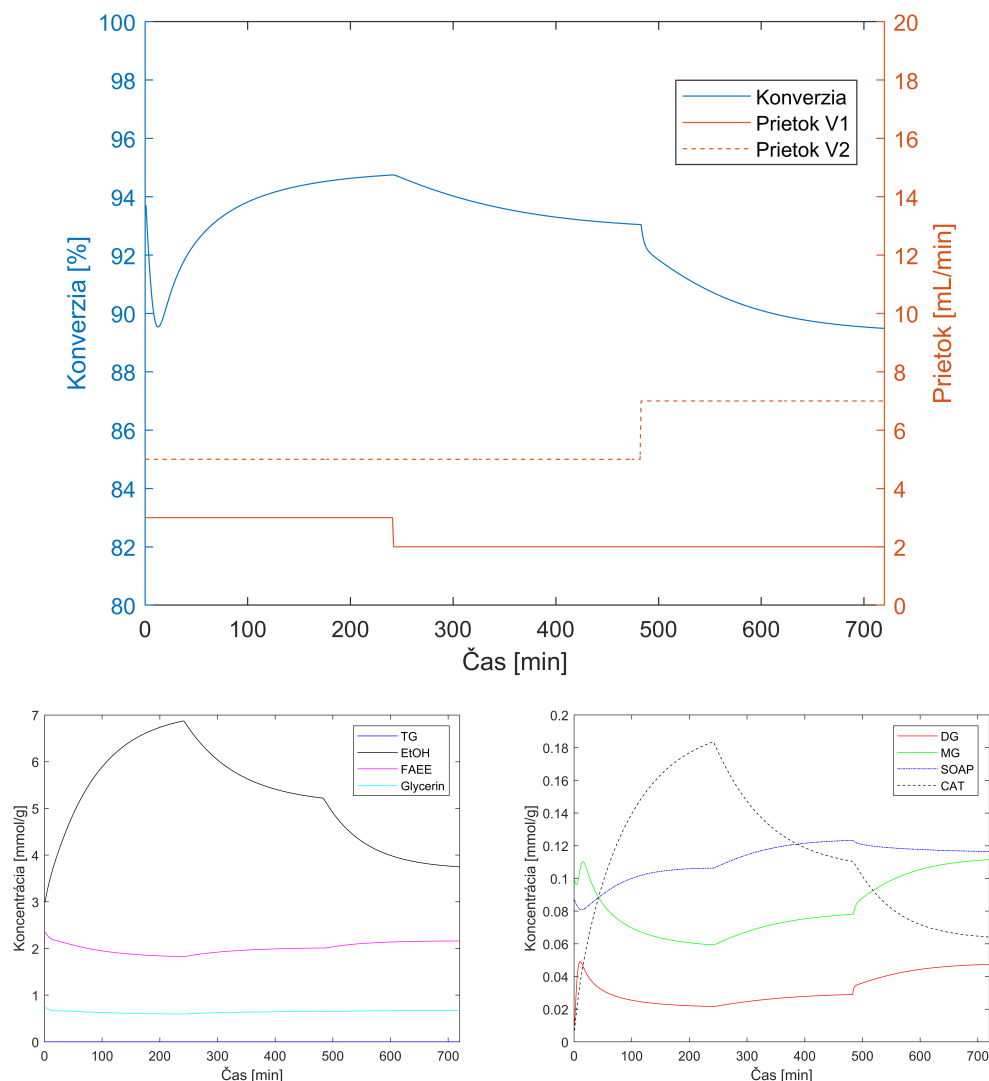
Simulácie modelu prebehli pri rôznych reakčných podmienkach, za účelom lepšej predstavy správania systému. Najdôležitejšie podmienky pre výnos sú molárny pomer alkoholu k triglyceridom, reakčný čas, typ a koncentrácia katalyzátora a reakčná teplota. Pre etanolýzu bol z literatúry zvolený molárny pomer 6:1, ktorý je často diskutovaný.



Obr. 5.2 Simulácia transesterifikácie vo vsádkovom reaktore pri rôznych reakčných podmienkach

Na Obr. 5.2 je vidieť, že transesterifikácia prebieha rýchlejšie a dosahuje vyššiu konverziu so zvyšujúcou sa reakčnou teplotou a koncentráciou katalyzátora. So zvyšujúcou teplotou tiež klesá pomer koncentrácie mydla ku konverzii glyceridov. Simulácie pokrývali teploty od 30 °C do 70 °C, aj keď extrémne hodnoty neboli experimentálne potvrdené. Model ukazuje, že konverzia glyceridov pri 50 °C a 0,1 mmol/g NaOH je podobná ako pri 70 °C a 0,05 mmol/g NaOH. Tým sa naznačuje, že vyššia teplota môže znížiť potrebnú dávku katalyzátora, čím sa zvýši čistota produktu a znížia komplikácie pri separácii. Optimalizované podmienky sú teda 70 °C a 0,05 mmol/g NaOH.

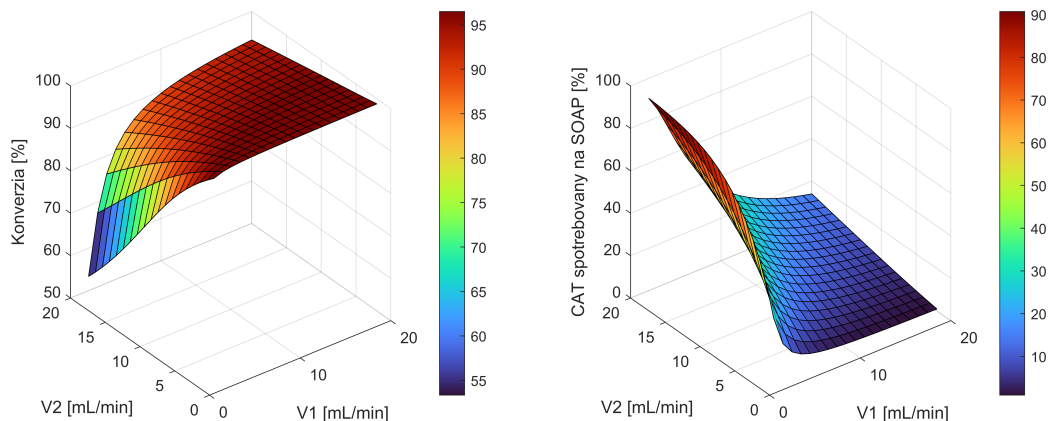
5.2.2 Prietochný reaktor s dvomi vstupmi



Obr. 5.3 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

Na obr. 5.3 je simulovaný systém prietochného 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 (V1) sledovaná aj skoková zmena prietoku zmesi olej:etanol (V2). 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

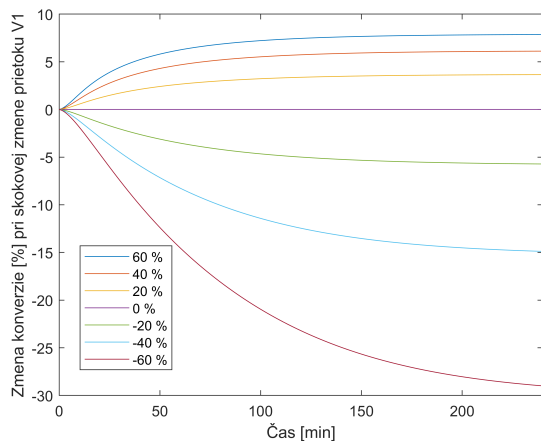
spôsobom je možné sledovať správanie systému pri zmenách prietokov. Ďalej bola vypracovaná statická charakteristika (obr. 5.4) pre lepšie porozumenie systému z hľadiska chovania v ustálených stavoch, čo je kľúčové pre efektívny návrh riadenia systémov obecné.



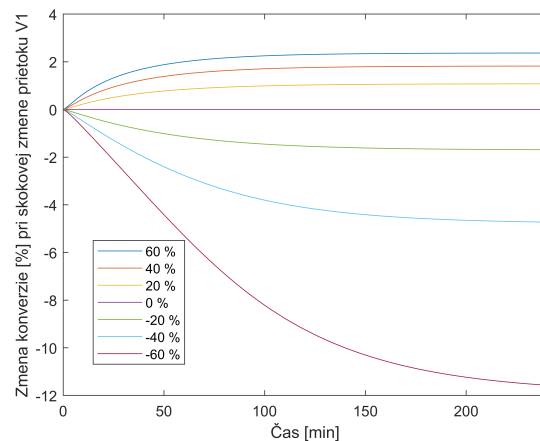
Obr. 5.4 Statická charakteristika prietočného reaktoru s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi pri teplote 50 °C

Na obr. 5.4 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. 5.5 je zobrazená dynamická charakteristika študovaného prietočného 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



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



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

Obr. 5.5 Dynamická charakteristika prietočného reaktora s objemom 650 mL pre skokové zmeny prietoku $V1$

citlivejší na zmeny 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. 5.5. V prípade (b), kedy môžeme sledovať zmeny od ustáleného stavu pri vyššej konverzii je citlivosť na zmeny prietoku $V1$ o poznanie menšia.

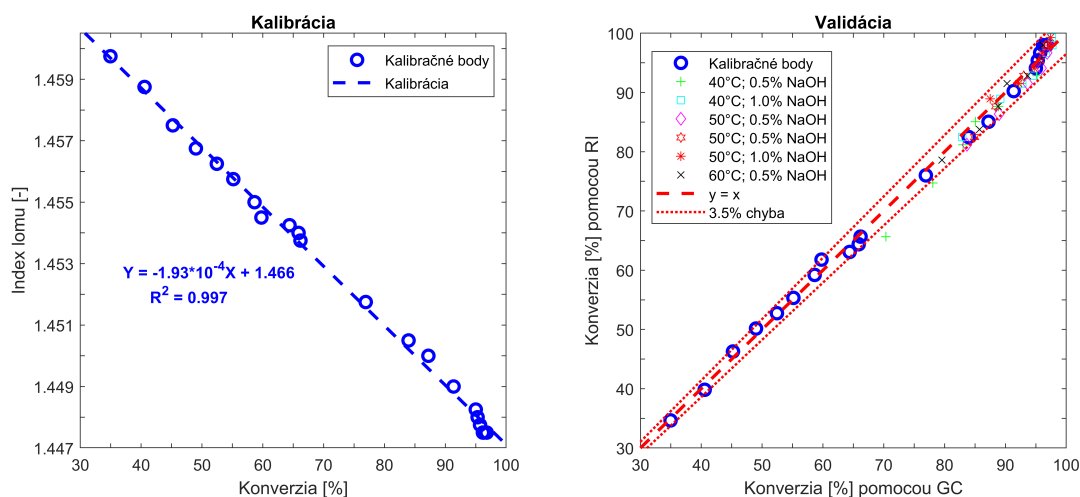
Okrem dynamickej charakteristiky na obr. 5.5, prebehla rada simulácii dynamických charakteristík pri skokových zmenách ďalších možných akčných veličín (teplota, prietok $V2$). Tieto grafy a simulácie poskytujú komplexný pohľad na správanie prietočného reaktora pri rôznych podmienkach. V preštudovanej literatúre [21, 18, 11, 12, 20] doteraz nebol použitý podobný prístup pri optimalizácii výroby a výbere akčnej veličiny v návaznosti na návrh riadenia. V dostupnej literatúre autori riadili vsádkové reaktory pomocou teplotného profilu. Pri aplikácii prietočných reaktorov používali ako akčné veličiny teplotu a prietok celej reakčnej zmesi, ktoré, ako bolo zistené na základe analýz a simulácií (viď Dizertačná práca), nie sú najvhodnejšie na riadenie. Konkrétne pri porovnaní správania systému pri skokových zmenách teploty a prietokov je citlivosť systému na zmeny teploty výrazne nižšia. Okrem toho v priemyselných podmienkach pri veľkých objemoch reaktorov je zmena teploty celej reakčnej zmesi veľmi pomalá. Skoková zmena prietoku, naopak, umožňuje rýchlejšiu reakciu systému, pričom prietok $V1$ (roztok katalyzátoru) je vhodnejší z dôvodu vyššej citlivosti systému na túto akčnú veličinu.

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 (RI) je často spomínaná fyzikálna vlastnosť, avšak vhodná RI metóda zatiaľ nebola publikovaná. Bola skúmaná výkonnosť meraní RI pri vysokých konverziách etanolýzy a metóda bola validovaná pomocou plynovej chromatografie. Testovali sa rôzne metódy rafinácie reakčných zmesí a ich vplyv na spoľahlivosť RI meraní. Validovaná metóda bola použitá aj v poloprevádzkovom merítku na monitorovanie reakcie, overovanie koncových bodov a sledovanie kvality finálneho produktu - etyl esterov mastných kyselín. Tieto výsledky dizertácie vyústili do publikácie [P.1].

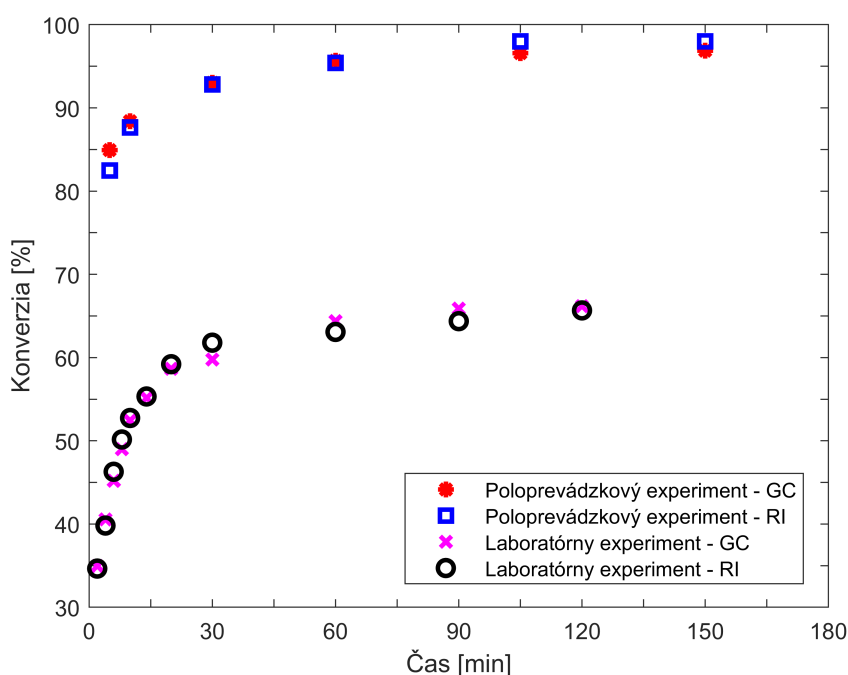


Obr. 5.6 Kalibrácia a validácia metódy na monitorovanie etanolýzy pomocou indexu lomu

Konverzia bola zvolená na monitorovanie etanolýzy a overenie koncového stavu reakcie. Metóda bola kalibrovaná pomocou štandardov zo vzoriek odobra-
ných v rôznych časoch, pričom ich zloženie bolo stanovené plynovou chroma-

tografiou (GC). Kalibračné štandardy teda odrážajú reálne zloženie reakčného systému s MG a DG. Ako je vidieť na Obr.5.6, kalibračná krivka je lineárna a dostahuje vysoký koeficient determinácie.

Na robustnú validáciu metódy bolo použitých 40 unikátnych vzoriek z kinetických meraní pri rôznych reakčných podmienkach. Vzorky boli analyzované pomocou referenčnej GC metódy a vyvinutej RI metódy. Validačný graf parity na Obr. 5.6 ukazuje, že rozdiel medzi RI a GC metódou bol väčšinou menší ako 3,5 %, aj pri vysokých konverziách (85-100 %), čo zodpovedá očakávanej experimentálnej chybe aj v prípade referenčnej GC metódy.



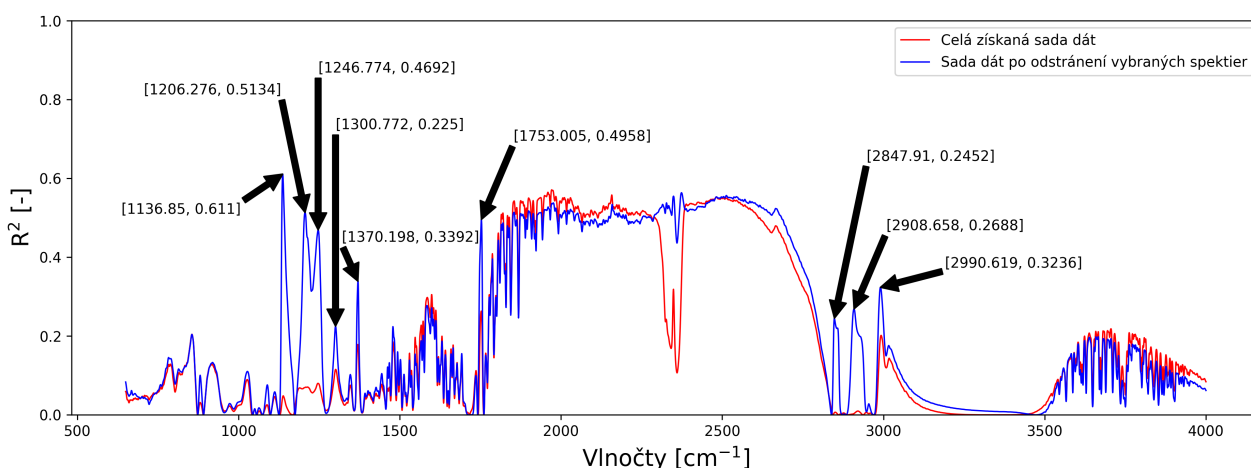
Obr. 5.7 Monitorovanie konverzie reakcie - poloprevádzkový experiment (50°C, 0,5% hm. NaOH voči oleju) a laboratórny experiment (40°C, 0,1% hm. NaOH voči oleju)

Validovaná metóda bola použitá na monitorovanie priebehu reakcie, pričom konverzia bola vyhodnotená pomocou RI a referenčnej GC metódy. Na Obr. 5.7 sú zobrazené porovnania oboch metód pri poloprevádzkovom experimente (50 °C, 0,5 % NaOH) a laboratórnom experimente (40 °C, 0,1 % NaOH). Metódy sa zhodujú, čo potvrdzuje validáciu. Vyvinutá RI metóda efektívne sleduje priebeh reakcie a je vhodná na základné kinetické merania a kontrolu konca reakcie. Môže byť použitá na priebežnú kontrolu stavu reakcie a riadenie procesu.

5.3.2 Infračervená spektroskopia

Na základe literárnej rešerše a dostupného laboratórneho vybavenia bola vybraná infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR) na sledovanie priebehu reakcie. Použitý spektrometer Nicolet® FTIR iS50 od Thermo Scientific je vybavený ATR nástavcom. Táto rýchla a efektívna metóda vyžaduje minimálnu prípravu vzorku, eliminuje potrebu toxických rozpúšťadiel a môže byť automatizovaná. Nižšie prezentované výsledky tejto práce boli zhrnuté v manuskripte, ktorý je aktuálne odoslaný na publikáciu [P.21].

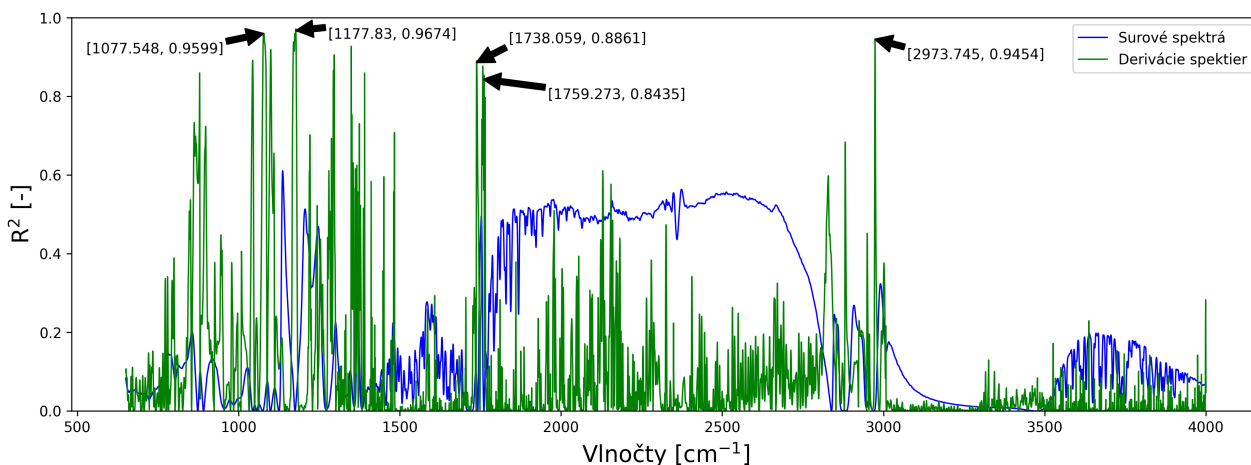
Reakcia etanolýzy bola opakovane vykonaná za rôznych podmienok na zabezpečenie komplexnej sady dát. GC slúžila ako referenčná metóda na určenie stavu systému a koncentrácie zložiek počas reakcie. Nakoľko na FTIR spektrách nebola viditeľná oblasť, kde dochádza ku zmenám, bolo navrhnuté a testované využitie korelačnej analýzy, ktorá identifikovala vzťah medzi stavom systému určeným GC a online spektrami FTIR, lokalizujúc oblasti v spektrách so zjavnými zmenami. Korelácia je kvantifikovaná koeficientom determinácie pre každý vlnčet vo vzťahu ku obsahu FAEE, ako je znázornené na Obr. 5.8. Táto analýza ukazuje, do akej miery variácie v spektrách zodpovedajú zmenám v stave reakčného systému.



Obr. 5.8 Korelačná analýza – Porovnanie celej sady dát (červená čiara) vs sada dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii (modrá čiara)

Pri analýze dát sa zistilo, že na začiatku niektorých experimentov spôsobila heterogenita reakčnej zmesi problémy so stabilným prúdením, čo ovplyvnilo kvalitu spektier. Spektrá zo začiatku reakcie, ktoré sa výrazne líšili, boli vynechané, čím sa odstránilo približne 5 % dát. Po tomto odstránení sa výrazne

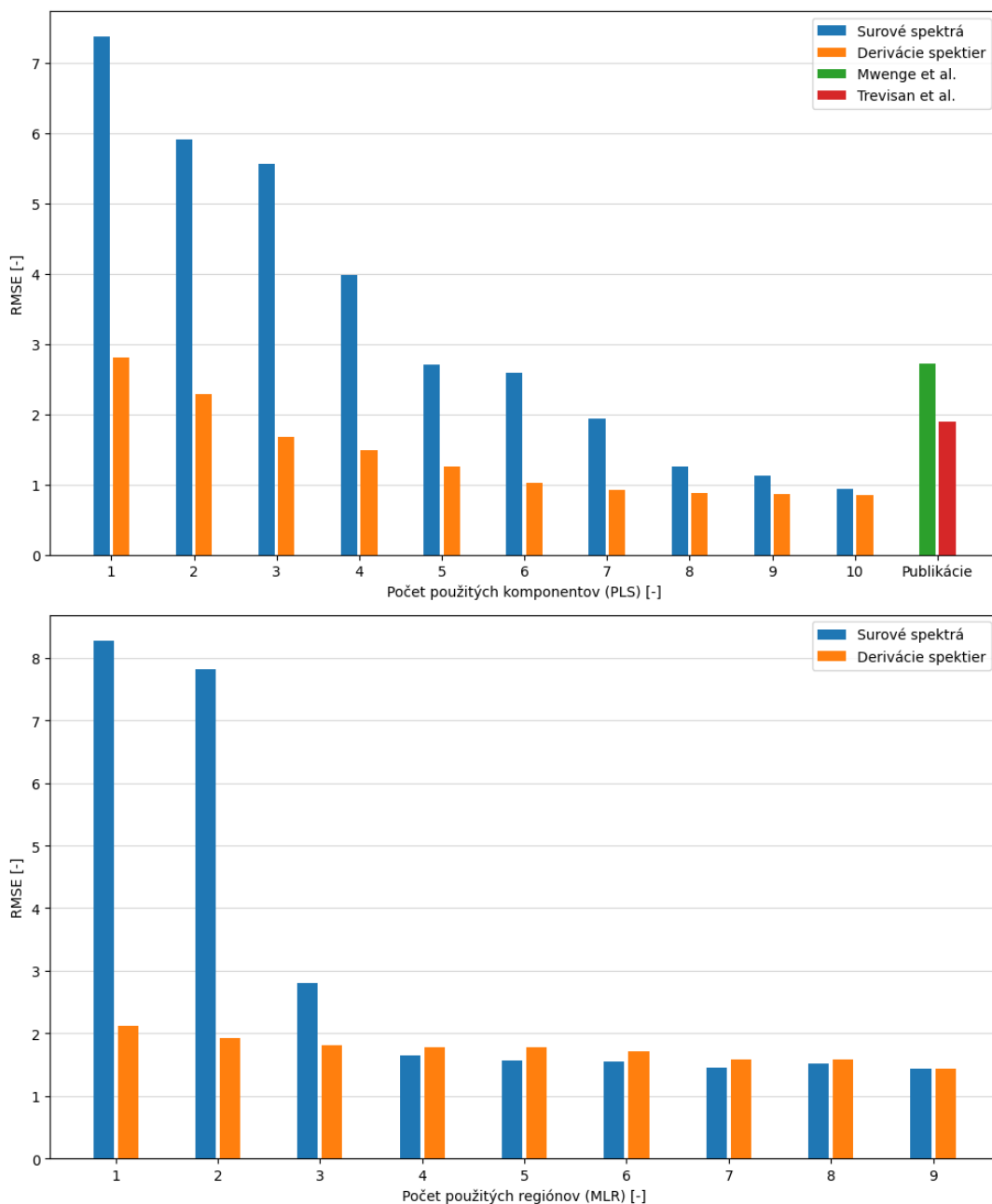
zlepšila korelácia a objavili sa nové píky v oblastiach 1137, 1206, 1753 cm^{-1} a 2800-3000 cm^{-1} . Zároveň sa zistilo, že hlavný pík v oblasti 1670-1770 cm^{-1} sa menil, najmä okolo 1750 cm^{-1} , čo viedlo k testovaniu derivácie spektier na zvýraznenie píku a identifikáciu absorpčných pásov, hoci táto úprava môže zosilniť šum a skresliť údaje.



Obr. 5.9 Korelačná analýza – Porovnanie použitia surových spektier (modrá čiara) vs derivácie spektier (zelená čiara) pre sadu dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii

Obr. 5.9 porovnáva koreláciu spektier a ich derivácií s hodnotami obsahu FAEE. Derivácia zvýraznila významné korelácie najmä v oblastiach 1000-1300 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , čo je v súlade so spektroskopickými literárnymi zisteniami o absorpčných pásmach esterov, ako sú 1730-1750 cm^{-1} (C=O), 1250-1300 cm^{-1} (C-O) a 1050-1150 cm^{-1} (C-O-C) [13, 32]. Tieto výsledky potvrdzujú robustnosť korelačnej analýzy pri identifikácii spektrálnych vlastností, ktoré odrážajú stav reakčného systému.

Získané výsledky korelácie viedli k preskúmaniu rôznych prístupov, pričom bola vytvorená tréningová sada dát interpoláciou a menšia testovacia sada na základe výsledkov GC. Pre hodnotenie modelov sa použili R^2 a RMSE. Metóda PLS, bežne používaná v kombinácii FTIR a transesterifikácie [22, 34, 24], bola testovaná v rôznych modeloch na dosiahnutie čo najlepších výsledkov (Obr. 5.10). Hoci je PLS široko používaná, má nevýhody ako preučenie a problémy s chybovými dátami a multikolinearitou, čo sťažuje interpretáciu modelu. Preto sa využila korelačná analýza na výber sľubných vlnočtov a porovnanie výkonu PLS s MLR (Multiple Linear Regression) metódou. Použité spektrá aj derivácie vykazovali vyššie korelácie s obsahom FAEE pri nižšom počte regiónov.



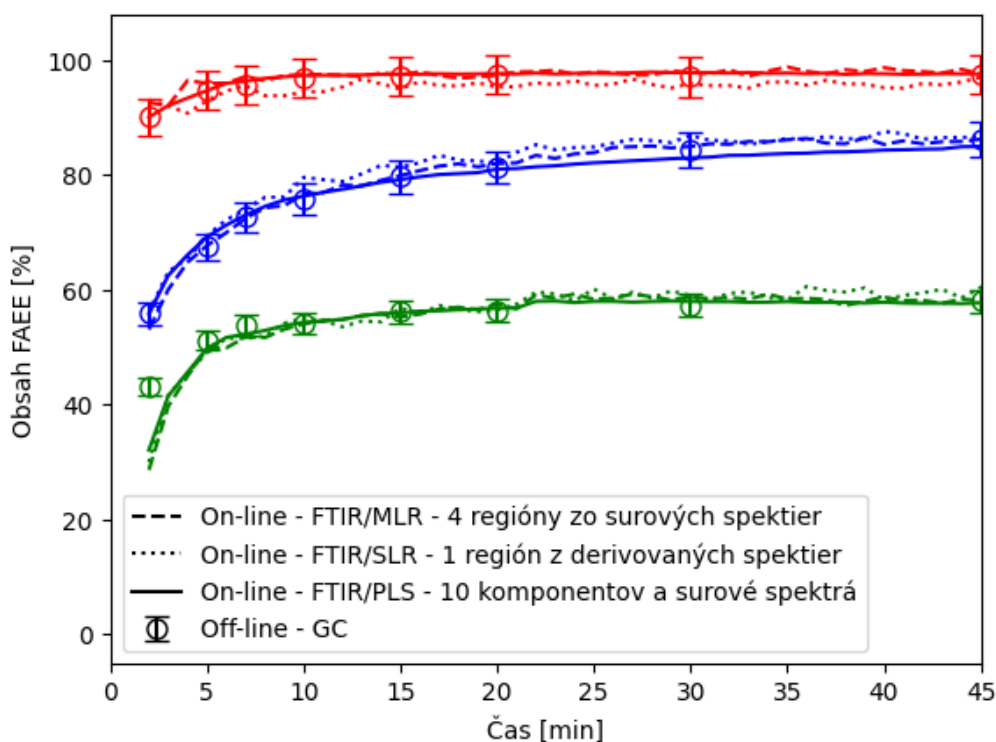
Obr. 5.10 Závislosť RMSE na počte použitých komponentov (PLS) a regiónov (MLR)

Mwenge a kolektív [22] monitorovali metanolýzu pomocou FTIR sondy a GC, pričom vyvinuli kalibračný FTIR/PLS model s 11 komponentmi, dosahujúc RMSE 6.32 bez spracovania spektier a 2.72 po preprocessingu. Trevisan a spol. [34] predstavili metodiku online monitorovania pre transesterifikáciu etanolu a sójového oleja, používajúc NMR ako referenčnú metódu. Použitím PLS s rôznymi preprocessing metódami dosiahli RMSE 1.9 za optimálnych podmienok.

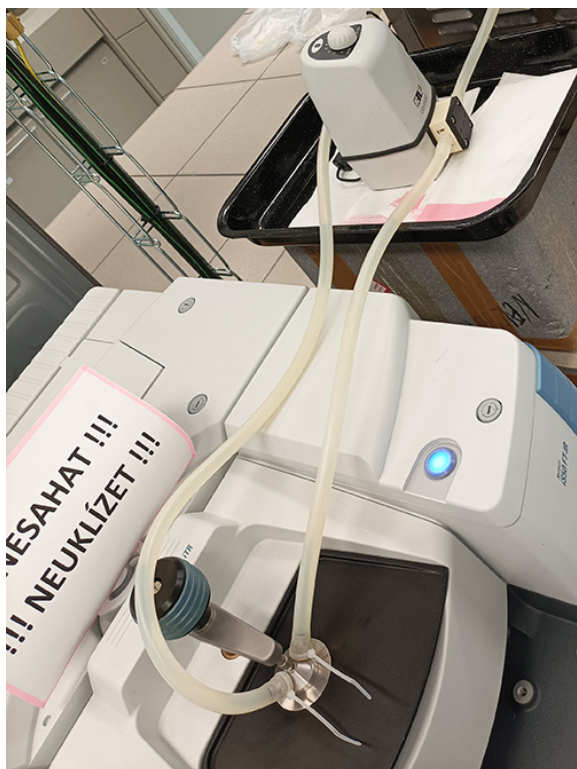
Výsledky na Obr. 5.10 ukazujú, že derivácie spektier s jednoduchou lineár-

nou regresiou môžu dosiahnuť porovnateľné alebo lepšie hodnoty RMSE ako v predchádzajúcich štúdiách. Dosiahnutá hodnota RMSE 2.11 je pozoruhodná vzhľadom na použitie len jednej spektrálnej oblasti, čo potvrdzuje efektívnosť metódy. Bez derivácie spektier a použitím štyroch spektrálnych oblastí sa dosiahla hodnota $RMSE = 1.64$.

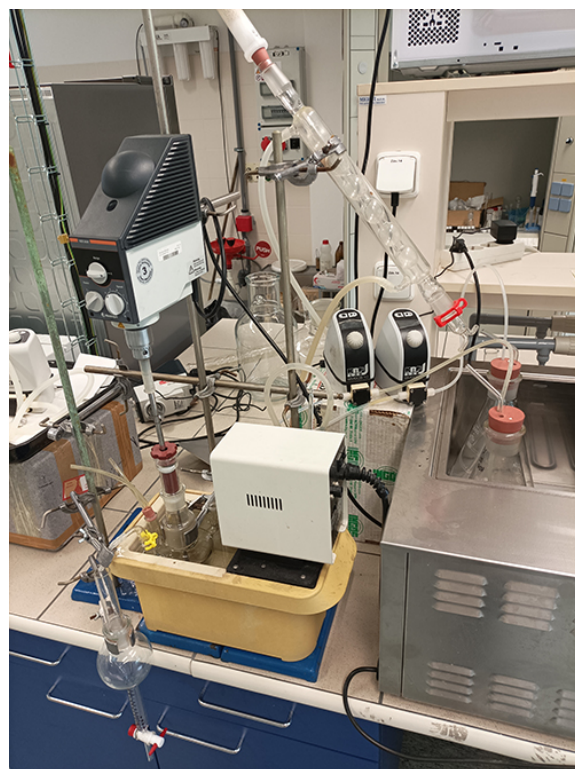
Na demonštráciu praktickej využiteľnosti vyvinutej metódy Obr. 5.11 ilustruje priebeh experimentov pomocou referenčnej offline metódy GC a online FTIR merania v prietočnej cele. Chybové úsečky znázorňujú očakávanú experimentálnu chybu, aj v prípade referenčnej GC metódy [27]. Je pozoruhodné, že metódy 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. 5.11 Porovnanie monitorovania pomocou offline GC metódy s online FTIR metódou za použitia regresných modelov PLS/MLR



(a) FTIR monitorovací systém



(b) reakčný systém

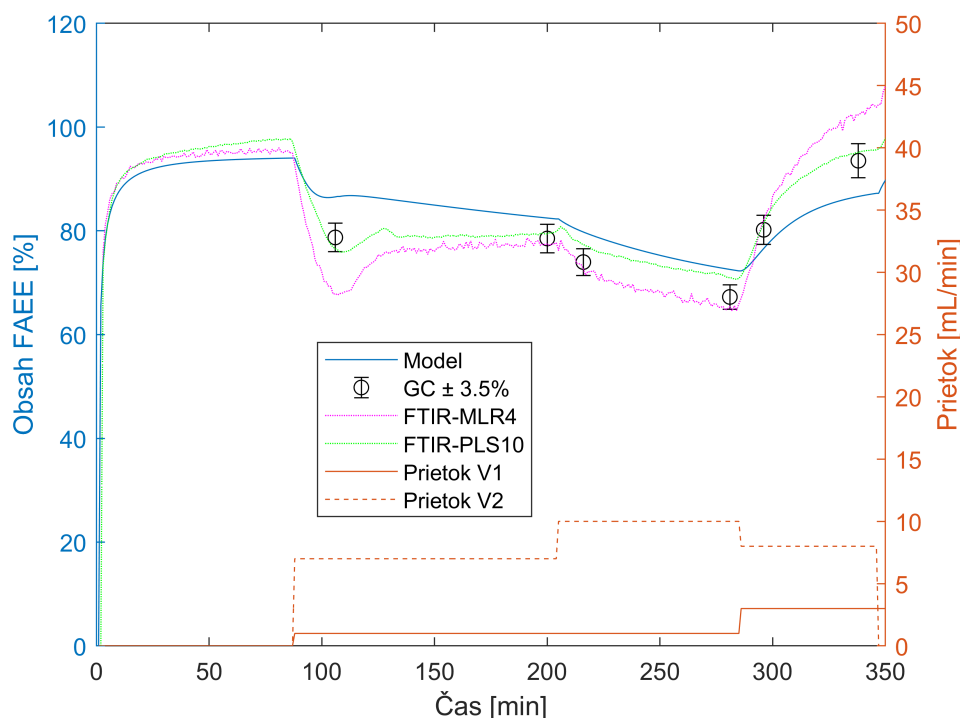
Obr. 5.12 Reálny prietochný systém použitý pri experimentoch

5.4 Reálny prietochný systém

Získané poznatky boli využité pri návrhu a realizácii prietochného reaktoru s dvomi vstupnými prietokmi. Na základe dostupného vybavenie v laboratóriu bol zostavený prietochný systém (viď Obr. 5.12).

Experimenty boli spúšťané v režime vsádzkového 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-vsádzkového reaktoru, 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 prietochného reaktoru, kde výstupný prietok je rovný súčtu vstupných prietokov. Zloženie zásobných roztokov, z ktorých prúdili prietoky V1 a V2, je definované v Tab. 4.1.

Na obr. 5.13 je prezentovaný experiment, kde sa pomocou modelu simuloval priebeh obsahu FAEE na základe reálnych reakčných podmienok. Výsledky mo-



Obr. 5.13 Experiment prebiehajúci v prietočnom reaktore - Predikcia modelu vs reálne meranie pomocou GC a FTIR pri skokových zmenách prietokov

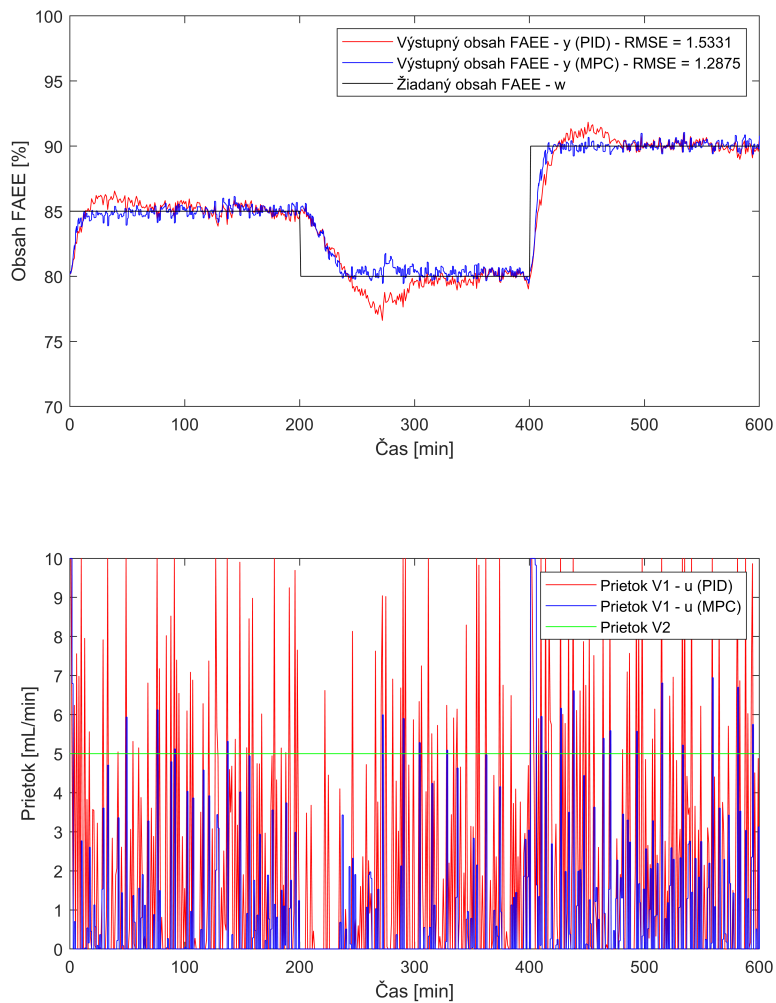
delu je možné porovnať s dátami získanými pomocou vyvinutého online FTIR monitorovacieho systému a taktiež offline analýz referenčnej GC metódy. Je dôležité poznamenať, že parametre modelu boli získané optimalizáciou na základe dát z čisto vsádzkových experimentov, čo znamená, že model extrapoluje stavy 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 ± 15 % oproti súčtu vstupných prietokov nastavených na membránových pumpách.

5.5 Riadenie reesterifikačného reaktoru

Na posúdenie možností riadenia procesu etanolýzy v prietočnom 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 [21, 18, 11, 12, 20]. Na základe statických a dynamických charakteristík systému - pomocou simulácii modelu prietočného reaktoru s dvomi vstupmi - a taktiež na základe skúseností z reálneho prietočného 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.

Prebehla rada simulácii a testovanie rôznych nastavení regulátorov PID a MPC (viď Dizertačná práca). Vybrané nastavenia PID a MPC boli ďalej navzájom porovnávané pri testovaní vplyvu rôznych typov porúch na riadený systém. Vo všetkých prípadoch, kde bolá 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. Za všetky testované varianty regulátorov a typy porúch je prezentovaný vplyv šumu na výstupe monitorovacieho systému na Obr. 5.14. Obe riadiace 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 týchto dvoch 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 výrazne lepšie výsledky v porovnaní s PID regulátormi. V tejto dizertačnej práci sú však riadiace systémy navrhované automatizovaným algoritmom zabudovaným v Simulink-u za účelom posúdenia možností riadenia na základe požiadavok na robustnosť a rýchlosť odozvy systému, konkrétne pomocou aplikácií PID Tune a MPC Designer. 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.



Obr. 5.14 Porovnanie simulácií riadenia prietočného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - šum na výstupe monitorovacieho systému

V závere je možné konštatovať, že úspešnosť a efektivita 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 pred-úprava 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 poprevádzke 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:** Identifikácia vzťahov medzi stavom reakčného systému určeným GC analýzou a FTIR spektrami bola vykonaná pomocou korelačnej analýzy. Táto analýza umožnila presne lokalizovať oblasti v spektrách, kde dochádza k významným zmenám v reakčnom systéme.
- **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 prietochom systéme:** Úspešné použitie vyvinutej metódy na reálnom prietochom systéme potvrdzuje jej možnú aplikáciu v priemysle.

Posúdenie možností riadenia

- **Analýza akčných veličín:** Na základe simulácií bol vybraný prietok roztoku katalyzátora ako vhodná akčná veličina pre účely riadenia procesu. Analýza jednotlivých akčných veličín poskytla prehľad o ich výhodách a nevýhodách, čím umožnila odborný výber akčnej veličiny pre riadenie procesu.
- **Porovnanie PID a MPC:** Bola vykonaná analýza porovnávajúca PID a MPC regulátory. Výsledky ukazujú, že správne nastavený PID regulátor 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 vsádkovom, ale aj v prietochom 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.

8 ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA

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

LITERATURA

- [1] Apparent Canola Oil Wetter 840 - Apparent Ag. <https://apparentag.com.au/product/apparent-canola-oil-wetter/>.
- [2] Biofuels - Renewable energy - European Commission. https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biofuels_en, .
- [3] 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/>, .
- [4] Coating compositions containing methyl/ethyl esters and methods of using same. <https://patents.justia.com/patent/6514331/>.
- [5] Determine System Stiffness - MATLAB & Simulink. <https://www.mathworks.com/help/physmod/simscape/ug/determine-system-stiffness.html>, .
- [6] Stiff Differential Equations - MATLAB & Simulink. <https://www.mathworks.com/company/newsletters/articles/stiff-differential-equations.html>, .
- [7] Solve Stiff ODEs - MATLAB & Simulink. <https://www.mathworks.com/help/matlab/math/solve-stiff-odes.html>, .
- [8] ASTM D6751-15C. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. *ASTM International*. 2010. doi: 10.1520/D6751.
- [9] BENAVIDES, P. T. and DIWEKAR, U. Optimal control of biodiesel production in a batch reactor: Part I: Deterministic control. *Fuel*. apr 2012, 94, pp. 211–217. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/J.FUEL.2011.08.035.
- [10] BOOKSTAFF, R. C., PAIBIR, S., BHARAJ, S. S., KELM, G. R., KULICK, R. M., BALM, T. K. and MURRAY, J. V. 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*. feb 2003, 37, 1, pp. 133–148. ISSN 0273-2300. doi: 10.1016/S0273-2300(02)00043-0.
- [11] BRÁSIO, A. S., ROMANENKO, A., LEAL, J., SANTOS, L. O. and FERNANDES, N. C. Nonlinear model predictive control of biodiesel production via transesterification of used vegetable oils. *Journal of Process Control*. 2013, 23, 10, pp. 1471–1479. ISSN 09591524. doi: 10.1016/J.JPROCONT.2013.09.023.
- [12] BRÁSIO, A. S., ROMANENKO, A., FERNANDES, N. C. and SANTOS, L. O. First principle modeling and predictive control of a continuous biodiesel plant. *Journal of Process Control*. 2016, 47, pp. 11–21. ISSN 09591524. doi: 10.1016/j.jprocont.2016.09.003.
- [13] COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2000, pp. 1–23. doi: 10.1002/9780470027318.a5606.
- [14] CORRIOU, J. P. *Process Control*. Springer London, 2004. doi: 10.1007/978-1-4471-3848-8. ISBN 978-1-84996-911-6.
- [15] 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.
- [16] GRANJO, J. F., DUARTE, B. P. and OLIVEIRA, N. M. Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment. *Energy*. jun 2017, 129, pp. 273–291. ISSN 0360-5442. doi: 10.1016/J.ENERGY.2017.03.167.
- [17] ISSARIYAKUL, T. and DALAI, A. K. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90, pp. 342.
- [18] KERN, R. and SHASTRI, Y. Advanced control with parameter estimation of batch transesterification reactor. *Journal of Process Control*. sep 2015,

- 33, pp. 127–139. ISSN 0959-1524. doi: 10.1016/J.JPROCONT.2015.06.006.
- [19] KOLOMAZNÍK, K. *Modelování zpracovatelských procesů*. VUT, 1. vyd. edition, 1990. ISBN 8021401141.
- [20] LEE, J. H. Model predictive control: Review of the three decades of development. *International Journal of Control, Automation and Systems* 2011 9:3. jun 2011, 9, 3, pp. 415–424. ISSN 2005-4092. doi: 10.1007/S12555-011-0300-6.
- [21] MJALLI, F. S., SAN, L. K., YIN, K. C. and HUSSAIN, M. A. Dynamics and Control of a Biodiesel Transesterification Reactor. *Chemical Engineering & Technology*. jan 2009, 32, 1, pp. 13–26. ISSN 1521-4125. doi: 10.1002/CEAT.200800243.
- [22] MWENGE, P. and SEODIGENG, T. In situ Real-Time Multivariate Analysis of Methanolysis Monitoring of Sunflower Oil Using FTIR. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*. apr 2020, 14, 5, pp. 136–148. doi: publications.waset.org/10011211/pdf.
- [23] PECHA, J., ŠÁNEK, L., FÜRST, T. and KOLOMAZNÍK, K. A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 288, pp. 680–688. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.12.033.
- [24] RABELO, S. N., FERRAZ, V. P., OLIVEIRA, L. S. and FRANCA, A. S. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2015, 6, 12, pp. 964–969. ISSN 20100264. doi: 10.7763/IJESD.2015.V6.730.
- [25] REYERO, I., ARZAMENDI, G., ZABALA, S. and GANDÍA, L. M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Process. Technol.* 2015, 129, pp. 147.
- [26] RICHARD, R., DUBREUIL, B., THIEBAUD-ROUX, S. and PRAT, L. On-line monitoring of the transesterification reaction carried out in microreactors

- using near infrared spectroscopy. *Fuel*. 2013, 104, pp. 318–325. ISSN 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2012.07.054.
- [27] ŠÁNEK, L., PECHA, J. and KOLOMAZNÍK, K. Simultaneous determination of main reaction components in the reaction mixture during biodiesel production. *Journal of Separation Science*. mar 2013, 36, 6, pp. 1029–1036. ISSN 16159306. doi: 10.1002/jssc.201200967.
- [28] SARAVACOS, G. D., MAROUSIS, S. N. and RAOUZEOS, G. S. Effect of ethyl oleate on the rate of air-drying of foods. *Journal of Food Engineering*. jan 1988, 7, 4, pp. 263–270. ISSN 0260-8774. doi: 10.1016/0260-8774(88)90008-8.
- [29] SARIN, A. *Biodiesel - Production and Properties*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2012. ISBN 978-1-84973-470-7.
- [30] ŠÁTEK, V. *Analýza stiff soustav diferenciálních rovnic*. PhD thesis, VUT Brno, 2012.
- [31] SCHOBERT, H. *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge University Press, 2013. ISBN 978-0-521-11400-4.
- [32] SMITH, B. 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>.
- [33] SYED, M. B. Analysis of biodiesel by high performance liquid chromatography using refractive index detector. *MethodsX*. jan 2017, 4, pp. 256–259. ISSN 22150161. doi:10.1016/j.mex.2017.07.002.
- [34] TREVISAN, M. G., GARCIA, C. M., SCHUCHARDT, U. and POPPI, R. J. 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*. jan 2008, 74, 4, pp. 971–976. ISSN 0039-9140. doi: 10.1016/J.TALANTA.2007.08.004.
- [35] VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. 2005, 86, 10, pp. 1097–1107. ISSN 03783820. doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.

- [36] VELICKOVIC, A., AVRAMOVIC, J., STAMENKOVIC, O. and VELJKOVIC, V. Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using CaO as catalyst. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2016, 22, 4, pp. 409–418. ISSN 1451-9372. doi: 10.2298/CICEQ160106003V.
- [37] WEINFELD, J. A., OWENS, S. A. and ELDRIDGE, R. B. Reactive dividing wall columns: A comprehensive review. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. jan 2018, 123, pp. 20–33. ISSN 0255-2701. doi: 10.1016/J.CEP.2017.10.019.

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 hydrolýzy 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 zbornících

- [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: Kolomaznik 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 hydrolýzou 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 odeslané / 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)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1	Postupné kroky Transesterifikácie	8
Obr. 4.1	Schématické zobrazenie prietochného reaktora s dvomi vstupmi a zapojením FTIR monitorovacieho systému	15
Obr. 5.1	Porovnanie Experimentálnych dát (body) so simuláciou modelu (čiary) - Teplota 50°C, 0.50 % hm. NaOH voči oleju . . .	17
Obr. 5.2	Simulácia transesterifikácie vo vsádkovom reaktore pri rôznych reakčných podmienkach	19
Obr. 5.3	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	20
Obr. 5.4	Statická charakteristika prietochného reaktora s objemom 650 mL s dvomi vstupnými prietokmi pri teplote 50 °C	21
Obr. 5.5	Dynamická charakteristika prietochného reaktora s objemom 650 mL pre skokové zmeny prietoku V1	22
Obr. 5.6	Kalibrácia a validácia metódy na monitorovanie etanolýzy pomocou indexu lomu	23
Obr. 5.7	Monitorovanie konverzie reakcie - poloprevádzkový experiment (50°C, 0.5% hm. NaOH voči oleju) a laboratórny experiment (40°C, 0.1% hm. NaOH voči oleju)	24
Obr. 5.8	Korelačná analýza – Porovnanie celej sady dát (červená čiara) vs sada dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii (modrá čiara)	25
Obr. 5.9	Korelačná analýza – Porovnanie použitia surových spektier (modrá čiara) vs derivácie spektier (zelená čiara) pre sada dát po odstránení vybraných spektier zo začiatkov reakcii	26
Obr. 5.10	Závislosť RMSE na počte použitých komponentov (PLS) a regiónov (MLR)	27
Obr. 5.11	Porovnanie monitorovania pomocou offline GC metódy s online FTIR metódou za použitia regresných modelov PLS/MLR	28
Obr. 5.12	Reálny prietochný systém použitý pri experimentoch	29

Obr. 5.13 Experiment prebiehajúci v prietočnom reaktore - Predikcia modelu vs reálne meranie pomocou GC a FTIR pri skokových zmenách prietokov	30
Obr. 5.14 Porovnanie simulácií riadenia prietočného reaktoru pomocou PID a MPC regulátora - test vplyvu poruchy - šum na výstupe monitorovacieho systému	32

SEZNAM TABULEK

Tab. 4.1	Zloženie vstupných prietokov \dot{V}_1 a \dot{V}_2	12
Tab. 5.1	Výsledky optimalizácie parametrov navrhnutých modelov .	16
Tab. 5.2	Získané parametre modelu s najmenšou priemernou odchýlkou	17

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

Ing. Jakub Husár, Ph.D.

**Matematické modelovanie
etanolýzy tukov a olejov**

Mathematical Modelling of Fats and Oils Ethanolysis

Teze dizertačnej práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, the Czech Republic

První vydání

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Ing. Jakub Husár, Ph.D.

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání: 2024

ISBN 978-80-7678-294-5

