

# Dinamikus kémiai rendszerek

INCZÉDY János

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék, 8201 Veszprém, Póstaftók 158.

MTA székfoglaló előadás első része. Elhangzott 2002. január 22-én

Dinamikus kémiai rendszereknek nevezzük azokat a rendszereket, melyekben anyagok *kémiai összetétele* vagy *kémiai szerkezete* változik meg, vagyis *kémiai folyamatok* mennek végbe.

Jóllehet a minket körülvevő természetes környezetben a kémiai folyamatok szinte mindenütt fontos szerepet játszanak, a tudományos érdeklődés számára akkor váltak fontossá, mikor a *vegyipar*, — a XIX. századvégi, majd XX. század első évtizedei során elért sikerei után — egyre nagyobb teret hódított az ipari termelésben, és jelentős gazdasági erővé is vált.

A *kémiai technológiák* megalkotása — már a vegyipar kifejlődésének kezdeti szakaszában — nagyon gondos laboratoriumi és üzemi kísérletek, valamint a kémia alaptörvényeit is felhasználó számítások segítségével történt. A gyártási recepturákat és előírásokat nagyon sok kísérleti tapasztalat, és méréseredmény figyelembevételével állították össze. Az egymástkövető műveletek megvalósításához pedig az akkoriban virágzó gépipar szolgáltatott gondos számításokkal és tervezéssel elkészített gépeket és berendezéseket.

Ezeknek, a kémiai alaptörvények ismeretén alapuló, és kísérleti eredményekre támaszkodó, gyakran több évtizeden át alig módosított technológiáknak alkalmazása után, csak a XX. század elején indult meg a vegyészmérnöki tudományak kialakulása, mely egyrészt egységes elméleti alapul szolgált — a mai szemmel hagyományosnak nevezett — kémiai dinamikus rendszerek leírására, másrészt pedig a technológiák módosításának, és optimalításának lehetőségét is magában hordozta.

A *vegyészmérnöki tudomány* kezdeti lépései az Amerikai Egyesült Államokban születtek meg. Jóllehet a német vegyipar akkor a világ élvonalában volt, de fejlődésében elsősorban az erős gépiparnak — és nem annyira a kémiának — volt meghatározó szerepe.

A vegyészmérnöki tudomány első megfogalmazása — mai látásmódunkból visszatekintve — sztatikus szemlélettel történt. Középpontjában a megmaradási törvények szerepeltek. Az ezekből származtatott mérlegegyenletek, és a sebesség- és divergencia egyenletek segítségével az áramok: tömeg, komponens, hő, impulzus áramok, is definiálhatóká váltak. A fázisok közötti átmenetek számítására az átadási tényezőket vezették be. Ez az eszköztár alkalmas volt a reaktorokban lejátszódó folyamatok matematikai leírására és számítására is. Az elmélet kidolgozásában nagy szerepet

játszott a kalorikus és villamos rendszerekre már korábban kidolgozott elméletek analógiájának felhasználása. *Kálmán Tódortól*<sup>1</sup> származik pl. a folyadéksűrűlőds és hőtadás közötti analógia meglátása.

## I. tábla Vegyipari folyamatok klasszikus leírásának alapegyenletei

### Tömeg:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -v_j u - \operatorname{div}(v c_j) + \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j)$$

### Impulzus:

$$\rho \left[ \frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v \right] = -\operatorname{grad} p + \left( \eta \Delta v + \frac{\eta}{3} \operatorname{grad} \operatorname{div} v \right)$$

### Energia:

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_p \rho \vartheta) = Q u - \operatorname{div}(c_p \rho \vartheta v) + \operatorname{div}(\lambda \cdot \operatorname{grad} \vartheta)$$

$c_j$  = komponens (mol);  $v_j$  = sztöchiometriai együttható;  
 $u$  = reakciósebesség;  $Q u$  = reakcióhő / térf. idő;  $v$  =  
 lineáris áramlási sebesség;  $\lambda$  = hővezetés;  $\rho$  = sűrűség;  
 $\theta$  = hőmérséklet (°C);  $T$  = abszolút hőmérséklet;  
 $c_p$  = fajhő;  $\eta$  = viszkozitás;  $D$  = diffúziós tényező;  $p$  =  
 nyomás;  $\mathbf{q}$  = forrassűrűség;  $\mathbf{r}$  = nabla operator;  $\operatorname{div}$  =  
 divergencia (felületi áramsűrűség divergenciája);  
 $j$  = áramsűrűség ( mennyiség / m<sup>2</sup> s );  $\operatorname{grad}$  = gradiens

### Általános transzport egyenlet:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} j_i = q_i$$

### Komponens átadási tényező (diffúzió esetén):

$$\beta = \sqrt{4 D v_{\max} / \pi l}$$

Hazánkban nagyon korán, 1964-ben, *Benedek Pál* és *László Antal*<sup>2</sup> tollából jelent meg *A vegyészmérnöki tudomány alapjai* című könyv, melyet néhány évvel később német és orosz nyelvre is lefordítottak. A könyv nemcsak összegezte a kor releváns eredményeit, de olyan ujszerű és átfogó szemléletet hozott, hogy évtizedeken át — elsősorban az európai országokban és a Szovjetunióban — a tudományos kutatás és egyetemi oktatás további fejlődésének forrásává vált.

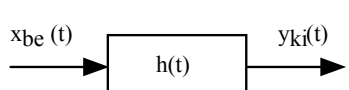
Emlékeztetőként az I. táblán láthatjuk az alapvető megmaradási egyenleteket, az általános transzport

egyenletet és a komponens átadási tényezőt (diffúzió esetén), melyeknek felhasználásával mind a fázison belüli, mind a fázisok közötti folyamatok leírása, számítása megvalósíthatóvá vált.

A 60-as évek végén, 70-es évek elején hódította meg a világot a *rendszerelmélet*, melynek látványos és általános sikere után, a kémiai rendszerek elméletének leírásában is rendkívül hasznosnak bizonyult. A Laplace-, Fourier-, majd Z-transzformáció alkalmazásával olyan egyszerű és jól kezelhető formulákat adott a dinamikus rendszerek leírására, mely néhány kísérleti úton meghatározható állandó ismeretében, gyors és megbízható előrebecslések számítását tette lehetővé.

Egyetlen szépséghibája, hogy csak *időinvariáns, lineáris* rendszerek leírására alkalmas. Ilyen tekintetben az Euklideszi geometriához hasonlítható, mely önmagában konzisztens, páratlan alkotás és valós rendszerek számítására is jól alkalmazható, bár tudjuk, hogy azok viselkedése a számítottól mindig eltérő.

A következő, II. táblán a rendszerbe belépő és kilépő jelek rendszerelméleti alap-összefüggését, és a kémiai folyamatok szabályozásának tervezése során fontos átviteli függvényt<sup>3</sup> láthatjuk:

II. tábla A rendszerelmélet alapegyenletei	
	
$x_{be}(t) =$ bemenő jel függvény; $y_{ki}(t) =$ kimenő jel függvény;	
$h(t) =$ súlyfüggvény	
$b_0 x_{be}(t) + b_1 \frac{dx_{be}(t)}{dt} + \dots = a_0 y_{ki}(t) + a_1 \frac{dy_{ki}(t)}{dt} + a_2 \frac{d^2 y_{ki}(t)}{dt^2} + \dots$	
Fourier tartományban:	
$Y_{ki}(f) = X_{be}(f) \cdot H(f)$	
$\frac{Y_{ki}(f)}{X_{be}(f)} = \frac{b_0 + b_1 j\omega + \dots}{a_0 + a_1 j\omega + a_2 (j\omega)^2 + \dots} = H(f)$	
átviteli függvény (állandó)	
<b>Szabályozott kémiai folyamat átviteli függvénye</b> <sup>3,4</sup> :	
$H(f)_{szab} = \frac{H_p}{1 + H_p H_A H_{PID}}$	
$H_p, H_A, H_{PID}$ rendre: a folyamat, az analitikai ellenőrző rendszer és a szabályozó átviteli függvénye	

A kimenő és bemenő jel-függvény összefüggése differenciálegyenlettel írható le. A rendszer viselkedésére jellemző súlyfüggvény  $h(t)$ , ideális esetben, állandó. A három függvény Fourier transzformáltja között az összefüggést egyszerű szorzás adja meg.

A két és félezer éves euklideszi geometria megteremtését annakidején a háromszögtan tette lehetővé, a rendszerelmélet alapösszefüggésének frappáns egyszerűsége pedig a matematikai transzformáció biztosítja.

A rendszerelmélet jól alkalmazható kémiai rendszerek *szabályozásának* tervezéséhez, és a szabályozáshoz szükséges legalkalmasabb analitikai eljárás kiválasztásához<sup>3</sup>. Az analízis átviteli függvényének ugyanis meghatározó szerepe van a szabályozó kör működésének alakulásában<sup>4</sup>. Sikerral alkalmaztuk az elméletet folyamatosan működő, oldat-elemző érzékelő cella optimális méretének és alakjának tervezéséhez is.<sup>5</sup> Lásd később, az előadás második részében.

A század vége felé — mikoris a hagyományos vegyipar gazdasági jelentősége nagymértékben megroppant — a *biotechnológia*, majd pedig az *anyag-technológia* került az érdeklődés előterébe. A társadalomnak, és a tudományos világ érdeklődésének középpontjába pedig a *környezet- és élettudomány* került, továbbá az azokkal szoros kapcsolatban levő, *biológia*. Ezen utóbb említett tudományterületekhez tartozó kémiai folyamatok leírására, a rendszer-elmélet fent említett, egyszerű változata már nem alkalmazható.

Az *állapottér módszer* az, mely képlekenysége révén a nem lineáris, idővariáns, sokváltozós rendszerek leírására is kiterjeszhető. A leíráson kívül természetesen a szabályozás tervezéséhez is felhasználható. Nem lineáris folytonos, vagy lépcsős válaszu elemek bekapcsolásával a tapasztalati függvénymenetek modellezhetők és adaptív szabályozók tervezhetők.<sup>6</sup> Az alapegyenleteket lásd a III. táblán. A modellek, az alkalmazott egyszerűsítő feltételek mellett elvégezhető, gyakran fáradságos és bonyolult számítások ellenére, jobb-rosszabb becslésekhez, de soha nem a valóságos viselkedést közvetlenül leíró, egyszerű matematikai függvényhez vezetnek.

### III. tábla Allapottér módszer alapvető egyenletei

Az alábbi vektor differenciálegyenlet és vektor egyenlet:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{B}\mathbf{u} \quad \mathbf{y} = \mathbf{C}\mathbf{x} + \mathbf{D}\mathbf{u}$$

*lineáris* rendszerek esetén, összefüggést ad meg az  $r$  elemű  $\mathbf{u}$  = bemeneti vektor,  $m$  elemű  $\mathbf{y}$  = kimeneti vektor és az  $n$  elemű  $\mathbf{x}$  = állapotvektor között.

$\mathbf{A}$  = rendszer mátrix ( $n \times n$ );  $\mathbf{B}$  = vezérlő mátrix ( $n \times r$ );  
 $\mathbf{C}$  = kimeneti mátrix (megfigyelhetőség) ( $m \times n$ );  
 $\mathbf{D}$  = átviteli mátrix ( $m \times r$ ).

Nem lineáris rendszerekre történő kiterjesztés esetén, az  $\mathbf{x}(t)$  állapotvektor pontjai, az  $n$  dimenziós térben, állapot-görbét (trajektóriát) adnak meg.

A nem lineáris dinamikus rendszerek matematikájának felfedezése a jövő generációinak munkájára vár.

A *káosz rendszerek* olyan nem-lineáris, dinamikus rendszerek, melyeknek bemenő jelei determinisztikusak, kimenő jeleik szabálytalanok. Rendkívül érzékenyek a működés legkisebb megzavarására is, mert az okozott eltérések (hibák) növekedése az időben nem lineáris, hanem exponenciális. A kimenő jelek alakulása előre nem jósolható meg.

A káosz rendszerek vizsgálatát és megismerését a korszerű, nagyteljesítményű számítógépek alkalmazása tette lehetővé. A természetben előforduló kaotikus mozgásokból eredő időjárásváltozások tanulmányozása során, — csak napjainkban vált világossá, — hogy miért nem lehetett a legújabb technikai felfedezések, a tér és idő széles tartományának vizsgálatára alkalmas, megfigyelő-úrállomások és távérzékelők felhasználásával sem, a hosszabb távú, meteorológiai előrejelzés biztonságát megteremteni.

A káosz elmélet alkalmazásának, a föld-, és légkör tudományon kívül, az élet tudományok szinte valamennyi területén, a biológiában, a fiziológiában, a környezettudományban, a mérnöki tevékenységek legkülönbözőbb területein, a kémiai folyamatok irányítása, szabályozása, sőt a társadalmi mozgások tanulmányozása során is jelentősége van.

A káosz rendszerek *osztályozása* lehetséges a változók, dimenziók száma, a folyamat-jellemző leíró, domináns jel-függvény alakja, a fluktuációk, ciklusok frekvencia tartománya, a folyamatok sebessége és a rendszeren belül lejátszódó domináns folyamatok minősége szerint.

A kémiai káosz-rendszerek általában nem nagy sebességűek. Az elektronikai, fényoptikai rendszerek ezzel szemben nagy sebességűek, ezért működésük megfigyeléséhez lülönlegesen nagy idő-felbontású, gyorsműködésű mérő-műszerekre van szükség.

A káosz rendszerek *jellegzetes tulajdonságait* lásd a IV. táblán. Jellegzetes tulajdonságaik révén megkülönböztethetők a teljesen véletlenszerű működésű rendszerektől, vagy zajoktól, mert kimenő jeleik a bemenő determinisztikus jelek nem-lineáris kombinációja révén, jellegzetes belső szerkezettel rendelkeznek. Viselkedésük, belső szerkezetük vizsgálatára alkalmas eljárás a *Poincaré-metszetek* alakjában történő jel minta vételezés a fázistérben, mikoris periodikusan ismétlődő mérésrel, a folyamatokat reprezentáló jel-idő függvények pályagörbéinek metszeteiből kialakuló, u.n. *attraktor képét* kapjuk meg.<sup>7</sup>

Stochasztikus jel vizsgálata esetén a térkép pontjai egyenletesen töltik be a teret, kaotikus jelek vizsgálata során azonban az *attraktor* alakja — kisebb kilengések közepette — rendszerint jellegzetes és állandósuló. Lásd az 1. és 2. ábrát.

#### IV. tábla **Káosz rendszerek**

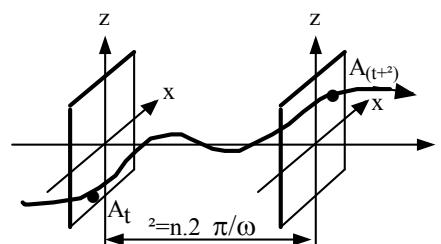
*Nem lineáris* dinamikus rendszerek, az alábbi jellegzetes tulajdonságokkal:

- bemenő jelek *determinisztikusak*, kimenő jelek *szabálytalanok*;
- megzavarás hatására a *jel-eltérés* (hiba) nagysága az időben *exponenciálisan* növekszik;
- *tört* dimenziószám;
- *ergodicitás*.

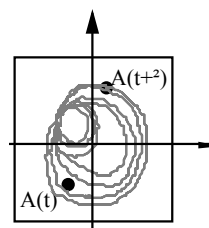
A *Ljapunov kitevő* ( $\lambda$ ) a megzavarás hatására bekövetkező jel-szétartás sebességének mérőszáma. Kiszámításához az időben egymástkövető koordinátaértékek állandósult értéktől való eltéréseinek ( $\delta x_i$ ) lokális sebességét ( $\lambda_i$ ), majd azokból a rendszerre jellemző, maximális értékét számítjuk ki. Káosz rendszerek legalább egy pozitív előjelű Ljapunov kitevővel rendelkeznek.

$$\lambda_i(t_{n+1}) = \frac{1}{t_{(n+1)} - t_n} \cdot \log \left| \frac{\delta x_i(t_{n+1})}{\delta x_i(t_n)} \right|$$

A kémiai káosz rendszerek dimenziószáma, szemben a biológiai rendszerekével, viszonylag nem nagy, és bizonyos változók állandósításával, vagy egyes természetes összefüggések felhasználásával a figyelembeveendő dimenziószám csökkenthető. A vizsgálhatóság további szempontja a *működési sebesség* is, mely általában ugyancsak kedvező. Elmondottak ellenére, a kaotikus kémiai folyamatok megismeréséhez, ellenőrzéséhez, szabályozásához a hagyományos kémiai analitikai eljárások, mérőrendszerek csak nagyon korlátolt mértékben alkalmazhatók. Poincaré metszetek készítése során fontos szerep jut a *stroboszkóp* alkalmazásának.



1. ábra. Pályagörbe mintavételezése a fázistérben periodikusan ismétlődő Poincaré metszettel. (  $\Delta$  mintavételi időköz a jel periodusidejének n-szerese.)



2. ábra. A pályagörbe két-dimenziós attraktora. (Mérések száma: kb. 200)

*Koncentrációváltozások, anyagszerkezeti változások* követésére elengedhetetlen a korszerű, gyors működésű, nagy precizitású, *kémiai érzékelők* alkalmazása.

Sokáig úgy tűnt, hogy a *káosz rendszerek szabályozása* nem lesz megvalósítható, illetve ha mégis, úgy nem a hagyományos módszerekkel.

1990-ben, váratlanul, *Ott, Grebogi és Yorke*<sup>8</sup> amerikai kutatók ismertették kutatási eredményeiket, miszerint egy nem stabilis, kaotikus viselkedésű, periodikus folyamat periodicitását, egyszerű lineáris visszacsatolás segítségével, sikerült helyreállítani és stabilizálni. Alkalmazott módszerükhöz nem volt szükséges a rendszer működését leíró egyenletnek ismeretere sem. Az azóta szinte robbanásszerűen megindult kutatás — mely szinte valamennyi tudományterületen jelentős fejlődést ígér — csupán kezdeti szakaszában van. A tennivaló ma még nagyon sok, elsősorban a sokdimenziós rendszerek és a nem periodikus folyamatok szabályozása, és zajszűrése terén.

*Kémiai folyamatok* közül említésre méltók a *Belouszov-Zsobotinszkij*-féle katalitikus oszcillációs reakciók, melyeknek periodicitását szabályozással sikerült stabilizálni.<sup>9</sup> *Gáspár Vilmos*-nak és munkatársainak<sup>10</sup> pedig szabályozással a forgó fém-elektrodok savban történő oldása során fellépő, kaotikus áramoszcillációkat sikerült kiküszöbölnie.

Nagyon örvendetes, hogy hazánkban több helyen, *Budapesten*<sup>11</sup> és *Debrecenben*<sup>10</sup> is folyik kutatás, és az eredmények — melyekről az akadémiai közgyűlés során összefoglaló előadást hallottunk — nemzetközi összehasonlításban is kiválóak és úttörőek.

A kaotikus folyamatok *műszeres ellenőrzésének* legnagyobb problémája az, hogy a folyamatosan, vagy szaggatott üzemmódban használható, hagyományos mérőérzékelők nagy részének alkalmazhatóságát egyrészt a véges működési sebesség — tehát a holt-idő és válaszidő nagysága — másrészt pedig a mérés szórás-hibája korlátozza.

Alkotók *koncentrációjának* meghatározására oldatban előnyösen alkalmazhatók a közvetlen fény- vagy

infravörös abszorpciót mérő, és a fluoreszcens fény teljesítményét mérő érzékelők. Az elektrokémiai érzékelők közül a redox-elektrodok, és az ionszelektív térvezérlésű tranzisztorok.

Alkotók meghatározására *szilárd felületen* alkalmas az emissziós fotoelektron spektroszkópia, fotoelektron spektro-mikroszkópia, és a Raman spektroszkópia.

*Anyagszerkezeti változás* érzékelésére folyadékfázisban, az optikai módszerek közül elsősorban az infravörös sugárzás abszorpciójának mérése, továbbá a törésmutató és plazmon rezonancia mérése említhető.

### Hivatkozások

1. Kármán, T. Analogy between Fluid Friction and Heat Transfer *Engineering* **1939**, *148*, 210-213.
2. Benedek, P.; László, A. *A vegyészmérnöki tudomány alapjai*, Műszaki Könyvkiadó: Budapest, **1964**.
3. Inczédy, J. Folyamatok, dinamikus rendszerek kémiai analitikája, *Magyar Kémiai Folyóirat* **1994**, *100*, 373-379.
4. Inczédy, J. The place and the role of chemical analysis in process control *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1992**, *343*, 849-851.
5. Inczédy, J.; Molnár, M. Contribution to the design and construction of thermic flow detectors for liquids *Journal of Thermal Analysis* **1998**, *53*, 383-388.
6. Unbehauen, R. *Systemtheorie* Oldenbourg : München, **1983**
7. Bishop, S.R. Chaos, Chemometrics and Chemistry. An introduction to chaotic systems. *Analytical Proceedings* **1993**, *30*, 310-314.
8. Ott, E.; Grebogi, C.; Yorke, J.A. Controlling chaos. *Physical Review Letters* **1990**, *64*, 1196-1199.
9. Lebender, D; Müller, J.; Schneider, F.W. Control of chemical chaos and noise: A nonlinear neural netbased algorithm. *Journal Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4992-5000.
10. Kiss, I.Z.; Gáspár, V. Controlling chaos with artificial neural network: Numerical studies and experiments *J.Phys.Chem. A* **2000**, *104*, 8033-8037.
11. Volford, A.; Noszticius, Z.; Krinsky, V.; Dupont, Ch.; Lázár, A.; Försterling, H.D. Amplitude control of chemical waves in catalytic membranes. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8355 - 8361.

caused revolutionary changes in the description of chemical process systems. However, by their limitations (suitability only for time-invariant, linear systems with few variables) did not prove to be useful for the identification of non-linear multi-component systems.

For the description of the non linear systems the well designed and selected mathematical treatments of the equations of the state-space analysis can give acceptable results.

For the chaotic systems, in which the process parameters are far from equilibrium conditions, the requirements for characterisation or for identification are much higher, than those of the usual chemical systems.

The new type analytical tools, and instruments, required to follow and control the chemical processes are also briefly presented.

### Dynamic chemical systems.

The main steps in the development of the description theories of the chemical dynamic systems are introduced. The history of the fundamental theory of chemical processes, useful in the practice of chemical engineering for design and control of chemical systems goes back only to the early forties of the last century. At the beginning balance equations, based on the classical mass- and energy conservation laws, extended to the chemical components of chemical systems were used, taking also into considerations the reaction rates, and by introduction divergence and the transfer coefficients, in close analogy with the previously developed caloric systems.

The appearance of system theory with its surprising simple and elegant mathematical transformations, and formulations,