

کاربرد رویت گرهای غیر خطی در فرایند پلیمریزاسیون امولسیون

پژوهش نفت

سال هجدهم
شماره ۵۷
صفحه ۴۴-۵۱، ۱۳۸۷

فرشاد فرشچی تیریزی* و سیاوش پاکدامن
دانشگاه سیستان و بلوچستان، گروه مهندسی شیمی
farshchi@hamoon.usb.ac.ir

چکیده

یکی از مهم ترین مسایل در تولید نانو ذرات پلیمری، کنترل کیفیت محصول و نحوه عملکرد فرایند می باشد. این امر نیازمند آن است که به صورت لحظه به لحظه از مقادیر متغیرهای کلیدی فرایند همچون درصد تبدیل، توزیع وزن مولکولی، قطر و تعداد ذرات و ... اطلاع حاصل شود. این درحالی است که تعداد محدودی از متغیرها، همچون دما، فشار و شدت جریان به صورت لحظه ای قابل اندازه گیری می باشند. این اطلاعات به تنهایی برای تجزیه و تحلیل فرایند کافی نیستند. در گذشته برای این منظور از روش های برون - خط استفاده می شد که تأخیر زمانی قابل ملاحظه ای نسبت به سرعت بالای فرایندهای پلیمریزاسیون دارند. به همین دلیل، نحوه عملکرد فرایند و کیفیت محصول، انحراف قابل توجهی از وضعیت بهینه داشت. محققان برای حل این مشکل، از حس گرهای نرم افزاری استفاده کردند. این حس گرها که به رویت گرهای حالت معروفند، با کمک مدل ریاضی ساده ای از فرایند به اضافه یک ترم تصحیح کننده که با اختلاف مقادیر واقعی و برآورد شده متغیر، متناسب است و همچنین داده های لحظه ای موجود مانند دما، همزمان با پیشرفت فرایند مقادیر متغیرهای مورد نیاز را پیش بینی می کنند. به این ترتیب، مشخصات محصول و شرایط سیستم در هر لحظه در اختیار کاربر قرار دارد و می توان تغییرات مورد نیاز فرایند

را به موقع به آن وارد کرد و همچنین از انحراف عملکرد سیستم و وجود نقص احتمالی در مسیر تولید آگاه شد و برای رفع آن اقدام کرد. در این مقاله، درصد تبدیل منومر در پلیمریزاسیون بوتیل اکریلات به روش امولسیونی با استفاده از داده های گرماسنجی، توسط رویت گر غیرخطی بهره بالا دنبال شده و صحت عملکرد رویت گر با کمک داده های آزمایشگاهی مورد تأیید قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: رویت گر غیر خطی، پلیمریزاسیون امولسیونی، گرماسنجی

مقدمه

عملکرد یک واحد صنعتی زمانی موفق خواهد بود که محصول تولیدی علاوه بر برآورده کردن نظرات و خواسته های مشتریان، در بهترین شرایط از نظر عملکرد واحد و قیمت تمام شده، تولید شود. تغییرات کیفیت مواد خام، یا تغییرات نیازهای مشتریان، مشکلات عملکردی واحد و ملاحظات زیست محیطی از جمله موانعی هستند که در مسیر دستیابی به این اهداف باید با آنها روبرو شد. برای اینکه بتوان این موانع را از پیش رو برداشت، نیاز به

این مشکل و همچنین محدودیت‌های حس‌گرهای موجود، موجب شد تا محققان از حس‌گرهای نرم‌افزاری برای حل این مشکل استفاده کنند. این حس‌گرها که رویت‌گرهای حالت^۵ نام دارند، سیستم‌های قطعی^۶ / اتفاقی^۷، ساکن^۸ / پویایی هستند که بر اساس مدل‌های ریاضی فرایند طراحی می‌شوند و این امکان را به وجود می‌آورند که اطلاعات دقیق و مداومی از متغیرهای حالت فرایند در دست باشد [۳]. کار بر روی کاربرد رویت‌گرها در فرایندهای شیمیایی از اواسط دهه هفتاد میلادی توسط جو و بنکاف^۹ آغاز شد و توسط شولر و سوزن^{۱۰} و الیس^{۱۱} و آدبکان و شورک^{۱۲} گسترش یافت [۱]. تاکنون فعالیت‌های زیادی در زمینه کاربرد رویت‌گرها در فرایندهای پلیمریزاسیون [۴، ۵، ۶]، بیولوژیکی [۷]، برج‌های تقطیر [۸] و دیگر فرایندهای مرتبط، انجام شده است. با توجه به گستردگی و تنوع و کاربردهای متفاوت و همچنین پیشرفت‌هایی که هر روزه در زمینه تئوری‌های موجود رویت‌گری اعلام می‌گردند، این کاربردها روز به روز گسترده‌تر می‌شوند.

در این مقاله، با کمک داده‌های گرما سنجی، رویت‌گر بهره بالا، برای فرایند تولید پلی بوتیل اکریلات که توسط پلیمریزاسیون امولسیون تولید می‌شود، طراحی شده و نحوه عملکرد آن با کمک داده‌های آزمایشگاهی بررسی شده است.

طراحی رویت‌گر

به منظور طراحی رویت‌گر در درجه اول نیاز به وجود مدل ریاضی - دینامیکی مناسبی از فرایند است که شرایط مناسب رویت‌گر مورد نظر را داشته باشد. به عنوان مثال، در طراحی برخی از انواع رویت‌گر باید اطلاعات کاملی از سینتیک واکنش و پارامترهای سرعت واکنش وجود داشته باشد. تا به امروز رویت‌گرهای متنوعی (مانند رویت‌گر

تعریف معیارهایی است که این موانع را از مفاهیم کیفی به کمیت‌های قابل محاسبه تبدیل کنند.

مشتری کیفیت محصول را بر اساس معیارهایی می‌سنجد که معمولاً با معیارهایی که مهندسان فرایند در این زمینه دارند تفاوت دارند و معمولاً به صورت لحظه‌ای^۱ قابل اندازه‌گیری نیستند. دلیل این امر، پیچیدگی و سرعت پایین روش‌های اندازه‌گیری مورد نیاز و یا غیر قابل اندازه‌گیری بودن خاصیت مورد نظر تا زمانی است که محصول کاملاً تولید و ماده اولیه مصرف نشده باشد [۱].

این ملاحظات سبب می‌شوند که کنترل و پایش^۲ معیارهای مورد نظر در مسیر تولید محصول و اطمینان از درستی و ایمنی اجزا سیستم از اهمیت بالایی برخوردار شوند. برای کنترل موثر و بهینه بر نحوه تولید محصول، لازم است که به صورت لحظه به لحظه از وضعیت مواد اولیه و محصول در حال تولید و مقادیر معیارهای کیفیت اطلاع حاصل و با شرایط مطلوب مطابقت داده شود. برای دستیابی به این اطلاعات حس‌گرهای متعددی در مسیر انجام فرایند قرار می‌گیرند. اما این حس‌گرها توانایی اندازه‌گیری لحظه‌ای همه متغیرهای حالت^۳، که مجموعه‌ای از معیارهای مشتریان و معیارهای مهندسان فرایند هستند را ندارند. این کمبود به پیچیدگی طبیعت فرایندهای شیمیایی و ناکافی بودن و اقتصادی نبودن فناوری ساخت حس‌گرها مرتبط است.

فرایندهای پلیمریزاسیون از جمله فرایندهایی هستند که تعداد زیادی از متغیرهای فرایند، مرتبط با کیفیت محصول در آنها یا قابل اندازه‌گیری نیستند و یا با روش‌های برون - خط^۴ قابل اندازه‌گیری هستند. روش‌های برون - خط زیادی برای محاسبه مشخصه‌های پلیمر وجود دارند مانند توزیع وزن مولکولی (MWD) که با کمک کروماتوگرافی تراوش ژل (GPC) قابل اندازه‌گیری هستند، و ترکیب کوپلیمرها که با روش‌های طیف‌سنجی (NMR) محاسبه می‌شوند [۲]. اما این روش‌ها مستلزم نمونه‌گیری آزمایشگاهی و تأخیر زمانی قابل توجه هستند. این در حالی است که با توجه به سرعت بالای فرایندهای پلیمریزاسیون، این تأخیر سبب می‌شود که مقادیر به دست آمده تفاوت زیادی با مقادیر فعلی فرایند داشته باشند.

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. on-line | 10. Ellis |
| 2. monitoring | 11. Adebekun and Schork |
| 3. state variables | |
| 4. off - line | |
| 5. state observer | |
| 6. deterministic | |
| 7. stochastic | |
| 8. jo and Bankoff | |
| 9. Schuler and suzhen | |

کاهش می‌یابد. این کاهش معمولاً به دلیل افزایش گرانشی مواد داخل راکتور به دلیل پیشرفت واکنش و همچنین، به وجود آمدن پدیده رسوب‌گذاری^۲ ناشی از رسوب ذرات جامد بر دیواره راکتور می‌باشد [۱۲]. بنابراین برای اینکه رویت‌گر برآورد صحیحی از شرایط واکنش به دست دهد، باید این تغییرات در مدل فرایند منظور شود. به این منظور می‌توان ضریب انتقال حرارت را با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به صورت ریاضی مدل کرد و به عبارت دیگر، آن را به عنوان تابعی از یکی از متغیرهای فرایند مانند درصد تبدیل در نظر گرفت. برای استفاده از این روش، احتیاج به نمونه‌گیری تجربی است تا مقادیر درصد تبدیل واقعی برای تصحیح مقدار U ، به دست آید. با توجه به نیاز این روش به اندازه‌گیری لحظه‌ای درصد تبدیل، این روش ممکن است در راکتورهای صنعتی که فاقد حسگرهای IR یا سیستم اندازه‌گیری فراصوت هستند، دچار مشکل شود [۱۲]. روش دیگر محاسبه مقدار ضریب انتقال حرارت این است که آن را به عنوان یکی از متغیرهای حالت در نظر گرفته و رویت‌گر مقدار آن را نیز مانند درصد تبدیل، به صورت لحظه‌ای برآورد کند. مزیت این روش این است که اثر رسوب‌گذاری را می‌توان در برآورد لحاظ کرد اما این روش محاسبات را افزایش می‌دهد که موجب کم شدن سرعت پاسخگویی رویت‌گر خواهد شد.

با توجه به پیچیدگی مدل کردن و اندازه‌گیری رسوب‌گذاری، می‌توان برای برخی از حالات خاص (به عنوان مثال راکتورهای شیشه‌ای) از اثر آن بر ضریب کلی انتقال حرارت نسبت به اثر گرانشی صرف نظر کرد [۹]. از طرف دیگر، از آنجا که حجم منومر در واکنش‌های انجام شده در این مقاله، حدود ده درصد است، بنابراین می‌توان از تغییرات گرانشی در طول واکنش صرف نظر کرد و U را در طول واکنش ثابت در نظر گرفت [۱۰]. با توجه به این موضوع، ضریب انتقال حرارت را می‌توان با استفاده از کالیبراسیون، به دست آورد.

عامل دیگری که در رابطه (۲) اهمیت دارد، اتلاف انرژی است. این عامل شامل انرژی است که از راکتور با محیط

کالمن، رویت‌گر لوئبرگر و رویت‌گر بهره بالا) در فرایندهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. رویت‌گر بهره بالا^۱ با توجه به سرعت و آسانی عملکرد، رویت‌پذیری نسبت به ورودی‌ها، حفظ پایداری و رویت‌پذیری در طی فرایند و داشتن فقط یک پارامتر تنظیم، بیشترین کاربرد را در فرایندهای پلیمریزاسیون امولسیون دارد.

گرما سنجی

گرما سنجی را شاید بتوان یکی از قدیمی‌ترین روش‌های شناخته شده علمی نامید. این مفهوم که به صورت ساده می‌توان آن را اندازه‌گیری جریان حرارت نامید، به صورت همزمان از سینتیک و ترمودینامیک واکنش تأثیر می‌پذیرد. سینتیک واکنش به صورت شدت حرارت تولید یا مصرف شده و ترمودینامیک به صورت آنتالپی واکنش یا تغییر فاز، بر گرماسنجی اثر می‌گذارند [۳].

گرماسنجی واکنش، اندازه‌گیری انرژی تولید یا مصرف شده در اثر انجام واکنشی است که تحت شرایط خاصی انجام شده است و تمامی نرخ‌های مربوط به فرایند (مانند انتقال جرم و حرارت) اندازه‌گیری و مورد محاسبه قرار گرفته‌اند.

معادله موازنه انرژی برای یک راکتور ناپیوسته را می‌توان به این صورت بیان کرد:

$$\sum m_r C_{p,r} dT_r / dt = Q_R - UA(T_r - T_j) - Q_{loss} \quad (1)$$

که در آن m_r جرم مواد داخل راکتور و $C_{p,r}$ ظرفیت حرارتی ویژه مواد می‌باشد، Q_R نیز نشان‌گر حرارت ناشی از واکنش و Q_{loss} حرارتی است که در طول واکنش تلف می‌شود. U ضریب کلی انتقال حرارت و A سطح انتقال حرارت بین ژاکت و راکتور است. T_r دمای داخل راکتور و T_j متوسط دمای ژاکت هستند که در طول واکنش اندازه‌گیری می‌شوند. در صورتی که اختلاف دمای ورودی و خروجی ژاکت زیاد نباشد، می‌توان از متوسط لگاریتمی آنها در معادله (۱) استفاده کرد [۹]:

$$T_{j \ln} = (T_{jin} - T_{jout}) / \ln(T_{jin} - T_{jout}) \quad (2)$$

مقدار ضریب کلی انتقال حرارت، U ، که مهمترین عامل مجهول در رابطه (۱) است، با گذشت زمان پلیمریزاسیون،

1. high gain

2. fouling

منظور از ε_{Q_R} در معادله بالا این است که گرمای واکنش دینامیکی محدود ولی نامعلوم دارد. این عبارت با طراحی رویت‌گر محاسبه خواهد شد.

بررسی رویت‌پذیری^۱ فرایند

مرحله بعد در طراحی رویت‌گر، انجام آزمون رویت‌پذیری مدل دینامیکی فرایند است. طبق تعریف، مدلی رویت‌پذیر است که مرتبه^۲ ماتریس رویت‌پذیری آن کامل باشد [۳]:

$$\text{rank} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \begin{bmatrix} y \\ \frac{dy}{dt} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} \\ \vdots \\ \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} \end{bmatrix} \right\} = n \quad (۷)$$

با تشکیل این ماتریس برای مدل حرارتی بالا داریم:

$$\text{rank} \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -UA & 1 \\ \sum m_r C_{pr} & \sum m_r C_{pr} \end{bmatrix} \right\} = 2 \quad (۸)$$

بنابراین فرایند مورد نظر رویت‌پذیر است و می‌توان به وسیله رویت‌گر، این فرایند را به صورت لحظه‌ای مشاهده کرد.

آماده‌سازی رویت‌گر بهره بالا

با استفاده از روش سنتز رویت‌گر بهره بالا، معادله نهایی رویت‌گر به صورت زیر به دست می‌آید [۱۱]:

$$\begin{cases} \dot{T}_r(t) = \frac{\hat{Q}_R(t)}{\sum m_r C_{pr}} - \frac{UA(\hat{T}_r - T_{jln})}{\sum m_r C_{pr}} - \frac{k(\hat{T}_r - T_{amb})}{\sum m_r C_{pr}} - 2\theta (\hat{T}_r(t) - y(t)) \\ \dot{\hat{Q}}_R(t) = -\theta^2 (\sum m_r C_{pr}) (\hat{T}_r(t) - y(t)) \\ y(t) = T_r(t) \end{cases} \quad (۹)$$

θ بهره رویت‌گر است که مقدار بهینه آن باید با آزمون و خطا مشخص شود.

تبادل می‌شود مانند انرژی که از سرپوش راکتور و در کندانسور تلف می‌شود و انرژی که توسط حس‌گرها و یا میله همزن از مواد داخل راکتور گرفته می‌شود. با توجه به اینکه مدل‌سازی این منابع اتلاف حرارتی بسیار سخت و پیچیده است، برای محاسبه انرژی تلف شده، از مدل‌های مختلف خطی و توانی استفاده می‌شود [۱۰، ۳]. در این مدل‌ها، انرژی تلف شده را به صورت تابعی از یک اختلاف دما (مانند اختلاف دمای راکتور و محیط) در نظر می‌گیرند. ضرایب معادله پس از محاسبه U ، با کمک داده‌های گرماسنجی از راکتوری که با مواد اولیه پر شده است و بدون انجام واکنش، حرارت داده می‌شود، به دست می‌آید. در این مقاله از مدل ساده خطی برای حرارت تلف شده استفاده شد که با توجه به نتایج به دست آمده، مدل مناسبی برای انرژی اتلافی است:

$$Q_{loss} = K(T_r - T_{amb}) \quad (۳)$$

T_{amb} نشان‌گر دمای محیط، T_r دمای راکتور و K ضریبی است که در لاتکس غلیظ، تابع زمان است.

به این ترتیب، تمام پارامترها و متغیرهای معادله انرژی شناسایی شده و با کمک داده‌های گرما سنجی می‌توان گرمای آزاد شده در واکنش و در نتیجه، میزان تبدیل منومر را در هر لحظه به دست آورد. مقدار کل حرارتی که در اثر تبدیل منومر به پلیمر آزاد خواهد شد برابر است با حاصل ضرب آنتالپی پلیمریزاسیون (ΔH_p) در جرم منومر موجود در واکنش (m_m):

$$Q_{tot} = m_m (\Delta H_p) \quad (۴)$$

بنابراین، با محاسبه مجموع حرارت آزاد شده در اثر واکنش تا لحظه t ، می‌توان میزان تبدیل منومر تا آن زمان را به این شکل محاسبه کرد:

$$X = \frac{\int_0^t Q_R(t) dt}{Q_{tot}} \quad (۵)$$

و مدل نهایی راکتور ناپیوسته را می‌توان به صورت دستگاه معادلات زیر نشان داد:

$$\begin{bmatrix} \dot{T}_r(t) \\ \dot{\hat{Q}}_R(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -UA & 1 \\ \sum m_r C_{pr} & \sum m_r C_{pr} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_r \\ \hat{Q}_R \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} UAT_j - Q_{loss} \\ \varepsilon_{Q_R} \end{bmatrix}$$

$$y(t) = T_r(t) \quad (۶)$$

1. Observability

2. rank

مشخصات آزمایش

آزمایش با مقادیر داده شده در جدول ۱ انجام شده است.

جدول ۱- وزن مواد موجود در راکتور

وزن (g)	مواد اولیه
۱۳۴۶	آب
۱۵۰	بوتیل اکریلات
۳	سدیم دو دسیل سولفات
۱	پتاسیم پرسولفات

دمای راکتور در طول آزمایش در ۶۰ درجه سانتیگراد نگاه داشته شده است و مواد داخل راکتور توسط همزن با ۳۰۰ دور بر دقیقه، با یکدیگر مخلوط می‌شوند. مقادیر دمای راکتور و ژاکت، هر ۲۰ ثانیه توسط ثبات در رایانه ثبت می‌شود. در طول آزمایش نیز ۶ نمونه به منظور دستیابی به میزان پیشرفت واکنش در زمانهای مختلف تهیه می‌شود. از این داده‌ها برای مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط رویت‌گر با واقعیت استفاده می‌شود.

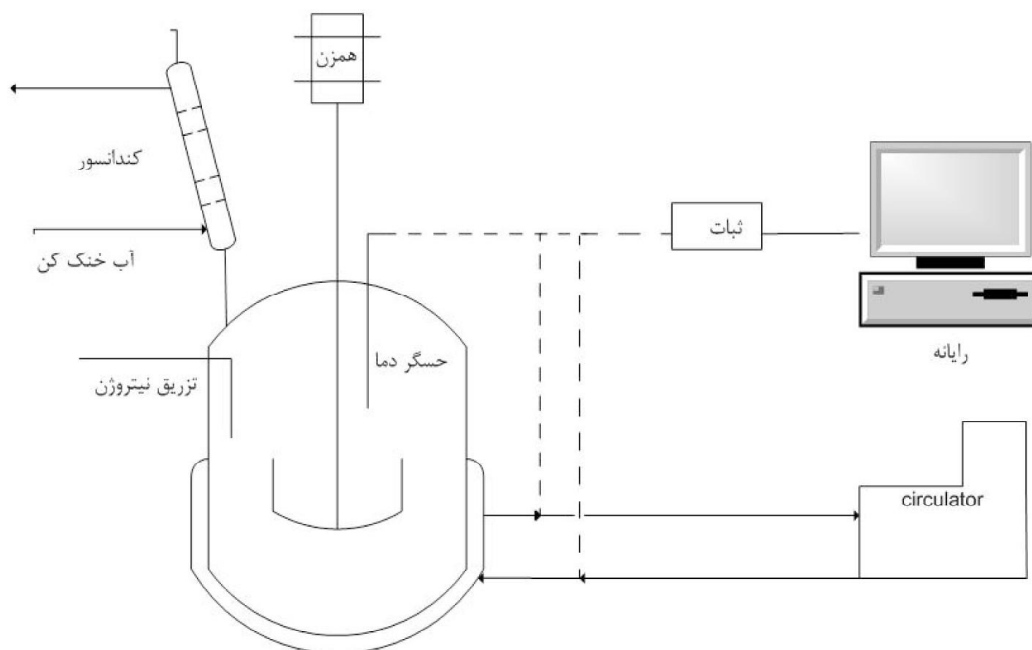
مقادیر ثابت‌های اتلاف حرارت و انتقال حرارت نیز که توسط آزمایش محاسبه شده‌اند، در جدول ۲ آمده است.

شیوه عملکرد رویت‌گر به این صورت است که با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده دمای راکتور، $y(t)$ ، در فواصل زمانی معین و مقدار پیش‌بینی شده آن، $\hat{T}_r(t)$ ، ترم تصحیح‌کننده $(\hat{T}_r(t) - y(t))$ را محاسبه کرد و از آن برای یافتن مقادیر جدید T_r و Q_R استفاده کرده و سپس به کمک معادله (۵) میزان تبدیل منومر در هر لحظه را به دست آورد.

آزمایش‌ها

مشخصات تجهیزات آزمایش

تجهیزات فرایند که در شکل ۱ به صورت شماتیک نشان داده شده است، از یک راکتور شیشه‌ای دوجداره ۲ لیتری، یک circulator با مخزن ۱۲ لیتری، همزن و کندانسور تشکیل شده است. از circulator به منظور گرم کردن مواد داخل راکتور و رسیدن به دمای مطلوب آزمایش استفاده می‌شود. آزمایش‌ها با منومر بوتیل اکریلات، سدیم دو دسیل سولفات (SDS) به عنوان امولسیفایر و پتاسیم پرسولفات (KPS) به عنوان آغازگر، انجام شده است.



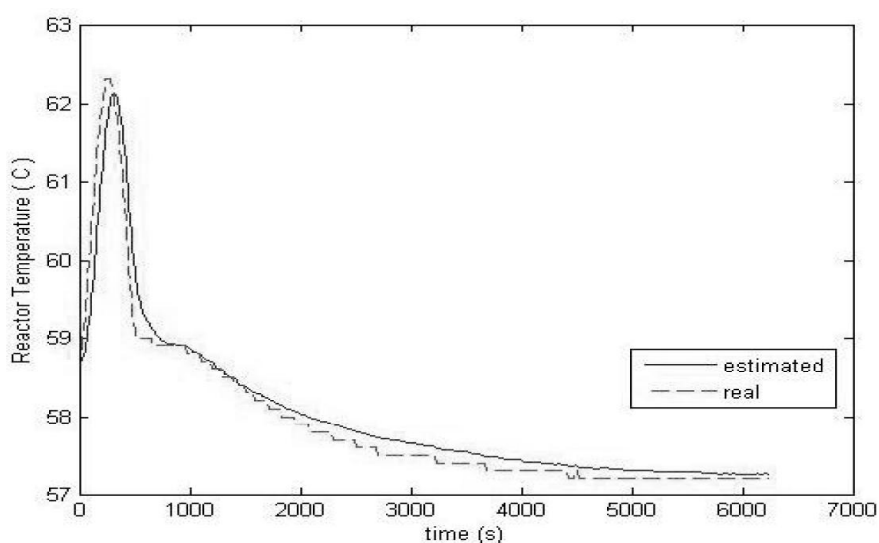
شکل ۱- نمای شماتیک از تجهیزات آزمایش

مقادیر پیش‌بینی شده دمای راکتور توسط رویت‌گر و مقادیر اندازه‌گیری شده در زمان واکنش در شکل ۲، مقادیر گرمای آزاد پیش‌بینی شده پلیمریزاسیون در شکل ۳ و مقادیر درصد تبدیل پیش‌بینی شده توسط رویت‌گر و مقادیر واقعی که از آزمایش‌های وزن سنجی به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.

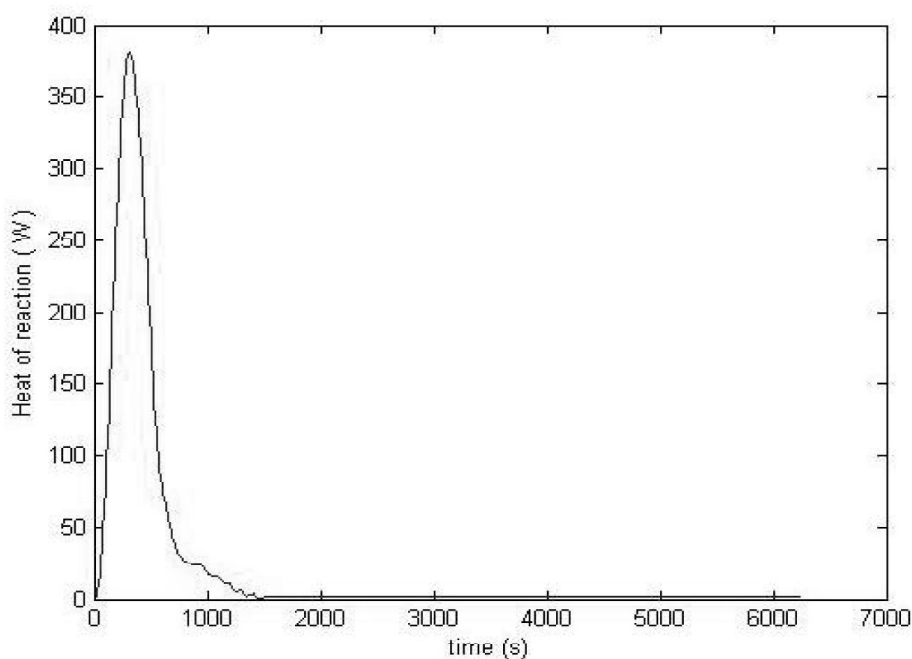
مقدار بهینه بهره رویت‌گر نیز پس از انجام چندین مرحله آزمون و خطا، ۰/۰۲، برای زمان‌های کوچکتر از ۱۵۰۰ ثانیه و ۰/۰۰۰۱ برای زمان‌های بزرگتر از ۱۵۰۰ ثانیه انتخاب شد.

جدول ۲- ثابت‌های مدل

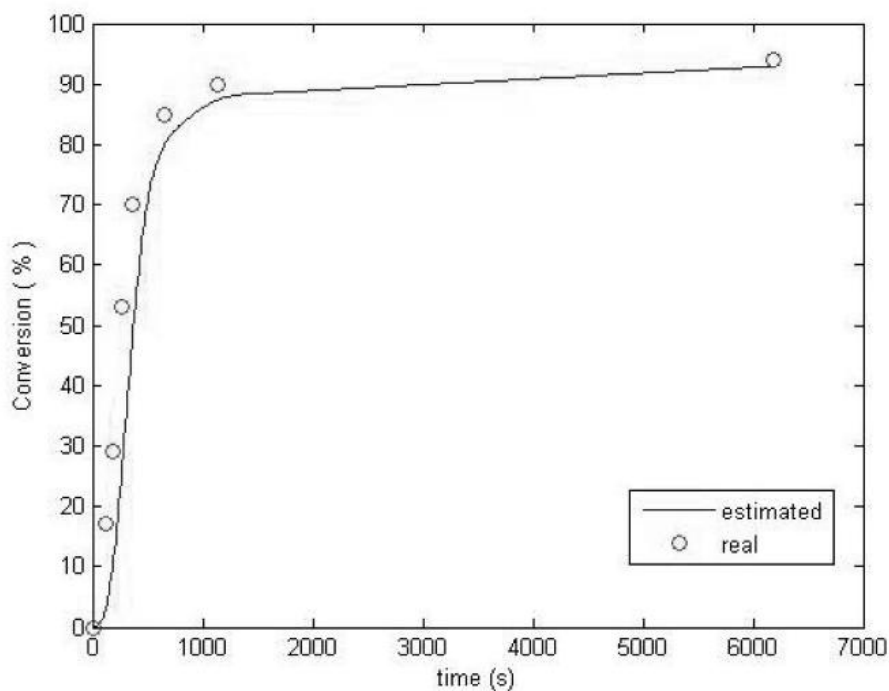
مقدار (J/sec.°C)	پارامتر عملیاتی
۰/۱	K
۱۴/۵	UA



شکل ۲- دمای راکتور که توسط رویت‌گر پیش‌بینی شده است و دمای اندازه‌گیری شده در طول واکنش



شکل ۳- گرمای آزاد شده در واکنش که توسط رویت‌گر پیش‌بینی شده است



شکل ۴- میزان تبدیل پیش‌بینی شده توسط رویت‌گر (-) و میزان تبدیل به دست آمده از وزن سنجی از نمونه های آزمایشگاهی (O)

نتیجه گیری

حرارت به درستی شناسایی شده‌اند و فرض ثابت بودن ضریب انتقال حرارت و همچنین خطی بودن تغییرات اتلاف حرارت، در درصد جامد پایین، قابل قبول است. البته توجه به این نکته ضروری است که این فرضیات در درصد جامدهای بالاتر، خطای قابل ملاحظه‌ای در مقادیر برآورد شده رویت‌گر به وجود خواهد آورد و بایستی این ضرایب در طول واکنش تصحیح شوند.

در این مقاله، فرایند پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل اکریلات با ده درصد منومر توسط رویت‌گر بهره بالا مورد بررسی قرار گرفت و صحت عملکرد رویت‌گر با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. نتایج حاصل از رویت‌گر مرتبه بالا، انطباق خوبی با واقعیت دارد و می‌توان نتیجه گرفت که رویت‌گر مناسبی برای این فرایند است. همچنین نتایج به دست آمده نشان دهنده این موضوع است که فرایند، به خوبی مدل شده است و ثوابت اتلاف حرارت و انتقال

منابع

- [1] Sourosh M., State and parameter estimations and their applications in process control, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 23, pp. 229-245, 1998.
- [2] Fevotte G., Barudio I. and Guillot J., An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes, *Thermochimica Acta*, Vol. 289, pp. 223-242, 1996.
- [3] Landaou R.N., Expanding the role of reaction calorimetry, *Thermochimica Acta*, Vol. 289, pp. 101-126, 1996.
- [4] Fan S. and Alpay E., Calorimetric estimation for a batch-loop emulsion polymerisation reactor, *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 2811-2815, 2004.
- [5] Astorga C.M., Othman N., Othman S., Hammouri H. and McKenna T.F., Nonlinear continuous-discrete observers: application to emulsion polymerization reactors, *Control Engineering Practice*, Vol. 10, pp. 3-13, 2002.
- [6] Othman N.S., Biobjective control of emulsion polymerizations: control of the polymer composition and the concentration of monomer in the polymer particles, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 98, pp. 69-79, 2004.
- [7] Schoefs O. et al., On-line estimation of biodegradation in an unsaturated soil, *Bioprocess Biosyst Eng.*, Vol. 36, pp. 37-48, 2003.
- [8] Kumar Jana A., Observer-based control algorithms for a distillation column, *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, pp. 4071-4085, 2006.
- [9] Ben Amor S. et al., Online reaction calorimetry: Applications to the monitoring of emulsion polymerization without samples or models of the heat-transfer coefficient, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, pp. 4233-4241, 2002.
- [10] Zeaiter J., Gomes V.G., Romagnoli J.A. and Barton G.W., Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 89, pp. 37-45, 2002.
- [11] Fevotte G., McKenna T.F., Othman S. and Hammouri H., Non-linear tracking of glass transition temperatures for free radical emulsion copolymers, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, pp. 773-786, 1998.
- [12] Lahti M., Avela A. and Seppala J., Polymerization calorimeter. Part 2. Practical use and application in polymerizations, *Thermochimica Acta*, Vol. 262, pp. 33-43, 1995.