

## АДАПТИВНАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ДИХЛОРБУТЕНОВ

Г. Г. АРУНЯНЦ, Г. Т. МАРТИРОСЯН, В. А. КОСТАНДЯН,  
В. А. ИВАНОВ и Г. Г. МАРДЖАНЯНЕреванское отделение ОНПО «Пластполимер»  
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 30 X 1983

Приведены результаты разработки математического описания процесса каталитической изомеризации дихлорбутенов в системе «реактор—кипятильник». Экспериментальными исследованиями дрейфа характеристик объекта в процессе его функционирования доказана его принадлежность к классу квазистационарных. Предложены алгоритмы определения интервала квазистационарности и адаптации математической модели объекта по результатам измерений температурного профиля по высоте ректификационной колонны в дискретных точках.

Рис. 2, библи. ссылок 4.

В промышленных условиях процесс изомеризации дихлорбутенов (технологическая схема приведена на рис. 1) характеризуется непрерывностью, большим количеством взаимосвязанных входных и выходных параметров и факторов, наличием возмущений, возникающих в ходе технологического процесса, многие из которых носят случайный характер и вызывают дрейф характеристик объекта.

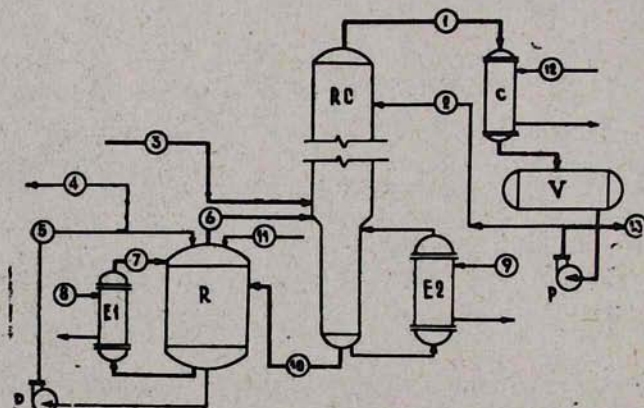


Рис. 1. Технологическая схема узла «реактор—ректификационная колонна»: R—изомеризатор, RC—ректификационная колонна, E1, E2—кипятильники, C—дефлегматор, V—емкость, P—насос, 1, 10, 3—соответственно верхний, кубовый продукты и питание ректификационной колонны, 2—поток флегмы, 4—отводимый поток части реакционной смеси, 5—циркуляционный поток реакционной смеси, 6, 7—потоки испаренных продуктов реакции, 8, 9, 12—потоки тепло- и холодагентов, 11—поток свежего катализатора, 13—отбор дистиллята.

Все это исключает возможность интуитивного отыскания оператором эффективных режимов и требует разработки и внедрения системы

управления, обеспечивающей оперативность действия по устранению возмущений и оптимальное ведение процесса.

Эффективное решение этой задачи связано с достаточно полным рассмотрением физической сущности процесса и анализом его особенностей. При этом первоочередной задачей является построение математической модели объекта управления, позволяющей осуществлять выбор структуры и параметров системы управления, формирование критериев оптимальности и ограничений, решение задач прогнозирования и т. д. [1].

В настоящей работе приводятся результаты исследования и разработки математической модели каталитической изомеризации дихлорбутенов и алгоритма адаптации, обеспечивающего ее адекватность в процессе функционирования объекта.

В отличие от процесса ректификации дихлорбутенов, осуществляемой в колонке RC, при описании которого могут быть эффективно использованы известные модели [2], процесс изомеризации дихлорбутенов относится к числу малоизученных, что является определенным сдерживающим фактором при интенсификации действующих и создании новых высокоэффективных производств хлоропрена из бутадиена. Это в определенной степени объясняется сравнительно недавним освоением промышленного процесса изомеризации дихлорбутенов в отечественной практике, многостадийностью протекающих химических превращений, а также противоречивыми представлениями об их механизмах.

В связи с этим на первом этапе разработки математического описания процесса изомеризации была получена система дифференциальных уравнений, описывающая процесс изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1, катализируемый нафтенатом меди [3].

В допущении о возможности представления гидродинамических режимов реактора и кипятильника моделями, идеального смешения, сформулированном на основе практического опыта работы и моделирования подобных процессов, нестационарная модель процесса изомеризации «реактор—кипятильник» представляется в виде системы дифференциальных уравнений материального и энергетического балансов:

$$\frac{dX_j}{d\tau} = \frac{1}{\rho V} (l_{10}X_j^{(10)} - l_5X_j - G_6Y_j + V\theta w_j) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{\rho V} \left[ \frac{1}{C_p} (l_{10}C_p^{(10)}T_{10} + l_{11}C_p^{(11)}T^{(k)} + \bar{K}F(T_k - T)) - \right. \\ \left. - (l_4T + G_6T_k) \right] + \frac{1}{C_p} \Delta H\theta \sum_{j=1}^J w_j, \quad j = \overline{1, J} \quad (2) \end{aligned}$$

при начальных условиях:

$$\tau = 0, \quad X_j(0) = X_j^{(0)}, \quad T(0) = T^{(0)}$$

Концентрации компонентов паровой фазы определяются из условия равновесного состояния системы пар—жидкость, выражаемого соотношением:

$$Y_j = \gamma_j \frac{P_j(T_k)}{P} X_j \quad (3)$$

Упругость паров  $j$ -го компонента при температуре кипения ( $T_k$ ), определяется из соотношения:

$$P_j = \exp \left( a_j - \frac{b_j}{c_j - T_k} \right) \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4):  $X_j$ ,  $Y_j$  — концентрации  $j$ -ых компонентов реакционной смеси и паровой фазы (поток 6), соответственно, *моль/моль*;  $T$ ,  $V$ ,  $\rho$  — температура, объем и плотность реакционной смеси в реакторе  $R$ ,  $K$ ,  $m^3$ ,  $kg/m^3$ , соответственно;  $l_{10}$ ,  $l_4$ ,  $G_6$  — расходы потоков 10, 4 и 6, соответственно,  $kg/s$ ;  $l_{11}$  — расход свежего катализатора,  $kg/s$ ;  $X_j^{(10)}$  — концентрации  $j$ -го компонента потока  $l_{10}$  на входе в реактор, *моль/моль*;  $C_p$ ,  $C_p^{(10)}$ ,  $C_p^{(11)}$ ,  $C_p^{(6)}$  — удельные теплоемкости реакционной смеси и потоков  $l_{10}$ ,  $l_{11}$ ,  $l_4$ , соответственно,  $kJ/kg \cdot \text{град}$ ;  $T_k$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{11}$  — температура кипения реакционной смеси и температуры потоков  $l_{10}$ ,  $l_{11}$ , соответственно,  $K$ ;  $\bar{K}$  — коэффициент теплопередачи от греющего пара к жидкой фазе,  $W/m^2 \cdot \text{град}$ ;  $F$  — поверхность теплообмена,  $m^2$ ;  $\Delta H$  — тепловой эффект химической реакции,  $kJ/mol$ ;  $P$  — общее давление в системе,  $MPa$ ;  $P_i(T_k)$  — упругость паров чистого компонента,  $MPa$ ;  $a_j$ ,  $b_j$ ,  $c_j$  — коэффициенты Антуана;  $\theta$  — показатель активности каталитической системы;  $w_j$  — скорость химического превращения по  $j$ -ому компоненту,  $kmol/m^3 \cdot s$ ;  $\gamma_j$  — коэффициент активности  $j$ -го компонента.

Анализ уравнений (3), (4) показывает существование множественности их решений. Физически реализуемое решение получается при выполнении требования  $T_k = T_{\text{равн}}$ .

В процессе решения системы (1)–(2) на каждом временном слое значение  $T_k$  рассчитывается при выполнении требования  $\sum_{j=1}^J Y_j = 1$  с применением модифицированного метода простой итерации. Задача сводится к уточнению корня нелинейного уравнения (3), при определении которого был применен один из наиболее быстро сходящихся методов — метод Ньютона [4], алгоритм решения которого задается соотношением:

$$T^{(n+1)} = T^{(n)} - \frac{F}{dF/dT} \quad (5)$$

где  $F = \sum_{j=1}^m Y_j - 1$ ,  $F$  — функция невязки,  $n$  — количество итераций.

Расход водяного пара ( $g_8$ ), подаваемого в кипятильник  $E1$ , определяется решением уравнения теплового баланса:

$$G_8 = \frac{g_8 (r_n - C_p^{(e)} T^{(e)})}{r + C_p^{(6)} T_k - C_p T} \quad (6)$$

где  $r_d$ ,  $r$  — соответственно теплоты парообразования водяного пара и реакционной смеси,  $\kappa\text{Дж}/\text{кг}$ ;  $C_p^{(c)}$ ,  $T^{(c)}$  — удельная теплоемкость и температура конденсата,  $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{град}$ , К, соответственно.

Приведенная математическая модель процесса изомеризации дихлорбутенов в промышленном реакторе может быть использована совместно с известными моделями ректификационных процессов для расчета и выбора оптимальных технологических режимов действующей промышленной установки с целью ее интенсификации, а также при проектировании новых объектов.

Предварительный анализ данных и условий эксплуатации промышленной установки показали, что процесс изомеризации дихлорбутенов должен быть отнесен к классу нестационарных вследствие постоянного воздействия на него ряда неконтролируемых, стохастически изменяющихся во времени факторов, важнейшими из которых являются состав реакционной смеси и количество полимеров, накапливающихся в зоне реакции, влияющих на активность каталитической системы в целом.

Экспериментальное доказательство наличия дрейфа характеристик исследуемого объекта подтвердило предположения о невозможности представления его моделью с постоянными коэффициентами и необходимости применения специальных методов, обеспечивающих адекватность описания процесса в течение всего периода функционирования объекта.

Анализ работы промышленной установки за длительное время пробега показал, что изменение активности каталитической системы изомеризатора характеризуется достаточно малой скоростью, позволяющей отнести рассматриваемый процесс к классу квазистационарных.

В этих условиях адекватное математическое описание процесса может быть получено включением в модель дифференциальных уравнений, описывающих состояние активности каталитической системы в зависимости от изменяющихся во времени параметров объекта. Однако этот путь в настоящее время представляется неприемлемым для рассматриваемого объекта вследствие малой изученности природы влияния различных факторов на состояние активности каталитической системы, а также известных трудностей использования таких моделей в реальных системах управления.

Другой путь, широко используемый в практике, связан с уточнением (адаптацией) исходной математической модели по мере накопления информации об объекте в процессе управления им с частотой, определяемой выбранным интервалом квазистационарности ( $\tau_c$ ).

В результате проведенного анализа различных методов построения адаптивных моделей, особенностей непоисковых алгоритмов, отражающихся на их сходимости, а также учитывая отсутствие надежных средств непосредственного измерения состава потоков на выходе изомеризатора и узла в целом, была показана возможность адаптации математической модели узла «изомеризатор—ректификационная колонна» (корректировка значений показателя активности  $\theta$  в уравнениях (1), (2)) по измерениям температурного профиля по высоте ректификационной колонны в дискретных точках.

С этой целью был разработан алгоритм поиска значения параметра адаптации  $\theta$ , основанный на минимизации критерия:

$$J = \sum_{k=1}^k \left( \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^{\alpha} (T_{kj} - \hat{T}_{kj}) \right)^2 \quad (7)$$

где  $T_{kj}$ ,  $\hat{T}_{kj}$  — соответственно расчетное и измеренное значения температуры в  $k$ -ой точке по высоте колонны в  $j$ -ом опыте,  $k$  — число точек измерения,  $\alpha$  — число опытов в выборке, соответствующей  $\tau_c$ .

При машинной реализации принятого алгоритма корректировки  $\theta$  в оперативной памяти хранится массив экспериментальных данных в виде «скользящей матрицы», содержащей  $\alpha$  строк, представляющих собой результаты измерений  $n$  параметров за период времени  $\tau_c$ .

Учитывая зависимость точности аппроксимации температурного профиля и соответственно оценки значений концентраций верхнего продукта ректификационной колонны от  $k$ , минимально возможное значение  $k$  определялось исходя из заданной точности расчета концентраций, имитацией процесса адаптации на ЭВМ.

Величина  $\tau_c$  для системы «изомеризатор—ректификационная колонна» определялась анализом массива экспериментальных данных  $N \times n$  ( $N$ —число опытов,  $n$ —число контролируемых входных и выходных параметров), собранных на промышленной установке за полный пробег изомеризатора по нижеследующему алгоритму.

По первым  $(1 - n'_1)$  опытам исходной матрицы данных рассчитывалась величина  $(\bar{Y}_s - \bar{Y}_p)$ , где  $\bar{Y}_s$ ,  $\bar{Y}_p$  — соответственно средние значения выходной величины (температура на контрольной тарелке колонны  $RC$ ) по выборке из  $n'_1$  опытов и рассчитанной по откорректированной для каждого опыта математической модели (поиск  $\theta$  в этом случае проводился по критерию (7) при  $\alpha=1$ ). Величина  $(\bar{Y}_s - \bar{Y}_p)$  запоминается.

Затем по следующей группе данных  $(2 - (n'_1 + 1))$  вычислялась и запоминалась величина  $(\bar{Y}_s - \bar{Y}_p)$ . Аналогичный расчет проводился для всех выборок размером  $n'_1$  исходного массива экспериментальных данных. В конце цикла расчета вычислялась величина дисперсии:

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (\bar{Y}_s^{(m)} - \bar{Y}_p^{(m)})^2 \quad (8)$$

где  $m$  — количество проанализированных выборок по  $n'_1$  опытов в каждой.

Аналогичный расчет дисперсии  $\sigma_2^2, \sigma_3^2, \dots, \sigma_l^2$  проводился по новым выборкам из того же исходного массива, но с числом опытов на один больше числа опытов предыдущего цикла, т. е. при  $n'_2 = n'_1 + 1$ ;  $n'_3 = n'_2 + 1, \dots$  и т. д.

Завершается расчет построением кривой зависимости  $\sigma^2 = f(n')$  (рис. 2), по которой определялась ордината ( $\alpha$ ) точки пересечения кривой с линией  $\sigma^2 = \sigma_3^2$  ( $\sigma_3^2$  — заданное значение дисперсии, опреде-

ленное как необходимая точность оценки выходных параметров), соответствующая наибольшему отрезку времени  $\tau_c$ , в течение которого математическая модель сохраняет адекватность процессу.

Эффективность разработанного алгоритма адаптации математической модели в процессе функционирования объекта оценивалась сравнением действительных и расчетных по модели значений выходных параметров объекта на различных временных участках его функционирования. Анализ полученных результатов показал, что ошибка оценки параметров по математической модели на всем диапазоне исследования не превышала 5% при сохранении ее адекватности, оцениваемой по критерию Фишера.

С учетом достаточной продолжительности интервала квазистационарности ( $\tau_c = 38$  ч) была показана возможность применения рациональной, сравнительно просто реализуемой стратегии оптимального управления на интервалах квазистационарности с использованием разработанной адаптивной модели, адекватно описывающей сложный нестационарный процесс изомеризации. Эта стратегия и была принята при разработке системы оптимального управления узлом «реактор—ректификационная колонна» в производстве хлоропрена из бутадиена на Ереванском НПО «Наирит».

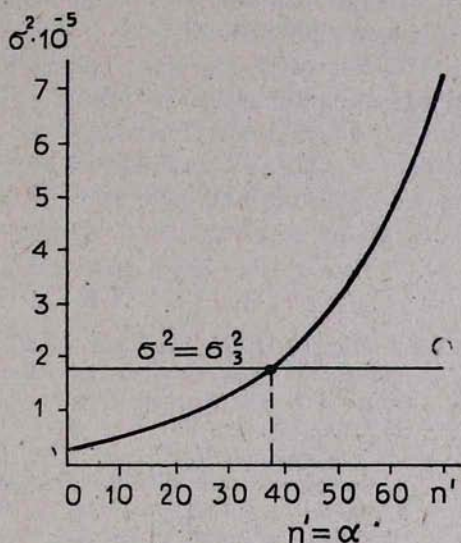


Рис. 2. Зависимость  $\sigma^2$  от величины выборки  $n'$ .

# ԴԻՔԼՈՐԱՐՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻԶՈՄԵՐԻՅԱՆ ՈՉ ՍՏԱՅԻՈՆԱՐ ՊՐՈՑԵՍԻ ԱԴԱՊՏԻՎ ՄՈԴԵԼԸ

Գ. Գ. ԱՐՈՒՆՅԱՆ, Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻՅԱՆ,  
Վ. Ա. ԽՎԱՆՈՎ և Գ. Գ. ՄԱՐԶԱՆՅԱՆ

Ներկայացված են «ռեակտոր-եռուցիչ» համակարգում դիքլորբուտենների կատալիտիկ իզոմերացման պրոցեսի մաթեմատիկական մոդելի մշակման արդյունքները: Օբյեկտի տեական աշխատանքի ընթացքում նրա բնութագրերի փոփոխման փորձական հետազոտությունների արդյունքներով ապացուցվում է, որ վերջինս պատկանում է կվադրատացիոնարայինների դասին:

Առաջարկվում են կվադրատացիոնարության տիրույթի որոշման և ռեկտիֆիկացիոն աշտարակի բարձրության ջերմաստիճանային պրոֆիլի չափման արդյունքներով մաթեմատիկական մոդելի ադապտացիայի ալգորիթմները:

# AN ADAPTIVE MODEL OF THE NON-STATIONARY PROCESS OF THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF DICHLOROBUTENES

G. G. ARUNYANTS, G. T. MARTIROSSIAN, V. A. KOSTANDIAN,  
V. A. IVANOV and G. G. MARJANIAN

The results of a mathematical model construction of the catalytic isomerization process of dichlorobutenes in a "reactor-boiler" system have been presented.

It has been proved to belong to the quasi-stationary class by means of experimental research results in changes in character during its permanent functioning. The algorithm for the determination of the quasi-stationary interval and that of the mathematical model adaptation by means of results obtained by measuring the temperature profile along the height of the rectification column have been proposed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, В. Л. Перов, Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. Методология проектирования и теория разработки оптимальных технологических схем, Изд. «Химия», М., 1979, стр. 320.
2. И. В. Анисимов, В. И. Бодров, В. Б. Покровский, Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 216.
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Н. Л. Саакян, В. А. Костандян, Г. Г. Марджанян, Г. Г. Арунянц, Арм. хим., 37, 81 (1984).
4. Н. С. Бахвалов, Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения), Изд. «Наука», М., 1975, стр. 632.

Армянский химический журнал т. 37, № 11, стр. 690—694 (1984 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.73+546.86+546.16.

### ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$ ПРИ 25°C

А. А. ШАХНАЗАРЯН, Г. Р. МХИТАРЯН, Р. Т. МКРТЧЯН и Г. С. ПАНОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 IX 1983

Методом растворимости изучена система  $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$  при 25°. Показано, что в результате взаимодействия фторидов кобальта и сурьмы (III) в 2% растворе плавиковой кислоты образуется соединение  $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Максимальная растворимость фторида кобальта достигает 14,2%. Установлены концентрационные области существования  $\text{CoF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbF}_3$ . Проведены рентгенографическое и термографическое исследования  $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В литературе имеются многочисленные данные, посвященные синтезу фторантимонатов щелочных элементов и их систематическому исследованию [1, 2]. Однако сведения о взаимодействии фторидов пере-