

ru chemických zařízení neobvyklé, neboť taková analýza vyžaduje zcela podrobné informace o zařízení a je náročná na čas i zkušenosti. Snad právě proto jsou důsledné analýze spolehlivosti z hlediska příčin poruch podrobovány jen závažné stavy nebo situace, které již skončily havárií. Je však mnohem efektivnější podrobit analýze zařízení již ve fázi projekce. V řadě případů je totiž možno stavy na zařízení předvídat, nalézt jejich příčiny, ohodnotit jejich pravděpodobnost a předem realizovat vhodná opatření.

Při kvalitativní analýze zpravidla vystačíme s odhady pravděpodobnosti primárních poruch, které lze stanovit relativně snadněji. I při nedostatku těchto dat však kvalitativní analýza spolehlivosti zůstává cenným nástrojem, neboť umožňuje nalézt příčiny poruch nebo souběhy poruch. Známé-li příčiny poruch a jejich následky, je možno navrhnout takové úpravy a zásahy, které vytvoří předpoklady pro dosažení vyšší spolehlivosti.

Závěr

Projektant chemických zařízení mívá v některých případech úkol velmi nesnadný. Nová technologie nebývá dostatečně studována ani po stránce teoretické a chybějí provozy zkušenosti. Předpoklady pro dosahování požadované spolehlivosti se však kladou především v předvýrobních fázích, a proto je požadavek na spolehlivostní analýzu v těchto fázích zcela oprávněný.

Základní potíž je v tom, že se údaje o spolehlivosti zařízení systematicky neshromažďují a nepracovávají. Tato oblast je opomíjena naprávem, přestože je sběr dat u chemických zařízení velmi komplikovaný. Komplikovaný je i přenos informací z jedné podmínky na podmínky jiné. Praxe také ukazuje, že zkušenosti se zařízením jsou zpravidla jen u provozovatele, projektant se o další funkci příliš nezajímá.

Při požadavku na posouzení spolehlivosti zařízení

proto ve většině případů nelze vycházet z datové základny, tj. hodnotit spolehlivost kvantitativně. Kromě kvantitativní analýzy je možno zařízení podrobit i analýze spolehlivosti po stránce kvalitativní. V žádném případě by však uvedené postupy analýzy neměly být chápány jako vzájemně se zastupující, ale naopak jako vzájemně se doplňující.

Podrobné informace, které o zařízení dá kvalitativní analýza spolehlivosti pomocí kvantitativní analýzy nezjistíme, není to ani cílem. U chemických zařízení jde především o posouzení náročnosti technologie ve vztahu k zařízení, neboť v různých podmínkách bude totéž zařízení vykazovat rozdílnou spolehlivost.

Pro případy vyžadující podrobnější rozbor je možno aplikovat např. analýzu metodou stromu poruch, která umožňuje pro konkrétní definovaný stav na zařízení odhalit skutečné příčiny poruchy. Odhad pravděpodobnosti sledované poruchy účelně doplňuje kvalitativní analýzu.

Analýza spolehlivosti a zejména kvalitativní analýza spolehlivosti je velmi náročná na čas, znalosti a zkušenosti. Zvláště náročná, ale také zvláště potřebná je v případech, kdy chybějí zkušenosti, tj. při prvních aplikacích.

Literatura

1. Anyakora S. N., Engel G. F. M., Loos F. P.: *The Chem. Eng. 8, 254, s. 398 (1971)*. — 2. Bussenius S.: *Zuverlässigkeit von Chemieanlagen*, Amt für Standardisierung und Warenprüfung, Berlin s. 6 (1975). — 3. Pasold E.: *Zuverlässigkeit von Chemieanlagen*, Amt für Standardisierung und Warenprüfung, Berlin s. 5 (1975). — 4. Babinec F.: Grafická reprezentace při analýze spolehlivosti. In: *Sborník 11. Celostátní konference OSGHI, Bratislava*, s. 91 (1981). — 5. Shooman M. L.: *Probabilistic Reliability: An Engineering Approach*, Mc Graw-Hill, New York (1968). — 6. Babinec F., Debnal M.: *Sborník 9. Celostátní konference OSGHI, ČSVTS*, s. 17, Vinné (1981). — 7. Raiffa H.: *Teorie rozhodování*, SNTL, Praha, 1980. — 8. Lenz R. E.: *Chem. Eng. Progr. 68, 8, 12, s. 29 (1970)*. — 9. Powers G. J., Tompkins F. C.: *AICHE J. 20, 8, 2, s. 376 (1974)*. — 10. Gandhi S. L., Healey E. J.: *Generic Techniques In System Reliability Assessment*, NATO ASI, s. 163, Nordhoff (1976). — 11. Heer H. J.: *Chem. Eng. 6, 4, s. 121 (1973)*.

Materiálová a entalpická bilance technologického subsystému v neustáleném stavu

Jiří Výborný, Jan Bartoň,

Chemopetrol k. ú. o. Vyzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem,

Jan Čermák,

Ústav teoretických základů chemické techniky ČSAV Praha

65.021

65.021.4.045

Redakci došlo 28. 5. 1984

V předložené práci je použita metoda aproximace dynamiky reálného technologického subsystému lineárním stochastickým modelem, přičemž parametry tohoto modelu byly stanoveny z experimentálních dat. Tímto způsobem lze statický systém popsat pomocí dat naměřených v neustáleném stavu, což je zvláště výhodné tam, kde lze ustálených stavů dosáhnout velmi obtížně jako v daném případě. Výsledkem aproximace dynamiky systému je soustava lineárních rovnic (8) s maticí statického zesílení G , která udává vztahy mezi vstupními X_n a výstupními Y_n veličinami v ustáleném stavu. Entalpická a materiálová bilance (9) subsystému (obecně nelineární) byla řešena společně se soustavou (8). Bylo zjištěno, že linearizovaná soustava (8) vyhovuje v průměrné oblasti vlastnostem systému při dané přesnosti měření a daných způsobech výpočtu měrných entalpií proudů.

Úvod

V rolném technologickém systému nejsou obvykle měřeny všechny průtoky a teploty proudů, které se v něm vyskytují, nebo se určité provzení měření ukáže jako nevyhovující. Z těchto důvodů musí být některé veličiny dopočítávány. Jsou-li hledány hodnoty neměřených veličin v určité pracovní oblasti, zájímají nás obvykle i závislosti mezi veličinami, a to jak měřenými, tak neměřenými. Tyto závislosti lze získat jednak experimentálně, jednak simulačními výpočty z matematického modelu systému.

V předložené práci je použita metoda^{1,2)} aproximace dynamiky systému lineárním stochastickým modelem, přičemž parametry tohoto modelu byly stanoveny z experimentálních dat. Vzhledem k tomu, že entalpická bilance studovaného systému je obecně nelineární, byla platnost parametrů lineárního stochastického modelu ověřena entalpickou bilančí systému v experimentálně proměřené oblasti.

Rozbor problému

Na obrázku 1 je uvedeno zjednodušené schéma chlazení plyné směsi a výroby technologické páry. Plyná směs 1 o teplotě 300–500 °C se nejprve mísí s vysokovroucím olejem 2. Směs oleje a plynu 3 je vedena do paty chladicí věže V. Část oleje se přivádí proudem 4 do střední části chladicí věže, přičemž se jeho tepla využívá k předehřevu ve výměňcích E₁. Z hlavy chladicí věže odchází ochlazený plyn 5 zbaavený olejovitých podílů, z nichž níževroucí složky opouštějí systém v proudě 8 a výševroucí složky odchází proudem 9. Na hlavu věže je přiváděn proud směsi kapalných uhlovodíků 6, který slouží jako reflux chladicí věže. Z paty chladicí věže odchází ohřátý olej 7 do výměňků E₂, kde se jeho tepla využívá k výrobě technologické páry 10 v parním vyvíječi B. Do vyvíječe B se přivádí upravená voda proudem 11, zbytkový vodný proud opouští vyvíječ B proudem 12. Paralelně s vařáky E₂ pracují i vařáky E₃, v nichž se k výrobě technologické páry využívá přehřáté páry z vnějšího zdroje. K úpravě složení daného množství plyné směsi 1 je nutné přivádět z vyvíječe B do plyné směsi 1 stále množství technologické páry. Technologická pára 10 se současně vyrábí ve vařících E₂ i E₃, přičemž energeticky výhodnější se jeví výroba této páry pomocí vařáku E₂. Je tedy otázkou,

jakým způsobem je možné ovlivňovat množství vyrobené technologické páry ve vařících E₂ při daném průtoku a dané teplotě plyné směsi 1.

Průtok oleje 7 vařáky E₂ není měřen, a proto musí být stanoven entalpickou bilančí chladicí věže. Pro konstantní otáčky odstředivého čerpadla, které čerpá olej systémem, lze očekávat, že průtok oleje je konstantní. Pro dané množství plyné směsi 1 a danou teplotu této směsi je při dostatečné výkonnosti rezervě vařáku E₂ nutné, aby bylo předáno oleji co největší množství tepla. Pro konstantní průtok oleje proudem 7 je tedy žádoucí co nejvyšší teplota tohoto proudu. Toho lze nejnázne dosáhnout snížením refluxního poměru na chladicí věži (tj. snížením průtoku proudu 6). Stanovení vlivu průtoku refluxu na teplotu oleje v patě chladicí věže, a tím na výkonnost vařáku E₂ při různých pracovních režimech, bylo hlavním cílem předložené práce.

U sledovaného technologického subsystému je možné použít složitější statické modely chladicí věže³⁾ i výměňkového okruhu⁴⁾, tvořících zkoumaný subsystém. Vzhledem k úzce zaměřenému cíli je datově i časově náročný podrobný popis pomocí zmíněných modelů neúčelný. Stanovení vlivu průtoku refluxu na teplotu oleje v proudě 7 z experimentálních dat ustáleného stavu v různých pracovních režimech nebylo možné předčíst z provozních důvodů. Přítomnost trendů v provozních datech a závazný technologický režim subsystému neumožňoval získat statická data vhodné kvality. Proto jsme použili metodu, jejíž princip v dalším textu podrobně popíšeme.

Teoretická část

Závislost mezi výstupní veličinou y a vstupní veličinou x lze pro relativně malé změny vstupní veličiny a diskrétně měřené hodnoty aproximovat ve vzorkovacím okamžiku i lineární diferencí rovnicí

$$y_t = \sum_{j=1}^r a_j y_{t-j} + \sum_{j=1}^r b_j x_{t-j} + y_0 \quad (1)$$

kde a_j , b_j jsou koeficienty diferencí rovnic, r je řád rovnice a y_0 je konstanta. Index i označuje hodnotu měření v čase $i\Delta t$ od počátku měření, Δt je interval mezi měřeními téže veličiny. U reálných technologických systémů neovlivní vstupní veličina výstupní veličinu v okamžiku jejího měření, ale po době $q\Delta t$, dané dopravním zpožděním v systému. Proto je index vstupní veličiny doplněn o index posuvu q na x_{t-1-q} .

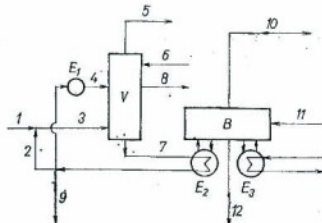
Hodnoty veličiny měřené v pracovních podmínkách jsou zatíženy chybami a platí

$$y_t = y_t^* + e_{1,t} \quad (2)$$

$$x_t = x_t^* + e_{2,t} \quad (3)$$

kde veličiny označené * jsou správné hodnoty a $e_{1,t}$, $e_{2,t}$ jsou chyby měření. Vliv náhodných chyb je stejný, jako kdyby na výstupní veličinu působila další vstupní neměřená veličina e .

Není však možné z měřených dat současně stanovit neznámé koeficienty diferencí rovnic a chyby měření, avšak šumové složky e lze odhadnout na základě vzorkovaných veličin v čase. Počet koeficientů c_j



Obr. 1. Schéma technologického subsystému
V - chladicí věž; B - vyvíječ technologické páry

nutných k popisu neměřené veličiny ϵ v diferenciální rovnici je opět roven řádu diferenciální rovnice. Proto jsou hledány odhady koeficientů c_j tak, aby po opravě měřených hodnot byla splněna rovnice (1) s minimálními rozptyly.

Výsledný tvar diferenciální rovnice

$$y_i'' = \sum_{j=1}^r a_j y_i^{j-1} + \sum_{j=1}^r b_j x_i^{j-1} + \sum_{j=1}^r c_j \epsilon_{i-j} + \epsilon_i \quad (4)$$

vede pro N měření k soustavě N rovnic tvaru (4) s těmito neznámými parametry:

- koeficienty diferenciální rovnice a_j , b_j
- posuv q
- řád r
- j -tý počet počátečních hodnot veličiny ϵ .

Koeficienty c_j jsou dány odhady koeficientů a_j , b_j diferenciální rovnice (1) a kovarianční matricí chyb měřených veličin. Při vyřevoděných vlastnostech chyb stačí k získání maximálně věrohodných odhadů koeficientů a_j , b_j diferenciální rovnice (4) minimalizace rozptylu náhodné veličiny ϵ .

Pro konstantní hodnotu vstupní veličiny x_a se výstupní veličina y_a ustálí na hodnotě

$$y_a = g x_a + y_{0a} \quad (5)$$

kde g je statické zesílení soustavy a y_{0a} konstanta, resp. teoretická hodnota výstupní veličiny y v případě nulového vstupu $x_a = 0$. Mezi koeficienty diferenciální rovnice, zesílením a y_{0a} platí

$$g = \sum_{j=1}^r b_j / \left(1 - \sum_{j=1}^r a_j \right) \quad (6)$$

$$y_{0a} = y_0 / \left(1 - \sum_{j=1}^r a_j \right) \quad (7)$$

Soustava rovnic (8), vzniklá zobeněním vztahu (5) pro všechny výstupní veličiny

$$Y_a = G X_a + Y_{0a} \quad (8)$$

kde X_a je vektor hodnot vstupních veličin, Y_a je vektor hodnot výstupních veličin, G je matice zesílení, je linearizací popisu systému v ustáleném stavu. Protože vektory X_a a Y_a jsou tvořeny prvky obsahujícími teploty (měrné entalpie) a průtoky jednotlivých proudů systémů, musí popis systému pomocí soustavy (8) implicitně zahrnovat entalpickou i materiálovou bilanci. Entalpická a materiálová bilance v ustáleném stavu je však obecně formulována nelineárními vztahem

$$f(X_a, Y_a) = 0 \quad (9)$$

kde $X_a = X_a(h, m)$; $Y_a = Y_a(h, m)$; $h = h(T)$

h je měrná entalpie média, m je průtok média a T je teplota média.

Pokud je popis systému soustavou rovnic (8) správný, musí hodnoty vektoru výstupních veličin Y_a vypočtené z soustavy (8) pro zadané hodnoty vstupních veličin X_a z proměřeného intervalu vyhovovat vztahu (9).

Linearizací vztahu (9) v daném pracovním bodě na tvar

$$A Y_a + B X_a + Z = 0 \quad (10)$$

obdržíme matice A , B a vektor Z , které jsou významní podmínkami při výpočtu prvků matice zesílení G a vektoru Y_{0a} resp. koeficientů diferenciální rovnice (4).

Identifikace parametrů dynamického modelu se soustavou vazných podmínek (10) však naráží na řadu obtíží⁶⁾. Prvky matice a vektorů soustavy (10) obsahují teploty a průtoky, a proto jsou závislé na volbě pracovního bodu. Podobně i prvky matice G závisí na volbě pracovního bodu, neboť vztah mezi Y_a a X_a je obecně nelineární.

Eliminace dopravního zpoždění mezi měřenými veličinami systému vyžaduje nepojitou (krokovou) optimalizaci na rozdíl od výpočtu parametrů a_j , b_j . Současné hledání závislosti výstupních veličin na vstupních veličinách s jejich rostoucím počtem ztěžuje hledání optima, neohledě na nejměrně rostoucí nároky na počet operací a na práci s měřenými daty.

Z výše uvedených důvodů proto byla zvláště řešena identifikace prvků matice zesílení G (vztahy (4) až (7)) a zvláště entalpická a materiálová bilance (9) simultánně se soustavou rovnic (8).

Měrné entalpie kapalných proudů byly stanoveny z experimentálních dat naměřených v laboratorním kalorimetru⁷⁾. Závislost teplotní kapacity na teplotě byla zvolena ve tvaru

$$c_p = A + B T \quad (11)$$

kde A , B jsou experimentálně nalezené konstanty.

Měrné entalpie plyných proudů byly vypočítávány z literárně tabelovaných dat a závislosti teplotních kapacit složek směsi na teplotě⁸⁾. Měrná entalpie plyné směsi byla vypočtena podle vztahu

$$h = \int_{t_1}^{t_2} (\sum_{i=1}^n c_{p,i}(T) x_i) dT \quad (12)$$

x_i — hmotnostní zlomek složky i ve směsi

t_i — referenční teplota entalpické bilance.

Složení plyných proudů bylo stanoveno analyticky. Složení proudů 5 a 8 na obrázku 1 za jiných podmínek refluxu chladič věže než při odběru vzorků bylo do počítáváno z bilance složek s předpokladem, že se nemění složení proudů (7).

Měrné entalpie vodní páry a vody byly určovány podle literatury⁹⁾.

Pokusná část

Provozní experiment byl organizován s průtokem refluxu jako vstupní veličinou x a teplotami v různých místech systému jako složkami vektoru výstupních veličin. Při měření průtok refluxu chladič věže, přičemž maximální odchylka od průměrné hodnoty průtok refluxu činila ± 13 až 14% . Změny průtok refluxu a odevy na sledovaných výstupních veličinách (teplotách) byly měřeny s konstantním vzorkovacím intervalem 1 minuta. Data byla snímána procesním počítačem a měřicí ústřednou METRA.

Změnou průtok refluxu byl vytvářen pseudonáhodný binární signál o periodě $N = 31$, s nejkratší délkou intervalu mezi dvěma změnami průtok refluxu 10 minut, jehož statistické vlastnosti jsou

dobře známý¹⁰) a v provozních podmínkách byl snadno realizovatelný. Zvolená amplituda skokových změn byla taková, že u všech měřených veličin byla odezva na tuto změnu rozlišitelná od běžného provozního kolísání veličin. Perioda časových změn mohla být zvolena kratší, než je zapotřebí k ustálení systému nového režimu, vzhledem k uvažování dynamiky systému při výpočtu hodnot ustáleného stavu. Byly zaznamenávány teploty všech proudů vstupujících a vystupujících z chladicí věže (včetně teplot podél vertikály chladicí věže) s přesností na 0,1 K, množství a tlak technologické páry, průtok středotlaké páry do vařáku E_2 spolu s charakteristikou této páry a průtok refluxu (průtoky s přesností 2 %).

Výsledky a diskuse

Na obrázku 2 je graficky znázorněna závislost teploty oleje T_1 v proudu 7 (před vařáky E_2) na průtoku refluxu G_7 do chladicí věže. Z obrázku 2 je patrné, že vyšší průtok refluxu snižuje teplotu v proudu 7. V tabulce I jsou uvedeny konstanty rovnice závislosti teploty podél vertikály chladicí věže na průtoku refluxu

$$y_a = (g')x_a + (y_{0,a})' \quad (13)$$

kde $(g') = g/|g_a|$ a $(y_{0,a})' = y_{0,a}/(y_{0,a})_a$

přičemž $|g_a|$ je absolutní hodnota zesílení a $(y_{0,a})_a$ je

konstanta pro závislost teploty v patě chladicí věže (proud 7), $y_{0,a}$ na průtoku refluxu

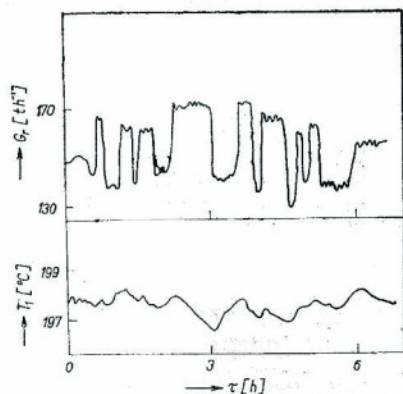
$$y_{0,a} = g x_{0,a} + (y_{0,a})_a \quad (14)$$

Z tabulky I vyplývá, že vliv průtoku refluxu na teplotní vertikální profil chladicí věže roste od hlavy chladicí věže směrem ke 13. patru shora. V patě chladicí věže (proud 7) je tento vliv menší vlivem řádově většího množství oleje odcházejícího z paty věže proti průtoku refluxu mezi hlavou věže až 13. patrou shora.

Pro ilustraci je na obrázku 3 znázorněna závislost mezi průtokem středotlaké páry G_p do vařáku E_2 , teplotou oleje T_2 za vařáky E_2 a tlakem P technologické páry na čase při provozním experimentu. Změna průtoků středotlaké páry G_p je způsobena automatickou regulací tohoto průtoku podle tlaku technologické páry. Z obrázku 3 je patrné, že teplota oleje T_2 za vařáky E_2 kolísá synchronně s tlakem technologické páry, a tím samozřejmě i s teplotou ve vyvíječi technologické páry B. Nebyla zjištěna souvislost mezi teplotami oleje na vstupu a výstupu vařáku E_2 . Tyto výsledky svědčí o tom, že vařáky E_2 pracují s velkou výkonnostní rezervou, při níž se výstupní teplota oleje ustaluje podle teploty ve vyvíječi páry B. Pro střední tlak ve vyvíječi technologické páry $P = 0,684$ MPa byla $T_2 = 171,9$ °C.

V tabulce II jsou uvedeny procentuální odchylky ve stanovení průtoku oleje proudem 7 entalpickou bilancí chladicí věže podle vztahu (9) řešenou simultánně se soustavou rovnic (8) vůči střední hodnotě průtoků refluxu v experimentálně proměřené oblasti $G_7 = 150\,000$ kg h⁻¹.

Z tabulky II je patrné, že v relativně široké oblasti průtoku refluxu se vypočítané průtoky oleje v proudu 7

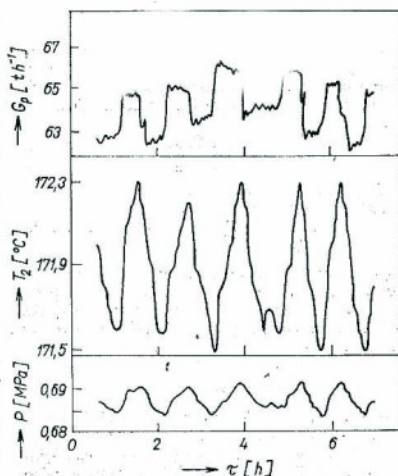


Obr. 2. Závislost průtoku refluxu G_7 (vstupní signál) a teploty oleje v patě chladicí věže T_1 na čase τ

Tabulka I

Hodnoty relativního zesílení (g') a relativní konstanty $(y_{0,a})'$ definované vztahem (13)

y_a [°C]	$(g)'$	$(y_{0,a})'$
hlava věže V	-0,67	0,74
5. patro shora	-4,38	0,87
13. patro shora	-6,34	1,03
patra věže V (proud 7)	-1,00	1,00



Obr. 3. Závislost průtoku středotlaké páry G_p do vařáku E_2 , teploty oleje T_2 za vařáky E_2 a tlaku technologické páry P na čase τ

Tabulka II

Relativní odchylka R průtoku oleje, resp. absolutní odchylky ΔT při stanovení teploty proudu 7 vtečí bodu $G_0 = 150\,000\text{ kg h}^{-1}$ stanovené entalpickou bilancí

G_0 [kg h ⁻¹]	R [%]	ΔT [K]
130 000	1,70	0,020
140 000	0,99	0,012
150 000	0,00	0,000
160 000	-0,98	0,012
170 000	-1,70	0,020

líší o $\pm 1,7\%$. Po přepočtení odchylky vypočteného průtoku oleje z entalpické bilance (9) na chybu ve stanovení teploty oleje v patě chladiče věže lineárním stochastickým modelem tak, aby byl vypočtený průtok oleje konstantní pro všechny hodnoty G_0 v tabulce II, obdržíme rozdíly mezi stanovenou teplotou oleje lineárním stochastickým modelem a teoretickou hodnotou, při níž entalpická bilance (9) poskytne konstantní hodnotu průtoku oleje pro všechna G_0 . Tyto rozdíly jsou uvedeny v tabulce II ve sloupci označeném ΔT .

Z údajů uvedených v tabulce II lze usuzovat, že použití lineárního stochastického modelu pro daný technologický subsystém a danou přesnost měření bylo adekvátní.

Množství technologické páry G_0 vyrobené vařáky E_2 lze vyjádřit vztahem (15) (zbytkový odtah vody z vývěje B je zanedbán)

$$G_0 = G_0(h_1 - h_2)/(h_3 - h_4) \quad (15)$$

kde G_0 je průtok oleje vařáky E_2 , h_1 a h_2 je měrná entalpie oleje při teplotách T_1 a T_2 , h_3 je měrná entalpie technologické páry a h_4 je měrná entalpie vody vstupující do vývěje B .

Jestliže pro jednoduchost za $(h_3 - h_4)$ dosadíme r , což je výparné teplo vody při teplotě a tlaku ve vývěji B , a hodnotou r_B označíme výparné teplo refluxu za podmínek v chladiči věži V , můžeme definovat poměr

$$K = \frac{\Delta G_0 r_V}{\Delta G_0 r_B} \quad (16)$$

kde ΔG_0 je změna průtoku refluxu

ΔG_0 je změna množství vyrobené technologické páry vařáky E_2 při změně průtoku refluxu o ΔG_0 .

Bylo nalezeno, že $K = 0,96$. Znamená to, že teplo, které v chladiči věži odebírá reflux (převážně odpařováním), lze v daném intervalu průtoku refluxu využít k výrobě technologické páry ve vařáčích E_2 s velkou účinností.

Závěr

Dokonalá simulace složitého technologického systému je obvykle spojena s řadou obtíží pramenících převážně z nedostatku přesných fyzikálně chemických dat pro látky, či pro značnou složitost popisovaného systému. Pro reálný technologický systém je navíc potřeba závěry, k nimž se simulačními výpočty dospěje, ověřit v provozních podmínkách. Velkou před-

ností popisu systému lineárním stochastickým modelem popsaným v předložené práci je to, že s vyloučením hrubých chyb měření zpracováváme data, která nemohou být s daným systémem v rozporu. Jedinou podmínkou je, aby se zkoumaný systém choval v proměřené oblasti přibližně lineárně. Použitá metoda vyžaduje dokonale promyšlet provozní experiment, důkladně se seznámit se systémem (nejlépe rozhořem provozních záznamů) a na důležitých místech instalovat pokud možno paralelní měření sledovaných veličin. Samozřejmostí je kvalitní technické zabezpečení experimentu (sledování systému řídicím počítačem, měřicí ústřednou).

Výsledky, které popsaná metoda poskytuje, odpovídají požadavkům na nalezení vazeb mezi veličinami v ustáleném stavu. V daném případě bylo kvantifikováno množství technologické páry, které je možné získat změnou refluxního poměru chladiče věže, a tím je dáno i množství středotlaké páry, které je nutné přivádět do vařáček E_2 pro konstantní výrobu technologické páry.

Seznam symbolů

- a_1 — koeficient diferenciální rovnice
- A — konstanta rovnice (11)
- A — matice rovnice (10)
- b_1 — koeficient diferenciální rovnice
- B — konstanta rovnice (11)
- B — matice z rovnice (10)
- c_1 — koeficient diferenciální rovnice
- $c_{p,1}$ — tepelná kapacita složek [kJ kg⁻¹]
- e — neměřená veličina
- g — zesílení soustavy
- g_0 — zesílení soustavy v rovnalci (13), (14)
- G — matice zesílení
- G_0 — průtok oleje vařáky E_2 [kg h⁻¹]
- G_0 — průtok středotlaké páry [kg h⁻¹]
- G_0 — průtok refluxu [kg h⁻¹]
- G_0 — průtok technologické páry [kg h⁻¹]
- h — měrná entalpie [kJ kg⁻¹]
- m — průtok
- N — počet rovnice
- P — tlak středotlaké páry [MPa]
- q — posuv
- r — řád diferenciální rovnice
- r_B — výparné teplo refluxu [kJ kg⁻¹]
- r_V — výparné teplo vody [kJ kg⁻¹]
- R — relativní odchylka v tabulce II
- T — teplota [°C]
- z_1 — hodnota vstupní veličiny, hmotnostní zlomek v (12)
- X — vektor vstupních veličin
- x_1 — hodnota vřstupní veličiny
- $Y_{0,0}$ — konstanta rovnice (5)
- $Y_{0,0}$ — vstupní veličiny v rovnici (14)
- Y_0 — vektor vstupních veličin
- Y_0 — vektor konstant rovnice (8)
- Z — vektor z rovnice (10)
- ϵ — chyba měření
- Δt — časový interval mezi měřeními
- horní indexy**
- + — měřená veličina (hodnota)
- ' — relativní veličiny ve vztahu (13)
- dolní indexy**
- x — vztaheno ke vstupní veličině
- y — vztaheno k vřstupní veličině
- u — veličina v ustáleném stavu

Literatura

1. Baur U., Isermann R.: *Automatica* 13, 487 (1977). — 2. Wright J. P., Bacon D. W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 453 (1975). — 3. Shi-Ping Ho, Fischer J. A., Un K. I.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17, 82 (1978). — 4. Černák J.,

Peterka V., Závorcka J.: *Dynamika regulování soustav v tepelné energetice a chemii*, Academia Praha, 1968. — 5. Kubáček L., Páezman A.: *Statistické metody v měření*, Veda Bratislava, 1979. — 6. Almásy G. A.: *Dynamic Models Statistifying Balance Equations*, Working Paper of 13th European Symposium Chemplant '89, Héviz (Hungary) 1989. — 7. Horák Z.: *Praktická fyzika*, str. 366,

SNTL Praha, 1958. — 8. Himmelblat D. M.: *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3rd Edition, str. 494, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1974. — 8. Rivkin S. L., Alexandrov A. A.: *Teplofyzické vlastnosti vody i vodňanu para*, Energlia Moskva, 1980. — 10. Poláček O., Havlíček A.: *Automatizace 11*, 255 (1979).

Využití reakční kalorimetrie v technologickém výzkumu

Josef Horák, Jaroslav Šilhánek,
Vysoká škola chemickotechnologická, Praha

536.66
536.628

Redakci došlo 1. 2. 1985

V práci jsou popsány základní principy umožňující měřit vývoj reakčního tepla při laboratorním studiu chemické reakce a z měření vyhodnotit kinetické parametry nezbytné pro návrh reaktoru. Jsou uvedeny metody využívané adiabatického režimu i metody, při nichž je teplota reakční směsi řízena zpětnovazebním regulátorem.

Úvod

V malotonážních procesech je často účelné co nejrychleji převést proces z laboratorních podmínek do provozního měřítka. Preparativní laboratorní pokus, při němž je jediným výsledkem konečné složení reakční směsi, poskytuje jen chudou informaci. Nepodává informace o změnách reakční rychlosti během pokusu, ani neposkytuje data použitelná pro návrh průmyslového reaktoru, jako údaje o reakčním teple, adiabatickém teplotním vzrůstu a tepelné kapacitě reakční směsi.

Metodou, která umožňuje spojit preparativní pokus s určováním reakční rychlosti a měřímí techniky důležitých vlastností reakce, je tzv. reakční kalorimetrie. Spočívá v měření rychlosti tvorby tepla během procesu. Reakční kalorimetrie má mnoho výhod. Je zpravidla založena na standardních způsobech měření teplot, takže nevyžaduje speciální analyzátory reakční směsi. Výsledky je možné snadno automaticky registrovat a měření lze spojit s řízením tepoty. Metody je možno zdokonalit řízením aparatury mikroprocesorem nebo malým počítačem s vyhodnocováním dat on-line.

§ Cílem této práce je podat přehled o kalorimetrických metodách využitelných k technologickému výzkumu chemických reakcí.

Historický vývoj reakční kalorimetrie

Princip metody je velmi starý. Tepelných efektů k indikaci chemické reakce, či odhadu nebo výpočtu kinetických parametrů využívá např. diferenciální termická analýza. Používá se zejména k indikaci fázových přeměn a reakcí tuhých látek, důvodem k její široké aplikaci je především možnost nahradit složitou analýzu vzorku jednodušším měřením teploty. Přehled prací pojednávajících o DTA je uveden v řadě publikací^{1,2)}.

Dalším krokem v aplikaci byl vývoj kalorimetrů pro teoretické studium chemických reakcí pro fyzikálně

chemické účely. Při teoretických studiích je možné a často i účelné pracovat při velkém zředění s malým množstvím vzorku. Cílem vývoje reakčních kalorimetrů tedy bylo dosažení vysoké citlivosti aparatury³⁾. Protože v té době nebyly ještě k dispozici vyhodnocovací metody s využitím počítače, byl vývoj ovlivněn snahou zajistit izotermnost měření, aby bylo vyhodnocení naměřených dat jednoduché. Toto omezení již není nutné v současné době respektovat, protože s využitím počítače je možné spolehlivě vyhodnotit i data neizoternní. Důležitá je, aby teplota byla přesně známa a nikoli to, zda je konstantní.

Další etapa vývoje byla iniciována vývojem reaktorového inženýrství, zejména vývojem nových metod projekce chemických reaktori, jež jsou založeny na matematickém modelování. Není příliš překvapující, že iniciativa v tomto směru vzešla od velkých farmaceutických firem, protože projektování technologií tzv. malotonážních výroby je nejvíce poplatné empirismu a trpí většinou naprostým nedostatkem spolehlivých dat nutných pro návrhy reaktorů. Proto se objevují konstrukce tzv. preparativních kalorimetrů, umožňujících bilancovat laboratorní či poloprovizní reaktor při preparativním pokusu⁴⁻⁶⁾.

Za nejnovější fázi reakční kalorimetrie je možné označit využití metod bilancování tepla v průmyslových reaktorech k řízení, např. indikování nebezpečných situací, k určení rezervy v chlazení, k identifikaci vlastností, určení okamžité aktivity katalyzátoru či iniciátoru, zanesení výměnných ploch atd. Při použití řídicího počítače totiž může být bilancování průmyslového reaktoru stejně přesně jako reaktoru laboratorního, někdy i přesnější, protože ve velkém reaktoru mají ztráty tepla ze soustavy často menší vliv než v reaktoru malém.

Současný stav reakční kalorimetrie

Data potřebná k návrhu reaktoru

U silně exotermních procesů je základním požadavkem návrhu reaktoru a jeho režimu zajištění bezpečnosti. K návrhu bezpečného režimu jsou nezbytná tato data:

1. Rychlostní rovnice reakce popisující vliv teploty a stupně přeměny na reakční rychlost.

2. Údaje o tepelných projevech reakce, reakční teple, směšovací teple a adiabatickém teplotním vzrůstu, tepelné kapacitě směsi.