

УДК 66.011; 66.023.2; 66.095.86

**ОПТИМИЗАЦИЯ И АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ  
ОФОРМЛЕНИЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ ТОНКОГО  
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В ПРОИЗВОДСТВЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОДУКТОВ И КРАСИТЕЛЕЙ**

Д.С. Дворецкий<sup>1</sup>, С.И. Дворецкий<sup>1</sup>, Г.М. Островский<sup>2</sup>, Е.В. Пешкова<sup>1</sup>

*Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»,  
ГОУ ВПО «ТГТУ» (1);  
ФГУ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва (2)*

**Ключевые слова и фразы:** аппаратурно-технологическое оформление; гибкость (работоспособность) химико-технологической системы; конструктивные и режимные (управляющие) переменные; мягкие (вероятностные) ограничения; процесс диазотирования; стохастическая оптимизация; турбулентный трубчатый реактор; энерго- и ресурсосбережение.

**Аннотация:** При аппаратурно-технологическом оформлении энергоресурсосберегающих химико-технологических процессов разработчики новых химических технологий и проектировщики фактически всегда сталкиваются с неполнотой и неточностью исходной физико-химической, технологической и экономической информации. В связи с этим впервые сформулирована двухэтапная задача стохастической оптимизации химико-технологической системы с мягкими (вероятностными) ограничениями, и разработан алгоритм ее решения, позволяющий научно-обоснованно рассчитывать оптимальные (по критерию энергоресурсосбережения) конструктивные и режимные (управляющие) переменные и коэффициенты запаса технического ресурса химико-технологической системы при наличии неопределенностей. Приводится пример аппаратурно-технологического оформления непрерывного процесса диазотирования ароматических аминов в производстве азопигментов.

**Обозначения**

$a$ – тип аппаратурного оформления;	$\gamma$ – распределение нитрита натрия, %;
$C$ – целевая функция оптимизации;	$\xi$ – вектор неопределенных параметров;
$c$ – концентрация, моль/м <sup>3</sup> ;	$\rho_{\text{зад}}$ – заданная вероятность выполнения технологических ограничений;
$d, z$ – векторы конструктивных и режимных (управляющих) переменных;	$\Omega$ – область неопределенных параметров, в которой выполняются вероятностные ограничения.
$E_i$ – энергия активации, Дж/моль;	
$F$ – функция гибкости (работоспособности) ХТС;	
$G$ – расход, м <sup>3</sup> /с;	
$g$ – вектор технологических ограничений;	
$K$ – выход диазотирования, %;	
$k_i$ – коэффициенты запаса;	
$k_{0i}$ – предэкспоненциальные множители, (м <sup>3</sup> ) <sup><math>n-1</math></sup> /(моль <sup><math>n-1</math></sup> ·с);	
$l$ – длина реактора; м;	
$n$ – порядок реакции;	
$Q$ – производительность, т/год;	
$T$ – температура, К;	
$W$ – скорость химической реакции, моль/(м <sup>3</sup> ·с);	
$w_i$ – весовые коэффициенты;	

**Индексы**

A – ароматический амин ArNH <sub>2</sub> ;
AK – азотистая кислота;
CK – соляная кислота;
c – реакционная среда;
x – хладагент;
D – диазосоединение ArN <sub>2</sub> Cl;
N – нитрит натрия;
S – твердая фаза;
$\eta$ – проскок амина;
$\sigma$ – нитрозные газы;
$\chi$ – смолы;
* – равновесная концентрация.

## Введение

При проектировании новых и реконструкции действующих химических производств разработчики новых химических технологий и проектировщики практически всегда сталкиваются с необходимостью решения сложнейшей задачи аппаратно-технологического оформления физико-химических процессов, осуществляемых на различных стадиях химического производства, вследствие неполноты и неточности исходной физико-химической, технологической и экономической информации, необходимости удовлетворения целого ряда требований технологического регламента производства:

1) производство должно работать без аварийных ситуаций и быть экологически безопасным, то есть выбросы вредных веществ не должны превышать допустимых норм;

2) в ходе эксплуатации производства должны обеспечиваться заданные требования по качеству продукции и производительность;

3) химико-технологические процессы, осуществляемые на различных стадиях производства, должны быть экономически эффективными, то есть некоторая мера, характеризующая их экономическую эффективность, должна принимать наибольшее или наименьшее значение (показатели энерго- и ресурсосбережения, прибыль, приведенные затраты и т.п.).

### Постановка задачи аппаратно-технологического оформления химического производства

Аппаратно-технологическое оформление химического производства предусматривает выбор типа аппаратного оформления  $a \in A$ , определение векторов конструктивных  $d \in D$  и режимных  $z \in Z$  переменных осуществления химического процесса, при которых целевая функция  $C(a, d, z)$  (обычно приведенные затраты на производство единицы продукции) достигает минимального значения при выполнении условий работоспособности производства. Основными составляющими приведенных затрат являются стоимость изготовления или приобретения оборудования и средств автоматизации, затраты на сырье и материалы, затраты электро- и тепловой энергии на осуществление технологического процесса, затраты на содержание и эксплуатацию технологического оборудования и средств автоматизации.

Сформулируем задачу аппаратно-технологического оформления химического производства математически. Запишем систему уравнений стационарных режимов химико-технологического процесса (ХТП) в общем виде

$$f_i(a, d, z, y) = 0, \quad i = 1, \dots, k, \quad (1)$$

где функции  $f_i(a, d, z, y)$  получены из уравнений стационарных режимов ХТП на различных стадиях производства и соотношений связи между технологическими аппаратами;  $y$  – вектор состояний (расход потока, концентрационный состав, энтальпия потока и т.п.). Обычно  $y$  определяется как однозначная функция  $a, d, z$ :  $y = y(a, d, z)$ .

Далее при проектировании должен быть соблюден ряд требований-ограничений в форме равенств и неравенств:

$$g_j(a, d, z) = 0 \quad \text{или} \quad g_j(a, d, z) \leq 0, \quad j = 1, \dots, m. \quad (2)$$

Ограничения могут быть технологическими, экологическими, экономическими и регламентными. Ограничением в форме равенства часто является производительность по основному продукту.

С учетом введенных выше обозначений задачу аппаратурно-технологического оформления химического производства можно записать в виде

$$\min_{a \in A, d \in D, z \in Z} C(a, d, z) \quad (3)$$

при наличии ограничений (2).

В научной литературе задачу (3), (2) принято называть задачей нелинейного программирования (**НЛП**). Решив задачу НЛП, получим оптимальные значения  $a$ ,  $d$ ,  $z$ , обеспечивающие минимум критерия  $C$  при соблюдении ограничений (2).

Так, однако, обстоит дело в идеальном случае. В реальности на этапе проектирования в математическом описании ХТП всегда присутствуют неопределенности. Одни из них, такие как параметры сырья и температура окружающей среды, могут изменяться в ходе эксплуатации производства, оставаясь в пределах некоторого диапазона изменений. Для них принципиально невозможно указать единственное значение. Другие могут быть в реальности постоянными для данного ХТП, но их значения могут быть известны лишь с точностью до определенного интервала, например, некоторые коэффициенты в кинетических уравнениях или уравнениях тепло- и массопереноса. Чтобы учесть те и другие в математическом описании ХТП, достаточно ввести неопределенные параметры в зависимости для  $C$  и  $g_j$ , считая, что  $C = C(a, d, z, \xi)$ ,  $g_j = g_j(a, d, z, \xi)$ ,  $j = 1, \dots, m$ , где  $\xi$  – вектор (частично) неопределенных параметров, принимающих любые значения из заданной области  $\Xi$ , которую обычно считают прямоугольной:

$$\Xi = \{ \xi : \xi^L \leq \xi \leq \xi^U \}. \quad (4)$$

Таким образом, решение задачи (3), (2) на самом деле зависит от значения, которое принял вектор  $\xi$ , и само оказывается неопределенным.

Традиционный путь преодоления данного затруднения состоит в следующем. Вектору неопределенных параметров приписывают некое «номинальное» значение  $\xi = \xi^N$  и решают задачу (3), (2) при номинальном  $\xi^N$  с получением номинального вектора конструктивных параметров  $d^N$ , после чего волевым образом (на основе имеющихся знаний о проектируемом процессе и интуиции) вводят так называемые коэффициенты запаса  $k_i$  ( $k_i > 1$ ) и принимают в проекте  $d_i = k_i d_i^N$ , где  $d_i$  –  $i$ -я компонента вектора  $d$  (длина и диаметр реактора, поверхность теплообмена, число тарелок в ректификационной колонне и т.п.).

Недостатки данного подхода очевидны, так как он не гарантирует ни оптимальности полученного решения, ни того, что все ограничения будут выполнены во время эксплуатации производства. Если запасы окажутся недостаточными, то ограничения будут нарушены, если слишком большими, то неоправданно завышаются затраты на производство.

На наш взгляд, более правильным и адекватным является подход, когда неопределенность в параметрах ХТП учитывается в самой постановке оптимизационной задачи [1]. Дополнительно к ограничениям (2) вводят ограничение работоспособности (гибкости) ХТП в жесткой форме

$$F(a, d) = \max_{\xi \in \Xi} \min_{z \in Z} \max_{j \in J} g_j(a, d, z, \xi) \leq 0, \quad (5)$$

где  $J = \{1, \dots, m\}$  – множество индексов для функций ограничений; или в мягкой форме

$$\text{Вер}[\xi \in \Omega] \geq \rho_{\text{зад}},$$

где

$$\Omega = \Omega(a, d) = \left\{ \xi : \min_z \max_{j \in J} g_j(a, d, \xi) \leq 0, \xi \in \Xi \right\}. \quad (6)$$

Если производство с векторами  $a, d$ , получившими определенные значения, удовлетворяет ограничениям (5) или (6), то его называют работоспособным (гибким). Гибкое производство сохраняет работоспособность при любых значениях  $\xi$  из области неопределенности  $\Xi$ .

В качестве критерия оптимизации принимают некоторую усредняющую величину. В точной формулировке это будет математическое ожидание  $C$  по переменной  $\xi$  в области  $\Xi$ , что приводит к необходимости чрезвычайно сложных вычислений многомерного интеграла. В работах [2, 3] был предложен дискретный аналог задачи с использованием аппроксимации многомерного интеграла взвешенной суммой с небольшим числом членов

$$M_{\xi}(C(a, d, z)) = \sum_{i=1}^s w_i C(a, d, z^i, \xi^i), \quad (7)$$

где  $\xi^i$  – «аппроксимационные» точки (представительные точки области  $\Xi$ , участвующие в операции усреднения критерия);  $s$  – число аппроксимационных точек;  $w_i$  – весовые коэффициенты, значения которых определяют теоретически (если известны вероятностные распределения неопределенных параметров  $\xi^i$ ),

либо принимают субъективно с учетом знаний о процессе  $w_i > 0, \sum_{i=1}^s w_i = 1$ . В

результате получают двухэтапную задачу стохастической оптимизации: требуется определить векторы  $a^* \in A, d^* \in D$  и  $(z^*)^i \in Z$  такие, что

$$\min_{d \in D, z^i \in Z} \sum_{i=1}^s w_i C(a, d, z^i, \xi^i); \quad (8)$$

$$g_j(a, d, z^i, \xi^i) \leq 0, \quad i = 1, \dots, s, \quad j = 1, \dots, m \quad (9)$$

при выполнении условия гибкости в жесткой форме (5) или в мягкой форме (6).

Сформулированная задача аппаратно-технологического оформления химического производства в условиях частичной неопределенности (8), (9), (5) или (6) существенно отличается от традиционной задачи НЛП. Во-первых, она позволяет научно обоснованно рассчитывать оптимальные (по критерию  $C$ ) конструктивные и режимные (управляющие) переменные ХТП при наличии неопределенностей и коэффициенты запаса технического ресурса оборудования производства, гарантирующие сохранение его работоспособности при любых значениях  $\xi$  из области неопределенности  $\Xi$ . Во-вторых, задача аппаратно-технологического оформления в постановке (8) – (10) дает возможность подстройки режимных (управляющих) переменных на этапе функционирования производства и, тем самым, обеспечивает более экономичное осуществление физико-химических процессов на различных стадиях производства. Наконец в постановке задачи (8), (9) заложены предпосылки эффективного управления и автоматизации, что позволяет разрабатывать новые энерго- и ресурсосберегающие процессы и аппараты, реак-

торные установки и обеспечить высокую конкурентоспособность проектируемого производства на мировом рынке.

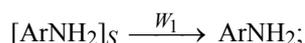
### Пример аппаратурно-технологического оформления процесса диазотирования ароматических аминов в производстве азокрасителей

Азокрасители получают при последовательном проведении стадий химического синтеза (нелинейных процессов тонкого органического синтеза – реакций диазотирования и азосочетания), фильтрования и сушки пигмента. Процессы тонкого органического синтеза протекают с сильно различающимися скоростями реакций и в действующих производствах осуществляются в емкостных аппаратах большого объема с механическими перемешивающими устройствами, которые в ряде случаев не могут обеспечить достаточной степени однородности полей концентраций, особенно при проведении быстрых химических процессов.

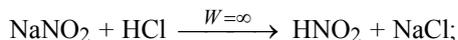
Обзор литературных данных и результатов экспериментальных исследований [4–8] позволил установить перечень наиболее вероятных реакций, протекающих при проведении ключевого процесса синтеза азокрасителей – реакции диазотирования, кинетические уравнения и константы, а также составить математическую модель этого процесса.

Перечень наиболее вероятных реакций, протекающих при диазотировании ароматических аминов нитритом натрия, и уравнения кинетики процесса диазотирования имеют следующий вид:

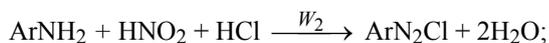
– растворение твердой фазы амина в среде соляной кислоты



– образование диазотирующего агента



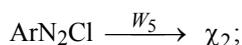
– целевая реакция диазотирования



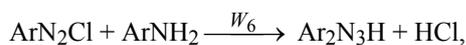
– разложение азотистой кислоты



– образование диазосмол



– образование диазоаминосоединений



где  $\text{ArNH}_2$  – ароматический амин;  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  – диазосоединение;  $\chi = (\chi_1, \chi_2)$  – диазосмолы;  $W_1 = -A([C_A]_S)^\alpha \exp\{-E_1/RT\}(c_A^* - c_A)$ ;  $W_2 = k_{02} \exp(-E_2/RT)c_A c_{\text{AK}} \times c_{\text{СК}}^{0,87}$ ;  $W_3 = k_{03} \exp(-E_3/RT)c_{\text{СК}}^4 / P_{\text{NO}}$ ;  $W_4 = k_{04} \exp(-E_4/RT)c_D c_{\text{СК}}$ ;  $W_5 = k_{05} \exp(-E_5/RT)c_D$ ;  $A, \alpha, E_1$  – кинетические константы процесса раство-

ния твердой фазы амина;  $R$  – универсальная постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К);  $P_{\text{NO}}$  – парциальное давление нитрозных газов.

Численные значения кинетических констант уравнения растворения ароматического амина следующие:  $A = 5,4 \cdot 10^5$ ;  $\alpha = 0,9$ ;  $E_1 = 47010,0$  Дж/моль; для остальных химических реакций – приведены в табл. 1.

Принципиально новым решением в области аппаратурного оформления быстрых химических процессов является разработка турбулентных трубчатых реакторов различных модификаций [9, 10]. На рис. 1 представлен трубчатый реактор с диффузор-конфузорными устройствами, позволяющий осуществлять быстрые химические процессы в высокотурбулентных потоках.

Основными элементами турбулентного трубчатого реактора (см. рис. 1) являются вертикально расположенные трубчатые модули 1, соединительные колена 2, форсунки для распыления нитрита натрия 3, диффузор-конфузорные устройства турбулизации потока 4 и теплообменная рубашка 5. Солянокислая суспензия ароматического амина непрерывно подается в реактор одновременно с водным раствором нитрита натрия, подача которого распределена по длине трубчатой части реактора. Подача раствора нитрита натрия в реактор осуществляется через форсунки непосредственно перед диффузор-конфузорными устройствами, распределенными по длине реактора.

Отличительной особенностью турбулентного трубчатого реактора является наличие диффузор-конфузорных устройств турбулизации потока, работоспособность которых определяется условиями обеспечения турбулентности гидродинамического режима течения. Основными параметрами, определяющими эти условия, являются диаметр диффузор-конфузорных камер смешения  $D$ , длина диффузор-конфузорной камеры  $l_k$ , угол расширения диффузора  $\alpha_d$  и сужения конфузора  $\alpha_k$ , а также концентрация амина в питании реактора. Конструктивными параметрами реактора являются длина реактора  $L$ , состоящего из четырехметровых модулей, внутренний диаметр трубы модуля  $d_{\text{тр}}$  и объем камеры смешения  $V_{\text{кам}}$ .

В диффузор-конфузорных устройствах с углом расширения  $\alpha_d > 40^\circ$  происходит полный отрыв потока от стенок диффузора с образованием интенсивных обратных токов и завихрений. Отрыв потока распространяется дальше на участок постоянного сечения за диффузором, поэтому чтобы сгладить турбулизацию потока реакционной среды за диффузором необходимо наличие участка цилиндрической формы. На этом участке полное выравнивание потока по сечению достигается на расстоянии  $l_k = (8 \dots 10)D$ , где  $D$  – диаметр выходного сечения диффузора.

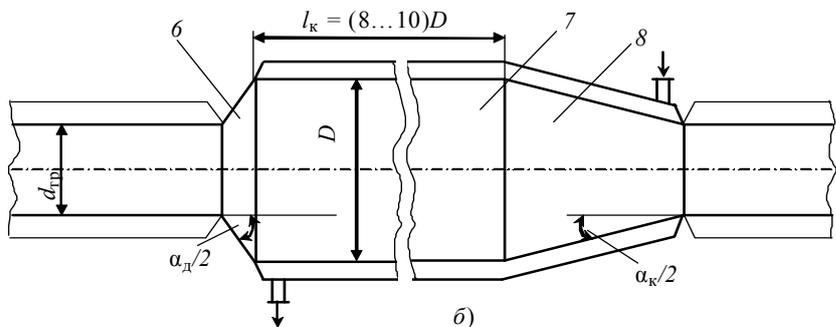
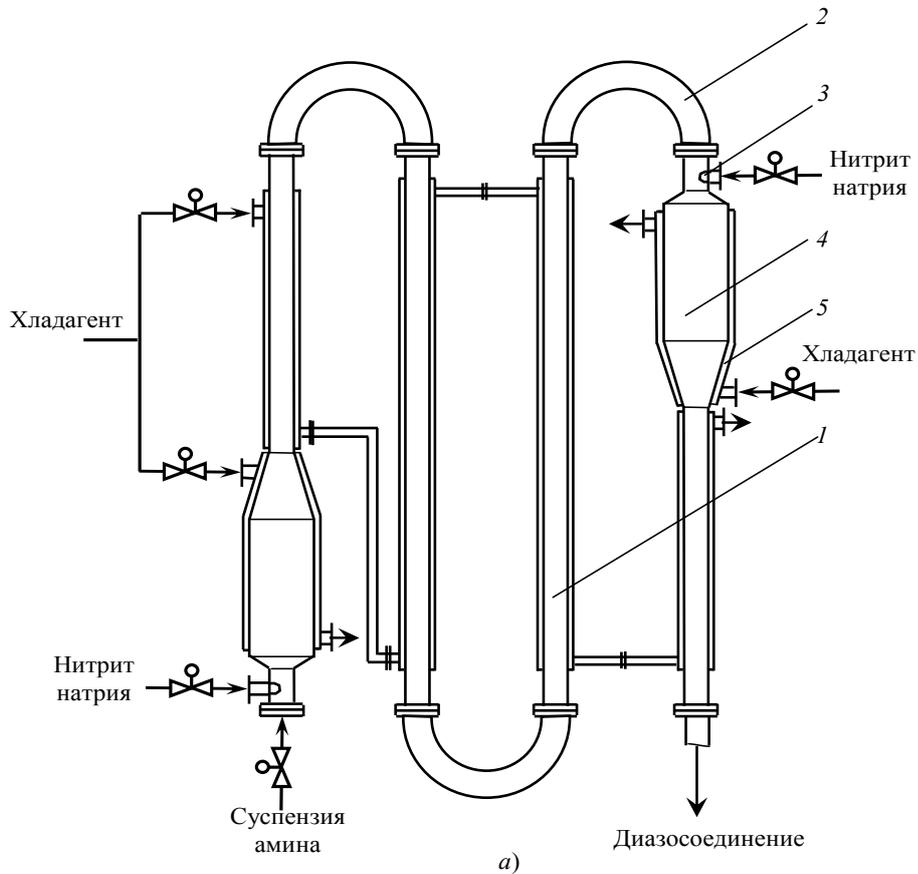
В целом работоспособность турбулентного трубчатого реактора определяется условиями неосаждения агрегатов твердой фазы амина в вертикальных трубах, обеспечения заданной производительности и турбулентного режима течения реакционной смеси в зоне реакции. Основными параметрами, обеспечивающими выполнение этих условий при заданной производительности, являются внутренний диаметр вертикальной трубы  $d_{\text{тр}}$  и концентрация твердой фазы амина в питании реактора  $[c_A]_S$ . Чтобы избежать нарушения условий работоспособности реактора необходимо выбрать такой диаметр трубы, которому будет соответствовать макси-

Таблица 1

**Кинетические константы процесса диазотирования**

Номер реакции $i$	Порядок реакции $n$	Предэкспоненциальный множитель $k_{0i}$ , (м <sup>3</sup> ) <sup><math>n</math></sup>	Энергия активации $E_i$ , Дж/моль
2	2,87	$3,75 \cdot 10^5$	46820,0
3	1	$1,1 \cdot 10^{10}$	119650,0

4	4	$7,17 \cdot 10^{21} / (9,81 \cdot 10^4)^2$	63690,0
5	2	$3,2 \cdot 10^4$	87150



**Рис. 1. Малогабаритный турбулентный трубчатый реактор с камерами смешения диффузор-конфузорного типа (комбинированный реактор):**  
*a* – общий вид; *б* – диффузор-конфузорное устройство; 1 – трубчатый модуль;  
 2 – колено; 3 – форсунки для распыления нитрита натрия;  
 4 – диффузор-конфузорное устройство; 5 – теплообменная рубашка;  
 6 – диффузор; 7 – прямой участок; 8 – конфузор

мально возможный интервал допустимых концентраций амина для выбранной производительности. В работе [12] показано, что при заданной производи-

сти  $Q = 1000$  т/год максимально допустимыми значениями диаметра трубы и концентрации амина являются  $d_{\text{тр}} = 0,04$  м и  $[c_A^{(0)}]_c = 300 \dots 400$  моль/м<sup>3</sup>.

Математическая модель статики непрерывного процесса диазотирования ароматических аминов при синтезе азопигментов в турбулентном трубчатом реакторе приведена в нашей работе [4] и представляет систему нелинейных дифференциальных уравнений в обыкновенных производных для трубчатой части реакторной установки и систему нелинейных алгебраических уравнений для камер смешения.

Техническое задание (ТЗ) на проектирование турбулентной трубчатой реакторной установки диазотирования включает выполнение следующих требований: выход диасоединения  $K_D$  не должен быть ниже 97 %, то есть  $K_D \geq 97,0$  % ; «проскок» твердой фазы амина  $\Pi_\eta$  в реакторе диазотирования не должен превышать 0,25 %, то есть  $\Pi_\eta \leq 0,25$  % ; содержание диасомол  $\Pi_\chi$  в диазорастворе не должно превышать 0,9 %, то есть  $\Pi_\chi \leq 0,9$  % ; содержание нитрозных газов  $\Pi_\sigma$  в диазорастворе не должно превышать 5 %, то есть  $\Pi_\sigma \leq 5$  % ; показатели качества  $Y_i, i = \overline{1, 8}$  получаемого пигмента алого лакокрасочного должны соответствовать показателям  $Y_i^T$  типового образца.

Выполнение вышеперечисленных требований ТЗ на проектирование реакторных установок необходимо обеспечить в условиях неопределенности отдельных параметров (коэффициентов математической модели, входных параметров и внешних факторов) на этапе проектирования, а именно: концентрации твердой фазы амина  $[c_A^{(0)}]_c$ , кинетического коэффициента растворения твердой фазы амина  $A$  и кинетических коэффициентов (энергий активации) реакций разложения диасоединения  $E_{04}, E_{05}$ .

Номинальные значения и интервалы изменения неопределенных параметров и коэффициентов модели приведены в табл. 2.

Постановка задачи аппаратурно-технологического оформления процесса диазотирования в условиях неопределенности с ограничениями, записанными в мягкой форме, имеет следующий вид. Для турбулентной трубчатой реакторной установки диазотирования требуется определить векторы конструктивных  $d^* \in D$  (длина трубчатой части  $l_{\text{тр}}$ , объем диффузор-конфузорных устройств турбулизации потока  $V_{\text{кам}}$ ) и режимных (управляющих) переменных  $z^* \in Z$  (распределение температуры реакционной среды  $T^{(i)}$  и подачи нитрита натрия  $\gamma^{(i)}$ ) по

Таблица 2

**Номинальные значения и интервалы изменения  
неопределенных параметров в математической модели  
процесса диазотирования**

Неопределенные параметры	Номинальные значения	Интервалы изменения
Концентрация твердой фазы амина в питании, моль/м <sup>3</sup>	370,0	355,0...385,0
Кинетический коэффициент раство-	$5,4 \cdot 10^5$	$5,13 \cdot 10^5 \dots 5,67 \cdot 10^5$

рения твердой фазы амина		
Энергии активации реакции разложения диазосоединения, Дж/моль	87150 63690	86975,7...87324,3 6241,6...63817,4

зонам  $i = 1, 2, 3$  (длине) трубчатой части реактора), при которых достигается минимум приведенных затрат  $C(d, z, \xi)$  на создание и эксплуатацию реакторной установки диазотирования при наличии неопределенности. Технологические ограничения в этой задаче формулируются как мягкие и должны выполняться с заданной вероятностью  $\rho_{\text{зад}}$ .

Построим для этой задачи критерий оптимизации. Пусть есть множество  $\Omega$  значений  $\xi$ , при которых могут быть выполнены ограничения задачи  $g_j(d, z, \xi) \leq 0$  и  $\text{Вер}_{\xi}[\xi \in \Omega] \geq \rho_{\text{зад}}$ . Тогда для каждого  $\xi \in \Omega$  переменную  $z$  следует выбирать из условия минимума  $C(d, z, \xi)$  при условии выполнения всех ограничений  $g_j(d, z, \xi) \leq 0, j \in J$ , а при  $\xi \notin \Omega$  режимные переменные  $z$  следует выбирать либо просто из условия минимизации  $C(d, z, \xi)$ , либо из условия минимизации функции, учитывающей величину  $C(d, z, \xi)$  и штраф за нарушение ограничений  $g_j(d, z, \xi) \leq 0$ . При этом будем использовать следующее обозначение:

$$\hat{C}(d, z, \xi) = C(d, z, \xi) + A \cdot \max \left( \max_{j \in J^*} g_j(d, z, \xi), 0 \right), \quad (10)$$

где  $A$  – штрафной коэффициент;  $J^*$  – множество индексов ограничений, за нарушение которых берется штраф.

В этом случае задача аппаратурно-технологического оформления может быть записана следующим образом:

$$\min_d I(d) = \min_d (C_1(d) + C_2(d)); \quad (11)$$

$$C_1(d) = \int_{\Omega} \left( \min_z C(d, z, \xi) \mid g_j(d, z, \xi) \leq 0, j \in J \right) P(\xi) d\xi; \quad (12)$$

$$C_2(d) = \int_{\Xi \setminus \Omega} \min_z \hat{C}(d, z, \xi) P(\xi) d\xi; \quad (13)$$

$$\Omega = \Omega(d) = \left\{ \xi : \min_z \max_{j \in J} g_j(d, z, \xi) \leq 0, \xi \in \Xi \right\};$$

$$\text{Вер}[\xi \in \Omega] \geq \rho_{\text{зад}}$$

при связях в форме уравнений математической модели статики непрерывного процесса диазотирования и ограничениях в мягкой форме:  
на производительность

$$\text{Вер}_{\xi} \{Q(d, z, \xi) \geq 1000 \text{ т/год} \geq \rho_{\text{зад}}\}; \quad (14)$$

на выход целевого продукта – диазосоединения

$$\text{Вер}_\xi \{K_D(d, z, \xi) \geq 97,0\% \} \geq \rho_{\text{зад}}; \quad (15)$$

на количество образовавшихся диазосмол

$$\text{Вер}_\xi \{ \Pi_\chi(d, z, \xi) \leq 0,9\% \} \geq \rho_{\text{зад}}; \quad (16)$$

на максимально допустимое количество проскока твердой фазы амина в реакторе

$$\text{Вер}_\xi \{ \Pi_\eta(d, z, \xi) \leq 0,25\% \} \geq \rho_{\text{зад}}; \quad (17)$$

на количество образовавшихся нитрозных газов

$$\text{Вер}_\xi \{ \Pi_\sigma(d, z, \xi) \leq 5,0\% \} \geq \rho_{\text{зад}}, \quad (18)$$

где  $d = \{d_{\text{тр}}, l_{\text{тр}}, V_K\}$ ;  $z = \{T^{(i)}, \gamma^{(i)}, i = 1, 2, 3\}$ ;  $\gamma^{(i)} = G_N^{(0)(i)} / G_N^{(0)}$ ;  $i = 1, 2, 3$ .

Заметим, что вертикальные трубы каждой секции реактора конструктивно объединены теплообменной рубашкой, с помощью которой обеспечивается теплосъем из зоны реакции диазотирования в данной секции. В качестве хладагента используется холодная вода или рассол.

Математическое ожидание в формулах (12), (13) аппроксимировали с помощью квадратурной формулы согласно рекомендациям [2, 3]. Вероятностные интегралы вычисляли методом Монте-Карло. Число стохастических испытаний подбиралось опытным путем из условия незначительного влияния двукратных изменений числа экспериментов на результаты решения задачи оптимизации. Вычислительные эксперименты показали, что это число в наших расчетах достаточно выбрать равным  $M = 500$ . Для решения задачи (11) – (18) потребовалось 3 итерации.

#### Алгоритм.

**Шаг 1.** Принять начальное значение числа итераций  $k$  равным  $k = 0$ . Задать начальные приближения для совокупности аппроксимационных точек  $S_1^{(0)} = \{\xi^i : i \in I_1\}$  интеграла (12), для векторов конструктивных  $d^{(0)}$  и режимных (управляющих)  $z^{(0)i}$ ,  $i \in I_1$  переменных и совокупности аппроксимационных (критических) точек  $S_2^{(0)} = \{\xi^l : l \in I_2\}$  интеграла (13). Начальная совокупность критических точек формируется на основе анализа пересечения областей допустимых режимных (управляющих) воздействий. В качестве начального множества критических точек целесообразно выбрать те точки  $\xi^l$ ,  $l \in I_2$ , для которых области допустимых режимов наименьшие и в которых нарушаются технологические ограничения, то есть  $g_j(d^{(0)}, z^{(0)i}, \xi^l) > 0$ ,  $i \in I_1$ ,  $l \in I_2$ . Задать начальное приближение для совокупности векторов режимных (управляющих) переменных  $z^{(0)l}$ ,  $l \in I_2$ .

**Шаг 2.** Решить задачу НЛП методом последовательного квадратичного программирования

$$\min_{d, z^i, z^l, i \in I_1, l \in I_2} \left\{ \sum_{i \in I_1} w_i C(d, z, \xi^i) + \sum_{l \in I_2} w_l \hat{C}(d, z, \xi^l) \right\}$$

при ограничениях (14) – (18)

$$g_j(d, z^i, \xi^i) \leq 0, \quad j \in J, \quad i \in I_1;$$

$$g_j(d, z^l, \xi^l) \leq 0, \quad j \in J, \quad l \in I_2.$$

Получить решение  $d^{(k)*}, z^{(k)*} = (z^{(k)i*}, z^{(k)l*}), i \in I_1, l \in I_2$ .

**Шаг 3.** В точке  $d^{(k)*}, z^{(k)*}$  вычислить вероятность выполнения ограничений  $g_j(d^{(k)*}, z^{(k)*}, \xi) \leq 0, j \in J$  во всей области изменения неопределенных параметров  $\Xi$  с использованием имитационной математической модели статистики процесса диазотирования

$$y = \mathfrak{F}(d, z, \xi)$$

и проверить выполнение ограничений (14) – (18), то есть

$$\text{Вер}\{g_j(d^{(k)*}, z^{(k)*}, \xi) \leq 0, \quad j \in J\} \geq \rho_{\text{зад}}. \quad (19)$$

Если условия (19) выполняются, то решение получено и расчет закончен. В противном случае необходимо зафиксировать номера нарушенных ограничений  $j \in J^*$ , принять  $k := k + 1$  и перейти к шагу 4.

**Шаг 4.** Сформировать новое множество критических точек  $S_2^{(k)}$

$$S_2^{(k)} = S_2^{(k-1)} \cup R_2^{(k)}, \quad \text{где } R_2^{(k)} = \left\{ \xi^{(k)} : \max_{\xi \in \Xi} \min_z \max_{j \in J^*} g_j(d^{(k)*}, z^{(k)*}, \xi) > 0 \right\}$$

и перейти к шагу 2.

Результаты решения задачи аппаратурно-технологического оформления непрерывного процесса диазотирования приведены в табл. 3. Здесь же для сравнения приводятся результаты расчета оптимальных конструктивных и режимных переменных турбулентной трубчатой установки диазотирования без учета неопределенности.

Как следует из табл. 3, результаты, полученные при оптимизации процесса диазотирования без учета неопределенности параметров, не могут быть использованы при проектировании промышленных реакторных установок, поскольку при имитации действия случайных параметров в соответствии с равномерным законом распределения ограничение по проскоку твердой фазы амина в реакторе  $\text{Вер}\left\{\Pi_{\eta}(d, z, \xi) \leq 0,25\%\right\} \geq \rho_{\text{зад}}$  не выполняется с заданной вероятностью  $\rho_{\text{зад}} = 0,95$ .

Сравнительный анализ данных табл. 3 показывает, что оптимальные значения конструктивных параметров изменяются в зависимости от постановки задачи оптимального проектирования. Запас технического ресурса реакторной установки выражается в увеличении длины турбулентного трубчатого реактора: для двухэтапной задачи с мягкими ограничениями этот запас составляет 6,0 % от базового варианта, что приводит к увеличению длины аппарата на 5,2 м, капитальных затрат на 234,8 у.е. и, соответственно, приведенных затрат – на 14,2 у.е./т.

Однако при этом все ограничения выполняются с заданной вероятностью  $\rho_{\text{зад}} \geq 0,95$ . Это означает, что проект промышленного турбулентного трубчатого реактора диазотирования с приведенными в табл. 3 конструктивными параметра-

ми будет гарантированно (с вероятностью 0,95) работоспособным в процессе его реализации на производстве.

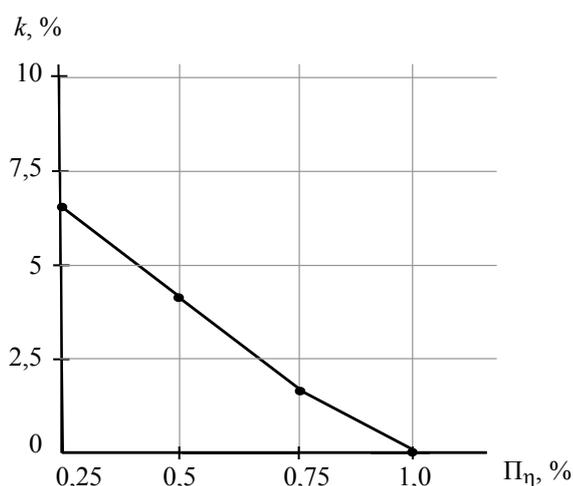
Зависимость коэффициента запаса  $k$  технического ресурса турбулентного трубчатого реактора установки диазотирования от изменения предельного значения

Таблица 3

**Результаты решения задачи оптимизации реакторной установки диазотирования комбинированного типа с мягкими и смешанными ограничениями**

Наименование переменных задачи	Значение переменных	
	Без учета неопределенности	С учетом неопределенности
1	2	3
Конструктивные переменные		
Длина трубы реактора $L$ , м	87,0	92,2
Диаметр трубы реактора $d_{тр}$ , м	0,04	
Объем камеры смешения $V_{кам}$ , м <sup>3</sup>	0,025	
Запас технического ресурса, %	–	6
Режимные переменные		
Температура в реакторе, К	305	
Распределение подачи нитрита натрия по зонам реактора $\gamma_i$ , $i = 1, 2, 3$ , %	80,9	81,1
	13,4	13,2
	5,7	5,7
Составляющие критерия оптимизации		
Стоимость изготовления реактора и строительно-монтажных работ $C_k$ , у.е.	4419,6	4654,4
Затраты на сырье и материалы $C_{см}$ , у.е./т	1983,9	1983,4
Затраты на энергоносители $C_{эн}$ , у.е./т	163,6	173,3
Амортизационные отчисления, у.е./т	4,4	4,6
Приведенные затраты $C$ , у.е./т	2148,1	2162,3
Значения функций ограничений при номинальных значениях неопределенных параметров		
Производительность реакторной установки $Q$ , т/год	1010,2	1010,4
Выход диазосоединения по стадии диазотирования $K_D$ , %	99,003	99,0
Содержание диазосмол в диазорастворе $P_x$ , %	0,75	0,82

Содержание нитрозных газов в диазо-растворе $\Pi_\sigma$ , %	3,39	3,34
Проскок амина $\Pi_\eta$ , %	0,25	0,155
<i>Продолжение табл. 3</i>		
1	2	3
Вероятность выполнения ограничений при номинальных значениях неопределенных параметров		
$\text{Вер}\{Q(d, z, \xi) \geq 1000 \text{ т/год}\}$		1,0
$\text{Вер}\{K_D(d, z, \xi) \geq 97,0 \%\}$		1,0
$\text{Вер}\{\Pi_\chi(d, z, \xi) \leq 0,9 \%\}$		1,0
$\text{Вер}\{\Pi_\eta(d, z, \xi) \leq 0,25 \%\}$	0,464	0,95
$\text{Вер}\{\Pi_\sigma(d, z, \xi) \leq 5,0 \%\}$		1,0



**Рис. 2. Зависимость коэффициента запаса технического ресурса от предельного значения ограничения на проскок твердой фазы амина**

лимитирующего ограничения на проскок твердой фазы амина в реакторной установке представлен на рис. 2.

Исследование гибкости реакторных установок тонкого органического синтеза имеет решающее значение при проектировании многоассортиментных химических производств в условиях изменяющегося спроса на химическую продукцию.

#### *Список литературы*

1. Волин, Ю.М. Три этапа компьютерного моделирования химико-технологических систем / Ю.М. Волин, Г.М. Островский // Теорет. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 3. – С. 302–312.

2. Grossmann, I.E. Optimum design of chemical plants with uncertain parameters / I.E. Grossmann, R.W.H. Sargent // *AIChEJ.* – 1978. – V. 24, № 6. – P. 1022.
3. Halemane K.R. Optimal process design under uncertainty / K.R. Halemane, I.E. Grossmann // *AIChEJ.* – 1983. – V. 29, № 3. – P. 425.
4. Дворецкий, Д.С. Математическое моделирование и оптимизация процессов тонкого органического синтеза в условиях неопределенности / Д.С. Дворецкий, Е.В. Пешкова // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та.* – 2007. – Т. 13, № 1А. – С. 119–129.
5. Исследование процессов растворения и диазотирования 3-нитро-4-аминотолуола (азоамин красный А) в концентрированных кислотах и разложения 3-нитро-4-диазотолуола в широком диапазоне рН : отчет о НИР / Науч.-исслед. об-ние полупродуктов и красителей ; рук. Я.Э. Брюске. – Тамбов, 1976. – 101 с. – № ГР. 72059965. – Инв. № 42910.
6. Кудрявцев, А.М. Разработка и оптимизация непрерывного технологического процесса получения азокрасителей : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.1990 : защищена 12.10.89 ; утв. 20.04.90 / Кудрявцев Алексей Михайлович. – Тамбов, 1987. – 256 с.
7. Макрокинетика процесса растворения 3-нитро-4-аминотолуола / Б.А. Баранов [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 1984. – Т. 25, № 6. – С. 1457–1461.
8. Разработка непрерывного технологического процесса получения пигмента алого / А.М. Кудрявцев [и др.] // *Журн. прикладной химии.* – 1988. – № 11. – С. 2525–2531.
9. Берлин, А.А. Малогабаритные трубчатые турбулентные реакторы вытеснения. Технология XXI в. / А.А. Берлин, К.С. Минскер, В.П. Захаров // *Хим. пром-сть.* – 2003. – Т. 80, № 3. – С. 36–45.
10. Турбулентное смешение в малотоннажных трубчатых аппаратах химической технологии / Р.Г. Тахавутдинов [и др.] // *Хим. пром-сть.* – 2000. – № 5. – С. 41–49.
11. Идельчик, И.Е. Аэрогидродинамика технологических аппаратов (Подвод, отвод и распределение потока по сечению аппаратов) / И.Е. Идельчик. – М. : Машиностроение, 1983. – 351 с.
12. Дворецкий, С.И. Разработка энергоресурсосберегающих технологических установок непрерывного действия / С.И. Дворецкий, В.В. Карнишев, Д.С. Дворецкий // *Хим. и нефтегазовое оборудование.* – 1998. – № 4. – С. 4–7.

---

## Optimization and Technological Implementation of Continuous Processes of Thin Organic Synthesis in Manufacturing of Organic Semi-Products and Pigments

D.S. Dvoretzky<sup>1</sup>, S.I. Dvoretzky<sup>1</sup>, G.M. Ostrovsky<sup>2</sup>, E.V. Peshkova<sup>1</sup>

*Department «Production Equipment and Food Technologies», TSTU (1);  
Research Institute of Physics and Chemistry named after L.Ya. Karpov, Moscow (2)*

**Key words and phrases:** technological implementation of a process; flexibility of chemical technological system; structural and manipulated variables; possible limitations; diazotization process; stochastic optimization; turbulent pipe reactor; energy and resource-saving.

**Abstract:** In the course of technological implementation of energy and resource-saving chemical processes engineers and designers involved in the development of new chemical technologies nearly always face with incompleteness and inaccuracy of input physico-chemical, technological and economic data. That's why the two-stage task of stochastic optimization of chemical technological system with possible limitations is set for the first time; the algorithm of its solution is developed; it enables to calculate optimal structural and manipulated variables (with regard for energy and resource-saving criterion) and reserve coefficients of technical resources of chemical technological system under some constraints. The paper gives the example of technological implementation of continuous process of aromatic amines diazotization in azopigments production.

---

### **Optimierung und die apparaturtechnologische Gestaltung der stetigen Prozesse der feinen organischen Synthese in der Herstellung der organischen Halbprodukte und der Farbstoffe**

**Zusammenfassung:** Bei der apparaturtechnologischen Gestaltung der energieressourcesparenden chemietechnologischen Prozesse werden die Hersteller der neuen chemischen Technologien und die Entwerfer fast immer mit der Unvollständigkeit und mit der Unexaktheit der physikalisch-chemischen, technologischen und ökonomischen Ausgangsinformation zusammenstoßen. In diesem Zusammenhang ist die zweietappische Aufgabe der stochastischen Optimierung des chemietechnologischen Systems mit den weichen (wahrscheinlichen) Beschränkungen zum ersten Mal formuliert und es ist der Algorithmus ihrer Lösung entwickelt. Er erlaubt, die Optimal- (nach dem Kriterium der Energieressourcensparung), Konstruktiv- und Betriebsvariablen und die Koeffizienten des Vorrates der technischen Ressourcen des chemietechnologischen Systems bei Vorhandensein von Unbestimmtheiten zu berechnen. Es wird das Beispiel der apparaturtechnologischen Gestaltung des stetigen Prozesses der Diazotierung der aromatischen Amine in der Herstellung der Azofarbstoffe angeführt.

---

### **Optimisation et régularisation d'appareillage et de technologie des processus de la synthèse organique fine dans la production des semi-conducteurs et des colorants organiques**

**Résumé:** Lors de la régularisation d'appareillage et de technologie des processus chimiques et technologiques conservant de l'énergie les élaborateurs des nouvelles technologies chimiques ainsi que les concepteurs se heurtent pratiquement toujours à l'impléitude et l'imprécision de l'information physique, chimique, technologique et économique. Compte tenu de ce fait on a formulé pour la première fois une tâche à deux étapes de l'optimisation stockastique du système chimique et technologique avec des limites souples (probables) et on a élaboré l'algorithme de sa solution permettant de caculer du point de vue scientifique les variables optimales (par le critère de la conservation de l'énergie), constructives et de régime (de la commande) ainsi que les coefficients de la réserve du système chimique et technologique à condition de la présence des indéterminations. Est cité l'exemple de la régularisation d'appareillage et de technologie du processus discontinu de diazotisation des aminés aromatisés dans la production des azopigments.

---

