

МЕТОДОЛОГИЯ ИНТЕГРИРОВАННОГО СИНТЕЗА ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ХТС

Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий

Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»

Ключевые слова и фразы: гибкость ХТС; интегрированный синтез; интервальная неопределенность; конструктивные и режимные переменные; энерго- и ресурсосберегающие ХТС; статические и динамические характеристики ХТС; система автоматического управления.

Аннотация: Формализована задача интегрированного проектирования энерго- и ресурсосберегающих ХТП и систем автоматического управления их режимами при наличии неопределенности физико-химических, технологических и экономических исходных данных. Интегрированный синтез энерго- и ресурсосберегающих ХТС в соответствии со стратегий нисходящего программирования предусматривает последовательное решение следующих задач: *на первом этапе* решается задача генерирования альтернативных вариантов ХТС, удовлетворяющих условиям работоспособности (гибкости); *на втором этапе* осуществляется синтез альтернативных вариантов систем автоматического управления режимами ХТС и производится выбор наилучшего варианта системы управления (в случае, если не удается добиться желаемого качества управления (регулирования) режимами функционирования в классе систем автоматического управления, то принимается одно из решений: а) выбрать новый более сложный класс системы управления; б) произвести коррекцию, если это возможно, динамических характеристик ХТС; в) перейти к новому типу аппаратного оформления ХТП); *на третьем этапе* производится оптимизация конструктивных и режимных (управляющих) переменных альтернативных комплексов «ХТП – САУ» по векторному критерию энерго- и ресурсосбережения и попарное сравнение альтернатив с целью выбора наилучшей ХТС. Демонстрируется пример интегрированного проектирования гибкого непрерывного процесса синтеза азопигментов и системы автоматической стабилизации его режимов при наличии интервальной неопределенности кинетических коэффициентов химических реакций и отдельных технологических переменных.

Обозначения

a – тип аппаратного оформления;	Π_x – содержание диазосмол, %;
c – концентрация, моль/м ³ ;	Π_σ – содержание нитрозных газов, %;
c^* – равновесная концентрация;	Π_η – проскок твердой фазы амина, %;
C – целевая функция оптимизации (приведенные затраты);	χ – функция работоспособности (гибкости) ХТС;
d, z – векторы конструктивных и режимных (управляющих) переменных ХТС;	W – скорость химической реакции, моль/(м ³ ·с);
G – расход, м ³ /с;	w_i – весовые коэффициенты;
K – выход целевого продукта, %;	α – нижняя граница целевой функции;
l – длина реактора;	$\gamma(i)$ – распределение подачи реагента по зонам i -й трубчатой части реакторной установки, $i = 1, 2, \dots, n$, %;
Q – производительность, т/год;	
T – температура, К;	

Индексы

D – диазосоединение ArN_2Cl ;
N – нитрит натрия NaNO_2 ;
S – твердая фаза;

v – номер итерации;
A – ароматический амин ArNH_2 ;
AK – азотистая кислота HNO_2 ;
CK – соляная кислота HCl ;
x – хладагент.

Введение

Целью интегрированного проектирования технологических процессов, аппаратов и систем автоматического управления является обеспечение выпуска качественной конкурентоспособной продукции и соответствующего (мировым стандартам) уровня энерго- и ресурсосбережения производства. Достижение цели интегрированного проектирования возможно только при создании работоспособных (гибких) ХТС. Под гибкостью ХТС здесь понимается ее способность к управлению и сохранению своего функционального назначения при случайном изменении внутренних и внешних неопределенных параметров в заданных интервалах. На этапе эксплуатации гибкой ХТС условия осуществления технологического процесса, задаваемые технологическим регламентом, должны выполняться независимо от случайного изменения неопределенных параметров в заданной области за счет соответствующего выбора управляющих воздействий, реализуемых в системе автоматического управления.

Стремление добиться максимальной эффективности функционирования химического процесса с точки зрения энерго- и ресурсосбережения, как правило, приводит к выбору таких конструктивных параметров реактора (аппарата, установки), при которых его динамические характеристики не удовлетворяют заданным требованиям. В этом случае для обеспечения гибкости процесса требуется использование сложных, а следовательно, дорогостоящих систем автоматического управления. В то же время для улучшения динамических свойств ХТС и снижения стоимости системы управления часто оказывается достаточно небольших изменений в конструкции аппаратного оформления процесса или его конструктивных параметров. При интегрированном проектировании оптимальные конструктивные параметры аппаратного оформления ХТП, режимы его функционирования и настроечные параметры системы автоматического управления выбираются из условия разумного компромисса между эффективной работой химического процесса с точки зрения энерго- и ресурсосбережения и качеством управления (регулирования) режимами ХТП. Сложность такой задачи обуславливается неполнотой и неточностью исходной физико-химической, технологической и экономической информации, а также необходимостью удовлетворения целого ряда требований технологического регламента производства, а именно: 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 химической продукции и производительности; 3) ХТП, осуществляемые на различных стадиях производства, должны быть экономически эффективными, то есть некоторая мера, характеризующая их экономическую эффективность, должна принимать наибольшее или наименьшее значение (например, показатели энерго- и ресурсосбережения, прибыль, приведенные затраты и т.п.).

Формализация задачи интегрированного проектирования гибких ХТП и системы автоматического управления их режимами

Аппаратурно-технологическое оформление гибких ХТП предусматривает выбор типа аппаратурного оформления $a \in A$, определение векторов конструктивных $d \in D$ и режимных $z \in Z$ переменных осуществления процесса, при которых целевая функция $C(a, d, z)$ (обычно приведенные затраты на производство единицы продукции) достигает минимального значения при выполнении условий работоспособности (гибкости) технологического оборудования. 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 ХТП, затраты на содержание и эксплуатацию технологического оборудования и средств автоматизации.

Сформулируем задачу аппаратурно-технологического оформления ХТП математически. Запишем систему уравнений стационарных режимов 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/или неравенств

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

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 ХТП можно записать в виде задачи нелинейного программирования (НЛП)

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

при наличии ограничений (2). Решив задачу НЛП (3), (2), 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 ξ – параметры сырья и температура окружающей среды, отдельные коэффициенты в кинетических уравнениях или уравнениях тепло- и массопереноса, технологические переменные (концентрации, расходы и т.п.). Чтобы их учесть в математическом описании ХТП, достаточно ввести в зависимости для C и g_j неопределенные параметры ξ , считая, что $C = C(a, d, z, \xi)$, $g_j = g_j(a, d, z, \xi)$, $j = 1, \dots, m$, где ξ принимает любые значения из заданной области Ξ , 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 ξ , и само оказывается неопределенным. В работах [1–4]

предлагается подход, когда дополнительно к ограничениям (2) вводится требование работоспособности (гибкости) ХТП в жесткой форме

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

или в мягкой форме

$$\Pr[g_j(a, d, z, \xi) \leq 0] \geq \rho_j, \quad j \in J, \quad (6)$$

где $J = \{1, \dots, m\}$ – множество индексов для функций ограничений.

Если ХТС с векторами a, d , получившими определенные значения, удовлетворяет ограничениям (5) и/или (6), то ее называют работоспособной (гибкой). Гибкая ХТС сохраняет работоспособность при любых значениях ξ из области неопределенности Ξ .

В качестве критерия оптимизации при аппаратурно-технологическом оформлении принимают некоторую усредняющую величину. В работах [3, 4] был предложен дискретный аналог задачи с использованием аппроксимации многомерного интеграла взвешенной суммой с небольшим числом членов

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

где ξ^i – «аппроксимационные» точки (представительные точки области Ξ , участвующие в операции усреднения критерия); s – число аппроксимационных точек; w_i – весовые коэффициенты, значения которых определяют теоретически (если известны вероятностные распределения неопределенных параметров ξ^i) либо принимают субъективно с учетом знаний о процессе

$$w_i > 0, \quad \sum_{i=1}^s w_i = 1.$$

В результате получаем задачу стохастической оптимизации, в которой требуется определить векторы $a^* \in A$, $d^* \in D$ и $(z^*)^i \in Z$, такие, что

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

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

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

Методология интегрированного синтеза энерго- и ресурсосберегающих процессов и оборудования

Применяя системный подход, нами предложена редукция задачи (8), (9), (5), (6) к последовательности итерационно решаемых высокоэффективными традиционными методами детерминированных задач нелинейного программирования и оптимального управления. В соответствии с разработанной методологией интегрированного проектирования итерационно решаются три основные задачи: 1) генерирование альтернативных вариантов ХТП, удовлетворяющих условиям гибкости в жесткой и/или мягкой форме; 2) выбор альтернативных классов и структур САУ ХТП, удовлетворяющих: а) условиям структурной наблюдаемости и управ-

ляемости; б) заданным динамическим свойствам по каналам управления; 3) оптимизация конструктивных и режимных (управляющих) переменных комплекса «ХТП – САУ» по векторному критерию, включающему показатели качества производимой продукции, энерго- и ресурсосбережения, а также технико-экономические показатели производства.

В качестве альтернативных классов систем автоматического управления будем рассматривать замкнутые (с обратной отрицательной связью) и разомкнутые системы, предназначенные для решения задач стабилизации режимов, адаптивной статической оптимизации, динамической оптимизации (определение программы управления), программного управления (реализации известной программы управления) и оптимального управления нестационарными режимами ХТП (для полунепрерывных и периодических процессов).

Выбор класса и структуры САУ осуществляется с использованием множества регулируемых (наблюдаемых) переменных и управляющих воздействий, полученных из анализа структурной матрицы уравнений динамики ХТП. При этом учитываются наблюдаемость выходных переменных ХТП, оценка затрат на разработку необходимых датчиков, приборов, возможность и точность прогноза выходных переменных по косвенным показателям, управляемость ХТП с той или иной комбинацией управляющих воздействий. Альтернативные классы и структуры САУ исследуются методом имитационного моделирования в порядке их ранжирования по критерию экономической целесообразности. Для допустимых структур САУ проводится исследование динамических показателей (регулируемости, инерционности и др.) ХТП по каналам управления (регулирования). В том случае, если управляемые в статике ХТП имеют неудовлетворительные динамические характеристики, то производится коррекция конструктивных и режимных параметров ХТП (найденных на первом этапе), либо выбираются новые типы АО ХТП.

Для решения задач синтеза энерго- и ресурсосберегающего управления нелинейными (по фазовым координатам) ХТП в замкнутой САУ нами применяются высокоэффективные методы аналитического конструирования оптимальных регуляторов по критерию обобщенной работы академика А.А. Красовского.

На завершающем этапе интегрированного проектирования методом имитационного моделирования осуществляется решение многокритериальной задачи оптимизации для альтернативных комплексов «ХТП – САУ», число которых, как правило, на этом этапе не превышает 5–10. В ходе имитационных исследований помимо вычисления оценок показателей энерго- и ресурсосбережения, экономической целесообразности также определяется техническое задание на точность и быстродействие информационно-измерительной подсистемы, алгоритмов оптимального управления, исполнительных механизмов и устройств управления, на разработку подсистем адаптации моделей и алгоритмов управления. По результатам имитационных исследований проверяется возможность достижения поставленных целей функционирования ХТП и осуществления требований технического задания. В том случае, если эти требования не достижимы, осуществляется переход к новым обликам АО ХТП или выбору новой структуры ХТП.

Сформулируем двухэтапную задачу оптимизации конструктивных и режимных (управляющих) переменных комплекса «ХТП – САУ» со смешанными ограничениями:

$$\min_{d, \alpha, z(\xi)} \alpha; \quad (10)$$

$$\Pr[C(a, d, z(\xi), \xi) \leq \alpha] \geq \rho_0; \quad (11)$$

$$\Pr[g_j(a, d, z(\xi), \xi) \leq 0] \geq \rho_j, \quad j \in J_1; \quad (12)$$

$$\chi(a, d) = \max_{\xi \in \Xi} \min_z \max_{j \in J_2} g_j(a, d, z, \xi) \leq 0, \quad j \in J_2, \quad (13)$$

где $\chi(a, d)$ – функция гибкости ХТП; ограничения с индексами $j \in J_1 = \{1, 2, \dots, m_1\}$ являются мягкими, а с индексами $j \in J_2 = (m_1 + 1, \dots, m_2)$ – жесткими.

Двухэтапная задача аппаратурно-технологического оформления химического производства в условиях интервальной неопределенности (10) – (13) 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 ξ из области неопределенности Ξ . Во-вторых, задача аппаратурно-технологического оформления в постановке (10) – (13) 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 (10) – (13) заложены предпосылки эффективного управления и автоматизации, что позволяет разрабатывать новые энерго- и ресурсосберегающие процессы и аппараты, реакторные установки и обеспечивать высокую конкурентоспособность проектируемого производства на мировом рынке.

Введем множества точек – $S_1^{(v)}$ и $S_2^{(v)}$, в которых нарушаются ограничения задачи: мягкие – $S_1^{(v)} = \{\xi^i : i \in I_1^{(v)}\}$, жесткие – $S_2^{(v)} = \{\xi^i : i \in I_2^{(v)}\}$. В дальнейшем при решении исходной задачи (10) – (13) будем использовать вспомогательную задачу нелинейного программирования (14):

$$\begin{aligned} & \min_{d, z^i, \alpha} \alpha \\ & \bar{g}_j(a, d, z^i, \xi^i) \leq 0, \quad j \in \bar{J}_1, \quad i \in I^{(v)}, \\ & g_j(a, d, z^i, \xi^i) \leq 0, \quad j \in J_2, \quad i \in I^{(v)}, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\bar{g}_j(a, d, z^i, \xi^i) = \begin{cases} C(a, d, z^i, \xi^i) - \alpha, \\ g_j(a, d, z^i, \xi^i), \quad j = 1, 2, \dots, m_1; \end{cases}$$

$$I^{(v)} = I_1^{(v)} \cup I_2^{(v)}; \quad \bar{J}_1 = \{0 \cup J_1\}.$$

Алгоритм решения задачи (10) – (13).

Шаг 1. Принять $v = 0$, задать начальные множества критических точек $S_1^{(v)}, S_2^{(v)}$. Задать начальное приближение $a^{(v)}, d^{(v)}, \alpha^{(v)}, z^{i, (v)}$.

Шаг 2. Решить задачу (14) и пусть $a^{(v)}, d^{(v)}, \alpha^{(v)}, z^{i, (v)}$ есть решение этой задачи.

Шаг 3. Вычислить величину

$$\chi(a^{(v)}, d^{(v)}) = \max_{\xi \in \Xi} \min_z \max_{j \in J_2} g_j(a^{(v)}, d^{(v)}, z, \xi). \quad (15)$$

Пусть $\hat{\xi}^{(v)}$ есть решение задачи (15). Тогда, если условие $\chi(a^{(v)}, d^{(v)}, \hat{\xi}^{(v)}) \leq 0$ не выполняется, то необходимо перейти к шагу 4, в противном случае – к шагу 5.

Шаг 4. Сформировать множество

$$S_2^{(v+1)} = S_2^{(v)} \cup R_2^{(v)}, \quad R_2^{(v)} = \{\hat{\xi}^{(v)} : \chi(a^{(v)}, d^{(v)}) > 0\},$$

присвоить $v := v + 1$ и перейти к шагу 2.

Шаг 5. Проверить выполнение условий

$$\Pr\{g_j(a^{(v)}, d^{(v)}, z(\xi), \xi) \leq 0\} \geq \rho_j, \quad j \in \bar{J}_1. \quad (16)$$

Если условие (16) выполняется, то решение найдено, в противном случае перейти к шагу 6.

Шаг 6. Сформировать множество

$$S_1^{(v+1)} = S_1^{(v)} \cup R_1^{(v)}, \quad R_1^{(v)} = \{\tilde{\xi}^{(v)} : \Pr\{g_j(a^{(v)}, d^{(v)}, z(\tilde{\xi}), \tilde{\xi}) \leq 0\} < \rho_j, \quad j \in \bar{J}_1\},$$

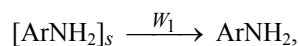
присвоить $v := v + 1$ и перейти к шагу 2.

Пример аппаратно-технологического оформления непрерывных процессов тонкого органического синтеза в производстве азокрасителей

Азокрасители (азопигменты) обладают чистотой и яркостью цветового тона, высокой укрывистостью и красящей способностью, устойчивостью к растворителям и вследствие этого играют важную роль в эстетическом оформлении текстильных материалов, меха, кожи, полиграфической продукции, лакокрасочных материалов и т.д. Их качество определяется химической природой, степенью чистоты, кристаллической структурой и дисперсным составом пигментов, формируемыми, главным образом, в процессе синтеза. Действующая периодическая технология синтеза азокрасителей характеризуется нестабильностью режимов, низким выходом и нестабильностью качества производимых пигментов. Принципиально проблемы повышения и стабилизации качества пигментов можно решить путем разработки аппаратно-технологического оформления непрерывной технологии получения азокрасителей.

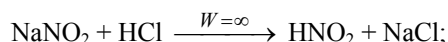
Азокрасители получают при последовательном проведении реакций диазотирования и азосочетания – нелинейных процессов тонкого органического синтеза. Обзор литературных данных и анализ результатов проведенных нами экспериментальных исследований позволил установить перечень наиболее вероятных реакций, протекающих при синтезе азокрасителей [5–11]:

растворение твердой фазы амина в среде соляной кислоты

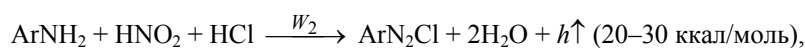


$$W_1 = \text{Ar}_y^{\dot{a}} \exp\{-E_1/RT\}([\text{ArNH}_2]^* - [\text{ArNH}_2]);$$

образование диазотирующего агента HNO₂



целевая реакция диазотирования



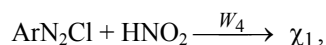
$$W_2 = k_{02} \exp\{-E_2/RT\} \cdot [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{HCl}]^{0,87};$$

разложение азотистой кислоты

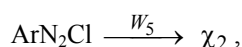


$$W_3 = k_{03} \exp\{-E_3/RT\} \cdot [\text{HNO}_2]^4 / P_{\text{NO}};$$

образование диазосмол при диазотировании

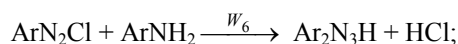


$$W_4 = k_{04} \exp\{-E_4/RT\} \cdot [\text{ArN}_2\text{Cl}][\text{HNO}_2],$$

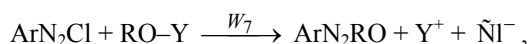


$$W_5 = k_{05} \exp\{-E_5/RT\} \cdot [\text{ArN}_2\text{Cl}];$$

образование диазоаминосоединений

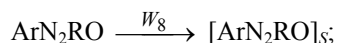


целевую реакцию получения азопигмента

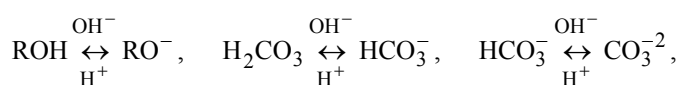
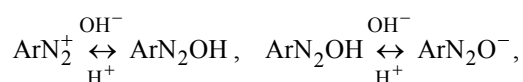


$$W_7 = k_7 [\text{ArN}_2\text{Cl}][\text{RO-Y}] = \frac{k_{07} [\text{ArN}_2\text{Cl}][\text{RO-Y}]}{(1 + k_w / (k_b [\text{H}^+]) + k_a k_w / (k_b [\text{H}^+]^2)) (1 + [\text{H}^+] / k_p)},$$

кристаллизацию азопигмента



реакции кислотно-основного обмена



где ArNH_2 – ароматический амин; ArN_2Cl – диазосоединение; $(\text{RO} - \text{Y})$ – азосоставляющая; ArN_2RO – азопигмент; $[\text{X}]$ – концентрация вещества X; x_1, x_2, x – диазосмолы; $A, \alpha, k_{0i}, E_i, K_5, N_5$ – кинетические константы процессов растворения твердой фазы амина и химического процесса диазотирования; $R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ – универсальная постоянная; P_{NO} – парциальное давление нитрозных газов; $k_{07}, k_w, k_b, k_a, k_p$ – кинетические коэффициенты процесса азосочетания и константы кислотно-основного равновесия; $[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода в реакционной смеси.

Поскольку целевая реакция азосочетания протекает между катионом диазония и анионом азосоставляющей, то для расчета концентраций ионизированных форм необходимо учитывать кислотно-основные равновесия между различными формами диазосоединения, азосоставляющей, а также между частицами CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , образующимися при добавлении в реакционную среду раствора соды Na_2CO_3 . Содовый раствор используют в технологии для поддержания оптимального профиля рН-среды сочетания.

В результате проведенных экспериментальных исследований [5–11] нами было установлено, что скорость образования кристаллов азопигментов удовлетворительно описывается выражением

$$I = k_I ([\text{ArN}_2\text{RO}] - [\text{ArN}_2\text{RO}]^*)^{N_I},$$

где $[\text{ArN}_2\text{RO}]$ и $[\text{ArN}_2\text{RO}]^*$ – соответственно текущая и равновесная концентрации пигмента в растворе.

В качестве наиболее правдоподобной гипотезы о кинетике роста кристаллов, удовлетворяющей экспериментальным данным, была принята гипотеза о диффузионно-кинетической области роста кристаллов:

$$\eta([\text{ArN}_2\text{RO}]) = 1/(\eta_\varepsilon^{-1} + \eta_a^{-1}), \quad \eta_\varepsilon = k_\varepsilon ([\text{ArN}_2\text{RO}] - [\text{ArN}_2\text{RO}]^*)^{N_\varepsilon},$$

$$\eta_a = D([\text{ArN}_2\text{RO}] - [\text{ArN}_2\text{RO}]^*)/\rho_i r,$$

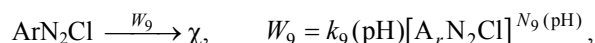
где η_ε и η_a – скорости роста кристаллов соответственно в диффузионной и кинетической областях; k_I , N_I , k_ε , N_ε – кинетические коэффициенты уравнений образования и роста кристаллов пигмента; D – коэффициент диффузии, рассчитывается по уравнению Эйнштейна–Смолуховского $D = RT/(6\pi N_A \mu r_3)$; ρ_i – плотность пигмента; N_A – число Авогадро; μ – динамическая вязкость суспензии пигмента; r_3 – эквивалентный радиус кристалла пигмента.

Связь между скоростью кристаллизации и гранулометрическим составом $\psi(r)$ кристаллов азопигментов можно описать зависимостью

$$W_8 = \frac{\gamma P_i}{M_i} \int_0^\infty r^2 \eta(r) \psi(r) dr,$$

где γ – коэффициент формы кристалла; M_i – молекулярная масса пигмента.

Экспериментальное исследование процесса разложения диазосоединения на стадии азосочетания показали, что процесс может развиваться по нескольким механизмам, роль каждого из которых зависит от кислотности среды: скорость разложения максимальна в слабощелочной области, а порядок реакции меняется с первого на второй при переходе от кислой к щелочной области. При описании кинетики разложения использовали уравнение



где аппроксимирующие зависимости для $k_9(\text{pH})$ и $N_9(\text{pH})$ имеют вид

$$\lg k_9 = \begin{cases} 5,987 + 0,428 \text{pH}, & \text{pH} < 7, \\ 19,86 + 4,428 \text{pH} - 0,286 \text{pH}^2 - 4,75 \cdot 10^{-4} \text{pH}^3, & 7 \leq \text{pH} \leq 9,5, \\ 5,504 - \text{pH}, & \text{pH} > 9,5; \end{cases}$$

$$\lg N_9 = \begin{cases} 1, & \text{pH} < 7, \\ 0,4 - 3,32 \cdot 10^{-3} \text{pH}^2 + 2,21 \cdot 10^{-3} \text{pH}^3, & 7 \leq \text{pH} \leq 9,5, \\ 2, & \text{pH} > 9,5. \end{cases}$$

Среди проблем, наиболее актуальных для создания энерго- и ресурсосберегающих технологий высокой экологической чистоты, следует выделить разработку принципиально новых подходов к аппаратно-технологическому оформлению прогрессивных ХТП с использованием методов интегрированного проектирования, математического моделирования, уравнений химической кинетики, теплопередачи, диффузии, конвекции и т.п. В первую очередь это касается жидкофазных процессов с участием твердой фазы, протекающих с весьма высокими скоростями реакций (характерное время химической реакции $\sim 10^{-1} \dots 10^{-3}$ с), когда в зоне реакции наблюдается неоднородное пространственно-временное распределение температуры, концентрации реагентов и соответственно глубины реакции. Такие процессы в действующих производствах органического синтеза, где обычно используются объемные реакции смешения, плохо управляемы и, как следствие, характеризуются заметным снижением выхода конечного продукта, повышенным содержанием побочных продуктов, а при получении органических пигментов – неблагоприятным изменением гранулометрического состава кристаллов пигмента, что приводит к ухудшению их колористических показателей.

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

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 $2R$, длина диффузор-конфузорной камеры $l_{\text{кам}}$, угол расширения диффузора $\alpha_{\text{диф}}$ и сужения конфузора $\alpha_{\text{кон}}$, 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 $V_{\text{см}}$.

В диффузор-конфузорных устройствах с углом расширения $\alpha_{\text{диф}} > 40^\circ$ 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 $l_{\text{кам}} = (8 \dots 10)2R$.

Конфузор служит для окончательного выравнивания потока при переходе из камеры смешения в трубчатую часть реактора. Для выравнивания профиля скорости потока целесообразно принять угол сужения конфузора $\alpha_{\text{кон}} = 30 \dots 40^\circ$ [11]. Следовательно, для более интенсивного подвода нитрита натрия в реакционную зону будем применять камеры смешения с размерами: диаметр камеры – $2R = 0,1$ м, длина камеры – $l_{\text{кам}} = 1,0$ м, углы расширения диффузора – $\alpha_{\text{диф}} = 60^\circ$ и сужения конфузора – $\alpha_{\text{кон}} = 30^\circ$.

Таким образом, при моделировании процесса тонкого органического синтеза учитывается смешение дозируемых в аппарат компонентов в устройстве, смонтированном на входе в аппарат; химическое взаимодействие в трубчатой части и

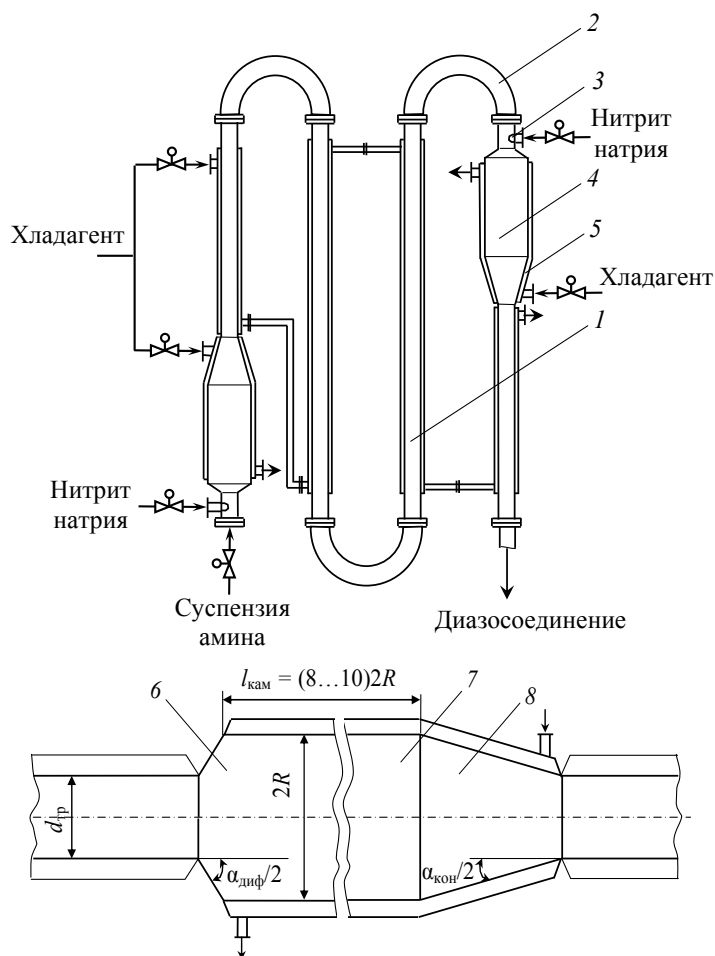


Рис. 1. Малогабаритный турбулентный трубчатый реактор с камерами смешения диффузор-конфузорного типа (комбинированный реактор):

- 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; $d_{тр}$ – диаметр трубчатой части реактора; $2R$ – диаметр камеры смешения; $l_{кам}$ – длина камеры смешения;
 $\alpha_{диф}$ – угол расширения диффузора; $\alpha_{кон}$ – угол сужения конфузора

камерах смешения; изменение условий протекания элементарных процессов химического взаимодействия при наличии в реакторе устройств турбулизации потока (диффузор-конфузоров или камер кинетического смешения).

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 $d_{тр}$ и концентрация твердой фазы в питании реактора $[c_A]_s$. Чтобы избежать нарушения условий работоспособности реактора необходимо выбрать такой диаметр трубы, которому будет соответствовать максимально возможный интервал допустимых концентраций твердой фазы для выбранной производительности. В работе [12] показано, что при заданной производительности реакторной установки $Q = 1000$ т/год максимально допустимыми

значениями диаметра трубы реактора диазотирования и концентрации $[c_A^{(0)}]_S$ твердой фазы ароматического амина являются $d_{\text{тр}} = 0,04$ м и $[c_A^{(0)}]_S = 300 \dots 400$ моль/м³.

Математическая модель непрерывного процесса синтеза азопигментов в турбулентной трубчатой реакторной установке приведена в нашей работе [4] и представляет систему нелинейных дифференциальных уравнений в обыкновенных производных для трубчатой части и систему нелинейных алгебраических уравнений для камер смешения реакторной установки.

Техническое задание на проектирование турбулентной трубчатой реакторной установки диазотирования включает выполнение следующих требований: выход диазосоединения – $K_D \geq 97,0$ %; «проскок» твердой фазы амина в реакторе диазотирования – $\Pi_{\eta} \leq 0,25$ %; содержание диазосмол в диазорастворе – $\Pi_x \leq 0,9$ %; содержание нитрозных газов в диазорастворе – $\Pi_G \leq 5$ %; показатели качества Y_i , $i = 1, 2, \dots, 8$, синтезируемых азопигментов должны соответствовать показателям Y_i^T типового образца.

Выполнение вышеперечисленных требований технического задания на проектирование реакторных установок необходимо обеспечить в условиях неопределенности отдельных кинетических параметров химических реакций, процесса кристаллизации азопигментов и ряда технологических переменных (например, концентраций твердой фазы амина и азосоставляющих в питании реакторной установки синтеза азопигментов).

Непрерывный технологический процесс синтеза азопигментов алого концентрированного, лакокрасочного и желтого светопрочного в турбулентной трубчатой установке непрерывного действия производительностью 1000 т пигмента/год осуществляется следующим образом (рис. 2). Солянокислую суспензию амина (3-нитро-4-аминотолуола) с заданной концентрацией приготавливают в аппарате 1. Процесс диазотирования 3-нитро-4-аминотолуола нитритом натрия в присутствии 2,5–3-кратного избытка соляной кислоты осуществляют непрерывно в турбулентном трубчатом реакторе диазотирования 2, куда солянокислая суспензия амина подается центробежным насосом 3. Водный раствор нитрита натрия непрерывно и распределенно (по длине трубчатого реактора) подают в реакторную установку 2 с помощью системы дозирующих насосов 4 таким образом, чтобы избыточная концентрация азотистой кислоты (диазотирующего агента) в зоне реакции диазотирования находилась в пределах 0,2...0,5 г/л. Процесс диазотирования осуществляют при турбулентном режиме движения потока реакционной массы при заданном (оптимальном) температурном профиле. Полученный диазораствор непрерывно подается на стадию очистки, которая осуществляется с помощью ультрацентрифуги 5, и далее очищенный раствор диазосоединения самооттеком поступает в турбулентный трубчатый реактор азосочетания 6. В реактор 6 одновременно подают растворы азосоставляющей (β -нафтолята или анилида ацетоксусной кислоты в зависимости от марки пигмента) и наполнителя (хлористого бария, гидроокиси алюминия). Подача щелочного агента осуществляется распределено по длине реактора 6 для формирования оптимального профиля рН-среды сочетания.

Суспензии азопигментов накапливаются в специальных аппаратах-сборниках для проведения последующих операций термообработки и транспортировки на заключительные стадии физико-механической обработки (фильтрования, сушки и размола).

Автоматическая система регулирования переменных состояния реакторных установок диазотирования и азосочетания включает контуры I–VII, реализующих найденные при решении задачи стохастической оптимизации оптимальные значения режимных (управляющих) переменных. В контуре I стабилизируется оптимальное значение расхода солянокислой суспензии амина (датчик D_1),

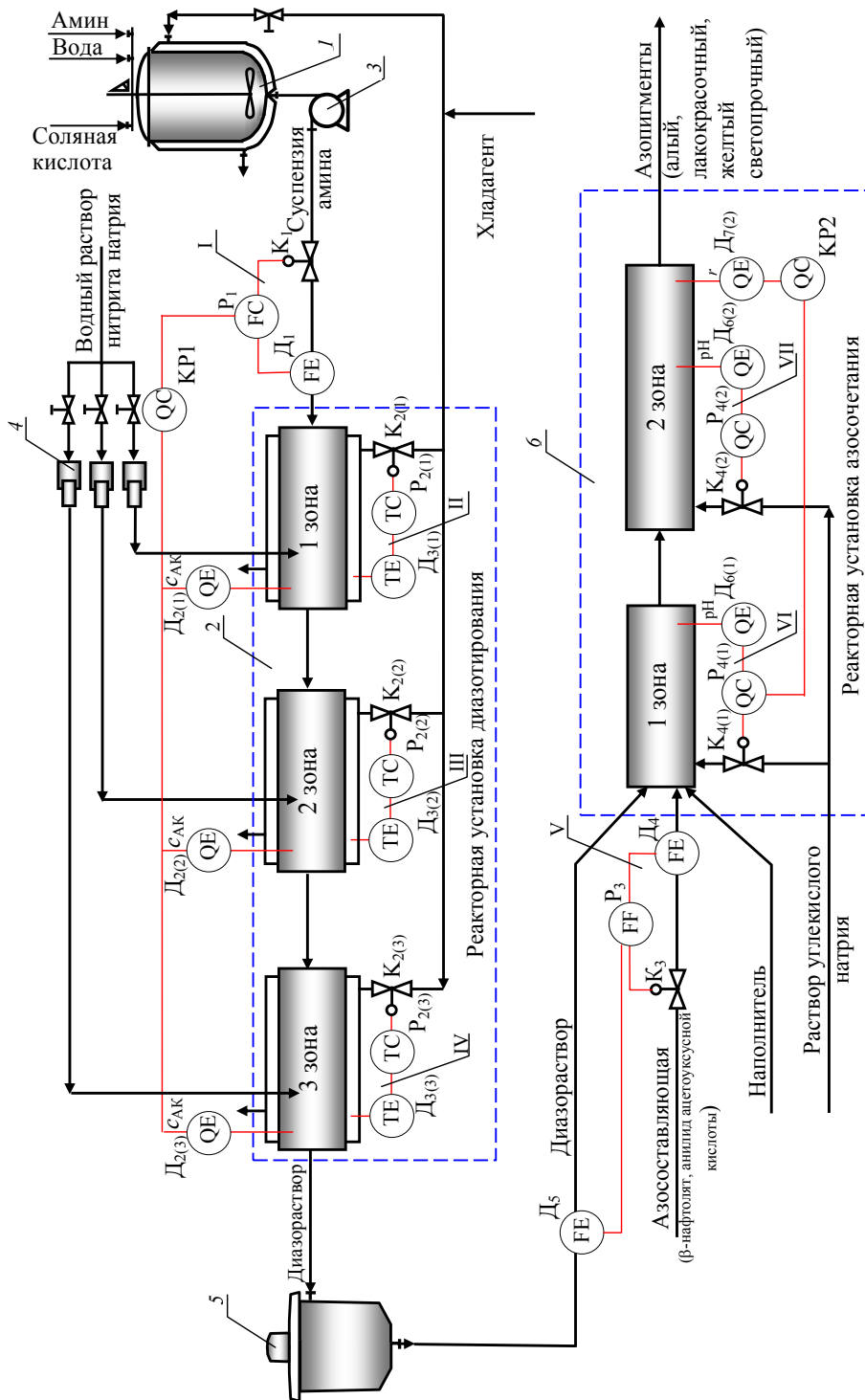


Рис. 2. Схема непрерывного технологического процесса синтеза азопигментов

регулятор P_1 , клапан K_1) с коррекцией по концентрации азотистой кислоты в третьей зоне реакторной установки диазотирования ($D_{2(1,2,3)}$, корректирующий регулятор КР 1).

Оптимальное распределение подачи нитрита натрия в зоны реакторной установки диазотирования обеспечивается системой высокоточных дозирующих насосов. В контурах II–IV обеспечивается реализация оптимального профиля температуры в зонах 1, 2, 3 диазотирования ($D_{3(1,2,3)}$, $P_{2(1,2,3)}$, $K_{2(1,2,3)}$). Соотношение расходов азосоставляющей и диазораствора в питании реакторной установки азосочетания поддерживается в контуре V с помощью D_4 , D_5 , P_3 и K_3 . Наконец, оптимальный профиль pH-среды азосочетания реализуется в контурах VI и VII ($D_{6(1,2)}$, $D_{7(2)}$, $P_{4(1,2)}$, КР2, $K_{4(1,2)}$).

При аппаратурно-технологическом оформлении непрерывного процесса диазотирования в турбулентной трубчатой реакторной установке требуется определить векторы конструктивных $d^* \in D$ (число m модулей типа «труба – диффузор-конфузор», длину трубчатой части модуля $l_{тр}$ и объем диффузор-конфузорного устройства турбулизации потока $V_{см}$) и режимных (управляющих) $z^* \in Z$ (распределение температуры реакционной среды $T^{(i)}$ и подачи нитрита натрия $\gamma^{(i)}$ по зонам $i = 1, 2, 3$ (длине) трубчатой части реактора диазотирования) переменных, при которых достигается минимум приведенных затрат $C(d, z, \xi)$ на создание и эксплуатацию реакторной установки, где ξ – вектор неопределенных параметров. Результаты расчета оптимальных конструктивных и режимных параметров турбулентных трубчатых реакторных установок диазотирования (ТТРУД) и азосочетания (ТТРУА) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты оптимального проектирования турбулентных трубчатых реакторных установок тонкого органического синтеза для непрерывного производства азоксигментов

ТТРУД	ТТРУА
<i>Конструктивные переменные</i>	
Число диффузор-конфузоров $N = 3$ шт. Объем диффузор-конфузора $V = 0,025 \text{ м}^3$ Диаметр трубы реактора $d = 0,04 \text{ м}$ Длина трубчатой части реактора: – общая $L = 94,4 \text{ м}$; – между первым и вторым диффузор-конфузором $L_1 = 28 \text{ м}$; – между вторым и третьим диффузор-конфузором $L_2 = 32 \text{ м}$	Диаметр трубы реактора $d = 0,05 \text{ м}$ Общая длина реактора $L = 23,2 \text{ м}$
<i>Режимные (управляющие) переменные</i>	
Температура в зоне реакции диазотирования $T = 305,5 \text{ К}$ Распределение подачи нитрита натрия по зонам реактора, % $\gamma_N^{(i)} = \{83,5; 11,6; 4,9\}$	Распределение величины pH ⁽ⁱ⁾ -среды азосочетания по зонам реактора, $i = 1, 2$; $\text{pH}^{(i)} = \{9,4; 7,5\}$ Координаты точек ввода щелочного агента, м $l^{(i)} = \{0, 5\}$ Распределение подачи диазораствора по зонам реактора, % $S_D^{(i)} = \{82; 18\}$

Из табл. 1 следует, что по сравнению с результатами проектирования без учета неопределенности запас технического ресурса выражается в увеличении длины трубчатой части реакторной установки. Для установки диазотирования этот запас составляет 8,5 % от базового варианта (что приводит к увеличению удельных капитальных затрат на 12008 руб.), для установки азосочетания – 51,6 % (удельные капитальные затраты возрастают на 12638 руб.). За базовый вариант здесь принят оптимальный вариант установки, спроектированный без учета неопределенности. Наличие такого запаса оправдывается тем, что данный проект можно рекомендовать к промышленной реализации, поскольку жесткие ограничения выполняются безусловно, а мягкие ограничения – с вероятностью $p_{зад} = 0,95$ независимо от изменения неопределенных параметров в заданных интервалах.

Ниже приведены технико-экономические показатели турбулентных трубчатых реакторных установок тонкого органического синтеза для непрерывного производства азокрасителей.

	ТТРУД	ТТРУА
Стоимость изготовления реактора $C_{изг}$, руб.	170301	37411
Затраты на сырье и материалы $C_{см}$, руб.	70829	82448
Затраты на энергоносители $C_{эн}$, руб.	10561	831
Приведенные затраты C , руб./т	815524	83271
Запас технического ресурса реакторной установки, %	8,5	51,6
Выход продукта, %	99,0	99,5
Содержание диазосмол Π_x , %	0,75	0,06
Проскок твердой фазы амина Π_{η} , %	0,25	–
Содержание нитрозных газов Π_{σ} , %	3,4	–
<i>Колористические показатели пигмента</i>		
Основной тон, ед. системы Рихтера	–	6,85
Насыщенность, ед. системы Рихтера	–	3,8
Красящая способность, K/S	–	2,9
Укрывистость, $г/м^2$	–	18,7
Прозрачность, %	–	74,8
Маслоемкость, $г/100 г$	–	71,7
Текучесть, мм	–	16,5
Растворимость, $кг/м^3$	–	0,18

Заключение

Для реализации в анилинокрасочной промышленности рекомендуются малогабаритные высокопроизводительные турбулентные трубчатые реакторные установки, обеспечивающие безопасное и качественное осуществление процессов тонкого органического синтеза с высоким уровнем энерго- и ресурсосбережения и экологической чистоты. Спроектированы турбулентные трубчатые реакторные установки диазотирования и азосочетания для непрерывной технологии синтеза азокрасителей производительностью 1000 т пигмента/год, определены оптимальные режимы их функционирования. Разработана технологическая схема гибкого автоматизированного производства азокрасителей производительностью 1000 т пигмента/год, обеспечивающая: выход азокрасителей – 99 %, содержание диазосмол в пигменте – не более 1 % и значительное усиление колористических и физико-технологических показателей азокрасителей, синтезированных по непрерывной технологии, по сравнению с типовыми образцами, полученными по периодической технологии.

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., Sargent R.W.H. Optimum design of chemical plants with uncertain parameters // AIChEJ. – 1978. – V. 24, № 6. – P. 1022.
3. Halemane K.R., Grossmann I.E. Optimal process design under uncertainty // 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 / Я.Э. Брюске. – № гр. 72059965, инв. № 42910. – Тамбов : НИОПИК, 1976.
6. Кудрявцев, А.М. Разработка и оптимизация непрерывного технологического процесса получения азоксипигментов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / 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. приклад. химии. – 1988. – № 11. – С. 525–531.
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 малотонажных 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.
13. Ostrovsky G.M., Volin Y.M., Dvoretzky D.S. Integrated design of energy-saving chemical process systems: strategy, methods and implementation // 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE'16): Published by Elsevier B.V., 2006. – Pp. 521–526.

Methodology of Integrated Synthesis of Energy and Resource Saving CTS

D.S. Dvoretzky, S.I. Dvoretzky

Department "Production Equipment and Food Technologies", TSTU

Key words and phrases: construction and mode variables; CTS flexibility; energy and resource saving of CTS; integrated synthesis; interval uncertainty; static and dynamic characteristics of CTS; system of automated control.

Abstract: The paper formalizes the task of integrated designing of energy and resource saving CTS and systems of automated control over their modes in case of uncertainty of physico-chemical, technological and economic input data. Integrated synthesis of energy and resource saving CTS in conformity with the strategy of top-down programming involves solving of the following problems: at the first stage alternative options of CTS are generated, these meeting the requirements of flexibility; at the second stage alternative options of the system of automated control over CTS modes are synthesized and the best option of the control system is selected (unless the desired quality of control over the modes within the system of automated control is reached, one of the following decisions is made: a) selecting a new more complex class of systems of automated control; b) correcting dynamic characteristics of CTS; c) transfer to a new type of hardware for CTS); at the third stage construction and mode (control) variables of alternative complexes "CTS – system of automated control" by vector criterion of energy and resource saving is optimized, alternatives are compared in pairs in order to select the best CTS. Integrated designing of flexible continuous process of azopigments synthesis and the system of automated stabilization of its modes under interval uncertainty of kinetic coefficients of chemical reactions and separate technological variables is illustrated.

Methodologie der integrierten Synthese der energie- und ressourcensparenden ChTS

Zusammenfassung: Es ist die Aufgabe der integrierten Projektierung der energie- und ressourcensparenden ChTS und der Systeme der Steuerung ihrer Regimes bei Vorhandensein von der Unbestimmtheit der physikalisch-chemischen, technologischen und ökonomischen Ausgangsdaten formalisiert. Die integrierte Synthese der energie- und ressourcensparenden ChTS sieht entsprechend der Strategien des absteigenden Programmierens die konsequente Lösung der folgenden Aufgaben vor: in der ersten Etappe wird die Aufgabe des Generierens der alternativen Varianten der ChTS, die den Bedingungen der Arbeitsfähigkeit (der Flexibilität) entsprechen, gelöst; in der zweiten Etappe wird die Synthese der alternativen Varianten der Systeme der Steuerung der Regimes der ChTS verwirklicht und es wird die Auswahl der besten Variante des Steuersystemes (falls misslingt es, nach der erwünschten Qualität der Steuerung (der Regulierung) von den Regimes des Funktionierens in der Klasse der Systeme der Steuerung, so wird einen der Beschlüsse gefasst: a) die neue kompliziertere Klasse des Steuersystemes zu wählen; b) die Korrektur, wenn es möglich ist, der dynamischen Charakteristiken der ChTS durchzuführen; c) zum neuen Typ der Hardwareerledigung der ChTS überzugehen); in der dritten Etappe wird die Optimierung der Konstruktiv- und Regimevariablen der alternativen Komplexe «ChTP - SAS» nach dem vektoriellen Kriterium der Energie- und Ressourcensparung und auch den paarweisen Vergleich der Alternativen zwecks der Auswahl von besten ChTS durchgeführt. Es wird das Beispiel der integrierten Projektierung des flexiblen ununterbrochenen Prozesses der Synthese der Azopigmente und des Systems der automatischen Stabilisierung seiner Regimes bei Vorhandensein von der Zwischenunbestimmtheit der kinetischen Koeffizienten der chemischen Reaktionen und der abgesonderten technologischen Variablen demonstriert.

Méthodologie de la synthèse intégrée des systèmes chimiques et technologiques de la conservation de l'énergie et des ressources

Résumé: Est formalisé le problème de la conception intégrée des systèmes chimiques et technologiques de la conservation de l'énergie et des ressources et des systèmes de la commande automatisée de leurs régimes en cas de la présence des données initiales physiques et chimiques, technologiques et économiques. La synthèse intégrée des systèmes chimiques et technologiques en correspondance avec la stratégie de la programmation descendante prévoit la solution séquentielle des problèmes suivants: à la première étape est résolu le problème de la génération des variants alternatifs des systèmes chimiques et technologiques correspondants aux conditions de la capacité de travail (flexibilité); à la deuxième étape est réalisée la synthèse des variants alternatifs des systèmes de la commande automatisée des régimes des systèmes chimiques et technologiques et l'on choisit la meilleure variante du système de commande (en cas de l'impossibilité d'obtenir la qualité désirée de la commande (de la régulation) des régimes du fonctionnement dans une classe des systèmes de la commande automatisée on prend une des solutions: a) choisir une nouvelle classe du système de la commande, plus compliquée; b) réaliser une correction si possible des caractéristiques dynamiques des systèmes chimiques et technologiques; c) passer à un nouveau type de la formation d'appareillage des systèmes chimiques et technologiques); à la troisième étape est réalisée l'optimisation des variants alternatifs constructifs et ceux de régime (de commande) des complexes «processus chimique et technologique - système de la commande automatisée» d'après le critère vectoriel de la conservation de l'énergie et des ressources et la comparaison par paires des alternatives dans le but du choix du meilleur système chimique et technologique. Est montré un exemple de la conception intégrée du processus flexible discontinu de la synthèse des azopigments et du système automatisé de la stabilisation de ses régimes en cas de la présence de l'indétermination d'intervalle des coefficients cinétiques des réactions chimiques et de quelques variantes technologiques.
