



УДК 66.011

**ПОИСК ОБЛАСТЕЙ ДОПУСТИМЫХ УПРАВЛЯЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
ПРОЦЕССА ДИАЗОТИРОВАНИЯ****SEARCH AREAS OF ACCEPTABLE CONTROL ACTIONS OF
THE DIAZOTIZATION PROCESS****А.В. Майстренко, Н.В. Майстренко
A.V. Maystrenko, N.V. Maystrenko***Тамбовский государственный технический университет, Россия, 392000, Тамбов, Советская, 106**Tambov State Technical University, 106 Sovetskaya St, Tambov, 392000, Russia**e-mail: postmaster@amast.tstu.ru*

Аннотация. Диазотирование, являясь одной из основных стадий технологического процесса синтеза азопигментов, оказывает значительное влияние на качество получаемого красителя. Проведение вычислительных экспериментов с использованием построенной математической модели позволило исследовать основные закономерности стадии диазотирования и выявить параметры процесса, оказывающие наибольшее влияние на его качественные показатели.

Установлено, что наибольшее влияние на качество процесса диазотирования оказывают температура входного потока суспензии амина в реактор диазотирования и объемный расход жидкой фазы амина в реакторную систему. Предложен алгоритм поиска областей допустимых границ процесса диазотирования для установления оптимальных параметров управляющих воздействий.

Resume. Diazotization, being one of the main stages of technological process of synthesis of azo pigments, makes a considerable impact on the quality of produced dye. Carrying out computing experiments with the use of a constructed mathematical model allowed to investigate the main regularities of the stage of diazotization and to reveal the process parameters, making the greatest impact on its quality indicators.

It is established, that the temperature of an entrance stream of suspension of amine in the reactor of diazotization and volumetric flow rate of the liquid phase of the reactor system render the greatest influence on the quality of the diazotization process. The algorithm for the search of areas permissible limits of the diazotization process to determine the optimal parameters of control proposed.

Ключевые слова: диазотирование, математическая модель, управляющее воздействие, алгоритм, допустимая область.

Keywords: diazotization, mathematical model, control action, algorithm, permissible area.

Введение

Одной из ключевых стадий синтеза азопигментов является стадия диазотирования. Диазотирование – реакция получения диазосоединений действием азотистой кислоты на первичные амины в присутствии неорганической кислоты (HCl) при температуре $0-5^{\circ}C$. Данный процесс обладает рядом особенностей: низкая растворимость исходного сырья – 3-нитро-4-аминотолуола приводит к необходимости повышения температуры реакционной среды в аппарате диазотирования. С другой стороны, неустойчивость диазосоединения (ArN_2Cl) и диазотирующего агента (азотистой кислоты HNO_2), при повышенной температуре реакционной массы приводящая к образованию побочных продуктов, обязывает проводить процесс при пониженной температуре реакционной среды.

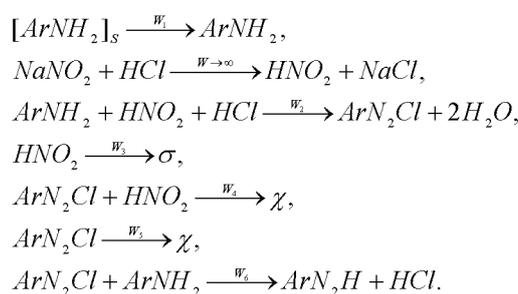
Одновременно с этим в реальном производстве существует множество случайных факторов, влияющих на качество получаемого продукта. К таким факторам можно отнести: постоянно изменяющийся от партии к партии гранулометрический состав амина, неточность измерительных приборов, погрешность дозирующих насосов и т.п. Для компенсации подобных внешних воздействий требуется иметь ряд параметров процесса, которые бы выступили в качестве управляющих параметров. В качестве таких параметров процесса диазотирования будем использовать температуру потока на входе в реакторную систему диазотирования и объемный расход потока суспензии амина на входе. Таким образом возникает задача поиска областей допустимых границ процесса диазотирования, в пределах которых можно изменять эти параметры.



Моделирование процесса diazotирования

Для построения границ указанных областей зададимся рядом технологических ограничений, накладываемых на процесс diazotирования. Во-первых, так как исходное сырье 3-нитро-4-амин толуол достаточно дорогостоящее, необходимо не допустить его перерасхода и ограничить проскок твердой фазы $\eta \leq 5\%$. Во-вторых, содержание diazosmol, даже в небольшом количестве, очень сильно ухудшает колористические свойства конечного продукта – азопигмента, поэтому прием ограничение на количество diazosmol $P \leq 1\%$. И в-третьих, необходимо сохранять заданный уровень производительности, следовательно выход готового продукта на стадии diazotирования Q не должен быть меньше 43.2 кг/час. Это требование складывается из общей годовой производительности установки. Для определения границ областей допустимых управляющих воздействий сложных процессов будем использовать вычислительные эксперименты и методы математического моделирования [1].

Рассмотрим процесс diazotирования. Механизм этого процесса состоит из следующих химических реакций [2]:



В работе [2] построена математическая модель процесса diazotирования, протекающего в пятицарговом реакторе смешения непрерывного действия, позволяющая рассчитать основные качественные показатели с приемлемой точностью.

При построении математической модели процесса diazotирования были приняты следующие допущения:

1. Реакция образования diazотирующего агента (азотистой кислоты HNO_2) протекает с бесконечной скоростью, так как она на несколько порядков выше скорости реакции diazotирования.
2. Реакция diazotирования происходит в растворе.
3. Твердая фаза амина представляет собой совокупность частиц с характеристическим диаметром $2r$ и гранулометрическим составом.
4. Каждая царга реактора diazotирования является реактором идеального смешения.
5. Математическая модель представляет собой модель статики.

С учетом сделанных допущений уравнения материального и теплового баланса статики процесса diazotирования могут быть представлены в виде:

Материальный баланс:

$$G_e^i = G_e^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{\rho_a} + G_n^{i-1} \quad (1)$$

$$G_s^i = G_s^{i-1} (1 - \mu^i) \quad (2)$$

$$C_a^i G_e^i = C_a^{i-1} G_e^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{M_a} - (W_2 + W_6) V^i \quad (3)$$

$$C_{ak}^i G_e^i = C_{ak}^{i-1} G_e^{i-1} + C_n^{i-1} G_n^{i-1} - (W_2 + W_3 + W_4) V^i \quad (4)$$

$$C_{ck}^i G_e^i = C_{ck}^{i-1} G_e^{i-1} + C_n^{i-1} G_n^{i-1} - (W_2 - W_6) V^i \quad (5)$$

$$C_d^i G_e^i = C_d^{i-1} G_e^{i-1} + (W_2 - W_4 - W_5 - W_6) V^i \quad (6)$$

$$C_x^i G_e^i = C_x^{i-1} G_e^{i-1} + (W_4 + W_5 + W_6) V^i \quad (7)$$



Тепловой баланс:

$$(C_v^e G_e^{i-1} + C_v^s G_s^{i-1})T^{i-1} + C_v^n G_v^{i-1} T_n^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{M_a} h_1 + \sum_{j=2}^5 W_j h_j V^i + KF^i (\bar{T}_x^i - T^i) = \tag{8}$$

$$= (C_v^e G_e^i + C_v^s G_s^i) T^i$$

$$C_v^x G_x^i (T_x^{i-1} - T^i) = KF^i (\bar{T}_x^i - T^i) \tag{9}$$

$$\bar{T}_x^i = \frac{T_x^{i-1} + T_x^i}{2} \tag{10}$$

Здесь G_e, G_s – расходы жидкой и твердой фазы; $C_a, C_{ak}, C_{ck}, C_n, C_d, C_x$ – концентрации амина, азотистой кислоты, соляной кислоты, нитрита натрия, диазосоединения и диазосмол; T_x, T – температура потока хладогента и суспензии; μ^i – доля массы растворившегося амина; M_a – молярная масса амина; V^i – объем i -ой царги; C_v – теплоемкость; h_j – энтальпия j -ой реакции; K – коэффициент теплопередачи; F – поверхность теплообмена; ρ_a – плотность амина.

Константы скорости реакции W_2, W_3, W_4, W_5, W_6 определены экспериментально, а для определения скорости процесса растворения можно воспользоваться формулой

$$\frac{dr_i}{dt} = W_i = -Ar^{-\alpha} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (C_a^* - C_a) / \rho_a, \tag{11}$$

где ρ_a – плотность амина; C_a^* – равновесная концентрация амина в суспензии; $\alpha = 0,398; A = 4,406 \cdot 10^{12}$.

Особенностью данной математической модели является учет растворившегося вещества, что выражает переменная μ^i – доля массы растворившегося амина. Величину этой переменной можно определить по формуле

$$\mu^i = \frac{\int_0^\infty \Psi^i(r_{i-1}) \int_0^\infty (r_{i-1}^3 - r_i^3) P_i(\tau) d\tau dr_{i-1}}{\int_0^\infty r_{i-1}^3 \Psi^i(r_{i-1}) dr_{i-1}} \tag{12}$$

При этом на протекание процесса диазотирования большое влияние оказывает начальный гранулометрический состав кристаллов амина. Будем полагать, что начальный гранулометрический состав подчиняется логарифмическому нормальному закону распределения:

$$\Psi(r_0) = \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \sigma (\ln r_0 - r_0) - r_0 - \frac{1}{2\sigma}\right\}$$

где $\bar{r}_0 = 1,24; \sigma = 3,38$.

Тогда пересчет гранулометрического состава на выходе из секции реактора может быть произведен по формулам:

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \Psi^{i-1}(r_{i-1}) P\left(\frac{r_{i-1}^{1+\alpha} - r_i^{1+\alpha}}{\beta(1+\alpha)}\right) r_i^\alpha dr_{i-1},$$

где $\beta = A \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (C_a^* - C_a) / \rho_a,$

$$\Psi^i(r_i) = \frac{\varphi(r_i)}{\int_0^\infty \varphi(r_i) dr_i} \tag{13}$$

Вычислительные эксперименты с использованием этой модели позволили установить, что значительное влияние на выходные параметры процесса диазотирования оказывают: температура жидкой фазы на входе реактора T, K и изменение объемного расхода потока жидкой фазы $G_e, \text{ м}^3/\text{с}$.

Построение границ допустимых областей

Построение границ допустимых областей будем осуществлять с учетом технологических ограничений процесса диазотирования, перечисленных выше. Для решения поставленной задачи с помощью построенной математической модели предлагается следующий алгоритм поиска границ, соответствующих введенным ограничениям (блок-схема алгоритма поиска границ, соответствующих 5% проскоку твердой фазы амина, представлена на рисунке 1, поиск других границ происходит аналогичным образом).

Рассмотрим работу алгоритма. Вначале задаются некоторые начальные значения температуры и объемного расхода жидкой фазы. После чего производится расчет по математической модели. Данные, полученные после расчета модели, используются для вычисления проскока амина η .



Так как при расчетах по математической модели очень тяжело добиться абсолютного равенства $\eta = 5$, то целесообразно использовать малый интервал отклонения проскока от номинального значения, например, $|\eta - 5| < 0.01$. Если при заданных значениях объемного расхода жидкой фазы и температуры неравенство $|\eta - 5| < 0.01$ выполняется, то значения температуры и расхода запоминаются. Если неравенство $|\eta - 5| < 0.01$ при заданных значениях расхода и температуры не выполняется, то после анализа тенденции изменения проскока определяется направление изменения значения расхода, позволяющее приблизиться к линии, соответствующей 5% проскоку. Далее изменяется значение расхода G_e , и расчет по модели производится заново. Как только приходят к удовлетворительному значению проскока, увеличивается значение температуры при неизменном значении расхода и поиск продолжается, начиная от этого значения расхода G_e .

Работа алгоритма заканчивается, когда достигается предел изменения температуры. Такой подход к поиску границы позволяет значительно сократить количество расчетов, так как нет необходимости идти от начального значения расхода G_e при каждом новом значении температуры. Изменение значения расхода G_e можно производить в любую сторону. В результате траектория поиска границы имеет ступенчатый вид. Графически работу алгоритма можно продемонстрировать с помощью рисунка 2.

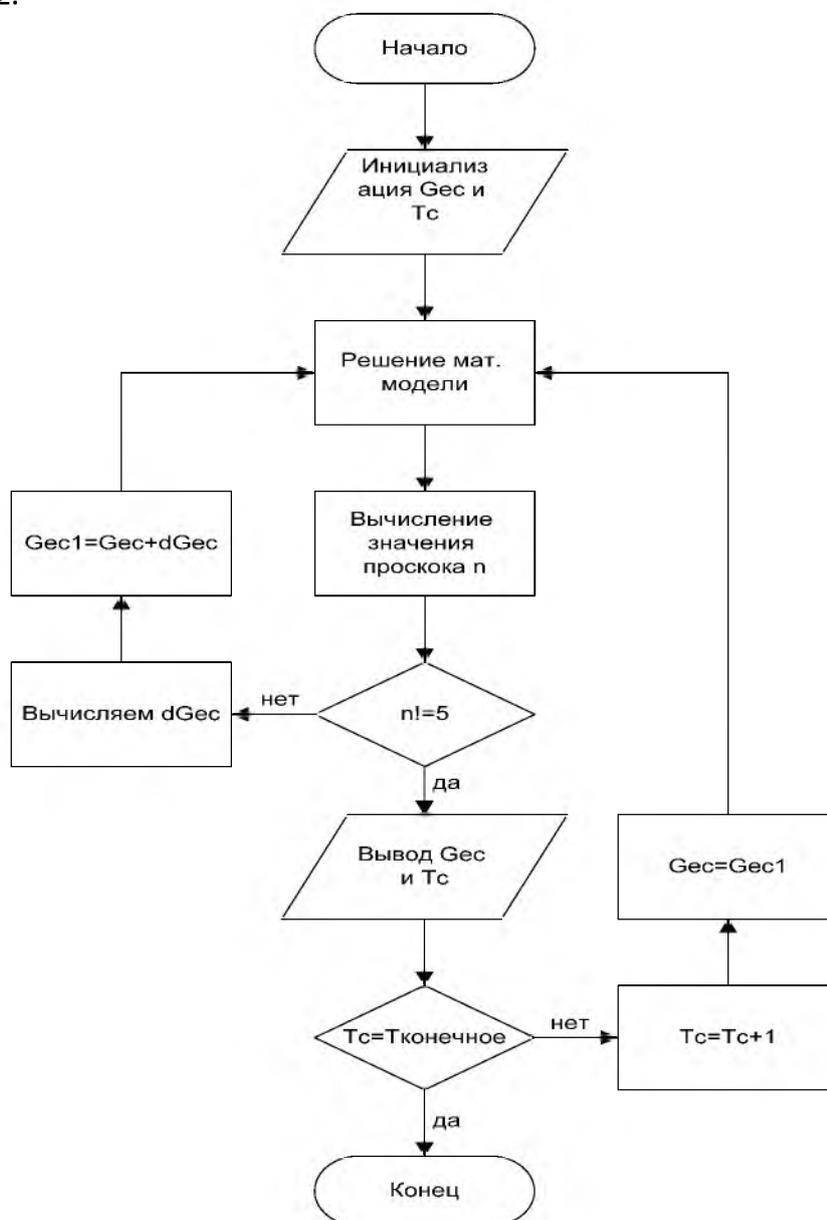


Рис. 1. Блок-схема алгоритма поиска границы области допустимых значений
 Fig. 1. The block diagram of the algorithm for finding the boundaries of the feasible region

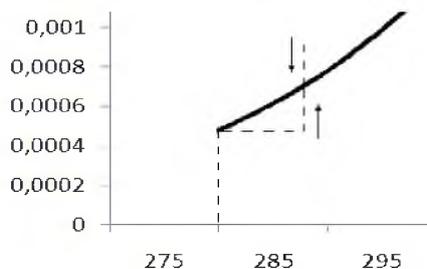


Рис. 2. Графическая схема работы алгоритма поиска границы области допустимых значений
Fig. 2. Graphic scheme of the algorithm of searching the boundary of feasible region

На рисунках 3 и 4 приведены полученные области допустимых значений процесса диазотирования. Из них видно, что при изменении параметров r_0 (средний размер частиц в суспензии) и $[C_A]_0$ (начальное значение концентрации амина в суспензии) области перемещаются и меняют свою конфигурацию. При дальнейшем увеличении r_0 область может выродиться в точку, что затрудняет стабилизацию процесса диазотирования.

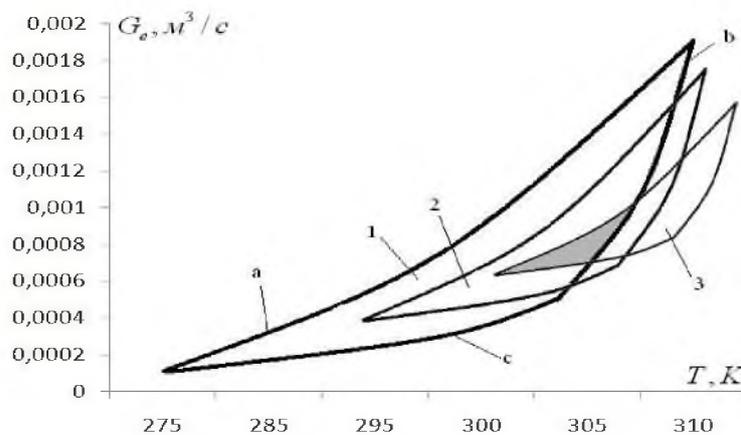


Рис. 3. Область допустимых управляющих воздействий $G_e - T$: 1 - $r_0 = 1 \mu\text{м}$; 2 - $r_0 = 1,5 \mu\text{м}$;
3 - $r_0 = 2 \mu\text{м}$; a - $\eta = 5\%$; b - $P = 1\%$; c - $Q = 43,2 \text{ кг/час}$

Fig. 3. The area of allowable control actions $G_e - T$: 1 - $r_0 = 1 \text{ microns}$; 2 - $r_0 = 1,5 \text{ microns}$;
3 - $r_0 = 2 \text{ microns}$; a - $\eta = 5\%$; b - $P = 1\%$; c - $Q = 43,2 \text{ kg/h}$

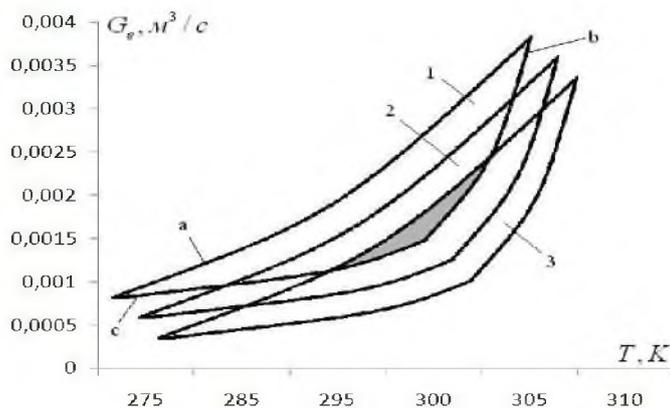


Рис. 4. Область допустимых управляющих воздействий $G_e - T$:

1 - $[C_A]_0 = 15 \text{ моль/м}^3$; 2 - $[C_A]_0 = 20 \text{ моль/м}^3$; 3 - $[C_A]_0 = 25 \text{ моль/м}^3$; a - $\eta = 5\%$; b - $P = 1\%$; c - $Q = 43,2 \text{ кг/час}$

Fig. 4. The area of allowable control actions $G_e - T$:

1 - $[C_A]_0 = 15 \text{ mol/m}^3$; 2 - $[C_A]_0 = 20 \text{ mol/m}^3$; 3 - $[C_A]_0 = 25 \text{ mol/m}^3$; a - $\eta = 5\%$; b - $P = 1\%$; c - $Q = 43,2 \text{ kg/h}$



Серым цветом на обоих рисунках показана область пересечения всех областей, полученных при разных условиях. Таким образом, изменение управляющих воздействий в этой области, при определенных условиях, будет гарантировано давать нам продукт с заданными качественными показателями. Но одновременно с этим следует отметить, что могут иметь место и такие условия, при которых невозможно найти общую область управляющих воздействий.

Заключение

В данной статье предложен алгоритм нахождения областей допустимых управляющих воздействий процесса диазотирования с использованием математической модели этого процесса. Существование и возможность нахождения допустимых областей управляющих воздействий позволяет говорить о необходимости разработки и применения систем оптимального управления процессом диазотирования. Описанный алгоритм использовался также и для нахождения областей допустимых управляющих воздействий процесса азосочетания.

Список литературы References

1. Ломазова В.И. Информационное описание математических моделей взаимосвязанных процессов в сложных системах // Научные ведомости БелГУ. Серия История. Политология. Экономика. Информатика. – 2011. – № 1 (96). – Выпуск 17/1. – С. 201–208.

Lomazova V.I. Informacionnoe opisanie matematicheskikh modelej vzaimosvjazannyh processov v slozhnyh sistemah // Nauchnye vedomosti BelGU. Serija Istorija. Politologija. Jekonomika. Informatika. – 2011. – № 1 (96). – Vypusk 17/1. – P. 201–208.

2. Вольщак И.Л., Майстренко А.В., Майстренко Н.В. 2012. Моделирование процесса диазотирования при непрерывном синтезе азопигментов. Фундаментальные исследования. – № 11 (ч. 6). – P. 1445–1450.

Vol'shhak I.L., Majstrenko A.V., Majstrenko N.V. 2012. Modelirovanie processa diazotirovaniya pri nepreryvnom sinteze azopigmentov. Fundamental'nye issledovaniya. – № 11 (ch. 6). – P. 1445–1450.