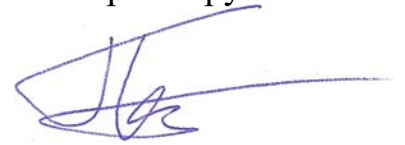


На правах рукописи



Перерва Олег Валентинович

**Разработка технологии получения сырца
метилхлорсиланов на основе компьютерного
моделирования динамических режимов
ректификации**

05.17.04 Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2015 г.

Работа выполнена в лаборатории промышленного производства кремнийорганических мономеров Государственного научного центра РФ Акционерного общества «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» и на кафедре информатики и компьютерного проектирования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университета имени Д. И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Гартман Томаш Николаевич,
заведующий кафедрой информатики и
компьютерного проектирования
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университета имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Софиев Александр Эльхананович
профессор кафедры «Машины и аппараты
химических производств»
ФГБОУ ВО «Московский Государственный
Машиностроительный Университет (МАМИ)»
доктор химических наук, профессор
Фролкова Алла Константиновна
заведующий кафедрой химии и технологии основного
органического синтеза Института тонких химических
технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический
университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Российский государственный университет
нефти и газа имени И. М. Губкина»

Защита состоится «25» марта 2016 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская
пл., д.9) в ауд. 443 (конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на
сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.02



Староверов Д.В.

Актуальность работы. В настоящее время нет ни одной отрасли промышленности, как гражданского, так и военного назначения, в которой не использовались бы кремнийорганические продукты. Сырьем для получения кремнийорганических продуктов являются первичные кремнийорганические мономеры (метилхлорсиланы). Современные мировые тенденции развития в области синтеза кремнийорганических мономеров направлены на снижение себестоимости и энергоемкости производства, уменьшение потерь ценных продуктов с отходами производства. Значительные затраты в виде энергоресурсов и оборудования приходится на стадию разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов.

Рост потребности российской промышленности в кремнийорганических продуктах, а также требование обеспечения сырьевой безопасности, стимулировали процесс восстановления кремнийорганической подотрасли. В связи с этим, проведение научных исследований, направленных на создание высокоэффективного производства метилхлорсиланов, отвечающего современным требованиям экономики, в настоящее время является актуальной задачей.

Целью работы является разработка промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.

Задачи работы:

1. Проанализировать имеющиеся литературные данные о свойствах продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая высококипящие соединения. Рассмотреть существующие средства моделирования химико-технологических процессов и выбрать наиболее оптимальный с учётом необходимости моделирования нестационарных неравновесных процессов и систем автоматического управления такими процессами.
2. Определить методы прогнозирования теплофизических свойств, применимых к соединениям кремния, или разработать новые решения на базе существующих методов прогнозирования теплофизических свойств.
3. Провести анализ технологических стадий схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, сформировать оптимальную технологическую схему и выполнить статическое моделирование выбранного варианта схемы.
4. Разработать инженерный метод оперативного определения параметров ПИД-регуляторов, в том числе используемых в каскадных схемах регулирования систем с рецикловыми потоками, применительно к используемой программе численного моделирования технологической схемы.
5. Выполнить анализ нескольких вариантов системы регулирования технологической схемы и выбрать оптимальный, обеспечивающий стабильную работу при колебании входящих параметров в широких пределах.
6. Разработать промышленную технологическую схему первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обеспечивающую получение продуктов

заданного качества при переменном составе и количестве смеси, поступающей на разделение.

Научная новизна выполненной работы заключается в следующем:

1. Создана компьютерная модель технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обеспечивающей стабильное получение продуктов заданного качества при различных входных параметрах.
2. Разработана система регулирования и создана динамическая модель технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обеспечивающая стабильное качество продуктов разделения смеси при любых возмущениях и колебаниях входных параметров.
3. Разработан инженерный метод оперативного определения параметров ПИД-регулятора, применимый при моделировании технологической схемы.
4. Сформирована группа методов прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств высококипящих кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных. Для определения всех необходимых для технологического расчёта теплофизических свойств достаточно знать одно значение температуры кипения вещества при точно определённом давлении.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Промышленная технологическая схема первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая совокупность технологического оборудования и систем регулирования.
2. Динамическая компьютерная модель схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая совокупность оборудования, технологических потоков, ПИД-регуляторов и схемы управления технологическим процессом.
3. Инженерный метод оперативного определения настроек классического ПИД-регулятора, применимый при использовании прикладных пакетов моделирующих программ для динамического моделирования сложных химико-технологических систем, в том числе использующих многоуровневые и многосвязные каскадные схемы регулирования.
4. Комплекс методов прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработана промышленная технологическая схема первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.
2. Разработан инженерный метод оперативного определения параметров ПИД-регуляторов, применимый при динамическом компьютерном моделировании.
3. Разработаны методы прогнозирования температурных зависимостей теплофизических

свойств кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных.

4. Результаты выполненных исследований легли в основу «Исходных данных на проектирование производства метилхлорсиланов мощностью 40 000 тонн в год» и вошли в проектную документацию «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов».

Реализация результатов работы. Данная работа была выполнена на этапе подготовки Исходных Данных для проектирования нового производства метилхлорсиланов в г. Казани и последующего научного сопровождения при выполнении проектных работ.

Результаты выполненной работы вошли в Исходные Данные и в проектную документацию «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» ОАО «КЗСК-Силикон». Полученные результаты стали научным основанием для создания крупнотоннажного промышленного производства метилхлорсиланов мощностью 40 000 тонн в год. Реализация и внедрение результатов работы подтверждены актами (Приложение Г).

Апробация работы и публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в 1 докладе на конференции; опубликованы 10 работ в журналах, из них 3 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ; на основании проведённых исследований получены 2 патента Российской Федерации и выданы «Исходные Данные на проектирование производства».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и четырёх приложений. Диссертация изложена на 208 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков, 31 таблица, 4 приложения, библиография включает 89 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** рассмотрены существующие технологии производства и первичного разделения продуктов реакции прямого синтеза метилхлорсиланов. Обсуждены вопросы наличия и значимости данных по теплофизическим свойствам продуктов синтеза метилхлорсиланов для разработки промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. Рассмотрены вопросы применимости существующих методов определения параметров ПИД-регуляторов к решению конкретных инженерных задач с использованием пакетов моделирующих программ. Сформулированы задачи исследования.

Вторая глава посвящена вопросам прогнозирования теплофизических свойств и их температурных зависимостей применительно к кремнийорганическим соединениям. Для выполнения расчётов химико-технологических систем требуется знание теплофизических свойств и их температурных зависимостей для всех химических

компонентов. Базы данных пакетов моделирующих программ включают в себя только некоторые метилхлорсиланы с низкой температурой кипения (Приложение А). Для остальных продуктов (с температурой кипения выше 70 °С при атмосферном давлении) экспериментальные данные по всем необходимым для технологического расчёта теплофизическим свойствам для высококипящих метилхлорсиланов отсутствуют. Известные методы прогнозирования для многих теплофизических свойств чаще всего не обеспечивают достаточной точности расчёта (погрешность до 40% и выше), поскольку они разрабатывались для органических соединений и лишь ограниченно проверялись на применимость к кремнийорганическим соединениям. Расчёт конструкционных параметров технологического оборудования при использовании таких данных даёт недопустимо большую ошибку (заведомо более 5%).

Для выбора методов, подходящих для расчёта теплофизических свойств метилхлорсиланов, был выполнен сбор и анализ имеющихся литературных данных по свойствам высококипящих метилхлорсиланов (Приложение Б), проведена широкая проверка известных методов расчёта, определены оптимальные способы расчёта свойств кремнийорганических соединений (таблицы 1, 2).

Таблица 1. Точность расчёта теплофизических свойств кремнийорганических соединений (внесённые изменения: (1) определены или уточнены аддитивные вклады; (2) предложен новый порядок расчёта при отсутствии экспериментальных данных; (3) уточнены эмпирические уравнения для соединений кремния; (4) предложена новая расчётная формула, общая для интервала приведённых температур от 0,4 до 0,92)

свойство	выбранный метод	измене- ния	погреш- ность, %
критическое давление	аддитивный метод Лидерсена	(1)	3
критический объём			4
критическая температура	метод Лидерсена + уравнение Риделя	(2)	1...2
температура кипения (1 атм)			< 2 К
давление насыщенного пара	уравнение Риделя	(2)	1...2
плотность жидкости	метод Гана и Ямады	–	3...5
стандартная теплота образования	аддитивный расчёт по методу Бенсона	(1)	1...2
поверхностное натяжение	метод Брока и Бреда	–	4
теплота парообразования	корреляция Питцера	–	5
теплоёмкость идеального газа	аддитивная сумма вкладов связей	(1)	5...6
теплоёмкость жидкости	уравнению Роулинсона-Бонди	–	10
вязкость пара	соотношение Тодоса для полярных газов без водородной связи	(3)	1...3
вязкость жидкости	предложен новый метод расчёта	(4)	6...15
теплопроводность пара	метода Эйкена	–	6
теплопроводность жидкости	уравнение Риделя	(3)	15

Предложены рекомендации по выбору корректного значения плотности жидкости и температуры кипения вещества, в случае, если имеется несколько экспериментальных данных, значительно отличающихся друг от друга. Подготовлена схема расчёта любого теплофизического свойства вещества, необходимого для проведения химико-технологических расчётов, на основе данных единственного значения температуры кипения вещества известной структуры при известном давлении. Точность расчёта большинства теплофизических свойств не превышает 4.6% при отсутствии экспериментальных данных.

Таблица 2. Погрешность расчёта теплофизических свойств для диметилдихлорсилана (на основании одной точки $T_{кип}$ при 500 мм рт. ст. получены все необходимые свойства)

свойство	погрешность, %	свойство (при 20 °С)	погрешность, %
критическая температура, К	-0,05	поверхностное натяжение, Н/см	+0,05
критическое давление, кПа	-2,84	плотность жидкости, кг/м ³	-2,84
критический объём, см ³ /моль	-1,70	вязкость пара, Па·сек	+1,01
температура кипения при 1 атм, °С	+0,04 К	вязкость жидкости, Па·сек	-3,99
температура кипения при 2 атм, °С	+0,5 К	теплопроводность пара, Вт/м·К	+1,97
ацентрический фактор	- 2,09	теплопроводность жидкости, Вт/м·К	-9,16
теплота парообразования, ккал/моль	-3,23	теплоемкость идеального газа, кал/моль·К	+4,82
стандартная теплота образования, ккал/моль	+1,76	теплоемкость жидкости, кал/моль·К	+5,96

С использованием рассмотренных методов по предложенному в настоящей работе порядку расчёта были впервые рассчитаны температурные зависимости теплофизических свойств высококипящих метилхлорсиланов (Приложение В).

В **третьей главе** представлены результаты моделирования промышленной технологической схемы первичного разделения смеси реакционной смеси, хлористого метила и метилхлорсиланов, в статическом режиме.

Процесс получения метилхлорсиланов (МХС) из металлического кремния и газообразного хлористого метила (ХМ) является типичным процессом с положительной обратной связью (рисунок 1). На первой стадии процесса, в реакторе синтеза, образуется смесь МХС и непрореагировавшего ХМ, на второй стадии происходит выделение ХМ и

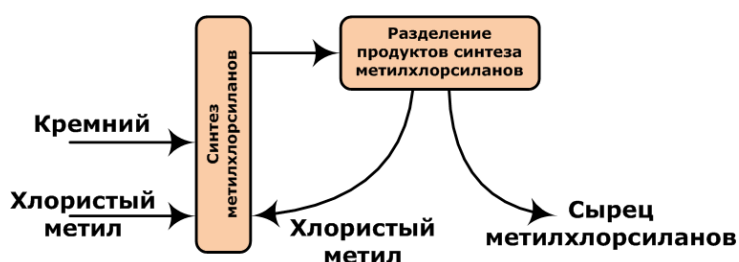


Рисунок 1. Блок-схема получения МХС.

возвращение его в реактор синтеза. Процесс синтеза МХС крайне чувствителен к условиям протекания реакции и к наличию примесей в ХМ. Любое изменение условий синтеза ведет к снижению конверсии ХМ и изменению производительности

реактора и состава МХС. В тоже время механизм процесса в настоящее время достоверно не известен и математических моделей, обладающих прогностическими свойствами, не разработано. Как следствие, к промышленной технологии получения МХС предъявляются повышенные требования по стабильности процесса разделения реакционной смеси в условиях переменного состава и количества смеси, поступающей на стадию разделения.

Существующая технология разделения реакционной смеси, покидающей реактор прямого синтеза МХС, предусматривает использование одной ректификационной колонны, для которой предусмотрено несколько тарелок питания, отвечающих различному составу поступающей на разделение смеси. Технология разработана в ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» и реализована в КНР (г. Тайджоу, пуск производства в 2006 году). При выполнении настоящей работы было выполнено моделирование (в статическом режиме) данной производственной стадии действующего производства. При моделировании статического режима был использован алгоритм Тиле-Геддеса. Расчёт ректификационной колонны проводился путём компьютерного моделирования массопередачи для многокомпонентной ректификации с учётом предварительно определённых параметров бинарного равновесия. Использовалась модель NRTL в трехпараметрической форме. Сравнение результатов моделирования и данных производства показало достаточно высокую точность моделирования (таблица 3).

Таблица 3. Сопоставление производственных данных и результатов моделирования одноколонной схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов

колонна	технологический параметр	производство	модель
колонна мокрой пылеочистки	температура куба, °С	104,3	104,4
	температура верха, °С	73,4	71,4
	количество кубовой жидкости, кг/час	62...94	82,3
колонна разделения хлористого метила (ХМ) и метилхлорсиланов (МХС)	содержание ХМ в питании, %масс	39,1	39,3
	температура куба, °С	134,1	134,5
	температура верха, °С	24,9	25,5
	содержание ХМ в кубовой жидкости, %масс	0,2...0,4	0,22
	содержание примесей в дистилляте, %масс	0,1...0,3	0,02

Данные производства и результаты моделирования показали неустойчивость состава дистиллята и кубовой жидкости при изменении состава питания: содержание примесей в дистилляте и кубовой жидкости начинает колебаться в противофазе, достигая 2...3%, что затрудняет дальнейшее разделение кубовой жидкости и ухудшает параметры работы реактора синтеза при возвращении в реактор ХМ нестабильного состава. Использование компримирования смеси и конденсации под давлением до 30 атм не достаточно для уменьшения выбросов ХМ.

По методике ОНД-86 была определена максимальная концентрация ХМ в абгазах процесса после стадии разделения, равная 0,031 %масс, при этом поступление ХМ в атмосферу не превышает предельно допустимых выбросов на условия размещения производства. Достижение данной степени очистки абгазов процесса осуществляется с помощью абсорбционной очистки, в качестве абсорбента используется сырец МХС, получаемый после первичного разделения реакционной смеси. Сравнение условий разделения показало (таблица 4), что при увеличении рециркулирующего потока МХС возможно провести абсорбционную очистку без компримирования, под давлением синтеза (1,8...3,0 атм).

Таблица 4. Требуемое содержание ХМ в орошении сырцом МХС и количество орошения для обеспечения заданной степени абсорбционной очистки абгазов синтеза.

давление, атм	ХМ в орошении, % _{масс}	количество орошения, кг/час	доля орошения от количества образующегося сырца МХС
1,0	0,0016	1101	0,22
1,8	0,0029	688	0,14
3	0,0049	452	0,09
5	0,0082	250	0,05
10	0,0165	133	0,027
30	0,0456	80	0,016

С целью обеспечения стабильности состава получаемых продуктов и уменьшения количества потерь ХМ с абгазами процесса при изменении состава и количества выходящей из реактора синтеза смеси была разработана комплексная схема

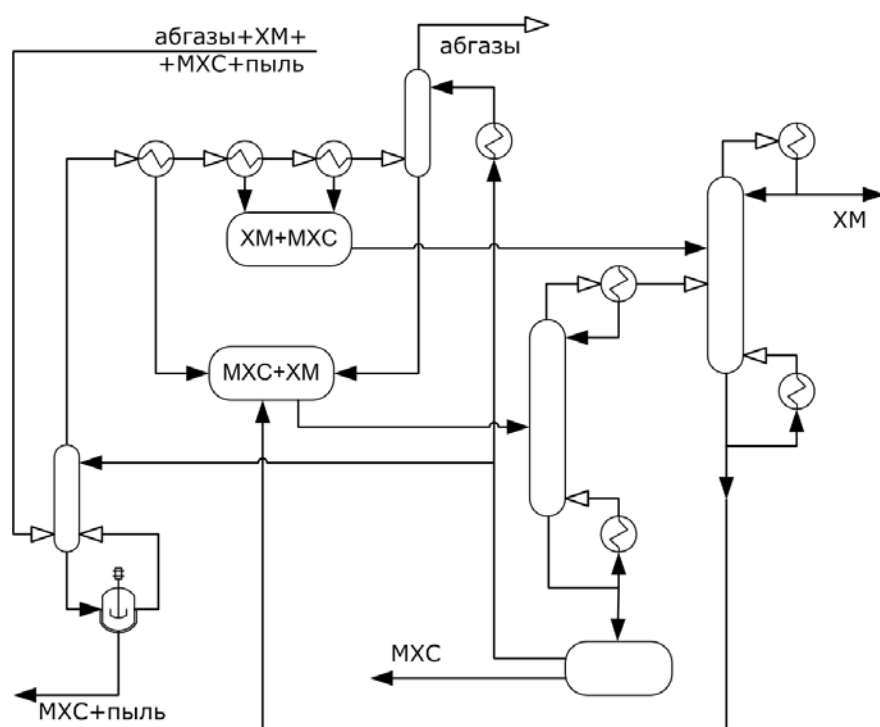


Рисунок 2. Блок-схема первичного разделения продуктов прямого синтеза МХС.

ректификации, включающая в себя дробную конденсацию с отдельным сбором конденсата и его дальнейшего разделения на двух ректификационных колоннах без промежуточной конденсации дистиллята первой колонны. В качестве критерия оптимальности использовались суммарные энергозатраты на ректификационное разделение смеси. Параметры колонного оборудования определялись исходя из условия обеспечения требований к

качеству дистиллята и кубовой жидкости. Анализ вариантов реализации отдельных технологических стадий и аппаратов позволил выбрать решения, наиболее оптимальные с точки зрения энергозатрат и практической реализуемости. На основе найденных решений синтезирована общая принципиальная технологическая схема первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов (рисунок 2), для которой разработана компьютерная модель, позволившая осуществить необходимые расчёты в статическом режиме, подтвердить работоспособность схемы при различных составе и количестве смеси, поступающей из реактора синтеза метилхлорсиланов и рассчитать габариты теплообменного и колонного оборудования с учетом технологических запасов.

Конденсация метилхлорсиланов проводится на нескольких последовательно установленных теплообменных аппаратах. Поскольку смесь продуктов реакции состоит из абгазов процесса (в основном водород и метан), хлористого метила ($T_{\text{кип}}$ равна минус 24,2 °С при атмосферном давлении) и продуктов реакции ($T_{\text{кип}}$ выше плюс 26,6 °С при атмосферном давлении для самого низкокипящего продукта, тетраметилсилана), состав конденсата первого (водяного) и последующих (рассольных) теплообменников, практически не зависит от соотношения между хлористым метилом и суммарным количеством метилхлорсиланов в поступающей на конденсацию смеси, а определяется температурой и давлением конденсации.

Разделение смеси на ректификационных колоннах (провальные тарелки для колонны выделения МХС и структурированная насадка для выделения ХМ) моделировалось с учётом массопередачи для многокомпонентной ректификации. Дистиллят колонны выделения сырца МХС конденсируют только в том объёме, который необходим для обеспечения орошения колонны. Остальной продукт в виде паров поступает в качестве питания на колонну выделения ХМ. Температура конденсации флегмы выбирается таким образом, чтобы содержание ХМ в не сконденсировавшемся продукте достаточно точно соответствовало содержанию ХМ в жидком питании колонны выделения ХМ. Отсутствие полной конденсации дистиллята позволяет уменьшить число единиц используемого оборудования и исключить возрастание энергозатрат, характерных для классической двухколонной схемы разделения с полной конденсацией дистиллята.

Было выполнено сравнение известного из литературы и реализованного в действующих промышленных производствах варианта первичного разделения смеси продуктов прямого синтеза на одноколонной схеме и вновь разработанного варианта двухколонной схемы. В качестве базы сравнения использовались результаты моделирования одноколонной схемы разделения ХМ и МХС при сопоставимой мощности производства по МХС. Показано, что при сопоставимых энергозатратах (таблица 5) суммарный объём колонн в двухколонной схеме в три раза меньше, чем для одноколонной схемы.

Таблица 5. Суммарные энергозатраты на разделение смеси ХМ и МХС различного состава для одноколонной и двухколонной схем (Гкал/ч).

Схема разделения		Содержание ХМ в исходной смеси, % _{масс}		
		40%	52%	76%
одноколонная	тарелка питания			
	10	1,125	1,348	–
	14	1,101	1,332	1,776
	18	–	1,327	1,768
двухколонная		1,238	1,470	1,878

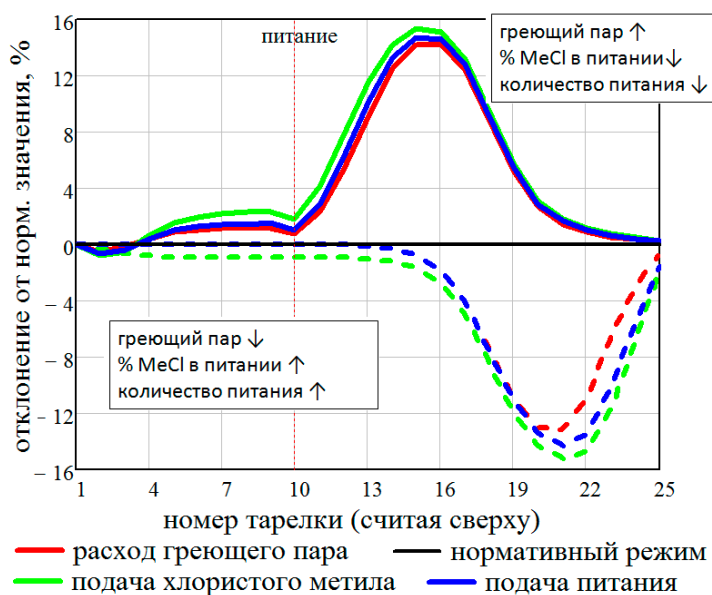


Рисунок 3. Зоны активных откликов температурного профиля колонны выделения МХС (отклонение, в %, от нормативной температуры, выраженной в градусах К).

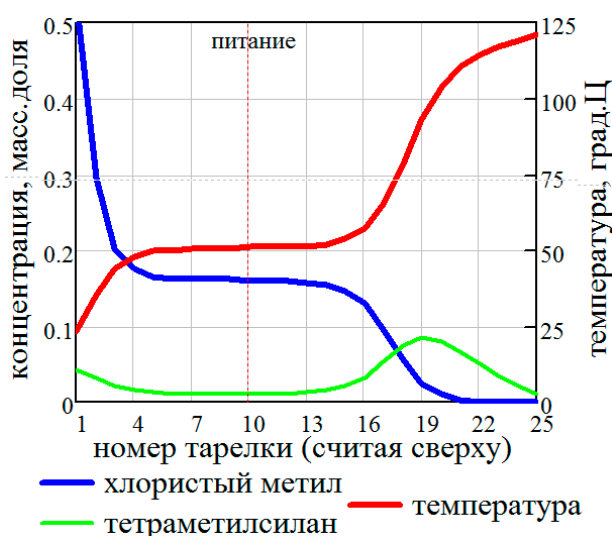


Рисунок 4. Температурный и концентрационный профили колонны выделения МХС (нормативный режим).

По результатам моделирования определены 26 точек контроля и управления технологическим процессом для разработанной схемы (рисунок 2). Для поиска контрольной тарелки для колонны выделения МХС были рассчитаны зоны активного отклика температурного профиля данной колонны при различных изменениях внешних параметров (рисунок 3). Всего определено две зоны активного отклика, из которых одна совпадает с областью локального возрастания концентрации тетраметилсилана, наиболее низкокипящего компонента сырца МХС (рисунок 4). В качестве контрольной тарелки была использована тарелка 19.

Для разработанной технологической схемы были определены параметры оборудования, технологических потоков и нормы технологического режима.

На основе технических решений, представленных в данной главе, были получены два патента Российской Федерации [7, 8].

Четвёртая глава касается вопросов динамического моделирования технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов с помощью пакета моделирующих программ.

С учётом результатов моделирования в статическом режиме, были подготовлены динамические компьютерные модели всех технологических схем, включающие в себя технологическое оборудование с реальными конструкционными параметрами и отражающие различные сочетания выбранных выше способов регулирования подачи пара в кипятильник колонны выделения МХС и подачи орошения на колонну абсорбции ХМ из абгазов процесса. Подготовленные схемы были использованы для анализа эффективности их работы в нестационарных режимах поступления смеси ХМ, МХС и абгазов после реактора синтеза МХС.

Динамическое моделирование осуществлялось путём численного решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ). Для решения жёсткой СОДУ, какой является модель технологической схемы, разработанной в главе 3 (рисунок 2) был использован неявный метод Эйлера.

Ранее (глава 3) были определены 26 точек контроля и управления технологическим процессом. В ходе подготовки динамических компьютерной модели (для каждого варианта организации технологических схем и способов управления технологическими параметрами) были определены параметры для 26 ПИД-регуляторов, из них 18 в составе восьми каскадных контуров регулирования (из них два многоуровневых). При анализе различных вариантов схем, при поиске оптимальных решений, при любых изменениях в схеме потоков или в конструктивных параметрах оборудования, большинство ПИД-регуляторов необходимо переопределять заново. С целью оперативного подбора параметров всех ПИД-регуляторов моделируемых вариантов была подготовлена методика, позволяющая с минимальными трудозатратами средствами рассчитать необходимые значения РВ (зона пропорциональности, величина обратная коэффициенту усиления), T_i и T_d [4].

В соответствии с разработанной методикой для классического ПИД-регулятора (где P_{out} и P_0 – выходной и стационарный сигналы регулятора; $P_{out} = P_0 + \frac{100}{PB} error + \frac{100}{PB} \frac{1}{T_i} \int (error) dt + \frac{100}{PB} T_d \frac{d(error)}{dt}$ РВ – зона пропорциональности, или предел пропорциональности (аббревиатура от Proportional Band); T_i и T_d – постоянные интегрирования и дифференцирования; error – ошибка), предел пропорциональности РВ определяется по соотношению амплитуд регулируемой величины и управляющего воздействия:

$$PB = 100 \cdot \frac{\Delta(\text{регулируемая_величина})}{\Delta(\text{управляющее_воздействие})} \quad \Delta = \frac{(\text{макс, мА} - \text{мин, мА})}{(\text{макс, абс} - \text{мин, абс})} \cdot (\text{амплитуда, абс})$$

где Δ – амплитуда, выраженная в относительных величинах; макс, мА и мин, мА – максимально и минимально возможные значения сигнала, мА; макс, абс и мин, абс –

максимальное и минимальное измеряемые значение параметра, в абсолютных величинах; *амплитуда, абс* – амплитуда колебаний параметра, в абсолютных величинах.

Ключевая особенность метода – для определения амплитуд используется анализ колебаний соответствующих параметров, получаемых непосредственно в ходе динамического моделирования. В отличие от классических методов, это могут быть как расходящиеся колебания, так и колебания, обусловленные физическими ограничениями системы (например, пропускной способностью клапана). Результатом использования метода является возможность в течении короткого времени получить все необходимые параметры ПИД-регуляторов компьютерной динамической модели. Разработанный метод позволяет решать задачу расчёта параметров различных ПИД-регуляторов, в том числе для каскадных многоуровневых и многосвязных схем регулирования, входящих в состав технологических схем с рецикловыми потоками. С помощью данного метода были рассчитаны все ПИД-регуляторы, использованные в ходе динамического моделирования процесса первичного разделения продуктов прямого синтеза МХС.

В ходе анализа различных динамических моделей было найдено, что для созданной технологической схемы (рисунок 2) наиболее сложными для управления являются колонны абсорбции и выделения МХС. Для каждой из этих колонн в режиме динамического моделирования были проанализированы различные варианты схем управления (рисунки 5, 6). Для каждого варианта, определялись параметры каждого ПИД-регулятора и полученные данные использовались в ходе динамического моделирования технологической схемы (для регулирования подачи греющего пара в кипятильник колонны выделения МХС: таблица 6).

Результаты динамического моделирования работы колонны абсорбции показали, что наиболее оптимальным способом регулирования подачи орошения является многоуровневая каскадная схема (рисунок 5, вариант В). Только данный вариант позволяет исключить сверхнормативные выбросы ХМ и обеспечить стабильное поддержание температуры контрольного сечения при резких изменениях количества и состава абгазов синтеза, поступающих на колонну абсорбции (рисунок 7).

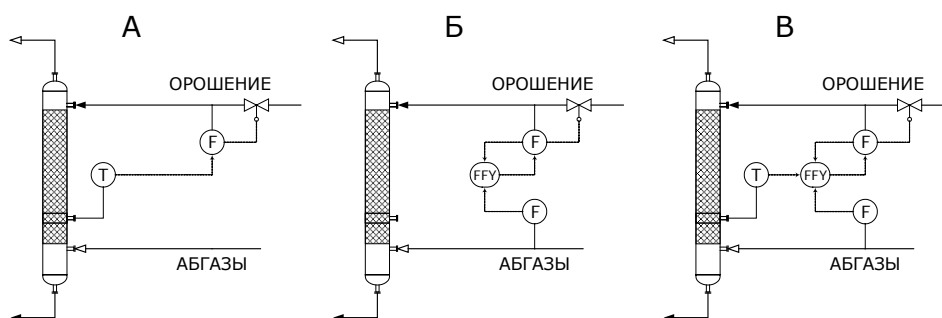


Рисунок 5. Регулирование подачи орошения на колонну абсорбции ХМ с коррекцией по: **А.** температуре контрольного сечения; **Б.** заданному соотношению расходов орошения и абгазов, поступающих в колонну; **В.** соотношению расходов орошения и абгазов с дополнительной коррекцией по температуре контрольного сечения.

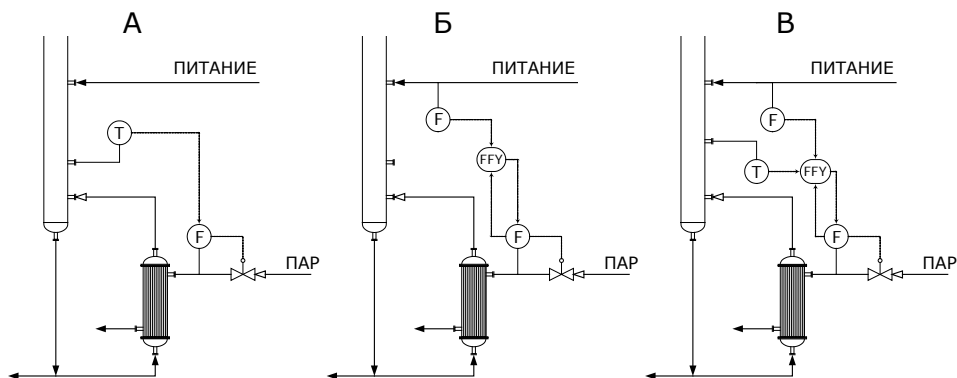


Рисунок 6. Регулирование подачи греющего пара в кипятильник колонны выделения МХС с коррекцией по: **А.** температуре контрольной тарелки; **Б.** заданному соотношению расходов питания и греющего пара; **В.** соотношению расходов питания и греющего пара с дополнительной коррекцией по температуре контрольной тарелки.

Таблица 6. Параметры ПИД-регуляторов для различных вариантов регулирования подачи греющего пара в кипятильник колонны выделения МХС (рисунок 6).

вариант	регулятор (параметр)	P_o	PВ	T_i	T_d
А.	расход пара	14,45	217	0,26	0,03
	температура	7,26	340	5	1
Б.	расход пара	14,45	217	0,26	0,03
	расход питания	16,6	217,5	0,14	0,06
	соотношение расходов	«расход питания/12,64»			
В.	расход пара	14,45	217	0,26	0,03
	расход питания	16,6	217,5	0,14	0,06
	температура	7,26	380	3	0,3
	соотношение расходов	7,7	150	0,7	0,07

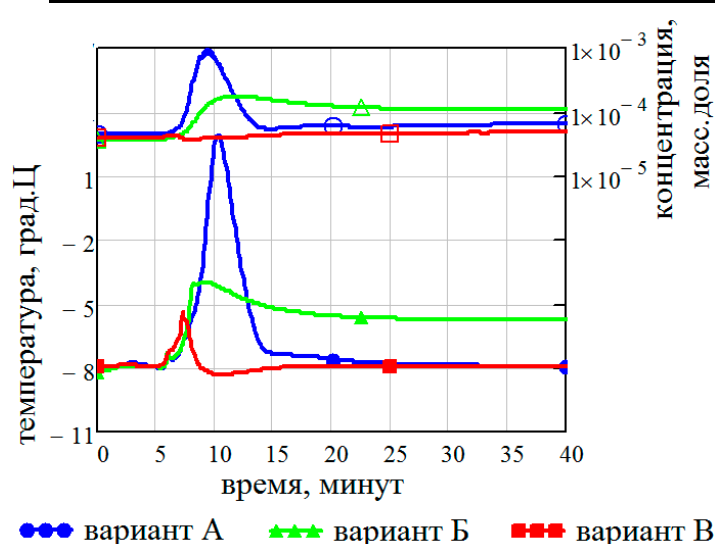


Рисунок 7. Отклик температуры контрольного сечения и содержания хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции на двукратное увеличение количества абгазов (рисунок 5).

Конверсия ХМ в реакторе синтеза МХС не является постоянной. Для различных вариантов колебаний состава и количества смеси, выходящей из реактора синтеза, была изучена ответная реакция системы разделения ХМ и МХС. Период собственных колебаний для наиболее инерционных элементов системы составляет 500...700 минут. Для выявления резонансных эффектов был рассмотрен режим гармонических колебаний параметров входного потока с периодом 600 минут. Содержание ХМ в смеси меняется от

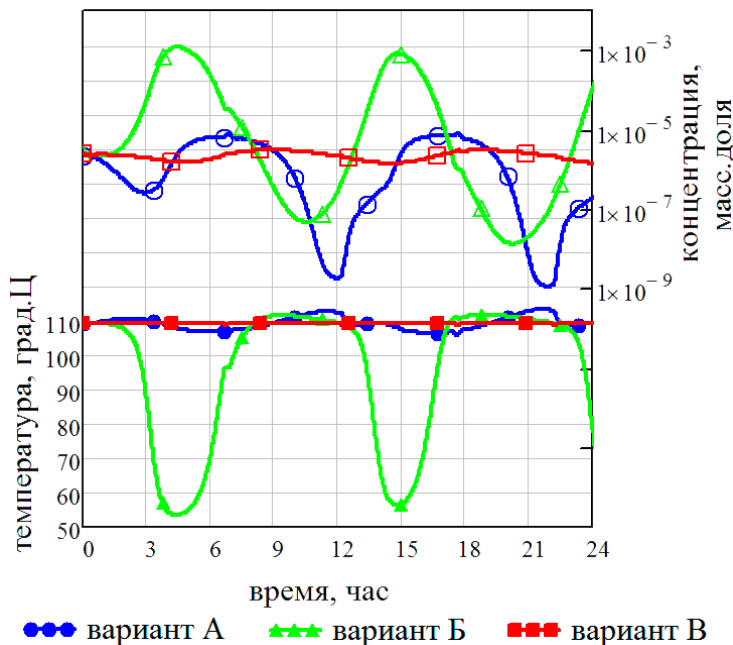


Рисунок 8. Температура контрольной тарелки колонны выделения МХС и содержание ХМ в сырце МХС в зависимости от регулирования подачи греющего пара в кипятильник колонны при гармонических колебаниях содержания ХМ в исходной смеси (рисунок 6).

регулирования на изменения входных параметров потоков в условиях, приближённых к реальности, был рассмотрен случай, когда количество основных компонентов смеси меняется во времени независимо один от другого с последующим выходом на новый, отличный от начального состав. При этом независимо друг от друга изменяются содержание ХМ в исходной смеси (от 48 до 58% масс), температура кипения сырца МХС (от 119 до 123 °C) и количество выходящей из реактора синтеза смеси (от 10250 до 12250 кг/ч). Результаты моделирования показали, что при использовании многоуровневой каскадной схемы управления подачей греющего пара (рисунок 6, вариант В), в отличие от остальных вариантов, содержание ХМ в сырце МХС и температура контрольной тарелки остаются практически постоянными.

Всего для созданной динамической модели первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов были рассмотрены различные режимы изменения входных параметров, связанные с изменениями различного характера как состава, так и количества поступающей на разделение смеси. Во всех случаях созданная технологическая схема с системой управления процессом обеспечивает удовлетворительное соблюдение норм технологического режима (таблица 7).

На основании выполненных расчётов с использованием созданной динамической компьютерной модели разработана промышленная технология первичного разделения продуктов прямого синтеза МХС. Результаты расчёта вошли в состав «Исходных

62,5 до 40%. Результаты динамического моделирования показали, что содержание ХМ после колонны выделения ХМ и состав абгазов синтеза после колонны абсорбции остаются стабильными. Для колонны выделения МХС стабильная работа возможна только при использовании многоуровневой каскадной схемы (рисунок 6, вариант В). При этом температура контрольной тарелки меняется на $\pm 0,1$ градус от заданного значения, содержание ХМ меняется на ± 2 ppm от среднего значения (рисунок 8).

Для реального реактора синтеза МХС колебания конверсии ХМ не происходят строго гармонически. С целью изучения отклика схемы

Данных для проектирования производства МХС мощностью 40000 тонн в год», на основании которых разработан рабочий проект данного производства и ведётся строительство завода в г. Казани.

Таблица 7. Соблюдение норм технологического режима при различных изменениях параметров входного потока. (здесь (1) t контрольной тарелки колонны выделения МХС; (2) содержание ХМ в абгазах после абсорбции; (3) содержание ХМ в сырце МХС; (4) содержание примесей в ХМ)

описание режима поступления смеси на разделение	(1), °С	(2), ppm	(3), ppm	(4), ppm
Нормативное значение	109,0	20	3,0	2,0
максимальное отклонение от нормативного значения				
Двукратный всплеск количества абгазов	±0,03	+10	+1,5	±0,5
Переход количества абгазов скачком на новый режим (четырёхкратное увеличение)	+0,11	+20	+2,0	±0,5
Гармонические колебания состава с резонансной частотой	+0,14...-0,34	±1	±1,0	+6,0
Хаотичные колебания состава исходной смеси (состава и количества всех компонентов)	±0,10	+20	+0,1	+3,5
Резкое, на 22%, снижение подачи исходной смеси на разделение (падение мощности)	-0,08	+10	+0,2	+0,5
Изменение состава продуктов реакции (с изменением теплоты испарения и температуры кипения смеси МХС)	±0,05	-8	-0,5	±0,2

В **Приложении** вынесены дополнительные материалы, а именно:

Приложение А Теплофизические свойства основных продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов; **Приложение Б** Теплофизические свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (экспериментальные данные, библиография 59 источников); **Приложение В** Теплофизические свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (расчётные зависимости); **Приложение Г** Положительное Заключение ГосЭкспертизы № 692-13/ГГЭ-8208/03 от 22.08.2013 года, номер в Реестре 00-1-4-3201-13.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнен анализ существующих технологических решений стадии первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. Показана необходимость разработки собственной конкурентно способной промышленной технологии для создания на её основе производства метилхлорсиланов.
2. Выполнен сбор и анализ литературных данных по теплофизическим свойствам высококипящих метилхлорсиланов. Разработана расчётная схема, в соответствии с которой для получения всех теплофизических свойств вещества достаточно иметь одно экспериментальное значение температуры кипения вещества при точно определённом давлении. Рассчитаны коэффициенты уравнений температурных зависимостей теплофизических свойств для шестнадцати высококипящих

метилхлорсиланов и хлорсиланов.

3. Для технологической стадии первичного разделения продуктов синтеза разработано новое техническое решение, позволяющее обеспечить стабильность состава получаемых продуктов при переменном составе и количестве исходной смеси и в три раза сократить объем колонного оборудования. Разработана компьютерная модель технологической схемы.
4. Разработан метод, применимый в моделирующих программах, позволяющий оперативно определять настройки классического ПИД-регулятора в многоуровневых и многосвязных каскадных схемах регулирования любого уровня сложности.
5. Разработана динамическая компьютерная модель технологической схемы первичного разделения хлористого метила и метилхлорсиланов и создана схема автоматического регулирования процесса, позволяющая при любых изменениях и колебаниях параметров входного потока обеспечить получение продуктов заданного качества. Продемонстрирована эффективность и необходимость практического применения динамического моделирования химико-технологических систем.
6. Разработана промышленная технологическая схема первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. Результаты работы легли в основу «Исходных данных на проектирование производства метилхлорсиланов мощностью 40 000 тонн в год». На проектную документацию «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» получено Положительное Заключение Государственной Экспертизы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

В научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М., Гартман Т.Н. / Влияние методов расчета плотности жидкой фазы при моделировании процесса непрерывной ректификации кремнийорганических соединений. // Химическая промышленность сегодня, 2015. - № 4, - стр. 43-55
2. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Гартман Т.Н. / Применение компьютерного моделирования для разработки технологии выделения хлористого метила из продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов // Химическая технология.– 2015. – т. 16. – № 11. – стр. 694-702
3. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Гартман Т.Н./Метод определения параметров ПИД-регуляторов при моделировании химико-технологических систем с применением симулятора ChemCAD//Автоматизация и современные технологии.–2015.–№ 11.–с.27-33

Материалы конференций:

4. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Прогнозирование свойств кремнийорганических соединений. // XII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва, 25-27

сентября 2013 г., Сборник тезисов докладов. – С-44.

Патенты РФ:

5. Способ очистки абгазов от хлористого метила: пат 2470697 Рос. Федерация № 2011106119/04, заявл. 18.02.2011, опубл. 27.08.2012, Бюл. № 36
6. Способ разделения смеси метилхлорсиланов и хлористого метила: пат 2486193 Рос. Федерация № 2012116581/04, заявл. 25.04.2012, опубл. 27.06.2013, Бюл. № 18

Публикации в других изданиях:

7. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. Расчет теплоемкости жидкости и пара метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: <http://www.science-education.ru/121-19150> (дата обращения: 19.05.2015)
8. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Гартман Т.Н. Динамическое моделирование ректификационного разделения смеси метилхлорсиланов и хлористого метила с выбором оптимальной схемы управления технологическим процессом // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/129-21794> (дата обращения: 25.09.2015)
9. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Расчет вязкости жидкости при отсутствии экспериментальных данных. // Энциклопедия инженера-химика, 2013. - № 10, – стр. 23-32
10. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Расчет теплопроводности жидкости и пара метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных. // Энциклопедия инженера-химика, 2014. - № 11, – стр. 33-38
11. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Расчет вязкости пара метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных. // Энциклопедия инженера-химика, 2014. - № 12, – стр. 28-31
12. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Расчет стандартной теплоты образования высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. // Энциклопедия инженера-химика, 2015 г. № 3, – стр. 2-7
13. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Расчет критических параметров и температурной зависимости давления насыщенных паров метилхлорсиланов и хлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных. // Энциклопедия инженера-химика, 2015. - № 4,

БЛАГОДАРНОСТИ. Автор считает своим долгом выразить признательность главному инженеру ОАО «КЗСК-Силикон» Филатову А.П. за рекомендации, оказавшие существенное влияние на результат работы, и начальнику лаборатории промышленного производства кремнийорганических мономеров ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» к.х.н. Ендовину Ю.П. за постоянное внимание к работе и помощь, оказанную при написании кандидатской диссертации.