

Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное общество  
«Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-  
исследовательский институт химии и технологии элементоорганических  
соединений»

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Перерва Олег Валентинович**

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

05.17.04 Технология органических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

д. т. н. Гартман Т. Н.

**Москва – 2015 год**

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СРЕДСТВА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ .....</b>	<b>9</b>
1.1 Существующие технологии первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов .....	11
1.2 Теплофизические свойства продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.....	17
1.3 Компьютерное моделирование химико-технологических схем.....	21
1.4 Системы автоматического управления технологическими процессами.....	24
1.5 Постановка задачи исследования .....	31
Выводы по главе 1 .....	34
<b>ГЛАВА 2 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ .....</b>	<b>36</b>
2.1 Критические параметры метилхлорсиланов .....	37
2.2 Парахор.....	39
2.3 Температура кипения при атмосферном давлении .....	41
2.4 Температурная зависимость давления насыщенного пара.....	45
2.5 Ацентрический фактор .....	46
2.6 Плотность жидкости.....	46
2.7 Стандартная теплота образования идеального газа.....	49
2.8 Поверхностное натяжение .....	54
2.9 Теплота парообразования .....	56
2.10 Параметр растворимости.....	58
2.11 Теплоёмкость идеального газа .....	58
2.12 Теплоёмкость жидкости .....	60
2.13 Вязкость пара .....	62
2.14 Вязкость жидкости.....	65
2.15 Теплопроводность пара .....	73
2.16 Теплопроводность жидкости .....	77
2.17 Комплексная проверка точности прогнозирования .....	80
Выводы по главе 2 .....	82
<b>ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ ПУТЁМ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.....</b>	<b>84</b>
3.1 Процесс прямого синтеза метилхлорсиланов .....	84

3.2	ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА ИЗ АБГАЗОВ СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ .....	90
3.3	РАЗДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА И МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ .....	94
3.4	МОКРАЯ ПЫЛЕОЧИСТКА .....	103
3.5	СХЕМА ПЕРВИЧНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ .....	107
	Выводы по главе 3 .....	113
<b>ГЛАВА 4 ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СХЕМЫ ПЕРВИЧНОГО</b>		
<b>РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ.....114</b>		
4.1	СХЕМА УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ.....	116
4.2	МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМОВ РАБОТЫ МНОГОКОНТУРНЫХ КАСКАДНЫХ СХЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА .....	125
4.3	МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПИД-РЕГУЛЯТОРОВ .....	139
4.4	ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРВИЧНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ .....	144
	Выводы по главе 4 .....	145
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>147</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>		<b>149</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>		<b>155</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....</b>		<b>171</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В.....</b>		<b>188</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....</b>		<b>204</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящее время нет ни одной отрасли промышленности, как гражданского, так и военного назначения, в которой не использовались бы кремнийорганические продукты. Для многих отраслей промышленности само их существование на современном технологическом уровне зависит от обеспеченности необходимыми кремнийорганическими продуктами (например, материалы для радиоэлектроники, компоненты аэрокосмических технологий, высокотехнологичные медицинские процедуры, ряд продуктов военного назначения и прочее). Сырьем для получения кремнийорганических продуктов являются первичные кремнийорганические полимеры (силиконы). Развитие кремнийорганической отрасли в мире идет быстрыми темпами (мощность всех производств по силиконам возросла с 150 тыс.тонн в год в 1985 году до 2000 тыс.тонн в год в 2010 году).

Метилхлорсиланы получают путём взаимодействия металлического кремния и газообразного хлористого метила при повышенных температурах и давлении. Получаемая смесь различных метилхлорсиланов и непрореагировавшего хлористого метила далее подвергается разделению на товарные продукты в многостадийном процессе. На первом этапе стадии разделения из продуктов реакции выделяют жидкие, газообразные и твердые отходы производства и проводят отделение непрореагировавшего хлористого метила от смеси собственно метилхлорсиланов.

Современные мировые тенденции развития в области синтеза кремнийорганических мономеров направлены на снижение себестоимости и энергоемкости производства, уменьшение потерь ценных продуктов с отходами производства и повышения экологической безопасности производства. Наибольшие затраты в виде энергоресурсов и оборудования приходятся на стадию разделения продуктов синтеза. Однако данная стадия в литературе описана только на уровне технологии 80-х годов 20-ого столетия.

Рост потребности российской промышленности в кремнийорганических продуктах, а также требование обеспечения сырьевой безопасности, стимулировали процесс восстановления кремнийорганической подотрасли. В настоящее время планируется построить завод полного цикла по производству кремнийорганических полимеров, начиная от металлического кремния и заканчивая товарной полимерной продукцией.

В связи с этим, проведение научных исследований, направленных на создание высокоэффективного производства метилхлорсиланов, отвечающего современным требованиям экономики, в настоящее время является актуальной задачей.

**Научная задача** настоящих исследований состоит в методологической подготовке к динамическому моделированию химико-технологического процесса первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов с помощью программного обеспечения для исследования технологических параметров и подготовке обоснованных методов прогнозирования теплофизических свойств продуктов синтеза метилхлорсиланов, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Решение данных научных задач необходимо для создания промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.

**Объект исследования:** технологии первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, программные комплексы для моделирования химико-технологических систем.

**Предмет исследования:** программное обеспечение для анализа технологических процессов, численное динамическое моделирование технологических процессов, методы прогнозирования теплофизических свойств индивидуальных соединений.

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

**Задачи исследований.** Для достижения поставленной цели в работе сформулированы и решены следующие задачи:

1. Проанализировать имеющиеся литературные данные о свойствах продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая высококипящие соединения. Рассмотреть существующие программные комплексы, предназначенные для построения технологических схем промышленных производств, и выбрать наиболее оптимальный для достижения поставленной цели, 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.

**Методы исследований.** Для решения поставленных задач в работе использовались методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии и методы системного проектирования химико-технологических процессов.

**Научная новизна** проведенных исследований 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 численном моделировании технологической схемы.

4. Сформирована группа методов прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств высококипящих кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных. Для определения критических параметров вещества и температурных зависимостей давления насыщенных паров, плотности жидкости, вязкости жидкости и пара, теплоемкости жидкости и пара, теплопроводности жидкости и пара достаточно знать одно значение температуры кипения вещества при точно определённом давлении.

**Обоснованность** разработанной технологической схемы предопределяется использованием современных методов системного проектирования химико-технологических

процессов и подтверждается результатами численного моделирования технологической схемы. Обоснованность выдвинутых теоретических положений прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств определяется использованием общепринятых закономерностей, фундаментальных законов математики, химии, выбором теоретически обоснованных численных методов и подтверждается проверкой применимости выдвинутых положений к веществам, теплофизические свойства которых хорошо известны.

**Достоверность** полученных результатов и выводов обеспечивается корректным использованием математического аппарата, методов процессов аппаратов химической технологии и подтверждается согласием результатов, полученных на основе разработанных моделей, с данными, полученными другими исследователями.

**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 моделировании с использованием пакетов моделирующих программ.

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». На основе разработанной проектной документации осуществляется строительство производства метилхлорсиланов в г. Казани (пуск запланирован в 2016 году).

**Реализация результатов исследований.** Основные результаты работы использованы: в научно-исследовательских и проектно-исследовательских работах.

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 выполненных исследований 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 Положительное Заключение Государственной Экспертизы № 692-13/ГГЭ-8208/03 от 22.08.2013 года, номер в Реестре 00-1-4-3201-13).

**Апробация работы и публикации.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференции: XII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва, 25-27 сентября 2013 г. Результаты диссертационной работы изложены в 1 докладе на конференциях, 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».

**Личный вклад автора:**

- постановка задач, обоснование методов и направлений исследований;
- разработка промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов;
- разработка инженерного метода оперативного определения параметров ПИД-регуляторов, применимого при выполнении численного динамического моделирования технологического процесса;
- разработка методов прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств кремнийорганических соединений (метилхлорсиланов) при отсутствии экспериментальных данных;
- использование полученных результатов при подготовке Исходных Данных на проектирование нового крупнотоннажного промышленного производства метилхлорсиланов;

**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.

## ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СРЕДСТВА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

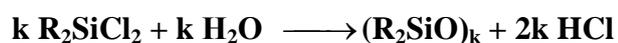
Современный мир невозможно представить без кремнийорганических соединений. Практически ни одна отрасль техники и ни одна область деятельности человека не обходится без применения органосилоксановых полимеров (силиконов, в англоязычной литературе). Данный класс веществ, не встречающийся в природе и впервые созданный человеком искусственно (в конце XIX века), систематически начал изучаться относительно недавно. Значительный объём работ, посвящённых изучению синтеза и свойств силиконов, был выполнен в СССР. Десятилетним итогом этих работ стала докторская диссертация К.А. Андрианова «Исследование в области кремнийорганических полимеров», защищённая в 1945 году. Начиная с этого момента кремнийорганические полимеры обрели научно обоснованные практические перспективы применения. Возникла необходимость создания производственной и сырьевой базы.

Химико-технологическая основа для создания необходимой сырьевой базы производства силиконов была заложена американским химиком Юджином Роховым, который в 1941 году первым запатентовал эффективный метод катализа реакции органохлоридов и металлического кремния [1, 2]:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n = 0÷4, m = 0÷1.

В результате этой реакции образуются органохлорсиланы, далее используемые как мономеры для получения кремнийорганических полимеров:



где k может принимать значения от единиц до десятков тысяч.

Основным мономером, используемым для получения силиконов, является диметилдихлорсилан. Метильными кремнийорганическими полимерами в настоящее время является более 90% от всей выпускаемой кремнийорганической продукции. Суммарная мощность всех производств метилхлорсиланов в мире в 2010 году превышала 2 000 000 тонн в год, причём пределы роста к настоящему времени не достигнуты.

Особую значимость кремнийорганическим полимерам придает уникальный комплекс их свойств. Это высокая температурная стабильность (известны силиконы, стабильные при 400°С и выше), возможность работы при низких температурах (известны кремнийорганические

жидкости, не меняющие своих свойств при температурах ниже, чем минус 40°C), высокая радиационная стойкость, высокая биологическая инертность, гидрофобность, и многие другие. Именно совокупность свойств кремнийорганических полимеров обуславливает постоянно растущие потребности в данных продуктах.

Поскольку кремнийорганические соединения не встречаются в природе в естественном виде, для их получения приходится использовать многостадийный процесс, начинающийся от песка и заканчивающийся товарными силиконами. В целом, от добычи природного сырья до товарной продукции, можно условно выделить следующие стадии:

1. Добыча кварцевого песка
2. Восстановление кварцевого песка углём до металлического кремния
3. Получение метилхлорсиланов из хлористого метила и металлического кремния
4. Выделение товарных метилхлорсиланов и очистка их от примесей
5. Получение продукта гидролиза метилхлорсиланов
6. Проведение деполимеризации продуктов гидролиза и получение базовых кремнийорганических полимеров (деполимеризата)
7. Получение товарных силиконов с различными свойствами и предназначенных для различных видов применения

Наиболее значимыми стадиями, с точки зрения высоких удельных энергозатрат и количества отходов, являются синтез и выделение товарных метилхлорсиланов.

При синтезе метилхлорсиланов из реактора синтеза выходит смесь продуктов, имеющая температуру более 250°C и состоящая из:

- четырёх метилхлорсиланов, являющихся основными товарными продуктами (диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, триметилхлорсилан и метилдихлорсилан);
- легкокипящих примесей (тетраметилсилан, трихлорсилан, тетрахлорсилан и диметилхлорсилан);
- высококипящих примесей (более пятнадцати идентифицированных соединений с температурами кипения до 200°C)
- органических микропримесей (более 25 идентифицированных соединений в количествах от десятых процента до нескольких ppm);
- абгазов процесса (в основном метан и водород);
- пыль контактной массы, уносимая из реактора (кремний, катализатор процесса, примеси кремния, сконцентрированные после выработки собственно кремния, продукты хлорирования примесей кремния и катализатора – соли металлов);

- непрореагировавший хлористый метил (исходное сырье, подлежащее выделению, очистке и возврату в процесс синтеза; конверсия хлористого метила за один проход через реактор синтеза составляет обычно не более 40-45%<sub>масс</sub>).

Разделение данной смеси является многостадийным процессом, разделяемым обычно на два этапа. На первом этапе выходящую из реактора пылегазовую смесь подвергают первичному разделению. При этом выделяют абгазы процесса, шлам (твердые продукты и соли, суспендированные в части высококипящих продуктов), возвратный хлористый метил и собственно метилхлорсиланы. Второй этап разделения продуктов синтеза заключается в многостадийном ректификационном разделении метилхлорсиланов, выделении и очистке товарных продуктов.

В настоящей главе рассмотрены существующие промышленные технологии первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов. Отмечено отсутствие необходимых экспериментальных данных по теплофизическим свойствам ряда продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. Также рассмотрены современные программные продукты, предназначенные для компьютерного моделирования химико-технологических систем, включая средства управления, и методы определения параметров ПИД-регуляторов.

### **1.1 Существующие технологии первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов**

Получение метилхлорсиланов из металлического кремния и хлористого метила возможно осуществлять в реакторах разного типа. Общим для всех вариантов осуществления синтеза является высокая температура процесса (более 200 °С, обычно 280...320 °С), повышенное давление (до 0,6 МПа(изб), обычно 0,2...0,3 МПа(изб) по верху реактора) и сложный состав выходящей из реактора смеси [3].

В промышленности, начиная с самых первых производств 1950-х годов, использовали технологию с полной конденсацией и последующим разделением смеси хлористого метила и метилхлорсиланов (Рисунок 1). После пылеочистки смесь подвергалась конденсации на двух (позднее трёх) последовательно расположенных конденсаторах (оборотная вода, рассол от минус 10 до минус 15 °С и рассол от минус 25 до минус 35 °С), конденсат собирался в одной ёмкости и далее направлялся на колонну выделения хлористого метила. Данная технология применялась повсеместно до конца 70-х годов XX века и вошла как основная схема первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов во все учебники и монографии, в том числе издающиеся до сих пор [2, 3, 4]. Этот способ наиболее прост и требует малого числа единиц

оборудования. Основных недостатков у метода было два: большие потери хлористого метила с абгазами процесса, и сложность регулирования режима работы ректификационной колонны разделения хлористого метила и метилхлорсиланов.

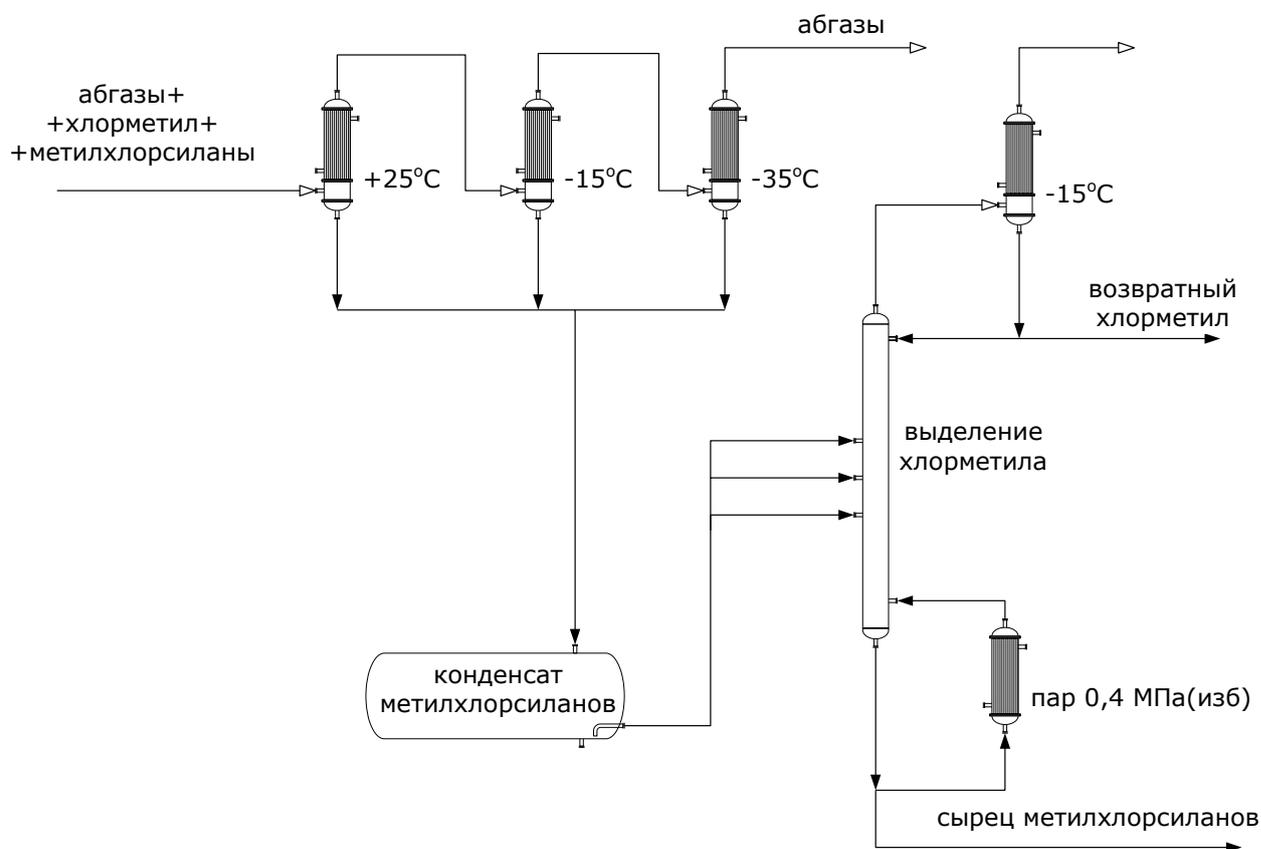


Рисунок 1. Принципиальная промышленная схема выделения хлористого метила (общемировая до первой половины 1980-х годов, на территории СССР до конца 1990-х годов).

Сложности регулирования процесса, представленного на Рисунке 1, обуславливаются тем, что состав продуктов реакции, в том числе и конверсия хлористого метила, не являются постоянной величиной в синтезе метилхлорсиланов. Изменения состава выходящей из реактора смеси происходят непрерывно по мере протекания процесса. Причин этих изменений столь много (влияние качества сырья, подгрузки кремния в реактор, количества и состава катализатора, температуры гетерогенного топочимического процесса, изменения гидродинамических условий в реакторе синтеза и многое другое), что ни стабилизировать протекание процесса синтеза, ни спрогнозировать с достаточной точностью результаты синтеза не возможно до сих пор. Как следствие, возникают колебания содержания хлористого метила в кубовом продукте и метилхлорсиланов в дистилляте в достаточно широких пределах (от 1 до 5% масс). Тем не менее, на тот момент времени данная технология вполне устраивала

производителей. Объёмы производства были невелики и, следовательно, потери сырья и продуктов в абсолютном выражении были незначительны.

В СССР изменения начались в конце 60-х годов, когда при повышении производственных мощностей стали актуальными вопросы снижения себестоимости. В первую очередь потребовалось снизить потери хлористого метила с абгазами процесса. Известно два основных технических решения по снижению потерь хлористого метила с абгазами: проведение конденсации под высоким давлением (используется компримирование абгазов синтеза) и проведение абсорбционного улавливания хлористого метила из абгазов.

Адсорбция хлористого метила обычно осуществлялась на отдельном технологическом узле по классической схеме: адсорбция-десорбция с циркулирующим по замкнутому контуру абсорбентом. В качестве абсорбента чаще всего применялся хлористый бензол или метильные кубовые остатки [4, 5] (смесь высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов). Основным недостатком данного способа улавливания хлористого метила – значительное количество дополнительного оборудования и существенные энергозатраты на стадии десорбции хлористого метила. Кроме того, использование в качестве абсорбента веществ, не являющихся продуктами прямого синтеза метилхлорсиланов, приводит к тому, что они загрязняют продукты синтеза и осложняют выделение товарных метилхлорсиланов.

Начиная с конца 70-х годов технологии абсорбции хлористого метила изменялись в направлении исключения сторонних веществ в качестве абсорбента и сокращения количества оборудования за счёт более тесного интегрирования стадий абсорбции хлористого метила из абгазов синтеза и разделения смеси метилхлорсиланов и хлористого метила. Например, предлагалось абсорбцию хлористого метила проводить высококипящими продуктами синтеза (метильными кубами) или одним из продуктов синтеза (или диметилдихлорсиланом, или метилтрихлорсиланом, или их смесью) [6]. Абсорбент с уловленным хлористым метилом поступал на разделение в отдельную колонну десорбции.

На практике, разработки по снижению выбросов хлористого метила в полном объёме в СССР осуществлены не были, поскольку для существовавших на тот момент производств малой мощности (менее 8 000 тонн в год) данная стадия является экономически не оправданной (в условиях отсутствия на тот момент достаточно строгих экологических требований), а ввод в строй производств мощностью 25 000 тонн в год и выше, планировавшийся на период 1985-2000 годы, не был осуществлён ввиду смены социального строя и прекращения существования СССР.

Впервые комплексные решения, разработанные в ГНИИХТЭОС к 2001 году (компримирование + абсорбция), были реализованы при создании производства в КНР (компания Мэйлань, г. Тайджоу, пуск в 2006 году).

Данных о внедрении новых технологий на кремнийорганических заводах обычно не публикуется, тем не менее, ориентируясь на ведущего производителя силиконов (Dow Corning, США), можно предполагать, что на пределах Российской Федерации стадия компримирования абгазов была внедрена в производственную практику около 1993 года, а более глубокое улавливание хлористого метила из абгазов методом абсорбции было осуществлено в 1998-1999 годах [7]. Эти технические решения позволили снизить потери хлористого метила в атмосферу примерно в 25 раз (с более 250 тонн в год в 1991 году до менее 10 тонн в год в 2001 году, завод в г. Бэрри, Великобритания).

К настоящему времени устоявшимся стандартом по улавливаю хлористого метила из абгазов синтеза является метод абсорбции. В качестве абсорбента используются продукты синтеза (сырец метилхлорсиланов) [8, 9, 10, 11, 12].

Современных вариантов технической реализации стадии выделения хлористого метила и метилхлорсиланов из продуктов реакции прямого синтеза существует достаточно много, но все их можно формально описать тремя принципиальными схемами.

Согласно первой схеме (Рисунок 2) смесь подвергается исчерпывающей конденсации, конденсат разделяется на одной колонне на хлористый метил и метилхлорсиланы, а несконденсированные продукты компримируются до высокого давления, подвергаются повторной конденсации и далее оставшийся хлористый метил из абгазов процесса улавливается на стадии абсорбции.

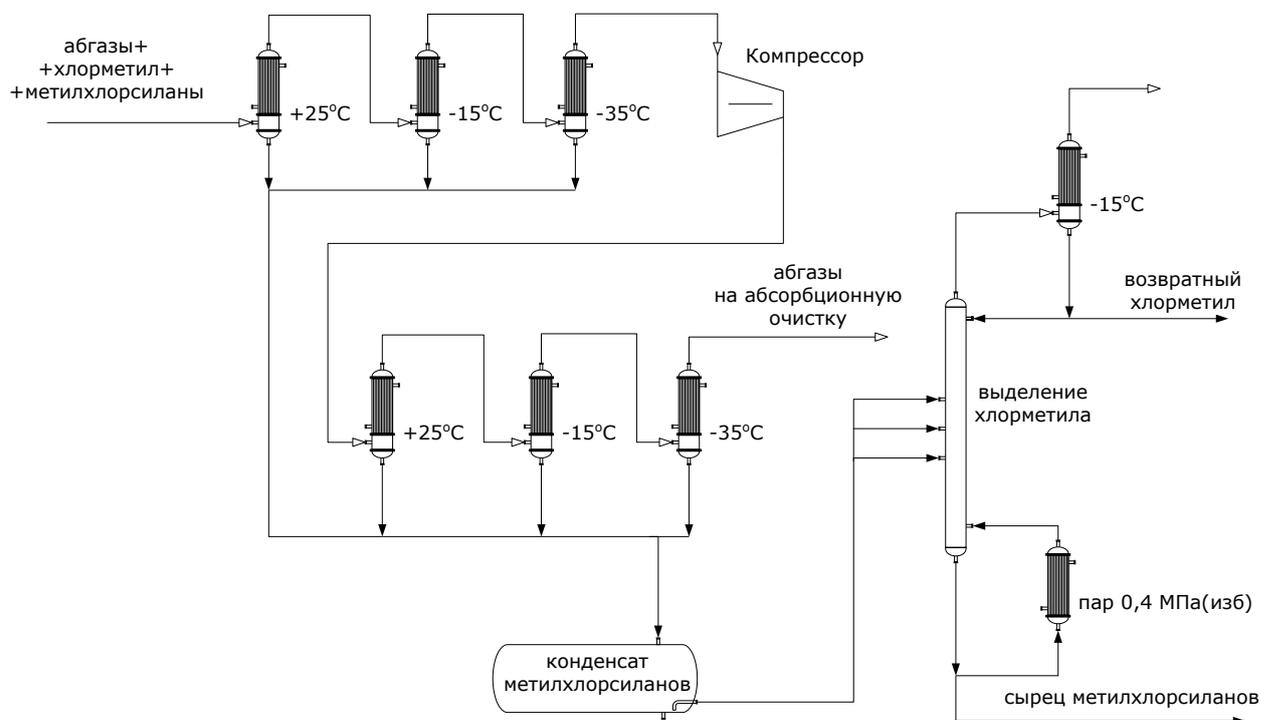


Рисунок 2. Принципиальная схема выделения хлористого метила с компримированием и с подачей питания на колонну в виде жидкости.

Конденсация (до компримирования) проводится обычно на трёх теплообменных аппаратах (оборотная вода, хладагент с умеренной температурой и глубокое охлаждение). Однако, с целью экономии энергозатрат низкотемпературной стадии конденсации, может применяться и большее число теплообменных аппаратов в схеме последовательной конденсации [13]. Одна из особенностей данной схемы заключается в том, что весь конденсат собирается в одной ёмкости (в ёмкостном парке). Учитывая необходимость обеспечения непрерывной работы ректификационной колонны выделения хлористого метила из конденсата в периоды остановки реактора синтеза для перезагрузки (примерно один раз в 3...5 недель), объём емкостного парка требуется весьма значительным. Так, для производства мощностью 40 000 тонн в год необходим емкостной парк объёмом не менее 350 м<sup>3</sup>.

В соответствии со второй схемой (Рисунок 3), смесь хлористого метила, метилхлорсиланов и абгазов в виде паров после пылеочистки подаётся на колонну выделения метилхлорсиланов, а хлористый метил с абгазами уже после колонны подвергается компримированию и абсорбционному улавливанию [8]. В некоторых случаях стадия компримирования осуществляется перед ректификационным разделением метилхлорсиланов и смеси хлористого метила с абгазами процесса (Рисунок 4) [10].

Объединяет все известные технические решения данной стадии то, что всегда для разделения хлористого метила и метилхлорсиланов используется одна ректификационная колонна. На этой колонне, вне зависимости от способа подачи питания (пар или жидкость), требуется получить сразу два товарных продукта: метилхлорсиланы, в которых должно быть как можно меньше хлористого метила, и хлористый метил (или его смесь с абгазами синтеза), в котором должно быть как можно меньше метилхлорсиланов. Эта колонна является узким местом всей технологии.

Как уже говорилось, основная особенность прямого синтеза метилхлорсиланов состоит в том, что в ходе синтеза меняются состав и количество метилхлорсиланов, состав и количество абгазов процесса и количество непрореагировавшего хлористого метила. Причем большинство параметров меняется независимо друг от друга. Это приводит к тому, что колонна первичного разделения продуктов реакции должна работать в условиях переменного питания: в течении одной операции синтеза содержание хлористого метила может меняться от 90 до 40% в смеси, количество смеси может меняться от 4 до 12 тонн в час (для производства мощностью 40 тыс.тонн в год), количество абгазов может меняться от 40 до 300 м<sup>3</sup>/час (колебания всех параметров происходят в достаточной степени независимо друг от друга).

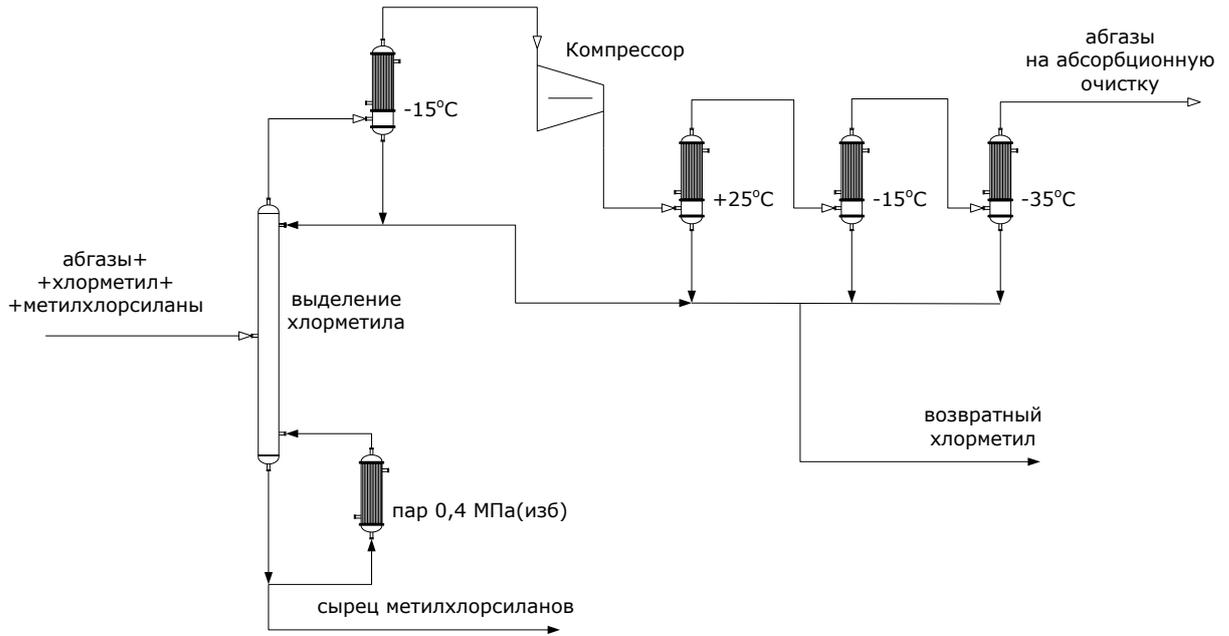


Рисунок 3. Принципиальная схема выделения хлористого метила с подачей питания на колонну в виде паров и с последующим компримированием.

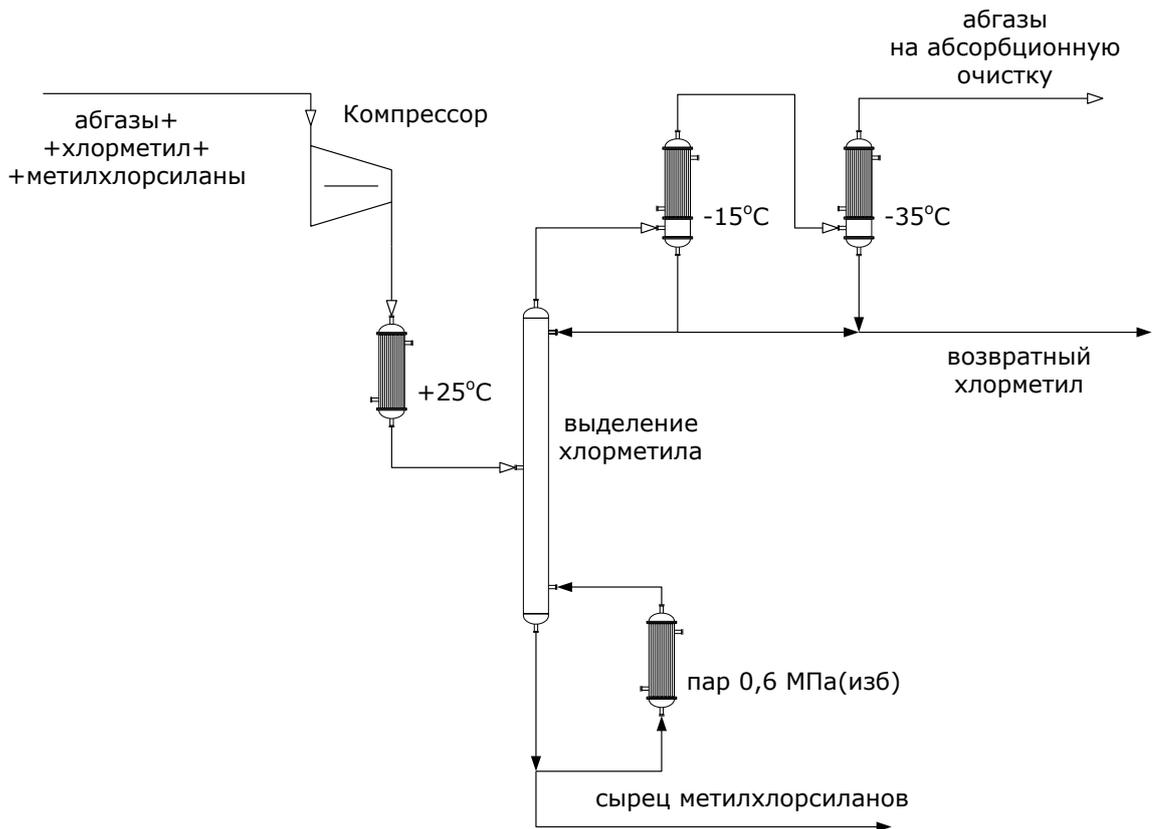


Рисунок 4. Принципиальная схема выделения хлористого метила с компримированием и с последующей подачей питания на колонну в виде паров.

Работа ректификационной колонны при нестабильном количестве и составе питания не позволяет стабилизировать качество кубовой жидкости и дистиллята без использования сложной компьютеризованной системы управления колонны с непрерывным контролем состава

питания, получаемых продуктов (кубовой жидкости и дистиллята), температуры и состава на контрольных тарелках. Такие системы управления процессом являются экономически целесообразными только для производств мощностью более 50 000 тонн в год по метилхлорсиланам (и даже в этом случае оказывают существенное влияние на себестоимость получаемых продуктов). Любое упрощение системы регулирования приводит к возникновению колебательного режима, когда для кубовой жидкости и дистиллята количество примесей периодически возрастает до уровня нескольких процентов.

По сравнению с вариантом подачи питания в колонну выделения хлористого метила в жидком виде (Рисунок 3), при использовании подачи питания в виде паров (Рисунки 4, 5) исключается стадия конденсации. Данное решение позволяет снизить энергозатраты на разделение смеси (не требуется затрат на конденсацию смеси продуктов и последующее их испарение в кубе колонны). Платой за такую экономию является усложнение системы регулирования ректификационной колонны. Если при подаче питания в жидком виде переменными величинами являются содержание хлорметила в питании, состав метилхлорсиланов и количество питания, то при подаче питания в виде паров добавляются ещё две переменных величины – состав и количество абгазов процесса синтеза.

Таким образом, к настоящему времени в опубликованной литературе не описаны комплексные решения по разделению продуктов реакции на абгазы процесса, чистые метилхлорсиланы и чистый хлористый метил, обеспечивающие стабильное качество конечных продуктов при переменном составе и количестве смеси, поступающей на разделение. Вполне вероятно, что ведущими компаниями-производителями силиконов необходимые решения найдены, однако технологические схемы и режимы работы оборудования являются строго охраняемыми ноу-хау производителей. Для обеспечения создания современного отечественного производства метилхлорсиланов требуется разработать конкурентно способную промышленную технологическую схему первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.

## **1.2 Теплофизические свойства продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов**

Основным способом получения кремнийорганических мономеров является прямой синтез (т.е. прямое образование Si–C связи) из кремния и хлористого метила, при этом получают метилхлорсиланы. При этом кроме основного продукта, образующегося с селективностью 85...90% и выше (диметилдихлорсилана), образуется достаточно большое количество побочных продуктов синтеза. Некоторые из этих веществ имеют самостоятельное значение и выделяются как товарные продукты. Остальные (более пятнадцати идентифицированных компонентов) считаются отходом производства.

Расчет любого химико-технологического процесса в качестве первостепенного условия требует знания свойств индивидуальных веществ и их смесей. Для многих низкокипящих мономерных кремнийорганических соединений (Таблица 1), составляющих 90...95% от общего количества образующейся в ходе синтеза смеси и имеющих температуру кипения ниже 71 °С при атмосферном давлении, физико-химические свойства известны достаточно хорошо и отображены в многочисленной справочной литературе [4, 14-20]. Эти свойства в виде температурных зависимостей в настоящее время заложены в компьютерные базы данных и широко применяются в пакетах прикладных программ для расчёта химико-технологических процессов (ChemCAD, ASPEN и некоторые другие).

Теплофизические свойства низкокипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов, используемые в моделирующих программах при расчёте химико-технологических процессов [21] и принятые в настоящей работе как базовые, указаны в Приложении А. Ряд значений, первоначально заложенных в базе данных [21], не соответствовал большинству опубликованных экспериментальных или расчётных значений (такие данные в таблицах Приложения А выделены *жирным курсивом*). В этих случаях для проведения расчётов в настоящей работе выполнялась коррекция изначальных значений теплофизических свойств базы данных [21].

Таблица 1. Низкокипящие продукты прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Формула	Наименование	Принятое сокращение	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения при н.у., °С
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	дихлорсилан	ДХС	101,007	8,3
Me <sub>4</sub> Si	тетраметилсилан	ТМС	88,225	26,65
SiHCl <sub>3</sub>	трихлорсилан	ТХС	135,45	31,85
Me <sub>2</sub> SiHCl	диметилхлорсилан	ДМХС или ДМ	94,6161	35,5
MeSiHCl <sub>2</sub>	метилдихлорсилан	МДХС или МД	115,034	41,55
SiCl <sub>4</sub>	тетрахлорсилан	ЧХК	169,9	56,85
Me <sub>3</sub> SiCl	триметилхлорсилан	ТМХС или М <sub>3</sub>	108,643	57,6
MeSiCl <sub>3</sub>	метилтрихлорсилан	МТХС или М <sub>1</sub>	149,478	66,4
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	диметилдихлорсилан	ДМДХС или М <sub>2</sub>	129,061	70,2

Высококипящие соединения составляют 5...10% (в зависимости от условий протекания процесса и качества сырья) от общего количества получающихся в реакторе синтеза продуктов. Все идентифицированные высококипящие побочные продукты синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов относятся к трём различным классам веществ: дисиланам, дисилоксанам и бис-силанметанам (Таблица 2). Прямые экспериментальные данные по свойствам этих веществ чаще всего представлены только температурой кипения (обычно под вакуумом) и плотностью

жидкости при нормальной температуре. Прочие свойства изучались только выборочно и только для некоторых соединений. Имеющиеся экспериментальные данные по теплофизическим свойствам высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов представлены в Приложении Б.

Таблица 2. Высококипящие продукты (ВК) прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Формула	Наименование	Сокращённое обозначение
<b>силаны</b>		
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiClMe}_2$	пентаметилхлордисилан	$\text{M}_3\text{M}_2$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,1,2-тетраметил-2,2-дихлордисилан	$\text{M}_3\text{M}$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$	симм-тетраметилдихлордисилан	$\text{M}_2\text{M}_2$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,2-триметил-1,2,2-трихлордисилан	$\text{M}_2\text{M}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	симм-диметилтетрахлордисилан	$\text{MM}$
$(\text{SiCl}_3)_2$	гексахлордисилан	ГХДС
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	октахлортрисилан	ОХТС
<b>дисилоксаны</b>		
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiClMe}_2$	симм-тетраметилдихлордисилоксан	$\text{M}_2\text{O}\text{M}_2$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,3,3-трихлор-1,1,3-триметилдисилоксан	$\text{M}_2\text{O}\text{M}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	симм-диметилтетрахлордисилоксан	$\text{M}\text{O}\text{M}$
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$	гексахлордисилоксан	ГХДСО
<b>бис-силилметаны</b>		
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	1,1,1,3,3-пентаметил-3-хлор-1,3-силапропан	$\text{M}_3^*\text{M}_2$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,1,3,3-тетраметил-3,3-дихлор-1,3-силапропан	$\text{M}_3^*\text{M}$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	1,1,3,3-тетраметил-1,3-дихлор-1,3-силапропан	$\text{M}_2^*\text{M}_2$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,3-триметил-1,3,3-трихлор-1,3-силапропан	$\text{M}_2^*\text{M}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,3-диметил-1,1,3,3-тетрахлор-1,3-силапропан	$\text{M}^*\text{M}$

Для расчёта химико-технологических процессов знание всех основных теплофизических свойств используемых в процессе продуктов необходимо. В отличие от производств 60-х годов прошлого века, когда зарождалась кремнийорганическая подотрасль, в настоящее время наиболее актуальны вопросы экономической эффективности производства и вопросы переработки побочных высококипящих продуктов синтеза метилхлорсиланов в товарную продукцию. Тем не менее, свойства высококипящих продуктов до настоящего времени остались практически не изучены по причине того, что высококипящие метилхлорсиланы труднодоступны для экспериментального изучения: они образуются при синтезе в малых количествах и, чаще всего, их тяжело выделить из смесей в виде индивидуальных веществ; они сложны для получения методами препаративной химии; гидролизуются на воздухе; в большинстве своём содержат многочисленные примеси, искажающие определяемые экспериментально физико-химические свойства. Даже при получении методами препаративной

химии, на результат экспериментального определения свойств высококипящих кремнийорганических продуктов значительное влияние оказывает метод их получения. Например, для симметричного тетраметилдихлордисилана определение температуры кипения при нормальных условиях дает разные результаты для продуктов, полученных различными методами, разброс значений составляет от 146,5 до 148 °С [22]. Это связано с различным примесным составом полученного продукта. В связи с этим особую значимость приобретают методы прогнозирования теплофизических свойств кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных.

Расчёт свойств органических веществ при отсутствующих экспериментальных данных является широко распространённой задачей. Методы расчёта давно и неоднократно рассматривались в обзорной справочной литературе [23-25]). Применительно к кремнийорганическим соединениям источники, в которых рассматриваются практические рекомендации по расчёту всего комплекса необходимых теплофизических свойств, представлены фактически двумя работами [4, 17]. В данных источниках приводятся рекомендации по расчёту теплофизических свойств кремнийорганических соединений, однако отсутствуют сведения о точности предлагаемых методов и пределах их применимости. Более современные рекомендации по методам расчёта (с проверкой точности) и результаты расчёта теплофизических свойств низко- и высококипящих кремнийорганических мономеров, в частности метилхлорсиланов, в доступной литературе отсутствуют.

Таким образом, на основании сведений из опубликованных источников невозможно выполнить на современном уровне химико-технологические расчёты в области производства и переработки метилхлорсиланов, поскольку отсутствуют необходимые данные по теплофизическим свойствам и их температурным зависимостям для высококипящих продуктов синтеза. Экспериментальные данные представлены в крайне ограниченном объёме. Большинство известных методов прогнозирования свойств, предлагающихся для расчёта свойств метилхлорсиланов, имеют неизвестную точность и не проверены на применимость конкретно для кремнийорганических мономерных соединений.

Отсутствие необходимых данных не позволяет корректно проектировать процессы переработки высококипящих метилхлорсиланов и проводить расчёты технологических схем разделения смесей, содержащих в своём составе указанные компоненты. На примере результатов расчёта ректификации метилхлорсиланов показано [26], что отсутствие необходимой информации может приводить к возникновению ошибок расчёта параметров оборудования. Один только не учёт температурной зависимости плотности жидкости приводит к появлению ошибки более 5%. Всего же подлежит иметь методы расчёта для таких свойств вещества, как плотность жидкости, давление насыщенных паров, теплоемкость жидкости и

пара, теплопроводность жидкости и пара, вязкости жидкости и пара, поверхностного натяжения, критических параметров, теплоты парообразования, стандартной теплоты образования и некоторых дополнительных данных (ацентрический фактор и параметр растворимости).

Разработка современных технологических процессов, включающих в себя переработку кремнийорганических соединений возможна только при наличии комплексных рекомендаций по прогнозированию всех необходимых теплофизических свойств и их температурных зависимостей.

### **1.3 Компьютерное моделирование химико-технологических схем**

К настоящему времени при создании новых и модернизации существующих химико-технологических производств стало нормой проведение компьютерного моделирования с помощью специализированных программных средств. Существует достаточно большое количество как узкоспециализированных средств, разработанных и оптимизированных под конкретные задачи, так и универсальных пакетов моделирующих программ. Общим для всех программных средств является наличие:

- баз данных по теплофизическим свойствам веществ;
- методов расчёта термодинамических и теплофизических свойств смесей веществ;
- набор моделей для расчёта отдельных единиц оборудования (с различной степенью детализации);
- средства для формирования химико-технологических схем из заданного набора единиц оборудования с установлением необходимых связей между ними;
- средства для расчёта материальных и тепловых балансов сформированных химико-технологических схемах.

Отличает различные программные продукты наличие дополнительных возможностей по моделированию процесса. Например, возможность расчёта нестационарных процессов в динамическом режиме, наличие средств моделирования КИПиА, включая запорную арматуру, интегрирование с другими программными продуктами, предназначенными для решения задач проектирования.

Процесс первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов – достаточно стандартный процесс. Основным оборудованием являются конденсаторы, емкости и ректификационные колонны. Это обстоятельство позволяет использовать для моделирования технологического процесса стандартные пакеты моделирующих программ при условии, что свойства метилхлорсиланов будут в полном объёме внесены в базу данных. Наиболее

распространёнными для расчёта химико-технологических процессов являются три программных решения: Pro II, AspenOne, ChemCAD.

**Pro II** [27, 28]. Один из наиболее известных программных продуктов, разработанный американской компанией Simulation Sciences, Inc. Изначально был ориентирован на область газопереработки и нефтеподготовки. Позднее был расширен для применения в нефтепереработке и других химических производствах. В программный комплекс включены все базовые виды химического оборудования с возможностью расчёта размеров оборудования. Представлено около сорока различных термодинамических моделей, в том числе, позволяющие работать с электролитами и полимерами. Для полимеров разработан ряд специальных моделей реакторов. Предусмотрены различные варианты анализа технологических схем, в том числе эксергетический анализ. Возможности динамического моделирования обеспечиваются несколькими типами автоматического управления. Можно включать объекты и процедуры, разработанные пользователем. Базовым языком программного комплекса Pro II является FORTRAN.

**AspenOne** [29]. Программный комплекс, в настоящее время наиболее полно обеспечивающий решение всех существующих задач, связанных с моделированием химико-технологических процессов. Это, отчасти, объясняется тем, что начав с собственных разработок, компания Aspen Technology, Inc. постепенно интегрировала в свой пакет прикладных программ решения сторонних разработчиков. Наиболее значимым приобретением Aspen Technology можно считать покупку в 2002 году компанию Hyprotech Ltd. с её программным продуктом HYSYS. Последнее (в 2012 году) крупное приобретение Aspen Technology – компания SolidSim Engineering GmbH, чья технология моделирования твёрдых веществ полностью интегрирована в новую, восьмую, версию AspenOne.

Функционально программный комплекс AspenOne является интегрированной средой, обеспечивающей совместное функционирование таких программ точного моделирования, как Aspen HYSYS®, Aspen RefSys®, Aspen Plus®, PIMS® и многих других.

В AspenOne предусмотрены все возможности конкурирующих продуктов (многообразие термодинамических моделей, динамическое моделирование, расчёты размеров оборудования). За счёт модульного подхода к моделированию, программный комплекс AspenOne позволяет решать весь спектр необходимых задач, начиная от расчётов отдельных единиц оборудования, и заканчивая передачей результатов расчёта непосредственно в САПР (в том числе, в программные комплексы трёхмерного проектирования, типа AVEVA PDMS) и проведения экономического и энергетического анализа полученных решений. Нестандартное оборудование может быть задано в виде технологического блока, разработанного пользователем. Базовым языком AspenOne является Microsoft Visual Basic, также применимы Fortran и C++.

**ChemCAD** [30]. Программный комплекс является разработкой компании Chemstations, Inc. Как и продукты конкурентов, ChemCAD имеет модульную структуру и обеспечивает выполнение всех расчётов, необходимых для комплексного моделирования химических технологий. Не являясь столь всеобъемлющей, как AspenOne, ChemCAD позволяет разработчику химических технологий сосредоточиться на более специализированных задачах, а именно, моделировании оборудования, динамическом моделировании, строгом расчёте процессов ректификации и абсорбции с учётом массопередачи, моделировании химических реакторов. В режиме статического моделирования ChemCAD предлагает ряд методов анализа и оптимизации технологических схем (например, параметрический анализ). Кроме собственно технологических аппаратов, ChemCAD позволяет моделировать систему трубопроводов, учитывать гидростатический напор (следовательно, учитывать высоту расположения аппаратов и уровень жидкости в них). Для выполнения динамического моделирования в программе ChemCAD дополнительно предусмотрен ряд специализированных единиц оборудования (ёмкости, переключатели потоков и другие). Возможности программы позволяют использовать её для интегрирования в SCADA-системы для моделирования и управления процессами в онлайн-режиме в реальном времени. Характерно, что управление процессом может осуществляться как на основе статической оптимизации, так и в динамическом режиме. Также возможно на основе пакета моделирующих программ ChemCAD создавать онлайн-тренажёры для обучения операторов химико-технологических процессов.

Как и прочие программных продуктах своего класса, ChemCAD позволяет пользователю разрабатывать и полноценно интегрировать в технологическую схему собственные модули. Базовым языком разработчика является Microsoft Visual Basic, также применим C++.

Выбирая средство разработки технологического процесса из описанных выше, следует учитывать, что базовые возможности современных версий всех трёх, описанных выше, программных решений достаточно близки [31]. При любом выборе разработчик получит инструмент, позволяющий решить поставленные задачи. Однако, в силу того, что лицензии на данные продукты достаточно дороги, а программы не совместимы друг с другом даже на уровне интерфейса, выбор должен быть сделан один раз, для экономии средств на повторной покупке и времени на переобучение. В конце концов, вся цель компьютерного моделирования – экономия средств и времени. Для осознанного выбора средства разработки технологических схем необходимо учитывать дополнительные возможности рассмотренных программ.

Если рассматривать Pro II как базовую, обладающую всеми необходимыми решениями программу, то ключевым отличием AspenOne будет возможность тесного интегрирования с САПР. Это критично важно для проектировщиков химических производств, поскольку

позволяет значительно ускорить разработку проекта. В этом случае даже основной недостаток AspenOne – высокая сложность первоначального освоения – становится несущественным.

ChemCAD по сравнению с Pro II имеет преимущество в расширенных возможностях динамического моделирования и в интеграции со SCADA-системами. Эти возможности в первую очередь нужны технологам, в задачу которых входит не только тщательная разработка процесса, но и подробный анализ созданных на основе их разработок реальных производств. В качестве дополнительного бонуса можно отметить лёгкость освоения ChemCAD на базовом уровне.

Таким образом, на этапе разработки технологии наиболее оптимальным средством моделирования химико-технологических процессов представляется пакет прикладных программ ChemCAD.

#### **1.4 Системы автоматического управления технологическими процессами**

Прямой синтез метилхлорсиланов в реакторе псевдооживленного слоя является нестационарным процессом по сути своей. Это обуславливает принципиальную невозможность работы реального оборудования разделения продуктов синтеза в статическом режиме. Разработка технологии требует комплексного решения всех задач, связанных с моделированием химико-технологической системы (ХТС), а именно, анализа, синтеза и управления [32]. Задача анализа решается на основе декомпозиции и расчёта отдельных элементов ХТС. Задача синтеза подразумевает создание структуры из отдельных элементов, обеспечивающей оптимальное выполнение заданных требований. Решение задачи управления включает в себя разработку алгоритмов управления и их программную реализацию. При решении задачи управления требуется определить оптимальное расположение контрольных точек (тарелок для тарельчатых колонн или сечений для насадочных), по которым следует осуществлять оперативный контроль и управление процессом. Ещё на заре использования вычислительных средств при разработке химических технологий [33] отмечались перспективы метода моделирования переходных процессов ректификации на вычислительных машинах. И если в 1961 году основным препятствием этому были большие затраты машинного времени, то сейчас решение данной задачи может быть найдено с применением персонального компьютера с минимальными трудовыми затратами.

Наиболее сложной составляющей при решении задачи управления, является правильный выбор настройки системы автоматического регулирования. Способы регулирования систем постоянно расширяются. В настоящее время для управления работой оборудования применяются генетические алгоритмы, нейросети и регуляторы, построенные на нечёткой логике [34, 35]. Классическая теория автоматического управления, разрабатываемая с начала

XX века, обычно оперирует выраженными в явной форме уравнениями «вход-выход» высокого порядка, основанными на использовании преобразовании Лапласа. Данная теория даёт хорошие результаты для относительно простых, стационарных и самовыравнивающихся систем. В случае же, когда классический подход используется для моделирования нестационарных многосвязных систем, результатом становятся не алгебраически выраженные передаточные функции, а дифференциальные или интегральные уравнения, часто оказывающиеся не проще исходных выражений [36]. В настоящее время общепринятым становится описание систем автоматического регулирования в пространстве состояний. В такой форме описания зависимости, описывающие объект управления и систему регулирования, представлены в виде системы дифференциальных уравнений (для аналоговых систем, для цифровых систем управления используются разностные уравнения). Основной системной характеристикой в пространстве состояний является матрица перехода, позволяющая решить задачу управления нестационарными системами.

Тем не менее, несмотря на высокую эффективность современных подходов к управлению объектами и процессами, общих правил нахождения аналитических выражений для фундаментальной матрицы нестационарной системы, а следовательно, и её матрицы перехода, не существует. Более того, ряд проблем до сих пор представляются принципиально неразрешимыми [37]. В первую очередь это касается задачи поиска стабильного решения при использовании регуляторов заданной структуры и являющимися более сложными, чем ПИ или ПД регуляторы. Особенно, если рассматривается нелинейная система и используется каскадный контур регулирования. Также в рамках использования теории робастного управления и пространства состояний неразрешимыми в настоящее время являются задачи одновременной стабилизации, когда объект может работать в нескольких режимах, причем переход из одного режима в другой не зависит от оператора и даже может отсутствовать информация о таком переходе.

Реальные задачи управления химико-технологическими процессами чаще всего касаются именно нестационарных объектов, многосвязных, с рецикловыми потоками. В промышленной практике наиболее широко используются классические пропорционально-интегрально-дифференциальные регуляторы (ПИД-регуляторы). Модуль ПИД-регулятора является обязательной составной частью любых пакетов моделирующих программ, имеющих возможность проведения динамического моделирования.

Классический ПИД-регулятор описывается достаточно простым выражением (1).

$$u(t) = K_p \cdot e(t) + \frac{1}{T_i} \cdot \int_0^t e(t) d(t) + T_d \cdot \frac{de(t)}{dt} \quad (1)$$

где  $t$  – время

- $u(t)$  – выходная величина регулятора как функция времени  
 $e(t)$  – сигнал рассогласования, или ошибка  
 $K_p$  – коэффициент пропорциональности, или коэффициент усиления  
 $T_i$  – постоянная интегрирования  
 $T_d$  – постоянная дифференцирования

Общепринятой формы записи для параметров классического ПИД-регулятора не существует. В разных источниках используются разные модификации уравнения (1), математически эквивалентные друг другу, но при этом численные значения параметров уравнения в различных его модификациях могут значительно отличаться друг от друга. Так, в ПМП ChemCAD [38, стр. 78] используется следующая модификация уравнения (1):

$$P_{out} = P_0 + \frac{100}{PB} \cdot error + \frac{100}{PB} \cdot \frac{1}{T_i} \cdot \int (error) dt + \frac{100}{PB} \cdot T_d \cdot \frac{d(error)}{dt} \quad (2)$$

где  $P_{out}$  – выходной сигнал регулятора, мА

$P_0$  – сигнал регулятора в условиях установившегося режима, мА

$PB$  – зона пропорциональности, или предел пропорциональности (аббревиатура от термина «*Proportional Band*»)

$T_i$  – постоянная интегрирования, мин

$T_d$  – постоянная дифференцирования, мин

$error$  – ошибка, определяемая как разница между текущим значением входного сигнала и значением входного сигнала в установившемся режиме, мА

Подбор параметров уравнения (1) вручную затруднён тем, что, во-первых, обычно не существует единственного оптимального решения, а во-вторых, практически невозможно определить начальное приближение без моделирования и исследования контура управления, для которого составлено уравнение (1). Задача аналитического определения параметров уравнения (1) в общем случае в настоящее время не решена. Все существующие решения связаны с поиском начального приближения и алгоритмами последующей оптимизации параметров уравнения (1) для конкретного контура управления. Первая методика настройки ПИД-регулятора была опубликована в 1942 году (методика Циглера и Никольса [39]). Тем не менее, вопрос настройки ПИД-регуляторов до сих пор остаётся актуальным и не имеет простого решения. Во многом это связано с тем, что достаточно часто практические реализации ПИД-регуляторов и методики их настройки не учитывают особенности сложных нелинейных объектов управления, когда «динамика системы управления не известна, регулируемые процессы нельзя считать независимыми, измерения сильно зашумлены, технологические процессы непрерывны» [34].

Все существующие методики определения параметров ПИД-регуляторов можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся все варианты, в которых на основе прямых экспериментальных исследований объекта по эмпирическим правилам находится начальное приближение и далее выполняется оптимизация параметров ПИД-регулятора любым известным способом (в том числе и по любому известному алгоритму адаптивного уравнения). Ко второй группе можно отнести методики, в которых подразумевается построение аналитической математической модели исследуемого объекта регулирования и определение параметров ПИД-регулятора на основе математического анализа полученной модели. Формально, методики второй группы могут дать более точный, научно обоснованный результат. Могут обеспечить выбор наиболее оптимальных параметров ПИД-регулятора, гарантирующих устойчивую работу регулируемой системы. Одновременно они позволяют получить достаточно полные данные о поведении системы, что также весьма полезно для технолога процесса. Тем не менее, для большинства технологических схем моделируемые системы достаточно сложны, чтобы задача составления их математической модели в аналитическом виде могла быть решена для каждого элемента управления. В большинстве случаев исследуемый контур регулирования не является независимым от других технологических аппаратов и, соответственно, их контуров регулирования. Кроме того, на начальной стадии разработки системы регулирования ХТС в целом требуется осуществить подбор параметров для многих (часто нескольких десятков) ПИД-регуляторов, причем не всегда можно заранее оценить значимость того или иного регулятора для устойчивой работы ХТС в целом.

Рассмотрим более подробно наиболее известные и широко применяемые подходы к определению параметров ПИД-регуляторов. Таковых можно насчитать три экспериментальных (метод незатухающих колебаний; метод, использующий переходную характеристику объекта; и метод, основанный на изучении частотных характеристик объекта регулирования) и один теоретический (основанный на определении передаточной функции объекта). Причем определение параметров регулятора при известной передаточной функции может использовать любой из экспериментальных методов, применяя его к математической модели объекта регулирования.

**Метод незатухающих колебаний.** Суть данного метода заключается в том, что для исследуемого контура регулирования находится такое максимальное значение коэффициента усиления  $K_{p, макс}$  пропорционального регулятора, при котором возникают незатухающие колебания с постоянной амплитудой. Для найденного коэффициента усиления определяют период колебаний (предельный период  $T_{np}$ ). На основе найденных значений  $K_{p, макс}$  и  $T_{np}$  рассчитывают рабочие значения  $K_p$ ,  $T_i$  и  $T_d$ , обычно значительно отличающихся от оптимальных значений, но, тем не менее, обеспечивающих удовлетворительную работу ПИД-

регулятора [39]. Несмотря на то, что данная методика разработана достаточно давно, она на практике применяется до сих пор, в том числе и при моделировании ХТС в современных пакетах моделирующих программ (например, в ChemCAD [40]).

После того, как с помощью метода незатухающих колебаний находят параметры ПИД-регулятора, далее можно применить различные современные методы оптимизации найденного решения или провести тонкую настройку ПИД-регулятора вручную.

Метод незатухающих колебаний имеет всего два недостатка, но эти недостатки сильно ограничивают его применение в ходе компьютерного моделирования ХТС. Во-первых, определение  $K_{p, \max}$  производится путём подбора. Кроме того, для нелинейных объектов, с большой транспортной задержкой (каковыми являются большинство технологически узлов крупнотоннажных химических производств) данная задача даже при использовании мощных вычислительных средств требует много времени. Во-вторых, далеко не все объекты допускают работу на границе колебательной устойчивости. Если задачи регулирования расхода в трубопроводе, или температуры потока после теплообменника могут быть решены таким способом, то при ректификации многокомпонентных смесей о существовании незатухающих колебаний в системе в большинстве случаев и речь не идёт.

Как вариацию метода незатухающих колебаний можно рассматривать расчёт параметров  $T_i$  и  $T_d$  в условиях затухающих колебаний [41]. В этом случае осуществляется постепенное повышение  $K_p$  до такого значения, при котором декремент затухания колебаний составляет 0,25. Для этих условий определяется период колебаний  $T_{np}$  и последующий расчёт  $T_i$  и  $T_d$  (аналогично как для метода незатухающих колебаний, но с другими численными коэффициентами). Несмотря на то, что данный метод позволяет определить нужные параметры без необходимости выводить систему в режим незатухающих колебаний, в реальности он так же мало применим для моделирования ХТС. Это связано с тем, что для сложных систем с рецикловыми потоками и влияющими друг на друга контурами регулирования вывести систему на требуемый режим затухающих колебаний чаще всего не возможно или весьма трудоёмко.

Таким образом, методы определения параметров ПИД-регуляторов в режиме незатухающих (или затухающих) колебаний в том виде, как они описаны в литературе, в большинстве случаев не применимы для компьютерного моделирования сложных ХТС.

**Методы, использующие переходную характеристику объекта регулирования.** Первый метод такого типа также был впервые предложен Зиглером и Никольсом [39]). Суть данного метода заключается в том, что в нерегулируемую систему, работающую в установившемся режиме, вносят скачкообразное возмущение на входе. Система при этом переходит в новое состояние равновесия, причём переходная кривая при этом чаще всего имеет S-образный характер. По графику переходного режима определяют величину максимального

наклона кривой к оси абсцисс и величину эффективного запаздывания. Далее, на основе полученных результатов, определяют численные значения  $K_p$ ,  $T_i$  и  $T_d$ . Оригинальные коэффициенты пересчёта, предложенные Зиглером и Никольсом, не учитывают требования к устойчивости системы регулирования. В связи с этим был предложен метод CHR (по первым буквам фамилий авторов), в котором коэффициенты для определения  $K_p$ ,  $T_i$  и  $T_d$  предложены такие, чтобы ПИД-регулятор или исключал перерегулирование, или обеспечивал не более, чем 20-процентное перерегулирование [42].

Данный метод применяется достаточно широко и его вариаций к настоящему времени разработано весьма много [43, 44].

На практике, при компьютерном моделировании ХТС методы, основанные на переходной характеристике объекта регулирования (кривой разгона) неудобны для использования. Во-первых, подавляющее большинство ХТС являются неравновесными. Следовательно, обеспечить идеальные условия для получения переходной характеристики (свободный переход из одного состояния равновесия, в другое) практически не возможно. Во-вторых, если рассматривать системы с несколькими контурами регулирования параметров на одном объекте (например, ректификационная колонна) или с наличием рецикловых потоков, то форма переходной кривой в общем случае может не иметь классической S-образной формы и даже показывать наличие нескольких точек перегиба. В общем случае методы, использующие переходную характеристику, чувствительны к случайным воздействиям и не применимы для многоконтурных и многосвязных САР.

**Методы, использующие частотные характеристики объекта регулирования (АЧХ, КЧХ).** Достаточно обширная группа методов [45], позволяющих детально исследовать не только вопросы управления объектом, но и решить задачу устойчивого регулирования. Наиболее трудоёмкая задача, возникающая при анализе частотных характеристик объекта, связана с их получением, что требует проведения многочисленных экспериментов или на реальном объекте, или на его математической модели. В тоже время, при разработке новых производств реального объекта, свойства которого можно изучить, не существует. При этом необходимо выполнять моделирование систем, в которых имеются десятки различных единиц оборудования и ПИД-контролеров, в том числе применяются каскадные схемы регулирования. В большинстве случаев на вход моделируемых систем подаются изменяющиеся во времени технологические потоки, или сами условия работы оборудования могут меняться во времени (например, конверсия продукта в полунепрерывном каталитическом процессе). Сами по себе вопросы реализации систем регулирования различного уровня сложности изучены достаточно хорошо [34, 35], Однако, на стадии разработки технологического решения, когда рассматриваются различные варианты как по взаимосвязи отдельных аппаратов процесса, так и

по их конструкции и методам управления, необходимость исследования АЧХ и КЧХ для каждого промежуточного варианта и частного случая неоправданно увеличивает трудозатраты технолога, разрабатывающего принципиальную схему процесса.

**Методы, использующие передаточную функцию объекта регулирования.** Чисто математически, данные методы являются наиболее точными и позволяют получить исчерпывающий ответ на все вопросы, возникающие при разработке системы автоматического регулирования. Тем не менее, все эти методы требуют задания в явном виде передаточных функций объекта регулирования [36, 46, 47]. Для объекта с известной передаточной функцией можно применить любые методы определения параметров регулятора, в том числе и те, которые обычно применяются при экспериментальном изучении объекта (например, по кривой разгона). Сложность заключается в том, что чаще всего составление точной математической модели для объекта регулирования не представляется возможным.

Когда объект регулирования строго задан (или как реальный объект, или как его математическая модель), использование метода его анализа по передаточным функциям является основным при создании системы автоматического регулирования. В тоже время, на стадии разработки химической технологии свойства объекта подвергаются постоянному изменению: технологом процесса исследуются новые связи между аппаратами, меняется конструкция или габариты оборудования, анализируются различные способы контроля и управления химико-технологической системой. При этом любое изменение, вносимое в технологическую схему, приводит к неминуемому изменению математической модели объекта регулирования. Таким образом, методы анализа систем регулирования и определения параметров ПИД-регуляторов, основанные на составлении математической модели регулируемого объекта в аналитическом виде, оказываются неприменимы при первоначальном построении достаточно сложных ХТС.

Классический способ разработки химической технологии заключается в том, что вначале разрабатывается технологическая модель, работающая в стационарном режиме, изучаются свойства этой модели (для нескольких стационарных режимов), определяются точки контроля и управления процессом и далее к разработке схемы подключаются специалисты по системам автоматического регулирования, рассматривающие технологическую схему как строго заданный объект, для которого требуется определить конкретные параметры конкретных ПИД-регуляторов, работающих в конкретных режимах. При данном подходе к разработке технологической схемы технолог процесса не учитывает динамических свойств подготовленной им технологии и не в полной мере может оценить её работу в переходных технологических режимах. В настоящее время начинает всё более широко применяться динамическое моделирование химико-технологических систем. Такой подход позволяет

оценить динамические свойства создаваемых технологий и обеспечить их работоспособность в различных ситуациях, в том числе ненормативных и аварийных. Однако, для проведения динамического моделирования требуется введение в компьютерную технологическую модель различного вида регуляторов и, следовательно, требуется определение параметров этих регуляторов.

Существующие методы определения параметров ПИД-регуляторов больше ориентированы на разработчиков систем автоматического моделирования и сложны для использования при разработке и исследовании динамических моделей технологических схем. Это приводит к тому, что на первом этапе создания функционирующей в динамических условиях компьютерной модели ХТС, обеспечивающей устойчивое соблюдение заданных параметров при переменных входных условиях, разработчики сталкиваются с необходимостью эмпирического поиска начальных приближений параметров ПИД-регуляторов.

Таким образом, задача создания инженерного метода определения параметров настройки ПИД-регуляторов, применимого на этапе разработки технологической схемы и исследованию динамических свойств компьютерной модели, является весьма актуальной.

### **1.5 Постановка задачи исследования**

Проведённый анализ показал, что к настоящему времени в России утрачены созданные в СССР промышленные производства метилхлорсиланов, являющихся основным сырьём для получения кремнийорганических полимеров. Основным методом развития известных промышленных технологий в данной области является анализ действующего производства и последовательное совершенствование отдельных его стадий, с целью повышения уровня экологической безопасности, снижения себестоимости и обеспечения стабильного получения продуктов заданного качества. В виду высокого уровня конкуренции в отрасли и наличие монополиста, владеющего наиболее передовыми технологиями в рассматриваемой области, подавляющее большинство технологических достижений не становится предметом открытых публикаций и является ноу-хау производителя.

В этих условиях для обеспечения сырьевой и экономической безопасности в области кремнийорганической отрасли промышленности, существует единственный путь – создание нового производства на базе собственных технологических разработок.

Получение кремнийорганических полимеров из первоначального сырья, кварцевого песка, – многостадийный процесс. Одной из существенных стадий данного процесса является технология первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов из металлического кремния и газообразного хлористого метила. Все известные технологические решения данной стадии подразумевают использование одной ректификационной колонны.

Получение двух товарных продуктов на одной колонне (чистого хлористого метила как дистиллята и сырца метилхлорсиланов, свободного от хлористого метила, как кубовой жидкости) является трудноосуществимым процессом. Это связано с тем, что в качестве питания на колонну подаётся многокомпонентная смесь с переменным расходом и с непрерывно меняющимся составом. Стабилизировать параметры питания можно только в ограниченных пределах для производств малой мощности. На практике подача питания с переменным расходом и переменным составом на колонну разделения метилхлорсиланов и хлористого метила становится причиной колебания качества получаемых продуктов. В случае повышения содержания метилхлорсиланов в хлористом метиле (после выделения возвращаемого в реактор синтеза) приводит к ухудшению параметров синтеза (снижению селективности по основному продукту, диметилдихлорсилану и уменьшению времени непрерывной работы реактора синтеза). При повышении содержания хлористого метила в сырце метилхлорсиланов происходит увеличение количества потерь хлористого метила с абгазами (сырец метилхлорсиланов является абсорбентом для улавливания несконденсированного хлористого метила из абгазов процесса) и повышаются затраты на последующих стадиях разделения сырца метилхлорсиланов на товарные продукты.

В существующей практике промышленных производств используется два метода решения данной проблемы. Или игнорирование повышенных потерь хлористого метила и наличие дополнительных затрат на выделение оставшегося хлористого метила из сырца метилхлорсиланов. Или создание сложной дорогостоящей схемы управления работой ректификационной колонны, включающей в себя несколько хроматографов на потоке и математическую модель процесса, участвующую в системе управления посредством SCADA-систем.

При самостоятельном создании нового производства на территории России первый метод решения проблемы категорически не допустим, как минимум, по соображениям экологической безопасности.

Второй метод затруднительно использовать, поскольку в настоящее время не существует строгого формализованной модели реактора синтеза метилхлорсиланов, обладающей достаточными прогностическими возможностями. Моделирование прямого синтеза метилхлорсиланов позволяет получить качественную картину его поведения и достаточно грубое приближение по динамике изменения состава продуктов и конверсии сырья за длительный период времени (до месяца непрерывной работы, включая периоды пуска и остановки реактора). Компенсация недостатков теоретической модели обычно осуществляется на базе статистических данных, полученных на конкретном оборудовании. Такой подход применим исключительно в том случае, если осуществляется клонирование или

масштабирование технологии. Кроме того, создаваемая в итоге система управления оказывается весьма дорогостоящей и чаще всего не применяется для производств мощностью менее 50 000 тонн в год метилхлорсиланов по экономическим причинам.

При отсутствии статистических данных, полученных на действующем производстве, кроме проблемы точного моделирования реактора синтеза метилхлорсиланов возникает вторая проблема: для многих компонентов полученной смеси (в основном, высококипящих) отсутствуют экспериментальные данные по теплофизическим свойствам и их температурным зависимостям. В связи со сложностями препаративного синтеза этих компонентов, со значительным влиянием примесного состава на их свойства, и с невозможностью выделить данные компоненты из промышленных смесей ввиду отсутствия отечественной промышленности, при разработке технологий разделения продуктов прямого синтеза появляется необходимость теоретического прогнозирования теплофизических свойств метилхлорсиланов. Существующие методы, позволяющие осуществить такое прогнозирование, обычно разрабатывались для органических соединений. Их применимость для кремнийорганических веществ в большинстве случаев не проверялась (или отсутствуют необходимые коэффициенты, связанные с атомом кремния).

Разработка технологии, подразумевающей функционирование в условиях переменных входных потоков, безусловно, предполагает проведение динамического моделирования работы как собственно оборудования, так и все системы управления процессом. На основании проведённого анализа существующих пакетов программ, предназначенных для компьютерного моделирования химико-технологических систем, наиболее адекватным выглядит использование ChemCAD. Данный пакет прикладных программ обладает достаточными функциональными возможностями и позволяет осуществить статическое и динамическое моделирование на стадии разработки, анализ действующего производства после завершения строительства и, при возникновении необходимости, допускает интегрирование со SCADA-системами для последующей модернизации и совершенствованию работы оборудования и систем управления.

При выполнении компьютерного моделирования динамических систем наиболее сложной задачей является разработка системы управления и определение параметров ПИД-регуляторов. Известные методы предусматривают или экспериментальное изучение динамических свойств объекта регулирования, или создание математической модели, удобной для исследования методами теории автоматического регулирования и, обычно, не учитывающей многосвязность и многоконтурность систем регулирования ХТС в целом. В любом случае, исследуемый объект автоматического регулирования должен быть желательным образом самовыравнивающимся или допускать функционирование на границе колебательной устойчивости. Технология первичного разделения метилхлорсиланов является неравновесной

системой, с рецикловыми потоками и с большим количеством контуров регулирования, большинство из которых нельзя считать независимыми. Применение существующих методов определения параметров ПИД-регуляторов для управления такой системой представляется нетривиальной задачей, если использовать только известные методы её решения.

В результате анализа существующего положения с развитием в России кремнийорганической промышленности, и с учётом имеющихся современных средств компьютерного моделирования, **целью настоящей работы является разработка промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов**, позволяющей с минимальными затратами осуществить получение продуктов заданного качества в условиях переменного количества и состава смеси, поступающей на разделение.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить методы прогнозирования теплофизических свойств, применимых к соединениям кремния, или разработать новых решения на базе существующих методов прогнозирования теплофизических свойств;
- выполнить анализ нескольких вариантов различных элементов технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и выполнить статическое моделирование оптимального варианта;
- разработать инженерный метод оперативного определения параметров ПИД-регуляторов применительно к используемой программе численного моделирования технологической схемы;
- выполнить анализ нескольких вариантов системы регулирования технологической схемы и выбрать оптимальный, обеспечивающий стабильную работу при колебании входящих параметров в широких пределах;
- разработать промышленную технологическую схему первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обеспечивающую получение продуктов заданного качества при переменном составе и количестве смеси, поступающей на разделение.

### **Выводы по главе 1**

1. Выполнен анализ 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. Показано, что для высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов отсутствуют необходимые теплофизические свойства и их температурные зависимости.

Данное обстоятельство не позволяет осуществлять моделирование технологических процессов с достаточной точностью. Требуется определение методов прогнозирования теплофизических свойств, применимых к соединениям кремния, или разработка новых решений на базе существующих методов прогнозирования теплофизических свойств.

3. Рассмотрены различные пакеты моделирующих программ, которые можно использовать на этапе разработке химической технологии. Выбран пакет моделирующих программ ChemCAD, так как применение данного программного средства обеспечивает достижение цели работы, позволяет провести анализ и, при необходимости, модернизацию созданного производства.
4. Отмечено, что существующие методы определения параметров ПИД-регуляторов плохо применимы при разработке сложных объектов регулирования, каким является технология первичного разделения метилхлорсиланов. Для исключения этапа ручного подбора начальных приближений и ускорения определения параметров ПИД-регуляторов требуется разработать новый инженерный метод, удобный для использования в пакетах моделирующих программ типа ChemCAD.
5. Сформулированы задачи исследования.

## ГЛАВА 2 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Для выполнения расчётов химико-технологических систем требуется знание теплофизических свойств и их температурных зависимостей для всех химических компонентов. Как было показано в [26], в условиях работы оборудования стадии разделения кремнийорганических мономеров неточное задание хотя бы одного свойства может привести к возникновению ошибки в расчёте параметров теплообменного оборудования более 5%. Базы данных большинства программ, предназначенных для компьютерного моделирования химико-технологических процессов, включают в себя только метилхлорсиланы с низкой температурой кипения (менее 71 °С, Приложение А). В тоже время в продуктах синтеза обычно содержится более 5% высококипящих продуктов с температурой кипения до 180 °С (при атмосферном давлении) и выше. Экспериментальные данные по всем необходимым для технологического расчёта теплофизическим свойствам для высококипящих метилхлорсиланов отсутствуют (Приложение Б). Известные методы прогнозирования чаще всего нельзя применить, поскольку они разрабатывались для органических соединений и не проверялись на применимость к кремнийорганическим соединениям. В связи с этим становится актуальной задача определения группы методов прогнозирования теплофизических свойств веществ, применимых для метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных.

Задача провести полный анализ существующих методов расчёта теплофизических и транспортных свойств, включая соответствующие теоретические построения для каждого из свойств, в настоящей работе не ставилась. Для уменьшения объёма работы по этому вспомогательному направлению и для скорейшей реализации основной цели (разработки промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов) объём проанализированного материала был минимизирован и ограничен только достаточно известными и хорошо себя зарекомендовавшими в инженерной практике методами расчёта теплофизических и транспортных свойств.

Многие теоретические методы расчёта теплофизических свойств основываются на знании базовых свойств вещества, определяемых экспериментально (температура кипения, плотность, давление насыщенных паров и прочие). Применительно к кремнийорганическим соединениям задача использования экспериментальных данных, доступных из открытой литературы, осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, в обзорах свойств кремнийорганических веществ не редки опечатки, искажающие экспериментальные данные. Во-вторых, достаточно часто данные, полученные разными авторами, не согласуются друг с другом.

Поэтому дополнительной задачей, рассматриваемой в этой главе, было определение методов, позволяющих оценить достоверность экспериментальных данных (это касается, в основном, данных по температуре кипения и плотности вещества). При этом для уменьшения возможных ошибок использовались, по мере возможности, не обзоры и справочники, а первичные литературные данные.

Всего были рассмотрены шестнадцать теплофизических свойств и их температурных зависимостей. Поскольку большая часть материала главы 2 опубликована в печати, для сокращения объёма диссертации вопросы прогнозирования теплофизических свойств метилхлорсиланов излагаются в сокращённом виде.

## 2.1 Критические параметры метилхлорсиланов

Критические параметры вещества (давление, температура, мольный объём) не всегда используются непосредственно в расчёте технологических систем (при условии, что процесс ведётся в области, далёкой от критических температуры и давления). Тем не менее данные параметры необходимы при прогнозировании теплофизических свойств вещества и с этой целью применяются почти во всех методах прогнозирования. Кроме того, температурные зависимости теплофизических свойств вещества часто выводятся не для абсолютных, а для приведённых температуры и давления.

В связи с этим задача прогнозирования критических параметров метилхлорсиланов приобретает первостепенное значение.

Существуют различные методы расчёта критических параметров вещества. Наиболее точным (ошибка обычно менее 0,7%) и широко применяемым является аддитивный метод Лидерсена [23, 17].

$$T_c = T_b \cdot \left[ 0.567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

$$P_c = M \cdot (0.34 + \sum \Delta_P)^{-2} \quad (4)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_V \quad (5)$$

где  $T_c$  – критическая температура, К

$P_c$  – критическое давление, атм

$V_c$  – критический объём, см<sup>3</sup>/моль

$T_b$  – нормальная температура кипения (при 1 атм), К

$M$  – молекулярная масса, г<sup>р</sup>/моль

$\sum \Delta_T$  – сумма структурных составляющих критической температуры

$\sum \Delta_P$  – сумма структурных составляющих критического давления

$\sum \Delta_V$  – сумма структурных составляющих критического объёма

При проверке этого метода выяснилось, что к метилхлорсиланам он мало применим, поскольку не известны вклады для различных групп атомов, связанных непосредственно с кремнием ( $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ), а использование вкладов, определённых для органических соединений, может привести к появлению ошибки расчёта более 10% (наиболее низкой оказывается точность расчёта критического давления) [48].

На основе известных значений критических параметров для метилхлорсиланов (Таблица А.2) были рассчитаны недостающие вклады для метода Лидерсена (Таблица 3). При их использовании погрешность расчёта критических параметров удалось снизить в среднем до уровня 1% и ниже [48].

Таблица 3. Дополненные значения структурных составляющих для метода Лидерсена.

Группа	Известные значения [2]			Дополненные значения		
	$\Delta_T$	$\Delta_P$	$\Delta_V$	$\Delta_T$	$\Delta_P$	$\Delta_V$
$-\text{CH}_3$	0,020	0,277	55,0	0,020	0,277	55,0
$-\text{CH}_3$ (связанный с Si)				0,020	<b>0,2218</b>	<b>50,5</b>
$-\text{CH}_2-$ (ациклическая)	0,020	0,277	55,0	0,020	0,277	55,0
$-\text{CH}_2-$ (связанный с Si)				<b>0,0098</b>	<b>0,1059</b>	<b>50,8</b>
$-\text{O}-$ (вне кольца)	0,021	0,160	20,0	0,021	0,160	20,0
$-\text{O}-$ (связанный с Si в линейных низкомолекулярных силоксанах)				<b>0,00705</b>	0,160	<b>11,0</b>
$-\text{Cl}$	0,017	0,320	49,0	0,017	0,320	49,0
$-\text{Cl}$ (связанный с Si)				0,017	0,320	<b>43,8</b>
Si	0,030	0,540		0,030	0,540	<b>123,3</b>
$-\text{H}$ (связанный с Si)				<b>0,0092</b>	<b>-0,0202</b>	<b>-10,75</b>

На основании вновь полученных значений вкладов были рассчитаны критические параметры (давление и критический объём) для высококипящих метилхлорсиланов, для которых отсутствуют опубликованные в открытой литературе данные (Таблица В.2).

Расчёт критической температуры по методу Лидерсена (3) требует знания нормальной температуры кипения. Для большинства высококипящих метилхлорсиланов этот параметр неизвестен, поэтому вновь определённые значения вкладов (Таблица 3) позволяют рассчитать только приведённую температуру кипения, определяемую как отношение температуры кипения к критической температуре.

Точное значение критической температуры может быть рассчитано одновременно с температурой кипения интересующего вещества при атмосферном давлении (раздел 2.3).

## 2.2 Парахор

В 1923 году при изучении соотношения между поверхностным натяжением и плотностью вещества в газообразном и жидком состоянии, была предложена зависимость, в последствии ставшая известной как «корреляция Маклеода-Сагдена». В этой корреляции используется индивидуальный для каждого вещества, единственный не зависящий от температуры параметр, названный «парахор».

Этот параметр казался удобным для использования в различных расчётах (критический объём, критическое давление, температура кипения, мольный объём при температуре кипения, плотность вещества при различных температурах). Поскольку не всегда возможно определить этот параметр на основании экспериментальных данных (для многих веществ плотность жидкости и газа и поверхностное натяжение жидкости при одной температуре не определены), были предложены различные эмпирические методы расчёта парахора, как аддитивные, так и основанные на других свойствах вещества.

Точность расчёта свойств вещества с использованием известного значения парахора была достаточно высока, однако, как выяснилось, трудно предложить универсальный метод эмпирического расчёта парахора, охватывающий различные классы веществ. Большинство аддитивных методов применимо исключительно для тех членов гомологических рядов, на основании свойств которых выводились аддитивные групповые коэффициенты [17, 24]. При этом для расчета аддитивных вкладов необходимо знать экспериментальные значения теплофизических свойств хотя бы для нескольких членов гомологического ряда, что делает данный метод не применимым для высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, для которых необходимые свойства экспериментально не определялись.

Из не аддитивных методов расчёта парахора предпочтительно использовать следующую формулу [24]:

$$P = 2,15 \cdot 10^{-2} \cdot V_{\text{кин}}^{0,833} \cdot \left[ T_b \cdot \left( \frac{1}{T_{br}} - 1 \right) \right]^{0,25} \quad (6)$$

где  $P$  – парахор, Дж<sup>1/4</sup>·см<sup>5/2</sup>·моль<sup>-1</sup>

$V_{\text{кин}}$  – мольный объём вещества при нормальной температуре кипения, см<sup>3</sup>/моль

$T_{br}$  – приведённая температура кипения,  $T_{br} = T_b / T_c$

Для расчета парахора вещества по этой формуле необходимо знать только температуру кипения и мольный объём при нормальной температуре кипения. Прочие свойства вещества (например, поверхностное натяжение) для подавляющего большинства высококипящих

метилхлорсиланов экспериментально не определялись, поэтому методы расчёта парахора, требующие столь специфичных данных, оказываются практически не применимыми.

Проверка использования парахора для расчёта основных свойств веществ показала, что точность таких расчётов может быть достаточно высока, хотя в целом не выше точности других методов.

Так в работе [49] на основании известных данных для полностью алкилированных элементарорганических соединений была определена зависимость для расчёта критического объёма

$$V_c = 80 \cdot P - 11 \quad (7)$$

Применительно к кремнийорганическим соединениям проверка данной зависимости показала точность, сопоставимую с результатом, полученным по методу Лидерсена (Таблица 4). При этом значение парахора было рассчитано по уравнению (6) на основе известных свойств.

Стоило бы сравнить точность расчёта парахора по уравнению (6) с результатом его расчёта по уравнению Маклеода-Сагдена (16), однако данное сравнение не имеет смысла для прогнозирования свойств высококипящих метилхлорсиланов, так как экспериментальные данные по поверхностному натяжению для этих соединений отсутствуют, следовательно, прямой расчёт парахора по уравнению Маклеода-Сагдена в этом случае будет не применим.

Таблица 4. Сравнение погрешности расчёта критического объёма метилхлорсиланов (в %) с использованием парахора и по методу Лидерсена.

вещество	$V_{\text{крит}}, \text{см}^3/\text{моль}$	по парахору (7)	по методу Лидерсена (5) с уточнёнными значениями вкладов
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	228,00	-4,04	-0,61
$\text{Me}_4\text{Si}$	357,00	0,72	-2,32
$\text{SiHCl}_3$	268,00	-6,91	-5,95
$\text{Me}_2\text{SiHCl}$	299,00	-0,83	0,55
$\text{MeSiHCl}_2$	289,00	-0,92	-0,57
$\text{SiCl}_4$	326,00	-1,22	-3,83
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	366,00	2,80	2,02
$\text{MeSiCl}_3$	340,00	-0,04	-1,53
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	358,00	2,15	1,70
$(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$	601,00	6,37	0,07
$(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$	560,00 [50]	5,57	-0,07

В работе [51], на основании обработки экспериментальных данных для полностью алкилированных элементарорганических соединений была определена зависимость для расчёта мольного объёма вещества при нормальной температуре кипения

$$V_{\text{кип}} = 31 \cdot P - 15 \quad (8)$$

Также известно, что расчёт мольного объёма вещества при нормальной температуре кипения может быть проведён по методу Тина и Клауса [23], при этом требуется знание только критического удельного объёма вещества:

$$V_{\text{кип}} = 0,285 \cdot (V_c)^{1,048} \quad (9)$$

Сравнивая результаты расчёта (Таблица 5), можно заметить, что точность расчёта мольного объёма по методу Тина и Клауса не зависит от типа вещества. В то же время, расчёт на основании известного значения парахора вещества сильно зависит от типа данного вещества и для каждого типа веществ требует индивидуального подбора коэффициентов эмпирического уравнения, связывающего мольный объём с парахором (как это и было сделано в работе [17]).

Таблица 5. Сравнение погрешности расчёта мольного объёма метилхлорсиланов при нормальной температуре кипения (в %) с использованием парахора и по методу Тина-Клауса.

вещество	$V_{\text{кип}}$ , см <sup>3</sup> /моль	по парахору (8)	по методу Тина и Клауса (9)
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,2	3,44	-0,29
Me <sub>4</sub> Si	138,1	8,33	2,38
SiHCl <sub>3</sub>	103,3	2,94	3,44
Me <sub>2</sub> SiHCl	111,7	5,02	-0,30
MeSiHCl <sub>2</sub>	106,5	3,99	-1,46
SiCl <sub>4</sub>	121,1	3,26	-1,29
Me <sub>3</sub> SiCl	134,5	5,47	-2,89
MeSiCl <sub>3</sub>	125,4	3,40	-2,23
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	129,8	3,69	-4,07
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	240,1	13,64	3,08
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	213,5	9,03	1,30

Таким образом, для прогнозирования свойств веществ того гомологического ряда, для которого определены коэффициенты эмпирических зависимостей, использование парахора позволяет достичь приемлемой точности. Для прочих веществ, по которым отсутствуют необходимые экспериментальные данные для определения парахора, применение эмпирических зависимостей, полученных для других гомологических рядов, не гарантирует необходимой точности расчёта. Использование парахора для определения свойств высококипящих метилхлорсиланов представляется нецелесообразным. Единственным исключением может стать расчёт поверхностного натяжения, для которого, собственно, парахор и был введён.

### 2.3 Температура кипения при атмосферном давлении

Вопрос определения температуры кипения при атмосферном давлении при отсутствии экспериментальных данных подробно рассмотрен в работе [48].

Температура кипения вещества – свойство, абсолютно необходимое при проведении химико-технологических расчётов. К настоящему времени не существует надёжного способа её определения иначе, как на основе прямых экспериментальных измерений. Существует ряд аддитивных методов прогнозирования температуры кипения, однако все они требуют предварительного определения структурных или групповых составляющих, желательно для веществ того же гомологического ряда, для которого планируется рассчитать неизвестную температуру кипения. Проведённая проверка для высококипящих метилхлорсиланов с известными температурами кипения [48] показала, что ошибка теоретического расчёта в среднем составляет 5...7% (считая температуру в градусах Кельвина). Учитывая высокие значения температуры кипения для веществ, содержащих более одного атома кремния, в абсолютном выражении ошибка расчёта может достигать 40 градусов, что является абсолютно не приемлемым для проведения технологических расчётов.

Таким образом, определение температуры кипения высококипящих метилхлорсиланов допустимо только на основе экспериментальных данных. Температуры кипения определялись неоднократно и различными авторами. В большинстве случаев температура кипения определялась при пониженном давлении и данные разных авторов часто не согласуются друг с другом. Следовательно, необходим метод, по которому можно провести корректный пересчёт экспериментального значения температуры кипения к нормальным условиям. Одновременно необходимо выполнить сравнение результатов, полученных различными авторами с целью выявления некорректных данных.

В качестве такого метода предлагается использовать уравнение Риделя [23]:

$$\ln(P_r) = A^+ + \frac{B^+}{T_r} + C^+ \cdot \ln(T_r) + D^+ \cdot T_r^6 \quad (10)$$

где  $P_r = P/P_c$

$$T_r = T/T_c$$

$$A^+ = -35 \cdot Q$$

$$B^+ = -36 \cdot Q$$

$$C^+ = 42 \cdot Q + \alpha_c$$

$$D^+ = -Q$$

$$Q = 0.0838 \cdot (3.758 - \alpha_c)$$

$$\alpha_c = \frac{0.315 \cdot \varphi_b + \ln(P_c)}{0.0838 \cdot \varphi_b - \ln(T_{br})} \quad (\text{критическое давление – в атмосферах})$$

$$\varphi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42 \cdot \ln(T_{br}) - T_{br}^6$$

$$T_{br} = T_b / T_c$$

При отсутствии опубликованных в открытой литературе данных по температуре кипения вещества при атмосферном давлении, для любого соединения можно предварительно рассчитать по методу Лидерсена приведённую температуру кипения  $T_{br} = T_b / T_c$  по уравнению (3) и критическое давление  $P_c$  по уравнению (4). Для этого требуется только знание структурной формулы соединения. По известным  $T_{br}$  и  $P_c$  можно рассчитать все коэффициенты в уравнении Риделя (10). Далее, зная экспериментальное значение давления, при котором была измерена температура кипения вещества, с помощью уравнения Риделя (10) можно определить приведённую температуру кипения вещества  $T_r$ . Поскольку приведённая температура равна отношению абсолютной температуры к критической  $T_r = T / T_c$ , зная из условий эксперимента абсолютную температуру кипения, можно рассчитать критическую температуру  $T_c$ .

Определив, таким образом, на основании экспериментальных данных критическую температуру, по уравнению Риделя (10) далее легко рассчитать температуру кипения вещества при нормальном давлении (760 мм рт. ст.).

Предложенный метод, применённый совместно с методом Лидерсена для расчёта критических параметров, имеет то достоинство, что позволяет на основе единственного значения температуры кипения вещества при известном давлении рассчитать не только температуру его кипения при атмосферном давлении, но и определить критическую температуру. Более подробно применение данного метода изложено в [48].

Проверка применимости данного способа расчёта была проведена на низкокипящих метилхлорсиланах и хлорсиланах, для которых есть справочные данные о температурной зависимости давления насыщенных паров (Таблица А.13).

Для высококипящих соединений обычно экспериментально определяют температуру кипения при давлении ниже атмосферного. Согласно опубликованным данным (Таблица Б.2), чаще всего это или интервал 10...50 мм рт. ст., или давление немного ниже атмосферного, 700...760 мм рт. ст. В качестве отправных значений для проверки расчёта температуры кипения при атмосферном давлении предлагаемым методом, были приняты температуры кипения вещества при давлениях 50 мм рт. ст. и 700 мм рт. ст. Используя эти температуры кипения

выполнялся расчёт температуры кипения вещества при атмосферном давлении и критической температуры с помощью предлагаемого метода. Результат сравнивался со справочными данными.

Как следует из представленных результатов (Таблица 6), при использовании данных о температуре кипения, полученных при давлении, близком к атмосферному, точность расчёта критической температуры  $T_c$  оказывается сопоставимой с расчетом по методу Лидерсена (3) при известной  $T_b$ . При использовании как отправной точки данных о температуре кипения при давлении 50 мм рт. ст. погрешность возрастает, но не превышает 1,2 градуса для метилхлорсиланов и 3,8 градусов для хлорсиланов.

Расчёт температуры кипения при атмосферном давлении ( $T_b$ ) на основе данных о температуре кипения при давлении 700 мм.рт.ст. показывает погрешность не более 0,4 градуса, что, в общем случае, соответствует точности экспериментальных данных по температуре кипения высококипящих метилхлорсиланов. Для более низких давлений погрешность закономерно увеличивается, но и при 50 мм.рт.ст. она не превышает 3,7 градуса.

Таким образом, предлагаемый в настоящей работе метод расчёта в целом применим для определения критической температуры и температуры кипения метилхлорсиланов и хлорсиланов при атмосферном давлении на основании данных о температуре кипения при пониженном давлении.

Таблица 6. Проверка точности расчёта критической температуры и температуры кипения вещества при атмосферном давлении.

Вещество	Справочные данные [21], $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$			Погрешность расчёта ${}^{760}T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		Погрешность расчёта $T_c$ , %		
	50 мм.рт.ст	700 мм.рт.ст	760 мм.рт.ст	50 мм.рт.ст	700 мм.рт.ст	50 мм.рт.ст	700 мм.рт.ст	по Лидерсену (1) при известной $T_{\text{кип}}$
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	-47,93	6,31	8,3	3,67	-0,05	3,72	2,44	2,45
$\text{Me}_4\text{Si}$	-33,83	24,28	26,65	-0,37	0,01	-0,23	-0,11	-0,11
$\text{SiHCl}_3$	-28,94	29,58	31,85	2,88	0,03	2,83	1,91	1,90
$\text{Me}_2\text{SiHCl}$	-26,99	32,97	35,5	2,59	0,20	0,84	0,07	0,00
$\text{MeSiHCl}_2$	-22,09	38,83	41,55	3,60	0,39	1,14	0,12	-0,01
$\text{SiCl}_4$	-8,08	54,61	56,85	1,08	-0,23	1,01	0,62	0,69
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	-7,54	55,25	57,6	-0,58	-0,19	-0,47	-0,35	-0,29
$\text{MeSiCl}_3$	-2,17	63,91	66,4	3,10	-0,06	1,07	0,14	0,16
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	3,4	67,53	70,2	-0,57	0,07	-0,11	0,07	0,05
$(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$	28,15	97,89	100,52	0,54	-0,17	-0,04	-0,23	-0,19

С помощью предложенного метода были рассчитаны критическая температура и температура кипения вещества при нормальном давлении для высококипящих

метилхлорсиланов, для которых отсутствуют опубликованные в открытой литературе данные (Таблица В.2).

## 2.4 Температурная зависимость давления насыщенного пара

Для расчёта температурной зависимости давления паров предложено достаточно много методов, обладающих сопоставимой точностью [23]. Наиболее часто используемым является уравнение Антуана. Это уравнение получено на основе предельного упрощения уравнения Клаузиуса-Клапейрона и обеспечивает высокую точность только на небольших интервалах температур. Тем не менее простота уравнения Антуана обеспечила ему широкое применение.

Основная сложность в применении уравнения Антуана к веществам, для которых отсутствуют экспериментальные данные по температурной зависимости давления паров, состоит в том, что теоретический расчёт коэффициентов уравнения затруднён и существующие корреляции работают чаще всего только для гомологических рядов, использованных для вывода корреляционных зависимостей.

Наиболее общий способ расчёта неизвестных коэффициентов уравнения Антуана при наличии только температуры кипения вещества при атмосферном давлении рассмотрен в работе [52]. В данной работе предложена корреляция соотношения коэффициентов С и В уравнения Антуана от нормальной температуры кипения вещества. Точность расчёта давления паров, которую удастся добиться предложенными в работе [52] методами, не зависит от структуры вещества и составляет 3÷5%, что в целом соответствует точности самого уравнения Антуана.

Тем не менее, и предложенный в работе [52] метод, и любые другие методы определения температурной зависимости давления паров [23] требуют знания нормальной температуры кипения и величины критических параметров вещества.

Ранее в настоящей работе для расчёта неизвестной критической температуры и температуры кипения при атмосферном давлении было использовано уравнение Риделя (10). Уравнение показало достаточно высокую точность. Логично использовать это же уравнение и при расчёте температурной зависимости давления паров.

Обычно в инженерной практике уравнение Риделя применяется в другой форме: используются абсолютные температура и давление (11), а не приведённые.

$$P(T) = e^{\left( A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right)}, \text{ Па} \quad (11)$$

В ходе расчёта критической температуры и температуры кипения вещества при 760 мм рт. ст., для высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов были одновременно определены коэффициенты уравнения (10) температурной зависимости давления насыщенного пара

вещества. Используя эти данные, было рассчитано давление паров при различных приведенных температурах, после чего полученные значения аппроксимировались уравнением (11). Коэффициенты для уравнения температурной зависимости давления паров приведены в Таблице В.13.

Для ряда высококипящих продуктов прямого синтеза имеются опубликованные экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенных паров (гексахлордисилоксан, симм-тетраметилдихлордисилоксан, гексахлордисилан, симм-диметилтетрахлордисилан, октахлортрисилан). Эти данные были учтены при расчёте критической температуры, температуры кипения при 760 мм рт. ст. и температурной зависимости давления насыщенного пара. Более подробно вопросы определения температурной зависимости давления насыщенного пара и учёт экспериментальных данных рассмотрен в работе [48].

## 2.5 Ацентрический фактор

Расчет ацентрического фактора проводится на основании предварительно рассчитанной зависимости давления насыщенных паров от температуры по следующей формуле [23]:

$$\omega = -\lg\left(\frac{P_{v(0,7)}}{P_c}\right) - 1 \quad (12)$$

Здесь  $P_{v(0,7)}$  суть давление насыщенного пара вещества при приведённой температуре  $T_r=0,7$

Результаты расчета ацентрического фактора приведены в Таблице В.3.

## 2.6 Плотность жидкости

Одним из базовых свойств вещества, необходимым для проведения химико-технологических расчётов, является плотность жидкости и её температурная зависимость. Для большинства высококипящих метилхлорсиланов плотность жидкости определялась только при одной температуре, при этом данные различных исследователей иногда заметно отличаются друг от друга (Таблица Б.2). В случае, когда температурная зависимость плотности не известна, достаточно часто в расчётах принимают плотность вещества постоянной. Для процессов, протекающих при температуре, не сильно отличающейся от экспериментальной, возникающей ошибкой обычно можно пренебречь. Однако технологических процессов при температуре, значительно превышающей ту, для которой была определена плотность, ошибка расчёта может составлять более 5% и пренебрегать ею становится недопустимо [26]. Если же учесть, что в ряде случаев данные об экспериментальном значении плотности жидкости для высококипящих метилхлорсиланов отсутствуют, становится совершенно ясно, что необходимо использовать

методы прогнозирования температурной зависимости плотности при ограниченных, противоречивых или полностью отсутствующих экспериментальных данных.

Таблица 7. Проверка точности прогнозирования температурной зависимости плотности жидкости различными методами на примере низкокипящих метилхлорсиланов.

Вещество	Значения плотности, г/см <sup>3</sup> при приведённой температуре		Погрешность расчёта, % при приведённой температуре			
			метод Ганна и Ямады		уравнение Матиаса-Гольдхаммера	
	Tr = 0,6	Tr = 0,9	Tr = 0,6	Tr = 0,9	Tr = 0,6	Tr = 0,9
дихлорсилан	1,225	0,887	-0,02	0,70	0,04	-1,44
тетраметилсилан	0,672	0,485	-0,02	0,88	0,02	-1,04
трихлорсилан	1,354	0,928	0,45	5,95	0,25	3,58
диметилхлорсилан	0,880	0,645	-0,10	-1,87	-0,23	-3,74
метилдихлорсилан	1,114	0,845	-0,48	-5,59	-0,66	-7,3
тетрахлорсилан	1,458	1,050	-0,03	0,17	-0,37	-2,05
триметилхлорсилан	0,853	0,596	0,34	3,42	0,07	1,42
метилтрихлорсилан	1,246	0,893	-0,01	0,46	-0,36	1,6
диметилдихлорсилан	1,044	0,736	0,27	2,40	-0,09	0,31
гексаметилдисилоксан	0,747	0,535	-0,18	-0,59	-0,35	-1,6

Сравнительная проверка показала (Таблица 7), что достаточно удовлетворительные результаты по прогнозированию плотности жидкости показывают метод Ганна и Ямады ([23], формула 3.15.7) и уравнение Матиаса-Гольдхаммера [24]. Для приведённых температур, не превышающих 0,6, погрешность расчёта плотности низкокипящих метилхлорсиланов составляет не более 0,5%. При повышении температуры погрешность для обоих методов возрастает, но не превышает 6...8% для рассмотренных метилхлорсиланов вплоть до приведённых температур, равных 0,9 (более подробно вопрос изложен в [26]).

Для дальнейших расчётов был выбран, как более предпочтительный, метод Гана и Ямады (уравнение 13).

$$\frac{V}{V^R} = \frac{V_r^{(0)}(T_r) \cdot [1 - \omega \cdot \Gamma(T_r)]}{V_r^{(0)}(T_r^R) \cdot [1 - \omega \cdot \Gamma(T_r^R)]} \quad (13)$$

где  $V$  – мольный объём жидкости (в см<sup>3</sup>/моль) на линии насыщения при температуре  $T$

$T_r = T/T_c$  и  $T_r^R = T^R/T_c$  – приведённая температура

$T_c$  – критическая температура, К

$T^R$  – температура, при которой есть данные о мольном объёме, К

$V^R$  – мольный объём вещества при температуре  $T^R$ , см<sup>3</sup>/моль

$\omega$  – ацентрический фактор

температурные зависимости  $V_r^{(0)}(T_r)$  и  $\Gamma(T_r)$  определяются следующим образом:

при  $0,2 \leq T_r \leq 0,8$

$$V_r^{(0)}(T_r) = 0.33593 - 0.33953 \cdot T_r + 1.51941 \cdot T_r^2 - 2.02512 \cdot T_r^3 + 1.11422 \cdot T_r^4$$

при  $0,8 \leq T_r \leq 1,0$

$$V_r^{(0)}(T_r) = 1.0 + 1.3 \cdot (1 - T_r)^{0,5} \cdot \lg(1 - T_r) - 0.50879 \cdot (1 - T_r) - 0.91534 \cdot (1 - T_r)^2$$

при  $0,2 \leq T_r \leq 1,0$

$$\Gamma(T_r) = 0.29607 - 0.09045 \cdot T_r - 0.04842 \cdot T_r^2$$

температурные зависимости  $V_r^{(0)}(T_r^R)$  и  $\Gamma(T_r^R)$  определяются аналогично

Этот выбор был обусловлен тем, что при использовании уравнения Матиаса-Гольдхаммера заметно различие в точности расчёта плотности жидкости при повышенных температурах для веществ разных классов (водородсодержащие метилхлорсиланы показывают меньшую точность расчёта). Поскольку высококипящие метилхлорсиланы имеют значительные отличия по структуре от низкокипящих (наличие связей Si-Si, Si-CH<sub>2</sub>-Si и Si-O-Si), то более предпочтительным видится метод, в котором отсутствует корреляция между погрешностью расчёта и структурой вещества.

В тех случаях, когда экспериментальные данные по плотности жидкости отсутствуют полностью, а проведение собственного эксперимента по каким-либо причинам невозможно, наилучшие результаты по прогнозированию плотности жидкости показал метод Тина и Клауса [26]. По этому методу, зная только величину критического объёма  $V_c$ , можно рассчитать мольный объём вещества при нормальной температуре кипения  $V_{кин}$  (см<sup>3</sup>/моль) с погрешностью расчёта менее 5%:

$$V_{кин} = 0,285 \cdot (V_c)^{1,048} \quad (14)$$

Совместное использование уравнений (13) и (14) предпочтительно также в том случае, когда имеется набор противоречащих друг другу экспериментальных данных по плотности жидкости (или экспериментальные данные по плотности жидкости в разных литературных источниках были получены для разных температур). При этом выполняется прогноз плотности жидкости при температуре кипения по уравнению (14) и, одновременно, используя как опорное значение экспериментальные данные, рассчитывается плотность жидкости при температуре кипения по уравнению (13). В ходе результатов можно сделать вывод о том, какие из противоречивых данных целесообразно использовать и, уже на основе сделанного выбора, рассчитать температурную зависимость плотности жидкости по уравнению (13).

Используя предложенный метод на основе опубликованных экспериментальных данных (Таблица Б.2) был выполнен расчёт плотности жидкости высококипящих метилхлорсиланов для различных температур [26]. Полученные значения плотности жидкости (после пересчёта в размерность «кмоль/м<sup>3</sup>») были аппроксимированы уравнением (15):

$$\rho(T) = \frac{A}{B \left( 1 + \left( 1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (15)$$

где А, В, С и D – коэффициенты уравнения, причем коэффициент С принимался равным критической температуре (в градусах Кельвина).

Полученные в результате коэффициенты температурной зависимости плотности жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов приведены в Таблице В.7.

Параметры уравнения (15) для гексахлордисилана, октахлортрисилана и гексахлордисилоксана были получены на основе имеющихся экспериментальных данных о температурной зависимости плотности жидкости (Приложение Б).

## 2.7 Стандартная теплота образования идеального газа

Для большинства соединений, образующихся в ходе прямого синтеза метилхлорсиланов, теплота образования никогда не определялась экспериментально. Для практических расчётов технологических процессов, в которых не протекают химические реакции, знание этого свойства вещества не требуется. При расчёте теплового эффекта прямого синтеза для побочных продуктов чаще всего принимается теплота образования, равная теплоте образования основного продукта, диметилдихлорсилана. При этом считается, что возникающая ошибка не велика и полностью компенсируется технологическим запасом площади поверхности теплопередачи в реакторе синтеза. Данный подход вполне оправдывает себя, если не планируется выделять побочные продукты и подвергать их тем или иным химическим превращениям с целью получить товарные продукты.

Современные требования по снижению количества отходов повышают значимость их переработки в товарные продукты. Для этого требуется как можно более точно оценивать теплоту образования вещества. Кроме того, при расчёте процессов разделения продуктов синтеза необходимо знание параметра растворимости, а для расчёта этого параметра известными методами требуется знать теплоту образования вещества.

Таким образом, несмотря на то, что для процесса первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов знание теплоты образования для всех побочных соединений не является категорически необходимым, представляется целесообразным определить метод, позволяющий оценить теплоту образования метилхлорсиланов с достаточной точностью.

В общем случае, самый надёжный способ определения теплоты образования – экспериментальный. Однако для продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов реализация данного способа наталкивается на определенные трудности. Тепловой эффект реакции прямого синтеза малоприменим, поскольку образуется сложная смесь из нескольких десятков продуктов. Если изучать тепловые эффекты реакций с участием индивидуальных соединений, то во-первых, таковые реакции в чистом виде и с однозначным результатом не всегда возможно провести, во-вторых, индивидуальные кремнийорганические продукты сами по себе являются труднодоступными, и в-третьих, такой метод предполагает знания теплот образования всех компонентов смеси, кроме искомого, что не всегда возможно для кремнийорганических соединений. Также широко применяется экспериментальное определение теплоты сгорания вещества. Однако для кремнийорганических соединений такие данные представляются не достаточно надёжными, поскольку в ходе реакций сгорания образуется твердый продукт – двуокись кремния, причем весьма часто она образуется как смесь разных аллотропных модификаций. Конечный состав продуктов сгорания оказывается трудно определить и погрешность определения теплоты образования остаётся недопустимо большой (больше 5%).

Известен аддитивный метод расчёта теплоты сгорания кремнийорганических соединений, в котором предполагается что каждый атом (Si, C, O, Cl) дает собственный вклад, не зависящий от структуры вещества, но этот метод показывает не высокую точность [53].

На практике чаще всего для расчёта теплоты образования кремнийорганических соединений используются или квантовохимические методы, или эмпирические аддитивные методы.

С помощью квантовохимических расчетов можно рассчитать необходимые свойства индивидуальных соединений. Однако для достижения необходимой точности используются сложные методы, не позволяющие оперативно и общедоступно определять теплоту образования. Упрощение расчетов обычно приводит к неоправданному снижению их точности.

Была проведена проверка применимости квантовохимических методов для прогнозирования теплоты образования вещества [54]. Использовалась программа HyperChem Pro 6 (полуэмпирический метод MNDO/d, алгоритм Fletcher-Reeves, стандартные установки). Результаты расчёта сравнивались с данными, полученными различными квантово-химическими методами при более строгом расчёте и приведёнными в работах [55] и [56]. Было отмечено [54], что данные разных источников отличаются друг от друга меньше, чем от экспериментальных данных. Точность расчёта заметно снижается по мере одновременного увеличения молекулярной массы вещества и числа атомов хлора в молекуле.

С практической точки зрения наиболее удобно использовать методы расчёта стандартной теплоты образования вещества, основанные на аддитивности структурных

составляющих, хотя точность этих методов не всегда оказывается достаточной для использования полученных результатов в инженерных расчетах.

В литературе описано несколько различных эмпирических методов расчёта теплоты образования кремнийорганических соединений ([57-62]). Для расчёта теплоты образования высококипящих соединений применимы не все из них, поскольку требуются или данные по известным теплотам образования нескольких членов гомологического ряда (а эти данные изначально отсутствуют для высококипящих продуктов), или необходимо определять вклады групп и структурных элементов, отсутствующих в оригинальной литературе, но необходимых для расчёта.

Наиболее удобным оказалось использовать метод Бенсона, применённый для расчёта теплоты образования кремнийорганических соединений в работе [61] (позднее групповые вклады для этого метода были дополнены и опубликованы в обзоре [62]). Согласно этому методу теплота образования вещества представляет собой сумму вкладов, число которых равно числу атомов, составляющих молекулу вещества, за вычетом числа одновалентных атомов (водород, хлор и др.). При этом, вклады одних и тех же атомов, имеющих разные валентносвязанные атомы или группы атомов, отличаются друг от друга (валентносвязанные атомы и группы атомов указываются в круглых скобках после основного атома, атом углерода в ароматическом кольце обозначается как  $C_b$ ). Структурные составляющие по этому методу приводятся для газообразных кремнийорганических мономеров при  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{ккал/моль}$  (Таблица 8).

Значения вкладов из обзора [62] для расчёта теплоты образования соединений, содержащих более одного атома кремния, применить невозможно, поскольку в обзоре отсутствует ряд необходимых значений. Недостающие вклады можно рассчитать следующим образом:

– вклад атома  $[C - (Si)_2 (H)_2]$ , равный  $-83.26 \text{ ккал/моль}$ , был рассчитан на основании значения стандартной теплоты образования, полученной квантово-химическим расчетом (полуэмпирический метод MNDO/d, алгоритм Fletcher-Reeves, стандартные установки программы HyperChem Pro 6) для молекулы  $(Me_3Si)_2CH_2$ ;

– вклад атома  $[Si - (Si)_2 (Cl)_2]$ , равный  $-148.93 \text{ ккал/моль}$ , был рассчитан на основании литературных данных по теплоте образования  $(SiCl_3)_2SiCl_2$  [63];

– вклад атома  $[Si - (Si) (C) (Cl)_2]$ , равный  $-86.97 \text{ ккал/моль}$ , был рассчитан на основании литературных данных по теплоте образования  $MeSiCl_2-MeSiCl_2$  [64];

– вклад атома  $[Si - (Si) (C)_2 (Cl)]$  был получен на основании известных вкладов атомов  $[Si - (Si) (C)_3]$ ,  $[Si - (Si) (Cl)_3]$  и  $[Si - (Si) (C) (Cl)_2]$  по правилам аддитивности. Рассчитанное значение вклада равно  $-52.56 \text{ ккал/моль}$ .

В итоговой таблице вкладов (Таблица 8) вновь рассчитанные значения, отсутствовавшие в оригинальной работе [62], выделены жирным курсивом.

Была проведена сравнительная проверка точности расчёта теплоты образования метилхлорсиланов различными методами, в том числе квантовохимическими методами. Результаты показали [54], что из аддитивных методов наибольшую точность расчёта показывает метод, изложенный в работе [62] с уточнёнными значениями вкладов (Таблица 8). Отклонение от экспериментальных данных для этого метода обычно не превышает 1%. Упрощённый квантово-химический расчёт полуэмпирическими методами для низкокипящих соединений показывает отклонение от экспериментальных данных около 3...4%, однако для хлорированных соединений, содержащих более одного атома кремния ошибка расчёта заметно возрастает, что делает упрощённые методы квантово-химического расчёта мало применимыми для определения теплоты образования высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.

Таблица 8. Вклады атомов для расчёта теплоты образования кремнийорганических веществ, ккал/моль.

Тип атома	Вклад	Тип атома	Вклад	Тип атома	Вклад
Si – (Cl) <sub>4</sub>	-158.5	Si – (C <sub>b</sub> ) (C) (Cl) <sub>2</sub>	-86.1	C – (Si) (C) (H) <sub>2</sub>	-1.25
Si – (C) (Cl) <sub>3</sub>	-127.5	Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (C) (Cl)	-47.3	C – (Si) (H) <sub>3</sub>	-10.08
Si – (C) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	-92.8	Si – (C <sub>b</sub> ) (C) <sub>2</sub> (Cl)	-52.5	C – (C) (H) <sub>3</sub>	-10.08
Si – (C) <sub>3</sub> (Cl)	-54.6	Si – (Si) (C) <sub>3</sub>	-13.4	C – (Si) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	<b>-83.26</b>
Si – (C) <sub>4</sub>	-12.6	Si – (Si) (Cl) <sub>3</sub>	-119.0	C – (C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-4.95
Si – (C) <sub>3</sub> (H)	-7.2	Si – (Si) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	<b>-148.93</b>	C <sub>b</sub> – (H)	+3.3
Si – (C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-2.0	Si – (Si) (C) (Cl) <sub>2</sub>	<b>-86.97</b>	C <sub>b</sub> – (C)	+5.51
Si – (C) (H) <sub>3</sub>	+2.9	Si – (Si) (C) <sub>2</sub> (Cl)	<b>-52.56</b>	C <sub>b</sub> – (Si)	+5.51
Si – (C) (Cl) (H) <sub>2</sub>	-41.3	Si – (O) <sub>4</sub>	-159.1	C <sub>b</sub> – (C <sub>b</sub> )	+4.96
Si – (C) (Cl) <sub>2</sub> (H)	-85.0	Si – (O) <sub>3</sub> (C)	-119.4	C <sub>b</sub> – (Cl)	-3.8
Si – (C) <sub>2</sub> (Cl) (H)	-48.9	Si – (O) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-81.7	C <sub>b</sub> – (O)	-1.8
Si – (C <sub>b</sub> ) (Cl) <sub>3</sub>	-121.7	Si – (O) (C) <sub>3</sub>	-46.1	C – (O) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-16.8
Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	-82.6	Si – (O) <sub>3</sub> (Cl)	-162.0	C – (O) (H) <sub>3</sub>	-10.08
Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>3</sub> (Cl)	-43.5	Si – (O) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	-163.0	O – (Si) (C <sub>b</sub> )	-23.3
Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>3</sub> (H)	+3.0	Si – (O) (Cl) <sub>3</sub>	-162.0	O – (Si) (C)	-23.7
Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	+8.0	Si – (O) (C) (Cl) <sub>2</sub>	-128.3	O – (Si) <sub>2</sub>	-33.7
Si – (C <sub>b</sub> ) (H) <sub>3</sub>	-1.0	Si – (O) (C) <sub>2</sub> (Cl)	-91.1	O – (Si) (H)	-43.1
Si – (C <sub>b</sub> ) (Cl) (H) <sub>2</sub>	-42.0	Si – (O) <sub>2</sub> (C) (Cl)	-127.2	O – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>	-19.3
Si – (C <sub>b</sub> ) (Cl) <sub>2</sub> (H)	-83.0	Si – (O) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> ) (Cl)	-52.5	O – (C) <sub>2</sub>	-23.7
Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) (H)	-41.0	Si – (O) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> ) (C)	-77.0	O – (C) (H)	-37.88
Si – (C <sub>b</sub> ) <sub>4</sub>	-2.6	Si – (O) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>	-72.5	O – (C <sub>b</sub> ) (H)	-37.9

В работе [65] был выполнен строгий квантово-химический расчёт стандартной теплоты образования некоторых высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов

(программа Gaussian, метод B3LYP/6-31G\*). Результаты расчёта, совместно с результатами расчёта аддитивным методом, приведены в Таблице 9. Можно заметить, что различие результатов, полученных разными методами, составляет около 3%. Без прямых экспериментальных калориметрических измерений нельзя сказать какой метод расчёта, строгий квантово-химический или аддитивный, даёт более точный результат. С практической точки зрения более удобно и просто использовать аддитивный метод. Так, для гексаметилдисилана  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  в работе [65] приводятся литературные данные по стандартной теплоте образования ( $-72,54$  ккал/моль и  $-87,24$  ккал/моль) и результаты собственного расчёта ( $-89,82$  ккал/моль). В тоже время с помощью аддитивного метода по вкладам атомов (Таблица 8) стандартная теплота образования  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  рассчитана равной  $-87,28$  ккал/моль.

Таблица 9. Сравнение результатов расчёта стандартной теплоты образования высококипящих метилхлорсиланов различными методами.

Вещество	Расчёт по вкладам атомов, ккал/моль	Квантово-химический расчёт [65], ккал/моль
$\text{Me}_3\text{Si-SiClMe}_2$	-116,36	-119,04
$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	-357,70	–
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiClMe}_2$	-256,22	–
$\text{MeCl}_2\text{Si-O-SiCl}_2\text{Me}$	-310,46	–
$\text{Me}_3\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	-140,69	-144,97
$\text{Me}_2\text{ClSi-SiCl}_2\text{Me}$	-169,77	-171,31
$(\text{SiCl}_3)_2$	-238,00	-230,66
$\text{Me}_2\text{ClSi-SiClMe}_2$	-145,44	-147,46
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiCl}_2\text{Me}$	-283,34	–
$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	-194,10	-194,22
$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiClMe}_2$	-200,86	–
$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	-228,98	–
$\text{Me}_2\text{ClSi-CH}_2\text{-SiClMe}_2$	-232,78	–
$\text{Me}_2\text{ClSi-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	-260,90	–
$\text{MeCl}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	-289,02	–
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	-386,93	–

Необходимо отметить, что значение стандартной теплоты образования диметилдихлорсилана, приведенное в базе данных программы ChemCAD ( $-107,094$  ккал/моль [21]), сильно отличается от большинства данных, полученных как экспериментально (разброс значений от  $-108,4$  до  $-113$  ккал/моль), так и каким-либо расчетным методом (разброс значений от  $-110,98$  до  $-113,7$  ккал/моль) [54]. В качестве справочного значения рекомендуется использовать значение стандартной теплоты образования диметилдихлорсилана полученное аддитивным методом (на основании вкладов, приведенных в Таблице 8) равное  $-112,96$  ккал/моль.

Значение теплоты образования симм-диметилтетрахлордисилана принято, по литературным данным, равным -194,09 ккал/моль [64].

Результаты расчёта теплоты образования высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов приведены в Таблице В.3.

## 2.8 Поверхностное натяжение

Известно, что для расчёта поверхностного натяжения кремнийорганических жидкостей достаточно успешно использовалась корреляция Маклеода-Сагдена [17]:

$$\sigma^{1/4} = P \cdot (\rho_{жс} - \rho_{газ}) \quad (16)$$

Парахор ( $P$ ) обычно определяют на основании экспериментально известного значения поверхностного натяжения жидкости. В случае высококипящих метилхлорсиланов данный способ определения парахора не применим, так как для большинства из них необходимые экспериментальные данные отсутствуют. Как было показано в разделе 2.2, парахор предпочтительно рассчитывать по уравнению (6).

Кроме корреляции Маклеода-Сагдена существуют различные методы, применявшиеся также и для кремнийорганических соединений. В их числе можно упомянуть метод Брока и Бреда [23] (с использованием коэффициента Риделя), метод Брока-Бреда-Миллера [23] (являющийся упрощением предыдущего метода), метод Хакима [23] (с использованием фактора полярности Стила), интерполяция Алексеева [17] (предложена непосредственно для кремнийорганических соединений) и, как самый простой из возможных, метод расчёта поверхностного натяжения по формуле, предложенной изначально для неассоциированных углеводородов, но неоднократно применявшейся в том числе и для кремнийорганических соединений [4].

Каждым из этих методов был произведен расчёт поверхностного натяжения при температуре кипения для ряда кремнийорганических соединений и определена погрешность расчёта (Таблица 10).

Как видно из результатов сравнения (Таблица 10), ни один из рассмотренных методов не позволяет прогнозировать поверхностное натяжение при температуре кипения с удовлетворительной точностью для всех рассмотренных кремнийорганических соединений. Проверка результатов расчёта различными методами при повышенных температурах (до значения приведённой температуры 0,8 и выше) показала, что погрешность резко увеличивается для всех методов, однако в меньшей степени ухудшение точности расчёта выражено для методов Брока и Бреда и Брока-Бреда-Миллера.

Таблица 10. Погрешность расчёта поверхностного натяжения (в %) метилхлорсиланов и хлорсиланов при температуре кипения различными методами.

Вещество	Маклеода-Сагдена	Брока и Бреда	Брока-Бреда-Миллера	Хакима	Алексеева	Для неассоциированных углеводородов
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-9,6	-3,3	-3,5	-2,6	-8,5	-10,9
Me <sub>4</sub> Si	51,3	2,5	2,7	-3,9	-22,4	11,9
SiHCl <sub>3</sub>	0,2	-2,2	-2,4	-7,2	-8,9	-1,2
Me <sub>2</sub> SiHCl	-16,0	-19,4	-19,4	-2,5	-12,9	-17,8
MeSiHCl <sub>2</sub>	1,2	-4,6	-4,7	42,0	3,2	-0,3
SiCl <sub>4</sub>	3,1	4,3	4,3	1,5	-13,7	1,5
Me <sub>3</sub> SiCl	6,3	1,8	1,9	8,0	8,6	4,6
MeSiCl <sub>3</sub>	1,4	-2,1	-2,0	17,3	-1,3	-0,2
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	3,3	-2,5	-2,4	-19,6	11,5	1,7
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	14,5	-1,5	-0,2	14,6	-37,3	11,9

В целом методы Брока и Бреда и Брока-Бреда-Миллера показывают сопоставимую точность.

Поскольку метод Брока и Бреда использует коэффициент Риделя  $\alpha_c$ , а использование этого коэффициента при расчёте температурной зависимости давления насыщенных паров метилхлорсиланов показало удовлетворительные результаты, представляется логичным использовать именно этот метод для расчёта температурной зависимости поверхностного натяжения жидкости:

$$\sigma = P_c^{2/3} \cdot T_c^{1/3} \cdot (0.133 \cdot \alpha_c - 0.281) \cdot (1 - T_r)^{11/9} \quad (17)$$

$$\text{где } \alpha_c = \frac{0.315 \cdot \varphi_b + \ln(P_c)}{0.0838 \cdot \varphi_b - \ln(T_{br})}$$

$$\varphi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42 \cdot \ln(T_{br}) - T_{br}^6$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$$

$P_c$  – критическое давление, атм

$T_c$  – критическая температура, К

Поверхностное натяжение по этому методу рассчитывается в  $\frac{\text{дин}}{\text{см}}$

Показатель степени  $^{11/9}$  в данном уравнении является постоянным.

Погрешность расчета по уравнению (17) для метилхлорсиланов не хуже  $\pm 4\%$  при приведенной температуре 0.5 и вплоть до приведенной температуры 0.8 не превышает  $\pm 10\%$

(кроме метилдихлорсилана, ошибка расчета для которого быстро нарастает с ростом температуры и достигает 10% уже при приведённой температуре 0.725).

Диметилхлорсилан – единственное соединение (из проверенных), для которого по методу Брока и Бреда (впрочем, и по другим методам тоже) не удается удовлетворительно прогнозировать значение поверхностного натяжения. На интервале температур от 0.5 до 0.8 средняя ошибка расчета для этого вещества составляет –18%.

Были рассчитаны по методу Брока и Бреда значения плотности жидкости при разных температурах для высококипящих метилхлорсиланов. Результаты расчёта аппроксимированы уравнением (18).

$$\sigma(T) = A \cdot (1 - Tr)^B \quad (18)$$

Полученные коэффициенты уравнения (18) приведены в Таблице В.3.

Для гексахлордисилана и октахлортрисилана коэффициенты уравнения (18) были определены на основе экспериментальных значений температурной зависимости поверхностного натяжения жидкости [66].

Для гексахлордисилоксана имеется только одно экспериментальное значение поверхностного натяжения (11,2 дин/см при нормальной температуре кипения [50]). Поскольку прогнозирование по методу Брока и Берда даёт для аналогичных условий значение 11,5 дин/см (ошибка 2,6%), а данные по поверхностному натяжению для этого вещества при других температурах отсутствуют, в качестве температурной зависимости была использована расчётная зависимость.

## 2.9 Теплота парообразования

Для высококипящих метилхлорсиланов экспериментальные данные по температурной зависимости теплоты парообразования, полученные калориметрическим методом, не известны. В связи с этим, расчёт теплоты парообразования оказывается возможен лишь по косвенным данным.

Наиболее распространены методы прогнозирования температурной зависимости теплоты парообразования по известной температурной зависимости давления паров. Практически все эти методы так или иначе связаны с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона (19) при той или иной степени упрощения.

$$\frac{dP_r}{dT} = \frac{\Delta H_V}{\left( \frac{R \cdot T^2}{P_r} \right) \cdot \Delta Z_V} \quad (19)$$

где  $\Delta H_V$  – мольная теплота парообразования при температуре  $T$

$\Delta Z_V$  – коэффициент сжимаемости паров при температуре  $T$

$$R = 8.31451 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Основная сложность при использовании уравнения (19) заключается в неизвестной зависимости коэффициента сжимаемости паров от температуры. Экспериментально этот показатель определялся только для некоторых основных низкокипящих метилхлорсиланов.

Многие расчётные методы в качестве приближения используют постоянный, не зависящий от температуры коэффициент сжимаемости паров, равный единице. При этом точность расчёта теплоты парообразования по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (19) оказывается вполне приемлемой для приведённых температур ниже 0,65 (ошибка менее  $\pm 5\%$ ). При повышении температуры абсолютная ошибка начинает заметно возрастать и при приведённых температурах выше 0,75 для всех метилхлорсиланов превышает 10%. Выше приведённой температуры 0,8 абсолютная ошибка расчёта составляет более 30% для всех метилхлорсиланов. В результате непосредственное применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона возможно или только в том случае, когда известна температурная зависимость коэффициента сжимаемости паров, или исключительно для приведённых температур ниже 0,65.

Для высококипящих метилхлорсиланов задача осложняется тем, что зависимость давления пара от температуры в большинстве случаев определяется чисто теоретически, в условиях полного отсутствия экспериментальных данных. Для таких условий способов прогнозирования теплоты парообразования известно очень немного. Наиболее простой из них – корреляция Питцера (с использованием фактора ацентричности).

Был выполнен расчёт теплоты парообразования на основе приближения, полученного для корреляции Питцера [23]:

$$\frac{\Delta H_V}{R \cdot T_c} = 7.08 \cdot (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \cdot \omega \cdot (1 - T_r)^{0.465} \text{ при } 0.6 < T_r \leq 0.8 \quad (20)$$

По уравнению (20) были рассчитаны температурные зависимости теплоты парообразования для низкокипящих метилхлорсиланов. Расхождение расчетных и справочных данных составило менее  $\pm 10\%$  в интервале приведённых температур от 0,5 до 0,88. В интервале от 0,6 до 0,8 ошибка расчета не превышает  $\pm 5\%$  для всех соединений.

По корреляции Питцера (20) рассчитывалась теплота парообразования высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов при различных приведённых температурах, после чего полученные данные аппроксимировались уравнением:

$$\Delta H(T_r) = A \cdot (1 - T_r)^B, \text{ Дж/кмоль} \quad (21)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты уравнения.

Результаты расчета температурной зависимости теплоты парообразования приведены в Таблице В.8.

### 2.10 Параметр растворимости

В соответствии с теорией регулярных растворов [23], параметр растворимости, характеризующий силу взаимодействия между молекулами чистого вещества, можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\delta = \left( \frac{\Delta H_V - R \cdot T}{V_L} \right)^{1/2} \quad (22)$$

где  $\Delta H_V$  – мольная теплота парообразования при температуре  $T$

$V_L$  – мольный объем при температуре  $T$

Результаты расчета параметра растворимости при 25 °С приведены в таблице В.3.

### 2.11 Теплоёмкость идеального газа

Наиболее точный метод определения теплоемкости пара – экспериментальные калориметрические измерения. Тем не менее, для высококипящих метилхлорсиланов данный метод применять затруднительно. Во-первых, в связи с труднодоступностью исходных соединений нужной степени чистоты, а во-вторых, некоторые высококипящие метилхлорсиланы термически не стабильны выше 180 °С.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости пара высококипящих метилхлорсиланов отсутствуют. При полном отсутствии экспериментальных данных достаточно высокую точность расчёта показывают аддитивно-групповые методы [23]. Для соединений, групповые вклады для которых определены на основе экспериментальных значений теплоёмкости при различных температурах, погрешность расчёта теплоёмкости пара такими методами в большинстве случаев оказывается ниже 5%.

Для кремнийорганических соединений известен упрощенный вариант аддитивно-группового метода расчёта теплоемкости идеального газа [62]. Согласно этому методу теплоемкость идеального газа метилхлорсиланов при заданной температуре определяется как аддитивная сумма вкладов заместителей при одном атоме кремния. Табулированы вклады заместителей в интервале температур от 300К до 1000К. В качестве заместителей рассмотрены такие группы, как H, Me, Et, Ph и Cl. Проверка точности этого метода для основных метилхлорсиланов и хлорсиланов показала, что погрешность расчета составляет не более 5%. На основании данных работы [62] можно рассчитать теплоемкость различных производных

моносилана. Однако при наличии в молекуле двух и более атомов кремния данный метод оказывается не применимым, так как отсутствуют опубликованные значения вкладов для таких структурных элементов, как Si–Si, Si–O–Si и Si–CH<sub>2</sub>–Si.

С целью расширения возможностей метода, изложенного в работе [62], был выполнен пересчёт групповых вкладов на вклады составляющих связей. При этом теплоёмкость идеального газа при заданной температуре будет определяться как аддитивная сумма вкладов составляющих связей для данной температуры. Для пересчёта использовались данные работ [62], [18] и известные температурные зависимости теплоёмкости газа для кремнийорганических соединений [21]. Вновь рассчитанные значения вкладов составляющих связей приведены в Таблице 11.

Таблица 11. Значения вкладов составляющих связей для расчёта теплоёмкости идеального газа метилхлорсиланов

Тип связи	Вклад, кал/моль·К					
	300К	400К	500К	600К	800К	1000К
C–C	2,0600	2,5850	2,9750	3,2350	3,5850	3,7300
C–H	1,7200	2,1825	2,6373	3,0575	3,7425	4,3050
Si–H	1,9605	2,6377	3,2830	3,8325	4,5862	5,0117
Si–Cl	5,4300	5,8383	6,0565	6,1775	6,3258	6,4463
Si–C	3,5870	3,7785	3,9083	3,9970	4,1363	4,0815
Si–O	3,0040	3,2861	3,5531	3,7558	3,8434	3,9801
Si–Si	3,7060	3,5232	3,4670	3,4600	3,3112	2,8562

Проверка показала, что погрешность расчёта теплоёмкости идеального газа для метилхлорсиланов при использовании полученных вкладов составляющих связей не превышает 5% при температуре 300 К. При температурах более 400 К погрешность расчёта теплоёмкости идеального газа менее 3%. Исключением является диметилхлорсилан (при 300 К погрешность расчёта составляет 7,4%; при 400 К погрешность расчёта составляет 4,9%).

Данные по теплоёмкости идеального газа метилтрихлорсилана (MeSiCl<sub>3</sub>), приведенные в базе данных программы ChemCAD [21], кардинально отличаются от всех данных, как опубликованных в рассмотренной литературе, так и рассчитанных по аддитивной схеме. Поскольку источник данных в [21] не указан, использовать теплоёмкость метилтрихлорсилана из базы [21] представляется не рациональным без дополнительной проверки. Для расчёта температурной зависимости теплоёмкости идеального газа метилтрихлорсилана целесообразно применять данные работы [18].

С помощью приведенных в Таблице 11 значений вкладов составляющих связей была рассчитана температурная зависимость теплоёмкости идеального газа  $C_p(T)$  некоторых

высококипящих кремнийорганических соединений, образующихся в ходе прямого синтеза метилхлорсиланов [67]. Полученные данные аппроксимировались следующими уравнениями:

$$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3, \text{ кал/моль} \cdot \text{К} \quad (23)$$

$$C_p(T) = A + B \cdot \left( \frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right)^2 + D \cdot \left( \frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right)^2, \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К} \quad (24)$$

где  $T$  – температура, К;

$A, B, C, D$  и  $E$  – коэффициенты уравнения

Для инженерных расчётов уравнения (23) и (24) являются равнозначными с точки зрения точности получаемого результата. Выбор одного из этих уравнений для расчёта теплоёмкости идеального газа определяется возможностями используемых программных средств.

Коэффициенты уравнений (23) и (24) приведены в Таблицах В.4 и В.5, соответственно.

## 2.12 Теплоёмкость жидкости

Наиболее простыми способами расчёта теплоёмкости жидкости являются аддитивно-групповые методы и методы, основанные на принципе соответственных состояний [23]. Аддитивно-групповые методы весьма точны при условии, что для рассматриваемого вещества известны все групповые составляющие. Для кремнийорганических соединений определение групповых составляющих ранее никем не проводилось, что делает аддитивные методы не применимыми.

В работе [17] был предложен неаддитивный метод расчёта теплоёмкости жидких органохлорсиланов. Считая, что зависимость теплоемкости жидкости большинства кремнийорганических соединений при приведённых температурах менее 0,9 близка к линейной, в работе [17] было предложено следующее уравнение:

$$C_{pL} = N_{Cp} + \frac{\Gamma_{Cp}}{M^{0,5}} + (T - 293) \cdot \frac{0,00715}{M^{0,14}} \quad (25)$$

где  $C_{pL}$  – теплоёмкость жидкости, кДж/кг·К;

$T$  – температура, К;

$M$  – молекулярная масса, г/моль;

$N_{Cp}$  – коэффициент, равный –0,1 для хлорсиланов и 0,74 для оксихлорсиланов;

$\Gamma_{Cp}$  – коэффициент, равный 18,0 для хлорсиланов и 15,5 для оксихлорсиланов

Таблица 12. Погрешность(\*) расчёта теплоемкости жидких кремнийорганических соединений

Вещество	Приведённая температура					
	0,55	0,7	0,85	0,55	0,7	0,85
	погрешность по Алексееву (25)			погрешность по Роулинсону-Бонди (26)		
дихлорсилан	-26,9	-29,0	-24,8	+16,9	+20,7	+22,3
трихлорсилан	-48,5	-58,4	-58,2	+1,4	+7,1	+9,9
тетрахлорсилан	-48,8	-75,7	-100,9	+1,4	-0,6	-8,0
метилтрихлорсилан	-22,7	-36,9	-45,6	+7,3	+8,0	+6,4
метилдихлорсилан	-23,7	-19,1	-16,5	-1,3	+10,6	+13,8
диметилдихлорсилан	-13,4	-14,0	-10,4	+1,4	+9,4	+14,4
диметилхлорсилан	-1,5	-6,7	-11,0	+8,1	+7,6	+2,7
триметилхлорсилан	+1,8	+4,0	+9,0	-5,2	+3,4	+9,6
тетраметилсилан	+20,1	+15,4	+12,1	+0,1	-1,3	-6,0
гексаметилдисилоксан	-1,3	-4,7	-6,3	+2,6	+2,1	+0,3

(\*) Погрешность = [(эксп. – расч.) / эксп.] · 100%

Проверка показала, что данное уравнение имеет низкую точность расчёта (Таблица 12). Погрешность расчёта теплоёмкости жидкости составляет в среднем около 20% при приведённой температуре 0,55 и для большинства рассмотренных веществ увеличивается с ростом температуры. Примечательно, что в таблицах свойств, опубликованных авторами [17], для метилхлорсиланов с одним атомом кремния значения теплоёмкости жидкости не значительно отличаются от данных [21] и не соответствуют результатам расчёта по уравнению (25). Вероятно, уравнение (25) применимо для полиорганосилоксанов, но для более низкомолекулярных соединений (например, метилхлорсиланов) возможность его применения вызывает сомнения.

К неаддитивным методам также относятся методы, основанные на принципе соответственных состояний. Погрешность расчёта теплоёмкости жидкости данными методами обычно составляет порядка 5...10%. Наиболее простым и удобным из данных методов является расчёт по модифицированному уравнению Роулинсона-Бонди [23]:

$$\frac{C_{pL} - C_{p0}}{R} = 2,56 + 0,436 \cdot (1 - T_r)^{-1} + \omega \cdot \left( 2,91 + 4,28 \cdot (1 - T_r)^{1/3} \cdot T_r^{-1} + 0,296 \cdot (1 - T_r)^{-1} \right) \quad (26)$$

где  $C_{pL}$  – теплоёмкость жидкости, кал/моль.К

$C_{p0}$  – теплоёмкость газа, кал/моль.К

$R$  – универсальная газовая постоянная, кал/моль.К

$\omega$  – фактор ацентричности

$T_r$  – приведённая температура  $T_r = T/T_c$

$T_c$  – критическая температура, К

Проверка этого уравнения для метилхлорсиланов с известными теплоемкостями жидкости и газа показала (Таблица 12), что метод имеет удовлетворительную точность в интервале приведенных температур ниже 0,7 (для большинства рассмотренных веществ погрешность менее 10%). В интервале приведенных температур от 0,7 до 0,85 погрешность расчета возрастает. При приведенных температурах выше 0,85...0,9 погрешность превышает 10%, поэтому уравнение Роулинсона-Бонди не рекомендуется использовать в этих условиях.

С помощью уравнения (26) была впервые рассчитана температурная зависимость теплоемкости жидкости некоторых высококипящих кремнийорганических соединений, образующихся в ходе прямого синтеза метилхлорсиланов [67]. Полученные данные аппроксимировались с помощью уравнения (27).

$$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4, \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К} \quad (27)$$

Коэффициенты уравнения (27) приведены в Таблице В.6.

### 2.13 Вязкость пара

Вязкость пара высококипящих метилхлорсиланов экспериментально не изучалась. Для расчёта вязкости пара при отсутствии экспериментальных данных предложено большое количество различных методов. Те из них, для которых требуется знание эмпирических параметров или аддитивных вкладов, использовать нецелесообразно, поскольку эти параметры и вклады для кремнийорганических соединений никогда не определялись.

Были рассмотрены следующие расчётные зависимости:

Теоретическое уравнение Чемпэна-Энскога [23]. Для этого уравнения интеграл столкновений брался по уравнению Нойфельда для неполярных газов [23]. Для определения параметров потенциала Леннарда-Джонса использовались известные корреляции [23].

$$\eta = 26,69 \cdot \frac{\sqrt{M \cdot T}}{\sigma^2 \cdot \Omega_v} \quad (28)$$

$$\Omega_v = 1,16145 \cdot \left( \frac{k \cdot T}{\varepsilon} \right)^{-0,14874} + 0,52478 \cdot e^{-0,7732 \cdot \frac{k \cdot T}{\varepsilon}} + 2,16178 \cdot e^{-2,43787 \cdot \frac{k \cdot T}{\varepsilon}}$$

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{T_c}{P_c}} \cdot (2,3551 - 0,0874 \cdot \omega)$$

$$\varepsilon = k \cdot T_c \cdot (0,7915 + 0,1693 \cdot \omega)$$

где  $\eta$  – вязкость пара, микропуаз

- $T$  – температура, К  
 $M$  – молекулярная масса, г/моль  
 $\sigma$  – параметр потенциала Леннарда-Джонса  
 $\Omega_v$  – интеграл столкновений  
 $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана  
 $\varepsilon$  – параметр потенциала Леннарда-Джонса  
 $\omega$  – фактор ацентричности  
 $T_c$  – критическая температура, К  
 $P_c$  – критическое давление, атм

Уравнения Голубева, основанные на принципе соответственных состояний [23].

$$\eta = \eta_c \cdot T_r^{0,965} \quad \text{при } T_r < 1 \quad (29a)$$

$$\eta = \eta_c \cdot T_r^{\left(0,71 + \frac{0,29}{T_r}\right)} \quad \text{при } T_r > 1 \quad (29b)$$

$$\eta_c = \frac{3,5 \cdot M^{1/2} \cdot P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}}$$

- где  $\eta_c$  – вязкость при критической температуре  
 $T_r$  – приведенная температура

Соотношения Годоса, основанные на принципе соответственных состояний [23]:

для неполярных газов

$$\eta \cdot \xi = 4,61 \cdot T_r^{0,618} - 2,04 \cdot e^{-0,449 \cdot T_r} + 1,94 \cdot e^{-4,058 \cdot T_r} + 0,1 \quad (30)$$

$$\text{где } \xi = \frac{\sqrt[6]{T_c}}{\sqrt{M} \cdot \sqrt[3]{P_c^2}}$$

для полярных газов с водородной связью

$$\eta \cdot \xi = (0,755 \cdot T_r - 0,055) \cdot \left(\frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}\right)^{-5/4} \quad (31)$$

- где  $V_c$  – критический объем  
 $R$  – универсальная газовая постоянная

для полярных газов, не образующих водородную связь

$$\eta \cdot \xi = (1,9 \cdot T_r - 0,29)^{0,8} \cdot \left(\frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}\right)^{-2/3} \quad (32)$$

Проверка точности расчёта вязкости пара по уравнениям (28)...(32) для низкокипящих метилхлорсиланов (температурные зависимости вязкости пара метилхлорсиланов были приняты по [21]) показала, что результаты достаточно хорошо согласуются друг с другом. Погрешность расчёта вязкости пара для интервала температур от 250 до 700 К составляет от плюс 11% до минус 7%. В Таблице 13 приведены полученные значения погрешности расчёта вязкости пара для температуры 400 К. Более полные результаты сравнения можно найти в работе [68].

Сравнение полученных данных показало, что наименьший разброс значений погрешности расчёта на всём интервале температур показывает соотношение Годоса для полярных газов, не образующих водородную связь. По этому соотношению погрешность расчета вязкости пара для большинства рассмотренных метилхлорсиланов лежит в пределах от плюс 2,6% до плюс 5,1%, при этом для всех веществ явно выражена систематическая ошибка расчёта, зависящая от приведённой температуры.

Таблица 13. Погрешность расчёта вязкости пара метилхлорсиланов и хлорсиланов по уравнениям (28)-(33) при 400 К.

Вещество	Погрешность расчёта, %					
	(28)	(29а)и (29б)	(30)	(31)	(32)	(33)
дихлорсилан	10,9	7,3	8,9	6,3	7,3	3,6
тетраметилсилан	8,0	4,2	5,9	2,2	3,6	-0,2
трихлорсилан	7,2	3,2	5,0	7,3	5,5	1,8
диметилхлорсилан	6,4	2,3	4,1	4,2	3,5	-0,3
метилдихлорсилан	5,1	0,8	2,6	6,6	4,0	0,2
тетрахлорсилан	5,0	0,5	2,5	1,1	0,6	-3,3
триметилхлорсилан	5,2	0,7	2,7	6,4	3,7	-0,1
метилтрихлорсилан	5,3	0,6	2,6	5,1	2,8	-1,1
диметилдихлорсилан	4,1	-0,7	1,4	8,0	3,7	-0,1
гексаметилдисилоксан	9,3	4,4	6,3	3,4	3,6	-0,2

С целью компенсации наблюдаемой систематической ошибки, для уравнения (32) методом наименьших квадратов была уточнена зависимость вязкости пара от приведённой температуры. В результате была получена следующая зависимость:

$$\eta \cdot \xi = \left( -0.285 + 1.9 \cdot T_r + 0.075 \cdot T_r^2 + 0.0075 \cdot T_r^{-1} \right)^{0.796} \cdot \left( \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} \right)^{-2/3} \quad (33)$$

Для низкокипящих метилхлорсиланов погрешность расчёта вязкости пара по уравнению (33) лежит в интервале от минус 1,1% до плюс 0,4% для температур от 250 до 700 К. Для хлорсиланов погрешность несколько больше (от минус 5,0% до плюс 3,9%). Данные для 400К

приведены в Таблице 13. Более полные данные (для всего рассмотренного интервала температур) приводятся в работе [68].

Необходимо отметить, что проверка уравнения (33) проводилась только для низкомолекулярных кремнийорганических соединений, для которых известна температурная зависимость вязкости газа.

С помощью уравнения (33) для высококипящих метилхлорсиланов рассчитывались значения вязкости пара при различных температурах. Полученные данные аппроксимировались следующим уравнением:

$$\eta(T) = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}}, \text{ Па}\cdot\text{с} \quad (34)$$

Полученные коэффициенты уравнения (34) для каждого рассмотренного высококипящего продукта прямого синтеза метилхлорсиланов приведены в Таблице В.9.

Следует особо остановиться на вязкости пара гексахлордисилана. Известна работа, в которой сообщалось о полученных экспериментальных данных для этого вещества [69] (для температур от 423К до 577К). В данной работе приведен график зависимости вязкости паров  $(\text{SiCl}_3)_2$  от температуры. Аппроксимация приведённых данных уравнением (34) дала следующие коэффициенты:

$$A=0.56699; B=-0.011245; C=8.3011e+006; D=0$$

Вязкость гексахлордисилана по данным работы [69] оказывается примерно в два раза выше, чем для низкокипящих хлорсиланов и метилхлорсиланов, вязкость которых хорошо известна. Так же, по данным работы [69], приблизительно в два раза вязкость пара гексахлордисилана при различных температурах, выше аналогичных значений для  $(\text{SiCl}_3)_2$ , полученных расчётным способом по любому из уравнений (28)...(33). В связи с этим данные работы [69] не целесообразно использовать без дополнительной экспериментальной проверки.

## 2.14 Вязкость жидкости

В настоящее время для расчёта вязкости жидких кремнийорганических соединений не существует достаточно надёжного метода, применимого в случае, если экспериментальные данные по вязкости жидкости отсутствуют. Теория вязкости, позволяющая надёжно прогнозировать вязкость жидкости при отсутствии экспериментальных данных, в настоящее время не создана. Большинство же предложенных эмпирических методов расчёта основано на корреляции Андраде [70], предложенной ещё в 1930 году:

$$\ln(\eta_L) = A + \frac{B}{T} \quad (35)$$

где  $\eta_L$  – вязкость жидкости

$T$  – температура

$A$  и  $B$  – постоянные для каждого вещества коэффициенты

Данная корреляция отражает известный факт, что для большинства веществ при температурах выше точки замерзания и ниже температуры кипения зависимость логарифма вязкости от обратной температуры близка к линейной. Коэффициенты  $A$  и  $B$  чаще всего предлагалось определять на основе правил аддитивности групповых составляющих. Также в формулу расчёта вводились различные физические свойства вещества. Все эти эмпирические методы, прогнозирующие вязкость тестовых соединений иногда с высокой точностью (погрешность менее 5%), имеют общие особенности. Во-первых, точность расчёта исключительно сильно зависит от того, какие соединения были использованы для определения групповых составляющих (наибольшая точность получается для гомологов и веществ одного класса), а во-вторых, все эти методы расчёта не позволяют надёжно рассчитывать вязкость при приведённых температурах выше 0,7.

Для органических соединений известно, что погрешность расчёта вязкости жидкости по аддитивным зависимостям в общем случае составляет менее 16% [23].

Была сделана попытка для известных методов расчёта определить аддитивные вклады, специфичные для кремнийорганических соединений. Результат оказался неудачен. Аддитивные вклады, рассчитанные разными способами (атомарные, структурные, групповые) в общем случае не позволяют добиться погрешности менее 30÷40% одновременно для всех классов кремнийорганических соединений (хлорсиланы, алкилхлорсиланы, хлоралкилхлорсиланы, силоксаны, полисиланхлориды и прочее).

При высоких приведённых температурах зависимость вязкости от температуры имеет более сложный характер. Лецу и Стил описали вязкость в этих условиях следующей зависимостью:

$$\eta_L \cdot \xi = (\eta_L \cdot \xi)^0 + \omega \cdot (\eta_L \cdot \xi)^1 \quad (36)$$

где  $\eta_L$  – вязкость жидкости

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} \cdot P_c^{2/3}}$$

$$(\eta_L \cdot \xi)^0 = 0,015174 - 0,02135 \cdot T_r + 0,0075 \cdot T_r^2$$

$$(\eta_L \cdot \xi)^1 = 0,042552 - 0,07674 \cdot T_r + 0,0340 \cdot T_r^2$$

- $\omega$  – фактор ацентричности  
 $T_r$  – приведённая температура  
 $T_c$  – критическая температура, К  
 $P_c$  – критическое давление, атм  
 $M$  – молекулярная масса, г/моль

Для веществ, использовавшихся при выведении данной корреляции, была показана достаточно высокая точность (погрешность составила  $\approx 3\%$ ). При этом отмечалось только два недостатка корреляции Лецу-Стила – применимость её исключительно при приведённых температурах от 0,76 до 0,92, и плохое согласование с данными аддитивного расчёта в переходной области ( $T_r = 0,70 \div 0,78$ ).

Таким образом, на данный момент для расчёта вязкости жидкости при отсутствии экспериментальных данных нет метода, позволяющего с удовлетворительной точностью описать вязкость жидкости одной непрерывной функцией для различных классов веществ в интервале приведенных температур от 1 до 0,4 и ниже. В принципе, сами по себе такие функции известны. Например, уравнение вида:

$$\eta_L = e^{\left( A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right)} \quad (37)$$

позволяет описать вязкость жидкости вплоть до критической температуры. Однако коэффициенты такой функции являются индивидуальными для каждого вещества, причем они не подчиняются каким-либо правилам аддитивности групповых составляющих и не имеют явно выраженной зависимости от тех или иных свойств вещества.

Были рассмотрены данные по температурной зависимости вязкости жидкости для 95 соединений различных классов (предельные и непредельные углеводороды, предельные и непредельные хлоруглеводороды, простые эфиры, спирты, кремнийорганические соединения разных классов) [71]. Анализировались как зависимости, имеющиеся в базе данных [21], так и экспериментальные данные. По результатам анализа предложено использовать для расчёта вязкости следующую зависимость:

$$\eta_L - \eta_G = \ln(50 - 49 \cdot T_r) \cdot e^{\frac{A + \frac{B}{T_r} + C \cdot \ln(T_r)}{T_r}} \cdot (Z_c)^{-2/3} \cdot \xi^{-1} \cdot 10^{-6} \text{ , Па·сек} \quad (38)$$

где  $Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}$

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} \cdot P_c^{2/3}}$$

$\eta_L$	– вязкость жидкости
$\eta_G$	– вязкость газа
$T_r$	– приведённая температура
$T_c$	– критическая температура, К
$P_c$	– критическое давление, атм
$M$	– молекулярная масса, г/моль
$V_c$	– критический объём
$R$	– универсальная газовая постоянная

Коэффициенты А, В и С определяются путём аппроксимации имеющихся данных по вязкости жидкости при различных температурах индивидуально для каждого рассмотренного соединения.

Особенностью уравнения (38) является возможность описания одной непрерывной функцией вязкости жидкости вплоть до критической температуры. Данное уравнение обеспечивает достаточно хорошее совпадение с вязкостью жидкости при низких приведённых температурах и с корреляцией Лецу-Стила (36) при высоких (Рисунок 5). Во многих случаях оценить точность данного уравнения при высоких приведённых температурах не представляется возможным, так как результаты расчёта вязкости жидкости по корреляции Лецу-Стила достаточно часто плохо стыкуются с экспериментальными данными в интервале приведённых температур от 0,6 до 0,8 (Рисунок 6).

Анализ полученных в результате расчёта значений коэффициентов уравнения (38) показал, что для всех соединений, кроме спиртов, существует явно выраженная линейная корреляция между значениями коэффициентов В и С и коэффициентом А. Вероятно, это связано с тем, что в спиртах значительное влияние на вязкость жидкости оказывают водородные связи, образуемые гидроксильными группами. В рамках настоящей работы не удалось найти простые закономерности, позволяющие рассчитывать вязкость спиртов аналогично прочим соединениям.

$$B = -1,290 \cdot nSi_B - 1,191 \cdot A \quad (39)$$

$nSi_B$  – коэффициент, зависящий от числа атомов кремния в молекуле  $n$

если  $n=0$ , или  $n=1$ , то  $nSi_B = 1$

если  $n>1$ , то  $nSi_B = 1 - 0,001428 \cdot M$ , где  $M$  – молекулярная масса вещества, г/моль

$$C = -1,894 + 1,334 \cdot B \quad (40)$$

Хлоркремнийорганические соединения в жидкой фазе, как известно, могут быть ассоциированы, причем степень ассоциации различна для разных веществ и может составлять от 1 до 2. Тем не менее, в отличие от спиртов возможность ассоциации хлоркремнийорганических соединений не сказывается явным образом на линейной зависимости между коэффициентами В и С и коэффициентом А в исследованных температурных пределах.

Таким образом, поскольку коэффициенты В и С зависят исключительно от коэффициента А, корреляция (38)...(40) содержит только один эмпирический параметр, индивидуальный для каждого вещества – коэффициент А. Это означает, что имея хотя бы одно экспериментальное значение вязкости жидкости при известной температуре, можно описать её температурную зависимость непрерывной функцией в интервале приведённых температур от 0,3 до 1,0.

Проверка корреляции (38)...(40) была проведена на 80 соединениях разных классов. В среднем погрешность расчёта вязкости жидкости для большинства рассмотренных соединений различных классов, в том числе для кремнийорганических соединений, не превышает  $\pm 10\%$  для приведённых температур от 0,5 до 0,7 включительно. Средняя погрешность расчёта для рассмотренных соединений составила 1,5%. Средняя абсолютная погрешность расчёта для рассмотренных соединений составила 6,1%, что гораздо лучше результатов, получаемых другими методами расчёта [23]. Более подробно результаты проверки изложены в работе [71].

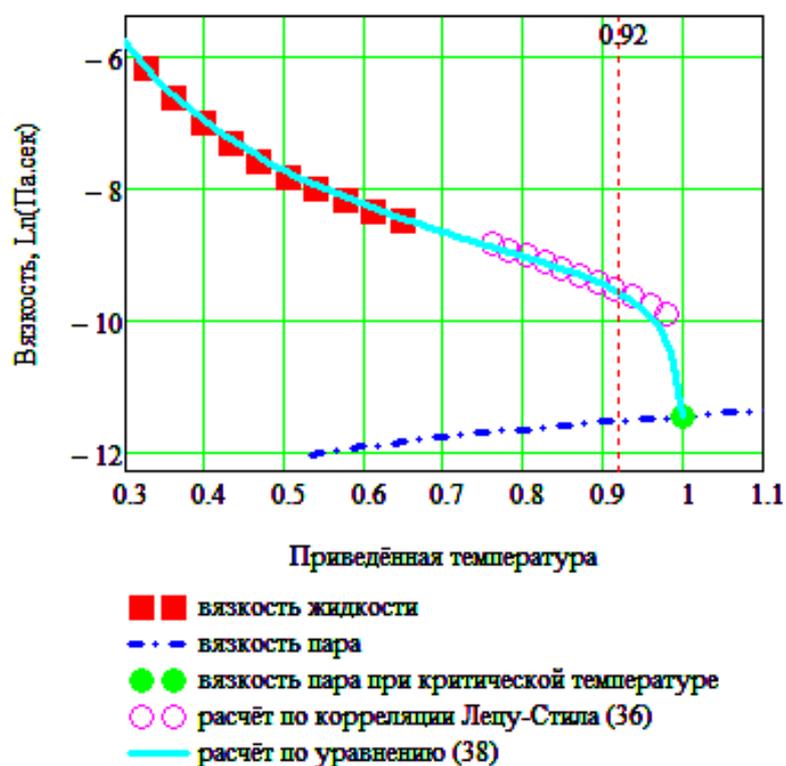


Рисунок 5. Температурная зависимость вязкости 2-метил-1-бутена.

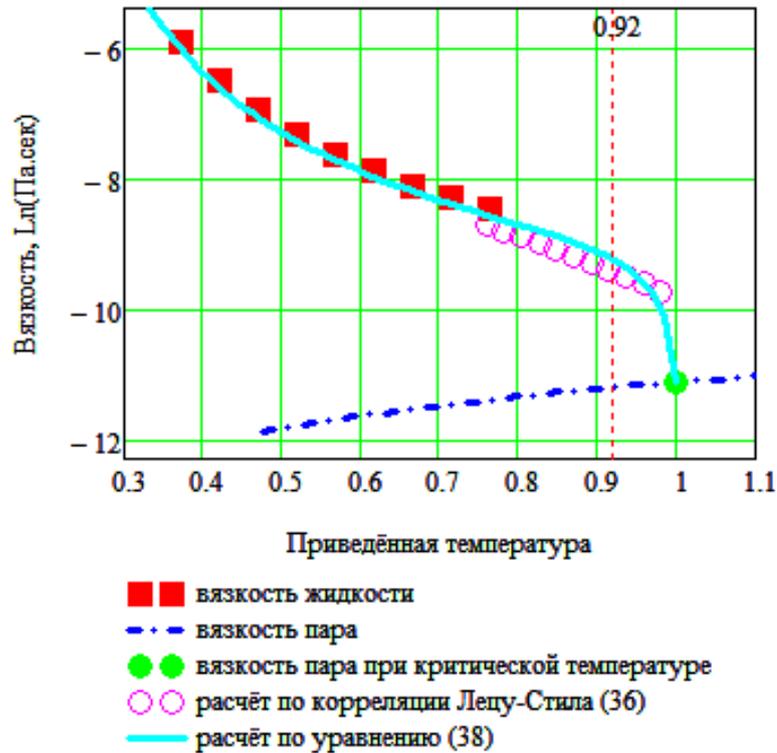


Рисунок 6. Температурная зависимость вязкости 2-хлор-1,3-бутадиена.

Коэффициент  $A$  уравнения (38) можно определить как аддитивную сумму групповых составляющих:

$$A = A_0 + nSi_A + \sum_i n_i \cdot A_i \quad (41)$$

где  $A_0$  – постоянный коэффициент,  $A_0 = -1,7611$

$A_i$  – групповые составляющие для  $i$ -той группы

$n_i$  – количество  $i$ -тых групп

$nSi_A$  – коэффициент, зависящий от числа атомов кремния в молекуле  $n$

если  $n=0$ , то  $nSi_A = 0$

если  $n=1$ , то  $nSi_A = 1$

если  $n>1$ , то  $nSi_A = 2$

Группы для расчёта коэффициента  $A$  (41) уравнения вязкости жидкости (38) и групповые коэффициенты приведены в Таблице 14. Правила обозначения групп следующие:

- в квадратных скобках указаны собственно структурные группы данного вещества;
- в круглых скобках указаны атомы и группы ближайшего окружения;

- отсутствие указанных атомов и групп ближайшего окружения означает, что данная структурная группа может быть связана с любым атомом углерода;
- связь Si–Si рассматривается как структурная группа (в полисиланах число структурных групп [Si–Si] определяется не числом атомов Si, а числом связей Si–Si).

Таблица 14. Групповые вклады для расчёта вязкости жидкости.

Группа	$A_i$	Группа	$A_i$	Группа	$A_i$
[CH <sub>3</sub> ]	-0,2876	[Cl]–(C=C)	-0,4918	[Cl]–(Si)	-0,5332
[CH <sub>2</sub> ]	-0,1357	[O]–(C) <sub>2</sub>	-0,1348	[O]–(Si) <sub>2</sub>	0,6346
[CH]	-0,1403	[O–C=C]	-0,3255	[O]–(C)(Si)	-0,6039
[C]	0,3010	[Si–Si]	0,1646	[C=C]–(Si)	0,3399
[C=C]	-0,0734	[H]–(Si)	0,0019	[CH <sub>2</sub> ]–(C)(Si)	-0,5469
[Cl]–(C)	-0,3999	[CH <sub>3</sub> ]–(Si)	-0,6416		

Проверка корреляции (38)...(41) была проведена на 80 соединениях разных классов. Погрешность расчёта при полном отсутствии экспериментальных данных по вязкости жидкости для всех рассмотренных соединений заметно выше, чем погрешность расчёта по корреляции (38)...(40) при наличии одного известного экспериментального значения. Тем не менее, для интервала приведённых температур от 0,5 до 0,7 для большинства из проверенных веществ погрешность расчёта не превышает 15÷20%. Средняя погрешность расчёта для рассмотренных соединений составила 2,7%. Средняя абсолютная погрешность расчёта для рассмотренных соединений составила 13,8%, что не хуже результатов, получаемых другими методами (стандартные средние абсолютные погрешности для разных методов составляют 14,2...21,2% [23]). Более подробно результаты проверки изложены в работе [71].

Для приведённых температур выше 0,9 проверка точности расчёта вязкости жидкости по уравнениям (38)...(41) не выполнялась, поскольку экспериментальные данные по вязкости жидкости для таких условий практически отсутствуют.

Для высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов расчёт вязкости жидкости при различных температурах выполнялся по уравнениям (38)...(41), после чего полученные значения аппроксимировались уравнением (37), обычно применяемым для расчёта вязкости жидкости в программах, предназначенных для проведения химико-технологических расчётов. Результаты определения коэффициентов уравнения (37) приведены в Таблице В.10. Для гексахлордисилоксана, гексахлордисилана и октахлортрисилана коэффициенты уравнения (37) были рассчитаны на основании опубликованных экспериментальных данных (Приложение Б).

Следует отметить, что в Таблице 14 не определен вклад группы [CH<sub>2</sub>]–(Si)<sub>2</sub>, необходимый для расчёта вязкости жидких бис-силанов. Это связано с отсутствием

экспериментальных данных по вязкости жидкости метилхлорсиланов, содержащих данную группу. Для расчета вязкости жидких бис-силилметанов было сделано предположение, что значение вклада для группы  $[\text{CH}_2]\text{-(Si)}_2$ , не должно сильно отличаться от значения вклада для группы  $[\text{CH}_2]\text{-(C)(Si)}$  (по аналогии с группами  $[\text{O}]\text{-(Si)}_2$  и  $[\text{O}]\text{-(C)(Si)}$ , для которых разница значений групповых вкладов составляет около 5%).

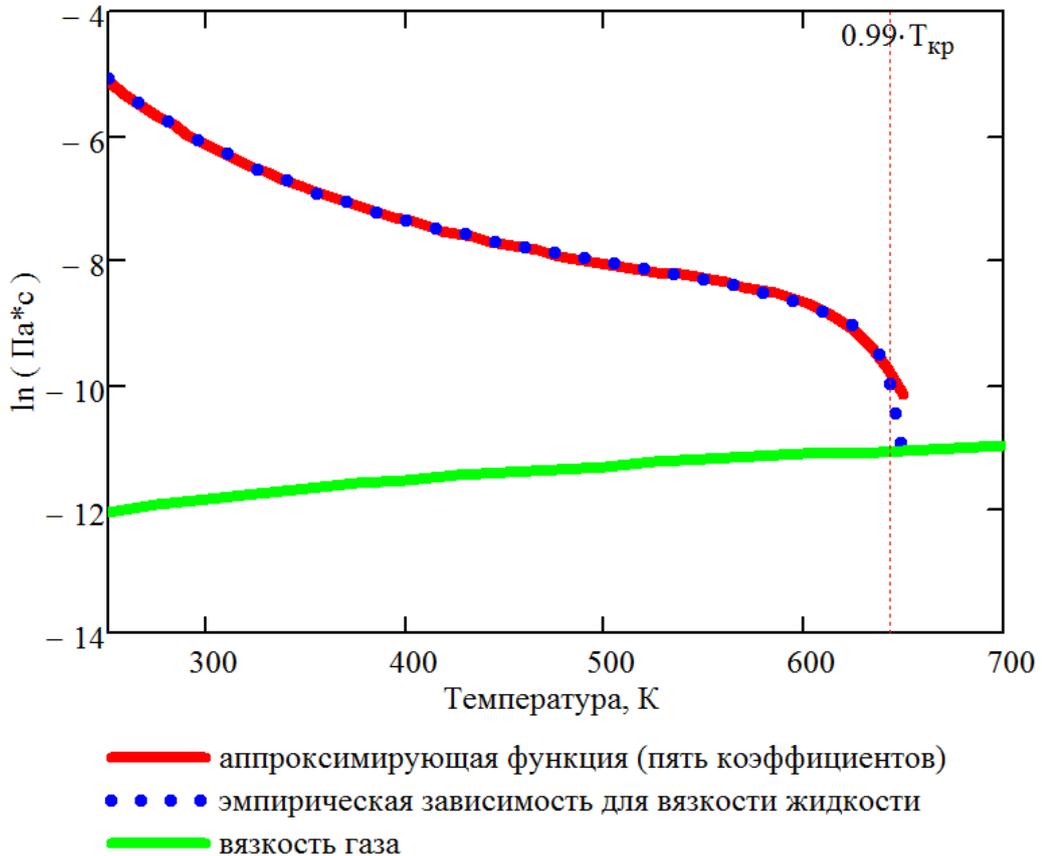


Рисунок 7. Сравнение результатов расчёта вязкости жидкости по эмпирической зависимости (38)...(41) и с помощью аппроксимирующей функции (37) при оптимизации по пяти коэффициентам.

Для каждого из высококипящих продуктов было рассчитано два набора коэффициентов (A, B, C, D, E) уравнения (37). В одном наборе коэффициент E определялся расчётным путём так, чтобы наилучшим образом описывать эмпирическую зависимость (38) вязкости жидкости в интервале температур от 250K до  $0.99 \cdot T_r$  (Рисунок 7). В этом наборе значение коэффициента D меньше (по модулю), чем  $1 \cdot 10^{-60}$ . Большинство программ для химико-технологических расчётов не могут оперировать столь низкими значениями. Кроме того, нельзя гарантировать корректности описания температурной вязкости жидкости с помощью уравнений (38)...(41) при приведённых температурах выше 0,9 без полноценной экспериментальной проверки. В связи с этим, во втором наборе параметров значение коэффициента E принималось постоянным и равным десяти для любых веществ. В ходе аппроксимации рассчитывались

только четыре коэффициента уравнения (37), а именно, А, В, С и D. Второй набор коэффициентов применим для приведённых температур меньших, чем  $0.92 \cdot T_{кр}$  (Рисунок 8).

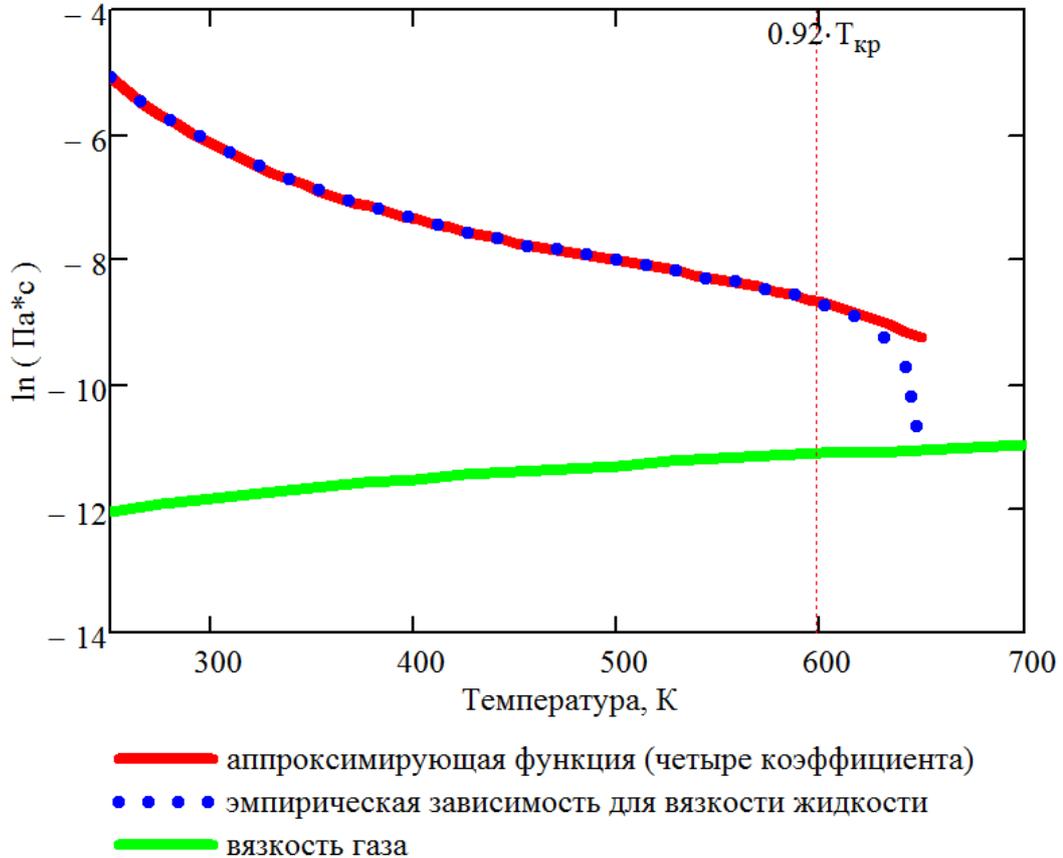


Рисунок 8. Сравнение результатов расчёта вязкости жидкости по эмпирической зависимости (38)...(41) и с помощью аппроксимирующей функции (37) при оптимизации по четырём коэффициентам.

### 2.15 Теплопроводность пара

Для расчета теплопроводности пара предложено несколько различных эмпирических методов [23]. Те из них, которые не требуют знания специфических данных (например, аддитивных групповых составляющих, или энтропии парообразования, или эмпирических коэффициентов, определяемых для разных классов веществ), применительно к кремнийорганическим соединениям (хлорсиланам и метилхлорсиланам) показывают слишком низкую точность расчёта. Предварительная проверка показала, что погрешность расчёта теплопроводности пара метилхлорсиланов для нормальных условий всегда превышает 10% и достигает 40% для повышенных температур (+150 °C и выше).

Одним из наиболее точных методов расчёта теплопроводности пара может считаться метод, предложенный Роем и Тодосом для органических веществ [23]. Использование данного

метода предполагает знание эмпирических коэффициентов для каждой функциональной и структурной группы и эмпирической формулы для каждого класса веществ:

$$\frac{\lambda \cdot T_c^{1/6} \cdot M^{1/2}}{P_c^{2/3}} = 99,6 \cdot 10^{-6} \cdot \left( e^{0,0464 \cdot T_r} - e^{-0,2412 \cdot T_r} \right) + b \cdot f(T_r) \quad (42)$$

где  $T_r = T/T_c$  – приведённая температура

$T_c$  – критическая температура, К

$P_c$  – критическое давление, атм

$M$  – молекулярная масса, г/моль

$b$  – константа, особая для каждого вещества

$\lambda$  – теплопроводность газа, кал/см·с·К

$f(T_r)$  – эмпирическая функция, особая для каждого класса веществ

Константа  $b$  для органических веществ по методике групповых составляющих Роя-Тодоса определяется по следующим правилам:

- начиная с метана путем замещения водородных атомов строится наиболее длинная неразветвленная углеродная цепочка, при этом каждое замещение водорода на метильную группу имеет свой вклад  $\Delta b$ ;
- на основе полученного неразветвлённого углеводорода проводятся замещения необходимых атомов водорода и строится разветвлённый углеводород, в котором каждый из гетероатомов целевого соединения представлен насыщенным углеродом;
- при наличии у целевого соединения ненасыщенных или ароматических связей по определённым правилам проводится замещение соответствующих связей насыщенного углеводородного каркаса;
- осуществляется замена атомов на необходимые гетероатомы (кислород, азот, галогены).

Каждое действие по формированию целевого соединения имеет свой вклад  $\Delta b$ . Сумма всех вкладов даёт искомое значение константы  $b$ .

Для кремнийорганических веществ данный метод ранее не использовался. Для соединений кремния в опубликованной литературе отсутствует способ определения константы  $b$  и не приводится вид функции  $f(T_r)$ .

Была произведена оценка возможности использования уравнения (42) для расчёта теплопроводности кремнийорганических соединений. На основании имеющихся данных о

температурной зависимости теплопроводности пара [21] было найдено, что эмпирическая функция  $f(T_r)$  может быть описана уравнением:

$$f(T_r) = 0,2 \cdot T_r + T_r^2 - 0,2 \cdot T_r^3 \quad (43)$$

Расчет константы  $b$  для кремнийорганических веществ по методике групповых составляющих Роя-Тодоса целесообразно дополнить следующими правилами:

- строится полностью углеродный аналог рассматриваемого кремнийорганического соединения, при этом вместо атомов кремния и кислорода силоксанового мостика вводится углерод, атомы хлора, связанные с кремнием, на данном этапе учитываются как водородные атомы;
- вводятся дополнительные поправки на замещение нужных атомов углеродного аналога на атомы кремния и кислорода (Таблица 15);
- вводятся дополнительные поправки на замещение необходимых атомов водорода при атомах кремния на атомы хлора (Таблица 15).

Сумма всех вкладов  $\Delta b$  и будет искомой константой  $b$  для рассматриваемого вещества.

Таблица 15. Групповые составляющие для расчёта теплопроводности пара по методу Роя-Тодоса (42).

Тип замещения	$\Delta b \cdot 10^5$
C → Si	+ 2,58
C → O (связанный с Si)	- 4,91
Si-H → Si-Cl (первое замещение на Cl у текущего атома Si)	+ 2,39
Si-H → Si-Cl (второе замещение на Cl у текущего атома Si)	+ 1,51
Si-H → Si-Cl (третье замещение на Cl у текущего атома Si)	+ 0,76
Si-H → Si-Cl (четвёртое замещение на Cl у текущего атома Si)	+ 1,93

Методом Роя-Тодоса можно рассчитать температурную зависимость теплопроводности рассмотренных кремнийорганических веществ с высокой точностью. Погрешность расчёта для большинства из них в интервале приведённых температур от 0,7 до 1,3 не превышает  $\pm 10\%$ . Более полные результаты сравнения приведены в работе [72].

В целом, метод Роя-Тодоса с необходимыми уточнениями для кремнийорганических соединений показывает удовлетворительные результаты и может быть использован для расчёта теплопроводности пара метилхлорсиланов. Тем не менее, значительная погрешность в расчете теплопроводности пара водородсодержащих соединений кремния (до 15%) не позволяет рекомендовать данный метод для использования без дополнительной расширенной проверки на большем числе кремнийорганических соединений различных классов. Наиболее вероятно, что

для органохлорсиланов, полисиланов и полисилоксанов потребуется определение собственных эмпирических функций  $f(T_r)$ , и уточнение способа расчета составляющей  $\Delta b$ .

Несмотря на удовлетворительную точность корреляции Роя-Тодоса (42)...(43), для практических нужд более простым и удобным оказалась эмпирическая аппроксимация метода Эйкена, сделанная Стилом и Годосом [73]:

$$\frac{\lambda \cdot M}{\eta} = 1.15 \cdot \frac{C_p}{\gamma} + 4.04 \quad (44)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность газа, кал/см·с·К

$M$  – молекулярная масса, г/моль

$C_p$  – теплоемкость газа, кал/моль·К

$\eta$  – вязкость газа, пуаз

$$\gamma = \left( 1 - \frac{R}{C_p} \right)^{-1} \quad \text{– коэффициент адиабаты}$$

$R$  – универсальная газовая постоянная

Использование этого метода расчёта позволяет определить теплопроводность пара кремнийорганических соединений с погрешностью расчёта не выше  $\pm 6\%$  для большинства из них в интервале приведённых температур от 0,7 до 1,3. Исключение составляет четырёххлористый кремний, для которого погрешность расчёта может достигать  $+20\%$  при повышенных температурах (при приведённой температуре более 1,3). Более полные результаты сравнения приведены в работе [72].

Поскольку для инженерных расчётов аппроксимация Стила и Годоса (44) обеспечивает вполне достаточную точность расчёта, и при этом крайне проста в применении, она была использована для определения теплопроводности пара высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов при различных температурах. Полученные данные аппроксимировались уравнением (45):

$$\lambda(T) = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}}, \text{ Вт/м·К} \quad (45)$$

Результаты аппроксимации (коэффициенты уравнений) приведены в Таблице В.11.

## 2.16 Теплопроводность жидкости

Теоретический расчет теплопроводности жидкости является в настоящее время неординарной задачей, решённой исключительно для относительно простых низкомолекулярных веществ. Для более сложных соединений был предложен ряд эмпирических методов, разработанных для различных классов органических веществ. Большинство из них прогнозируют температурную зависимость теплопроводности жидкости основываясь на знании одного базового значения (эмпирической константы). Эти методы обычно достаточно точны, но требуют экспериментального определения хотя бы одного значения теплопроводности жидкости при известной температуре. Для высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов такие данные чаще всего отсутствуют.

Наиболее простой и удобной для практического применения зависимостью теплопроводности жидкости от температуры можно считать уравнение, предложенное Риделем [23]:

$$\lambda_L = A \cdot \left( 1 + \frac{20}{3} \cdot (1 - T_r)^{2/3} \right) \quad (46)$$

где  $\lambda_L$  – теплопроводность жидкости, кал/см·с·К  
 $T_r$  – приведенная температура  
 $A$  – константа, индивидуальная для каждого вещества

При известном значении константы  $A$  (которое можно рассчитать на основании известного экспериментального значения теплопроводности жидкости) данная зависимость описывает изменение теплопроводности жидкости низкокипящих метилхлорсиланов от температуры с погрешностью расчёта от минус 2% при приведённой температуре 0,4 до плюс 6% при приведённой температуре 0,8.

Можно исключить использование константы  $A$  в явном виде, если известно хотя бы одно значение теплопроводности жидкости (например, при 0 °С). При этом уравнение (46) можно записать в следующем виде:

$$\lambda_L = \lambda_{L0} \cdot \frac{1 + \frac{20}{3} \cdot (1 - T_r)^{2/3}}{1 + \frac{20}{3} \cdot \left( 1 - \frac{273.15}{T_c} \right)^{2/3}} \quad (47)$$

здесь  $\lambda_{L0}$  – теплопроводность жидкости при 0 °С, кал/см·с·К

Попытки теоретически рассчитать непосредственно константу  $A$  или какое-либо конкретное значение теплопроводности жидкости при заданной температуре (обычно при 273К

или при температуре кипения) посредством общеизвестных методов применительно к кремнийорганическим соединениям неизбежно приводят к недопустимо сильному разбросу значений. Обычно погрешность расчёта составляет от минус 20% до плюс 70%. Поскольку большинство способов расчёта использует ту или иную аддитивную схему, разработанную в применении только для органических веществ, в рамках настоящей работы была сделана попытка найти групповые (или атомные) вклады для кремнийорганических соединений. В целом точность расчёта при базовой температуре удалось повысить для многих методов (погрешность расчёта составила от минус 20% до плюс 15%). Тем не менее, сложность данных методов, ограниченность набора кремнийорганических веществ, для которых известна температурная зависимость теплопроводности, и большой разброс точности прогнозирования для разных веществ не позволяет рекомендовать аддитивные методы для расчёта теплопроводности жидких кремнийорганических соединений.

Среди рассмотренных способов расчёта наименьший разброс ошибок в прогнозировании теплопроводности для различных веществ при отсутствии экспериментальных данных показала зависимость, предложенная для кремнийорганических соединений Молокановым Ю.К. с сотр. [4]:

$$\lambda_L = 3.59 \cdot 10^{-3} \cdot C_{pL} \cdot \rho \cdot \left( \frac{\rho}{M} \right)^{1/3} \quad (48)$$

где  $\lambda_L$  – теплопроводность жидкости, кал/см·с·К

$M$  – молекулярная масса, г/моль

$C_{pL}$  – теплоемкость жидкости, кал/грамм·К

$\rho$  – плотность жидкости, грамм/см<sup>3</sup>

Само по себе уравнение (48) применять для расчёта температурной зависимости теплопроводности жидких метилхлорсиланов не целесообразно, так как оно не позволяет получить значения теплопроводности с достаточной точностью: погрешность расчёта составляет +30...+40% при приведённой температуре 0,4 и плавно меняется до значений – 15...+5% для приведённой температуры 0,8 для рассмотренных кремнийорганических соединений. Но оказалось весьма эффективно использовать данную зависимость для определения теплопроводности жидких кремнийорганических соединений при температуре кипения. Если в уравнении (48) откорректировать постоянный коэффициент следующим образом:

$$\lambda_{Lb} = 4.09 \cdot 10^{-3} \cdot C_{pLb} \cdot \rho_b \cdot \left( \frac{\rho_b}{M} \right)^{1/3} \quad (49)$$

то погрешность расчёта теплопроводности жидкости при нормальной температуре кипения для всех рассмотренных кремнийорганических соединений составит от  $-10\%$  для гексаметилдисилоксана до  $+16\%$  для октаметилтрисилоксана. При этом для расчёта собственно температурной зависимости теплопроводности становится возможным использовать формулу Риделя в следующем виде:

$$\lambda_L = \lambda_{Lb} \cdot \frac{1 + \frac{20}{3} \cdot (1 - T_r)^{2/3}}{1 + \frac{20}{3} \cdot \left(1 - \frac{T_b}{T_c}\right)^{2/3}} \quad (50)$$

где  $\lambda_{Lb}$  – теплопроводность жидкости при температуре кипения, кал/см·с·К

$C_{pLb}$  – теплоемкость жидкости при температуре кипения, кал/моль·К

$\rho_b$  – плотность жидкости при температуре кипения, моль/см<sup>3</sup>

$T_c$  – критическая температура, К

$T_b$  – нормальная температура кипения, К

В таком виде становится возможным прогнозировать температурную зависимость теплопроводности жидких кремнийорганических соединений с удовлетворительной точностью (погрешность расчёта оказалась равной не более 15...20%) в интервале приведенных температур от 0,4 до 0,8 (Таблица 16).

Таблица 16. Погрешность расчёта теплопроводности жидкости метилхлорсиланов.

Вещество	Приведённая температура					
	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8
	при одном известном экспериментальном значении			при отсутствии экспериментальных данных		
дихлорсилан	+1,9	0,0	+3,0	+16,2	+14,5	+17,2
трихлорсилан	-0,7	-0,8	+5,1	+2,6	+13,5	+17,8
тетрахлорсилан	-15,8	-5,1	+14,3	-15,8	-5,0	+15,0
метилтрихлорсилан	-0,7	-0,9	+5,1	+14,6	+15,5	+19,5
метилдихлорсилан	-0,6	-0,9	+5,1	-8,0	-8,0	-1,5
метилхлорсилан	-1,5	-1,1	+5,7	-8,8	-8,5	-1,2
диметилдихлорсилан	-0,7	-0,9	+5,1	+14,8	+1,5	+7,0
диметилхлорсилан	-0,9	-0,9	+5,3	-9,9	-9,8	-3,0
триметилхлорсилан	-0,1	-0,7	+4,6	+0,6	0,0	+5,4
триметилсилан	-1,3	-1,1	+5,6	+5,5	+6,0	+12,0
тетраметилсилан	-0,6	-0,8	+5,0	+3,0	+3,0	+8,4
гексаметилдисилоксан	+0,1	-0,6	+4,5	-11,2	-12,0	-6,5
октаметилтрисилоксан	+0,6	-0,5	+4,1	+15,0	+15,0	+18,0

Теплопроводность жидкости высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов рассчитывалась по уравнениям (49)...(50) при различных температурах. Полученные данные аппроксимировались полиномиальным уравнением (51).

$$\lambda(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4, \text{ Вт/м}\cdot\text{К} \quad (51)$$

Результаты аппроксимации (коэффициенты уравнений) приведены в Таблице В.12.

## 2.17 Комплексная проверка точности прогнозирования

Расчёт любого из свойств предполагает знание определённого набора первоначальных данных. Например, для расчёта теплоемкости жидкости по уравнению (26) требуется предварительно определить теплоемкость газа, критическую температуру и ацентрический фактор. Причем каждый из этих трёх параметров требует собственных исходных данных для расчёта. Таким образом, чтобы узнать значение того или иного свойства вещества при заданной температуре при отсутствии экспериментальных данных требуется придерживаться определённой схемы расчёта (Рисунок 9).

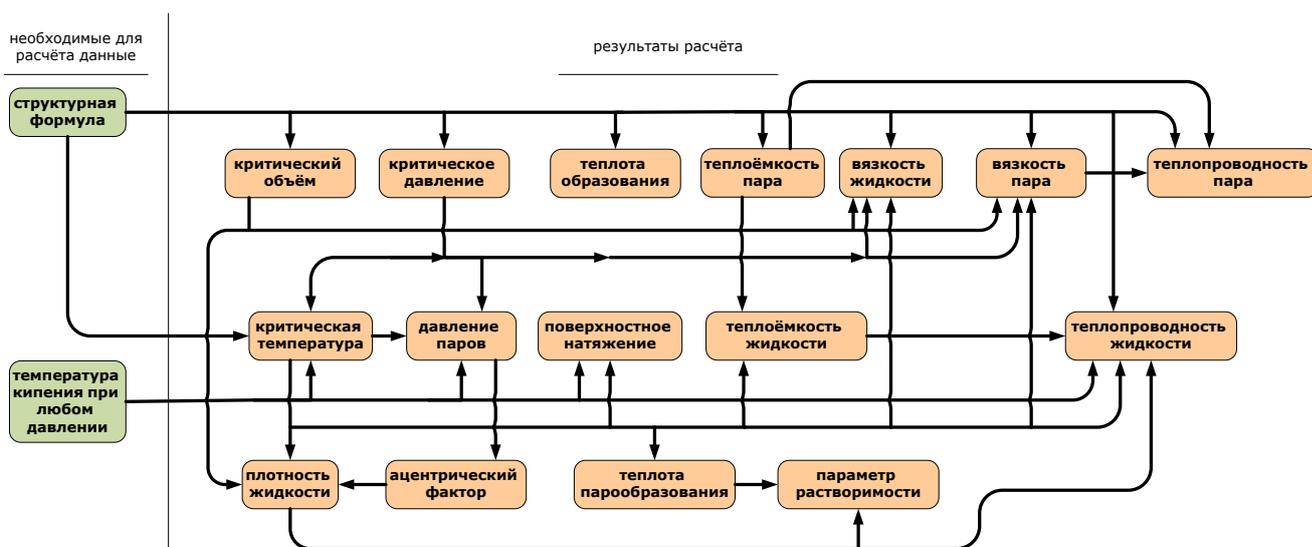


Рисунок 9. Порядок расчёта теплофизических свойств метилхлорсиланов

Данная схема расчёта позволяет определить значение любого свойства вещества, необходимого для проведения химико-технологических расчётов, имея в качестве исходных данных только одно значение температуры кипения вещества известной структуры при известном давлении [89].

Для проверки предлагаемой схемы был проведён расчёт теплофизических свойств диметилдихлорсилана. В качестве «единственного экспериментального значения» была взята температура кипения диметилдихлорсилана при 500 мм рт. ст., равная 57,45 °С. На основании

этой единственной точки были рассчитаны все теплофизические свойства диметилдихлорсилана и проведено сравнение со справочными данными. В качестве источника справочных данных была использована база данных программы ChemCAD [21].

Таблица 17. Сравнение результатов расчёта теплофизических свойств диметилдихлорсилана со справочными данными.

Свойство	Справочные данные [21]	Рассчитано по предлагаемой схеме	Погрешность расчёта, %
критическая температура, К	520,35	520,13	-0,05
критическое давление, кПа	3490	3391	-2,84
критический объём, см <sup>3</sup> /моль	358	351,9	-1,70
температура кипения при 1 атм, °С	70,2	70,24	+0,04 К
температура кипения при 2 атм, °С	93,7	94,2	+0,5 К
ацентрический фактор	0,2675	0,2619	- 2,09
плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1072,22	1041,8	-2,84
теплота образования идеального газа, ккал/моль	-111±2 [74]	-112,96	+1,76
поверхностное натяжение при 20 °С, Н/см	2,01	2,011	+0,05
теплота парообразования при 20 °С, ккал/моль	7,733	7,483	-3,23
теплоемкость идеального газа при 20 °С, кал/моль·К	26,77	28,06	+4,82
теплоемкость жидкости при 20 °С, кал/моль·К	37,693	39,94	+5,96
вязкость пара при 20 °С, Па·сек	$8,313 \cdot 10^{-6}$	$8,397 \cdot 10^{-6}$	+1,01
вязкость жидкости при 20 °С, Па·сек	$4,889 \cdot 10^{-4}$	$4,694 \cdot 10^{-4}$	-3,99
теплопроводность пара при 20 °С, Вт/м·К	0,009556	0,009745	+1,97
теплопроводность жидкости при 20 °С, Вт/м·К	0,1332	0,121	-9,16

Результаты сравнения (Таблица 17) справочных данных и результатов расчёта показали, что предложенные методы расчёта теплофизических свойств метилхлорсиланов и схема их проведения позволяют получить все необходимые данные с точностью, достаточной для проведения химико-технологических расчётов.

В целом точность методов расчёта теплофизических свойств и изменения, внесённые в общеизвестные способы расчёта, можно суммировать в виде таблицы (таблица 18).

Таблица 18. 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 функциональные зависимости для кремнийорганических соединений; (4) предложена новая расчётная формула, общая для интервала приведённых температур от 0,4 до 0,92)

свойство	выбранный метод	изменения	погрешность, %
критическое давление	аддитивный метод Лидерсена	(1)	3
критический объём			4
критическая температура			1...2
температура кипения при 1 атм(абс)	метод Лидерсена + уравнение Риделя	(2)	0,4...2,0К
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

## Выводы по главе 2

1. Выполнен сбор и анализ литературных данных по теплофизическим свойствам метилхлорсиланов.
2. Рассмотрены существующие методы расчёта теплофизических свойств веществ. Определена их применимость к расчёту свойств метилхлорсиланов. Для тех свойств метилхлорсиланов, для которых существующие методы дают неудовлетворительный результат, выполнена оптимизация функциональных зависимостей и аддитивных вкладов.
3. Разработана расчётная схема, определяющая порядок применения методов прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных. Для определения критических параметров вещества и температурных зависимостей давления насыщенных паров, плотности жидкости, вязкости жидкости и пара, теплоемкости жидкости и пара, теплопроводности жидкости и пара достаточно иметь одно экспериментальное значение температуры кипения вещества при точно определённом давлении.

4. Предложены рекомендации по выбору корректного значения плотности жидкости и температуры кипения вещества, в случае, если имеется несколько экспериментальных данных, значительно отличающихся друг от друга.
5. Рассчитаны коэффициенты уравнений температурных зависимостей теплофизических свойств для шестнадцати высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

### ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ ПУТЁМ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

#### 3.1 Процесс прямого синтеза метилхлорсиланов

При разработке любой технологии разделения смеси существенное значение имеет процесс, в котором данная смесь образуется. В случае прямого синтеза метилхлорсиланов технологию разделения продуктов реакции в принципе невозможно рассматривать без учёта особенностей процесса синтеза метилхлорсиланов.

Синтез метилхлорсиланов осуществляется при повышенных температуре и давлении путём взаимодействия металлургического кремния и газообразного хлористого метила. Реакция осуществляется в аппарате с псевдоожиженным слоем. Продукты реакции (метилхлорсиланы) вместе с непрореагировавшим хлористым метилом покидают реактор в виде газа. Свежий кремний по мере выработки добавляется в реактор или в виде непрерывного потока, или путём порционной подгрузки. По мере срабатывания кремния размер его частиц уменьшается и они уносятся с потоком газа из реактора.

Общее уравнение кинетики процесса прямого синтеза было предложено Бажантом с соотр. ещё в 1961 году [75]:

$$r = \frac{K \cdot P_{MeCl}}{\left(1 + a_{Me_2SiCl_2} \cdot P_{Me_2SiCl_2} + \sqrt{a_{MeCl} \cdot P_{MeCl}}\right)^2}, \quad (52)$$

где  $r$  – скорость реакции

$K$  – константа скорости реакции

$P_{MeCl}$  – парциальное давление хлористого метила

$a_{MeCl}$  – адсорбционный коэффициент для хлористого метила

$P_{Me_2SiCl_2}$  – парциальное давление диметилдихлорсилана

$a_{Me_2SiCl_2}$  – адсорбционный коэффициент для диметилдихлорсилана

С самого начала было понятно, что данное уравнение оперирует только кажущейся константой скорости реакции. Тем не менее, в ряде случаев общее совпадение измеренной скорости реакции с рассчитанной по уравнению (52) наблюдалось. Но наблюдалось чаще всего только постфактум. Фактически, речь шла о том, что уравнение (52) можно использовать как регрессионную зависимость для описания скорости реакции.

Неоднократно предпринимались попытки уточнить уравнение скорости реакции. Ряд исследователей показывал, что можно не учитывать абсорбцию, так как процесс имеет первый порядок по хлористому метила. Другие исследователи отмечали, что измеренный порядок

скорости реакции отличен от единицы и, в некоторых условиях, может достигать значения 4. Достаточно большая работа была проделана по детализации константы скорости реакции в уравнении (52). Это связано с тем, что синтез метилхлорсиланов протекает на поверхности кремния и в результате образуется не один диметилдихлорсилан, но сложная смесь продуктов.

Тем не менее, в настоящее время не существует ни одной работы, в которой предлагалось бы уравнение кинетики реакций прямого синтеза метилхлорсиланов, обладающее прогностическими возможностями. Это связано с тем, что несмотря на имеющиеся знания о протекающих в ходе прямого синтеза процессах, ещё не создана модель механизма прямого синтеза, охватывающая все аспекты прямого синтеза. Общими словами процесс прямого синтеза можно описать как гетерогенную каталитическую гетерофазную топохимическую экзотермическую реакцию, протекающую при непрерывном истощении полидисперсной твёрдой фазы, имеющей неоднородную структуру и неоднородный химический состав.

Процесс прямого синтеза осуществляется в реакторе псевдооживленного слоя. Значительное влияние на производительность реактора и состав продуктов реакции оказывает гидродинамический режим, создаваемый в реакторе потоком хлористого метила. Изучение гидродинамики псевдооживленных слоев ведётся более 50 лет и к настоящему времени можно констатировать, что несмотря на имеющиеся успехи [76] строгих аналитических решений для уравнений, описывающих процессы, протекающие в псевдооживленном слое, пока не найдено. Также пока не найдены удовлетворительные количественные закономерности, адекватно отражающие гидродинамические характеристики псевдооживленной среды и которые можно выразить в простом аналитическом виде. В случае прямого синтеза метилхлорсиланов задача расчёта реактора синтеза осложняется следующими обстоятельствами:

- оживаемый материал полидисперсный, с частицами размером от 150 до 30 мкм;
- скорость псевдооживления в несколько раз превосходит скорость начала псевдооживления для частиц крупного размера и превосходит скорость уноса для мелких частиц (форсированный псевдооживленный слой);
- реакции синтеза протекают на поверхности частицы, причём не равномерно на всей поверхности, а только в активных реакционных зонах, что приводит к появлению разному тепловыделению для частиц разного размера, к изменению формы частицы по мере выработки и, в некоторых случаях, к дроблению частицы на более мелкие фрагменты;
- селективность протекающих процессов сильно зависит от температуры реакции, что обуславливает использование в конструкции реактора развитой теплообменной поверхности что, в свою очередь, приводит к необходимости работы со стеснёнными псевдооживленными слоями;

– для достижения оптимальной степени конверсии хлористого метила требуется значительное время контакта, что вкупе с высокими линейными скоростями приводит к необходимости работы с высокими псевдооживленными слоями с перепадом давления по слою до 1 атм.

В настоящее время расчёт процесса прямого синтеза обычно проводится с помощью упрощённых кинетических закономерностей, достаточных для получения базовых технических требований к реактору синтеза (давление, время контакта, масса кремния в реакторе, тепловая мощность реактора, температура и допустимый интервал изменения температуры в поперечном сечении слоя). Расчёт псевдооживленного слоя и системы теплового обеспечения реактора, в свою очередь, выполняется таким образом, чтобы итоговая конструкция обеспечивала соблюдение заданных технических требований. В значительной степени на расчётах прямого синтеза сказываются опытные статистические данные, полученные как при лабораторных испытаниях, так и при эксплуатации реальных промышленных аппаратов.

Процесс получения метилхлорсиланов из металлического кремния и газообразного хлористого метила является типичным процессом с положительной обратной связью (рисунок 10). На первой стадии процесса, в реакторе синтеза, образуется смесь метилхлорсиланов и непрореагировавшего хлористого метила, на второй стадии происходит выделение хлористого метила и возвращение его в реактор синтеза. Процесс синтеза крайне чувствителен к условиям протекания реакции и к наличию примесей в хлористом метиле. Любое изменение условий синтеза ведет к снижению конверсии хлористого метила и изменению производительности реактора и состава метилхлорсиланов. Поскольку механизм процесса в настоящее время достоверно не известен и математических моделей, обладающих прогностическими свойствами, не разработано, к промышленной технологии получения метилхлорсиланов предъявляются повышенные требования по стабильности процесса разделения реакционной смеси в условиях переменного состава и количества смеси, поступающей на стадию разделения.

Расчёт реактора синтеза метилхлорсиланов был выполнен в ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» при подготовке «Исходных Данных для проектирования производства метилхлорсиланов мощностью 40000 тонн в год. Книга 1. Синтез метилхлорсиланов» [77]. Разработанная конструкция реактора, в соответствии с Исходными Данными, обеспечивает получение смеси хлористого метила и метилхлорсиланов с заданной производительностью и с требуемым составом (Таблица 19). В соответствии с Исходными Данными, высококипящие компоненты представлены как три вещества, составляющие более 80% от состава всех высококипящих компонентов. Температура исходной пылегазовой смеси равна 180 °С, давление 2,6 атм(абс).

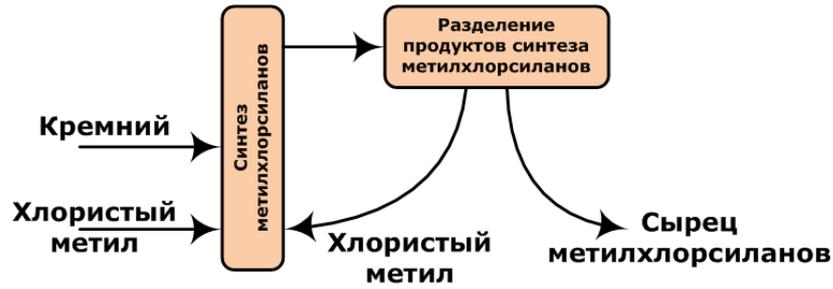


Рисунок 10. Блок-схема получения метилхлорсиланов.

Таблица 19. Состав пылегазовой смеси, поступающей на стадию мокрой пылеочистки.

Наименование	кг/час	% <sub>масс</sub>
водород	2,637	0,026
метан	10,251	0,100
хлорметил	5281,036	51,528
ТМС	40,126	0,392
i-пентан	1,978	0,019
ТХС	7,359	0,072
ДМХС	0,982	0,010
МДХС	44,099	0,430
ЧХК	2,452	0,024
ТМХС	149,517	1,459
МТХС	400,198	3,905
ДМДХС	4160,018	40,590
2,4-ДМП	0,488	0,005
2,2,3-ТМБ	0,979	0,010
МоМ	13,238	0,129
ММ	79,426	0,775
МЗ*М2	39,713	0,387
пыль	14,320	0,140
<b>Всего</b>	<b>10248,817</b>	<b>100,00</b>

В ходе протекания реакций прямого синтеза явно выражены несколько периодов работы: индукционный период при пуске реактора; период работы с максимальной производительностью; работа с нормативными показателями, основной период работы; период постепенной дезактивации контактной массы в реакторе, в ходе которого показатели процесса постепенно снижаются; выработка кремния в период остановки реактора. Конверсия хлористого метила имеет различные значения для различных периодов. Кроме того, на конверсию хлористого метила и состав продуктов влияют температурный и гидродинамический режимы в реакторе, химический состав и дисперсность кремния (меняющиеся в ходе протекания реакции), наличие примесей в хлористом метиле и накопление углерода (продукта побочной реакции распада хлористого метила) в псевдооживленном слое и

некоторые другие факторы. Поскольку система первичного разделения продуктов реакции должна эффективно работать в любом режиме синтеза метилхлорсиланов, на основании результатов моделирования реактора синтеза метилхлорсиланов и с учётом нормативного режима, принятого при подготовке Исходных Данных, заданы граничные составы модельной смеси, отражающие максимальную и минимальную степень конверсии хлористого метила (Таблица 20).

Таблица 20. Состав модельной смеси продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, подлежащей разделению на сырец метилхлорсиланов и хлористый метил.

Наименование	Минимальное содержание хлористого метила		Нормативный состав		Максимальное содержание хлористого метила	
	кг/час	%масс	кг/час	%масс	кг/час	%масс
водород	4	0,04	2	0,02	1	0,01
метан	16	0,16	8	0,08	5	0,05
хлорметил	4000	40,0	5200	52,0	7600	76,0
тетраметилсилан	50	0,5	30	0,3	20	0,2
метилдихлорсилан	70	0,7	60	0,6	30	0,3
триметилхлорсилан	180	1,8	140	1,4	70	0,7
метилтрихлорсилан	490	4,9	390	3,9	190	1,9
диметилдихлорсилан	5030	50,3	4040	40,4	2020	20,2
высококипящие продукты	160	1,6	130	1,3	64	0,64
Всего	10000	100,0	10000	100,0	10000	100,0

В результате протекания процесса прямого синтеза метилхлорсиланов образуется смесь технологических газов, состоящая из непрореагировавшего хлористого метила, абгазов процесса (водород, метан), собственно метилхлорсиланов и мелкодисперсной пыли кремния (отработанной контактной массы), уносимой из реактора синтеза. Большую часть пыли выделяют из пылегазового потока в циклонах сухой пылеочистки. Остаточное пылесодержание составляет 5...10 г/м<sup>3</sup>, средний размер частиц менее 10...15 мкм. Температура данной пылегазовой смеси, с учётом теплотерь на предыдущих стадиях, составляет около 180 °С. Давление 0,25...0,3 МПа(абс). В результате первичного разделения пылегазовой смеси прямого синтеза метилхлорсиланов необходимо получить чистый хлористый метил, возвращаемый в реактор синтеза, абгазы без хлористого метила, метилхлорсиланы без хлористого метила и пыль кремния, выделяемую или в виде шлама или в сухом виде.

В настоящее время существует несколько технологических решений для отдельных элементов данной задачи:

1. Пыль процесса из газовой смеси можно выделить или путём фильтрования через

керамический фильтрующий элемент, или путём барботаж через слой жидких продуктов реакции прямого синтеза. Применение керамических элементов предполагает проведение экспериментального изучения процесса с реальной технологической смесью. Это связано с тем, что искусственно приготовленная пыль кремния отличается по свойствам от реальной отработанной контактной массы прямого синтеза. В условиях отсутствия работающего производства метилхлорсиланов и отсутствия опытно-технологических установок, предназначенных для изучения прямого синтеза, применение сухого фильтрования пыли кремния для вновь создающегося производства создаёт необоснованные технологические риски. Проведение пылеочистки методом барботаж через слой жидкости (мокрая пылеочистка) является известным методом пылеочистки, повсеместно применяемым в производстве метилхлорсиланов с 60-х годов XX-го века. Конкретная техническая реализация стадии мокрой очистки зависит от технологического решения стадий конденсации продуктов прямого синтеза и разделения на хлористый метил и метилхлорсиланы.

2. Разделение продуктов синтеза на хлористый метил, метилхлорсиланы и абгазы может проводиться двумя способами. В одном случае осуществляется полная конденсация смеси (отделяются абгазы процесса) и далее конденсат подается как питание на ректификационную колонну. Во втором – вся газовая смесь после стадии пылеочистки направляется на ректификационную колонну. При этом в кубе колонны выделяют метилхлорсиланы, а пары верха колонны, свободные от метилхлорсиланов, поступают на стадию конденсации, где получают не сконденсировавшиеся абгазы и конденсат метилхлорсиланов, часть которого как флегма возвращается в ректификационную колонну. Второй способ более эффективен с точки зрения экономии энергоресурсов, однако требует наличия статистически достоверных данных по составу смеси, поступающей на разделение после реактора синтеза метилхлорсиланов конкретной конструкции и производительности. Чисто теоретически, в условиях отсутствия доступа к работающему промышленному производству, эти данные получить невозможно. В результате этого для вновь создающегося производства наличие стадии предварительной конденсации метилхлорсиланов и хлористого метила является единственным технологически оправданным решением.
3. Абгазы процесса, вне зависимости от того, каким способом они выделены из исходной пылегазовой смеси (конденсация перед подачей на ректификационную колонну, или конденсация паров, выходящих из колонны ректификации), кроме водорода и метана содержат хлористый метил в количестве, определяемом условиями конденсации. Сброс абгазов с хлористым метилом в атмосферу категорически не допустим. Для очистки от хлористого метила используют различные методы. В производстве метилхлорсиланов

наиболее технологичным является использование метода абсорбции. Эффективность данного процесса в значительной степени зависит от условий протекания стадии абсорбции (температура, давление) и состава используемого абсорбента.

Таким образом, при разработке современной энергетически эффективной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов необходимо найти решения для каждой из трёх стадий разделения с учётом их интегрирования в виде единого технологического комплекса.

### 3.2 Выделение хлористого метила из абгазов синтеза метилхлорсиланов

Абгазы синтеза метилхлорсиланов, в зависимости от способа очистки, могут содержать остаточное количество хлористого метила и метилхлорсиланов. В настоящее время на всех аналогичных производствах абгазы синтеза используются на производстве (чаще всего сжигаются с целью рекуперации тепла). Тем не менее, на случай возможных аварийных остановок технологических стадий, связанных с переработкой абгазов, предусмотрена установка оборудования санитарной очистки абгазов, позволяющего перед сбросом абгазов в атмосферу извлечь метилхлорсиланы. Хлористый метил из абгазов на стадии санитарной очистки удалить невозможно. Это приводит к тому, что весь хлористый метил, оставшийся в абгазах после стадии выделения хлористого метила, попадает в атмосферу. В связи с этим стадия выделения хлористого метила из абгазов синтеза должна обеспечить эффективность достаточную для того, чтобы даже в условиях сброса абгазов в атмосферу не были превышены предельно допустимые выбросы хлористого метила.

Для оценки предельно допустимых выбросов можно использовать методику ОНД-86 [78]:

$$ПДВ = \frac{(ПДК - c_{\phi}) \cdot H^{4/3}}{A \cdot F \cdot n \cdot \eta} \cdot \frac{8 \cdot V_1}{D}, \text{ г/с} \quad (52)$$

где  $ПДК$  – предельно допустимая концентрация, в  $\text{мг/м}^3$  (для хлористого метила  $ПДК = 5 \text{ мг/м}^3$ )

$c_{\phi}$  – фоновая концентрация загрязняющего вещества, в  $\text{мг/м}^3$  (для хлористого метила  $c_{\phi} = 0 \text{ мг/м}^3$ )

$V_1$  – расход газовой смеси в устье источника выброса,  $\text{м}^3/\text{с}$  (примем по расходу водорода и метана в поступающей на разделение смеси, Таблица 19,  $V_1 = 0,0125 \text{ м}^3/\text{с}$ )

- $D$  – диаметр устья источника выброса, м (примем по максимальному оценочному значению диаметра трубопровода абгазов,  $D = 0,25$  м)
- $H$  – высота расположения устья источника выброса над уровнем земли, м (считая источник сброса приземным, для наихудших условий, примем  $H = 5$  м)

Значения прочих безразмерных параметров уравнения (52) примем исходя из наихудших условий организации точки выброса, а именно:

- $A$  – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы (для условий размещения производства  $A = 160$ )
- $F$  – коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в воздухе (для газов  $F = 1$ )
- $n$  – коэффициент, учитывающий условия выхода газовой смеси из устья источника выброса (максимально возможное значение коэффициента  $n = 2,2$ )
- $\eta$  – коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности (максимально возможное значение коэффициента  $\eta = 4$ )

В результате расчёта по уравнению (52) получаем значение предельно допустимого выброса равное 0,0036 г/с. Учитывая, что на предприятии возможны три основных источника выброса хлористого метила (производство хлористого метила, емкостной парк хлористого метила и собственно абгазы синтеза метилхлорсиланов), и округляя до меньшего, получаем максимальное содержание хлористого метила в абгазах 0,004 кг/час (0,031%<sub>масс</sub> для наличного количества метана и водорода, Таблица 19)

В химической промышленности для конденсации продуктов используются различные хладагенты с различными температурами. Стоимость холодообеспечения производства в значительной степени зависит от температуры хладагента. В общем случае экономически целесообразным является применение хладагентов, не меняющих своё агрегатное состояние и имеющих температуру до минус 35 °С. Более низкие температуры хладагента требуют применения специальных решений на стадии холодоподготовки и значительно повышают стоимость холода (в руб/Гкал) и, соответственно, увеличивают себестоимость получаемых товарных продуктов. В принципе, выделение хлористого метила из абгазов возможно проводить четырьмя способами: конденсацией, абсорбцией, адсорбцией и мембранным разделением.

Метод адсорбции (на активированном угле) требует использования большого числа единиц оборудования, работающего в периодическом режиме. Метод мембранного разделения эффективен только при организации большого перепада давления на мембране и, поскольку метилхлорсиланы являются достаточно агрессивной средой по отношению к материалу большинства промышленных мембран, требуется подбор специального материала мембраны и

экспериментальная проверка её работоспособности в условиях синтеза. Конденсация смеси метилхлорсиланов, хлористого метила и абгазов синтеза, как показали результаты расчёта при различных температурах и давлении, может обеспечить требуемое содержание хлористого метила в абгазах после конденсации. При давлении синтеза это возможно при температуре минус 131 °С. Повышение давления конденсации до 40 атм позволяет повысить необходимую температуру конденсации смеси до минус 105,5 °С. Обеспечить такую температуру возможно или путём использования в качестве хладагента жидкого азота, или за счёт применения турбохолодильной машины, агрегата дорогостоящего и сложного в эксплуатации.

Таким образом, применение метода абсорбции для очистки абгазов прямого синтеза метилхлорсиланов от хлористого метила является безальтернативным вариантом.

Известно, что абсорбцию хлористого метила из абгазов синтеза можно проводить используя в качестве абсорбента сырец метилхлорсиланов (получающаяся в синтезе смесь метилхлорсиланов после выделения непрореагировавшего хлористого метила), или высококипящие компоненты сырца метилхлорсиланов (например, кубовые остатки), или специально подобранные вещества с низким давлением паров, в которых хлористый метил хорошо растворим.

Вариант с использованием абсорбента, не свойственного прямому синтезу метилхлорсиланов, использовать нецелесообразно. Это связано с необходимостью организации специальной стадии десорбции и риском попадания остаточного количества абсорбента с выделенным хлористом метилом в реактор синтеза.

Использование в качестве абсорбента высококипящих компонентов синтеза также экономически не эффективно, поскольку появляется внутренний рецикловый поток по компонентам, выделение которых требует нескольких колонн ректификации и существенных энергозатрат.

Наиболее логично рассмотреть использование в качестве абсорбента сырца метилхлорсиланов. Данное решение привлекательно тем, что после абсорбции хлористого метила абсорбент можно вернуть на стадию разделения метилхлорсиланов и хлористого метила. Следовательно, дополнительного оборудования стадии десорбции не потребуется.

Для разных давлений абсорбции средствами программного комплекса ChemCAD было рассчитано равновесное содержание хлористого метила в сырце метилхлорсиланов, при котором можно обеспечить заданное содержание хлористого метила в абгазах после абсорбции (0,031%<sub>масс</sub>), и необходимое для этого количество орошения (Таблица 21). Перед подачей на стадию абсорбции абгазы конденсировались при температуре минус 25 °С.

Таблица 21. Равновесное содержание хлористого метила в орошении и количество орошения, при котором обеспечивается заданная степень абсорбционной очистки абгазов синтеза от хлористого метила при различных давлениях абсорбции.

Давление, атм	Степень сжатия	Хлорметил в орошении, % <sub>масс</sub>	Количество орошения, кг/час	Доля орошения от количества образующегося сырца
1,0	–	0,0016	1101	0,22
1,8	1	0,0029	688	0,14
3	1,7	0,0049	452	0,09
5	2,8	0,0082	250	0,05
10	5,6	0,0165	133	0,027
30	16,7	0,0456	80	0,016

Данные Таблицы 21 демонстрируют возможность абсорбции хлористого метила из абгазов процесса с помощью сырца метилхлорсиланов. Давление абгазов синтеза, с учётом потерь на теплообменном оборудовании, в трубопроводах и на запорной арматуре (в том числе регулирующей давление в реакторе синтеза), составляет 1,8 атм. Можно заметить, что при любых давлениях, больших давления абгазов синтеза, орошение составляет незначительную долю от количества образующегося в синтезе сырца метилхлорсиланов (Таблица 19). Следовательно, достаточно проводить абсорбцию хлористого метила при давлении 5...10 атм, как это и делается в большинстве известных технологических решений на действующих производствах метилхлорсиланов. Нужное давление можно обеспечить с помощью двухступенчатого компрессора (суммарная степень сжатия до 6). Тем не менее, опыт эксплуатации производства метилхлорсиланов в КНР (компания Мэйлан, г. Тайджоу) показал, что стадия компримирования метилхлорсиланов является технологически сложной, дорогостоящей и требует организации дополнительных мер безопасности. Это объясняется необходимостью использовать сухой компрессор, работающий в коррозионно-активной среде. В случае строительства нового производства в г. Казани также потребуются строительство закрытого помещения компрессорной станции с собственной приточно-вытяжной вентиляцией (в более теплом климате компрессорное оборудование размещают на открытой площадке под навесом).

Проведение абсорбции без компримирования абгазов технически возможно. Количество орошения и, следовательно, рецикла сырца метилхлорсиланов через колонну абсорбции, возрастает не принципиально. Равновесная концентрация хлористого метила в сырце уменьшается, но не на порядок. При этом можно заметить, что даже абсорбция при давлении 30 атм требует получения сырца метилхлорсиланов со стабильным содержанием хлористого метила менее 0,05%, что является труднодостижимым в общепринятой одноколонной схеме разделения метилхлорсиланов и хлористого метила. Таким образом, возможность проведения

абсорбции хлористого метила в значительной степени определяется возможностями стабильного получения сырца метилхлорсиланов с заданной концентрацией хлористого метила.

### 3.3 Разделение хлористого метила и метилхлорсиланов

По традиционной технологии разделения конденсата метилхлорсиланов на хлористый метил и сырец метилхлорсиланов [3, 4] (одна ректификационная колонна, Рисунок 1), содержание хлористого метила в сырце составляет порядка 2...3%. Непрореагировавший хлористый метил получают с содержанием примесей (низкокипящих метилхлорсиланов) до 3...5%. Присутствие посторонних примесей в хлористом метиле, возвращаемом в процесс синтеза, отрицательно влияет на протекающие реакции, снижая селективность по диметилдихлорсилану, увеличивая количество абгазов и приводя к преждевременной дезактивации кремния в реакторе.

Для обеспечения оптимальных условий протекания прямого синтеза метилхлорсиланов, снижения расходных норм по сырью, энергозатрат и числа единиц оборудования при разделении конденсата метилхлорсиланов на хлористый метил и сырец метилхлорсиланов требуется обеспечить содержание основного вещества в дистилляте (хлористый метил) не менее 99,98%<sub>масс</sub> при любом содержании хлористого метила в конденсате метилхлорсиланов (Таблица 20). Содержание хлористого метила в сырце метилхлорсиланов не должно превышать 0,002%<sub>масс</sub>.

Расчёт технологической схемы разделения конденсата метилхлорсиланов на хлористый метил и сырец метилхлорсиланов был выполнен с использованием пакета моделирующих программ ChemCAD [21, 32]. При моделировании парожидкостного равновесия были использованы экспериментальные данные для пар, образованных метилдихлорсиланом, триметилхлорсиланом, метилтрихлорсиланом и диметилдихлорсиланом [4, 79-81]. Средствами пакета ChemCAD на основании имеющихся экспериментальных данных были определены параметры бинарного равновесия. Была использована модель NRTL в трехпараметрической форме. Для остальных веществ, присутствующих в продуктах прямого синтеза метилхлорсиланов, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию с основными компонентами выходящей из реактора синтеза смеси в открытой литературе отсутствуют. При моделировании технологической схемы для образованных этими веществами пар равновесие рассчитывалось как для идеального газа.

Сущность предлагаемого подхода к моделированию заключается в следующем:

1. В качестве критерия оптимальности использовались суммарные энергозатраты на ректификационное разделение смеси (кипятильник+дефлегматор).

2. Флегмовое число при заданной высоте колонны (в теоретических тарелках) определялось исходя из условия обеспечения требований к качеству хлористого метила (дистиллята) и сырца метилхлорсиланов (кубовой жидкости).
3. Тарелка питания определялась исходя из условия минимизации энергозатрат на разделение смеси.

**Моделирование одноколонной схемы.** В соответствии с традиционной технологией разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов на одной ректификационной колонне (Рисунок 1), хлористый метил получают как дистиллят, а сырец метилхлорсиланов как кубовую жидкость. Производство, разработанное в ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» с использованием данной технологии, было реализовано 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. Результаты сравнения результатов моделирования и данных производства показаны в таблице 22).

Таблица 22. 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

Хорошее совпадение производственных данных с результатами, полученными на компьютерной модели технологической схемы разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обосновывает применение компьютерного моделирования для расчёта и анализа различных вариантов схем первичного разделения продуктов реакции.

Конденсат метилхлорсиланов, подаваемый на данную колонну в качестве питания,

может содержать примеси твёрдых продуктов, в основном из-за неполной очистки парогазовой смеси от пыли, а также из-за возможных нарушений технологического режима. Поэтому в одноколонной схеме разделения конденсата метилхлорсиланов обычно используют тарельчатые контактные устройства с обязательным отсутствием подвижных элементов.

При разделении конденсата метилхлорсиланов на одной колонне необходимо обеспечить работоспособность колонны при подаче конденсата с содержанием хлористого метила, меняющимся в широком диапазоне (Таблица 21). Наиболее распространённым способом разделения смеси переменного состава на одной колонне является подача смеси на различные тарелки питания, соответствующие заданному составу смеси. В случае разделения многокомпонентных смесей чаще всего не существует тарелки, идеально соответствующей составу питания по всем компонентам. Для многокомпонентных смесей гораздо эффективнее определять тарелку питания исходя из условия минимизации энергозатрат, необходимых для получения кубовой жидкости и дистиллята заданного состава (Таблица 23).

Оптимальная высота колонны была определена на основе оценки энергозатрат на разделение смеси для различного числа теоретических тарелок в колонне (Таблица 23). Расчёт выполнялся с шагом увеличения высоты колонны равным две теоретические тарелки.

Таблица 23. Зависимость энергозатрат, требующихся для разделения конденсата метилхлорсиланов, от тарелки питания (одноколонная схема)

Оптимальная тарелка питания (считая сверху)	Флегмовое число, R	Энергозатраты, Гкал/час		
		дефлегматор	кипятильник	всего
содержание хлористого метила в питании колонны 52%, высота колонны 16 теоретических тарелок				
4	0,380	0,691	0,854	1,545
5	0,276	0,634	0,797	1,431
6	0,225	0,613	0,776	1,389
7	0,209	0,605	0,768	1,373
8	0,219	0,610	0,773	1,383
9	0,268	0,635	0,797	1,432
10	0,347	0,674	0,837	1,511
11	0,491	0,746	0,909	1,655

При сравнении энергозатрат на разделение смеси не учитывались затраты на конденсацию продуктов синтеза. Для всех рассмотренных вариантов на стадии конденсации используются три кожухотрубных конденсатора, установленные последовательно и охлаждаемые оборотной водой и хладагентами с температурой минус 15 и минус 35 °С. Конденсат собирается в общую ёмкость и далее используется в качестве питания ректификационной колонны.

Таблица 24. Энергозатраты, необходимые для разделения конденсата метилхлорсиланов при различном содержании в конденсате хлористого метила и для колонн различной высоты (одноколонная схема).

Оптимальная тарелка питания (считая сверху)	Высота колонны, теоретические тарелки	Флегмовое число, R	Энергозатраты, Гкал/час	
			дефлегматор	кипятильник
минимальное (40%) содержание хлористого метила в питании колонны				
7	12	1,30	0,871	1,061
8	14	0,51	0,572	0,763
9	16	0,30	0,494	0,685
10	18	0,23	0,467	0,657
11	20	0,21	0,458	0,648
максимальное (76%) содержание хлористого метила в питании колонны				
6	12	0,65	1,275	1,373
7	14	0,25	0,966	1,066
7	16	0,10	0,850	0,949
7	18	0,09	0,840	0,940
8	20	0,09	0,840	0,938

Полученные результаты (Таблица 24) показывают, что при высоте колонны более 18 теоретических тарелок для любого содержания хлористого метила в питании колонны снижение энергозатрат составляет менее 5% на каждые две тарелки увеличения высоты. Для дальнейшего расчёта колонны разделения конденсата метилхлорсиланов принята высота колонны равная 18 теоретических тарелок.

Изменение состава конденсата в процессе синтеза метилхлорсиланов происходит непрерывно, а переключение тарелки питания при изменении состава производится дискретно. Следовательно, всегда возможна ситуация, когда изменение состава стало достаточно велико, а переключения тарелки питания ещё не произошло. Для того, чтобы в таких условиях не произошло ухудшения качества товарных продуктов (и кубовой жидкости, и дистиллята), колонна должна иметь достаточный запас высоты. Определим высоту колонны следующим образом:

- при максимальном содержании хлористого метила в конденсате исчерпывающая часть колонны составляет 12 теоретических тарелок (66,7% высоты колонны, Таблица 23);
- при минимальном содержании хлористого метила в конденсате укрепляющая часть составляет 9 теоретических тарелок (50% высоты колонны, Таблица 23);
- для обеспечения разделения на колонне продуктов разного состава примем общую высоту колонны равную  $12+9=21$  теоретической тарелке с подачей питания в нормативном режиме на 10 тарелку считая сверху;

- дополнительные тарелки питания для смеси с максимальным и минимальным содержанием хлористого метила определим исходя из оптимальной высоты их расположения; проведя пересчёт на высоту колонны в 21 теоретическую тарелку и округлив до целого, получим, соответственно, 8 и 12 теоретические тарелки питания.

Принятая высота колонны и тарелка питания для нормативного состава конденсата метилхлорсиланов позволяет разделять смесь в заданном диапазоне изменений концентраций. В случае, когда состав смеси близок к границам заданного диапазона или выходит за них (содержание хлористого метила менее 40% или более 76% в составе конденсата), необходимо менять тарелку питания.

Примем для установки ситчатые тарелки. Минимальный диаметр колонны определим исходя из режима работы с максимальной нагрузкой, который наблюдается при максимальном содержании хлористого метила в конденсате. В связи с тем, что предусматривается смена тарелки питания при работе колонны в различных режимах, примем, что верхняя часть колонны заканчивается выше верхней тарелки питания (выше 8-й тарелки). Моделирование колонны с помощью пакета моделирующих программ ChemCAD дает диаметр верхней части колонны равный 1000 мм и диаметр нижней части колонны 1200 мм.

Расчёт тарельчатой колонны проводился путём компьютерного моделирования массопередачи для многокомпонентной ректификации с учётом предварительно определённых параметров бинарного равновесия [82]. Был рассчитан коэффициент полезного действия (эффективность) по Мэрфи для ситчатых тарелок (расстояние между тарелками принято равным 400 мм, доля свободного сечения 11%, диаметр отверстия 12,7 мм, высота перелива 50 мм, ширина перелива 140 мм для верхней части колонны и 178 мм для нижней). Поскольку для ряда компонентов смеси экспериментальные данные по парожидкостному равновесию отсутствуют, с целью обеспечения технологического запаса число реальных тарелок было определено исходя из минимальной эффективности по Мэрфи отдельно для каждой части колонны. Для верхней части колонны получено наименьшее значение равное 0,68 (ключевой компонент хлористый метил) и для нижней части колонны наименьшее значение равное 0,55 (ключевой компонент тетраметилсилан).

Переходя к реальным тарелкам и округляя число ситчатых тарелок до большего целого, была определена общая высота колонны, равная 34 ситчатым тарелкам. Подача питания осуществляется на 10-ю, 14-ю и 18-ю тарелки считая сверху. Для верхних 9 тарелок диаметр колонны 1000 мм, для остальной части колонны диаметр 1200 мм. Считая, что высота каждого из четырех устройств перераспределения жидкости (орошение колонны и три тарелки питания) соответствует высоте одной тарелки, высоту тарельчатой части колонны можно оценить как 15,2 метра. Суммарный объём тарельчатой части колонны составит примерно 15,8 м<sup>3</sup>.

Моделирование одноколонной схемы разделения конденсата метилхлорсиланов в программе ChemCAD подтвердило, что на одной колонне возможно одновременное получение сырца метилхлорсиланов и непрореагировавшего хлористого метила заданного качества (Таблица 26).

Опыт эксплуатации аналогичной колонны в составе реально действующих производств метилхлорсиланов показывает, что колебания содержания хлористого метила в питании колонны, особенно сильные в периоды пуска и остановки оборудования синтеза, а так же при выполнении каких-либо корректировок технологического режима работы реактора синтеза метилхлорсиланов, приводят к возникновению значительных колебаний состава кубовой жидкости и дистиллята. При этом содержание хлористого метила в сырце метилхлорсиланов колеблется от 0,05 до 2%, а содержание метилхлорсиланов в хлористом метиле в то же самое время колеблется (в противофазе) в пределах от 0,1 до 3%. Наличие колебаний состава дистиллята (хлористого метила) недопустимо с точки зрения стабильного ведения синтеза метилхлорсиланов. Колебание состава сырца метилхлорсиланов не позволяют использовать его в качестве орошения колонны абсорбции. Для уменьшения таких колебаний необходимо контролировать температурный и концентрационный профиль колонны в нескольких точках по высоте и использовать программы моделирования работы колонны в реальном режиме времени в составе АСУТП для управления режимами работы оборудования. Это чрезвычайно усложняет и удорожает систему управления колонной. Однако при любом упрощении системы управления колонной получение стабильных результатов, удовлетворяющих требованиям по чистоте продуктов, становится сложной задачей.

**Моделирование двухколонной схемы.** Общеизвестно, что при разделении смеси на два товарных продукта, при условии строгих требований к качеству каждого из них, наиболее целесообразно использовать две ректификационные колонны с организацией рецикловых потоков промежуточных продуктов между ними. При этом вся исходная смесь подается на первую колонну, на которой выделяется один товарный продукт и получается промежуточная фракция. На второй колонне из промежуточной фракции выделяют второй товарный продукт, а остаток возвращают на первую колонну в качестве рециклового потока. Данная схема, по сравнению с разделением на одной колонне, обычно требует вдвое большего числа единиц оборудования и повышенных энергетических затрат, но позволяет получать продукты стабильного качества при переменном составе исходной смеси.

С целью снижения энергозатрат и количества единиц оборудования при использовании двухколонной схемы, была разработана комплексная схема раздельного сбора конденсата и его

дальнейшего разделения на двух ректификационных колоннах без промежуточной конденсации дистиллята первой колонны (Рисунок 11).

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.

Особенности двухколонной технологической схемы:

1. Конденсация продуктов реакции выполнена последовательной, с отдельным сбором конденсата. Это позволяет обеспечить стабильный состав питания на каждую из колонн, что исключает необходимость изменения тарелки питания при любых колебаниях состава смеси хлористого метила и метилхлорсиланов, выходящей из реактора синтеза.
2. Дистиллят колонны выделения сырца метилхлорсиланов конденсируют только в том объёме, который необходим для обеспечения орошения колонны. Остальной продукт в виде паров поступает в качестве питания на колонну выделения хлористого метила. Температура конденсации флегмы выбирается таким образом, чтобы содержание хлористого метила в не сконденсировавшемся продукте достаточно точно соответствовало содержанию хлористого метила в жидком питании колонны выделения хлористого метила.
3. Отсутствие полной конденсации дистиллята позволяет уменьшить число единиц используемого оборудования и снизить энергозатраты традиционной двухколонной схемы до уровня, характерного для одноколонной схемы.
4. Не требуется сложной системы управления режимами работы оборудования.

В одноколонной схеме разделения конденсата метилхлорсиланов всегда существует вероятность того, что из-за каких-либо отклонений от норм технологического режима пыль попадёт на стадию конденсации и далее в ректификационную колонну. Это приводит к тому, что в одноколонной схеме обычно не используют высокоэффективную структурированную насадку и ограничиваются тарельчатыми устройствами. В случае двухколонной схемы разделения с отдельным сбором конденсата, попадание пыли будет ограничено только первой колонной. Таким образом, дополнительное преимущество отдельной обработки двух сконденсированных смесей связано с тем, что первая стадия конденсации исполняет роль дополнительной стадии пылеочистки. Следовательно, вторую ректификационную колонну можно выполнить насадочной, что ведёт к снижению габаритов и стоимости колонны.

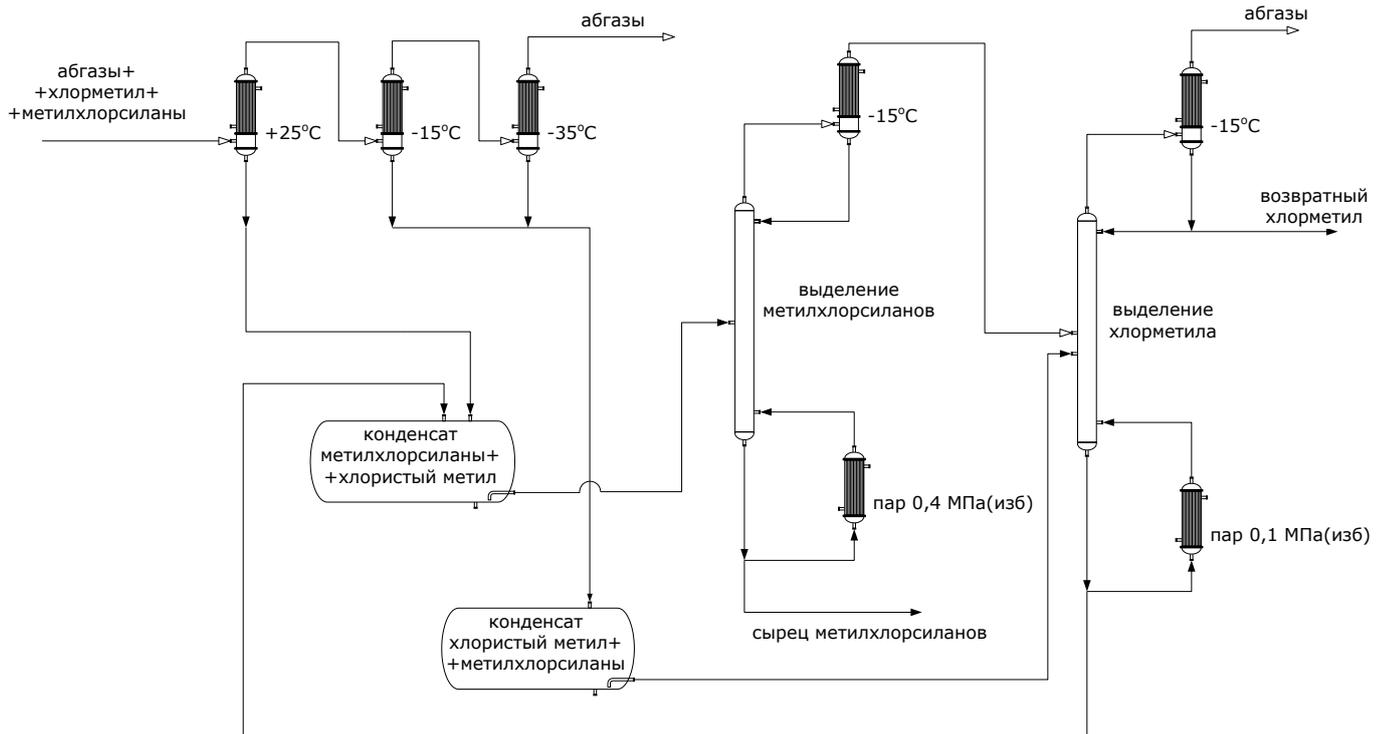


Рисунок 11. Двухколонная схема выделения хлористого метила из продуктов реакции прямого синтеза метилхлорсиланов.

Выбор для каждой из колонн двухколонной схемы оптимальной высоты и тарелки питания выполнен исходя из минимальных энергозатрат на разделение смеси аналогично тому, как это было сделано для одноколонной схемы, с единственным отличием: поскольку результаты расчёта двухколонной схемы (Таблица 25) подтверждают, что состав питания каждой из колонн (с учётом рецикловых потоков) остается практически постоянным при изменении содержания хлористого метила в продуктах реакции прямого синтеза метилхлорсиланов, в ходе моделирования разработанной двухколонной схемы не требуется учитывать изменение тарелки питания.

В расчёте энергозатрат на разделение смеси (Таблица 25) не учитывались затраты на стадии конденсации (три конденсатора, охлаждаемые последовательно оборотной водой и хладагентами с температурами минус 25 и минус 35°C). Это связано с тем, что и конструктивно, и по энергозатратам конденсаторы одноколонной схемы разделения продуктов синтеза и конденсаторы двухколонной схемы одинаковы. Различие заключается в способе сбора конденсата – в общую ёмкость для одноколонной схемы, и в две отдельные ёмкости для двухколонной схемы.

Сравнение одноколонной и двухколонной схем показывает, что энергозатраты при использовании двухколонной схемы без промежуточной конденсации дистиллята первой

колонны возрастают, по сравнению с одноколонной схемой, на 5...12% в зависимости от содержания хлористого метила в смеси, поступающей на разделение (Таблица 26).

При расчёте габаритов оборудования двухколонной схемы для колонны выделения сырца МХС, учитывая возможное попадание твердой фазы (пыли) с конденсатом после водяного конденсатора, были приняты ситчатые тарелки. Расчёт колонны был выполнен средствами ChemCAD аналогично тому, как это было сделано в случае одноколонной схемы: приняты аналогичные ситчатые тарелки, диаметр колонны и количество реальных тарелок были сделаны с учётом массопередачи при многокомпонентной ректификации исходя из минимальной эффективности по Мэрфи для каждой из частей колонны. Получено для верхней части колонны: минимальный диаметр 300 мм и 8 реальных тарелок; для нижней части: минимальный диаметр 700 мм и 15 реальных тарелок. С учётом перераспределительных устройств высота тарельчатой части колонны составит 10 метров. Суммарный объём тарельчатой части колонны составит примерно 2,6 м<sup>3</sup>.

Таблица 25. Энергозатраты двухколонной схемы разделения конденсата метилхлорсиланов при различном содержании в конденсате хлористого метила.

Содержание хлористого метила, %		Флегмовое число, R	Энергозатраты, Гкал/час	
в смеси после реактора синтеза метилхлорсиланов	в питании колонны		дефлегматор	кипятильник
колонна выделения сырца метилхлорсиланов, тарелка питания на 40% высоты колонны считая сверху				
40%	12,6	0,41	0,044	0,301
52%	12,9	0,4	0,035	0,244
76%	13,8	0,36	0,017	0,125
колонна выделения хлористого метила, тарелка питания на 60% высоты колонны считая сверху				
40%	79,3	0,22	0,483	0,41
52%	78,9	0,19	0,62	0,571
76%	79,6	0,12	0,868	0,868

Таблица 26. Суммарные энергозатраты на разделение конденсата метилхлорсиланов различного состава для одноколонной и двухколонной схем (Гкал/ч).

Схема разделения		Содержание хлористого метила в исходной смеси, % <sub>масс</sub>		
		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

Для колонны выделения хлористого метила попадание твёрдых продуктов от синтеза метилхлорсиланов исключено, поэтому данную колонну можно выполнить насадочной. Примем к использованию насадку Mellapak 250Y. Расчёт диаметра колонны выполнен по корреляции Биллета и Шульца средствами ChemCAD. Диаметр колонны определён равным 700 мм, одинаково и для исчерпывающей, и для укрепляющей частей колонны. Расчёт массопередачи при многокомпонентной ректификации для насадочной колонны позволяет определить суммарную высоту насадки, равную 6,3 метра. Объём насадочной части колонны (с перераспределителями жидкости между секциями насадки) составит примерно  $2,9 \text{ м}^3$ .

Общий объём двух колонн составит  $5,5 \text{ м}^3$ , что почти в три раза меньше, чем требуется для одноколонной схемы разделения конденсата метилхлорсиланов.

Таким образом, проведённое компьютерное моделирование технологической схемы с использованием пакета моделирующих программ ChemCAD показало, что требование к содержанию хлористого метила в сырце метилхлорсиланов не более  $0,002\%_{\text{масс}}$  является выполнимым, следовательно, возможно проведение абсорбционной очистки абгазов без компримирования [84].

Новая комплексная технологическая схема последовательной конденсации и раздельной двухколонной схемы ректификации продуктов синтеза метилхлорсиланов с получением хлористого метила и сырья метилхлорсиланов высокой чистоты по сравнению с традиционной схемой разделения данной смеси на одной ректификационной колонне при незначительном росте энергозатрат (на 5...12% по сравнению с одноколонной схемой в зависимости от состава исходной смеси) позволяет уменьшить объём установленного колонного оборудования в 3 раза. Кроме того, если для одноколонной схемы при изменении режимов работы синтеза метилхлорсиланов изменяется состав питания колонны и требуется решать вопрос смены тарелки питания, то для вновь разработанной схемы состав поступающего питания на каждую из колонн остается стабильным в любых режимах синтеза, что позволяет обеспечить стабильность режимов работы каждой из колонн новой схемы и упростить систему регулирования режима работы колонн.

### **3.4 Мокрая пылеочистка**

В смеси метилхлорсиланов и хлористого метила, выходящей из реактора синтеза, содержится значительное количество полидисперсной пыли, состоящей из кремния, углерода и солей металлов (суммарно до  $200...250 \text{ г/нм}^3$ ). Выделение пыли кремния из пылегазового потока обычно осуществляют на нескольких последовательно расположенных аппаратах циклонного типа. Наиболее крупнодисперсную часть пыли с размером частиц более 20 мкм, содержащую более 80% кремния, возвращают в реактор синтеза. Остальную пыль выводят на

дальнейшую переработку или на утилизацию. Использование осадительных циклонов не позволяет удалить частицы пыли размером менее 5 мкм. Пылесодержание газового потока после циклонной очистки составляет в среднем 4...5 г/нм<sup>3</sup>. В случае, когда данный поток направляется сразу на стадию конденсации, вся эта пыль попадает в конденсат и далее на стадию ректификации. При этом происходит забивка пылью (шламом) емкостного парка, кипятильников колонн, пыль накапливается в кубовой части колонн и нарастает в виде твёрдых отложений на контактных устройствах колонн, ухудшая тепло- и массопередачу.

В настоящее время известно два подхода к тонкой пылеочистке пылегазовой смеси, выходящей из реактора синтеза метилхлорсиланов. Первый способ – использование фильтров. Несмотря на дорогостоящее аппаратное оформление, данный способ считается предпочтительным в том случае, когда имеется действующее производство или опытная установка, на которой можно провести испытания фильтрующих элементов. Получение прямых экспериментальных данных абсолютно необходимо, поскольку физико-химические свойства пыли кремния, покидающей реактор синтеза, невозможно воспроизвести на модельных смесях. Для Российской Федерации в настоящее время данный путь закрыт, поскольку ранее действующие производства и опытные установки ликвидированы, а новых ещё не создано.

Для вновь создающегося производства наиболее предпочтительным оказывается проведение пылеочистки путём барботажа через слой жидкости. В данном способе очистки пыль выделяется в виде шлама, в котором жидкая фаза состоит преимущественно из высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. Шлам мокрой очистки является транспортабельным при условии содержания пыли не более 25%масс. Для производства мощностью 40000 тонн в год метилхлорсиланов количества выводимого шлама в этих условиях составят всего лишь 57 кг/час. Данный поток технически сложно отводить в непрерывном режиме. Кроме того, поскольку через слой метилхлорсиланов барботируется смесь газов, состоящая не только из высококипящих продуктов, но и хлористого метила и метилхлорсиланов, в составе шлама будут присутствовать низкокипящие продукты и диметилдихлорсилан, основной товарный продукт. Равновесное на условия барботажа содержание данных веществ в шламе составит более 50%масс, что означает потери с отходами производства более 0,5% ценных продуктов, образующихся в синтезе.

С целью снизить потери товарных продуктов, шлам мокрой очистки подвергается периодическому, по мере накопления, упариванию. При этом метилхлорсиланы возвращаются на стадию мокрой очистки, а упаренный шлам выводится на дальнейшую переработку. Моделирование процесса упаривания шлама показало, что наиболее оптимально выпаривать 2/3 шлама. При этом в составе шлама будут отсутствовать низкокипящие продукты, осложняющие его дальнейшую переработку, а содержание диметилдихлорсилана снизится до

20% масс (в жидкой фазе). Таким образом, потери ценных продуктов со шламами можно сократить в 2,5 раза.

Наиболее оптимально направлять на упаривание смесь, в изначальном составе которой содержание диметилдихлорсилана не превышает 50% масс (в жидкой фазе), а содержание высококипящих продуктов не менее 40%. Для получения шлама мокрой очистки данного состава не достаточно осуществлять барботаж пылегазовой смеси через слой жидкости. Требуется дополнительная колонная часть, к которой проводится обогащение жидкой фазы высококипящими продуктами.

Результаты моделирования показали, что для обеспечения заданных требований достаточно иметь колонну высотой четыре теоретических тарелки.

Основной вопрос организации стадии мокрой очистки заключается в выборе способа орошения. Всего можно предложить три способа:

1. По верху колонны мокрой очистки устанавливается конденсатор, охлаждаемый водой. Сконденсировавшиеся продукты полностью направляются на орошение колонны, а газовая смесь направляется на дальнейшие стадии конденсации и разделения на хлорметил и метилхлорсиланы. Существенным недостатком способа является сложная организация работы в первый час при пуске реактора синтеза метилхлорсиланов, когда конверсия хлористого метила меньше 20% и точка росы реакционной смеси выше, чем температура оборотной воды.

2. Пары колонны мокрой очистки направляются на стадию конденсации. На орошение колонны мокрой очистки возвращается часть смеси хлористого метила и метилхлорсиланов, сконденсировавшаяся на водяном конденсаторе. В данном варианте пуск реактора синтеза также вызывает сложности в работе колонны мокрой очистки, но они в большей степени связаны с тем, что при пуске орошение содержит большую долю хлористого метила, что приводит к отклонению температурного профиля колонны от нормативных режимных значений.

3. Орошение колонны мокрой очистки осуществляют сырцом метилхлорсиланов. Данный способ организации орошения позволяет осуществлять работу колонны мокрой очистки в значительной степени независимо от конверсии хлористого метила в реакторе синтеза метилхлорсиланов, что упрощает работу в периоды остановки и пуска реактора синтеза.

С помощью программного комплекса ChemCAD были созданы компьютерные модели для каждого из трёх вариантов организации орошения мокрой очистки с учётом выбранной технологической схемы разделения продуктов синтеза на хлористый метил и метилхлорсиланы на двух колоннах. Данные модели включают в себя стадию мокрой очистки, стадию раздельной

конденсации и двухколонную схему разделения. Стадия абсорбции хлористого метила из абгазов процесса и процесс упаривания шлама мокрой очистки на данном этапе не рассматривается, поскольку энергозатраты на организацию этих стадий будут общими для всех трёх вариантов. Количество орошения, подаваемого в колонну мокрой очистки в каждом из рассмотренных вариантов, принималось таким, чтобы скорость накопления жидкой фазы шлама мокрой очистки было равно заданному значению 146 кг/час. Для обогрева кипятильника колонн используется пар давлением 0,4 МПа(изб) для колонны выделения метилхлорсиланов и 0,1 МПа(изб) для колонны выделения хлористого метила.

Результаты расчёта трех вариантов орошения колонны мокрой очистки представлены в Таблице 27.

Сравнение трёх вариантов расчёта показывает, что по суммарным энергозатратам различие между рассмотренными способами орошения колонны мокрой очистки не превышает 12%. Однако для третьего варианта, обеспечивающего максимальную стабильность работы узла мокрой очистки в различные периоды синтеза метилхлорсиланов, при незначительной экономии хладагента с температурой минус 15 °С требуется увеличение на треть затрат оборотной воды и почти в два раза затрат пара давлением 0,4 МПа(изб). Кроме того, двукратное увеличение подачи питания на колонну выделения метилхлорсиланов потребует существенного увеличения диаметра колонны и, соответственно, приведёт к повышению затрат на оборудование.

Таблица 27. Сравнение энергозатрат при различных способах организации стадии мокрой очистки пылегазовой смеси метилхлорсиланов.

Вариант	Подача питания на колонну выделения, кг/час		Энергозатраты по видам хладагентов, Гкал/час					
	сырца МХС	хлористого метила	пар 0,4 МПа (изб)	пар 0,1 МПа (изб)	+25°С	-15°С	-35°С	сумма
1	5588	6970	0,24	0,57	0,57	1,27	0,01	2,66
2	5572	7029	0,24	0,60	0,57	1,29	0,01	2,71
3	10403	6853	0,44	0,53	0,75	1,24	0,01	2,97

Варианты 1 и 2 с точки зрения энергозатрат эквивалентны. Однако, в варианте 1 требуется установка дополнительной единицы оборудования. Кроме того, если в варианте 2 регулирование подачи питания осуществляется напрямую, то в варианте 1 для изменения количества орошения требуется изменять количество оборотной воды, подаваемой в конденсатор, что неизбежно приведёт к ухудшению качества регулирования режима работы колонны мокрой очистки.

Таким образом, для осуществления мокрой очистки метилхлорсиланов наиболее оптимально использовать тарельчатую колонну с барботажным кубом, причём орошение колонны осуществлять конденсатом, полученным на стадии отдельной конденсации после водяного конденсатора.

### **3.5 Схема первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов**

Анализ отдельных вариантов реализации четырёх технологических стадий (мокрая очистка, отдельная конденсация, двухколонное разделение конденсата и абсорбция хлористого метила) 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 12, вспомогательное оборудование не показано).

В соответствии с данной схемой поступающая на разделение пылегазовая смесь подвергается мокрой пылеочистке в аппарате колонного типа. Орошение аппарата осуществляется конденсатом водяного конденсатора. Разбавленный шлам, содержащий не более 50% диметилдихлорсилана, поступает в емкость, обогреваемую паром 1,0 МПа(изб), где периодически, по мере накопления, упаривается до достижения концентрации пыли 25%. Испарённые метилхлорсиланы возвращаются в низ колонны мокрой очистки. Остаток в виде шлама мокрой очистки направляется на дальнейшую переработку.

Очищенная от пыли смесь метилхлорсиланов, хлористого метила и абгазов процесса подвергается трёхступенчатой конденсации. Конденсат от водяного конденсатора собирается отдельно от конденсата рассольных конденсаторов. Не сконденсировавшие продукты, представляющие собой смесь абгазов процесса с хлористым метилом, направляются на колонну абсорбции, орошаемую сырцом метилхлорсиланов. Абгазы после колонны абсорбции, содержащие минимальное количество хлористого метила и равновесное количество метилхлорсиланов, направляются на дальнейшую переработку (например, на сжигание). В случае необходимости абгазы поступают на стадию санитарной очистки, на которой удаляются метилхлорсиланы, и выбрасываются в атмосферу. Низкое содержание хлористого метила в абгазах позволяет при необходимости (например, в аварийных ситуациях на установке сжигания абгазов) осуществлять сброс в атмосферу без превышения регламентируемого значения предельно допустимого выброса.

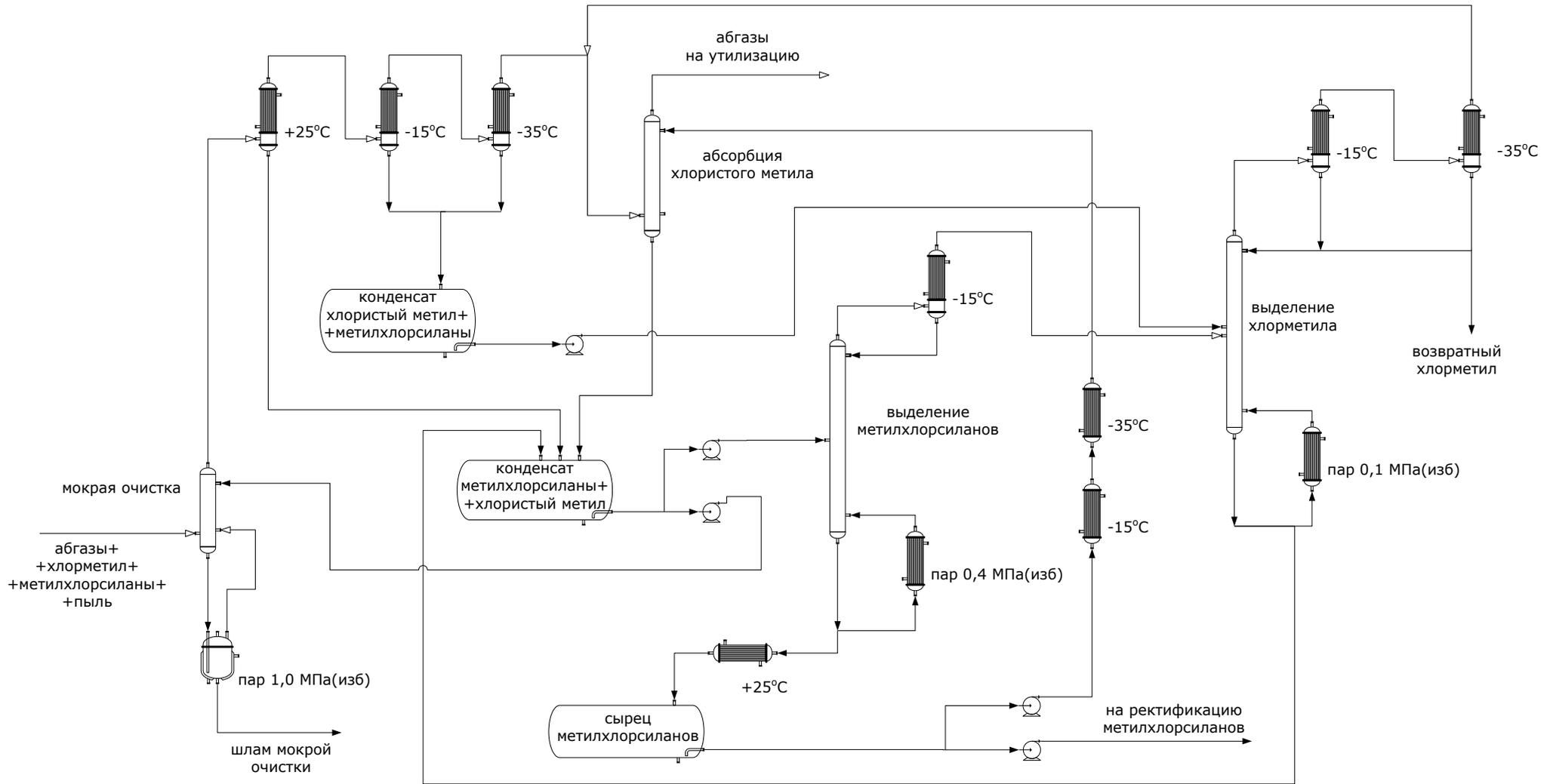


Рисунок 12. Принципиальная технологическая схема первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов.

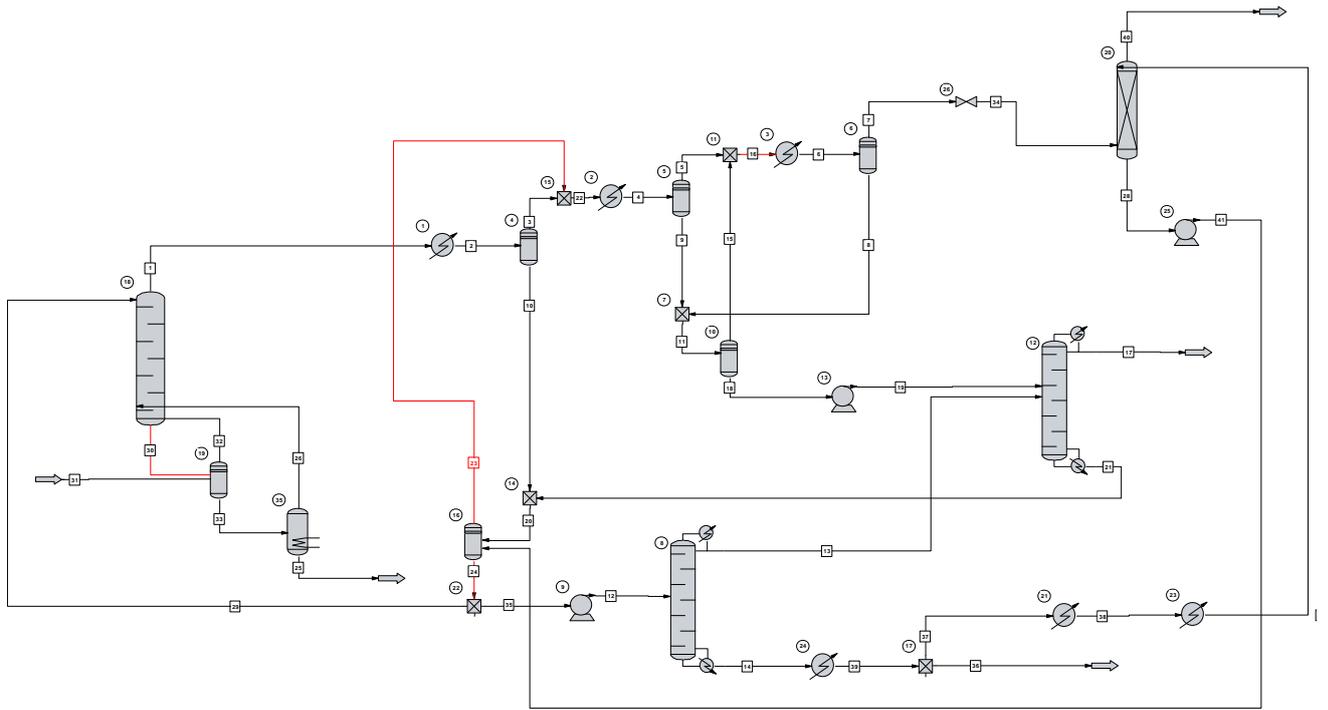


Рисунок 13. Первичное разделение продуктов синтеза метилхлорсиланов. Расчётная схема для программы ChemCAD.

Метилхлорсиланы с уловленным хлористым метилом из колонны абсорбции объединяются с конденсатом водяного конденсатора и направляются на колонну выделения метилхлорсиланов. Сырец метилхлорсиланов выделяется в качестве кубовой жидкости. Пары, выходящие из колонны, конденсируются в объёме, необходимом для обеспечения колонны флегмой. Остальной продукт, представляющий собой смесь хлористого метила и метилхлорсиланов, направляется на колонну выделения хлористого метила в виде паров. Одновременно на колонну выделения хлористого метила поступает жидкое питание – конденсат рассольных конденсаторов стадии конденсации метилхлорсиланов и хлористого метила после мокрой пылеочистки.

На колонне выделения хлористого метила осуществляют получение чистого хлористого метила как дистиллята колонны. В качестве кубовой жидкости получают смесь хлористого метила и метилхлорсиланов, которую объединяют с конденсатом водяного конденсатора и возвращают в колонну выделения метилхлорсиланов в качестве питания.

На основе разработанной схемы средствами программного комплекса ChemCAD создана компьютерная модель, позволяющая осуществить необходимые расчёты в статическом режиме (Рисунок 13).

Компьютерное моделирование схемы, работающей в статическом режиме, представленной на рисунке 13, осуществлялось в два этапа.

На первом этапе моделирования массообмен в колонных аппаратах осуществлялся по регулярной паро-жидкостной модели (regular VLE-model). Высоты колонн определялись в теоретических тарелках. Высоты колонн и расположение тарелок питания для колонн мокрой очистки, выделения метилхлорсиланов и выделения хлористого метила были определены ранее. Для колонны абсорбции высота колонны была рассчитана равной 5 теоретических тарелок. Реальные габариты и особенности конструкции конного и теплообменного оборудования на данном этапе не учитывались.

С целью определить максимально возможные нагрузки на оборудование, для схемы (Рисунок 13) был проведён расчёт разделения смеси, выходящей из реактора синтеза метилхлорсиланов в различные периоды синтеза. Всего были рассмотрены три варианта состава смеси, отличающиеся друг от друга содержанием хлористого метила (Таблица 21). Для каждого из трёх составов расчёт проводился три раза для различного количества абгазов (нормативное, удвоенное и учетверённое). Для колонны абсорбции было найдено, что для эффективного улавливания хлористого метила из абгазов процесса температура уходящего абсорбента должна быть не выше минус 6 °С (оптимально от минус 8,3 до минус 7,5 °С). Данный критерий был использован для минимизации количества орошения и минимизации энергозатрат на колонне выделения метилхлорсиланов.

На втором этапе моделирования расчёт ректификационной колонны проводился путём компьютерного моделирования массопередачи для многокомпонентной ректификации с учётом предварительно определённых параметров бинарного равновесия. Использовалась модель NRTL в трехпараметрической форме. Для каждой единицы оборудования были определены максимальные нагрузки (по расходу и по тепловой нагрузке) и для данных условий были рассчитаны габариты оборудования.

Для разработанной двухколонной схемы разделения хлористого метила и метилхлорсиланов были определены 26 точек контроля и управления технологическим процессом. Наиболее сложным было определение контрольной тарелки, температура на которой необходима для регулирования подачи греющего пара в кипятильник колонны выделения метилхлорсиланов. Для определения контрольной тарелки был изучен температурный профиль колонны.

Моделирование колонны выделения метилхлорсиланов в статическом режиме, с учётом массопередачи и параметров бинарного равновесия компонентов смеси, показало, что колонна должна иметь 23 ситчатые тарелки (8 в укрепляющей части и 15 в исчерпывающей). Температурный и концентрационный профили колонны, полученные по итогам моделирования, показаны на Рисунке 14 (по умолчанию в программе ChemCAD [38] расчётная тарелка 1 соответствует дефлегматору, расчётная тарелка 25 соответствует кубу колонны).

Были определены зоны активных откликов температурного профиля колонны на изменения количества греющего пара при постоянной подаче питания и изменения состава и количества питания колонны при постоянной подаче греющего пара (Рисунок 14).

Анализ температурного профиля колонны показывает, что можно чётко выделить две зоны активного отклика. При увеличении подачи греющего пара или неизменной подачи греющего пара и уменьшении подачи питания или содержания хлористого метила в питании, наибольшие изменения температуры происходят на тарелке 14 (считая сверху). При уменьшении подачи греющего пара в испаритель или неизменной подачи греющего пара и увеличении подачи питания в колонну (или содержания хлористого метила в питании), наибольшие изменения температуры происходят на тарелках 19...22 (считая сверху).

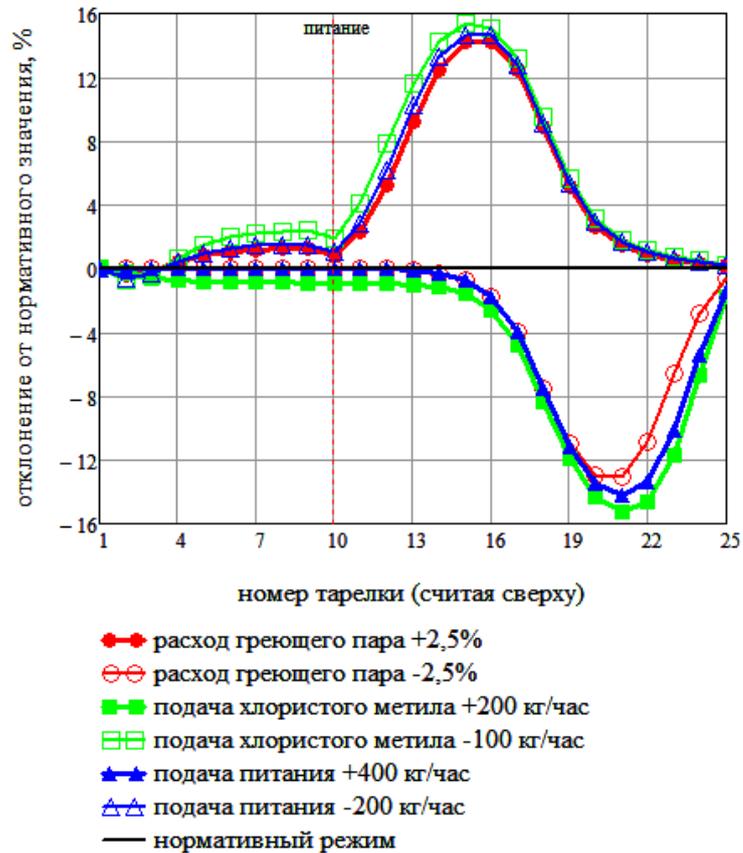


Рисунок 14. Зоны активных откликов температурного профиля колонны выделения метилхлорсиланов (отклонение, в %, от нормативной температуры, выраженной в градусах Кельвина)

Изменения режима работы колонны, приводящие к росту температуры на тарелке 14 не приводят к ухудшению состава дистиллята и кубовой жидкости. Это происходит за счёт того, что в этом случае при заданной температуре верха (23 °С) изменения тепловой нагрузки колонны приводят к увеличению флегмового числа. В тех же случаях, когда изменения режима

работы колонны приводят к снижению температуры на тарелках 19...20, наблюдается заметное увеличение концентрации хлористого метила в кубе колонны, что является недопустимым.

Анализ температурного и концентрационного профиля колонны показал (рисунок 15), что тетраметилсилан имеет область с максимальной концентрацией, соответствующую тарелке 18 (считая сверху). Поскольку тетраметилсилан для данной колонны является ключевым тяжёлым компонентом, контрольная тарелка может находиться в районе тарелки 18.

Учитывая, что зона максимальной концентрации тетраметилсилана в нормативном режиме соответствует тарелке 18, а зона активного отклика на уменьшение тепловой нагрузки колонны соответствует тарелкам 19...22, в качестве контрольной тарелки для коррекции подачи греющего пара в куб колонны принята тарелка 19.

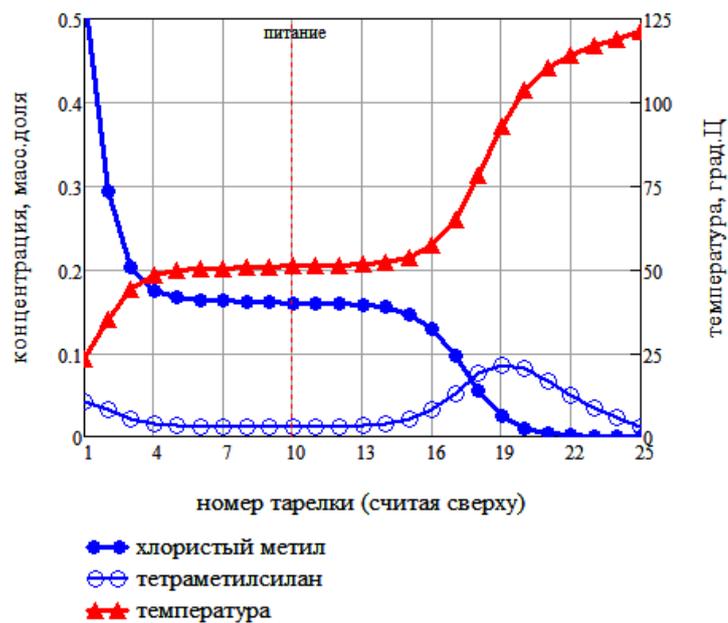


Рисунок 15. Температурный и концентрационный профили колонны выделения метилхлорсиланов (нормативный режим).

По завершении выбора оптимальной технологической схемы был выполнен расчёт параметров технологической схемы, включая параметры оборудования, для различных режимов работы реактора прямого синтеза метилхлорсиланов.

Результаты расчёта габаритов оборудования, полученные для статической модели, составы технологических потоков и характеристики каждой ректификационной колонны (с учётом профиля температур, концентраций, и объёма удерживания) были использованы при создании компьютерной модели, работающей в динамическом режиме.

На основе технических решений, представленных в данной главе, были получены два патента Российской Федерации [84, 85].

**Выводы по главе 3**

1. Проведена декомпозиция схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов на отдельные технологические стадии. Для каждой выделенной стадии изучены условия функционирования оборудования, проанализированы варианты организации процесса и выбрано наиболее оптимальное технологическое решение.
2. Разработано новое техническое решение для технологической стадии разделения хлористого метила и метилхлорсиланов, позволяющее без изменения тарелки питания, в стабильном режиме, осуществлять в разделение смеси при любом содержании в смеси хлористого метила. Данное решение позволяет при незначительном росте энергозатрат (от 5 до 12% в зависимости от состава разделяемой смеси) в три раза сократить объем установленного колонного оборудования и повысить стабильность состава получаемых продуктов при переменном составе и количестве поступающей на разделение смеси.
3. Разработана компьютерная модель технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, позволяющая выполнить расчёт стационарного режима рассматриваемого процесса. Данная модель создана путём композиции оптимальных решений по отдельным стадиям разделения продуктов реакции и предусматривает расчёт внутренних рецикловых потоков полностью в автоматическом режиме.
4. Рассчитана работа схемы разделения продуктов прямого синтеза для различных режимов работы реактора прямого синтеза метилхлорсиланов. Определены максимальные нагрузки на каждую единицу оборудования и рассчитаны параметры оборудования, позволяющие обеспечивать работоспособность технологической схемы в любом из рассмотренных вариантов. Результаты расчёта параметров оборудования использованы при разработке динамической модели схемы разделения продуктов прямого синтеза, включающей в себя элементы АСУ ТП.

## ГЛАВА 4 ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СХЕМЫ ПЕРВИЧНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

В соответствии с традиционным подходом к разработке химических технологий, основное, что требуется от разработчика, это подготовка технологической схемы процесса с описанием её работы, расчёт материального баланса и выдача рекомендаций по автоматизации и управлению технологическим процессом (перечень точек контроля, рекомендуемые параметры контроля и схемы автоматического регулирования) [86]. Чаще всего при разработке новых технологических решений и выдаче Исходных Данных на проектирование авторы процесса ограничиваются расчётом нескольких стационарных режимов работы отдельных единиц оборудования и определением методов регулирования и точек контроля. В лучшем случае осуществляется компьютерное моделирование нормативного стационарного режима всей технологической схемы с учётом рецикловых потоков. Проектная организация на основе полученных данных осуществляет расчёт оборудования (колонн, теплообменников) и решает вопросы, необходимые для создания АСУ ТП, ограничиваясь рамками каждого отдельного контура регулирования. Вопросы стабильности работы технологической схемы в переходные периоды (при смене одного стационарного состояния на другое или при пуске /остановке процесса) и вопросы устойчивости технологической схемы в целом в большинстве случаев проектировщиком не решаются.

Данный подход оправдан в случае, когда существуют буферные разрывы между отдельными аппаратами и технологическими узлами, позволяющие компенсировать не стационарность технологических режимов, и в случае, когда качество получаемой продукции может изменяться в достаточно широких пределах, а требования к энергозатратам являются не критичными. Кроме того, при наличии достаточного опыта у разработчиков процесса и проектировщиков многие задачи по обеспечению работоспособности технологической схемы в переходные периоды решаются на интуитивном уровне или на основе инженерных соображений. Для наиболее ответственных аппаратов проводится полномасштабное математическое моделирование. Частично задачи повышения стабильности работы технологической схемы могут быть решены в ходе эксплуатации производства.

Развитие современных средств моделирования технологических процессов в настоящее время позволяет с минимальными трудозатратами создавать компьютерные модели, на которых можно изучать не только отдельные стационарные состояния процесса, но и проводить динамическое моделирование любых переходных процессов, связанных как с изменением условий работы отдельных аппаратов и изменением количества и состава входных потоков, так и с наличием случайных возмущений и с возникновением аварийных ситуаций. Данный подход

позволяет заранее, на стадии разработки Исходных Данных, предусмотреть такие инженерные решения по оборудованию и системе автоматического регулирования, при реализации которых возможно минимизировать энергозатраты и материалоемкость создающегося производства при одновременном повышении стабильности его работы и обеспечении заданного качества товарной продукции в широком диапазоне изменений условий эксплуатации технологического оборудования.

Первичное разделение продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов относится к производствам с высокой степенью нестационарности протекающих процессов. Это объясняется следующими причинами:

- периодический характер работы реактора синтеза метилхлорсиланов (пуск/остановка реактора происходит не реже одного раза в месяц и может занимать до трёх суток, и это не считая возможных аварийных остановок процесса);

- в период работы реактора синтеза метилхлорсиланов в широких пределах меняется состав получаемых продуктов, что обуславливается особенностями протекания гетерогенных топомических реакций и накоплением примесей и побочных продуктов в реакторе синтеза;

- реакции, протекающие на поверхности кремния, весьма чувствительны к составу сырья и каталитической системы; любое изменение приводит к изменению селективности и производительности реактора синтеза;

- реакция прямого синтеза является экзотермической, процесс осуществляется в слое псевдооживленного полидисперсного материала стеснённым внутренними теплообменными элементами, причём накапливающиеся примеси и побочные продукты (например, углерод, образующийся при термическом распаде сырья и продуктов) должны выноситься в виде пыли; в этих условиях любые изменения гидродинамического режима работы, температурного поля в объёме реактора или в системе теплового обеспечения реактора неизбежно приводят к изменению в составе и количестве получающихся метилхлорсиланов.

При создании технологии первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов необходимо предусматривать неизбежность колебания входного потока в широких пределах. В настоящее время существует три основных подхода к разработке данного процесса. Согласно первому, на стадии разделения продуктов синтеза предусматривается создание достаточно большого емкостного парка, выполняющего роль демпфера при колебании количества и состава продуктов, направляющихся на колонну разделения хлористого метила и метилхлорсиланов. При этом стабилизируют количество питания колонны, а в случае сильного отклонения состава от нормативных показателей изменяют тарелку питания. Не считая того, что на практике данный подход не позволяет гарантированно обеспечить стабильное качество и

высокую чистоту получаемых хлористого метила и метилхлорсиланов, увеличение ёмкостного парка является действенным методом стабилизации потока только для производств с небольшой мощностью. Предварительная оценка показала, что для создаваемого производства мощностью 40 000 тонн в год по метилхлорсиланам объём емкостного парка потребуется не менее 350 м<sup>3</sup>. Требования к безопасности процесса в условиях его размещения, а также высокая стоимость данного решения (оборудование и необходимая производственная площадь) делает экстенсивный метод решения поставленной задачи не приемлемым при создании нового производства.

Второй подход связан с возможностью постепенного совершенствования процесса и систем его регулирования на базе анализа работы действующего производства. Данный подход реализуем в условиях стабильно существующих, в течении десятков лет, действующих производств, к которым имеют доступ разработчики процесса. В Российской Федерации в настоящее время не существует ни одного действующего производства метилхлорсиланов. Документация по ранее действующим производствам в большей части утеряна, разрозненные остатки относятся к технологиям 40-тилетней давности.

Таким образом, для разработки нового производства метилхлорсиланов единственным применимым подходом является создание компьютерной модели создаваемого процесса, изучение её динамических характеристик и подготовка Исходных Данных для проектирования, учитывающих особенности протекания процесса в переходных и нестационарных режимах.

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 метилхлорсиланов и подачи орошения на колонну абсорбции хлористого метила из абгазов процесса. Подготовленные схемы были использованы для анализа эффективности их работы в нестационарных режимах поступления смеси хлористого метила, метилхлорсиланов и абгазов после реактора синтеза метилхлорсиланов.

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 13) был использован неявный метод Эйлера.

#### **4.1 Схема управления технологическим процессом**

Подготовка компьютерной модели, пригодной для динамического моделирования, требует определения основных контуров управления технологическим процессом. Схему

первичного разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов можно разделить на пять условно независимых технологических узлов: мокрая очистка, конденсация, абсорбция, выделение метилхлорсиланов и выделение хлористого метила.

**Мокрая очистка.** Тонкая пылеочистка смеси, поступающей из реактора синтеза, осуществляется путём промывки газа жидкостью в пенном слое. При разработке статической модели было определено, что с целью снижения энергозатрат процесс необходимо проводить в тарельчатой ректификационной колонне с барботажным кубом и в качестве жидкости следует использовать конденсат метилхлорсиланов. Количество кубовой жидкости определяется эффективностью предварительной стадии сухой пылеочистки и зависит от количества пыли поступающей на мокрую пылеочистку. По результатам расчёта стационарного режима, ректифицирующей способности принятой к установке колонны достаточно, чтобы обеспечить необходимое концентрирование высококипящих компонентов смеси в кубе колонны. Никаких специфических требований к составам кубовой жидкости и дистиллята не предъявляется. Количество пыли, поступающей на стадию мокрой очистки, анализируется периодически и полученные данные не используются в системе автоматического регулирования параметров процесса. Скорость накопления кубовой жидкости в кубе колонны мокрой очистки в нормативном режиме составляет порядка 140...180 кг/час. По мере накопления, кубовая жидкость выгружается и упаривается в 2...3 раза. Скорость наработки упаренного шлама мокрой очистки в нормативном режиме составляет 40...60 кг/час (менее 1 л/мин). При данных условиях целесообразно использовать простейшую схему регулирования параметров работы стадии мокрой очистки: орошение на колонну подаётся с постоянным расходом, выгрузка осуществляется периодически по мере накопления кубовой жидкости с контролем по уровню жидкости в кубе колонны, коррекция подачи питания осуществляется в полуавтоматическом режиме в зависимости от частоты выгрузки кубовой жидкости.

**Конденсация метилхлорсиланов и хлористого метила.** Для данной стадии процесса принципиальное значение имеют температура хладагентов и объём емкостного парка. С точки зрения наиболее эффективной конденсации, площадь теплообменников была выбрана исходя из заданной максимальной температуры хладагентов (оборотной воды и рассола) для разных режимов синтеза (режимы с максимальным и минимальным содержанием хлористого метила и абгазов процесса при максимальной нагрузке по метилхлорсиланам). Исходя из этих условий, подачу хладагентов на стадию конденсации можно не регулировать и принять максимально допустимой исходя из пропускной способности теплообменного оборудования.

Поскольку принятая схема призвана обеспечивать по возможности стабильный состав конденсата на каждую из ректификационных колонн, при допустимости переменного количества питания каждой из колонн, объём емкостного парка может быть минимизирован.

Особенностью процесса прямого синтеза метилхлорсиланов является его функционирование в полунепрерывном режиме. Это означает, что периодически процесс должен останавливаться, реактор синтеза должен перегружаться свежей контактной массой и процесс должен запускаться заново. Периодичность процесса составляет примерно одна операция в месяц. Продолжительность остановки реактора, его перезагрузки, пуска и выхода на режимные параметры составляет не более трёх суток. Колонны выделения хлористого метила и метилхлорсиланов должны функционировать непрерывно в течении года (до полной остановки для очередных планово-профилактических работ). С учётом обеспечения непрерывной работы колонн в период перезагрузки реактора синтеза, объём емкости для сбора конденсата от теплообменника, охлаждаемого водой, составил  $50 \text{ м}^3$ , объём емкости для сбора конденсата от рассольных конденсаторов составил  $25 \text{ м}^3$ .

**Абсорбция хлористого метила.** Обеспечение заданной степени очистки абгазов синтеза метилхлорсиланов от хлористого метила требует организации узла абсорбции хлористого метила с помощью сырца метилхлорсиланов. Организация автоматического управления работой колонны абсорбции не представляет сложности в случаях, когда подача абгазов постоянна, абсорбент дешёв и энергозатраты на процесс десорбции невелики. В случае прямого синтеза метилхлорсиланов количество абгазов процесса может меняться в широких пределах (от 50% до 400% от нормативного значения). В качестве абсорбента используется сырец метилхлорсиланов, после поглощения хлористого метила объединяющийся с конденсатом синтеза и поступающий на разделение на энергозатратной стадии ректификации. Таким образом, классическое решение, когда подача абсорбента постоянна и соответствует максимально возможному количеству абсорбируемого компонента, в данном случае не приемлемо. Для экономии энергозатрат на стадии разделения хлористого метила и метилхлорсиланов требуется осуществлять процесс абсорбции хлористого метила из абгазов при переменной подаче орошения, зависящей от количества поступающего на абсорбцию хлористого метила.

Единственный тип контактных устройств, обеспечивающий высокую эффективность в широком диапазоне изменения нагрузок по жидкости и газу, это структурированные насадки. Для абсорбции хлористого метила была принята насадка Mellapak 250Y. Расчёт диаметра колонны выполнен для режима с максимальной нагрузкой по жидкости и газу по корреляции Биллета и Шульца средствами ChemCAD.

Предварительное моделирование колонны абсорбции показало, что для оптимизации количества орошения требуется поддерживать заданную температуру в контрольном сечении колонны абсорбции. Схема каскадного регулирования количества орошения колонны показана на Рисунке 16.А. Единственный недостаток данной схемы – большое время задержки между

изменением количества поступающих в колонну абгазов, температурой контрольного сечения и подачей абсорбента. Это неизбежно должно привести к проскоку хлористого метила через колонну абсорбции в количествах, превышающих нормативное значение.

Кардинально уменьшить инерционность управления работой колонны абсорбции можно, если регулировать подачу орошения с коррекцией по заданному соотношению расходов орошения колонны и абгазов, поступающих в колонну (Рисунок 16.Б). Данная схема была бы оптимальна в случае, когда содержание хлористого метила в абгазах постоянно, а абсорбция осуществляется однокомпонентной жидкостью. В случае прямого синтеза метилхлорсиланов состав абгазов может изменяться. Кроме того, за счёт того, что сырец метилхлорсиланов не постоянен по составу и содержит низкокипящие компоненты (тетраметилсилан), количество орошения, которое необходимо подать в колонну для достижения заданной степени улавливания хлористого метила, может существенно меняться во времени. В общем случае, зависимость количества орошения от количества поступающих на абсорбцию абгазов не линейна и не может быть явно задана аналитическим выражением.

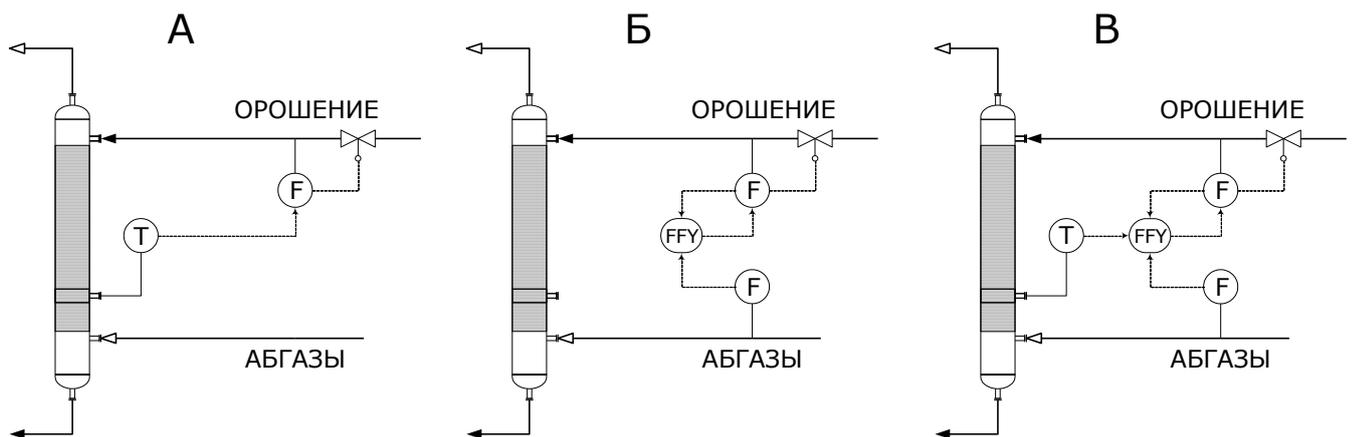


Рисунок 16. Способы регулирования подачи орошения на колонну абсорбции хлористого метила.

- А. С коррекцией по температуре контрольного сечения.
- Б. С коррекцией по заданному соотношению расходов орошения колонны и абгазов, поступающих в колонну.
- В. С коррекцией по соотношению расходов орошения колонны и абгазов, которое корректируется по температуре контрольного сечения.

Таким образом, ни один из двух общепринятых методов регулирования подачи орошения на колонну абсорбции не представляется эффективным для управления работой колонны с переменным количеством и составом поступающих на абсорбцию абгазов.

Повышение качества управления работой колонны абсорбции может быть достигнуто за счёт использования многоуровневой каскадной схемы регулирования (Рисунок 16.В).

В соответствии с данной схемой подача орошения поддерживается постоянной, в соответствии с заданным значением (первый контур регулирования). Значение уставки на подаче орошения корректируется таким образом, чтобы поддерживать постоянным соотношение между подачей орошения в колонну и количеством поступающих в колонну абгазов (второй контур регулирования). Заданное соотношение между количеством орошения и количеством абгазов корректируется так, чтобы поддерживать постоянную температуру в контрольном сечении колонны абсорбции (третий контур регулирования). Данная схема управления работой колонны позволяет уменьшить колебания количества хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции без применения хроматографов на потоке, контролирующего составы исходных и конечных смесей.

**Выделение метилхлорсиланов.** Для обеспечения работы ректификационной колонны со стабильным питанием стабильного состава и без боковых отборов достаточно регулировать четыре параметра. В общем случае это могут быть: давление верха колонны, количество флегмы, количество дистиллята (или количество кубовой жидкости) и количество пара, подающегося в куб колонны. В силу того, что возможны отклонения по составу и количеству питания, требуется как минимум одна дополнительная точка контроля, позволяющая внести коррекцию в уставку одного из контроллеров. Поскольку для колонны выделения метилхлорсиланов температура верха колонны строго задана и является объектом регулирования, остается только один контур регулирования, позволяющий осуществить необходимую коррекцию. Это контур регулирования количества греющего пара, поступающего в куб колонны.

Коррекция подачи пара по температуре контрольной тарелки осуществляется в соответствии со схемой управления, представленной на Рисунке 17.А. Учитывая большой объем жидкости, задерживаемой в колонне (на тарелках и в кубе), в теплообменном оборудовании и во флегмовой емкости, от данной схемы управления следует ожидать значительного времени задержки, что может привести к значительным колебаниям содержания хлористого метила в кубовой жидкости при любых изменениях в питании колонны (состава или количества). Для ректификационных колонн с переменным питанием более оперативным является регулирование подачи греющего пара в куб колонны с коррекцией по соотношению расходов питания колонны и греющего пара (Рисунок 17.Б). Недостатком данной схемы является отсутствие учёта изменений состава питания и температурного профиля колонны.

Таким образом, ни один из двух общепринятых методов регулирования количества греющего пара, подаваемого в кипятильник колонны, не представляется эффективным для управления работой колонны с питанием переменного количества и переменного состава.

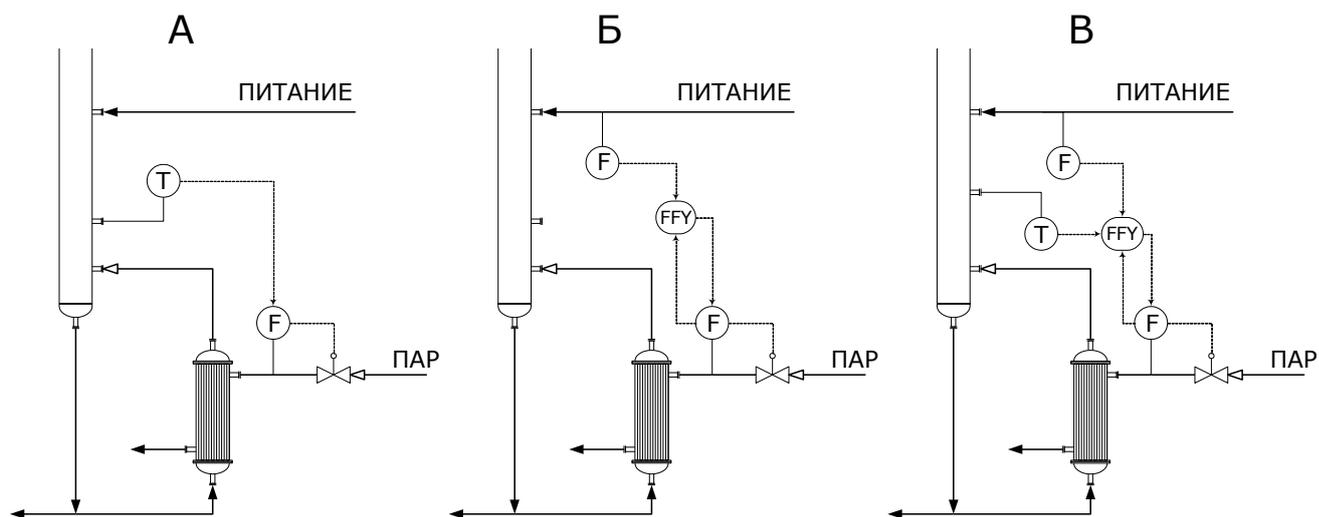


Рисунок 17. Способы регулирования подачи греющего пара в кипятильник колонны выделения метилхлорсиланов.

А. С коррекцией по температуре контрольной тарелки.

Б. С коррекцией по заданному соотношению расходов питания колонны и греющего пара.

В. С коррекцией по соотношению расходов питания колонны и греющего пара, которое корректируется по температуре контрольной тарелки.

Таблица 28. Параметры ПИД-регуляторов для различных вариантов регулирования подачи греющего пара в кипятильник колонны выделения метилхлорсиланов (Рисунок 17).

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

Повышение качества управления работой ректификационной колонны выделения метилхлорсиланов может быть достигнуто за счёт использования многоуровневой каскадной схемы регулирования (Рисунок 17.В). В соответствии с данной схемой подача греющего пара в куб колонны регулируется в соответствии с заданным значением (первый контур регулирования). Значение уставки на подаче пара корректируется таким образом, чтобы поддерживать заданное соотношение между подачей питания в колонну и подачей греющего пара в куб колонны (второй контур регулирования). В свою очередь, уставка соотношения

между количеством питания и греющего пара корректируется так, чтобы поддерживать постоянную температуру на контрольной тарелке ректификационной колонны (третий контур регулирования). Данная схема управления работой колонны позволяет обеспечить оперативное и точное регулирования состава кубовой жидкости без применения хроматографов на потоке.

Для каждого варианта регулирования параметров оборудования определялись параметры каждого ПИД-регулятора и полученные данные использовались в ходе динамического моделирования технологической схемы. Так для вариантов, представленных на Рисунке 17, были определены параметры ПИД-регуляторов, указанные в Таблице 28.

**Выделение хлористого метила.** На колонну выделения хлористого метила поступает два потока питания: в виде жидкости в количестве 4...10 т/час с концентрацией хлористого метила 75%<sub>масс</sub>, и в виде газа в количестве 0,5...1,5 т/час с концентрацией хлористого метила 90%<sub>масс</sub>. Основной задачей данной колонны является выделение чистого хлористого метила в качестве дистиллята. Метилхлорсиланы и часть хлористого метила (14...15%<sub>масс</sub> в смеси) получают как кубовую жидкость и возвращают на стадию конденсации в ёмкость с конденсатом после водяного теплообменника. Количество кубовой жидкости составляет примерно 1,5...2,0 т/час, что составляет менее 25% от количества питания колонны выделения метилхлорсиланов в нормативном режиме. Для обеспечения требуемой концентрации хлористого метила необходимо поддерживать температуру куба колонны выделения хлористого метила равную 42,5 °С.

В условиях стационарного режима работы колонны по питанию (состав, количество, соотношение жидкого и газового питания), для управления работой колонны требуются два простых и два каскадных контура регулирования. Простыми являются контуры регулирования давления верха колонны и количество флегмы. Каскадными являются контуры регулирования количества кубовой жидкости (с коррекцией по уровню жидкости в кубе колонны) и количество греющего пара, поступающего в куб колонны (с коррекцией по температуре куба колонны). В нестационарных условиях подачи питания требуется как минимум одна дополнительная точка контроля, позволяющая внести коррекцию в уставку одного из контроллеров.

Был проведён анализ параметров работы колонны выделения хлористого метила для различных составов смеси хлористого метила и метилхлорсиланов, поступающей на разделение. Колонна выделения хлористого метила при этом рассматривалась не как отдельный технологический узел, а в составе полной схемы разделения хлористого метила и метилхлорсиланов (Рисунок 12). Результаты анализа показали, что не существует параметров

колонны выделения хлористого метила, обнаруживающих линейную корреляцию между собой (Таблица 29).

Таблица 29 . Параметры работы колонны выделения хлористого метила в условиях переменного состава смеси хлористого метила и метилхлорсиланов, поступающей на разделение.

Параметр	Содержание хлористого метила в исходной смеси, %масс		
	39,5	51,6 (нормативный режим)	76,0
Флегмовое число	0,218	0,186	0,116
Количество флегмы, кг/час	867	971	899
Подача питания в виде жидкости, кг/час	4278	6157	9770
Подача питания в виде газа, кг/час	980	807	430
Количество тепла, подводимое в испарителе колонны, Гкал/час	0,41	0,57	0,87
Количество тепла, отводимое в дефлегматоре колонны, Гкал/час	0,48	0,62	0,87

Поскольку температура куба колонны задана (регулируется), а температура верха колонны при выделении чистого компонента зависит от заданного давления верха колонны, использование для дополнительной коррекции параметров колонны температуры контрольного сечения не представляется эффективным. Проверка показала, что колебание температуры на тарелках укрепляющей части колонны при изменении количества питания на колонну составляет не более одного градуса. При этом изменение температуры верха колонны даже на 0,1 градуса приводит к увеличению содержания примесей в хлористом метиле в 20 раз (до 0,5%). Одновременно с этим необходимо отметить, что благодаря хорошей растворимости абгазов процесса в хлористом метиле (метан) и отсутствию специальной стадии дегазации конденсата хлористого метила перед его подачей на ректификационные колонны, температура верха колонны в значительной степени определяется не давлением насыщенного пара чистого хлористого метила, а парциальным давлением растворённых в хлористом метиле абгазов. Так, для равновесного содержания абгазов в конденсате хлористого метила на условия конденсации (давление 2,6 атм(абс), температура  $-10,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температура верха колонны при давлении верха колонны 3 атм(абс) составит  $-8,2^{\circ}\text{C}$  при полной конденсации дистиллята без учёта потерь давления на дефлегматоре. Для более реальных условиях (на динамической модели с учётом конструктивных особенностей установленного оборудования) при том же давлении верха колонны температура конденсата составит  $+2,7^{\circ}\text{C}$  (теплообмен с окружающей средой не учитывался). В тоже время для чистого, дегазированного хлористого метила при давлении

3 атм(абс) температура конденсации составляет  $+4,6^{\circ}\text{C}$ . Совершенно ясно, что в таких условиях использовать температуру укрепляющей части колонны для коррекции параметров колонны при переменном расходе питания недопустимо.

При проведении расчётов в статическом режиме было установлено, что по мере снижения концентрации хлористого метила в смеси, поступающей на разделение после реактора синтеза метилхлорсиланов, соотношение расходов флегмы и жидкого питания на колонне выделения хлористого метила асимптотически приближается к некоторому значению. Для реально работающего реактора синтеза метилхлорсиланов содержание метилхлорсиланов в поступающей на разделение смеси никогда не бывает меньше  $25\%_{\text{масс}}$  (что соответствует значению конверсии хлористого метила за один проход через реактор равному 70%). В этих условиях соотношение расходов флегмы и жидкого питания равно 0,3. Данное соотношение может быть принято в качестве параметра, по которому необходимо осуществлять коррекцию количества флегмы при переменном питании. Проверка показала, что при использовании соотношения расходов, равное 0,3, расход тепла на колонне выделения хлористого метила в нормативном режиме (51,6% хлористого метила в смеси) окажется завышен на 15% по сравнению с идеальным вариантом. Для режима с пониженным содержанием хлористого метила (39,5%) завышение количество тепла составит 9%.

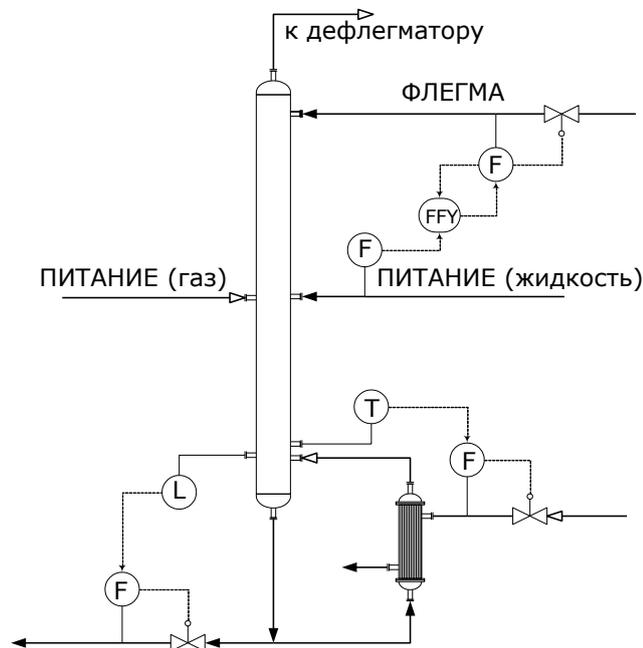


Рисунок 18. Схема регулирования параметров работы колонны выделения хлористого метила.

Энергозатраты на колонне выделения хлористого метила составляют около 38% от всех энергозатрат на разделение смеси хлористого метила и метилхлорсиланов в нормативном

режиме. Несмотря на достаточно заметное увеличение расхода тепла, было принято, что на стадии создания и пуска производства целесообразно использовать схему коррекции количества флегмы относительно количества жидкого питания колонны (Рисунок 18). Перспективность данной схемы заключается, во-первых, в том, что она гарантирует получение качественного продукта в любых режимах работы колонны, а во-вторых, после пуска производства и накопления достаточного статистического материала по режимам работы реактора и составу выходящей из реактора смеси, данная схема регулирования позволяет внести изменения, снижающие перерасход энергозатрат на колонне (путём уменьшения значения множителя и/или замены его постоянного значения на функциональную зависимость).

#### **4.2 Моделирование и изучение режимов работы многоконтурных каскадных схем регулирования процесса**

Подготовка математической модели технологической схемы к изучению её поведения в динамическом режиме в программе ChemCAD проводилась в три этапа. На первом этапе была создана упрощённая статическая модель и изучена её работа в различных технологических режимах (глава 3). На основании результатов расчётов определены конструктивные размены технологического оборудования для режимов его работы с максимальными нагрузками. Те единицы оборудования, работа которых не связана с динамическими режимами (теплообменники, ректификационные колонны без отдельного моделирования испарителя и дефлегматора), были включены в стационарную схему и выполнен расчёт нормативного режима работы всей технологической схемы с учётом конструктивных особенностей включённого оборудования.

На втором этапе моделирования были определены основные контуры регулирования параметров процесса (разделы 4.1 и 4.2.), создана динамическая модель технологической схемы и выполнен расчёт ПИД-регуляторов. Для каждого ПИД-регулятора была создана отдельная компьютерная модель, на которой определены необходимые параметры. В ходе расчётов каждый ПИД-регулятор в динамическом режиме был выведен в стационарное состояние, после чего данный контур регулирования был добавлен в общую расчётную схему. После добавления каждого контура регулирования вся технологическая схема была рассчитана в динамическом режиме и выведена в стационарное состояние. Для каждой из ректификационных колонн были рассчитаны по отдельности все контуры регулирования, после чего они были добавлены к модели колонны. После того, как был достигнут стационарный режим всей колонны, с испарителем, дефлегматором, флегмовой емкостью, вся она, комплексно, была перенесена в итоговую динамическую модель.

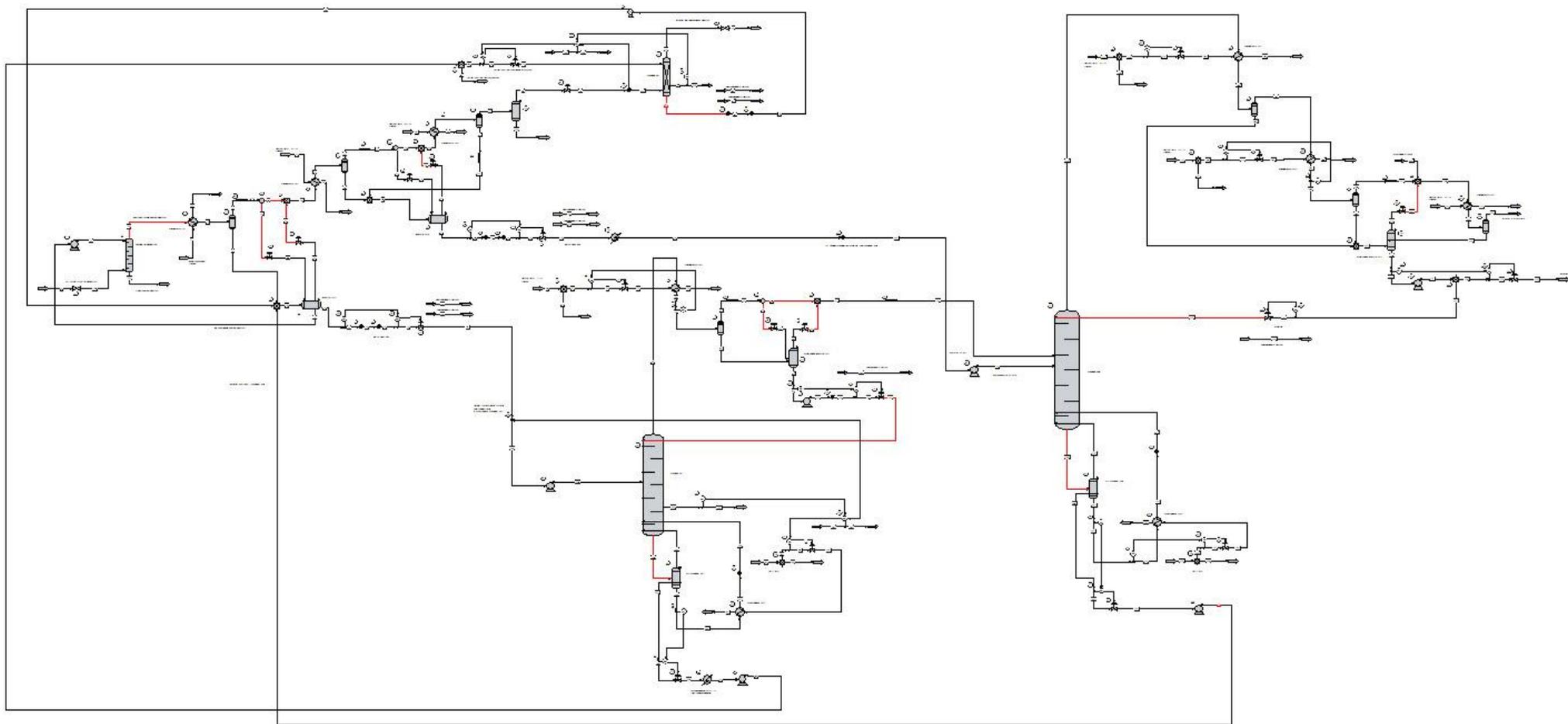


Рисунок 19. Первичное разделение продуктов синтеза метилхлорсиланов. Компьютерная модель для расчёта в динамическом режиме.

Емкостной парк (за исключением флегмовых ёмкостей), в виду его значительной инерционности, моделировался в последнюю очередь.

На третьем этапе на созданной компьютерной модели было выполнено динамическое моделирование основных нормативных режимов и изучены переходные процессы из одного нормативного режима в другой. По результатам расчётов были уточнены конструктивные параметры оборудования и проведена тонкая подстройка параметров ПИД-регуляторов.

В ходе выполнения динамического моделирования для технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов на данном этапе работы были выявлены теплообменные аппараты, для которых рассчитанная в стационарном площадь поверхности, несмотря принятый технологический запас, оказалась недостаточной для обеспечения их работоспособности в переходные периоды.

После выполнения всех необходимых изменений были подготовлены компьютерные модели технологических схем, отражающие различные сочетания выбранных выше способов регулирования подачи пара в кипятильник колонны выделения метилхлорсиланов и подачи орошения на колонну абсорбции хлористого метила из абгазов процесса (на Рисунке 19 представлено упрощенное изображение компьютерной модели, использующей многоуровневые каскадные схемы регулирования параметров колонн).

Подготовленные схемы были использованы для анализа эффективности их работы в нестационарных режимах поступления смеси хлористого метила, метилхлорсиланов и абгазов после реактора синтеза метилхлорсиланов [87].

В ходе протекания синтеза метилхлорсиланов могут возникать ситуации, когда подача хлористого метила в реактор и его конверсия в синтезе отклоняются от нормативного значения. Для изучения ответной реакции системы разделения хлористого метила и метилхлорсиланов был рассмотрен режим гармонических колебаний состава и количества разделяемой смеси.

В простейшем случае в зависимости от режима синтеза метилхлорсиланов могут осуществляться гармонические колебания содержания хлористого метила в исходной смеси, поступающей на разделение. В качестве допущения было принято, что относительное содержание отдельных метилхлорсиланов при этом не изменяется. В ходе предварительной настройки параметров компьютерной модели технологической схемы было установлено, что при изменении входных параметров потока период собственных колебаний для наиболее инерционных элементов системы (емкостного парка) при выходе на режимные параметры составляет около 500...700 минут. Для выявления резонансных эффектов, при изучении гармонических колебаний параметров входного потока был принят период колебаний равный 600 минут. Содержание хлористого метила в смеси меняется от 62,5 до 40%. Изменение

количества подачи смеси метилхлорсиланов и хлористого метила осуществлялось синхронно с изменением состава смеси в небольшом интервале от 10500 до 9950 кг/час.

Результаты динамического моделирования технологической схемы в условиях гармонических колебаний параметров входного потока с резонансной частотой показали, что регулирование работы оборудования осуществляется в целом устойчиво. Уровень емкостей стадии конденсации изменяется незначительно ( $\pm 10$  см, Рисунок 20). Подача конденсата из этих емкостей в качестве питания на колонны разделения метилхлорсиланов и хлористого метила изменяется в широких пределах, однако состав конденсата остаётся практически постоянным. Содержание хлористого метила в питании колонны выделения метилхлорсиланов отклоняется от среднего значения меньше, чем на  $\pm 0,4\%$  масс. На колонну выделения хлористого метила питание поступает из двух источников, однако среднее содержание хлористого метила также изменяется незначительно, в пределах  $\pm 0,4\%$  (Рисунок 21).

Несмотря на колебания количества питания колонны выделения хлористого метила ( $\pm 30\%$  от среднего значения), внутренние контактные устройства (структурированная насадка) позволяют обеспечить функционирование колонны при переменной нагрузке, а выбранная схема регулирования параметров колонны (Рисунок 18) обеспечивает стабильное получение хлористого метила с содержанием примесей менее  $0,005\%$ .

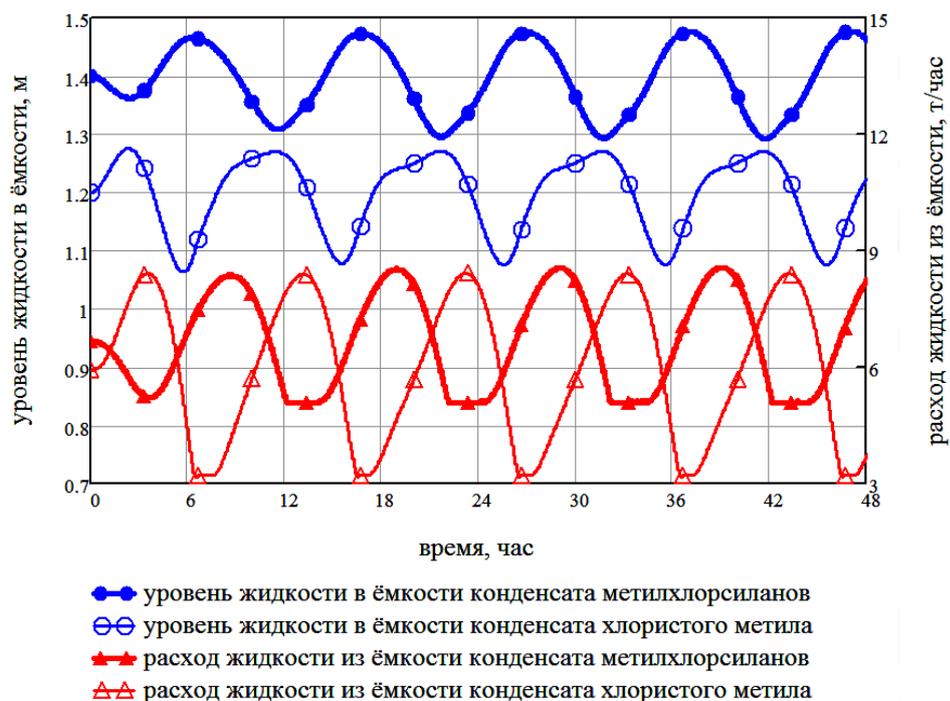


Рисунок 20. Изменение уровня жидкости и расхода жидкости на стадию ректификации для емкостей стадии конденсации метилхлорсиланов и хлористого метила.

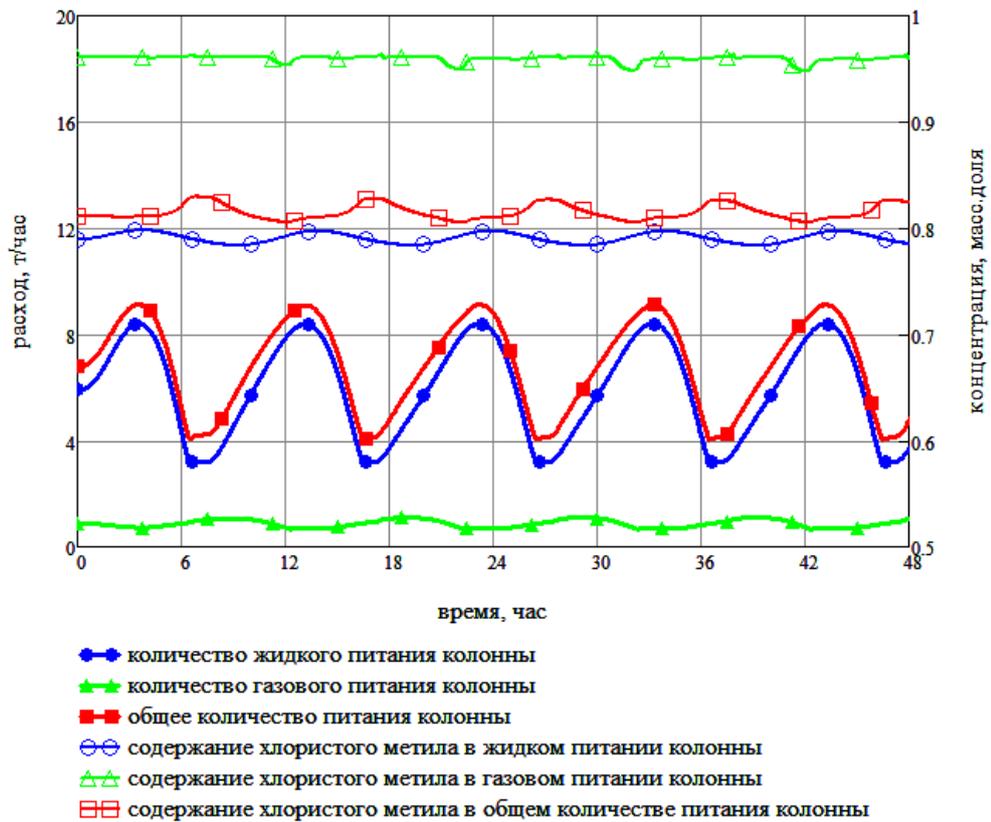


Рисунок 21. Изменение параметров питания, поступающего на колонну выделения хлористого метила.

Аналогично стабилизировать технологические параметры куба колонны не удаётся (Рисунок 22). Тем не менее, поскольку количество кубовой жидкости колонны выделения хлористого метила составляет менее 25% от общего количества питания колонны выделения метилхлорсиланов, и поскольку емкость конденсата метилхлорсиланов имеет достаточный объём для усреднения состава продуктов, поступающих из различных источников, изменение содержания хлористого метила в кубовой жидкости колонны выделения хлористого метила не оказывает заметного влияния на колонну выделения метилхлорсиланов. В связи с этим усложнение схемы регулирования подачи греющего пара аналогично тому, как это было сделано для колонны выделения метилхлорсиланов, представляется нецелесообразным.

Как показали результаты динамического моделирования, технологические параметры всей схемы разделения хлористого метила и метилхлорсиланов в целом слабо зависят от метода регулирования подачи греющего пара в куб колонны выделения метилхлорсиланов. Однако на параметры работы колонны выделения метилхлорсиланов метод регулирования подачи греющего пара оказывает существенное влияние.

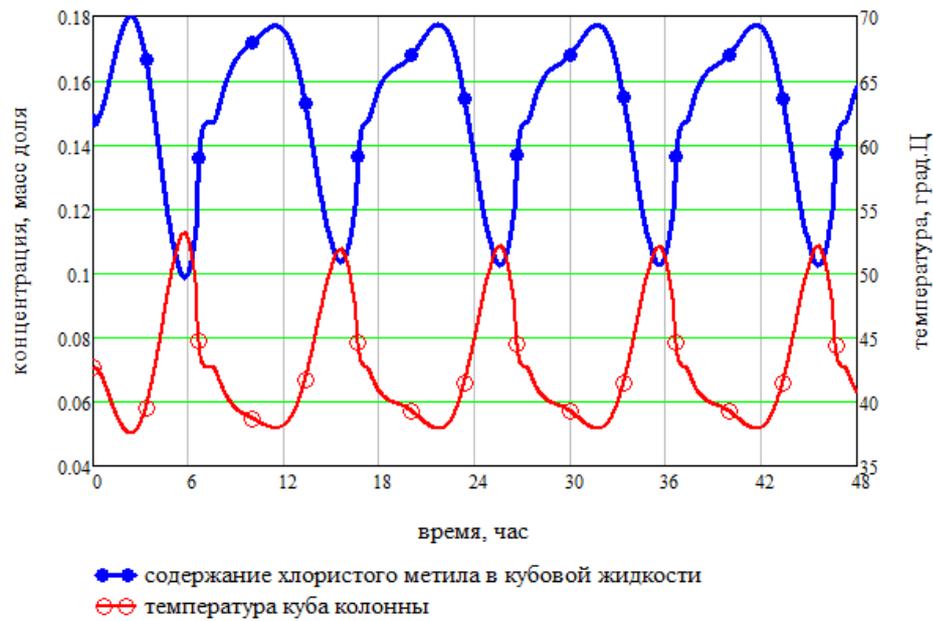


Рисунок 22. Температура куба колонны выделения хлористого метила и содержание хлористого метила в кубовой жидкости.

При регулировании подачи греющего пара по температуре контрольной тарелки, за счёт высокой инерционности такого метода регулирования, не удаётся стабилизировать содержание хлористого метила в многокомпонентной газовой смеси, поступающей в качестве питания на колонну выделения хлористого метила (Рисунок 23). Отличающиеся меньшей инерционностью методы регулирования подачи греющего пара, предусматривающие коррекцию по расходу питания, позволяют достичь более оптимальных результатов.

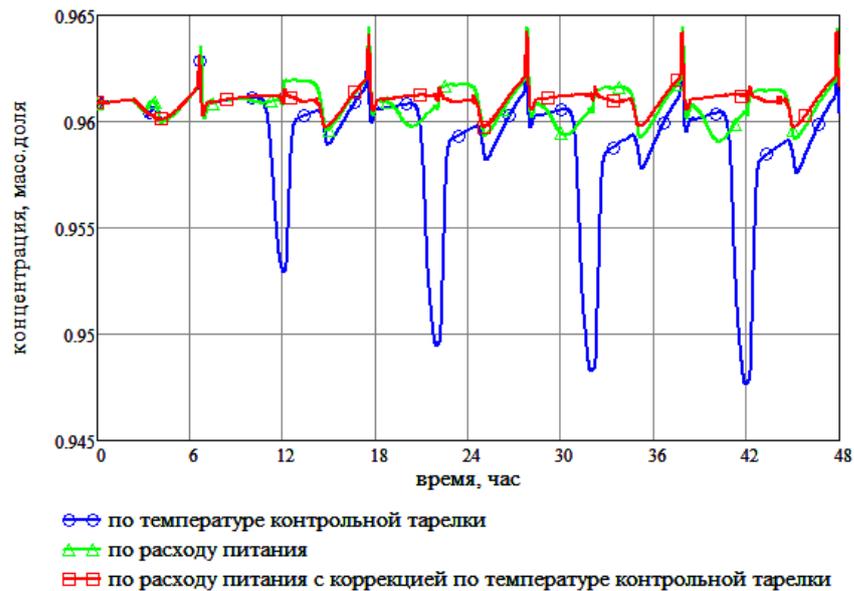
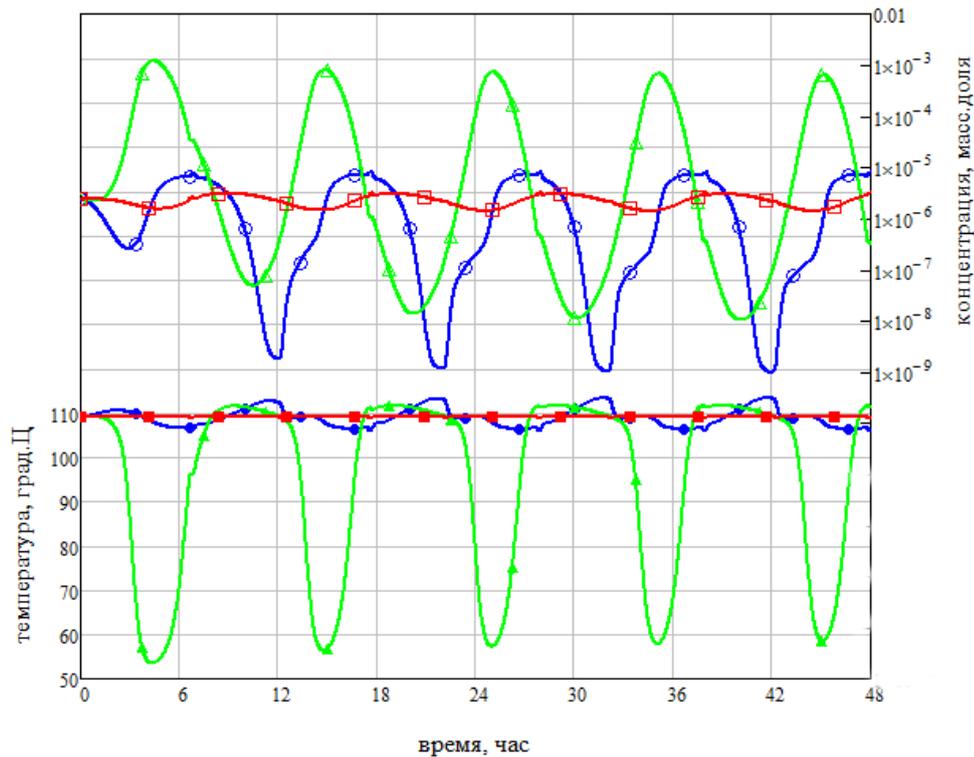


Рисунок 23. Состав дистиллята колонны выделения метилхлорсиланов в зависимости от метода регулирования подачи греющего пара в испаритель колонны.



- изменение температуры контрольной тарелки при регулировании подачи греющего пара
- ◆◆ по температуре контрольной тарелки
  - ▲▲ по расходу питания
  - по расходу питания с коррекцией по температуре контрольной тарелки
- изменение содержания хлористого метила при регулировании подачи греющего пара
- по температуре контрольной тарелки
  - △△ по расходу питания
  - ▣▣ по расходу питания с коррекцией по температуре контрольной тарелки

Рисунок 24. Температура контрольной тарелки колонны выделения метилхлорсиланов и содержание хлористого метила в сырце метилхлорсиланов в зависимости от метода регулирования подачи греющего пара в испаритель колонны при гармонических колебаниях содержания хлористого метила в исходной смеси.

На содержании хлористого метила в сырце метилхлорсиланов метод регулирования подачи греющего пара сказывается более значительно (Рисунок 24):

– регулирование по температуре контрольной тарелки позволяет исключить превышение содержания хлористого метила в сырце метилхлорсиланов выше заданного нормативного значения;

– регулирование по расходу питания не обеспечивает соблюдения заданных параметров, допуская повышение содержания хлористого метила в сырце метилхлорсиланов до 0,1%, что делает невозможным удовлетворительную работу стадии абсорбции хлористого метила из абгазов процесса;

– многоуровневое каскадное регулирование подачи греющего пара в испаритель колонны выделения метилхлорсиланов обеспечивает устойчивое поддержание температуры на контрольной тарелке, при этом содержание хлористого метила в сырце метилхлорсиланов изменяется не более, чем на  $\pm 2$  ppm от среднего значения.

Для реального реактора синтеза метилхлорсиланов колебания конверсии хлористого метила не происходят строго гармонически и с соблюдением постоянства состава получаемых метилхлорсиланов. С целью изучения отклика схемы 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 (Таблица 30) с последующим выходом на новый, отличный от начального состав. Продолжительность изменения входных параметров составила 1440 минут, после чего состав поступающей на разделение смеси стабилизировался и в течении следующих 1440 минут изучался выход технологических параметров на новые режимные значения.

Таблица 30. Изменение количества продуктов, поступающих со стадии синтеза метилхлорсиланов.

Компонент	Начальный расход, кг/час	Крайние значения, кг/час		Период, минут	Конечный расход, кг/час
		минимум	максимум		
абгазы (метан+водород)	12,9	12,9	48,9	100	36,9
хлористый метил	5281	5281	6181	300	6281
тетраметилсилан + изопентан	49,5	49,5	99,5	120	49,5
метилдихлорсилан + триметилхлорсилан	197	197	397	60	197
метилтрихлорсилан	400,2	400,2	1400,2	200	1400,2
диметилдихлорсилан	4160	3160	4160	600	3160
высококипящие продукты (в сумме)	133,8	133,9	533,9	150	533,9

Колебания каждого компонента независимо один от другого (включая абгазы синтеза) позволили смоделировать для поступающей на разделение смеси одновременное изменение общего расхода смеси и температуры кипения сырца метилхлорсиланов (Рисунок 25). Следует отметить, что состав разделяемой смеси взят не произвольно, а исходя из возможных значений содержания и количества компонентов, наблюдаемых в различные периоды синтеза (например, в периоды пуска/остановки процесса, при дезактивации контактной массы, при изменении селективности синтеза по ключевым компонентам, при изменении количества и качества катализатора процесса и прочее). Исключение составляет только тетраметилсилан. В реальном

производстве среднее содержание тетраметилсилана обычно составляет 0,3...0,6%, редко когда достигая значения 1...1,5%. Поскольку при выделении хлористого метила ключевыми компонентами являются хлористый метил и тетраметилсилан, при выполнении динамического моделирования содержание тетраметилсилана было намеренно завышено (до 1...2%) для проверки работоспособности технологической схемы в заведомо худших условиях.

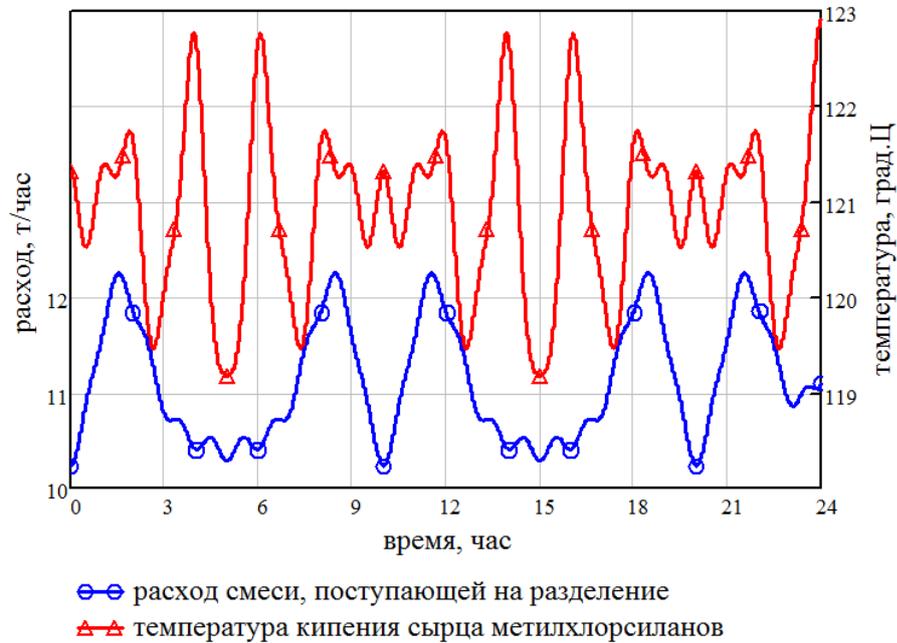
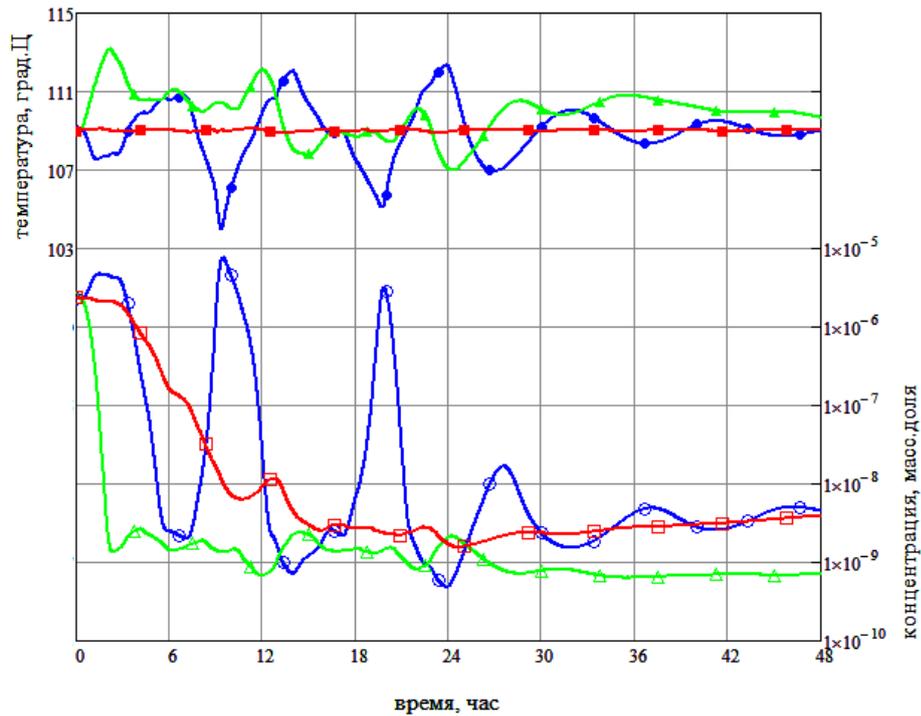


Рисунок 25. Изменение расхода поступающей на разделение смеси и температуры кипения сырца метилхлорсиланов.

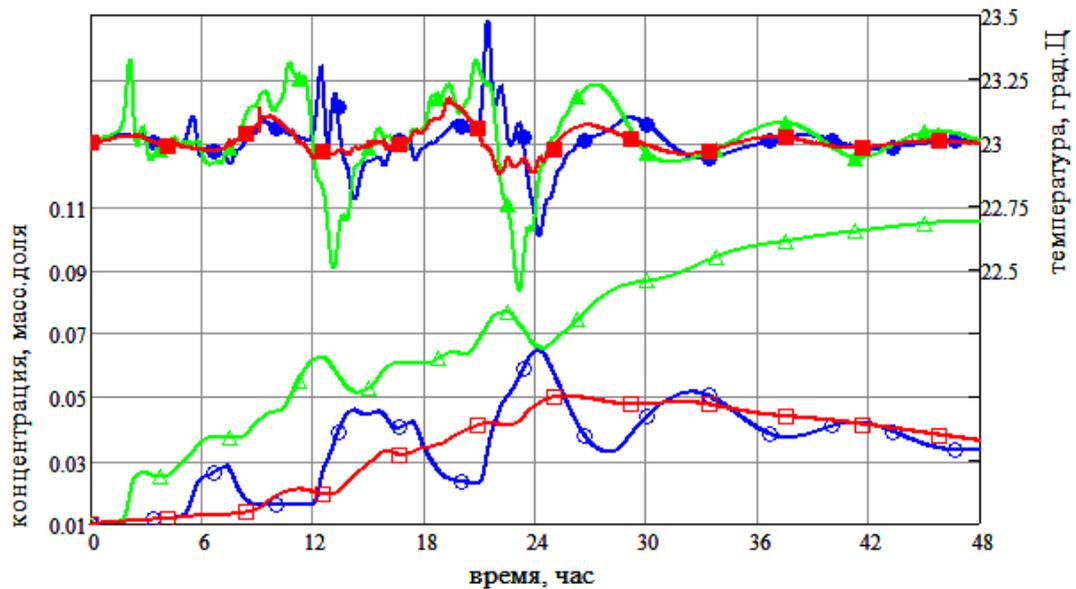
Результаты динамического моделирования процесса разделения смеси с постоянно меняющимся количеством компонентов показали, что разработанная технологическая схема в целом обеспечивает получение конечных продуктов заданного качества. После прекращения периодических изменений количества и состава поступающей на разделение смеси, технологические параметры стабилизируются. В силу того, что в данном численном эксперименте температура кипения сырца метилхлорсиланов не является постоянной, различия в технологических параметрах колонны выделения метилхлорсиланов при разных методах регулирования подачи греющего пара стали более значимы, в частности, заметно ухудшилась работа колонны при регулировании подачи греющего пара по температуре жидкости на контрольной тарелке (Рисунок 26).



- изменение температуры контрольной тарелки при регулировании подачи греющего пара
- ◆◆ по температуре контрольной тарелки
  - ★★ по расходу питания
  - по расходу питания с коррекцией по температуре контрольной тарелки
- изменение содержания хлористого метила при регулировании подачи греющего пара
- ⊖⊖ по температуре контрольной тарелки
  - △△ по расходу питания
  - ⊞⊞ по расходу питания с коррекцией по температуре контрольной тарелки

Рисунок 26. Температура контрольной тарелки колонны выделения метилхлорсиланов и содержание хлористого метила в сырце метилхлорсиланов в зависимости от метода регулирования подачи греющего пара в испаритель колонны при изменении состава и количества поступающей на разделение смеси.

Уменьшение температуры кипения сырца метилхлорсиланов закономерным образом привело к сильному снижению содержания хлористого метила в сырце метилхлорсиланов. Одновременно с этим наблюдается повышенный вынос тетраметилсилана в дистиллят колонны выделения метилхлорсиланов. При этом температура флегмы практически не меняется (Рисунок 27). Сравнение результатов динамического моделирования показывает, что если не учитывать температуру контрольной тарелки, то происходит неконтролируемый рост содержания тетраметилсилана в дистилляте колонны.



изменение содержания тетраметилсилана в дистилляте  
при регулировании подачи греющего пара

○—○ по температуре контрольной тарелки

△—△ по расходу питания

□—□ по расходу питания с коррекцией по температуре контр. тарелки

изменение температуры флегмы при регулировании подачи греющего пара

●—● по температуре контрольной тарелки

▲—▲ по расходу питания

■—■ по расходу питания с коррекцией по температуре контр. тарелки

Рисунок 27. Изменение содержания тетраметилсилана в дистилляте и температуры флегмы при различных методах регулирования подачи греющего пара.

В соответствии с выбранным режимом изменения состава и количества поступающей на разделение смеси (Таблица 30), количество абгазов синтеза периодически увеличивалось в три раза от нормативного значения. Для колонны абсорбции абгазов подача орошения регулируется, однако снижение количества орошения ниже 900 кг/час не допускается. Данное ограничение обусловлено минимально допустимой нагрузкой на колонну, при которой не происходит снижение эффективности внутренних контактных устройств. Количество орошения, равное 900 кг/час, соответствует расходу абгазов примерно 150...180% от нормативного значения. При меньшей подаче абгазов колонна абсорбции неконтролируемо переохлаждается. Таким образом, в соответствии с модельным режимом изменения подачи абгазов (Таблица 30), колонна абсорбции функционирует в режиме относительно плавных периодических переходов из области регулирования орошения в область стационарной подачи орошения.

Результаты динамического моделирования показали, что все три рассмотренные варианта регулирования подачи орошения в колонну абсорбции (Рисунок 16) удовлетворительно справляются с поставленной задачей и позволяют обеспечить поддержание

нужной температуры в контрольном сечении колонны (превышение заданной температуры, равной  $-7,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , составляет не более  $1,5\dots 2$  градуса). Концентрация хлористого метила в абгазах после колонны также остаётся в допустимых пределах (менее  $0,031\%$  масс), достигая максимального значения  $9 \cdot 10^{-3}\%$  масс только для варианта регулирования подачи орошения с коррекцией по температуре контрольной тарелки (среднее значение в нормативном режиме составляет  $3 \cdot 10^{-3}\%$  масс).

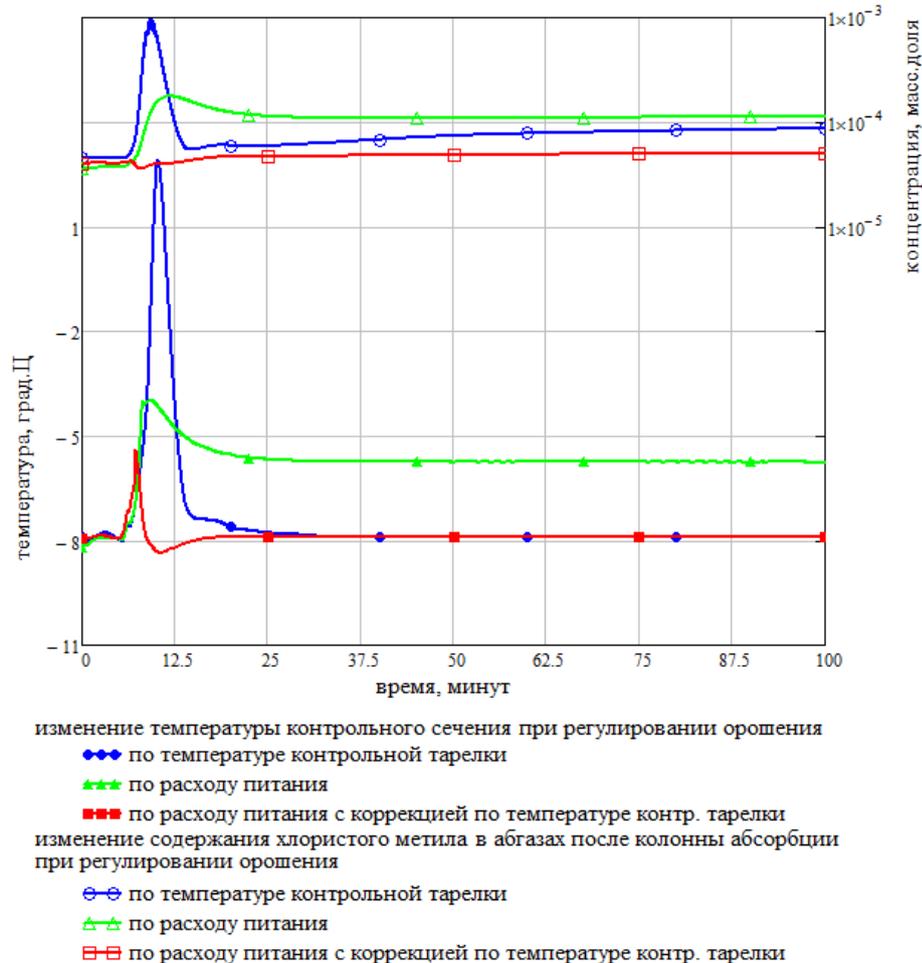
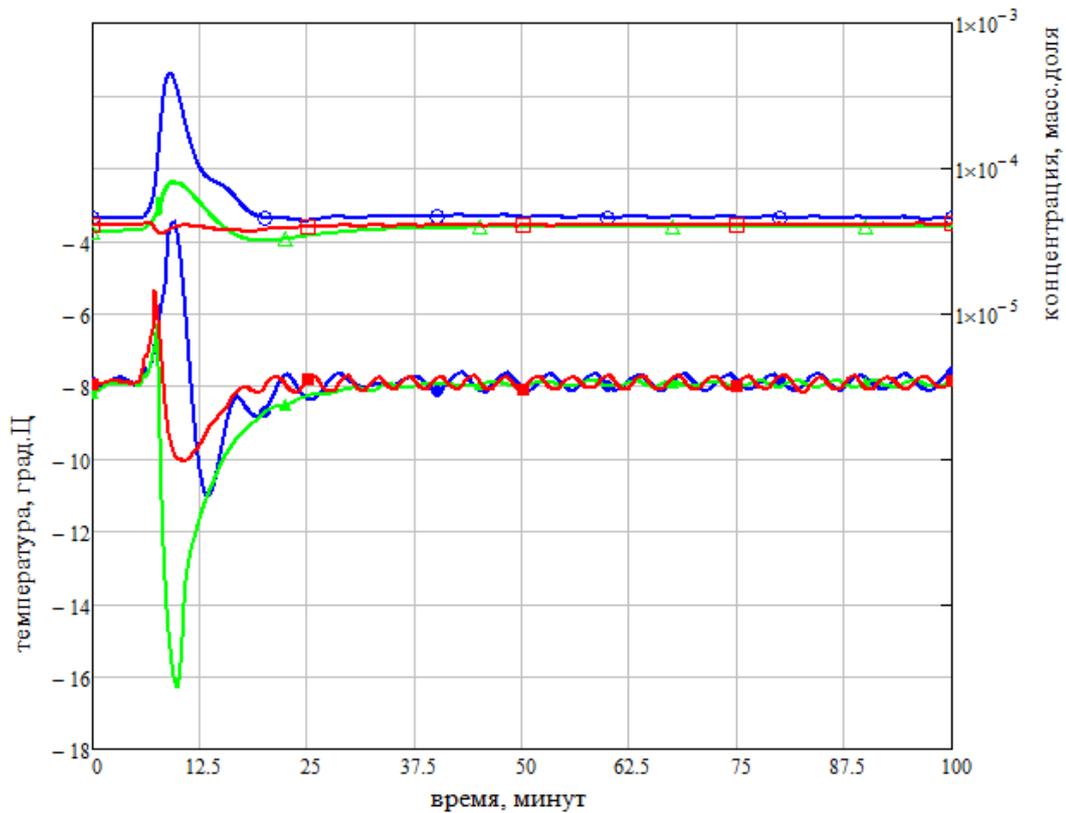


Рисунок 28. Отклик температуры контрольного сечения колонны и содержания хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции на двукратное увеличение количества абгазов при различных методах регулирования подачи орошения на колонну.

С целью проверки работоспособности схемы управления технологическими режимами колонны абсорбции, были смоделированы ситуации, когда происходит скачок количества абгазов после реактора синтеза метилхлорсиланов. В первом варианте (Рисунок 28) в установившемся стационарном режиме с удвоенным (от нормативного значения) количеством абгазов подача в течение одной минуты возрастает вдвое (до четырёхкратного нормативного значения) и остается на высоком уровне до окончания динамического моделирования (100 минут). Во втором варианте (Рисунок 29) поступление абгазов аналогично возрастает, после

чего, спустя одну минуту, опускается в течение одной минуты обратно до удвоенного значения, на котором и остается до истечения 100 минут.



изменение температуры контрольного сечения при регулировании орошения  
 ◆◆ по температуре контрольной тарелки  
 ◆◆ по расходу питания  
 ◆◆ по расходу питания с коррекцией по температуре контр. тарелки  
 изменение содержания хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции при регулировании орошения  
 □□ по температуре контрольной тарелки  
 □□ по расходу питания  
 □□ по расходу питания с коррекцией по температуре контр. тарелки

Рисунок 29. Отклик температуры контрольного сечения колонны и содержания хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции на кратковременный всплеск количества абгазов при различных методах регулирования подачи орошения на колонну.

Результаты моделирования показали, что для обоих рассмотренных вариантов поступления абгазов, при регулировании подачи орошения с коррекцией по температуре, как для самого инерционного способа из трёх рассмотренных, наблюдаются максимальные отклонения от нормативных значений температуры контрольного сечения и концентрации хлористого метила в переходный период. Для режима с длительным скачкообразным повышением количества абгазов (Рисунок 28) возможен даже заброс температуры контрольного сечения выше нуля с кратковременным повышением концентрация хлористого метила в абгазах после колонны до  $0,1\%_{\text{масс}}$  (при нормативном значении  $0,031\%_{\text{масс}}$ ).

Регулирование подачи орошения с коррекцией по расходу абгазов позволяет избежать значительного повышения концентрации хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции. В тоже время, для варианта увеличения абгазов без последующего снижения, можно наблюдать (Рисунок 28), что данный способ регулирования не обеспечивает возвращение к нормативным параметрам температуры контрольного сечения колонны и содержанию хлористого метила. Это объясняется тем, что для многокомпонентных смесей (сырца метилхлорсиланов) степень улавливания хлористого метила при абсорбции не является линейно зависимой от соотношения между количеством поступающей на абсорбцию смеси и количеством орошения.

Таблица 31. Соблюдение норм технологического режима при различных изменениях параметров входного потока.

	t (°C) контрольной тарелки колонны выделения МХС	Содержание MeCl в абгазах после абсорбции, ppm	Содержание MeCl в сырце МХС, ppm	Содержание примесей в MeCl, ppm
<b>Нормативное значение</b>	<b>109,0</b>	<b>20</b>	<b>3,0</b>	<b>2,0</b>
<b>максимальное отклонение от нормативного значения</b>				
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 снижение подачи на разделение исходной смеси на 22% (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

Наиболее оптимальным методом регулирования подачи орошения является метод, в котором количество орошения корректируется по заданному соотношению расходов орошения и абгазов, поступающих на колонну абсорбции, причем численное значение задаваемого соотношения корректируется по температуре контрольного сечения колонны. Данный метод позволяет практически полностью исключить колебания концентрации хлористого метила в абгазах после колонны при резких изменениях количества подаваемых на абсорбцию абгазов (Рисунок 28, Рисунок 29). Колебания температуры при этом не превышают трёх градусов, что не оказывает критичного влияния на технологические режимы работы колонны абсорбции.

Завершающим этапом проверки работоспособности созданной динамической компьютерной модели первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов стал анализ результатов работы модели при различных режимах изменения входных параметров, связанных 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 31).

#### **4.3 Методика определения параметров ПИД-регуляторов**

Компьютерная модель, работающая в динамическом режиме, подразумевает регулирование технологических параметров. Программные моделирующие комплексы программ, в том числе и использованный в настоящей работе ChemCAD, включают в свой состав модуль расчёта ПИД-регуляторов. Несмотря на то, что более изощрённых алгоритмов, применимых при создании регуляторов, обычно в основных программных комплексах не предусмотрено, классический ПИД-регулятор вполне достаточен для создания сложных динамических моделей химических производств. Основная сложность использования ПИД-регуляторов связана с определением коэффициентов (пропорционального, интегрального и дифференциального). Для реально работающего оборудования существует большое количество методов определения параметров ПИД-регуляторов, но для разрабатываемой компьютерной модели они в большинстве случаев не применимы. Во-первых, хотя некоторые контуры регулирования допускают использование классических методов, связанных с изучением переходного периода (период, в который происходит реакция регулируемого объекта на изменение входных параметров), сами эти методы являются достаточно трудоёмкими и мало применимыми при разработке технологических схем, включающих в себя десятки контуров регулирования, в том числе каскадных, особенно в условиях, когда требуется изучить несколько различных схемных решений и подходов к регулированию процесса. Во-вторых, в ряде случаев для сложных контуров регулирования параметров неустойчивого

технологического процесса не существует стационарного режима или режима незатухающих колебаний, необходимых для применения ряда классических методов определения параметров ПИД-регуляторов.

С целью оперативного создания различных вариантов технологических схем, включающих в себя рецикловые потоки и многочисленные системы регулирования (в том числе многоконтурные и многосвязные), был разработан инженерный метод определения параметров ПИД-регулятора с использованием возможностей пакета моделирующих программ ChemCAD.

Общепринятой формы уравнения классического ПИД-регулятора не существует. В пакете моделирующих программ ChemCAD [38, стр. 78] ПИД-регулятор описывается уравнением (53):

$$P_{out} = P_0 + \frac{100}{PB} error + \frac{100}{PB} \frac{1}{T_i} \int (error) dt + \frac{100}{PB} T_d \frac{d(error)}{dt}, \quad (53)$$

где  $P_{out}$  – выходной сигнал регулятора, мА;

$P_0$  – сигнал регулятора в условиях установившегося режима, мА;

$PB$  – зона пропорциональности, или предел пропорциональности (аббревиатура от **P**roportional **B**and);

$T_i$  – постоянная интегрирования, мин;

$T_d$  – постоянная дифференцирования, мин;

$error$  – ошибка, определяемая как разница между текущим значением входного сигнала и значением входного сигнала в установившемся режиме, мА

В соответствии с рекомендациями [38] для расчёта параметра  $PB$  используется уравнение (54):

$$PB = 100 \cdot \frac{\Delta(per)}{\Delta(upr)} \quad (54)$$

где  $\Delta(per)$  – изменение регулируемой величины, мА

$\Delta(upr)$  – изменение управляющего воздействия, мА

Изменение регулируемой величины и управляющего воздействия можно определить как

$$\Delta(par) = \frac{(макс, мА - мин, мА)}{(макс\_пар - мин\_пар)} \cdot (сост\_1 - сост\_2) \quad (55)$$

где  $\Delta(par)$  – изменение параметра: регулируемой величины или управляющего воздействия

макс, мА – максимально возможное значение выходного сигнала, мА

мин, мА – минимально возможное значение выходного сигнала, мА

макс\_пар – максимально возможное значение параметра

- мин\_пар – минимально возможное значение параметра  
 сост\_1 – значение параметра в состоянии {1}  
 сост\_2 – значение параметра в состоянии {2}

Обычно в ПИД-регуляторах используется диапазон изменения выходного сигнала от 4 мА до 20 мА. В случае, когда и для регулируемой величины, и для управляющего воздействия используется одинаковый диапазон изменения выходного сигнала (в мА), для расчёта параметра РВ его можно не учитывать.

Значения параметров в состоянии {1} и состоянии {2} определяются как максимальное и минимальное значения, наблюдаемые при работе системы в колебательном режиме. Следует отметить, что по уравнению (55) определяется значение параметра РВ для ПИД-регулятора. В случае, если используется ПИ-регулятор, полученное значение РВ рекомендуется увеличить на 15...25%.

Значение постоянных интегрирования и дифференцирования можно определить исходя из периода колебаний  $\Delta t$  параметров системы, работающей в колебательном режиме. Минимальное значение постоянной интегрирования  $T_i$  для ПИД-регулятора следует принять равным 80...90% от значения  $\Delta t$ . Это же значение обеспечит удовлетворительную работу и для ПИ-регулятора. Максимальное значение постоянной дифференцирования  $T_d$  можно принять равным 10-20% от значения  $T_i$  (в случае, если применяется ПИД-регулятор).

Для определения параметров ПИД-регулятора по уравнениям (54) и (55) требуется выделить исследуемый контур регулирования в виде отдельной расчётной задачи. В случае, если контур регулирования является каскадным или многосвязным, параметры регуляторов более низкого уровня должны быть рассчитаны заранее. Выделенный элемент рассчитывается в стационарном режиме с отключёнными регуляторами для предварительного задания начальных параметров технологических потоков (возможно использовать заранее рассчитанный элемент технологической схемы, в который добавляется необходимый для динамического расчёта регулятор). После подготовки необходимого элемента технологической схемы с исследуемым контуром регулирования, для ПИД-регулятора задаются предельные значения (максимальные и минимальные) значения регулируемой величины и управляющего воздействия в используемых единицах измерения и в миллиамперах. Далее для зоны пропорциональности и постоянных интегрирования и дифференцирования задаются любые разумные значения (нулевые, если нет никаких данных о контуре регулирования, или приблизительные, исходя из опыта расчёта аналогичных регуляторов или инженерных соображений). Входные условия для рассматриваемого элемента технологической схемы изменяются на небольшую величину

(достаточно на 5...10%, можно и более сильно, хотя для сложных элементов такого изменения может не требоваться вовсе). При запуске динамического расчёта исследуемого элемента компьютерной модели можно наблюдать возникновение колебательного процесса, что связано с тем, что параметры контура регулирования заведомо не соответствуют стационарному режиму в новых условиях. Ждать установления нового стационарного состояния не обязательно – в большинстве случаев достаточно получить первые несколько колебаний.

Определив по уравнениям (54) и (55) значения  $PВ$ ,  $T_i$  и  $T_d$  можно, при необходимости, осуществить более точную подстройку параметров исходя из следующих эмпирических правил:

- чем больше параметр  $PВ$ , тем при большем диапазоне изменения входных значений регулятор позволяет осуществлять устойчивое регулирование, но при этом увеличивается время выхода на заданное значение (что становится существенным, например, при малых расходах, когда регулирующий клапан открыт менее, чем на 30...40%);

- чем больше параметр  $T_i$ , тем выше устойчивость регулятора (что важно, например, при высоких расходах, соответствующих открытию регулирующего клапана на 70% и более), но тем больше время выхода на установленное значение (что становится существенным, например, при малых расходах, когда регулирующий клапан открыт менее, чем на 30...40%);

- избыточное повышение параметра  $T_d$  приводит к возникновению колебательного процесса;

- для некоторых типов регулирующих клапанов существуют такие технологические режимы, при которых устойчивое регулирование невозможно ни при каких настройках (например, для равнопроцентного или для шарового клапана при открытии клапана менее чем на 10÷15%);

- при увеличении шага расчёта значения параметров  $PВ$ ,  $T_i$  и  $T_d$ , полученные при меньшем значении шага, не обеспечат стабильного регулирования и, скорее всего, приведут к возникновению колебательного режима.

Данный метод расчёта позволяет в сжатые сроки определить параметры ПИД-регуляторов для технологических схем любого уровня сложности. Подробно применение метода, с примерами, изложено в работе [88]. На Рисунке 30 продемонстрировано применение описанной выше методики определения параметров  $PВ$ ,  $T_i$  и  $T_d$  средствами ПМП ChemCAD на примере расчёта параметров регуляторов расхода жидкости (простая схема регулирования) и уровня жидкости в ёмкости (каскадная схема регулирования).

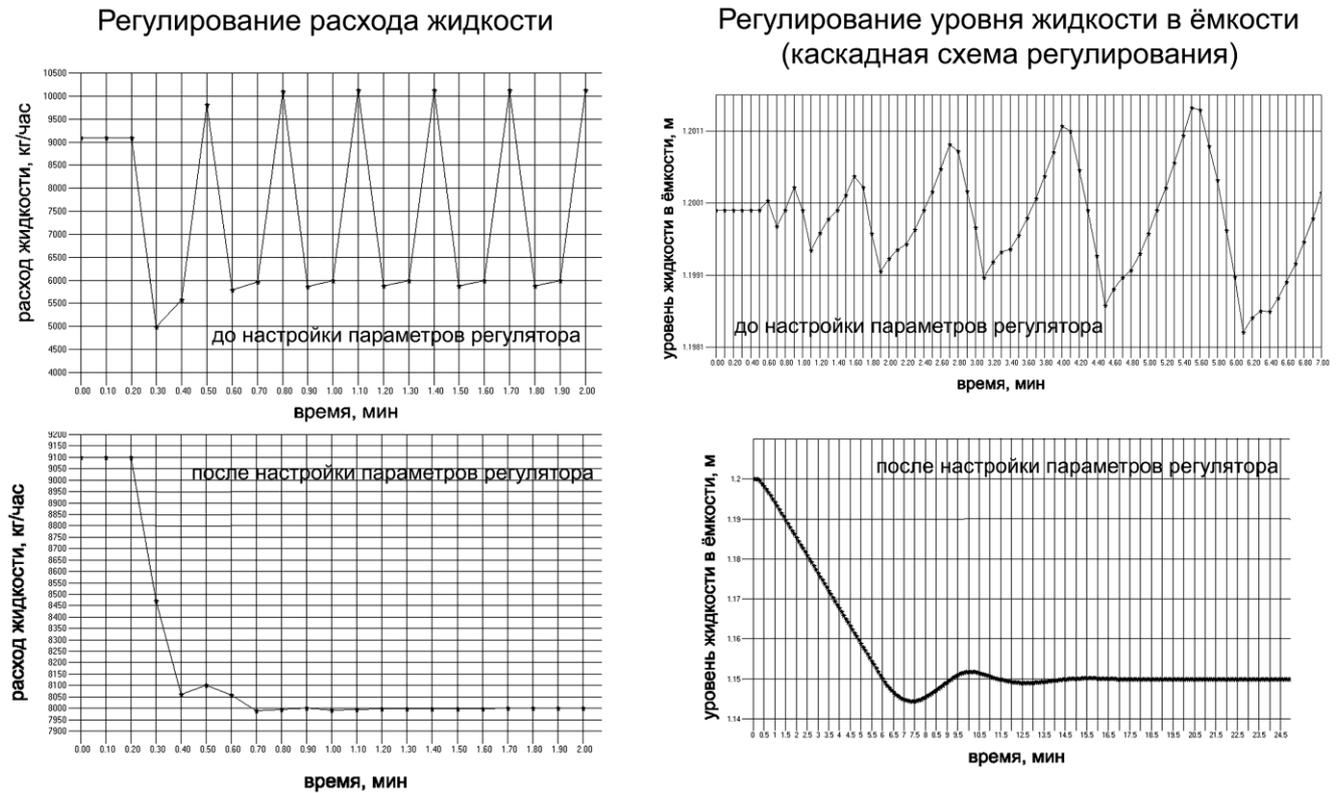


Рисунок 30. Пример результативности применения инженерного метода расчёта параметров ПИД-регуляторов средствами ChemCAD.

При настройке ПИД-регуляторов в программе ChemCAD следует учитывать следующие особенности расчёта:

- при настройке ПИД-регулятора существует соблазн использовать малый шаг расчёта (например, 0,01 минуты), что обоснованно только в случае моделирования небольших технологических схем с простым оборудованием; если же итоговая моделируемая технологическая схема будет включать несколько десятков активных элементов, сложные технологические стадии (например, строгий расчёт многокомпонентной ректификации) и рецикловые потоки, излишнее уменьшение шага расчёта в дальнейшем сильно скажется на продолжительности расчёта;

- полученные значения  $PV$ ,  $T_i$  и  $T_d$  применимы только для выбранного (или меньшего) шага расчёта; при увеличении шага расчёта значение  $PV$ , полученное при меньшем шаге, не обеспечит удовлетворительного регулирования.

Стоит отметить, что при практическом применении вышеописанного метода наибольшие трудности может вызвать запоминание того, что заходится в знаменателе, а что в числителе уравнения (54), и определение того, что является управляющим воздействием, а что – регулируемой величиной. Эти трудности легко преодолимы, если запомнить следующее

мнемоническое правило: «РВ» – это «Результат/Воздействие», причем результатом является параметр, измеряемый сенсором ПИД-регулятора. Исключения из этого правила бывают, но обычно только для многоуровневых каскадных схем регулирования объектов с большим временем транспортной задержки, для которых определение параметров ПИД-регуляторов в любом случае требует индивидуального подхода.

Таким образом, средствами пакета моделирующих программ ChemCAD по разработана методика, с помощью которой можно с минимальными трудозатратами и не используя метод ручного подбора параметров определить настройки классического ПИД-регулятора, в том числе использующегося в каскадной схеме регулирования. Значения РВ,  $T_i$  и  $T_d$ , найденные предлагаемым методом, обеспечивают удовлетворительное регулирование процесса и достаточны для разработки динамической компьютерной модели химико-технологической системы любого уровня сложности.

Все ПИД-регуляторы, использованные в ходе динамического моделирования процесса первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, были рассчитаны с использованием данной методики определения параметров ПИД-регуляторов.

#### **4.4 Промышленная технология первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов**

Разработанная динамическая компьютерная модель процесса первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов позволила изучить различные режимы работы оборудования, рассчитать параметры оборудования, позволяющие работать во всех рассмотренных режимах, определить точки контроля параметров процессов и создать схему управления технологическими параметрами работы оборудования, позволяющую обеспечивать получение продуктов заданного качества с минимальными энергозатратами в условиях переменного состава и количества входящего потока (пылегазовой смеси после стадии сухой пылеочистки). На основе полученных данных разработана промышленная технология первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов [77].

Подготовлено описание технологического процесса первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включающее в себя три стадии: 1) мокрую пылеочистку, 2) конденсацию метилхлорсиланов и абсорбцию хлористого метила и 3) отгонку хлористого метила.

Представлены материальные балансы для основных компонентов процесса. Материальные балансы производства трихлорсилана приведены в размерности кг/час (кг/опер.)

и являются среднегодовыми балансами, обосновывающими расходные нормы по сырью и отходам производства.

Разработаны принципиальные технологические схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая схему автоматического управления процессом. Технологические решения, заложенные в разработанные технологические схемы, позволяют вести процесс с получением продуктов требуемого качества в условиях колебания входных параметров поступающего потока (состав и количество) в широких пределах.

Результаты работы, полученные в ходе подготовки представленной на защиту диссертации, легли в основу «Исходных данных на проектирование производства метилхлорсиланов мощностью 40 000 тонн в год» и вошли в проектную документацию по созданию производства метилхлорсиланов в г. Казани (ОАО «КЗСК-Силикон»). На проектную документацию «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» получено Положительное Заключение Государственной Экспертизы № 692-13/ГГЭ-8208/03 от 22.08.2013 года, номер в Реестре 00-1-4-3201-13 (Приложение Г).

#### **Выводы по главе 4**

1. Описана процедура динамического моделирования технологических процессов, включающих рецикловые потоки и многоуровневые каскадные схемы регулирования.
2. На примере разработки схемы автоматического регулирования процесса разделения многокомпонентной смеси переменного состава с использованием моделирующей программы ChemCAD продемонстрирована эффективность применения динамического моделирования химико-технологических систем с помощью прикладных пакетов моделирующих программ.
3. Разработана компьютерная модель технологической схемы первичного разделения хлористого метила и метилхлорсиланов. Проведено динамическое моделирование и изучено влияние на технологические параметры способа регулирования колонны выделения метилхлорсиланов в условиях нестационарного входного потока.
4. Средствами пакета моделирующих программ разработана методика, с помощью которой можно с минимальными трудозатратами определить настройки классического ПИД-регулятора, в том числе использующегося в каскадной схеме регулирования. Значения  $PV$ ,  $T_i$  и  $T_d$ , найденные предлагаемым методом, обеспечивают удовлетворительное регулирование процесса и достаточны для разработки динамической компьютерной модели химико-технологической системы любого уровня сложности.
5. Показано, что при использовании многоуровневой каскадной схемы регулирования подачи греющего пара в испаритель колонны выделения метилхлорсиланов в условиях

непрерывного изменения концентрации хлористого метила в поступающей на разделение смеси в пределах от 40 до 65%, можно обеспечить стабильный выход товарного продукта, в котором содержание хлористого метила отклоняется не более чем  $\pm 2$  ppm от заданного значения. Температура контрольной тарелки отклоняется от заданного значения не более чем  $\pm 0,1$  градус.

6. Показано, что при использовании многоуровневой каскадной схемы регулирования подачи орошения на колонну абсорбции хлористого метила из абгазов синтеза в условиях, нестационарных по количеству поступающих на абсорбцию абгазов (гармонические колебания, резкое удвоение количества, резкие всплески расхода), можно обеспечить стабильное протекание процесса улавливания хлористого метила. Значимые колебания содержания хлористого метила в абгазах после колонны абсорбции отсутствуют.
7. Разработана промышленная технология первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. Результаты вошли в состав «Исходных Данных для проектирования производства метилхлорсиланов мощностью 40000 тонн в год», на основании которых разработан рабочий проект данного производства и ведётся строительство завода в г. Казани

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований решены важные научные задачи, касающиеся вопроса импортозамещения и восстановления сырьевой безопасности Российской Федерации в области производства кремнийорганических материалов.

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 по 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 № 692-13/ГГЭ-8208/03 от 22.08.2013 года, номер в Реестре 00-1-4-3201-13 (Приложение Г)

Поставленную цель, разработку промышленной технологической схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, можно считать достигнутой.

Таким образом, на защиту выносятся:

1. Промышленная технологическая схема первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая совокупность технологического оборудования и систем регулирования [77, 83, 84, 85].
2. Динамическая компьютерная модель схемы первичного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, включая совокупность оборудования, технологических потоков, ПИД-регуляторов и схемы управления технологическим процессом [84, 87].
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 [88].
4. Комплекс методов прогнозирования температурных зависимостей теплофизических свойств кремнийорганических соединений при отсутствии экспериментальных данных [26, 48, 54, 67, 68, 71, 72, 89].

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Preparation of organosilicon halides / Rochow E.G. – pat. USA 2380995; application 26.09.1941 No. 412459; patented 07.08.1945
2. Рохов Е.Д. Мир кремния: пер. с англ. – М. : Химия. – 1990. – 152 с.- пер. изд: ФРГ.– 1987.-ISBN 5-7245-0414-6
3. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров : Учебник для вузов. М.: Химия. – 1998. – 528 с.
4. Молоканов Ю.К., Кораблина Т.П, Клейновская М.А., Щелкунова М.А. Разделение смесей кремнийорганических соединений. – М.: Химия. – 1974. – 296 с.
5. Ермакова А., Морозова Н.Г. Адсорбционный метод выделения метилхлорсиланов и непрореагировавшего хлористого метила в процессе прямого синтеза // Журнал Прикладной Химии. – 1964 г.– Т. 37. – № 4. – С.922-925
6. Verfahren zur Entfernung von Ghormethan aus den Reaktorabgasen der Methylchlorsilansynthese : Pat. 127543 ГДР; заявл. 27.06.1975 № 186916; опубл. 28.09.1977
7. URL: [http://www.sustain-ed.org/pages/waste/dow\\_mec1\\_detail.html](http://www.sustain-ed.org/pages/waste/dow_mec1_detail.html) (дата обращения 07.05.2015)
8. Kanner B., Lewis K.M. Commercial production of silanes by direct synthesis / Catalyzed Direct Reaction of Silicon. – Amsterdam.: ELSEVIER. – 1993. – P.1-66
9. Wet-dusting and high-boiling-point separation technology for organic silane chloride synthesized gas :patent CN 1438226 A; заявл. 07.01.2003 ; опубл. 27.08.2003
10. Method for separating methyl chlorosilane and methyl chloride by technique of increasing and reducing pressure : patent CN 101148394 A; заявл. 21.09.2006 ; опубл. 26.03.2008
11. Energy-conserving process for washing and dedusting by methyl monomer synthesis gas :patent CN101337974 A; заявл. 08.08.2008 ; опубл. 07.01.2009
12. Method for refining and reclaiming chloromethane from organic silicon production process :patent CN101870709 A; заявл. 25.06.2010 ; опубл. 26.10.2010
13. Способ выделения метилхлорида из парогазовой смеси продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов : авторское свидетельство СССР 1502557 А1; Заявка № 4297414/23-04; заявл. 02.07.1987; опубл. 23.08.1989, Бюл. № 31
14. Daniel R. Stull//Industrial and Engineering chemistry, 1947, vol.39, No.4, p.540-550
15. Расчет теплоты образования газообразных кремнийорганических мономеров // обзорная информация НИИТЭХИМ, сер. Элементоорганические соединения и их применение. - Москва. - 1979. – 14 стр

16. Генчель В.Г., Голосова Р.М., Кострюков В.Н., Мосин А.М., Саморуков О.П., Скороходов И.И. // Термические свойства кремнийорганических соединений.- НИИТЭХИМ, Москва. - 1973. – 168 стр
17. Алексеев П.Г., Арутюнов Б.А., Поварин П.И. Теплофизические свойства кремнийорганических соединений: Справочник.– М.: Энергоатомиздат. – 1993. – 240 с.
18. Мосин А.М., Генчель В.Г. Термодинамические свойства кремнийорганических мономеров : Обз. инф. сер. «Элементоорганические соединения и их применение». – М. : НИИТЭХИМ. – 1987. – 56 с.
19. Лельчук С.Л., Тубянская В.С. // Физико-химические свойства некоторых кремнийорганических соединений. ГХИ. – М., 1961 г., 39 стр
20. Филиппов Г.Г., Ерлыкина М.Е., Милованова Е.Б, Горбунов А.И. // Давление насыщенного пара кремнийорганических мономеров.- НИИТЭХИМ, Москва. - 1981. – 20 стр
21. ChemCAD (Chemstation Inc.) Software V6. URL: <http://www.chemstations.com/Products/> (дата обращения 07.05.2015)
22. Makoto Kumada, Masaaki Yamaguchi, Yoshihiro Yamamoto, et al. Synthesis of some methyl disilanes containing functional groups // J. Org. Chem. – 1956. – V. 21. – N. 11. – P. 1264-1268
23. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – 3-е изд. перераб. и доп. – Л. : Химия. – 1982. – 592 с.
24. Морачевский А.Г. , Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений: Справочник. – Л.: Химия. – 1996. – 312 с.
25. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчёт физико-химических свойств жидкостей: Справочник. – Л.: Химия. – 1976. – 112 с.
26. 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. – № 4. – 2015. – С. 43-55
27. URL: [http://iom.invensys.com/EN/pdfLibrary/Datasheet\\_SimSci\\_PROIComprehensiveProcessSimulation.pdf](http://iom.invensys.com/EN/pdfLibrary/Datasheet_SimSci_PROIComprehensiveProcessSimulation.pdf) (дата обращения 07.05.1025)
28. URL: [http://www.wonderware.ru/pdf/invensys/WW\\_ddatasheet\\_PRO\\_ru\\_1210 .pdf](http://www.wonderware.ru/pdf/invensys/WW_ddatasheet_PRO_ru_1210 .pdf) (дата обращения 07.05.1025)
29. URL: [www.aspentech.com/products/aspensONE/](http://www.aspentech.com/products/aspensONE/) (дата обращения 07.05.1025)
30. URL: <http://www.chemstations.com/> (дата обращения 07.05.1025)
31. Гартман Т.Н., Советин Ф.С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 11. – С. 117-120

32. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов : Учебное пособие для вузов / М. : ИКЦ «Академкнига». – 2006. – 416 с.
33. Платонов В.М., Монко Я.Д., Берго Б.Г. Расчеты нестационарных режимов ректификации на цифровой машине // Урал. Хим. пром. – 1961. – № 6
34. Денисенко В. ПИД-регуляторы: принципы построения и модификации. Часть 1 // Современные технологии автоматизации. – 2006. – № 4. – С.66-74
35. Денисенко В. ПИД-регуляторы: принципы построения и модификации. Часть 2 // Современные технологии автоматизации. – 2007. – № 1. – С.78-88
36. Методы классической и современной теории автоматического управления : Учебник в 5-ти тт.; 2-е изд., перераб. и доп. Т.1: Математические модели, динамические характеристики и анализ систем автоматического управления / под ред. Пупкова К.А, Егупова Н.Д. – М.: издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2004. – 656 с.
37. Поляк Б.Т, Щербаков П.С. Робастная устойчивость и управление / М.: Наука – 2002. – 303 с.
38. CC-DCOLUMN & CC-ReACS User's Guide Dynamic Process Simulation. – 255 с. URL: <http://www.chemstations.com/content/documents/Archive/CCDynamicManual56.pdf> (дата обращения 07.05.2015)
39. Ziegler J.G., Nichols N.B. Optimum settings for automatic controllers // Trans. ASME. 1942. Vol. 64. P. 759-768
40. Абрамов К.В. Методика определения коэффициентов ПИД-контроллера при моделировании автоматизированных систем управления ректификационной колонной с применением пакета ChemCAD // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». – 2011. – № 2. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2011/444> (дата обращения 07.05.2015)
41. Taylor Instrument Companies, Instructions for Transcope Controller. – Bull. IB404. – 1961
42. Chien K.L., Hrones J.A., Reswick J.B. On automatic control of generalized passive systems // Trans. ASME. 1952. Vol. 74. P. 175-185
43. Сидорова А.А., Малышенко А.М. Анализ эффективности алгоритмов автоматической настройки адаптивных промышленных ПИД-регуляторов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т.318. – № 5. – С. 110-115
44. Воронцов Е.Ю., Лисиенко В.Г., Пономарев Н.Н. Исследование методов настройки ПИД-регулятора на примере моделирования объекта второго порядка с запаздыванием // II Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве», Институт материаловедения и металлургии УрФУ, 28-29 марта 2013 г.
45. Бурцева Ю.С. Беспойсковый метод расчета настроек регуляторов на минимум квадратичного критерия // Диссертация к.т.н. МЭИ, Москва, 2014

46. Репин А.И., Сабанин В.Р., Смирнов М.И. Алгоритм оптимальной настройки реальных ПИД-регуляторов на заданный запас устойчивости // Автоматизация и ИТ в энергетике. – 2010. – № 4. – С. 7-12
47. Мазергут В.З., Вент Д.П., Кацер И.А. Инженерные методы выбора и расчёта оптимальных настроек промышленных регуляторов. – Новомосковск: НФ РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 1994. – 158 с.
48. 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. – С. 25-36
49. Сладков И.Б. // Журнал прикладной химии. – 2001. – т. 74. – вып. 11 – стр. 1748-1752
50. Соколова Т.Д., Голубков Ю.В., Нисельсон Л.А. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М., Изд-во стандартов, 1972, вып. 5, стр. 133-138
51. Сладков И.Б. // Журнал прикладной химии. – 1999. – т. 72, вып. 8 – стр. 1266-1272
52. Филиппов Г.Г., Ерлыкина М.Е., Милованова Е.Б., Горбунов А.И. // Журнал физической химии. – 1985. – т. 59, № 9 – стр. 2328-2331
53. Hshieh Fu-Yu, Hirsch David B., Beeson Harold D. Predicted heats of combustion of some important organosilicon intermediates // Fire and Materials. – 2003. –v. 27. – N. 1. – p. 41-49
54. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. / Расчет стандартной теплоты образования высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов. // Энциклопедия инженера-химика, 2015. – № 3, – стр. 2-7
55. Allendorf Mark D., Melius Carl F. Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – P. 720-728
56. Thiel, Walter; Voityuk, Alexander A. Extension of MNDO to d orbitals: parameters and results for silicon // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1994. – V. 313. – P. 141-154
57. Воронков М.Г., Ключников В.А. // Докл. АН СССР. 1988. т. 303. вып.1. с. 128-131
58. Мосин А.М., Шаулов Ю.Х. // Журн. физ. хим. 1975. т. 46. № 7. с. 1838-1840
59. Канович М.М., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Потерин В.М., Ключников В.А. // Журн. физ. хим. 1982. т. 56. № 7. с. 1766-1769
60. Н.Е. О'Neal, N.A. Ring // Inorg. Chem. 1966. v. 5, p. 435
61. Мосин А.М. // Журн. физ. хим. 1976. т. 50. № 5. с. 866-869
62. Мосин А.М. Расчет теплоты образования газообразных кремнийорганических мономеров / М.:НИИТЭХИМ, сер. Элементоорганические соединения и их применение. 1979. 14 с.
63. G. Dittmer, U. Miemann // Philips Journal of Research. 1982. V. 37. p. 1-30
64. Thomas N. Bell, Kathryn A. Perkins, Peter G. Perkins // J. Phys. Chem. 1982. v. 86. p. 3922-3925

65. Hui Liu, Jun Tan, Ping Sun, Jie Chen, Yanbo Zeng, Hongxia Ma, Jie Zhu // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2011. – V. 973. – P. 76-77
66. Нисельсон Л.А., Соколова Т.Д., Голубков Ю.В. // *Теплофизические свойства веществ и материалов*. – М.:Изд-во стандартов. – 1972. – вып. 5. – с. 128-132
67. 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: 10.07.2015)
68. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. Расчет вязкости пара метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных // *Энциклопедия инженера-химика*. – 2014. – № 12. – с. 28-31
69. Кочубей В.Ф., Чурик Д.П., Сенюта Т.Б., Мамаев О.Г // *Украинский Химический Журнал*. – 1986. – т. 52. – № 10. – с. 1046-1047
70. Andrade E.N. // *Nature*. – 1930. – V. 125. – P.309
71. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. Расчет вязкости жидкости при отсутствии экспериментальных данных // *Энциклопедия инженера-химика*. – 2013. – № 10. – С. 23-32
72. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М. Расчет теплопроводности жидкости и пара метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных. // *Энциклопедия инженера-химика*. – 2014. – № 11. – С. 33-38
73. Stiel L.I., Thodos G. The thermal conductivity of nonpolar substances in the dense gaseous and liquid regions// *AIChE Journal*. – 1964. – V. 10. – N.1 – P. 26-30
74. Allendorf Mark D., Melius Carl F. Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – P. 720-728
75. J. Joklik, M. Kraus, V. Bazant // *Collect.Czechosl. chem.. Communs*. – 1961. – V. 26. – P. 427
76. Дворецкий С.И., Королев В.Н., Нагорнов С.А., Таров В.П. Техника и технологии псевдооживления: гидродинамика и теплообмен с погруженными телами // Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 168 с.
77. Исходные Данные для проектирования производства метилхлорсиланов мощностью 40000 тонн в год. Книга 1. Синтез метилхлорсиланов. – с изм. и доп. – Москва: ФГУП ГНИИХТЭОС. – 2012 г. – 324 с.
78. ОНД-86. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий / Ленинград: Гидрометеиздат. – 1987. – 68 с.
79. Trandafir Rugină, Liviu Săcărescu. Isobaric vapor liquid equilibria for the binary systems dichloromethylsilane with chlorotrimethylsilane, dichlorodimethylsilane, trichloromethylsilane, or silicon tetrachloride // *J. Chem. Eng. Data*, 1992, V.37, N.2, p. 143-145

80. Trandafir Rugină, Liviu Săcărescu, Mariana Gaspar. Liquid-vapor equilibria for binary systems chlorotrimethylsilane(1)-trichloromethylsilane(2), tetrachlorosilane(1)-trichloromethylsilane(2), tetrachlorosilane(1)-chlorotrimethylsilane(2) // Revista de Chemie, 1988, V.39, N.10, p.869-871
81. Trandafir Rugină, Mariana Gaspar, Liviu Săcărescu. Liquid-vapor equilibrium for binary systems of dichlorodimethylsilane with trichloromethylsilane, chlorotrimethylsilane and silicon tetrachloride // Revista de Chemie, 1987, V.33, N.8, p.680-682
82. R. Taylor, R. Krishna. Multicomponent Mass Transfer // Willey, New York, 1993, 579 p.
83. Ендовин Ю.П., Перерва О.В., Левченко А.А., Чекрий Е.Н., Соколов Н.М., Поливанов А.Н., Стороженко П.А. / Способ очистки абгазов от хлористого метила : пат 2470697 Рос. Федерация. № 2011106119/04; заявл. 18.02.2011 ; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24, Бюл. № 36. 6 с.
84. 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
85. Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Чекрий Е.Н., Левченко А.А., Стороженко П.А., Поливанов А.Н. / Способ разделения смеси метилхлорсиланов и хлористого метила : пат. 2486193 Рос. Федерация. № 2012116581/04; заявл. 25.04.2012 ; опубл. 27.06.2013, Бюл. № 18. 10 с.
86. Положение об Исходных Данных для проектирования. Утверждено 30 января 2002 г. Введено в действие письмом Департамента промышленности и инновационной политики в химической промышленности Министерства Промышленности, науки и технологий Российской Федерации № 14-3/533 от 27.03.2002
87. 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)
88. 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
89. 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.

**Приложение А**

(справочное)

к Диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Перерва Олег Валентинович**

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

**Теплофизические свойства основных продуктов прямого синтеза  
метилхлорсиланов и хлорсиланов**

Компьютерное моделирование химико-технологических процессов с помощью специализированного программного обеспечения предусматривает использование теплофизических свойств веществ.

В Приложении А приведены теплофизические свойства низкокипящих кремнийорганических соединений, являющихся основными продуктами прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов. Данные приводятся на основании сведений, заложенных в программный моделирующий комплекс ChemCAD [1].

Общее примечание к таблицам свойств:

Дополнительные данные, не содержащиеся в базе данных первоисточника [1], выделены **жирным курсивом**. Причина внесения дополнительных данных оговаривается в каждом конкретном случае.

**Список таблиц**

- Таблица А.1. Низкокипящие продукты прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.2. Базовые свойства низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (молекулярная масса, температура кипения при н.у., температура плавления, плотность при 0 °С, критические параметры).
- Таблица А.3. Свойства низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (теплота образования идеального газа, параметр растворимости при 25 °С, ацентрический фактор, дипольный момент, поверхностное натяжение).
- Таблица А.4. Теплоёмкость идеального газа низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (полиномиальная зависимость)
- Таблица А.5. Теплоёмкость идеального газа низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (регрессия гиперболическими функциями)
- Таблица А.6. Теплоёмкость жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.7. Плотность жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.8. Теплота парообразования низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.9. Вязкость пара низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.10. Вязкость жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.11. Теплопроводность пара низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.12. Теплопроводность жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица А.13. Давление насыщенных паров низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Таблица А.1. Низкокипящие продукты прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Формула	Наименование
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	дихлорсилан
$\text{Me}_4\text{Si}$	тетраметилсилан
$\text{SiHCl}_3$	трихлорсилан
$\text{Me}_2\text{SiHCl}$	диметилхлорсилан
$\text{MeSiHCl}_2$	метилдихлорсилан
$\text{SiCl}_4$	тетрахлорсилан
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	триметилхлорсилан
$\text{MeSiCl}_3$	метилтрихлорсилан
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	диметилдихлорсилан

Таблица А.2. Базовые свойства низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (молекулярная масса, температура кипения при н.у., температура плавления, плотность при 0 °С, критические параметры).

Вещество	Молекулярная масса	Температура кипения при н.у., °С	Температура плавления, °С	Плотность при 0 °С, г/см <sup>3</sup>	Критические параметры		
					температура, К	давление, кПа	объём, м <sup>3</sup> /кмоль
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	101,007	8,30	-122,0	1,2180	449,00	4430	0,228
Me <sub>4</sub> Si	88,225	26,65	-99,08	0,6692	450,40	2814	0,357
SiHCl <sub>3</sub>	135,450	31,85	-128,2	1,3885	479,00	4170	0,268
Me <sub>2</sub> SiHCl	94,6161	35,50	-111,0	0,8920	472,00	3620	0,299
MeSiHCl <sub>2</sub>	115,034	41,55	-90,6	1,3161	483,00	3950	0,289
SiCl <sub>4</sub>	169,900	56,85	-68,85	1,5193	507,00	3590	0,326
Me <sub>3</sub> SiCl	108,643	57,60	-57,7	0,8865	497,75	3200	0,366
MeSiCl <sub>3</sub>	149,478	66,40	-77,8	1,3078	517,00	3530	0,340
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	129,061	70,20	-76,1	1,1013	520,35	3490	0,358

Таблица А.3. Свойства низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (теплота образования идеального газа, параметр растворимости при 25 °С, ацентрический фактор, дипольный момент, поверхностное натяжение).

Вещество	Теплота образования идеального газа, ккал/кмоль	Параметр растворимости при 25 °С, (дж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Ацентрический фактор	Дипольный момент, дебай	Поверхностное натяжение, н/м			
					интервал применимости, К		$\sigma(T) = A \cdot (1 - Tr)^B$ где $Tr = \frac{T}{T_{кр}}$	
					min	max	A	B
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-76547,49	16489,0 <b>15854,7 *</b>	0,1773	1,17	151,15	449	0,053418	1,1812
Me <sub>4</sub> Si	-55698,70	12602,0 <b>11574,9 *</b>	0,2240	0	174,07	450	0,047946	1,2573
SiHCl <sub>3</sub>	-118519,80	15080,8	0,2031	0,8600149	144,95	306	0,063205	1,3248
Me <sub>2</sub> SiHCl	-69886,10	14386,7	0,2526	1,280114	162,15	472	0,042853	1,1487
MeSiHCl <sub>2</sub>	-96015,77	15403,0	0,2758	1,909678	182,55	483	0,067488	1,3756
SiCl <sub>4</sub>	-158295,30	15342,3	0,2318	0	204,30	507	0,051627	1,1398
Me <sub>3</sub> SiCl	-84262,19	14654,8	0,2701	2,08056	215,45	497	0,047737	1,1147
MeSiCl <sub>3</sub>	-136571,70	15226,8	0,2634	1,909678	195,35	517	0,057880	1,2640
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	107074,00 <b>-112960,00 **</b>	15632,3	0,2675	1,888693	197,05	520	0,055057	1,2137

\* – Данные [1] по параметру растворимости отличаются от расчетных значений на +3% для SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и на +10% для Me<sub>4</sub>Si; для остальных соединений, представленных в [1], отличие < 0,1%. Дополнительно указаны **расчётные значения**, полученные в главе 2 Диссертации.

\*\* – Теплота образования идеального газа для диметилдихлорсилана, заложенная в базе данных [1] заметно отличается от большинства опубликованных экспериментальных и от расчётных значений. Дополнительно указаны **расчётные значения**, полученные в главе 2 Диссертации.

Таблица А.4. Теплоёмкость идеального газа низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (полиномиальная зависимость)

Вещество	Теплоёмкость идеального газа (полином), кал/моль·К					
	$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 + F \cdot T^5$					
	A	B	C	D	E	F
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5,29882	0,0387086	-2,29554e-005	-1,02161e-008	1,69217e-011	-5,12285e-015
Me <sub>4</sub> Si	19,47630	0,0256722	0,000142665	-2,29380e-007	1,40575e-010	-3,13892e-014
SiHCl <sub>3</sub>	4,98720	0,0709279	-0,000121264	1,12794e-007	-5,37137e-011	1,02060e-014
Me <sub>2</sub> SiHCl	4,53869	0,0759384	-5,24295e-005	2,25229e-008	-6,83047e-012	1,15440e-015
MeSiHCl <sub>2</sub>	9,25937	0,0516207	-3,30225e-005	-1,23914e-010	1,04895e-011	-3,57261e-015
SiCl <sub>4</sub>	5,70533	0,0996527	-0,000215506	2,36177e-007	-1,27533e-010	2,68770e-014
Me <sub>3</sub> SiCl	7,82826	0,1081820	-0,000108401	7,40616e-008	-2,87154e-011	4,53748e-015
MeSiCl <sub>3</sub> (*)	8,30092 <b>8,19697</b>	-0,0126561 <b>0,0785700</b>	0,000090318 <b>-0,000105737</b>	-1,23906e-007 <b>8,14826e-008</b>	7,26725e-011 <b>-3,03694e-011</b>	-1,58787e-014 <b>3,61150e-015</b>
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	8,84912	0,0790511	-7,07378e-005	3,98890e-008	-1,21006e-011	1,32820e-015

\* – Данные по теплоемкости идеального газа метилтрихлорсилана, приведенные в базе данных [1], кардинально отличаются от всех значений, как опубликованных в литературе, так и рассчитанных по аддитивной схеме. Дополнительно приведены **значения**, полученные на основе данных работы [2].

Таблица А.5. Теплоёмкость идеального газа низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов (регрессия гиперболическими функциями)

Вещество	Теплоемкость идеального газа, Дж/кмоль·К						
	интервал применимости, К		$C_p(T) = A + B \cdot \left( \frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right)^2 + D \cdot \left( \frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right)^2$				
	min	max	A	B	C	D	E
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	1500	38130	68200	1050,00	52210	-457,70
Me <sub>4</sub> Si	200	1500	116980	269700	1735,60	171350	764,45
SiHCl <sub>3</sub>	100	1500	45310	61670	909,00	58250	-392,50
Me <sub>2</sub> SiHCl	300	1500	74400	166000	1503,00	103000	686,00
MeSiHCl <sub>2</sub>	200	1500	72830	103070	1542,90	78110	668,94
SiCl <sub>4</sub>	100	1500	45200	62887	427,63	40191	202,32
Me <sub>3</sub> SiCl	250	1500	108010	207910	1680,9,00	140440	721,62
MeSiCl <sub>3</sub> (*)	300	1000	34090 <b>91956</b>	72460 <b>72848</b>	1723,00 <b>1300,00</b>	44800 <b>46575</b>	780,50 <b>700,00</b>
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	200	1500	86590	157940	1528,30	107860	650,80

\* – Данные по теплоемкости идеального газа метилтрихлорсилана, приведенные в базе данных [1], кардинально отличаются от всех значений, как опубликованных в литературе, так и рассчитанных по аддитивной схеме. Дополнительно приведены **значения**, полученные на основе данных работы [2].

Таблица А.6. Теплоёмкость жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Теплоемкость жидкости, Дж/кмоль·К						
	интервал применимости, К		$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4$				
	min	max	A	B	C	D	E
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	151,15	402,0	123700	-231,200	0,87000		
Me <sub>4</sub> Si	174,07	299,8	134640	132,270	0,20090		
SiHCl <sub>3</sub>	144,95	420,0	108200	-109,700	0,56560		
Me <sub>2</sub> SiHCl	243,15	308,6	89262	232,100			
MeSiHCl <sub>2</sub>	250,00	350,0	27030	413,000			
SiCl <sub>4</sub>	273,15	330,0	122420	58,000			
Me <sub>3</sub> SiCl	248,87	373,3	122080	-56,351	0,84629		
MeSiCl <sub>3</sub>	193,35	300,0	153310	-86,100	0,39934		
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	260,17	390,2	121530	-49,783	0,69056		

Таблица А.7. Плотность жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Плотность жидкости, кмоль/м <sup>3</sup>					
	интервал применимости, К		$\rho(T) = \frac{A}{B \left( 1 + \left( 1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)}$			
	min	max	A	B	C	D
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	151,15	449	1,18700	0,26888	449,00	0,28570
Me <sub>4</sub> Si	174,07	450	0,75570	0,26978	450,40	0,29380
SiHCl <sub>3</sub>	144,95	479	0,96040	0,25740	479,00	0,34900
Me <sub>2</sub> SiHCl	162,15	472	0,91364	0,27317	472,00	0,26019
MeSiHCl <sub>2</sub>	182,55	483	0,97608	0,28209	483,00	0,22529
SiCl <sub>4</sub>	204,30	507	0,80893	0,26466	507,00	0,27618
Me <sub>3</sub> SiCl	215,45	497	0,67284	0,24793	497,75	0,29726
MeSiCl <sub>3</sub>	195,35	517	0,76829	0,26111	517,00	0,27788
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	197,05	520	0,70142	0,25095	520,35	0,28758

Таблица А.8. Теплота парообразования низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Теплота парообразования, Дж/кмоль					
	интервал применимости, К		$\Delta H(T) = A \cdot (1 - Tr)^{B+C \cdot Tr + D \cdot Tr^2}$ где $Tr = \frac{T}{T_{кр}}$			
	min	max	A	B	C	D
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	151,15	449	3,6242e+007	0,36869		
Me <sub>4</sub> Si	174,07	450	3,7320e+007	0,39327		
SiHCl <sub>3</sub>	144,95	479	3,6130e+007	0,35060		
Me <sub>2</sub> SiHCl	162,15	472	3,2996e+007	0,26874		
MeSiHCl <sub>2</sub>	182,55	483	3,6756e+007	0,31266		
SiCl <sub>4</sub>	204,30	507	4,1562e+007	0,37946		
Me <sub>3</sub> SiCl	215,45	497	4,2152e+007	0,37886		
MeSiCl <sub>3</sub>	195,35	517	3,8200e+007	0,28700		
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	197,05	520	4,4540e+007	0,38499		

Таблица А.9. Вязкость пара низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Вязкость пара, Па·с					
	интервал применимости, К		$\eta(T) = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}}$			
	min	max	A	B	C	D
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	273	600	1,776e-006	0,48090	432,00	
Me <sub>4</sub> Si	174	1000	2,929e-006	0,38490	813,10	-21400
SiHCl <sub>3</sub>	305	500	15,88	-0,07640	2,666e+008	
Me <sub>2</sub> SiHCl	162	1000	2,7979e-006	0,40945	789,89	-25214
MeSiHCl <sub>2</sub>	182	1000	1,977e-007	0,74530	131,22	
SiCl <sub>4</sub>	204	1000	2,1294e-007	0,73906	120,66	
Me <sub>3</sub> SiCl	215	1000	1,9212e-007	0,72446	158,38	
MeSiCl <sub>3</sub>	195	1000	3,0991e-006	0,41620	859,89	-29524
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	197	1000	1,3609e-007	0,78134	113,82	

Таблица А.10. Вязкость жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Вязкость жидкости, Па·с						
	интервал применимости, К		$\eta(T) = e^{\left(\frac{A+B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right)}$				
	min	max	A	B	C	D	E
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	151,15	413,15	-5,04950	342,43	-0,78653	-2,5e-027	10
Me <sub>4</sub> Si (*)	<b>298,00</b>	<b>373,00</b>	<b>-3,07320</b> <b>-14,09784</b>	<b>746,818</b> <b>1137,82504</b>	<b>-1,35630</b> <b>0,35429</b>	<b>-34,9708e-053</b> <b>-3,3506e-027</b>	<b>19,4039</b> <b>10</b>
SiHCl <sub>3</sub>	265,65	333,65	-10,65100	782,00			
Me <sub>2</sub> SiHCl	200,00	308,85	-10,73100	760,59			
MeSiHCl <sub>2</sub>	275,00	314,70	-10,51700	745,32			
SiCl <sub>4</sub>	258,15	354,05	16,80000	-455,00	-4,03200		
Me <sub>3</sub> SiCl	260,00	330,75	-15,54800	1242,70	0,61116		
MeSiCl <sub>3</sub>	225,00	393,15	-7,01400	756,50	-0,56050		
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	260,00	343,35	2,63790	423,40	-2,06060		

\* – Данные по вязкости тетраметилсилана в базе данных [1] отсутствуют. Приведены два набора *расчётных значений*, полученных в главе 2 Диссертации.

Таблица А.11. Теплопроводность пара низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Теплопроводность пара, Вт/м·К					
	интервал применимости, К		$\lambda(T) = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}}$			
	min	max	A	B	C	D
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (*)	281,45 <b>280,00</b>	623 <b>1180</b>	415,16 <b>119,84913</b>	-1,54870 <b>-1,10750</b>	-1703,80 <b>-2477,897</b>	957220 <b>2560783,1</b>
Me <sub>4</sub> Si	299,80	1000	1,8993	-0,12800	3546,30	4,1022e+006
SiHCl <sub>3</sub>	305,00	1229	0,1823	-0,04290	1863,00	959000
Me <sub>2</sub> SiHCl	308,65	1000	0,00024387	0,88340	639,35	
MeSiHCl <sub>2</sub>	314,70	1000	0,00041077	0,75688	591,50	
SiCl <sub>4</sub>	330,00	650	-1,4542	-0,74979	-1002,80	
Me <sub>3</sub> SiCl	330,75	650	3,9852e-006	1,49080	468,59	-87079
MeSiCl <sub>3</sub>	339,55	1000	0,00048013	0,70370	628,09	
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	343,35	650	0,039911	0,50488	21258	

\* – Дополнительно приведены ранее не публиковавшиеся **данные** ФГУП «ГНИИХТЭОС»

Таблица А.12. Теплопроводность жидкости низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Теплопроводность жидкости, Вт/м·К						
	интервал применимости, К		$\lambda(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4$				
	min	max	A	B	C	D	E
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	151,15	413,15	0,31050	-0,00051350			
Me <sub>4</sub> Si	174,07	299,80	0,21626	-0,00034023			
SiHCl <sub>3</sub>	144,95	400,00	0,22401	-0,00033060			
Me <sub>2</sub> SiHCl	162,15	308,65	0,20789	-0,00030992			
MeSiHCl <sub>2</sub>	182,55	314,70	0,21956	-0,00032153			
SiCl <sub>4</sub>	283,15	329,96	0,13697	-0,00012600			
Me <sub>3</sub> SiCl	215,45	330,75	0,22340	-0,00032106			
MeSiCl <sub>3</sub>	195,35	339,55	0,24338	-0,00033250			
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	197,05	343,35	0,22138	-0,00030075			

Таблица А.13. Давление насыщенных паров низкокипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Давление насыщенных паров, Па							2
	интервал применимости, К		$P(T) = e^{\left( A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right)}$					
	min	max	A	B	C	D	E	
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	151,15	449,00	74,391	-4799,6	-8,2717	1,0508e-005		2
Me <sub>4</sub> Si	174,07	450,40	67,697	-4854,0	-7,1240	7,2260e-006		2
SiHCl <sub>3</sub>	144,95	479,00	42,504	-4149,6	-3,0393	1,3111e-017		6
Me <sub>2</sub> SiHCl	162,15	472,00	39,254	-4009,1	-2,5729	1,6562e-017		6
MeSiHCl <sub>2</sub>	182,55	483,00	79,788	-5420,0	-9,0702	1,1489e-005		2
SiCl <sub>4</sub>	204,30	507,00	70,402	-5505,6	-7,3965	6,3480e-006		2
Me <sub>3</sub> SiCl	215,45	497,75	83,653	-5991,0	-9,4829	9,0860e-006		2
MeSiCl <sub>3</sub>	195,35	517,00	51,205	-4773,2	-4,4776	4,0559e-006		2
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	197,05	520,35	91,050	-6235,6	-11,1740	0,011307		1

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. ChemCAD (Chemstation Inc.) Software V6. URL: <http://www.chemstations.com/Products/> (дата обращения 07.05.2015)
2. Мосин А.М., Генчель В.Г. Термодинамические свойства кремнийорганических мономеров. – Москва: НИИТЭХИМ. – 1987. – 56 с.

**Приложение Б**

(справочное)

к Диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Перерва Олег Валентинович**

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

**Теплофизические свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (экспериментальные данные)**

Компьютерное моделирование химико-технологических процессов с помощью специализированного программного обеспечения предусматривает использование теплофизических свойств веществ. Для ряда соединений (высококипящих продуктов, Таблица Б.1), образующихся из металлического кремния в ходе протекания реакций синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов, в имеющихся базах данных табличные значения по температурной зависимости свойств отсутствуют. Литературные данные (как экспериментальные, так и результаты расчёта известными способами прогнозирования) по свойствам этих веществ весьма ограничены и, достаточно часто, источники, где эти данные опубликованы, не являются легкодоступными.

В Приложении Б приводятся свойства высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов (и хлорсиланов), опубликованные в доступной литературе.

Основная особенность опубликованных экспериментальных данных – не известная точность. Это связано с тем, что для рассматриваемых веществ не были известны (не были опубликованы) чистота и примесный состав.

Базовыми свойствами, без которых не возможно проведение химико-технологических расчётов, являются температура кипения и плотность. В Таблице Б.2 приведены опубликованные литературные данные по температуре кипения вещества, относительной плотности. Так же указано значение коэффициента преломления (этот параметр не используется в химико-технологических расчётах, однако, он может представлять определённую ценность при идентификации индивидуальных соединений).

Для температур кипения, если они получены при давлении, отличающемся от 760 мм рт. ст., давление (в мм рт. ст.) указано надстрочным индексом.

Для относительной плотности указаны температура жидкости (надстрочный индекс) и температура воды (подстрочный индекс).

Температуры плавления (Таблица Б.3) определялись экспериментально только для небольшого числа рассматриваемых соединений.

Теплоты образования идеального газа для высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов представлены в крайне ограниченном объеме (Таблица Б.4).

Таблица Б.1. Высококипящие продукты прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Формула	Наименование	Сокращённое обозначение
<b>силаны</b>		
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiClMe}_2$	пентаметилхлордисилан	$\text{M}_3\text{M}_2$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,1,2-тетраметил-2,2-дихлордисилан	$\text{M}_3\text{M}$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$	симм-тетраметилдихлордисилан	$\text{M}_2\text{M}_2$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,2-триметил-1,2,2-трихлордисилан	$\text{M}_2\text{M}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	симм-диметилтетрахлордисилан	$\text{MM}$
$(\text{SiCl}_3)_2$	гексахлордисилан	ГХДС
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	октахлортрисилан	ОХТС
<b>дисилоксаны</b>		
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiClMe}_2$	симм-тетраметилдихлордисилоксан	$\text{M}_2\text{O}\text{M}_2$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,3,3-трихлор-1,1,3-триметилдисилоксан	$\text{M}_2\text{O}\text{M}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	симм-диметилтетрахлордисилоксан	$\text{MoM}$
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$	гексахлордисилоксан	ГХДСО
<b>бис-силилметаны</b>		
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	1,1,1,3,3-пентаметил-3-хлор-1,3-силапропан	$\text{M}_3^*\text{M}_2$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,1,3,3-тетраметил-3,3-дихлор-1,3-силапропан	$\text{M}_3^*\text{M}$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	1,1,3,3-тетраметил-1,3-дихлор-1,3-силапропан	$\text{M}_2^*\text{M}_2$
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,3-триметил-1,3,3-трихлор-1,3-силапропан	$\text{M}_2^*\text{M}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,3-диметил-1,1,3,3-тетрахлор-1,3-силапропан	$\text{M}^*\text{M}$

Таблица Б.2. Температуры кипения, относительная плотность и коэффициент преломления высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Формула	Сокращённое обозначение	Температура кипения, °C	Относительная плотность	$n_D^{20}$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiClMe}_2$	$\text{M}_3\text{M}_2$	133÷135 [1] 134÷135 [2] (*) 135,5÷137 [2] (*) 136÷137 [3]	0,8684 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [2] (*) 0,8680 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [2] (*) 0,8537 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [3]	1,4429 [1] 1,4430 [2] 1,4336 [3]
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$	ГХДСО	137 [4] 135,2 [5] 135,2 [6] 135,6 [7] 50÷53 <sup>50</sup> [8] 134,85 [9] 137÷138 [10] 137 [11]	1,5580 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [11]	1,4238 [11]
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiClMe}_2$	$\text{M}_2\text{O}\text{M}_2$	137÷139 [12] 135,5 [13] 136÷139 [14] 32÷50 <sup>10</sup> [15] 138 [16] 40 <sup>20</sup> [16] 133,0 <sup>750</sup> [17] 139,0 <sup>739</sup> [18]	1,0507 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [19] 1,0303 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [15] 1,0380 <sup>20</sup> [16] 1,0387 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [17] 1,0384 <sup>25</sup> [18]	1,4094 [19] 1,4103 [15] 1,4045 [17] 1,405 <sup>25</sup> [18]
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{MoM}$	141 <sup>750</sup> [13] 143,0 <sup>757</sup> [18]	1,3021 <sub>20</sub> <sup>20</sup> [13] 1,3021 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [18]	
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{M}_3\text{M}$	146 [20] 141÷142 [21]	1,0014 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [20]	1,4530 [20]
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{M}_2\text{M}$	46 <sup>18</sup> [22] 144÷146 [23] 154,5÷156,8 [24]		1,4541 [37]
$(\text{SiCl}_3)_2$	ГХДС	149 [25] 145÷147 [26] 145÷146 [27] 139 [7] 90 <sup>125</sup> [4] 145,5 [9] 144÷144,5 [28]	1,5624 <sub>4</sub> <sup>15</sup> [29] 1,5630 <sub>4</sub> <sup>14,5</sup> [29] 1,5624 <sub>4</sub> <sup>15</sup> [28]	1,4101 [27] 1,4748 <sup>18</sup> [28] 1,4775 <sup>14,5</sup> [28]
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$	$\text{M}_2\text{M}_2$	63÷64 <sup>48</sup> [1] 148 [2] (*) 146,5÷148 [2] (*) 148÷149 [21]	1,0103 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [2] (*) 1,0104 <sup>20</sup> [2] (*)	1,4545 [1] 1,4545 [2] (*) 1,4565 [2] (*)
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{M}_2\text{O}\text{M}$	151 <sup>750</sup> [13] 142,0 <sup>739</sup> [18]	1,1804 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [13] 1,1624 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [18]	1,411 <sup>25</sup> [18]

Формула	Сокращённое обозначение	Температура кипения, °C	Относительная плотность	$n_D^{20}$
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	MM	155,5 [30] 152÷153 [23] 158 [18]	1,235 <sub>4</sub> <sup>25</sup> [18]	1,467 <sup>25</sup> [18]
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	$\text{M}_3*\text{M}_2$	155,6 <sup>750</sup> [31] 154÷155 [32] 153 [33] 154÷155 [34] 154,5 <sup>740</sup> [35] 154÷155 [36] 150÷160 [37] 57÷58 <sup>24</sup> [38] 88÷89 <sup>95</sup> [39]	0,8911 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [32] 0,8846 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [33] 0,8846 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [34] 0,8662 <sub>4</sub> <sup>25</sup> [35] 0,8911 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [36]	1,4322 [33] 1,4320 [34] 1,4340 [36] 1,4296 [37] 1,4315 [39]
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{M}_3*\text{M}$	156,2 <sup>750</sup> [31] 164 [34] 59÷60 <sup>18,5</sup> [40] 163 <sup>742</sup> [44]	1,00 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [34] 0,992 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [40] 0,9946 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [44]	1,4400 [34] 1,4390 [40] 1,4400 [44]
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	$\text{M}_2*\text{M}_2$	169,2 <sup>750</sup> [31] 177÷178 [32] 58 <sup>10</sup> [33] 95÷96 <sup>50</sup> [45] 174÷176 [34] 175÷178 [46] 177÷178 [36] 174,5-175,8 [47] (*) 175,3-177,0 [47] (*) 56÷58 <sup>11</sup> [1]	1,0176 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [32] 1,013 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [33] 1,016 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [45] 1,025 <sup>20</sup> [34] 1,016 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [46] 1,0176 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [36]	1,4483 [33] 1,4485 [34] 1,4475 [46] 1,4478 [36] 1,4480 [45] 1,4490 [1]
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{M}_2*\text{M}$	159 <sup>750</sup> [31] 184÷186 [48] 186 [34] 189÷192 [18] 186 [49]	1,4121 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [48] 1,16 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [34] 1,288 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [18] 1,16 <sub>4</sub> <sup>25</sup> [49]	1,4602 [48] 1,4630 [34] 1,4659 [18]
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{M}*\text{M}$	166,3 <sup>750</sup> [31] 192 [50] 189÷191 [34] 187 <sup>734</sup> [18]	1,281 <sub>4</sub> <sup>25</sup> [18] 1,288 <sup>25</sup> [50] 1,30 <sub>4</sub> <sup>20</sup> [34]	1,4659 [34] 1,462 <sup>25</sup> [18]
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	OXTC	215 [25] 211,4 [7] 112÷113 <sup>24</sup> [4] 92÷95 <sup>11</sup> [4] 212,85 [9] 210÷213 [28]	1,61 <sub>4</sub> <sup>14,5</sup> [29] 1,61 <sub>4</sub> <sup>15</sup> [28]	1,5135 <sup>14,5</sup> [28]

Примечание.

(\*) Определено для одного и того же вещества, полученного разными методами.

Таблица Б.3. Температуры плавления высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Название вещества	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Источник
$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	-35	[4]
	-33,1	[7]
	-33	[10]
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiClMe}_2$	-37	[4, 16]
$\text{MeCl}_2\text{Si-O-SiCl}_2\text{Me}$	-22	[13]
$(\text{SiCl}_3)_2$	-1÷0	[4]
	-1,5	[51]
	-1,2	[7]
	+2,5	[9]
	-3	[28]
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiCl}_2\text{Me}$	-29	[13]
$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	2,4	[52]
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	-67,15	[9]

Таблица Б.4. Теплоты образования идеального газа высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Название вещества	Теплота образования, ккал/моль	Источник
$(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$	-194,2±4,7	[53]
$(\text{SiCl}_3)_2$	-232,9	[54]
	-243,5	[54]
	-275,86	[55]
	-228,7	[56]
	-240,0	[57]
	-236,0	[58]
	-238,0	[53]
$\text{MeSiCl}_2\text{-MeSiCl}_2$	-194,09	[56]
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	-386,93	[55]

Для ряда соединений, а именно:

- пентаметилхлордисилан /  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiClMe}_2$
- 1,1,1,2-тетраметил-2,2-дихлордисилан /  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$
- симм-тетраметилдихлордисилан /  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$
- 1,1,2-триметил-1,2,2-трихлордисилан /  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiCl}_2\text{Me}$
- 1,3,3-трихлор-1,1,3-триметилдисилоксан /  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$
- симм-диметилтетрахлордисилоксан /  $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$
- 1,1,1,3,3-пентаметил-3-хлор-1,3-силапропан /  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$
- 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дихлор-1,3-силапропан /  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$
- 1,1,3-триметил-1,3,3-трихлор-1,3-силапропан /  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$
- 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрахлор-1,3-силапропан /  $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$

дополнительные данные, кроме приведённых в Таблицах Б.2, Б.3 и Б.4, отсутствуют. Для прочих веществ выборочно определялись и другие теплофизические свойства.

#### симм-диметилтетрахлордисилан / $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$

название вещества	уравнение Антуана, $\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$				расчет $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (760 мм.рт.ст.)
	литературные данные				
	A	B	C	источник	
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	8,0709	2214,7	273,15	[52]	153,6

Температурная зависимость давления паров  $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  [52]:

давление, мм.рт.ст.	5	8,35	14,8	20,9	33,9	45,3	71,5	99,1	131,1	149,1
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	27,7	36,5	48,1	54,8	65,5	71,7	83,1	91,1	98,6	102,8

гексахлордисилан / (SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

название вещества	уравнение Антуана, $\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$ литературные данные				расчет t <sub>кип</sub> , °C (760 мм.рт.ст.)
	A	B	C	источник	
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,704	2037,0	273,15	[25, 9]	149,18

Температурная зависимость давления паров (SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [28]:

давление, мм.рт.ст.	12	12,5	13	14	17	19	20	22	27	31	41	50	53	90	95
t <sub>кип</sub> , °C	40	43	46	47	48,5	49	50	53,5	56	60	61	65	66	80	81
давление, мм.рт.ст.	105	110	119	122	126	130	135	140	150	181	195	200	222	760	
t <sub>кип</sub> , °C	84	86	89	90	91	92	93	94	95	98	101	102	103,5	144÷144,5	

Данные, опубликованные в работе [7]:

давление, мм.рт.ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	27,4	38,8	51,5	65,3	73,9	85,4	102,2	120,6

В работе [59] на эбулиометре собственной конструкции была определена температурная зависимость давления паров (SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

давление, мм.рт.ст.	12	18	32	40	45	58	58	70	82	84	96
T <sub>кип</sub> , К	307,2	317,7	329,1	333	336,4	342,4	342,4	347,2	354,1	351	355,3
давление, мм.рт.ст.	107	112	119	134	135	177	178	204	210	240	246
T <sub>кип</sub> , К	357,7	358,8	360,3	363,7	363,7	371,2	371,4	375,2	376,2	379,8	380,7
давление, мм.рт.ст.	264	281	294	313	324	348	374	385	399	422	447
T <sub>кип</sub> , К	383,9	384,7	386,2	388,4	389,4	391,7	393,8	394,8	396,3	397,4	400,2
давление, мм.рт.ст.	458	501	514	556	571	610	640	742	744		
T <sub>кип</sub> , К	400,8	404,3	402,7	407,7	408,7	411,2	413,2	418,2	418,4		

В работе [25] для гексахлордисилана Cl<sub>3</sub>Si–SiCl<sub>3</sub> приводятся экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенных паров, поверхностному натяжению, плотности и вязкости жидкости. В работе отмечается термическая неустойчивость гексахлордисилана выше 170 °C.

t, °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	t, °C	$\eta$ , спз	t, °C	$\sigma$ , дин/см	t, °C	P, мм рт.ст.	t, °C	P, мм рт.ст.
16,2	1,5599	21,0	1,656	35,5	22,52	67,0	52,0	140,8	607,0
27,4	1,5422	25,0	1,543	46,0	21,59	76,5	79,5	142,0	638,0
39,9	1,5201	30,0	1,427	55,0	20,63	97,0	160,0	146,0	706,0
50,3	1,5040	39,7	1,279	65,0	19,82	100,6	192,5	148,7	751,5
62,9	1,4851	50,0	1,108	70,0	19,27	102,0	189,0	152,0	810,0
72,8	1,4679	60,0	0,999	81,0	18,35	113,0	272,0	156,0	900,0
83,4	1,4509	70,0	0,876	87,0	17,78	117,0	307,0	157,5	940,0
93,0	1,4342	80,4	0,805	101,0	16,53	119,5	337,0	159,2	980,0
110,5	1,403	90,0	0,718	110,5	15,73	125,0	383,0	162,3	1045,0
119,5	1,386	102,0	0,668	125,0	14,62	126,0	415,5	164,0	1090,0
136,0	1,357	115,0	0,575	138,0	13,62	130,0	441,0	164,4	1102,0
151,0	1,332	123,5	0,561	143,0	13,12	133,0	497,0	169,6	1224,0
160,0	1,312	133,0	0,504	159,5	11,85	136,0	532,0	173,3	1362,0
174,5	1,288	153,0	0,425	174,5	10,68				
		174,5	0,362						

На основании экспериментальных данных для гексахлордисилана  $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$  в работе [25] предложены следующие аналитические выражения для температурной зависимости плотности, вязкости и поверхностному натяжению жидкости.

$$\rho_{\text{жк}} = 1,582 - 1,425 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0,181 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 \quad \text{в г/см}^3, \text{ при } t \text{ от } 15 \text{ }^\circ\text{C} \text{ до } 170 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\log(\eta) = \frac{557,5}{T} - 1,677 \quad \text{в сантипуазах, при } t \text{ от } 20 \text{ }^\circ\text{C} \text{ до } 170 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\sigma = 25,5 - 0,087 \cdot t \quad \text{в дин/см, при } t \text{ от } 35 \text{ }^\circ\text{C} \text{ до } 170 \text{ }^\circ\text{C}$$

Энтальпия плавления  $(\text{SiCl}_3)_2$  определена как  $3,39 \pm 0,19$  ккал/моль [41]

Теплота испарения  $(\text{SiCl}_3)_2$  определена равной 36,42 кДж/моль [9]

Температурная зависимость плотности жидкости [9], г/см<sup>3</sup>:

$$\rho^* = a - b * T + c * T^2$$

название вещества	a	b*10 <sup>3</sup>	c*10 <sup>6</sup>	температурный интервал применимости, К
$(\text{SiCl}_3)_2$	1,836	0,437	-0,81	273÷390

октахлортрисилан /  $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$ 

название вещества	уравнение Антуана, $\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$				расчет $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (760 мм.рт.ст.)
	литературные данные				
	A	B	C	источник	
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	7,5312	2270,0	273,15	[25]	214,98

Температурная зависимость давления паров  $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$  [28]:

давление, мм.рт.ст.	17	22	24	30	47	53	60	65	69	72
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	106	110	113	124	126,5	129	133	134,5	135,5
давление, мм.рт.ст.	74	80	83	90	93	95	108	110	760	
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	137	139	141	143	144	145	147	149	210÷213	

Данные, опубликованные в работе [7]:

давление, мм.рт.ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	46,3	74,7	89,3	104,2	121,5	132	146	166,2	189,5

В работе [59] на эбулиометре собственной конструкции была определена температурная зависимость давления паров  $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$

давление, мм.рт.ст.	4	6	9	11	20	21	34	34	48	54	60
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	349,2	353,8	368,7	373,2	381,7	383,7	390,6	392,2	400,2	404	406,3
давление, мм.рт.ст.	73	84	98	115	136	159	176	199	224	246	272
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	412,1	416,3	421,6	427,6	433,6	439,6	443,3	448,3	452,6	456,1	459,8
давление, мм.рт.ст.	300	328	351	390	430	473	523	588	745		
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	463,6	466,3	467,9	471,1	475,2	478,6	482,7	486,7	493,6		

В работе [25] для октахлортрисилана  $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$  приводятся экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенных паров, поверхностному натяжению, плотности и вязкости жидкости. В работе отмечается термическая неустойчивость октахлортрисилана выше 250  $^\circ\text{C}$ .

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{спз}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{дин/см}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм.рт.ст.}$
19,7	1,6011	20,0	4,952	41,0	22,85	171,5	280
37,6	1,5755	31,0	3,962	41,5	21,87	185,0	380

t, °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	t, °C	$\eta$ , спз	t, °C	$\sigma$ , дин/см	t, °C	P, мм.рт.ст.
53,8	1,5514	40,5	3,358	61,0	20,80	194,0	467
71,2	1,5266	50,6	2,812	61,0	20,12	200,5	545
86,0	1,5048	61,2	2,396	64,0	20,52	208,0	642
103,0	1,478	70,8	2,073	81,0	18,41	210,5	686
104,0	1,475	81,0	1,819	87,0	18,86	217,0	792
118,5	1,457	90,6	1,606	94,5	17,38	223,0	899
119,5	1,454	97,0	1,531	102,0	17,66	229,0	1019
127,5	1,445	112,5	1,341	107,0	16,64	231,5	1083
135,0	1,431	122,0	1,146	114,5	15,79	237,0	1195
137,0	1,431	124,0	1,184	122,0	16,13	244,0	1361
143,5	1,420	133,5	1,090	133,5	15,22	245,0	1419
150,0	1,410	143,5	0,935	137,0	14,50	252,5	1630
166,5	1,383	164,5	0,764	143,5	14,56		
174,5	1,372	166,5	0,787	158,5	13,23		
189,0	1,350	181,0	0,661	168,0	12,84		
195,0	1,340	192,5	0,614	177,5	11,64		
203,0	1,329	201,0	0,562	187,0	11,51		
218,0	1,301	221,5	0,473	202,5	10,09		
241,0	1,261	231,0	0,458	207,5	10,21		
		240,0	0,413	221,5	8,99		
		250,0	0,389	226,0	8,76		
				240,0	7,17		

На основании экспериментальных данных для октахлортрисилана  $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$  в работе [25] предложены следующие аналитические выражения для температурной зависимости плотности, вязкости и поверхностному натяжению жидкости.

$$\rho_{\text{ж}} = 1,627 - 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0,592 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad \text{в г/см}^3, \text{ при } t \text{ от } 20 \text{ }^\circ\text{C до } 240 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\log(\eta) = \frac{721,3}{T} - 1,768 \quad \text{в сантипуазах, при } t \text{ от } 20 \text{ }^\circ\text{C до } 250 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\sigma = 24,9 - 0,073 \cdot t \quad \text{в дин/см, при } t \text{ от } 40 \text{ }^\circ\text{C до } 250 \text{ }^\circ\text{C}$$

Теплота испарения  $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$  определена равной 38,98 кДж/моль [9]

Температурная зависимость плотности жидкости [9], г/см<sup>3</sup>:

$$\rho^* = a - b * T + c * T^2$$

название вещества	a	b*10 <sup>3</sup>	c*10 <sup>6</sup>	температурный интервал применимости, К
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	1,954	1,037	-0,592	293÷513

симм-тетраметилдихлордисилоксан /  $\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiClMe}_2$ 

название вещества	уравнение Антуана, $\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$				расчет $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (760 мм.рт.ст.)
	литературные данные				
	A	B	C	источник	
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiClMe}_2$	6,97751	1410,62	207,33	[19]	137,0

Температурная зависимость давления паров  $\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiClMe}_2$  [19]:

давление, мм.рт.ст.	10,9	18,8	31,6	50,3	78,2	117,1	171,1	243,4	338,0	465,8	624,9
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130

Энтропия испарения рассчитана равной 22,4 кал/град\*моль [19]

Теплота испарения определена равной 9,2 ккал/моль [19]

гексахлордисилоксан /  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 

название вещества	уравнение Антуана, $\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$				расчет $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (760 мм.рт.ст.)
	литературные данные				
	A	B	C	источник	
$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	7,6511	1948,0	273,15	[6]	135,2
	8,2936	2197,4	273,15	[10]	132,8

Температурная зависимость давления паров  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  [10]:

давление, мм.рт.ст.	1,5	2	3	4,5	6	10	14,5	20	34
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30	40	50
давление, мм.рт.ст.	54	84	123	177	251	345	475	630	760
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	60	70	80	90	100	110	120	130	137

Для гексахлордисилоксана в работе [42] была проведена аппроксимация экспериментальных данных температурной зависимости (в градусах Кельвина) давления паров (в мм рт. ст.) из работы [10] с помощью уравнения, отличного от уравнения Антуана:

$$\log(P) = 6,2654 - \frac{2444,7}{T} + 1,75 \cdot \log(T) - 0,0048672 \cdot T$$

Данные, опубликованные в работе [7]:

давление, мм.рт.ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400
$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	-5	17,8	29,4	41,5	55,2	63,8	74,5	92,5	113,6

В работе [43] для гексахлордисилоксана ( $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ ) приводятся графические данные по температурной зависимости давления насыщенных паров. После оцифровки указанных на графике экспериментальных точек были получены следующие значения:

давление, мм.рт.ст.	9,5	19,0	31,2	48,8	66,9	115,3	163,6	253,5	350,8	504,4
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	28,3	36,6	47,7	58,0	68,4	80,0	88,8	99,5	109,7	120,8

В работе [5] для гексахлордисилоксана  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  приводятся экспериментальные данные по температурной зависимости плотности жидкости, плотности насыщенного пара и вязкости жидкости.

пар		жидкость				жидкость	
$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{сПз}$
170,0	0,019	0,0	1,5953	163,0	1,28	20,0	1,040
172,5	0,021	19,0	1,5614	188,5	1,22	32,6	0,905
176,0	0,021	29,0	1,5412	209,0	1,16	43,0	0,813
202,0	0,038	42,4	1,5165	225,0	1,12	53,7	0,726
224,0	0,052	54,8	1,4934	237,7	1,08	64,5	0,658
250,0	0,090	67,2	1,4695	257,5	1,01	74,0	0,609
275,0	0,14	79,0	1,4485	268,7	0,95	84,6	0,561
280,0	0,15	91,4	1,4225	284,3	0,84	95,2	0,513
281,3	0,17	115,7	1,378	290,4	0,82	110,0	0,467
293,0	0,22	136,7	1,333	303,7	0,57	130,0	0,405
294,0	0,23			304,5	0,55	150,0	0,354
304,2	0,38					175,0	0,301

На основании экспериментальных данных для гексахлордисилоксана  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  в работе [5] предложены следующие аналитические выражения для температурной зависимости плотности и вязкости жидкости:

$$\rho_{\text{ж}} = 1,5973 - 0,001912 \cdot t \quad \text{в г/см}^3, \text{ при } t \text{ от } 0 ^\circ\text{C} \text{ до } 137 ^\circ\text{C}$$

$$\log(\eta) = \frac{450,5}{T} - 1,515 \quad \text{в сантипуазах, при } t \text{ от } 20 ^\circ\text{C} \text{ до } 175 ^\circ\text{C}$$

название вещества	$T_{\text{крит}}, \text{K}$	$P_{\text{крит}}, \text{атм}$	$V_{\text{крит}}, \text{М}^3/\text{кмоль}$	$\Delta H_{\text{кип}}$
$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	578 [5]	23,2 [5]	0,56 [5]	39,77 кДж/моль [9]

В работе [42] был проведён расчет теплоты испарения  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  на основании температурной зависимости давления паров по предложенному ранее (в 1918 году) методу. Теплота испарения при температуре кипения 137 °С (по данным работы [10], как единственным актуальным данным на момент написания работы [42]) составила 8868 кал/моль.

Поверхностное натяжение  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  при нормальной температуре кипения в работе [5] указано как 11,2 дин/см.

### 1,1,1,3,-тетраметил-3,3-дихлор-1,3-силапропан / $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$

название вещества	уравнение Антуана, $\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$ литературные данные				расчет $t_{\text{кип}}, \text{°C}$ (760 мм.рт.ст.)
	A	B	C	источник	
$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	8,0073	2241,0	273,15	[34]	164,0

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Mitsuo Ishikawa, Makoto Kumada, Hideki Sakurai//J. of Organomet. Chem., 1970, vol.23, no.1, p.63-69
2. Makoto Kumada, Masaaki Yamaguchi, Yoshihiro Yamamoto, Jun-Ichi Nakajima, Kyo Shiina//J. of Org. Chem., 1956, vol.21, no.11, p.1264-1268
3. Alan D. Craig, Joseph V. Urenovitch, Alan G. MacDiarmid//J. of the Chem. Soc., 1962, no.2, p.548-553
4. Walter C. Schumb, Charles M. Saffer, Jr. // Journal of American Chemical Society, (1939), 61, p.363
5. Соколова Т.Д., Голубков Ю.В., Нисельсон Л.А. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М., Изд-во стандартов, 1972, вып. 5, стр. 133-138
6. Нисельсон С.А., Голубков Ю.В., Иванов А.А., Титов А.А.//ЖНХ, 1970, т.15, вып.11, стр. 3140-3144
7. Daniel R. Stull//Industrial and Engineering chemistry, 1947, vol.39, No.4, p.540-550
8. W.C. Schumb, A.J.Stevensr//J. of the Am. Chem. Soc., 1947, vol.69, no.3, p. 726
9. Морачевский А.Г. , Сладков И.Б. // Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Справочник. Л., «Химия», - 1996 г., 312 стр.
10. Alfred Stock, Carl Somieski, Robert Wintgen // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1917, 50, pp.1754-1764
11. Гольдин Г.С., Батурина Л.С., Новикова А.Н. // Журнал общей химии. – 1987. – т. 57, вып.1 – стр. 1574-1575
12. H.Manami, S. Nishizaki// J. Chem. Japan, Pure Chem, Sec., 1958, v.79, p. 60
13. Соколов Н.Н., Андрианов К.А. // Известия АН СССР, Сер. Химическая (1957) стр. 806-811
14. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М., Хань-Энь-Цзэ, Тихонов В.С.//ЖОХ, 1962, т. 32, №12, стр. 3951-3952
15. Жданов А.А., Андрианов К.А., Богданова А.А.//Известия АН СССР, 1961, №7, стр. 1261-1266
16. Winton Patnode, Donald F. Wilcock//J. of the Am. Chem. Soc., 1946, vol.68, no.3, p. 358-363
17. Patrick A.McCusker, Thomas Ostdick//J. of the Am. Chem. Soc., 1958, vol.80, no.5, p. 1103-1106
18. J.Čermak, J. Frank // Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 30(10), pp.3278-3284
19. Соколов В.Б., Карапетьянц М.Х., Румянцева Н.Д., Дроздов В.А.//ЖФХ, 1971, т. 45, №9, стр. 2353-2354
20. Makoto Kumada, Tadao Kondo,Koli Mimura, Mitsuo Ishikawa, Keiji Yamamoto, Shizuo Ikeda, Motohide Kondo//J. of Organomet. Chem., 1972, vol.43, no.2, p.293-305

21. Hengge Edwin, Bauer Günther, Brandstätter Ernst, Kollman Geogr//Monatsh. Chem., 1975, vol.106, no.4, p.887-892
22. Mitsuo Ishikawa, Makoto Kumada, //J. of Organomet. Chem., 1972, vol.42, no.2, p.325-332
23. Hideri Sakurai, Takao Watanabi, Makoto Kumada // Journal of Organometallic Chemistry, 1967, vol. 7, no. 2, p. P15
24. Мамору Kuriyagawa, Makoto Kumada // Pat. US 2,881,197
25. Нисельсон Л.А., Соколова Т.Д., Голубков Ю.В. // Теплофизические свойства веществ и материалов. (1972) 5, стр. 128-132
26. Hengge, Edwin; Abu Shaban, M. // Allgemeine und Praktische Chemie (1967), 18(12), 393-394
27. Петров А.Д., Никишин Г.И., Сметанкина Н.П.//ЖОХ, 1958, т.28, №8, стр.2085-2089
28. Martin G. // J. Chem. Soc., 1914, v. 105, p. 2836-2860
29. Artur Bygden // Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig). Abt. A (1915), 90, p.243
30. Glenn D. Cooper, Alfred R. Gilbert // Journal of American Chemical Society, (1960), 82(19), p.5042
31. Von G. Fritz, D. Ksinsik // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, (1963) 322, стр. 46-57
32. Наметкин Н.С., Гусельников Л.Е., Исламов Т.Х., Шишкина М.В., Вдовин В.М. // Доклады АН СССР (1967), 175(1) стр.136
33. Makoto Kumada, Jin-Ichi Narajama, Mitao Ishikawa, Yoshihiro Yamamoto // Journal of Organic Chemistry, (1958), vol. 23, no. 2, p.292
34. I. Hizawa, E. Nojimoto // Journal of Chemical Society, Japan. Industrial Chemistry Section, 1956, vol. 59, p.1359-1363
35. J.T. Goodwin // Patent US 2507518
36. Наметкин Н.С., Гусельников Л.Е., Исламов И.Х., Шишкина М.В., Вдовин В.М.//Доклады АН СССР, 1967, т. 175, № 1, стр.136-139
37. Robert West, Gerald A. Gornowicz//J. of Organomet. Chem., 1971, vol.28, no.1, p.25-35
38. H. Maki, Y. Muracami, I. Ikeda, S. Komori//J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem, Sect., 1968, vol.71, no.10, p.1679-1682
39. Devine Anthony M., Griffin Peter A., Haszeldine Robert N., Newlands Michael J., Tipping Anthony E.//J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, no.14, p. 1343-1439
40. Dietmar Seyferth, Eugene Rochow // J. of Org. Chem., 1955, vol.20, no.2, p.250-256
41. Курдюмов Г.М., Молочко В.А.//ЖНХ, 1972, т. 17, вып. 2, стр. 570-571
42. Robert Wintgen // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1919, 52, pp.724-731
43. Левитес Э.И., Гольдин Г.С., Оленина В.Ф., Салопаева Н.И. // ЖПХ, 1984, т. 57, № 1, с. 14
44. Goodwin J.T. // Patent US 2507520

45. Ben A. Bluestein // J. of the Am. Chem. Soc., 1948, vol.70, no.9, p. 3068-3071
46. Наметкин Н.С., Бабич Э.Д., Карельский В.Н., Вдовин В.М. // Доклады АН СССР, 1969, т. 189, № 2, стр.334-337
47. Robert O. Sauer, E.M. Hadsell // J. of the Am. Chem. Soc., 1948, vol.70, no.11, p. 3590-3596
48. Андреев Д.Н. // Известия АН СССР, отд. хим. наук, 1960 г., №2, стр. 237-243
49. Clark H.A. // Pat. US 2,507,517
50. Clark Harold A. // Patent US 2557942
51. Dubois, Claude; Devin, Claude // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques (1973), 276(12), p. 1017-1020
52. D. Reedy, G. Urry // Inorganic Chemistry (1967) 6(11), p. 2117-2119
53. Расчет теплоты образования газообразных кремнийорганических мономеров // обзорная информация НИИТЭХИМ, сер. Элементоорганические соединения и их применение. - Москва. - 1979. – 14 стр.
54. Mark D. Allendorf, Carl F. Melius // The Journal of Physical Chemistry (1993), 97, p. 720-728
55. G. Dittmer, U. Miemann // Philips Journal of Research (1982), 37, 1-30
56. Thomas N. Bell, Kathryn A. Perkins, Peter G. Perkins // The Journal of Physical Chemistry (1982), 86, p. 3922-3925
57. Walter Thiel, Alexander A. Voityuk // Journal of Molecular Structure (Theochem) (1994). 313, p. 141-154
58. Генчель В.Г., Голосова Р.М., Кострюков В.Н., Мосин А.М., Саморуков О.П., Скороходов И.И. // Термические свойства кремнийорганических соединений. - НИИТЭХИМ, Москва. - 1973. – 168 стр.
59. Калориметрическое определение теплот сгорания высших хлоридов кремния // Отчёт по научно-исследовательской работе, Львовский политехнический институт. - Львов. - 1982. – издание ВНТИЦентр, № 02840038570, маршр. карта 1651, 1987 г.

**Приложение В**

(обязательное)

к Диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Перерва Олег Валентинович**

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

**Теплофизические свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (расчётные зависимости)**

Компьютерное моделирование химико-технологических процессов с помощью специализированного программного обеспечения предусматривает использование теплофизических свойств веществ.

В Приложении В приведены теплофизические свойства высококипящих кремнийорганических соединений, являющихся основными продуктами прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

### Список таблиц

- Таблица В.1. Высококипящие продукты прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.2. Базовые свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (молекулярная масса, температура кипения при н.у., температура плавления, плотность при 0 °С, критические параметры).
- Таблица В.3. Свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (теплота образования идеального газа, параметр растворимости при 25 °С, ацентрический фактор, поверхностное натяжение).
- Таблица В.4. Теплоёмкость идеального газа высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (полиномиальная зависимость)
- Таблица В.5. Теплоёмкость идеального газа высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (регрессия гиперболическими функциями)
- Таблица В.6. Теплоёмкость жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.7. Плотность жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.8. Теплота парообразования высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.9. Вязкость пара высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.10. Вязкость жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.11. Теплопроводность пара высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.12. Теплопроводность жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.
- Таблица В.13. Давление насыщенных паров высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Таблица В.1. Высокоткипящие продукты прямого синтеза метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Формула	Наименование
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiClMe}_2$	пентаметилхлордисилан
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$	гексахлордисилоксан
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiClMe}_2$	симм-тетраметилдихлордисилоксан
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	симм-диметилтетрахлордисилоксан
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,1,2-тетраметил-2,2-дихлордисилан
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,2-триметил-1,2,2-трихлордисилан
$(\text{SiCl}_3)_2$	гексахлордисилан
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$	симм-тетраметилдихлордисилан
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,3,3-трихлор-1,1,3-триметилдисилоксан
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	симм-диметилтетрахлордисилан
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	1,1,1,3,3-пентаметил-3-хлор-1,3-силапропан
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,1,3,-тетраметил-3,3-дихлор-1,3-силапропан
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$	1,1,3,3-тетраметил-1,3-дихлор-1,3-силапропан
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,1,3-триметил-1,3,3-трихлор-1,3-силапропан
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$	1,3-диметил-1,1,3,3-тетрахлор-1,3-силапропан
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	октахлортрисилан

Таблица В.2. Базовые свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (молекулярная масса, температура кипения при н.у., температура плавления, плотность при 0 °С, критические параметры).

Вещество	Молекулярная масса	Температура кипения при н.у., °С	Температура плавления, °С	Плотность при 0 °С, г/см <sup>3</sup>	Критические параметры		
					температура, К	давление, кПа	объём, м <sup>3</sup> /кмоль
Me <sub>3</sub> Si-SiClMe <sub>2</sub>	166,79810	135,7		0,8822	573,7	20,55	582,9
Cl <sub>3</sub> Si-O-SiCl <sub>3</sub>	284,88840	136,73	-35	1,5922	578,0	23,20	560,4
Me <sub>2</sub> ClSi-O-SiClMe <sub>2</sub>	203,21568	137,0	-37	1,0618	573,4	21,05	587,2
MeCl <sub>2</sub> Si-O-SiCl <sub>2</sub> Me	244,05204	142,3	-22	1,3284	584,0	22,36	573,8
Me <sub>3</sub> Si-SiCl <sub>2</sub> Me	187,21628	143,7		1,0223	586,6	21,55	576,2
Me <sub>2</sub> ClSi-SiCl <sub>2</sub> Me	207,63446	146,1		1,1310	591,5	22,39	569,5
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	268,88900	148,36	-1,2	1,5814	599,8	24,10	549,4
Me <sub>2</sub> ClSi-SiClMe <sub>2</sub>	187,21628	147,9		1,0307	592,5	21,55	576,2
Me <sub>2</sub> ClSi-O-SiCl <sub>2</sub> Me	223,63386	147,3	-29	1,1956	589,4	21,77	580,5
MeCl <sub>2</sub> Si-SiCl <sub>2</sub> Me	228,05264	155,25	2,4	1,2663	606,1	23,08	562,8
Me <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiClMe <sub>2</sub>	180,82498	154,2		0,9027	594,4	20,71	633,7
Me <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	201,24316	163,4		1,0153	608,9	21,59	627,0
Me <sub>2</sub> ClSi-CH <sub>2</sub> -SiClMe <sub>2</sub>	201,24316	176,3		1,0369	626,8	21,59	627,0
Me <sub>2</sub> ClSi-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	221,66134	186,9		1,1840	643,3	22,32	620,3
MeCl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	242,07952	190,1		1,3141	649,6	22,93	613,6
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	367,88050	215,97	-67	1,6277	659,3	18,01	760,3

Таблица В.3. Свойства высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (теплота образования идеального газа, параметр растворимости при 25 °С, ацентрический фактор, поверхностное натяжение).

Вещество	Теплота образования идеального газа, ккал/кмоль	Параметр растворимости при 25°С, (Дж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Ацентрический фактор	Поверхностное натяжение, Н/м			
				интервал применимости, К		$\sigma(T) = A \cdot (1 - Tr)^B$ где $Tr = \frac{T}{T_{кр}}$	
				min	max	A	B
Me <sub>3</sub> Si-SiClMe <sub>2</sub>	-116360	14044,1	0,3988	250	488	0,04694	1,2222
Cl <sub>3</sub> Si-O-SiCl <sub>3</sub>	-357700	14751,0	0,4295	250	491	0,05187	1,2222
Me <sub>2</sub> ClSi-O-SiClMe <sub>2</sub>	-256220	14161,4	0,4309	250	487	0,04895	1,2222
MeCl <sub>2</sub> Si-O-SiCl <sub>2</sub> Me	-310460	14672,5	0,4289	250	496	0,05126	1,2222
Me <sub>3</sub> Si-SiCl <sub>2</sub> Me	-140690	14591,2	0,4063	250	499	0,04913	1,2222
Me <sub>2</sub> ClSi-SiCl <sub>2</sub> Me	-169770	14698,5	0,4108	250	503	0,05074	1,2222
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-238000	15376,8	0,4011	308	447	0,05128	1,1509
Me <sub>2</sub> ClSi-SiClMe <sub>2</sub>	-145440	14765,7	0,4064	250	504	0,04930	1,2222
Me <sub>2</sub> ClSi-O-SiCl <sub>2</sub> Me	-283340	14666,0	0,4309	250	501	0,05059	1,2222
MeCl <sub>2</sub> Si-SiCl <sub>2</sub> Me	-194090	15120,7	0,4113	250	515	0,05218	1,2222
Me <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiClMe <sub>2</sub>	-200860	14377,9	0,4488	250	505	0,04982	1,2222
Me <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	-228980	14752,7	0,4535	250	518	0,05184	1,2222
Me <sub>2</sub> ClSi-CH <sub>2</sub> -SiClMe <sub>2</sub>	-232780	15236,9	0,4543	250	533	0,05238	1,2222
Me <sub>2</sub> ClSi-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	-260900	15823,2	0,4558	250	547	0,05408	1,2222
MeCl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	-289020	16045,8	0,4536	250	552	0,05514	1,2222
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	-386930	15370,4	0,5637	314	499	0,04705	1,1908

Таблица В.4. Теплоёмкость идеального газа высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (полиномиальная зависимость)

Вещество	Теплоёмкость идеального газа (полином), кал/моль·К					
	$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 + F \cdot T^5$					
	A	B	C	D	E	F
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	23,83785	0,10655	-3,18082e-005	-4,31235e-009		
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	21,05719	0,08549	-1,02807e-004	4,29051e-008		
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	21,00980	0,12264	-7,17417e-005	1,69133e-008		
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	21,03350	0,10406	-8,72744e-005	2,99092e-008		
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	23,84970	0,09727	-3,95746e-005	2,18559e-009		
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	23,86155	0,08798	-4,73410e-005	8,68353e-009		
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23,89709	0,06011	-7,06400e-005	2,81774e-008		
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	23,84970	0,09727	-3,95746e-005	2,18559e-009		
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	21,02165	0,11335	-7,95081e-005	2,34113e-008		
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	23,87339	0,07869	-5,51073e-005	1,51815e-008		
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	24,72109	0,13160	-5,01095e-005	1,98157e-009		
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	24,73294	0,12231	-5,78759e-005	8,47951e-009		
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	24,73294	0,12231	-5,78759e-005	8,47951e-009		
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	24,74479	0,11302	-6,56422e-005	1,49775e-008		
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	24,75663	0,10373	-7,34086e-005	2,14754e-008		
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	35,26003	0,07492	-8,56537e-005	3,27786e-008		

Таблица В.5. Теплоёмкость идеального газа высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов (регрессия гиперболическими функциями)

Вещество	Теплоёмкость идеального газа, Дж/кмоль·К						
	интервал применимости, К		$C_p(T) = A + B \cdot \left( \frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right)^2 + D \cdot \left( \frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right)^2$				
	min	max	A	B	C	D	E
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	273	1000	160729,37	322114,11	1226,34	158492,04	527,81
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	273	900	146106,25	52339,68	1544,11	74037,27	685,85
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	273	1000	158812,53	285567,24	1223,75	156225,70	533,62
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	167568,34	172897,66	1694,42	131917,40	749,94
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	148726,47	288311,09	1407,02	187048,78	600,90
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	159273,14	200867,65	1297,90	112260,18	599,28
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	273	1000	141538,57	30021,38	1455,42	52214,24	697,37
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	273	1000	148726,47	288311,09	1407,02	187048,78	600,90
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	177221,64	212627,01	1589,22	152329,87	744,22
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	153009,47	146507,99	1326,81	94088,08	617,96
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	273	1000	181704,34	375840,23	1207,44	174576,48	506,53
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	170221,50	329170,90	1283,66	187173,22	553,89
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	273	1000	170221,50	329170,90	1283,66	187173,22	553,89
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	194674,00	256654,01	1642,18	171334,59	756,38
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	273	1000	174692,13	198369,78	1374,28	127491,78	634,05
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	273	900	199698,29	38151,03	1450,54	67049,02	700,64

Таблица В.6. Теплоёмкость жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Теплоёмкость жидкости, Дж/кмоль·К						
	интервал применимости, К		$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4$				
	min	max	A	B	C	D	E
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	273	520	7,7282e005	-6,1936e003	27,0782	-0,0500	3,4674e-005
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	273	520	7,5908e005	-6,1763e003	26,1619	-0,0484	3,3516e-005
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	273	520	7,8023e005	-6,2883e003	27,5287	-0,0510	3,5422e-005
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	273	525	7,3357e005	-5,7777e003	24,7443	-0,0454	3,1241e-005
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	273	530	7,2303e005	-5,5816e003	24,0008	-0,0437	2,9941e-005
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	273	535	7,0708e005	-5,4066e003	22,9646	-0,0417	2,8390e-005
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	273	540	6,7348e005	-5,1225e003	21,0672	-0,0380	2,5740e-005
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	273	535	7,0111e005	-5,3042e003	22,7233	-0,0412	2,8002e-005
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	273	530	7,1354e005	-5,4805e003	23,5772	-0,0430	2,9401e-005
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	273	545	6,5853e005	-4,8314e003	20,1171	-0,0360	2,4172e-005
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	273	535	7,2001e005	-5,2438e003	22,8899	-0,0414	2,8069e-005
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	273	550	6,7470e005	-4,6976e003	20,1609	-0,0360	2,4022e-005
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	273	565	6,2603e005	-4,0827e003	17,3689	-0,0304	1,9950e-005
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	273	580	5,8933e005	-3,6559e003	15,2371	-0,0263	1,6958e-005
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	273	585	5,7570e005	-3,5290e003	14,4721	-0,0248	1,5944e-005
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	273	595	6,5122e005	-3,7492e003	14,4549	-0,0244	1,5499e-005

Таблица В.7. Плотность жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Плотность жидкости, кмоль/м <sup>3</sup>					
	интервал применимости, К		$\rho(T) = \frac{A}{B \left( 1 + \left( \frac{T}{C} \right)^D \right)}$			
	min	max	A	B	C	D
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	250	568	0,459846	0,263395	573,7	0,286609
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	292	563	0,433799	0,248961	578,0	0,275878
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	250	568	0,452948	0,262765	573,4	0,288448
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	578	0,468701	0,262567	584,0	0,288439
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	580	0,471070	0,263151	586,6	0,287008
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	250	585	0,471260	0,263726	591,5	0,288689
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	289	447	0,645097	0,299084	599,8	0,304569
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	250	586	0,477574	0,264159	592,5	0,288771
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	583	0,464716	0,264064	589,4	0,290665
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	600	0,485158	0,265736	606,11	0,292405
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	588	0,435101	0,264509	594,4	0,293437
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	603	0,443519	0,266319	608,9	0,297418
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	620	0,457504	0,268471	626,8	0,301797
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	637	0,477347	0,270088	643,3	0,304831
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	643	0,486343	0,270729	649,6	0,305837
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	292	514	1,029690	0,435233	659,3	0,531414

Таблица В.8. Теплота парообразования высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Теплота парообразования, Дж/кмоль			
	интервал применимости, К		$\Delta H(Tr) = A \cdot (1 - Tr)^B$ где $Tr = \frac{T}{T_{кр}}$	
	min	max	A	B
$\text{Me}_3\text{Si-SiClMe}_2$	273	516	5,4077e+007	0,38422
$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	273	520	5,6314e+007	0,38849
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiClMe}_2$	273	516	5,5616e+007	0,38495
$\text{MeCl}_2\text{Si-O-SiCl}_2\text{Me}$	273	526	5,6921e+007	0,38933
$\text{Me}_3\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	273	528	5,5996e+007	0,38827
$\text{Me}_2\text{ClSi-SiCl}_2\text{Me}$	273	532	5,6729e+007	0,38892
$(\text{SiCl}_3)_2$	273	540	5,7034e+007	0,38875
$\text{Me}_2\text{ClSi-SiClMe}_2$	273	533	5,6594e+007	0,38873
$\text{Me}_2\text{ClSi-O-SiCl}_2\text{Me}$	273	530	5,7595e+007	0,38987
$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	273	545	5,8192e+007	0,38952
$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiClMe}_2$	273	535	5,9061e+007	0,39104
$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	273	548	6,0818e+007	0,39208
$\text{Me}_2\text{ClSi-CH}_2\text{-SiClMe}_2$	273	564	6,2661e+007	0,39222
$\text{Me}_2\text{ClSi-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	273	579	6,4434e+007	0,39272
$\text{MeCl}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{Me}$	273	585	6,4930e+007	0,39271
$(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2$	273	594	7,2501e+007	0,39805

Таблица В.9. Вязкость пара высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Вещество	Вязкость пара, Па·с					
	интервал применимости, К		$\eta(T) = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}}$			
	min	max	A	B	C	D
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	250	700	1,5896e-006	0,44569	659,10	-12370
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	250	700	6,4905e-008	0,88494	14,209	8688,1
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	250	700	5,3323e-008	0,88488	14,153	8545,0
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	9,2441e-007	0,53444	463,99	-9536,4
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	1,8123e-006	0,43673	679,33	-10665
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	5,4219e-008	0,88521	14,277	9121,6
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250	700	6,2738e-008	0,88546	14,245	9398,2
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	250	700	1,4834e-006	0,46008	621,08	-9948,7
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	5,5655e-008	0,88516	14,276	9052,8
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	5,6528e-008	0,88569	14,184	9613,2
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	700	1,5007e-006	0,44888	647,63	-9695,1
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	4,9281e-008	0,88581	14,145	9710,2
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	700	4,8397e-008	0,88671	13,746	10351
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	2,4698e-007	0,68167	228,96	717,46
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	1,4486e-007	0,75597	140,11	4464,1
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	250	700	5,5403e-008	0,88911	12,317	11606

Таблица В.10. Вязкость жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Вязкость жидкости, Па·с						
	интервал применимости, К		$\eta(T) = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right)}$				
	min	max	A	B	C	D	E
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	250	568 527,8	-12,13114 -19,84937	1220,25983 1563,81935	0,15418 1,30517	-6,2446e-065 -2,1449e-028	23,32913 10
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub> (*)	293,15	448,15	-17,1354	1321,54	1,0144	-3,54964e-028	10
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	250	567 527,5	-7,5131 -13,83953	927,70878 1203,44205	-0,48143 0,46554	-5,2124e-062 -2,1353e-028	22,26983 10
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	578 537,3	-5,78484 -11,90879	847,99027 1117,19194	-0,70186 0,21334	-5,7785e-062 -1,7844e-028	22,19135 10
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	580 539,7	-11,42772 -18,89929	1208,81244 1544,9742	0,06852 1,18048	-5,3326e-065 -1,7214e-028	23,27348 10
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	250	585 544,2	-10,5124 -17,92489	1167,64806 1502,53517	-0,04897 1,05334	-3,9376e-065 -1,5875e-028	23,29135 10
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (*)	294,15	447,65	-4,84833	965,136	-0,853486	-1,75743e-029	10
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	250	586 545,1	-11,461 -18,92056	1223,60309 1561,2527	0,07367 1,18258	-2,9773e-065 -1,5583e-028	23,3285 10
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	583 542,2	-6,54584 -12,88877	901,41578 1183,21889	-0,60398 0,34213	-1,5271e-062 -1,6261e-028	22,36705 10
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	600 557,6	-9,90805 -16,99807	1161,21712 1484,90309	-0,12054 0,93171	-4,6978e-065 -1,2478e-028	23,17601 10
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	588 546,8	-18,38426 -28,03908	1694,05521 2140,26023	1,03836 2,46812	-2,7583e-071 -1,5443e-028	25,49796 10

Наименование вещества	Вязкость жидкости, Па·с						
	интервал применимости, К		$\eta(T) = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right)}$				
	min	max	A	B	C	D	E
Me <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	250	602 560,2	-18,03088 -27,13507	1712,87454 2137,21467	0,99982 2,34583	-5,7445e-071 -1,2172e-028	25,28862 10
Me <sub>2</sub> ClSi-CH <sub>2</sub> -SiClMe <sub>2</sub>	250	620 576,7	-18,4073 -27,25176	1785,79292 2203,41349	1,05062 2,35496	-8,5903e-072 -9,1317e-029	25,47096 10
Me <sub>2</sub> ClSi-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	250	636 591,8	-17,98109 -26,38053	1804,41742 2204,80487	1,00111 2,23753	-8,6599e-072 -7,0676e-029	25,36838 10
MeCl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> Me	250	643 597,6	-17,31331 -25,43814	1778,60914 2166,89185	0,91853 2,11392	-2,3801e-071 -6,4256e-029	25,17462 10
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> (*)	293,15	523,15	-22,4037	2191,64	1,6912	-1,63531e-028	10

**Примечание:** (\*) коэффициенты уравнения температурной зависимости вязкости жидкости получены по экспериментальным данным

Таблица В.11. Теплопроводность пара высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Теплопроводность пара, Вт/м·К					
	интервал применимости, К		$\lambda(T) = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}}$			
	min	max	A	B	C	D
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	250	700	5,15768e+000	-4,89973e-001	-8,54340e+002	2,83135e+006
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	250	700	1,89120e-002	1,64345e-001	1,29836e+003	2,19721e+005
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	250	700	5,20482e+001	-1,52766e-001	2,05422e+005	1,46037e+008
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	2,59841e+000	-3,83873e-001	1,25374e+003	2,97862e+006
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	5,12134e+000	-4,92968e-001	-5,82574e+002	3,03008e+006
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	9,18884e+001	-3,04428e-001	1,27433e+005	1,35127e+008
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250	700	2,75985e-002	1,16266e-001	1,58990e+003	2,37559e+005
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	250	700	4,92230e+000	-4,83242e-001	-5,20671e+002	3,07675e+006
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	1,00991e+000	9,45376e-003	1,81040e+004	5,92711e+006
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	1,08327e+001	-1,14136e-001	1,02522e+005	3,76122e+007
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	700	3,62643e+000	-4,12278e-001	-4,72940e+002	2,97215e+006
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	2,71145e+001	-1,99657e-001	6,51173e+004	6,26947e+007
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	250	700	1,90030e+001	-1,64325e-001	6,26886e+004	5,29602e+007
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	2,66736e+000	-2,83624e-001	2,83947e+003	4,78948e+006
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	250	700	1,79371e+000	-1,85836e-001	7,20120e+003	5,21465e+006
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	250	700	2,55547e-003	3,81015e-001	7,36514e+002	6,83911e+004

Таблица В.12. Теплопроводность жидкости высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Теплопроводность жидкости, Вт/м·К						
	интервал применимости, К		$\lambda(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4$				
	min	max	A	B	C	D	E
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	229	488	1,75745e-001	-1,06195e-004	-2,24155e-007		
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	231	491	1,38965e-001	-8,33457e-005	-1,74616e-007		
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	229	487	1,71264e-001	-1,03542e-004	-2,18669e-007		
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	234	496	1,58589e-001	-9,41382e-005	-1,95201e-007		
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	235	499	1,74095e-001	-1,02885e-004	-2,12393e-007		
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	237	503	1,58894e-001	-9,31234e-005	-1,90649e-007		
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	240	510	1,41148e-001	-8,15785e-005	-1,64702e-007		
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	237	504	1,72683e-001	-1,01034e-004	-2,06494e-007		
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	236	501	1,65836e-001	-9,75382e-005	-2,00398e-007		
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	242	515	1,51814e-001	-8,68309e-005	-1,73484e-007		
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	238	505	1,83578e-001	-1,07065e-004	-2,18122e-007		
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	244	518	1,73572e-001	-9,88191e-005	-1,96528e-007		
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	251	533	1,81708e-001	-1,00497e-004	-1,94157e-007		
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	257	547	1,76658e-001	-9,51976e-005	-1,79202e-007		
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	260	552	1,71181e-001	-9,13514e-005	-1,70294e-007		
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	264	560	1,32561e-001	-6,97012e-005	-1,28023e-007		

Таблица В.13. Давление насыщенных паров высококипящих метилхлорсиланов и хлорсиланов.

Наименование вещества	Давление насыщенных паров, Па						
	интервал применимости, К		$P(T) = e^{\left( A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right)}$				
	min	max	A	B	C	D	E
Me <sub>3</sub> Si–SiClMe <sub>2</sub>	298	570	66,710	-6950,2	-6,3573	9,4239e-018	6
Cl <sub>3</sub> Si–O–SiCl <sub>3</sub>	<b>270</b>	<b>410</b>	<b>103,030</b>	<b>-8871,0</b>	<b>-11,6510</b>	<b>1,3678e-006</b>	<b>2</b>
	298	570	69,767	-7267,1	-6,7415	9,3601e-018	6
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiClMe <sub>2</sub>	<b>270</b>	<b>410</b>	<b>55,500</b>	<b>-6484,3</b>	<b>-4,6949</b>	<b>4,8927e-007</b>	<b>2</b>
MeCl <sub>2</sub> Si–O–SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	69,782	-7338,7	-6,7398	8,8165e-018	6
Me <sub>3</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	67,616	-7172,9	-6,4526	8,3121e-018	6
Me <sub>2</sub> ClSi–SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	68,190	-7274,6	-6,5175	8,0009e-018	6
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>298</b>	<b>446</b>	<b>110,933</b>	<b>-9705,66</b>	<b>-12,638</b>	<b>1,02066e-022</b>	<b>6</b>
	298	570	67,278	-7282,7	-6,3724	7,1575e-018	6
Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub>	298	570	67,672	-7244,0	-6,4515	7,8539e-018	6
Me <sub>2</sub> ClSi–O–SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	69,923	-7419,3	-6,7531	8,3441e-018	6
MeCl <sub>2</sub> Si–SiCl <sub>2</sub> Me	<b>301</b>	<b>430</b>	<b>41,452</b>	<b>-5994,4</b>	<b>-2,6352</b>	<b>1,9711e-007</b>	<b>2</b>
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	298	570	71,786	-7649,5	-7,0011	8,1847e-018	6
Me <sub>3</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	72,259	-7871,6	-7,0325	6,9766e-018	6
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub>	298	570	72,424	-8103,0	-7,0264	5,8414e-018	6
Me <sub>2</sub> ClSi–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	72,991	-8341,4	-7,0755	5,1166e-018	6
MeCl <sub>2</sub> Si–CH <sub>2</sub> –SiCl <sub>2</sub> Me	298	570	73,096	-8411,7	-7,0804	4,9391e-018	6
(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	<b>319</b>	<b>500</b>	<b>50,992</b>	<b>-7630,8</b>	<b>-3,8541</b>	<b>8,2082e-009</b>	<b>2</b>

Примечание.

**Жирным** шрифтом выделены коэффициенты регрессионного уравнения, полученные на основе экспериментальных данных. За пределами указанного интервала применимости использовать не рекомендуется.

**Приложение Г**  
(обязательное)

к Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
**Перерва Олег Валентинович**  
«Разработка технологии получения сырца  
метилхлорсиланов на основе компьютерного  
моделирования динамических режимов ректификации»

**Положительное Заключение Государственной Экспертизы**

**№ 692-13/ГГЭ-8208/03 от 22.08.2013 года,**

**номер в Реестре 00-1-4-3201-13**

Объект Государственной Экспертизы:

«Строительство отдельного промышленного производства  
метилхлорсиланов» ОАО «КЗСК-Силикон».



МИНИСТЕРСТВО РЕГИОНАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
(МИНРЕГИОН РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АВТОНОМНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ»  
(ФАУ «ГЛАВГОСЭКСПЕРТИЗА РОССИИ»)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника

В.Н.Федосеев

«22» августа 2013 г.

**ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ**  
**ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ № 692-13/ГГЭ-8208/03**

(№ в Реестре 00-1-4-3204-13)

**Объект капитального строительства**

**«Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» Открытое Акционерное Общество «КЗСК-Силикон» г. Казань, Республика Татарстан (Татарстан) (420054, Республика Татарстан, город Казань, ул. Лебедева, д. 1)**

**Объект государственной экспертизы**

**Проектная документация и результаты инженерных изысканий «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» Открытое Акционерное Общество «КЗСК-Силикон» г. Казань, Республика Татарстан (Татарстан) (корректировка)»**

**Проектная документация и результаты инженерных изысканий**