

Заключение

Предложена каскадная двухконтурная система автоматизированного управления Siemens-реактором производства поликристаллического кремния методом водородного восстановления трихлорсилана, выбран тип регулятора и рассчитаны его параметры. Предложен, программно реализован и ис-

следован алгоритм управления, обеспечивающий оптимальную траекторию ведения технологического процесса. Разработанный алгоритм проходит промышленные испытания в режиме «советчика» на реакторах производства поликристаллического кремния Завода полупроводникового кремния Горно-химического комбината г. Железногорска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.
2. Del Coso G., Tobias I., Canizo C., Luque A. Temperature homogeneity of polysilicon rods in a Siemens reactor // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 299. – P. 165–170.
3. Пат. 5976481 США. МКИ⁶ C01B 33/035. Polycrystal silicon rod and production process therefore / K. Junichi, O. Hiroyuki; Заяв. 20.01.98; Опубл. 02.11.99. – 10 с., 3 л. ил.
4. Елютин А.В., Иванов Л.С., Иванов Р.В. и др. Тепловая модель реактора для получения поликремния водородным восстановлением SiHCl_3 // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 25–28.
5. Бровин Д.С., Ловцюс А.А., Колгатин С.Н. Одномерный подход к моделированию Siemens-процесса // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2007. – № 4. – С. 6–10.
6. Погорелов В.Н., Синельников В.П., Стопкевич В.В. и др. Математическое моделирование процесса получения поликри-

- сталлического кремния методом водородного восстановления хлорсиланов // Цветные металлы. – 1997. – № 3. – С. 75–77.
7. Погорелов В.Н., Синельников В.П., Стопкевич В.В. и др. Оптимизация процесса получения поликристаллического кремния методом водородного восстановления трихлорсилана в замкнутом технологическом контуре // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1999. – № 3. – С. 72–77.
8. Стопкевич В.В., Погорелов В.Н. Исследование оптимальных режимов процесса водородного восстановления кремния // Цветные металлы. – 2007. – № 12. – С. 99–102.
9. Горюнов А.Г., Козин К.А., Ливенцов С.Н. и др. Математическая модель Siemens-реактора как объекта управления // Цветные металлы. – 2009. – № 7. – С. 69–77.
10. Гурецкий Х. Анализ и синтез систем управления с запаздыванием. – М.: Машиностроение, 1974. – 327 с.

Поступила 18.09.2009 г.

УДК 61.01.29

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ДЛЯ ОЦЕНКИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ И ЕГО ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Е.В. Францина, И.М. Долганов, Ю.И. Афанасьева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: evf86@sibmail.com

Разработан и программно реализован в среде Delphi 7.0 алгоритм для идентификации кинетических параметров процесса дегидрирования углеводородов $\text{C}_9\text{--C}_{14}$. Произведена оценка предэкспоненциальных множителей и энергий активаций всех реакций, протекающих в процессе дегидрирования. Предложенный алгоритм может быть использован для решения обратной кинетической задачи при моделировании процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Ключевые слова:

Кинетический параметр, математическая модель, дегидрирование, алгоритм расчета, предэкспоненциальный множитель, энергия активации.

Key words:

Kinetic parameter, mathematical model, dehydrogenation, computational algorithm, pre-exponential factor, activation energy.

В настоящее время во многих отраслях науки и техники используют информационные технологии, базирующиеся на методе математического моделирования. Применение программно-реализованных моделей, адекватно описывающих реальные производственные процессы, позволяет существенно повысить их качество, а именно, прогнозировать технологические показатели, проводить мониторинг,

увеличить производительность за счет подбора оптимальных режимов эксплуатации и т. п. [1].

С позиций системного анализа математическая модель любого химического процесса может быть представлена системой нелинейных алгебраических или дифференциальных уравнений в полных и частных производных, которая отражает превращения сырьевых компонентов в продукт, описывает тепло- и

массоперенос в реакторе, дезактивацию катализатора и др. [2]. Модели данного класса процессов сложны по структуре и имеют нелинейную зависимость между параметрами, что приводит к трудностям при решении задач параметрической идентификации.

В математической форме любую систему уравнений модели химического процесса можно представить в виде [3]

$$A\vec{K} = \vec{C},$$

где $\vec{C}$ – вектор измеренных концентраций продуктов; $\vec{K}$ – вектор констант скоростей реакций, протекающих в процессе; A – некоторый алгебраический или дифференциальный оператор.

Нахождение концентраций продуктов по известным кинетическим параметрам является прямой кинетической задачей.

Далее можно записать

$$\vec{K} = A^{-1}\vec{C},$$

где A^{-1} – обратный оператор A .

Нахождение кинетических параметров по известным концентрациям реагентов является обратной кинетической задачей.

Обратный оператор A^{-1} , даже если его удастся определить, не будет обладать свойством непрерывности, потому что значения концентрации меняются в эксперименте с некоторой погрешностью. Поэтому обратная кинетическая задача является некорректно поставленной, а ее решение – не единственным.

После составления системы дифференциальных уравнений материального и теплового баланса химических превращений компонентов с учетом обратимости реакций, можно заметить, что число уравнений меньше, чем число кинетических параметров, которые необходимо определить. Это означает неединственность или некорректность задачи с точки зрения математики.

Дегидрирование парафинов C_9 - C_{14} представляет собой одну из стадий в производстве синтетических мощных средств [4]. Моделирование этого процесса представляет собой трудоемкую задачу, поскольку он является многокомпонентным и нестационарным. Значительное количество протекающих реакций приводит к большой размерности математической модели процесса и требует определения множества кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей k_0 и энергий активации E_a) для всех типов реакций.

Проведение кинетического эксперимента на промышленной установке не представляется возможным. Поэтому наиболее эффективным вариантом определения k_0 и E_a является решение обратной кинетической задачи [5]. Теоретически, зная значения концентраций веществ на входе в реактор и на выходе из него при разных временах контакта и температурах, можно оценить кинетические параметры реакций из схемы превращений путем минимизации отклонения расчетных выходных дан-

ных от экспериментальных. Это задача многомерного поиска оптимума, которая требует, с одной стороны, большого объема экспериментальных данных (желательно при различных режимах работы установки), а, с другой стороны, узкого интервала поиска по каждому параметру. Для сужения интервала поиска обычно используют данные из различных литературных источников. Искомые параметрами являются наблюдаемые значения энергий активаций и предэкспоненциальных множителей для каждого типа реакций, а оптимизируемой функцией – сумма квадратов разностей экспериментальных и расчетных показателей.

Поэтому целью данной работы является разработка алгоритма для оценки кинетических параметров процесса дегидрирования углеводородов C_9 - C_{14} и его программная реализация. Алгоритм нахождения кинетических параметров, предложенный авторами, представляет собой последовательность действий, выполняемых пользователем при подборе кинетических параметров, а его программная реализация позволяет эти действия автоматизировать.

Ранее авторами была разработана формализованная схема превращений в процессе дегидрирования парафинов C_9 - C_{14} (рис. 1), состоящая из 58 компонентов, участвующих в 22 реакциях, и составлена общая математическая модель процесса дегидрирования [6], которая представляет собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{cases} \frac{dC_j}{d\tau} = \sum_{i=1}^M \alpha_i \cdot W_i; \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^M Q_i \cdot W_i}{C_p}, \end{cases}$$

при $\tau=0$, $C_j=C_0$, $T=T_0$; где τ – время контакта, с; $i=1, \dots, M$ – количество реакций; $j=1, \dots, N$ – количество веществ; Q_i – тепловой эффект i -ой реакции, кДж/моль; W_i – скорость i -ой реакции, с⁻¹; α_i – стехиометрические коэффициенты.

Каждая из скоростей реакций определяется по закону действующих масс:

$$W_i = k_i \cdot \prod_{j=1}^N C_j^{\alpha_j};$$

$$k_i = k_{0i} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k_i – константа реакции, с⁻¹; k_{0i} – предэкспоненциальный множитель, размерность зависит от вида кинетического уравнения; E_a – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура процесса, К.

При решении данной системы дифференциальных уравнений необходимо использовать численные методы расчета, в данном случае, нами был использован метод Эйлера. Все физико-химические параметры углеводородов (тепловые эффекты ре-

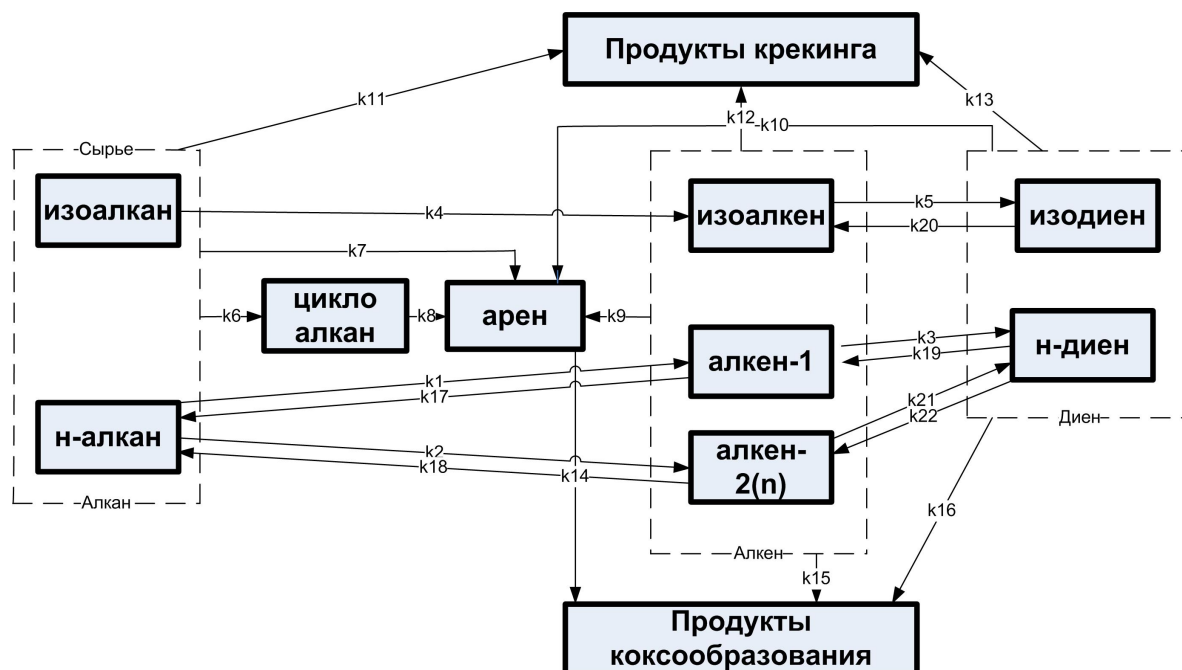


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов C_3 - C_{14} в процессе дегидрирования

акций, теплоемкости и др.), необходимые для решения системы уравнений, были занесены в базу данных, созданную в Microsoft® Office Access 2007. Программа осуществляет считывание этих параметров из базы и вывод результатов расчета в виде документа Microsoft® Office Excel 2007.

Таким образом, получаем решение системы дифференциальных уравнений при условии, что известны кинетические параметры. Так как известны только конечные концентрации веществ и температура, то кинетические параметры модели необходимо оценить. В соответствии с алгоритмом, предложенным авторами, оценка кинетических параметров процесса производится путем корректировки предэкспоненциальных множителей и энергий активаций реакций с учетом расчетных значений концентраций. При сопоставлении полученных и экспериментальных значений концентраций компонентов соответствующие предэкспоненциальные множители и энергии активаций реакций автоматически корректируются. Это говорит об интеллектуальности данного метода, осуществляющего направленный поиск и корректировку параметров.

Сущность алгоритма подбора кинетических параметров представлена ниже.

Для оценки влияния констант скоростей реакций на соответствующие концентрации углеводородов в продукте вводится матрица коэффициентов A :

$$A = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{2,1} & \cdots & a_{M,1} \\ a_{1,2} & a_{2,2} & \cdots & a_{M,2} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{1,N} & a_{2,N} & \cdots & a_{M,N} \end{bmatrix},$$

где a_{ij} — стехиометрический коэффициент при скорости реакции в правых частях дифференциальных уравнений материального баланса.

Функцию влияния концентрации i -го углеводорода, образованного в j -ой реакции, на константу скорости этой реакции можно представить следующим образом:

$$k_{oi} = k'_{oi} \cdot (1 + a_{i,j} \cdot r_j),$$

где k_{oi} и k'_{oi} — предэкспонента i -ой химической реакции на следующем и предыдущем шаге итерации, размерность которой зависит от вида кинетического уравнения; r_j — корректирующий коэффициент, который рассчитывается как:

$$r_j = b_{i,j} \cdot \frac{C_j^{\text{расч.}} - C_j^{\text{эксп.}}}{C_j^{\text{расч.}} + C_j^{\text{эксп.}}},$$

где $C_j^{\text{расч.}}$ и $C_j^{\text{эксп.}}$ — расчетное и экспериментальное значения концентраций j -го компонента, моль/л; $b_{i,j}$ — весовой коэффициент, который определяет чувствительность предэкспоненты к концентрациям всех углеводородов (учет влияния данной реакции на процесс в целом).

Значения коэффициентов $b_{i,j}$ задаются с учетом того, насколько заметно концентрация компонента i оказывает влияние на реакцию j . Общий вид матрицы данных коэффициентов имеет вид:

$$B = \begin{bmatrix} b_{1,1} & b_{2,1} & \cdots & b_{M,1} \\ b_{1,2} & b_{2,2} & \cdots & b_{M,2} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ b_{1,N} & b_{2,N} & \cdots & b_{M,n} \end{bmatrix}.$$

Аналогично учитывается влияние температуры процесса на предэкспоненциальные множители каждой реакции.

Функционал погрешности выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{N+1} \sqrt{\sum_{j=1}^N \left(\frac{C_j^{\text{экср.}} - C_j^{\text{расч.}}}{C_j^{\text{экср.}}} \right)^2 + \left(\frac{T^{\text{экср.}} - T^{\text{расч.}}}{T^{\text{экср.}}} \right)^2} < \varepsilon,$$

где N – общее количество компонентов, участвующих в процессе; ε – величина допустимой погрешности, определяемая из погрешности приборов, замеряющих технологические параметры; $T^{\text{расч.}}$ и $T^{\text{экср.}}$ – расчетное и экспериментальные значения температуры, К.

Далее методом итераций, используя данную методику, можно подобрать предэкспоненциальные множители автоматически.

Следующим этапом решения задачи параметрической идентификации является подбор энергий активаций реакций с использованием уже определенных значений предэкспоненциальных множителей.

Блок схема предложенного алгоритма представлена на рис. 2.

Для простого доступа к функциям программного продукта необходимо использование интуитивного интерфейса, для этого применяются различные языки программирования, основанные на понятиях классов и объектов. Это отвечает требованиям рынка и совместимо с операционными системами Windows NT/98/2000/XP/Vista.

Программная реализация модели выполнена в интегрированной среде Delphi 7.0. Исходными данными для расчета являются физико-химические свойства углеводородов, покомпонентный состав сырья и состав продуктовой смеси, а также технологические условия проведения процесса, которые считываются из сформированной в Microsoft Office Access 2007 базы данных. Основное окно программы представлено на рис. 3.

С использованием данной программы была произведена оценка кинетических параметров всех типов химических реакций, протекающих в ходе данного процесса. Результаты расчета приведены в табл. 1. Погрешность расчета концентраций основных компонентов процесса не превышает 4 % (табл. 2), что подтверждает высокую точность определения кинетических параметров модели процесса.

Таблица 1. Значения основных кинетических параметров процесса дегидрирования

Реакция	Кинетический параметр реакции	
	$k_i, \text{с}^{-1}$	$E_{a_i}, \text{кДж/моль}$
H-алкан → Алкен-1 + H ₂	$1,95 \cdot 10^9$	150
H-алкан → Алкен-2(n) + H ₂	$1,95 \cdot 10^9$	150
Алкен-1 → H-алкадиен + H ₂	$9,55 \cdot 10^9$	180
Изоалкан → Изоалкен + H ₂	$5,55 \cdot 10^9$	185
Изоалкен → Изоалкадиен + H ₂	$9,25 \cdot 10^8$	170
Алкан → Циклоалкан + H ₂	$2,25 \cdot 10^6$	185
Алкан → Арен + 4H ₂	$1,40 \cdot 10^4$	240
Алкен → Арен + 3H ₂	$9,00 \cdot 10^9$	200
Циклоалкан → Арен + 3H ₂	$1,00 \cdot 10^5$	200
Алкадиен → Арен + 2H ₂	$9,00 \cdot 10^9$	180
Алкан → Продукты крекинга	$5,00 \cdot 10^6$	200
Алкен → Продукты крекинга	$5,00 \cdot 10^6$	165
Алкадиен → Продукты крекинга	$5,00 \cdot 10^6$	200
Арен → Продукты коксообразования	$5,00 \cdot 10^{10}$	200
Алкен → Продукты коксообразования	$2,00 \cdot 10^8$	200
Алкадиен → Продукты коксообразования	$2,00 \cdot 10^9$	180
Алкен-1 + H ₂ → H-алкан	$3,02 \cdot 10^{-1}$	60
Алкен-2(n) + H ₂ → H-алкан	$3,02 \cdot 10^{-1}$	60
H-алкадиен + H ₂ → Алкен-1	$3,20 \cdot 10^{-1}$	155
Изоалкадиен + H ₂ → Изоалкен	$4,09 \cdot 10^1$	150
Алкен-2(n) → H-алкадиен + H ₂	$9,50 \cdot 10^9$	180
H-алкадиен + H ₂ → Алкен-2(n)	$4,00 \cdot 10^{-1}$	155

Таблица 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования

Компонент	Концентрация компонентов, мас. %		Погрешность
	Расчет	Эксперимент	
Алкан	86,94	86,93	0,01
Алкен	9,28	9,27	0,11
Алкадиен	0,49	0,5	2,00
Изоалкан	2,71	2,69	0,74
Изоалкен	0,28	0,29	3,45
Изоалкадиен	0,02	0,02	0,00
Арен	0,28	0,29	3,45
Продукты коксообразования	$55,7 \cdot 10^{-3}$	$55,9 \cdot 10^{-3}$	0,40
Продукты крекинга	6,17	5,94	3,77
Водород	93,83	94,06	0,25

Алгоритм оценки кинетических параметров может быть использован при разработке компьютерных приложений для мониторинга различных химических производств, т. к. этап подбора кинетических параметров является одним из наиболее

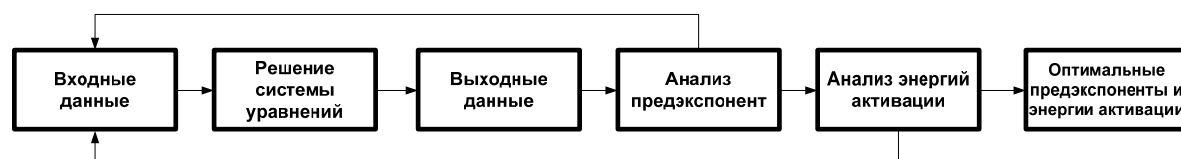


Рис. 2. Блок-схема алгоритма по расчету оптимальных кинетических параметров процесса дегидрирования углеводородов C₃-C₁₄

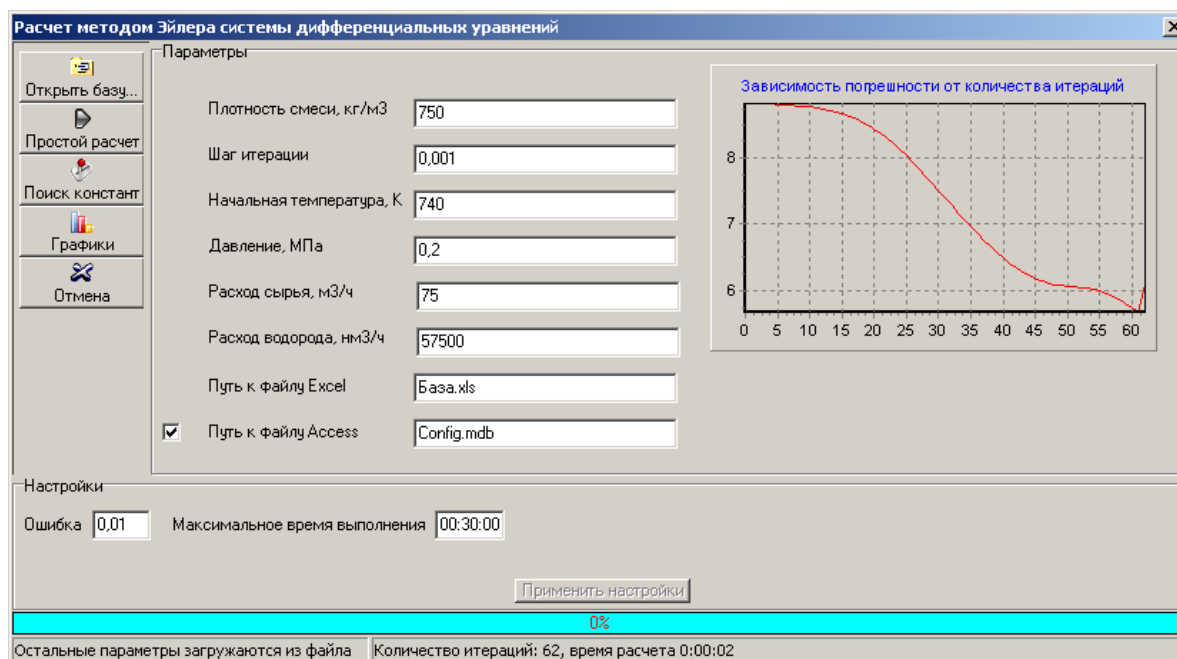


Рис. 3. Диалоговое окно программы по расчету оптимальных кинетических параметров процесса дегидрирования углеводородов C_9 - C_{14}

продолжительных и трудоемких. Созданная компьютерная программа перспективна для тестирования катализаторов, определения кинетических параметров на малых установках и перехода на установки промышленного масштаба без дополнительных исследований.

Выводы

Предложен алгоритм оценки кинетических параметров процесса дегидрирования углеводородов C_9 - C_{14} . Осуществлена программная реализация ал-

горитма в среде Delphi 7.0, с использованием которой проведена оценка кинетических параметров для всех реакций, протекающих в процессе дегидрирования. Погрешность расчетов не превышает 4 %, что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа, традиционно используемого для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси. Модуль расчета на основе данного алгоритма заложен в единую моделирующую систему производства синтетических моющих средств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершберг А.Ф., Безручко О.А. Автоматизация производства ООО «КИНЕФ». Применение современных информационных технологий // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — № 10. — С. 5–6.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С. Системный анализ химико-технологических процессов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — 96 с.
3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. Системный анализ процессов химической технологии. — М.: Наука, 1981. — 400 с.
4. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. — 224 с.
5. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. — 416 с.
6. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Функ А.А., Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C_9 - C_{14} на поверхности платиновых катализаторов // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314 — № 3. — С. 85–89.

Поступила 01.06.2009 г.