

На правах рукописи



Мифтахов Эльдар Наилевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО И ИМИТАЦИОННОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Уфа - 2023

Работа выполнена на кафедре математического моделирования Стерлитамакского филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор, **Мустафина Светлана Анатольевна**

Официальные оппоненты: **Цыбенова Светлана Батожаргаловна**, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории компьютерного моделирования биомолекулярных систем и наноматериалов

Кольцов Николай Иванович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», заведующий кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений

Коледина Камила Феликсовна, доктор физико-математических наук, доцент, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр РАН», старший научный сотрудник лаборатории математической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», г. Москва.

Защита диссертации состоится «26» октября 2023 года в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, email: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте www.uust.ru.

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., доцент

 - Исмагилова Альбина Сабирьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В химико-технологической отрасли, интерес к которой в стране растет высокими темпами, все чаще ставятся задачи по совершенствованию технологии, качества продукции и повышению рентабельности производства, которое с методологической точки зрения можно характеризовать как сложную физико-химическую систему, функционирующую под воздействием различных химических, физико-химических и гидродинамических явлений и эффектов. Применение математических моделей и методов на каждом из этапов изучения процессов позволяет определять не только влияние внешних факторов на кинетическую активность и наполнение механизма элементарных реакций, но и использовать полученные знания при идентификации количественного описания между составом реакционной смеси, условиями организации непрерывного производства и свойствами образуемого продукта.

Методические основы моделирования химических процессов и реакторов были заложены в классических работах академиков АН СССР Борескова Г.К., Семенова Н.Н., академиков РАН Монакова Ю.Б., Кафарова В.В., Берлина А.А., чл.-корр. РАН Слинько М.Г., впоследствии развитые в трудах Подвального С.Л., Кучанова С.И., Островского Г.М., Спивака С.И., Усманова С.М., Мустафиной С.А. и др. Результатом деятельности, направленной на изучение кинетики сложных физико-химических процессов, стали научные работы, позволяющие восстановить картину кинетической неоднородности и механизм ведения процесса, провести числовую оценку кинетических параметров для стационарных условий организации производства многих продуктов. Однако, практика использования готового модельного описания и методологии ведения расчетов несет в себе ряд проблем. Часто исходные параметры, закладываемые в модель, не являются полными, а используемые экспериментальные результаты получены в достаточно ограниченной области экспериментирования, что делает невозможным построение модели процесса, достаточно детально отражающей поведение даже в масштабах одного реактора. Кроме того, для ряда физико-химических процессов свойственна детерминированно-стохастическая природа и существенная нестационарность, которая значительно усложняет процесс исследования, поскольку для идентификации молекулярных характеристик получаемого продукта требуется определенная систематизация сведений по их математическому описанию, которое в свою очередь формируется из решения возникающих задач моделирования на всех этапах промышленного производства. Получаемая при этом информация является основной для расчета высокоэффективных процессов, выбора конструкций, а также гидродинамического режима при планировании производства.

Представленные проблемы определяют необходимость разработки комплексной методологии исследования, которая основана на базовых принципах математического описания процессов, системного подхода к моделированию и расширена новыми методологическими подходами, позволяющими проводить исследование физико-химических процессов в условиях полной и неполной информации исходных экспериментальных данных.

На рынке в настоящее время существуют программные продукты, позволяющие проводить моделирование химико-технологических систем. Лидирующие позиции в этой области занимают продукты компании ANSYS (www.ansys.com), имеющие в своем наполнении пакеты ANSYS Fluent (для моделирования процессов в области динамики жидкости и газов) и ANSYS Chemkin (специализирующийся на моделировании химических процессов). Для моделирования технологических схем лидером является продукт компании AspenTech (www.aspentech.com). Среди подобных продуктов можно отметить также программы Chemcad (www.chemstations.com), PREDICI (www.cit-wulkow.de/products/predici-polymerization), ReacLAB Kinetics (www.jplusconsulting.com/products/reactlab-kinetics/). Но все они лишены возможности внедрения своих расчетных модулей с целью реализации системного подхода в исследовании процессов, часто требующего решения нетиповых задач и выбора математических подходов и методов для альтернативной технологической схемы ведения процесса. Все более актуальным в этом случае становится вопрос развития математических подходов и вычислительных методов, позволяющих с применением цифровых технологий и уникальных алгоритмов проводить исследование сложных физико-химических систем, характеристикой которых является необходимость обработки огромного потока физико-химических данных и хранения результатов всех натуральных/вычислительных экспериментов. Все это определяет острую необходимость интеграции создаваемой методологии ведения расчетов с современными цифровыми технологиями, решающими задачи организации многоуровневой сетевой архитектуры доступа к данным и внедрения механизмов облачных вычислений.

Объектом и предметом исследования являются сложные физико-химические процессы, представляющие собой механизм параллельных и последовательных элементарных реакций с участием активных частиц. Классическим примером сложных систем, которые характеризуются существенной нестационарностью ведения процесса, сложно поддаются анализу и для которых накоплено достаточно много известной на сегодня кинетической информации, являются процессы синтеза полимеров, на примере которых будет осуществляться апробация разрабатываемой методологии.

Цель работы заключается в разработке комплексного подхода по исследованию физико-химических закономерностей процессов синтеза

полимеров на основе методов компьютерного и имитационного моделирования.

Задачи:

1. Определение основных физико-химических проблем, характерных для сложных процессов, представляющих собой различное наполнение механизма параллельных и последовательных элементарных реакций с участием активных частиц.

2. Создание методов оценки влияния внешних факторов на кинетическую активность, неоднородность активных центров, на основе данных по скорости полимеризации и молекулярно-массовым характеристикам получаемого продукта. Исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4-цис-полиизопрена.

3. Разработка методов оценки физико-химических свойств и контроля получаемого продукта в эмпирическом режиме исследования для сложных процессов, представляющих собой механизм параллельных и последовательных элементарных реакций с участием активных частиц.

4. Разработка методов оценки неоднородности образующихся продуктов по молекулярной массе, размер-составу и композиционному составу для периодического и непрерывного режимов ведения процессов полимеризации на основе имитационного подхода к моделированию.

5. Разработка информационной системы, направленной на комплексное исследование сложных физико-химических процессов на основе разработанных методов и алгоритмов с использованием облачных технологий ведения расчетов.

6. Исследование процессов полимеризации изопрена в присутствии титан-, неодимсодержащей и гадолиниевой каталитических систем, процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в экспериментальных и производственных условиях.

Методика исследования. Для решения задач использованы численные методы решения систем обыкновенных дифференциальных и нелинейных алгебраических уравнений, численные методы условной/безусловной оптимизации, реляционная модель хранения данных, системный подход при описании математической модели, описывающей процесс непрерывного получения полимеров, и разработке последовательных алгоритмов решения прямых и обратных задач химической кинетики.

Научная новизна.

1. Впервые разработана методика решения обратных задач, позволяющая только лишь при одном допущении о том, что распределение на каждом типе активных центров описывается одним из модельных распределений, в автоматическом режиме решить задачу кинетической неоднородности и идентификации кинетических параметров на основе первичной физико-химической информации в виде данных по скорости полимеризации и ММР получаемого продукта.

2. Установлена применимость методологии для исследования механизмов сложных процессов на основе программно-организованного комбинирования кинетического и статистического подходов, использующих итерационную последовательность решения прямых и обратных задач химической кинетики. В рамках проведения комплексного анализа результатов эксперимента решены задачи восстановления механизма как последовательности элементарных реакций и обратные задачи определения кинетических параметров новых введенных элементарных реакций на примере процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащей каталитической системы.

3. В рамках имитационного подхода разработаны методы числовой оценки молекулярно-массового распределения продуктов процесса гополимеризации в условиях возможного существования нескольких типов активных центров, а также размер-состава и композиционного состава образующихся макромолекул для процессов сополимеризации.

4. Создана модель, позволяющая описать формирование ММР продукта полимеризации в каскаде реакторов путем суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий, которые определяют среднюю длину цепей, а именно: скорости роста, определяемой концентрацией остаточного мономера, концентрацией растущих цепей, и скорости передачи цепей. Применение подхода к процессам гополимеризации позволило установить механизм формирования ММР в последовательности реакторов, для процесса сополимеризации – механизм описания размер-состава и композиционного состава при переменных внешних условиях, что определяет возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемого продукта при постоянном технологическом режиме работы реакторов путем изменения длины каскада.

5. Разработана информационная система исследования процессов промышленного синтеза полимеров, включающая в себя базу данных натуральных и вычислительных экспериментов, а также алгоритмы решения прямых и обратных задач с использованием технологий облачных вычислений. Математические подходы, методы и алгоритмы представлены в составе системы и позволяют проводить контроль за физико-химическими свойствами продуктов синтеза полимеров в режиме эмпирического исследования, а также определять количественное взаимодействие между составом реакционной смеси, условиями организации непрерывного производства и свойствами образуемого полимерного продукта.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методология решения обратных задач исследования кинетической неоднородности и идентификации кинетических параметров на основе первичной физико-химической информации.

2. Комплексный подход к исследованию сложных физико-химических процессов, основанный на комбинированном использовании технологий компьютерного и имитационного моделирования.

3. Методы числовой оценки молекулярно-массового распределения продуктов процесса гополимеризации, а также размер-состава и композиционного состава продуктов сополимеризации при переменных внешних условиях.

4. Информационная система, направленная на комплексное исследование сложных процессов с применением технологий облачных вычислений.

5. Физико-химические закономерности, найденные в ходе вычислительных экспериментов на примере процессов полимеризации изопрена в присутствии титан-, неодимсодержащей и гадолиниевой каталитической системы, процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в экспериментальных и производственных условиях.

Практическая значимость результатов, полученных в данной работе, состоит в следующем:

1. Разработана информационная система (ИС), направленная на комплексное исследование процессов промышленного синтеза полимеров. Использование подходов, реализованных в системе, позволяет проводить эмпирическое исследование заданных процессов в условиях различного наполнения механизма сложного процесса физико-химической информацией.

2. Функционал разработанной системы позволяет решать задачи подбора оптимальных условий синтеза полимеров в зависимости от требований к скоростям процессов и молекулярным характеристикам.

3. Все расчетные модули системы развернуты в сетевом информационном пространстве центральной заводской лаборатории АО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак, Республика Башкортостан) и применяются для исследования процессов промышленного синтеза полимеров в масштабах локального производства.

4. Разработана и реализована база данных по результатам кинетического и статистического моделирования процессов синтеза полимеров, которая позволяет развить теорию хранения вычислительных и лабораторных экспериментов в едином информационном пространстве, что способствует формированию ценного источника данных для глобального развития теории исследования процессов, протекающих по принципу полимеризации.

5. Указанный программный продукт применяется в качестве учебно-методического материала в ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий».

6. Разработаны инструменты внедрения в состав разработанной информационной системы новых вычислительных модулей от сторонних разработчиков, позволяющие значительно расширить функционал системы.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

Достоверность и обоснованность результатов, научных положений, выводов обеспечивается использованием в качестве основ фундаментальных законов математики, химии, физики и выбором теоретически обоснованных методов, а также подтверждается удовлетворительным согласованием результатов проведенных расчетов с экспериментальными данными и опубликованными данными других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на научных конференциях различного уровня: Международная научная конференция «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики» (Воронеж, 2019-2021); Международная научная конференция и молодежная школа «Информационные технологии и нанотехнологии» (Самара, 2017-2022); Международная научная конференция «Параллельные вычислительные технологии» (Волгоград, 2021); Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва, 2016, 2019-2023); Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях» (Тамбов, 2014; Рязань, 2015); Международная научная конференция «Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий» (Воронеж, 2014-2016); Международная научно-практическая конференция «Информационные технологии. Проблемы и решения» (Уфа, 2015); Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2015); Всероссийская конференция с международным участием «Каучук и резина: традиции и новации» (Москва, 2014, 2015, 2021-2023); Всероссийская научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2014-2022); объединенный научный семинар химического факультета и факультета математики и информационных технологий Уфимского университета науки и технологий; научные семинары кафедры математического моделирования факультета математики и информационных технологий СФ УУНиТ; лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Соответствие паспорту специальности. Результаты диссертационной работы соответствуют следующим пунктам паспорта научной специальности 1.4.4. «Физическая химия»: п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; п. 8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции».

Личный вклад автора. Научные результаты, вынесенные на защиту, получены автором самостоятельно. В совместных работах автору диссертации принадлежат постановка задач, создание вычислительных методов и алгоритмов, построение структуры программного кода, анализ и интерпретация полученных результатов.

По теме диссертации опубликовано 96 работ, из них 33 научные работы в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ, а также в изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 50 работ в сборниках трудов конференций различного уровня. Получено 9 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 320 страниц, включая 26 таблиц и 74 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 339 наименований.

Благодарность. Автор выражает благодарность заместителю генерального директора по развитию (по науке) АО «Синтез-Каучук», кандидату химических наук Ильдусу Шайхитдиновичу Насырову за ценные консультации, помощь и оценку результатов научных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования, отмечается научная новизна и практическая значимость результатов, приводятся положения, выносимые на защиту.

В первой главе подробно проведен обзор существующих математических подходов и методов, позволяющих решать задачи исследования процессов синтеза полимеров в периодическом и непрерывном режимах производства. Проведен обзор методов и основных проблем при решении обратных задач физической химии. Представлено современное состояние исследований в области проектирования информационных систем, решающих задачи кинетики химических превращений для процессов полимеризации.

Вторая глава включает описание математических методов и алгоритмов, позволяющих на основании известной физико-химической информации решать задачи восстановления кинетической схемы как набора элементарных стадий и идентификации кинетических параметров.

В 2.1 структурирована методология и алгоритмы решения обратных задач формирования ММР, позволяющие оценить влияние внешних факторов на кинетическую активность и неоднородность активных центров. Классический подход, описанный в работах Усманова Т.С., Спивака С.И.¹, предполагает введение статистического параметра Френкеля λ и поиск функции распределения активных центров $\varphi(\lambda)$ исходя из выражения:

$$q_{\text{экср}}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \quad (1)$$

где $K(\lambda, M)$ – ядро интегрального уравнения, отражающее механизм полимеризационного процесса; $q_{\text{экср}}(M)$ – вектор, определяющий ММР продукта.

Задача вида (1) является некорректно поставленной и численно решается с применением метода регуляризации, предложенного академиком РАН А.Н. Тихоновым². Постановка обратной задачи в этом случае сводится к минимизации следующего функционала:

$$M_{\alpha}[\varphi] = \int_c^d \left[\int_a^b \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda - q_{\text{экср}}(M) \right]^2 dM + \alpha \int_a^b \left[\varphi^2 + \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \right)^2 \right] d\lambda \rightarrow \min, \quad (2)$$

где α – числовой параметр регуляризации ($\alpha > 0$). Целью решения обратной задачи является нахождение такой функции $\varphi(\lambda)$, при которой $M_{\alpha}[\varphi]$ обращается в минимум.

Поскольку молекулярно-массовое распределение продукта определяется в координатах $\ln M$, то осуществляется перевод переменных

¹ Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения. М.: Химия, – 2004. – 252 с.

² Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, – 1990. – 232 с.

к логарифмическому виду $x = \ln M$ и $s = \ln \lambda$. В зависимости от величины шага на отрезке вводится равномерная сетка $\{s_j\}$ из n точек ($s_1 = a$, $s_n = b$) и производится сведение задачи (2) к дискретному виду с шагом $h_s = (b - a)/(n - 1)$. На отрезке $[c, d]$ при этом также вводится сетка $\{x_i\}$ с шагом $h_x = (d - c)/(m - 1)$. После процедуры аппроксимации функционала (2) задача сводится к решению уравнения Эйлера:

$$W_\alpha \varphi = W\varphi + \alpha C\varphi = V, \quad (3)$$

где вектор

$$V_j = \sum_{i=1}^m \beta(j)K(s_j, x_i)q_i h_x, \quad (4)$$

$$W_{jk} = \sum_{i=1}^m \beta(k)K(s_k, x_i)\beta(j)K(s_j, x_i)h_x, \quad (5)$$

$\beta(x) = 0.5$, если $x = 1, n$, иначе $\beta(x) = 1$. Квадратная матрица C имеет зависимость от величины шага сетки h_s :

$$C = \begin{bmatrix} 1 + \frac{1}{h_s^2} & -\frac{1}{h_s^2} & \dots & 0 \\ -\frac{1}{h_s^2} & 1 + \frac{2}{h_s^2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 + \frac{1}{h_s^2} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Решение обратной задачи формирования ММР в представлении (3) сводится к нахождению вектора φ , значения которого образуют дискретный вид функции $\varphi(s)$.

Выбор параметра регуляризации α проводится исходя из условий минимума функции невязки:

$$\beta(\alpha) = \|\varphi(s)K(s, x) - q_{\text{экс}}(x)\|^2 = \delta^2. \quad (7)$$

Для корректного выбора значения α проводится многократное решение задачи (3) в интервале $[0; 1]$ с шагом, не превышающим значения допустимой точности. Далее исходя из условия минимума функционала, значения α и $\varphi(s)$ фиксируются.

В условиях многократного проведения лабораторного эксперимента рассчитанная кривая ММР находится в диапазоне возможных значений, что позволяет оценить долю активных центров исходя из формируемого интервального представления, чтобы минимизировать влияние погрешности. Описание нового математического подхода решения обратной задачи формирования ММР в случае интервального характера исходных экспериментальных данных представлено в 2.2. Для этого был модифицирован вектор V под интервальное представление вектора q и введены значения нижней и верхней оценки:

$$\underline{V}_j = \sum_{i=1}^m \beta(j)K(s_j, x_i)\underline{q}_i h_x, \quad (8)$$

$$\overline{V}_j = \sum_{i=1}^m \beta(j)K(s_j, x_i)\overline{q}_i h_x. \quad (9)$$

где $\beta(x) = 0.5$, если $x = 1, n$, иначе $\beta(x) = 1$.

Исходная задача (3) в этом случае была переписана в виде

$$\min\{W\varphi + \alpha C\varphi - \underline{V}; W\varphi + \alpha C\varphi - \overline{V}\} \rightarrow \min, \quad (10)$$

$$\underline{V} \leq W\varphi + \alpha C\varphi \leq \overline{V}, \quad \varphi \geq 0. \quad (11)$$

Полученная задача (10)-(11) имеет вид задачи линейного программирования и может решаться с применением соответствующих численных методов решения. Выбор параметра регуляризации α в условиях интервального характера исходных данных может быть проведен исходя из условий минимума модифицированной функции невязки:

$$\beta(\alpha) = \left\| \min \left\{ \varphi(s)K(s, x) - \underline{q}(x); \varphi(s)K(s, x) - \bar{q}(x) \right\} \right\|^2 = \delta^2. \quad (12)$$

Проведенные вычислительные эксперименты показали высокую чувствительность представленных методов решения обратной задачи к исходным экспериментальным данным. Кроме того, в ряде случаев возникали проблемы, связанные с высокой осцилляцией получающегося решения на концах, а успех решения обратной задачи зависел от корректности выбора параметра регуляризации α .

В условиях возникающих проблем была реализована альтернативная методика решения обратной задачи, позволяющая на основании единственного допущения о том, что распределение на каждом типе активных центров описывается одним из модельных распределений, в автоматическом режиме решить задачу подбора числа и долей каждого типа активного центра и кинетических параметров, способствующих образованию полимеров с заданной молекулярной массой на каждом активном центре.

Основная идея нового имитационного подхода, представленного в 2.3, заключается в том, что программным образом «разыгрываются» различные сценарии ведения процесса, определяемые числом активных центров (АЦ) – N , долей каждого АЦ в общем составе катализатора – p_i и кинетическими параметрами, которые определяют статистический параметр Френкеля – λ_i и приводят к формированию различных вариантов ММР. Воспроизводимое таким образом ММР, которое наилучшим образом описывает результаты эксперимента, в свою очередь определяет искомый набор параметров p_i и λ_i ($i = 1..N$). Таким образом, если классический подход к анализу кинетической неоднородности предполагает решение обратной задачи, то в условиях реализации новой методики проводится многократное решение прямой задачи воспроизведения вида ММР как суперпозиции распределений, характерных для каждого типа активного центра и выбирается тот набор параметров p_i , λ_i , которые определяют ММР, максимально приближенное к экспериментальному.

Поскольку в ММР с полидисперсностью больше двух теоретически можно вписать различное количество АЦ, то в рамках реализации данного подхода необходимо руководствоваться критерием минимизации их числа. Следовательно, на начальном этапе закладывается лишь один тип АЦ и определяются возможные кинетические параметры, позволяющие приблизить ММР к экспериментальному. В случае, если разница между экспериментальным и расчетным ММР превышает допустимую погрешность, то число АЦ увеличивается, и алгоритм повторяется до тех

пор, пока разница между экспериментальным и расчетным ММР не станет менее максимально допустимого размера ошибки.

Для того, чтобы многократный перебор различных вариантов молекулярно-массового распределения стал осуществимым, алгоритм пошагового воспроизведения был оптимизирован: все расчетные зависимости выведены за пределы итерационного поиска, шаг сдвига функционально зависит от величины ошибки. Однако наибольшее влияние на скорость расчетов оказала интеграция технологий распараллеливания и механизмов облачных вычислений.

Вычислительный эксперимент по исследованию кинетической неоднородности проводился для каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4-цис-полиизопрена. Продукты синтеза на основе гадолиниевого катализатора являются предметом все большего интереса, поскольку характеризуются отсутствием гель-фракции, а также высоким содержанием цис-1,4-звеньев. По условиям эксперимента исходный состав катализатора формировали исходя из соотношения триизобутилалюминий/изопропанольный сольват хлорида гадолиния/пиперилен = 20 моль/1 моль/2.5 моль. Концентрация катализатора по гадолинию составляла 0.024 моль/л. Молекулярная масса полиизопрена регулировалась вводом диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ) в раствор изопрена в изопентане.

Процесс полимеризации изопрена проводился в периодическом режиме в реакторе автоклавного типа объемом 2 литра. В предварительно продутый азотом реактор загружали расчетное количество раствора изопрена в изопентане с концентрацией 16.7% мас. С помощью шприца в реактор вводили 3%-ный раствор диизобутилалюминийгидрида в толуоле из расчета $3.6 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль изопрена. Далее, так же с помощью шприца, дозировали гадолиниевый каталитический комплекс в расчете 1 моль гадолиния на $15.6 \cdot 10^3$ моль изопрена. Процесс полимеризации проводился при избыточном давлении 2 кг/см² и температуре 38°C до конверсии изопрена 70%. Полученный полиизопрен исследовался методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ), представляющего собой метод разделения смеси веществ с различными молекулярными массами путем фильтрации через различные так называемые ячеистые гели. Результаты ГПХ-исследования представлены на рис.1.

Для исследования кинетической неоднородности катализатора был применен разработанный имитационный подход к решению обратной задачи. Согласно результатам проведенного эксперимента индекс полидисперсности получаемого продукта составляет $M_w/M_n = 4.44$. Очевидно, что полученное ММР нельзя описать одним типом активных центров, и реализация алгоритма началась с использования 2 типов АЦ, для которых были идентифицированы параметры $p=(0.44; 0.56)$ для $\lambda=(3.6 \cdot 10^{-6}; 8 \cdot 10^{-7})$. Результаты проведенных расчетов представлены на рис.2(a).



Рисунок 1 - ММР продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3 \cdot AIPС$ -ТИБА-ПП

Из анализа рис.2(а) можно отметить, что рассчитанное ММР, получаемое в результате суперпозиции распределений, характерных для каждого из 2 типов АЦ, не согласовывается с результатами проведенного эксперимента, а величина ошибки δ^2 согласно проведенным расчетам, составляет 0.277. Очевидно, что двух активных центров, заложенных в систему организации расчетов, недостаточно для описания ММР.

Продолжение работы алгоритма для случая использования 3 типов АЦ позволило идентифицировать значения $p = (0.14; 0.44; 0.42)$ для $\lambda = (1.34 \cdot 10^{-5}; 2.45 \cdot 10^{-6}; 7 \cdot 10^{-7})$. Величина ошибки δ^2 при этом составляет 0.006 (рис.2(б)) и не превышает максимальный допустимый размер. Таким образом, имитационный подход к решению обратной задачи формирования ММР позволил идентифицировать наличие 3 активных центров: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.2$, тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$ и тип $C_{Gd} - \ln M = 14.2$, при этом доля активных центров типа A_{Gd} составляет 0.14; тип $B_{Gd} - 0.44$; тип $C_{Gd} - 0.42$.

В 2.4 представлена методология решения обратных задач с целью идентификации неизвестных кинетических параметров для процессов гомополимеризации в условиях моно-, полицентровой природы катализатора и для процессов сополимеризации. Предлагаемая методология представлена комплексными схемами решения обратных задач химической кинетики, наполнение которых зависит от наличия/отсутствия результатов проведенных экспериментов и наполнения кинетического механизма элементарных реакций. Апробация данных методов в ходе очередного вычислительного эксперимента, представленного в 2.4.1, позволила однозначно идентифицировать кинетические параметры, характеризующие скорость элементарных реакций рекомбинации и диспропорционирования для процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, протекающего в присутствии, трет-додецилмеркаптана (ТДМ), участвующего в роли регулятора молекулярной массы.

Таким образом, разработана методология решения обратных задач, позволяющая на основании известной физико-химической информации определять влияние внешних факторов на кинетическую активность и неоднородность активных центров, а также на скорость полимеризации и молекулярные характеристики получаемого полимерного продукта.

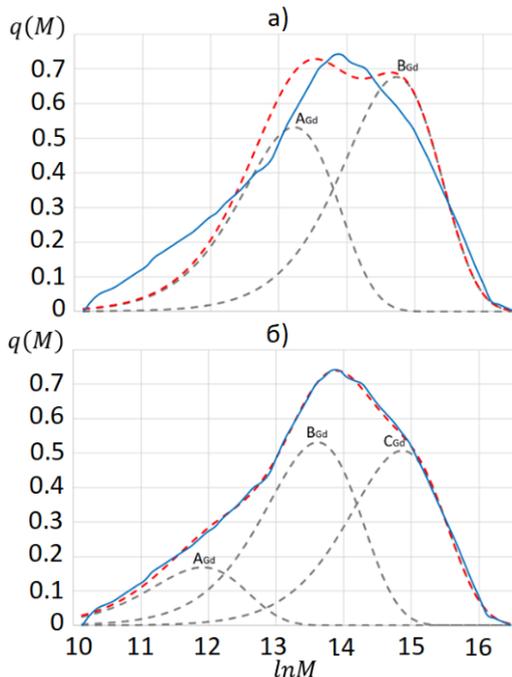


Рисунок 2 - Результаты решения обратной задачи формирования ММР в условиях существования а) 2 типов АЦ; б) 3 типов АЦ (линия – исходная кривая ММР; штрих – расчетная кривая)

Третья глава содержит основные подходы, методы и алгоритмы, которые позволяют с использованием численного аппарата ведения расчетов проводить полномасштабное исследование процессов синтеза полимеров в периодическом режиме производства.

В 3.1 приведены основные методологические аспекты при построении математической модели процесса полимеризации с использованием кинетического подхода к решению задач. Описаны основные кинетические схемы ведения процессов полимеризации в условиях различного количества видов мономера и типов АЦ, инициирующих процесс.

В основе реализации кинетического подхода лежит представление сложного физико-химического процесса в виде механизма элементарных реакций с участием активных частиц, где образуемые макромолекулы обозначаются в виде P_i^k, Q_i^k и определяют множество активных и неактивных молекул полимера длиной i на k типе активных центров.

Составление уравнений материального баланса по каждому компоненту реакций приводит к формированию системы дифференциальных уравнений достаточно высокой размерности (порядка 10^5 - 10^6), модификация которой производится с использованием метода статистических моментов. При исследовании процессов гомополимеризации выражения для моментов, в условиях заданных обозначений, примут вид:

$$\mu_j^k = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i^k, \quad \eta_j^k = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i^k. \quad (13)$$

Полученные числовые значения статистических моментов позволяют рассчитывать усредненные молекулярные характеристики:

$$\overline{M}_n = m_0 \frac{\sum_{k=1}^n \mu_1^k + \sum_{k=1}^n \eta_1^k}{\sum_{k=1}^n \mu_0^k + \sum_{k=1}^n \eta_0^k}, \quad \overline{M}_w = m_0 \frac{\sum_{k=1}^n \mu_2^k + \sum_{k=1}^n \eta_2^k}{\sum_{k=1}^n \mu_1^k + \sum_{k=1}^n \eta_1^k}, \quad (14)$$

где m_0 – молярная масса мономера, n – количество различных типов АЦ.

Для процессов сополимеризации выражения для моментов активных цепей ψ_k различаются в зависимости от природы мономера M^1 или M^2 на конце растущей макромолекулы

$$\psi_k^{M^1} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^1, \quad (15)$$

$$\psi_k^{M^2} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^2,$$

$$\psi_k^Q = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k Q_{n,m}, \quad (16)$$

где M_a, M_b – молярные массы мономеров, а числа n и m определяют количество молекул мономера первого и второго типа в макромолекуле, соответственно. Усредненные молекулярные массы рассчитываются по формулам:

$$\overline{M}_n^Q = \frac{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}{\psi_0^{M^1} + \psi_0^{M^2} + \psi_0^Q}, \quad \overline{M}_w^Q = \frac{\psi_2^{M^1} + \psi_2^{M^2} + \psi_2^Q}{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}. \quad (17)$$

Для случаев, когда не удастся в явном виде получить выражения для моментов активных и неактивных цепей, прибегают к использованию производящих функций. Особенно актуально их применение при исследовании процессов сополимеризации, для которых они принимают вид:

$$\begin{aligned}
 G(s,u) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} P_{n,m}^1, \\
 F(s,u) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} P_{n,m}^2, \\
 GF(s,u) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} Q_{n,m}.
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Моменты распределений активных и неактивных цепей будем выражать, используя введенные производящие функции:

$$\psi_k^{M^1} = \left. \frac{d^k G(s,u)}{du^k} \right|_{s=u=1}, \quad \psi_k^{M^2} = \left. \frac{d^k F(s,u)}{du^k} \right|_{s=u=1}, \quad \psi_k^Q = \left. \frac{d^k GF(s,u)}{du^k} \right|_{s=u=1}. \tag{19}$$

В рамках реализации кинетического подхода переход к статистическим моментам способствует прогнозированию лишь усредненных молекулярных характеристик и скорости расхода основных реагентов. Построение ММР, в частности, возможно лишь с применением модельных функций. Сильнее ограниченность данного подхода проявляется при исследовании процессов сополимеризации, когда возникает необходимость оценки неоднородности продукта по молекулярной массе, размер-составу и композиционному составу. В связи с этим в состав методологии решения прямых задач химической кинетики вошел также статистический подход, реализация которого позволяет значительно расширить перечень прогнозируемых свойств продукта полимеризации.

В 3.2 рассмотрена основная методология статистического подхода, в основе которого лежит вероятностный характер осуществления основных элементарных реакций и принцип фиксации в динамической памяти компьютера каждой из макромолекул, определяющей реакционный объем. Объем моделируемого ансамбля макромолекул напрямую определяет скорость моделирования и точность получаемых расчетных результатов.

Для реализации метода необходимо:

- определить реакционный объем (количество молекул реагентов);
- рассчитать скорость осуществления каждой реакции в соответствии с выражением $R_i = k_i X_A X_B$, где k_i – константа, характеризующая скорость реакции под номером i , в которой принимают участие реагенты A и B ; X_A , X_B – молекулярная концентрация реагентов;
- определить вероятность осуществления каждой реакции в соответствии с выражением $p_i = R_i / (R_1 + R_2 + \dots + R_n)$ и расположить их на отрезке для последующего выбора;
- сгенерировать равномерно распределенное случайное число и осуществить выбор реакции в соответствии с полученным значением;
- провести имитацию выбранной реакции в цифровом виде, включая возможное уменьшение количества молекул одного реагента и увеличение молекулярной концентрации другого.

Для очередной итерации требуется пересчитать вероятности осуществления реакций, поскольку концентрация реагентов постоянно меняется. Повторение шагов алгоритма осуществляется до требуемого значения конверсии.

С целью оценки молекулярно-массового распределения получаемого продукта разработана новая методика числовой обработки макромолекул полимера, позволяющая идентифицировать вид кривой ММР. В основе данной методики лежит цифровая имитация процедуры фракционирования макромолекул полимера. Основная ее идея заключается в том, что в результате моделирования элементарных реакций происходит формирование массива неактивных макромолекул полимера $Q[i]: i = 1..n$ (n – количество таких макромолекул), анализ которых позволяет проводить одновременный расчет и фиксацию молекулярной массы каждой такой макромолекулы, сопоставляя каждому элементу массива $Q[i]$ соответствующую массу $mass_Q[i] = Q[i] \cdot m_0$, где m_0 – молярная масса мономера. Впоследствии мы численно разбиваем данные значения на группы (фракции) с заданным шагом фракционирования ΔW по принципу: если $(k - 1) \cdot \Delta W \leq mass_Q[i] < k \cdot \Delta W$, то $fract[k] = \sum mass_Q[i]$. Для каждой образованной группы вычисляем сумму фракции и рассчитываем ее массовую долю $W_fract[k] = fract[k] / \sum fract[i]$. Для окончательной обработки и получения конечного вида ММР требуется произвести лишь нормализацию полученных значений, поделив их на шаг фракционирования.

Кроме того, в рамках реализации статистического подхода разработана модификация представленного метода оценки ММР, которая позволяет проводить исследование неоднородности по размер-составу и композиционному составу сополимера. Ключевой особенностью является то, что при числовом отборе макромолекул требуется учитывать их соответствие заданному составу и лишь для них затем рассчитывать степень полимеризации, сопоставляя каждому элементу $Q_{i,j}[k]$, состав которого удовлетворяет критериям отбора, длину макромолекулы $len_Q_{i,j}[k]$. Дальнейшая процедура фракционирования с шагом ΔL макромолекул производится на основании критерия: если $(k - 1) \cdot \Delta L \leq len_Q_{i,j}[p] < k \cdot \Delta L$, то $fract[k] = \sum len_Q_{i,j}[p]$. Процедура нормализации значений аналогична.

Для построения кривой композиционного распределения, характеризующего состав сополимера, методика отличается иным подходом к фракционированию макромолекул, критерием для которого выступает соотношение молекул мономера. Для каждой макромолекулы $Q_{i,j}[k]$ производится расчет ее длины $len_Q_{i,j}[k]$ и массового содержания одного из мономеров $part_M[k]$. Дальнейшее фракционирование макромолекул с шагом 0.01 производится по принципу: если $(k - 1) \cdot 0.01 \leq part_M[p] < k \cdot 0.01$, то $fract[k] = \sum len_Q_{i,j}[p]$.

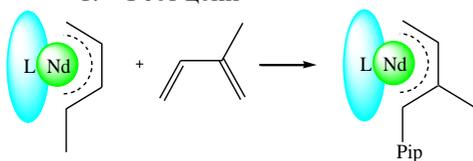
В 3.3 проведен анализ методов и показаны достоинства/недостатки каждого из них. В зависимости от характера исходной физико-химической информации, результатов проведенных лабораторных экспериментов, а также поставленных задач исследования представлена методология ведения расчетов с использованием разработанных в диссертации подходов к решению задач в виде цикла блок-схем реализации алгоритмов.

Таким образом, представленная методология решения прямых задач позволяет на основе математических моделей химической кинетики осуществлять контроль качественных показателей получаемого продукта в различных условиях периодического режима производства. Описанные методы и алгоритмы оценки ММР, а также химического размера и состава макромолекул сополимера находят свое применение при детализированной оценке свойств получаемого продукта. С использованием представленных методов ведения расчетов проводилась серия вычислительных экспериментов в 3.4.

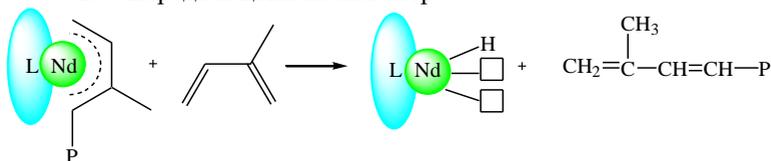
Вычислительный эксперимент по прогнозированию свойств продукта полимеризации изопрена проводился в присутствии неодимсодержащего катализатора, состав которого формировали исходя из соотношения $NdCl_3$ /ТИБА/пиперилен = 1 моль/12 моль/2 моль. Дозировка катализатора при этом составляла 1 моль на 10^4 моль изопрена, а молекулярная масса регулировалась вводом диизобутилалюминийгидрида. На этапе приготовления каталитический комплекс подвергался гидродинамическому воздействию с использованием трубчатого турбулентного аппарата, что привело к его моноцентровости.

Кинетический механизм процесса можно представить в виде совокупности следующих элементарных стадий:

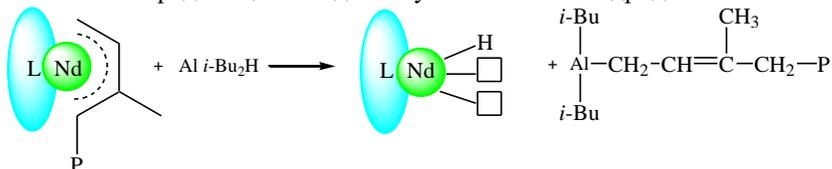
1. Рост цепи



2. Передача цепи на мономер

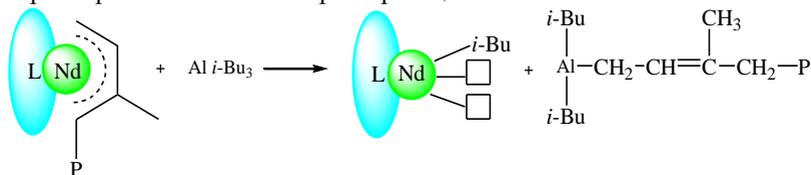


3. Передача цепи на диизобутилалюминийгидрид



После определения мольных концентраций реагентов: мономер – 1.39 моль/л, алюминийорганическое соединение (ДИБАГ) – $1.77 \cdot 10^{-4}$ моль/л, катализатор – $1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л была проведена серия вычислительных экспериментов при следующих значениях кинетических параметров: $k_p = 48$ л/(моль·с); $k_a = 8.16$ л/(моль·с); $k_m = 0.0048$ л/(моль·с). Концентрация активных центров составляла 5% от закладываемого объема катализатора.

Полученные результаты и отклонение расчетных молекулярных характеристик от результатов эксперимента³ более чем на 20% обосновали необходимость включения в кинетический механизм стадии передачи цепи на триизобутилалюминий и независимого определения кинетических параметров новой элементарной реакции:



Решение обратной задачи путем аппроксимации зависимостей усредненных молекулярных масс позволило идентифицировать значение соответствующего кинетического параметра 0.96 л/(моль·с).

С целью реализации имитационного подхода был определен статистический ансамбль макромолекул: мономер – $8.4 \cdot 10^7$, катализатор – $8 \cdot 10^3$, ДИБАГ – $10.6 \cdot 10^3$, ТИБА – 10^5 . Результаты проведенных вычислений в рамках реализации двух представленных подходов к моделированию для обновлённого кинетического механизма представлены на рис.3. Максимальное отклонение расчетных значений от экспериментальных составило 10.3%.

Кривая ММР, полученная в ходе реализации имитационного подхода, и сравнение ее с результатами модельного построения в виде распределения Флори представлены на рис.4. Присутствующие на рисунке колебания и шумы объясняются особенностями реализации метода и величиной взятого объема макромолекул для проведения расчетов.

³ Результаты эксперимента получены в лаборатории АО «Синтез-Каучук» (Респ. Башкортостан, г. Стерлитамак).

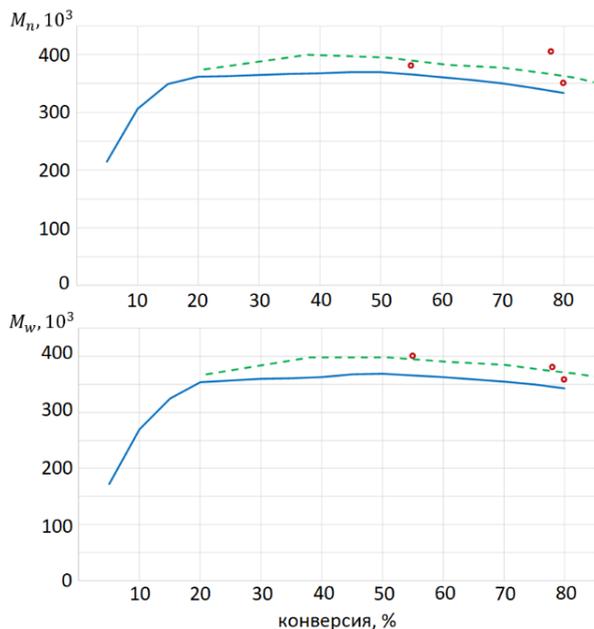


Рисунок 3 - Зависимость значений среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы от конверсии (*точки* – данные лабораторного эксперимента, *пунктир* – результаты кинетического моделирования, *линия* – результаты статистического подхода)

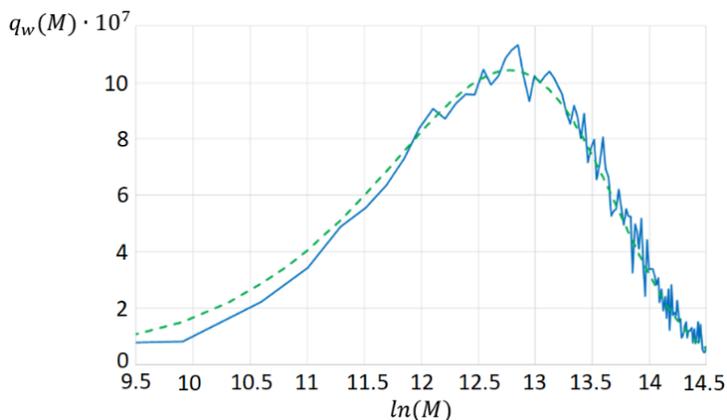


Рисунок 4 - ММР макромолекул полимера (*линия* – результаты статистического подхода, *пунктир* – результаты модельного построения)

В случае наличия в системе 2 типов АЦ аналогичный вычислительный эксперимент был проведен для продукта полимеризации изопрена в присутствии титансодержащего катализатора, состав которого формировали исходя из соотношения $TiCl_4/ТИБА/ПП/ДФО = 1$ моль/1

моль/0.2 моль/0.15 моль. Дозировка катализатора составляла 1 моль $TiCl_4$ на 980 моль изопрена, а концентрация изопрена в растворе изопентана 15.0% мас. Ранее проведенные исследования продемонстрировали, что гидродинамическое воздействие на катализатор приводит к формированию 2 типов АЦ с соответствующей долей в общем составе – 92% и 8%, соответственно. Проведение эксперимента для ансамбля макромолекул: мономер – $8.4 \cdot 10^7$, катализатор – $1.85 \cdot 10^3$, АОС – $8.4 \cdot 10^4$ позволило восстановить картину ММР образуемого продукта (рис.5), полученное в результате суперпозиций распределений, характерных для каждого активного центра. Анализ рис.5 показал, что среднее отклонение от экспериментальных точек не превышает 14%. Кроме того, в рамках реализации имитационного подхода можно оценить кривые ММР для каждого типа активного центра (рис.6) и оценить вклад каждого из них в суммарное ММР образуемого продукта.

В 3.4 также проведен вычислительный эксперимент для процесса получения бутадие-стирольного сополимера в периодическом режиме производства, в ходе которого оценивалось влияние концентраций исходных реагентов на молекулярные характеристики получаемого продукта. Большое внимание уделено оценке неоднородности продукта в условиях проведения эксперимента до высоких степеней конверсии.

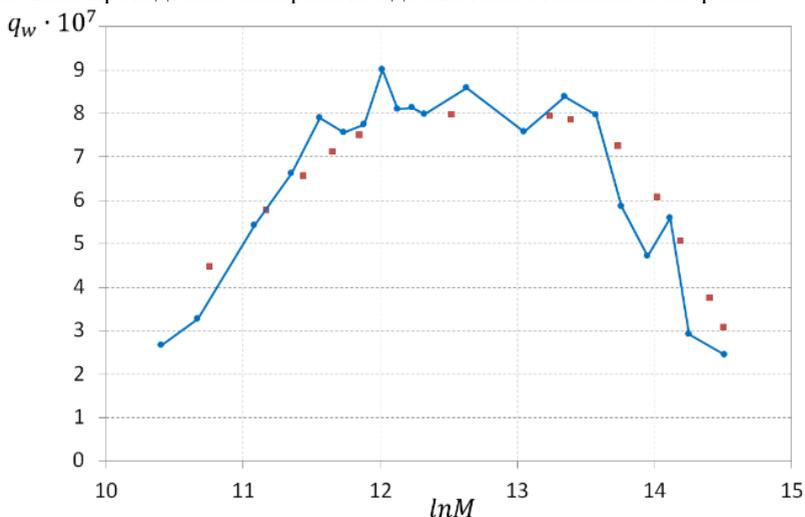


Рисунок 5 - ММР продукта полимеризации изопрена в присутствии титансодержащей каталитической системы (линия – расчетные результаты, точки – результаты лабораторного эксперимента)

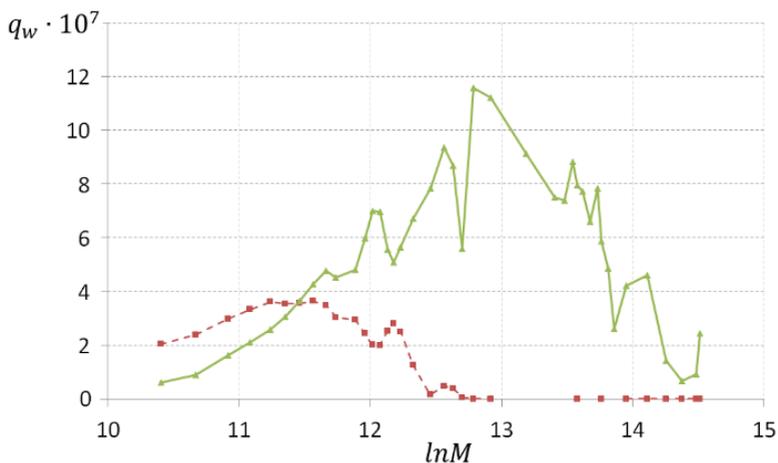


Рисунок 6 - ММР продукта полимеризации изопрена в присутствии титансодержащей каталитической системы (пунктир – АЦ 1 типа, линия – АЦ 2 типа)

Четвертая глава содержит описание математических методов и алгоритмов, которые легли в основу решения прямых задач химической кинетики для непрерывного режима ведения процесса, который в отличие от периодического не требует постоянной загрузки сырья и последующей выгрузки готового продукта, а также регулирования технологических параметров производства.

В данной главе рассмотрена классификация химических реакторов по своему гидродинамическому режиму, которая определяет способ модификации существующего модельного описания и методологии решения задач. Влияние каждого из типа реакторов на модельное описание с применением кинетического подхода описано в 4.1.

Для процессов синтеза полимеров в масштабе непрерывного производства характерна реализация в каскаде реакторов идеального перемешивания, для которых при описании гидродинамики различаются 2 типа смешения: на микро- и на макроуровне, для каждого из которого характерен свой уровень смешения, выражаемый уровнем сегрегации. Для условий смешения на микроуровне (уровень сегрегации $J = 0$) предполагается использование рекуррентных соотношений между моментами ММР:

$$\theta \frac{dm_j^{(k)}}{dt} = m_j^{(k-1)} - m_j^{(k)} + \theta \left(\frac{dm_j^*}{dt} \right)^{(k)}. \quad (20)$$

Для полученных кинетических модулей рекуррентное соотношение принимает вид

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (21)$$

где $\theta^{(k)}$ – время нахождения реакционной смеси в k -том реакторе каскада, а вид $\bar{R}_y^{(k)}$ определяется принятым кинетическим модулем.

Модификация исходной системы дифференциальных уравнений с учетом (21) позволяет выявить закономерности изменения характеристик продукта в пусковых (динамических) режимах, редко возникающих в условиях непрерывного производства (пуск, остановка, вывод из эксплуатации реактора). Отсутствие изменений концентраций реагентов и технологических условий производства в течение достаточно длительного периода характерно для стационарных (статических) режимов производства, для расчета которых была обнулена левая часть выражения (21), и осуществлен переход от системы дифференциальных уравнений к системе нелинейных алгебраических уравнений, каждое из которых выводится из соотношения

$$\frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)} = 0. \quad (22)$$

На размерность полученной системы влияет количество реакторов каскада для организации непрерывного производства.

В 4.2 предложена модификация статистического подхода для исследования процессов синтеза полимеров в условиях непрерывного производства, при переходе к которому для каждой моделируемой макромолекулы требуется ввести числовой параметр – среднее время пребывания в реакторе, которую следует рассматривать как случайную величину, характеризующуюся вероятностной функцией распределения:

$$p(\tau) = \left(\frac{n}{\theta}\right)^n \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\tau/\theta}. \quad (23)$$

где n – число реакторов каскада, θ – среднее время пребывания в реакторе, τ – переменная, определяющая время пребывания.

Следовательно, в основном алгоритме реализации статистического подхода требуется для каждой изучаемой макромолекулы дополнительно ввести числовой параметр, характеризующий среднее время пребывания в реакторе. При итерационном рассмотрении макромолекул при этом необходимо всякий раз оценивать не истекло ли время пребывания в реакторе, и, если истекло, то необходимо осуществлять для нее программный перевод в следующий реактор каскада и рассчитывать новое время пребывания в соответствии с распределением (23).

Модификация расчетной библиотеки статистического подхода в свою очередь требует кластеризации всех макромолекул по соответствующим реакторам и моделирования элементарных реакций только для тех частиц, которые находятся в одном реакторе. Искомое ММР продукта непрерывного производства при этом определяется в виде суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе за счет

изменения кинетических параметров элементарных стадий, которые определяют среднюю длину цепей.

Таким образом, разработанная ранее методология решения прямых задач была пролонгирована и дополнена новыми методологическими аспектами, позволяющими осуществлять контроль качественных показателей получаемого продукта в различных условиях ведения процесса и технологических особенностей непрерывного промышленного производства. Обоснованный выбор подхода к исследованию процессов определяется масштабом проводимого исследования и поставленными задачами. В 4.3 проведена серия вычислительных экспериментов с использованием описанной методологии ведения расчетов.

Вычислительный эксперимент по прогнозированию свойств продукта сополимеризации бутадиена со стиролом в каскаде реакторов по механизму двухточечной подачи регулятора проводился при следующих условиях: рабочий объем полимеризатора – 10.8 м³; нагрузка на батарею по мономерам 2.75 т/ч (бутадиен – 70%, стирол – 30%); число реакторов – 9; дозировка инициатора (гидроперекись пинана) – 0.053 мас.ч.; дозировка регулятора (трет-додецилмеркаптан): 0.08 мас.ч. – 1 точка; 0.025 мас.ч. – 2 точка; соотношение вода:мономеры=220.8 : 100.

Для реализации статистического подхода к решению прямой задачи исходя из заданной концентрации реагентов был определен ансамбль макромолекул: бутадиен – 8.2·10⁵, стирол – 1.82·10⁵, инициатор – 200, регулятор (1 точка) – 390, регулятор (2 точка) – 84 молекулы. Кинетические параметры, используемые в расчетах, приведены в табл.1.

Таблица 1. Кинетические параметры процесса сополимеризации бутадиена со стиролом

k_{p11}	6.2 л/(моль·с)	k_{r11}	25 л/(моль·с)
k_{p22}	22 л/(моль·с)	k_{r12}	10 л/(моль·с)
k_{p12}	3.4 л/(моль·с)	k_{r21}, k_{r22}	0 л/(моль·с)
k_{p21}	36.7 л/(моль·с)	k_{d11}	10 л/(моль·с)
k_{reg1}	25.4 л/(моль·с)	k_{d12}	10 л/(моль·с)
k_{reg2}	90.2 л/(моль·с)	k_{d21}, k_{d22}	0 л/(моль·с)

Применение кинетического и статистического подхода позволило получить расчетные зависимости конверсии и характеристической вязкости от номера полимеризатора (рис.7-8). В рамках реализации статистического подхода рассчитаны и построены 2 линии кривых: после 15 часов имитации модельного времени и после 30 часов ведения процесса. Очевидно, что 15 часов недостаточно для получения качественных расчетных результатов, в то время как 30 часов моделирования достаточно для стабилизации получаемых характеристик.

В 4.3 также приведены результаты вычислительного эксперимента для условий трехточечного регулирования (нагрузка 3.5 т/ч – 11 реакторов;

дозировка инициатора – 0.054 мас.ч.; дозировка регулятора: 0.125 мас.ч. – 1 точка, 0.027 мас.ч. – 2 точка, 0.027 мас.ч. – 3 точка), которая также позволила прийти к соответствию расчетных и экспериментальных данных.

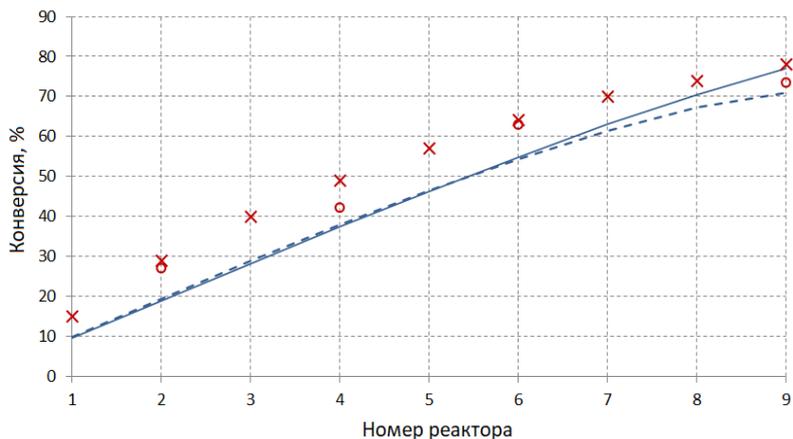


Рисунок 7 – Изменение конверсии мономеров в зависимости от номера полимеризатора (° - экспериментальные точки, x – результаты кинетического подхода, линия – результаты статистического подхода (пунктир – 15 ч., сплошная линия – 30 часов ведения процесса))

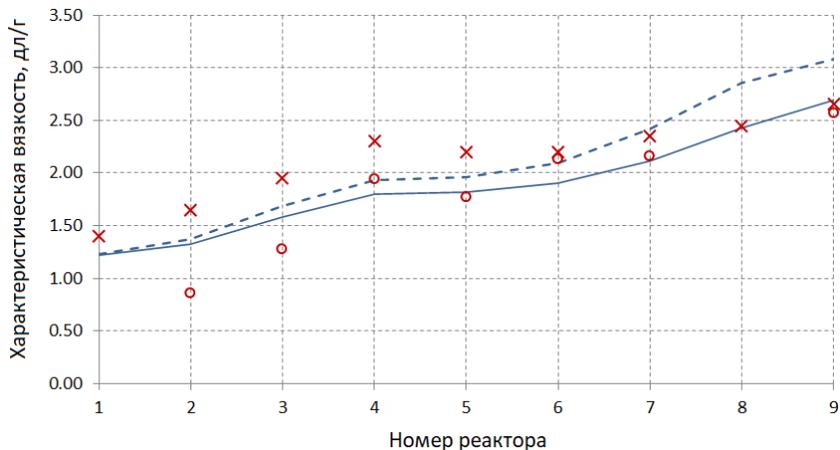


Рисунок 8 – Изменение характеристической вязкости в зависимости от номера полимеризатора (° - экспериментальные точки, x – результаты кинетического подхода, линия – результаты статистического подхода (пунктир – 15 ч., сплошная линия – 30 часов ведения процесса))

Вызывают интерес сравнение расчетных данных, получаемых с применением статистического подхода. На рис.9 представлена визуализация дифференциальной кривой ММР для условий двух

проведенных экспериментов. Из анализа кривых можно сделать вывод о том, что подача регулятора в третью точку позволяет снизить среднемассовую молекулярную массу сополимера, при этом ММР характеризуется увеличением доли низкомолекулярных фракций и уменьшением доли высокомолекулярных фракций.

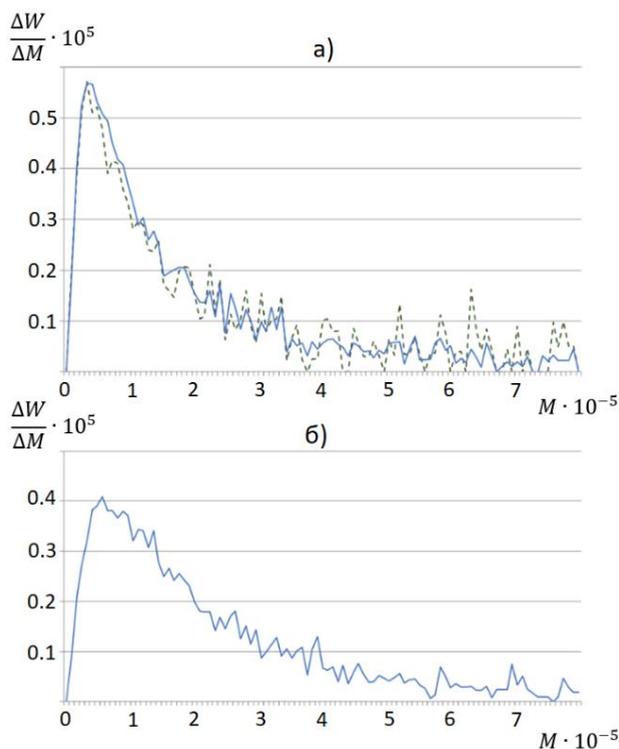


Рисунок 9 – Дифференциальная кривая ММР для условий а) двухточечного; б) трехточечного регулирования

Разработанный подход ориентирован на детальное исследование микроструктуры продукта и позволяет, в частности, оценить изменение доли различных гомоиад в разрезе реакторов каскада. На рис.10 приведены полученные зависимости для условий двух проведенных экспериментов. Анализ кривых позволяет утверждать, что при переходе к трехточечной системе регулирования отчетливо проявляется рост доли гомоиад бутадиен-бутадиен (ВВ) и соответственное уменьшение доли гомоиад стирол-стирол (SS), что характеризует снижение жесткости и увеличение показателя эластичности продукта.

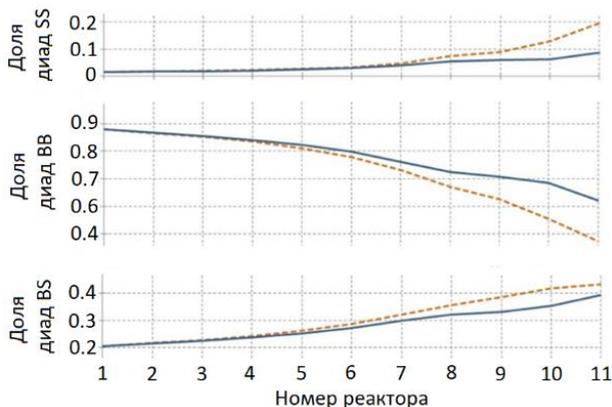


Рисунок 10 – Зависимость значений доли гомодиад SS, BB, BS в цепях сополимера от номера полимеризатора (*пунктир* – двухточечное регулирование, *линия* – трехточечное регулирование)

На рис.11 представлены кривые композиционного распределения продукта сополимеризации бутадиена со стиролом в условиях двух- и трехточечного регулирования по итогам моделирования 15 и 30 часов ведения процесса. Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что для процесса в условиях двухточечного регулирования молекулярной массы характерно преобладание макромолекул с долей бутадиена в составе в пределах 76-78%, а для процесса в условиях трехточечного регулирования – 78-79%.

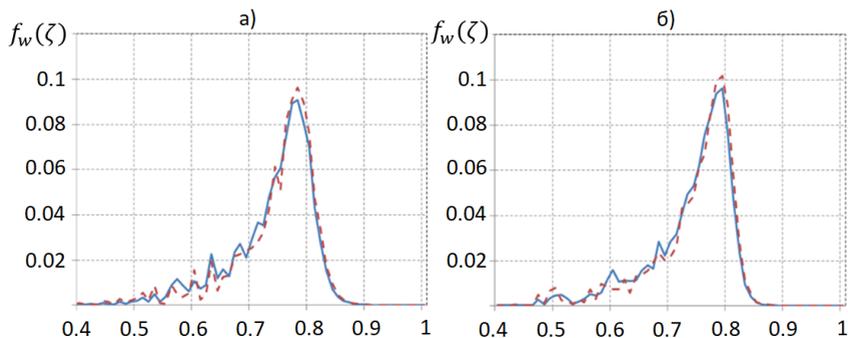


Рисунок 11 – Композиционное распределение продукта сополимеризации бутадиена со стиролом в условиях а) двухточечного; б) трехточечного регулирования

В рамках реализации статистического подхода осуществлялось программно-организованное цифровое фракционирование образуемых макромолекул по размеру и составу, после чего строились стационарные состояния, характерные для каждого состава продукта сополимеризации. На рис.12 показаны картины размер-состав распределения для условий

двухточечного регулирования по результатам моделирования 30 часов ведения процесса.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что если рассматривать макромолекулы с содержанием бутадиена 80%, то наиболее характерный для них размер (длина цепи) не превышает 10^3 . Для макромолекул с меньшим содержанием бутадиена и более близким к среднему составу наблюдается рост средней длины цепи, а доля длинных цепей существенно возрастает. Следовательно, образуемые макромолекулы, состав которых близок к среднему, доминируют по длине, в данном случае это отчетливо проявляется на графиках, соответствующих 76-78% содержанию бутадиена.

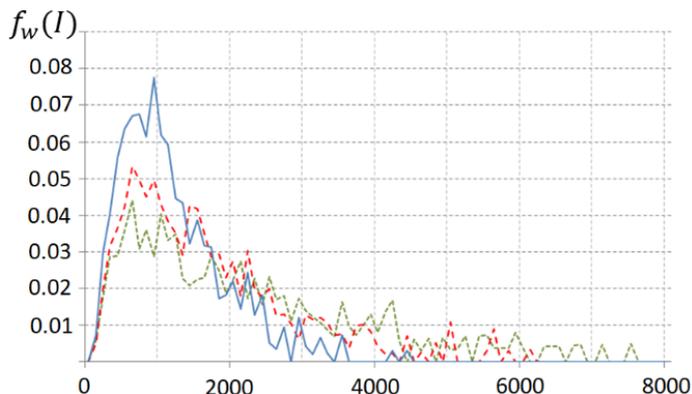


Рисунок 12 – Распределение макромолекул по размеру и составу бутадиен-стирольного сополимера: массовое содержание бутадиен-стирол (линия – 80%-20%, штрих – 78%-22%, мелкий штрих – 76%-24%)

Вычислительный эксперимент по оценке гидродинамического влияния, оказываемого непрерывным режимом организации производства на молекулярные характеристики получаемого продукта, проводился для продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора.

Для проведения исследований использовали каталитический комплекс $NdCl_3$ -нИПС-ТИБА-ПП. Суспензию $NdCl_3$ -нИПС подвергали гидродинамическому воздействию в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Соотношение используемых компонентов – $NdCl_3/Al(i-C_4H_9)_3/пиперилен = 1$ моль/12 моль/2 моль. Начальная температура раствора изопрена в изопентане составляла $0^\circ C$. Массовый расход – 20 т/час. Нагрузка на батарею по мономерам – 4.2 т/ч. Концентрация изопрена в изопентане – 15.0% мас. Расход неодимового катализатора составил один моль $NdCl_3$ на 10^4 моль изопрена. Дозировка диизобутилалюминийгидрида – 0.04 кг на одну тонну мономера.

В непрерывном промышленном производстве технологическая линия позволяет задействовать до 9 реакторов каскада объемом до 16.6 м³. Все

используемые полимеризаторы по своим конструктивным особенностям можно отнести к типу реакторов идеального смешения.

Для оценки гидродинамического влияния на молекулярные характеристики получаемого продукта проводилась серия вычислительных экспериментов, учитывающая в каждом из них различное число используемых реакторов. Были приняты следующие допущения: 1) число используемых реакторов в каскаде не более 9; 2) температурные изменения находятся в узком диапазоне, что позволяет не учитывать ее влияние на кинетические параметры процесса; 3) допустимая конверсия на выходе первого реактора не превышает 50%; 4) процесс полимеризации проводится до конверсии 75%; 5) время нахождения реакционной смеси в каждом полимеризаторе является постоянным.

Для проведения расчетов использовались следующие значения кинетических параметров: $k_p=48$ л/(моль·с), $k_{ad}=8.16$ л/(моль·с), $k_{at}=0.96$ л/(моль·с), $k_m=0.0048$ л/(моль·с), $k_d=0$ с⁻¹, где k_p , k_{ad} , k_{at} , k_m , k_d – константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи цепи на диизобутилалюминийгидрид, триизобутилалюминий, мономер и гибели активных центров соответственно. Получены расчетные данные, характеризующие свойства продукта в статическом режиме непрерывного производства. На рис.13 показано изменение значений молекулярных средних M_w и M_n в последнем реакторе в зависимости от количества используемых реакторов каскада (от 2 до 9). Во всех приводимых случаях расчета процесс доводился до конверсии 75% и производилось считывание показаний продукта на выходе из последнего полимеризатора. Время пребывания в полимеризаторе для каждой серии расчетов было разным (табл.2).

Таблица 2. Время пребывания в полимеризаторе в зависимости от длины каскада

Количество реакторов каскада	2	3	4	5	6	7	8	9
Время пребывания, мин.	49.5	29	20.5	15.8	12.8	10.8	9.4	8.2

Результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют говорить о том, что при увеличении длины каскада реакторов отмечается устойчивый рост усредненных молекулярных масс. С увеличением длины каскада $N \gg 10$ будет наблюдаться приближение значений M_n и M_w к значениям усредненных масс, получаемых для условий периодического процесса ($M_n=3.65 \times 10^5$, $M_w=7.48 \times 10^5$ получены расчетным путем для тех же условий проведения эксперимента). Ширина молекулярно-массового распределения получаемого продукта, выражаемая значением полидисперсности, при этом не претерпевает значительных изменений и сохраняет значение в интервале от 2 до 2.1.

Данный характер изменения параметров можно использовать для получения продукта с большей молекулярной массой и сохранением

значения ширины молекулярно-массового распределения. Полученные результаты позволяют выделить гидродинамическое воздействие, оказываемое условиями непрерывного производства, в ряд факторов управления промышленными процессами полимеризации в условиях, когда иные возможности управления процессом ограничены.

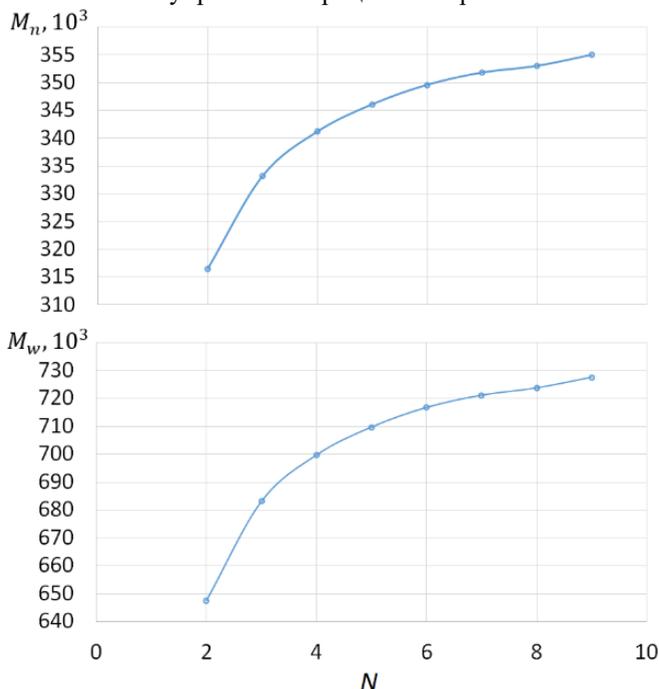


Рисунок 13 – Зависимость значений среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы полиизопрена от N – числа используемых реакторов каскада для конверсии 75%

Во пятой главе диссертации представлена структура разработанной информационной системы, позволяющей проводить комплексное исследование процессов промышленного синтеза полимеров на основе разработанной методологии ведения расчетов с применением облачных технологий. Схема организации сетевого взаимодействия разработанной системы представлена тремя уровнями архитектуры.

Первый уровень – клиентская часть, которая обеспечивает ввод группы необходимых входных параметров, а также позволяет выбрать класс решаемой задачи и методы ее численного решения.

Второй уровень – система организации хранения информации в базе данных, в том числе результатов вычислений и справочной информации, необходимой для решения задач. Поскольку исследование процессов промышленного синтеза полимеров подразумевает применение как кинетического, так и статистического подхода, то на стадии

проектирования физически этот слой был отделен от остальной архитектуры и представлен в виде отдельного сервера во избежание возможных проблем переполнения физического пространства для хранения данных.

Третий уровень (основой) – система организации вычислений, представленная двумя подуровнями организации работы. Первый подуровень – управляющая программа, которая отвечает за постановку новых задач на выполнение и управление ресурсами сервера. Второй подуровень – расчетные модули и программные библиотеки, разработанные в соответствии с представленными подходами, методами и алгоритмами решения задач. Концептуальная схема взаимодействия различных уровней информационной системы представлена на рис.14.

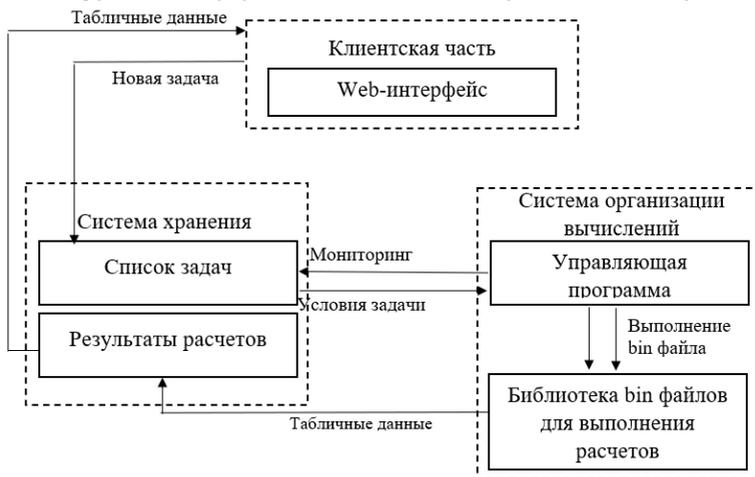


Рисунок 14 – Концептуальная схема организации системы удаленных вычислений

Кроме того, структура информационной системы поддерживает возможность внедрения новых вычислительных модулей от сторонних разработчиков. Для этого разработан и интегрирован алгоритм автоматизированного формирования интерфейсной части на основании имеющегося в системе конфигурационного файла, структура и формат которого определяет все необходимые для решения задачи исходные параметры.

Все расчетные результаты были получены с использованием разработанных модулей и программ в составе представленной информационной системы. Разработанные алгоритмы распределения облачных вычислительных ресурсов позволяют организовать параллельные вычисления для серии исходных условий ведения процесса, что позволяет сформировать методические и алгоритмические основы проведения как эмпирического исследования, так и подбора оптимальных режимов синтеза полимерной продукции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработана методология, которая в рамках созданного комплексного подхода к компьютерному моделированию, позволяет для сложных физико-химических процессов, на примере полимеризационных процессов, протекающих по разным механизмам, решать общие задачи: восстановление кинетической схемы как набора элементарных стадий; идентификация кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных стадий; определение вида молекулярно-массового распределения как суперпозиции распределений в случае широких полимодальных распределений; определение размер-состав и композиционного распределения для сополимеров; оценка влияния технологических параметров непрерывного производства на молекулярные свойства продукта.

2. Применение разработанной методологии к анализу результатов независимого эксперимента для процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимовой каталитической системы для мольного состава $\text{NdCl}_3\text{-nIPС-TIBA-Prp} = 1/13/2.6$ показало, что несмотря на наличие в системе диизобутилалюминийгидрида, выполняющего роль регулятора молекулярной массы, существенную роль в механизме ограничения роста полимерных цепей несет также триизобутилалюминий, присутствующий изначально в составе каталитического комплекса. Проведенные расчеты показали, что игнорирование соответствующей стадии в модельном описании при определении значений среднemasсовой молекулярной массы приводит к отклонению расчетных результатов от экспериментальных более чем на 20%. В результате решения обратной задачи идентификации константы, характеризующей скорость передачи цепи на триизобутилалюминий, путем аппроксимации зависимостей усредненных молекулярных масс было получено значение, равное $0.96 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

3. Апробация представленных методов решения обратной задачи формирования ММР для процесса получения полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с мольным составом $\text{TIBA/GdCl}_3\text{-ni-PrOH-kH}_2\text{O/ПП} = 20/1/2.5$ на основе разработанной методологии позволила идентифицировать наличие не менее 3 типов АЦ, инициирующих процесс полимеризации: тип $\text{A}_{\text{Gd}} - \text{lnM}=11.2$, доля - 0.14; тип $\text{B}_{\text{Gd}} - \text{lnM}=12.9$, доля - 0.44; тип $\text{C}_{\text{Gd}} - \text{lnM}=14.2$, доля - 0.42.

4. Решена задача воспроизведения кривой ММР для процессов гомополимеризации в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта в условиях моноцентровости, а также для сложного распределения в условиях существования нескольких типов активных центров. На примере процесса сополимеризации бутадиена со стиролом получены кривые размер-состав и молекулярно-массового распределения, сформированные в результате суперпозиции молекулярных масс фракций гомополимеров и сополимеров разного состава, формирование длин которых в силу размер-состав распределения разное. В частности, для процесса эмульсионной

сополимеризации бутадиена со стиролом (бутадиен/стирол/вода/гидроперекись пинана=70/30/220/0.053), анализ кривых размер-состав распределения показал, что при конверсии мономеров 70-72% в сополимере преобладают макромолекулы с характерным составом по массе 76-78% (по бутадиену).

5. Впервые разработана методика адаптации модельного описания для непрерывного режима ведения процесса, позволяющая воспроизвести ММР в каскаде реакторов в виде суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе. Апробация методики для продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора мольного состава $\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3/\text{пиперилен} = 1/12/2$ показала, что с увеличением числа реакторов наблюдается устойчивый рост усредненных молекулярных характеристик при сохранении ширины молекулярно-массового распределения получаемого продукта. С увеличением длины каскада $N \gg 10$ наблюдается приближение значений M_n и M_w к значениям усредненных масс, получаемым для условий периодического процесса ($M_n=365 \times 10^3$, $M_w=748 \times 10^3$). Полученные результаты позволяют выделить гидродинамическое воздействие, оказываемое условиями непрерывного производства, в ряд факторов управления промышленными процессами полимеризации в условиях, когда иные возможности управления процессом ограничены, что определяет возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемого продукта при постоянном технологическом режиме работы реакторов путем изменения длины каскада.

6. В результате решения обратных задач химической кинетики для процесса сополимеризации бутадиена со стиролом были численно определены кинетические параметры, характеризующие скорости реакций обрыва цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования. Полученные значения позволяют утверждать, что доминирующую роль в обрыве образуемых макромолекул играет трет-додецилмеркаптан, многоточечная подача которого в системе непрерывного производства позволяет управлять значением молекулярного веса получаемого продукта.

7. На основе представленной методологии для проведения комплексного исследования разработана информационная система, которая обладает пользовательским интерфейсом и интегрирована в производство полимерной продукции с целью апробации методов решения задач в масштабе крупнотоннажного производства. Система включает в себя как алгоритмы решения прямых и обратных задач с использованием технологий удаленных вычислений, так и реляционную базу данных, которая позволяет развить теорию хранения вычислительных и лабораторных экспериментов в едином информационном пространстве, что способствует формированию ценного источника данных для глобального развития теории исследования процессов, протекающих по принципу полимеризации.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых журналах:

1. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Морозкин Н.Д. Алгоритм оценки молекулярных характеристик полимерного продукта в условиях многоточечного регулирования // Инженерные технологии и системы. – 2023. – Т. 33, № 2. – С. 270-287.
2. Mustafina S., Miftakhov E., Akimov A., Podvalny S., Gabelashvili K. Assessing the hydrodynamic effect on the molecular parameters of the isoprene polymerization product in the presence of a neodymium-based catalytic system // ACS Omega. – 2022. – V. 7. – P. 17652–17657.
3. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю. Исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4-цис-полиизопрена // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 3. – С. 375-381 (Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Nasyrov I.S., Faizova V.Y. Kinetic heterogeneity of the catalytic system based on gadolinium chloride solvate in 1,4-cis-polyisoprene production // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – V. 95, № 3. – P. 423-429).
4. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Подвальный С.Л., Насыров И.Ш., Захаров В.П. Исследование гидродинамического влияния на молекулярные параметры продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащего каталитического комплекса // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2022. – № 5(104). – С. 120-138 (Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Podvalny S.L., Nasyrov I.Sh., Zakharov V.P. Study of the hydrodynamic effect on molecular parameters of the isoprene polymerization product with the neodymium-containing catalytic complex present // Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences. – 2022. – № 5(104). – P. 120–138).
5. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Mikhailova T.A., Daminov A.K. Application of cloud computing technologies for the study of physical and chemical processes // International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). – 2022. – P. 1-4.
6. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Облачные технологии в моделировании физико-химических процессов // Вестник Башкирского университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 292-300.
7. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Мустафина С.И. Модифицированный метод решения обратных задач формирования молекулярно-массового распределения в условиях интервального характера исходных экспериментальных данных // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – № 1(47). – С. 102-112.
8. Miftakhov E., Mustafina S., Akimov A., Larin O., Gorlov A. Developing methods and algorithms for cloud computing management systems in industrial polymer synthesis processes // Emerging Science Journal. – 2021. – V. 5, № 6. – P. 964-973.

9. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А., Захаров В.П. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 1. – С. 81-87 (Miftakhov E.N., Nasyrov I.S., Mustafina S.A., Zakharov V.P. Study of kinetics of isoprene polymerization in the presence of neodymium-containing catalytic systems modified in turbulent flows // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – V. 94, № 1. – P. 77-83).

10. Miftakhov E., Mustafina S., Nasyrov I., Daminov A. Kinetic heterogeneity of polymer products obtained in the presence of microheterogenic catalytic systems based on gel chromatograms // Periódico Tchê Química. – 2021. – V. 18, № 38. – P. 27-37.

11. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Михайлова Т.А. Исследование процессов промышленного синтеза полимеров на основе технологий облачных вычислений // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26, № 4. – С. 893-898.

12. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Mikhailova T.A., Podvalny S.L. Development of a cloud SaaS service for a comprehensive research of polymerization processes // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1902(1), 012126.

13. Mustafina S.A., Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Podvalny E.S. Application of the Monte Carlo method in modeling the isoprene polymerization process in the presence of the polycentric titanium-containing catalytic system // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1902(1), 012127.

14. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Mikhailova T.A. Investigation of the effect of continuous operation of the polymerization process in the presence of Ziegler-Natta catalysts on the molecular characteristics of the product // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1745, 012042.

15. Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Mikhailov V.A., Mustafina S.I. About an algorithm for modeling the isoprene polymerization process in the cascade of reactors using the Monte Carlo method // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1745, 012079.

16. Mikhailova T.A., Mustafina S.A., Miftakhov E.N., Mikhailov V.A. Designing a database for storing the results of experiments on conducting a batch process of isoprene polymerization // International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). – 2021. – P. 1-5.

17. Daminov A.Kh., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. SaaS is the service for solving problems of chemical kinetics // International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). – 2021. – P. 1-4.

18. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Спивак С.И. Моделирование и численное исследование физико-химических закономерностей 1,4-цис-полиизопрена, полученного в присутствии модифицированных каталитических систем // Вычислительные технологии. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 7-17 (Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Spivak S.I. Modelling and numerical study of the physicochemical laws of 1,4-cis-polyisoprene obtained in the

presence of modified catalytic systems // Computational technologies. – 2020. – V. 25, № 3. – P. 7-17).

19. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Petrenko V.R., Podvalnii E.S. Modeling of a continuous process of isoprene polymerization in the presence of titanium-based catalyst systems under polycentric conditions // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – 1479(1), 012072.

20. Антипина Е.В., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Поиск оптимального значения начальной концентрации диизобутилалюминийгидрида для регулирования молекулярной массы полиизопрена на неодимсодержащей каталитической системе // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – № 3(41). – С. 52-64.

21. Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А. Исследование молекулярных характеристик продукта полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе на основе моделирования методом Монте-Карло // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – № 4(42). – С. 138-148.

22. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Medvedeva O.A., Zhavoronkov D.A. Building a model of the isoprene polymerization process in the presence of microheterogeneous neodimiumcatalytic systems // Journal of Physics: Conference Series Earth and Environmental Science. – 2019. – 282(1).

23. Шангареева Г.Р., Мустафина С.А., Мифтахов Э.Н. Двусторонние оценки решения прямой задачи химической кинетики // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т.23, №1. – С. 40-44.

24. Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. Study of the chain transfer agent's effect on the butadiene-styrene copolymer's properties based on the Monte-Carlo method // CEUR Workshop Proceedings. – 2017. – 1904. – P. 289-292.

25. Grigoryev E.V., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. Mathematical modelling of the copolymerization of styrene with maleic anhydride in a homogeneous environment // International Journal of Chemical Sciences. – 2016. – V. 14. – № 1. – P. 381-386.

26. Григорьев И.В., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Моделирование процесса сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 17. – С. 127-131.

27. Mustafina S.A., Mikhailova T.A., Miftakhov E.N. Mathematical Study of the butadiene-styrene copolymerization product by the Monte-Carlo method // International Journal of Chemical Sciences. – 2015. – V. 13, № 2. – P. 849-856.

28. Степанова Л.Ю., Григорьев И.В., Абдрашитов Я.М., Мустафина С.А., Мифтахов Э.Н. Моделирование процесса сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в гомогенной среде // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22, № 4. – С. 13-19.

29. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Исследование характеристик продукта свободнорадикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии на основе метода Монте-Карло // Каучук и резина. – 2015. – № 2. – С. 28-31.

30. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Моделирование синтеза бутадиен-стирольного сополимера методом Монте-Карло // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20, № 1. – С. 73-77.

31. Mustafina S.A., Miftakhov E.N., Mikhailova T.A. Solving the direct problem of butadiene-styrene copolymerization // International Journal of Chemical Sciences. – 2014. – V. 12. – № 2. – P. 564-572.

32. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Компьютерное моделирование процесса свободнорадикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии методом Монте-Карло // Системы управления и информационные технологии. – 2014. – № 3-2(57) – С. 250-254.

33. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш. Моделирование процесса свободнорадикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в производстве эмульсионных каучуков // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 24. – С. 78-81.

Монографии:

34. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Исследование процессов промышленного производства полимеров с применением технологий облачных вычислений // Стерлитамак: Стерлитамакский филиал УУНиТ, 2022. – 79 с.

35. Мустафина С.А., Мифтахов Э.Н. Исследование неоднородности продукта сополимеризации бутадиена со стиролом с применением средств математического моделирования // Коллективная монография по материалам пленарных докладов X Международной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем», Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2020. – С. 166-183.

36. Михайлова Т.А., Мустафина С.А., Мифтахов Э.Н. Исследование процессов промышленного производства синтетического каучука методами математического моделирования // Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2018. – 115 с.

37. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Методы моделирования и исследования процессов промышленного синтеза свободнорадикальных сополимеров // Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2016. – 107 с.

38. Мустафина С.А., Мифтахов Э.Н. Математическое моделирование сополимеризационных процессов в эмульсии // Уфа: БашГУ, 2012. – 143 с.

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ:

39. Мифтахов Э.Н., Яблоновский Т.С., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы «Планирование и запуск вычислительных экспериментов с применением облачных технологий» №2022661807 от 27.06.2022.

40. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы «Решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения методом регуляризации А.Н. Тихонова» №2021618232 от 25.05.2021.

41. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы «IsoprenePolyMCM» для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы методом Монте-Карло» №2021612334 от 16.02.2021.

42. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы «IsopreneMonoMCM» для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии моноцентровой каталитической системы методом Монте-Карло» №2021610304 от 12.01.2021.

43. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы «Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем в каскаде реакторов» № 2020610226 от 10.01.2020.

44. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы «Решение прямой задачи периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем» № 2020610229 от 10.01.2020.

Публикации в материалах конференций различного уровня:

45. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Кинетическая неоднородность гадолиниевой каталитической системы в производстве 1,4-цис-полиизопрена // Материалы докладов XI Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2023: традиции и новации». Москва, 2023. С. 60-61.

46. Мифтахов Э.Н., Кубряк А.И., Мустафина С.А., Насыров И.Ш. Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами математического моделирования // Материалы докладов XXVIII научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». Москва, 2023. С. 35-37.

47. Мифтахов Э.Н., Кубряк А.И., Носов Н.А., Мустафина С.А. Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами компьютерного моделирования // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и

- неорганического синтеза в условиях импортозамещения». Уфа, 2023. С. 308-310.
48. Мифтахов Э.Н., Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Облачная среда организации вычислений при исследовании физико-химических процессов // Материалы XII Международной молодежной научно-практической конференции с элементами научной школы. Омск, 2022. С. 109-110.
49. Мифтахов Э.Н., Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Имитационное моделирование в решении задач оценки молекулярно-массового распределения продуктов полимеризации // Материалы Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа». Уфа, 2022. С. 382-383.
50. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Подвальный С.Л. Исследование кинетической неоднородности полимерных продуктов на основе гель-хроматограмм // Сборник трудов Международной научной конференции «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики». Воронеж, 2022. С. 645-649.
51. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Даминов А.Х. Применение технологий удаленных вычислений для исследования физико-химических процессов // Сборник трудов по материалам VIII Международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2022)». Самара, 2022.
52. Мифтахов Э.Н., Михайлова Т.А., Мустафина С.А., Насыров И.Ш. Методы исследования композиционной неоднородности продукта сополимеризации бутадиена со стиролом // Материалы XXVII научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». Москва, 2022. С. 143-145.
53. Mustafina S., Mikhailova T., Daminov A., Miftakhov E., Mikhailov V. Computer simulation of batch isoprene polymerization process in the presence of a neodymium-based catalyst system by the monte carlo method // XV международная конференция «Параллельные вычислительные технологии». Челябинск, 2021. С. 81-93.
54. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Подвальный С.Л. Разработка облачного SaaS-сервиса для комплексного исследования процессов полимеризации // Сборник трудов Международной научной конференции «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики». Воронеж, 2021. С. 436-441.
55. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Насыров И.Ш. Исследование влияния дробной подачи реагентов на характеристики сополимерного продукта // Материалы докладов X Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2021: традиции и новации». Москва, 2021. С. 109-110.

Диссертант



Э.Н. Мифтахов