

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



Мифтахов Эльдар Наилевич

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Мустафина С.А.

Уфа - 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ОБЗОР РАБОТ И СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.....	18
1.1 Обзор подходов и методов исследования процессов синтеза полимеров в периодическом и непрерывном режимах	20
1.2 Обзор методов и проблем решения обратных задач физической химии.....	39
1.3 Современные программные средства для исследования процессов синтеза полимеров	47
1.4 Цели и задачи исследования	52
ГЛАВА 2. ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ.....	54
2.1 Методология исследований кинетической неоднородности методом регуляризации А.Н. Тихонова	55
2.1.1 Исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния методом регуляризации А.Н. Тихонова	62
2.2 Кинетическая неоднородность при интервальном представлении исходной физико-химической информации	69
2.2.1 Исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе титанового катализатора в условиях интервального представления данных.....	73
2.3 Имитационный подход к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения	77
2.3.1 Описание имитационного алгоритма решения обратной задачи ..	79
2.3.2 Исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с использованием имитационного алгоритма	81

2.4	Идентификация неизвестных кинетических параметров для различных механизмов элементарных реакций.....	85
2.4.1	Идентификация кинетических параметров процесса сополимеризации бутадиена со стиролом.....	95
2.5	Выводы по главе 2.....	105
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ.....		
108		
3.1	Эмпирические исследования при реализации кинетического подхода	109
3.1.1	Контроль основных физико-химических свойств продукта полимеризации	121
3.2	Оценка неоднородности продуктов синтеза полимеров при реализации статистического подхода.....	126
3.2.1	Исследование процессов полимеризации методом статистических испытаний	127
3.2.2	Оценка неоднородности продуктов полимеризации по молекулярной массе	134
3.2.3	Оценка неоднородности продуктов сополимеризации по размер-составу и композиционному составу	138
3.3	Кинетико-статистический подход при моделировании и исследовании процессов синтеза полимеров.....	142
3.4	Исследование периодических процессов полимеризации с использованием кинетико-статистического подхода.....	146
3.4.1	Исследование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии.....	146
3.4.2	Исследование процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем.....	165
3.5	Выводы по главе 3.....	179

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО РЕЖИМА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТА СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ.....	182
4.1 Расширение кинетического подхода гидродинамическими закономерностями в зависимости от типа реактора.....	183
4.2 Расширение имитационного подхода с учетом распределения по времени пребывания частиц в реакторе.....	188
4.3 Вычислительные эксперименты по исследованию промышленно значимых процессов полимеризации.....	195
4.3.1 Исследование непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролов в эмульсии.....	197
4.3.2 Исследование непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии титансодержащих каталитических систем.....	209
4.3.3 Исследование непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем.....	221
4.4 Выводы по главе 4.....	230
ГЛАВА 5. ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ.....	233
5.1 Функциональное назначение и область применения информационной системы.....	234
5.2 Организационная структура информационной системы.....	239
5.3 Структурный подход к исследованию процессов промышленного синтеза полимеров.....	249
5.4 Этапы работы и интерфейс информационной системы.....	252
5.5 Основные процедуры и функции информационной системы.....	258
5.6 Выводы по главе 5.....	269
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	271

ВЫВОДЫ.....	278
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	281

ВВЕДЕНИЕ

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 каталитической системы, 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 подхода, использующего 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 гомополимеризации 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 ОАО «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, кафедры химии и технологии переработки эластомеров Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА; лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

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 94 работы, в их числе 11 статей - в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 20 статей в рецензируемых изданиях, входящих в 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, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 320 страниц, включая 26 таблиц и 74 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 339 наименований.

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 создан алгоритм решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения методом регуляризации А.Н. Тихонова.

В 2.2 представлено описание нового математического подхода, позволяющего проводить исследование кинетической неоднородности в условиях интервального представления исходной физико-химической информации.

В 2.3 представлено описание нового имитационного подхода, позволяющего на основании известной физико-химической информации в автоматическом режиме решить задачу подбора числа и долей каждого типа активного центра и неизвестных кинетических параметров.

В 2.4 представлена методология решения обратных задач с целью идентификации неизвестных кинетических параметров для различного наполнения механизма элементарных реакций.

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. Масштабы проводимого исследования подразумевают различные подходы, которые могут быть ориентированы как на быструю числовую оценку молекулярных характеристик продукта, так и на детальное исследование свойств продукта на уровне макромолекул.

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

В 3.3 проведен анализ методов и показаны достоинства/недостатки каждого из приведенных подходов. 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 комбинированных подходов к решению задач в виде цикла блок-схем реализации алгоритмов.

В 3.4 представлены результаты серии вычислительных экспериментов с использованием разработанных методов и алгоритмов ведения расчетов.

Четвертая глава содержит описание математических методов и алгоритмов, которые легли в основу решения прямых задач химической кинетики для непрерывного режима ведения процесса.

В 4.1 рассмотрена классификация химических реакторов по своему гидродинамическому режиму и влияние каждого из типов реакторов на модельное описание системы с применением кинетического подхода.

В 4.2 предложена модификация статистического подхода, позволяющая учитывать распределение по времени пребывания частиц в реакторе.

В 4.3 проведена серия вычислительных экспериментов с использованием описанной методологии ведения расчетов.

Пятая глава содержит описание структуры разработанной информационной системы (ИС), позволяющей проводить комплексное исследование процессов промышленного синтеза полимеров на основе разработанной методологии ведения расчетов с применением облачных технологий.

В 5.1 описано функциональное назначение, область применения и технические требования к разработанной информационной системе.

В 5.2 представлена концептуальная схема организации системы облачных вычислений, представленная тремя уровнями сетевой архитектуры, решающими индивидуальные задачи.

В 5.3 предложена методология исследования процессов промышленного синтеза полимеров с использованием информационной системы.

В 5.4 рассмотрены основные этапы работы разработанной системы на примере решения различных классов задач, а также представлен интерфейс работы системы.

Глава 1. ОБЗОР РАБОТ И СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Характерный для химико-технологической отрасли вектор современного развития предполагает повсеместное внедрение высокоэффективных технологий, интеграция которых позволяет решать задачи как эмпирического исследования для различных сценариев ведения процессов, так и проектирования более энергоэффективных систем, позволяющих получать продукт с заданными свойствами. Общеизвестным методом в решении задач повышения эффективности является использование средств модельного описания, позволяющего в математической форме отразить все значимые стороны исследуемого процесса и путем серийно организованных вычислительных экспериментов проводить его эмпирическое исследование. Очевидно, что дальнейшую реализацию модельного описания сложных процессов представить без средств ЭВМ практически невозможно, что объясняет широкую популярность в научной среде моделирующих программ и алгоритмов, позволяющих не только оценивать технологические свойства продукции, но и служить в качестве инструмента организации подбора оптимальных условий производства.

Общие принципы моделирования в химической технологии достаточно подробно описаны в работах отечественных [188,190,231,243,286] и зарубежных [43,45,55,83,131,125,328] авторов. Разработанные подходы и методы получили распространение при решении конкретных физико-химических задач, адаптация которых под новые процессы часто невозможна, поскольку используемые экспериментальные результаты получены в достаточно ограниченной области. Кроме того, для ряда физико-химических процессов свойственна детерминированно-стохастическая природа и существенная нестационарность, которая усложняет процесс исследования. Для идентификации молекулярных характеристик получаемого сложного продукта, определяющих комплекс физико-механических и реологических его свойств, требуется определенная систематизация сведений по

математическому описанию, которое в свою очередь формируется из решения возникающих задач моделирования на всех этапах технологического цикла производства.

Данное диссертационное исследование ориентировано на использование комплексного подхода к компьютерному моделированию для исследования сложных физико-химических процессов, а разработанные методы и алгоритмы будут апробироваться на процессах синтеза полимерной продукции, представляющих собой классический пример параллельных и последовательных элементарных реакций, для которых описанные выше проблемы выражены наиболее ярко в масштабах крупнотоннажного производства.

Отдельные проблемы математического моделирования процессов полимеризации подробно освещены в ряде работ [132,141,188,190,206,243,328] и оригинальных публикаций [26,73,172,186,205,229,234].

В работах [230,241,281] для реализации всех этапов моделирования промышленного производства предлагается осуществление системного подхода, основанного на принципе блочно-модульного программирования. Данный принцип предполагает переход от масштаба одного реактора до описания расширенных химико-технологических систем, которые можно рассматривать как совокупность реакторов различного типа. Действительно, модельное описание системы в масштабе крупнотоннажного производства невозможно в условиях отсутствия достаточной базы лабораторных исследований и учета всех параметров ведения непрерывного производства. В связи с этим все более оправдано применение теории модельного перехода от периодического масштаба ведения процесса к непрерывному режиму. На каждом этапе моделирования при этом могут применяться различные математические подходы, позволяющие достигать требуемого результата.

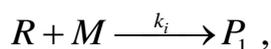
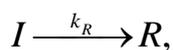
1.1 Обзор подходов и методов исследования процессов синтеза полимеров в периодическом и непрерывном режимах

Процесс составления математической модели, описывающей процесс полимеризации в периодическом режиме (один реактор, чаще дилатометр) заключается в установлении зависимости скорости протекания реакций и молекулярных характеристик образуемых полимеров от исходной концентрации реагентов и кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных реакций. Для проведения подобного эмпирического исследования оправдано применение двух подходов: кинетический [20,74,286,327], часто именуемый как метод дифференциальных уравнений [59], и статистический (метод Монте-Карло) [51,107,109,119,140,145,321,322].

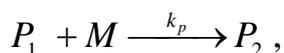
Кинетический подход.

В основе кинетического подхода к моделированию сложных процессов лежит механизм определения и последующего численного решения кинетических уравнений, которые выводятся из условий изменения концентраций всех типов молекул и активных частиц, участвующих в сложном процессе.

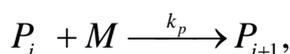
Для модельного описания исследуемого процесса необходимо составление схемы элементарных реакций, в которых участвуют каждый компонент исходной смеси. В зависимости от характерных для исследуемого процесса элементарных реакций наполнение кинетического механизма может быть совершенно различным. В классическом виде в его наполнение обязательно включены стадии инициирования активных центров



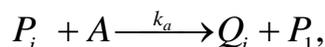
роста полимерной цепи



.....



обрыва цепи в результате реакции передачи



где I - инициатор, R - свободный радикал, M - мономер, P_1 - концентрация активных центров, P_i - активная («растущая») цепь полимера длиной i , Q_i - неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i , A - концентрация переносчика цепи, k_R , k_i , k_p , k_a - константы, характеризующие скорости распада инициатора, реакции инициирования, роста цепи и передачи цепи, соответственно. Последовательность элементарных реакций, включающая в себя стадии роста и обрыва цепи, приводит к формированию элементарных макромолекул, различающихся своей длиной. Наполнение кинетического механизма предопределяет свойства будущего полимерного продукта.

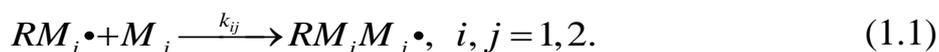
Описание кинетических схем, определяющих механизм элементарных реакций, для различных процессов полимеризации представлено в работах Кафарова В.В., Горского В.Г., Подвального С.Л., Спивака С.И. В частности, в работах Кафарова В.В. [231], Подвального С.Л. [286] приведены варианты кинетических моделей для различных механизмов обрыва цепи, а также механизмов инициирования. Часто длина полимерных цепей достигает сотен тысяч звеньев, что должно приводить к различным скоростям элементарных реакций и значительному усложнению математической модели. Моделирование процесса, как правило, предполагает принятие ряда допущений.

Первым из допущений является использование классического принципа Флори [47], постулирующего независимость реакционной способности активного центра в макромолекуле от ее конфигурации и местоположения активного центра в ней. Таким образом, скорость ведения элементарных реакций не зависит от длины полимерной цепи.

Вторым допущением, часто применяемым на практике, является использование принципа квазистационарности (гипотеза Семенова-Боденштейна [331]), согласно которому концентрации любых промежуточных

продуктов моделируемого процесса стационарны, а скорость их изменения незначительна в сравнении со скоростью самого процесса и может быть приравнена к нулю. Вопросам применимости данной гипотезы для процессов радикальной полимеризации в неизотермических условиях посвящена работа [227]. С применением принципа квазистационарности проведено моделирование процессов полимеризации в работах [129, 130, 323].

Для процессов, характеризующихся наличием 2 и более типов мономеров, кинетическая схема различается в зависимости от принятой модели, определяющей реакционную способность активных центров. Общепринято применение двух моделей – модели «концевого» и «предконцевого» звена. Если при модельном описании процесса использовать модель «концевого» звена, то считается, что реакционная способность макрорадикала определяется строением лишь крайнего мономерного звена [296], а влияние предшествующих звеньев не учитывается. Применительно к процессам сополимеризации можно считать, что рост образуемых макромолекул в этом случае можно представить в виде 4 различных типов реакций роста цепи



Модель «предконцевого» звена при математическом описании процессов была впервые предложена в работе [96]. В соответствии с данной моделью реакционная способность макрорадикала определяется как строением крайнего мономерного звена, так и звена, которое ему предшествует. Стадию роста макромолекул сополимера, которая значительно усложняется, можно представить в виде 8 различных типов реакций



Далее, на основании наполнения кинетического механизма элементарных реакций математическая модель процесса определяется в виде соответствующей системы дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dR_s}{dt} = \sum_{i=0}^{+\infty} a_{si} R_i + \sum_{i=0}^{+\infty} \sum_{j=0}^{+\infty} b_{sij} R_i R_j, \quad (1.3)$$

где R_s – различные компоненты реакционной смеси, участвующие в реакциях, a_{si}, b_{sij} – константы, которые характеризуют скорости соответствующих реакций. Формируемая система дифференциальных уравнений (1.3) определяет изменение концентраций всех элементарных частиц и молекул, участвующих в моделируемом процессе [1,72,95,114]. Поскольку размерность системы дифференциальных уравнений растет пропорционально длине образуемых макромолекул, то сведение ее к конечному виду с целью дальнейшего решения осуществляется различными способами, среди которых можно отметить следующие подходы.

Метод моментов получил наиболее широкое распространение при решении задачи статистического описания молекулярно-массового распределения и позволяет строить модельное описание для стационарных и нестационарных процессов. Модельное описание системы ориентировано на получение распределения всех исходных компонентов, участвующих в реакциях, а также на определение их распределения по молекулярной массе [22,65,75]. В тех случаях, когда явно задача не может быть решена, то оперируют статистическими параметрами этого распределения (моментами) [81,91,144], способными дать необходимую количественную оценку в виде некоторых усредненных молекулярных характеристик [2,48,49,62,93,94]. Действительно, введя обозначение для n -го момента распределения

$$Q_n = \sum_{r=1}^{+\infty} r^n P_r,$$

получим, что статистический момент нулевого порядка, определяемый в виде

$Q_0 = \sum_{r=1}^{+\infty} P_r$, характеризует общую концентрацию образуемых макромолекул, в

то время как статистический момент первого порядка $Q_1 = \sum_{r=1}^{+\infty} r P_r$ определяет

общую концентрацию содержащихся в них мономерных звеньев. Тогда

выражения $\bar{r}_n = Q_1 / Q_0$, $\bar{r}_w = Q_2 / Q_1$, $\bar{r}_z = Q_3 / Q_2$ определяют среднечисловую, средневесовую и среднюю седиментационную степень полимеризации. Отношение средневесовой к среднечисловой молекулярной массе \bar{r}_w / \bar{r}_n , или $U = (\bar{r}_w / \bar{r}_n) - 1$, используют в качестве количественной оценки молекулярно-массового распределения [4,9,21,34,165]. Для того, чтобы получить более детальное описание функции распределения, прибегают к использованию специализированных видов полиномов [11].

Ранее в работах [12,32,87,113,124,147] уже осуществлялся расчет процессов синтеза полимеров в рамках реализации метода моментов для различного наполнения механизма элементарных реакций.

Метод производящих функций представляет собой еще один подход для модельного описания процесса, в основе которого лежит механизм преобразования исходной системы дифференциальных уравнений к единственному уравнению относительно производящей функции вида

$$g(s,t) = \sum_{i=1}^{+\infty} s^i R_i(t), \quad (1.4)$$

где $R_i(t)$ – произвольное распределение этой переменной. В этом случае статистические моменты $\mu^{(k)}$ любого порядка ($k = 0, 1, 2, \dots$) распределения $R_i(t)$ могут быть выражены путем дифференцирования функции g

$$\mu^{(k)} = \left. \frac{d^k g(s,t)}{ds^k} \right|_{s=1}. \quad (1.5)$$

Данный подход использовался для моделирования процессов полимеризации впервые в работе [139], а впоследствии для моделирования процессов линейной свободнорадикальной полимеризации – в работах [7,69,127,128,203,204] и безобрывной ступенчатой полимеризации – в работах [79,84]. В работах [23,39,89,112,122] апробация данного метода была реализована для процессов, протекающих по механизму ионной и анионной полимеризации.

Несмотря на то, что метод производящих функций [10] относится к группе аналитических, чаще всего он используется для преобразования исходной системы дифференциальных уравнений с целью получения уравнений относительно моментов молекулярно-массового распределения, как это было продемонстрировано в работе [7] для различных механизмов обрыва полимерной цепи при моделировании процесса радикальной полимеризации.

Р. Арис в своей работе [183], посвященной анализу подобной модели, использовал неполную γ -функцию, характеризующую распределение вероятностей случайной величины (длины цепи). В зарубежных работах, под авторством инженера-химика Нила Амундсона [6,7,88,202], была успешно продемонстрирована методика расчета молекулярно-массового распределения, а в расчетах, проведенных Веем Дж. и Пратером К. в работе [166], для получения аналитического выражения успешно применялось преобразование Лапласа. Среди подобных работ можно также отметить труды Кучанова А.Р., Хохлова С.И. [326], в которых производящие функции использовались для процессов бинарной сополимеризации. В работах зарубежных авторов Рэя У., Дугласа Т., Годсалва Э. [129,130] с использованием производящих функций проводилось моделирование процесса свободно-радикальной сополимеризации.

Метод непрерывной переменной представляет собой еще один подход, впервые предложенный зарубежными исследователями Бэмфордом и Томпой, который направлен на преобразование исходной системы дифференциальных уравнений с целью приведения ее к конечному виду. В основе преобразования лежит механизм рассмотрения степени полимеризации в качестве некоторой переменной величины [231], а его результатом становится конечная система дифференциальных уравнений в частных производных.

В дальнейшем данный подход по оценке молекулярно-массового распределения использовался в работах Р. Земана, Н. Амундсона [174] для моделирования процесса полимеризации в каскаде реакторов, в работах

Д. Люса, Н. Амундсона при анализе стабильности и контроле химического реактора [87], в работах Подвального С.Л., Семенова М.П. для гетерогенного процесса полимеризации [284], в работах Д. Хоуэлла для анализа процесса радикальной полимеризации [65], в работах [76,136,137] по математическому моделированию кинетики радикальной линейной и разветвленной полимеризации.

К сожалению, реализация кинетического подхода не позволяет детально исследовать структуру образуемых полимерных продуктов. Реализация метода моментов для процессов гомополимеризации, а также метода производящих функций для процессов, протекающих с участием 2 молекул мономера, способствует получению системы дифференциальных уравнений конечной размерности, расчет которой с применением неявных схем численных методов решения позволяет достаточно быстро идентифицировать зависимости усредненных молекулярных характеристик от времени. Однако задача оценки молекулярно-массового распределения [52] продукта в этом случае решается только с применением модельных функций [322], справедливость которых зависит от принятия целого ряда нетривиальных условий [319]. Ситуация осложняется при исследовании неоднородности продуктов сополимеризации по размер-составу и композиционному составу. В работе [326] подробно описана методология исследования размер-состав распределения и кинетической неоднородности, которая строится на применении ряда допущений и модельных преобразований. Все это определяет необходимость применения иных подходов, позволяющих в результате многократного моделирования элементарных реакций воспроизвести структурные свойства образуемого продукта [160].

Статистический подход.

В основе реализации данного подхода лежит вероятностная природа протекания элементарных реакций, где каждая образуемая макромолекула рассматривается как некоторый результат элементарных реакций, вероятность осуществления которых постоянно меняется и пропорциональна доле

соответствующих ей молекул. Расчет кинетики элементарных реакций с использованием статистического метода ведения расчетов был предложен Флори в конце 30-х годов, после чего метод начал достаточно широко применяться для числового описания разнообразных случаев синтеза полимеров. Популярность метода объясняется тем, что он позволяет с использованием классических вероятностных параметров достаточно легко подойти к вопросу проведения детального исследования структуры макромолекул. С учетом современных тенденций развития ЭВМ и роста вычислительных мощностей реализация метода становится возможной для все большего числа учитываемых параметров исследуемой системы. Реализация статистического метода было подробно освещена в работах К. Биндера [196], Д. Хеермана [324], К. Платковски, К. Ричерта [121], Б. Олдера, У. Хувера [280], В. Вуда [207], Замалина В.М., Нормана Г.Э., Филинова В.С. [215], Янборисова Э.В., Спивака С.И., Янборисова В.М. [333,336-338], Мустафиной С.А. [267,271]. Стоит отметить, что помимо оценки молекулярно-массового распределения продуктов полимеризации [40] метод позволяет моделировать молекулярные и сегментальные движения образуемых макромолекул [15]. Кроме того, стоит выделить различные реализации статистического подхода, каждая из которых нашла широкое применение в задачах исследования химической кинетики.

Первой в списке применяемых методик исследования можно отметить реализацию метода Монте-Карло [36,58,92,103,155,156,159,143], которая основана на алгоритмическом подходе, предложенном американским физиком D.Gillespie [154] и позволяющем генерировать статистически правильную траекторию (возможное решение) системы стохастических уравнений, для которой известны скорости реакции. Алгоритм метода был создан Джозефом Л. Дубом и другими (около 1945 г.), затем представлен Дэном Гиллеспи в 1976 г. и популяризирован в 1977 г. в статье [54], где с достаточной высокой эффективностью был использован для точного моделирования химических систем даже в условиях ограниченной мощности ЭВМ. Дальнейшее

повышение вычислительных мощностей позволило использовать созданные алгоритмы расчета для моделирования уже более сложных систем. Имеется целый ряд работ [3,19,35,111,157,163,164,329], демонстрирующих успех данной методики для исследования процессов полимеризации.

Подход, основанный на методе Монте-Карло, может быть успешно применен для исследования молекулярных характеристик при моделировании процессов гомополимеризации в условиях моно- [334] и полицентровой [339] природы катализатора и процессов сополимеризации [266,272,276].

Поскольку реализация метода проводится на уровне частиц, то с учетом программной обработки образуемых статистических данных становится возможным в любой момент времени рассчитывать значимые молекулярные характеристики. Как правило, в вопросах исследования процессов полимеризации оперируют среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярной массой. Задача воспроизведения молекулярно-массового распределения решается с использованием дифференцированного и интегрированного методов [301] к решению задач.

Не менее интересным является подход, основанный на применении теории цепей Маркова, представляющих собой последовательность случайных событий с конечным или счётным числом исходов, где вероятность наступления каждого события зависит только от состояния, достигнутого в предыдущем событии. Назван подход в честь А.А. Маркова, который впервые ввёл это понятие в работе 1906 года [50]. В теории высокомолекулярных соединений подход нашел свое применение в исследовании процессов сополимеризации с участием двух молекул мономера M_1 и M_2 , где для каждой кинетической схемы можно выписать вероятности различных переходных состояний $P_{M_1M_1}, P_{M_1M_2}, P_{M_2M_1}, P_{M_2M_2}$, на основании которых могут быть рассчитаны характеристики получаемого продукта. Имеется ряд работ отечественных и зарубежных исследователей, основанных на применении теории цепей Маркова. В частности, в работе [123] теория марковских

процессов была применена к описанию сополимеризации виниловых мономеров и к характеристике стереорегулярных полимеров. Приведены выражения для полимерных композиций для сополимеризации двух мономеров в случае учета концевых звена. Выражения для полимерных композиций представлены также для случая сополимеризации трех мономеров. В работе Королева С.В., Кучанова С.И. [236] с применением данной теории был произведен расчет распределения звеньев и композиционной неоднородности сополимеров, полученных по комплексно-радикальному механизму. В работе зарубежных исследователей [42] используются новые модели цепей Маркова для кинетики сополимеризации: модели Бернулли и геометрические модели, принимающие во внимание переменную длину цепи. В продолжении работы [41] авторы использовали комбинированную методологию исследования за счет применения зависимости между концентрациями мономера, рассчитанными с помощью обыкновенных дифференциальных уравнений и геометрической модели. В работе отечественных исследователей [307] с использованием теории марковских процессов получены формулы для расчета среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы бинарного сополимера с характерными для процесса элементарными реакциями инициирования, роста и обрыва активных цепей, передачи активных цепей на молекулы мономеров. В работе [312] также предлагается комбинированный метод, согласно которому в рамках реализации кинетического подхода происходит определение суммарной концентрации активных цепей полимера и концентрации мономера. С учетом найденных параметров цепи Маркова происходит определение молекулярно-массового распределения полимера.

Отдельно стоит выделить подход, основанный на идее воспроизведения цепи полимера из небольших фрагментов (блоков связей) [222,225], концентрация которых может быть получена путем применения кинетического подхода. Под блоком связей понимается некая совокупность связанных между звеньев. В отличие от идеи цепей Маркова формируемые

блоки связей могут иметь как линейное, так и разветвленное строение, что позволяет легче описывать с помощью данной концепции структуру разветвленных и сетчатых полимеров. Достаточно подробно данный подход описан в монографии [224] и обзоре [223]. В работе [226] концепция блоков связей использована для анализа кинетики сополиконденсации и структуры сополимеров. В работе [212] продемонстрирована возможность простого и адекватного прогнозирования топологической структуры модифицированных эпоксиаминных матриц, основанная на концепции блоков связей, сочетающей в себе кинетический и статистический подходы.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных реализации статистического подхода, одной из существенных проблем остается низкая скорость ведения расчетов и, как следствие, достаточно малый объем ансамбля макромолекул, поддающийся моделированию. Одним из способов решения является оптимизация алгоритмов, ориентированная на снижение количества базовых операций, требуемых в расчетах, а также на использование графических ядер видеопроцессора. Такой подход позволяет значительно увеличить количество моделируемых элементарных реакций и не был продемонстрирован ни в одной из рассмотренных работ. При этом максимальная эффективность реализации алгоритма будет достигнута в случае использования технологий облачных вычислений, позволяющих распараллелить возникающие расчетные задачи между ядрами центрального и видеопроцессора.

Еще одним из способов повышения скорости ведения расчетов является разыгрывание не одной, а целой серии элементарных реакций. К сожалению, это приводит к значительному росту погрешности проведенных измерений и сложностям при оценке картины молекулярно-массового распределения получаемого продукта. В условиях усложнения модельного описания системы реализация статистического подхода средствами локальной системы ведения расчетов практически невозможна, что объясняет отсутствие работ, определяющих методологию оценки молекулярно-массового распределения

продуктов полимеризации в условиях полицентровости катализатора, а также оценки размер-состав и композиционного распределения для продуктов, протекающих с участием двух молекул мономера.

Однако, достаточно большой интерес представляет исследование процессов синтеза полимеров в масштабе непрерывного производства. Непрерывный способ организации в отличие от периодического не требует постоянной загрузки сырья, последующей выгрузки готового продукта, а также не нуждается в постоянном регулировании технологических параметров производства. В связи с этим непрерывный способ обладает большей стабильностью, равномерностью и устойчивостью ведения процесса, а случайное негативное воздействие не способно вывести систему из установленного режима, поскольку возмущение нивелируется режимом ведения процесса, а продукт непрерывного производства обладает более стабильными и качественными показателями [242]. В работе Кирпичникова П.А., Береснева В.В., Поповой Л.М. [232] приведен широкий обзор различных технологических схем, на которых основано непрерывное производство полимерной продукции [185], а также рассмотрены особенности получения популярных марок каучука в непрерывном режиме производства [184]. В работе Васильева В.А., Насырова И.Ш. [200] рассмотрены особенности современного промышленного производства стереорегулярных каучуков в России, включая особенности синтеза цис-1,4-полидиенов под влиянием лантаноидных катализаторов и способы модификации изопренового каучука. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов и способы модификации микрогетерогенных катализаторов Циглера-Натта в турбулентном режиме приведены в работе Захарова В.П., Берлина А.А., Монакова Ю.Б., Дебердеева Р.Я. [219]. Также в работе приведены новые решения в области аппаратного оформления быстропротекающих технологических процессов. Непрерывное производство продуктов полимеризации в производстве 1,4-цис-полиизопрена позволяет организовать более гибкую схему модификации применяемых каталитических комплексов.

В частности, в работах Захарова В.П., Жаворонкова Д.А., Насырова И.Ш. [216,218,278] приведены способы модификации каталитического комплекса в производстве 1,4-цис-полиизопрена с применением трубчатого турбулентного аппарата [187,191].

В промышленности синтетических полимеров находят применение различные конструкции химических реакторов [142,232], которые отличаются разнообразием форм и определяют такие факторы производства, как надежность, технологичность и экономичность [126,228]. В рамках модельного описания процессов принято классифицировать исследуемые реакторы промышленного производства на основе проявляющихся различий движения потоков реагентов – гидродинамики.

Поскольку непрерывный сложный процесс характеризуется постоянным движением вещества и энергии, то при модельном описании системы требуется учитывать как законы сохранения вещества и энергии, так и возникающую взаимосвязь в изучаемой системе. В рамках моделирования процессов синтеза полимерной продукции требуется учитывать такие факторы как распределение продукта по молекулярной массе, случайное распределение, которое определяет время пребывания элементарных частиц в каждом реакторе, возможное влияние на процесс материальных/энергетических потоков и т.д. С целью последовательного учета этих факторов Подвальный С.Л. [286] предлагает иерархическую структуру моделирования работы реактора. На первом уровне описывается кинетический модуль, второй уровень определяет макрокинетический модуль, который должен учитывать возможные гидродинамические/энергетические закономерности, а третий уровень необходим для проведения контроля показателей продукта. Потенциально возможный четвертый уровень при этом позволит решать перспективную задачу управления сложным процессом.

Достаточно большой интерес при модельном описании процессов представляет оценка макрокинетических закономерностей, учитывающих влияние гидродинамического режима в зоне реакции в условиях

непрерывного промышленного производства. В тех ситуациях, когда традиционные способы воздействия уже не могут оказывать необходимое влияние на молекулярные параметры получаемого продукта, внедрение иного технологического режима ведения непрерывного производства может позволить получить продукт с заданными потребительскими свойствами. Впервые влияние различных типов реактора на распределение продукта по массе продемонстрировал К. Денбиг [32]. В частности, переход к реализации процесса в каскаде реакторов для анионной полимеризации привело к получению более узкого распределения [196]. В одной из работ Френкеля С.Я. [322] было проведено исследование по оценке влияния уровня сегрегации на молекулярном уровне. В работе зарубежных исследователей А. Хьюи, А. Хамилека [67] оценивалась роль вязкости и рециркуляции в реакторных системах при описании промышленных процессов инициированной полимеризации стирола, в котором реактор идеального перемешивания, застойная зона и обводная линия были представлены в виде единой комбинированной модели, описывающей модель реактора. В работе отечественных исследователей Красотина Ю. И., Тишина О. А., Тябина Н. В. [240], посвященной вопросу изучения эмульсионной полимеризации винилхлорида, авторы смогли установить, что используемый реактор соответствует модели идеального перемешивания. При оценке тепловых режимов работы реакторов пользуются более классическими способами, которые определяются различными способами теплоотвода (адиабатические, автотермические, изотермические, неизотермические). В работе Хохлова В.А., Консетова В.В. [325] проводилось исследование и моделирование оптимальных условий полимеризации мономеров, где изучалось влияние гидродинамического режима на возникающую теплопередачу.

В работах Вольфсона С.А., Алексаняна Г.Г., Подвального С.Л., Семенова М.Н., Геворковой Т.А., а также зарубежных исследователей [24,25,120,174,202,244,285] рассмотрены вопросы моделирования различных

полимеризационных процессов в каскадах реакторов полного смешения, а в работе [38] проанализировано также влияние неполноты смешения на показатели работы каскада из трех реакторов. В работе [146] определено влияние времени пребывания частиц в реакторе на структуру полимера. В работах [68, 70] исследовано влияние различных факторов (число реакторов, доля возвратного потока в первый аппарат, изменение вязкости среды) на молекулярно-массовое распределение в процессе инициированной полимеризации стирола в растворе толуола. В работе [115] осуществлен расчет оптимальной конфигурации каскада реакторов в процессе эмульсионной полимеризации стирола для получения максимальной производительности и степени полимеризации. В монографии [238] приводится пример расчета каскада реакторов смешения для проведения полимеризации бутадиен-стирольного каучука до 77.5% превращения, требующий применения 21 реактора. Однако современная тенденция сводится к сокращению числа реакторов каскада в силу экономической неэффективности, связанной со значительным повышением капитальных и эксплуатационных затрат.

Для модификации кинетического подхода к исследованию процессов промышленного синтеза полимеров в работе [286] предлагается для оценки гидродинамического влияния, оказываемого реализацией непрерывного процесса в каскаде реакторов, дополнить построенную кинетическую модель макрокинетическим модулем, учитывающим соответствующие закономерности. В зависимости от типа реакторов, образующих каскад непрерывного производства, представление данного модуля в виде системы рекуррентных соотношений может быть совершенно различным. Чаще всего, промышленное крупнотоннажное производство предполагает полное и практически мгновенное смешение поступающей реакционной смеси. Среднее время пребывания в таком реакторе определяется в виде отношения V/W (V – объем реактора, а W – суммарная объемная скорость подачи всех реагентов). Кроме того, предполагается, что достаточно высокая скорость

перемешивания приводит к отсутствию каких-либо градиентов концентраций исходных реагентов и температурных показаний.

Статистические моменты молекулярно-массового распределения при модельном описании реакторов идеального смешения можно выразить через соотношения [286] вида:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (1.6)$$

где $\theta^{(k)}$ определяет среднее время нахождения реагентов в k -том реакторе каскада, а правая часть выражения (1.6) $\bar{R}_y^{(k)}$ и вектор Y зависят от модельного описания процесса, представленного в виде системы дифференциальных уравнений, составленных на основании кинетической схемы. Заметим, что именно по отношению к компонентам вектора Y соблюдается рекуррентность моделей начальных моментов ненормированных распределений [286], тогда как построение моделей относительно молекулярных параметров продукта полимеризации приводит к более сложным соотношениям, не всегда удобным для целей моделирования и последующего анализа. Выражение (1.6) позволяет расширить исходную систему дифференциальных уравнений макрокинетическим модулем процесса полимеризации. Проведение вычислительного эксперимента с использованием исходной системы дифференциальных уравнений, модифицированной с учетом (1.6), позволяет выявить закономерности изменения характеристик продукта в пусковых (динамических) режимах, которые в условиях промышленного производства происходят достаточно редко (пуск, остановка, вывод из эксплуатации реактора). Ранее такой расчет был проведен для процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащих каталитических системах с модифицирующими присадками TEA или TGA [287] и на титансодержащей каталитической системе [99]. Часто в ходе проведения вычислительного эксперимента интересны результаты стационарных (статических) режимов производства, которые характеризуются практически полным отсутствием изменений концентраций реакционной смеси, а также значимых

технологических параметров в течение достаточно длительного времени. При этом, если в пределах одного реактора каких-либо изменений характеристик продукта и концентраций реакционной смеси не происходит, то процесс можно назвать установившимся (статическим). Для расчета статических режимов непрерывного производства необходимо обнулить левую часть выражения (1.6), и осуществить переход от ранее описанной системы дифференциальных уравнений к системе алгебраических уравнений, каждое из которых выводится из соотношения

$$\frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)} = 0. \quad (1.7)$$

Среди работ, посвященных исследованию процессов в реакторах различного типа, отдельно можно выделить исследования по моделированию инициированной полимеризации стирола [233] в реакторе периодического [61] и непрерывного типа [37], а также в каскаде реакторов с мешалками [66,169], в которых использовалась кинетическая схема радикальной полимеризации, которая была ранее рассмотренная С. Лью и Н.Р. Амундсоном [6] и дополненная реакцией передачи цепи на растворитель.

Для модификации статистического подхода к исследованию процессов промышленного синтеза полимеров в работах [125, 265] предлагается для каждой молекулы, реакционная способность которой высчитывается на основе вероятностных схем, ввести дополнительный параметр, численно характеризующий среднее время пребывания каждой макромолекулы в моделируемом реакторе каскада [182]. Параметр, который требуется учитывать при моделировании непрерывных процессов, определяется как случайная величина, характеризующаяся вероятностной функцией распределения [239]. Если рассматривать n последовательно соединенных между собой реакторов идеального смешения, то распределение по времени пребывания имеет вид [125]:

$$p(\tau) = \left(\frac{n}{\theta}\right)^n \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\tau/\theta}, \quad (1.8)$$

где θ определяет среднее время нахождения реакционной смеси в каждом реакторе каскада. Таким образом, согласно (1.8), какие-то молекулы могут сразу покинуть пределы текущего реактора, а какие-то будут оставаться достаточно длительное время.

С точки зрения организации алгоритмов и их программирования возникают дополнительные сложности учета нового параметра, определяющего справедливое увеличение времени расчета в сравнении с периодическим режимом. Кроме того, организация подобных расчетов также требует увеличение объема статистического ансамбля, поскольку молекулы становятся гораздо более распределенными в пространстве. В связи с этим количество работ, посвященных статистическому моделированию в каскаде реакторов, значительно меньше. Интересна работа японского ученого [151], в которой изучается процесс полимеризации олефинов под высоким давлением в периодическом реакторе и в каскаде реакторов идеального перемешивания. Приведенные в его работе зависимости демонстрируют влияние непрерывного режима ведения процесса для различных начальных условий. В подобной работе [152] с применением метода Монте-Карло исследуется процесс полимеризации винилацетата в непрерывном режиме ведения. Благодаря реализации статистического подхода удается построить молекулярно-массовое распределение продукта. В одной из работ [153] тайландских и канадских ученых удалось произвести модификацию алгоритма Gillespie с учетом распределения по времени пребывания и с помощью модифицированного подхода произвести исследование блочных сополимеров.

Однако во всех случаях возникает проблема длительной обработки данных. В одной из зарубежных работ [176] авторы модифицировали алгоритм перехода к описанию непрерывных процессов путем разделения поступления и оттока реакционной смеси от событий реакции, в результате чего добились более быстрого расчета на примере сополимеризации

изобутилена и инимера. Достаточно широкий обзор о применимости серии методов Монте-Карло для решения задач исследования молекулярных характеристик продукта полимеризации в каскаде реакторов идеального перемешивания приведен в монографии [170].

Результаты, получаемые в первые часы имитации модельного времени, можно оценивать как результаты, характерные для пусковых режимов. В работе [270] показано, что требуется не менее 30 часов имитации модельного времени после загрузки всей реакционной смеси, чтобы получить результаты, характерные для статических режимов непрерывного производства. Этот фактор в свою очередь влияет на время выполнения расчетов, поскольку требует колоссальных вычислительных ресурсов.

К сожалению, большая часть проведенных исследований не ориентирована на масштаб крупнотоннажного производства и решение проблем, возникающих в промышленности. В частности, в основной массе работ, в рамках реализации кинетического подхода, решается задача идентификации характеристик продукта лишь в пусковых режимах непрерывного производства, а влияние гидродинамического влияния, формируемого в условиях непрерывного производства, при этом не рассматривается. Кроме того, практически все приведенные работы не освещают вопрос идентификации физико-химических и потребительских параметров производимого продукта (показатели вязкости и пластичности) и получение эмпирических соотношений для их расчета.

Основной проблемой реализации статистического подхода является необходимость расширения перечня анализируемых параметров, т.е. если для периодического режима ведения необходимо было оценивать лишь возможность осуществления одной из элементарных реакций, то для непрерывного режима ведения требуется оценивать вероятность нахождения каждой из макромолекул в том или ином реакторе каскада. Как следствие, объем моделируемого статического ансамбля растет кратно количеству

реакторов, а осуществление необходимых расчетов невозможно без использования инновационных технологий организации вычислений.

1.2 Обзор методов и проблем решения обратных задач физической химии

Задача построения адекватной математической модели сводится к процессу создания такого математического описания исследуемого процесса, которое наилучшим образом отражает получаемые экспериментальные данные. Очевидно, что для решения такой задачи требуется раскрытие как минимум двух факторов неопределенности. К первому фактору можно отнести наполнение кинетического механизма элементарных реакций. Вторым фактором – числовой характер кинетических параметров, определяющих скорости элементарных реакций. Для решения возникающих проблем ставится обратная задача, источником решения для которой является первичная физико-химическая информация.

Задача идентификации кинетического механизма сводится к нахождению количества активных центров каталитического комплекса, которое необходимо закладывать при описании схемы элементарных реакций. Первые попытки математического описания процессов полимеризации сопровождались проблемами расхождения результатов вычислений с результатами эксперимента [90,118,209,247,250]. Все рассмотренные случаи при этом характеризовались увеличением значения коэффициента, характеризующего ширину молекулярно-массового распределения образуемого продукта, что привело к справедливым предположениям о возможности существования различных типов активных центров. В частности, в одной из ранних работ [149], посвященной исследованию механизма стереоспецифической полимеризации бутадиена, предполагали существование различных типов активных центров (АЦ) для π -аллильных комплексов никеля.

В работе [30] авторы указывали на невозможность моделирования широкого молекулярно-массового распределения для олефинов, полимеризованных с использованием гетерогенных катализаторов Циглера-Натта, в условиях учета лишь одного типа активных центров. В работе [71] проводилось кинетическое моделирование молекулярно-массового распределения (ММР) полимера, полученного по механизму анионной полимеризации в условиях наличия 2 типов активных центров.

К ряду факторов, которые могут определять стереоспецифичность активных центров относят дефекты, которые возникают на кристаллической решетке. Кроме того, наличие нескольких типов АЦ может объясняться характером отсутствия эквипотенциальности на любой ее твердой поверхности [60], а любая гетерогенная каталитическая система обладает достаточно характерным распределением частиц катализатора, определяемым степенью дисперсности.

В работе [63] явно указывают на то, что требуется учитывать изменение распределения активных центров, которое определяется такими параметрами, как форма, размер частиц катализатора, а также структура его пор. Действительно, в работе [171] удалось добиться роста активности катализатора путем его измельчения и, как следствие, увеличения площади удельной поверхности. В работе [53] авторам удалось определить взаимосвязь между исходным содержанием, площадью его удельной поверхности, а также его активностью и концентрацией активных центров катализатора.

Еще один из факторов, который определяет характер кинетической неоднородности, представляет собой природа переходного металла и его валентное состояние. В работах [77,80,117,134], посвященных исследованию состава каталитической системы, продемонстрирована возможность существования различных соединений переходных металлов, отвечающих различным степеням окисления, в результате чего каталитические центры способны проявлять различную стереоспецифичность [173,251].

В вопросах изучения полидиенов, синтезированных с применением каталитических систем Циглера-Натта [78,117,175], практически во всех случаях отмечается достаточно широкое молекулярно-массовое распределение. Проведение необходимых квантово-химических расчетов показало, что для титансодержащей каталитической системы $TiCl_4 - Al(i - C_4H_9)_3$ в непрерывном производстве полимеров может существовать до шести различных типов активных центров.

Исследование процессов синтеза полимерной продукции в условиях существования нескольких типов активных центров осложняется тем, что они имеют разное химическое строение и, как следствие, отличаются значениями кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных реакций. Более того, в ходе изучаемого процесса вследствие возможной перестройки структуры активных центров необходимо учитывать возможные реакции перехода одного типа активного центра в другой. Таким образом, неоднородность катализатора оказывает значимое влияние на свойства образуемого продукта, оценить которые позволяют средства математического моделирования.

С целью управления характером кинетической неоднородности применяются различные способы воздействия на катализатор [44,85,86,148]. В частности, в работах [216,218,278] продемонстрировано влияние, оказываемое в результате гидродинамического воздействия в турбулентных потоках, способное значительно изменить характер кинетической неоднородности.

Изучение характера кинетической неоднородности катализатора проводится путем постановки и решения обратной задачи на основании первичной физико-химической информации в виде кривой молекулярно-массового распределения. Классический подход к анализу кривой молекулярно-массового распределения полимеров сводится к решению обратной задачи восстановления функции распределения активных центров $\varphi(\lambda)$, исходя из интегрального уравнения вида:

$$q_{\text{эксн}}(M) = \int_0^{+\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \quad (1.9)$$

где $K(\lambda, M)$ – ядро интегрального уравнения, $\varphi(\lambda)$ – искомая функция распределения активных центров, $q_{\text{эксн}}(M)$ определяет вектор экспериментальных точек молекулярно-массового распределения. Задача в форме (1.9) представляет собой интегральное уравнение Фредгольма первого рода [201] и является некорректно поставленной задачей [309].

Ядром интегрального уравнения служит модельная функция, которая отражает механизм процесса полимеризации. Некоторые из этих функций были получены эмпирическим путем. Ряд функций обладает четким кинетическим механизмом [322]. В основе математической теории для решения некорректно поставленных задач лежит понятие регуляризирующего алгоритма [82,237,309,310], на основании которого Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. в своем исследовании [319] представляют основные этапы исследования кинетической неоднородности, основанного на методе регуляризации А.Н. Тихонова [309,310]. Методология позволяет применить для решения полученной системы такие численные методы как метод прогонки, метод квадратного корня, метод проекций сопряженных градиентов, метод внутренней точки и т.д. Что касается ранее проведенной программной реализации алгоритмов, то в работе [311] можно найти исходные коды на языке программирования Fortran [309]. В работах Усманова С.М. [161,314,315,316] имеются модельные расчеты с подробными описаниями алгоритмов.

Подход к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения, основанный на применении метода регуляризации А.Н. Тихонова, позволяет проводить оценку кинетической неоднородности получаемого продукта в условиях различного химического состава и модификации каталитического комплекса. В частности, в работе Захарова В.П., Мингалеева В.З., Берлина А.А. [217] было проведено

исследование кинетической неоднородности титансодержащей и неодимсодержащей каталитических систем в условиях предварительного гидродинамического воздействия в турбулентных потоках, продемонстрировавшее снижение кинетической неоднородности. В работе Бигаевой Л.А., Усманова А.С., Гайсина Ф.Р., Усманова С.М. [195] была решена обратная задача формирования молекулярно-массового распределения ионно-координационной полимеризации образца полиизопрена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$ -пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$. В работе Гайсина Ф.Р., Усманова А.С., Садыковой О.С. и др. [208] при решении обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения процесса радикальной полимеризации метилметакрилата в качестве ядра интегрального уравнения использовалось распределение Шульца-Флори. В работе Бигаевой Л.А., Латыпова И.И., Усманова С.М. и др. [194] для полиизопрена на $TiCl_4$ -ДФО - пиперилен - $Al(i-C_4H_9)_3$ авторы столкнулись с задачей разложения «размытых» максимумов, т.е. когда перекрывание отдельных функций существенно и максимумы расположены близко друг к другу. Для решения данной задачи использовали оптимизационную процедуру, осуществляющую разбиение найденного распределения активных центров $\varphi(\lambda)$ на элементарные составляющие – функции Гаусса. Аналогичный подход по представлению исходной функции распределения активных центров в виде суперпозиции функций Гаусса продемонстрирован в работе Усманова Т.С. [320].

Во всех приведенных случаях решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения большое внимание уделяется параметру, характеризующему погрешность экспериментальных данных. Большая ошибка эксперимента приводит к «размыванию» хроматограмм, что отражается на получаемой кривой распределения активных центров и способствует неверной интерпретации результатов. Результаты расчетов распределений по кинетической активности каталитической системы $NdCl_3$ -

ЗТБФ-ТИБА представлены при погрешности экспериментальных данных в 1%, 5% и 10% в работе [319].

В работе [256] показано, что при погрешности лабораторных измерений более чем 10% становится практически невозможно оценить доли активных центров, на которых образуются фракции полимеров с наиболее низкой молекулярной массой. Все осложняется тем, что ошибка 5% – стандартная минимальная ошибка в определении молекулярных характеристик с применением гель-хроматографа. Все это определяет необходимость учета влияния параметров погрешности на возможность корректного решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения [98].

Кроме того, практически во всех рассмотренных работах не освещена проблема корректного выбора параметра регуляризации α , оказывающего первоочередное влияние на корректность решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения. Не приведены однозначные критерии выбора и особенности реализации алгоритмов поиска.

Решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения позволяет однозначно идентифицировать число и долю различных типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации. Однако при дальнейшем исследовании процесса возникает проблема идентификации числового характера неизвестных кинетических параметров, решение которой возможно путем постановки обратных задач химической кинетики.

В условиях наличия действующей математической модели полимеризационного процесса Усманов Т.С., Спивак С.И. и др. в своей работе [319] для решения обратных задач рекомендуют использовать итерационный подход к решению прямой задачи и последующее сопоставление полученных результатов с соответствующими экспериментальными данными с целью оценки адекватности используемых значений кинетических параметров. Поскольку состав и условия формирования каталитического комплекса, характерные условия ведения процесса, а в особенности температура

оказывают значительное влияние на числовой характер кинетических параметров, то решение обратных задач предопределяет процесс модельного описания системы. Все это объясняет популярность данной методологии в большом перечне научных трудов [177,178,179,210,248,317]. Ранее идентификация кинетических параметров путем решения обратных задач была проведена для процессов полимеризации диенов на ванадийсодержащих катализаторах [178] и в условиях возможной динамики активных центров в работе [179]. Подобное исследование по моделированию процессов полимеризации диенов на полицентровых каталитических системах проводилось в работе Максютовой Э.Р., Спивака С. И., Монакова Ю. Б. [248]. В работе Усманова Т.С., Гатауллина И.К. и др. [317] проводилось решение обратной задачи для процессов, протекающих по механизму ионно-координационной полимеризации. Методология решения обратных задач химической кинетики в условиях моно- и полицентровости применяемого каталитического комплекса достаточно подробно раскрыта в работе [210].

Часто обратная задача химической кинетики решается в предположении о постоянстве значений кинетических параметров. Однако температурные изменения, возникающие в условиях тепловыделения химических реакций, определяют существенное изменение скорости их протекания. В условиях стандартного модельного описания, химическая реакция между двумя исходными веществами происходит в результате столкновения их молекул. Поскольку не всякое столкновение молекул оказывается результативным, то молекулы должны обладать некой минимальной энергией E_a , чтобы иметь возможность преодолеть определённый энергетический барьер, необходимый для взаимодействия. Скорость химической реакции в этом случае определяется уравнением, которое было получено шведским химиком Сванте Аррениусом в работе [330], исходя из термодинамических соображений:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

где A определяет предэкспоненциальный множитель (фактор частоты), который характеризует частоту столкновений реагирующих молекул, R — универсальная газовая постоянная.

Очевидно, что учет температурных изменений при постановке и решении обратных задач химической кинетики требует нахождения уже двух параметров (предэкспоненциальный множитель и энергия активации) для каждого кинетического параметра. В работе [313] такой подход применялся при решении обратной задачи для процесса сополимеризации изобутилена с изопреном в среде метилхлорида. В работе [277] были определены неизвестные кинетические параметры при исследовании кинетики синтеза бутилкаучука в неизотермических условиях.

Еще одним фактором, влияющим на изменение скорости ведения процесса, является увеличение концентрации полимера в реакционной смеси и, как следствие, возникновение диффузионных ограничений [221]. Достаточно наглядно проблемы диффузии в процессах ионно-координационной полимеризации продемонстрированы в работе [198]. В работах [16,18] показано, что константу, характеризующую скорость реакции, можно представить в виде зависимости от константы, характеризующей скорость реакции в отсутствие диффузионных ограничений, и коэффициента диффузионного контроля. В некоторых случаях для проведения полимеризационных процессов до глубокой конверсии влияние вязкости на константу, характеризующую скорость обрыва цепи, учитывается в виде эмпирических соотношений, связывающих ее с вязкостью или конверсией [33]. В работе [308] изучались теоретические закономерности диффузионной кинетики полимеризации изопрена на неодимовой каталитической системе.

Стоит отдельно выделить работу [332], в которой при решении обратной задачи и воспроизведении вычислительного эксперимента применялся метод Монте-Карло. В работе [318] исследована возможность и особенность применения методов решения обратных кинетических задач при изучении процесса полимеризации бутадиена на каталитической системе, содержащей

NdCl_3 с тремя молекулами трибутилфосфата и триизобутилалюминия. В работе [335] с применением метода Монте-Карло производилось решение обратной задачи для процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-BuCl}$.

Анализируя тематические научные работы, можно сделать вывод о том, что методика решения обратных задач химической кинетики чаще всего представлена как последовательность этапов, на каждом из которых находится один или группа кинетических параметров, оказывающих существенное влияние на рассматриваемый показатель. Но, к сожалению, в работах не уделяется должного внимания вопросам о существовании единственного решения и величине погрешности проведенных лабораторных измерений.

Кроме того, достаточно ограничен объем научных работ, посвященных идентификации кинетических параметров на основе экспериментальных данных, полученных в условиях непрерывного режима производства. Ранее было отмечено, что исследование процессов синтеза полимеров в масштабе крупнотоннажного производства ориентировано на идентификацию характеристик в статических режимах, нахождение которых сводится к решению не дифференциальных уравнений, а систем обыкновенных нелинейных уравнений. Характер исходной системы, образующей модельное описание системы, в этом случае существенно упрощается. Как следствие, постановка и решение обратной задачи химической кинетики в этом случае более оправданы.

1.3 Современные программные средства для исследования процессов синтеза полимеров

Стремительное в последние годы развитие ЭВМ и новых вычислительных технологий способствовало формированию и кластеризации различных подходов к исследованию процессов полимеризации.

Наиболее часто применяемый в последнее время способ – использование специализированных программных сред, разработанных

различными отечественными и иностранными компаниями, назначение которых сводится к автоматизации ведения научного исследования. К несомненным лидерам можно отнести:

- AspenONE. Aspen HYSYS¹ представляет собой программный продукт, позволяющий решать задачи моделирования процессов химических превращений и проектирования сложных химико-технологических производств. Также в продукте реализованы программные модули контроля производительности оборудования и решения возникающих задач оптимизации и бизнес-планирования в области нефтехимии. Решение задач численного моделирования процессов химических превращений в стационарном режиме возможно с использованием аналогичного продукта этой же компании – Aspen Plus², который был специально разработан для Unix-платформ DEC-alpha и Solaris.

- CHEMCAD³. Представляет собой интегрированный пакет программного обеспечения для моделирования химических процессов, который ориентирован на решение задач повышения производительности, работы со сложными моделями химических процессов и помощи в выполнении повседневных задач. Он успешно применяется для проектирования оборудования, определения его размеров, разработки процессов и динамического моделирования. Моделирование с помощью ChemCAD основано на ряде термодинамических моделей и большой базе данных, содержащей более 2000 компонентов для газов, жидкостей, твердых тел и электролитов. Большинство процессов в химических, нефтехимических, фармацевтических, механических и экологических технологиях можно моделировать с помощью ChemCAD.

¹ <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-hysys>

² <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-plus>

³ <https://www.chemstations.com/CHEMCAD/>

- DESIGN II⁴. Программный пакет, который имеет все необходимые инструменты для моделирования химических и углеводородных процессов, включая нефтепереработку, охлаждение, нефтехимию, газопереработку.

- Pro II⁵ и ProVision. Программные продукты производства американской компании Simulation Sciences, Inc. применяются для моделирования химических и нефтехимических производств. Программа PRO/II Process Engineering разработана для выполнения расчетов теплового и материального баланса для широкого круга химических процессов и предлагает широкий спектр термодинамических моделей практически для любой отрасли. Отдельно стоит отметить, что программный продукт Pro II имеет интерфейс Polymers, который позволяет моделировать промышленные процессы с участием полимеров и имеет возможность описать любой компонент полимера в виде множества элементарных фракций, обладающих характерным молекулярным весом.

- PREDICI⁶. Данный программный продукт предназначен для моделирования процессов, протекающих как в масштабе одного реактора, так и некоторого каскада. Заложенный механизм моделирования работает на основе гибридного алгоритма, который в свою очередь базируется на методах Галеркина [168] и Монте-Карло. К огромным достоинствам данного программного продукта можно отнести достаточно обширную библиотеку заложенных химических соединений и возможных элементарных реакций. На основании работы интегрированных инструментов для расчета становится возможным проводить расчет молекулярно-массовых характеристик продукта и решать задачи исследования его состава.

Отдельно стоит выделить ряд программных продуктов, позволяющих моделировать макрокинетику химических процессов:

⁴ <https://www.winsim.com/design.html>

⁵ <https://www.aveva.com/en/products/pro-ii-simulation/>

⁶ <https://www.cit-wulkow.de/products/predici-polymerization>

- PHOENICS⁷ – это прикладной программный пакет, служащий для компьютерного моделирования тепловых полей и расчета характеристик протекания физических процессов;

- ANSYS FLUENT⁸ – мощный инструмент для оптимизации процесса проектно-конструкторской и технологической подготовки в области вычислительной динамики жидкостей и газов;

- OpenFOAM⁹ — свободно распространяемый инструментарий вычислительной гидродинамики для операций с полями (скалярными, векторными и тензорными).

К сожалению, основная масса рассмотренных программных средств не адаптирована под процессы, протекающие по механизму полимеризации, для которых характерна существенная нестационарность, значительно усложняющая процесс исследования. Составление кинетических схем элементарных реакций способствует идентификации лишь основных кинетических закономерностей, а воспроизведение картины распределения продукта по размеру/составу, его неоднородности и анализа микроструктуры практически невозможно. Кроме того, в описанных программных пакетах отсутствуют инструменты для реализации итерационного механизма решения прямых задач, необходимого для идентификации неизвестных кинетических параметров или подбора оптимальных условий ведения процесса. Встроенные расчетные программные модули закрыты от сторонних разработчиков, что не позволяет модифицировать существующие алгоритмы расчетов и расширять перечень прогнозируемых характеристик. Кроме того, процедура запуска и осуществления расчетов не предусматривает возможность использования облачных платформ, а также технологий распараллеливания. Все описанные недостатки существенны при решении вопросов выбора подходов к исследованию процессов синтеза полимеров.

⁷ <https://www.cham.co.uk/phoenics.php>

⁸ <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>

⁹ <https://www.openfoam.com/>

Еще одним из подходов, массово набирающим популярность, является использование нейросетевых технологий в моделировании [5,116,162]. Метод успешно может себя продемонстрировать в случае наличия сотен и тысяч проведенных экспериментов, образующих базу обучения для нейросети. К сожалению, организация такого количества экспериментов в масштабах как лабораторного проведения, так и промышленного производства невозможна. Использование в качестве базы для обучения нейросети результатов ранее проведенных вычислительных экспериментов некорректно, поскольку способствует росту ошибки вычислений.

Следующий классический подход – разработка математической модели ведения процесса, исходя из соответствующего кинетического механизма элементарных реакций. Особо стоит отметить трудоемкость процесса формирования математической модели и организации численного решения с применением средств программирования. Организация некоторых расчетов, связанных с решением прямых задач, возможна с использованием в явном виде математических пакетов, к которым стоит отнести Matlab¹⁰, Mathcad¹¹, Scilab¹², Maple¹³. Однако, их функционал чаще всего ограничивается численным решением задач в классической постановке.

В рамках реализации статистического подхода к моделированию возможно использование специализированных библиотек, реализующих стохастические методы расчета. Популярными продуктами – Simulink¹⁴ (входит в математический пакет Matlab), AnyLogic¹⁵ (продукт российской компании The AnyLogic Company), SimInTech¹⁶ (Simulation In Technic) и т.д. Однако все они ориентированы прежде всего на моделирование систем массового обслуживания, и моделирование образуемых макромолекул полимера даже

¹⁰ <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>

¹¹ <https://www.mathcad.com/en>

¹² <https://www.scilab.org/>

¹³ <https://www.maplesoft.com/products/Maple/>

¹⁴ <https://www.mathworks.com/products/simulink.html>

¹⁵ <https://www.anylogic.ru/>

¹⁶ <https://simintech.ru/>

для небольшого ансамбля средствами представленных продуктов невозможно.

Имеется ряд работ и локальных программных продуктов, позволяющих проводить исследование частных случаев, которые не могут быть обобщены до унифицированных программных средств. Часто проведение расчетов требует достаточно много вычислительных ресурсов, и при таком подходе, как правило, отсутствует возможность расширенного доступа ко всем возможностям программной реализации. Все это приводит к необходимости разработки собственных программных модулей и расчетных библиотек, которые проектируются на основе расширенной методологии ведения расчетов и адаптируются под реализацию технологии облачных вычислений, способствующей повышению скорости и эффективности ведения расчетов. Интеграция разработанных модулей и их представление в составе масштабной информационной системы позволит решить проблему распределения удаленных ресурсов на несколько рабочих мест, а также дальнейшего расширения функционала системы путем внедрения новых методов и алгоритмов расчета.

1.4 Цели и задачи исследования

На основании проведенного обзора работ, посвященных вопросам исследования сложных физико-химических процессов и современных программных средств, обладающих необходимым для этого функционалом, возникает основная задача, целью которой является разработка комплексного подхода по исследованию физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров на основе методов компьютерного и имитационного моделирования.

Из этой цели возникают следующие 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 каталитической системы, процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в экспериментальных и производственных условиях.

ГЛАВА 2. ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Исследование сложных физико-химических процессов методами математического моделирования подразумевает создание такого математического описания, которое наиболее точно отражает имеющиеся экспериментальные данные в рамках заложенного механизма элементарных реакций. В условиях отсутствия информации о числовой оценке значимых параметров системы проводится постановка и решение обратных задач, направленных на решение возникающих общих физико-химических проблем. На начальном этапе требуется из первичной физико-химической информации в виде кинетической кривой и распределения продукта по молекулярной массе решить задачу восстановления кинетической схемы как набора элементарных стадий и идентифицировать соответствующие кинетические параметры.

Если речь идет о процессах гомополимеризации, то требуется однозначно идентифицировать картину кинетической неоднородности и определить соответствующую кинетическую активность каждого активного центра. Вопросы о существовании нескольких типов активных центров в случае целенаправленного химического или гидродинамического воздействия на каталитический комплекс не теряют актуальности и сегодня.

Способы решения обратных задач в совокупности с применяемыми на каждом шаге численными методами, а также алгоритмы их решения в зависимости от постановки задачи и установленных ограничений определяют методологическое наполнение комплексного подхода к исследованию сложных процессов.

Продукт полимеризации, получаемый как в экспериментальных, так и производственных условиях, редко характеризуется узким молекулярно-массовым распределением, укладывающимся в рамках одного из известных модельных распределений. Более того, в некоторых случаях кривая молекулярно-массового распределения изначально характеризуется ярко-

выраженным би- и тримодальным характером (рис.2.1), а математическая модель, построенная на одном типе активных центров, в условиях чрезмерного уширения молекулярно-массового распределения, не способна согласовать экспериментальные данные. Все это приводит к необходимости учитывать возможную кинетическую неоднородность и существование нескольких активных центров, инициирующих процесс полимеризации.

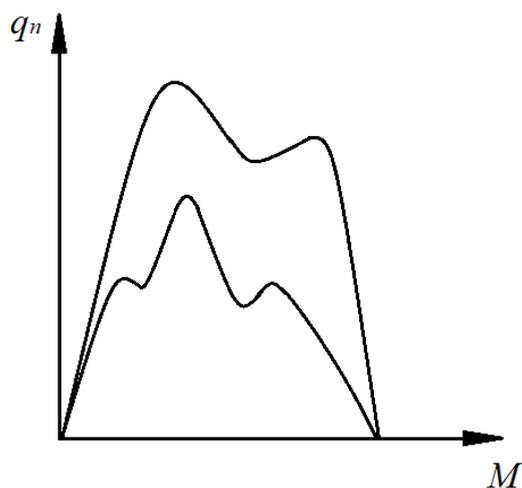


Рис. 2.1. Би- и тримодальное молекулярно-массовое распределение

По молекулярно-массовому распределению продуктов полимеризации можно определить наличие в системе кинетически неэквивалентных активных центров [199], каждый из которых способен к формированию фракции полимера с различной молекулярной массой. Для определения характера кинетической неоднородности и идентификации количества и доли активных центров ставится и решается обратная задача формирования молекулярно-массового распределения, решение которой возможно с применением различных подходов.

2.1 Методология исследований кинетической неоднородности методом регуляризации А.Н. Тихонова

Для решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения (ММР) в работе Усманова Т.С., Спивака С.И. и др. [319] предлагается кривую ММР, определенную в ходе эксперимента, описывать с помощью интегрального уравнения

$$q_{\text{эксп}}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda)K(\lambda, M)d\lambda, \quad (2.1)$$

где $K(\lambda, M)$ представляет собой ядро интегрального уравнения, которое отражает механизм полимеризационного процесса, $\varphi(\lambda)$ – искомая функция распределения активных центров. Для корректного решения обратной задачи в заданной постановке требуется выполнение ряда условий:

1. В изучаемой системе существует распределение активных центров по параметру Френкеля λ , выражаемое функцией $\varphi(\lambda)$. При этом для каждого активного центра характерно определенное значение λ .

2. Каждый активный центр способствует образованию фракций полимеров, молекулярно-массовое распределение которых описывается с помощью функции распределения $K(\lambda, M)$.

3. Температура, характеризующая протекание процесса полимеризации, считается постоянной, а неоднородность активных центров проявляется в пространстве, а не во времени.

Решение обратной задачи формирования ММР в этом случае сводится к поиску такого вида функции распределения $\varphi(\lambda)$, которая будет удовлетворять выражению (2.1). Сложность решения задачи в данной постановке объясняется тем, что искомая функция находится под знаком интеграла. Характер уравнения (2.1) относится к виду интегральных уравнений Фредгольма первого рода, решение которых как некорректно поставленных задач возможно с использованием метода регуляризации А.Н. Тихонова [309,310,311].

Постановка обратной задачи в этом случае сводится к минимизации следующего функционала:

$$M_{\alpha}[\varphi] = \int_c^d \left[\int_a^b \varphi(\lambda)K(\lambda, M)d\lambda - q_{\text{эксп}}(M) \right]^2 dM + \alpha \int_a^b \left[\varphi^2 + \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \right)^2 \right] d\lambda \rightarrow \min, \quad (2.2)$$

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. Второе слагаемое данного выражения представляет собой стабилизирующий функционал, необходимый для постройки

регуляризирующего алгоритма решения некорректно поставленной задачи путем согласования параметра регуляризации α с среднеквадратичной погрешностью экспериментального определения $q_{\text{эксп}}(M)$.

Поскольку в данной работе интересует постановка и решение обратной задачи формирования ММР в численном виде, то особое значение имеет величина шага, с которым строится кривая ММР, исходя из результатов проведенного эксперимента. В зависимости от величины шага на отрезке вводится равномерная сетка и производится сведение исходной задачи (2.2) к дискретному виду. В случае если n – количество точек разбиения исходного отрезка, то $h_s = (b - a)/(n - 1)$ определяет величину шага. Если принять, что разбиение отрезков $[a, b]$ и $[c, d]$ одинаковое, то после процедуры аппроксимации функционала Тихонова задача сводится к решению уравнения Эйлера:

$$W_\alpha \varphi = W\varphi + \alpha C\varphi = V, \quad (2.3)$$

где вектор

$$V_j = \sum_{i=1}^n \beta(j)K(s_j, x_i)q_i h_x, \quad (2.4)$$

$$W_{jk} = \sum_{i=1}^n \beta(k)K(s_k, x_i)\beta(j)K(s_j, x_i)h_x, \quad (2.5)$$

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

$$C = \begin{bmatrix} 1 + \frac{1}{h_s^2} & -\frac{1}{h_s^2} & \dots & 0 \\ -\frac{1}{h_s^2} & 1 + \frac{2}{h_s^2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 + \frac{1}{h_s^2} \end{bmatrix}. \quad (2.6)$$

В такой постановке решение обратной задачи формирования ММР сводится к нахождению значений вектора φ , определяющего дискретное представление искомой функции распределения активных центров $\varphi(s)$. Численное решение задачи вида (2.3) может быть получено с использованием классических численных методов решения систем уравнений. Достаточно часто рекомендуется для случая симметричного представления матрицы W_α

использовать точные численные методы, например метод квадратного корня, однако требование неотрицательности значений вектора φ в этом случае выполняется не всегда. Гораздо удобнее исходную задачу (2.3) записать в классической форме задачи линейного программирования, предварительно определив дополнительные требования неотрицательности элементов вектора Z . Решение обратной задачи в этом случае возможно получить в рамках программной реализации соответствующих численных методов решения (симплекс-метод, метод внутренних точек).

В частности, для симплекс-метода исходная задача может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} |WZ + \alpha CZ - V| &\rightarrow \min, \\ Z &\geq 0, \quad i = \overline{1, n}. \end{aligned}$$

Успех численного решения обратной задачи зависит от корректного выбора параметра регуляризации α , критерием для которого в работе [319] предлагается использовать минимум функции невязки

$$\beta(\alpha) = \|\varphi(s)K(s, x) - q_{\text{эксп}}(x)\|^2 = \delta^2. \quad (2.7)$$

Следовательно, в рамках численного решения обратной задачи, требуется многократно решить исходную задачу (2.3) для различных значений параметра α из интервала $[0;1]$ с шагом, не превышающим значение допустимой точности. Исходя из выполнения условий минимума функционала (2.7), значения α и $\varphi(s)$ фиксируются. При организации описанного метода решения средствами ЭВМ подобный итерационный перебор не вызывает сложностей.

Анализ получаемой кривой $\varphi(s)$ позволяет не только определить количество типов активных центров, но и однозначно определить положение максимумов, т.е. среднюю молекулярную массу, образованную на каждом типе. Для того, чтобы оценить детальные характеристики каждого активного центра, требуется представить исходную функцию $\varphi(s)$ в виде суммы элементарных функций распределения Гаусса в соответствии с выражением

$$\varphi(s) = \sum_{k=1}^n p_k \frac{1}{\sigma_k \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s_i - s_k)^2}{2\sigma_k^2}\right), \quad (2.8)$$

где n – количество АЦ в системе, s_k – положение максимумов, σ_k – ширина распределения Гаусса, p_k – доля каждого активного центра в каталитической системе, причем $p_1 + p_2 + \dots + p_k = 1$. Параметр n зависит от анализа вида кривой $\varphi(s)$.

Алгоритм решения задачи в постановке (2.8) сводится к подбору параметров системы $p_i, \sigma_i, i = 1..n$, при которых на каждом шаге исходного дискретного разбиения отклонение суммы распределений Гаусса от вида сложной функции $\varphi(s)$ будет минимальным. Задача нахождения положений максимумов s_k сводится к анализу кривой распределения активных центров (рис.2.2) и поиску соответствующих пиков.

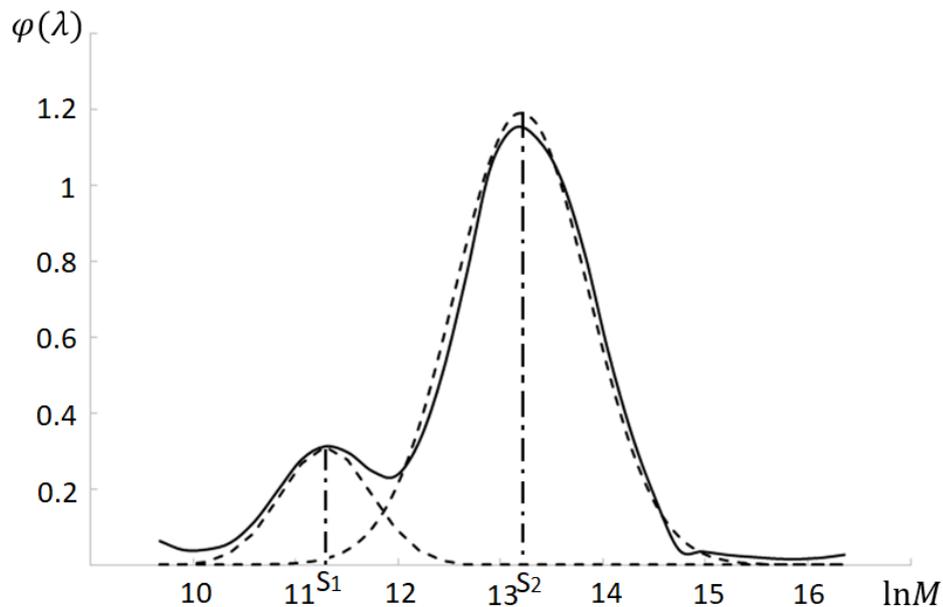


Рис. 2.2. Положения максимумов s_k для функции распределения АЦ

Алгоритм решения обратной задачи.

Руководствуясь описанным выше подходом к решению обратной задачи формирования ММР, опишем алгоритм численного решения в виде последовательности шагов, которые были запрограммированы и представлены в составе расчетной библиотеки разработанной информационной системы [292].

Шаг 1. Проведение лабораторного эксперимента с целью определения кривой ММР в дискретном представлении.

Шаг 2. Задание количества точек разбиения исходного отрезка n . В случае необходимости в соответствии с числом n проводится повторная дискретизация исходного рисунка.

Шаг 3. Определение вектора значений q_i в каждой точке дискретного представления исходного рисунка кривой ММР.

Шаг 4. Определение величины среднеквадратичной погрешности измерения $\delta > 0$.

Шаг 5. Определение шага разбиения h_s в соответствии с выражением

$$h_s = (b - a)/(n - 1).$$

Шаг 6. Определение вида функции $K(s, x)$ в соответствии с механизмом полимеризационного процесса.

Шаг 7. Заполнение вектора V и матриц W, C в соответствии с выражениями (2.4)-(2.6).

Шаг 8. Запись исходного уравнения $W\varphi + \alpha C\varphi = V$, решение которого направлено на численную идентификацию вида функции φ .

Шаг 9. Выбор численного метода решения задачи линейного программирования в заданной постановке.

Шаг 10. Задание параметра регуляризации $\alpha = 0$.

Шаг 11. Решение уравнения $W\varphi + \alpha C\varphi = V$. Определение величины функции невязки $\beta(\alpha) = \|\varphi(s)K(s, x) - q_{\text{эксп}}(x)\|^2 = \delta^2$ для полученного решения φ .

Шаг 12. Сдвиг параметра α на величину $\Delta(\alpha)$: $\alpha = \alpha + \Delta(\alpha)$ и повторение шага 11 с целью определения минимального значения функции невязки $\beta(\alpha)$. Значение α и решение φ при этом запоминаются и фиксируются в памяти компьютера.

Результатом шагов 1-12 является вектор φ , определяющий вид кривой распределения активных центров, и параметр регуляризации α , определяющий минимальное значение величины функции невязки $\beta(\alpha)$.

Дальнейшие шаги алгоритма направлены на разбиение полученной кривой распределения активных центров на сумму распределений Гаусса с целью получения детальных характеристик поведения каждого активного центра.

Шаг 13. Анализ полученной кривой распределения активных центров $\varphi(s)$ и идентификация параметров n – количество АЦ и s_k , определяющих положение максимумов.

Шаг 14. Применение квадратурных методов расчета с целью определения параметров p_k , определяющих доли АЦ каждого типа. Для определения доли каждого активного центра достаточно рассчитать площадь под каждой такой кривой и нормализовать полученные значения. Часто максимумы, определяющие количество и долю АЦ, перекрывают друг друга, и рассчитать параметры p_k удастся лишь с некоторым приближением. В этом случае задаются их приближенные значения и дополнительное условие $p_1 + p_2 + \dots + p_k = 1$.

Шаг 15. Задание начальных значений σ_k , определяющих ширину распределений Гаусса.

Шаг 16. Запись функционала

$$H(p_k, s_k, \sigma_k) = \left\| \varphi(s) - \sum_{k=1}^n p_k \frac{1}{\sigma_k \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s_i - s_k)^2}{2\sigma_k^2}\right) \right\|.$$

Шаг 17. Применение численных методов оптимизации с целью минимизации функционала $H(p_k, s_k, \sigma_k)$ и окончательная идентификация параметров p_k, s_k, σ_k , определяющих вид каждой кривой Гаусса.

Результатом проведенных шагов 13-17 становится детальная информация обо всех активных центрах, участвующих в формировании суммарного молекулярно-массового распределения.

Представленный алгоритм был реализован на языке программирования Python с использованием библиотеки научных расчетов SciPy в виде модуля решения обратных задач [293] с целью идентификации кинетической неоднородности применяемого типа катализатора. Проведем апробацию описанного подхода и алгоритма решения обратной задачи формирования ММР для процесса получения 1,4-цис-полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния.

2.1.1 Исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния методом регуляризации А.Н. Тихонова

В соответствии с описанным алгоритмом проведем решение обратной задачи формирования ММР для каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве полиизопрена [245,246,306].

Шаг 1. На первом этапе проводился лабораторный эксперимент. При проведении эксперимента использовали:

- изопентан (2-метилбутан), C_5H_{12} (ТУ 0272-028-001-51638-99 изм.1-12 «Изопентановая фракция»);
- изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), $i-C_5H_8$ (ТУ 38.103659-88 изм.1-8, сорт высший, массовая доля основного вещества не менее 97.0%);
- пиперилен (1,3-пентадиен) (ПП), $n-C_5H_8$ (ТУ 38.10330–83 с изм. 1–3, марки П-1, массовая доля основного вещества не менее 97%);
- триизобутилалюминий (ТИБА) технический (ТУ 38.103154–79 с изм. 1–8, сорт высший, $Al(i-C_4H_9)_3$, массовая доля основного вещества в растворе толуола не менее 40%);
- диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), $HAL(i-C_4H_9)_2$ (СТП 020-10 «Диизобутилалюминийгидрид», массовая доля ДИБАГ в растворе толуола не менее 40.0%, массовая доля ТИБА – не более 20.0%);
- изопропиловый спирт марки абсолютированный (ИПС) (ГОСТ 9805-84);

- изопропанольный сольват хлорида гадолиния, который синтезировали согласно способу, описанному в источнике [303].

Исходный мольный состав катализатора формировали исходя из соотношения ТИБА/Gd/ПП= 20/1/2.5, при этом концентрация катализатора по гадолинию составляла 0.024 моль/л. Ввод диизобутилалюминийгидрида использовался для регулирования молекулярной массы продукта.

Периодический процесс полимеризации изопрена проводился в реакторе автоклавного типа (объем $V=2$ л), снабженном устройством для организации перемешивания смеси и рубашкой для организации подвода теплоносителя. Концентрация раствора изопрена в изопентане составляла 16.7% мас. Диизобутилалюминийгидрид вводился из расчета $3.6 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль изопрена. Дозировка гадолиниевого катализатора составляла 1 моль гадолиния на $15.6 \cdot 10^3$ моль изопрена. Процесс полимеризации проводился до конверсии изопрена 70%. Для дезактивации процесса использовался этиловый спирт, после чего полученный раствор полиизопрена стабилизировался антиоксидантом N-2-этилгексил-N'-фенил-парафенилендиамином (8 ПФДА) и выделялся путем испарения растворителя при температуре 75-80°C. Полученный полиизопрен исследовался методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ)¹⁷, представляющим собой метод разделения смеси веществ с различными молекулярными массами путем фильтрации через различные так называемые ячеистые гели. Гель-фильтрация в данном случае была необходима для определения фракций полимера с определенной молекулярной массой и построения картины молекулярно-массового распределения. Результаты ГПХ-исследования представлены в таблице 2.1 и на рис. 2.3.

¹⁷ ГОСТ Р 57268.1-2016 (ИСО 16014-1:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии

Таблица 2.1. Молекулярные характеристики полиизопрена на каталитической системе $GdCl_3 \cdot AИПС-ТИБА-ПП$

Наименование показателей продукта	Значение показателей
Среднечисленная молекулярная масса $M_n \times 10^3$	361
Среднемассовая молекулярная масса $M_w \times 10^3$	1603
Z-средняя молекулярная масса $M_z \times 10^3$	3635
Индекс полидисперсности $P = M_w/M_n$	4.44
Фракционный состав, %	
> 1 млн	48.5
500 тыс. – 1 млн	20.5
100 тыс. – 500 тыс.	24
< 100 тыс.	7

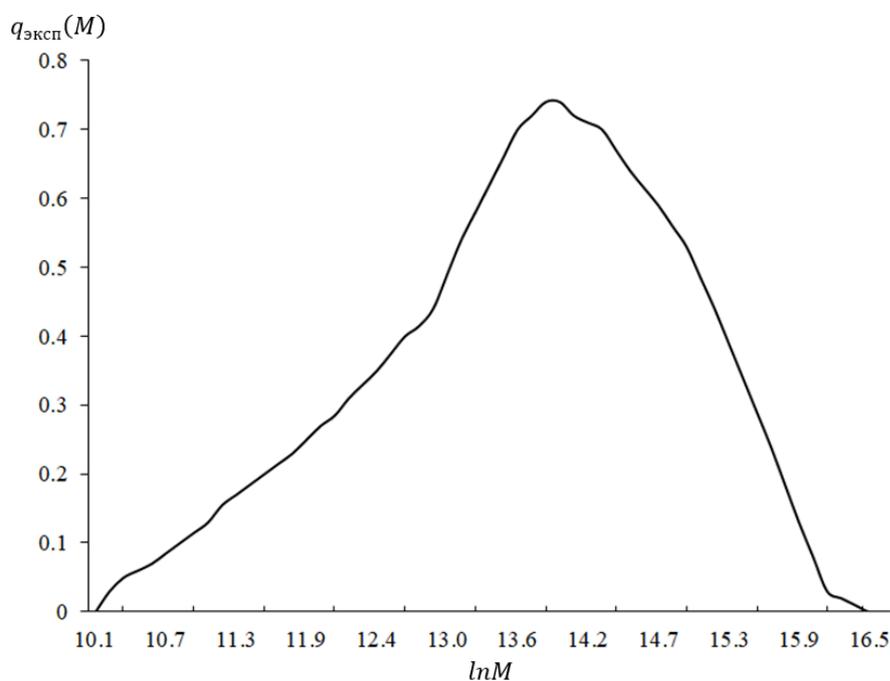


Рис. 2.3. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3 \cdot AИПС-ТИБА-ПП$

Шаг 2-3. Для полученной кривой ММР было задано число $n=56$ точек, в каждой из которых с определенным шагом фиксировались значения q_i . Все точки исходного разбиения представлены в табл.2.2.

Таблица 2.2. Дискретное представление результатов эксперимента

lgM	q_i	lgM	q_i	lgM	q_i	lgM	q_i
4.4	0	5.1	0.23	5.8	0.62	6.5	0.53
4.45	0.03	5.15	0.25	5.85	0.66	6.55	0.485
4.5	0.05	5.2	0.27	5.9	0.7	6.6	0.44
4.55	0.06	5.25	0.285	5.95	0.72	6.65	0.39
4.6	0.07	5.3	0.31	6	0.74	6.7	0.34
4.65	0.085	5.35	0.33	6.05	0.74	6.75	0.29
4.7	0.1	5.4	0.35	6.1	0.72	6.8	0.24
4.75	0.115	5.45	0.375	6.15	0.71	6.85	0.185
4.8	0.13	5.5	0.4	6.2	0.7	6.9	0.13
4.85	0.155	5.55	0.415	6.25	0.67	6.95	0.08
4.9	0.17	5.6	0.44	6.3	0.64	7	0.03
4.95	0.185	5.65	0.49	6.35	0.615	7.05	0.02
5	0.2	5.7	0.54	6.4	0.59	7.1	0.01
5.05	0.215	5.75	0.58	6.45	0.56	7.15	0

Шаг 4. Задана величина среднеквадратичной ошибки эксперимента, не превышающая 1%.

Шаг 5. Поскольку левая и правая граница исходного отрезка известны $a=10.13$ и $b=16.58$, то $h_s = h_x = (16.58-10.13)/56=0.115$.

Шаг 6. Поскольку для рассматриваемого процесса характерно, что длина образующихся макромолекул контролируется реакциями передачи цепи на низкомолекулярные вещества, а гибель активных центров мономолекулярна, то в качестве ядра ранее представленного интегрального уравнения (2.1) можно использовать распределение Флори:

$$K(\lambda, M) = \lambda^2 M \exp(-\lambda M). \quad (2.9)$$

Поскольку калибровочная зависимость экспериментального анализа по методу ГПХ определяет молекулярно-массовое распределение в логарифмических координатах, то функция $K(\lambda, M)$ после перехода к $s = \ln \lambda$, $x = \ln M$ примет вид:

$$K(s, x) = \exp[2(s + x) - \exp(s + x)]. \quad (2.10)$$

Данное выражение для $K(s, x)$ и будем в дальнейшем использовать в формировании векторов, определяющих уравнения.

Шаг 7. Для n точек сформированы векторы $V_j = \sum_{i=1}^n \beta(j) K(s_j, x_i) q_i h_x$, $W_{jk} = \sum_{i=1}^n \beta(k) K(s_k, x_i) \beta(j) K(s_j, x_i) h_x$, $\beta(x) = 0.5$, если $x = 1, n$, иначе

$\beta(x) = 1$. Квадратная матрица C сформирована в соответствии с выражением (2.6).

Шаг 8-9. Для полученного уравнения $W\varphi + \alpha C\varphi = V$ в качестве метода решения был выбран численный метод внутренних точек (барьерных функций) [220].

Шаг 10-12. Определение значения параметра регуляризации α проводилось, исходя из условия минимума функции невязки:

$$\beta(\alpha) = \|\varphi(s)K(s, x) - q_{\text{эксп}}(x)\|^2 = \delta^2. \quad (2.11)$$

В рамках программной реализации представленного алгоритма проводилось итерационное решение задачи (2.3) для различных значений α из интервала $[0;1]$, после чего, исходя из критерия минимума описанного функционала (2.11), значения α и $\varphi(s)$ фиксировались.

Результаты расчетов, полученные в рамках многочисленных вычислительных экспериментов в виде соответствующей кривой распределения активных центров, представлены на рис.2.4. В рамках итерационного решения обратной задачи минимум функционала (2.11) был достигнут при значении параметра регуляризации $\alpha=6.86 \cdot 10^{-6}$, а невязка составила 0.003. Анализ полученной кривой $\varphi(\lambda)$ и соответствующее расположение пиков на рис.2.4 позволяют утверждать, что для данного типа каталитического комплекса характерно наличие в системе 3 типов активных центров с характерной молекулярной массой ($A_{Gd} - \ln M=11.1$, $B_{Gd} - \ln M=12.9$, $C_{Gd} - \ln M=14.1$). При этом площадь каждого пика, который соответствует одному из активных центров, характеризует его кинетическую активность, для численного определения которой использовалась программная реализация численного метода Симпсона. В результате проведенных вычислений было определено, что доля активных центров типа A_{Gd} составляет 0.13; типа B_{Gd} – 0.42; типа C_{Gd} – 0.45.

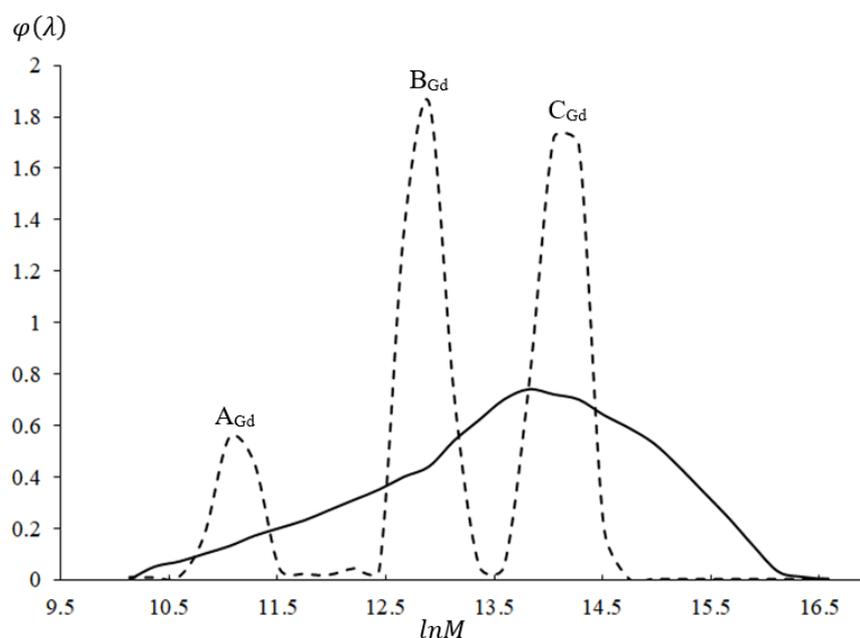


Рис. 2.4. Результаты решения обратной задачи при оптимальном параметре регуляризации $\alpha=6.86 \cdot 10^{-6}$ (линия – исходная кривая ММР; штрих – рассчитанная функция распределения активных центров)

Для того, чтобы оценить корректность получаемых расчетных результатов, построим кривую ММР полиизопрена (рис.2.5), полученную путем перемножения найденной функции распределения $\varphi(s)$ и функции $K(s, x)$, определяющей ядро интегрального уравнения.

Важным фактором для оценки кинетической неоднородности катализатора является числовое значение погрешности исходных экспериментальных данных. Ранее было указано, что при проведении вычислительного эксперимента среднеквадратичная ошибка эксперимента была задана значением, не превышающим 1%. Проведение вычислительных экспериментов в случае изменения порога ошибки до 5% и 10% приводит к изменению картины, позволяющей оценивать динамику активных центров (рис.2.6). Анализ расчетной кривой, которая соответствует значению среднеквадратичной ошибки эксперимента, равной 5%, показывает, что положения максимумов проявляются достаточно четко, однако их взаимное положение смещается относительно ранее найденной кривой. Если увеличить значение среднеквадратичной ошибки до 10%, то получаемая расчетная

кривая уже не позволяет однозначно идентифицировать найденные активные центры. Следовательно, идентифицировать кинетическую модель, а также закономерности процесса полимеризации становится невозможно.

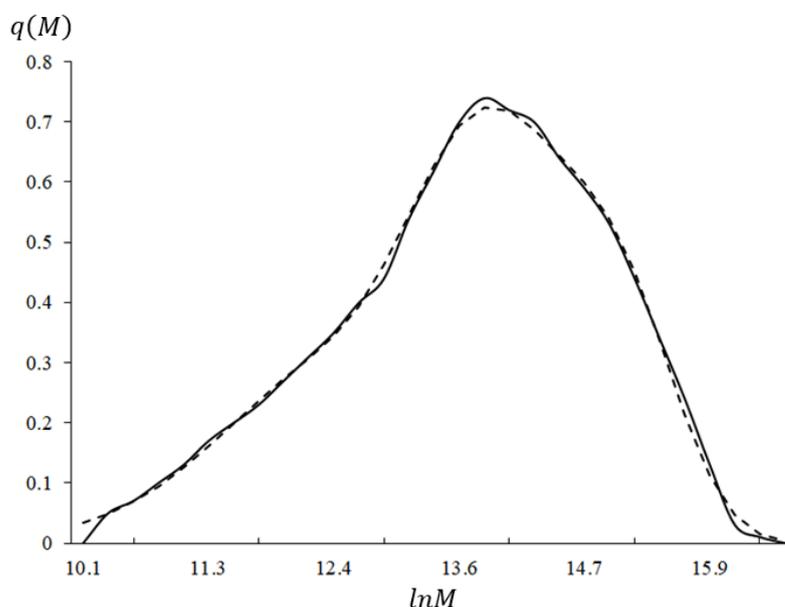


Рис. 2.5. Сравнение расчетной и экспериментальной кривой ММР (*линия* – исходная кривая; *штрих* – расчетная кривая)

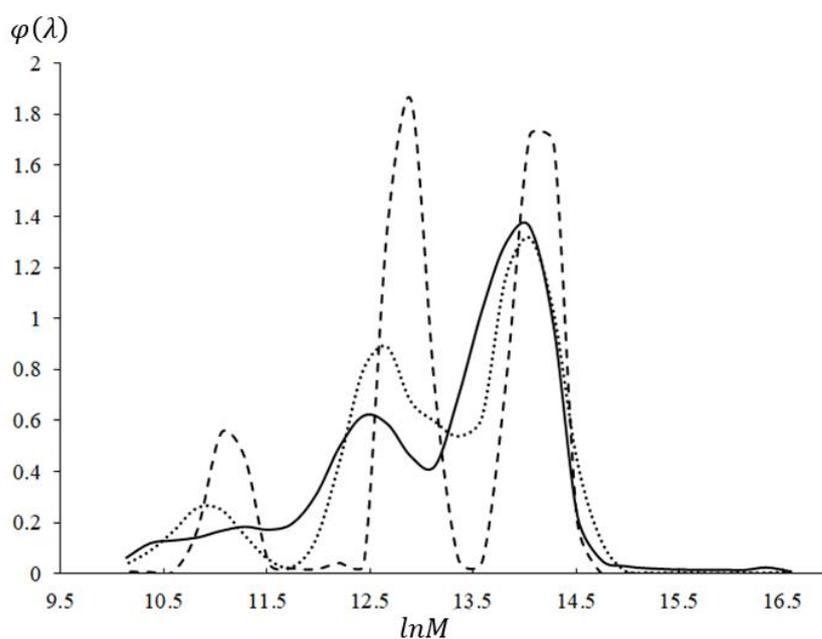


Рис. 2.6. Результаты расчетов распределений по кинетической активности каталитической системы $GdCl_3 \cdot AIIPС-ТИБА-III$ при погрешности экспериментальных данных (*штрих* – 1%; *точки* – 5%; *линия* – 10%)

Таким образом, полученное в рамках многочисленных вычислительных экспериментов решение обратной задачи показало, что для каталитической системы $GdCl_3 \cdot AИПС-ТИБА-ПП$ в процессе синтеза 1,4-цис-полиизопрена, характерно наличие 3 различных типов активных центров, при этом доля активных центров типа A_{Gd} , которые способствуют образованию фракций полимеров с наиболее низким молекулярным весом, не превышает значения 0.13. Активные центры типа B_{Gd} и C_{Gd} наиболее близки по характерной молекулярной массе. Очевидно, что дополнительно оказываемое воздействие на каталитический комплекс, которое может сводиться к изменению состава катализатора, так и возможному влиянию гидродинамического характера [31, 187], может существенно повлиять на картину, отражающую кинетическую неоднородность. Ранее подобное влияние с использованием трубчатого турбулентного аппарата [192,252] на стадии приготовления катализатора было продемонстрировано для неодимсодержащего каталитического комплекса [217]. Полученные результаты необходимо учитывать всякий раз при дальнейшем моделировании процессов полимеризации, которое подразумевает предварительную однозначную идентификацию как кинетического механизма элементарных реакций, так и всех кинетических параметров, характерных для каждого типа активных центров.

2.2 Кинетическая неоднородность при интервальном представлении исходной физико-химической информации

Ранее было продемонстрировано, что достаточно значимое влияние на успех решения обратной задачи оказывает значение погрешности исходных данных. В масштабе промышленного производства взаимное отклонение молекулярно-массового распределения для различных образцов полимера может быть существенным, что негативно влияет на точность решения обратной задачи. В 2.1.1 было показано, что при увеличении погрешности до 10% становится тяжелее оценить доли АЦ, на которых образуются фракции

полимеров с наиболее низкой молекулярной массой. Все осложняется и тем, что значение 5% определяет минимальную стандартную ошибку в определении молекулярных характеристик с применением гель-хроматографа.

В тех случаях, когда организация эксперимента позволяет получить серию результатов для стандартизированных условий проведения – становится возможным оценить долю активных центров исходя из интервального представления исходной физико-химической информации в виде кривой ММР, чтобы минимизировать влияние погрешности и верно оценить динамику активных центров [263]. Для таких условий был разработан новый математический подход, который сводится к иной форме постановки задачи.

В частности, на рис.2.7 приведены результаты лабораторного эксперимента в виде ММР для различных образцов полимера, получаемого в присутствии титансодержащей каталитической системы. Анализ кривой позволяет выявить интервальный характер в каждой точке разбиения исходного отрезка.

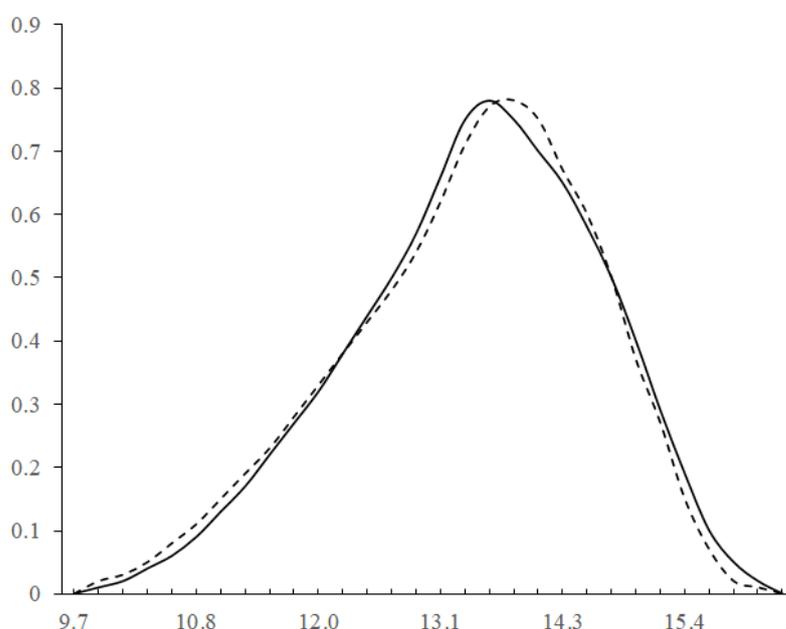


Рис. 2.7. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4/Al(i - C_4H_9)_3$ /пиперилен/ДФО (сплошная и штриховая линия – различные образцы полимера)

Следовательно, дискретные значения вектора $q_{\text{эксп}}$, определяющего результаты эксперимента, могут быть заданы в интервальном виде, поэтому для решения обратной задачи требуется существенно изменить ее исходную постановку. Поскольку в каждой точке ММР можно выделить значения нижней и верхней оценки, то целесообразно ввести соответствующие им параметры $\underline{q}_i, \bar{q}_i$, на основании которых возможно определить значения нижней и верхней оценки для вектора V :

$$\underline{V}_j = \sum_{i=1}^m \beta K(s_j, x_i) \underline{q}_i h_x, \quad (2.12)$$

$$\bar{V}_j = \sum_{i=1}^m \beta K(s_j, x_i) \bar{q}_i h_x. \quad (2.13)$$

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

Исходную задачу перепишем в виде:

$$\min\{W\varphi + \alpha C\varphi - \underline{V}; W\varphi + \alpha C\varphi - \bar{V}\} \rightarrow \min, \quad (2.14)$$

$$\underline{V} \leq W\varphi + \alpha C\varphi \leq \bar{V}, \quad \varphi \geq 0. \quad (2.15)$$

Поскольку модифицированная функция минимизации (2.14) и новые ограничения (2.15) имеют линейный характер, то для нахождения значений вектора φ можно использовать классические численные методы решения задач линейного программирования (симплекс-метод).

Выбор параметра регуляризации α в условиях интервального характера исходных экспериментальных данных может быть осуществлен, исходя из условий минимума модифицированной функции невязки:

$$\beta(\alpha) = \left\| \min \left\{ \varphi(s)K(s, x) - \underline{q}(x); \varphi(s)K(s, x) - \bar{q}(x) \right\} \right\|^2 = \delta^2. \quad (2.16)$$

В рамках численного решения обратной задачи требуется многократно решить исходную задачу (2.14)-(2.15) для различных значений параметра α из интервала $[0;1]$. Исходя из выполнения условий минимума функционала (2.16), значения α и $\varphi(s)$ фиксируются.

Алгоритм решения обратной задачи в условиях интервального представления исходных экспериментальных данных

В соответствии с изменениями, предложенными для условий интервального характера исходных экспериментальных данных, опишем алгоритм численного решения в виде последовательности шагов, запрограммированных и представленных в виде отдельного вычислительного модуля в составе информационной системы.

Шаг 1. Проведение лабораторного эксперимента с целью определения картины ММР в дискретном представлении. Результатом экспериментов становится ряд графиков, наложение которых друг на друга позволяет определить в каждой точке интервальный характер исходных данных.

Шаг 2. Задание количества точек разбиения исходного отрезка n .

Шаг 3. Определение вектора значений нижних и верхних оценок $\underline{q}_i, \bar{q}_i$ в каждой точке дискретного представления исходного рисунка кривой ММР.

Шаг 4. Определение величины среднеквадратичной погрешности измерения $\delta > 0$.

Шаг 5. Определение шагов разбиения h_s и h_x .

Шаг 6. Определение вида функции $K(s, x)$ в соответствии с механизмом полимеризационного процесса.

Шаг 7. Определение векторов \underline{V}, \bar{V} и матриц W, C в соответствии с выражениями (2.5)-(2.6), (2.12)-(2.13).

Шаг 8. Запись исходной задачи в виде

$$\min\{W\varphi + \alpha C\varphi - \underline{V}; W\varphi + \alpha C\varphi - \bar{V}\} \rightarrow \min.$$

Шаг 9. Формирование ограничений

$$\underline{V} \leq WZ + \alpha CZ \leq \bar{V}, \quad Z \geq 0,$$

с целью решения задачи в заданной постановке симплекс-методом.

Шаг 10. Задание параметра регуляризации $\alpha = 0$.

Шаг 11. Численное решение исходной задачи. Определение величины функции невязки $\beta(\alpha) = \left\| \min \left\{ \varphi(s)K(s, x) - \underline{q}(x); \varphi(s)K(s, x) - \overline{q}(x) \right\} \right\|^2 = \delta^2$ для полученного решения φ .

Шаг 12. Сдвиг параметра α на величину $\Delta(\alpha)$: $\alpha = \alpha + \Delta(\alpha)$ и повторение шага 11 с целью определения минимального значения функции невязки $\beta(\alpha)$. Значение α и решение φ при этом фиксируются.

Результатом шагов 1-12 является вектор φ , определяющий вид кривой распределения активных центров, и параметр регуляризации α , определяющий минимальное значение величины функции невязки $\beta(\alpha)$.

Отметим, что рост числа графиков не приводит к какому-либо изменению шагов представленного алгоритма, поскольку наложение ряда графиков приводит лишь к возможному увеличению ширины образуемого интервала в каждой точке.

2.2.1 Исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе титанового катализатора в условиях интервального представления данных

Эксперимент по определению ММР продукта в отличие от процесса синтеза полимера в присутствии гадолиниевого катализатора проводился в масштабах действующего промышленного производства. Для производства изопренового каучука с использованием каталитической системы $TiCl_4$ -ТИБА (триизобутилалюминий), суспензию катализатора получали при температуре $-10^{\circ}C$ путем сливания толуольных растворов $TiCl_4$ (катализатор) с $Al(i-C_4H_9)_3$ (сокатализатор), р-электронодонорной добавкой дифенилоксида (ДФО) и -электронодонорной добавкой пиперилена в соотношении $TiCl_4/Al(i-C_4H_9)_3/пиперилен/ДФО = 1/1/0.2/0.15$ моль. Использование добавок дифенилоксида, пиперилена необходимо для увеличения скорости реакции роста цепи и концентрации АЦ. Процесс получения полиизопрена проводился в непрерывном режиме в каскаде

реакторов идеального перемешивания при начальной температуре -5°C . Титановый катализатор расходовался из расчета 1 моль на 980 моль изопрена, а расход реагентов по массе составлял 19 т/час при концентрации изопрена в изопентане в объеме – 15% мас. Для остановки процесса полимеризации при конверсии в 70-75% и последующей отмывки полимеризата использовалась обессоленная вода.

Шаг 1. На выходе из последнего реактора были взяты два образца полимера, которые подвергались анализу по методу гель-проникающей хроматографии с целью определения молекулярно-массового распределения, представленного на рис.2.8.

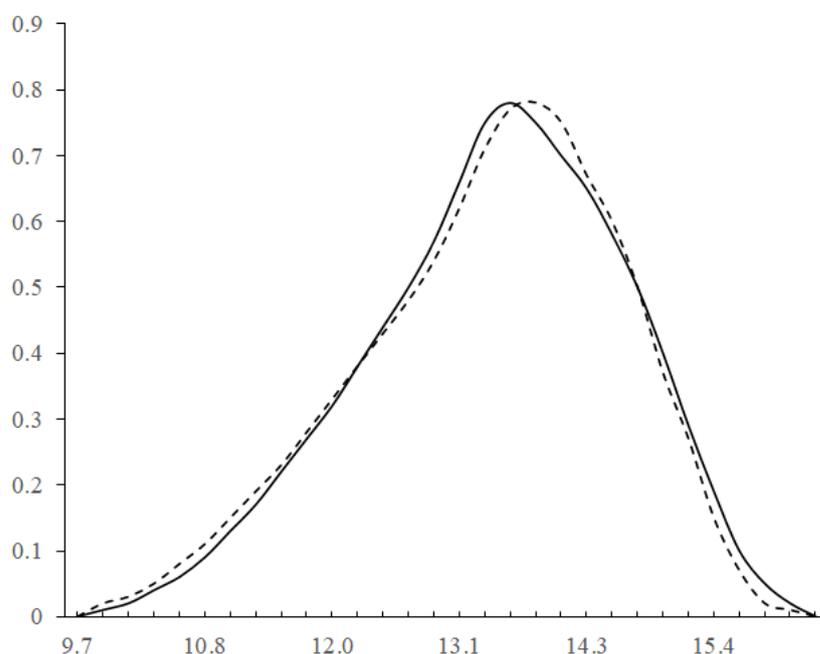


Рис. 2.8. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4/Al(i-C_4H_9)_3$ /пиперилден/ДФО (сплошная и штриховая линия – различные образцы полимера)

Шаг 2-3. Была построена сетка из $n=30$ точек. В табл.2.4 отображены значения всех образованных интервалов, где \underline{q}_i , \bar{q}_i представляют собой значения нижней и верхней оценки, соответственно.

Таблица 2.4. Интервальный вид вектора q .

lgM	$[q_i; \bar{q}_i]$	q_{cp}	lgM	$[q_i; \bar{q}_i]$	q_{cp}	lgM	$[q_i; \bar{q}_i]$	q_{cp}
4.2	[0;0]	0	5.2	[0.32;0.33]	0.325	6.2	[0.65;0.67]	0.66
4.3	[0.01;0.02]	0.015	5.3	[0.38;0.38]	0.38	6.3	[0.58;0.6]	0.59
4.4	[0.02;0.03]	0.025	5.4	[0.43;0.44]	0.435	6.4	[0.5;0.5]	0.5
4.5	[0.04;0.05]	0.045	5.5	[0.48;0.5]	0.49	6.5	[0.37;0.4]	0.385
4.6	[0.06;0.08]	0.07	5.6	[0.54;0.57]	0.555	6.6	[0.27;0.29]	0.28
4.7	[0.09;0.11]	0.1	5.7	[0.62;0.66]	0.64	6.7	[0.15;0.19]	0.17
4.8	[0.13;0.15]	0.14	5.8	[0.71;0.75]	0.73	6.8	[0.07;0.1]	0.085
4.9	[0.17;0.19]	0.18	5.9	[0.77;0.78]	0.775	6.9	[0.02;0.05]	0.035
5	[0.22;0.23]	0.225	6	[0.75;0.78]	0.765	7	[0.01;0.02]	0.015
5.1	[0.27;0.28]	0.275	6.1	[0.7;0.75]	0.725	7.1	[0;0]	0

Шаг 4. Среднеквадратичную погрешность измерений примем равной 0.002.

Шаг 5. Поскольку левая и правая граница исходного отрезка известны $a=9.67$ и $b=16.35$, то $h_s = h_x = (16.35-9.67)/30=0.22$.

Шаг 6. В качестве функции $K(s, x)$ в соответствии с механизмом полимеризационного процесса будем использовать распределение Флори

$$K(s, x) = \exp[2(s + x) - \exp(s + x)].$$

Шаг 7. Заполнение векторов \underline{V} , \bar{V} и матриц W , C производилось в соответствии с выражениями (2.5)-(2.6), (2.12)-(2.13).

Шаг 8. Исходную задачу запишем в виде

$$\min\{WZ + \alpha CZ - \underline{V}; WZ + \alpha CZ - \bar{V}\} \rightarrow \min.$$

Шаг 9. Запишем двусторонние ограничения

$$\underline{V} \leq WZ + \alpha CZ \leq \bar{V}, \quad Z \geq 0.$$

Шаг 10. Зададим начальное значение параметра регуляризации $\alpha = 0$.

Шаг 11-12. Для нахождения параметра регуляризации проводилось итерационное решение задачи (2.14)-(2.15) для различных значений α из интервала $[0;1]$, после чего, исходя из критерия, определяющего минимум модифицированного функционала (2.16), значения α и $\varphi(s)$ фиксировались.

Результаты проведенных расчетов в соответствии с пошаговым алгоритмом представлены на рис.2.9. Минимальное значение функционала (2.16) было найдено при значении параметра регуляризации $\alpha=0.000168$, при

этом невязка составила 0.002. Анализ полученной кривой $\varphi(s)$ позволяет утверждать, что каталитическая система $TiCl_4/Al(i-C_4H_9)_3$ /пипериллен/ДФО в производстве 1,4-цис-полиизопрена характеризуется наличием 2 типов активных центров: тип A_{Ti} с характерной молекулярной массой $\ln M=11.9$ и тип B_{Ti} – $\ln M=13.4$.

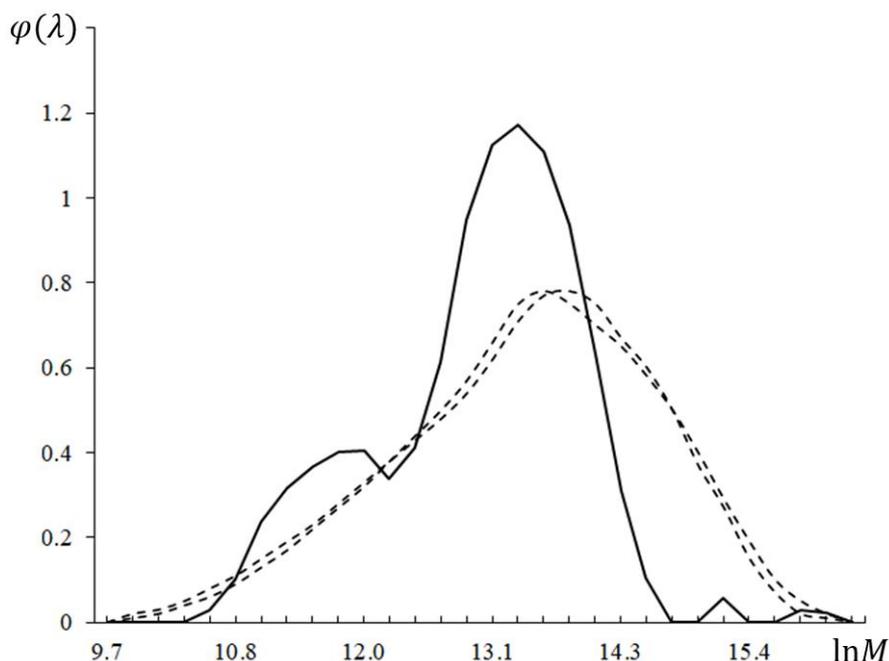


Рис. 2.9. Результаты решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения (штрих – исходная кривая ММР, линия – кривая распределения АЦ)

Для детальной оценки вклада каждого типа активного центра на изучаемый процесс полимеризации исходная функция $\varphi(s)$ была разбита на сумму элементарных функций распределения Гаусса в соответствии с выражением

$$\varphi(s) = \sum_{k=1}^m p_k \frac{1}{\sigma_k \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s_i - s_k)^2}{2\sigma_k^2}\right), \quad (2.17)$$

где m – количество активных центров в системе, s_k – положение максимумов, σ_k – ширина распределения Гаусса, p_k – доля каждого активного центра в каталитической системе, причем $p_1 + p_2 + \dots + p_k = 1$.

Из анализа рис.2.9 мы видим, что оценить долю каждого типа АЦ точно не удастся, поэтому для нахождения возможных значений p_i, σ_i ($i = 1,2$),

определяющих необходимые параметры для первого и второго типа активного центра, была составлена задача минимизации следующего функционала:

$$\sum_{i=1}^n \left[\varphi(s_i) - p_1 \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s_i - s_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) - p_2 \frac{1}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s_i - s_2)^2}{2\sigma_2^2}\right) \right] \rightarrow \min, \quad (2.18)$$

где n – количество точек разбиения отрезка.

Решение задачи минимизации в постановке (2.18) проводилось с применением численного метода конфигураций (Хука-Дживса) [283]. Поскольку значения p_1 и p_2 определяют доли активных центров каждого типа, то очевидно соотношение $p_1 + p_2 = 1$, с учетом которого задача вида (2.18) сводится к нахождению 3 неизвестных параметров системы. Исходя из грубой квадратурной оценки кривой, представленной на рис.2.9, были найдены значения параметров $\sigma_1 = 0.5$, $\sigma_2 = 0.5$, $p_1 = 0.1$, $p_2 = 0.9$, которые определили необходимые начальные условия для численного решения задачи в форме (2.18). В результате проведенного численного решения были найдены значения $\sigma_1 = 0.44$, $\sigma_2 = 0.65$, $p_1 = 0.13$, $p_2 = 0.87$.

Таким образом, модифицированный метод решения обратной задачи формирования ММР позволил провести исследование кинетической неоднородности титансодержащего катализатора в непрерывном производстве 1,4-цис-полиизопрена и идентифицировать наличие 2 типов активных центров – типа A_{Ti} с долей 0.13 в общем составе катализатора и типа B_{Ti} с соответствующей долей 0.87. Среднеквадратичное отклонение суммы распределений Гаусса от расчетной кривой $\varphi(s)$ при этом составило 5.4%.

2.3 Имитационный подход к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения

Программная реализация и вычислительные эксперименты, проведенные ранее, показали высокую чувствительность представленного метода решения обратной задачи, основанного на методе регуляризации А.Н. Тихонова, к исходным экспериментальным данным. Кроме того, в ряде случаев часто возникали проблемы, связанные с высокой осцилляцией получающегося решения на концах, которые не позволяли качественно

интерпретировать расчетные результаты. Часто успех решения обратной задачи зависел от корректности выбора параметра регуляризации α , единственным критерием для которого выступает минимизация функции невязки. При проведении вычислительных экспериментов также нередко возникали ситуации, когда численные методы решения задачи в форме (2.3) давали отличающиеся друг от друга результаты в виде совокупности параметров α и p_i , что определяло необходимость в проведении дополнительного анализа получающегося решения.

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 активных центров и долей каждого типа, а также кинетических параметров, способствующих образованию полимеров с заданной молекулярной массой на каждом активном центре.

Основная идея нового имитационного подхода заключается в том, что программным образом «разыгрываются» различные сценарии ведения процесса, определяемые числом 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 и λ_i , которые определяют ММР, максимально приближенное к экспериментальному.

Однако, при всей логичности и структурированности предлагаемого подхода при его реализации потребовалось решить ряд возникающих проблем. Во-первых, неизвестно каким образом идентифицировать точное число АЦ, инициирующих процесс полимеризации. Действительно, если исходное ММР может быть описано наличием лишь N типов АЦ, то оно также легко может быть описано с помощью $N+1$ активных центров. В связи с этим, в рамках реализации данного подхода к решению обратной задачи необходимо руководствоваться критерием минимизации возможного количества АЦ. 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 до двух и определяются возможные кинетические параметры, соответствующие каждому типу. Алгоритм повторяется до тех пор, пока разница между экспериментальным и расчетным ММР не станет менее максимально допустимого размера ошибки.

Вторая проблема выражается в достаточно низкой скорости обработки огромного количества сценариев при проведении вычислительных экспериментов. Для того, чтобы многократный перебор различных вариантов молекулярно-массового распределения стал осуществимым, алгоритм пошагового воспроизведения были 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 [28,97,257,258], эффективность которых еще не раз будет продемонстрирована в решении задач различного типа.

2.3.1 Описание имитационного алгоритма решения обратной задачи

В соответствии с основной идеей реализации имитационного подхода к решению обратной задачи опишем алгоритм численного решения в виде

последовательности шагов, позволяющих корректно идентифицировать число и доли АЦ, определяющих кинетическую неоднородность.

Шаг 1. Проведение лабораторного эксперимента с целью определения картины ММР в дискретном представлении. Результатом является массив точек $q_{exp}[M_i]$, $i = 1..N$, где N – количество точек разбиения исходного отрезка.

Шаг 2. Определение величины допустимой ошибки $\varepsilon > 0$.

Шаг 3. Задание количества различных типов активных центров $m=1$.

Шаг 4. Определение множества массивов, определяющих всевозможные сочетания долей различных типов активных центров $p_i = \{p_1, p_2 \dots p_m\}$, где $p_1 + p_2 + \dots + p_m = 1$.

Шаг 5. Задание начальных значений для величин, характеризующих статистический параметр Френкеля $\lambda_i = \lambda_0$ и определение конечных границ для каждого из λ_i в виде единой величины $\lambda_{кон}$.

Шаг 6. Расчет кривой ММР в виде суперпозиции распределений, характерных для каждого типа АЦ в соответствии с параметрами λ_i, p_i . Результатом является массив точек $q_{calc}[M_i]$, $i = 1..N$.

Шаг 7. Определение величины функции невязки

$$\delta^2 = \sum (q_{calc}[M_i] - q_{exp}[M_i])^2.$$

Шаг 8. Сравнение полученной величины δ^2 со значением допустимой ошибки ε . Если $\delta^2 \leq \varepsilon$, то расчет закончен и необходимо перейти к шагу 11, в противном случае продолжается итерационный поиск.

Шаг 9. Сдвиг параметра λ_i на величину $\Delta(\lambda)$: $\lambda_i = \lambda_i + \Delta(\lambda)$. Если для всех элементов множества $p_i = \{p_1, p_2 \dots p_m\}$ все $\lambda_i > \lambda_{кон}$, то переход к шагу 10, иначе переход к шагу 6.

Шаг 10. Если все элементы данного множества p_i уже рассмотрены на шагах 5-9, при этом $\delta^2 \geq \varepsilon$, то увеличиваем количество типов АЦ $m = m+1$ и переходим к шагу 4 для составления нового множества $p_i = \{p_1, p_2 \dots p_m\}$.

Шаг 11. Выписываем полученное решение в виде совокупности параметров m, λ_i, p_i , где $i = 1..m$.

Одним из значимых параметров оптимизации алгоритма является идентификация шага сдвига величины $\Delta(\lambda)$ в зависимости от рассчитанного значения ошибки δ^2 . Также на скорость работы алгоритма влияет точность идентификации параметров множества $p_i = \{p_1, p_2 \dots p_m\}$, характеризующих доли различных типов активных центров.

В рамках всех проводимых вычислительных экспериментов удалось добиться повышения скорости расчетов, если на начальном этапе реализации алгоритма задавалась точность определения, определяемая величиной шага по p_i – 5%. После локализации области существования возможного решения точность определения p_i повышалась.

Оценим приведенный подход к решению обратной задачи формирования ММР и работу программно реализованного алгоритма в ходе очередного вычислительного эксперимента.

2.3.2 Исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с использованием имитационного алгоритма

Условия организации лабораторного эксперимента и объем дозировки исходных реагентов были подробно описаны в 2.1.1. Согласно приведенным условиям, исходный мольный состав катализатора формировали исходя из соотношения ТИБА/Gd/ПП=20/1/2.5. Концентрация катализатора по гадолинию составляла 0.024 моль/л. Молекулярная масса полиизопрена регулировалась вводом диизобутилалюминийгидрида в раствор изопрена в изопентане. Продублируем результаты ГПХ-исследования в виде кривой ММР, представленной на рис.2.10.

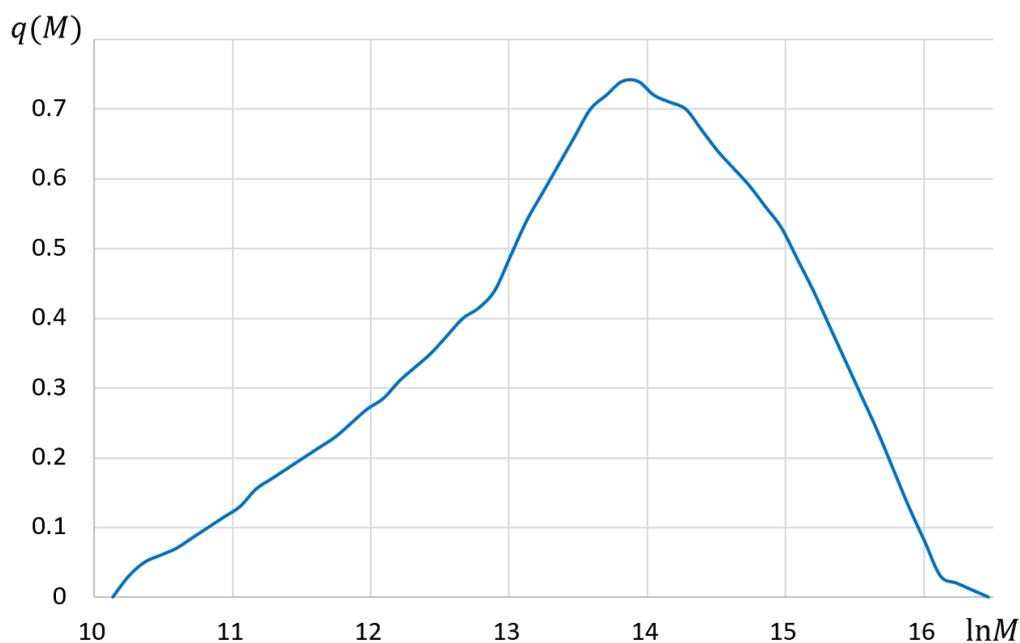


Рис. 2.10. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3 \cdot AИПС-ТИБА-ПП$

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 проведение 3 шага представленного алгоритма началось со значения $m=2$. Допустимую погрешность воспроизведения ε примем равной 0.03. В соответствии с требованиями 5 шага были составлены все возможные комбинации параметров $p_i = \{(0.05; 0.95), (0.1; 0.9), (0.15; 0.85), (0.2; 0.8); (0.25; 0.75); (0.3; 0.7), (0.35; 0.65), (0.4; 0.6); (0.45; 0.55); (0.5; 0.5)\}$, определяющих доли каждого из активных центров, и итерационным путем перебирались различные значения кинетических параметров с целью нахождения значений λ_1, λ_2 , соответствующих каждому АЦ.

На 6 шаге алгоритма для каждого из представленных наборов $\{\lambda_i, p_i \mid i = 1..m\}$ были рассчитаны соответствующие векторы, определяющие дискретное представление расчетной кривой ММР, а на следующем шаге найденный вектор $q_{calc}[M_i]$, $i = 1..N$ сравнивался с экспериментальным представлением ММР с целью нахождения ошибки δ^2 . В условиях грубой оценки, когда точность идентификации параметров p_i составляла 5%,

наилучшее решение достигалось для параметров $0.4 \leq p_1 \leq 0.5$ и $0.5 \leq p_2 \leq 0.6$. Уточнение заданной области существования возможного решения позволило идентифицировать значения $p_1 = 0.44$, $p_2 = 0.56$ для $\lambda_1 = 3.6 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2 = 8 \cdot 10^{-7}$. Результаты проведенных расчетов представлены на рис.2.11.

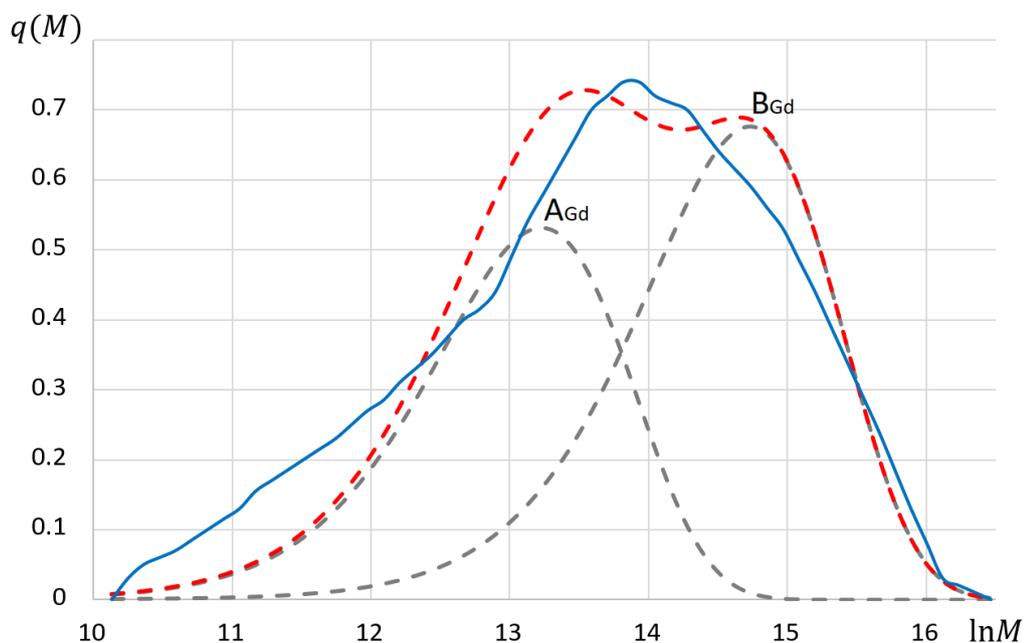


Рис. 2.11. Результат решения обратной задачи формирования ММР в условиях существования 2 типов активных центров (*линия* – исходная кривая ММР; *штрих* – расчетная кривая)

Из анализа рис.2.11 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 исходного ММР. В этом случае значение m увеличивается до 3, а итерационный поиск продолжается уже для более сложного набора $p_i = \{(0.05; 0.05; 0.9), (0.05; 0.1; 0.85), (0.05; 0.15; 0.8) \dots (0.25; 0.25; 0.5)\}$.

Первое приближение показало, что наилучшее решение достигалось для параметров $0.1 \leq p_1 \leq 0.2$, $0.4 \leq p_2 \leq 0.5$, $0.4 \leq p_3 \leq 0.5$. Уточнение

заданной области существования возможного решения позволило идентифицировать значения $p=(0.14; 0.44; 0.42)$ для $\lambda = (1.34 \cdot 10^{-5}; 2.45 \cdot 10^{-6}; 7 \cdot 10^{-7})$. Результаты проведенных расчетов представлены на рис.2.12, из которого мы видим, что рассчитанное ММР уже достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Величина ошибки δ^2 при этом составляет 0.006, что предопределяет окончание итерационного поиска и отсутствие необходимости увеличения параметра m .

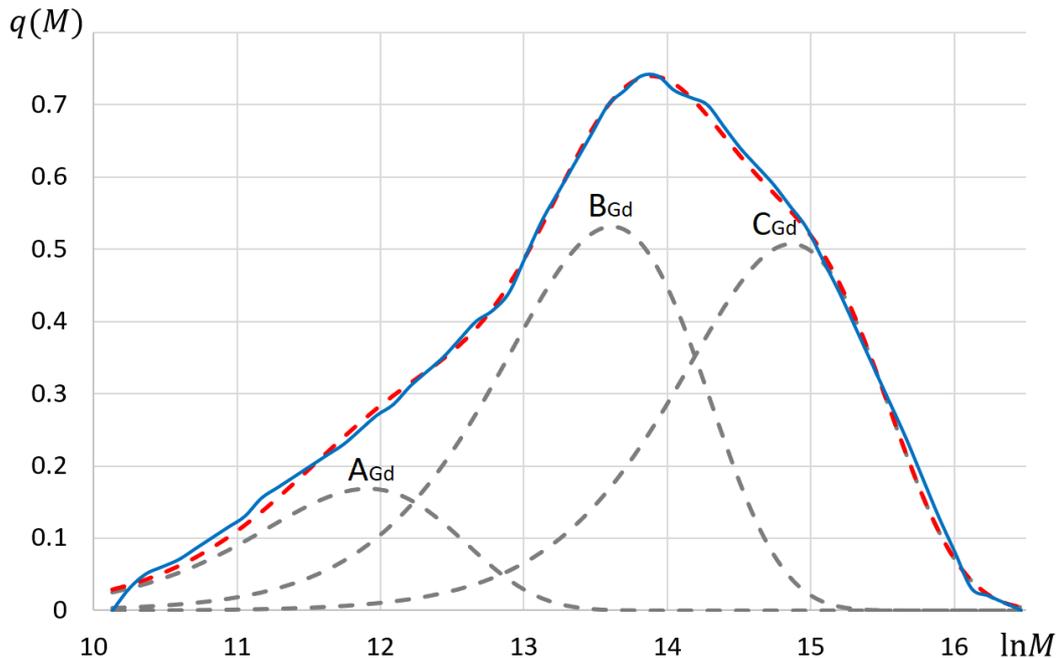


Рис.2.12. Результат решения обратной задачи формирования ММР в условиях существования 3 типов активных центров (линия – исходная кривая ММР; штрих – расчетная кривая)

Таким образом, новый 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; типа B_{Gd} – 0.44; типа C_{Gd} – 0.42. Полученный результат практически совпадает с ранее найденными в 2.1.1 параметрами, однако определяет большую точность воспроизведения.

Дальнейшее математическое описание процесса, в условиях влияния различных внешних факторов, часто предопределяет необходимость

уточнения ряда кинетических параметров, для осуществления которого ставится и решается обратная задача химической кинетики.

2.4 Идентификация неизвестных кинетических параметров для различных механизмов элементарных реакций

Под обратной задачей химической кинетики понимается нахождение кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных реакций, на основании известных экспериментальных данных по кинетике протекания сложной реакции. Несмотря на то, что исследуемый процесс может быть достаточно хорошо изучен, а наполнение его механизма известно, очередное модельное описание процесса предопределяет необходимость постановки и решения обратной задачи, поскольку на числовую оценку кинетических параметров могут влиять различные факторы (исходный мольный состав катализатора, температура его приготовления, условия ведения процесса полимеризации, всевозможные внешние воздействия). Очевидно, что идентификация числовых зависимостей для каждой группы кинетических параметров, которые могли бы связать значения констант, характеризующих скорости элементарных реакций, с различными внешними факторами практически невозможна. Именно поэтому решение обратных задач с целью идентификации неизвестных кинетических параметров представляет собой первостепенную задачу при математическом описании процесса.

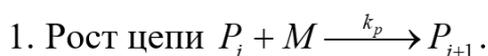
В условиях наличия действующей математической модели и достаточных вычислительных ресурсов логично использовать для решения обратных задач химической кинетики метод целенаправленного перебора, в основе которого лежит многократное решение прямых задач для ряда возможных кинетических параметров из предполагаемого диапазона. Найденные таким образом расчетные зависимости сопоставляются с соответствующими экспериментальными данными с целью оценки адекватности используемых значений кинетических параметров. В качестве источника решения обратной задачи обычно используют первичную физико-

химическую информацию, полученную экспериментально, в виде данных по скорости полимеризации и ММР получаемого продукта. Достаточно большое влияние на модельное описание процесса оказывает количество используемых типов мономеров, поэтому опишем основные методологические аспекты решения обратной задачи для процессов гомополимеризации (в условиях моно- и полицентровой природы катализатора), затем для процессов сополимеризации.

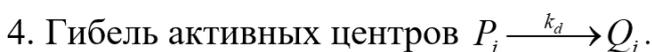
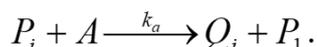
Идентификация кинетических параметров для процессов гомополимеризации в условиях моноцентровости.

Постановка и решение обратных задач химической кинетики в условиях, когда каталитическая система представлена лишь одним типом активных центров, представляет собой наиболее упрощенный случай, поскольку не требуется учитывать вклад нескольких активных центров в общую картину получаемых молекулярных характеристик. В общем виде, методология решения строится по принципу анализа известной информации относительно значений кинетических параметров, а также той информации, которая получена в результате проведения серии лабораторных испытаний, и выполняется поэтапно.

Этап 1. Описание кинетического механизма. При описании основных этапов, определяющих методику решения обратных задач, будем считать, что наполнение механизма известно, а элементарные реакции определены, исходя из условий о мгновенном иницировании активных центров:



3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение



В частных случаях могут быть добавлены/удалены отдельные стадии представленного механизма.

Этап 2. Проведение серии лабораторных испытаний с целью определения первичной физико-химической информации в виде данных по скорости полимеризации и ММР продукта. При оценке молекулярно-массовых характеристик образуемого продукта часто оперируют их усредненными величинами в виде среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярной массы, определяемой с заданной периодичностью.

Этап 3. Идентификация кинетического параметра k_p , характеризующего скорость роста образуемых макромолекул. В качестве источника решения обратной задачи для идентификации k_p используется соответствие расчетных и экспериментальных результатов, отражающих зависимость конверсии от времени, в виде функционала вида:

$$H(k_p) = \sum_{i=1}^n [U_i^{calc} - U_i^{exp}]^2, \quad (2.19)$$

где n – количество точек, в которых экспериментально определены значения конверсии, U_i^{calc} , U_i^{exp} – расчетные и экспериментальные значения конверсии ($i = 1..n$). Расчетная зависимость конверсии от времени определяется с применением методики модельного построения и использования кинетического подхода к решению прямой задачи, который будет подробно описан в следующей главе. Параметр k_p в этом случае определяется из оценки степени расхода мономера

$$U^{calc} = \frac{[M_0] - [M_{calc}]}{[M_0]}. \quad (2.20)$$

Выбор кинетического подхода к решению прямой задачи оправдан значительно более высокой скоростью вычислений в сравнении с методами имитационного моделирования.

Этап 4. Идентификация кинетических параметров, характеризующих реакции, влияющие на обрыв цепи. Исходя из представленного выше кинетического механизма к искомой группе кинетических параметров можно отнести константы, характеризующие реакции передачи цепи на алюминийорганическое соединение, на молекулы мономера, а также возможной гибели активных центров. Все перечисленные параметры

оказывают прямое влияние на ограничение длины образуемых макромолекул, т.е. молекулярные характеристики M_n и M_w . Поскольку значения M_n и M_w в условиях моноцентричной природы каталитической системы находятся в числовой зависимости друг от друга, то при составлении функционала будем оперировать значениями только среднечисленной молекулярной массы:

$$H(k_m, k_a, k_d) = \sum_{i=1}^n [M_{n_i}^{calc} - M_{n_i}^{exp}]^2. \quad (2.21)$$

Определение числовой зависимости M_n^{calc} от времени также производится с использованием кинетического подхода в рамках применения метода статистических моментов, позволяющего производить численный расчет усредненных молекулярных характеристик.

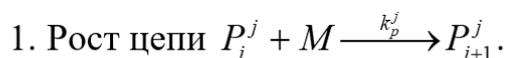
Идентификация сразу нескольких кинетических параметров приводит к проблемам нахождения единственного решения, что предопределяет важность выбора начального приближения. Попыткой разделить влияние, оказываемое константами k_m и k_a , является варьирование дозировки алюминийорганического соединения в составе каталитического комплекса, что приводит к возможному изменению его кинетической активности. Наиболее оправданной в этом случае становится организация таких условий ведения процесса, при которых процесс обрыва цепи будет контролироваться подачей соответствующих примесей. В частности, процесс промышленного производства каучука марки СКИ-5, получаемого путем полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащей каталитической системы, характеризуется подачей диизобутилалюминийгидрида в качестве регулятора молекулярной массы. Проведение серии испытаний с различными дозировками диизобутилалюминийгидрида позволяет однозначно определить значение соответствующего кинетического параметра.

Важно отметить, что решение обратной задачи с целью идентификации неизвестных кинетических параметров редко сводится к типовой методологии решения и в большей степени зависит от имеющейся информации о числовой оценке неизвестных констант и наличия экспериментальных данных.

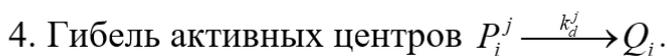
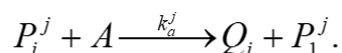
Идентификация кинетических параметров для процессов гомополимеризации в условиях полицентровости.

В условиях кинетической неоднородности катализатора постановка и решение обратных задач значительно усложняются, поскольку количество неизвестных кинетических параметров увеличивается пропорционально количеству различных типов активных центров. Кроме того, становится необходимым учитывать вклад каждого активного центра в общую картину молекулярно-массового распределения образуемого продукта. Успех решения обратной задачи в таком случае зависит от корректности решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения, поскольку информация о количестве и доле активных центров определяет кинетический механизм и, как следствие, все этапы решения обратной задачи.

Этап 1. Описание кинетического механизма. В условиях существования нескольких типов активных центров, а также в предположении об их мгновенном инициировании, кинетическая схема представлена последовательностью элементарных реакций:



3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение



При описании всех элементарных стадий предполагается, что число и доли активных центров, иницирующих процесс полимеризации, известны в результате ранее проведенного решения обратной задачи формирования ММР.

Этап 2. Серия лабораторных испытаний проводится с целью определения первичной физико-химической информации в виде данных по скорости полимеризации и ММР продукта. Поскольку конверсия отражает степень расхода мономеров, то отделить ее поведение для каждого активного

центра удастся только после серии преобразований. Усредненные молекулярные характеристики M_n и M_w при этом могут быть достаточно легко идентифицированы для каждого типа активного центра из ММР продукта в результате решения обратной задачи формирования ММР.

Этап 3. Идентификация значений кинетических параметров k_p^j , характеризующих скорость роста макромолекул. Как и в случае использования моноцентровой каталитической системы в качестве источника решения обратной задачи используется соответствие расчетных значений конверсии с экспериментальными данными. Дополнительно требуется выделить значения конверсии для каждого активного центра, для чего можно использовать значения p_i , характеризующие их доли в общем составе катализатора. В этом случае значение конверсии для заданного активного центра будет прямо пропорционально общему значению конверсии U^{exp} и доле p_j данного типа АЦ в общем составе катализатора:

$$U_i^{expj} = p_j U_i^{exp}. \quad (2.22)$$

Обратная задача в этом случае сводится к минимизации функционала, представляющего собой сумму квадратов разностей экспериментальных и расчетных значений конверсии для каждого активного центра:

$$H(k_p^j) = \sum_{i=1}^n [U_i^{calcj} - U_i^{expj}]^2, \quad (2.23)$$

где n – количество точек, в которых экспериментально определены значения конверсии. Для итерационного расчета значений конверсии используется кинетический подход.

Этап 4. Идентификация кинетических параметров, характеризующих скорости реакций, влияющих на обрыв цепи, также осложняется наличием в системе нескольких типов АЦ. Для идентификации значений усредненных молекулярных характеристик M_n^j и M_w^j , соответствующих каждому активному центру, требуется исходное молекулярно-массовое распределение продукта представить в виде суперпозиции распределений, характерных для каждого

типа. Наиболее оправдано в этом случае использование имитационного подхода к решению обратной задачи. Из каждой полученной кривой определение значений M_n^j и M_w^j осуществляется, исходя из дискретного представления или с использованием готовых выражений для расчета характерных для ряда модельных распределений. Функционал, который требуется минимизировать, примет следующий модифицированный вид:

$$H(k_m^j, k_a^j, k_d^j) = \sum_{i=1}^n [M_{n_i}^{calc^j} - M_{n_i}^{exp^j}]^2. \quad (2.24)$$

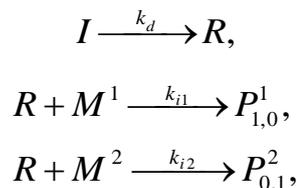
Замечания, представленные ранее, относительно разделения влияния кинетических параметров, характеризующих стадии обрыва цепи, справедливы и здесь.

Идентификация кинетических параметров для процессов сополимеризации.

Процесс сополимеризации характеризуется образованием макромолекул с участием двух типов мономера, условно M^1 и M^2 . Поскольку возможными являются также реакции перекрестного характера, то количество кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных реакций заданного механизма, увеличивается четырехкратно. Постановка и успешное решение обратной задачи идентификации такого большого количества кинетических параметров практически невозможны без проведения серии целенаправленных лабораторных испытаний и/или предварительной идентификации числовых зависимостей, определяющих взаимное влияние параметров изучаемой системы. В обобщенном виде методологию решения обратной задачи химической кинетики можно также представить в виде последовательности этапов, наполнение которых может варьироваться в зависимости от уже известной информации о значениях или оценке кинетических параметров.

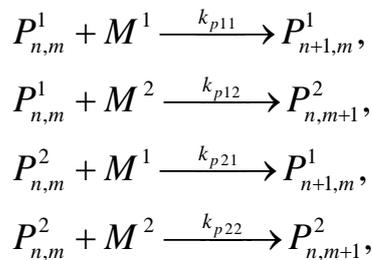
Этап 1. Описание кинетического механизма элементарных реакций. В результате распада инициатора I образуются активные центры R , которые

после взаимодействия с молекулами мономера M^1, M^2 приводят к зарождению полимерных цепей:



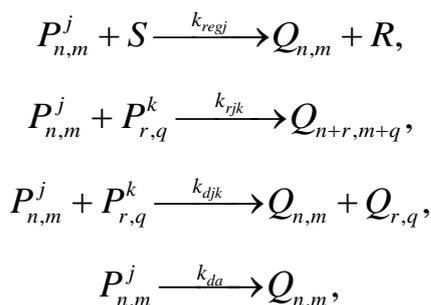
где k_d, k_{i1}, k_{i2} – константы, которые характеризуют скорости соответствующих реакций, определяющих распад инициатора I и последующее инициирование; $P_{1,0}^1, P_{0,1}^2$ – активные радикалы, которые различаются природой концевой звена (верхний индекс).

За формирование макромолекул отвечает реакция роста цепи



где k_p – константа, характеризующая скорость реакции роста цепи, $P_{n,m}^j$ – активная цепь сополимера длиной $n + m$, которая содержит n звеньев мономера M^1 , m звеньев мономера M^2 и содержит на конце цепи молекулу мономера M^j .

Обрыв образуемых макромолекул происходит по механизмам взаимодействия с примесями (регуляторами молекулярной массы), рекомбинации с образованием неактивной макромолекулы, диспропорционирования с образованием двух неактивных макромолекул или возможного случайного обрыва цепи:



где $k_{reg}, k_r, k_d, k_{da}$ – константы, характеризующие скорости реакции передачи цепи на регулятор, рекомбинации, диспропорционирования или случайного обрыва цепи, соответственно, S – регулятор, $Q_{n,m}$ – неактивная цепь сополимера длиной $n + m$, которая содержит n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 . В частных случаях могут быть добавлены/удалены отдельные стадии кинетического механизма.

Этап 2. Проведение серии лабораторных испытаний, результатом которых являются кинетическая кривая и зависимости усредненных молекулярных характеристик от времени, определяемые загрузкой реакционной смеси.

Этап 3. Аппроксимация конверсионной зависимости с целью идентификации неизвестных кинетических параметров, определяющих рост макромолекул. Для расчета конверсионной зависимости используются уравнения из модельного описания системы, которые характеризуют скорость изменения концентраций мономеров M^1 и M^2 и получены, исходя из представленного механизма элементарных реакций в рамках реализации кинетического подхода

$$\begin{aligned} \frac{dM^1}{dt} &= -k_{p11}M^1 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1 - k_{p21}M^1 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2, \\ \frac{dM^2}{dt} &= -k_{p12}M^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1 - k_{p22}M^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2, \end{aligned}$$

где выражения $\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1$, $\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2$ определяют концентрации активных цепей, расчет которых возможен с применением гипотезы квазистационарности по радикалам:

$$\begin{aligned} C(P_{n,m}^1) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1 \\ &= \sqrt{\frac{2k_d I}{(k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})}}, \end{aligned}$$

$$C(P_{n,m}^2) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2 = \beta \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1, \quad \beta = \frac{k_{p12}M^2}{k_{p21}M^1}.$$

Следовательно, в условиях отсутствия информации об оценке кинетических параметров, характеризующих скорость реакции роста полимерной цепи, решение обратной задачи сводится к нахождению всех параметров $k_{p11}, k_{p12}, k_{p21}, k_{p22}$ и концентрации активных цепей сополимера $C(P_{n,m}^1)$:

$$H(k_{p11}, k_{p12}, k_{p21}, k_{p22}, C(P_{n,m}^1)) = \sum_{i=1}^n [U_i^{calc} - U_i^{exp}]^2, \quad (2.25)$$

где n – количество точек, в которых экспериментально определены значения конверсии.

В силу достаточной изученности процесса значения кинетических параметров, характеризующих реакции роста цепи, могут быть известны. В этом случае аппроксимация конверсионной зависимости позволяет однозначно идентифицировать числовое значение концентрации активных цепей сополимера $C(P_{n,m}^1)$:

$$H(C(P_{n,m}^1)) = \sum_{i=1}^n [U_i^{calc} - U_i^{exp}]^2. \quad (2.26)$$

Этап 4. Аппроксимация значений расхода регулятора позволяет идентифицировать значения соответствующих кинетических параметров k_{reg1}, k_{reg2} , характеризующих реакции передачи цепи на регулятор. Для решения обратных задач на данном этапе обычно вводится параметр C_s и определение кинетических параметров k_{reg1}, k_{reg2} производится в виде зависимостей $k_{reg1} = C_s \cdot k_{p11}$, $k_{reg2} = C_s \cdot k_{p22}$. Тогда обратная задача идентификации неизвестных кинетических параметров k_{reg1}, k_{reg2} принимает вид

$$H(C_s) = \sum_{i=1}^n [[S^{calc}]_i - [S^{exp}]_i]^2. \quad (2.27)$$

Этап 5. Аппроксимация значений усредненных молекулярных характеристик направлена на числовую идентификацию кинетических параметров, характеризующих реакции обрыва цепи. Для процессов

сополимеризации обычно принято считать, что константы скоростей реакций перекрестного обрыва полимерной цепи равны между собой, т.е. $k_{r12} = k_{r21}$ и $k_{d12} = k_{d21}$. В условиях такого допущения число неизвестных констант сокращается, и обратная задача сводится к минимизации функционала вида:

$$H(k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22}) = \sum_{i=1}^n [M_i^{calc} - M_i^{exp}]^2. \quad (2.28)$$

К сожалению, задача идентификации такого числа кинетических параметров определяет множество возможных решений. Если в результате лабораторных испытаний удастся решить задачу экспериментального определения ММР, то проводится еще один этап.

Этап 6. Аппроксимация значений молекулярно-массового распределения необходима для разделения влияния кинетических параметров, характеризующих обрыв цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования. В качестве расчетных значений, определяющих вид кривой ММР, могут использоваться как результаты реализации имитационного подхода, так и результаты модельного построения в соответствии с механизмом элементарных реакций. Уточнение группы кинетических параметров k_r, k_d проводится путем минимизации функционала вида:

$$H(k_r, k_d) = \sum_{i=1}^n [q_w(M)_i^{calc} - q_w(M)_i^{exp}]^2, \quad (2.29)$$

где $q_w(M)^{calc}, q_w(M)^{exp}$ – расчетные и экспериментальные значения, определяющие вид кривой ММР.

2.4.1 Идентификация кинетических параметров процесса сополимеризации бутадиена со стиролом

В рамках реализации представленной методологии решения обратных задач химической кинетики проведем вычислительный эксперимент по идентификации неизвестных кинетических параметров для процесса получения бутадиен-стирольного сополимера. Непрерывный процесс ведется в каскаде длиной от 9 до 12 реакторов идеального перемешивания, для

инициирования которого используется гидроперекись пинана. В соответствии с условиями организации производства углеводородная фаза готовится непрерывным смешением исходных мономеров, подаваемых в заданном соотношении. Регулирование молекулярной массы производится многоточечным добавлением примесей (регулятор), в роли которых участвует трет-додecilмеркаптан. Для принудительного прерывания процесса полимеризации при достижении определенной степени конверсии организован ввод специального реагента – стоппера (диэтилгидроксиламин).

На первом этапе описывается кинетический механизм [259,260], включающий в себя реакции распада инициатора, инициирования активных центров, роста цепи, а также обрыва цепи по различным механизмам.

Для рассматриваемого процесса известны значения кинетических параметров [13,14,104,105], характеризующих реакции роста цепи, а также передачи цепи на регулятор:

$$k_{p11} = 6.2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad k_{p22} = 22 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

$$r_1 = 1.8, \text{ где } r_1 = k_{p11}/k_{p12},$$

$$r_2 = 0.6, \text{ где } r_2 = k_{p22}/k_{p21},$$

$$C_s = 4.1, \text{ где } k_{reg1} = C_s k_{p11}, \quad k_{reg2} = C_s k_{p22}.$$

Для поиска и уточнения неизвестных кинетических параметров, характеризующих обрыв полимерной цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования, проводилась постановка и решение обратной задачи.

Массив экспериментальных значений составили значения конверсии и характеристической вязкости для каждого полимеризатора, полученные в ходе серии проводимых лабораторных испытаний в центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» (г.Стерлитамак, респ.Башкортостан). Результаты испытаний, соответствующих условиям двух проведенных экспериментов, представлены в табл.2.5-2.6.

Эксперимент №1 проводился в следующих условиях:

- нагрузка на батарею по мономерам 2.75 т/ч (бутадиен – 70%, стирол – 30%);
- дозировка инициатора (гидроперекись пинана) 0.046 мас.ч.;
- дозировка регулятора (трет-додецил меркаптан): 0.16 мас.ч. – первая точка; 0.016 мас.ч. – вторая точка;
- соотношение вода:мономеры=204.7 : 100;
- рабочий объем полимеризатора $V = 10.8 \text{ м}^3$;
- число реакторов: 9;
- объемная скорость потока $C_f = 9.5982 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- время нахождения реакционной смеси в одном полимеризаторе $\theta = V/C_f = 1.125$.

Эксперимент №2 проводился в следующих условиях:

- нагрузка на батарею по мономерам 3.0 т/ч (бутадиен - 70%, стирол - 30%);
- дозировка инициатора (гидроперекись пинана) 0.048 мас.ч.;
- дозировка регулятора (трет-додецил меркаптан): 0.26 мас.ч - первая точка; 0.02 мас.ч - вторая точка;
- соотношение вода:мономеры=220:100;
- рабочий объем полимеризатора $V = 10.8 \text{ м}^3$;
- число реакторов – 12;
- объемная скорость потока $C_f = 10.1432 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- время нахождения смеси в одном полимеризаторе $\theta = 1.064 \text{ ч}$.

Таблица 2.5. Результаты лабораторных испытаний (эксперимент №1)

Номер реактора	Сухой остаток, %	Конверсия мономера, %	Характеристическая вязкость, дл/г	Содержание связанного стирола, % мас.
1	9.6	17.7	0.97	19.3
2	14.3	30.6	1.19	19.1
4	18.6	43.7	1.54	21.1
5	21.9	54	1.89	21.7
8	26.2	68.6	2.16	22.9
9	28.4	76.5	2.46	23.2

Таблица 2.6. Результаты лабораторных испытаний (эксперимент №2)

Номер реактора	Сухой остаток, %	Конверсия мономера, %	Характеристическая вязкость, дл/г	Содержание связанного стирола, % мас.
4	16.8	42.0	1.13	20.8
5	22.2	60.5	1.23	21.5
9	26.6	76.6	1.52	23.3
12	27.8	82.0	1.74	24.7

Поскольку результаты эксперимента были получены в рамках действующего непрерывного производства, то для решения прямой задачи в рамках реализации кинетического подхода при модельном описании процесса требуется учет соответствующих гидродинамических закономерностей.

Также будем полагать, что константы, характеризующие скорости реакций перекрестного обрыва полимерной цепи, равны, т.е. $k_{r12} = k_{r21}$ и $k_{d12} = k_{d21}$.

Третий этап представляет собой аппроксимацию конверсионной зависимости. Поскольку значения кинетических параметров, характеризующих реакции роста цепи, известны, то аппроксимация конверсионной зависимости была сведена к нахождению концентрации активных цепей сополимера $C(P_{n,m}^1)$:

$$H(C(P_{n,m}^1)) = \sum_{i=1}^n [U_i^{calc} - U_i^{exp}]^2, \quad (2.30)$$

где n – количество точек, в которых экспериментально определены значения конверсии, а $C^2(P_{n,m}^1)$ определяется в соответствии с выражением

$$C^2(P_{n,m}^1) = 2k_d I / ((k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})). \quad (2.31)$$

Поскольку константа, характеризующая скорость реакции передачи цепи на регулятор известна, то четвертый этап не проводился.

На пятом этапе проводилась аппроксимация значений характеристической вязкости, для идентификации которой использовалось соотношение Марка-Куна-Хаувинка, параметры которого определены в работе [13]

$$[\eta] = 5.4 \cdot 10^{-4} M_{\eta}^{0.66}, \quad M_{\eta} = \frac{1.85}{2} M_w,$$

где M_w – среднемассовая молекулярная масса.

Аппроксимация значений характеристической вязкости свелась к нахождению минимума функционала

$$H(k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22}) = \sum_{i=1}^n \left[[\eta]_i^{calc} - [\eta]_i^{exp} \right]^2, \quad (2.32)$$

где $[\eta]_i^{exp}$ - значения характеристической вязкости, определенные в ходе эксперимента, $[\eta]_i^{calc}$ - расчетные значения характеристической вязкости.

Шестой этап представляет собой аппроксимацию значений молекулярно-массового распределения с целью уточнения группы кинетических параметров k_r, k_d . Для представленного кинетического механизма, учитывающего обрыв полимерной цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования, для идентификации вида расчетной кривой ММР было использовано модельное распределение Шульца-Флори:

$$q_w(M)^{calc} = \frac{p\lambda^2}{2-p} M e^{-\lambda M} + \frac{(1-p)\lambda^3}{2-p} M^2 e^{-\lambda M}, \quad \lambda = \frac{V_o}{V_p}, \quad (2.33)$$

$$p = \frac{k_{d11}(C(P_{n,m}^1))^2 + 2k_{d12}C(P_{n,m}^1)C(P_{n,m}^2) + k_{d22}(C(P_{n,m}^2))^2 + k_{reg1}SC(P_{n,m}^1) + k_{reg2}SC(P_{n,m}^2)}{(k_{r11} + k_{d11})(C(P_{n,m}^1))^2 + 2(k_{r12} + k_{d12})C(P_{n,m}^1)C(P_{n,m}^2) + (k_{r22} + k_{d22})(C(P_{n,m}^2))^2 + k_{reg1}SC(P_{n,m}^1) + k_{reg2}SC(P_{n,m}^2)}.$$

С целью решения обратной задачи в данной постановке был разработан алгоритм и программными средствами реализована расчетная библиотека, позволяющая решать задачу поэтапной идентификации неизвестных кинетических параметров [264]. Для минимизации функционалов на каждом из этапов был запрограммирован алгоритм численного метода Хука-Дживса.

Алгоритм решения обратной задачи.

Шаг 1. Задание начальных значений кинетических параметров, которые характеризуют скорости элементарных реакций: распада инициатора k_d , обрыва образуемых макромолекул путем рекомбинации и диспропорционирования ($k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22}$).

Шаг 2. Задание значений, которые определяют необходимую точность организации вычислений $\xi_1 > 0, \xi_2 > 0, \xi_3 > 0$. Определение количества точек N , которые содержат необходимые экспериментальные результаты.

Шаг 3. Решение прямой задачи и идентификация расчетных значений конверсии U_i в заданных точках $t_i, i = 1..N$ в рамках модельного описания системы.

Шаг 4. Составление функционала, представляющего собой сумму квадратов расстояний между экспериментальными и расчетными значениями конверсии.

$$H\left(\frac{k_d}{D}\right) = H\left(\frac{k_d}{(k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})}\right) = \sum_{i=1}^N (U_i^{calc} - U_i^{exp})^2.$$

Расчет полученного значения.

Шаг 5. Если $H(k_d / D) \leq \xi_1$, то переход к шагу 7.

Шаг 6. Минимизация функционала $H(k_d / D)$ в рамках программной реализации одного из численных методов минимизации и переход к шагу 3.

Шаг 7. Фиксация полученного значения k_d / D .

Шаг 8. Решение прямой задачи в рамках реализации кинетического подхода с целью расчета значений характеристической вязкости η_i в заданных точках $t_i, i = 1..N$.

Шаг 9. Составление функционала $H(k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22})$ и расчет полученного значения в соответствии с выражением (2.32).

Шаг 10. Если $H(k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22}) \leq \xi_2$, то переход к шагу 12.

Шаг 11. Минимизация найденного функционала $H(k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22})$ и переход к шагу 8.

Шаг 12. Расчет значений вектора, определяющего молекулярно-массовое распределение продукта $q_w(M)^{calc}$. Составление нового функционала $H(k_r, k_d) = \sum_{i=1}^n [q_w(M)]_i^{calc} - [q_w(M)]_i^{exp}]^2$.

Шаг 13. Если $H(k_r, k_d) \leq \xi_3$, то переход к шагу 15.

Шаг 14. Минимизация функционала $H(k_r, k_d)$ и переход к шагу 12.

Шаг 15. Вывод найденных значений $\frac{k_d}{D}, k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22}$,

которые определяют решение обратной задачи.

В результате решения обратной задачи для представленных условий и результатов проведения экспериментов было рассчитано значение

$$\frac{k_d}{(k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})} = 7 \cdot 10^{-8},$$

которое дает удовлетворительное согласование значений конверсии в N заданных точках с экспериментальными значениями (рис.2.13).

Исполнение шагов 8-15 представленного алгоритма позволило идентифицировать кинетические параметры $k_{r11}, k_{r12}, k_{r22}, k_{d11}, k_{d12}, k_{d22}$, найденные интервальные значения которых приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Интервальные значения кинетических параметров

k_{r11}	20-30 л/(моль·с)	k_{d11}	20-30 л/(моль·с)
k_{r22}	0-10 л/(моль·с)	k_{d22}	0-10 л/(моль·с)
$k_{r12} = k_{r21}$	0-10 л/(моль·с)	$k_{d12} = k_{d21}$	0-10 л/(моль·с)

На рис.2.14 представлены кривые характеристической вязкости, рассчитанные для условий проведения экспериментов №1 и №2.

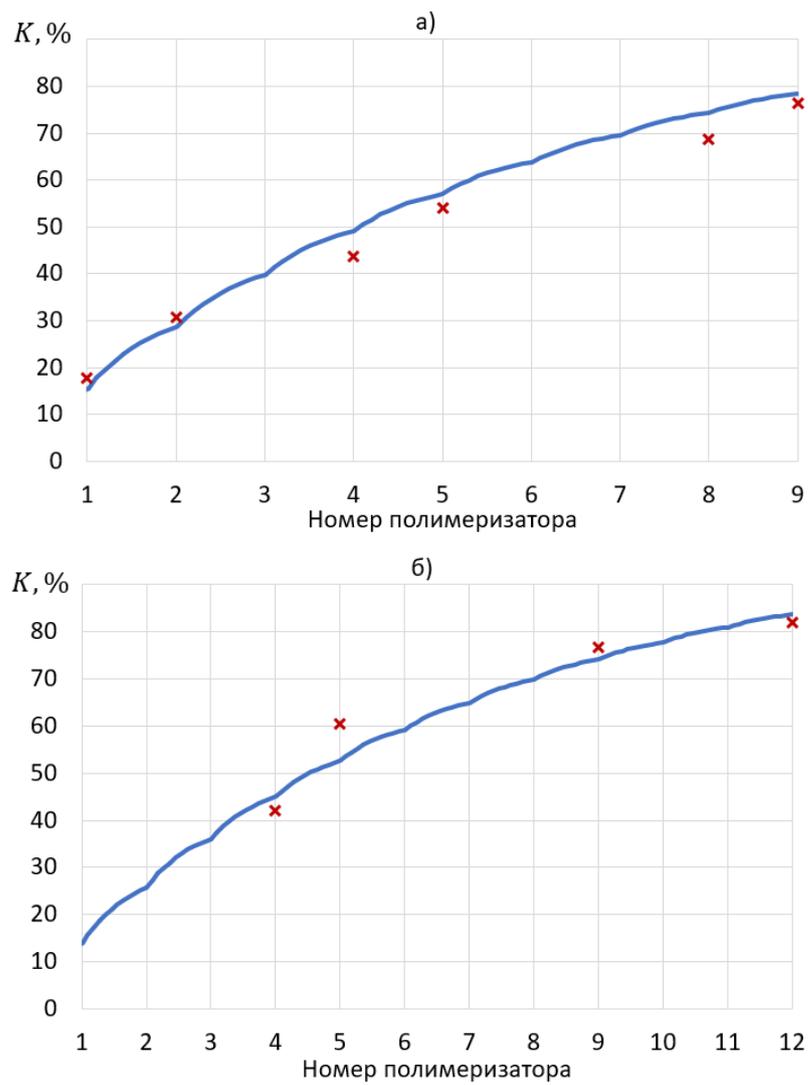


Рис. 2.13. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений конверсии от номера полимеризатора при условиях проведения а) эксперимента №1; б) эксперимента №2.

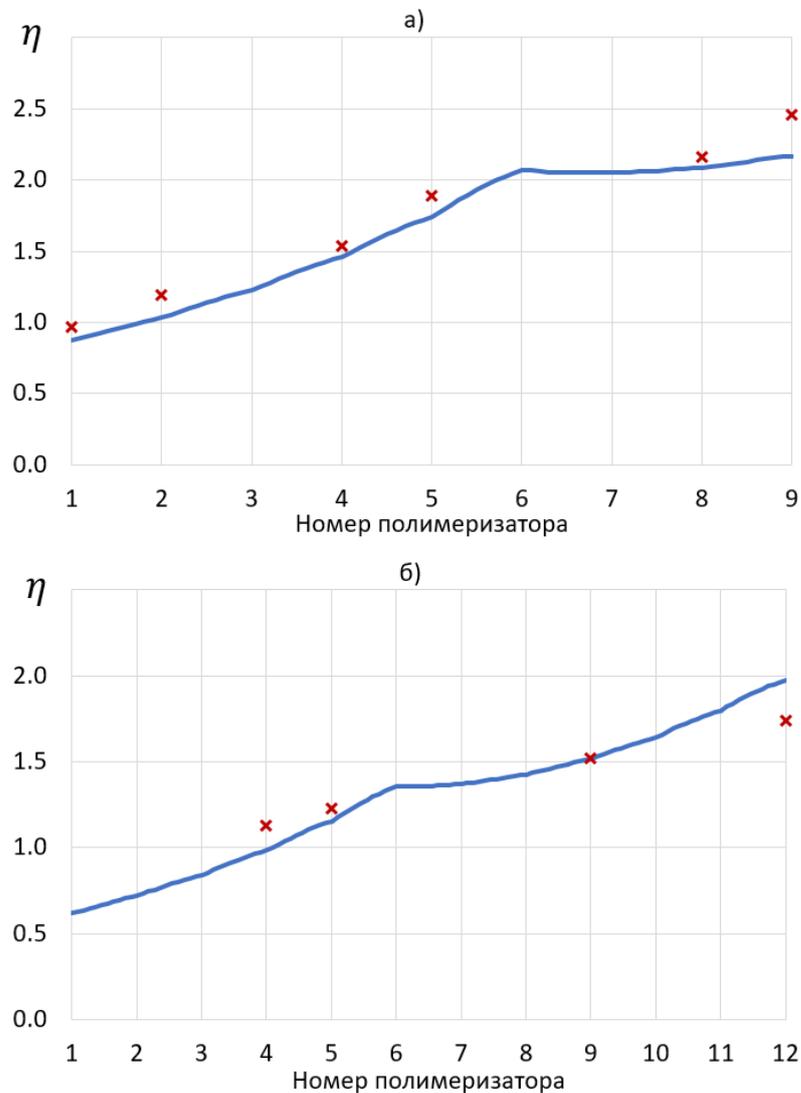


Рис. 2.14. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений характеристической вязкости от номера полимеризатора при условиях проведения а) эксперимента №1; б) эксперимента №2.

На всех этапах решения обратной задачи проводилась одновременная минимизация функционалов, построенных на основе решения математической модели для исходных условий проведения экспериментов №1 и №2. Отметим, что исполнение дополнительных шагов 12-14 представленного алгоритма позволило минимизировать интервал возможных допустимых решений обратной задачи. Сравнение расчетных и экспериментальных значений молекулярно-массового распределения для условий эксперимента №1 представлено на рис.2.15.

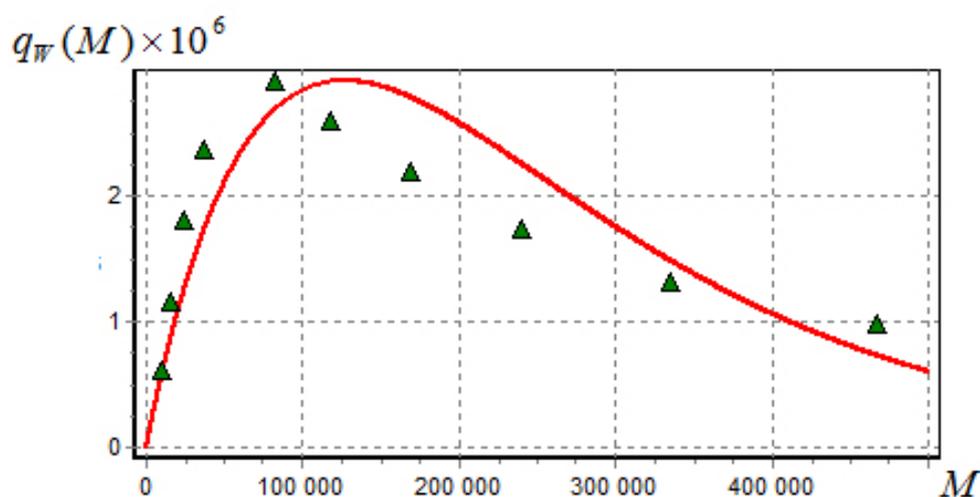


Рис. 2.15. Кривая весового ММР: ▲ – экспериментальные точки; сплошная линия – расчетная кривая

В табл.2.8-2.9 представлены результаты вычислительного и лабораторного экспериментов по определению значений характеристической вязкости. Анализ полученных значений показывает, что относительная разница составила не более 14%.

Таблица 2.8. Сравнение экспериментальных и расчетных значений характеристической вязкости для условий эксперимента №1.

Номер реактора	Расчетное значение, η	Экспериментальное значение, η	Абсолютная разность	Погрешность, %
1	0.876	0.97	0.094	9.7
2	1.034	1.19	0.156	13.1
4	1.459	1.54	0.081	5.2
5	1.739	1.89	0.151	8.0
8	2.086	2.16	0,074	3.4
9	2.168	2.46	0,292	11.9

Таблица 2.9. Сравнение экспериментальных и расчетных значений характеристической вязкости для условий эксперимента №2.

Номер реактора	Расчетное значение, η	Экспериментальное значение, η	Абсолютная разность	Погрешность, %
4	0.983	1,13	0.147	13.0
5	1.153	1,23	0.077	6.2
9	1.515	1,52	0.005	0.3
12	1.974	1,74	0.234	13.4

Порядок найденных значений кинетических параметров позволяет утверждать, что доля обрыва цепей, происходящего в результате элементарных реакций рекомбинации и диспропорционирования, незначительна в присутствии трет-додецилмеркаптана, выполняющего роль регулятора молекулярной массы. Многоточечная подача регулятора играет важную роль в организации непрерывного производства, поскольку позволяет планировать значение молекулярного веса полимерного продукта.

2.5 Выводы по главе 2

Во второй главе представлена 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. Данный цифровой инструмент необходим для восстановления кинетического механизма элементарных реакций с целью дальнейшего исследования.

На начальном этапе требуется из первичной физико-химической информации в виде кинетической кривой и распределения продукта по молекулярной массе решить задачу восстановления кинетической схемы как набора элементарных стадий и идентифицировать соответствующие кинетические параметры. Если речь идет о процессах гомополимеризации, то требуется однозначно идентифицировать картину кинетической неоднородности и определить соответствующую кинетическую активность каждого активного центра.

Классический математический подход, позволяющий решать задачу формирования ММР, основан на применении метода регуляризации, предложенного академиком А.Н. Тихоновым. Однако программная реализация и многочисленные вычислительные эксперименты демонстрируют достаточно высокую чувствительность к величине погрешности исходных экспериментальных данных. Для ряда исходных

данных возникали проблемы, связанные с высокой осцилляцией на концах. Кроме того, успех решения обратной задачи часто зависел от корректности выбора параметра регуляризации α , критерием для которого часто выступает минимизация функции невязки. 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 активных центров, доли каждого типа и кинетических параметров, способствующих образованию полимеров с заданной молекулярной массой на каждом активном центре. Многочисленные вычислительные эксперименты проведенные для продуктов полимеризации изопрена в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта, позволили убедиться в повышении точности получаемых расчетных результатов. При этом предлагаемый альтернативный подход к решению обратной задачи ММР способен оценить точность воспроизведения ММР в условиях заданного количества типов АЦ. Более того, 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, а возможность многократного перебора различных вариантов распределения в конечные сроки стала возможной благодаря реализованной интеграции технологий распараллеливания и механизмов облачных вычислений.

В частности, апробация представленной методологии решения обратной задачи формирования ММР для процесса получения полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с мольным составом ТИБА/ $GdCl_3 \cdot n \cdot PrOH \cdot kH_2O$ /ПП = 20/1/2.5 на основе построенной методологии позволила идентифицировать наличие не менее 3

типов АЦ, инициирующих процесс полимеризации: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.2$, доля - 0.14; тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$, доля - 0.44; тип $C_{Gd} - \ln M = 14.2$, доля - 0.42.

На последующем этапе использование кинетической кривой позволяет однозначно идентифицировать кинетические параметры, характеризующие скорость роста макромолекул для каждого типа АЦ.

В данной главе также представлены основные этапы решения обратных задач химической кинетики с целью идентификации неизвестных кинетических параметров для процессов гомо- и сополимеризации.

В частности, для процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в рамках реализации предложенных этапов для проведения исследования была решена обратная задача химической кинетики с целью идентификации неизвестных кинетических параметров, характеризующих скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования. Анализ полученных значений показал, что для процесса непрерывной сополимеризации бутадиена со стиролом доминирующую роль в ограничении молекулярной массы играет трет-додецилмеркаптан, многоточечная подача которого играет важную роль в производстве, поскольку позволяет планировать значение молекулярного веса получаемого продукта.

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Современная тенденция в моделировании сложных химико-технологических процессов предполагает переход от отдельных реакторов к сложным схемам, состоящим из множества аппаратов. Для облегчения процесса математического описания подобных промышленных систем будем использовать системный подход, который базируется на алгоритме последовательного усложнения модельного представления. Кинетический модуль процесса, включающий в себя математические подходы и алгоритмы исследования процессов синтеза полимеров в периодическом режиме ведения, представляет собой первый этап математического описания. На следующем этапе кинетический модуль усложняется с учетом возникающих в масштабе непрерывного производства гидродинамических закономерностей.

Несмотря на то, что практический интерес в большей степени представляет исследование процессов в масштабе непрерывного производства, их математическое описание базируется на модельном описании процессов в периодическом режиме ведения. Кроме того, организация серии экспериментов с целью решения обратных задач и исследования кинетики ведения процесса часто предполагает его организацию в дилатометрах. Все это в совокупности определяет значимость методов исследования периодических процессов.

Синтез полимеров представляет собой сложный и многоступенчатый процесс, протекающий как ряд параллельных и последовательных элементарных реакций. Существуют различные математические подходы, позволяющие численно идентифицировать все основные превращения в ходе процесса, оказывающие влияние на свойства конечного продукта. Проведенный ранее обзор демонстрирует нам, что функциональные возможности этих подходов – разные, а необходимость использования

каждого из них определяется как особенностями ведения изучаемого процесса, так и поставленными в работе задачами.

В данной главе будут структурно рассмотрены подходы и методы, которые позволяют с использованием численного аппарата ведения расчетов проводить полномасштабное исследование процессов синтеза полимеров в периодическом режиме. Правила использования этих подходов в зависимости от типа исследуемого процесса, особенностей его ведения и поставленных задач будут определять методологию исследования процессов синтеза полимеров.

3.1 Эмпирические исследования при реализации кинетического подхода

Кинетический подход к моделированию сложных процессов заключается в составлении и последующем численном решении уравнений, которые характеризуют изменение материального баланса по каждому компоненту реакции. В основе модельного описания системы лежит кинетический механизм, наполнение которого определяет точность и степень достоверности получаемых расчетных результатов.

Процесс полимеризации представляет собой процесс образования высокомолекулярного вещества путем многократного присоединения мономеров к активным центрам в растущей молекуле полимера. В зависимости от количества используемых видов мономеров будем отдельно выделять процессы гомо- и сополимеризации.

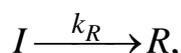
Кроме того, при составлении кинетических уравнений будем руководствоваться принципом Флори, в соответствии с которым реакционная способность макромолекул не зависит от длины цепи. Этот принцип дает возможность количественно описывать кинетику полимераналогичных превращений для образцов полимеров, состоящих из макромолекул различной степени полимеризации.

Для механизма гомополимеризации характерно участие одного вида мономера. К популярным маркам каучуков, в основе описания которых лежит механизм гомополимеризации, относят СКИ-3 (изопреновый каучук на основе титансодержащих каталитических систем), СКИ-5 (изопреновый каучук на основе хлорида неодима), СКД-НД (бутадиеновый каучук на основе редкоземельных элементов), каучук, получаемый в присутствии катализатора на основе соединений гадолиния и т.д.

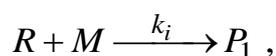
Изначально опишем кинетическую схему для процессов гомополимеризации в условиях существования лишь одного активного центра, а затем усложним ее для случая полицентровости катализатора.

Кинетическая схема процесса гомополимеризации в условиях моноцентровости.

Инициирование. Стадия инициирования при описании кинетического механизма элементарных реакций определяет возникновение активных центров, иницирующих дальнейший рост макромолекул. В силу достаточно высокой энергоемкости данной стадии образование активных частиц обычно происходит при определенном внешнем воздействии (высокая температура, ионизирующее излучение, световое воздействие и т.д.) В случае отсутствия какого-либо энергетического воздействия образование активных центров и последующее инициирование может происходить в присутствии веществ – инициаторов. Схематично данную стадию представим в виде:

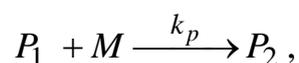


где I – инициатор, R – свободный радикал, k_R – константа, характеризующая скорость распада инициатора. При последующих реакциях радикалов с молекулой мономера происходит зарождение цепи:

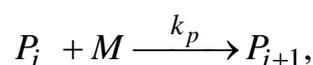


где P_1 – концентрация активных центров, k_i – константа, характеризующая скорость реакции инициирования.

Рост цепи. Стадия роста цепи определяет общую скорость полимеризации, а также оказывает значительное влияние на строение и размер образующихся макромолекул. Основным механизмом стадии роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера M к активным центрам P_1 , которые были получены в результате инициирования:

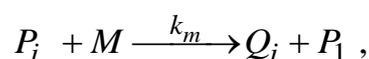


.....



где P_i – активная («растущая») цепь полимера длиной i , k_p – константа, характеризующая скорость реакции роста цепи.

Передача цепи на мономер. Данная стадия определяет один из механизмов обрыва цепи в результате взаимодействия активного центра с мономером с последующим получением новой свободнорадикальной частицы:

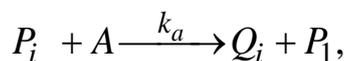


где k_m – константа, характеризующая скорость передачи цепи на мономер, Q_i – неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i .

Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС). Аналогично передаче цепи на мономер происходит взаимодействие активных центров с молекулами алюминийорганического соединения, в качестве которого в процессах синтеза полимеров используются триизобутилалюминий (ТИБА), диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ). В частности, триизобутилалюминий в производстве 1,4-цис-полиизопрена используется в многокомпонентном составе каталитического комплекса и может вступать в реакцию с изопропиловым спиртом, водой, различными примесями, содержащимися в системе, а также оказывать значительное влияние на передачу цепи. В масштабах непрерывного производства в состав исходной реакционной смеси

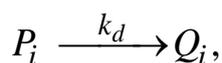
могут дополнительно включать диизобутилалюминийгидрид, который оказывает значительное влияние на регулирование молекулярной массы в силу его высокой реакционной способности.

Все возможные факты взаимодействия активных центров с молекулами АОС представим в виде элементарных реакций вида:



где k_a – константа, характеризующая скорость передачи цепи на АОС, A – концентрация АОС.

Гибель активных центров. Заключительная элементарная стадия, определяющая гибель активных центров, которая может произойти при любой длине макрорадикала и привести к полидисперсности образуемого полимера



где k_d – константа, характеризующая скорость реакции гибели активных центров.

Дезактивация активных центров. Данная стадия приводит к изменению концентрации активных центров полимеризации и позволяет решить вопрос количественного описания кинетических кривых полимеризации



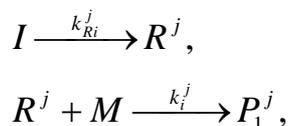
где k_{da} – константа, характеризующая скорость дезактивации активных центров.

Кинетическая схема процесса гомополимеризации в условиях полицентровости.

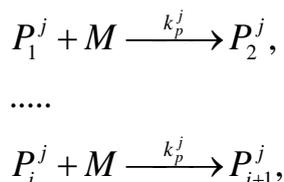
Ввиду микрогетерогенности применяемых катализаторов в процессе полимеризации часто формируется несколько типов кинетически неэквивалентных активных центров, на которых образуются фракции полимеров с различной молекулярной массой. В этом случае растущие полимерные цепи P_i будут характеризоваться дополнительным индексом j ,

который соответствует определенному типу АЦ, а кинетическая схема примет более сложный вид.

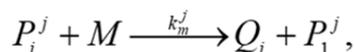
1. Распад инициатора и иницирование активных центров



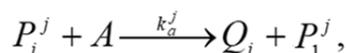
2. Рост цепи



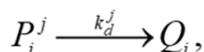
3. Передача цепи на мономер



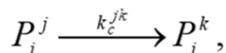
4. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



5. Гибель активных центров



6. Переход активных центров друг в друга



7. Дезактивация активных центров



где M – мономер, A – концентрация АОС, P_i^j – активная («растущая») цепь полимера длиной i на j типе активных центров; Q_i – неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i , $k_p^j, k_m^j, k_a^j, k_d^j, k_c^{jk}, k_{da}^j$ – константы, характеризующие скорости реакции роста цепи, передачи на мономер, на АОС, гибели активных центров, перехода активных центров друг в друга и дезактивации, соответственно.

Отметим, что в представлении кинетического механизма для процессов, протекающих с участием нескольких типов активных центров, добавляется

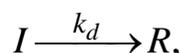
элементарная реакция, определяющая возможный взаимный переход активных центров.

Кинетическая схема процесса сополимеризации.

Для данного механизма ведения процесса характерно участие двух видов мономера M^1 и M^2 . К популярным маркам каучуков, в основе описания которых лежит данный принцип, относят БСК (бутадиен-стирольный каучук в эмульсии), малеиновый ангидрид [57,211,305].

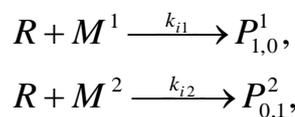
Полное описание кинетического механизма включает в себя следующие стадии:

Иницирование. Как и для процессов гомополимеризации, результатом данного этапа является образование активных частиц



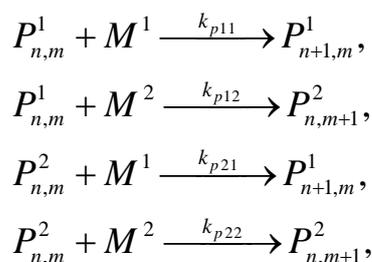
где I – инициатор, R – свободный радикал, k_d – константа, характеризующая скорость распада инициатора.

В результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами мономера происходит зарождение полимерной цепи:



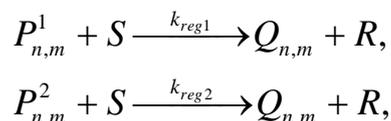
где M^1, M^2 – молекулы мономера, $P_{1,0}^1, P_{0,1}^2$ – активные радикалы, отличающиеся природой концевого звена, k_{i1}, k_{i2} – константы, характеризующие скорость реакций иницирования.

Рост цепи. Стадия роста наиболее значима при определении химической структуры образуемых сополимеров, поскольку оказывает влияние как на их состав, так и на последовательность мономерных звеньев в образуемых макромолекулах. В предположении о том, что реакционная способность активных центров зависит лишь от концевого звена макромолекул, требуется рассматривать лишь 4 возможных типа реакций:



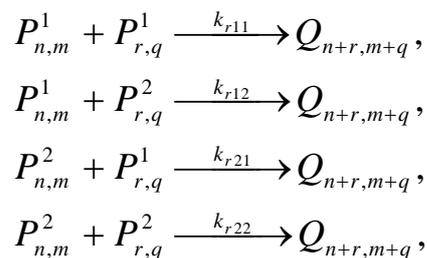
где k_p – константа, характеризующая скорость реакции роста цепи, $P_{n,m}^j$ – активная («растущая») цепь сополимера длиной $n + m$, содержащая n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 и содержащая на конце цепи молекулу мономера M^j .

Передача цепи на регулятор. Данная стадия определяет возможные случаи взаимодействия свободных радикалов с молекулами растворителя и используется для регулирования молекулярной массы полимера. В частности, для процессов получения бутадиен-стирольного сополимера в масштабе крупнотоннажного производства в состав реакционной смеси дополнительно подается трет-додецилмеркаптан, способствующий регулированию молекулярной массы образуемого продукта. Взаимодействия свободных радикалов с молекулами растворителя можно представить в виде:

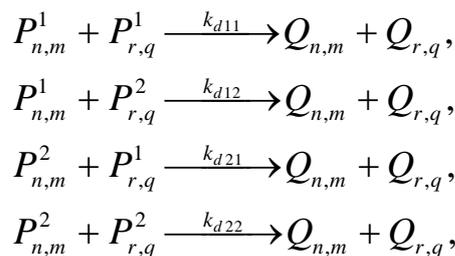


где k_{reg} – константа, характеризующая скорость реакции передачи цепи, $Q_{n,m}$ – неактивная («мертвая») цепь сополимера длиной $n + m$, содержащая n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 .

Обрыв цепи. Данная стадия определяет прерывание роста макромолекул сополимера, вызванное возможным взаимодействием двух радикалов с образованием одной неактивной макромолекулы путем рекомбинации



или образованием двух неактивных макромолекул путем диспропорционирования



где $k_{r11}, k_{r12}, k_{r21}, k_{r22}$ – константы, характеризующие скорость реакций рекомбинации, $k_{d11}, k_{d12}, k_{d21}, k_{d22}$ – константы, характеризующие скорость реакций диспропорционирования.

В классическом случае при описании кинетической схемы процессов сополимеризации подразумевают, что реакционная способность активного центра зависит лишь от природы концевоего мономерного звена. В редких случаях требуется дополнительный учет эффекта предконцевого звена и более удаленных звеньев, что ведет к увеличению числа различающихся активных центров и, соответственно, к увеличению числа значимых реакций роста цепи. Эффект предконцевого звена наблюдается достаточно редко как в радикальной, так и в ионной сополимеризации.

Применение метода статистических моментов. Исходя из наполнения кинетического механизма элементарных реакций, выписывается матрица стехиометрических коэффициентов и умножается на вектор-столбец скоростей реакции, что приводит к получению системы дифференциальных уравнений достаточно высокой размерности (порядок 10^5 - 10^6), поскольку число молекул в образующихся полимерных цепях является огромным.

Целью моделирования процессов полимеризации, лежащих в основе производства синтетического каучука, является прогнозирование основных молекулярных характеристик образуемого продукта. В рамках реализации статистической теории полимеризации проводить анализ ММР продукта возможно по усредненным молекулярным характеристикам.

С целью проведения подобного анализа вводятся понятия статистических моментов и определяются выражения для их производных

$$m_j = \sum_{x=2}^{\infty} x^j M_x, \quad (3.1)$$

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum_{x=2}^{\infty} x^j \frac{dM_x}{dt},$$

где M_x – мольная концентрация цепей длиной x .

Для расчета усредненных молекулярных масс, к которым относятся среднечисленная \overline{M}_n , среднемассовая \overline{M}_w и z -я \overline{M}_z молекулярная масса, требуется знание начальных моментов:

$$\overline{M}_n = \frac{m_1}{m_0}, \quad \overline{M}_w = \frac{m_2}{m_1}, \quad \overline{M}_z = \frac{m_3}{m_2}. \quad (3.2)$$

В зависимости от числа мономеров, участвующих в процессе, и количества активных центров выражения для статистических моментов носят различный характер и схематично представлены в табл.3.1.

Таблица 3.1. Выражения для статистических моментов ММР

Статистические моменты ММР	Усредненные молекулярные массы
<p>Гомополимеризация (в условиях моноцентровости)</p> $\mu_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i, \quad \eta_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i,$ <p>где P_i, Q_i – активная («растущая») и неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i</p>	$\overline{M}_n = m_0 \frac{\mu_1 + \eta_1}{\mu_0 + \eta_0},$ $\overline{M}_w = m_0 \frac{\mu_2 + \eta_2}{\mu_1 + \eta_1},$ $\overline{M}_z = m_0 \frac{\mu_3 + \eta_3}{\mu_2 + \eta_2}.$

<p>Гомополимеризация (в условиях полицентровости)</p> $\mu_k^j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i^j, \quad \eta_k^j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i^j.$ <p>где P_i^j, Q_i^j – активная («растущая») и неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i на j типе активных центров, n – количество типов активных центров.</p>	$\overline{M}_n = m_0 \frac{\sum_{p=1}^n \mu_1^p + \sum_{p=1}^n \eta_1^p}{\sum_{p=1}^n \mu_0^p + \sum_{p=1}^n \eta_0^p},$ $\overline{M}_w = m_0 \frac{\sum_{p=1}^n \mu_2^p + \sum_{p=1}^n \eta_2^p}{\sum_{p=1}^n \mu_1^p + \sum_{p=1}^n \eta_1^p},$ $\overline{M}_z = m_0 \frac{\sum_{p=1}^n \mu_3^p + \sum_{p=1}^n \eta_3^p}{\sum_{p=1}^n \mu_2^p + \sum_{p=1}^n \eta_2^p}.$
<p>Сополимеризация</p> $\psi_k^{M^1} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^1,$ $\psi_k^{M^2} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^2,$ $\psi_k^Q = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k Q_{n,m},$ <p>где $P_{n,m}, Q_{n,m}$ – активная и неактивная цепь сополимера длиной $n + m$, содержащая n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2.</p>	$\overline{M}_n^Q = \frac{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}{\psi_0^{M^1} + \psi_0^{M^2} + \psi_0^Q},$ $\overline{M}_w^Q = \frac{\psi_2^{M^1} + \psi_2^{M^2} + \psi_2^Q}{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q},$ $\overline{M}_z^Q = \frac{\psi_3^{M^1} + \psi_3^{M^2} + \psi_3^Q}{\psi_2^{M^1} + \psi_2^{M^2} + \psi_2^Q}.$

Для процессов сополимеризации в явном виде получить выражения для моментов активных и неактивных цепей не удастся. В этом случае прибегают к использованию производящих функций [231], позволяющих получить аналитические выражения для расчета статистических моментов ММР.

Применение метода производящих функций. Данный метод относится к аналитическим и позволяет решить задачу поиска распределений образующихся полимеров. Поскольку представить разложение производящих функций в степенные ряды удастся не всегда, то чаще всего они используются для получения уравнений относительно моментов ММР.

Метод основан на использовании производящих функций вида

$$g(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i R_i(t), \quad (3.3)$$

где $R_i(t)$ - заданное распределение.

Тогда статистические моменты распределения $R_i(t)$ могут быть найдены дифференцированием функции $g(s)$. В частности, для процесса гомополимеризации можно явно выразить статистические моменты $\mu^{(0)}$, $\mu^{(1)}$, $\mu^{(2)}$ и $\mu^{(3)}$.

$$g(s) \Big|_{s=1} = \sum_{i=1}^{\infty} P_i(t) = \mu^{(0)}, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial g(s)}{\partial s} \Big|_{s=1} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial s^i}{\partial s} P_i(t) \Big|_{s=1} = \sum_{i=1}^{\infty} i s^{i-1} P_i(t) \Big|_{s=1} = \sum_{i=1}^{\infty} i P_i(t) = \mu^{(1)}, \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g(s)}{\partial s^2} \Big|_{s=1} &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial^2 s^i}{\partial s^2} P_i(t) \Big|_{s=1} = \sum_{i=1}^{\infty} i(i-1) s^{i-2} P_i(t) \Big|_{s=1} = \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i(t) - \sum_{i=1}^{\infty} i P_i(t) = \mu^{(2)} - \mu^{(1)}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 g(s)}{\partial s^3} \Big|_{s=1} &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial^3 s^i}{\partial s^3} P_i(t) \Big|_{s=1} = \sum_{i=1}^{\infty} i(i-1)(i-2) s^{i-3} P_i(t) \Big|_{s=1} = \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} i^3 P_i(t) - 3 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i(t) + 2 \sum_{i=1}^{\infty} i P_i(t) = \mu^{(3)} - 3\mu^{(2)} + 2\mu^{(1)}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Часто удобно обратное представление

$$\begin{aligned} \mu^{(0)} &= g(1), \\ \mu^{(1)} &= g'(1), \\ \mu^{(2)} &= g''(1) + g'(1), \\ \mu^{(3)} &= g'''(1) + 3g''(1) + g'(1). \end{aligned} \quad (3.8)$$

В зависимости от количества используемых мономеров и типов активных центров выражения для определения производящих функций будут отличаться, для различных кинетических механизмов они представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Выражения для производящих функций

Производящие функции для различных механизмов	Выражения для статистических моментов
<p>Гомополимеризация (в условиях моноцентровости)</p> $g(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i P_i(t),$ $\tilde{g}(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i Q_i(t).$	$\mu^{(k)} = \left. \frac{\partial^i g(s)}{\partial s^i} \right _{s=1},$ $\mu^{(0)} = g(1),$ $\mu^{(1)} = g'(1),$ $\mu^{(2)} = g''(1) + g'(1),$ $\mu^{(3)} = g'''(1) + 3g''(1) + g'(1).$
<p>Гомополимеризация (в условиях полицентровости)</p> $g^k(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i P_i^k(t),$ $\tilde{g}^k(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i Q_i^k(t).$	$\mu^{(k)} = \left. \frac{\partial^i g^k(s)}{\partial s^i} \right _{s=1}.$
<p>Сополимеризация</p> $G(s, u) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} P_{n,m}^1,$ $F(s, u) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} P_{n,m}^2,$ $GF(s, u) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} Q_{n,m}.$	$\psi_k^{M^1} = \left. \frac{d^k G(s, u)}{du^k} \right _{s=u=1},$ $\psi_k^{M^2} = \left. \frac{d^k F(s, u)}{du^k} \right _{s=u=1},$ $\psi_k^Q = \left. \frac{d^k GF(s, u)}{du^k} \right _{s=u=1}.$

Метод производящих функций особенно актуален при изучении процессов, протекающих по механизму сополимеризации, поскольку иначе практически невозможно получить аналитические выражения для статистических моментов молекулярно-массового распределения. Исходя из выражений, представленных в таблице, видно, что для получения системы, позволяющей выразить производящие функции $G(s, u)$ и $F(s, u)$, необходимо каждое исходное уравнение системы домножить на $s^{n+m} u^{nM_a+mM_b}$ и произвести их суммирование. Дальнейшее дифференцирование полученных функций

позволяет получить выражения для моментов ММР активных и неактивных цепей k -го порядка.

3.1.1 Контроль основных физико-химических свойств продукта полимеризации

Математический подход к исследованию процессов предполагает проведение эмпирического исследования с целью контроля качественных показателей продукта синтеза полимеров в зависимости от параметров исходной загрузки. Приведем основные показатели продукта и способы их расчета в рамках реализации кинетического подхода к решению прямых задач.

Конверсия. Первостепенной информацией, интересующей исследователей, являются кинетические кривые, отражающие скорость расхода реагентов. Конверсионная зависимость отражает степень расхода мономеров

$$K = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} \cdot 100\%, \quad (3.9)$$

где $[M_0], [M]$ – начальная и текущая концентрации мономера, соответственно.

Скорость расхода реагентов. Для осуществления контроля получаемых результатов и проверки корректности используемых кинетических параметров часто контролируется скорость расхода реагентов.

$$U = \frac{[R]}{[R_0]}, \quad (3.10)$$

где $[R_0], [R]$ – начальная и текущая концентрации реагентов, соответственно.

Усредненные молекулярные характеристики, к которым относятся среднечисленная и среднемассовая молекулярная масса. В некоторых случаях удается также определить в лабораторных экспериментах значение z -й молекулярной массы. Усредненные молекулярные массы выражаются через статистические моменты молекулярно-массового распределения:

$$\overline{M}_n = \frac{m_1}{m_0}, \quad \overline{M}_w = \frac{m_2}{m_1}, \quad \overline{M}_z = \frac{m_3}{m_2}, \quad (3.11)$$

где \overline{M}_n , \overline{M}_w и \overline{M}_z - среднечисленная, среднемассовая и z -я молекулярная масса, соответственно.

Полидисперсность полимера характеризует неоднородность образующихся макромолекул по размерам и структуре, является следствием статистического характера образования полимеров. Численно выражается как отношение среднемассовой и среднечисленной молекулярных масс:

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (3.12)$$

Фактически, чем шире молекулярно-массовое распределение, тем выше полидисперсность образуемого полимерного продукта.

Молекулярно-массовое распределение определяет соотношение количеств макромолекул с различной молекулярной массой в образце полимера. Экспериментально оно строится после серии экспериментов по принципу гель-проникающей хроматографии, представляющей собой метод разделения смеси веществ с различными молекулярными массами путем фильтрации через ячеистые гели. Для численного прогнозирования вида ММР наиболее оправданно использование имитационного подхода к решению задачи с программной реализацией алгоритмов средствами ЭВМ. В рамках реализации кинетического подхода практикуется использование модельных функций [319], которые описывают лишь частные случаи протекания процессов.

Размер-состав распределение характерно для продуктов сополимеризации, поскольку образуемые макромолекулы отличаются не только размером, но и составом, который определяется наполнением мономеров различных типов. Поскольку речь идет об изучении процессов, протекающих с участием 2 видов молекул мономера, то обычно вводят обозначения m и n , которые определяют количество входящих молекул мономера 1 и 2 типа, соответственно. Химический размер макромолекул в этом случае определяется в виде $l = m + n$. Состав макромолекул определяется в виде соответствующих отношений m/l , n/l , которые условно обозначаются

как ζ_1, ζ_2 . Полученные значения l, ζ_1, ζ_2 в свою очередь рассматриваются как компоненты некоторого вектора I , на основании которого вводятся понятия числового и весового размер-состав распределения (РСР) [326].

Числовое размер-состав распределение $f_N(I)$ определяется в виде доли молекул в некотором образце полимера, который характеризуется вектором I .

Весовое размер-состав распределение $f_W(I)$ определяется в виде доли всех звеньев в образуемых молекулах. Обычно для его оценки используется соотношение:

$$f_W(I) = f_W(l)W(l|\zeta), \quad (3.13)$$

где $f_W(l)$ – распределение по размеру, $W(l|\zeta)$ – фракционное композиционное распределение.

Для построения кривой размер-состав распределения, характерного для заданной конверсии p , необходимо усреднить мгновенное размер-состав распределение:

$$\langle f_W(l, \zeta) \rangle = \frac{1}{p_0} \int_0^p f_W(l; p')W(l|\zeta; p')dp'. \quad (3.14)$$

Дисперсия композиционного распределения (КР) используется для количественного описания степени неоднородности продукта сополимеризации [275] и определяется в виде абсолютной разницы среднего состава сополимера от его мгновенного состава

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{p_0} \int_0^p \sigma^2(p')dp' = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (3.15)$$

где $\langle X \rangle$ – средний состав сополимера, который может быть получен в результате усреднения его мгновенного состава X по всем степеням превращения p' , меньшим p

$$\langle X \rangle = \frac{1}{p_0} \int_0^p X dp'. \quad (3.16)$$

Поскольку из (3.15) значение дисперсии композиционного распределения определяется в виде разности двух интегралов, то ее расчет допускается с использованием классических численных методов интегрирования [101].

Характеристическая вязкость – величина, обычно определяемая экспериментально относительным изменением вязкости раствора при добавлении полимера. Универсальных расчетных формул, позволяющих определить значения вязкости, нет, поэтому на практике связывают ее значения со значениями молекулярной массы с помощью эмпирических соотношений, коэффициенты которых требуется каждый раз находить для новых условий ведения процесса. Обычно для получения такой зависимости используются соотношения Марка-Куна-Хаувинка [13,64], параметры которых подбираются, исходя из результатов ранее проведенных лабораторных экспериментов.

Алгоритм исследования с использованием кинетического подхода.

Исходя из рассмотренных методов решения и особенностей их использования представим, в алгоритмическом виде методику реализации кинетического подхода для исследования процессов синтеза полимеров. В рамках модельного описания системы с использованием кинетического подхода, направленного на прогнозирование основных физико-химических и потребительских свойств продукта, требуется:

1. Определить наполнение кинетического механизма элементарных реакций в соответствии с ранее предложенным унифицированным описанием. В зависимости от особенностей реализации процесса возможно как сокращение части элементарных реакций, так и включение новых реакций в кинетический механизм.

2. Составить систему дифференциальных уравнений, характеризующих изменение материального баланса по каждому компоненту реакций.

3. Ввести выражения для статистических моментов молекулярно-массового распределения в зависимости от количества мономеров и типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации, в соответствии с ранее представленной таблицей 3.1.

4. Для процессов, протекающих по механизму сополимеризации, требуется введение производящих функций, позволяющих получить выражения относительно моментов молекулярно-массового распределения (с использованием принципа квазистационарности) (табл.3.2).

5. С использованием метода моментов (метода производящих функций) получить конечный вид системы дифференциальных уравнений, представляющей собой математическую модель исследуемого процесса.

6. Произвести численное решение полученной системы дифференциальных уравнений с применением явных и неявных схем организации численного расчета и получить зависимости изменения концентраций исходных реагентов и моментов молекулярно-массового распределения от времени.

7. Провести расчет основных показателей продукта полимеризации в соответствии с представленными выражениями для вычислений. Отметим, что в рамках реализации кинетического подхода невозможно идентифицировать характеристики, определяющие микроструктуру образуемых макромолекул.

Представленный алгоритм исследования предполагает итерационное исполнение, поскольку достаточно часто возникают вопросы о корректности получаемых расчетных результатов и необходимости уточнения части кинетических параметров и/или наполнения механизма элементарных реакций. Блок-схема реализации кинетического подхода в соответствии с представленным алгоритмом приведена на рис.3.1.



Рис. 3.1. Алгоритм реализации кинетического подхода

3.2 Оценка неоднородности продуктов синтеза полимеров при реализации статистического подхода

Статистический подход к исследованию процессов синтеза полимеров основан на том, что каждая образуемая макромолекула рассматривается как результат последовательного осуществления элементарных реакций, протекание которых подчиняется случайным законам. Причем вероятность реализации элементарной реакции определяется в виде доли всех соответствующих ей молекул среди всех частиц системы. Если пролонгировать данный подход для всех реакций и макромолекул, то есть симитировать поведение всей реакционной системы, то таким образом можно описать кинетику синтеза получаемых полимеров.

Организация всех вычислений с помощью средств ЭВМ позволяет хранить все промежуточные результаты с применением динамических

структур данных и на их основании прогнозировать основные молекулярные характеристики получаемого продукта. В силу того, что моделируется поведение каждой макромолекулы, определяющей реакционный объем, применение статистического подхода требует колоссальных вычислительных ресурсов, постоянной оптимизации применяемых методов обработки массивов и четкой организации структуры хранения данных. Такие факторы современности, как рост мощностей ЭВМ, возможность использования ресурсов графической карты и инновационные технологии реализации параллельных вычислений объясняют возрастающую популярность инструментов имитационного моделирования для исследования физико-химических процессов.

3.2.1 Исследование процессов полимеризации методом статистических испытаний

Реализация статистического подхода основана на методе, который представил и алгоритмически описал американский физик Д. Гиллеспи для моделирования колебательных реакций. Преобразованный алгоритм для случая описания процессов синтеза полимеров представляет собой последовательность шагов, которые на основе вероятностных схем позволяют имитировать элементарные реакции, происходящие в реакционном объеме, а вероятность осуществления заданной элементарной реакции пропорциональна концентрации участвующих в реакции веществ. Представим пошаговый алгоритм метода.

Шаг 1. Задаем исходный объем реакционной смеси в виде соответствующей мольной концентрации и определяем разыгрываемый ансамбль макромолекул.

Шаг 2. Классифицируем кинетические параметры в рамках имеющегося механизма элементарных реакций и осуществляем необходимое для модельного описания преобразование. Для элементарных реакций второго

порядка происходит изменение $\tilde{k} = \frac{k}{V_r N_A}$, где V_r – объем реактора, N_A – число Авогадро.

Шаг 3. Для каждой элементарной реакции, в которой принимают участие реагенты A и B с молярной концентрацией X_A, X_B , рассчитываем скорость

$$R_i = \tilde{k}_i X_A X_B,$$

где \tilde{k}_i – константа, характеризующая скорость данной реакции.

Суммируем все полученные значения R_i для n элементарных реакций с целью определения общей скорости реакции

$$R_{sum} = R_1 + R_2 + \dots + R_n = \sum_{i=1}^n R_i.$$

Шаг 4. Рассчитываем вероятность осуществления каждой реакции путем нахождения отношения скорости текущей реакции к общей скорости всех реакций

$$p_i = \frac{R_i}{R_{sum}},$$

где $i = 1..n$. Очевидно, что $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$.

Шаг 5. С использованием стандартного генератора случайных чисел выбираем равномерно распределенное на отрезке $[0;1]$ число r_p и коэффициент j таким образом, чтобы имело место соотношение:

$$p_1 + p_2 + \dots + p_{j-1} < r_p \leq p_1 + p_2 + \dots + p_{j-1} + p_j.$$

Данный критерий используется для однозначного выбора одной из реакций кинетического механизма.

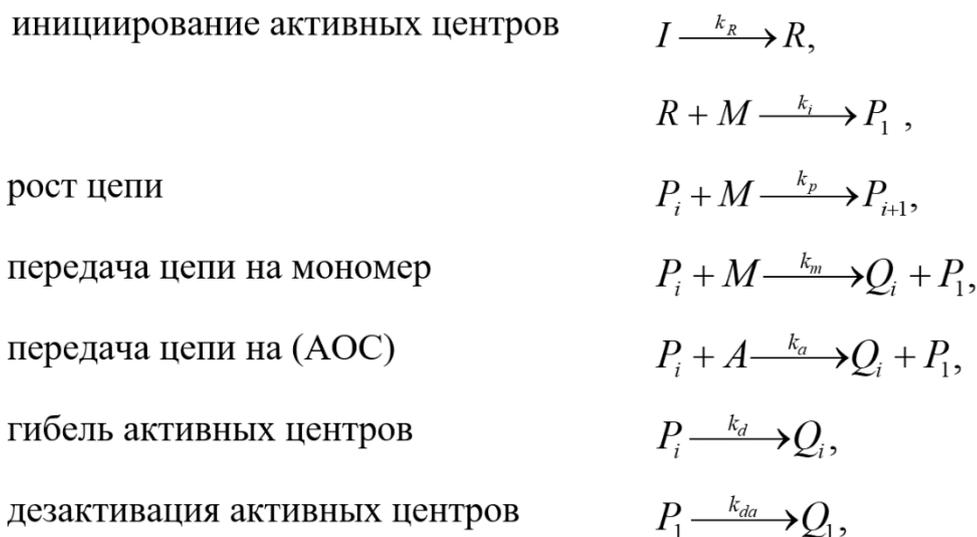
Шаг 6. Моделируем выбранную реакцию под номером j . Под моделированием здесь понимается набор действий, которые происходят в этот момент в системе: уменьшение количества молекул одного реагента и увеличение молекулярной концентрации другого. Например, если была

выбрана реакция распада инициатора с образованием двух активных радикалов, то в результате имитации этой реакции концентрация инициатора уменьшается на 1 молекулу, а концентрация активных радикалов увеличивается на 2. Очевидно, что скорость каждой реакции требует перерасчета. Возвращаемся к шагу 3 и осуществляем дальнейшее исполнение алгоритма, пока не достигнем предельной величины конверсии.

Таким образом, применение данного алгоритма позволяет имитировать все химические реакции, происходящие в реакционном объеме, и прогнозировать свойства получающегося продукта. Существенная разница заключается в скорости исполнения: если в реальных условиях процесс в масштабах организации эксперимента идет достаточно быстро, то применение метода Монте-Карло серьезно ограничено скоростью ЭВМ и задействованных вычислительных ресурсов.

Пример реализации алгоритма для процесса гомолимеризации.

Опишем данную последовательность шагов для простейшей схемы гомополимеризации. На начальном этапе необходимо определить кинетический механизм элементарных реакций. Будем считать, что для исследуемого процесса характерны следующие стадии:



где M - мономер, A - концентрация АОС, P_i – активная («растущая») цепь полимера длиной i ; Q_i – неактивная («мертвая») цепь сополимера длиной i ,

$k_r, k_i, k_p, k_m, k_a, k_d, k_{da}$ – константы, характеризующие скорости реакции распада инициатора, инициирования активных центров, роста цепи, передачи на мономер, на АОС, гибели АЦ и реакции дезактивации АЦ, соответственно.

Шаг 1. Поскольку обычно задается молярная концентрация вещества C_M , единицей измерения которой является [моль/л], то для ее перевода в количество молекул необходимо домножить C_M на объем V и на число Авогадро N_A

$$X = C_M \cdot V_r \cdot N_A.$$

Данная процедура проводится для инициатора, мономера и алюминийорганического соединения. Концентрация остальных реагентов на момент времени $t = 0$ задается равной нулю.

Шаг 2. Необходимо выделить из кинетического механизма реакции первого и второго порядка. К реакциям первого порядка относятся реакция распада инициатора, а также реакция гибели и дезактивации активных центров. Значения соответствующих констант остаются неизменными

$$\tilde{k}_R = k_R, \quad \tilde{k}_d = k_d, \quad \tilde{k}_{da} = k_{da}.$$

Все остальные стадии кинетического механизма относятся к реакциям второго порядка. Константы, характеризующие скорости реакции инициирования активных центров, роста цепи, передачи цепи на мономер и на алюминийорганическое соединение пересчитываются в соответствии с выражениями

$$\tilde{k}_i = \frac{k_i}{V_r N_A}, \quad \tilde{k}_p = \frac{k_p}{V_r N_A}, \quad \tilde{k}_m = \frac{k_m}{V_r N_A}, \quad \tilde{k}_a = \frac{k_a}{V_r N_A}.$$

Шаг 3. Вычисляем скорость каждой реакции

$$\begin{aligned} R_R &= \tilde{k}_R [I], & R_i &= \tilde{k}_i [R][M], \\ R_p &= \tilde{k}_p [P][M], & R_m &= \tilde{k}_m [P][M], & R_a &= \tilde{k}_a [P][A], \\ R_d &= \tilde{k}_d [P], & R_{da} &= \tilde{k}_{da} [P]. \end{aligned}$$

Шаг 4. Вычисляем вероятность осуществления каждой реакции

$$p_R = \frac{R_R}{R_{sum}}, p_i = \frac{R_i}{R_{sum}}, p_p = \frac{R_p}{R_{sum}}, p_m = \frac{R_m}{R_{sum}}, p_a = \frac{R_a}{R_{sum}}, p_d = \frac{R_d}{R_{sum}}, p_{da} = \frac{R_R}{R_{sum}}.$$

Шаг 5. Средствами ЭВМ генерируем случайное число r_p , равномерно распределенное на отрезке $[0;1]$. В зависимости от значения r_p , которое было сгенерировано, и расположения вероятностей p_i на числовой оси осуществляется выбор одной из реакций кинетического механизма. Например, если имеет место соотношение $p_R + p_i < r_p \leq p_R + p_i + p_p$ (рис.3.2), тогда полагаем, что с помощью генератора случайных чисел была выбрана реакция роста цепи и требуется произвести необходимые действия по ее моделированию.

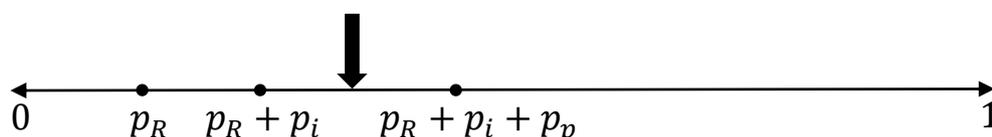


Рис. 3.2. Выбор реакции для моделирования с помощью генератора случайных чисел

Шаг 6. Для моделирования выбранной реакции необходимо уменьшить на 1 молекулу количество мономера, после чего выбрать случайную цепь из числа растущих макрорадикалов и соответственно увеличить ее длину на 1 молекулу

$$[M] = [M] - 1,$$

$$P_j^{случ} = P_{j+1}^{случ}.$$

Стоит отметить, что при выборе случайной полимерной цепи для присоединения к ней молекулы мономера большую роль играет ее длина, которая напрямую влияет на вероятность ее выбора. Очевидно, что дальнейшее моделирование процесса требует пересчета вероятностей, поскольку концентрация макромолекул постоянно меняется. Возвращаемся к шагу 3.

Реализация шестого шага в случае моделирования процесса бинарной сополимеризации содержит отличия. Поскольку образующиеся макромолекулы отличаются не только длиной цепи, но и типом концевой звена, то в случае моделирования реакции роста цепи происходит не только увеличение длины цепи, но и изменение молекулы мономера на конце растущего макрорадикала.

Применение алгоритма для процессов полимеризации в условиях наличия в системе нескольких типов АЦ также значительно усложняется, поскольку необходимо учитывать тип АЦ, их количество, а также различать кинетические параметры, характерные для каждого активного центра.

Представим описанную последовательность шагов в виде блок-схемы алгоритма (рис.3.3), на основании которого был реализован ряд программных модулей, позволяющих осуществлять моделирование процессов полимеризации, протекающих периодическим способом. Основная идея алгоритма заложена в основу расчетной библиотеки, имитирующей элементарные реакции процессов полимеризации в условиях моно- и полицентровой природы катализатора, а также процессов сополимеризации. Расчетная библиотека в свою очередь пополняет реестр модульной архитектуры разработанной информационной системы по моделированию процессов промышленного синтеза полимеров, представленной в данной работе.

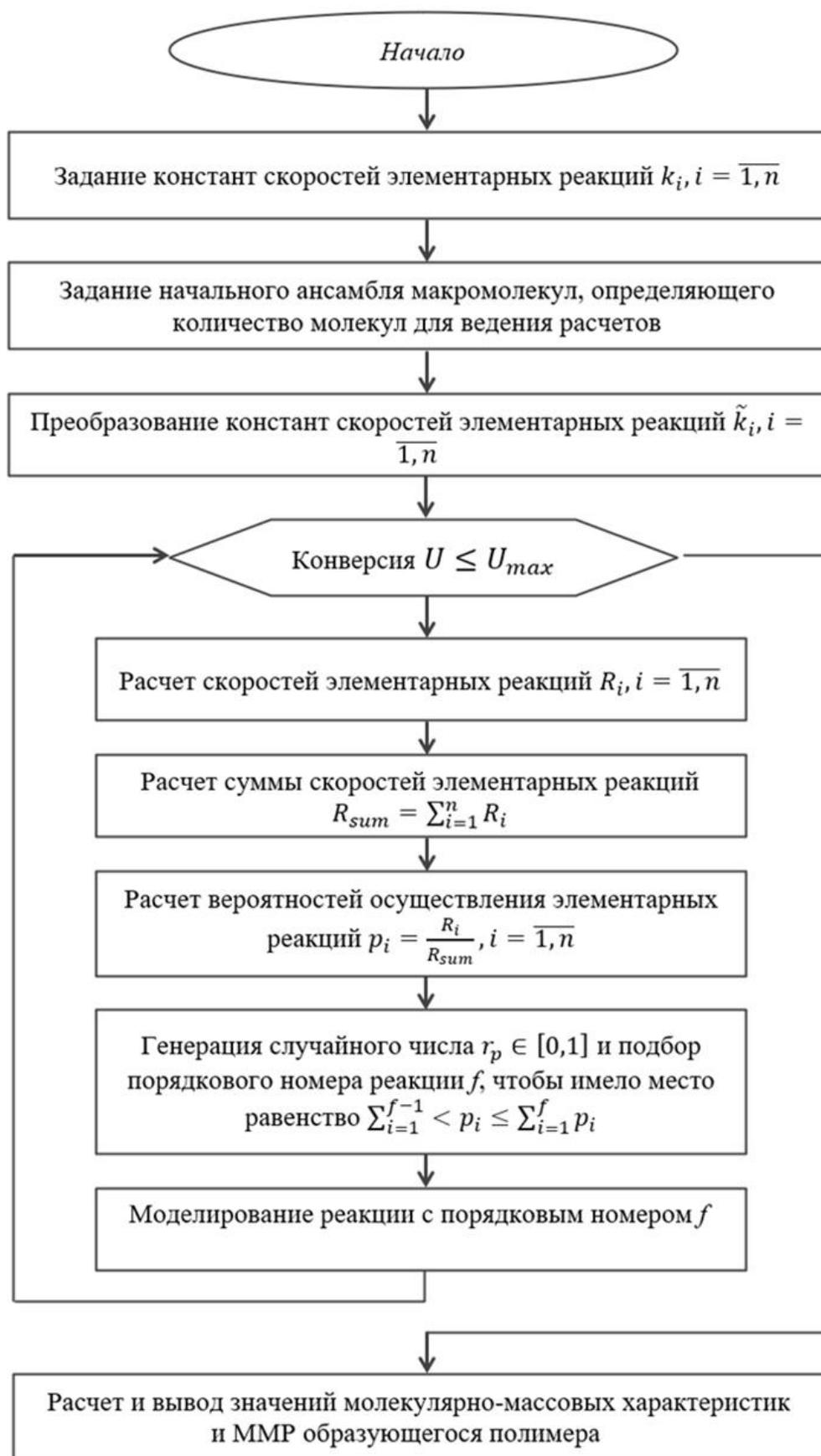


Рис. 3.3. Блок-схема алгоритма для моделирования периодических процессов полимеризации методом Монте-Карло

3.2.2 Оценка неоднородности продуктов полимеризации по молекулярной массе

Все перечисленные в 3.1.1 показатели продукта и выражения для их расчета справедливы и для случая использования статистического подхода к исследованию процессов [268]. Приведем лишь те параметры и свойства продукта полимеризации, расчет которых производится совершенно по иному принципу.

1. *Среднечисленная молекулярная масса \overline{M}_n* . Ранее для ее определения мы применяли метод моментов. Для расчета данной характеристики с применением статистического подхода выпишем выражение согласно ее определению

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^m M_i N_i}{\sum_{i=1}^m N_i}, \quad (3.17)$$

где M_i – молекулярная масса фракции, N_i – количество молекул во фракции с молекулярной массой M_i , m – количество фракций.

Для расчета \overline{M}_n требуется разбить весь массив образующихся макромолекул на фракции с характерным для них значением молекулярной массы, и затем молекулярную массу каждой из образованных фракций следует домножить на ее числовую долю в соответствии с выражением (3.17). Очевидно, чем большее количество фракций мы зададим, тем точнее будут полученные результаты.

2. *Среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_w* . Для расчета \overline{M}_w требуется выполнить усреднение образованных фракций по массе. В рамках реализации статистического подхода необходимо в первую очередь определить массовую долю ω_i молекулярной массы данной фракции в общей молекулярной массе:

$$\omega_i = \frac{M_i N_i}{\sum_{i=1}^m M_i N_i}. \quad (3.18)$$

Затем требуется молекулярную массу каждой фракции домножить на соответствующую ей массовую долю:

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^m M_i \omega_i \quad (3.19)$$

или

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^m M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^m M_i N_i}. \quad (3.20)$$

3. *Молекулярно-массовое распределение.* Статистический подход к исследованию процессов, в отличие от кинетического, позволяет строить график ММР без использования модельных функций. Для этого в рамках проведенного исследования разработана методика, которая позволяет имитировать процедуру фракционирования образующихся макромолекул по массе и рассчитывать массовую долю ω_i каждой фракции. Очевидно, что от величины шага фракционирования зависит количество фракций, а созданный подход позволяет воспроизвести как интегральную, так и дифференциальную кривую ММР.

С целью визуализации интегральной кривой ММР требуется на оси абсцисс откладывать значения молекулярных масс каждой фракции, а на оси ординат – интегральные массовые доли W_i

$$W_i = \sum_{k=1}^i \omega_k. \quad (3.21)$$

Правила визуализации дифференциальной кривой ММР определяют необходимость для каждой образованной фракции откладывать на оси ординат отношение массовой доли фракции ω_i к ΔM .

Опишем основную идею алгоритма воспроизведения ММР, реализация которого продолжает последовательность шагов 1-6 из 3.2.1 и включена в расчетную библиотеку по реализации статистического подхода к решению задач.

Шаг 1. Отбор массивов активных $P[i]$ и неактивных $Q[i]$ макромолекул, которые формируются в результате моделирования элементарных реакций. Каждый из элементов массива выражает длину полимерной цепи. Длина массива при этом явно не ограничена, т.к. количество образуемых макромолекул не поддается точному прогнозированию и зависит от объема взятого ансамбля макромолекул.

Шаг 2. Расчет молекулярной массы $massQ[i]$ каждой макромолекулы, исходя из выражения $massQ[i] = Q[i] \cdot m_0$, где m_0 – молярная масса мономера, являющегося элементарным звеном полимерной цепи.

Шаг 3. Разбиение элементов образованного массива $massQ[i]$ на фракции $fract[i]$ с некоторым шагом фракционирования ΔW , исходя из условий

$$0 \leq \sum_i massQ[i] < \Delta W \rightarrow fract[1] = \sum_i massQ[i],$$

$$\Delta W \leq \sum_i massQ[i] < 2 \cdot \Delta W \rightarrow fract[2] = \sum_i massQ[i],$$

$$2 \cdot \Delta W \leq \sum_i massQ[i] < 3 \cdot \Delta W \rightarrow fract[3] = \sum_i massQ[i],$$

...

Шаг 4. Определение массовой доли каждой фракции. Для этого требуется найти отношение массы каждой сформированной фракции к сумме масс всех фракций

$$fractW[i] = \frac{fract[i]}{\sum_i fract[i]}.$$

Шаг 5. Нормализация полученных значений достигается за счет их деления на шаг фракционирования.

Шаг 6. Визуализация полученных данных.

Шаг фракционирования напрямую влияет на скорость исполнения алгоритма и на точность воспроизводимых результатов. Графическое представление алгоритма воспроизведения молекулярно-массового

распределения образующегося продукта, вошедшего в состав расчетных библиотек, представлено на рис.3.4.

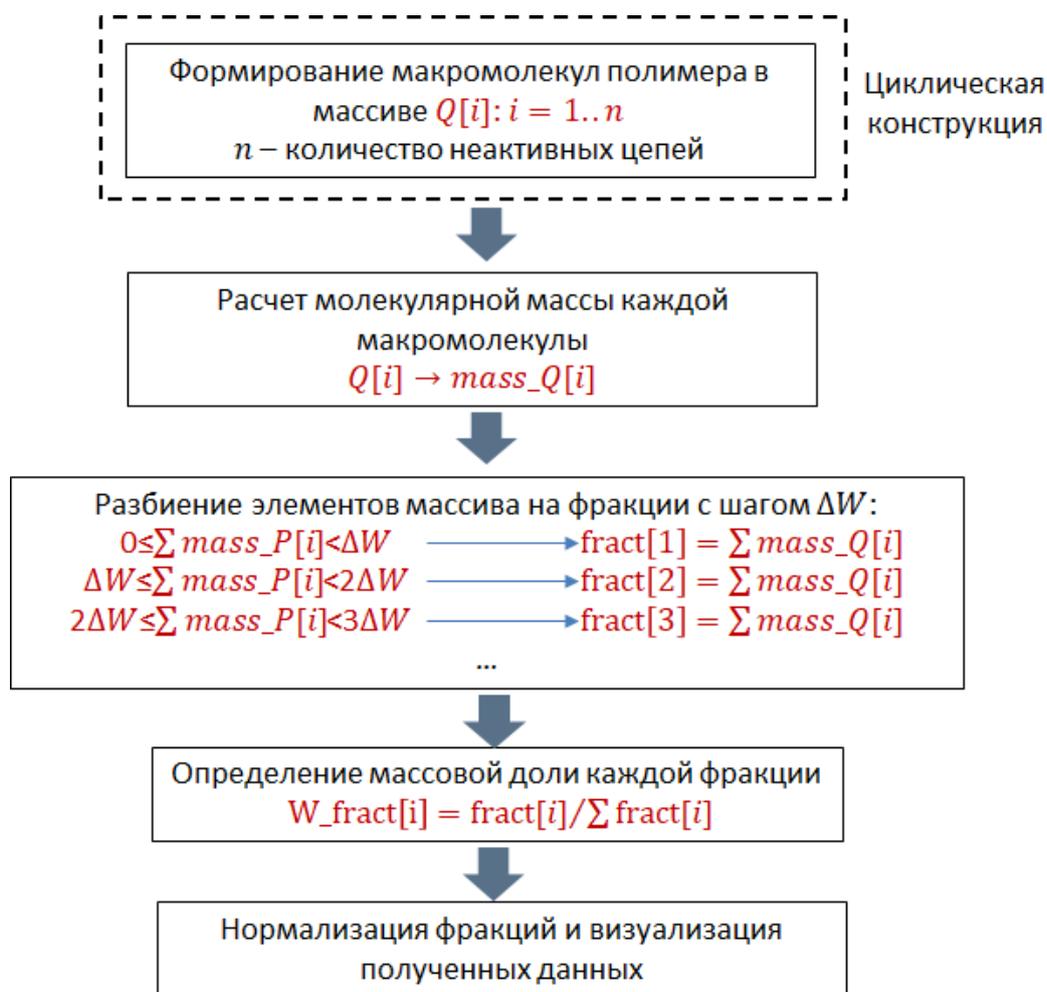


Рис. 3.4. Алгоритм программного фракционирования макромолекул с целью построения молекулярно-массового распределения

В условиях существования нескольких типов активных центров алгоритм цифрового воспроизведения ММР должен быть соответствующим образом адаптирован, поскольку полимерные цепи дополнительно характеризуются типом активного центра, инициирующего образование цепочки мономеров. В таком случае на каждом шаге алгоритма элементы массива характеризуются дополнительным индексом j , отвечающим за номер типа активного центра. При этом $j = 1..m$, где m – количество типов активных центров.

Реализация алгоритма с использованием средств программирования и возможностей современных ЭВМ позволяет программным путем из хаотичного набора значений получить картину молекулярно-массового распределения продукта. На рис.3.5 представлен механизм преобразования набора значений, характеризующих степень полимеризации для образуемых макромолекул, в конечный вид молекулярно-массового распределения продукта для небольшого ансамбля макромолекул.

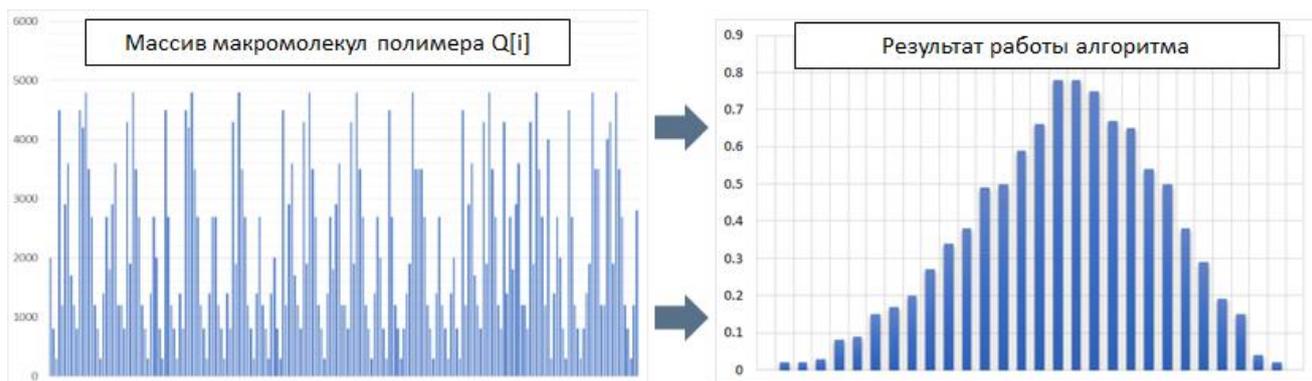


Рис. 3.5. Механизм цифрового фракционирования макромолекул

3.2.3 Оценка неоднородности продуктов сополимеризации по размер-составу и композиционному составу

Ранее было сказано, что для процессов, протекающих с участием 2 видов молекул мономера характерно отличие образуемых макромолекул не только по размеру, но и по составу, который удастся прогнозировать в рамках реализации статистического подхода. Актуальным вопросом в этом случае является определение числовой оценки формируемой неоднородности, которая может выражаться как по размер-составу, так и композиционному составу.

1. Размер-состав распределение. Модификация ранее приведённого подхода для оценки молекулярно-массового распределения продукта и программной обработки массива образуемых макромолекул позволяет строить графики числового и весового распределения в зависимости от их состава. Для построения картины размер-состав распределения разработана методика, которая расширяет идею воспроизведения молекулярно-массового

распределения, поскольку при отборе макромолекул требуется учитывать их соответствие заданному составу и лишь для них рассчитывать степень полимеризации и осуществлять фракционное разбиение образуемых макромолекул. Очевидно, что такой подход позволяет идентифицировать характер размер-состав распределения на каждый состав сополимера.

Опишем основную идею алгоритма для цифровой оценки размер-состав распределения в пошаговом исполнении.

Шаг 1. Отбор массивов неактивных $Q_{i,j}[k]$ макромолекул, которые формируются в результате моделирования элементарных реакций. Каждый из элементов массива выражает длину полимерной цепи, наполнение которой формируют молекулы мономера 1 и 2 типа в количестве i и j , соответственно. Длина массива при этом явно не ограничена, т.к. количество образуемых макромолекул не поддается точному прогнозированию и зависит от объема взятого статистического ансамбля.

Шаг 2. Отбор из множества $Q_{i,j}[k]$ лишь тех макромолекул $Q_{i,j}^*[k]$, которые соответствуют заданному составу и определение их длин $len_Q_{i,j}^*[k]$.

Шаг 3. Разбиение элементов образованного массива $len_Q_{i,j}^*[k]$ на фракции $fract[i]$ с некоторым шагом фракционирования ΔL , исходя из условий:

$$0 \leq len_Q_{i,j}^*[p] < \Delta L \rightarrow fract[1] = \sum_i len_Q_{i,j}^*[p],$$

$$\Delta L \leq len_Q_{i,j}^*[p] < 2\Delta L \rightarrow fract[2] = \sum_i len_Q_{i,j}^*[p],$$

$$2\Delta L \leq len_Q_{i,j}^*[p] < 3\Delta L \rightarrow fract[3] = \sum_i len_Q_{i,j}^*[p],$$

...

Шаг 4. Определение весовой доли каждой фракции. Для этого требуется найти отношение общей длины каждой сформированной фракции к сумме длин всех фракций

$$fractW[i] = \frac{fract[i]}{\sum_i fract[i]}$$

Шаг 5. Нормализация полученных значений достигается за счет их деления на шаг фракционирования.

Шаг 6. Визуализация полученных данных.

В случае необходимости оценки РСР для иного состава сополимера шаги 4-6 требуется проделать вновь, поскольку его значение влияет на результат 3 шага алгоритма. Обновленный алгоритм оценки размер-состав распределения образующегося продукта представлен на рис.3.6.



Рис. 3.6. Алгоритм программного фракционирования макромолекул с целью оценки размер-состав распределения

2. *Композиционное распределение* используется для количественного описания состава образующегося сополимера и позволяет выявить макромолекулы с каким соотношением мономеров преобладают в рассматриваемой полимеризационной массе. Для построения кривой композиционного распределения методика отличается иным подходом к процедуре фракционирования макромолекул, критерием для которого выступает соотношение молекул мономера. В этом случае для каждой образуемой макромолекулы мы определяем ее длину $Q_{i,j}[p] \rightarrow len_Q_{i,j}^*[p]$ и состав $Q_{i,j}[p] \rightarrow part_M_1[p]$, затем разбиваем полученные элементы массива на фракции, соответствующие массовому составу сополимера с шагом 0.01:

$$\begin{aligned}
 0 \leq part_M_1[p] < 0.01 &\rightarrow fract[1] = \sum_i len_Q_{i,j}^*[p], \\
 0.01 \leq part_M_1[p] < 0.02 &\rightarrow fract[2] = \sum_i len_Q_{i,j}^*[p], \\
 0.02 \leq part_M_1[p] < 0.03 &\rightarrow fract[3] = \sum_i len_Q_{i,j}^*[p], \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

Найденные значения фракций суммируются, что позволяет найти массовую долю каждой фракции и осуществить визуализацию полученной кривой.

3. *Коэффициент микрогетерогенности* выражает строение цепи сополимеров. Пусть некоторая полимерная цепь представляет собой последовательность диад Мономер А-Мономер А (АА), Мономер А-Мономер В (АВ), Мономер В-Мономер А (ВА) и Мономер В-Мономер В (ВВ), доли которых обозначим соответственно через P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} и P_{BB} . Тогда коэффициент микрогетерогенности K_M рассчитывается по формуле:

$$K_M = \frac{P_{AB}}{(P_{AA} + P_{AB})(P_{BB} + P_{BA})}. \quad (3.22)$$

Для гомополимеров $P_{AB} = P_{BA}$ и, следовательно, $K_M = 0$. Для полимера со строгим чередованием звеньев $P_{AA} = P_{BB} = 0$ и $K_M = 2$. Между двумя

крайними значениями $K_M = 0$ и $K_M = 2$ находятся все возможные значения коэффициента микрогетерогенности, по величине которого можно судить о степени упорядоченности распределения звеньев сополимера. В частности, значение $K_M = 1$ соответствует наиболее разупорядоченному полимеру.

3.3 Кинетико-статистический подход при моделировании и исследовании процессов синтеза полимеров

Несмотря на достаточно широкий перечень прогнозируемых физико-химических свойств продукта, в условиях использования современных возможностей ЭВМ статистический подход к моделированию на основе метода Монте-Карло имеет ряд недостатков. К ним относятся прежде всего требование огромных вычислительных мощностей и длительное время расчета. Как следствие, мы не можем рассматривать реальный реакционный объем, а моделируем лишь малый ансамбль макромолекул, что часто становится причиной большой погрешности получаемых расчетных результатов.

Для решения описанных проблем применяемые в работе алгоритмы были оптимизированы с целью снижения количества необходимых базовых операций, требуемых в расчетах. Кроме того, все вычислительные модули были адаптированы под использование графического видеопроцессора, позволяющего повысить эффективность расчетов с применением CUDA-ядер. Прделанные шаги позволили значительно увеличить количество моделируемых элементарных реакций в единицу времени. Однако максимальная эффективность реализации алгоритма была достигнута после внедрения в расчетные модули технологии облачных вычислений, позволяющей распараллелить ведение однотипных расчетов между ядрами центрального и видеопроцессора. К сожалению, применяемые методы не всегда позволяют получить кратное увеличение скорости ведения расчетов, что предопределяет необходимость применения серии комбинированных подходов.

Отличительные особенности кинетического и статистического подходов.

Комплексное исследование процессов синтеза полимеров подразумевает построение математической модели с целью дальнейшего решения прямых и обратных задач химической кинетики. Если в процессе исследования возникает необходимость только эмпирической оценки качества получаемого продукта, то допустимо применение как кинетического, так и статистического подхода к моделированию.

Кинетический подход к исследованию подразумевает сведение исходного механизма элементарных реакций к конечной системе дифференциальных уравнений, благодаря чему можно осуществлять практически мгновенный численный расчет. Однако расчет ряда физико-химических параметров продукта, включая молекулярно-массовое или размер-состав распределение образуемого продукта, без использования модельных функций невозможен. О молекулярном распределении в этом случае удастся судить только по усредненным молекулярным характеристикам или с применением модельных функций, соответствующих каждому типу АЦ применяемого каталитического комплекса.

Реализация статистического подхода то же время не ограничивает нас в эмпирической оценке продукта полимеризации, включая возможность построения кривой молекулярно-массового распределения, размер-состав распределения и даже определения характеристик, исходя из строения цепи образуемых макромолекул. Однако реализация быстрых расчетов, сравнимых по времени со скоростью кинетического подхода, невозможна.

К сожалению, далеко не всегда в процессе исследования досконально известен кинетический механизм и точные значения кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных стадий. Для поиска и уточнения неизвестных кинетических параметров ставится и решается обратная задача, подразумевающая итерационное решение прямой задачи, что предопределяет возможность использования только кинетического подхода.

Аналогичная ситуация наблюдается в задачах поиска оптимальных режимов ведения процесса [8], которые также сводятся к многократному решению прямой задачи.

Комбинирование кинетического и статистического подходов к исследованию процессов.

Существуют различные подходы к комбинированию озвученных методов в задачах исследования сложных процессов. В частности, достаточно популярным является концепция объединения кинетического подхода с идеями цепей Маркова [41,42,123]. Действительно, в рамках кинетического подхода достаточно легко найти концентрации компонентов в любой момент времени и по ним определить параметры цепей Маркова, позволяющие строить молекулярно-массовое распределение продукта.

Не менее интересен подход, согласно которому построение цепи полимера производится статистически из небольших фрагментов, называемых блоками (концепция связей блоков В.И. Иржака) [226].

Однако, эти подходы совершенно не могут быть реализованы в рамках уже созданных математических моделей. Кроме того, большой упор в реализации статистического подхода в рамках данной работы был сделан на оптимизацию алгоритмов и внедрение технологии облачных вычислений для выполнения простейших операций моделирования. В связи с этим, в рамках разработанной информационной системы реализован совершенно иной принцип комбинирования кинетического и статистического подхода к моделированию, основу которого составляет автоматизированный выбор метода в зависимости от поставленной задачи в соответствии с критериями:

кинетический подход

- определение усредненных молекулярных характеристик, вязкостных характеристик продукта, зависимости расхода реагентов от времени/конверсии, состава сополимерного продукта, молекулярно-массового распределения с применением модельных функций для продуктов

полимеризации в условиях известной информации о характере кинетической неоднородности;

- решение обратных задач идентификации неизвестных кинетических параметров;

- решение обратной задачи формирования ММР;

- решение задач подбора оптимальных условий синтеза полимерных продуктов;

статистический подход

- оценка неоднородности продуктов полимеризации по молекулярно-массовому распределению, размер-составу и композиционному составу;

- нахождение коэффициента микрогетерогенности продуктов сополимеризации;

- решение обратной задачи формирования ММР;

- определение усредненных молекулярных характеристик, вязкостных характеристик продукта, зависимости расхода реагентов от конверсии, состава сополимерного продукта (по требованию).

Основная идея модельного описания системы в соответствии с описанными критериями схематически представлена на рис.3.7.

Стоит также отметить, что для решения задач оценки молекулярно-массового распределения и размер состав-распределения алгоритмы метода Монте-Карло и разработанные библиотеки в составе информационной системы были значительно переработаны, что позволило добиться максимальной эффективности в скорости ведения расчета. Основная концепция использования этих библиотек и реализации алгоритмов расчетов подробно рассмотрена в главе 5.



Рис. 3.7. Методология решения задач исследования процессов синтеза полимеров

3.4 Исследование периодических процессов полимеризации с использованием кинетико-статистического подхода

Проведем апробацию представленной методологии ведения расчетов и алгоритмов реализации различных подходов при решении задач исследования периодического процесса бинарной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии и процесса получения полиизопрена в присутствии неодимсодержащей каталитической системы. Построение математической модели будем проводить с использованием как кинетического, так и статистического подхода к моделированию. Выбор процессов обоснован их значимостью в промышленных масштабах отечественного производства.

3.4.1 Исследование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии

Промышленный процесс проводится непрерывным способом в каскаде из последовательно соединенных между собой полимеризаторов при

температуре 5°C. Длина каскада может достигать до 12 реакторов идеального перемешивания объемом до 20 м³, что объясняется необходимостью достижения определенного значения конверсии. Углеводородная фаза готовится смешением исходных мономеров (бутадиен, стирол), подаваемых в заданном соотношении.

Для инициирования процесса сополимеризации используется гидроперекись пинана. Регулирование молекулярной массы образующегося полимера осуществляется с применением трет-додецилмеркаптана. В масштабах непрерывного производства регулирование осуществляется путем подачи исходной концентрации в несколько точек каскада.

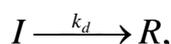
Для принудительного прерывания процесса сополимеризации при достижении порогового значения конверсии вводят диэтилгидроксиламин.

Опишем основные этапы моделирования процесса в соответствии с ранее описанной методикой ведения расчетов.

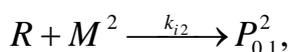
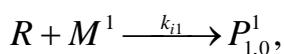
Этап 1. Описание кинетического механизма элементарных реакций. Для данного процесса имеют место стадии инициирования активных центров, роста цепи и ее обрыва в результате взаимодействия с регулятором или механизмов диспропорционирования и рекомбинации. Ранее проведенные исследования [253] показали, что влияние стадий обрыва цепи по принципу рекомбинации и диспропорционирования имеет меньшее влияние в присутствии в системе регулятора молекулярной массы.

Кинетическая схема примет вид:

1. Инициирование и образование активных радикалов

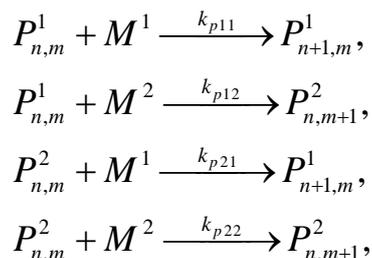


где k_d – константа скорости распада инициатора, R – иницирующий (первичный) радикал.



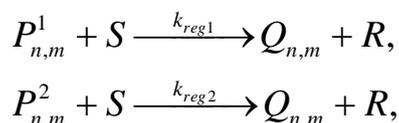
где k_i – константа, характеризующая скорость реакции инициирования.

2. Рост цепи:



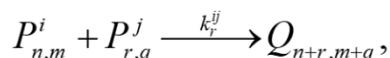
где k_p – константа, характеризующая скорость реакции роста цепи, $P_{n,m}^j$ – активная («растущая») цепь сополимера длиной $n + m$, содержащая n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 и содержащая на конце цепи молекулу мономера M^j .

3. Передача цепи в результате взаимодействия с регулятором S :

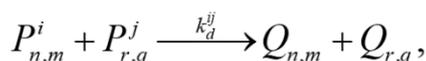


где k_{reg} – константа, характеризующая скорость реакции передачи цепи.

4. Обрыв цепи в результате рекомбинации:



и диспропорционирования:



где k_r, k_d – константы, характеризующие скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования.

Этап 2. Реализация кинетического подхода. В соответствии с представленным механизмом элементарных реакций на основании закона действующих масс выпишем систему дифференциальных уравнений, представляющую собой модельное описание процесса.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dI}{dt} = -k_i I, \\
\frac{dM^1}{dt} = -k_{p11} M^1 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{p21} M^1 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\
\frac{dM^2}{dt} = -k_{p12} M^2 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{p22} M^2 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\
\frac{dS}{dt} = -k_{reg1} S \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{reg2} S \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\
\frac{dP_{n,m}^1}{dt} = (k_{p11} M^1 + k_{p12} M^2) P_{n,m}^1 - (k_{p11} P_{n-1,m}^1 + k_{p21} P_{n-1,m}^2) M^1 + \\
+ (k_{r11} P_{n,m}^1 + k_{d11} P_{n,m}^1) \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 + (k_{r12} P_{n,m}^1 + k_{d12} P_{n,m}^1) \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 + k_{reg1} S P_{n,m}^1, \\
\frac{dP_{n,m}^2}{dt} = (k_{p22} M^2 + k_{p21} M^1) P_{n,m}^2 - (k_{p12} P_{n,m-1}^1 + k_{p22} P_{n,m-1}^2) M^2 + \\
+ (k_{r22} P_{n,m}^2 + k_{d22} P_{n,m}^2) \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 + (k_{r21} P_{n,m}^2 + k_{d21} P_{n,m}^2) \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 + k_{reg2} S P_{n,m}^2, \\
\frac{dQ_{n,m}}{dt} = (k_{d11} P_{n,m}^1 + k_{d21} P_{n,m}^2) \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 + (k_{d12} P_{n,m}^1 + k_{d22} P_{n,m}^2) \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 + \\
+ \frac{k_{r11}}{2} \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 P_{n-r,m-q}^1 + \frac{k_{r12}}{2} \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 P_{n-r,m-q}^2 + \\
+ \frac{k_{r21}}{2} \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 P_{n-r,m-q}^1 + \frac{k_{r22}}{2} \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 P_{n-r,m-q}^2 + \\
+ k_{reg1} S P_{n,m}^1 + k_{reg2} S P_{n,m}^2.
\end{array} \right. \quad (3.23)$$

С целью сведения исходной системы (3.23) к конечному виду необходимо ввести производящие функции, применение которых к различным кинетическим схемам подробно описано в 3.1. Для случая сополимеризации данный метод предполагает применение функций вида:

$$\begin{aligned}
G(s, u) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} P_{n,m}^1, \\
F(s, u) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} s^{n+m} u^{nM_a+mM_b} P_{n,m}^2.
\end{aligned} \quad (3.24)$$

Данные функции $G(s,u)$ и $F(s,u)$ впоследствии используются для получения выражений для моментов активных и неактивных цепей сополимера

$$\begin{aligned}\psi_k^{M^1} &= \left. \frac{d^k G(s,u)}{du^k} \right|_{s=u=1}, \\ \psi_k^{M^2} &= \left. \frac{d^k F(s,u)}{du^k} \right|_{s=u=1},\end{aligned}\quad (3.25)$$

где $\psi_k^{M^1}$, $\psi_k^{M^2}$ – моменты активных цепей сополимера, ψ_k^Q – моменты неактивных цепей, $k=0..2$

$$\psi_k^{M^1} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^1, \quad (3.26)$$

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

$$\psi_k^Q = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k Q_{n,m}. \quad (3.27)$$

Будем считать, что скорость изменения концентраций радикалов в системе много меньше скорости их образования и гибели, т.е. в полимеризационной системе устанавливается квазистационарность по радикалам. Это дает возможность выражения для $\frac{dP_{n,m}^1}{dt}$ и $\frac{dP_{n,m}^2}{dt}$, определяемые

из системы (3.23), приравнять к нулю

$$\begin{aligned}k_{p11}M^1(P_{n-1,m}^1 - P_{n,m}^1) - k_{p12}M^2P_{n,m}^1 + k_{p21}M^1P_{n-1,m}^2 + \\ -(k_{r11} + k_{d11})P_{n,m}^1 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - (k_{r12} + k_{d12})P_{n,m}^1 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 - k_{reg1}SP_{n,m}^1 = 0, \\ k_{p22}M^2(P_{n,m-1}^2 - P_{n,m}^2) + k_{p12}M^2P_{n,m-1}^1 - k_{p21}M^1P_{n,m}^2 + \\ -(k_{r21} + k_{d21})P_{n,m}^2 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - (k_{r22} + k_{d22})P_{n,m}^2 \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 - k_{reg2}SP_{n,m}^2 = 0.\end{aligned}\quad (3.28)$$

С учетом обозначений $C_{M^1} = \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1$, $C_{M^2} = \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2$ и дополнительной

перегруппировки в выражении (3.28) получим систему:

$$\begin{aligned}
& (k_{p11}M^1 + k_{p12}M^2 + k_{reg1}S + (k_{r11} + k_{d11})C_{M^1} + (k_{r12} + k_{d12})C_{M^2})P_{n,m}^1 = \\
& = M^1(k_{p11}P_{n-1,m}^1 + k_{p21}P_{n-1,m}^2), \\
& (k_{p22}M^2 + k_{p21}M^1 + k_{reg2}S + (k_{r21} + k_{d21})C_{M^1} + (k_{r22} + k_{d22})C_{M^2})P_{n,m}^2 = \\
& = M^2(k_{p12}P_{n,m-1}^1 + k_{p22}P_{n,m-1}^2).
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Домножим получившиеся в (3.29) выражения на $s^{n+m}u^{nM_a+mM_b}$ и просуммируем по n, m с целью однозначного выражения вида функций $G(s, u)$ и $F(s, u)$:

$$\begin{aligned}
G(s, u) &= \frac{c_1 s u^{M_a} \left(\alpha_2 s u^{M_b} \left(\frac{1}{r_2} - 1 \right) + 1 \right)}{1 - (\alpha_1 u^{M_a} + \alpha_2 u^{M_b}) s + \alpha_1 \alpha_2 s^2 u^{M_a+M_b} \left(1 - \frac{1}{r_1 r_2} \right)}, \\
F(s, u) &= \frac{c_2 s u^{M_b} \left(\alpha_1 s u^{M_a} \left(\frac{1}{r_1} - 1 \right) + 1 \right)}{1 - (\alpha_1 u^{M_a} + \alpha_2 u^{M_b}) s + \alpha_1 \alpha_2 s^2 u^{M_a+M_b} \left(1 - \frac{1}{r_1 r_2} \right)},
\end{aligned} \tag{3.30}$$

где

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \frac{k_{p11}M^1}{k_{p11}M^1 + k_{p12}M^2 + k_{reg1}S + (k_{r11} + k_{d11})C_{M^1} + (k_{r12} + k_{d12})C_{M^2}}, \\
\alpha_2 &= \frac{k_{p22}M^2}{k_{p22}M^2 + k_{p21}M^1 + k_{reg2}S + (k_{r21} + k_{d21})C_{M^1} + (k_{r22} + k_{d22})C_{M^2}}, \\
c_1 &= \frac{(2k_d I + k_{reg1}SC_{M^1} + k_{reg2}SC_{M^2})M^1}{(k_{p22}M^1 + k_{p21}M^2 + k_{reg2}S + (k_{r21} + k_{d21})C_{M^1} + (k_{r22} + k_{d22})C_{M^2})(M^1 + M^2)}, \\
c_2 &= \frac{(2k_d I + k_{reg1}SC_{M^1} + k_{reg2}SC_{M^2})M^2}{(k_{p11}M^1 + k_{p12}M^2 + k_{reg1}S + (k_{r11} + k_{d11})C_{M^1} + (k_{r12} + k_{d12})C_{M^2})(M^1 + M^2)}.
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Исходя из представлений для функций $G(s, u)$ и $F(s, u)$, становится возможным выразить моменты распределений нулевого, первого и второго порядка. В частности, моменты распределений активных цепей нулевого порядка примут вид:

$$\begin{aligned}\psi_0^{M^1} &= G(s,u) \Big|_{s=u=1} = \frac{c_1 \left(\alpha_2 \left(\frac{1}{r_2} - 1 \right) + 1 \right)}{d_1}, \\ \psi_0^{M^2} &= F(s,u) \Big|_{s=u=1} = \frac{c_2 \left(\alpha_1 \left(\frac{1}{r_1} - 1 \right) + 1 \right)}{d_1},\end{aligned}\tag{3.32}$$

где $d_1 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2) + \alpha_1 \alpha_2 (1 - 1/(r_1 r_2))$.

Моменты распределений первого порядка:

$$\begin{aligned}\psi_1^{M^1} &= \frac{dG(s,u)}{du} \Big|_{s=u=1}, \\ \psi_1^{M^1} &= \frac{c_1 \left((M_a + M_b) \alpha_2 \left(\frac{1}{r_2} - 1 \right) + M_a \right)}{d_1} - \frac{c_1 f_2 d_2}{d_1^2},\end{aligned}\tag{3.33}$$

$$\begin{aligned}\psi_1^{M^2} &= \frac{dF(s,u)}{du} \Big|_{s=u=1}, \\ \psi_1^{M^2} &= \frac{c_2 \left((M_a + M_b) \alpha_1 \left(\frac{1}{r_1} - 1 \right) + M_b \right)}{d_1} - \frac{c_2 f_1 d_2}{d_1^2},\end{aligned}\tag{3.34}$$

где

$$\begin{aligned}d_2 &= -(\alpha_1 M_a + \alpha_2 M_b) + \alpha_1 \alpha_2 \left(1 - \frac{1}{r_1 r_2} \right) (M_a + M_b), \\ f_1 &= \alpha_1 \left(\frac{1}{r_1} - 1 \right) + 1, \\ f_2 &= \alpha_2 \left(\frac{1}{r_2} - 1 \right) + 1.\end{aligned}\tag{3.35}$$

Моменты распределений второго порядка в таком случае примут вид:

$$\psi_2^{M^1} = \frac{d^2 G(s,u)}{d^2 u} \Big|_{s=u=1},\tag{3.36}$$

$$\begin{aligned} \psi_2^{M^1} = & \frac{c_1 M_a f_2 (M_a - 1)}{d_1} + \frac{(f_2 - 1) c_1 (2M_a M_b + M_b^2 - M_b)}{d_1} - \\ & - \frac{2c_1 d_2 (M_a f_2 + M_b (f_2 - 1))}{d_1^2} + \frac{2c_1 f_2 d_2^2}{d_1^3} - \\ & - \frac{c_1 f_2}{d_1^2} \left(-(\alpha_1 M_a^2 + \alpha_2 M_b^2) + \alpha_1 \alpha_2 (M_a + M_b)^2 \left(1 - \frac{1}{r_1 r_2} \right) - d_2 \right), \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\psi_2^{M^2} = \frac{d^2 F(s, u)}{d^2 u} \Big|_{s=u=1}, \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \psi_2^{M^2} = & \frac{c_2 M_b f_1 (M_b - 1)}{d_1} + \frac{(f_1 - 1) c_2 (2M_a M_b + M_a^2 - M_a)}{d_2} - \\ & - \frac{2c_2 d_2 (M_b f_1 + M_a (f_1 - 1))}{d_1^2} - \frac{2c_2 f_1 d_2^2}{d_1^3} - \\ & - \frac{c_1 f_1}{d_1^2} \left(-(\alpha_1 M_a^2 + \alpha_2 M_b^2) + \alpha_1 \alpha_2 (M_a + M_b)^2 \left(1 - \frac{1}{r_1 r_2} \right) - d_2 \right), \end{aligned} \quad (3.39)$$

Домножим выражение для $\frac{dQ_{n,m}}{dt}$ из ранее полученной системы (3.23) на

$nM_a + mM_b$ и просуммируем по n, m [158]. В конечном итоге это позволит получить выражения для расчета моментов молекулярно-массового распределения неактивных цепей сополимера:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_0^Q}{dt} = & \frac{k_{r11}}{2} (\psi_0^{M^1})^2 + k_{r12} \psi_0^{M^1} \psi_0^{M^2} + \frac{k_{r22}}{2} (\psi_0^{M^2})^2 + \\ & + (k_{reg1} S + k_{d11} C_{M^1} + k_{d12} C_{M^2}) \psi_0^{M^1} + (k_{reg2} S + k_{d21} C_{M^1} + k_{d22} C_{M^2}) \psi_0^{M^2}, \\ \frac{d\psi_1^Q}{dt} = & k_{r11} \psi_0^{M^1} \psi_1^{M^1} + k_{r22} \psi_0^{M^2} \psi_1^{M^2} + k_{r12} (\psi_0^{M^1} \psi_1^{M^2} + \psi_1^{M^1} \psi_0^{M^2}) + \\ & + (k_{reg1} S + k_{d11} C_{M^1} + k_{d12} C_{M^2}) \psi_1^{M^1} + (k_{reg2} S + k_{d21} C_{M^1} + k_{d22} C_{M^2}) \psi_1^{M^2}, \quad (3.40) \\ \frac{d\psi_2^Q}{dt} = & k_{r11} \left((\psi_1^{M^1})^2 + \psi_0^{M^1} \psi_2^{M^1} \right) + k_{r22} \left((\psi_1^{M^2})^2 + \psi_0^{M^2} \psi_2^{M^2} \right) + \\ & + k_{r12} (\psi_0^{M^1} \psi_2^{M^2} + 2\psi_1^{M^1} \psi_1^{M^2} + \psi_2^{M^1} \psi_0^{M^2}) + (k_{reg1} S + k_{d11} C_{M^1} + k_{d12} C_{M^2}) \psi_2^{M^1} + \\ & + (k_{reg2} S + k_{d21} C_{M^1} + k_{d22} C_{M^2}) \psi_2^{M^2}. \end{aligned}$$

Дальнейший расчет среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы определяет необходимость в определении моментов нулевого, первого и второго порядка. Система дифференциальных уравнений в этом случае примет окончательный вид:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dI}{dt} = -k_i I, \\
 \frac{dM^1}{dt} = -k_{p11} M^1 C_{M^1} - k_{p21} M^1 C_{M^2}, \\
 \frac{dM^2}{dt} = -k_{p12} M^2 C_{M^1} - k_{p22} M^2 C_{M^2}, \\
 \frac{dS}{dt} = -k_{reg1} S \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{reg2} S \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\
 \frac{d\psi_0^Q}{dt} = \frac{k_{r11}}{2} (\psi_0^{M^1})^2 + k_{r12} \psi_0^{M^1} \psi_0^{M^2} + \frac{k_{r22}}{2} (\psi_0^{M^2})^2 + \\
 \quad + (k_{reg1} S + k_{d11} C_{M^1} + k_{d12} C_{M^2}) \psi_0^{M^1} + (k_{reg2} S + k_{d21} C_{M^1} + k_{d22} C_{M^2}) \psi_0^{M^2}, \\
 \frac{d\psi_1^Q}{dt} = k_{r11} \psi_0^{M^1} \psi_1^{M^1} + k_{r22} \psi_0^{M^2} \psi_1^{M^2} + k_{r12} (\psi_0^{M^1} \psi_1^{M^2} + \psi_1^{M^1} \psi_0^{M^2}) + \\
 \quad + (k_{reg1} S + k_{d11} C_{M^1} + k_{d12} C_{M^2}) \psi_1^{M^1} + (k_{reg2} S + k_{d21} C_{M^1} + k_{d22} C_{M^2}) \psi_1^{M^2}, \\
 \frac{d\psi_2^Q}{dt} = k_{r11} \left((\psi_1^{M^1})^2 + \psi_0^{M^1} \psi_2^{M^1} \right) + k_{r22} \left((\psi_1^{M^2})^2 + \psi_0^{M^2} \psi_2^{M^2} \right) + \\
 \quad + k_{r12} (\psi_0^{M^1} \psi_2^{M^2} + 2\psi_1^{M^1} \psi_1^{M^2} + \psi_2^{M^1} \psi_0^{M^2}) + (k_{reg1} S + k_{d11} C_{M^1} + k_{d12} C_{M^2}) \psi_2^{M^1} + \\
 \quad + (k_{reg2} S + k_{d21} C_{M^1} + k_{d22} C_{M^2}) \psi_2^{M^2}.
 \end{array} \right. \quad (3.41)$$

Начальные условия для системы (3.41) примут вид:

$$\begin{aligned}
 I(0) &= I_0, \quad M^1(0) = M_0^1, \quad M^2(0) = M_0^2, \\
 S(0) &= S_0, \quad \psi_i^Q(0) = \psi_i^{M^1}(0) = \psi_i^{M^2}(0) = 0, \\
 i &= 0, 1, 2.
 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Результатом проведенных преобразований стала конечная система дифференциальных уравнений (3.41)-(3.42) относительно концентраций инициатора, мономеров, регулятора и моментов ММР неактивных цепей сополимера.

Рассчитываемые значения моментов используются для нахождения среднечисленной (M_n^0) и среднемассовой (M_w^0) молекулярной массы:

$$M_n^0 = \frac{\psi_1^0}{\psi_0^0},$$
$$M_w^0 = \frac{\psi_2^0}{\psi_1^0}.$$
(3.43)

Для расчета значений характеристической вязкости $[\eta]$ будет использоваться соотношение, которое ранее было получено в работе [13]:

$$[\eta] = 5.4 \cdot 10^{-4} M_\eta^{0.66},$$
$$M_\eta^{0.66} = \frac{1.85}{2} M_w,$$
(3.44)

где M_w – среднемассовая молекулярная масса.

Таким образом, математическая модель исследуемого процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений (3.41) с начальными условиями (3.42), которая относится к жестким системам и позволяет прогнозировать свойства продукта сополимеризации в периодическом режиме ведения. В соответствии с характером полученной системы (3.41)-(3.42) для ее численного решения были описаны необходимые алгоритмы, которые используют неявные схемы численных методов [289,290,291,294,295].

Этап 3. Описание условий проведения вычислительного эксперимента. Вычислительный эксперимент проводился на контрольной колонне при следующих условиях:

Концентрации реагентов:

- инициатор (гидроперекись пинана) – 0.048 мас.ч.;
- регулятор (третдодecilмеркаптан) – 0.28 мас.ч.;
- мономер (бутадиен) – 70 мас.ч.;
- мономер (стирол) – 30 мас.ч.;
- соотношение вода:мономеры - 220.8:100;

Предельное значение конверсии – 75%.

Кинетические параметры, используемые для численного расчета, приведены в табл.3.3.

Таблица 3.3. 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)

Результатом численного решения системы дифференциальных уравнений стала возможность прогнозировать все важные физико-химические показатели продукта сополимеризации. Поскольку данный процесс в масштабах крупнотоннажного промышленного производства ведется непрерывным способом в каскаде реакторов, то сравнение результатов вычислений с результатами лабораторных экспериментов будет приведено при описании непрерывного процесса (в главе 4). Здесь мы ограничимся сравнением полученных результатов применения кинетического и статистического подхода.

Численное решение полученной системы дифференциальных уравнений (3.41)-(3.42) позволяет прогнозировать расход основных реагентов, изменение усредненных молекулярных характеристик, полидисперсности от времени полимеризации. Однако больший интерес представляют графики молекулярно-массового распределения и размер-состав распределения получаемого продукта, которые будут получены с использованием статистического подхода, представляющего собой следующий этап исследования процесса.

Этап 4. Реализация статистического подхода. Для проведения вычислительного эксперимента в рамках реализации метода Монте-Карло

требуется на основании задаваемой рецептуры и соотношения реагентов определить рассматриваемый ансамбль макромолекул. Если рассматривать весь реакционный объем, то будет необходима обработка порядка $10^{28} - 10^{29}$ молекул, которая невозможна даже с использованием высокопроизводительных вычислительных платформ. В связи с этим для проведения вычислительных экспериментов использовалась лишь малая часть реакционного объема, но с сохранением всех пропорций ее исходного состава.

В табл.3.4 приведены два статистических ансамбля макромолекул, объемы которых отличаются стократно. Время проведения расчетов при этом зависит нелинейно от моделируемого количества молекул – для условий эксперимента №1 расчет занял всего 3 секунды, для эксперимента №2 потребовалось уже более 16 минут машинного времени.

Таблица 3.4. Объемы статистических ансамблей для проведения вычислительных экспериментов

Компонент смеси	Эксперимент №1	Эксперимент №2
Бутадиен	$23.4 \cdot 10^6$	$23.4 \cdot 10^8$
Стирол	$5.2 \cdot 10^6$	$5.2 \cdot 10^8$
Инициатор	$5.1 \cdot 10^3$	$5.1 \cdot 10^5$
Регулятор	$24.8 \cdot 10^3$	$24.8 \cdot 10^5$

Этап 5. Анализ результатов вычислительных экспериментов. Вычислительные методы и алгоритмы для реализации кинетического и статистического подхода к исследованию процессов синтеза полимеров были представлены в виде программных библиотек в составе информационной системы ведения расчетов. Ее применение позволило рассчитать зависимости молекулярных характеристик от конверсии мономеров. На рис.3.8-3.10 приведены графики изменения среднечисленной, среднемассовой молекулярной массы и характеристической вязкости в зависимости от конверсии. Отмеченные на графиках точки – результаты, полученные с использованием кинетического подхода, сплошная линия демонстрирует

результаты работы метода Монте-Карло. Все зависимости приведены для условий двух экспериментов. Совпадение результатов кинетического и статистического подхода к моделированию свидетельствует об адекватности их использования для решения прямой задачи с целью прогнозирования основных характеристик получаемого продукта.

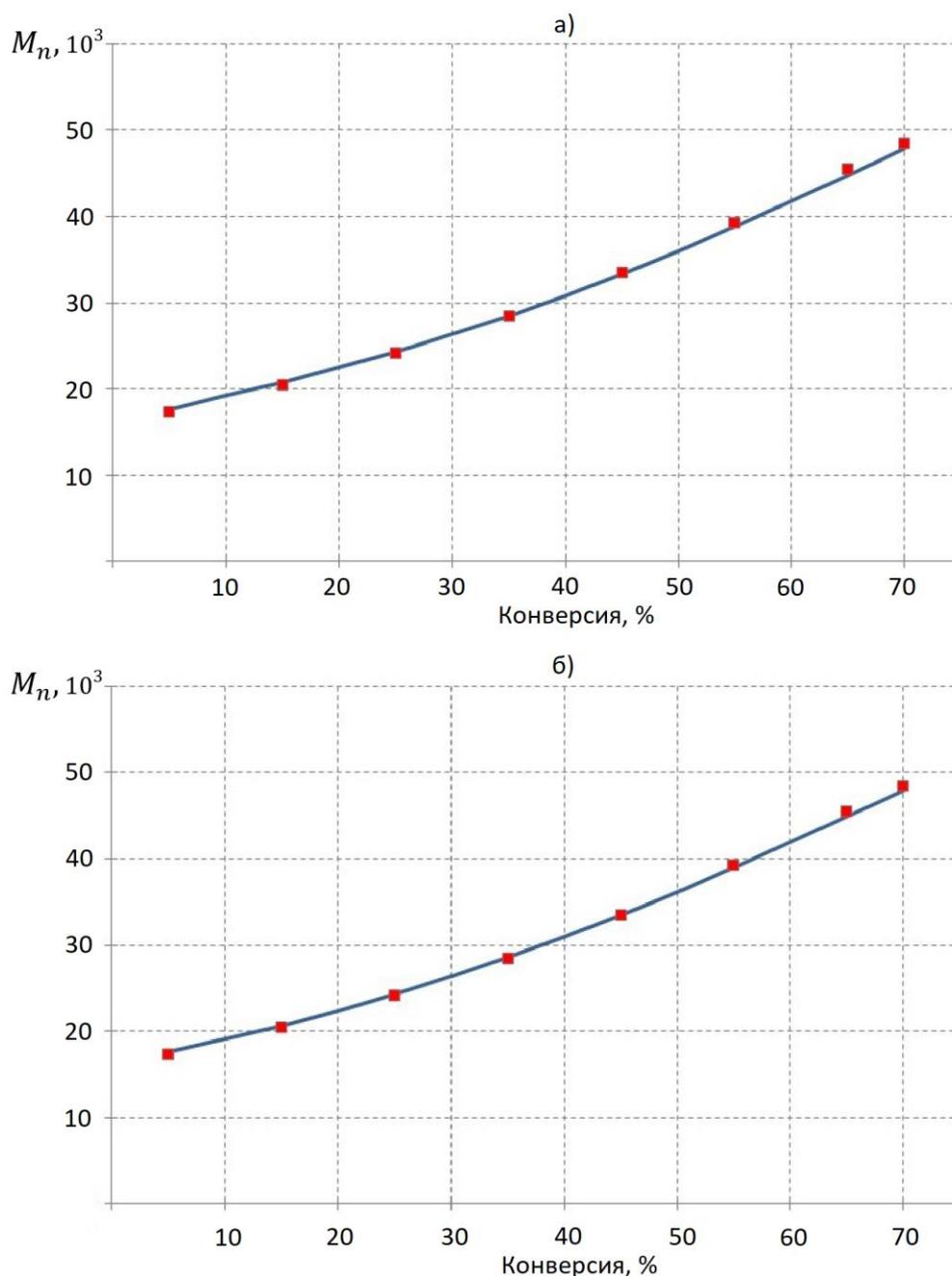


Рис. 3.8. Зависимость результатов кинетического (точки) и статистического подхода (сплошная линия) по расчету значений среднечисленной молекулярной массы от конверсии мономеров для экспериментов №1(а) и №2(б)

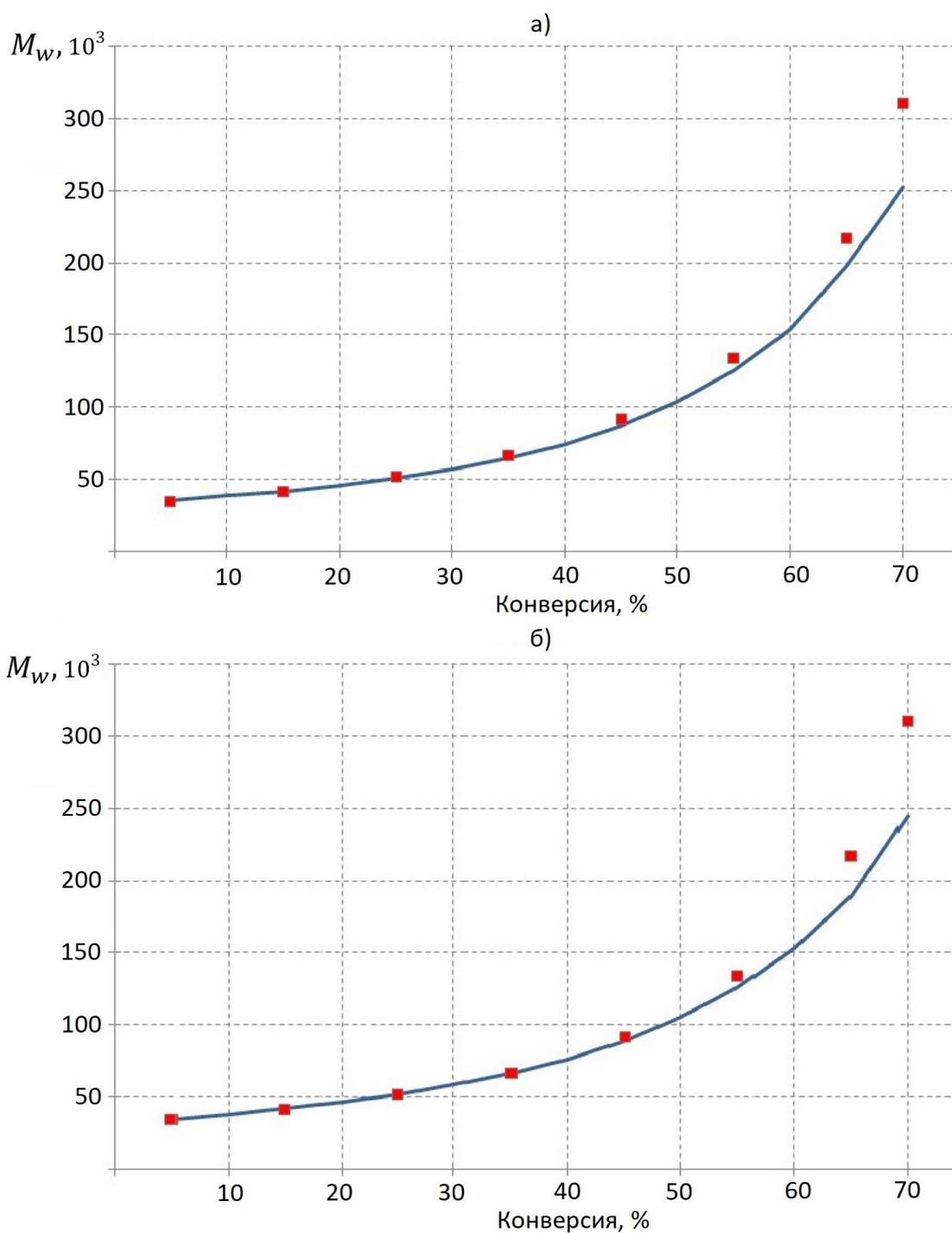


Рис. 3.9. Зависимость результатов кинетического (точки) и статистического подхода (сплошная линия) по расчету значений среднemasсовой молекулярной массы от конверсии мономеров для экспериментов №1(а) и №2(б)

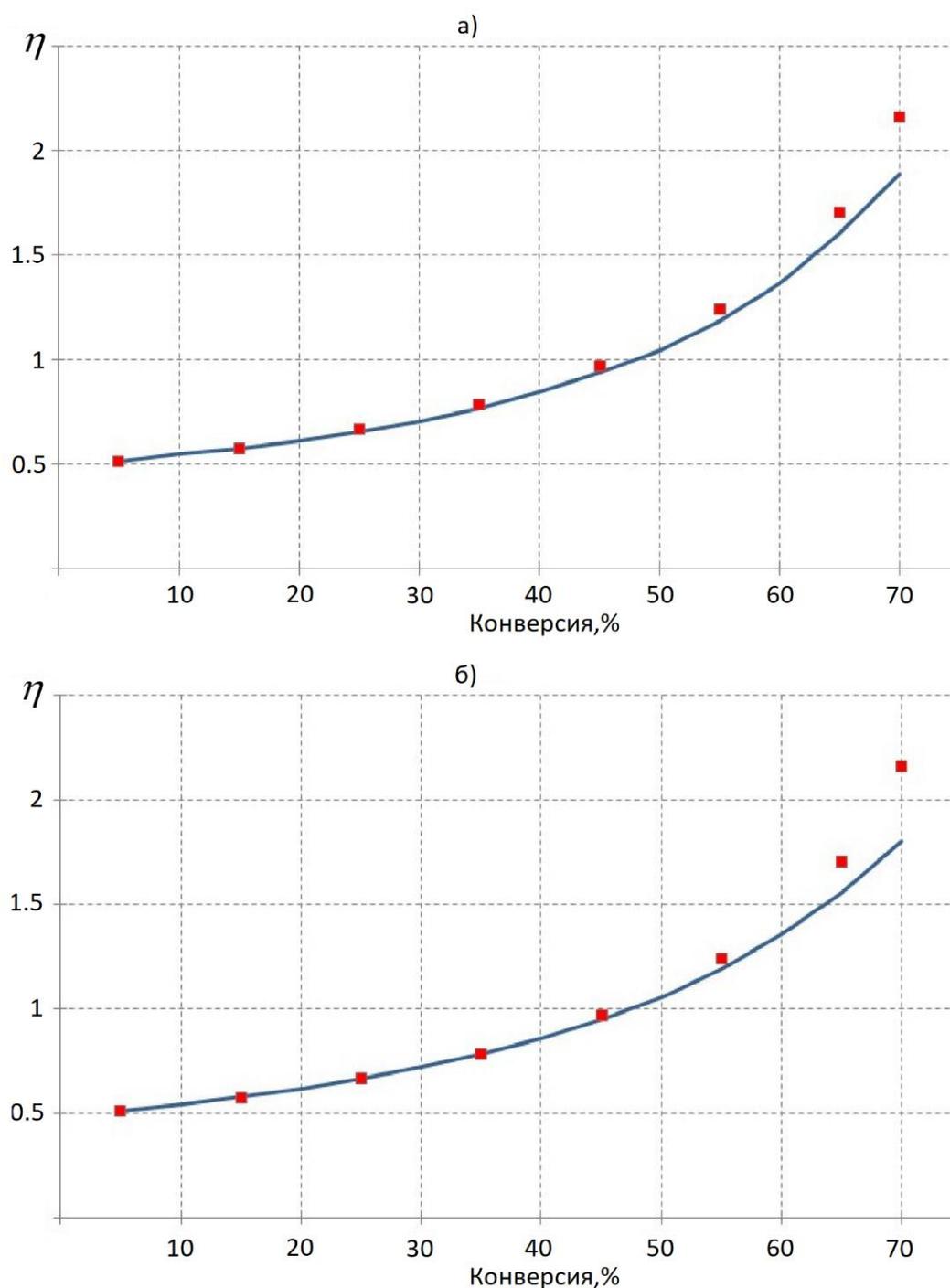


Рис. 3.10. Зависимость результатов кинетического (точки) и статистического подхода (сплошная линия) по расчету значений характеристической вязкости от конверсии мономеров для экспериментов №1(а) и №2(б)

На рис.3.11-3.12 представлены расчетные результаты, которые характеризуют изменение состава продукта (массовое содержание бутадиена/стирола). Анализ полученных кривых показал, что массовое содержание бутадиена в продукте меняется от 80% (конверсия 5%) до 76.5%

(конверсия 70%). Массовое содержание стирола при этом изменяется от 20% до 23.5%.

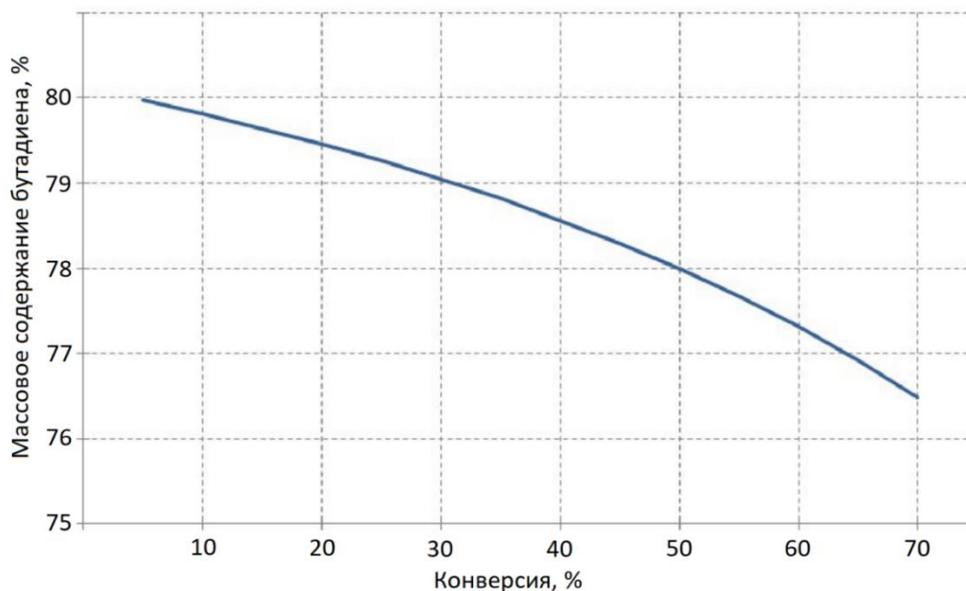


Рис. 3.11. Изменение массового содержания бутадиена в продукте от конверсии для эксперимента №2

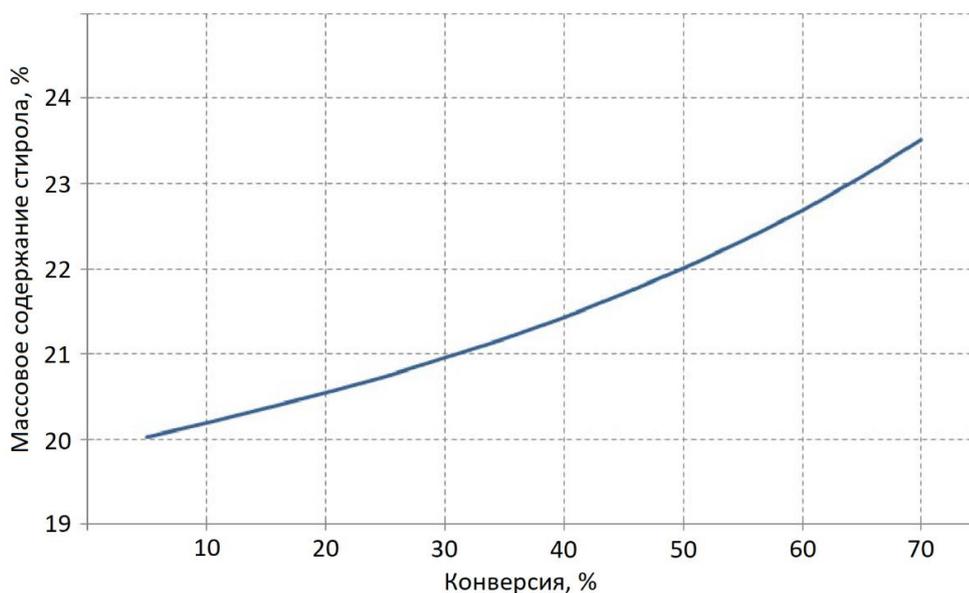


Рис. 3.12. Изменение массового содержания стирола в продукте от конверсии для эксперимента №2

Статистический подход на основе метода Монте-Карло позволяет без применения модельных функций производить построение молекулярно-массового и размер-состав распределения получаемого продукта. На рис.3.13 представлен график дифференциальной кривой молекулярно-массового

распределения для условий эксперимента №1, полученный при конверсии 70%. Получаемые всплески и скачки говорят о недостаточно малом объеме статистического ансамбля макромолекул. Аналогичный расчет был проведен для условий эксперимента №2. Результат приведен на рис.3.14.



Рис. 3.13. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения для условий эксперимента №1

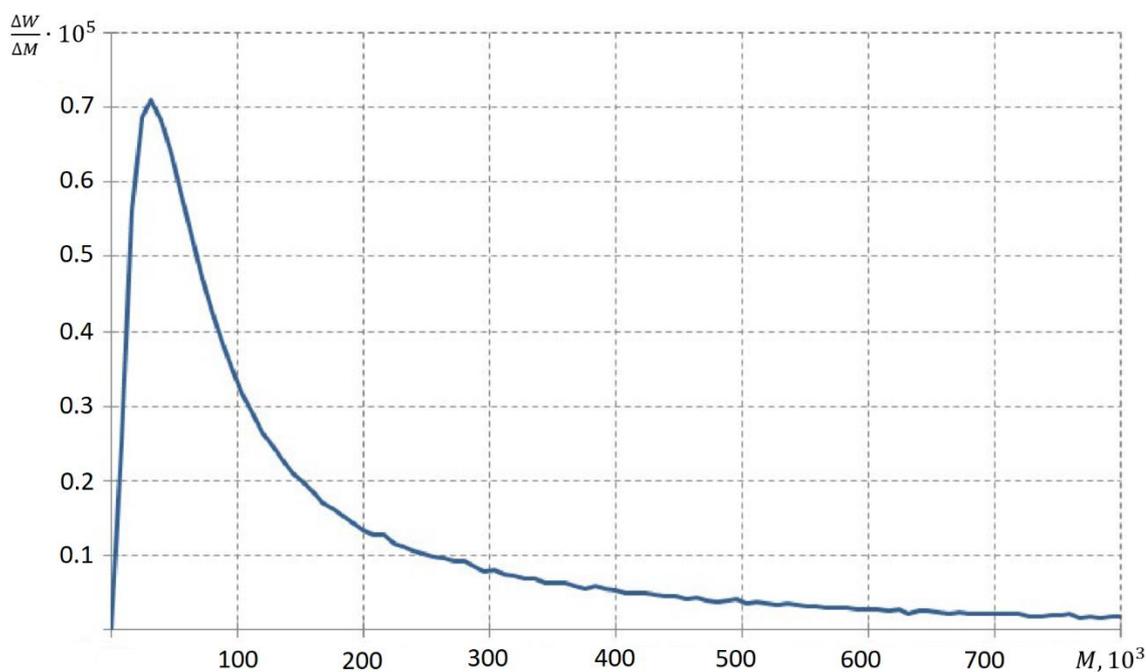


Рис. 3.14. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения для условий эксперимента №2

Очевидно, что при выборе объема статистического ансамбля необходимо учесть два основных фактора: время расчета и точность получаемых результатов. Расчет усредненных молекулярных характеристик для условий первого и второго экспериментов дает схожие результаты, однако для расчета кривой молекулярно-массового распределения применение большего ансамбля становится оправданным.

Реализация статистического подхода средствами ЭВМ позволяет хранить все данные о распределении макромолекул и обрабатывать их для любых значений конверсии. Большой интерес представляет изменение молекулярно-массового распределения с ростом конверсии. На рис.3.15 представлен график его изменения для конверсии 30%, 50% и 70%. Таким образом, мы можем отследить динамику изменения молекулярно-массового распределения с ростом конверсии. Расчетные данные получены для условий эксперимента №2.

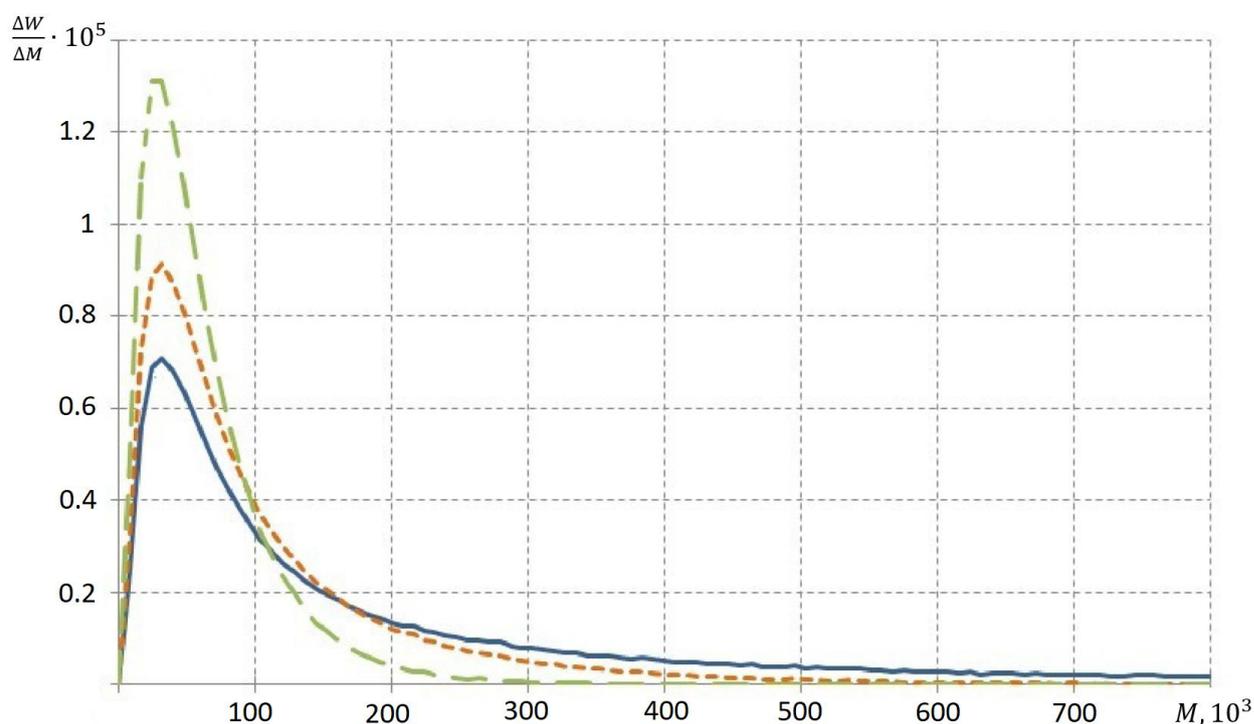


Рис. 3.15. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения для конверсии: крупный пунктир - 30%, мелкий пунктир - 50% и сплошная линия - 70%

Анализ рисунка показал, что при конверсии мономеров 30% в полимеризационной массе преобладают фракции сополимера с низкой молекулярной массой, а доля фракций сополимера с высокой молекулярной массой близка к нулю. При повышении конверсии мономеров до 70% доля макромолекул с высокой молекулярной массой начинает расти.

Построенная математическая модель и разработанные методы в рамках реализации статистического подхода позволяют оценить последовательность звеньев мономера в образующихся макромолекулах. Для бинарных сополимеров в качестве количественной оценки распределения звеньев мономера используется значение коэффициента микрогетерогенности, выражения для расчета которого были представлены ранее в 3.2.3.

Зависимость по изменению значения коэффициента микрогетерогенности сополимерного продукта от конверсии мономеров представлена на рис.3.16, на котором мы видим, что значение коэффициента растет с 0.942 (конверсия – 5%) до 0.972 (конверсия – 70%). Поскольку рост коэффициента микрогетерогенности незначительный, то можно сделать вывод о том, что микроблочность фракций практически не меняется, а распределение звеньев в образующихся макромолекулах является статистическим.

Картины размер-состав распределения для различного состава сополимера, а также исследование зависимости неоднородности получаемого продукта от конверсии будут продемонстрированы для процесса сополимеризации в масштабе непрерывного производства в следующей главе.

Проведем апробацию представленных методов исследования на процессе гомополимеризации в условиях моноцентровости.

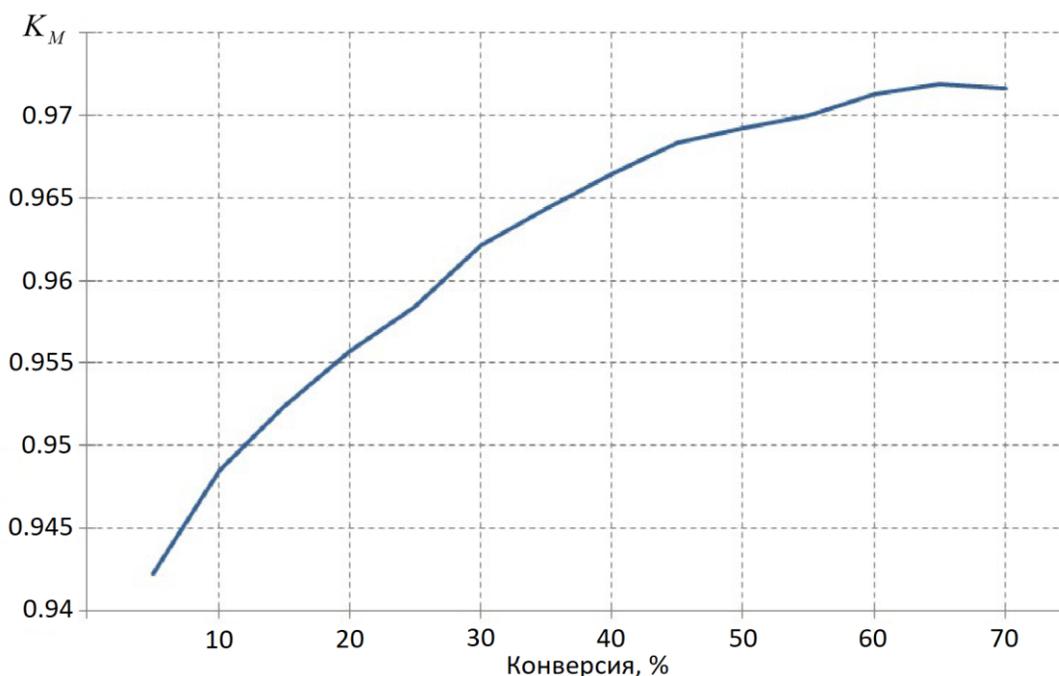


Рис. 3.16. Изменение коэффициента микрогетерогенности в зависимости от конверсии мономеров для эксперимента №2

3.4.2 Исследование процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем

Целью данного вычислительного эксперимента является апробация математических подходов и методов, описанных для процессов гомополимеризации в присутствии моно- и полицентровых каталитических систем. Сопоставление результатов вычислительных экспериментов будет осуществляться с результатами процесса, проводимого в лабораторных условиях в дилатометрах [279,304].

Для проведения исследований использовали: хлорид неодима, $\text{NdCl}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, полученный осушкой товарного гексагидрата хлорида неодима с содержанием $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO} = 99.90$ мас% (TREO — сумма оксидов редкоземельных элементов); изопентан (2-метилбутан), C_5H_{12} , по ТУ 38.103415–78 с изм. 1–55, массовая доля основного вещества не менее 96.5%; изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), $i\text{-C}_5\text{H}_8$, по ТУ 38.103659–88, сорт высший, массовая доля основного вещества не менее 97.0%; пиперилен (1,3-пентадиен), C_5H_{10} , по ТУ 38.10330–83 с изм. 1–3, марки П-1, массовая доля основного вещества не менее 97% (техническая смесь цис- и транс-изомеров в

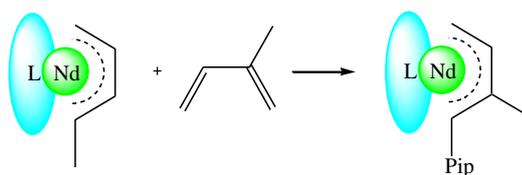
соотношении 35:65); триизобутилалюминий технический по ТУ 38.103154–79 с изм. 1–8, сорт высший, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, массовая доля основного вещества не менее 40%; изопропиловый спирт, ИПС (2-пропанол), $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, ГОСТ 9805–84, марка «абсолютированный», массовая доля основного вещества не менее 99.7%; парафин нефтяной жидкий фракции C14–C17, по ТУ 0255-02305766480–2006, марка «А».

В лабораторных условиях с использованием неодимовой каталитической системы состава $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{Pip} = 1/13/2.6$ [ТИБА — $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, Pip — пиперилен], приготовленных из суспензии $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ в жидком парафине фракции C14–C17, проводили полимеризацию изопрена в растворе изопентана при следующих условиях: концентрация изопрена – 1.5 моль/л, катализатора – 0.7 ммоль/л, температура 20°C, одинаковая конверсия. Суспензию $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ при этом подвергали гидродинамическому воздействию в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции.

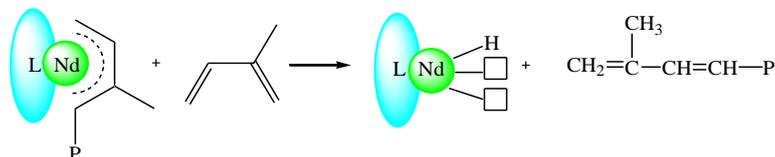
Результаты исследования кинетической неоднородности продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{Pip}$, проведенного ранее [218], позволяют утверждать, что оказываемое гидродинамическое воздействие с использованием трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления приводит к его моноцентровости. Математическое описание процесса в этом случае допускает использование кинетической схемы, соответствующей условиям наличия лишь одного типа активных центров.

Этап 1. Описание кинетического механизма элементарных реакций. При описании примем во внимание тот факт, что стадия инициирования не является лимитирующей, поэтому само инициирование можно считать мгновенным. В этом случае, при образовании макромолекул характерны следующие стадии:

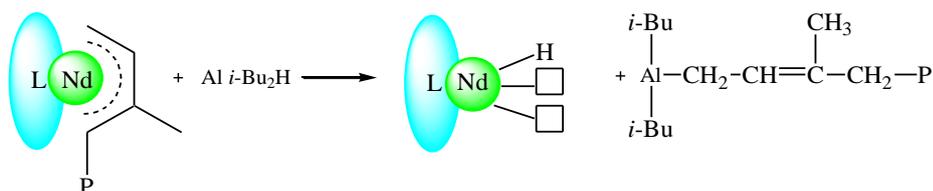
рост цепи



передача цепи на мономер

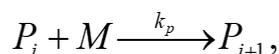


передача цепи на диизобутилалюминийгидрид

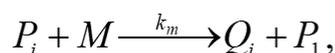


В рамках использования классических обозначений для всех компонентов реакционной смеси кинетический механизм можно представить в виде:

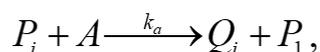
1. Рост цепи



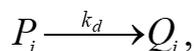
2. Передача цепи на мономер



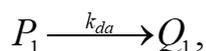
3. Передача цепи на диизобутилалюминийгидрид A



4. Гибель активных центров



5. Дезактивация активных центров



где M – мономер, A – концентрация диизобутилалюминийгидрида, P_i – активная («растущая») цепь полимера длиной i ; Q_i – неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i , $k_p, k_m, k_a, k_d, k_{da}$ – константы, характеризующие скорости реакции роста цепи, передачи на мономер, передачи на

диизобутилалюминийгидрид, гибели активных центров и реакции дезактивации, соответственно.

Этап 2. Реализация кинетического подхода. На основании кинетического механизма представим модельное описание процесса в виде системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех исходных реагентов:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM}{dt} = -M \sum_{i=0}^{\infty} P_i (k_p + k_m), \\ \frac{dA}{dt} = -k_a A \sum_{i=0}^{\infty} P_i, \\ \frac{dP_1}{dt} = -k_p M P_1 + (k_m M + k_a A) \sum_{i=2}^{\infty} P_i, \\ \frac{dQ_1}{dt} = k_m M P_1 + k_a A P_1, \\ \frac{dP_i}{dt} = k_p M (P_{i-1} - P_i) - k_m M P_i - k_a A P_i - k_d P_i, \\ \frac{dQ_i}{dt} = k_m M P_i + k_a A P_i + k_d P_i. \end{array} \right. \quad (3.45)$$

Для рассматриваемого случая наличия в системе лишь одного типа активных центров с целью преобразования системы (3.45) к конечному виду введем статистические моменты ММР:

$$\mu_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i, \quad \eta_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i. \quad (3.46)$$

Применяя метод моментов, систему (3.45) сведем к конечному виду:

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dM}{dt} = -MP_1(k_p + k_m) - M\mu_0(k_p + k_m), \\
\frac{dA}{dt} = -k_aAP_1 - k_aA\mu_0, \\
\frac{dP_1}{dt} = -k_pMP_1 + (k_mM + k_aA)\mu_0, \\
\frac{dQ_1}{dt} = k_mMP_1 + k_aAP_1, \\
\frac{d\mu_0}{dt} = k_pMP_1 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_0, \\
\frac{d\eta_0}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_0, \\
\frac{d\mu_1}{dt} = 2k_pMP_1 + k_pM\mu_0 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_1, \\
\frac{d\eta_1}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_1, \\
\frac{d\mu_2}{dt} = 4k_pMP_1 + k_pM\mu_0 + 2k_pM\mu_1 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_2, \\
\frac{d\eta_2}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_2, \\
\frac{d\mu_3}{dt} = 8k_pMP_1 + 3k_pM(\mu_2 + \mu_1) + k_pM\mu_0 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_3, \\
\frac{d\eta_3}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_3.
\end{array} \right. \quad (3.47)$$

Начальные условия для системы (3.47) примут вид:

$$\begin{aligned}
M(0) &= M_0, A(0) = A_0, \\
P_1(0) &= P_0, Q(0) = 0, \\
\mu_i(0) &= \eta_i(0) = 0, i = 0 \dots 3.
\end{aligned} \quad (3.48)$$

Численное решение полученной системы дифференциальных уравнений позволяет получить зависимость от времени моментов активных и неактивных цепей, а также концентраций всех имеющихся в системе реагентов. Расчет усредненных молекулярных масс в этом случае будем производить по формулам:

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= m_0 \frac{\mu_1 + \eta_1}{\mu_0 + \eta_0}, \\ \overline{M}_w &= m_0 \frac{\mu_2 + \eta_2}{\mu_1 + \eta_1}.\end{aligned}\tag{3.49}$$

Поскольку полученная система дифференциальных уравнений (3.47)-(3.48) относится к жестким системам, то для ее решения применялись ранее описанные алгоритмы, которые используют неявные схемы численных методов (метод Адамса-Мултона 4 порядка).

Этап 3. Проведение вычислительного эксперимента. Вычислительный эксперимент для процесса полимеризации изопрена на каталитической системе $NdCl_3 \cdot nИПС$ -ТИБА- Pip для периодического режима ведения процесса проводился при следующих условиях, определяющих начальные условия для решения системы дифференциальных уравнений (3.47)-(3.48):

- концентрация изопрена $[M_0]$ – 1.39 моль/л;
- концентрация диизобутилалюминийгидрида $[A_0]$ – 0.000177 моль/л;
- концентрация катализатора $[P_0]$ – 0.00014 моль/л;
- концентрация активных центров – 5% от закладываемого объема катализатора.

Кинетические параметры ведения процесса [180,197,213,249], используемые при численном решении системы дифференциальных уравнений (3.47)-(3.48), приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Кинетические параметры процесса полимеризации изопрена на $NdCl_3$ -ТИБА-ПП-ДФО

	1 тип АЦ
$k_p, [л/(моль \cdot мин)]$	48
$k_a, [л/(моль \cdot мин)]$	8.16
$k_m, [л/(моль \cdot мин)]$	0.0048
$k_c, [1/мин]$	0
$k_d, [1/мин]$	0

Одним из критериев оценки результатов математического описания и организованных вычислений является сравнение полученных результатов с экспериментальными значениями. На рис.3.17-3.20 приведены расчетные зависимости конверсии, усреднённых молекулярных характеристик и полидисперсности от времени полимеризации.

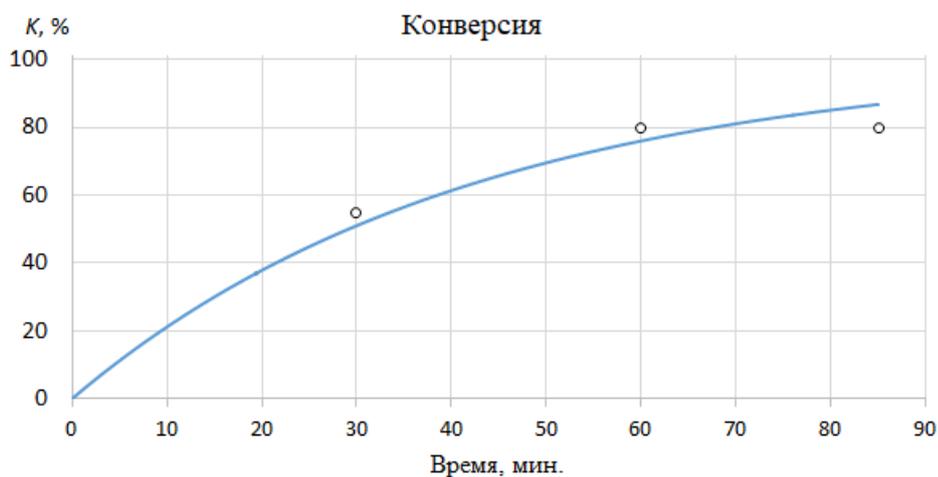


Рис. 3.17. Зависимость значений конверсии от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

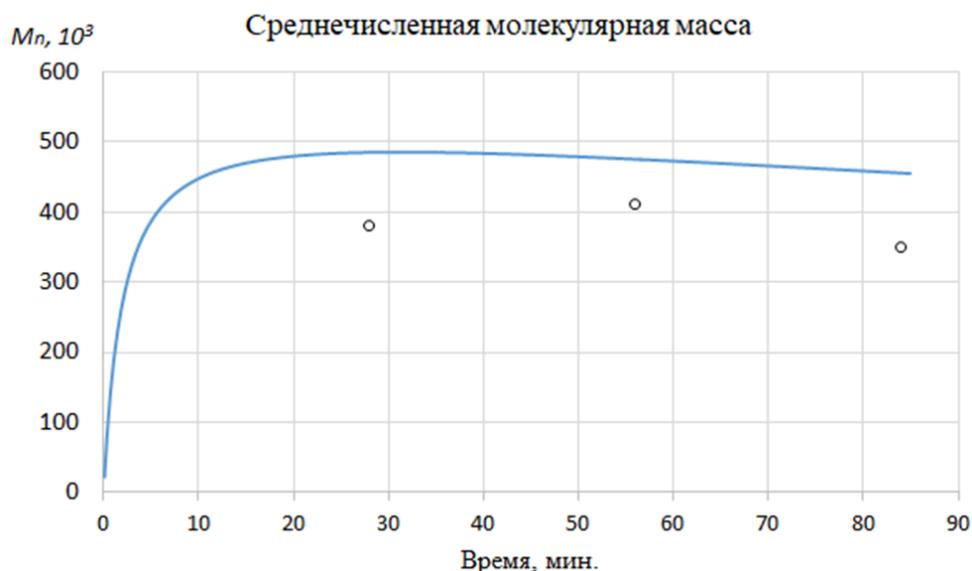


Рис. 3.18. Зависимость значений среднечисленной молекулярной массы от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

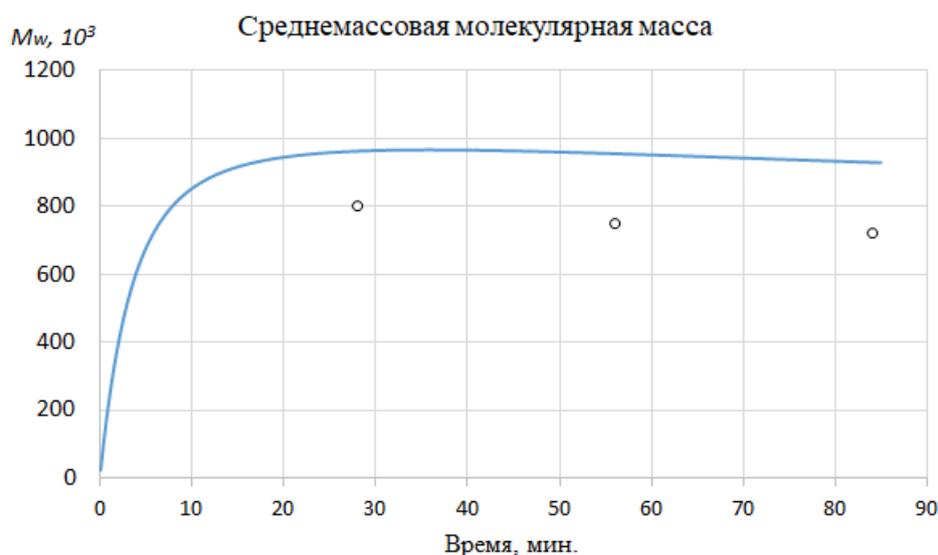


Рис. 3.19. Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

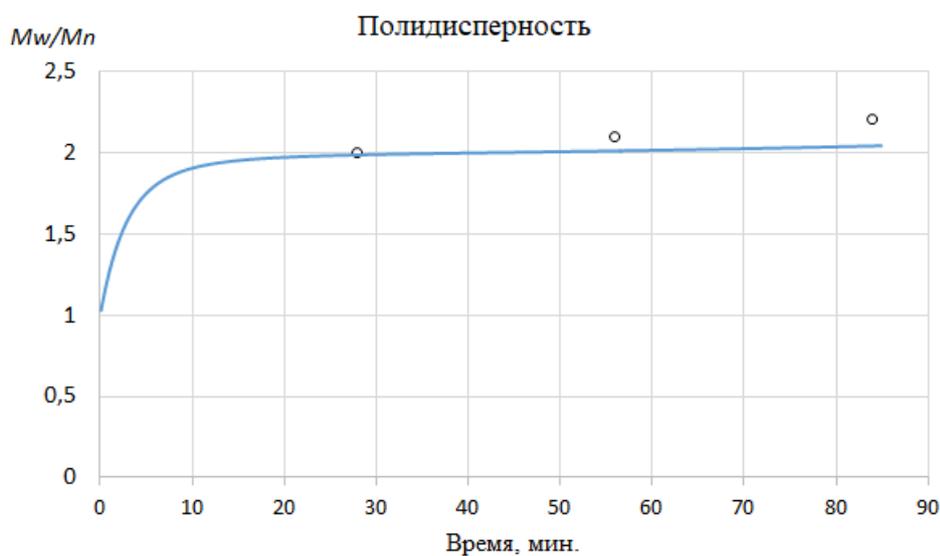
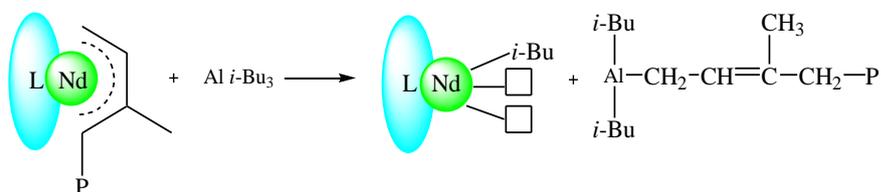


Рис. 3.20. Зависимость значений полидисперности от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

Анализ представленных на рис.3.18-3.19 зависимостей показывает, что расчетные результаты среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы не совпадают с результатами проведенного лабораторного эксперимента, что, в условиях использования корректных значений кинетических параметров может быть следствием неполного описания кинетического механизма элементарных реакций. Многократно

организованные вычисления демонстрируют, 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. Игнорирование соответствующей стадии в модельном описании при определении значений среднемассовой молекулярной массы способствует отклонению расчетных результатов от экспериментальных более чем на 20%. Попытка согласовать расчетные данные в рамках реализации предлагаемого комплексного подхода к решению задач привела к необходимости изменения кинетической схемы процесса путем добавления реакции передачи цепи на триизобутилалюминий:



Как следствие, математическая модель процесса, представленная ранее в виде системы дифференциальных уравнений (3.47)-(3.48), также изменится. Для согласования получаемых расчетных результатов с результатами эксперимента потребуется независимо определить кинетические параметры новой элементарной реакции в ходе постановки и решения обратной задачи химической кинетики.

С целью решения обратной задачи для идентификации константы, характеризующей скорость передачи цепи на триизобутилалюминий, был определен функционал вида:

$$H(k_{AT}) = \sum_{i=1}^n [M_w^{calc} - M_w^{exp}]^2 \rightarrow \min,$$

определяющий разность экспериментальных и расчетных значений среднемассовой молекулярной массы. Путем аппроксимации зависимостей усредненных молекулярных масс в результате минимизации функционала было получено значение равное 0.96 л/(моль·мин).

Проведение вычислительных экспериментов с различными дозировками исходных реагентов позволяет оценить их влияние на молекулярную массу синтезируемого полимера [254,255,800]. С целью оценки влияния дозировки диизобутилалюминийгидрида на молекулярные массы полиизопрена была проведена серия расчетов. Результаты рассчитанных зависимостей усредненных молекулярных масс отображены на рис.3.21.

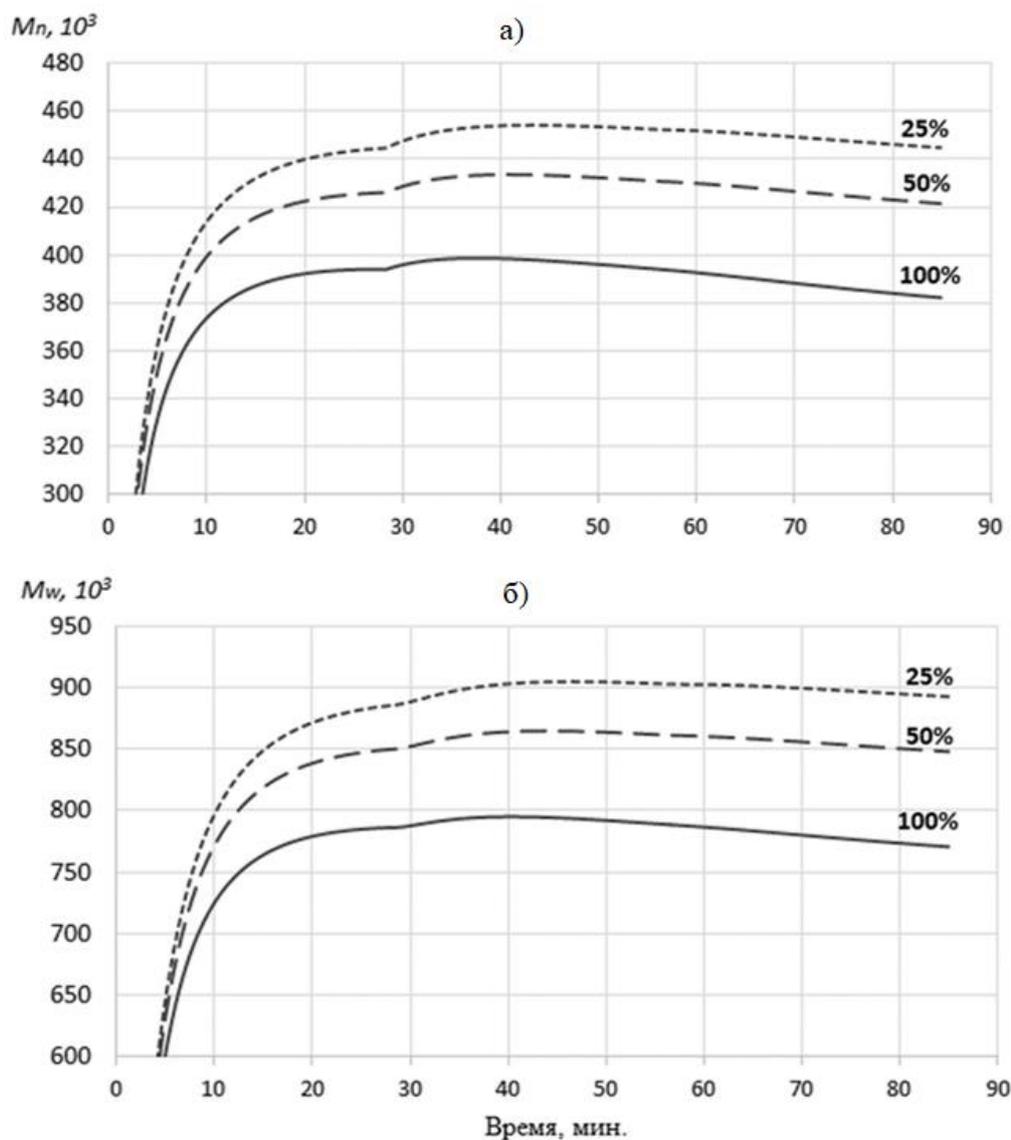


Рис. 3.21. Зависимость значений а) среднечисленной молекулярной массы полиизопрена б) среднемассовой молекулярной массы полиизопрена от времени при различной дозировке диизобутилалюминийгидрида (25%, 50% и 100% от исходной концентрации)

Индукционный период (рис.3.21) с последующим снижением молекулярных масс объясняется общим снижением концентрации мономера в смеси. В то же время повышение концентрации диизобутилалюминийгидрида в системе приводит к увеличению доли реакций передачи цепи в совокупности с другими реакциями и, как следствие, к ограничению длины полимерных цепей и снижению молекулярной массы. В табличной форме отображены расчетные значения усредненных молекулярных характеристик при различных дозировках диизобутилалюминийгидрида (табл.3.6).

Таблица 3.6. Расчетные значения M_n, M_w при различной концентрации диизобутилалюминийгидрида при конверсии 75%

Концентрация ДИБАГ от исходной	$M_n, 10^3$	$M_w, 10^3$	Концентрация ДИБАГ от исходной	$M_n, 10^3$	$M_w, 10^3$
100%	382	771	50%	422	848
90%	390	785	40%	431	865
80%	397	800	30%	440	883
70%	405	815	20%	450	902
60%	413	831	10%	460	922

Следует отметить, что изменение концентрации диизобутилалюминийгидрида в интервале от 100% до 10% приводит к увеличению усредненных молекулярных характеристик. Таким образом, дозируя диизобутилалюминийгидрид в некотором диапазоне исходной концентрации реагентов, можно регулировать значение молекулярной массы получаемого продукта. Однако умеренные изменения значений молекулярных масс свидетельствуют о том, что механизм обрыва цепи в результате взаимодействия с диизобутилалюминийгидридом не единственный, а при модельном описании процесса не следует пренебрегать влиянием, которое оказывают взаимодействие растущих макромолекул с триизобутилалюминием, входящим в состав катализатора, и передача цепи на мономер.

В условиях обновленного наполнения механизма элементарных реакций проводился следующий этап, в котором представлены результаты кинетического и статистического подхода к решению задач.

Этап 4. Реализация статистического подхода. В соответствии с рецептурой исследуемого процесса были определены пропорции молекулярного состава основных реагентов (табл.3.7), определяющие условия ведения вычислительного эксперимента по методу Монте-Карло.

Таблица 3.7. Объем статистического ансамбля для проведения вычислительного эксперимента

Компонент смеси	Количество молекул
мономер	$8.4 \cdot 10^7$
катализатор	$8 \cdot 10^3$
АОС (ТИБА)	10^5
АОС (ДИБАГ)	$10.6 \cdot 10^3$

С использованием ранее представленного алгоритма был реализован программный модуль для ведения расчетов, а проведение всех вычислений для указанного в табл.3.7 статистического ансамбля позволило построить различные зависимости молекулярных характеристик продукта от конверсии [274]. На рис.3.22-3.24 представлен сравнительный анализ расчетных и экспериментальных зависимостей усредненных молекулярных масс и полидисперсности полимера от конверсии. Расчетные зависимости получены в рамках реализации как кинетического, так и статистического подхода к моделированию.

Совпадение получаемых расчетных результатов позволяет утверждать о корректности модельного описания системы и разработанных алгоритмов ведения расчетов с использованием метода Монте-Карло.

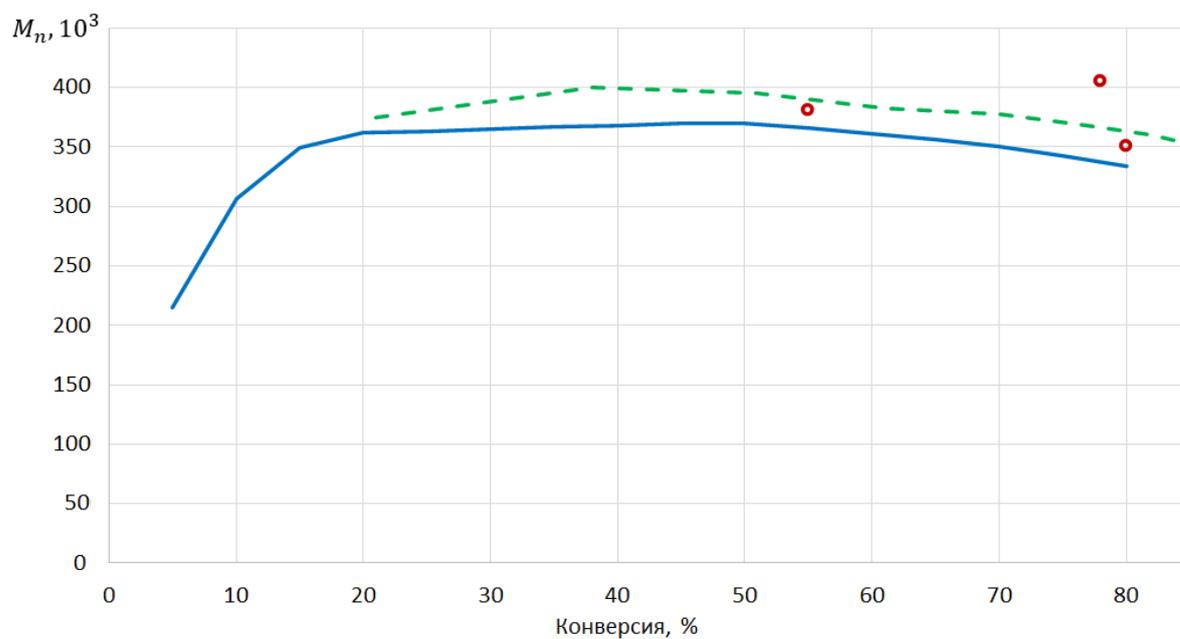


Рис. 3.22. Изменение среднечисленной молекулярной массы от конверсии (точки – результаты эксперимента, пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

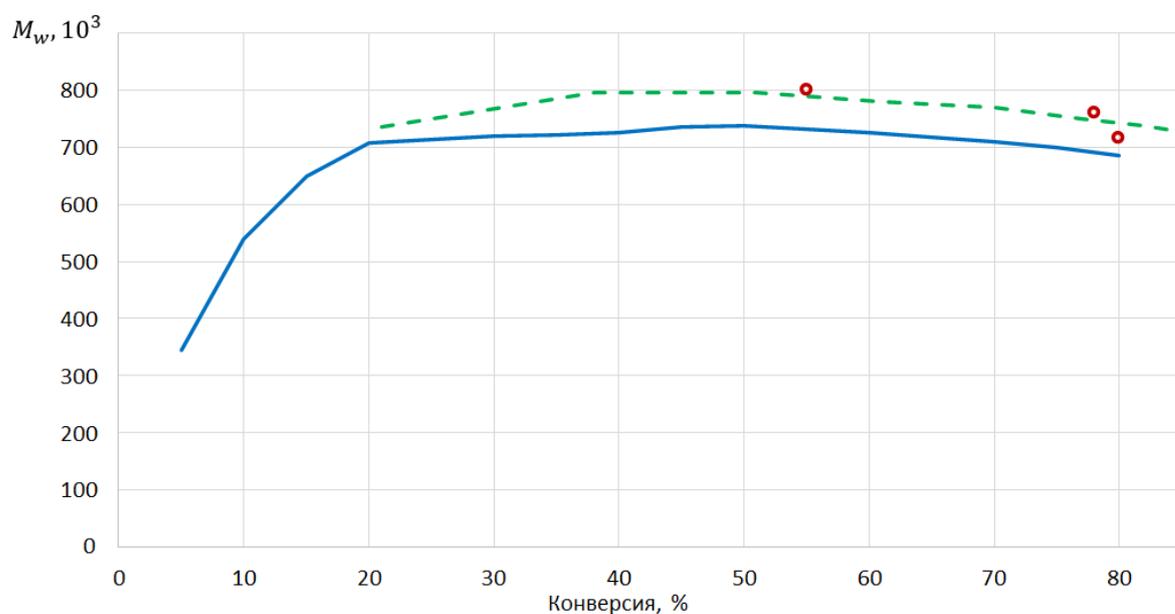


Рис. 3.23. Изменение среднемассовой молекулярной массы от конверсии (точки – результаты эксперимента, пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

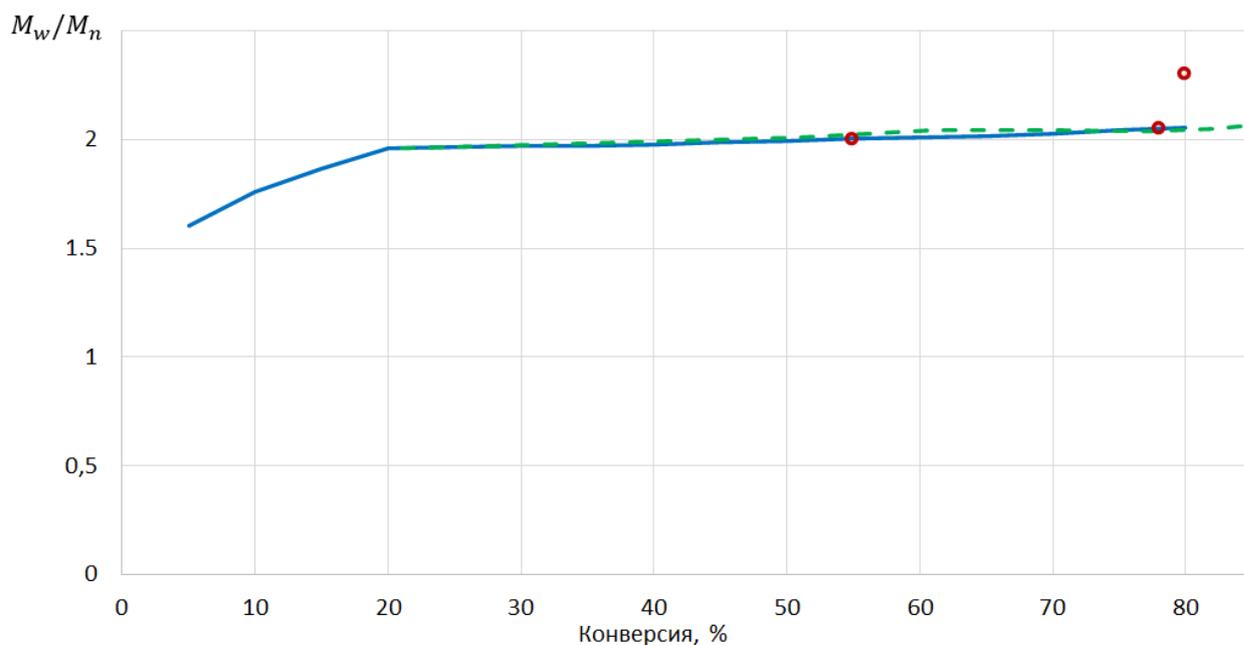


Рис. 3.24. Изменение полидисперсности от конверсии (точки – данные лабораторного эксперимента, пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

С целью построения молекулярно-массового распределения образуемого полимерного продукта производилось фракционное разбиение всех неактивных макромолекул с шагом в 18 тыс. по молекулярной массе: 0-18 тыс., 18-36 тыс., 36-54 тыс. и т.д. Затем для каждой образованной фракции рассчитывалась сумма фракции и определялась ее массовая доля путем нахождения отношения суммарной массы макромолекул фракции к общей суммарной массе макромолекул всех фракций. С целью нормализации рассчитанных значений массовая доля каждой фракции дополнительно делилась на шаг фракционирования. Сравнение полученных кривых ММР в рамках реализации кинетического и статистического подхода к решению задач представлено на рис.3.25, при этом для получения кривой ММР в рамках кинетического подхода использовалось распределение Флори.

Анализ представленных на рис.3.25 кривых позволяет утверждать о согласованности молекулярно-массовых распределений, полученных в рамках реализации различных подходов. Характерные колебания и шумы на представленной кривой молекулярно-массового распределения по итогам

моделирования методом Монте-Карло определяются в первую очередь величиной статистического ансамбля макромолекул. В условиях увеличения объема моделируемого ансамбля колебаний значений становится значительно меньше. Анализ полученных на рис.3.25 значений позволяет утверждать, что в полимеризационной массе преобладают макромолекулы с характерной молекулярной массой, находящейся в диапазоне 300-450 тыс.

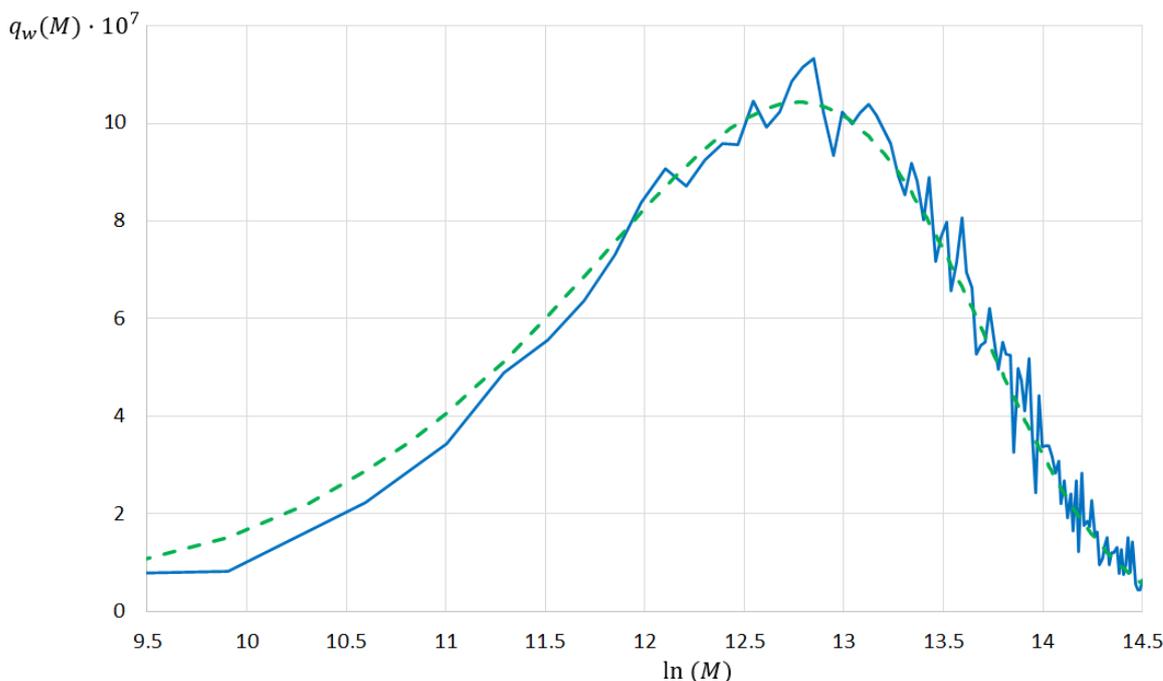


Рис. 3.25. Расчетное молекулярно-массовое распределение полимера при конверсии 80% в результате кинетического (пунктир) и статистического моделирования (линия)

3.5 Выводы по главе 3

В данной главе представлена методология решения прямых задач, позволяющая на основе математических моделей химической кинетики с использованием численного аппарата ведения расчетов проводить полномасштабное исследование процессов синтеза полимеров в периодическом режиме производства. Обоснованный выбор подхода к исследованию процессов определяется масштабом проводимого исследования и поставленными задачами.

С целью оценки корректности выбора соответствующих кинетических параметров и наполнения механизма элементарных стадий в рамках реализации комплексного подхода производится оценка как средних молекулярных масс, так и ММР образуемого продукта. Задача организации комплексного исследования процессов синтеза полимеров решается путем использования комбинированного подхода к решению прямых задач, основанного на обоснованном использовании методов кинетического и статистического моделирования.

Анализ результатов независимого эксперимента, который проводился для процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимовой каталитической системы для мольного состава $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{Pip} = 1/13/2.6$, показал, 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%. Попытка согласовать расчетные данные в рамках реализации комплексного подхода к решению задач, привела к необходимости изменения кинетической схемы путем добавления реакции передачи цепи на триизобутилалюминий и независимого определения соответствующих кинетических параметров. 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 л/(моль·мин).

Представленные методы решения прямых задач в рамках имитационного подхода позволяют без использования модельных функций и выражений программно воспроизвести вид молекулярно-массового

распределения для процессов, протекающих по различным механизмам элементарных реакций. Для процессов гомополимеризации в условиях кинетической неоднородности катализатора рассчитанная кривая ММР представляется в виде суперпозиции распределений, представленных каждым типом АЦ. Проведенные вычислительные эксперименты для процессов, протекающих в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта, показали, что отклонение рассчитанной кривой ММР от экспериментальной в этом случае не превышает 10%. Для продуктов сополимеризации методология не отличается, однако результирующее ММР определяется в виде суперпозиции молекулярных масс фракций гомополимеров и сополимеров разного состава, формирование длин которых в силу размер-состав распределения является разным. Отдельно стоит отметить, что экспериментальное определение вида ММР для продуктов сополимеризации определяет одну из значимых проблем проведения лабораторного эксперимента.

Если рассматривать только процессы, протекающие с участием нескольких молекул мономера, то одной из актуальных задач является определение картин размер-состав и композиционного распределения получаемого продукта. Существуют подходы, позволяющие оценить размер-состав распределение в рамках принятия ряда допущений, часто неприменимых для реальных процессов. Для решения подобных задач представленная методология была расширена и позволяет программно воспроизвести распределение макромолекул для различного состава сополимера.

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО РЕЖИМА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТА СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Для организации технологического процесса полимеризации принято различать два способа его ведения: периодический и непрерывный. Для периодического процесса характерно, что все параметры, определяющие его состояние, меняются от момента загрузки исходного сырья до момента отгрузки уже готового продукта. Такой способ организации процесса характерен для применения в малотоннажной промышленности (медицинского или фармацевтического направления). Процесс формирования математической модели в рамках реализации как кинетического, так и статистического подхода для периодического режима ведения процесса был подробно рассмотрен в предыдущей главе.

Крупнотоннажный масштаб производства предполагает непрерывный способ подачи исходного сырья, для которого нет необходимости в его периодической загрузке, а также последующей выгрузке готового продукта. Кроме того, непрерывный процесс не требует постоянного регулирования технологических параметров, поскольку обладает стабильностью, равномерностью и устойчивостью ведения процесса. Случайное негативное воздействие на непрерывный процесс не способно вывести систему из установленного режима, поскольку возмущение нивелируется режимом ведения процесса и постоянством поступающего сырья. Как следствие, продукт непрерывного производства обладает более стабильными и качественными показателями в сравнении с режимом периодического процесса.

К сожалению, в рамках крупнотоннажного производства, в силу его масштабности, практически невозможно ставить вопрос об организации лабораторных экспериментов с целью проведения эмпирического исследования, а также оценки влияния различных факторов на комплекс

физико-химических свойств получаемого продукта. Все более актуальным в этом случае становится вопрос развития математических подходов и вычислительных методов, позволяющих с использованием цифровых современных технологий в ходе вычислительных экспериментов оценить влияние параметров исходной загрузки, а также технологических параметров организации процесса на свойства конечного продукта.

В рамках реализации системного подхода к исследованию процесса используется модульная структура, позволяющая использовать ранее созданное математическое описание и уже разработанные цифровые инструменты для описания процессов в масштабе непрерывного производства. Первый модуль, описывающий кинетику процесса в пределах одного полимеризатора, был представлен в предыдущей главе. Следующий модуль должен учитывать соответствующие гидродинамические закономерности, поскольку необходимо вести постоянный учет случайного распределения времени пребывания частиц в реакторе, а также взаимное влияние материальных потоков. Все эти факторы находят отражение при описании математической модели и различаются в зависимости от типа реактора, применяемого в системе непрерывного производства.

Целью данной главы является развитие созданных подходов и методов исследования процессов синтеза полимеров и адаптация их с учетом закономерностей, характерных для непрерывного производства.

4.1 Расширение кинетического подхода гидродинамическими закономерностями в зависимости от типа реактора

По своему основному гидродинамическому режиму принято различать следующие виды реакторов: идеального вытеснения, идеального перемешивания и промежуточного типа. Такое разделение носит фундаментально важный характер при модельном описании процессов, поскольку модификация уже разработанной математической модели

различается в зависимости от класса химических реакторов, образующих массив непрерывного производства.

Рассмотрим влияние каждого из них на кинетику процесса полимеризации.

Реакторы идеального вытеснения. Гидродинамический режим в таких реакторах ламинарный, поскольку поток реагентов движется в одном направлении без осуществления какого-либо перемешивания. Распределение веществ по сечению равномерное, и каждый элемент объема реакционной массы движется вдоль длины реактора без смешения с последующими или предыдущими элементами объема. Характерной чертой таких реакторов является отсутствие продольной и поперечной диффузии, так как течение реакционного потока в них имеет поршнеобразный характер.

При описании математической модели обычно принимают, что массовая скорость потока G является постоянной вдоль всей длины реактора при любых условиях, а линейная скорость движения и плотность могут изменяться, но их произведение является постоянным. Двухпараметрическая диффузионная модель для полимеризационного процесса в этом случае имеет вид:

$$\frac{d\bar{Y}}{dt} = -v \frac{d\bar{Y}}{dt} + D_L \frac{d^2\bar{Y}}{dt^2} + D_r \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{d\bar{Y}}{dr} + \frac{d^2\bar{Y}}{dr^2} \right) + \bar{R}_y, \quad (4.1)$$

где \bar{Y} – вектор выходных координат модели в моментах молекулярно-массового распределения; l – длина реактора ($0 \leq l \leq L$); r – радиус реактора ($0 \leq r \leq r_{\max}$); D_L, D_r – коэффициенты продольной и поперечной диффузии; \bar{R}_y – скорость изменения координат \bar{Y} в периодическом процессе – кинетический модуль процесса полимеризации.

Реакторы идеального перемешивания. Представляют собой аппараты с механической мешалкой или циркуляционным насосом и более характерны для процессов жидкофазной полимеризации. Каскад реакторов с встроенной мешалкой, применяемый в организации непрерывного производства полимерной продукции, называется полимеризационной батареей.

Характерным отличием реакторов идеального смешения является практически мгновенное перемешивание реакционной смеси. Математическое описание таких реакторов определяет необходимость предварительной классификации по типу смешения (микро- и макроуровень), для каждого из которых характерно определенное значение степени сегрегации J [29].

В случае рассмотрения процессов, предполагающих смешение на микроуровне, имеются рекуррентные соотношения между моментами молекулярно-массового распределения, позволяющие расширить имеющееся математическое описание:

$$\theta^{(k)} \frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)} + \theta^{(k)} \bar{R}_y^{(k)}, \quad (4.2)$$

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

Выражение (4.2) можно переписать в виде

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (4.3)$$

который позволяет расширить имеющееся математическое описание процесса в виде исходной системы дифференциальных уравнений.

Поскольку непрерывный масштаб производства от момента загрузки сырья до момента выхода на установившийся режим предполагает различные режимы работы, то при модельном описании процессов принято различать лишь два режима: пусковые и стационарные. В частности, использование системы вида (4.3) способствует идентификации закономерностей, характерных для пусковых режимов непрерывного производства, которые в масштабах промышленного производства происходят крайне редко. Если рассматривать стационарные (статические) режимы производства, то для них, напротив, характерно отсутствие каких-либо изменений в молярной концентрации компонентов исходной реакционной смеси, а также параметров, определяющих технологические аспекты производства, в течение достаточно

длительного периода. Для расчета статических режимов непрерывного производства необходимо обнулить левую часть выражения (4.3), и перейти от системы дифференциальных уравнений к системе нелинейных алгебраических уравнений, каждое из которых выводится из соотношения

$$\frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)} = 0. \quad (4.4)$$

Идентификация статических режимов непрерывного производства в таком случае предполагает решение ряда систем нелинейных алгебраических уравнений вида (4.4). Количество таких уравнений в системе определяется длиной каскада реакторов. В этом случае, параметры системы на выходе из 1-го реактора каскада являются начальными условиями для системы нелинейных уравнений, записанной для 2-го реактора; параметры системы на выходе из 2-го реактора в свою очередь определяют начальные условия для описания 3-го реактора и т.д. Если длина каскада реакторов равна n , то задача предстанет в виде:

$$\begin{aligned} \frac{(\bar{Y}^{(0)} - \bar{Y}^{(1)})}{\theta^{(1)}} + \bar{R}_y^{(1)} &= 0, \\ \frac{(\bar{Y}^{(1)} - \bar{Y}^{(2)})}{\theta^{(2)}} + \bar{R}_y^{(2)} &= 0, \\ &\dots \\ \frac{(\bar{Y}^{(n-1)} - \bar{Y}^{(n)})}{\theta^{(n)}} + \bar{R}_y^{(n)} &= 0. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Отметим, что методика получения числового решения для пусковых и статических режимов непрерывного производства значительно различается. Модификация исходной математической модели, представляющей собой жесткую систему дифференциальных уравнений с учетом (4.3), кратно усложняет вид полученной системы и часто приводит к невозможности быстрой числовой оценки, поскольку требуется дополнительно учитывать параметр k , определяющий номер реактора и дополнительную кластеризацию исходной системы. В тоже время определение статических режимов

непрерывного производства в виде (4.5) сводится к решению системы нелинейных алгебраических уравнений, численный расчет которой не вызывает дополнительных сложностей и часто предопределяет дальнейшее ее использование для постановки и решения обратных задач, а также задач подбора оптимальных условий производства, поскольку позволяет получить быстрое числовое решение.

В условиях смешения на макроуровне предполагается уровень полной сегрегации, выражаемый степенью $J = 1$. Для такого случая выписывается уравнение моментов молекулярно-массового распределения на выходе из k -го реактора

$$m_j^{(k)}(t) = \int_0^t m_j^*(\tau) \psi^{(k)}(t - \tau) d\tau, \quad (4.6)$$

где $\psi^{(k)}(t)$ – функция распределения времени пребывания. В случае равенства объема реакторов

$$\psi^{(k)}(t) = \frac{t^{k-1} e^{-t/\theta}}{(k-1)! \theta^k}. \quad (4.7)$$

Для каскада изотермических реакторов удобно использовать следующий вид:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}(t)}{dt} = \bar{Y}^*(0) \psi^{(k)}(t) + \int_0^t \psi^{(k)}(t - \tau) R_y d\tau, \quad (4.8)$$

где $\bar{Y}^*(0)$ определяет начальные условия.

Реакторы промежуточного типа. К такому классу относятся реакторы, для которых функция распределения $\psi(t)$ имеет совершенно иной вид. Чаще всего такие реакторы рассматриваются как комбинации реакторов идеального вытеснения и идеального смешения, и тогда выписывается комбинированная математическая модель, описывающая непрерывный режим производства.

4.2 Расширение имитационного подхода с учетом распределения по времени пребывания частиц в реакторе

Расширение математической модели, построенной по методу Монте-Карло, имеет совершенно иной подход. Поскольку реализация метода включает в себя обработку каждой молекулы, входящей в «разыгрываемый ансамбль», то необходимо ввести дополнительный учет распределения макромолекул по времени пребывания. При описании периодического процесса предполагалось, что молекулы на протяжении всего времени моделирования будут находиться в одном реакторе. При переходе к описанию непрерывных процессов следует ввести в рассмотрение величину θ , характеризующую некоторое среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе. Однако не все моделируемые макромолекулы проведут в нем одинаковое время θ , поскольку одни молекулы имеют шансы пройти реактор практически мгновенно, а другие, напротив, провести гораздо большее, чем θ , время.

Очевидно, что следует выразить некоторую функцию, которая будет определять время пребывания частиц в реакторе в зависимости от количества реакторов в каскаде непрерывного производства. Для определения вида такой функции ставится эксперимент, в соответствии с которым в некоторый момент $t = 0$ в реактор впрыскивается короткий импульс нейтрального трассирующего вещества с концентрацией C_f в некоторый момент времени τ и измеряется его концентрация в выходящем потоке, обозначаемая в виде $c(\tau)$. Количество молекул, выходящих из реактора в течение времени от τ до $\tau + d\tau$, будет пропорционально $c(\tau)d\tau$.

Тогда общее число молекул, вышедших из реактора, пропорционально

$\int_0^{\infty} c(t)dt$, и величина

$$p(\tau)d\tau = \frac{c(\tau)d\tau}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (4.9)$$

определяет долю молекул, выходящих из реактора за интервал времени $[\tau; \tau + d\tau]$. После интегрирования выражения (4.9) получим величину, которая характеризует долю молекул, выходящих из реактора за время от 0 до τ

$$P(\tau) = \int_0^{\tau} p(t) dt. \quad (4.10)$$

Если все трассирующее вещество не вступает в реакцию, то его концентрация определяется уравнением материального баланса для реактора с постоянным объемом [125]:

$$\theta \frac{dc}{dt} + c = c_f. \quad (4.11)$$

Решая его при условии $c(0) = 0$, получим соотношение для $c(t)$

$$c(t) = (1 - e^{-t/\theta})c_f. \quad (4.12)$$

Тогда вероятности $P(\tau)$ и $p(\tau)$ примут вид

$$\begin{aligned} P(\tau) &= 1 - e^{-\tau/\theta}, \\ p(\tau) &= \frac{1}{\theta} e^{-\tau/\theta}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Если рассматривать каскад последовательно соединенных между собой реакторов, то необходимо рассматривать рекуррентные соотношения

$$\theta \frac{dp_n}{dt} + p_n = p_{n-1}, \quad (4.14)$$

где n – номер реактора, $p_n(0) = 0$, $p_0 = c_f$. Решая уравнение (4.14) для случая $n = 1$ в момент времени τ , получим

$$p_1(\tau) = \frac{1}{\theta} e^{-\tau/\theta}, \quad (4.15)$$

что соответствует ранее найденному распределению (4.13). Применяя к выражению (4.15) метод математической индукции, получим его решение в общем виде:

$$p_n(\tau) = \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!\theta^n} e^{-\tau/\theta}. \quad (4.16)$$

Поскольку для каскада из n реакторов характерно одинаковое время пребывания, то для каждого реактора оно составляет θ/n . Распределение по времени пребывания для каскада, состоящего из n последовательно соединенных между собой реакторов идеального смешения, примет вид:

$$p(\tau) = \left(\frac{n}{\theta}\right)^n \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\tau/\theta}. \quad (4.17)$$

На рис.4.1 представлена визуализация найденного распределения (4.17) для различной длины каскада (до 25 реакторов). Анализ рис.4.1 показывает, что с увеличением длины каскада реакторов для полимеризационной массы более характерно преобладание тех макромолекул, время пребывания которых близко к теоретически рассчитанному среднему времени пребывания в реакторе.

Следовательно, в рамках реализации статистического подхода для моделирования процесса в каскаде реакторов идеального смешения требуется для каждой изучаемой макромолекулы дополнительно ввести числовой параметр, характеризующий среднее время пребывания в реакторе согласно найденному распределению (4.17). 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.

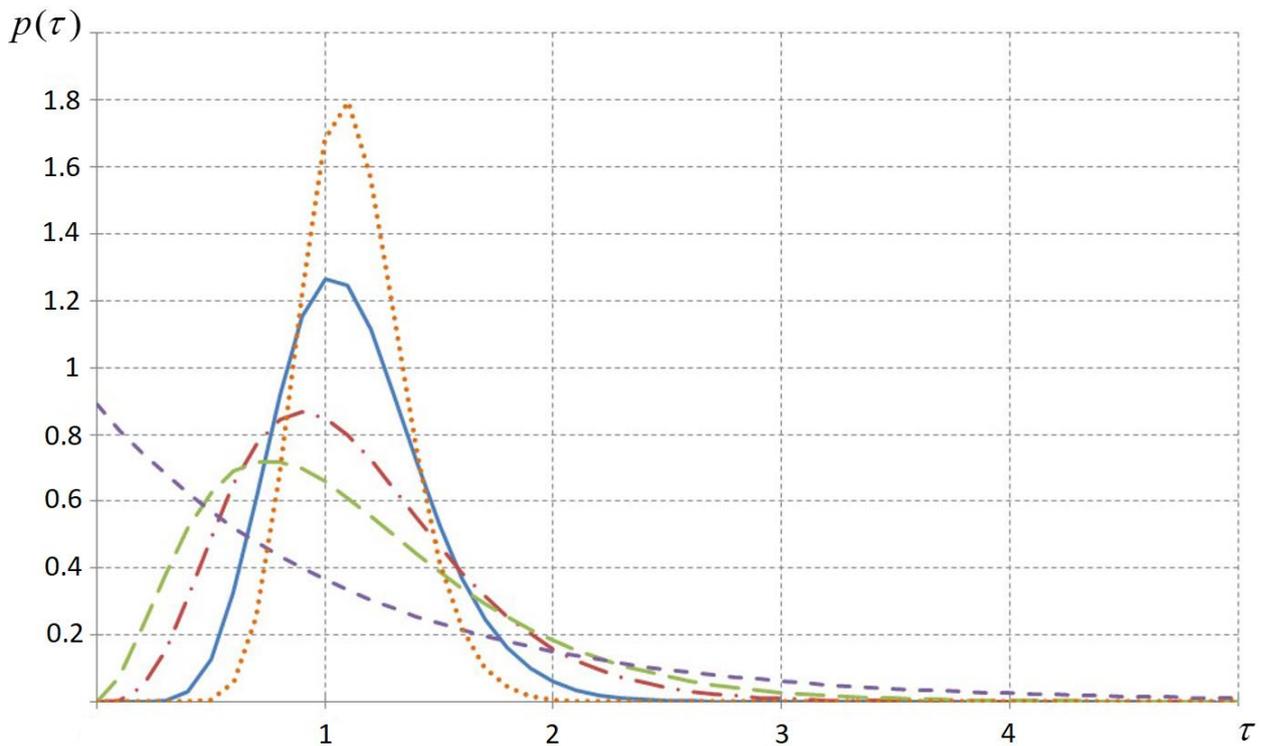


Рис. 4.1. Распределение по времени пребывания в каскаде из n реакторов идеального смешения (мелкий пунктир $n=1$, крупный пунктир $n=3$, штрих пунктир $n=5$, сплошная линия $n=12$, точки $n=25$)

В соответствии с основной идеей алгоритма для отрезка времени $[0; \mu]$ подбирается шаг разбиения $\Delta\mu$ таким образом, чтобы сумма вероятностей для каждого варианта времени пребывания была равна 1. После чего генерируется случайное число, равномерно распределенное на отрезке от 0 до 1, и подбирается значение некоторого порядкового номера f , для которого выполняется неравенство:

$$\sum_{i=1}^{f-1} p((f-1)\Delta\mu) < r_p < \sum_{i=1}^f p(f\Delta\mu). \quad (4.18)$$

Исходя из выполняющегося выражения, делаем вывод, что выбранной частице соответствует время пребывания в реакторе $f\Delta\mu$.

Алгоритм метода Монте-Карло для описания непрерывного процесса полимеризации.

Представим обновленный алгоритм моделирования с использованием метода Монте-Карло для описания процесса синтеза полимерной продукции в

непрерывном режиме, в пошаговое исполнение которого требуется добавить параметр, характеризующий время пребывания частицы в текущем реакторе.

Шаг 1. Задаем исходный объем реакционной смеси в виде соответствующей молярной концентрации и определяем разыгрываемый ансамбль макромолекул. В ходе ранее проведенных вычислительных экспериментов было продемонстрировано, что величина рассматриваемого объема ансамбля определяет скорость выполнения алгоритма и точность получаемых расчетных результатов.

Шаг 2. Классифицируем кинетические параметры в рамках имеющегося механизма элементарных реакций и осуществляем необходимое для модельного описания преобразование. Для элементарных реакций второго порядка происходит изменение $\tilde{k} = \frac{k}{V_r N_A}$, где V_r – объем реактора, N_A – число Авогадро.

Шаг 3. Для каждой элементарной реакции, в которой принимают участие реагенты A и B с молярной концентрацией X_A, X_B рассчитываем скорость

$$R_i = \tilde{k}_i X_A X_B,$$

где \tilde{k}_i – константа, характеризующая скорость данной реакции.

Суммируем все полученные значения R_i для n элементарных реакций с целью определения общей скорости реакции

$$R_{sum} = R_1 + R_2 + \dots + R_n = \sum_{i=1}^n R_i.$$

Шаг 4. Рассчитываем вероятность осуществления каждой реакции путем нахождения отношения скорости текущей реакции к общей скорости всех реакций

$$p_i = \frac{R_i}{R_{sum}},$$

где $i = 1..n$. Очевидно, что $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$.

Шаг 5. С использованием стандартного генератора случайных чисел выбираем равномерно распределенное на отрезке $[0;1]$ число r_p и соответствующий коэффициент j таким образом, чтобы имело место соотношение:

$$p_1 + p_2 + \dots + p_{j-1} < r_p \leq p_1 + p_2 + \dots + p_{j-1} + p_j.$$

Данный критерий используется для однозначного выбора одной из реакций кинетического механизма.

Шаг 6. Для выбранной на предыдущем шаге элементарной реакции рассчитываем время ее моделирования:

$$\Delta t = \frac{\ln(1/r_p)}{R_{sum}}.$$

Шаг 7. Для каждой моделируемой макромолекулы определяем время выхода из текущего реактора t_{ex} :

$$t_{ex} = t + t_{dm},$$

где t – текущее время с самого начала моделирования, t_{dm} – время пребывания молекулы в реакторе, найденное в соответствии с (4.17).

Шаг 8. Последовательность шагов с 3 по 7 повторяем для каждого из реакторов, определяющих каскад.

Шаг 9. Меняем общее время моделирования на величину $\min_{j=1,m} \Delta t_j$, представляющую собой минимально возможное время моделирования:

$$t = t + \min_{j=1,m} \Delta t_j.$$

Шаг 10. Поочередно рассматриваем все хранящиеся в динамической памяти макромолекулы, и те из них, время пребывания которых истекло, программно переводим в следующий реактор каскада.

Возвращаемся к третьему шагу.

Шаг 11. Повторяя последовательность шагов с третьего по десятый, осуществляем моделирование реакции. Кроме того, в соответствии с технологическими условиями ведения непрерывного процесса необходимо

осуществлять ежечасный программный ввод новой порции реакционной смеси и соответствующий расчет времени пребывания для каждой новой макромолекулы в соответствии с выражением (4.17). Блок-схема представленного алгоритма, который лег в основу разработанных расчетных библиотек в составе информационной системы, приведена на рис.4.2.

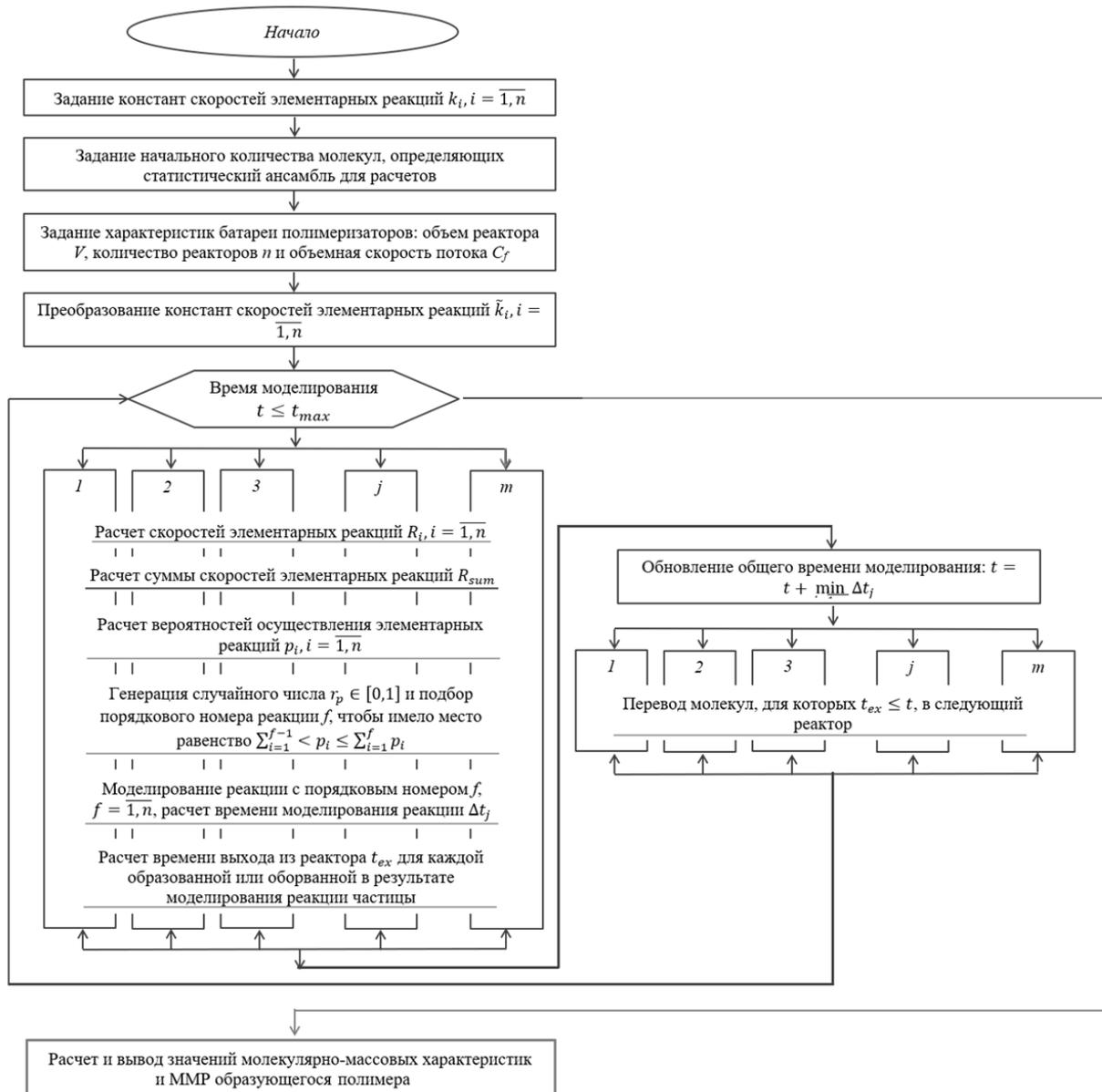


Рис. 4.2. Блок-схема алгоритма моделирования непрерывного процесса синтеза полимеров методом Монте-Карло

Задача идентификации пусковых и статических режимов непрерывного производства в рамках реализации как кинетического, так и статистического подхода часто представляет собой решение компромиссной задачи выбора

числовых подходов и методов, позволяющих за конечное время идентифицировать молекулярные характеристики для различных технологических аспектов непрерывного производства. С учетом особенностей, характерных для реализации этих подходов, была разработана и интегрирована в информационную систему графическая модель, представленная на рис.4.3 и определяющая методологический подход к исследованию непрерывных процессов синтеза полимеров.

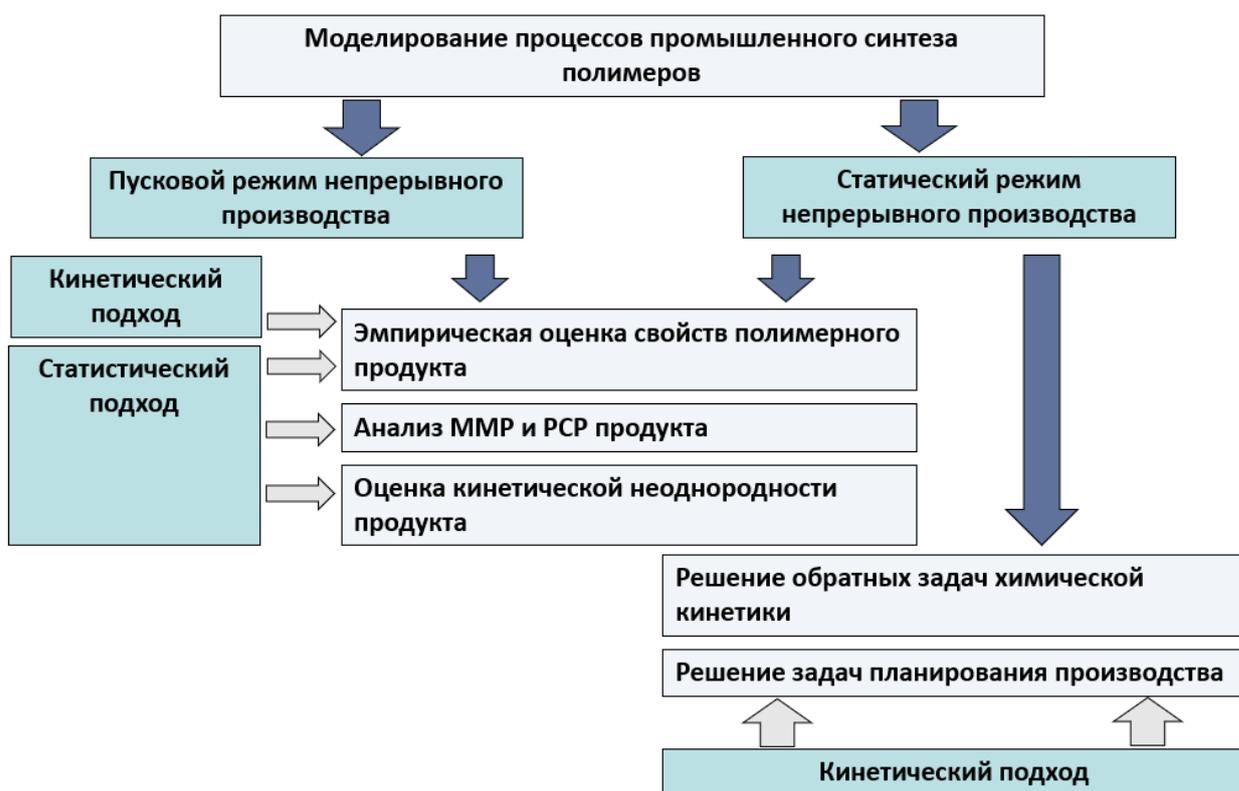


Рис. 4.3. Графическая модель, определяющая методологический подход к исследованию непрерывных процессов синтеза полимеров

4.3 Вычислительные эксперименты по исследованию промышленно значимых процессов полимеризации

Методология исследования процессов синтеза полимеров в непрерывном режиме ведения определяется многими факторами, к которым можно отнести кинетическое описание процесса, технологические аспекты организации непрерывного производства, способы подачи исходных реагентов и тип реакторов, используемых в организации непрерывного

производства. Учет всех этих факторов значительно усложняет процесс модификации имеющегося модельного описания системы и для каждого из исследуемых процессов может носить совершенно различный характер. Однако при их описании примем следующие допущения:

- температурные изменения находятся в узком диапазоне, что позволяет не учитывать ее влияние на кинетические параметры процесса (поддержание заданной температуры для каждого процесса может быть организовано индивидуально);

- допустимая конверсия на выходе из первого реактора не превышает 50%, поскольку большее значение конверсии приводит к значительному тепловыделению и, как следствие, изменению соответствующих кинетических параметров;

- процесс полимеризации не проводится выше конверсии 80%;

- время нахождения всех компонентов реакционной массы в каждом полимеризаторе является постоянным и рассчитывается, исходя из количества реакторов каскада. Организовать технически различное время нахождения смеси невозможно в условиях промышленного производства.

Проведем апробацию представленной методологии исследования процессов синтеза полимеров для уже ранее рассмотренных процессов получения бутадиен-стирольного сополимера и полиизопрена в масштабе непрерывного производства. Получаемая полимерная продукция имеет широкое распространение в отечественном производстве. Адекватность расчетных результатов можно будет оценить путем их сравнения с результатами производственных экспериментов, представленными предприятием ОАО «Синтез-Каучук», расположенном в г.Стерлитамак (респ. Башкортостан) и успешно практикующим производство данной продукции в масштабе непрерывного производства.

4.3.1 Исследование непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролов в эмульсии

Согласно технологическим условиям организации производства процесс эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом ведется в непрерывном режиме в каскаде последовательно соединенных между собой реакторов идеального перемешивания (рис.4.4) при постоянно поддерживаемой температуре 5°C [232].

До начала поступления реакционной смеси в первый реактор каскада отдельно готовятся:

- концентрированная водная фаза, получаемая в результате смешения основного эмульгатора, электролита, диспергатора, активатора;
- углеводородная фаза, получаемая в результате смешения бутадиена со стиролом в диафрагменном смесителе.

Смешение полученной концентрированной водной и углеводородной фаз производится в диафрагменном и объемном смесителях. Образованная реакционная масса насосом подается в первый реактор каскада, объем которого может составлять от 12 до 20 м³, где и осуществляется непрерывный процесс сополимеризации.

Инициирование процесса осуществляется с использованием гидроперекиси пинана. Регулирование молекулярной массы образуемого продукта организовано с использованием в качестве регулятора молекулярной массы трет-додецилмеркаптана, который подается в виде 5% раствора в начале процесса и в виде 1% эмульсии в один из реакторов, технически обеспечивающих возможность дополнительного ввода.

Прерывание процесса производится при достижении порогового значения конверсии мономеров путем ввода специального реагента - стоппера, (диэтилгидроксиламин).

В рамках действующего непрерывного производства используемые реакторы относятся к классу реакторов идеального перемешивания

непрерывного действия, поскольку подача основной реакционной массы и последующая отгонка продукта ведутся постоянно.

Весь процесс исследования представим поэтапно.

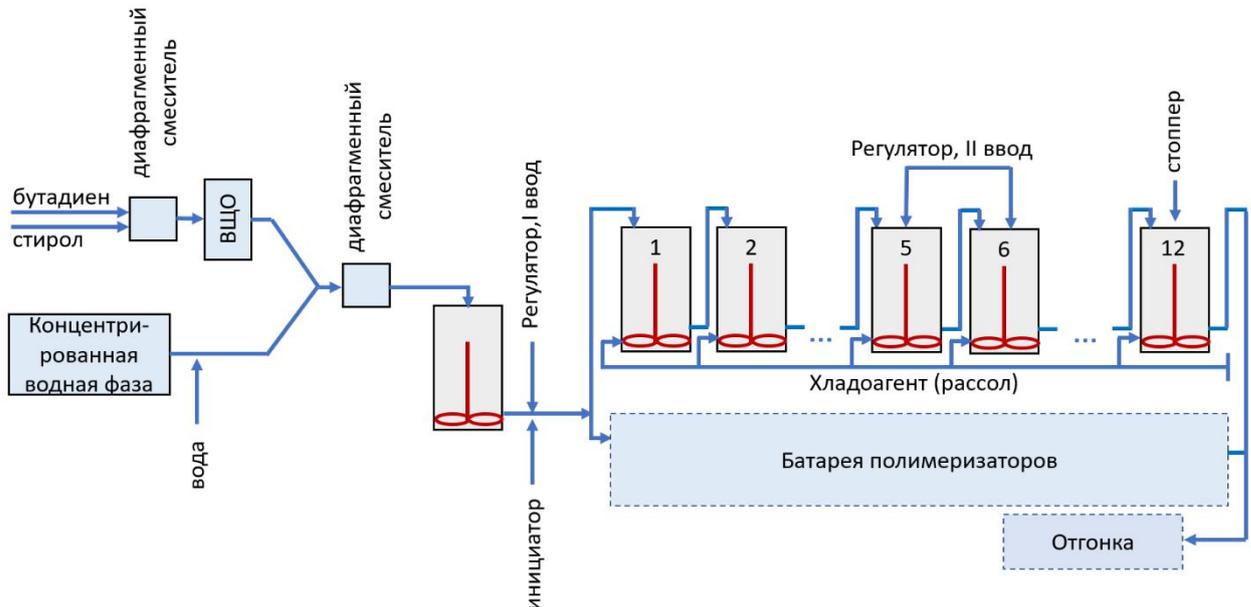


Рис. 4.4. Схема непрерывного производства синтетического каучука путем эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом

Построение математической модели. Ранее уже было сказано, что для реакторов идеального смешения различаются 2 типа смешения: на микроуровне (степень сегрегации $J = 0$) и на макроуровне ($J = 1$).

В соответствии с ранее описанными выражениями для смешения на микроуровне было получено рекуррентное соотношение, позволяющее модифицировать математическую модель, описывающую периодический процесс:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (4.19)$$

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

В главе 3 была составлена система дифференциальных уравнений, описывающая периодический процесс сополимеризации бутадиена со стиролом в одном реакторе:

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{dI}{dt} &= -k_i I, \\
\frac{dM^1}{dt} &= -k_{p11} M^1 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1 - k_{p21} M^1 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2, \\
\frac{dM^2}{dt} &= -k_{p12} M^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1 - k_{p22} M^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2, \\
\frac{dS}{dt} &= -k_{reg1} S \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^1 - k_{reg2} S \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^2, \\
\frac{d\psi_0^Q}{dt} &= \left(\frac{1}{2} k_{r11} + k_{d11} \right) \left(\psi_0^{M^1} \right)^2 + (k_{r12} + 2k_{d12}) \psi_0^{M^1} \psi_0^{M^2} + \left(\frac{1}{2} k_{r22} + k_{d22} \right) \left(\psi_0^{M^2} \right)^2 + \\
&\quad + k_{reg1} S \psi_0^{M^1} + k_{reg2} S \psi_0^{M^2}, \\
\frac{d\psi_1^Q}{dt} &= (k_{r11} + k_{d11}) \psi_0^{M^1} \psi_1^{M^1} + (k_{r12} + k_{d12}) \left(\psi_0^{M^1} \psi_1^{M^2} + \psi_1^{M^1} \psi_0^{M^2} \right) + \\
&\quad + (k_{r22} + k_{d22}) \psi_0^{M^2} \psi_1^{M^2} + k_{reg1} S \psi_1^{M^1} + k_{reg2} S \psi_1^{M^2}, \\
\frac{d\psi_2^Q}{dt} &= (k_{r11} + k_{d11}) \psi_0^{M^1} \psi_2^{M^1} + (k_{r12} + k_{d12}) \left(\psi_0^{M^1} \psi_2^{M^2} + \psi_2^{M^1} \psi_0^{M^2} \right) + \\
&\quad + (k_{r22} + k_{d22}) \psi_0^{M^2} \psi_2^{M^2} + k_{r11} \left(\psi_1^{M^1} \right)^2 + 2k_{r12} \psi_0^{M^1} \psi_1^{M^2} + k_{r22} \left(\psi_1^{M^2} \right)^2 + \\
&\quad + k_{reg1} S \psi_2^{M^1} + k_{reg2} S \psi_2^{M^2},
\end{aligned} \right. \quad (4.20)$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned}
I(0) &= I_0, \quad M^1(0) = M_0^1, \quad M^2(0) = M_0^2, \\
S(0) &= S_0, \quad \psi_i^Q(0) = \psi_i^{M^1}(0) = \psi_i^{M^2}(0) = 0, \\
i &= 0, 1, 2.
\end{aligned} \quad (4.21)$$

где $\psi_i^{M^1}, \psi_i^{M^2}$ – моменты ММР активных цепей, отличающихся природой концевой звена; ψ_i^Q – моменты неактивных цепей.

Система дифференциальных уравнений (4.20)-(4.21) с учетом соотношения (4.19) примет вид:

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{dI^{(k)}}{dt} &= \frac{I^{(k-1)} - I^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_i I^{(k)}, \\
\frac{dM^{1(k)}}{dt} &= \frac{M^{1(k-1)} - M^{1(k)}}{\theta^{(k)}} - k_{p11} M^{1(k)} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^{1(k)} - k_{p21} M^{1(k)} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^{2(k)}, \\
\frac{dM^{2(k)}}{dt} &= \frac{M^{2(k-1)} - M^{2(k)}}{\theta^{(k)}} - k_{p12} M^{2(k)} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^{1(k)} - k_{p22} M^{2(k)} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^{2(k)}, \\
\frac{dS^{(k)}}{dt} &= \frac{S^{(k-1)} - S^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_{reg1} S^{(k)} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^{1(k)} - k_{reg2} S^{(k)} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} P_{n,m}^{2(k)}, \\
\frac{d\psi_0^{Q(k)}}{dt} &= \frac{\psi_0^{Q(k-1)} - \psi_0^{Q(k)}}{\theta^{(k)}} + \left(\frac{1}{2} k_{r11} + k_{d11} \right) \left(\psi_0^{M^1(k)} \right)^2 + (k_{r12} + 2k_{d12}) \psi_0^{M^1(k)} \psi_0^{M^2(k)} + \\
&\quad + \left(\frac{1}{2} k_{r22} + k_{d22} \right) \left(\psi_0^{M^2(k)} \right)^2 + k_{reg1} S^{(k)} \psi_0^{M^1(k)} + k_{reg2} S^{(k)} \psi_0^{M^2(k)}, \\
\frac{d\psi_1^{Q(k)}}{dt} &= \frac{\psi_1^{Q(k-1)} - \psi_1^{Q(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_{r11} + k_{d11}) \psi_0^{M^1(k)} \psi_1^{M^1(k)} + \\
&\quad + (k_{r12} + k_{d12}) \left(\psi_0^{M^1(k)} \psi_1^{M^2(k)} + \psi_1^{M^1(k)} \psi_0^{M^2(k)} \right) + \\
&\quad + (k_{r22} + k_{d22}) \psi_0^{M^2(k)} \psi_1^{M^2(k)} + k_{reg1} S^{(k)} \psi_1^{M^1(k)} + k_{reg2} S^{(k)} \psi_1^{M^2(k)}, \\
\frac{d\psi_2^{Q(k)}}{dt} &= \frac{\psi_2^{Q(k-1)} - \psi_2^{Q(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_{r11} + k_{d11}) \psi_0^{M^1(k)} \psi_2^{M^1(k)} + \\
&\quad + (k_{r12} + k_{d12}) \left(\psi_0^{M^1(k)} \psi_2^{M^2(k)} + \psi_2^{M^1(k)} \psi_0^{M^2(k)} \right) + \\
&\quad + (k_{r22} + k_{d22}) \psi_0^{M^2(k)} \psi_2^{M^2(k)} + k_{r11} \left(\psi_1^{M^1(k)} \right)^2 + 2k_{r12} \psi_0^{M^1(k)} \psi_1^{M^2(k)} + \\
&\quad + k_{r22} \left(\psi_1^{M^2(k)} \right)^2 + k_{reg1} S^{(k)} \psi_2^{M^1(k)} + k_{reg2} S^{(k)} \psi_2^{M^2(k)},
\end{aligned} \right. \tag{4.22}$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned}
I^{(0)}(0) &= I_0, \quad M^{1(0)}(0) = M_0^1, \quad M^{2(0)}(0) = M_0^2, \quad S^{(0)}(0) = S_0, \\
\psi_i^{Q(0)}(0) &= \psi_i^{M^1(0)}(0) = \psi_i^{M^2(0)}(0) = 0, \quad i = 0, 1, 2.
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Описание условий вычислительного эксперимента. С целью проведения необходимых расчетов опишем основные условия непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом и определим исходный состав реакционной смеси.

Технологические условия процесса:

- объем полимеризатора $V = 10.8 \text{ м}^3$;
- число реакторов – 9;
- объемная скорость потока $C_f = 9.5982 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- время пребывания реакционной массы в полимеризаторе $\theta = V / C_f =$

1.125 ч;

- нагрузка по мономерам - 2.75 т/ч.

Концентрация реагентов:

- инициатор (гидроперекись пинана) 0.053 мас.ч.;
- регулятора (трет-додecil меркаптан): 0.08 мас.ч.(1 точка) + 0.025 мас.ч. (2 точка);
- мономер(бутадиен) – 70 мас.ч.;
- мономер(стирол) – 30 мас.ч.;
- соотношение вода:мономеры=220.8 : 100.

Молярные массы основных компонентов:

- бутадиен $M_a = 54 \text{ г/моль}$;
- стирол $M_b = 104 \text{ г/моль}$;
- гидроперекиси пинана $M_i = 170 \text{ г/моль}$;
- трет-додecil меркаптан $M_s = 202.4 \text{ г/моль}$.

Исходя из приведенных условий ведения вычислительного эксперимента, были определены значения, характеризующие величину статистического ансамбля для расчетов с использованием метода Монте-Карло (табл.4.1). Значения кинетических параметров, которые использовались для расчетов, приведены в табл.4.2.

Таблица 4.1. Статистический ансамбль макромолекул

Компонент смеси	Количество молекул
Бутадиен	$8.2 \cdot 10^5$
Стирол	$1.82 \cdot 10^5$
Инициатор	200
Регулятор в первой точке	390
Регулятор во второй точке	84

Таблица 4.2. 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)

Результаты вычислительного эксперимента. Решение полученной системы дифференциальных уравнений (4.22)-(4.23) в рамках реализации кинетического подхода осуществлялось численно с использованием неявного метода Адамса-Мултона, программная реализация [289] которого входит в расчетные библиотеки разработанной информационной системы. Для организации вычислительного эксперимента в рамках реализации статистического подхода ранее разработанный программный модуль в составе информационной системы был расширен с учетом обновленного алгоритма решения задачи [110,260]. Для осуществления расчетов был использован состав реакционной смеси, представленный в табл.4.1.

Комбинированный подход к решению прямых задач позволил получить расчетные зависимости конверсии и характеристической вязкости от номера полимеризатора (рис.4.5-4.6). Благодаря возможности имитации различного модельного времени в рамках реализации статистического подхода были

получены 2 различные зависимости: после 15 часов (пунктир) и после 30 часов (сплошная линия) от момента загрузки первой порции реакционной смеси.

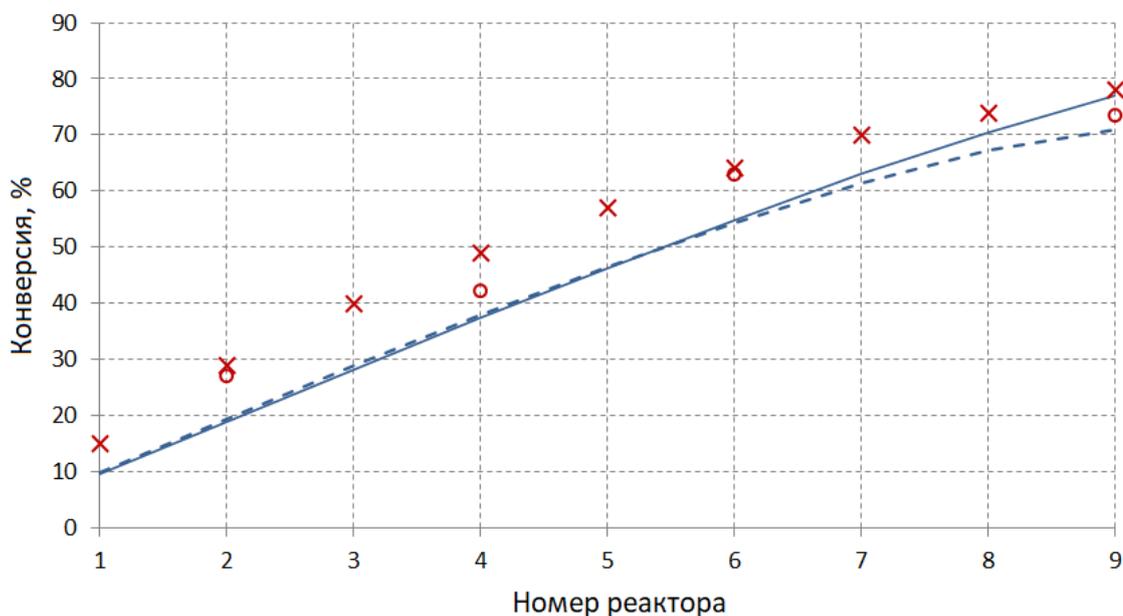


Рис. 4.5. Изменение конверсии мономеров от номера полимеризатора (° - результаты эксперимента, х – результаты кинетического подхода, линия – результаты статистического подхода)

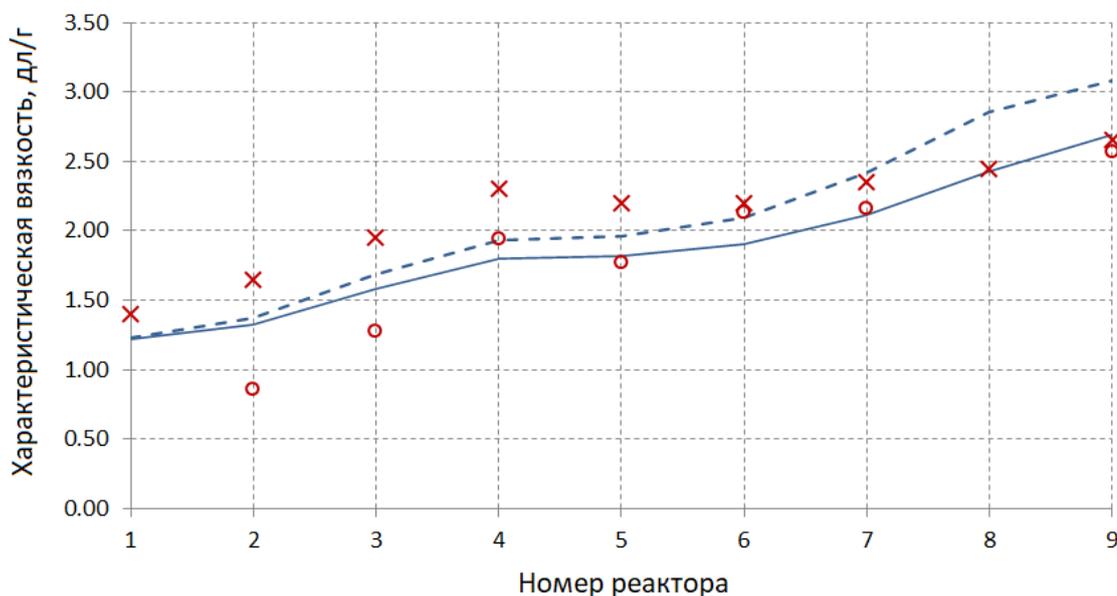


Рис. 4.6. Изменение характеристической вязкости от номера полимеризатора (° - результаты эксперимента, х – результаты кинетического подхода, линия – результаты статистического подхода)

Для расчета значений характеристической вязкости использовалось соотношение Марка-Куна-Хаувинка, описанное ранее в работе [13]:

$$[\eta] = 5.4 \cdot 10^{-4} M_{\eta}^{0.66}, \quad M_{\eta}^{0.66} = \frac{1.85}{2} M_w, \quad (4.24)$$

Из анализа рис.4.5-4.6 видно, что полученные расчетным путем значения конверсии и характеристической вязкости достаточно хорошо согласуются с результатами проведенного лабораторного эксперимента (ОАО «Синтез-Каучук», г.Стерлитамак, респ.Башкортостан). Проведенная оценка показала, что относительная разница между расчетными и экспериментальными значениями не превышает 13%. Также можно отметить, что 15 часов моделирования в рамках реализации статистического подхода недостаточно для стабилизации получаемых расчетных характеристик, в то время как 30 часов имитации модельного времени позволяют получить качественные расчетные результаты.

Из рис.4.6 можно отметить локальное снижение в поведении расчетной кривой характеристической вязкости на выходе из 5-го полимеризатора, вызываемое добавлением очередной порции подачи регулятора (2 точка).

С целью анализа влияния различных режимов подачи регулятора проводился аналогичный вычислительный эксперимент для условий трехточечного регулирования молекулярной массы:

- нагрузка – 3.5 т/ч;
- длина каскада – 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.

Организованные вычисления позволили также прийти к соответствию расчетных и экспериментальных данных [269]. На рис.4.7 представлена визуализация дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения для условий двух проведенных экспериментов. Из анализа кривых можно сделать вывод, что дополнительная подача регулятора

способствует снижению среднемассовой молекулярной массы сополимера. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что в условиях перехода к трехточечной системе регулирования в полимеризационной массе доли низкомолекулярных фракций увеличиваются, а высокомолекулярных фракций – незначительно уменьшаются.

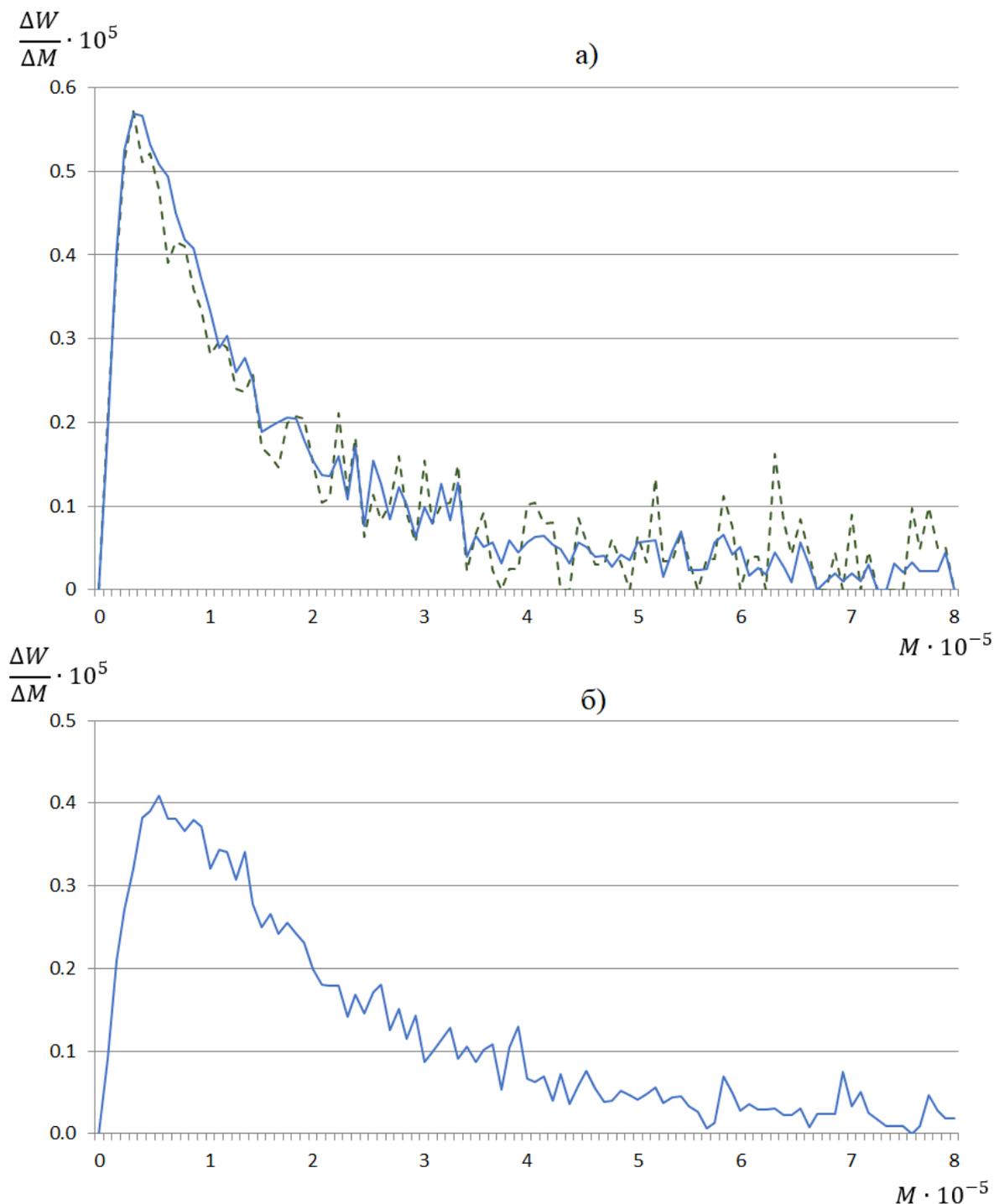


Рис. 4.7. Дифференциальная кривая ММР бутадиен-стирольного сополимера
а) двухточечное регулирование; б) трехточечное регулирование

Разработанный комплексный подход ориентирован на детальное исследование микроструктуры продукта и позволяет, в частности, оценить изменение доли различных гомодиад в разрезе реакторов каскада. На рис.4.8 приведены полученные зависимости для условий двух проведенных экспериментов. Анализ кривых позволяет утверждать, что при переходе к трехточечной системе регулирования отчетливо проявляется рост доли гомодиад бутадиев-бутадиев (BB) и соответственное уменьшение доли гомодиад стирол-стирол (SS), что характеризует снижение жесткости и увеличение показателя эластичности получаемого продукта.

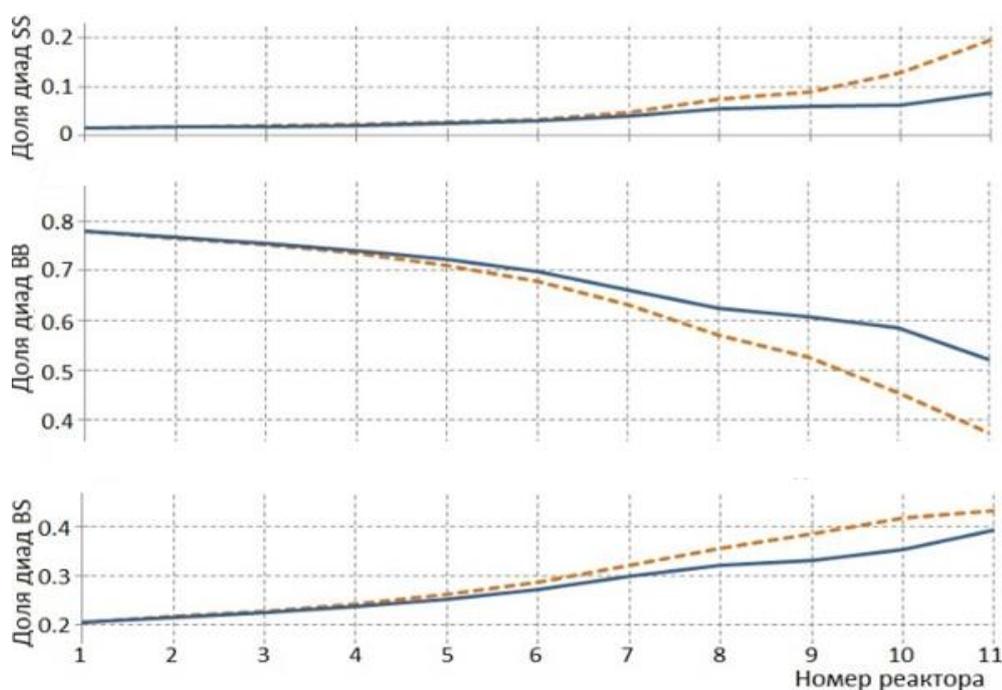


Рис. 4.8. Зависимость значений доли гомодиад SS, BB, BS в цепях сополимера от номера полимеризатора (линия – трехточечное, пунктир – двухточечное регулирование)

Исследование кинетической неоднородности продукта. С ростом конверсии наблюдается изменение среднего состава образуемого продукта и все большее отклонение значений от его мгновенного состава, что в конечном итоге выражается в росте кинетической неоднородности, оценка которой осуществляется в рамках реализации статистического подхода.

На рис.4.9-4.10 представлены расчетные кривые композиционного распределения для условий двух- и трехточечного регулирования молекулярной массы. Анализ полученных зависимостей показывает, что в условиях перехода с двухточечной на трехточечную подачу регулятора доля бутадиена в образуемых макромолекулах увеличивается со значения 76-78% до 78-79%.

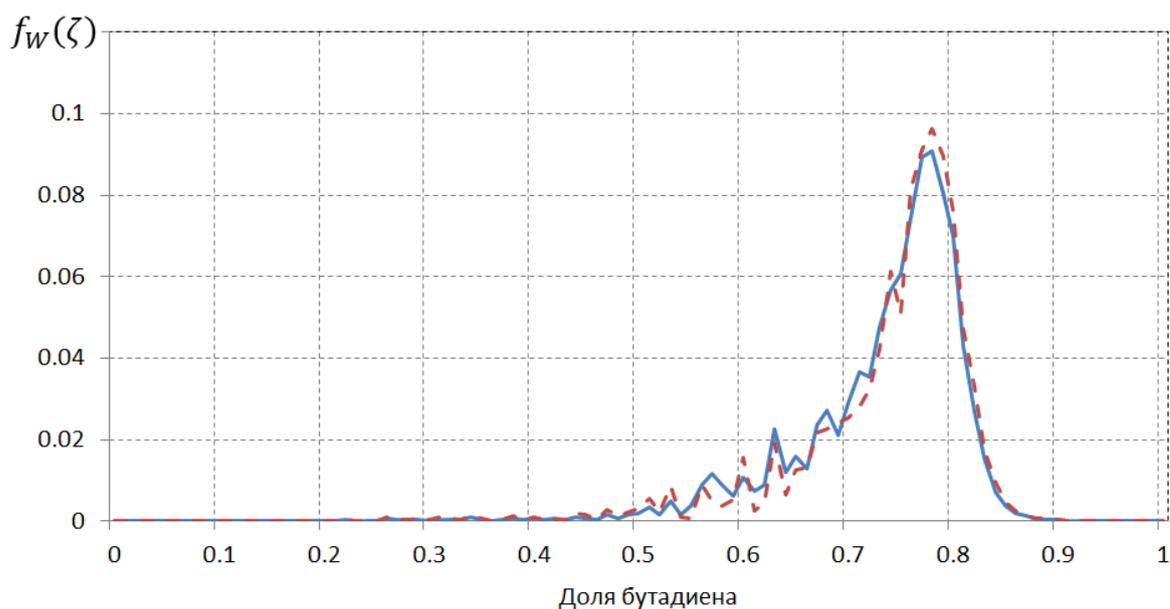


Рис. 4.9. Кривая композиционного распределения в условиях двухточечного регулирования

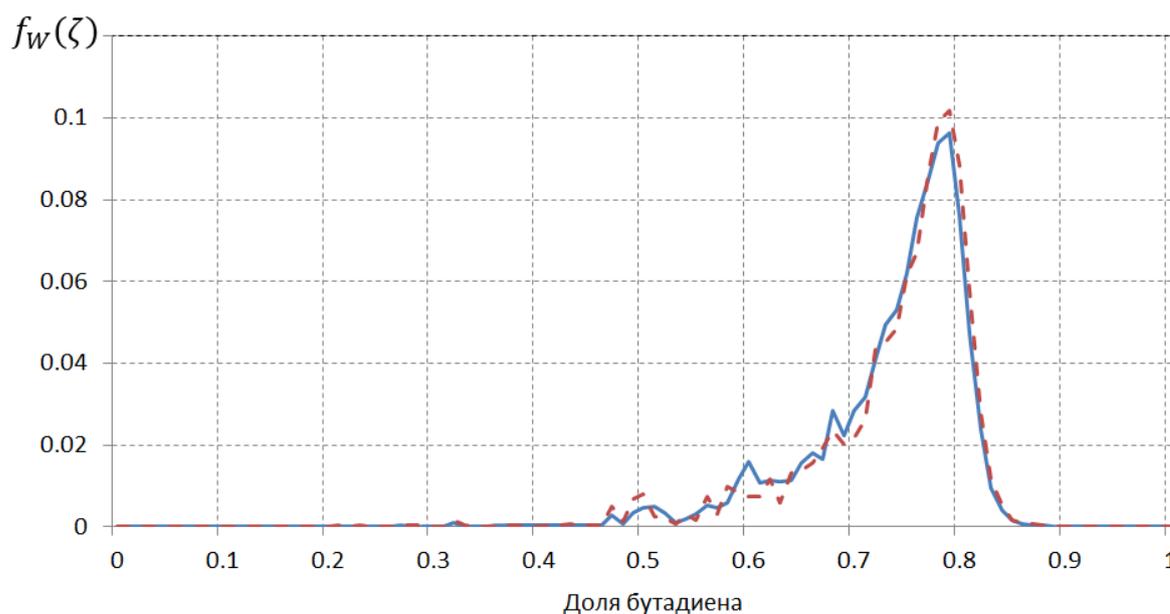


Рис. 4.10. Кривая композиционного распределения в условиях трехточечного регулирования

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.4.11-4.13 приведены кривые, характеризующие размер-состав распределение в условиях двухточечного регулирования молекулярной массы.

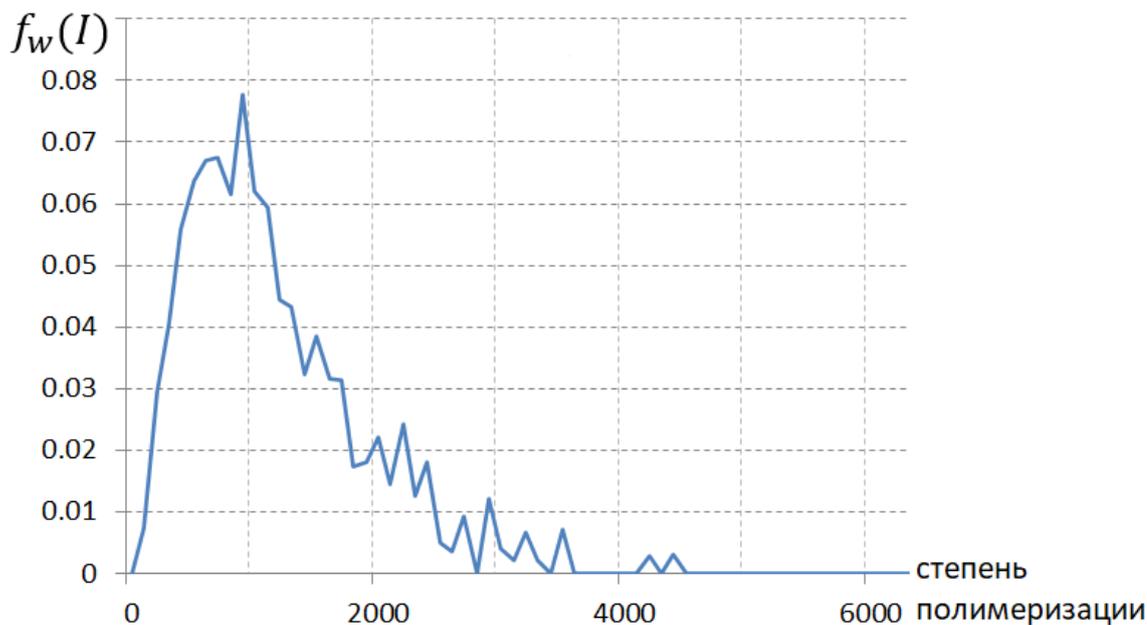


Рис. 4.11. Распределение макромолекул по размеру и составу
(содержание бутадиена - 80%, стирола - 20%)

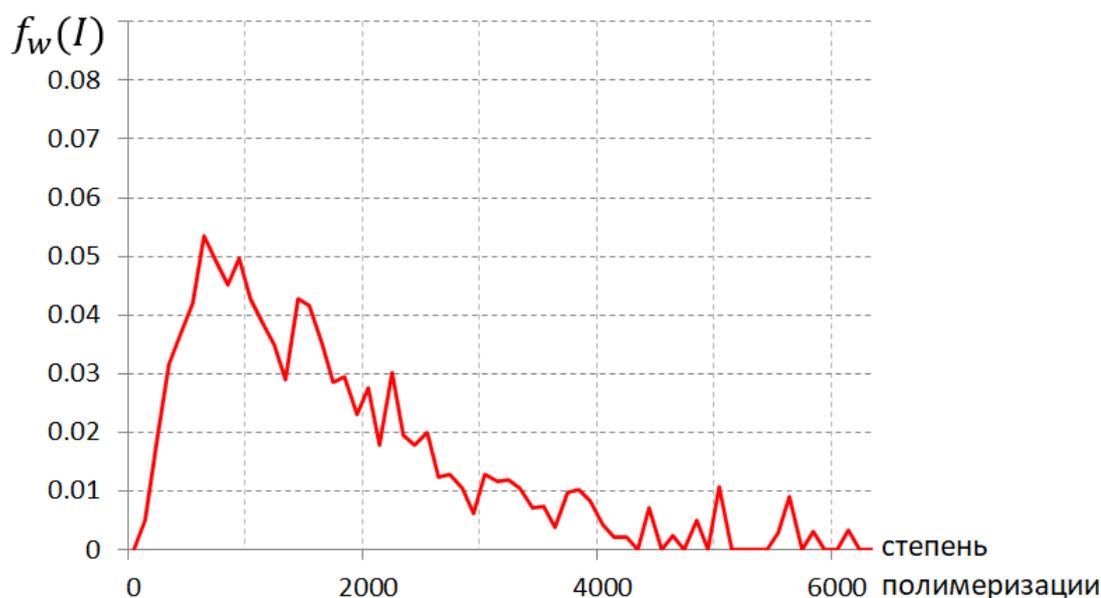


Рис. 4.12. Распределение макромолекул по размеру и составу
(содержание бутадиена - 78%, стирола - 22%)

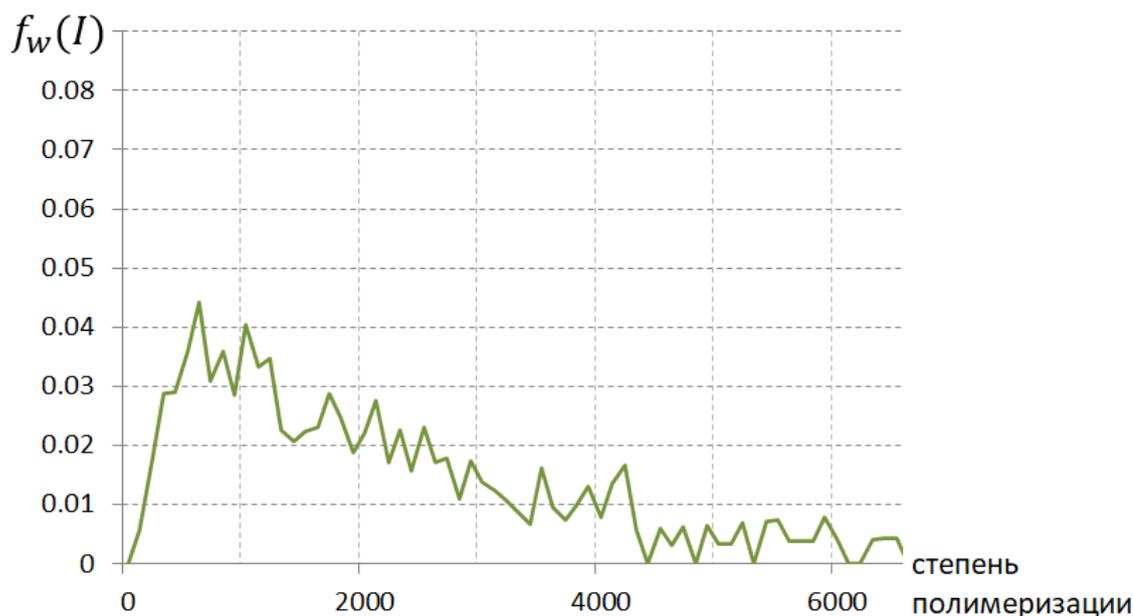


Рис. 4.13. Распределение макромолекул по размеру и составу
(содержание бутадиена - 76%, стирола - 24%)

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.

4.3.2 Исследование непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии титансодержащих каталитических систем

Согласно технологическим условиям, непрерывный процесс получения полиизопрена организован в каскаде, состоящем из последовательно размещенных и соединенных между собой реакторов (рис.4.14) объемом до 16.6 м^3 . Каждый реактор снабжен мешалкой, мощность электродвигателя которой составляет 30 кВт, что позволяет поддерживать постоянную скорость перемешивания (20÷40 оборотов в минуту). Поскольку организация какого-

либо подвода теплоносителя отсутствует, то регулирование температуры ведения процесса осуществляется только за счет температуры поступающей реакционной смеси. Концентрация изопрена в изопентане составляет 15% мас. Раствор мономера, поступающий в технологическую линию полимеризации, готовится смешением в трубопроводе изопентан-изоамилен-изопреновой фракции (возвратный растворитель) и изопрена.

Кроме того, на стадии приготовления катализатора установлен малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, оказывающий существенное влияние на характер кинетической неоднородности [214].

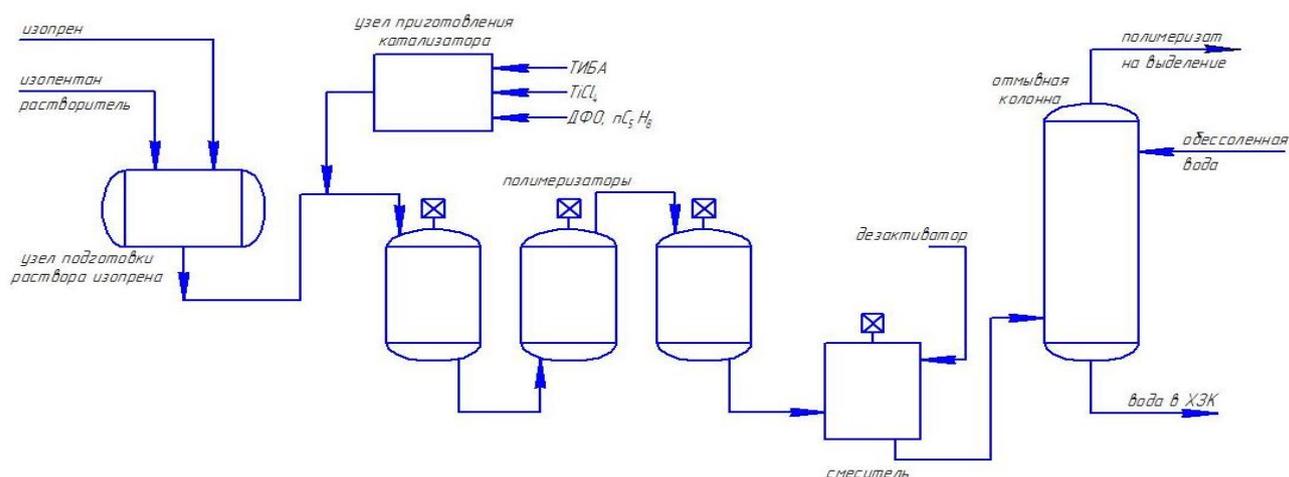


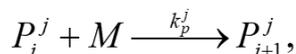
Рис. 4.14. Схема промышленного производства полиизопрена

В частности, непрерывный процесс получения полиизопрена в присутствии титанового катализатора предполагает использование всего двух реакторов каскада, а суспензию каталитического комплекса при этом получают при -10°C путем сливания толуольных растворов TiCl_4 (катализатор) с $\text{Al}(i - \text{C}_4\text{H}_9)_3$ (сокатализатор), р-электронодонорной добавкой дифенилоксида (ДФО) и -электронодонорной добавкой пиперилена.

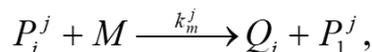
Описание кинетического механизма. При описании кинетического механизма элементарных реакций будем учитывать, что стадия инициирования не является лимитирующей, а само инициирование является мгновенным. Исходя из ранее проведенного решения обратной задачи [217]

известно, что гидродинамическое воздействие в трубчатом турбулентном аппарате способствует формированию двух типов активных центров катализатора. Тогда кинетическая схема процесса примет следующий вид:

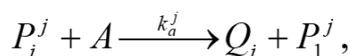
1. Рост цепи



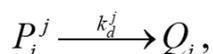
2. Передача цепи на мономер



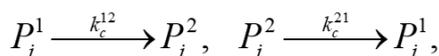
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



4. Гибель активных центров



5. Переход активных центров друг в друга



где M – мономер, A – концентрация АОС, j характеризует тип активного центра, P_i^j – активная («растущая») цепь полимера длиной i на j типе активных центров; Q_i – неактивная («мертвая») цепь сополимера длиной i , $k_p^j, k_m^j, k_a^j, k_d^j, k_c^{jk}$ – константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи на мономер, передачи на АОС, гибели активных центров и передачи АЦ друг в друга, соответственно. Поскольку результаты решения обратной задачи показали наличие в системе двух типов активных центров, то $j = 1, 2$.

Построение математической модели для периодического режима.

На основании предложенного механизма элементарных реакций выпишем систему дифференциальных уравнений [261], описывающих изменение материального баланса по каждому компоненту реакционной смеси.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dM}{dt} = -M \left(\sum_{i=0}^{\infty} P_i^1 (k_p^1 + k_m^1) + \sum_{i=0}^{\infty} P_i^2 (k_p^2 + k_m^2) \right), \\
\frac{dA}{dt} = -A \left(k_a^1 \sum_{i=0}^{\infty} P_i^1 + k_a^2 \sum_{i=0}^{\infty} P_i^2 \right), \\
\frac{dP_1^1}{dt} = -k_p^1 M P_1^1 + (k_m^1 M + k_a^1 A) \sum_{i=2}^{\infty} P_i^1 - k_d^1 P_1^1 + k_c^{21} P_1^2 - k_c^{12} P_1^1, \\
\frac{dP_1^2}{dt} = -k_p^2 M P_1^2 + (k_m^2 M + k_a^2 A) \sum_{i=2}^{\infty} P_i^2 - k_d^2 P_1^2 + k_c^{12} P_1^1 - k_c^{21} P_1^2, \\
\frac{dQ_1^1}{dt} = k_m^1 M P_1^1 + k_a^1 A P_1^1 + k_d^1 P_1^1, \\
\frac{dQ_1^2}{dt} = k_m^2 M P_1^2 + k_a^2 A P_1^2 + k_d^2 P_1^2, \\
\frac{dP_i^1}{dt} = k_p^1 M (P_{i-1}^1 - P_i^1) - k_m^1 M P_i^1 - k_a^1 A P_i^1 - k_d^1 P_i^1 - k_c^{12} P_i^1 + k_c^{21} P_i^2, \\
\frac{dP_i^2}{dt} = k_p^2 M (P_{i-1}^2 - P_i^2) - k_m^2 M P_i^2 - k_a^2 A P_i^2 - k_d^2 P_i^2 + k_c^{12} P_i^1 - k_c^{21} P_i^2, \\
\frac{dQ_i^1}{dt} = k_m^1 M P_i^1 + k_a^1 A P_i^1 + k_d^1 P_i^1, \\
\frac{dQ_i^2}{dt} = k_m^2 M P_i^2 + k_a^2 A P_i^2 + k_d^2 P_i^2.
\end{array} \right. \quad (4.25)$$

Для сведения полученной системы дифференциальных уравнений достаточно высокой размерности (порядка $10^5 - 10^6$) к конечному виду достаточно применения статистического метода моментов.

В частности, для случая наличия в системе двух типов активных центров введем статистические моменты для активных и неактивных цепей:

$$\begin{aligned}
\mu_j^1 &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i^1, & \eta_j^1 &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i^1, \\
\mu_j^2 &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i^2, & \eta_j^2 &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i^2.
\end{aligned} \quad (4.26)$$

Применяя метод моментов, система (4.25) сведется к конечному виду:

$$\left. \begin{aligned}
\frac{dM}{dt} &= -MP_1^1 (k_p^1 + k_m^1) - MP_1^2 (k_p^2 + k_m^2) - M \mu_0^1 (k_p^1 + k_m^1) - M \mu_0^2 (k_p^2 + k_m^2), \\
\frac{dA}{dt} &= -k_a^1 AP_1^1 - k_a^2 AP_1^2 - k_a^1 A \mu_0^1 - k_a^2 A \mu_0^2, \\
\frac{dP_1^1}{dt} &= -k_p^1 MP_1^1 + \mu_0^1 (k_m^1 M + k_a^1 A) - k_d^1 P_1^1 - k_c^{12} P_1^1 + k_c^{21} P_1^2, \\
\frac{dP_1^2}{dt} &= -k_p^2 MP_1^2 + \mu_0^2 (k_m^2 M + k_a^2 A) - k_d^2 P_1^2 + k_c^{12} P_1^1 - k_c^{21} P_1^2, \\
\frac{dQ_1^1}{dt} &= k_m^1 MP_1^1 + k_a^1 AP_1^1 + k_d^1 P_1^1, \\
\frac{dQ_1^2}{dt} &= k_m^2 MP_1^2 + k_a^2 AP_1^2 + k_d^2 P_1^2, \\
\frac{d\mu_0^1}{dt} &= k_p^1 MP_1^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_0^1 + k_c^{21} \mu_0^2, \\
\frac{d\mu_0^2}{dt} &= k_p^2 MP_1^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_0^2 + k_c^{12} \mu_0^1, \\
\frac{d\eta_0^1}{dt} &= (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_0^1, \\
\frac{d\eta_0^2}{dt} &= (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_0^2, \\
\frac{d\mu_1^1}{dt} &= 2k_p^1 MP_1^1 + k_p^1 M \mu_0^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_1^1 + k_c^{21} \mu_1^2, \\
\frac{d\mu_1^2}{dt} &= 2k_p^2 MP_1^2 + k_p^2 M \mu_0^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_1^2 + k_c^{12} \mu_1^1, \\
\frac{d\eta_1^1}{dt} &= (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_1^1, \\
\frac{d\eta_1^2}{dt} &= (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_1^2, \\
\frac{d\mu_2^1}{dt} &= 4k_p^1 MP_1^1 + k_p^1 M \mu_0^1 + 2k_p^1 M \mu_1^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_2^1 + k_c^{21} \mu_2^2, \\
\frac{d\mu_2^2}{dt} &= 4k_p^2 MP_1^2 + k_p^2 M \mu_0^2 + 2k_p^2 M \mu_1^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_2^2 + k_c^{12} \mu_2^1, \\
\frac{d\eta_2^1}{dt} &= (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_2^1, \\
\frac{d\eta_2^2}{dt} &= (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_2^2,
\end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mu_3^1}{dt} = 8k_p^1 MP_1^1 + 3k_p^1 M(\mu_2^1 + \mu_1^1) + k_p^1 M \mu_0^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_3^1 + k_c^{21} \mu_3^2, \\ \frac{d\mu_3^2}{dt} = 8k_p^2 MP_1^2 + 3k_p^2 M(\mu_2^2 + \mu_1^2) + k_p^2 M \mu_0^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_3^2 + k_c^{12} \mu_3^1, \\ \frac{d\eta_3^1}{dt} = (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_3^1, \\ \frac{d\eta_3^2}{dt} = (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_3^2. \end{array} \right.$$

Начальные условия для системы (4.27) примут вид:

$$\begin{aligned} M(0) &= M_0, A(0) = A_0, \\ P_1^j(0) &= P_0^j, Q(0) = 0, \\ \mu_i^1(0) &= \mu_i^2(0) = \eta_i^1(0) = \eta_i^2(0) = 0, i = 0 \dots 3. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Построение математической модели для непрерывного режима.

Ранее для процесса синтеза полимеров в масштабе непрерывного производства было получено рекуррентное соотношение, позволяющее модифицировать исходную математическую модель, описывающую периодический процесс:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (4.29)$$

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

Используем соотношение (4.29) для описания процесса получения 1,4-цис-полиизопрена и нахождения характеристик продукта в пусковом режиме непрерывного производства.

Система дифференциальных уравнений (4.27)-(4.28) в этом случае примет более расширенный вид:

$$\left. \begin{aligned}
\frac{dM^{(k)}}{dt} &= \frac{M^{(k-1)} - M^{(k)}}{\theta^{(k)}} - M^{(k)} P_1^{1(k)} (k_p^1 + k_m^1) - M^{(k)} P_1^{2(k)} (k_p^2 + k_m^2) - \\
&\quad - M^{(k)} \mu_0^{1(k)} (k_p^1 + k_m^1) - M^{(k)} \mu_0^{2(k)} (k_p^2 + k_m^2), \\
\frac{dA^{(k)}}{dt} &= \frac{A^{(k-1)} - A^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_a^1 A^{(k)} P_1^{1(k)} - k_a^2 A^{(k)} P_1^{2(k)} - k_a^1 A^{(k)} \mu_0^{1(k)} - k_a^2 A^{(k)} \mu_0^{2(k)}, \\
\frac{dP_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{P_1^{1(k-1)} - P_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} - k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + \mu_0^{1(k)} (k_m^1 M + k_a^1 A^{(k)}) - k_d^1 P_1^{1(k)} - k_c^{12} P_1^{1(k)} + k_c^{21} P_1^{2(k)}, \\
\frac{dP_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{P_1^{2(k-1)} - P_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} - k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + \mu_0^{2(k)} (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)}) - k_d^2 P_1^{2(k)} + k_c^{12} P_1^{1(k)} - k_c^{21} P_1^{2(k)}, \\
\frac{dQ_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{Q_1^{1(k-1)} - Q_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + k_m^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_a^1 A^{(k)} P_1^{1(k)} + k_d^1 P_1^{1(k)}, \\
\frac{dQ_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{Q_1^{2(k-1)} - Q_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + k_m^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + k_a^2 A^{(k)} P_1^{2(k)} + k_d^2 P_1^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_0^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_0^{1(k-1)} - \mu_0^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} - (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_0^{1(k)} + k_c^{21} \mu_0^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_0^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_0^{2(k-1)} - \mu_0^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} - (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_0^{2(k)} + k_c^{12} \mu_0^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_0^{1(k)}}{dt} &= \frac{\eta_0^{1(k-1)} - \eta_0^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1) \mu_0^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_0^{2(k)}}{dt} &= \frac{\eta_0^{2(k-1)} - \eta_0^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2) \mu_0^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_1^{1(k-1)} - \mu_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + 2k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_p^1 M^{(k)} \mu_0^{1(k)} - \\
&\quad - (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_1^{1(k)} + k_c^{21} \mu_1^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_1^{2(k-1)} - \mu_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + 2k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + k_p^2 M^{(k)} \mu_0^{2(k)} - \\
&\quad - (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_1^{2(k)} + k_c^{12} \mu_1^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{\eta_1^{1(k-1)} - \eta_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1) \mu_1^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{\eta_1^{2(k-1)} - \eta_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2) \mu_1^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_2^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{1(k-1)} - \mu_2^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_p^1 M^{(k)} \mu_0^{1(k)} + 2k_p^1 M^{(k)} \mu_1^{1(k)} - \\
&\quad - (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_2^{1(k)} + k_c^{21} \mu_2^{2(k)},
\end{aligned} \right\} \tag{4.30}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\mu_2^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{2(k-1)} - \mu_2^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + k_p^2 M^{(k)} \mu_0^{2(k)} + 2k_p^2 M^{(k)} \mu_1^{2(k)} - \\ &\quad - \left(k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21} \right) \mu_2^{1(k)} + k_c^{12} \mu_2^{2(k)}, \\ \frac{d\mu_2^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{1(k-1)} - \mu_2^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_p^1 M^{(k)} \mu_0^{1(k)} + 2k_p^1 M^{(k)} \mu_1^{1(k)} - \\ &\quad - \left(k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12} \right) \mu_2^{1(k)} + k_c^{21} \mu_2^{2(k)}, \\ \frac{d\mu_2^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{2(k-1)} - \mu_2^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + k_p^2 M^{(k)} \mu_0^{2(k)} + 2k_p^2 M^{(k)} \mu_1^{2(k)} - \\ &\quad - \left(k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21} \right) \mu_2^{1(k)} + k_c^{12} \mu_2^{2(k)}, \\ \frac{d\eta_2^{1(k)}}{dt} &= \frac{\eta_2^{1(k-1)} - \eta_2^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + \left(k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 \right) \mu_2^{1(k)}, \\ \frac{d\eta_2^{2(k)}}{dt} &= \frac{\eta_2^{2(k-1)} - \eta_2^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + \left(k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 \right) \mu_2^2. \end{aligned} \right.$$

Начальные условия для системы (4.30) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} M^{(0)}(0) &= M_0^{(0)}, A_s^{(0)}(0) = A_0^{(0)}, \\ P_1^{(0)}(0) &= P_0^{(0)}, Q^{(0)}(0) = 0, \\ \mu_i^{j(0)}(0) &= \eta_i^{j(0)}(0) = 0, i = 0..3, j = 0..2, s = 1..2. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Проведение вычислительного эксперимента.

Параметры организации вычислительного эксперимента определены из условий действующего промышленного производства.

Технологические условия процесса:

- длина каскада – 2 реактора идеального перемешивания;
- время пребывания в реакторе – 30 минут;
- объем реактора – 16.6 м³;
- температура основного раствора изопрена в изопентане -5⁰С;
- массовый расход – 19 т/час;
- нагрузка по мономерам – 5.4 т/ч.

Концентрация реагентов:

- состав катализатора $TiCl_4/Al(i - C_4H_9)_3$ /пиперилен/ДФО = 1/1/0.2/0.15 моль;
- концентрация изопрена в изопентане – 15% мас.;
- расход катализатора – 1 моль $TiCl_4$ /980 моль изопрена;

- подача регулятора – отсутствует.

На основании приведенных условий эксперимента были рассчитаны молярные концентрации реагентов и объем статистического ансамбля макромолекул для проведения расчетов, представленные в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Состав реакционной смеси для организации вычислений

Основной реагент	Молярная концентрация, моль/л	Количество молекул, шт.
АЦ 1 типа	0.0014 (8 %)	150
АЦ 2 типа	0.0014 (92 %)	$1.7 \cdot 10^3$
изопрен	1.39	$8.4 \cdot 10^7$
ТИБА	0.0014	$8.4 \cdot 10^4$

Значения кинетических параметров [193], используемых в организации вычислений, представлены в табл.4.4.

Таблица 4.4. Кинетические параметры полимеризации изопрена на $TiCl_4$ -ТИБА-ПП-ДФО

	1 тип АЦ	2 тип АЦ
k_p , [л/(моль · мин)]	1200	2230
k_a , [л/(моль · мин)]	5	5
k_m , [л/(моль · мин)]	1.35	0.34
k_c , [1/мин]	0	0
k_d , [1/мин]	0.01	0.026

Для численного решения полученной системы дифференциальных уравнений (4.30)-(4.31), представляющей собой математическое описание исследуемого процесса, применялся метод Адамса-Башфорта в программном исполнении [294].

Многokратное проведение вычислительных экспериментов позволяет проводить эмпирическое исследование и прогнозировать основные физико-химические свойства продукта. На рис.4.15-4.18 представлены расчетные зависимости конверсии, усредненных молекулярных характеристик и полидисперсности от времени (в разрезе каждого полимеризатора).

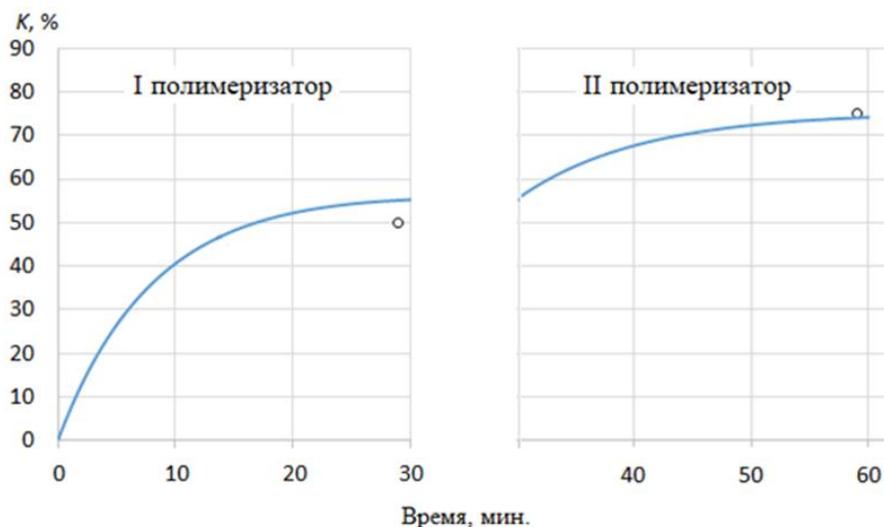


Рис. 4.15. Изменение конверсии от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

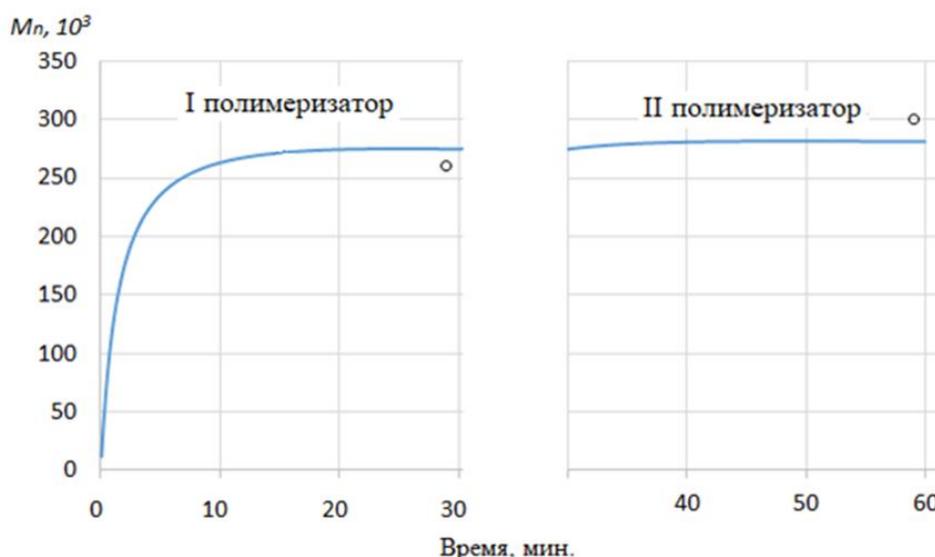


Рис. 4.16. Изменение среднечисленной молекулярной массы от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

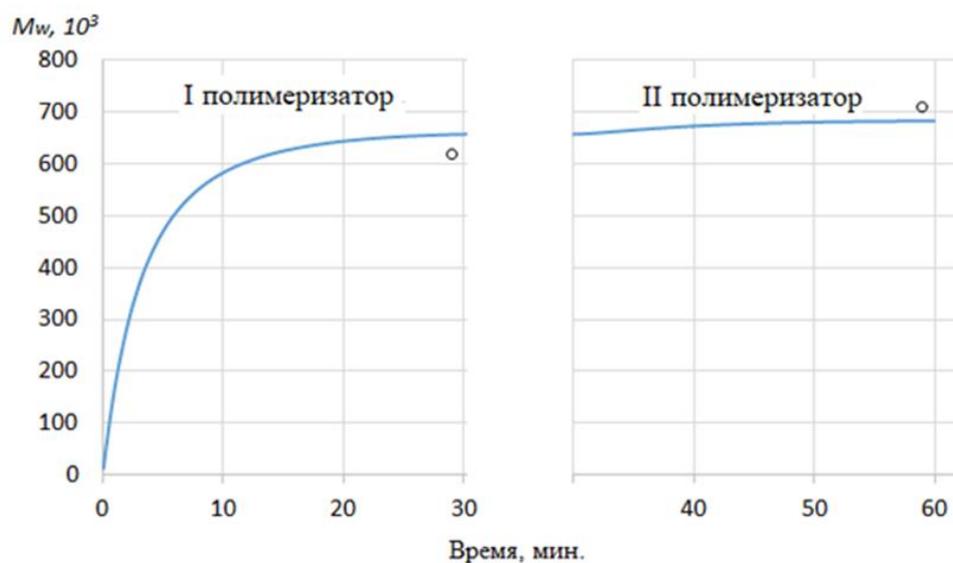


Рис. 4.17. Изменение среднемассовой молекулярной массы от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

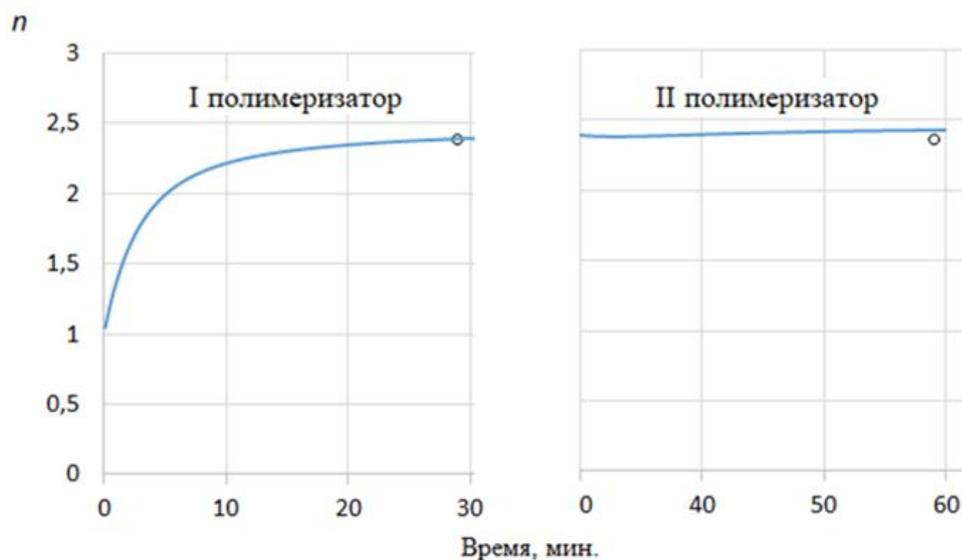


Рис. 4.18. Изменение полидисперсности от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

Анализ рис.4.15-4.18 показывает, что найденные расчетные зависимости конверсии и усредненных молекулярных характеристик достаточно хорошо согласуются с результатами проведенного эксперимента, а максимальное отклонение расчетных результатов от экспериментальных данных не превышает 10%.

Аналогичный комплекс свойств получаемого продукта был рассчитан в ходе вычислительного эксперимента в рамках реализации статистического подхода к решению задач. Кроме того, в ходе имитации роста образуемых макромолекул и их фракционирования для заданного статистического ансамбля было построено молекулярно-массовое распределение полимера (рис.4.19), полученное в результате суперпозиций распределений, характерных для каждого активного центра. Анализ рис.4.19 показал, что среднее отклонение от экспериментальных точек не превышает 14%. Присутствующие колебания и шумы объясняются величиной взятого ансамбля макромолекул. Кроме того, в рамках реализации данной методологии можно оценить кривые ММР для каждого типа активного центра (рис.4.20) и оценить вклад каждого из них в суммарное ММР образуемого продукта.

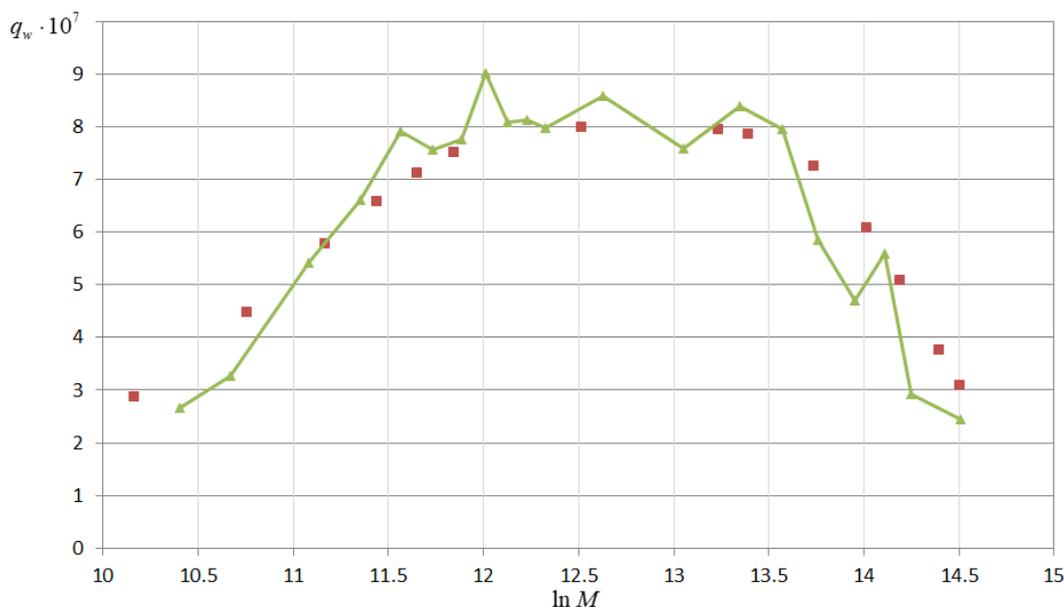


Рис. 4.19. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена (линия – результаты статистического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

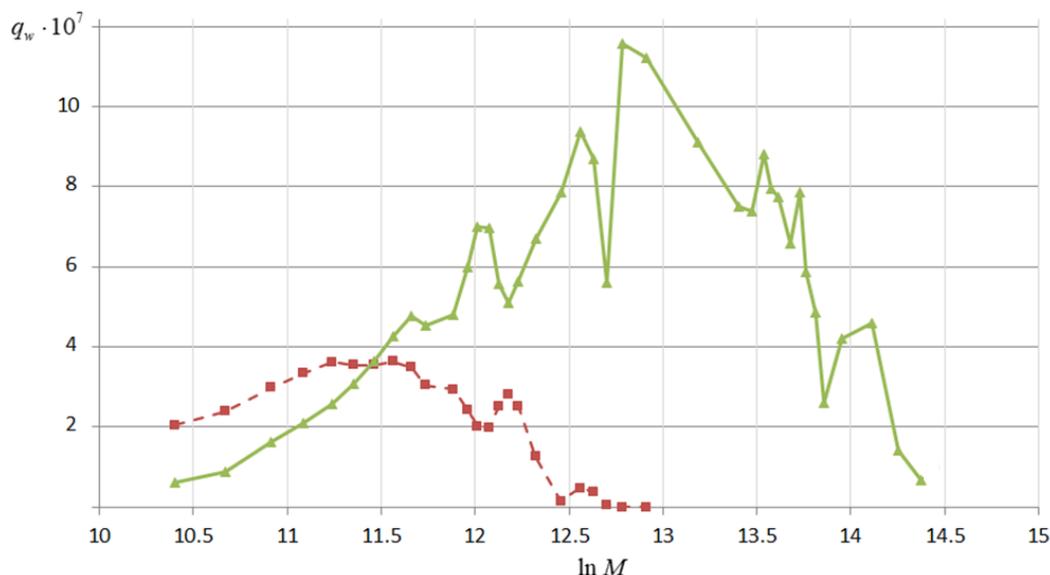


Рис. 4.20. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена, соответствующее активным центрам 1 типа (пунктир) и 2 типа (линия).

4.3.3 Исследование непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем

Схема организации непрерывного производства 1,4-цис-полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе неодима аналогична ранее приведенным в 4.4.2 условиям для титансодержащего катализатора за исключением того, что полимеризация изопрена проводится в каскаде из трех последовательно соединенных объемных реакторов, а расход неодимового катализатора составляет 1 моль $NdCl_3$ на 10^4 моль изопрена. Неодимовый каталитический комплекс формируют при минус 10^0C путем сочетания толуольного раствора $Al(i-C_4H_9)_3$ с пипериленом и спиртовым комплексом хлорида неодима. Каталитический комплекс на стадии приготовления также подвергается гидродинамическому воздействию с использованием трубчатого турбулентного аппарата, который способствует формированию моноцентровой каталитической системы. В рамках данного вычислительного эксперимента проведем оценку гидродинамического влияния, формируемого в условиях непрерывного производства, на молекулярную массу получаемого продукта.

Ранее уже был рассмотрен данный процесс в периодическом режиме ведения. При описании кинетической схемы учитывался характер

моноцентровости катализатора и возможные передачи полимерной цепи как на молекулы ТИБА, так и на ДИБАГ. Для ранее составленной системы дифференциальных уравнений, описывающей периодический процесс полимеризации на неодимовой каталитической системе, будем использовать рекуррентное соотношение

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (4.33)$$

позволяющее расширить кинетический модуль моделирования процесса. С учетом (4.33) исходная система дифференциальных уравнений примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM^{(k)}}{dt} = \frac{M^{(k-1)} - M^{(k)}}{\theta^{(k)}} - M^{(k)} P_1^{(k)} (k_p + k_m) - M^{(k)} \mu_0^{(k)} (k_p + k_m), \\ \frac{dA_{TIBA}^{(k)}}{dt} = \frac{A_{TIBA}^{(k-1)} - A_{TIBA}^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_{at} A_{TIBA}^{(k)} P_1^{(k)} - k_{at} A_{TIBA}^{(k)} \mu_0^{(k)}, \\ \frac{dA_{DIBAH}^{(k)}}{dt} = \frac{A_{DIBAH}^{(k-1)} - A_{DIBAH}^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} P_1^{(k)} - k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} \mu_0^{(k)}, \\ \frac{dP_1^{(k)}}{dt} = \frac{P_1^{(k-1)} - P_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_p M^{(k)} P_1^{(k)} + (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)}) \mu_0^{(k)}, \\ \frac{dQ_1^{(k)}}{dt} = \frac{Q_1^{(k-1)} - Q_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} + k_m M^{(k)} P_1^{(k)} + (k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)}) P_1^{(k)}, \\ \frac{d\mu_0^{(k)}}{dt} = \frac{\mu_0^{(k-1)} - \mu_0^{(k)}}{\theta^{(k)}} + k_p M^{(k)} P_1^{(k)} - (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} + k_d) \mu_0^{(k)}, \\ \frac{d\eta_0^{(k)}}{dt} = \frac{\eta_0^{(k-1)} - \eta_0^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} + k_d) \mu_0^{(k)}, \\ \frac{d\mu_1^{(k)}}{dt} = \frac{\mu_1^{(k-1)} - \mu_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} + 2k_p M^{(k)} P_1^{(k)} + k_p M^{(k)} \mu_0^{(k)} - \\ - (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} + k_d) \mu_1^{(k)}, \\ \frac{d\eta_1^{(k)}}{dt} = \frac{\eta_1^{(k-1)} - \eta_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} + k_d) \mu_1^{(k)}, \\ \frac{d\mu_2^{(k)}}{dt} = \frac{\mu_2^{(k-1)} - \mu_2^{(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p M^{(k)} P_1^{(k)} + k_p M^{(k)} \mu_0^{(k)} + 2k_p M^{(k)} \mu_1^{(k)} - \\ - (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} + k_d) \mu_2^{(k)}, \\ \frac{d\eta_2^{(k)}}{dt} = \frac{\eta_2^{(k-1)} - \eta_2^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M^{(k)} + k_{at} A_{TIBA}^{(k)} + k_{ad} A_{DIBAH}^{(k)} + k_d) \mu_2^{(k)}. \end{array} \right. \quad (4.34)$$

Начальные условия для системы (4.34) примут вид:

$$\begin{aligned}M^{(0)}(0) &= M_0^{(0)}, A_{TIBA}^{(0)}(0) = A_{DIBAH}^{(0)}(0) = A_0^{(0)}, \\P_1^{(0)}(0) &= P_0^{(0)}, Q^{(0)}(0) = 0, \\ \mu_i^{(0)}(0) &= \eta_i^{(0)}(0) = 0, i = 0..2.\end{aligned}\tag{4.35}$$

Численное решение составленной системы дифференциальных уравнений (4.34)-(4.35) позволяет прогнозировать молекулярные характеристики продукта полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе неодима в пусковом режиме непрерывного производства.

Проведение вычислительного эксперимента.

Параметры организации вычислительного эксперимента определены из условий действующего промышленного производства.

Технологические условия процесса:

- длина каскада – 3 реактора идеального перемешивания;
- время пребывания в реакторе – 28 минут;
- объем реактора – 16.6 м³;
- температура основного раствора изопрена в изопентане 0⁰С;
- массовый расход – 20 т/час;
- нагрузка по мономерам – 4.2 т/ч.

Концентрация реагентов:

- состав катализатора $NdCl_3/Al(i-C_4H_9)_3$ /пиперилен = 1/12/2 моль;
- концентрация изопрена в изопентане – 15% мас.;
- расход катализатора – 1 моль $NdCl_3/10^4$ моль изопрена;
- подача регулятора – диизобутилалюминийгидрид 0.04 кг на 1 т.

мономера.

Исходя из приведенных условий, были рассчитаны мольные концентрации основных реагентов:

изопрен – 1.39 моль/л;

диизобутилалюминийгидрид – $1.77 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

триизобутилалюминий – $1.68 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

активные центры – $1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для проведения расчетов использовались следующие значения кинетических параметров: $k_p=48$ л/(моль·мин), $k_{ad}=8.16$ л/(моль·мин), $k_{at}=0.96$ л/(моль·мин), $k_m=0.0048$ л/(моль·мин), $k_d=\text{мин}^{-1}$. Концентрация активных центров – 5% от закладываемого количества катализатора.

С использованием реализованных алгоритмов численного метода Адамса-Мултона и разработанных библиотек в составе информационной системы были рассчитаны зависимости конверсии и усредненных молекулярных характеристик от времени (рис.4.21-4.24) в разрезе каждого полимеризатора.

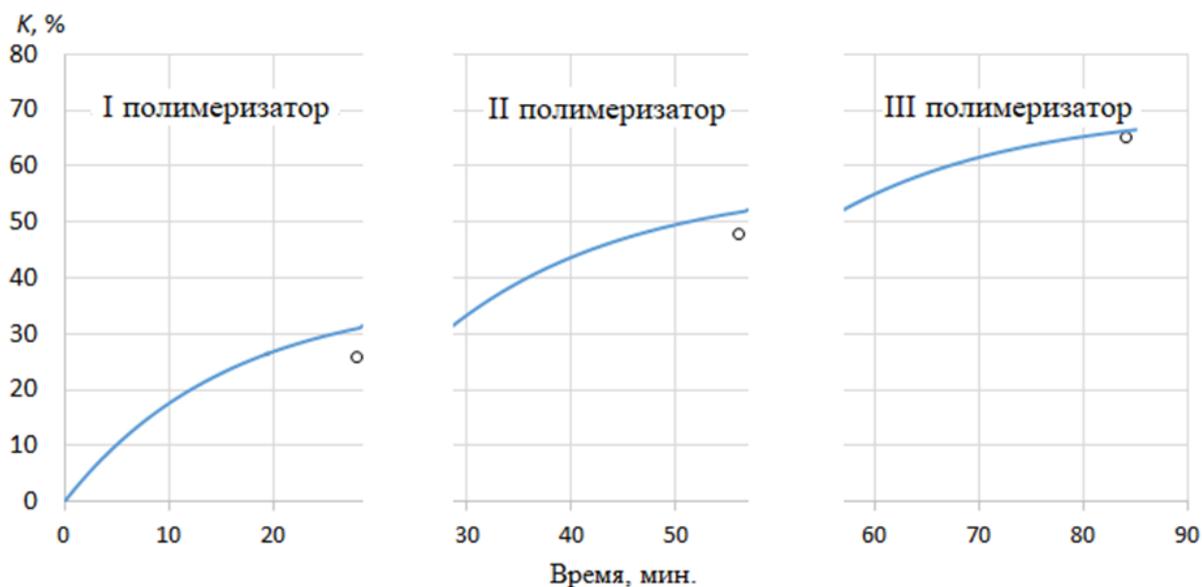


Рис. 4.21. Изменение конверсии от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

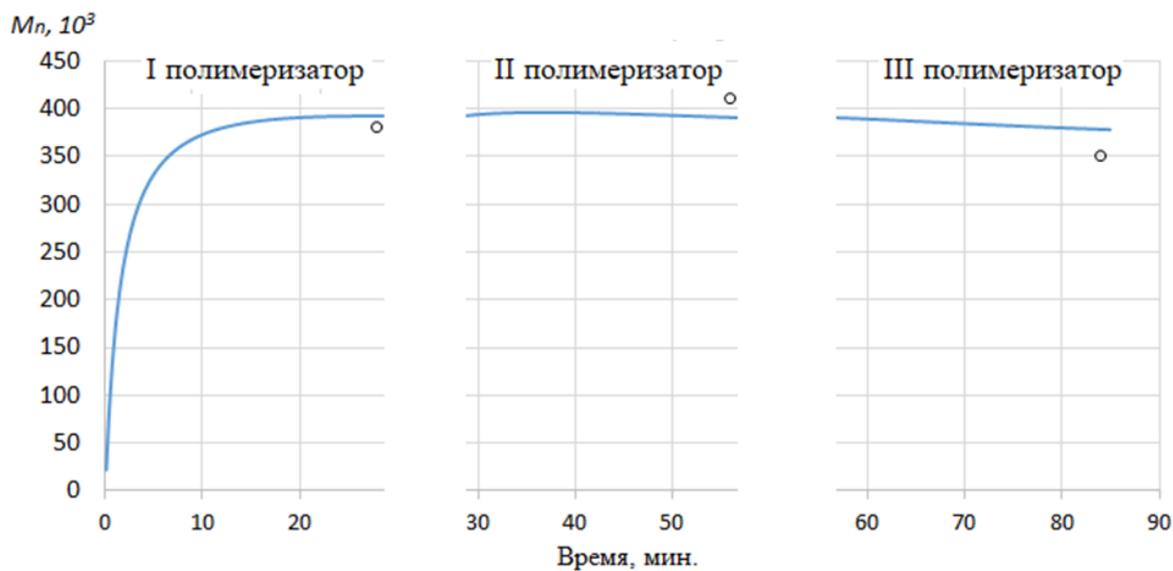


Рис. 4.22. Изменение среднечисленной молекулярной массы от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

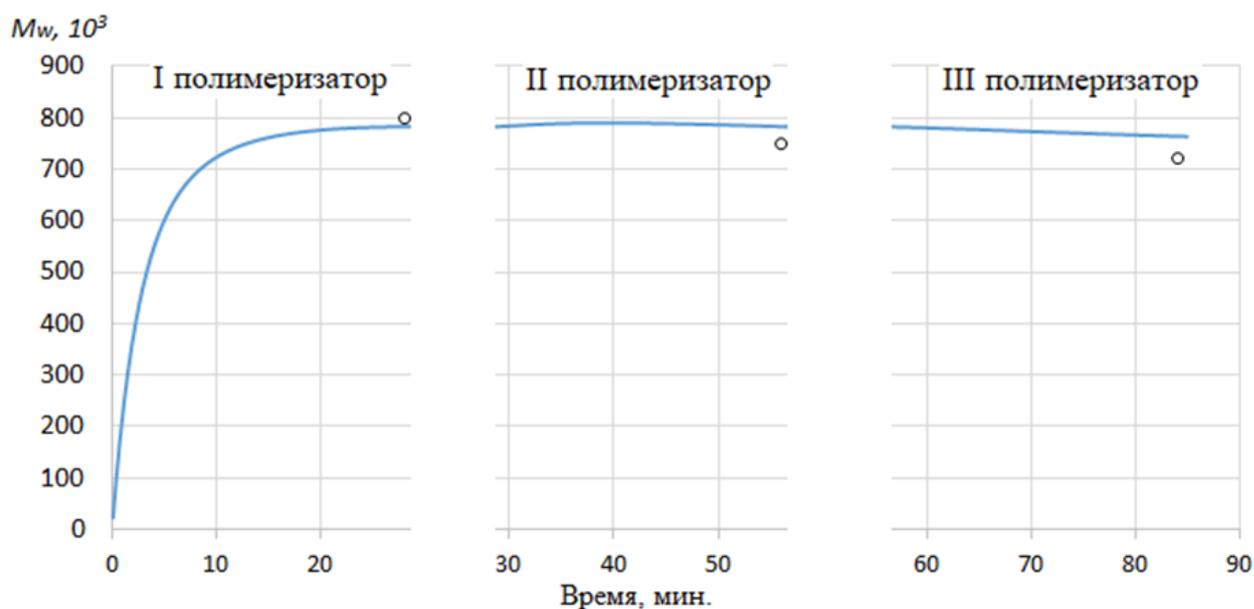


Рис. 4.23. Изменение среднемассовой молекулярной массы от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

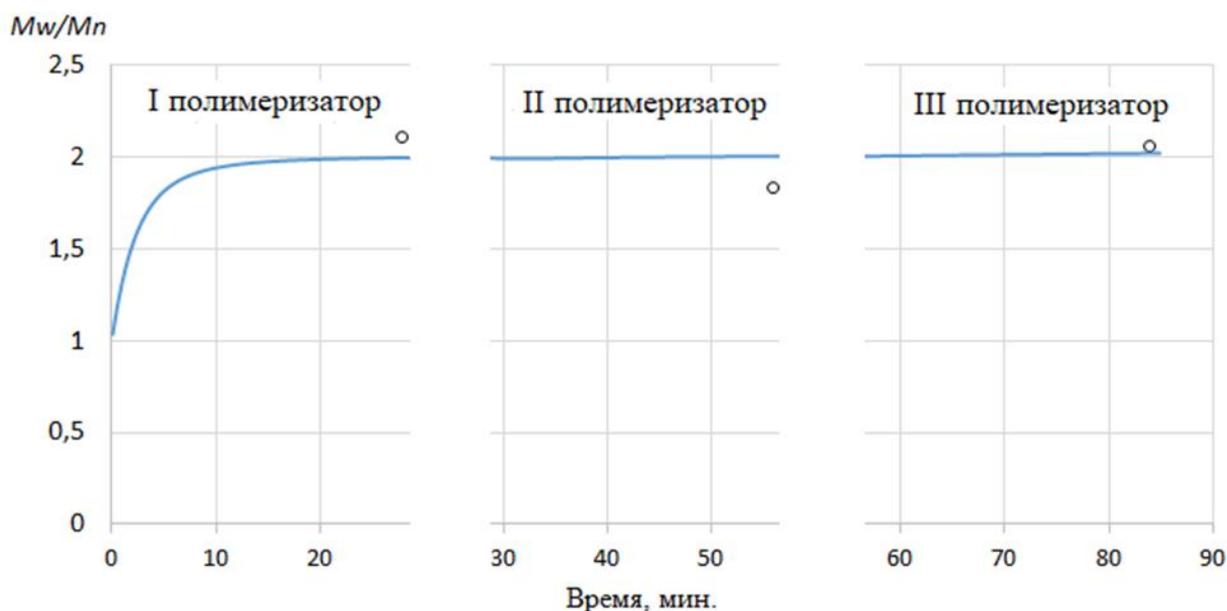


Рис. 4.24. Изменение полидисперсности от времени для каждого полимеризатора (линия – результаты кинетического подхода, точки – результаты лабораторного эксперимента)

Анализ рис.4.21-4.24 показывает, что найденные расчетные зависимости конверсии и усредненных молекулярных характеристик достаточно хорошо согласуются с результатами проведенного эксперимента, а максимальное отклонение расчетных результатов от экспериментальных данных не превышает 16.1%.

Оценка гидродинамического влияния на молекулярные характеристики.

Большой интерес представляет оценка макрокинетических закономерностей, учитывающих влияние гидродинамического режима в зоне реакции в условиях непрерывного промышленного производства. В тех ситуациях, когда традиционные способы воздействия уже не могут оказывать необходимое влияние на молекулярные параметры получаемого продукта, внедрение иного технологического режима ведения непрерывного производства и подбор его оптимальных условий могут позволить получить продукт с заданными потребительскими свойствами. В связи с этим, актуальным вопросом является исследование физико-химических

закономерностей полимеризации изопрена для различных технологических режимов непрерывного производства и оценка влияния гидродинамического режима на молекулярно-массовое распределение получаемого продукта [100,108].

Для оценки гидродинамического влияния на молекулярные характеристики получаемого продукта для различного числа реакторов каскада проведем серию вычислительных экспериментов, ориентированных на идентификацию статических режимов непрерывного производства. Примем следующие допущения:

- число используемых реакторов в каскаде не более 9 (большее количество невозможно в силу технологического исполнения промышленного производства);
- температурные изменения находятся в узком диапазоне, что позволяет не учитывать ее влияние на кинетические параметры процесса;
- допустимая конверсия на выходе из первого реактора не превышает 50%, поскольку большее значение конверсии приводит к значительному тепловыделению и, как следствие, изменению кинетических параметров реакций;
- процесс полимеризации проводится до конверсии 75%;
- время нахождения реакционной смеси в каждом реакторе является постоянным.

В рамках реализации серии вычислительных экспериментов варьировалось различное число реакторов каскада и оценивалось влияние длины каскада на среднечисленную и среднемассовую молекулярную массу. Для численного решения формируемой системы нелинейных уравнений многократно использовался метод Левенберга-Марквардта [288] в программном исполнении. Результаты проведенных расчетов, определяющих изменение значений усредненных молекулярных масс в последнем реакторе в зависимости от количества используемых реакторов каскада (от 2 до 9),

представлены на рис.4.25. В соответствии с параметрами вычислений стандартная ошибка при их расчете не превосходит значения 0.54.

С целью достижения необходимого значения конверсии 75% время пребывания в реакторе в зависимости от длины каскада будет разным и определяется общей скоростью процесса полимеризации. В частности, в случае использования лишь двух реакторов каскада для достижения конверсии 75% требуется нахождение реакционной смеси в каждом из них не менее 49 минут модельного времени. В случае использования 9 реакторов каскада потребуется нахождение реакционной смеси в каждом реакторе 8.2 минуты модельного времени (табл.4.5).

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении длины каскада реакторов отмечается устойчивый рост среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы при сохранении ширины молекулярно-массового распределения образуемого продукта. В частности, значение среднечисленной молекулярной массы M_n продукта растет со значения 317×10^3 (2 реактора каскада) до 355×10^3 (9 реакторов). Значение среднемассовой молекулярной массы M_n продукта также растет со значения 647×10^3 (2 реактора каскада) до 728×10^3 (9 реакторов).

Таблица 4.5. Время пребывания в реакторе полимеризации 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

Чтобы оценить полную картину по изменению молекулярных характеристик продукта в рамках возникающего гидродинамического влияния, на рис.4.26 представлена расчетная зависимость полидисперсности продукта, выражающей изменение ширины молекулярно-массового распределения. Анализ рисунка показал, что несмотря на устойчивый рост

усредненных молекулярных характеристик с увеличением длины каскада, полидисперсность получаемого продукта не претерпевает каких-либо значимых изменений и сохраняет значение в интервале [2;2.1].

Проявляющаяся тенденция в поведении усредненных молекулярных масс позволяет утверждать, что в случае рассмотрения гораздо большей длины каскада значения усредненных молекулярных масс M_n и M_w будут стремиться к значениям, характерным для условий периодического процесса ($M_n=365\times 10^3$, $M_w=748\times 10^3$).

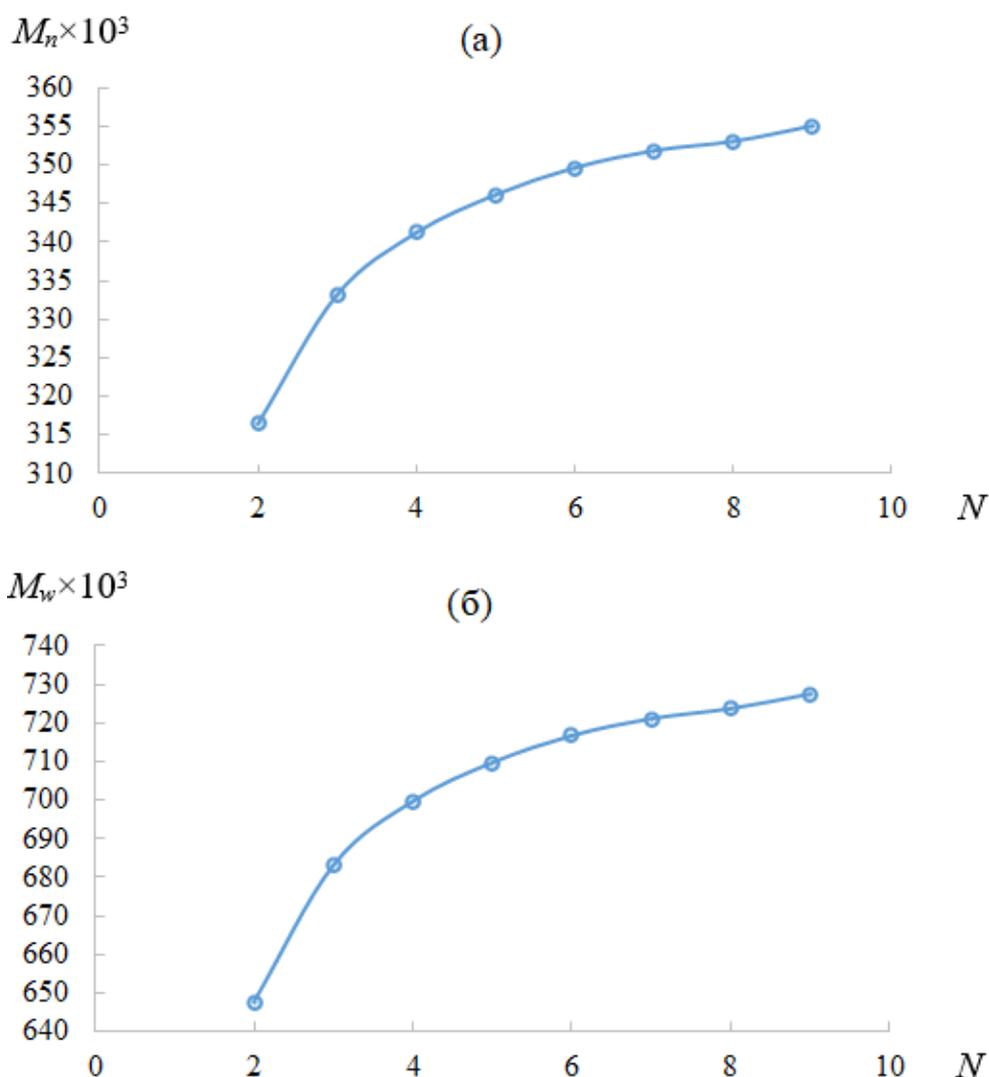


Рис. 4.25. Зависимость значений: (а) – среднечисленной молекулярной массы; (б) – среднемассовой молекулярной массы полиизопрена от N – числа используемых реакторов каскада для конверсии 75%

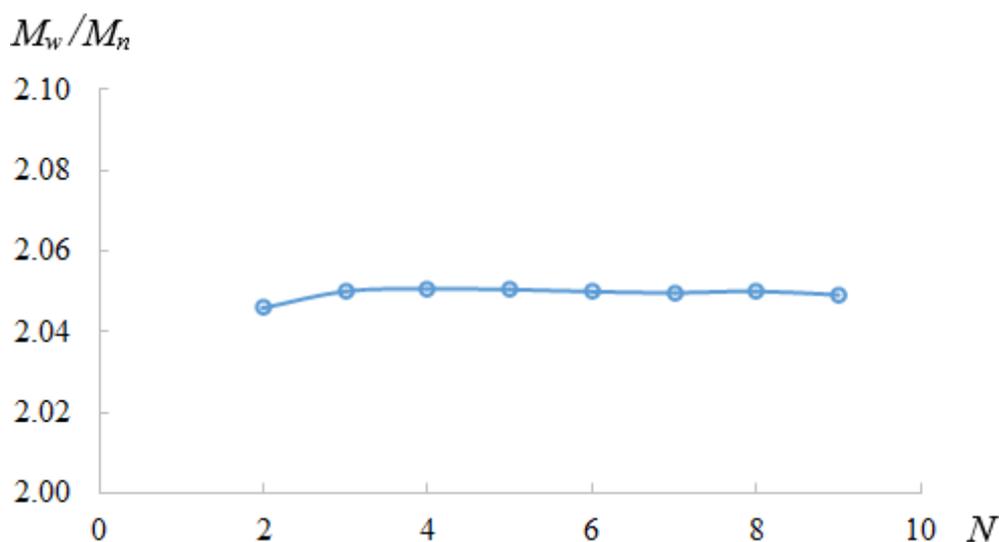


Рис. 4.26. Зависимость значений полидисперсности от N – числа используемых реакторов каскада для конверсии 75%

Данный характер изменения параметров можно использовать для получения продукта с большей молекулярной массой и сохранением значения ширины молекулярно-массового распределения. Полученные зависимости демонстрируют значительное влияние гидродинамических характеристик на молекулярно-массовое распределение полимерного продукта. Нелинейный характер изменения позволяет выделить гидродинамическое воздействие, оказываемое условиями непрерывного производства, в ряд факторов управления промышленными процессами полимеризации в условиях, когда иные возможности регулирования процесса ограничены, что определяет возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемого продукта при постоянном технологическом режиме работы реакторов путем изменения длины каскада.

4.4 Выводы по главе 4

С целью повышения масштабности проекта и возможности описывать процессы в режиме непрерывного производства, разработанная методология исследования сложных процессов была расширена и дополнена возможностью учета распределения макромолекул по времени пребывания в каждом из моделируемых реакторов каскада. В модернизированном виде

методология позволяет проводить исследование процессов в масштабе крупнотоннажного производства и определяет огромную практическую значимость проекта, поскольку заложенные в системе инструменты распараллеливания вычислений позволяют не просто проводить эмпирическую оценку продукта, а также решать задачи подбора оптимальных условий синтеза рассмотренных крупнотоннажных полимеров в зависимости от требований к скоростям процессов и молекулярным характеристикам.

Огромный интерес вызывает оценка зависимости молекулярных характеристик образуемого продукта не только от параметров исходной реакционной смеси, но и от технологических особенностей организации непрерывного производства. В соответствии с методологией ведения расчетов итоговое распределение такого продукта формируется в результате суперпозиции распределений, образующихся в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий, которые, в свою очередь, определяют среднюю длину и состав цепей. Данный подход позволяет получить кривые ММР, а также размер-состав и композиционного распределения продуктов непрерывного производства.

В частности, для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом оценивалось влияние технологии подачи регулирующих примесей путем сравнения формируемого ММР образуемого продукта для условий 2-х и 3-х точечного регулирования молекулярной массы. Анализ полученных кривых показал, что добавление третьей точки подачи регулятора способствует снижению среднемассовой молекулярной массы сополимера, при этом распределение характеризуется увеличением доли низкомолекулярных фракций и уменьшением доли высокомолекулярных фракций полимера.

Апробация данной методологии для продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора с мольным составом $\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3/\text{пиперилен} = 1/12/2$ показала, что с увеличением числа реакторов отмечается 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 регулирования процессом ограничены, что определяет возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемого продукта при постоянном технологическом режиме работы реакторов путем изменения длины каскада.

ГЛАВА 5. ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Все разработанные авторские подходы, методы и алгоритмы, представлены в составе масштабной информационной системы, которая предназначена для организации и выполнения облачных вычислений [106,133], направленных на комплексное исследование сложных физико-химических процессов, представляющих собой механизм параллельных и последовательных элементарных реакций с участием активных частиц.

Разработка единой системы организации облачных вычислений включает в себя как инструменты распараллеливания уже разработанных алгоритмов, так и инструменты интеграции новых расчетных библиотек и инновационных решений сторонних разработчиков. В дальнейшем это способствует формированию единой базы лабораторных/вычислительных экспериментов, позволяющей ставить и решать перспективные задачи применения нейросетевых технологий. Кроме того, унифицированный подход в организации постановки задачи и определения всех исходных условий избавляет от рутинной необходимости математического описания процесса, поскольку все возможные вариации его ведения уже заложены в системе, что позволяет использовать разработанный сетевой инструментарий как специалистам в области моделирования, так и студентам высших курсов обучения в рамках организации численного исследования.

Более того, система организации многопользовательского режима для ведения расчетов позволяет использовать все возможности высокопроизводительного кластера с нескольких рабочих мест в режиме полноценной загрузки 24 часа в сутки 7 дней в неделю [150].

С точки зрения сетевой архитектуры данная информационная система представляет собой планировщик задач для использования удаленных сетевых ресурсов с целью предоставления его производительных мощностей для

исследования сложных процессов с использованием программных модулей и алгоритмов, основная масса которых представлена в данном диссертационном исследовании. С целью осуществления комплексного исследования процессов промышленного синтеза полимеров в работе сформирован методологический подход, на основании которого выстраивалась вся логика предлагаемого программного комплекса.

5.1 Функциональное назначение и область применения информационной системы

Разработанная информационная система на основе представленных в работе подходов, математических методов и алгоритмов позволяет решать следующие классы задач:

1. Расчет физико-химических и потребительских свойств получаемого продукта путем решения прямой задачи в периодическом/непрерывном режиме ведения процесса с использованием кинетического и статистического подхода к моделированию для любого представления из набора формальных кинетических схем элементарных реакций. Задание кинетического механизма не ограничено представленным набором реакций. Ограничения имеются лишь по количеству различных типов активных центров, инициирующих процесс (не более 4). Для численного решения систем дифференциальных уравнений, описывающих процесс полимеризации, в информационной системе реализованы алгоритмы неявных численных методов решения (в частности, метод Адамса-Мултона 4 порядка).

2. Исследование кинетической неоднородности катализатора путем постановки и решения обратной задачи формирования ММР. В условиях использования метода регуляризации А.Н. Тихонова метод позволяет идентифицировать вид кривой распределения АЦ и на основании ее анализа делать вывод о количестве и доле АЦ. В зависимости от условий задачи и характера начальных данных в системе реализована методика решения с использованием метода внутренних точек (метод барьерных функций) и

симплекс-метода. Для расчета площади образованной кривой реализованы метод трапеций и метод Симпсона. В случае использования имитационного подхода к решению обратной задачи метод позволяет в автоматизированном режиме подобрать число, доли активных центров, инициирующих процесс полимеризации, а также основные кинетические параметры, способствующие образованию макромолекул с заданной молекулярной массой.

3. Идентификация неизвестных кинетических параметров. В зависимости от характера исходных данных и информации об уже известных кинетических параметрах действуют внутренние рекомендации, описанные в главе 2. Для минимизации выписываемых функционалов разработаны программные модули расчета на основе численного метода Хука-Дживса.

4. Исследование свойств продукта полимеризации в непрерывном режиме ведения процесса. Алгоритмы исследования построены по пути модификации уже разработанных подходов к исследованию процессов в периодическом масштабе ведения. Для кинетического подхода это соответствующие закономерности, расширяющие кинетическую модель на случай прогнозирования характеристик в пусковом/статическом режиме производства. Для имитационного подхода внедрены характерные переменные, отвечающие за вероятность нахождения реакционной смеси в текущем реакторе каскада.

5. Оценка неоднородности образующихся полимерных продуктов по молекулярной массе, размер-составу и композиционному составу в рамках реализации имитационного подхода к моделированию для условий периодического и непрерывного режимов ведения процессов.

6. Расчет прямых и обратных задач в режиме распределения вычислений между ядрами одного процессора, что позволяет запускать сразу несколько задач на выполнение и ожидать результаты выполнения расчетов в графическом или табличном виде. Используемые библиотеки визуализации результатов легко настраиваются и масштабируются под требования пользователя.

7. Внедрение собственных программных модулей, позволяющих расширить уже имеющийся функционал разработанной системы. Поскольку основной программный код для планирования задач под управлением информационной системы закрыт от редактирования, то новым разработчикам предлагается подход по формированию интерфейсной части для собственных модулей посредством конфигурационных файлов, формат представления которого определяется требованиями самой системы.

Вычислительные алгоритмы и программные модули, внедренные и представленные в данной системе, ранее прошли регистрацию в федеральной службе по интеллектуальной собственности [289-295].

Разработанные программы для вычислений в составе информационной системы.

С целью проведения исследования процессов промышленного синтеза полимеров в составе информационной системы имеется комплекс авторских вычислительных модулей и программных библиотек, алгоритмы которых представлены в главах 2-4.

Для лучшей структурированности программы упорядочены и представлены 3 блоками решения задач.

1. Блок решения прямых задач химической кинетики в периодическом режиме ведения процесса.

В зависимости от поставленной задачи может различаться кинетическая схема элементарных реакций как по количеству участвующих мономеров, так и по количеству различных типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации. Для каждого случая может быть реализован как кинетический, так и статистический подход к решению задач, включая их комбинирование. Набор исполняемых bin-файлов в составе системы для осуществления расчетов представлен в табл.5.1.

Таблица 5.1. Набор исполняемых bin-файлов в составе комплекса для решения прямой задачи в периодическом режиме ведения процесса

Количество звеньев мономера	Кол-во типов АЦ	Математический подход	Название программы
1 (гомополимеризация)	1	кинетический	Kinetic_1typeAC.py
	2		Kinetic_2typeAC.py
	3		Kinetic_3typeAC.py
	4		Kinetic_4typeAC.py
	1	статистический	MonteCarlo_1typeAC.c
	2		MonteCarlo_2typeAC.c
2 (сополимеризация)	-	кинетический	Kinetic_copol.py
		статистический	MonteCarlo_copol.c

Все программы с использованием кинетического подхода написаны на языке Python. Статистический подход реализован с использованием языка C.

С целью эффективного использования вычислительных ресурсов для различного количества типов АЦ выбор программы индивидуален. Несмотря на то, что программа Kinetic_4typeAC.py позволяет решать прямую задачу для процессов, характеризующихся наличием в системе до 4-х типов АЦ, использовать ее для расчетов процессов в присутствии моноцентральной каталитической системы нерационально, поскольку кинетическая схема и, как следствие, система дифференциальных уравненийкратно увеличивается.

2. Блок решения прямых задач химической кинетики в непрерывном режиме ведения процесса.

Поскольку для непрерывного процесса математическая модель усложняется, то логичнее было выделить эти программы в отдельный блок. Различие может быть как по кинетической схеме ведения процесса, так и по требуемым расчетным данным (пусковой или статический режим непрерывного производства). Аналогично ранее описанному блоку программ здесь могут быть применены как кинетический, так и статистический подход

(или их комбинирование) к решению задач. Набор исполняемых bin-файлов в составе системы для осуществления расчетов представлен в табл.5.2.

Таблица 5.2. Набор исполняемых bin-файлов в составе комплекса для решения прямой задачи в непрерывном режиме ведения процесса

Кол-во звеньев мономера	Кол-во типов АЦ	Математический подход	Режим непрерывного производства	Название программы
1	1	кинетический	пусковой	Kinetic_1AC_pusk.py
	2			Kinetic_2AC_pusk.py
	3			Kinetic_3AC_pusk.py
	4			Kinetic_4AC_pusk.py
2	-	кинетический		Kinetic_copol_pusk.py
1	1	кинетический	статический	Kinetic_1AC_stat.py
	2			Kinetic_2AC_stat.py
	3			Kinetic_3AC_stat.py
	4			Kinetic_4AC_stat.py
	1	статистический		MonteCarlo_1AC_stat.c
	2			MonteCarlo_2AC_stat.c
2	-	кинетический		Kinetic_copol_stat.py
	-	статистический		MonteCarlo_copol_stat.c

Наличие индивидуальных программ для расчета пусковых и статических режимов непрерывного производства объясняется совершенно различными подходами к решению задач. Все программы с использованием кинетического подхода написаны на языке Python. Статистический подход реализован с использованием языка программирования C.

3. Блок решения обратных задач химической кинетики в данном комплексе представлен как программами решения обратной задачи формирования ММР, так и обратной задачи идентификации неизвестных кинетических параметров. Для решения обратной задачи формирования ММР методом регуляризации А.Н. Тихонова в систему интегрирована программа расчета «inverse_problem_MMR.py», написанная на языке Python. Для

использования имитационного подхода к решению обратной задачи формирования ММР в систему интегрирована программа «inverse_problem_imit_MMR.c», написанная на языке С.

Идентификация неизвестных кинетических параметров может различаться как по количеству звеньев мономера, участвующих в процессе полимеризации, так и по количеству различных типов активных центров. Набор исполняемых bin-файлов в составе комплекса для осуществления расчетов представлен в табл.5.3.

Таблица 5.3. Набор исполняемых bin-файлов в составе комплекса для решения обратной задачи идентификации неизвестных кинетических параметров

Кол-во звеньев мономера	Кол-во типов АЦ	Название программы
1 (гомополимеризация)	1	inverse_1AC_const.py
	2	inverse_2AC_const.py
	3	inverse_3AC_const.py
	4	inverse_4AC_const.py
2 (сополимеризация)	-	inverse_copol_const.py

Таким образом, управляющая программа производит запуск одного из приведенных исходных файлов, содержащих код программы для задачи, сформированной пользователем, и передает ее на исполнение в соответствующую среду программного запуска.

5.2 Организационная структура информационной системы

Система организации сетевого взаимодействия разработанной информационной системы, направленной на проведение комплексного исследования сложных физико-химических процессов, представлена тремя уровнями архитектуры.

Первый уровень – клиентская часть, наиболее часто видимая для исследователей часть разработанной системы, которая должна выполнять следующие функции:

1) позволять в удобном виде задавать исходные условия исследуемого процесса. К ним можно отнести определение механизма элементарных реакций, основные кинетические параметры, особенности протекания процессов, технологические аспекты непрерывного производства, т.е. все параметры, которые определяют начальные условия для модельного описания системы;

2) обеспечивать возможность задания всех исходных условий для постановки и решения обратных задач. К ним можно отнести класс решаемой задачи, массив исходных данных, определяющих необходимую первичную физико-химическую информацию, точность получаемого решения и т.д.;

3) выбирать методы и подходы решения прямых/обратных задач химической кинетики. На данный момент в перечень включены только авторские разработки и реализованные алгоритмы;

4) задавать исходные параметры для организации вычислений и осуществлять планируемый запуск расчетных задач на выполнение. Настройки на данном этапе определяют объем выделяемых ресурсов центрального сервера, подключение CUDA-ядер видеопроцессора, предельное время и точность ведения расчетов и т.д.;

5) предоставлять доступ к результатам вычислений, включая графический и табличный вид. В рамках реализации системы пользователь сам выбирает тот перечень и формат представления данных, который требуется для расчета. Выполняемые задачи, результаты и перечень ранее выполненных вычислений отображаются в индивидуальном «личном кабинете» пользователя.

Представленная организация клиентской части архитектуры информационной системы позволяет организовать режим индивидуального доступа, в котором отражены все ранее проведенные расчеты и результаты

всех вычислений. Для удобства пользователей, легкого доступа и возможных проблем совместимости клиентская часть представлена веб-интерфейсной оболочкой.

Второй уровень – система организации хранения всей информации в базе данных. Речь идет в первую очередь о результатах вычислений при постановке и решении соответствующих задач, а также о хранении всей необходимой справочной информации, включая кинетические параметры, характеризующие скорости элементарных реакций [102]. 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.

Данный уровень содержит также служебную информацию, имеющую табличную форму организации и обеспечивающую корректное взаимодействие всех слоев представленной архитектуры.

Третий уровень (основной) – система организации вычислений, ответственная за выполнение необходимых расчетов. Именно этот уровень отвечает за все вычисления и должен быть максимально подготовлен к выполнению ресурсоемких задач. В связи с этим, к серверу, на котором размещен данный уровень, предъявляются наиболее высокие технические требования, определяющие скорость выполнения расчетов – количество процессоров, ядер процессора, их частота, количество CUDA-ядер, частота видеопроцессора, объем и частота оперативной памяти и т.д.

Кроме того, данный слой представлен двумя подуровнями организации работы. Первый подуровень – управляющая программа, которая отвечает за постановку новых задач на выполнение и управление ресурсами сервера с целью организации бесперебойной системы ведения расчетов. Вторым подуровнем – набор готовых вычислительных модулей и программ в

авторском исполнении. На данный момент все расчетные модули написаны на языках Python и C.

Таким образом, в основные функции управляющей программы входят:

- выделение вычислительных ресурсов центрального сервера, исходя из масштабов поставленной задачи и загруженности ЭВМ;
- выполнение необходимых расчетов с помощью программного модуля, входящего в перечень авторских разработок;
- контроль за выполнением расчетов и успешным их окончанием.

Схема взаимодействия различных уровней информационной системы представлена на рис.5.1. Поскольку все три уровня архитектуры разработанной системы имеют физическую удаленность и сложную систему организации, то организация прямого их взаимодействия невозможна в силу возможной загруженности центрального сервера. В этом случае клиентский уровень должен ожидать появления свободных вычислительных ресурсов. С целью организации непрерывной работы всех представленных уровней в разработанной системе реализован алгоритм бесконтактного межсетевое взаимодействия.

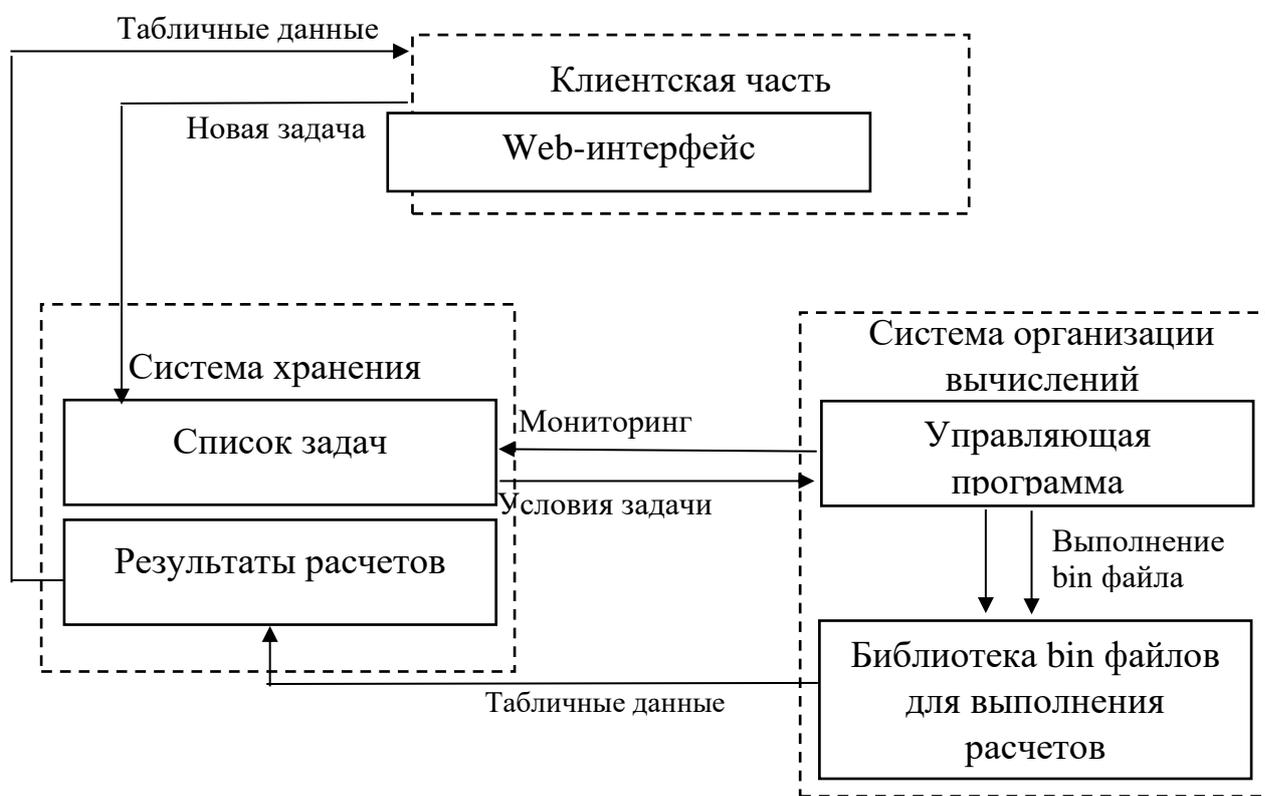


Рис. 5.1. Концептуальная схема организации системы удаленных вычислений

Используемые в разработке решения.

Клиентская часть разработанной информационной системы написана на Blazor C#, представляющем собой UI-фреймворк [135] от компании Microsoft для создания интерактивных приложений, которые могут работать как на стороне сервера, так и на стороне клиента, на платформе .NET. К достоинствам можно отнести то, что в нем присутствует возможность работы под операционными системами Windows, MacOS, Linux.

Поскольку в комплексе заложена возможность отрисовки графиков получаемых расчетных данных, то возникающая задача визуализации получаемых результатов решена с применением графической библиотеки PlotLY JS. Это высокоуровневая декларативная библиотека, благодаря которой легко создаются интерактивные диаграммы даже в случае отрисовки огромного объёма данных. Кроме того, интегрированная библиотека позволяет производить построение графиков прямо в браузере клиента и не нагружать канал передачи данных, что позволяет использовать в работе даже слабые мобильные устройства.

В качестве основной системы управления базой данных (СУБД) [138], определяющей работу системы, применяется документно-ориентированная

СУБД MongoDB, выбор которой обоснован несколькими причинами. Во-первых, данная СУБД хорошо масштабируется и изначально поддерживает такую функцию как «шардинг», позволяющую распределить несколько таблиц единой базы данных между серверами и несмотря на физическую удаленность друг от друга эти таблицы будут восприниматься в процессе разработки как единая база [27,46]. Поддержка данной функции упрощает процесс разработки для случаев, когда структура базы данных и ее объем выходят за пределы допустимого предела. Во-вторых, в СУБД есть поддержка функции репликации, позволяющей разместить на двух физически удаленных друг от друга серверах копии базы данных и организовать правила дублирования изменений во второй базе в случае внесения изменений в первую. В перспективе это позволит упростить работы выполнения

гибридного облака, когда часть расчетов выполняется локально, а часть удаленно, и при этом важно организовать дублирование изменений в базе данных.

Запуск всех авторских разработок в удаленном пространстве организован с применением технологии Docker-контейнеризации, представляющей собой программную виртуализацию на уровне операционной системы, за которую отвечает ее ядро. Организация такого виртуального принципа разделения ресурсов необходима, чтобы запускаемые одновременно программы расчета не могли оказывать взаимное влияние.

Межсетевое взаимодействие многоуровневой архитектуры.

Весь принцип межсетевого взаимодействия строится по принципу работы посредством планировщика задач, представляющего собой выделенную таблицу в центральной базе данных. Структура таблицы 5.4 организована таким образом, чтобы вмещать в себе данные о состоянии каждой задачи, начиная с ее формирования и вплоть до окончания всех расчетов.

Таблица 5.4. Структура таблицы для организации межсетевого взаимодействия.

Имя поля	Описание	Тип данных
id_task	Идентификатор задачи	Числовой
date_task	Дата, время постановки	Дата/время
author_task	Идентификатор автора задачи	Числовой
status	Статус задачи	Текстовый
type_of_task	Тип задачи	Текстовый
priority	Приоритет	Числовой
parameters	Начальные условия	Ссылка
bin_file	Программа выполнения	Текстовый
results	Результаты выполнения	Текстовый

Поясним каждое из приведенных полей:

1. Идентификатор задачи (id_task) определяет уникальное ключевое значение, используемое для идентификации в огромном массиве данных. Значение идентификатора генерируется автоматически.

2. Дата, время постановки (`date_task`) – заполнение данного поля происходит автоматически, исходя из даты и времени формирования новой задачи.

3. Идентификатор автора задачи (`author_task`) необходим для идентификации пользователя, ответственного за постановку данной задачи. Заполнение происходит автоматически, исходя из значения текущей сессии после прохождения процедуры авторизации.

4. Статус задачи (`status`) – имеет ключевое значение для организации межсетевого взаимодействия описанных выше уровней архитектуры и определяется следующими возможными индикаторами – «не начата», «в процессе выполнения», «расчет закончен». Проверка текущего статуса в периодическом режиме позволяет организовывать корректное выполнение задачи.

5. Тип задачи (`type_of_task`) – используются для идентификации класса решаемой задачи из ограниченного списка. Все подходы к решению задач, алгоритмы и заложенные методы решения представлены в главах 2-4. Хранение статуса типа задачи необходимо для корректного распределения вычислительных ресурсов и последовательной организации расчетов.

6. Приоритет (`priority`) – на данный момент используется для указания приоритета выполняемых задач и предопределяет порядок их выполнения в случае массовой постановки. Данный параметр актуален для случаев работы в многопользовательском режиме, когда вычислительных ресурсов становится недостаточно.

7. Начальные условия (`parameters`) используются для передачи ссылки на текстовый файл, содержащий все исходные условия для решения поставленной задачи.

8. Программа выполнения (`bin_file`) представляет собой рабочее название авторской программы, запуск которой обеспечивает выполнение необходимых расчетов с заданными начальными условиями.

9. Результаты выполнения (results) часто представляют собой массив данных, имеющий табличное или текстовое представление, поэтому данное поле имеет комбинированный формат, способный содержать как ссылку на файл с результатами выполнения, так и идентификатор на определенную запись или таблицу, содержащую результаты расчетов.

В соответствии с озвученным принципом межсетевого взаимодействия, работу информационной системы можно определить в следующем хронологическом порядке:

1. При появлении новой задачи в автоматизированном режиме генерируется запись в таблице, где ей присваивается уникальный идентификатор, а поле «status» начинает отражать статус не начатой задачи.

2. Управляющая программа, работающая на уровне системы организации вычислений, в свою очередь, периодически проверяет данную таблицу на обнаружение новых записей. В случае появления новой задачи и наличия свободных вычислительных ресурсов управляющая программа, исходя из типа поставленной задачи и назначенного ей приоритета вызывает для ее выполнения соответствующий исполнимый bin-файл и меняет статус задачи на значение «в процесс выполнения».

3. В процессе выполнения управляющая программа периодически проверяет диспетчер задач на предмет обнаружения в ней поставленной задачи в соответствии с ее идентификатором. Поскольку задача, может быть не выполнена, и расчет закончен с непредвиденной ошибкой (вследствие некорректной ее постановки или невозможности вычисления выбранным методом), управляющая программа дополнительно проверяет статус завершения задачи и в случае успешного выполнения меняет статус на «расчет закончен».

4. Модуль, ответственный за клиентскую часть, в свою очередь, также производит периодический опрос изменения статусов задач и меняет ее каждый раз при ее обновлении в личном кабинете пользователя. Когда расчет

по текущей задаче будет полностью закончен, будет сформирована ссылка на все результаты выполнения.

Принцип формирования интерфейсной части.

Разработанная информационная система поддерживает интеграцию новых расчетных модулей от сторонних разработчиков. Поскольку все исходные параметры задачи определяются пользователем в интерфейсной части соответствующего диалогового окна и, как правило, прописаны заранее, то возникает проблема формирования нового набора вводимых полей и определения интерфейсной части системы для интегрируемого модуля.

Для решения описанных проблем реализован нетривиальный подход формирования и отрисовки соответствующих полей ввода, по которому сторонний модуль для ведения расчетов интегрируется в систему вместе с конфигурационным файлом (*.ini файл), по содержимому которого система в автоматизированном режиме воспроизводит интерфейсное наполнение диалогового окна.

Отрисовка интерфейсной части диалогового окна, определяющего все исходные параметры задачи, производится всякий раз после обнаружения конфигурационного *.ini файла в каталоге с запускаемой программой. Движение основных потоков данных, определяющих формирование интерфейса, приведено на рис.5.2.

Принцип получения и передачи данных между интерфейсной частью и системой организации вычислений.

Поскольку решаемые задачи практически невозможно структурировать под единый формат, то принцип взаимодействия между интерфейсной частью и системой организации вычислений не может строиться только на использовании базы данных. Кроме того, передача разработчику полных прав на внесение изменений в базу данных при реализации новых вычислительных модулей не удовлетворяет требованиям безопасности. В связи с этим, в рамках данного диссертационного исследования используется принцип передачи

данных посредством типизированных входных (input.*) и выходных (output.*) файлов, позволяющих избежать проблем с предоставлением доступа к ядру базы данных и изменением формата хранения результатов расчета.

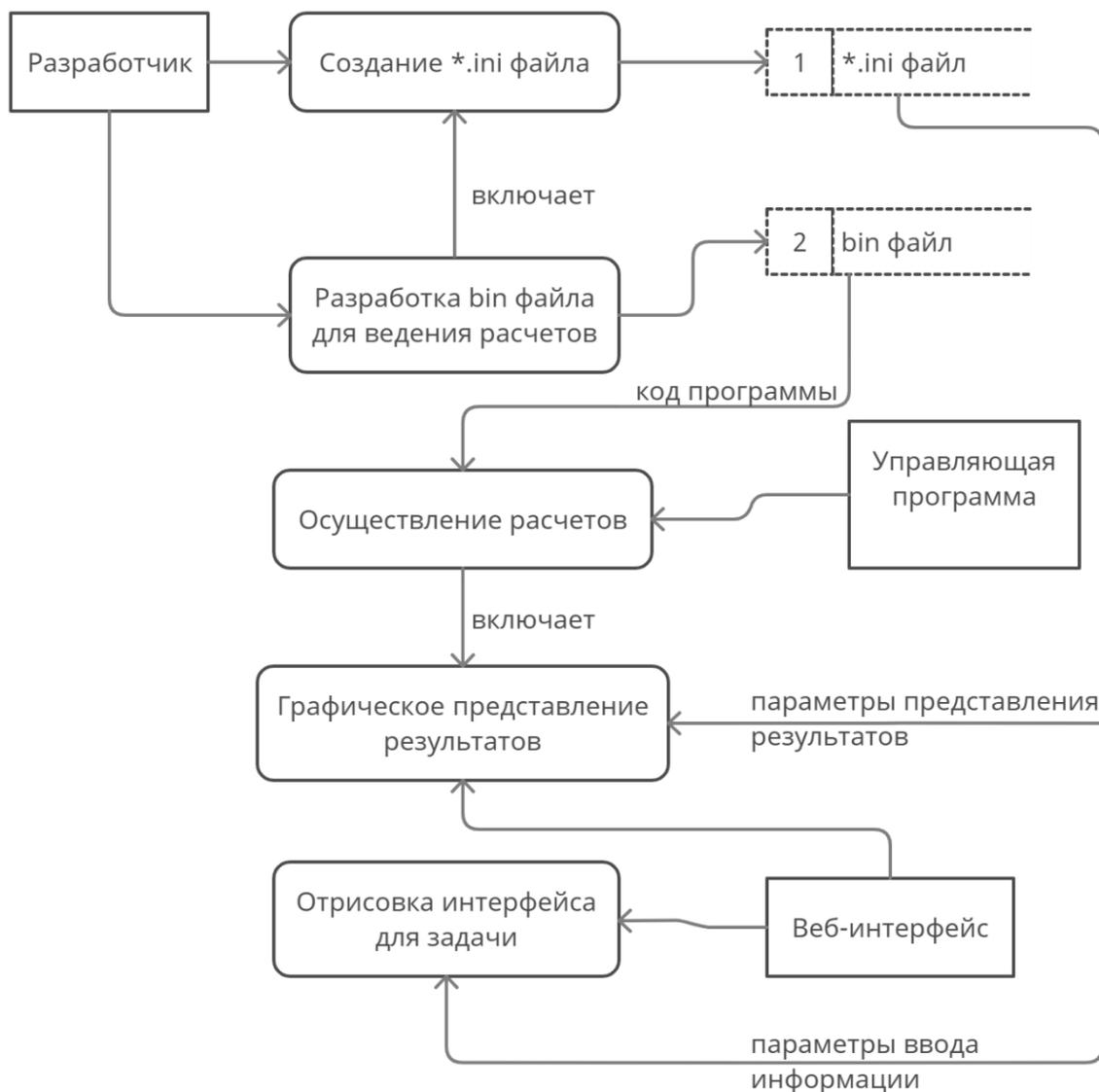


Рис. 5.2. Движение потоков данных, зависящих от конфигурационного файла

Файл input.* применяется для передачи данных из интерфейсной части в вычислитель, а файл output.* – для передачи результатов расчетов обратно в интерфейсную часть. Движение потоков данных (DFD-диаграмма) между интерфейсной частью и системой организации вычислений приведено на рис.5.3.

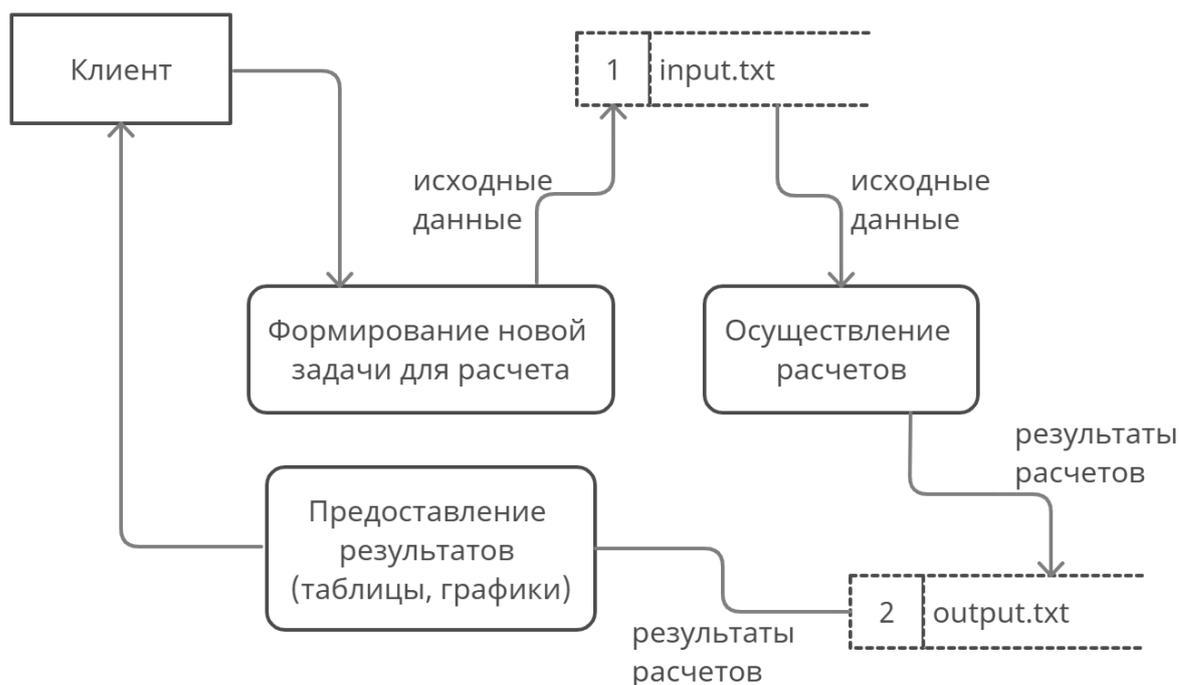


Рис. 5.3. DFD-диаграмма потоков данных между интерфейсной частью и системой организации вычислений

Решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения и задачи идентификации неизвестных кинетических параметров подразумевает также передачу параметров из интерфейсной части. Дополнительный ввод исходных параметров для решения задач такого типа производится с использованием текстовых файлов, содержащих результаты эксперимента.

5.3 Структурный подход к исследованию процессов промышленного синтеза полимеров

Основную методологию для проведения комплексного исследования процессов промышленного синтеза полимеров можно представить в виде следующей последовательности, определяющей оптимальный хронологический порядок:

1. Проведение серии лабораторных/производственных экспериментов с целью идентификации первичной физико-химической информации в виде данных по скорости полимеризации и ММР получаемого

продукта. Результаты экспериментов необходимы для оценки кинетической неоднородности, уточнения кинетического механизма элементарных реакций, а также постановки и решения обратных задач с целью идентификации части неизвестных кинетических параметров. Необходимость проведения серии лабораторных экспериментов возникает всякий раз при изменении условий и параметров ведения основных циклов производства. Сюда, в частности, можно отнести иные условия приготовления каталитического комплекса, замену исходного сырья, изменение температуры приготовления катализатора, температуры ведения процесса и т.д.

2. Постановка и решение обратной задачи формирования ММР. Для процессов гомополимеризации характерно получение широкого вида кривой ММР вследствие кинетической неоднородности применяемого каталитического комплекса. Дальнейшее исследование с использованием инструментов математического моделирования невозможно без знания о количестве и доле активных центров, инициирующих процесс полимеризации. Восстановление кинетического механизма ведения реакций позволяет проводить дальнейшую постановку и решение обратных задач химической кинетики.

3. Постановка и решение обратных задач идентификации части неизвестных кинетических параметров производится с целью определения значений констант, характеризующих скорости элементарных реакций. Корректная идентификация кинетических параметров требует организации серии лабораторных экспериментов. Подходы, методы и алгоритмы решения обратных задач подробно представлены в главе 2.

4. Описание математической модели ведения процесса с целью решения прямой задачи прогнозирования комплекса физико-химических и потребительских свойств получаемого продукта в периодическом масштабе ведения процесса в рамках реализации кинетического подхода. Включает в себя описание кинетического механизма элементарных реакций, знание о числовом характере констант, а также использование ряда математических

подходов (метод моментов, метод производящих функций) с параллельной реализацией численных алгоритмов для ведения расчетов.

5. Применение статистического подхода к решению прямой задачи химической кинетики в периодическом масштабе ведения процесса. Включает в себя реализацию алгоритмов имитации роста макромолекул, хранение массива образующихся данных и алгоритмы расчета основных физико-химических параметров получаемого продукта. Основные методологические аспекты и алгоритмы решения прямых задач химической кинетики для периодического масштаба в рамках реализации кинетического и статистического подхода к моделированию подробно представлены в главе 3.

6. Модельное описание процесса с целью исследования свойств продукта, получаемого в непрерывном режиме производства, с использованием кинетического подхода. Включает в себя идентификацию типа реакторов, образующих непрерывный каскад производства, и варианты расширений существующей кинетической модели ведения процесса с учетом соответствующих гидродинамических закономерностей для идентификации характеристик продукта в пусковых/статических режимах непрерывного производства. Методы и алгоритмы численного расчета свойств получаемого продукта в непрерывном режиме подробно представлены в главе 4.

7. Применение статистического подхода к решению прямых задач химической кинетики в непрерывном масштабе ведения процесса. Включает в себя модификацию существующего алгоритма имитационного подхода к моделированию с учетом распределения по времени пребывания частиц в реакторе. Подходы, методы и алгоритмы реализации статистического подхода с учетом вероятностных параметров, характеризующих пребывание реакционной смеси в том или ином реакторе каскада батареи, представлены в главе 4.

Применение описанных шагов 1-7 позволяет проводить комплексное исследование сложных физико-химических процессов, в основе которых лежит принцип гомо- и сополимеризации. Интеграция всех представленных

методов и алгоритмов в виде единой системы, включающей в себя инновационные подходы по организации расчетов, позволяет организовать серии многопоточных вычислений и, как следствие, получить инструмент планирования производства и подбора оптимальных режимов ведения процесса с целью улучшения потребительских свойств получаемого продукта.

5.4 Этапы работы и интерфейс информационной системы

Продемонстрируем этапы функционирования разработанной системы на примере решения двух классов задач: прямой задачи исследования процессов синтеза полимеров и обратной задачи формирования ММР.

Этапы работы при решении прямых задач химической кинетики.

Поскольку информационная система представлена тремя уровнями организации сетевой архитектуры, то работа начинается со взаимодействия с веб-интерфейсной оболочкой клиентской части.

Этап 1. Проходим по ссылке, ведущей на основные ресурсы информационной системы (для случая использования локального сервера используется адрес <http://127.0.0.1>) и попадаем на хост, содержащий на своей странице доступ к личному кабинету пользователя (рис.5.4). По умолчанию здесь отражены все ранее сформированные, а также решенные задачи. Для того, чтобы сформировать новую задачу, мы нажимаем соответствующий пункт и попадаем на страницу ввода исходных параметров для моделируемого процесса.

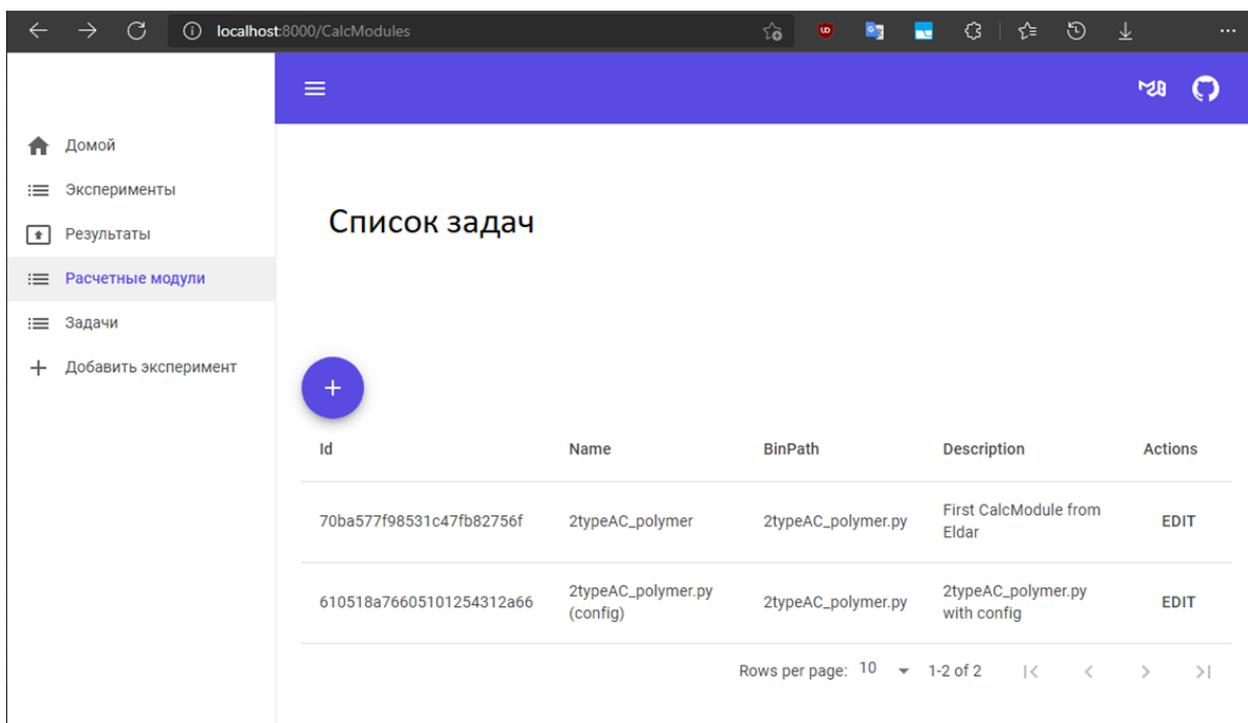


Рис. 5.4. Личный кабинет пользователя информационной системы

Этап 2. На странице ввода параметров задачи клиентской части информационной системы становится доступным выбор типа решаемой задачи, а также определение всех исходных условий ведения процесса (рис.5.5). Сюда можно отнести такие параметры как технологические параметры организации непрерывного производства, режим ведения процесса, количество типов АЦ, время моделирования, состав шихты и кинетические параметры, характеризующие скорости отдельных реакций кинетического механизма.

Рис. 5.5. Web-интерфейс клиентской части системы удаленных вычислений

Значения всех кинетических параметров, характеризующих скорости элементарных реакций, по умолчанию равны нулю. Нулевое значение кинетического параметра означает дальнейшее исключение данной стадии из кинетического механизма. Напротив, если реакцию нужно включить в механизм процесса, то после инициализации всех параметров системы следует вписать значение, отличное от нуля.

Этап 3. По нажатию на кнопку «Ок» происходит обратный переход в личный кабинет пользователя, в котором новая задача уже в сформированном виде отражается в общем списке. Для начала выполнения необходимых расчетов требуется нажать кнопку «Start» напротив новой задачи, после чего система оценивает наличие свободных вычислительных ресурсов и инициирует выполнение одним из исходных кодов заранее написанной программы. Статус данной задачи при этом сразу изменится.

Клиентская часть при этом проводит периодическую проверку выполнения очередной задачи и в случае завершения меняет статус задачи на «расчет закончен», при этом в системе появляется ссылка на страницу с результатами расчетов (рис.5.6). Если расчет выполняется длительное время или на сервере наблюдается достаточно высокая загруженность, то пользователь может выйти из личного кабинета и очередность выполнения не будет нарушена. После следующей процедуры авторизации на сайте, клиентская часть будет продолжать проверять статус задач и в случае, если расчет закончен, обновит его.

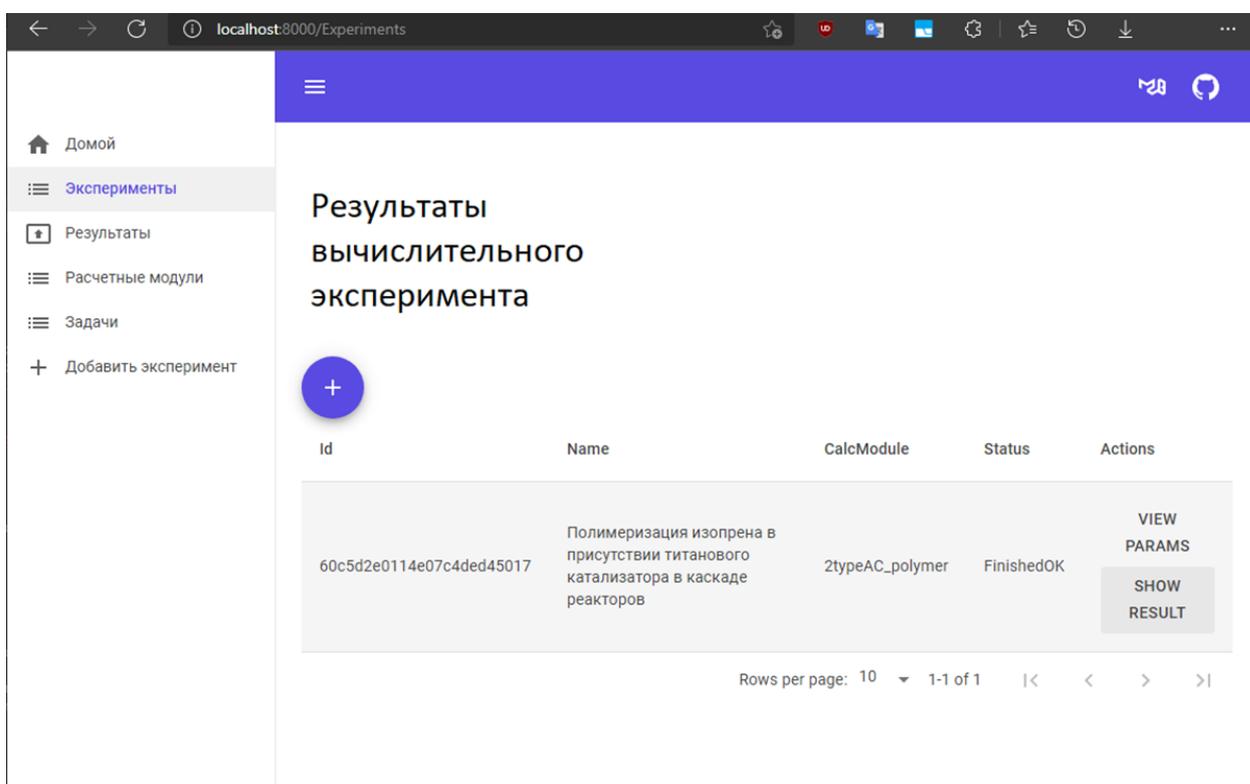


Рис. 5.6. Обновление списка задач в личном кабинете пользователя

Этап 4. По нажатию на кнопку «Результаты» открывается следующая вкладка браузера, содержащая перечень всех графиков с результатами проведенных расчетов (рис.5.7). Перечень отображаемых результатов соответствует содержимому файла *.ini, структура которого была ранее описана.

На этой же странице имеется возможность скачать результаты выполнения программы в виде текстового файла для дальнейшей работы в иных приложениях.

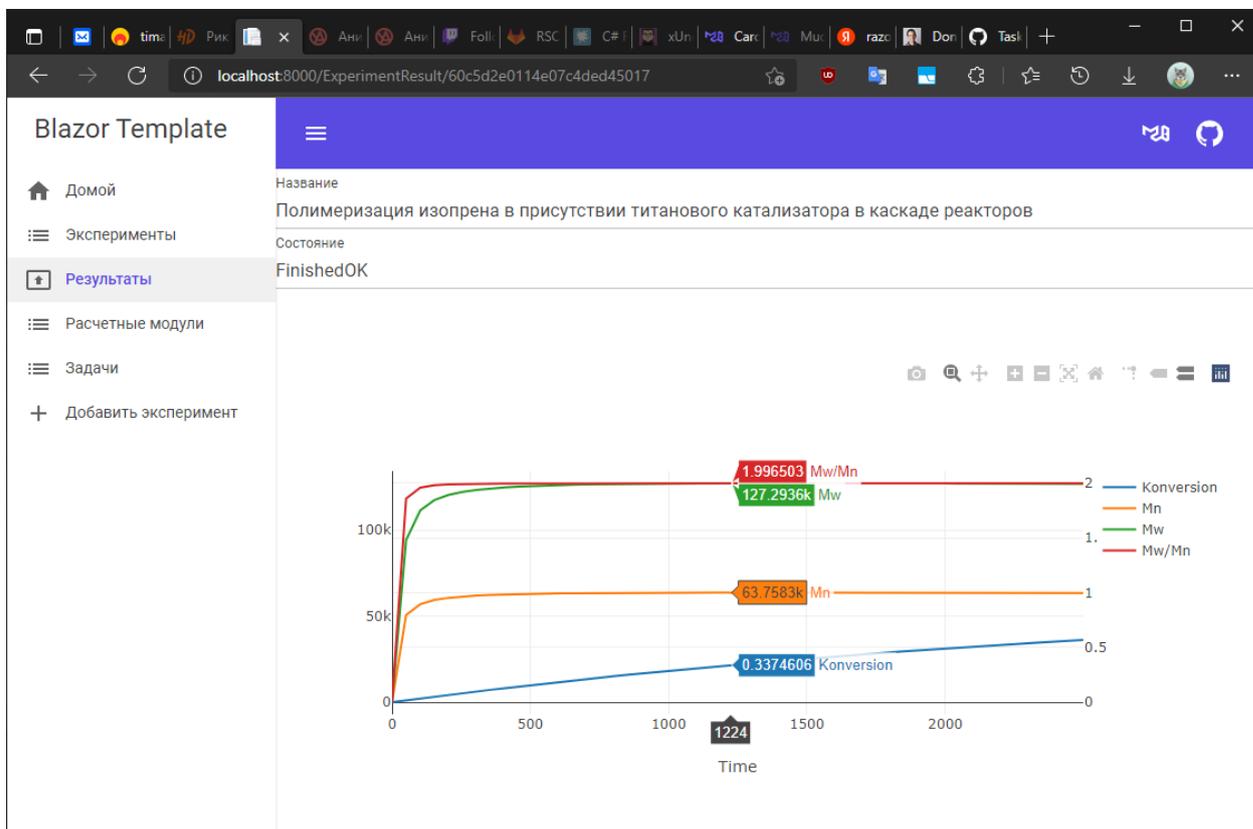


Рис. 5.7. Результаты выполнения программы

Несколько иначе будут выглядеть этапы решения обратных задач. В частности, рассмотрим случай решения обратной задачи формирования ММР.

Этапы работы при решении обратной задачи формирования ММР.

Поскольку постановка и решение обратной задачи предполагают использование результатов ранее проведенных лабораторных экспериментов, то ввод исходной информации производится посредством загружаемых типизированных файлов.

Этап 1. Аналогично постановке и решению прямой задачи химической кинетики переходим в личный кабинет пользователя, где в качестве типа задачи выбираем «обратная задача формирования ММР».

Этап 2. На данном этапе требуется предварительная подготовка данных и представление их в виде файла. Пусть в результате проведенного ГПХ-анализа получены следующие данные (табл.5.5).

Таблица 5.5. Дискретное представление результатов эксперимента

lgM	q_i	lgM	q_i	lgM	q_i
4.2	0	5.2	0.34	6.2	0.67
4.3	0.02	5.3	0.38	6.3	0.6
4.4	0.03	5.4	0.44	6.4	0.5
4.5	0.05	5.5	0.48	6.5	0.37
4.6	0.08	5.6	0.54	6.6	0.27
4.7	0.11	5.7	0.62	6.7	0.15
4.8	0.15	5.8	0.71	6.8	0.07
4.9	0.19	5.9	0.78	6.9	0.02
5.0	0.25	6.0	0.78	7.0	0.01
5.1	0.28	6.1	0.75	7.1	0

Тогда в соответствии с требуемым форматом загружаемого файла данные необходимо представить в виде двух столбцов: первый столбец - lgM , второй столбец – значения q_i , определяющие кривую ММР. В качестве разделителя используется знак табуляции. Файл в этом случае примет вид:

```

4.2  0
4.3  0.02
4.4  0.03
4.5  0.05
4.6  0.08
...
6.9  0.02
7.0  0.01
7.1  0

```

Помимо загрузки подготовленного файла требуется задать величину погрешности экспериментальных данных. Далее требуется выбрать метод решения обратной задачи и осуществить запуск программного модуля для расчета.

Этапы 3-4 аналогичны ранее приведенным этапам, позволяющим начать необходимые расчеты и получить требуемые результаты в виде соответствующей кривой распределения активных центров (рис.5.8).

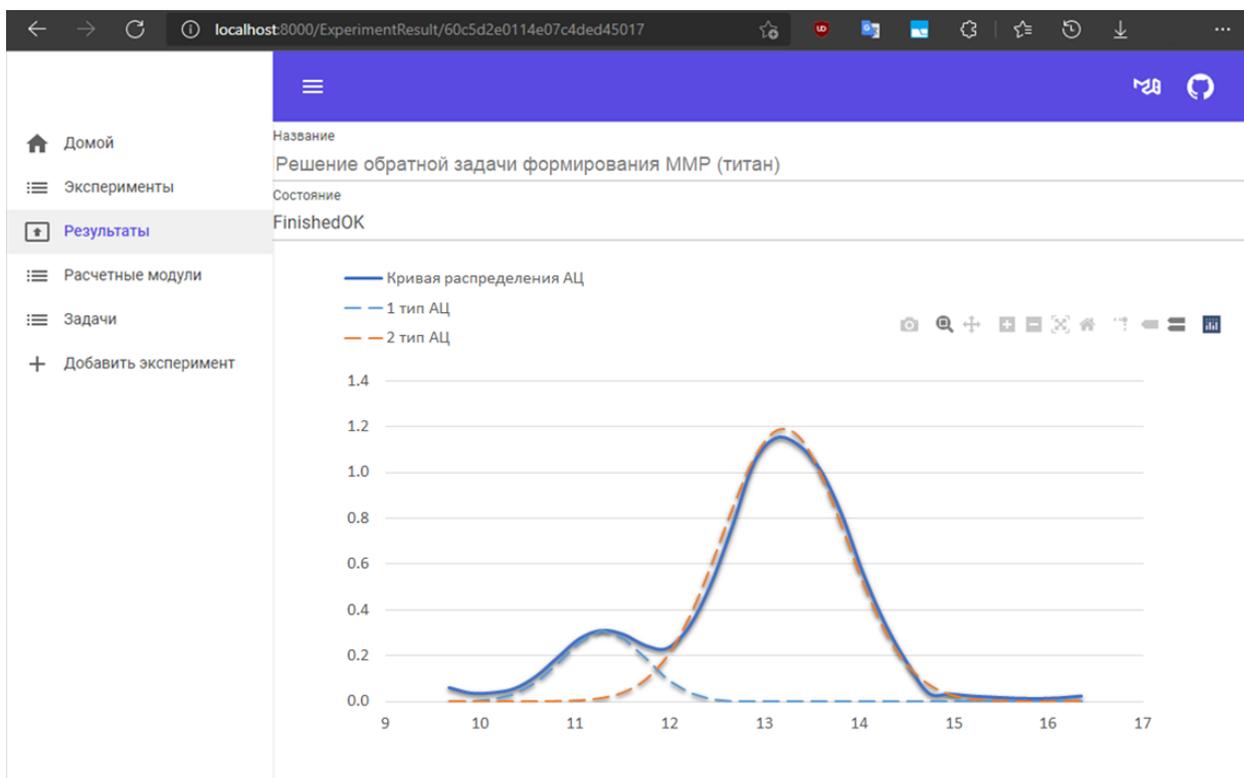


Рис. 5.8. Результаты выполнения программы для решения обратной задачи формирования ММР

На этой же странице имеется возможность скачать результаты выполнения программы в виде текстового файла.

5.5 Основные процедуры и функции информационной системы

Для большей структурированности представим основные процедуры и функции в модульном виде. Поскольку для разработки программ и самой информационной системы применялся ряд языков программирования, то при описании функций это будет уточняться.

Основные функции, обеспечивающие решение обратной задачи формирования ММР методом регуляризации А.Н. Тихонова.

Основной код для реализации алгоритма написан на языке Python.

$file_reading(link, lg_M, q, N)$ – функция, считывающая экспериментальные значения молекулярно-массового распределения из файла.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу (допускается как относительный, так и абсолютный путь).

Выходные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой ММР;

q – массив, содержащий значения q_i кривой ММР.

$Initialize(lg_M, q, N, Wa, V)$ – функция, определяющая заполнение массивов Wa и V с целью постановки и решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения в матричном виде.

Входные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой ММР;

q – массив, содержащий значения q_i кривой ММР.

Выходные параметры:

Wa – заполненная матрица левой части уравнения $Wa \cdot x = V$;

V – заполненный вектор правой части уравнения $Wa \cdot x = V$.

$Solve_MMR(x, eps, N, Wa, V)$ – функция, осуществляющая численное решение обратной задачи с использованием метода внутренних точек (метод барьерных функций).

Входные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

Wa – заполненная матрица левой части уравнения $Wa \cdot x = V$;

V – заполненный вектор правой части уравнения $Wa \cdot x = V$;

eps – значение погрешности определения экспериментальных данных.

Выход:

x – результат решения обратной задачи в постановке $Wa \cdot x = b$.

$file_write(link, N, lg_M, x)$ – функция, записывающая в текстовый файл результаты решения обратной задачи в виде совокупности точек x_i , определяющих кривую распределения активных центров.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу;

N – количество точек кривой;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой распределения АЦ;

x – результат решения обратной задачи, определяющий поведение кривой распределения АЦ.

$Splitting_distribution(N, x, s, p, sigma)$ – функция, находящая параметры разбиения исходной кривой распределения АЦ на сумму распределений Гаусса.

Входные параметры:

N – количество точек кривой;

x – массив точек кривой распределения АЦ;

s – массив, определяющий положение максимумов кривой распределения АЦ (начальные условия);

p – массив, определяющий доли каждого типа АЦ (начальные условия).

Выход:

$sigma$ – массив, определяющий параметры распределения Гаусса.

p – массив, определяющий найденные доли каждого типа АЦ (после уточнения значений).

Основные функции, обеспечивающие решение обратной задачи формирования ММР в условиях интервального характера исходных экспериментальных данных.

Основной код для реализации алгоритма написан на языке Python.

$file_reading(link, lg_M, q, N, p)$ – функция, считывающая экспериментальные значения молекулярно-массового распределения из файла.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу (допускается как относительный, так и абсолютный путь).

Выход:

N – количество экспериментальных точек;

p – количество проведенных экспериментов;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой ММР;

q – массив, содержащий значения q_i кривой ММР для каждого из p экспериментов.

$form_q(q, N, p, q_sub, q_up)$ – функция, определяющая значения нижней и верхней оценки массива q .

Входные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

p – количество проведенных экспериментов;

q – массив, содержащий значения q_i кривой ММР для каждого из p экспериментов.

Выход:

q_sub – массив нижних оценок в каждой точке дискретного представления исходного рисунка кривой ММР;

q_up – массив верхних оценок в каждой точке дискретного представления исходного рисунка кривой ММР.

$Initialize(lg_M, q_sub, q_up, N, Wa, V_sub, V_up)$ – функция, определяющая заполнение массивов Wa и b с целью постановки и решения обратной задачи в матричном виде.

Входные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой ММР;

q_sub – массив нижних оценок в каждой точке дискретного представления исходного рисунка кривой ММР;

q_up – массив верхних оценок в каждой точке дискретного представления исходного рисунка кривой ММР.

Выход:

Wa – заполненная матрица левой части неравенства $V_sub \leq W_a x \leq V_up$;

V_sub, V_up – заполненные векторы правой части неравенства $V_sub \leq W_a x \leq V_up$.

$Solve_MMR(x, eps, N, Wa, V_sub, V_up)$ – функция, направленная на поиск численного решения обратной задачи формирования ММР в интервальной постановке. Для поиска решения в данной функции применяется симплекс-метод.

Входные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

Wa – заполненная матрица левой части уравнения $V_sub \leq W_a x \leq V_up$;

V_sub, V_up – заполненные векторы правой части неравенства $V_sub \leq W_a x \leq V_up$;

eps – значение погрешности определения экспериментальных данных.

Выход:

x – найденное из постановки $V_sub \leq W_a x \leq V_up$ решение обратной задачи.

$file_write(link, N, lg_M, x)$ – функция, записывающая в текстовый файл результаты решения обратной задачи в виде совокупности точек x_i , определяющих кривую распределения.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу;

N – количество точек кривой;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой распределения АЦ;

x – найденное решение обратной задачи в интервальной постановке, определяющее поведение кривой распределения АЦ.

Основные функции, обеспечивающие имитационный подход к решению обратной задачи формирования ММР.

Основной код для реализации алгоритма написан на языке С.

$file_reading(link, lg_M, q, N)$ – функция, считывающая экспериментальные значения молекулярно-массового распределения из файла.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу (допускается как относительный, так и абсолютный путь).

Выходные параметры:

N – количество экспериментальных точек;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой ММР;

q – массив, содержащий значения q_i кривой ММР.

$Fr_parameter(k, C, lambda)$ – функция, определяющая значение статистического параметра Френкеля на основании известных кинетических параметров и концентрации исходных реагентов.

Входные параметры:

k – массив, определяющий значения основных кинетических параметров;

C – массив, определяющий концентрацию исходных веществ.

Выходные параметры:

$lambda$ – значение рассчитанного параметра.

$Initialize(N, x, M, p, M_sum)$ – функция, определяющая результирующее ММР в виде суперпозиции распределений, характерных для каждого типа АЦ.

Входные параметры:

N – количество АЦ;

M – массив, содержащий значения характерной молекулярной массы для каждого из АЦ;

p – массив, содержащий доли каждого АЦ.

Выходные параметры:

M_sum – результирующее ММР.

$nev(N, M1, M2)$ – функция, определяющая величину невязки между векторами, определяющими кривую ММР.

Входные параметры:

N – количество точек;

$M1, M2$ – массивы, определяющие вектор точек двух вариантов ММР.

Результат функции – найденная величина невязки.

$Solve_MMR(N, M, step, p, lambda)$ – функция, осуществляющая численное решение обратной задачи в условиях реализации имитационного подхода к решению задач.

Входные параметры:

N – количество используемых АЦ;

M – исходное ММР продукта;

$step$ – шаг, определяющий точность решения обратной задачи.

Выходные параметры:

p – результат решения обратной задачи в виде массива, определяющего доли каждого АЦ;

$lambda$ – значения, определяющие величину параметра λ для каждого из N найденных АЦ.

$file_write(link, N, lg_M, x)$ – функция, записывающая в текстовый файл результаты решения обратной задачи в виде совокупности точек x_i , определяющих кривую распределения активных центров.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу;

N – количество точек кривой;

lg_M – массив, содержащий значения $lg(M_i)$, расположенные на оси абсцисс кривой распределения АЦ;

x – результат решения обратной задачи, определяющий поведение кривой распределения АЦ.

Основные функции, обеспечивающие кинетический подход к исследованию процессов.

Основной код для реализации алгоритма написан на языке Python.

$file_reading(link, N, V, Nagr, C, K)$ – функция, считывающая все исходные параметры организации непрерывного производства.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу.

Выходные параметры:

N, V – количество и объем реакторов;

$Nagr$ – почасовая нагрузка на каскад;

C – концентрация реагентов;

K – массив, содержащий значения кинетических параметров.

$funct(dt, U)$ – функция, рассчитывающая вектор выходных координат модели в моментах ММР на основании представленной системы дифференциальных уравнений через определенный промежуток времени.

Входные параметры:

dt – промежуток времени;

U – массив, содержащий текущие значения параметров.

Результат – вектор выходных координат модели в моментах ММР.

$Result(link, U)$ – функция, рассчитывающая основные физико-химические характеристики образуемого продукта.

Входные параметры:

$link$ – путь к текстовому файлу, содержащему необходимый перечень физико-химических свойств продукта;

U – массив, отражающий изменение основных параметров системы.

Результат – массив, содержащий зависимости рассчитанных параметров полимерного продукта от времени.

$Solve(fun, U0, t0, t1, count, eps, method)$ – функция для решения системы дифференциальных уравнений с использованием одного из неявных методов.

Входные параметры:

fun – функция, возвращающая правую часть исходной системы дифференциальных уравнений, определяющих модельное описание процесса;

$U0$ – массив, содержащий все исходные условия процесса;

$t0, t1$ – начальная и конечная точки времени для организации расчетов;

eps – точность организации вычислений;

$method$ – численный метод решения (из перечня).

Результат – массив, определяющий решение исходной системы дифференциальных уравнений.

$procedure Dispersion(U, t0, t1, konv)$ – функция, возвращающая массив значений дисперсии композиционного распределения для заданного значения конверсии.

Входные параметры:

U – массив, содержащий все основные зависимости исходных параметров;

$t0, t1$ – начальная и конечная точка времени для организации расчетов;

$konv$ – значение конверсии.

Результат – массив значений, определяющий вектор дисперсии композиционного распределения.

function Huk_Jivs(x0, x, _delta, count, lyambda, alpha, extr, fun, m) – функция, обеспечивающая решение обратной задачи химической кинетики путем минимизации задаваемого функционала методом конфигураций (Хука-Дживса).

Вход:

$x0$ – начальная точка приближения;

$_delta$ – начальные величины шагов по координатным направлениям;

$count$ - количество переменных;

$lyambda$ - ускоряющий множитель;

$alpha$ - коэффициент уменьшения шага;

$extr$ - точности решения обратной задачи;

fun – ссылка на функционал, который требуется минимизировать.

Выходные параметры:

m – количество шагов минимизации функции;

x – найденные кинетические параметры.

Основные функции, обеспечивающие статистический подход к исследованию процессов.

Все программы для реализации статистического подхода написаны на языке С.

ProbabilityCSTR(teta, tau, N) – функция, характеризующая распределение по времени пребывания для каскада из N последовательно соединенных реакторов идеального перемешивания.

Вход:

$teta$ – среднее время пребывания реакторе;

tau – текущее значение времени пребывания;

N – количество реакторов в каскаде.

Результат - значение функции распределения по времени пребывания.

$MMR_Build_copol(MQ, M_max, ConvStr, ind)$ – функция, решающая задачу воспроизведения молекулярно-массового распределения продукта.

MQ – массив неактивных макромолекул;

M_max – предельная величина массы полимерной цепи для воспроизведения ММР;

$ConvStr$ – параметр, определяющий привязку к текущему времени моделирования;

ind – номер реактора.

$Результат$ – массив значений дифференциальной функции молекулярно-массового распределения.

$MMR_Build_homopol(MQ, M_max, count_AC, p_AC, ConvStr, ind)$ – функция, решающая задачу воспроизведения молекулярно-массового распределения продукта.

MQ – массив неактивных макромолекул;

p_AC – доля каждого типа АЦ;

$Count_AC$ – количество АЦ;

M_max – предельная величина массы полимерной цепи для воспроизведения ММР;

$ConvStr$ – параметр, определяющий привязку к текущему времени моделирования;

ind – номер реактора.

$Результат$ – массивы значений дифференциальной функции молекулярно-массового распределения для каждого типа АЦ и суммарного распределения.

$RSR_Build(MQ, L_max, ConvStr, ind)$ – функция, решающая задачу воспроизведения размер-состав распределения (для сополимеров) и фракционного разбиения для образуемых макромолекул.

MQ – массив неактивных макромолекул;

L_max – предельная степень полимеризации (длина макромолекулы);

$ConvStr$ – параметр, определяющий привязку к текущему времени моделирования;

ind – номер реактора.

Результат – массивы значений, определяющих наполнения векторов размер-состав распределения для различного состава сополимера и композиционного распределения от содержания 1 мономера.

$Pol_Res_Time(M, M_Next, M_T, M_T_Next, CurTime, qP)$ – процедура программного перевода активных макромолекул полимера в следующий реактор каскада.

Входные параметры:

M – массив всех макромолекул для текущего реактора каскада;

M_Next – массив всех макромолекул из следующего реактора;

M_T, M_T_Next – массив, определяющий время пребывания для макромолекул из текущего и следующего реактора, соответственно;

$CurTime$ – текущее время моделирования;

qP – массив, который содержит вероятности каждого возможного варианта времени пребывания в дискретном представлении.

5.6 Выводы по главе 5

Таким образом, комплексное исследование сложных процессов, определяющее необходимость обработки огромного потока физико-химических данных, а также решение задач по исследованию свойств продукта на уровне макромолекул в рамках реализации унифицированного модельного описания и методологии исследования, приводит к

необходимости использования нетривиальных схем ведения расчетов, способных справиться с поставленными задачами.

В связи с чем все разработанные модели, методы и алгоритмы представлены в составе масштабной информационной системы, представленной тремя уровнями сетевого доступа и обеспечивающей инновационные принципы ведения расчетов.

Первый уровень – клиентская часть, которая обеспечивает ввод группы входных параметров для решения задач и представлена веб-интерфейсной оболочкой.

Второй уровень – система организации хранения всей информации в базе данных, в первую очередь результатов натуральных и вычислительных экспериментов.

Третий уровень (основной) – система организации вычислений с использованием облачных сетевых ресурсов. Первый ее подуровень – управляющая программа, которая отвечает за управление вычислительными ресурсами сервера с целью организации бесперебойной системы ведения расчетов. Вторым подуровнем представляет собой набор готовых вычислительных модулей и программ в авторском исполнении, которые были сформированы на основе разработанной методологии ведения расчетов, направленной на комплексное исследование процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования.

Кроме того, в рамках данной информационной системы разработаны инструменты внедрения новых вычислительных модулей от сторонних разработчиков, позволяющие значительно расширить ее функционал. На данный момент разработанный комплекс развернут в сетевом информационном пространстве центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» (г.Стерлитамак, Республика Башкортостан) и применяется для исследования процессов промышленного синтеза полимеров в масштабах локального промышленного производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время достаточно широко представлены методы, позволяющие решать задачи, возникающие на всех этапах моделирования физико-химических процессов. Имеются научные работы, так или иначе связанные с решением конкретных физико-химических задач, которые редко удается адаптировать для новых условий ведения, поскольку используемые экспериментальные результаты получены в достаточно ограниченной области экспериментирования. Свойственная для ряда физико-химических процессов детерминированно-стохастическая природа и существенная нестационарность, усложняют 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.

В рамках диссертационной работы предлагается новый комплексный подход к исследованию сложных физико-химических процессов, основанный на комбинированном использовании технологий компьютерного и имитационного моделирования к решению прямых задач. Возникающие при этом проблемы обработки огромного потока физико-химических данных, а также хранения результатов всех натуральных/вычислительных экспериментов решаются путем интеграции создаваемой методологии ведения расчетов с современными цифровыми технологиями, решающими задачи организации многоуровневой сетевой архитектуры доступа к данным и внедрения механизмов облачных вычислений.

Диссертационная работа имеет фундаментальное значение, поскольку представляет собой разработку общего алгоритма решения сложных задач методами моделирования с использованием различных алгоритмических подходов, никак не связанных с конкретным механизмом сложного физико-химического процесса.

Процесс исследования сложных физико-химических процессов, представляющих собой совокупность параллельных и последовательных элементарных реакций с участием активных частиц, можно представить в хронологическом порядке и разбить на этапы, ориентированные на решение общих физико-химических проблем.

На начальном этапе требуется из первичной физико-химической информации в виде кинетической кривой и распределения продукта по молекулярной массе решить задачу восстановления кинетической схемы как набора элементарных стадий и идентифицировать соответствующие кинетические параметры. Если речь идет о процессах гомополимеризации, то требуется однозначно идентифицировать картину кинетической неоднородности и определить соответствующую кинетическую активность каждого активного центра. Существует математический подход, основанный на применении метода регуляризации А.Н. Тихонова, который позволяет получить кривую распределения активных центров, на основании вида которой сделать соответствующие выводы о вкладе каждого из них. Программная реализация и многочисленные вычислительные эксперименты, проведенные в работе, показали его высокую чувствительность к исходным экспериментальным данным, также для ряда исходных данных возникали проблемы, связанные с высокой осцилляцией на концах. Кроме того, успех решения обратной задачи часто зависел от корректности выбора параметра регуляризации α , критерием для которого часто выступает минимизация функции невязки. В условиях возникающих проблем была реализована альтернативная методика решения обратной задачи, позволяющая на основании единственного допущения, что распределение на каждом типе активных центров описывается одним из модельных распределений, в автоматическом режиме решить задачу подбора доли каждого типа активного центра и кинетических параметров, способствующих образованию полимеров с заданной молекулярной массой на каждом активном центре. Многочисленные вычислительные эксперименты, проведенные для продуктов

полимеризации изопрена в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта, позволили убедиться в повышении точности получаемых расчетных результатов. При этом предлагаемый альтернативный подход к решению обратной задачи ММР способен оценить точность воспроизведения ММР в условиях заданного количества типов АЦ. Более того, 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, а возможность многократного перебора различных вариантов распределения в конечные сроки стала возможной благодаря реализованной интеграции технологии распараллеливания и механизмов облачных вычислений.

На последующем этапе использование кинетической кривой позволяет однозначно идентифицировать кинетические параметры, характеризующие скорость роста макромолекул для каждого типа АЦ.

В частности, апробация представленной методологии решения обратной задачи формирования ММР для процесса получения полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с мольным составом ТИБА/ $GdCl_3 \cdot n \cdot PrOH \cdot kH_2O$ /ПП = 20/1/2.5 на основе построенной методологии позволила идентифицировать наличие не менее 3 типов АЦ, инициирующих процесс полимеризации: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.2$, доля - 0.14; тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$, доля - 0.44; тип $C_{Gd} - \ln M = 14.2$, доля - 0.42. В результате многочисленных вычислительных экспериментов было показано, что оценка доли АЦ, производящих фракции полимеров с низким молекулярным весом, затрудняется с увеличением значения погрешности исходных экспериментальных данных.

С целью оценки корректности выбора соответствующих кинетических параметров и наполнения механизма элементарных стадий в рамках

реализации комплексного подхода производится оценка как средних молекулярных масс, так и ММР образуемого продукта.

Анализ результатов независимого эксперимента, который проводился для процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимовой каталитической системы для мольного состава $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{Pip} = 1/13/2.6$ показал, 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%. Попытка согласовать расчетные данные в рамках реализации предлагаемого комплексного подхода к решению задач и привела к необходимости изменить кинетическую схему ведения процесса путем добавления реакции передачи цепи на триизобутилалюминий и независимо определить кинетические параметры новой элементарной реакции. 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 л/(моль·мин).

Представленные методы решения прямых задач в рамках имитационного подхода позволяют без использования модельных функций и выражений программно воспроизвести вид молекулярно-массового распределения для процессов, протекающих по различным механизмам ведения реакций. Для процессов гомополимеризации в условиях кинетической неоднородности катализатора рассчитанная кривая ММР представляется в виде суперпозиции распределений, представленных каждым типом АЦ. Проведенные вычислительные эксперименты для процессов, протекающих в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта, показали, что отклонение

рассчитанной кривой ММР от экспериментальной в этом случае не превышает 10%. Для продуктов сополимеризации методология не отличается, однако результирующее ММР здесь представляется уже как суперпозиция молекулярных масс фракций гомополимеров и сополимеров разного состава, формирование длин которых в силу размер-состав распределения разное. Отдельно стоит отметить, что экспериментальное определение вида ММР для продуктов сополимеризации определяет одну из значимых проблем проведения лабораторного эксперимента.

Если рассматривать только процессы, протекающие с участием нескольких молекул мономера, то одной из актуальных задач является определение картин размер-состав и композиционного распределения получаемого продукта. Существуют подходы, позволяющие оценить размер-состав распределение в рамках принятия ряда допущений, часто неприменимых для реальных процессов. Для решения подобных задач представленная методология была расширена, и позволяет программно воспроизвести распределение макромолекул для различного состава. 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 в сополимере с конверсией мономеров 70-72% преобладают макромолекулы с характерным составом по массе 76-78% (по бутадиену). Кривая композиционного распределения при этом характеризует аналогичное соотношение мономеров, а динамика изменения кривой с ростом конверсии позволяет получить числовую оценку роста композиционной неоднородности образуемого продукта, характеризующую ключевую проблему физической химии полимеров, наблюдаемую при высоких степенях конверсии.

С целью повышения масштабности проекта и возможности описывать процессы в режиме непрерывного производства разработанная методология исследования сложных процессов была расширена и дополнена возможностью учета распределения макромолекул по времени пребывания в

каждом из моделируемых реакторов каскада. В модернизированном виде методология позволяет проводить исследование процессов в масштабе крупнотоннажного производства и определяет огромную практическую значимость проекта, поскольку заложенные в системе инструменты распараллеливания вычислений позволяют не просто проводить эмпирическую оценку продукта, но и решать задачи подбора оптимальных условий синтеза рассмотренных крупнотоннажных полимеров в зависимости от требований к скоростям процессов и молекулярным характеристикам.

Огромный интерес вызывает оценка зависимости молекулярных характеристик образуемого продукта не только от параметров исходной реакционной смеси, но и от технологических особенностей организации непрерывного производства. В соответствии с методологией ведения расчетов итоговое распределение такого продукта формируется в результате суперпозиции распределений, которые образуются в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий, которые, в свою очередь, определяют среднюю длину и состав цепей. Данный подход позволяет получить кривые ММР, а также размер-состав и композиционного распределения продуктов непрерывного производства.

В частности, для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом оценивалось влияние технологий подачи регулирующих примесей путем сравнения формируемого ММР образуемого продукта для условий 2-х и 3-х точечного регулирования молекулярной массы. Анализ полученных кривых показал, что добавление третьей точки подачи регулятора способствует снижению среднемассовой молекулярной массы сополимера, при этом распределение характеризуется увеличением доли низкомолекулярных фракций и уменьшением доли высокомолекулярных фракций полимера.

Апробация данной методологии для продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора с мольным составом $\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3/\text{пиперилен} = 1/12/2$ показала, что с увеличением числа реакторов

отмечается 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, получаемых 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 регулирования процессом ограничены, что определяет возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемого продукта при постоянном технологическом режиме работы реакторов путем изменения длины каскада.

Приведенная методология для проведения комплексного исследования, построенная на базе комбинирования кинетического и имитационного моделирования, представлена в виде масштабной информационной системы, расположенной на нескольких уровнях сетевого доступа, которая позволяет проводить постановку и успешное решение задач различного типа с применением интегрированных технологий облачных вычислений. С целью развития теории хранения вычислительных и лабораторных экспериментов в едином информационном пространстве представленная система включает в себя реляционную базу данных, что способствует дальнейшему формированию ценного источника данных для глобального развития теории исследования процессов, протекающих по принципу полимеризации. Кроме того, в рамках данной информационной системы разработаны инструменты внедрения новых вычислительных модулей от сторонних разработчиков, позволяющие значительно расширить ее функционал. На данный момент разработанный комплекс развернут в сетевом информационном пространстве центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» (г.Стерлитамак, Республика Башкортостан) и применяется для исследования процессов промышленного синтеза полимеров в масштабах локального производства.

ВЫВОДЫ

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 $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{Pip} = 1/13/2.6$ 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 среднемассовой 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 л/(моль·мин).

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 ТИБА/ $GdCl_3 \cdot n \cdot PrOH \cdot kH_2O$ /ПП = 20/1/2.5 на основе разработанной методологии позволила идентифицировать наличие не менее 3 типов АЦ, инициирующих процесс полимеризации: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.2$, доля - 0.14; тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$, доля - 0.44; тип $C_{Gd} - \ln M = 14.2$, 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 $NdCl_3/Al(i-C_4H_9)_3$ /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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbasi, M.R. Dynamic modeling and Molecular Weight Distribution of ethylene copolymerization in an industrial gas-phase Fluidized-Bed Reactor / M.R. Abbasi, A. Shamiri, M.A. Hussain // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – V. 27. – № 4. – P. 1526–1538.
2. Ahmadi, M.A Simplified Comprehensive Kinetic Scheme for Modeling of Ethylene/1-butene Copolymerization Using Ziegler-Natta Catalysts / M. Ahmadi, M. Nekoomanesh, H. Arabi // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2010. – V. 4. – № 2. – P. 135–144.
3. Al-Harhi, M. Dynamic Monte Carlo simulation of atom-transfer radical polymerization / M. Al-Harhi, J.B. Soares, L.C. Simon // *Macromol. Mater. Eng.* –2006. V. 291. – № 8. – P. 993–1003.
4. Ali, A. Kinetic and thermal study of ethylene-propylene copolymerization catalyzed by ansa-zirconocene activated with Alkylaluminium/borate: Effects of linear and branched alkylaluminium compounds as cocatalyst / A. Ali, M.I. Jamil, A. Uddin, M. Hussain, T. Aziz, M.K. Tufail, Y. Guo, B. Jiang, Z. Fan, L. Guo // *Journal of Polymer Research*. – 2021. – V. 28. – № 5. – P. 186.
5. Altarazi, S. Artificial Neural Network Modeling to Evaluate Polyvinylchloride Composites Properties / S. Altarazi, A. Maysa, H. Ala // *Computational Materials Science*. – 2018. – T. 153. – P. 1–9.
6. Amundson, N. R. Analysis of Polymerization Kinetics and the Use of a Digital Computer / N.R. Amundson, S. Liu // *Rubber Chem. Technol.* – 1961. – V. 34. – P. 995–1133.
7. Amundson, N. R. Calculation of molecular weight distributions in polymerization / N.R. Amundson, S. Liu // *Chem. Eng. Sci.* – 1962. – V. 17. – P. 797–802.
8. Antipina, E. V. Solving the Problem of Planning a Chemical Experiment Based on Genetic Algorithms / E.V. Antipina, S.A. Mustafina, A.F.

Antipin, S.I. Mustafina // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 1745. – № 1. – P. 012045.

9. Ashuiev, A. Spectroscopic Signature and Structure of the Active Sites in Ziegler–Natta Polymerization Catalysts Revealed by Electron Paramagnetic Resonance / A. Ashuiev, M. Humbert, S. Norsic, J. Blahut, D. Gajan, K. Searles, ... G. Jeschke // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – V. 143. – № 26. – P. 9791–9797.

10. Asteasuain, M. Efficient modeling of distributions of polymer properties using probability generating functions and parallel computing / M. Asteasuain // *Computers & Chemical Engineering*. – 2019. – V. 128. – P. 261–284.

11. Bamford, C. H. The calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes / C.H. Bamford, H. Tompa // *Trans. Faraday Soc.* – 1954. – V. 50. – P. 1097–1115.

12. Biesenberger, J. A. Molecular weight distributions in continuous linear addition polymerizations / J.A. Biesenberger, Z Tadmor // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1965. – V. 9. – P. 3409–3416.

13. Booth, C. Incremental modification of styrene–butadiene rubber with tert–dodecyl mercaptan / C. Booth, L.R. Beason, J.T. Bailey // *Journal of applied polymer science*. – 1961. – № 13. – P. 116–123.

14. Brandrup, J. *Polymer Handbook*, 4th ed / J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke / NY: Wiley. – 1965. – 2317 p.

15. Broons, W. *Monte Carlo application in polymer science* / W. Broons, I. Motoc. – Heidelberg: Springer. 1981. – 179 p.

16. Buback, M. Free-radical polymerization up to high conversion. A general kinetic treatment / M. Buback // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1990. – T. 191. – № 7. – C. 1575–1587.

17. Burange, A.S. Heterogeneously catalyzed strategies for the deconstruction of high-density polyethylene: plastic waste valorisation to fuels / A.S. Burange, M.B. Gawande, F.L.Y. Lam, R.V. Jayaram, R. Luque // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17. – № 1. – P. 146–156.

18. Casey, B.S. Effects of diffusion control on the propagation and transfer rate coefficients in free radical polymerization / B.S. Casey B.S. M.F. Mills, D.F. Sangster, R.J. Gilbert, D.H. Napper // *Macromolecules*. – 1992. – T. 25. – № 25. – C. 7063–7065.
19. Chaffey–Millar, H. A parallelised high performance Monte Carlo simulation approach for complex polymerisation kinetics / H. Chaffey–Millar, D. Stewart, M.M. Chakravarty, G. Keller, C. Barner–Kowollik // *Macromol. Theory Simul.* – 2007. – V. 16. – № 6. – P. 575–592.
20. Chappelar, D.C. Polymerization reaction engineering / D.C. Chappelar, R.H. Simon // *Adv. in Chem.* – 1969. – V. 91. – № 1. – P. 1–21.
21. Charoenpanich, T. Modeling Propylene Polymerization in a Two-Reactor System: Model Development and Parameter Estimation / T. Charoenpanich, S. Anantawaraskul, J.B. Soares, P. Wongmahasirikun, S. Shiohara // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2022. – V. 16. – №. 6.
22. Chen, X. Process intensification of polymerization processes with embedded molecular weight distributions models: An advanced optimization approach / X. Chen, Z. Shao, X. Gu, L. Feng, L.T. Biegler // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 58. – № 15. – P. 6133–6145.
23. Coleman, B.D. Statistics of Irreversible Termination in Homogeneous Anionic Polymerization / B.D. Coleman, F. Gornick, G. Weiss // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 39. – P. 3233–3239.
24. Copelli, S. Modeling and process optimization of a full–scale emulsion polymerization reactor / S. Copelli, M. Barozzi, N. Petrucci, V.C. Moreno // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 358. – P. 1410–1420.
25. Curteanu, S. Modeling and simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions / S. Curteanu // *Central European Journal of Chemistry*. – 2003. – V. 1. – № 1. – P. 69–90.
26. D’hooge, D. R. The strength of multi–scale modeling to unveil the complexity of radical polymerization / D.R. D’hooge, P.H. Van Steenberge, M.F. Reyniers, G.B. Marin // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – V. 58. – P. 59–89.

27. Daly, D. Performance Engineering and Database Development at MongoDB. / D. Daly // Companion of the ACM/SPEC International Conference on Performance Engineering. – 2021. – P. 129–129.
28. Daminov, A. SaaS is the service for solving problems of chemical kinetics / A. Daminov, E. Miftakhov, S. Mustafina // 2021 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). – 2021. – P. 1–4.
29. Danckwerts, P. V. The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions / P.V. Danckwerts // Chemical Engineering Science. – 1958. – V. 8. – № 1–2. – P. 93–102.
30. De Carvalho, A.B. Natta copolymerization / A.B. De Carvalho, P.E. Gloor, A.E. Hamielec // Polymer. – 1989. – V. 30. – № 2. – P. 280–296.
31. Deberdeev, R. Fast chemical reaction in turbulent flows: Theory and practice / R. Deberdeev, A. Berlin, G. Dyakonov, V. Zakharov, Y. Monakov // Smithers Rapra. – 2013. – P. 3–101.
32. Denbigh, K.G. The Kinetics of Continuous Reaction Processes: Application to Polymerization / K.G. Denbigh // J. Appl. Chem. – 1951. – V. 1. – P. 227–236.
33. Denbigh, K.G. The kinetics of open reaction systems / K.G. Denbigh, M. Hicks, F.M. Page // Transactions of the Faraday Society. – 1948. – T. 44. – C. 479–494.
34. Domanskyi, S. Predictive design of polymer molecular weight distributions in anionic polymerization / S. Domanskyi, D.T. Gentekos, V. Privman, B.P. Fors // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 11. – № 2. – P. 326–336.
35. Drache, M. Modeling RAFT polymerization kinetics via Monte Carlo methods: cumyl dithiobenzoate mediated methyl acrylate polymerization. / M. Drache, G. Schmidt–Naake, M. Buback, P. Vana // Polymer. – 2005. – V. 46. – № 19. – P. 8483–8493.
36. Drache, M. Simulating controlled radical polymerizations with mcPolymer–A Monte Carlo approach / M. Drache, G. Drache // Polymers. – 2012. – V. 4. – № 3. – P. 1416–1442.

37. Duerksen, J. H. Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution, Part I: Free Radical Polymerization in a Continuous Stirred Tank Reactor / J.H. Duerksen, A.E. Hamielec, J.W. Hodgins // *A.I.Ch.E.J.* – 1967. – V. 13. – P. 1081–1086.
38. Duerksen, J. H. Polymer reactors and molecular weight distribution. IV. Free-radical polymerization in a steady-state stirred-tank reactor train / J.H. Duerksen, A.E. Hamielec // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* – 1968. – V. 25. – №. 1. – P. 155–166.
39. Edgar, T.D. A mathematical model for polymerization of isoprene, styrene, or butadiene with alkyl lithiums in batch reactors / T.D. Edgar, S. Hasan, R.G. Anthony // *Chem. Eng. Sci.* – 1970. – V. 25. – P. 1463–1473.
40. Emsiey, M. Degradation Stability / M. Emsiey, J.R. Heywood // *Polymer.* – 1995. – V. 49. – P. 145.
41. Engler, M.S. Exploring the Limits of the Geometric Copolymerization / M.S. Engler, K. Scheubert, U.S. Schubert, S. Böcker // *Model. Polymers.* – 2017. – V. 9 – № 3. – P. 101.
42. Engler, M.S. New Statistical Models for Copolymerization / M.S. Engler, K. Scheubert, U.S. Schubert, S. Böcker // *Polymers.* – 2016. – V. 8 – № 6. – P. 240.
43. Falivene, L. Buried volume analysis for propene polymerization catalysis promoted by group 4 metals: A tool for molecular mass prediction / L. Falivene, L. Cavallo, G. Talarico // *ACS Catalysis.* – 2015. – V. 5. – № 11. – P. 6815–6822.
44. Fan, C. Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization / C. Fan, C. Bai, H. Cai, Q. Dai, X. Zhang, F. Wang // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2010. – V. 48. – № 21. – P. 4768–4774.
45. Fasano A. Mathematical Models for Polymerization Processes of Ziegler–Natta Type / A. Fasano // *Mathematical Modelling for Polymer Processing. Mathematics in Industry.* – 2003. – V. 2. – P. 3–28.

46. Filip, P. Comparison of mysql and mongodb with focus on performance / P. Filip, L. Cegan // 2020 International Conference on Informatics, Multimedia, Cyber and Information System (ICIMCIS). – 2020. – C. 184–187.
47. Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry / P.J. Flory. – Heidelberg: Springer. – 1953. – 688 p.
48. Friebe, L. Molar Mass Control by Diethyl Zinc in the Polymerization of Butadiene Initiated by the Ternary Catalyst System Neodymium Versatate/Diisobutylaluminum Hydride/Ethylaluminum Sesquichloride / L. Friebe, J. Muller, O. Nuyken, W. Obrecht // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2007. – V. 43. – № 1. – P. 11–22.
49. Friebe, L. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization / L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht // Adv. Polym. Sci. – 2006. – P. 1–154.
50. Gagniuc, P.A. Markov Chains: From Theory to Implementation and Experimentation / P.A. Gagniuc. – NJ: John Wiley & Sons. – 2017. – 256 p.
51. Gao, H. Application and comparison of derivative-free optimization algorithms to control and optimize free radical polymerization simulated using the kinetic Monte Carlo method / H.Gao, A. Waechter, I.A. Konstantinov, S.G. Arturo, L.J. Broadbelt // Computers & Chemical Engineering. – 2018. – V. 108. – P. 268–275.
52. Gao, H. On the modeling of number and weight average molecular weight of polymers / H. Gao, I.A. Konstantinov, S.G. Arturo, L.J. Broadbelt // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 327. – P. 906–913.
53. Gerbert W., Hinz J., Sinn H. Makromol. Chem. 1971. – V. 144. – P.97–115.
54. Gillespie, D. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions / D. Gillespie // The Journal of Physical Chemistry. – 1977. – V. 81. № 25. – P. 2340–2361.
55. Göttker-Schnetmann, I. Coordinative Chain Transfer Polymerization of Butadiene with Functionalized Aluminum Reagents / I. Göttker-Schnetmann, P.

Kenyon, S. Mecking // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58. – № 49. – P. 17777–17781.

56. Greene, P. *Automotive Plastics and Composites* / P. Greene / William Andrew Publishing. – 2021. – 380 p.

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

58. Gu, Z. Dynamic Monte Carlo simulations of effects of nanoparticle on polymer crystallization in polymer solutions / Z. Gu, R. Yang, J. Yang, X. Qiu, R. Liu, Y. Liu, Z. Zhou, Y. Nie // *Computational Materials Science*. – 2018 – V. 147. – P. 217–226.

59. Hairer, E. *Solving ordinary differential equations I: Nonstiff problems* (2nd ed.) / E. Hairer, P. Syvert, G. Wanner / Berlin: Springer Verlag. – 1993. – 527 p.

60. Hali, H.K. Carbocationic polymerization of electron-rich olefins by a carbon Brønsted acid / H.K. Hali, M. Atsumi // *Polymer Bulletin*. – 1988. – V. 19. – № 4. – P. 319–323.

61. Hamielec, A.E. *Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution, Part II: Free Radical Polymerization in a Batch Reactor* / A.E. Hamielec, J.W. Ahmad, K. Tebbens // *A.I.Ch.E.J.* – 1967. – V. 13. – P. 1087–1091.

62. Hanifpour, A. Kinetic and microstructural studies of Cp₂ZrCl₂ and Cp₂HfCl₂-catalyzed oligomerization of higher α -olefins in mPAO oil base stocks production / A. Hanifpout, M. Hashemzadeh Gargari, M.R. Rostami Daroukola, Z. Kalantari, N. Bahri-Laleh // *Polyolefins Journal*. – 2021. – V. 8. – № 1. – P. 31–40.

63. Hernandez, A. Determination of the degree of association of polyisoprenyllithium in heptane / A. Hernandez, J. Semel, H. Gerhard, H.C. Broecker, H. Sinn // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* – 1980. – V. 1. – №. 2. – P. 75–77.

64. Houwink R. Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren / R. Houwink // Journal für praktische Chemie. – 1940. – V. 157. – №. 1–3. – P. 15–18.
65. Howell, J.A. Molecular Weight Distributions in Polymerization / J.A. Howell // J. Macromol. Sci. – 1974. – V. 8. – P. 725–731.
66. Hui, A. Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution, Part V: Free Radical Polymerization in a Transient Stirred Tank Reactor Train / A. Hui, A.E. Hamielec // Journal of Polymer Science – 1968. – V. 25. – P. 167–189.
67. Hui, A. Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution, Part VI: The Role of Viscosity and Recycle in Reactor Systems / A. Hui, A.E. Hamielec // Industry and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1969. – V. 8. – P. 105–111.
68. Hui, A. Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution. Role of Viscosity and Recycle in Reactor Systems / A. Hui, A.E. Hamielec // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1969. – V. 8. – № 1. – P. 105–111.
69. Hui, A. W. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study / A.W. Hui, A.E. Hamielec // J. Appl. Polym. Sci. – 1972. – V. 16. – №8. – P. 749–769.
70. Hui, A.W. Polymer reactors and molecular weight distribution. Part V. Free-radical polymerization in a transient stirred-tank reactor train / A.W. Hui, A.E. Hamielec // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – 1968. – V. 25. – № 1. – P. 167–189.
71. Jakes, J. Kinetic modelling of anionic polymerization involving a dynamic equilibrium between two growth centres with different growth rates / J. Jakes // Collection of Czechoslovak chemical communications. – 1993. – T. 58. – № 10. – C. 2349–2361.
72. Jalili, K. Copolymerization of styrene and methyl methacrylate. Part I: experimental kinetics and mathematical modeling / K. Jalili, F. Abbasi, M. Nasiri // Polymer. – 2011. – V. 52. – № 19. – P. 4362–4376.

73. Jiang, B. Kinetics and mechanism of ethylene polymerization with TiCl₄/MgCl₂ model catalysts: Effects of titanium content / B. Jiang, Y. Weng, S. Zhang, Z. Zhang, Z. Fu, Z. Fa // *Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 360. – P. 57–65.
74. Jin, J. Kinetic modeling of simultaneous polycondensation and free radical polymerization for polyurethane/poly (methyl methacrylate) interpenetrating polymer network / J. Jin, Y.N. Zhou, Z.H. Luo // *AIChE Journal*. – 2022. – V. 68. – № 11. – P. e17838.
75. Kang, J. Fast and reliable computational strategy for developing a rigorous model-driven soft sensor of dynamic molecular weight distribution / J. Kang, Z. Shao, X. Chen, X. Gu, L. Feng // *Journal of Process Control*. – 2017. – V. 56. – P. 79–99.
76. Katz, S. Moments of the size distribution in radical polymerization / S. Katz, G.M. Saidel // *Amer. Inst. Chem. Eng.* – 1967. – V. 13. – P. 319–326.
77. Keii, T. Kinetics of Ziegler–Natta Polymerization / T. Keii // *Chapman–Kodansha Copub.* – 1972. – P. 101.
78. Khan, A. Kinetics of short-duration ethylene polymerization with MgCl₂-supported Ziegler–Natta catalyst: Two-stage initiation evidenced by changes in active center concentration / A. Khan, Y. Guo, Z. Fu, Z. Fan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 134. – № 33. – P. 45187.
79. Kilksen, H. Effect of Reaction Path and Initial Distribution on Molecular Weight Distribution of Irreversible Condensation Polymers / H. Kilksen // *Ind. And Eng. Chem. Fundam.* – 1964. – V. 3. – P. 281–293.
80. Kissin, Y.V. Kinetic of olefincopolymerization with Ziegler–Natta catalysts / Y.V. Kissin // *Int. Symp. Synth., Struct, and Ind. Aspects Stereospecif. Polym–eriz.* – 1994. – P. 46–47.
81. Kissin, Y.V. Kinetics and mechanism of ethylene homopolymerization and copolymerization reactions with heterogeneous Ti-based Ziegler–Natta catalysts / Y.V. Kissin, R.I. Mink, T.E. Nowlin, A.J. Brandolini // *Topics in Catalysis*. – 1999. – V. 7. – № 1–4. – P. 69–88.

82. Kochikov, I.V. Inverse problems of vibrational spectroscopy as nonlinear ill-posed problems / I.V. Kochikov, G.M. Kuramshina, A.G. Yagola // *Surveys on Mathematics for Industry*. – 1998. – T. 8. – № 3. – С. 63–96.
83. Kulkarni, S. A comprehensive model for the micro and meso-scale level olefin polymerization: framework and predictions / S. Kulkarni, V. Mishra, N.M. Bontu // *Iranian Polymer Journal*. – 2019. – V. 28. – № 7. – P. 597–609.
84. Laurence, R.L. Vasudevan G. Performance of a Polymerization Reactor in Periodic Operation / R.L. Laurence // *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop.* – 1968. – V. 7. – P. 427–433.
85. Li, G. A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminumoxanecatalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution / G. Li, C. Ren, W. Dong, L. Jiang, X. Zhang, F. Wang // *Chin. J. Polym. Sci.* – 2010. – V. 28. – № 2. – P. 157–164.
86. Liu, J. Synthesis of high cis-1,4 polybutadiene with narrow molecular weight distribution via a neodymium-based binary catalyst / J. Liu, X. Fan, X. Min, X. Zhu, N. Zhao, Z. Wang // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8. – № 39. – P. 21926–21932.
87. Luss, D. An analysis of chemical reactor stability and control—XIII Segregated two-phase systems / D. Luss, N.R. Amundson // *Chem. Eng. Sci.* – 1967. – V. 22. – P. 267–284.
88. Luss, D. Polymer Molecular Weight Distributions. Part 1. Derivation Of Equations / D. Luss, N. Amundson // *J. Macromol. Sci.* – 1968. – V. 1. – P. 145–152.
89. Maggott, R.J. Mathematical Model for the Polymerization of Isoprene with Butyllithium in Benzene / R.J. Maggott, A. Ahmad, R.G. Anthony // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1975. – V. 19. – P. 165–177.
90. Marques, M. Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst—Kinetic Studies / M. Marques, C.P. Nunes, P. Tait, A.R. Dias // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. – Springer Berlin Heidelberg. – 1988. – P. 129–134.

91. Mastan, E. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics / E. Mastan, S. Zhu // *European Polymer Journal*. – 2015. – V. 68. – P. 139–160.
92. Mavrantzas, V. Using Monte Carlo to Simulate Complex Polymer Systems: Recent Progress and Outlook / V. Mavrantzas // *Frontiers in Physics*. – 2021. – P. 1–19.
93. McCoy, J.T. Analysis of Slurry-Phase Co-Polymerization of Ethylene and 1-Butene by Ziegler-Natta Catalysts Part 1: Experimental Activity Profiles / J.T. McCoy, J.B.P. Soares, R. Rawatlal // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2013. – V. 7. – № 8. – P. 350–361.
94. Mehdiabadi, S. Ethylene Polymerization Kinetics and Microstructure of Polyethylenes Made with Supported Metallocene Catalysts / S. Mehdiabadi, O. Lhost, A. Vantomme, J.B.P. Soares // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60. – № 27. – P. 9739–9754.
95. Mehdiabadi, S. Ethylene/1-Hexene Copolymerization Kinetics and Microstructure of Copolymers Made with a Supported Metallocene Catalyst / S. Mehdiabadi, O. Lhost, A. Vantomme, J.B.P. Soares // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2021. – V. 15. – № 6. – P. 2100041.
96. Merz, E. Intramolecular reaction in vinyl polymers as a means of investigation of the propagation step / E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger // *J. Polym. Sci.* – 1946. – V. 1. – P. 75–82.
97. Miftakhov, E. Developing methods and algorithms for cloud computing management systems in industrial polymer synthesis processes / E. Miftakhov, S. Mustafina, A. Akimov, O. Larin, A. Gorlov // *Emerging Science Journal*. – 2021. – V. 5. – № 6. – P. 964–972.
98. Miftakhov, E. Kinetic heterogeneity of polymer products obtained in the presence of microheterogenic catalytic systems based on gel chromatograms / E. Miftakhov, S. Mustafina, I. Nasyrov, A. Daminov // *Periódico Tchê Química*. – 2021. – V. 18. – № 38. P. 27–37.

99. Miftakhov, E. Modeling of a continuous process of isoprene polymerization in the presence of titanium–based catalyst systems under polycentric conditions / E. Miftakhov, S. Mustafina, V. Petrenko, E. Podvalnii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1479. – №. 1. – P. 012072.

100. Miftakhov, E.N. 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 / E.N. Miftakhov, S.A. Mustafina, T.A. Mikhailova // *Journal of Physics*. – 2021. – T. 1745. – № 1. – P. 012042.

101. Miftakhov, E.N. Research of compositional heterogeneity of copolymerization product of butadiene and styrene by the way of math modeling / E.N. Miftakhov, D.A. Zhavoronkov, S.A. Mustafina // *International Conference Dedicated to the 90th Anniversary of Academician Azad Mirzajanzade*. – 2018. – P. 613–615.

102. Mikhailova, T. Designing a Database for Storing the Results of Experiments on Conducting a Batch Process of Isoprene Polymerization / T. Mikhailova, S. Mustafina, E. Miftakhov, V. Mikhailov // *2021 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT)*. – 2021. – P. 1–5.

103. Mohammadi, Y. Monte Carlo simulation of free radical polymerization of styrene in a spinning disc reactor / Y. Mohammadi, A.S. Pakdel, M.R. Saeb, K. Boodhoo // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 247. – P. 231–240.

104. Morton, M. Absolute propagation rates in emulsion polymerization. II. Butadiene in hydroperoxide–polyamine systems / M. Morton, P. Salatiello, H. Landfield // *J. Polym. Sci.* – 1951. – V. 8. – P. 215–224.

105. Morton, M. Absolute propagation rates in emulsion polymerization. III. Styrene and isoprene / M. Morton, P. Salatiello, H. Landfield // *J. Polym. Sci.* – 1951. – V. 8. – P. 279–287.

106. Mulholland, A. *Enterprise Cloud Computing: A Strategy Guide for Business and Technology Leaders* / A. Mulholland, J. Pyke, P. Fingar / Meghan–Kiffer Press. – 2010. – 260 p.

107. Mustafina, S. Application of the Monte Carlo method in modeling the isoprene polymerization process in the presence of the polycentric titanium-containing catalytic system / S. Mustafina, T. Mikhailova, E. Miftakhov, E. Podvalnyi // *Journal of Physics*. – 2021. – T. 1902. – № 1. – P. 012127.
108. Mustafina, S. Assessing the Hydrodynamic Effect on the Molecular Parameters of the Isoprene Polymerization Product in the Presence of a Neodymium-Based Catalytic System / S. Mustafina, E. Miftakhov, A. Akimov, S. Podvalny, K. Gabelashvili // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – № 21. – C. 17652–17657.
109. Mustafina, S. Mathematical Study of the butadiene–styrene copolymerization product by the Monte–Carlo method / S. Mustafina, T. Mikhailova, E. Miftakhov // *International Journal of Chemical Sciences*. – 2015. – V. 13. – № 2. – P. 849–856.
110. Mustafina, S. Solving the direct problem of butadiene–styrene copolymerization / S. Mustafina, E. Miftakhov, T. Mikhailova // *International Journal of Chemical Sciences*. – 2014. – V. 12. – № 2. – P. 564–572.
111. Najafi, M. Application of the Monte Carlo simulation method to the investigation of peculiar freeradical copolymerization reactions: Systems with both reactivity ratios greater than unity ($r_A > 1$ and $r_B > 1$) / M. Najafi, V. Haddadi–Asl, Y. Mohammadi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 106. – № 6. – P. 4138–4147.
112. Nanda, V.S. A theoretical study of the effect of spontaneous transfer on the size distribution in living polymers / V.S. Nanda, S.C. Jain // *Europ. Polym. J.* – 1970. – V. 6. – P. 1605–1617.
113. Nanda, V.S. Theoretical consideration of linear condensation polymerization in a dispersed medium / V.S. Nanda // *J. Polymer. Sci.* – 1964. – V. 2. – P. 2275–2282.
114. Nelson, A. Kinetic model of two–monomer polymerization / A. Nelson, J. Keener, A. Fogelson // *Physical Review E*. – 2020. – V. 101. – № 2. – P. 022501.

115. Nomura, M. Continuous flow operation in emulsion polymerization of styrene / M. Nomura, H. Kojima, M. Harada, W. Eguchi, S. Nagata // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1971. – V. 15. – № 3. – P. 675–691.
116. Noor, R. Modelling and control of different types of polymerization processes using neural networks technique: A review / R. Noor, Z. Ahmad, M. Don, M. Uzir // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – V. 88. – № 6. – P. 1065–1084.
117. Nowlin, T.E. Высокоактивные катализаторы Циглера–Натта для получения сополимеров этилена / T.E. Nowlin, Y.V. Kissin, K.P. Wagner // *J. Polym. Sci.* – 1988. – V. 26. – № 3. – P. 755–764.
118. Oehme, A. The influence of ageing and polymerization of butadiene using a neodymium catalyst system / A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, M. Lechner // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1996. – V. 235. – P. 121–130.
119. Peebles, L.H. Molecular weight distribution in polymers / L.H. Peebles. – N.Y.: Wiley. – 1971. – 357 p.
120. Pladis, P. dynamic simulator for slurry-phase catalytic olefin copolymerization in a series of CSTRs: prediction of distributed molecular and rheological properties / P. Pladis, A. Baltsas, D. Meimaroglou, C. Kiparissides // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2018. – V. 12. – № 4. – P. 1800017.
121. Platkowski, K. Application of the Monte Carlo methods for modeling of polymerization reactions / K. Platkowski, K.H. Reichert // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – P. 1057–1066.
122. Porter, R. E. A mathematical model for polymerization of isoprene with n-butyllithium in hexane / R.E. Porter, A. Ahmad, R.G. Anthony // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1974. – V. 18. – P. 1805–1819.
123. Price, F.P. Copolymerization Mathematics and the Description of Stereoregular Polymers / F.P. Price // *The journal of chemical physics*. – 1962. – V. 36. – № 1. – P. 209–218.
124. Pryor, W.A. Computer Simulation of the Polymerization of Styrene. The Mechanism of Thermal Initiation and the Importance of Primary Radical

Termination / W.A. Pryor, J.H. Coco // *Macromolecules*. – 1970. – V. 3. – P. 500–508.

125. Rawlings, J.B. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals* / J.B. Rawlings, J.G. Ekerdt. – Madison: Nob Hill Publishing. – 2002. – 610 p.

126. Rawlings, J.B. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals* / J.B. Rawlings, J.G. Ekerdt / Madison: Nob Hill Publishing. – 2002. – 610 P.

127. Ray, W. H. *Periodic Operation of Polymerization Reactors* / W.H. Ray // *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop.* – 1968. – V. 7. – P. 422–426.

128. Ray, W.H. *Modelling polymerization reactors with applications to optimal design* / W.H. Ray // *Canad. J. Chem. Eng.* – 1967. – V. 45. – P. 356–360.

129. Ray, W.H. *Molecular Weight Distributions in Copolymer Systems. I. Living Copolymers* / W.H. Ray, T.I. Douglas, E.W. Godsalve // *Macromolecules*. – 1971. – V. 4. – P. 162–164.

130. Ray, W.H. *Molecular Weight Distributions in Copolymer Systems. II. Free Radical Copolymerization* / W.H. Ray, T.I. Douglas, E.W. Godsalve // *Macromolecules*. – 1971. – V. 4. – P. 166–174.

131. Reguera, D. (2003) *Kinetic Theory of Nucleation In Polymers* / D. Reguera, J.M. Rubi, L.L. Bonilla // *Mathematical Modelling for Polymer Processing. Mathematics in Industry*. – 2003. – V. 2. – P. 119–163.

132. Ren, C. *Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization* / C. Ren, G. Li, W. Dong, L. Jiang, X. Zhang, F. Wang // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – № 9. – P. 2470–2474.

133. Rhoton, J. *Cloud computing explained. Implementation Handbook for Enterprises 2nd ed. Edition (Recursive Press)* / J. Rhoton / London. – 2010. – 511 p.

134. Rishina, L. A. *Stereospecificity of catalytic systems $MCl_3 AlEt_3$ in propylene polymerization reactions* / L.A. Rishina, Y.V. Kissin, F.S. Dyachkovsky // *European Polymer Journal*. – 1976. – V. 12. – № 10. – C. 727–728.

135. Roth, D. Blazor for ASP .NET web forms developers (Microsoft Corporation) / D. Roth, J. Fritz, T. Southwick, S. Addie, S. Smith // Redmond, Washington. – 2021.
136. Saidel, G.M. Dynamic analysis of branching in radical polymerization / G.M. Saidel, S. Katz // J. Polym. Sci. – 1968. – V. 6. – P. 1149–1160.
137. Saito, O. Molecular weight distribution in branched polymers / O. Saito, K. Nagasubramanian, W. Graessley // J. Polym. Sci. – 1969. – V. 7. – P. 1937–1954.
138. Sangat, P. Sensor Data Management in the Cloud: Data Storage, Data Ingestion, and Data Retrieval / P. Sangat, M. Indrawan-Santiago, D. Taniar // Concurrency and Computation: Practice and Experience. – 2018. – V. 30. – № 1. – P. e4354.
139. Scanlan, J. Molecular weight distribution functions in random reactions of polymers / J. Scanlan // Trans. Faraday Soc. – 1956. – V. 52. – P. 1286–1291.
140. Seyedi, A. Initiator Feeding Policies in Semi-Batch Free Radical Polymerization: A Monte Carlo Study / A. Seyedi, M. Najafi, G. Russell, Y. Mohammadi, E. Vivaldo-Lima, A. Penlidis // Processes. – 2020. – V. 8. – P. 1–19.
141. Shiri, M. A novel method for dynamic molecular weight distribution determination in organometallic catalyzed olefin polymerizations / M. Shiri, M. Parvazinia, A.A. Yousefi, N. Bahri-Laleh, A. Poater // Catalysts. – 2022. – V. 12. – № 10. – P. 1130.
142. Shrenk, L. A radial cell model for a tubular polymerization reactor / L. Shrenk, J.L. Kuester // J. Appl. Polym. Sci. – 1974. – V. 18. – P. 3109–3126.
143. Sivergin, Yu. Monte Carlo simulation of the three-dimensional free-radical polymerization of tetrafunctional monomers / Yu. Sivergin, S. Usmanov, F. Gaysin, A. Kovarskiy // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2017. – Т. 11. – № 2. – С. 22–36.
144. Soares J.B.P. Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review / J.B.P. Soares // Chemical Engineering Science. – 2001. – V. 56. – № 13. – P. 4131–4153.

145. Soares, J.B.P. A conceptual multilevel approach to polyolefin reaction engineering / J.B.P. Soares, T.F.L. McKenna // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – V. 100. – № 9. – P. 2432–2474.

146. Soares, J.B.P. Polymerization kinetics and the effect of reactor residence time on polymer microstructure / J.B.P. Soares, V. Touloupidis // *Multimodal Polymers with Supported Catalysts: Design and Production*. – 2019. – P. 115–153.

147. Tadmor, Z. The influence of chain initiation rate on molecular weight dispersion in free radical polymerization / Z. Tadmor, J.A. Biesenberger // *J. Polymer. Sci.* – 1965. – V. 2. – P. 753–759.

148. Tanaka, R. Synthesis of stereodiblock polyisoprene consisting of cis–1,4 and trans–1,4 sequences by using a neodymium catalyst: change of the stereospecificity triggered by an aluminum compound / R. Tanaka, K. Yuuya, H. Sato, P. Eberhardt, Y. Nakayama, T. Shiono // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – № 6. – P. 1239–1243.

149. Taube, R. On the mechanism of stereoregulation in the allyl–nickel complexcatalyzed butadiene polymerization / R. Taube, J.P. Gehrke, U. Schmidt // *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* – 1986. – V. 3. – № 2. – P. 389–404.

150. Thomas, E. *Cloud Computing Concepts, Technology & Architecture* / E. Thomas, Z. Mahmood, R. Puttini / Prentice Hall. – 2013. – 528 p.

151. Tobita, H. Free–Radical Polymerization with Long–Chain Branching and Scission in a Continuous Stirred–Tank Reactor / H. Tobita // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2013. – T. 7. – №. 5. – P. 181–192.

152. Tobita, H.A. Simulation Model for Long–Chain Branching in Vinyl Acetate Polymerization: Continuous Polymerization in a Stirred Tank Reactor / H.A. Tobita // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*. – 1993. – V. 32. – P. 911–919.

153. Tongtummachat, T. Dynamic Monte Carlo Simulation for Chain-Shuttling Polymerization of Olefin Block Copolymers in Continuous Stirred-Tank

Reactor / T. Tongtummachat, R. Ma-In, S. Anantawaraskul, J. Soares // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2020. – V. 14. – № 6. – P. 2000030.

154. Trigilio, A. Gillespie–Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species / A. Trigilio, Y. Marien, P. Van Steenberge, D. D’hooge // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – V. 59. – № 41. P. 18357–18386.

155. Trigilio, A.D. Optimal search methods for selecting distributed species in Gillespie–based kinetic Monte Carlo / A.D. Trigilio, Y.W. Marien, M. Edeleva, P.H. Van Steenberge, D.R. D’hooge // *Computers & Chemical Engineering*. – 2022. – V. 158. – P. 107580.

156. Trigilio, A.D. Simulation time analysis of kinetic Monte Carlo algorithmic steps for basic radical (de) polymerization kinetics of linear polymers / A.D. Trigilio, Y.W. Marien, M. Edeleva, D.R. D’hooge, P.H. Van Steenberge // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – V. 8. – P. 604–618.

157. Tripathi, A.K. A hybrid algorithm for accurate and efficient Monte Carlo simulations of free–radical polymerization reactions / A.K. Tripathi, D.C. Sundberg // *Macromol. Theory Simul.* – 2015. – V. 24. – № 1. – P. 52–64.

158. Tsoukas, A. Multiobjective dynamic optimization of semibatch copolymerization reactors / A. Tsoukas, M. Tirrell // *Chem. Eng. Sci.* – 1982. – V. 37. – P. 1785–1795.

159. Tsourtou, F. Monte Carlo algorithm based on internal bridging moves for the atomistic simulation of thiophene oligomers and polymers / F. Tsourtou, S. Peroukidis, L. Peristeras, V. Mavrantzas // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – № 21. – P. 8406–8423.

160. Urciuoli, G. In-depth analysis of the nonuniform chain microstructure of multiblock copolymers from chain-shuttling polymerization / G. Urciuoli, A. Vittoria, G. Talarico, D. Luise, C. De Rosa, V. Busico, R. Cipullo, O. Ruiz De Ballesteros, F. Auriemma // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – № 23. – P. 10891–10902.

161. Usmanov, S.M. Numerical methods of solving ill-posed problems of dielectric spectrometry / S.M. Usmanov, G.E. Zaikov / NY.: Nova Science Publisher, Inc. – 2002. – 156 p.
162. Valim, I.C. Development of Mathematical Model Based on Artificial Neural Network to Predict Density in Polymerization Process of Styrene / I.C. Valim, A.M. Silva, A.V. Grillo, B.F. Santos // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – V. 74. – P. 751–756.
163. Van Steenberge, P. Improved kinetic Monte Carlo simulation of chemical composition–chain length distributions in polymerization processes / P. Van Steenberge, D.R. D’hooge, M.F. Reyniers, G.B. Marin // Chemical Engineering Science. – 2014. – V. 110. – P. 185–199.
164. Van Steenberge, P. Kinetic Monte Carlo modeling of the sulfinyl precursor route for poly (p-phenylene vinylene) synthesis / P. Van Steenberge, J. Vandenberg, D.R. D’hooge, M.F. Reyniers, P.J. Adriaensens, L. Lutsen, G.B. Marin // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – № 22. – C. 8716–8726.
165. Walsh, D.J. General route to design polymer molecular weight distributions through flow chemistry / D.J. Walsh, D.A. Schinski, R.A. Schneider, D. Guironnet // Nature communications. – 2020. – V. 11. – № 1. – P. 3094.
166. Wei, J. The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems / J. Wei, C.D. Prater // Adv. Catalysis. – 1971. – V. 13. – P. 203–392.
167. Wulkow, M. The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods / M. Wulkow // Macromolecular theory and simulations. – 1996. – V. 5. – № 3. – P. 393–416.
168. Wulkow, M. The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods / M. Wulkow // Macromolecular theory and simulations. – 1996. – V. 5. – № 3. – P. 393–416.
169. Yaghini, N. Molecular weight/branching distribution modeling of low-density-polyethylene accounting for topological scission and combination termination in continuous stirred tank reactor / N. Yaghini, P.D. Iedema // Chemical Engineering Science. – 2014. – V. 116. – P. 144–160.

170. Yaghini, N. Towards the architectures of macromolecules: Modeling of multi-dimensional polymer chain distributions. – Universiteit van Amsterdam. – 2015. – P. 183.
171. Yao W., Jin G., Xu R. *Petrochem. Technol.* 1988. – V.17. – №.2.
172. Yigit, Y. Determination of the intrinsic viscosity and molecular weight of Poly (methyl methacrylate) blends / Y. Yigit, A. Kilislioglu, S. Karakus, N. Baydogan // *Journal of Investigations on Engineering & Technology.* – 2019. – V. 2. – № 2. – P. 34–39.
173. Zaikov, G. Active sites of polymerization. Multiplicity: Stereospecific and kinetic heterogeneity / G. Zaikov, Y. Monakov, N. Sigaeva, V. Urazbaev / CRC Press. – 2005. – 397 p.
174. Zeman, R. Continuous Polymerization Model – I. Polymerization in continuous stirred tank reactors / R. Zeman, N.R. Amundson // *Chem. Ing. Sci.* – 1965. – V. 20. – P. 331–361.
175. Zhang, Z. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors / Z. Zhang, D. Cui, B. Wang, B. Liu, Y. Yang // *Molecular catalysis of rare-earth elements. Structure and bonding.* – 2010. – V. 137. – P. 49–108.
176. Zhao, Y. A Simple Monte Carlo Method for Modeling Arborescent Polymer Production in Continuous Stirred Tank Reactor. *Macromolecular Reaction Engineering.* 12 / Y. Zhao, B. Bradley P. Judit, McA. Kimberley // *Macromolecular Reaction Engineering.* – 2018. – V. 12. – № 5. – P. 1800020.
177. Абдулова, Э.Н. Методика решения прямой и обратной кинетических задач процесса полимеризации диенов на полицентровых каталитических системах / Э.Н. Абдулова, Э.Р. Гиззатова, В.З. Мингалеев // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2009. – Т. 52. – № 4. – С. 108–111.
178. Абдулова, Э.Н. О решении обратной кинетической задачи для процессов полимеризации диенов на ванадийсодержащих катализаторах / Э.Н. Абдулова, Э.Р. Максютлова, Ю.Б. Монаков // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2007. – Т. 50. – № 1. – С. 48–51.

179. Абдулова, Э.Н. Обратная кинетическая задача для процессов полимеризации с учетом динамики активных центров / Э.Н. Абдулова, Э.Р. Максютлова, Ю.Б. Монаков // Обозрение прикл. и пром. математики. – 2007. – Т. 14. – № 1. – С. 85–86.

180. Аминова, Г.А. Анализ молекулярно–массового распределения и основных характеристик разветленности полимера при синтезе каучука на неодимсодержащем катализаторе в каскаде реакторов непрерывного действия / Г.А. Аминова, В.В. Бронская, Т.В. Игнашина, Г.С. Дьяконов, Д.В. Башкиров, Г.И. Литвиненко, Г.В. Мануйко, Э.В. Демидова, А.И. Исмаилова // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 12. – С. 36–44.

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

182. Арис, Р. Анализ процессов в химических реакторах / Р. Арис. – Л.: Химия. – 1989. – 327 с.

183. Арис, Р. Оптимальное проектирование химических реакторов / Р. Арис. – М.: Издательство. – 1963. – 238 с.

184. Байзенбергер, Д.А. Инженерные проблемы синтеза полимеров / Д.А. Байзенбергер, Д.Х. Себастиан. – М.: Химия. – 1988. – 688 с.

185. Бартнев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель / Л.: Химия. – 1990. – 432 с.

186. Баулин, А.А. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики полимеров / А.А. Баулин, В.Н. Павлюченко. – Л.: ОНПО Пластполимер. – 1982. – 148 с.

187. Берлин, А. А. Трубчатые турбулентные реакторы – основа энерго- и ресурсосберегающих технологий / А.А. Берлин, К.М. Дюмаев, К.С. Минскер,

Ф.Р. Халафов, С.В. Колесов // Химическая промышленность. – 1995. – № 9. – С. 550–559.

188. Берлин, А.А. Кинетика полимеризационных процессов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопян. – М.: Химия. – 1978. – 320 с.

189. Берлин, А.А. Кинетический метод в синтезе полимеров / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон / М.: Химия. – 1973. – 344 с.

190. Берлин, А.А. Кинетический метод в химии полимеров / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон. – М.: Химия. – 1973. – 360 с.

191. Берлин, А.А. Новый тип промышленных аппаратов – трубчатые реакторы вытеснения, работающие в высокотурбулентных потоках / А. А. Берлин, К.С. Минскер // Технология XXI века. Наука – производству. – 2002. – № 3. – С. 53.

192. Берлин, А.А. Трубчатые турбулентные реакторы – основа энерго- и ресурсосберегающих технологий / А. А. Берлин А.А. К.М. Дюмаев, К.С. Минскер, Ф.Р. Халифов, С.В. Колесов // Химическая промышленность. – 1995. – № 9. – С. 550.

193. Бигаева, Л.А. Изучение кинетической неоднородности титансодержащих каталитических систем с помощью решения обратных задач / Л.А. Бигаева, С.М. Усманов, Ф.Р. Гайсин, А.С. Усманов, А.С. Зиганшина, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 7–12.

194. Бигаева, Л.А. О проблеме решения обратной некорректной задачи в химической технологии полимеров: интерпретация гель–хроматограмм / Л.А. Бигаева, И.И. Латыпов, С.М. Усманов, А.Р. Набиуллин, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 3. – С. 86–92.

195. Бигаева, Л.А. Обратная задача молекулярно–массового распределения и анализ функций распределения / Л.А. Бигаева, А.С. Усманов, Ф.Р. Гайсин, С.М. Усманов // Баш. хим. журнал. – 2014. – Т. 21. – № 2. – С. 65–69.

196. Биндер, К. Моделирование методом Монте–Карло в статистической физике / К. Биндер, Д.В. Хеерман. – М.: Наука. 1995. – 144 с.
197. Бодрова, В.С. Реакции переноса в процессах полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе хлорида неодима / В.С. Бодрова, Е.П. Пискарева, С.В. Бубнова, В.А. Кормер // Высокомолекуляр. соединения. – 1988. – Т. 30А. – № 11. – С. 2031–2036.
198. Будер, С.А. Влияние вязкости раствора и скорости перемешивания на скорость полимеризации изопрена в присутствии катализатора Циглера / С.А. Будер, Б.А. Перлин, В.В. Солодкий, Л.С. Эгова // Промышленность синт. каучука. – 1983. – № 7. – С. 9–11.
199. Будтов, В.П. Определение функции распределения по кинетической активности каталитической системы / В.П. Будтов, Э.Г. Зотиков, Е.Л. Пономарева, М.И. Гандельсман // Высокомолекуляр. соединения. – 1985. – Т. 27. – № 5. – С. 1094–109.
200. Васильев, В. А. Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки / В.А. Васильев, И.Ш. Насыров. – Уфа: Башк. энцикл. – 2018. – 288 с.
201. Верлань, А.Ф. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Справочное пособие / А.Ф. Верлань, В.С. Сизиков. – Киев: Наукова думка. – 1986. – 543 с.
202. Вольфсон, С. А. Моделирование процессов синтеза полимеров / С.А. Вольфсон, Г.Г. Алексанян, Э.И. Максимов // Успехи химии и физики полимеров – М.: Химия. – 1973. – 360 с.
203. Вольфсон, С.А. Моделирование полимеризационных процессов в каскаде реакторов полного смешения / С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопян, В.Г. Ошмян // Пласт. массы. – 1977. № 1. – С. 9–11.
204. Вольфсон, С.А. Моделирование процесса термической полимеризации стирола в массе / С.А. Вольфсон, Г.Г. Алексанян, В.Г. Ошмян, Г.И. Файдель // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 226. – № 6. – С. 1355–1356.

205. Вольфсон, С.А. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов / С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопян. – М.: Химия. – 1980. – 311 с.
206. Вольфсон, С.А. Успехи химии и физики полимеров / С.А. Вольфсон, Г.Г. Алексанян, Э.И. Максимов. – М.: Химия. – 1973. – 360 с.
207. Вуд, В. Исследование простых жидкостей методом Монте–Карло / В. Вуд. – М.: Мир. – 1971. – 428 с.
208. Гайсин, Ф.Р. Численное решение обратной задачи молекулярно–массового распределения радикальной полимеризации метилметакрилата / Ф.Р. Гайсин, А.С. Усманов, О.С. Садыкова, С.М. Усманов, Т.Р. Дебердеев, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 5. – С. 124–127.
209. Гареев, А.Р. Кинетическая и стереорегулирующая неоднородность каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена: дис. ... канд.хим. наук: 02.00.06 / Гареев Азамат Рамилевич. – Уфа, 2005. – 149 с.
210. Гиззатова Э.Р. Обратные задачи химической кинетики для кинетически неоднородных реакций полимеризации: дис. ... докт. физ.–мат. наук: 02.00.04 / Гиззатова Эльвира Раисовна. – Уфа, 2015. – 268 с.
211. Григорьев, И.В. Математическое моделирование процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом / И.В. Григорьев, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина // Вестник Технологического университета. – 2015. Т. 18. – № 15. – С. 211–216.
212. Дебердеев, Т.Р. Концепция блоков связей, как инструмент адекватного прогнозирования топологической структуры модифицированных эпоксиаминных матриц / Т.Р. Дебердеев, В.И. Иржак, Р.М. Гарипов // Вестник технологического университета. – 2010. – № 5. – С. 122–135.
213. Жаворонков, Д.А. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем / Д.А. Жаворонков, Э.Н. Мифтахов, С.А.

Мустафина, И.Ш. Насыров, В.П. Захаров // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23, № 24. – С.1079-1083.

214. Жаворонков, Д.А. Физико–химические закономерности полимеризации изопрена непрерывным способом в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Жаворонков Дмитрий Александрович. – Уфа, 2020. – 120 с.

215. Замалин, В.М. Метод Монте–Карло в статистической термодинамике / В.М. Замалин, Г.Э. Норман, В.С. Филинов. – М.: Наука. – 1977. – 288 с.

216. Захаров, В.П. Использование турбулентного предреактора для воздействия на полицентровость титанового катализатора (со)полимеризации бутадиена и изопрена / В.П. Захаров, Е.М. Захарова, И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 624–629.

217. Захаров, В.П. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4–цис–полиизопрена / В.П. Захаров, В.З. Мингалеев, А.А. Берлин, И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков, Е.М. Захарова // Химическая физика. – 2015. – Т. 34. – № 3. – С. 69–75.

218. Захаров, В.П. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука / В.П. Захаров, В.З. Мингалеев, Е.М. Захарова, И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 6. – С. 967–971.

219. Захаров, В.П. Физико–химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов / В.П. Захаров, А.А. Берлин, Ю.Б. Монаков, Р.Я. Дебердеев. – М.: Наука. – 2008. – 348 с.

220. Зоркальцев, В.И. Алгоритмы внутренних точек в линейной оптимизации / В.И. Зоркальцев, И.В. Мокрый // Сиб. журн. индустр. матем. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 11–20.

221. Иванчев, С.С. Кинетическая неоднородность процессов радикальной полимеризации / С.С. Иванчев, В.Н. Павлюченко // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 8. – С. 700–718.
222. Иржак, В.И. Архитектура полимеров / В.И. Иржак. – М.: Наука. – 2012. – 368 с.
223. Иржак, В.И. Методы описания кинетики процессов формирования поликонденсационных полимеров и их структуры / В.И. Иржак // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 6. – С. 598–609.
224. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука. – 1979. – 250 с.
225. Иржак, В.И. Топологическая структура полимеров / Казань: КНИТУ. – 2013. – 520 с.
226. Иржак, Т.Ф. Концепция блоков связей в теории сополиконденсации / Т.Ф. Иржак, В.И. Иржак. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1997. – Т. 39. – № 12. – С. 2011–2016.
227. Карян, А.А. Принцип квазистационарных концентраций для процессов радикальной полимеризации в неизотермических условиях: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19 / Карян Амрах Амбарцумович. – Москва, 1986. – 118 с.
228. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Химия. – 1971. – 784 с.
229. Кафаров, В.В. Моделирование процессов полимеризации / В.В. Кафаров, А.А. Дудоров // Итоги науки и техники. Процессы и аппараты химической технологии. – 1981. – Т. 9. – С. 87–174.
230. Кафаров, В.В. Принципы математического моделирования химико-технологических схем / В.В. Кафаров, В.Л. Перов, В.П. Мешалкин. – М.: Химия. – 1974. – 344 с.
231. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Л.В. Дранишников. – М.: Наука. – 1991. – 350 с.

232. Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. – Л.: Химия. – 1986. – 224 с.

233. Колесов, С. В. Полимеризация стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем / С.В. Колесов, Н.Н. Сигаева, А.У. Абдулгалимова, Е.М. Прокудина, С.И. Спивак, Ю.Б. Монаков // Вестник Башкирского университета. – 2005. – №4. – С. 30–34.

234. Консетов, В.В. Моделирование и аппаратурно–технологическое оформление процессов получения полимеризационных пластмасс / В.В. Консетов. – Л.: ОНПО Пластполимер. – 1982. – 105 с.

235. Кормер, В.А. Особенности микроструктуры полиизопрена, полученного в присутствии редкоземельных катализаторов / В.А. Кормер, В.А. Васильев, С.В. Бубнова, Э.Р. Долинская // Каучук и резина. – 1986. – № 1. – С. 5–8.

236. Королев, С.В. Расчет распределения звеньев и композиционной неоднородности сополимеров, полученных по комплексно–радикальному механизму / С.В. Королев, С.И. Кучанов // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т.(А) 24. – № 3. – С. 638–646.

237. Кочкиков, И.В. Обратные задачи колебательной спектроскопии / И.В. Кочкиков, Г.М. Курамшина, Ю.А. Пентин, А.Г. Ягола / М.: Изд. МГУ. – 1993. – 239 с.

238. Крамерс, Х. Химические реакторы / Х. Крамерс, К. Вестертерп. – М.: Химия. – 1968. – 250 с.

239. Крамерс, Х. Химические реакторы. Расчет и управление / Х. Крамерс, К. Вестертерп. – М.: Химия. – 1967. – 264 с.

240. Красотин, Ю.И. Интенсификация промышленного реактора для эмульсионной полимеризации винилхлорида / Ю.И. Красотин, О.А. Тишин, Н.В. Тябин // Химреактор–3: Тез. докл. 3–ей Всесоюз. конф. – Уфа. – 1974. – Т. 3 – С. 69–73.

241. Кроу, К. Математическое моделирование химических производств / К. Кроу, А. Гамилец, Т. Хоффман, А. Джонсон, Д. Вудс, П. Шеннон. – М.: Мир. – 1973. – 392 с.
242. Куперман, Ф.Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение / Ф.Е. Куперман / М.: НТЦ «НИИШП». – 2009. – 606 с.
243. Кучанов, С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров / С.И. Кучанов. – М.: Химия. – 1978. – 368 с.
244. Лазарева, Т.Я. Экспериментальная проверка статической модели непрерывного процесса эмульсионной полимеризации / Т.Я. Лазарева, А.Е. Гусев, Т.А. Геворкова // Теоретические основы химической технологии. – 1978. – Т. 12. – № 5. С. 693–699.
245. Левковская, Е.И. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений гадолиния / Е.И. Левковская, С.В. Бубнова, В.С. Бодрова, Б.Т. Дроздов, В.А. Васильев // Каучук и Резина. – 2014. – № 1. – С. 12–15.
246. Левковская, Е.И. Физико–механические характеристики полиизопрена, полученного на катализаторе с использованием сольвата хлорида гадолиния / Е.И. Левковская, С.В. Бубнова, В.А. Васильев, И.М. Цыпкина // Каучук и резина. – 2016. – № 1. – С. 10–12.
247. Литвиненко, Г.И. Расчет молекулярно–массовых характеристик полимеров при безобрывной полимеризации на полифункциональных инициаторах в условиях передачи цепи на растворитель / Г.И. Литвиненко // Журнал "Высокомолекулярные соединения". Сер. А. – 1987. – Т. 29. – № 4. – С. 732–738.
248. Максютлова, Э.Р. Математическая модель обратной задачи для полимеризации диенов на многоцентровых каталитических системах Циглера–Натта / Э.Р. Максютлова, С.И. Спивак, Ю.Б. Монаков // Обзорение прикл. и пром. матем. – 2005. – Т. 12. – № 2. – С. 432 – 433.

249. Мануйко, Г.В. Расчет молекулярно–массового распределения полимера, полученного в каскаде реакторов с учетом передачи цепи на полимер / Г.В. Мануйко, Г.А. Аминова, В.В. Бронская, Т.В. Игнашина, Г.С. Дьяконов, Д.В. Башкиров // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. – № 3. – С. 348–351.

250. Марина, Н.Г. Связь природы компонентов титансодержащих циглеровских систем с их активностью и стереоспецифичностью при полимеризации диенов / Н.Г. Марина, Ю.Б. Монаков, С.Р. Рафиков, В.И. Пономаренко // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – С. 733–753

251. Марина, Н.Г. Соединения лантаноидов – катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) / Н.Г. Марина, Ю.Б. Монаков, З.М. Сабиров, Г.А. Толстикова // Высокомолекуляр. соединения. – 1991. – Т. 33. – № 3. – С. 467–496

252. Минскер, К.С. Трубчатые турбулентные реакторы вытеснения – новый тип промышленных аппаратов / К.С. Минскер, В.П. Захаров, А. А. Берлин // Теоретические основы химической технологии. – 2001. – Т. 35. – № 2. – С. 172–177

253. Мифтахов Э.Н. Кинетическое моделирование процессов сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии: дис. ... канд. физ.–мат. наук: 02.00.04 / Мифтахов Эльдар Наилевич. – Уфа, 2011. – 120 с.

254. Мифтахов, Э.Н. Исследование гидродинамического влияния на молекулярные параметры продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащего каталитического комплекса / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, С.Л. Подвальный, И.Ш. Насыров, В.П. Захаров // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2022. – Т. 5. – № 104. – С. 120–138.

255. Мифтахов, Э.Н. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках / Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров,

С.А. Мустафина, В.П. Захаров // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – № 1. – С. 81–87

256. Мифтахов, Э.Н. Исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4–цис–полиизопрена / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, И.Ш. Насыров, В.Ю. Фаизова // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 3. – С.375–381.

257. Мифтахов, Э.Н. Исследование процессов промышленного производства полимеров с применением технологий облачных вычислений / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина. – Монография, Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ. – 2022. – С. 85.

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

259. Мифтахов, Э.Н. Математическое моделирование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии / Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 1. – С. 21–24.

260. Мифтахов, Э.Н. Моделирование и теоретические исследования процесса эмульсионной сополимеризации непрерывным способом / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2011. – Т. 15. – № 5 (45). – С. 98–104.

261. Мифтахов, Э.Н. Моделирование и численное исследование физико–химических закономерностей 1,4–цис–полиизопрена, полученного в присутствии модифицированных каталитических систем / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, С.И. Спивак // Вычислительные технологии. – 2020. – Т. 25. – № 3. – С. 7–17

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

263. Мифтахов, Э.Н. Модифицированный метод решения обратных задач формирования молекулярно–массового распределения в условиях интервального характера исходных экспериментальных данных / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, И.Ш. Насыров, С.И. Мустафина // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 1. – № 47. – С. 102–112.

264. Мифтахов, Э.Н. Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом / Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина, С.И. Спивак // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – № 2. – С. 336–338.

265. Михайлова, Т.А. Использование метода Монте–Карло с учетом распределения по времени пребывания при моделировании процесса свободно–радикальной сополимеризации / Т.А. Михайлова, С.А. Мустафина // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. – 2015. – С. 97.

266. Михайлова, Т.А. Исследование свойств продукта сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте–Карло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, И.Ш. Насыров // Каучук и Резина – 2014: традиции и новации. – С. 56–57.

267. Михайлова, Т.А. Исследование характеристик продукта свободно–радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии на основе метода МонтеКарло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина // Каучук и резина. – 2015. – № 2. – С. 28–30.

268. Михайлова, Т.А. Компьютерное моделирование производства бутадиен–стирольного каучука в каскаде реакторов методом Монте–Карло /

Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина // Системы управления и информационные технологии. – 2016. – Т. 4. – № 66. – С. 64–69.

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

270. Михайлова, Т.А. Моделирование непрерывного процесса свободно–радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте–Карло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – Т. 2. – № 68. – С. 210–217.

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

272. Михайлова, Т.А. Статистический подход к моделированию процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии / Т.А. Михайлова, С.А. Мустафина // Журнал Средневолжского математического общества. – 2014. – Т.16. – № 2. – С. 80–84.

273. Монаков, Ю.Б. Полимеризация диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов / Ю.Б. Монаков, Н.Г. Марина, З.М. Сабиров // Высокомолекуляр. соединения. – 1994. – Т. 36. – № 10. – С. 1680–1697

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

275. Мустафина, С.А. Исследование неоднородности продукта сополимеризации бутадиена со стиролом с применением средств математического моделирования / С.А. Мустафина, Э.Н. Мифтахов // Математическое моделирование процессов и систем. – 2020. – С. 166–183.

276. Набиев, Р.Р. Имитация кинетики сополимеризации изобутилена с изопреном методом Монте–Карло / Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин // Вестник КТУ. – 2013. – Т. 16. – № 22. – С. 143–147.

277. Набиев, Р.Р. Рассмотрение кинетики синтеза бутилкаучука в неизотермических условиях. Определение неизвестных констант скоростей реакций / Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, Э.Р. Гизатова // Пластические массы. – 2013. – № 11. – С. 52–58.

278. Насыров, И.Ш. Оценка технологической эффективности использования трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления титанового катализатора в производстве изопренового каучука / И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков, В.Ю. Фаизова, В.П. Захаров, Е.М. Захарова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 6. – С. 802–807.

279. Насыров, И.Ш. Сравнение лабораторных и промышленных данных по конверсии мономера при полимеризации изопрена / И.Ш. Насыров, В.Ю. Фаизова, Д.А. Жаворонков, В.П. Захаров, Е.М. Захарова // Каучук и резина. – 2017. – № 1. – С. 6–9.

280. Олдер, Б. Численные методы в статистической механике / Б. Олдер, У. Хувер. – М.: Мир. – 1971. – 428 с.

281. Островский, Г.М. Моделирование сложных химико–технологических схем / Г.М. Островский, Ю.М. Волин. – М.: Химия. – 1975. – 312 с.

282. Островский, Г.М. Оптимизация технических систем / Г.М. Островский, Н.Н. Зиятдинов, Т.В. Лаптева / М.: КноРус. – 2012. – 432 с.

283. Пантелеев, А.В. Методы оптимизации в примерах и задачах – Учебное пособие, 2–е издание / А.В. Пантелеев, Т.А. Летова / М.: Высш. шк. – 2005. – 544 с.

284. Подвальный, С. Л. Математическая модель гетерогенного процесса полимеризации / С.Л. Подвальный, М.П. Семенов // Теорет. основы хим. технологии. – 1978. – Т.12, – №5. – С. 757–760.

285. Подвальный, С.Л. Вопросы моделирования процессов полимеризации в каскадах реакторов / С.Л. Подвальный, М.Н. Семенов // Всесоюзная конференция по моделированию химии, нефтехимии и нефтепереработки процессов и реакторов. – 1974. – Т. 3. – С. 44–48.

286. Подвальный, С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации / С.Л. Подвальный. – М.: Химия. – 1979. – 256 с.

287. Подвальный, С.Л. Структурно–молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации / С.Л. Подвальный, А.В. Барабанов. – Воронеж: Научная книга. – 2011. – С. 3–104.

288. Поляк, Б.Т. Метод Ньютона и его роль в оптимизации и вычислительной математике / Б.Т. Поляк // Труды Института Системного Анализа Российской Академии Наук. – 2006. – Т. 28. – С. 44–62.

289. Свидетельство о государственной регистрации программы «COPOLMMKFORCASCADe» для моделирования периодического и непрерывного процессов свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом. №2016662302: заявл. 16.09.2016 : опубл. 07.11.2016 / Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

290. Свидетельство о государственной регистрации программы «ISOPRENEMONOMCM» для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии моноцентровой каталитической системы методом Монте-Карло». №2021610304: заявл. 23.12.2020 : опубл. 12.01.2021 / Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

291. Свидетельство о государственной регистрации программы «ISOPRENEPOLYMCM» для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической

системы методом Монте-Карло». №2021612334: заявл. 23.12.2020 : опубл. 16.02.2021 / Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

292. Свидетельство о государственной регистрации программы «Планирование и запуск вычислительных экспериментов с применением облачных технологий». №2022661807 : заявл. 20.06.2022 : опубл. 27.06.2022 / Мифтахов Э.Н., Яблоновский Т.С., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

293. Свидетельство о государственной регистрации программы «Решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения методом регуляризации А.Н.Тихонова». №2021618232: заявл. 11.05.2021 : опубл. 25.05.2021 / Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

294. Свидетельство о государственной регистрации программы «Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем в каскаде реакторов». №2020610226: заявл. 16.12.2019 : опубл. 10.01.2020 / Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

295. Свидетельство о государственной регистрации программы «Решение прямой задачи периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем». №2020610229: заявл. 16.12.2019 : опубл. 10.01.2020 / Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.; заявитель ФГБОУ ВО БашГУ. – 1 с.

296. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия. – 2003. – 368 с.

297. Слинько, М.Г. Актуальные проблемы моделирования химических процессов и реакторов / М.Г. Слинько // Химическая промышленность. – 1994. – № 10. – С. 651–655.

298. Слинько, М.Г. Механизм реакции – основа математического моделирования каталитических процессов / М.Г. Слинько, Ю.К. Товбин // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. № 1. – С. 165–176.

299. Слинько, М.Г. Моделирование гетерогенных каталитических процессов / М.Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С. 433–440.

300. Слинько, М.Г. Научные основы теории каталитических процессов и реакторов / М.Г. Слинько // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 6. – С. 933–946.

301. Соболев, И.М. Численные методы Монте–Карло / И.М. Соболев. – М.: Наука. – 1973. – 312 с.

302. Способ получения диалкилфосфатов редкоземельных элементов – компонентов катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов: патент 2352585 Российская Федерация / В.С. Бодрова, С.В. Бубнова, В.А. Васильев, Б.Т. Дроздов, С.С. Пассова; №2007137739/04; заявл. 11.10.2007; опублик. 20.04.2009, Бюл. №11. 8 с.

303. Способ получения каталитического комплекса и цис–1,4–полиизопрен, полученный с использованием этого каталитического комплекса: патент 2668977 Российская Федерация / И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков, В.Ю. Фаизова, О.Г. Шурупов, В.А. Васильев, Е.И. Левковская. №2017143740; заявл. 13.12.2017; опублик. 05.10.2018, Бюл. №28. 8 с.

304. Способ получения цис–1,4–полиизопрена: патент 2539655 Российская Федерация / Ю.П. Баженов, Д.А. Жаворонков, И.Ш. Насыров, А.В. Петрунина, В.Ю. Фаизова. № 2013135569/04; заявл. 29.07.2013; опублик. 20.01.2015, Бюл. № 2. 8 с.

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

306. Стяжкин, Д.В. Перспективы использования гадолиниевых каталитических систем в полимеризации 1,3-диенов / Д.В. Стяжкин, С.В. Колесов // Вестник Башкирск. ун-та. – 2020. – Т. 25. – №. 4. – С. 737–740.
307. Терещенко, К.А. Расчет молекулярно-массовых характеристик бинарного сополимера с применением теории марковских процессов / К.А. Терещенко, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 11. – С. 76–78.
308. Терещенко, К.А. Теоретические закономерности диффузионной кинетики полимеризации изопрена на неодимовой каталитической системе / К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, А.С. Зиганшина, В.П. Захаров // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 1. – С. 86–94.
309. Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука. – 1986. – 288 с.
310. Тихонов, А.Н. Нелинейные некорректные задачи / А.Н. Тихонов, А.С. Леонов, А.Г. Ягола. – М.: Наука. – 1995. – 312 с.
311. Тихонов, А.Н. Численные методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, А.В. Гончарский, В.В. Степанов, А.Г. Ягола / М.: Наука. – 1990. – 232 с.
312. Улитин, Н.В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко. – Монография. Казань: Изд. КНИТУ, 2014. – 228 с.
313. Улитин, Н.В. Решение обратной кинетической задачи для быстрых процессов полимеризации. Процесс получения бутилкаучука / Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, А.А. Берлин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 51–58.
314. Усманов, А. С. Расчет функции распределения активных центров в процессе ионно-координационной полимеризации / А.С. Усманов, С.И. Спивак, И.Ш. Насыров, С.М. Усманов // Системы управления и информационные технологии. – 2004. – № 4. – С. 34–38.

315. Усманов, С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации / С.М. Усманов / М.: Наука. – 1996. – 144 с.

316. Усманов, С.М. Численные методы решения некорректно поставленных задач и автоматизированная математическая обработка данных релаксационной спектроскопии / С.М. Усманов / Уфа: Изд.БГУ. – 1992. – 150 с.

317. Усманов, Т.С. О решении обратной задачи формирования молекулярно–массовых распределений при ионно–координационной полимеризации / Т.С. Усманов, И.К. Гатауллин, С.М. Усманов // Доклады РАН – 2002. – Т. 385. – № 3. – С. 368–371.

318. Усманов, Т.С. Обратная кинетическая задача ионно–координационной полимеризации диенов / Т.С. Усманов, Э.Р. Максютובה, И.К. Гатауллин, С.И. Спивак, С.М. Усманов, Ю.Б. Монаков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 181–187.

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

320. Усманов, Т.С. Обратные задачи формирования молекулярно–массового распределения в процессах полимеризации / Т.С. Усманов, А.С. Усманов, С.М. Усманов, А.Г. Ягола // Вычислительные методы и программирование. – 2006. – Т. 7. – № 4. – С. 294–299.

321. Флори, П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори. – М.: Мир. – 1971. – 440 с.

322. Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я. Френкель. – М.Л.: Наука. – 1965. – 270 с.

323. Хаддаж, М. Теоретическое исследование эмульсионной полимеризации стирола. Влияние исходной дисперсности системы на скорость полимеризации и распределение полимерно–мономерных частиц по

размерам / М. Хаддаж, Г.И. Литвиненко, И.А. Грицкова // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 642–656.

324. Хеерман, Д.В. Методы компьютерного эксперимента в статистической физике / Д.В. Хеерман. – М.: Наука. – 1990. – 176 с.

325. Хохлов, А.Р. Исследование и моделирование оптимальных условий полимеризации мономеров в массе или раствор / А.Р. Хохлов, В.В. Консетов // Моделирование химических процессов и реакторов. – Т. 2. – 1971. – 240 с.

326. Хохлов, А.Р. Лекции по физической химии полимеров / А.Р. Хохлов, С.И. Кучанов. – М.: Мир. – 2000. – 192 с.

327. Хэм, Д. Полимеризация виниловых соединения / Д. Хэм. – М.: Наука. – 1975. – 310 с.

328. Хэм, Д. Сополимеризация / Д. Хэм. – М.: Химия. – 1971. – 616 с.

329. Шакирьянов, Э.Д. Моделирование процесса трехмерной свободнорадикальной блочной полимеризации диаллилизифталата методом Монте–Карло / Э.Д. Шакирьянов, Р.Р. Исмаилов, С.М. Усманов, Ю.М. Сивергин // Химическая физика. – 2011. – Т. 30. – № 9. – С. 75–83.

330. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / В. Штиллер / М.: Мир. – 2000. – 176 с.

331. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 2-е изд. – М.: Высшая школа. – 1969. – 431 с.

332. Янборисов Э.В. Определение кинетических параметров полимеризации диенов в присутствии полицентровых каталитических систем: дис. ... канд. физ.–мат. наук: 02.00.04 / Янборисов Эльдар Валерьевич. – Уфа, 2010. – 111 с.

333. Янборисов, В.М. Инверсный алгоритм моделирования радикальной полимеризации методом Монте–Карло / В.М. Янборисов, А.А. Султанова, С.В. Колесов // Математическое моделирование. – 2016. – Т. 28. – № 4. – С. 3–15.

334. Янборисов, В.М. Моделирование механизма полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена методом Монте–Карло / В.М. Янборисов, А.А. Султанова, С.В. Колесов, А.К. Фризен, Н.В. Улитин // Вестн. Казанск. технол. ун–та. – 2015. – Т. 18. – № 18. С. 51–53.

335. Янборисов, В.М. Моделирование полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-tBuCl$ методом Монте–Карло / В.М. Янборисов, В.Г. Козлов // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26. – № 1. – С. 52–57.

336. Янборисов, Э.В. Алгоритм моделирования полимеризации на катализаторах Циглера–Натта с учетом изменения активности катализатора / Э.В. Янборисов, В.М. Янборисов, С.И. Спивак // Математическое моделирование. – Уфа. – 2010. – Т. 22. – № 3. – С. 15–25.

337. Янборисов, Э.В. Алгоритмы моделирования процесса полимеризации методом Монте–Карло / Э.В. Янборисов, С.И. Спивак, В.М. Янборисов // Инновации и перспективы сервиса: Сборник статей IV Межд. науч.–техн. конф. – Уфа. – 2007. – С. 86–89.

338. Янборисов, Э.В. Моделирование полимеризации диенов на полицентровых катализаторах Циглера–Натта методом Монте–Карло / Э.В. Янборисов, С.И. Спивак // Техническая химия. От теории к практике: сборник статей II Международной конференции. – Пермь. – 2010. – С. 532–536.

339. Янборисов, Э.В. Построение ММР полимеров, синтезированных на полицентровых каталитических системах / Э.В. Янборисов, С.И. Спивак, В.М. Янборисов, Ю.Б. Монаков // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 432. – № 3 – С. 347–349.