

Оптимизация процесса сополимеризации бутадиена со стиролом с целью достижения заданных характеристик продукта

Optimization of the process of butadiene-styrene copolymerization to achieve target product characteristics

Э.Н. МИФТАХОВ¹, И.Ш. НАСЫРОВ²

E.N. MIFTAKHOV¹, I.SH. NASYROV²

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

² АО «СНХЗ», Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия

¹ Ufa University of Science and Technology, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

² SNHZ JSC, Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia

promif@mail.ru

Разработана методика решения задач оптимизации для сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму свободно-радикальной сополимеризации. В основе предложенного подхода лежит использование генетического алгоритма, способного находить глобальные оптимумы в условиях работы с большими пространствами поиска и сложным видом целевых функций. Для математического описания процесса используется кинетический подход к моделированию, способствующий быстрой эмпирической оценке усредненных молекулярных характеристик. Апробация данного подхода проведена для решения задачи поиска оптимального способа подачи регулятора в процессе получения каучука марки СКС-30АРК. По результатам проведенных вычислительных экспериментов установлены условия, позволяющие сохранить заданные релаксационные характеристики продукта с увеличением конверсии мономеров до 80%.

Ключевые слова: сополимер, каучук, регулятор, оптимизация, скорость релаксации

A methodology for solving optimization problems for complex physical and chemical processes occurring via the free-radical copolymerization mechanism has been developed. The proposed approach is based on the use of a genetic algorithm capable of identifying global optima when working with large search spaces and complex objective functions. A kinetic modeling approach is used to describe the process mathematically, facilitating rapid empirical evaluation of average molecular characteristics. The validation of this approach was carried out to solve the problem of finding the optimal method for feeding the regulator in the process of obtaining SKS-30ARK rubber. Based on the results of the computational experiments, conditions were established that make it possible to maintain the specified relaxation characteristics of the product with an increase in monomer conversion up to 80%.

Keywords: copolymer, rubber, regulator, optimization, relaxation rate

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-25-29

Введение

Возросший мировой спрос на резинотехнические изделия [1], возникший в первой половине двадцатого века, привел к массовому появлению крупных производств синтетического каучука. С развитием технологий решение задач по улучшению свойств синтезируемого полимера сводилось к созданию все более новых видов продукции, каждый из которых предлагал различные свойства для удовлетворения специфических потребностей промышленности. Одним из наиболее широко используемых видов каучука стали эмульсионные бутадиен-стирольные сополимеры [2], обеспечивающие отличную прочность, эластичность и износостойкость получаемой с его применением продукции, популярность которой объяснялась не только высокими эксплуатационными характеристиками, но и экономической эффективностью.

Ключевым аспектом в обеспечении потребительских свойств каучука является постоянный контроль в процессе синтеза состава, структуры и молекулярных характеристик. Наряду со стандартными техническими требованиями к качественным показателям необходимо обеспечивать и технологичность каучука в условиях его переработки в резиновую смесь, в частности, через релаксационные характеристики, отражающие способность полимера восстанавливать свои первоначальные размеры и форму после снятия нагрузки. Ответить на вопрос, какими технологическими параметрами в процессе промышленного производства обеспечить необходимые потребительские свойства каучука, достаточно сложно. Для этого потребуются организация многократных эмпирических исследований, провести которые в масштабах действующего

непрерывного производства практически невозможно. Большой интерес в этом случае вызывают средства математической оценки, позволяющие с использованием фундаментальных математических моделей и методов проводить расчет молекулярных характеристик продукта. Ранее с использованием средств модельного описания системы [3] удалось успешно прогнозировать основные молекулярные характеристики сополимерного продукта в условиях как периодического, так и непрерывного промышленного производства для различного состава исходной реакционной смеси. Программная реализация созданных методов и алгоритмов [4] позволила организовать комплексный подход к исследованию физико-химических закономерностей с использованием методов компьютерного и имитационного моделирования. Однако актуальным является вопрос применимости созданных моделей, методов и алгоритмов к решению задачи подбора оптимальных условий протекания процесса с целью достижения заданных характеристик продукта на примере сополимеризации бутадиена со стиролом.

Целью данной работы является создание наиболее эффективных методов, позволяющих решить задачу оптимизации для сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму свободно-радикальной сополимеризации, в непрерывном промышленном производстве.

Экспериментальная часть

Сополимеризация бутадиена со стиролом в процессе производства синтетического каучука проводится в водных эмульсиях, а образование полимера протекает по механизму свободно-ради-

кальной полимеризации [5]. Технологический процесс такого производства имеет ряд преимуществ, в т.ч. характеризуется более низкими требованиями к чистоте мономеров. Промышленный процесс сополимеризации бутадиена со стиролом проводится в каскаде, включающем от 9 до 12 реакторов идеального перемешивания. Углеводородная фаза (шихта) готовится непрерывным смешением бутадиена и стирола, подаваемых в заданном соотношении в диафрагменный смеситель, проходит водно-щелочную отмывку, смешивается с водной фазой, после чего насосом подается в первый по ходу аппарат батареи полимеризаторов (рис. 1). Концентрированная водная фаза содержит эмульгатор, электролит, диспергатор и активатор, готовится в отдельном аппарате смешением указанных компонентов, дозируемых в соответствии с заданной рецептурой.

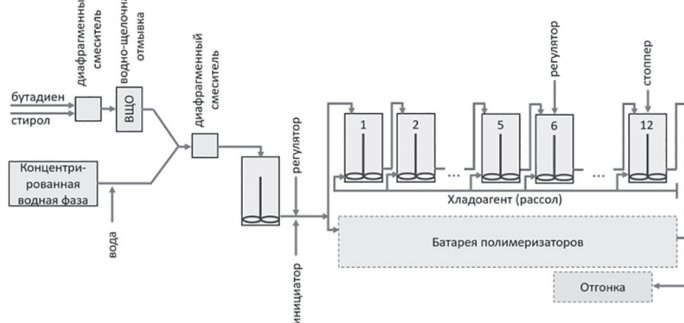


Рис. 1. Схема непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом.

Рассмотрим частный случай получения каучука марки СКС-30АРК. При синтезе сополимеров бутадиена со стиролом в качестве инициатора используются гидропероксиды, в частности, гидропероксид пинана, а в качестве активатора – обратимая железотрилон-ронгалитовая система. В водной эмульсии железотрилоновый комплекс реагирует с гидропероксидом пинана с образованием активного свободного радикала, что в дальнейшем приводит к росту полимерной цепи. С целью регулирования молекулярной массы сополимерного продукта [6] используется трет-додецилмеркаптан, который способствует обрыву реакции роста полимерной цепи и последующему образованию свободного радикала, являющегося началом новой макромолекулы. При достижении заданного значения конверсии мономеров процесс останавливается путем ввода стоппера (прерывателя) полимеризации, в качестве которого используется диэтилгидроксиламин или изопропилгидроксиламин.

Согласно условиям рассматриваемого промышленного производства нагрузка на батарею по мономерам составляет до 2,5 тонн в час. Свободный объем каждого реактора – 10,8 м³. Соотношение бутадиена со стиролом в мономерной фазе – 70 масс.ч./30 масс.ч. Инициирование процесса проводится с использованием гидропероксида пинана с дозировкой 0,047 масс.ч. на 100 масс.ч. мономеров. Регулирование молекулярной массы осуществляется путем добавления 5%-ного раствора трет-додецилмеркаптана (0,22 масс.ч. на 100 масс. ч. мономеров) в начале процесса и последующим добавлением 1%-ной эмульсии 0,022 масс.ч. на 100 масс.ч. в пятый полимеризатор. Дробная подача регулятора позволяет снизить его стремительный расход в начале процесса и контролировать процесс роста молекулярной массы образуемых сополимеров. Массовое соотношение вода/мономер при этом составляет 220/100. Процесс проводится в изотермическом режиме при температуре 8°C.

По ходу процесса после каждого реактора через специальное устройство (пробоотборник) в посуду со стоппером отбирается проба продукта, дегазируется от бутадиена и коагуляцией выделяется каучук (сополимер), который сушится и подвергается анализу в лаборатории. Результаты проведенных исследований путем отбора проб из 5-го, 7-го и 9-го реакторов для данного режима производства представлены в таблице 1.

Серия многочисленных экспериментов показала, что близким к оптимальному по своим потребительским свойствам является продукт, для которого при конверсии выше 70% значение показателя скорости релаксации находится в пределах минус (0,400±0,02). Из таблицы 1 видно, что указанная скорость релаксации продукта достигается при конверсии 70,3% на выходе из реактора №7.

Исходя из представленных экспериментальных результатов возникает задача нахождения такого технологического режима производства, который позволит получать продукт со схожими свойствами при повышении конверсии до 80%.

Таблица 1. Результаты лабораторного эксперимента.

Номер реактора	Конверсия мономеров, %	Вязкость по Муни МБ1+4 (100°C), усл. ед.	Скорость релаксации (а), с ⁻¹	Δ Муни = ML(1+1,5) – ML(1+15)
5	54,4	17	– 0,640	4,9
7	70,3	36	– 0,421	15,3
9	77,0	55	– 0,350	22,4

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

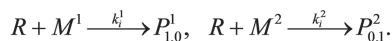
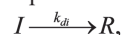
Решение задачи оптимизации для сложных физико-химических процессов предполагает создание на начальном этапе детализированного модельного описания, способного прогнозировать комплекс основных характеристик продукта для различных исходных условий процесса. Процессы синтеза полимеров могут быть эффективно описаны с использованием различных подходов к моделированию, каждый из которых несет в себе уникальное представление о механизмах и динамике полимеризации. Наиболее расширенный комплекс свойств конечного продукта может быть спрогнозирован в рамках реализации имитационного подхода к моделированию, основанного на компьютерном воспроизведении всех элементарных актов химических превращений [7]. В результате статистической обработки формируемых массивов данных имеется возможность воспроизведения структурных свойств образуемого продукта [8]. Ранее имитационный подход был успешно реализован для процессов гомо- и сополимеризации в работах как отечественных [9], так и зарубежных исследователей [10, 11]. Очевидно, что задача моделирования процессов в масштабе крупнотоннажного производства осложняется факторами возможного перехода макромолекул между реакторами и необходимости последующей обработки огромного массива данных. В работе [12] обоснована необходимость кратного увеличения объема моделируемых макромолекул, что приводит к невозможности быстрой эмпирической оценки свойств продукта. Решение задачи оптимизации с целью достижения заданного критерия эффективности подразумевает многократную организацию вычислительных экспериментов. Как следствие, использование имитационного подхода к моделированию оказывается практически невозможным.

В условиях необходимости быстрой оценки молекулярных характеристик наиболее оправдано применение кинетических моделей, описывающих изменение концентрации молекул мономеров, свободных радикалов и полимеров во времени. В основе модельного описания лежит механизм формирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), для составления которых требуется знать наполнение кинетической схемы элементарных реакций.

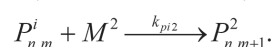
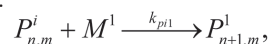
Описание кинетической схемы процесса сополимеризации

Процесс свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом включает в себя следующие элементарные реакции:

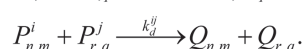
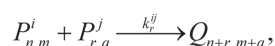
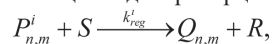
Инициирование активных центров в результате распада инициатора I и последующего образования активных радикалов R



Рост цепи с участием двух типов молекул мономера – бутадиена (M^1) и стирола (M^2).



Обрыв цепи в результате передачи цепи на регулятор S, а также по реакциям рекомбинации и диспропорционирования:



В представленном кинетическом механизме $P_{i,n,m}$ и $Q_{n,m}$ используются для обозначения активных и неактивных цепей со-

полимера длиной $n + m$, состоящих из n звеньев бутадиена, m звеньев стирола и оканчивающихся мономером вида M^i .

На основании представленной схемы элементарных реакций выписывается система обыкновенных дифференциальных уравнений, характеризующих изменение материального баланса по каждому компоненту. В силу достаточно большой длины образующихся макромолекул требуется учитывать всевозможные вариации параметров n и m , определяющих длину и состав каждого сополимера. Как следствие, размерность образуемой системы дифференциальных уравнений чрезмерно растёт. С целью преобразования системы ОДУ к конечному виду вводятся выражения для статистических моментов [13] молекулярно-массового распределения:

$$\begin{aligned} \psi_k^{M^1} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^1, \\ \psi_k^{M^2} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^2, \\ \psi_k^Q &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k Q_{n,m}, \end{aligned} \quad (1)$$

где M_a , M_b – молярная масса мономеров 1 и 2 типа. На основании моментов вида (2) проводится дальнейшая оценка потребительских свойств сополимерного продукта по значениям среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс:

$$M_n = \frac{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}{\psi_0^{M^1} + \psi_0^{M^2} + \psi_0^Q}, \quad M_w = \frac{\psi_2^{M^1} + \psi_2^{M^2} + \psi_2^Q}{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}. \quad (2)$$

С учетом обозначений $C_{M^1} = \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1$, $C_{M^2} = \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2$ система примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = -k_d I, \\ \frac{dM^1}{dt} = -k_{p11} M^1 C_{M^1} - k_{p21} M^1 C_{M^2}, \\ \frac{dM^2}{dt} = -k_{p12} M^2 C_{M^1} - k_{p22} M^2 C_{M^2}, \\ \frac{dS}{dt} = -k_{reg}^1 S C_{M^1} - k_{reg}^2 S C_{M^2}, \\ \frac{d\psi_i^{M^1}}{dt} = G_i^1(k_d, k_p, k_r, k_d, k_{reg}, I, S, M^1, M^2, C_{M^1}, C_{M^2}), \\ \frac{d\psi_i^{M^2}}{dt} = G_i^2(k_d, k_p, k_r, k_d, k_{reg}, I, S, M^1, M^2, C_{M^1}, C_{M^2}), \\ \frac{d\psi_i^Q}{dt} = H_i(k_r, k_d, k_{reg}, S, C_{M^1}, C_{M^2}, \psi^{M^1}, \psi^{M^2}), \end{cases} \quad (3)$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned} I(0) &= I_0, M^1(0) = M_0^1, M^2(0) = M_0^2, S(0) = S_0, \\ \psi_i^Q(0) &= \psi_i^{M^1}(0) = \psi_i^{M^2}(0) = 0, \quad i = 0, 1, 2. \end{aligned} \quad (4)$$

где G , H – вектор-функции, выражающие зависимость моментов молекулярно-массового распределения от соответствующих компонентов [14].

С целью учета переноса реакционной массы из одного реактора в другой вводятся рекуррентные соотношения для каждого компонента системы (3), справедливые при описании реакторов идеального перемешивания [15]:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \left(\frac{\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)}}{\theta^{(k)}} \right) + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (5)$$

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

Преобразование исходной системы дифференциальных уравнений (3)–(4) с использованием соотношения (5) позволяет выявить основные закономерности по изменению свойств продукта в пусковых и статических режимах непрерывного производства.

Постановка задачи оптимизации.

Кинетический подход к моделированию позволяет получить математическое описание исследуемого процесса в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида (3) с начальными условиями (4). С целью описания основных этапов реализации алгоритма представим исходную систему ОДУ (3) в унифицированном виде:

$$\frac{dX_i}{dt} = F_i(t, X_i(t)), \quad i = 1..n \quad (6)$$

с начальными условиями $X_i(0) = X_i^0$ для всех $i = 1..n$, где $X(t)$ – вектор, определяющий концентрации всех исходных компонентов реакции в момент времени $t \in [0; t_{end}]$.

В рамках классической постановки задачи требуется определить состав исходной реакционной смеси $X^*(0) = (x_1^*(0), x_2^*(0), \dots, x_n^*(0))$, способствующий тому, что в момент конечного времени моделирования эксперимента система перейдет в состояние $\tilde{X}$, являющееся целью решения задачи оптимизации.

В этом случае в качестве критерия оптимальности можно рассматривать функционал вида

$$G(X^*(0)) = \sum_{i=1}^m |X_i(t_{end}) - \tilde{X}_i| \rightarrow \min, \quad m \leq n, \quad (7)$$

где m – количество анализируемых состояний системы.

Использование численных методов с целью нахождения оптимальных условий всегда вызывает вопросы, связанные с их эффективностью и возможностью нахождения глобальных решений. Особые сложности возникают при оптимизации сложных химико-технологических процессов и учете гидродинамического влияния, характерного для непрерывного режима производства и приводящего к многокомпонентности оптимизируемой системы. Ранее проведенные исследования [16] показали, что классические численные методы, в основе которых лежит использование градиента целевой функции, оказываются неэффективными в условиях работы с большими пространствами поиска и сложными функциями оценки. Кроме того, подобные итерационные методы оказываются абсолютно не ориентированы на достижение глобального оптимума решения задачи. Для исследуемого типа процесса наиболее обоснованным решением является использование эвристических методов оптимизации [17], в основе реализации которых лежат принципы стохастического поиска и глобальной оптимизации. Ранее коллективом авторов были разработаны различные вариации генетического алгоритма [18] оптимизации, успешно примененные для задач различного типа. Возможность использования генетического алгоритма в совокупности с ранее созданными методами модельного описания подобных систем вызывает огромный научный и практический интерес.

Основное наполнение генетического алгоритма представляет собой итерационное выполнение четырех основных операторов – селекции, скрещивания, мутации и создания нового поколения.

Селекция необходима для выборки наилучших вариантов из сформированных популяций решений с целью дальнейшей репродукции. Выбор каждого такого решения выполняется с использованием стохастического закона по методу Монте-Карло, а его вероятность определяется на основании полученного значения целевой функции $G(X^j)$, $j = 1..K$. Чем ближе к нулю будет данное значение целевой функции $G(X^j)$, тем выше вероятность попадания вектора X^j в список потенциальных решений.

Операция скрещивания необходима для получения «потомков» из найденного ранее множества потенциальных решений с использованием одного из заранее определенных операторов кроссинговера. Чаще других используется обыкновенный арифметический кроссинговер [19], согласно которому значения вектора потомка для двух решений X^1, X^2 образуются по правилу:

$$X_i = a \cdot X_i^1 + (1 - a) \cdot X_i^2, \quad i = 1..n, \quad (8)$$

где a – параметр, определяемый в интервале (0; 1).

Процедура мутации проводится с некоторой вероятностью $\mu \in (0, 1)$ и необходима для внесения разнообразия в образуемое множество решений с целью устранения проблемы преждевременной сходимости к локальному экстремуму. Элементы вектора, попадающие под процедуру мутации, меняются по правилу $x_i = x_i \pm \alpha \cdot \delta$, где δ определяет допустимый интервал изменения, а параметр α является поправочным коэффициентом и определяется в интервале от 0 до 1.

Создание нового поколения проводится итерационно всякий раз, когда представленные операции по улучшению решений не приводят к достижению заданного критерия эффективности вида:

$$G(X^j) = \sum_{i=1}^m |X_i^j(t_{end}) - \tilde{X}_i| \leq \varepsilon, \quad (9)$$

где ε – достаточно малое число, определяющее точность решения задачи. Поскольку условие вида (9) может быть никогда не достигнуто, то в качестве дополнительного критерия остановки алгоритма допускается достижение предельного числа итераций.

Основные шаги генетического алгоритма подробно представлены в работах [20, 21]. Программная реализация алгоритма выполнена с использованием языка Python (версия 3.10.12) и представлена в виде отдельного вычислительного модуля, ориентированного на поиск оптимального состава исходной реакционной смеси, способствующего максимизации (или минимизации) заданного целевого параметра.

Результаты исследования

Компоненты исходной реакционной смеси непрерывного процесса сополимеризации, приведенные в разделе «Экспериментальная часть», были переведены в молярные концентрации: бутадиен – 3,578 моль/л; стирол – 0,796 моль/л; инициатор – $7,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л; регулятор – $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1-я точка) и $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2-я точка). Время нахождения реакционной смеси в каждом из девяти полимеризаторов составило 71,5 мин. С использованием авторского программного комплекса был проведен вычислительный эксперимент, направленный на прогнозирование основных молекулярных характеристик получаемого продукта. Расчетная кривая, характеризующая конверсию продукта, представлена на рис. 2.

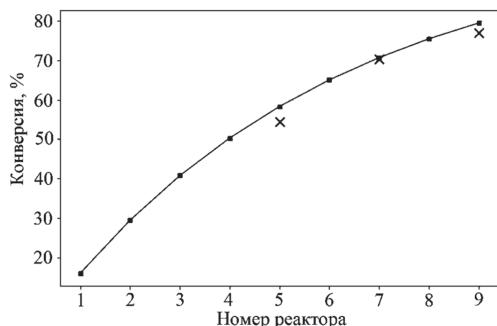


Рис. 2. Зависимость конверсии мономеров от порядкового номера реактора (линия – результаты расчетов, x – экспериментальные данные).

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что расчетная зависимость конверсии достаточно хорошо согласуется с результатами проведенного лабораторного эксперимента. Максимальное абсолютное отклонение расчетных значений конверсии от результатов эксперимента не превышает 4% для реактора №5, а среднеквадратическая ошибка составляет 2,77%. В таблице 2 отражены расчетные значения усредненных молекулярных характеристик, рассчитанных с использованием соотношений (2), для реакторов №5, №7 и №9, выбор которых обоснован представленными ранее в таблице 1 результатами.

Таблица 2. Расчетные значения усредненных молекулярных масс.

Номер реактора	Конверсия мономеров, % (эксперимент)	Расчетные усредненные характеристики	
		$M_n, 10^3$ г/моль	$M_w, 10^3$ г/моль
5	54,4	50,5	135,6
7	70,3	57,9	177,9
9	77,0	64,3	262,3

Основным способом управления молекулярной массой образующихся сополимеров в непрерывном промышленном производстве является изменение режима подачи регулятора. Выше было отмечено, что оптимальные потребительские свойства характерны для продукта, значение показателя скорости релаксации которого находится в пределах минус $0,400 \pm 0,02$. Согласно полученным результатам эксперимента (табл. 1), указанная скорость релаксации продукта достигается при конверсии 70,3% на выходе из реактора №7. В рамках решаемой задачи требуется определить режим двухточечного регулирования, способствующий достижению тех же молекулярных характеристик на выходе из реактора 9 (при конверсии 80%). Поскольку анализ свойств продукта сополимеризации в рамках реализации кинетического подхода возможен только путем оценки усредненных молекулярных масс, то при постановке задачи оптимизации следует ориентироваться на достижение заданных значений среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс, которые для реактора 7 принимают расчетные значения $M_n = 57,9 \cdot 10^3$ г/моль и $M_w = 177,9 \cdot 10^3$ г/моль, соответственно.

С целью определения исходного состава реакционной смеси был сформирован критерий оптимизации, представляющий собой

функционал, отражающий абсолютную разницу расчетных и заданных значений среднечисленной $\bar{M}_n$ и среднемассовой $\bar{M}_w$ молекулярных масс:

$$G(S^*(0))(t_{\text{end}}) = |M_n - \bar{M}_n| + |M_w - \bar{M}_w| \rightarrow \min, \quad (10)$$

где t_{end} определяет время выхода реакционной смеси из реактора 9, а вектор $S^*(0) = (S_1(0), S_5(0))$ определяет молярную концентрацию регулятора для первого и пятого реакторов.

Размер начальной популяции K на первом этапе реализации алгоритма определялся четырьмя вариантами решений. Точность ϵ , определяющая критерий остановки алгоритма, была задана величиной 10^3 . Также был задан числовой параметр $iterMax = 10^4$, определяющий предельное число итераций. С целью получения потомков на каждой итерации алгоритма использовался равномерный арифметический кроссингвер с параметром $a = 0,5$.

По результатам выполнения генетического алгоритма удалось идентифицировать режим подачи регулятора, способствующий достижению заданных молекулярных характеристик. Согласно результатам решения оптимизационной задачи вида (10) суммарный объем регулятора следует увеличить с $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $3,71 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при этом в первый реактор следует подавать $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в пятый реактор – $8,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно. На рис. 3 представлены расчетные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс для исходного и найденного оптимального режима подачи регулятора.

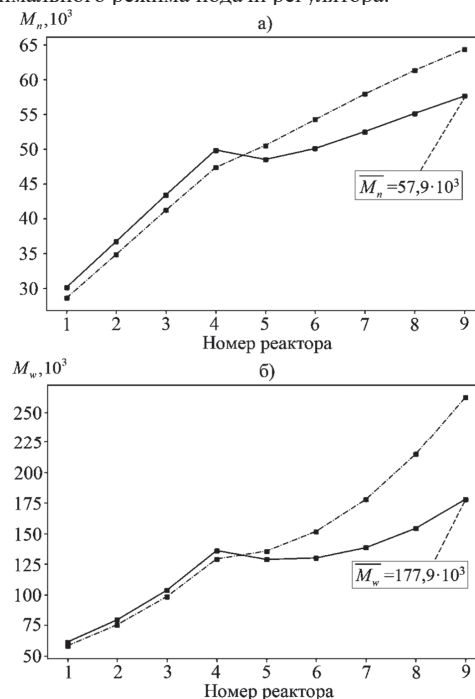


Рис. 3. Зависимость среднечисленной (а) и среднемассовой (б) молекулярной массы от номера реактора (штрих – исходный режим, линия – оптимальный режим регулирования).

Анализ полученных результатов показывает, что изменение режима подачи регулятора в процессе получения бутадиен-стирольного сополимера способствует формированию продукта с заданными молекулярными характеристиками и является одним из факторов управления сложным процессом. Несмотря на то, что суммарную молярную концентрацию регулятора рекомендуется увеличить всего на 12,4%, можно отметить существенное перераспределение исходных дозировок путем уменьшения молярной концентрации для первого реактора и увеличения молярной концентрации для пятого реактора соответственно. В массовом соотношении оптимальный режим подачи регулятора определяется в виде: 1-й реактор – 0,209 масс.ч., 5-й реактор – 0,063 масс.ч.

Так как оптимальное значение $S_1^* = 2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л лишь на 5% меньше исходной дозировки, то сильного отличия в динамике кривых с 1-го по 5-й реактор не наблюдается. Более существенные отличия можно отметить, начиная с пятого реактора, являющегося точкой для очередной подачи трет-додецилмеркаптана. Найденное оптимальное значение $S_5^* = 8,6 \cdot 10^{-4}$ превышает исходную дозировку на 186,7%, что приводит к значительному снижению молекулярной массы образуемого продукта.

Открытым остается вопрос о единственности полученного решения задачи оптимизации. Многократно проведенные вычислительные испытания с различными начальными приближениями показали, что для заданных условий задачи расчетные значения искомого вектора $S^*(0) = (S_1(0), S_5(0))$ лежат в достаточно ограниченной области допустимых решений. В частности, полученные значения S_1^* всегда находятся в интервале $[2,7 \cdot 10^{-3}; 2,9 \cdot 10^{-3}]$, а значения S_5^* – в интервале $[8 \cdot 10^{-4}; 9 \cdot 10^{-4}]$. Очевидно, что в соответствующих условиях некоторое разнообразие решений дает возможность принятия дополнительных ограничений при описании целевой функции и более гибкого управления молекулярной массой образуемых сополимеров.

Обсуждение и заключение

Таким образом, разработана и представлена методика решения задачи оптимизации для сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму полимеризации. В основе предложенного подхода лежит использование генетического алгоритма, относящегося к классу эвристических методов оптимизации и способного находить глобальные оптимумы в условиях работы с большими пространствами поиска и достаточно сложными функциями оценки. Кроме того, генетический алгоритм позволяет наиболее эффективно осуществлять поиск оптимальных параметров в дискретном множестве переменных, характерном для модельного описания технологических параметров промышленного производства. С целью модельного описания процесса предложен кинетический подход к моделированию, выбор которого обоснован возможностью быстрой эмпирической оценки для различных исходных условий его проведения.

Апробация данного подхода проведена для процесса получения каучука марки СКС-30АРК, технологические условия которого позволяют организовать многоточечную подачу регулятора. По результатам проведенных вычислительных испытаний получены условия, в соответствии с которыми для сохранения заданных релаксационных характеристик продукта при росте конверсии с 70% до 80% рекомендуется увеличить общую дозировку регулятора на 12,4% путем незначительного уменьшения мольной концентрации для первого реактора и практически трехкратного увеличения концентрации для пятого реактора соответственно.

Проведенные вычислительные испытания продемонстрировали эффективность созданных моделей, методов и алгоритмов для решения задачи подбора оптимальных условий организации производства. Полученные результаты позволяют отнести изменение режима многоточечного регулирования молекулярной массы к значимым факторам управления сложными процессами и планирования потребительских характеристик продукта.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-21-00380, <https://rscf.ru/project/24-21-00380/>.

Литература

1. Васильев В.А., Насыров И.Ш. Отечественные промышленные стереорегуляры каучуки. Исследования и разработки. Монография. Уфа: Башкирская энциклопедия, 2018. 288 с.
2. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства: монография. Воронеж: [б. и.]. 2015. 315 с.
3. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Исследование процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования. Монография. Уфа: Изд-во Уфимского университета науки и технологий. 2024. 136 с.
4. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Исследование физико-химических процессов с применением облачных технологий» №2023669318 от 13.09.2023.
5. Насыров И.Ш., Шурупов О.К., Капанова Р.А., Фаизова В.Ю., Шелудченко В.А., Данилов А.Г., Никулина Н.С., Никулин С.С., Мисин В.М. Способ получения бутадиен-стирольного каучука / Патент РФ, МПК C08C 1/15 C08F 236/10, RU 2660084 (подано 2017-08-18, опублик. 2018-07-04).
6. Папков В.Н., Тихомиров Г.С., Цырлов М.Я., Кудрявцев Л.Д., Грачев Г.М., Полуместный В.Н., Молодых А.В., Савченко В.И., Чистоколов Ю.К., Клементьев В.А. Способ регулирования процесса эмульсионной сополимеризации / Патент РФ, МПК C08F 236/10 G05D 27/00, RU 1466516 (подано 1986-05-26, опублик. 1994-12-15).
7. Trigilio A., Marien Y., Van Steenberge P., D'hooge D. Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59, No. 41. P. 18357–18386. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03888.
8. Мифтахов Э.Н., Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Моделирование процессов синтеза полимеров с целью оценки молекулярно-массового распределения // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2024. №5(116). С. 130–146. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.7.
9. Янборисов В.М., Козлов В.Г. Моделирование полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – $tBuCl$ методом Монте-Карло // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26, №1. С. 52–57. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.9.
10. Yang B., Liu S., Ma J., Yang Y., Li J., Jiang B.-P., Ji S., Shen X.-C. Monte Carlo Simulation of Surface-Initiated Polymerization: Heterogeneous Reaction Environment // Macromolecules. 2022. V. 55(6). P. 1970–1980. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02575.
11. Mavrantzas V.G. Using Monte Carlo to Simulate Complex Polymer Systems: Recent Progress and Outlook // Frontiers in Physics. 2021. V. 9. DOI: 10.3389/fphy.2021.661367.
12. Mustafina S.A., Mikhailova T.A., Miftakhov E.N. Mathematical Study of the butadiene-styrene copolymerization product by the Monte-Carlo method // International Journal of Chemical Sciences. 2015. V. 13(2). P. 849–856. DOI: 10.15507/2658-4123.033.202302.270-287.
13. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации на основе метода моментов // Вестник ВГТУ. 2015. №1. С. 11–16.
14. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Морозкин Н.Д. Алгоритм оценки молекулярных характеристик полимерного продукта в условиях многоточечного регулирования // Инженерные технологии и системы. 2023. Т. 33, №2. С. 270–287. DOI: 10.15507/2658-4123.033.202302.270-287.
15. Подвальный С.Л., Барабанов А.В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации. Воронеж: Научная книга, 2011. 115 с.
16. Мифтахов Э.Н., Иванов Д.В. Поиск оптимального состава реакционной смеси с использованием алгоритма имитации отжига // Автометрия. 2024. №5. С. 120–128. DOI: 10.15372/AUT20240514.
17. Simon D. Evolutionary Optimization Algorithms. Wiley, John Wiley & Sons Limited, 2013. 776 p.
18. Мифтахов Э.Н., Кашникова А.П., Иванов Д.В. Использование генетических алгоритмов для решения задачи поиска оптимального состава реакционной смеси // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, №4. С. 637–644. DOI: 10.17586/2226-1494-2024-24-4-637-644.
19. Tsutsui S., Yamamura M., Higuchi T. Multi-parent recombination with simplex crossover in real coded genetic algorithms // Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference. 1999. P. 657–664.
20. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Алгоритм решения задачи многоцелевой оптимизации на основе кинетической модели химической реакции // Автометрия. 2021. Т. 57, №6. С. 124–131. DOI: 10.15372/AUT20210613.
21. Katoch S., Chauhan S. S., Kumar V. A review on genetic algorithm: past, present, and future // Multimedia Tools and Applications. 2021. V. 80. P. 8091–8126. DOI: 10.1007/s11042-020-10139-6.