УДК 004.424, 678.7

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЛАЧНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

© Э. Н. Мифтахов*, С. А. Мустафина, Т. А. Михайлова

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: promif@mail.ru

В работе описана проблема исследований процессов промышленного синтеза полимеров средствами локальных систем ведения расчетов. Предложена структура и наполнение информационно-аналитической системы, позволяющей организовать изучение процессов синтеза полимеров с применением облачных технологий. Предложена концептуальная схема, позволяющая организовать оптимальное управление вычислительными ресурсами и дисковым пространством удаленного сервера. Описаны основные математические подходы и методы в составе блоков решения прямых и обратных задач химической кинетики. Проведен вычислительный эксперимент решения прямой задачи химической кинетики для процесса получения бутадиен-стирольного сополимера в масштабе непрерывного производства с параллельной реализацией кинетического и статистического подходов. Полученные зависимости конверсии и характеристической вязкости получаемого полимерного продукта и сравнение их с экспериментальными данными позволили убедиться в адекватности применяемых методик и методов решения.

Ключевые слова: сополимер, бутадиен, стирол, облачные технологии.

Введение

В эпоху четвертой промышленной революции («Индустрия 4.0») лидирующие мировые позиции занимают те предприятия химико-технологической отрасли, которые своевременно осуществляют цифровую трансформацию производства. В области промышленного синтеза полимеров [1–2], интерес к которой в стране растет высокими темпами, все чаще ставятся задачи по совершенствованию и диверсификации продукции, а также повышению рентабельности производства. Этому способствует как наличие огромного количества частных модельных описаний ведения процессов, так и разнообразие имеющихся на рынке программных продуктов, позволяющих идентифицировать зависимость между составом реакционной смеси и свойствами образуемого полимерного продукта.

Системный подход в моделировании сложных химико-технологических процессов, предлагаемый в работах С. Л. Подвального [3] и В. В. Кафарова [4], предполагает переход от отдельных реакторов к сложным системам, состоящим из определенного числа аппаратов, и последовательное усложнение модельного описания системы по схеме кинетического описания процесса – учет гидродинамических закономерностей при организации непрерывного производства – контроль качественных показателей получаемого продукта – управление технологическим процессом. Очевидно, что задача построения адекватной математической модели, способной в полной мере отражать показатели полимерного продукта, представляет собой итерационное решение прямых и обратных задач химической кинетики [5] с применением различных математических подходов и методов. Программная реализация вычислительных

методов и алгоритмов позволяет комбинировать их применение с построением сквозной методологии исследования.

На рынке существует ряд программных сред, позволяющих проводить моделирование химико-технологических систем, но все они лишены возможности внедрения своих расчетных модулей с целью реализации системного подхода в исследовании процессов, часто требующего решения нетиповых задач и выбора тех математических подходов и методов, которые позволяют получить корректный результат в кратчайшие сроки. Все это определяет актуальность развития математических подходов и вычислительных методов, позволяющих с применением цифровых технологий и уникальных алгоритмов проводить исследование процессов полимеризации.

Необходимость регулярных ресурсоемких расчетов определяет актуальность разработки таких систем сетевой направленности, которые способны обеспечить доступ к вычислительным ресурсам высокопроизводительного кластера целому ряду пользователей [6–7].

Концептуальная схема информационно-аналитической системы

В рамках данного исследования все модели, методы и алгоритмы в цифровом представлении образуют наполнение информационно-аналитической системы [8], имеющей сетевую архитектуру и управляющей ресурсами сервера для решения задач. Основная методология исследования процессов синтеза полимерной продукции в промышленных масштабах производства базируется на модельном описании процесса, включающем в себя наполнение кинетического механизма ведения реакций и реализацию одного из подходов решения прямых задач химической

кинетики. Поскольку различные внешние условия оказывают влияние как на кинетическую активность катализатора, так и на скорость ведения реакций, то параллельно с процедурой модельного описания системы требуется постановка и решение обратных задач, направленных как на исследование кинетической неоднородности катализатора [9], так и на идентификацию части неизвестных кинетических параметров [10], характеризующих скорости отдельных элементарных стадий. Совокупное математическое описание данной проблемы фактически включает в себя модели, методы и алгоритмы, позволяющие с применением высокопроизводительных средств расчета численно идентифицировать количественное взаимодействие между составом реакционной смеси, условиями организации непрерывного производства и свойствами конечного полимерного продукта.

Поскольку итерационное решение прямых и обратных задач химической кинетики требует запаса вычислительных ресурсов, а фиксация промежуточных результатов расчетов ориентирована на использование огромного объема свободного дискового пространства, то логичнее разделить задачи вычислений и хранения данных и представить сетевую логику работы системы вычислений в виде трехуровневой архитектуры.

Первый уровень – клиентская часть, которая должна выполнять функции ввода параметров полимеризации для решения прямых задач химической кинетики и экспериментальных данных для решения обратных задач. Также в функции клиентской части входит обеспечение доступа к полученным результатам вычислений.

Второй уровень – система организации хранения информации в базе данных. Вся информация на данном этапе реализации представлена результатами натурных и вычислительных экспериментов, а также необходимой для вычислений справочной информацией.

Третий уровень – система вычислений, представленная двумя подуровнями организации работы. Первый подуровень – управляющая программа, которая отвечает за выделение и управление вычислительными ресурсами сервера с целью организации расчетов. Второй подуровень – представляет собой набор программ в авторском исполнении для решения одной из задач исследования процесса полимеризации. В нашем случае все авторские программы образуют 3 блока решения задач: блок решения обратных задач; блок решения прямых задач химической кинетики для исследования процессов полимеризации в периодическом режиме ведения процесса; блок решения прямых задач химической кинетики для исследования процессов полимеризации в непрерывном режиме ведения процесса. Схема взаимодействия различных уровней информационно-аналитической системы представлена на *рис. 1*.

Используемые математические подходы и методы

Для решения прямых задач химической кинетики, направленных на осуществление эмпирического исследования процессов для различных исходных данных, в информационно-аналитической системе реализованы 2 подхода: кинетический (метод дифференциальных уравнений) [11–12] и статистический (метод Монте-Карло) [13–14].

Кинетический подход ориентирован на получение модельного описания процесса в виде системы дифференциальных уравнений. Для приведения системы к конечному виду могут применяться метод статистических моментов в совокупности с методом производящих функций [3–4]. Для решения системы дифференциальных уравнений в вычислительном блоке реализована неявная схема численного метода Адамса-Мултона [15].

Статистический подход ориентирован на применение вероятностных схем к процессу моделирования структуры макромолекул. Для реализации подхода используется метод [16], предложенный американским физиком Gillespie для моделирования колебательных реакций и адаптированный под процессы полимеризации [17]. К достоинствам его можно отнести возможность рассчитывать молекулярные характеристики продукта без использования каких-либо допущений и асимптотических формул. Имитация фракционирования образуемых макромолекул позволяет строить кривую молекулярно-массового распределения продукта без применения модельных функций.

Для моделирования процессов синтеза полимеров в масштабе непрерывного производства введена дополнительная классификация и выделение пусковых и статических режимов непрерывного производства [3]. Пусковые режимы в условиях промышленного производства происходят достаточно редко. Для статических режимов производства характерно отсутствие изменений концентраций реагентов, а также технологических условий производства в течение достаточно длительного периода.

Методология решения обратных задач представлена двумя различными классами: обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения и обратные задачи идентификации неизвестных кинетических параметров.

Решение обратных задач формирования молекулярно-массового распределения направлено на исследование кинетической неоднородности каталитического комплекса. Численное решение производится с применением метода регуляризации А. Н. Тихонова [18]. Решение обратных задач идентификации неизвестных кинетических параметров применяется в случае отсутствия информации о кинетических параметрах, характеризующих скорости отдельных элементарных стадий.

В частности, на *рис. 2* приведено наполнение модуля блока решения прямых задач химической кинетики в условиях осуществления непрерывного режима ведения процесса.

Рис. 1. Концептуальная схема организации системы удаленных вычислений.

Рис. 2. Вычислительные модули блока решения прямых задач химической кинетики для непрерывного режима ведения процесса.

Вычислительный эксперимент по исследованию процесса сополимеризации бутадиена со стиролом

С целью апробации разработанной методологии проведем вычислительный эксперимент по исследованию непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, который в условиях промышленного производства проводится при следующих условиях: рабочий объем полимеризатора – 10.8 м³; нагрузка на батарею по мономерам – 2.75 т/ч (бутадиен – 70%, стирол – 30%); число реакторов – 9; дозировка инициатора (гидроперекись пинана) – 0.053 мас.ч., дозировка регулятора (трет-додецил меркаптан): 0.08 мас.ч – 1 точка; 0.025 мас.ч – 2 точка; соотношение воды к мономерам – 220.8:100.

В составе вычислительного блока решения прямых задач химической кинетики реализован программный модуль, позволяющий рассчитать молекулярные параметры производимого продукта на основании только кинетической схемы ведения процесса. В соответствии с приведенным выше описанием наложение кинетического механизма примет вид:

1. Распад инициатора и образование активных радикалов:

2. Рост полимерной цепи в результате взаимодействия с молекулами мономера:

3. Обрыв цепи в результате взаимодействия с регулятором S или механизмов рекомбинации и диспропорционирования:

где I – инициатор (гидроперекись пинана); R – свободный радикал; M^1, M^2 – мономеры первого и второго типа (бутадиен и стирол); $P_{n,m}^i$ – активные цепи сополимера длиной $n + m$, состоящие из n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 и оканчивающиеся мономером M^i ; S – регулятор (трет-

додecilмеркаптан); $Q_{n,m}$ – неактивные цепи сополимера длиной $n + m$.

Реализация статистического подхода к решению прямой задачи дополнительно потребует определение статистического ансамбля макромолекул: бутadiен – $6.44 \cdot 10^5$, стирол – $1.43 \cdot 10^5$, инициатор – 154, регулятор (1 точка) – 196, регулятор (2 точка) – 61.

Кинетические параметры, используемые в расчетах приведены в табл.

Таблица

Кинетические параметры процесса сополимеризации бутadiена со стиролом

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

Применение кинетического и статистического подхода к решению прямой задачи позволило рассчитать зависимости конверсии и характеристической вязкости от номера полимеризатора (рис. 3–4). При реализации метода Монте-Карло были рассчитаны и построены 2 кривые изменений конверсии мономеров и характеристической вязкости через 15 ч имитации модельного времени и через 30 ч.

Рис. 3. Изменение конверсии мономеров от номера полимеризатора (° – экспериментальные точки, х – результаты кинетического подхода, линия – результаты статистического подхода: пунктир – 15 ч., сплошная линия – 30 ч.).

Рис. 4. Изменение характеристической вязкости от номера полимеризатора (° – экспериментальные точки, х – результаты кинетического подхода, линия – результаты статистического подхода: пунктир – 15 ч., сплошная линия – 30 ч.).

При использовании статистического подхода и реализации программной имитации фракционирования образуемых макромолекул получена зависимость изменения дифференциальных кривых молекулярно-массового распределения образуемого сополимера (рис. 5). При этом отметим, что независимо от реализации различных подходов решения прямых задач полученные результаты отличаются лишь в начальных реакторах каскада, что может объясняться влиянием пусковых/статических режимов непрерывного производства. Во всех случаях отчетливо проявляется, что 15 ч ведения процесса после загрузки всей реакционной смеси недостаточно для стабилизации режима.

Рис. 5. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения бутadiен-стирольного сополимера для эксперимента: пунктир – 15 ч., сплошная линия – 30 ч.

Заключение

В представленной работе создана и представлена концептуальная схема информационно-аналитической системы по исследованию процессов промышленного синтеза полимеров с применением технологий облачных вычислений. Для оптимального управления вычислительными ресурсами предложена трехуровневая архитектура доступа к данным. Сетевой подход с разделением логики хранения данных от вычислительной логики также позволяет в перспективе 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. Методология исследования процессов представлена тремя блоками решения задач, каждый из которых структурирован математическими методами и алгоритмами в программном исполнении, позволяющими решать прямые и обратные задачи химической кинетики. Апробация описанных методов продемонстрирована на примере реализации двух подходов к решению прямых задач исследования процесса сополимеризации бутadiена со стиролом в промышленном масштабе непрерывного производства. Структура системы открыта для сторонних разработчиков и позволяет внедрять новые вычислительные модули для организации расчетов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. А., Насыров И. Ш. Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки. Уфа: Башк. энциклопедия, 2018. 288 с.
2. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. 224 с.
3. Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 256 с.
4. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Дранишников Л. В. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1991. 350 с.
5. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1991. 400 с.
6. Erl T., Mahmood Z. and Puttini R. Cloud Computing: Concepts, Technology & Architecture. Prentice Hall, 2013. 528 p.
7. Rhoton J. Cloud Computing Explained: Implementation Handbook for Enterprises 2nd ed. Edition. Recursive Press, 2009. 483 p.
8. Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А., Спивак С. И. Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. №2. С. 336–338.
9. Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения. М.: Химия, 2004. 252 с.
10. Абдулова Э. Н., Гиззатова Э. Р., Мингалеев В. З. Методика решения прямой и обратной кинетических задач процесса полимеризации диенов на полицентровых каталитических системах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 108–111.
11. Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А., Захаров В. П. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. №1. С. 81–87.
12. Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А. Моделирование и теоретические исследования процесса эмульсионной сополимеризации непрерывным способом // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2011. Т. 15. №5(45). С. 98–104.
13. Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А. Математическое моделирование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. №1. С. 21–24.
14. Mikhailova T. A., Miftakhov E. N., Mikhailov V. A., Mustafina S. A. About an algorithm for modeling the isoprene polymerization process in the cascade of reactors using the Monte Carlo method // Journal of Physics. 2021. 1745. 012079.
15. Вержбицкий В. М. Основы численных методов. М.: Высшая школа, 1965. 840 с.
16. Gillespie D. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions // The Journal of Physical Chemistry. 1977. Vol. 81(25). P. 2340–2361.
17. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А. Моделирование синтеза бутадиен-стирольного сополимера методом Монте-Карло // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. №1. С. 73–77.
18. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

RESEARCH OF THE PROCESSES OF INDUSTRIAL SYNTHESIS OF POLYMERS BASED ON CLOUD COMPUTING TECHNOLOGIES

© E. N. Miftakhov*, S. A. Mustafina, T. A. Mikhailova

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: promif@mail.ru*

The authors of the paper describe the problem of studying the processes of industrial synthesis of polymers by means of local calculation systems. The structure and content of an information-analytical system is proposed, which allows organizing the study of polymer synthesis processes using cloud technologies. A conceptual scheme is proposed that allows organizing the optimal management of computing resources and disk space of a remote server. From the standpoint of network interaction, the information and analytical system is represented by three levels of architecture, including the client part, the information storage system and the system for organizing calculations, each of which is located on servers physically remote from each other. Particular attention is paid to the description of the computational organization system and the mathematical apparatus on which the methodology of process research is based. The main mathematical approaches and methods are described as part of blocks for solving direct and inverse problems of chemical kinetics. The content of the computational block for solving direct problems of chemical kinetics for a continuous mode of production organization is given. In order to test the described calculation methods, a computational experiment was carried out to solve the direct problem of chemical kinetics for the process of obtaining a styrene-butadiene copolymer on a continuous production scale with parallel implementation of the kinetic and statistical approaches. The obtained dependences of the conversion and intrinsic viscosity of the obtained polymer product and their comparison with experimental data made it possible to verify the adequacy of the applied methods and methods of solution.

Keywords: copolymer, butadiene, styrene, cloud technologies.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Vasil'ev V. A., Nasyrov I. Sh. Otechestvennye promyshlennye stereoregulyarnye kauchuki. Issledovaniya i razrabotki [Domestic industrial stereoregular rubbers. Research and development]. Ufa: Bashk. entsiklopediya, 2018.
2. Kirpichnikov P. A., Beresnev V. V., Popova L. M. Al'bom tekhnologicheskikh skhem osnovnykh proizvodstv promyshlennosti sinteticheskogo kauchuka [Album of technological schemes of the main production facilities of the synthetic rubber industry]. Leningrad: Khimiya, 1986.
3. Podval'nyi S. L. Modelirovanie promyshlennykh protsessov polimerizatsii [Modeling of industrial polymerization processes]. Moscow: Khimiya, 1979.
4. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Dranishnikov L. V. Sistemnyi analiz protsessov khimicheskoi tekhnologii [System analysis of chemical technology processes]. Moscow: Nauka, 1991.
5. Kafarov V. V., Glebov M. B. Matematicheskoe modelirovanie osnovnykh protsessov khimicheskikh proizvodstv: ucheb. posobie dlya vuzov [Mathematical modeling of the main processes of chemical production: textbook for universities]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991.
6. Erl T., Mahmood Z. and Puttini R. Cloud Computing: Concepts, Technology & Architecture. Prentice Hall, 2013.
7. Rhoton J. Cloud Computing Explained: Implementation Handbook for Enterprises 2nd ed. Edition. Recursive Press, 2009.
8. Miftakhov E. N., Nasyrov I. Sh., Mustafina S. A., Spivak S. I. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2011. Vol. 16. No. 2. Pp. 336–338.
9. Usmanov T. S., Spivak S. I., Usmanov S. M. Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovogo raspredeleniya [Inverse problems of the formation of molecular weight distribution]. Moscow: Khimiya, 2004.
10. Abdulova E. N., Gizratova E. R., Mingaleev V. Z. Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2009. Vol. 52. No. 4. Pp. 108–111.
11. Miftakhov E. N., Nasyrov I. Sh., Mustafina S. A., Zakharov V. P. Zhurnal prikladnoi khimii. 2021. Vol. 94. No. 1. Pp. 81–87.
12. Miftakhov E. N., Mustafina S. A. Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta. 2011. Vol. 15. No. 5(45). Pp. 98–104.
13. Miftakhov E. N., Nasyrov I. Sh., Mustafina S. A. Bashkirskii khimicheskii zhurnal. 2011. Vol. 18. No. 1. Pp. 21–24.
14. Mikhailova T. A., Miftakhov E. N., Mikhailov V. A., Mustafina S. A. Journal of Physics. 2021. 1745. 012079.
15. Verzhbitskii V. M. Osnovy chislennykh metodov [Fundamentals of numerical methods]. Moscow: Vysshaya shkola, 1965.
16. Gillespie D. The Journal of Physical Chemistry. 1977. Vol. 81(25). Pp. 2340–2361.
17. Mikhailova T. A., Miftakhov E. N., Nasyrov I. Sh., Mustafina S. A. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2015. Vol. 20. No. 1. Pp. 73–77.
18. Tikhonov A. N., Goncharskii A. V., Stepanov V. V., Yagola A. G. Chislennyye metody resheniya nekorrektnykh zadach [Numerical methods of solving ill-posed problems]. Moscow: Nauka, 1990.

Received 13.10.2021.