

УДК 517.977.5  
DOI 10.26456/vtchem2020.3.6

## ПОИСК ОПТИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИИЗОПРЕНА НА НЕОДИМСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Е.В. Антипина, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,

Статья посвящена нахождению оптимального значения начальной концентрации диизобутилалюминийгидрида для полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе. Для исследования закономерностей протекания процесса полимеризации изопрена построена кинетическая модель, то есть система обыкновенных дифференциальных уравнений, выражающих динамику концентраций частиц, участвующих в процессе. Система дифференциальных уравнений высокой размерности сведена к конечному виду путем применения метода моментов. Приведена в общем виде постановка задачи поиска оптимальных значений начальных концентраций веществ химического процесса. В качестве метода решения поставленной оптимизационной задачи в работе использованы эволюционные методы, в основе одного из которых лежит генетический алгоритм. Проведен вычислительный эксперимент для процесса полимеризации изопрена по поиску оптимального значения начальной концентрации диизобутилалюминийгидрида с целью регулирования молекулярной массы полиизопрена. Показано, что рассчитанное значение концентрации диизобутилалюминийгидрида обеспечивает достижение заданного критерия оптимальности.

***Ключевые слова:** полимеризация, изопрен, кинетическая модель, оптимальная начальная концентрация, среднemasсовая молекулярная масса.*

### Введение

Производство синтетического каучука является одной из ведущих отраслей нефтехимической промышленности. Одним из наиболее значимых процессов в промышленном производстве синтетического каучука является процесс полимеризации изопрена. Синтетический изопреновый каучук наиболее близок по строению и

своим свойствам к каучуку натурального происхождения. Однако, в отличие от него, не обладает неприятным запахом и имеет хорошую водостойкость. Синтетический изопреновый каучук получают в промышленных условиях путем полимеризации изопрена в растворе изопентана в присутствии различных каталитических систем.

В настоящее время для исследования закономерностей процессов полимеризации широко применяются методы математического моделирования. Решение ряда задач математического моделирования опирается на построении кинетической модели процесса полимеризации [1-3]. Кинетическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих динамику концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе (молекул, свободных радикалов, макромолекул).

Одной из важнейших задач исследования процессов полимеризации является прогнозирование свойств получаемого продукта в зависимости от начальных условий ведения процесса. При исследовании процесса полимеризации целесообразно на этапе вычислительного эксперимента выявить основные его закономерности ввиду сложных и дорогостоящих экспериментов. Методы математического моделирования позволяют определять оптимальные концентрации реагентов для заданного критерия, например, получения наибольшего выхода конечного продукта реакции или достижения показателей течения процесса заданного значения. Расчет оптимальных показателей ведения процесса позволяет значительно удешевить себестоимость синтеза веществ, и поэтому является актуальной практической задачей.

### Постановка задачи

Сформулируем в общем виде задачу определения оптимальных значений начальных концентраций веществ химического процесса.

Пусть изменение во времени концентраций веществ описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [4]

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i(t, C(t)), \quad i = \overline{1, n} \quad (1)$$

с начальными условиями

$$C_i(0) = C_i^0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (2)$$

где  $C(t) = (C_1(t), C_2(t), \dots, C_n(t))$  – вектор концентраций реагирующих веществ,  $t \in [0, t_1]$  – время протекания реакции,  $f_i(t, C(t))$  – непрерывно-

дифференцируемые функции вместе со своими частными производными.

Пусть исходными веществами являются  $r$  веществ. Тогда в начальный момент времени они имеют ненулевые концентрации, а концентрации остальных  $n-r$  веществ равны нулю, то есть

$$\begin{aligned} C_i(0) &= C_i^0, i = \overline{1, r}, \\ C_i(0) &= 0, i = \overline{r+1, n}. \end{aligned} \quad (3)$$

Необходимо найти значения начальных концентраций веществ (3), при которых критерий оптимальности достигает экстремальное значение.

В качестве критерия оптимальности можно рассматривать функционал вида

$$F(C) = \sum_{i=1}^n \alpha_i C_i(t_1). \quad (4)$$

Критерий оптимальности (4) выражает максимальный выход целевых продуктов или минимальное содержание примесей в зависимости от коэффициентов  $\alpha_i$  (положительных или отрицательных). Можно также указать некоторый экономический критерий, тогда коэффициенты  $\alpha_i$  выражают стоимость реагентов.

### Кинетическая модель полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе

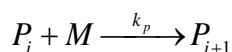
Для процесса полимеризации на неодимсодержащей каталитической системе в соответствии с технологическими особенностями выделяют два типа применяемых алюминийорганических соединений (АОС) [5]:

1) триизобутилалюминий (ТИБА). Данный тип АОС изначально присутствует в составе каталитического комплекса, исходя из мольного соотношения с хлоридом неодима 1 к 12. Так как основная роль ТИБА направлена на алкилирование и образование активных центров, то только малая ее часть участвует в процессах переноса цепи.

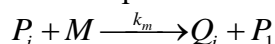
2) диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ). Данный тип АОС играет большую роль в процессах передачи цепи и регулировании молекулярной массы.

Процесс полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе описывается следующими стадиями:

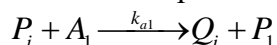
1. Рост цепи



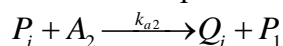
2. Передача цепи на мономер



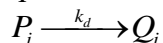
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение ДИБАГ:



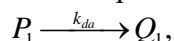
4. Передача цепи на алюминийорганическое соединение ТИБА:



5. Гибель активных центров



6. Дезактивация активных центров



где  $M$  - мономер,  $A_1$  - концентрация ДИБАГ,  $A_2$  - концентрация ТИБА,  $P_i$  - активная («растущая») цепь полимера длиной  $i$ ;  $Q_i$  - неактивная («мертвая») цепь полимера длиной  $i$ ;  $k_p, k_m, k_{a1}, k_{a2}, k_d, k_{da}$  - константы скоростей реакции роста цепи, передачи на мономер, передачи на ДИБАГ, передачи на ТИБА, гибели активных центров и реакции дезактивации соответственно.

В процессе полимеризации на неодимсодержащих катализаторах активные центры, как правило, не гибнут. Это объясняет дальнейшее исключение из кинетической схемы стадии дезактивации активных центров.

На основании приведенного выше механизма кинетическая модель процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе будет описана следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M \sum_{i=0}^{\infty} P_i (k_p + k_m), \\ \frac{dA_1}{dt} &= -k_{a1} A_1 \sum_{i=0}^{\infty} P_i, \\ \frac{dA_2}{dt} &= -k_{a1} A_2 \sum_{i=0}^{\infty} P_i, \\ \frac{dP_1}{dt} &= -k_p M P_1 + (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2) \sum_{i=2}^{\infty} P_i, \\ \frac{dQ_1}{dt} &= k_m M P_1 + k_{a1} A_1 P_1 + k_{a2} A_2 P_1, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = k_p M (P_{i-1} - P_i) - k_m MP_i - k_{a1} A_1 P_i - k_{a2} A_2 P_i - k_d P_i,$$

$$\frac{dQ_i}{dt} = k_m MP_i + k_{a1} A_1 P_i + k_{a2} A_2 P_i + k_d P_i.$$

Применим метод моментов [6] и преобразуем практически бесконечную систему дифференциальных уравнений (5) к конечному виду. Для этого введем в рассмотрение моменты активных и неактивных цепей полимера:

$$\mu_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i,$$

$$\eta_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i,$$
(6)

где  $\mu_j$  – моменты  $j$ -го порядка активных цепей полимера ( $j = \overline{0,3}$ ),  $\eta_j$  – моменты  $j$ -го порядка неактивных цепей полимера ( $j = \overline{0,3}$ ).

С учетом (6) система дифференциальных уравнений (5), содержащая практически бесконечные суммы, преобразуется в конечную систему дифференциальных уравнений относительно концентрации мономера  $M$ , концентрации активных центров  $P_1$ , концентраций алюминийорганических соединений  $A_1, A_2$ , а также моментов активных  $\mu_j$  и неактивных  $\eta_j$  цепей ( $j = \overline{0,3}$ ):

$$\frac{dM}{dt} = -MP_1(k_p + k_m) - M\mu_0(k_p + k_m),$$

$$\frac{dA_1}{dt} = -k_{a1} A_1 P_1 - k_{a1} A_1 \mu_0,$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_{a2} A_2 P_1 - k_{a2} A_2 \mu_0,$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -k_p MP_1 + (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2) \mu_0,$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_m MP_1 + k_{a1} A_1 P_1 + k_{a2} A_2 P_1,$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_p MP_1 - (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_0,$$

$$\frac{d\eta_0}{dt} = (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_0,$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 2k_p MP_1 + k_p M \mu_0 - (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_1,$$
(7)

$$\frac{d\eta_1}{dt} = (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_1,$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 4k_p M P_1 + k_p M \mu_0 + 2k_p M \mu_1 - (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_2,$$

$$\frac{d\eta_2}{dt} = (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_2,$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 8k_p M P_1 + 3k_p M (\mu_2 + \mu_1) + k_p M \mu_0 - (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_3,$$

$$\frac{d\eta_3}{dt} = (k_m M + k_{a1} A_1 + k_{a2} A_2 + k_d) \mu_3,$$

с начальными условиями

$$M(0) = M_0, \quad A_1(0) = A_0^1, \quad A_2(0) = A_0^2,$$

$$P_1(0) = P_0, \quad Q(0) = 0, \quad \mu_i(0) = 0, \quad (8)$$

$$\eta_i(0) = 0, \quad i = \overline{0,3}.$$

Значения моментов, численно рассчитываемые из системы (7)-(8), используются для вычисления следующих усредненных молекулярных характеристик:

1) среднечисленной молекулярной массы, которая характеризует среднюю длину макромолекул полимера:

$$M_n = m_0 \frac{\mu_1 + \eta_1}{\mu_0 + \eta_0},$$

2) среднемассовой молекулярной массы, определяющую среднюю часть распределения молекулярной массы:

$$M_w = m_0 \frac{\mu_2 + \eta_2}{\mu_1 + \eta_1},$$

где  $m_0$  – молекулярная масса изопрена.

### Вычислительный эксперимент

Определим оптимальную начальную концентрацию диизобутилалюминийгидрида. Начальная концентрация этого вещества в необходимом соотношении позволяет регулировать молекулярную массу полимера [7].

Для решения задачи поиска оптимальной начальной концентрации ДИБАГ воспользуемся генетическим алгоритмом. Идея генетических алгоритмов заключается в имитации эволюции живых организмов. Самые приспособленные особи переходят в следующее поколение, при этом у них сохраняются наилучшие свойства родителей,

и под действием условий окружающей среды приобретаются новые полезные свойства [8].

Цикл работы генетического алгоритма предполагает изменение набора векторов, называемого популяцией. Каждый вектор представляет собой аналог живого организма, или особи, в популяции. Особь состоит из набора числовых значений, называемых генами. Из популяции с помощью оператора отбора выбираются две особи, которые скрещиваются между собой, в результате чего создается один или несколько векторов-потомков [9]. Вектор-потомок подвергается действию оператора мутации [10], то есть изменению одного или нескольких генов. Новое поколение формируется из наиболее приспособленных особей текущей популяции. Показателем приспособленности особи служит критерий оптимальности сформулированной задачи. Процедура смены поколений популяции останавливается с достижением критерия окончания поиска.

В качестве особей генетического алгоритма представим вектор начальных концентраций ДИБАГ:  $A_1(0) = (A_{11}(0), A_{12}(0), \dots, A_{1m}(0))$ , где  $m$  – размер популяции.

Пусть на значения начальной концентрации ДИБАГ наложены ограничения (моль/л):

$$0,0001 \leq A_1(0) \leq 0,001. \quad (9)$$

Потребуем, чтобы по истечению процесса полимеризации значение среднемассовой молекулярной массы принимало значение, равное 600 000, определяющее необходимое значение характеристической вязкости продукта.

Тогда задачу оптимизации сформулируем следующим образом: необходимо для процесса полимеризации изопрена, описываемого системой обыкновенных дифференциальных уравнений (7) с начальными условиями (8), найти такое значение  $A_1(0)$  начальной концентрации ДИБАГ, при котором достигается минимум критерия оптимальности

$$M_w(t_{end}) - 600\,000 \rightarrow \min. \quad (10)$$

Кинетические параметры процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе приведены в работах [11, 12]. Время протекания процесса полимеризации – 85 мин.

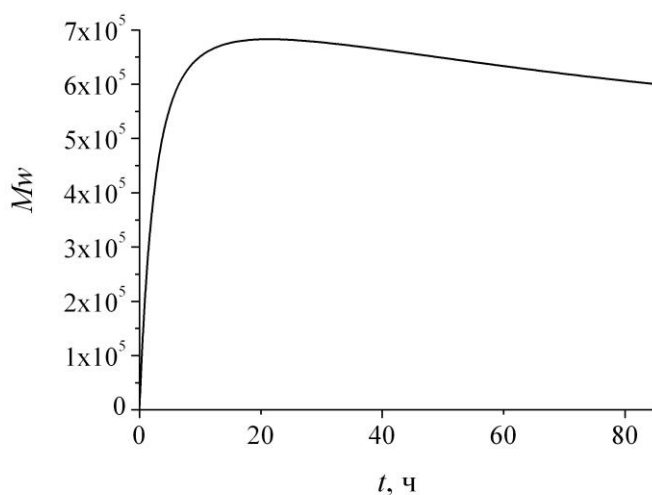
Начальные концентрации исходных реагентов задаются значениями: изопрен – 1,39 моль/л, ТИБА – 0,00168 моль/л, активные центры – 0,000007 моль/л.

Для численного решения задачи (7)-(10) в среде программирования Delphi реализован генетический алгоритм, позволяющий для полимеризации изопрена на неодимсодержащей

каталитической системе рассчитать начальную концентрацию ДИБАГ с целью регулирования молекулярной массы полиизопрена.

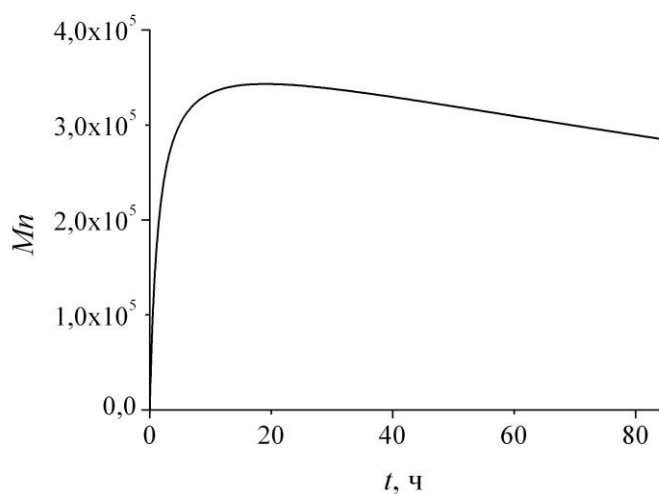
В результате решения поставленной задачи получено оптимальное значение начальной концентрации ДИБАГ, равное 0,000378 моль/л. Тогда значение среднемассовой молекулярной массы  $M_w(85) = 599\,999$ . Относительная погрешность отклонения от значения 600 000 составляет 0,00017%.

На рис.1–4 показаны изменения во времени основных характеристик полимеризационного процесса: среднемассовой молекулярной массы, среднечисленной молекулярной массы, конверсии и полидисперсности.

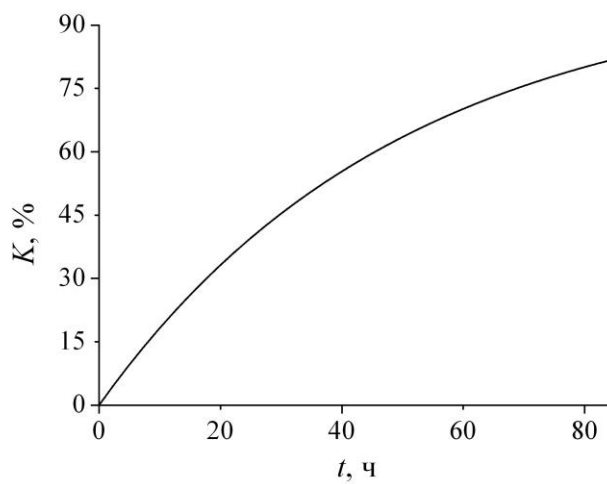


Р и с . 1. Динамика значений среднемассовой молекулярной массы

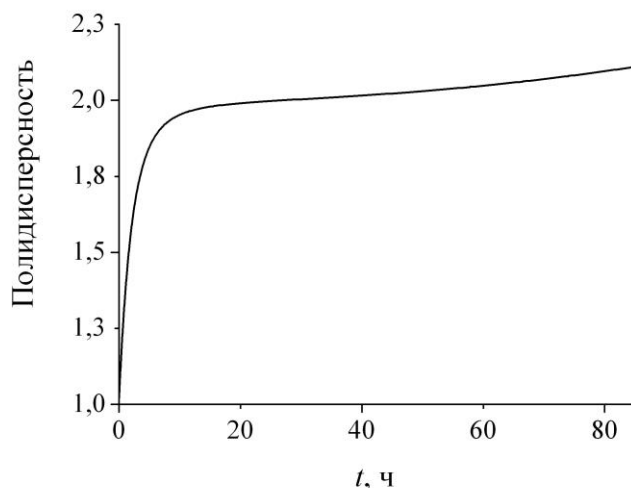




Р и с . 2. Динамика значений среднечисленной молекулярной массы



Р и с . 3. Динамика конверсии мономера



Р и с . 4. Динамика значений полидисперсности

### Результаты и обсуждение

Для проверки оптимальности полученного значения начальной концентрации ДИБАГ авторами решена прямая кинетическая задача, то есть система дифференциальных уравнений (7) с начальными условиями (8), для некоторых значений  $A_1(0)$  из интервала (9) с шагом 0,0001 методом прогноза и коррекции. На основе численного решения прямой кинетической задачи рассчитаны значения среднемассовой молекулярной массы и значения их относительных погрешностей  $\delta(M_w(85))$ . Результаты расчета приведены в таблице. Как видно из таблицы, наименьшую относительную погрешность имеет значение среднемассовой молекулярной массы, равное 588 836 ( $\delta(M_w(85)) = 1,86\%$ ), вычисленное при  $A_1(0) = 0,0004$ . Однако вычисленное оптимальное значение концентрации ДИБАГ  $A_1^*(0) = 0,000378$  моль/л имеет еще меньшее отклонение от критерия оптимальности ( $\delta(M_w(85)) = 0,00017\%$ ). Поэтому можно сделать вывод об оптимальности найденного значения начальной концентрации ДИБАГ, равной 0,000378 моль/л, при котором значение среднемассовой молекулярной массы достигает значение 600 000.

Таким образом, предложенный подход к решению задачи поиска оптимальных значений начальных концентраций на основе генетических алгоритмов дает оптимальное решение задачи и его можно применять для расчета оптимальных начальных концентраций других химических процессов.

Значения среднemasовой молекулярной массы  
для различных значений концентрации ДИБАГ

№	Концентрация ДИБАГ, моль/л	$M_w(85)$	$\bar{X}(M_w(85))$
1	0,0001	791 933	31,9
2	0,0002	709 841	18,3
3	0,0003	643 556	7,25
4	0,0004	588 836	1,86
5	0,0005	542 853	9,52
6	0,0006	503 641	16,05
7	0,0007	469 788	21,7
8	0,0008	440 255	26,62
9	0,0009	414 255	30,95
10	0,001	391 185	34,8

## Список литературы

1. Кафаров В.В., И.Н. Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991. 350 с.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. Механизм полимеризации диенов и микроструктура полимерной цепи. М.: Наука, 1982. 303 с.
3. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений и кинетическая неоднородность в химических процессах. М.: Химия, 2004. 252 с.
4. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Поиск оптимального температурного режима химической реакции на основе генетического алгоритма // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2019. № 3. С. 14-23.
5. 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. № 4. С. 1079-1083.
6. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 350 с.
7. Способ получения цис-1,4-полиизопрена: пат. 2539655 Рос. Федерация. № 2013135569/04 / Баженов Ю.П.; заявл. 29.07.2013 ; опубл. 20.01.2015, Бюл. № 2. 8 с.
8. Антипина Е.В., Антипин А.Ф. Алгоритм расчета оптимальных начальных концентраций веществ химических реакций // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 13. С. 84-87.

9. Wright A. Genetic Algorithms for Real Parameter Optimization // Foundations of Genetic Algorithms. 1991. Vol. 1. P. 205-218.
10. Herrera F., Lozano M., Verdegay J.L. Tackling real-coded genetic algorithms: operators and tools for the behaviour analysis // Artificial Intelligence Review. 1998. Vol. 12. No 4. P. 265-319.
11. The polymerisation of isoprene with catalysts based on neodymium 2-ethylhexyl phosphate / S.V. Bubnova, V.S. Bodrova, E.S. D'yachkova, B.T. Drozdov, V.A. Vasil'ev // Каучук и Резина. 2014. No. 1. P. 8-11.
12. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Бубнова С.В. и др. Реакции переноса в процессах полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе хлорида неодима // Журнал «Высокомолекулярные соединения». 1988. Т. 30. № 11. С. 2301-2306.

*Об авторах:*

АНТИПИНА Евгения Викторовна – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник научно-инновационного управления Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета, e-mail: [stepashinaev@ya.ru](mailto:stepashinaev@ya.ru)

МИФТАХОВ Эльдар Наилевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета, e-mail: [promif@mail.ru](mailto:promif@mail.ru)

МУСТАФИНА Светлана Анатольевна – доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета, e-mail: [mustafina\\_sa@mail.ru](mailto:mustafina_sa@mail.ru)

## **SEARCH FOR THE OPTIMAL VALUE OF THE INITIAL CONCENTRATION OF DIISOBUTYLALUMINUM HYDRIDE FOR THE REGULATION OF THE POLYISOPRENE MOLECULAR MASS ON A NEODYMIUM-CONTAINING CATALYTIC SYSTEM**

**E.V. Antipina<sup>1</sup>, E.N. Miftakhov<sup>2</sup>, S.A. Mustafina<sup>2</sup>**

Sterlitamak Branch of Bashkir State University

<sup>1</sup>*Scientific and Innovative Management*

<sup>2</sup>*Department of Mathematical Modeling*

The article is devoted to finding the optimal value of the initial concentration of diisobutylaluminum hydride for the polymerization of isoprene on a neodymium-containing catalyst system. The authors present a kinetic diagram of the polymerization of isoprene on a neodymium-containing catalyst system using two types of organoaluminum compounds: triisobutylaluminum and

diisobutylaluminum hydride. To study the patterns of the polymerization of isoprene, a kinetic model is constructed, that is, a system of ordinary differential equations expressing the dynamics of the concentration of particles involved in the process. The system of high-dimensional differential equations is reduced to the final form by applying the method of moments. The general statement of the problem of finding the optimal values of the initial concentrations of the substances of the chemical process is given. As a method for solving the optimization problem posed, evolutionary methods are used in the work, one of which is based on a genetic algorithm. A computational experiment was conducted for the polymerization of isoprene to find the optimal value of the initial concentration of diisobutylaluminum hydride in order to control the molecular weight of polyisoprene. It is shown that the calculated value of the concentration of diisobutylaluminum hydride provides achievement of the specified optimality criterion.

**Keywords:** *polymerization, isoprene, kinetic model, optimal initial concentration, average mass molecular weight.*