

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВПО «ВГТУ», ВГТУ)

С.Л. Подвальный, А.В. Барабанов

**СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
НЕПРЕРЫВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
МНОГОЦЕНТРОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Монография

Воронеж
«Научная книга»
2011

УДК 681.3
ББК 73+65.052973
К 82

Рецензенты:

Кафедра автоматике и информатики в технических системах
Воронежского Государственного Технического Университета
Лебедев В.Ф. д-р. техн. наук (Воронежский государственный
университет инженерных технологий)

К 82 Подвальный С.Л., Барабанов А.В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации [Текст]: монография – Воронеж: Научная книга, 2011.-119 с.

ISBN 978-5-98222-498-9

В монографии рассмотрено использование метода моментов для построения математического описания непрерывного процесса многоцентровой полимеризации; разработаны алгоритмы и программное обеспечение для численного решения динамической задачи моделирования с адаптивной подстройкой шага.

Издание предназначено научным сотрудникам и специалистам, занимающихся разработкой сложных технологических процессов.

УДК 681.3
ББК 73+65.052973

ISBN 978-5-98222-498-9

©Подвальный С.Л., Барабанов А.В., 2011

Оглавление

Введение	6
ГЛАВА 1 Основные аспекты математического моделирования процессов полимеризации	10
§1.1 Математическое моделирование процессов полимеризации	10
1.1.1 Классификация процессов полимеризации	10
1.1.2 Молекулярно-массовое распределение полимера	13
§1.2 Метод моментов для построения математических моделей процессов полимеризации	18
§1.3 Кинетическая неоднородность ионно-координационных кинетических систем	24
§1.4 Сравнительный анализ средств моделирования процессов полимеризации	27
§1.5 Средства моделирования химико-технологических систем со сложной структурной организацией	31
ГЛАВА 2 Математические модели процессов многоцентровой полимеризации	33
§2.1 Математическая модель периодических процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах	33
2.1.1 Кинетический модуль	33
§2.2 Математическая модель непрерывных процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах	35
2.2.1 Гидродинамический модуль	35
2.2.2 Энергетический модуль	36
2.2.3 Представление математической модели непрерывного процесса многоцентровой полимеризации в виде дифференциальных уравнений в частных производных	38
§2.3 Численные методы математического моделирования процессов многоцентровой полимеризации	40
2.3.1 Численное решение систем нелинейных дифференциальных уравнений	40
2.3.2 Численное моделирование непрерывного процесса многоцентровой полимеризации	41
2.3.3 Переход от системы дифференциальных уравнений в частных производных к разностной аппроксимации	43
2.3.4 Применение динамической расчетной сетки с нерегулярным шагом для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных	43
2.3.5 Разработка алгоритма добавления новой ячейки в нерегулярную расчетную сетку с использованием частичной регуляризации сетки	46

2.3.6	Адаптация алгоритма обобщенного покоординатного спуска для нахождения численного решения в узлах нерегулярной расчетной сетки с адаптивной подстройкой шага дифференцирования	50
2.3.7	Модификация пространственного метода численного решения систем нелинейных уравнений с применением радиально-базисной нейронной сети для хранения информации о пространстве решения	54
2.3.8	Алгоритм нейросетевой аппроксимации	61
§2.4	Структурное моделирование непрерывных процессов полимеризации	65
2.4.1	Этапы процесса моделирования химико-технологических систем	65
2.4.2	Использование структурных моделей при выполнении расчета ХТС	67
2.4.3	Структура диалоговой системы многокритериальной оптимизации химико-технологических процессов	69
ГЛАВА 3	Численное решение прямой и обратной задачи моделирования процессов многоцентровой полимеризации	74
§3.1	Постановка задачи и численное решение прямой кинетической задачи полимеризации	74
§3.2	Прямая задача моделирования непрерывных процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах	77
3.2.1	Постановка и численное решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации в динамике	77
3.2.2	Решение прямой задачи непрерывного процесса многоцентровой полимеризации (реактор идеального вытеснения)	81
3.2.3	Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации в статике	82
3.2.4	Эквивалентность многоцентрового непрерывного процесса полимеризации в реакторе идеального вытеснения и каскаде реакторов идеального перемешивания	87
§3.3	Обратная задача моделирования непрерывных процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах	91
3.3.1	Постановка задачи и численное решение обратной задачи полимеризации с точки зрения структуры каскадов реакторов	91
ГЛАВА 4	Разработка алгоритмов и программного обеспечения для исследования моделей процессов многоцентровой полимеризации	98

§4.1 Модульная структура системы многоальтернативного моделирования процессов полимеризации	98
4.1.1 Структура программного обеспечения для исследования моделей процессов многоцентровой полимеризации	100
4.1.2 Реализация в программе методов структурного моделирования для решения прямой и обратной задач моделирования	102
§4.2 Описание программного комплекса многоальтернативного моделирования	103
4.2.1 Структуры данных для обеспечения моделирования процесса многоцентровой полимеризации	103
4.2.2 Основные модули программы моделирования процессов многоцентровой полимеризации	104
§4.3 Описание подключаемых модулей системы многоальтернативного моделирования	105
4.3.1 Программная реализация модуля нейросетевой аппроксимации	105
4.3.2 Программная реализация модуля визуализации структуры батарей каскадов реакторов	110
Заключение	111
Библиографический список	ОШИБКА!

ВВЕДЕНИЕ

Математические и программные средства моделирования химико-технологических систем (ХТС), характерными чертами которых является сложность структуры и многовариантность построения, являются основой оптимального выбора технологических параметров и режимов их функционирования. Существующие ХТС при эксплуатации должны постоянно модернизироваться, что приводит к необходимости разработки новых и оптимизации существующих технологических систем, повышения их качества и надежности.

Полимеризация, как одна из типовых технологий нефтехимического производства, является основным процессом при производстве синтетических каучуков, синтетических волокон, пластмасс и т. д. Современные методы моделирования процессов полимеризации направлены на решение таких задач как проектирование новых химических производств, оптимальное управление действующим процессом, прогнозирование влияния изменений условий эксплуатации на показатели качества конечного продукта и т. п.

Результатом математического моделирования процессов полимеризации во многих случаях является молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера — основной качественный показатель получаемого продукта. При моделировании крупнотоннажных производств особое внимание уделяется статическим режимам непрерывных процессов.

Идентификация механизмов полимеризационных процессов непосредственно связана с исследованием ММР образующихся полимеров, что позволяет судить как о кинетической схеме процесса, так и о скоростях отдельных реакций. Значительное количество каталитических систем формирует полимерные продукты, ММР которых не может быть описано ни одной из существующих модельных функций, что чаще всего является следствием кинетической неоднородности системы.

Необходимость в математическом моделировании непрерывных технологических процессов многоцентральной полимеризации (с возможностью выбора типа применяемых реакторов) вызвана тем, что, например, реакторы вытеснения не всегда применимы для реализации непрерывного процесса полимеризации (ввиду сложности поддержания температурных режимов и др.); возникает также необходимость выявления соответствия реактора вытеснения каскаду реакторов перемешивания по основным качественным параметрам, таким как: конверсия, среднемассовая и среднечисленная молекулярная масса, полидисперсность на выходе каскада.

Большое количество взаимоувязанных объектов, сложность межсистемного взаимодействия, значительное число вариантов схем с

учетом ММР порождает необходимость структурно-молекулярного моделирования химико-технологических систем с последующим выходом на решение оптимизационных задач. В данной монографии ставились следующие задачи:

- с позиций системной методологии провести анализ много альтернативных систем математического и структурного моделирования сложных химико-технологических процессов;

- разработать динамическую математическую модель непрерывного процесса многоцентральной полимеризации и провести ее исследования для различных ионно-координационных каталитических систем с целью получения качественных и количественных характеристик протекания процесса и конечного полимера.

- разработать алгоритмы, методы и программное обеспечение для численного моделирования и принятия решений для процессов многоцентральной полимеризации;

- выявить эквивалентность многоцентровых непрерывных процессов полимеризации в реакторе идеального вытеснения и каскаде реакторов идеального перемешивания;

- разработать структуру системы многоальтернативного моделирования, позволяющую осуществлять численный расчет и оптимизацию структуры каскадов реакторов непрерывного процесса многоцентральной полимеризации.

Содержание работы.

Монография состоит из четырех глав.

В первой главе, которая носит обзорно- аналитический характер, рассмотрена проблема моделирования молекулярно-массового распределения полимерных цепей. В работе используются модель процесса полимеризации, записанная с помощью метода моментов, и представленная в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений.

В монографии рассмотрены аспекты кинетической неоднородности ионно-координационных кинетических систем. Наибольший интерес, с точки зрения исследования молекулярно-массовых характеристик полимеров, представляют ионно-координационные катализаторы, позволяющие получить из сопряженных диенов полимеры с высокостереорегулярной микроструктурой, например 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2- или 3,4-полидиены. Большинство из этих каталитических систем характеризуются гетерогенностью и, как следствие, кинетической неоднородностью центров полимеризации.

Проведенный сравнительный анализ распространенных средств моделирования процессов полимеризации (например, POLYSIM, Polythink, polyPROMS и др.) показал, что существует потребность в разработке специальных программных средств позволяющих осуществлять как

молекулярное, так и структурное моделирования процессов многоцентровой полимеризации.

Сформулированы цель и задачи дальнейшего исследования, решение которых дает возможность исследования как статических, так и динамических режимов непрерывных и периодических процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных кинетических системах.

Во второй главе сформирована математическая модель непрерывного процесса многоцентровой полимеризации для реакторов идеального смешения (гидродинамический модуль) в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений и математическая модель непрерывного технологического процесса многоцентровой полимеризации, протекающего в реакторе вытеснения, представлена в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных.

Рассмотрены численные методы, применяемые для расчета моделей периодических и непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации в статических и динамических режимах.

Численное решение системы осуществляется на динамической расчетной сетке. Разработан обобщенный алгоритм адаптивной подстройки шага с учетом частичной регуляризации динамической расчетной сетки.

Предложена модульная структура многоальтернативной системы структурно-молекулярного моделирования технологических процессов многоцентровой полимеризации, позволяющая обеспечить многовариантность расчетов моделей и проведения вычислительных экспериментов. Сформулированы этапы моделирования и многокритериальной оптимизации сложных технологических систем.

В третьей главе сформулирована и численно решена прямая задача моделирования периодических и непрерывных процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах.

При решении прямой задачи непрерывного процесса полимеризации, необходимо построить ММР на выходе каскадов реакторов идеального перемешивания.

Основываясь на молекулярно-массовом распределении полимера, полученном в реакторе периодического действия, выбрана оптимальная структурная схема непрерывного процесса многоцентровой полимеризации с точки зрения минимального отклонения ММР полимера на выходе от заданного профиля желаемого ММР полимера.

В связи с тем, что реакторы вытеснения не всегда применимы для реализации непрерывного процесса полимеризации (ввиду сложности организации поддержания температурных режимов и т.д.), возникла необходимость выявить соответствие реактора вытеснения каскаду реакторов перемешивания по основным качественным параметрам, таким

как: конверсия мономера на выходе, среднемассовая и среднечисленная молекулярные массы, полидисперсность.

В четвертой главе представлена структура программного обеспечения для моделирования многоцентровых процессов полимеризации. Приведены основные алгоритмы, типы и структуры данных, схема взаимосвязи модулей программы для решения обратных и прямых задач моделирования технологических процессов многоцентровой полимеризации.

Разработаны диалоговые процедуры, позволяющие проводить оптимизацию структуры реакторов в условиях большого числа варьируемых параметров, с учетом множества трудно формализуемых ограничений.

Для задачи оптимизации формируется структурная модель системы и определяются цели и показатели функционирования ХТС. Для технологического процесса полимеризации выходными характеристиками являются: ММР полимера, эффективность, производительность и т. п.

Рассмотрена математическая модель принятия решений, решающую в целом проблему выбора оптимальных структур ХТС.

Для поиска оптимального из набора допустимых решений на каждой итерации используется некоторая конфигурация, состоящая из множества вершин, в которых вычисляются значения локальных критериев, и эксперт делит вершины конфигурации на "хорошие" и "плохие", которые определяют локальное направление смещения в область лучших решений.

Проведенные вычислительные эксперименты позволяют утверждать, что разработанная система структурно-молекулярного моделирования является гибким инструментом для многоальтернативного моделирования сложных ХТС и может использоваться в качестве средства исследования основных свойств процессов многоцентровой полимеризации. Сочетание личного опыта пользователя и возможности автоматизированного подбора оптимальных структур батарей и каскадов реакторов позволяет использовать систему в качестве советчика оператору при разработке технологических систем процессов полимеризации.

Основное содержание настоящей монографии соответствует [1] с соответствующей коррекцией по некоторым дополнительным данным экспериментального и теоретического характера последних лет.

ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§1.1 Математическое моделирование процессов полимеризации

1.1.1 Классификация процессов полимеризации

Полимеризация — процесс получения высокомолекулярных веществ, при котором молекула полимера (макромолекула) образуется путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру.

Технологические процессы полимеризации могут быть периодическими или непрерывными. Периодический процесс завершается с исчерпанием реагентов, а при непрерывном процессе в реактор постоянно поступает поток новых реагентов, обеспечивая тем самым продолжение реакций.

При периодическом процессе концентрационные и температурные поля в реакторе неизменны в пространстве, но меняются во времени. Для непрерывного процесса понятие времени реакции теряет смысл; появляется другая характеристика: функция распределения времени и среднее время пребывания в реакторе. Температурные и концентрационные параметры при непрерывном процессе, в противоположность периодическому, неизменны во времени, но меняются в пространстве (по длине реактора). При динамических режимах непрерывных процессов изменения параметров происходят и во времени и в пространстве [50].

В химическом производстве применяются процессы обоих типов. В реакторах периодического действия выпускается продукция в небольших количествах. Это обеспечивает большую гибкость и экономию, т. к. в одном и том же реакторе можно производить различные продукты. В крупнотоннажных производствах используются, в основном, реакторы непрерывного действия. У процессов такого типа есть несколько преимуществ:

- меньшие эксплуатационные расходы и увеличение общего времени работы реакторов вследствие ликвидации некоторых технологических операций, например повторной загрузки и выгрузки аппаратов периодического действия;

- лучшие условия для автоматизации процесса;

- большая устойчивость технологического режима, а, следовательно, и большая стабильность качества выпускаемого продукта.

Реакторы, применяемые для синтеза полимеров, отличаются большим разнообразием форм и конструкций. Принятая в математическом

моделировании химических процессов классификация реакторов основана на различии движения потоков реагентов. В реакторах идеального смешения (рис. 1.1) обеспечивается надежное перемешивание реагирующих веществ по всему объему аппарата. В реакторах вытеснения такое перемешивание различных элементов среды в направлении движения потоков не предусматривается. Реакторы смешения могут использоваться для проведения как периодического, так и непрерывного процессов.

Реактор вытеснения достаточно часто используют для проведения непрерывного процесса. Множество реальных процессов и реакторов представляют собой комбинацию элементов названных выше двух основных моделей.

Далее в работе будут рассматриваться процессы полимеризации в реакторах идеального смешения. При расчете реактора идеального смешения в первом приближении допускают, что молекулы (макромолекулы), находящиеся на входе в реактор, в следующий момент с равной вероятностью могут оказаться в любой точке реакционного объема. В результате состав реакционной смеси должен быть одинаков во всем реакционном объеме. Это справедливо и для реактора периодического, и для реактора непрерывного действия.

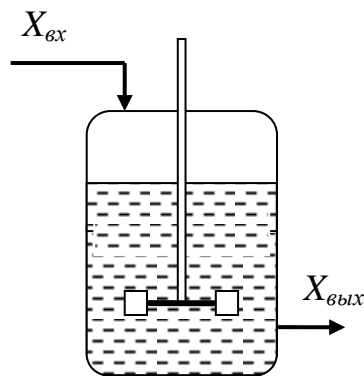


Рис. 1.1 Реактор идеального смешения

Для реактора непрерывного действия из этого допущения следует, что состав реакционной смеси на выходе из реактора должен быть таким же, как и в его объеме, но отличающимся от состава на входе в реактор. Другими словами, поток, поступающий в реактор, практически мгновенно смешивается со средой, находящейся в нем. Время, в течение которого происходит усреднение (т. е. вновь поступившая порция вещества проходит все промежуточные концентрации), практически равно нулю.

Утверждается [5], что если за время намного меньшее, чем среднее время пребывания жидкости в реакторе, частицы, находящиеся у выхода, отбрасываются мешалкой к входу в аппарат, то использование модели идеального смешения оправдано.

В результате перемешивания в аппарате все элементы среды имеют фактически одинаковый состав, и тот же состав сохраняется на выходе из реактора непрерывного действия. Для каждой молекулы, поступающей в реактор, имеется вероятность того, что она проскочит к выходу почти напрямую. Поэтому необходимо применять каскад из нескольких соединенных последовательно реакторов (рис. 1.2). Если бы система состояла только из одного или двух аппаратов, это приводило бы к заметным потерям непрореагировавшего вещества.

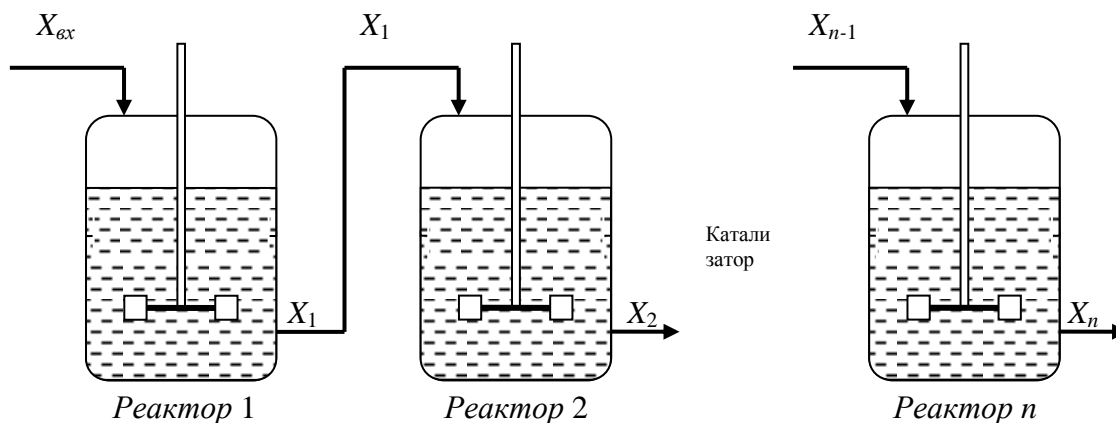


Рис. 1.2 Каскад реакторов идеального смешения

Процессы полимеризации можно разбить на несколько основных элементарных стадий [50, 72].

1) Инициирование, т. е. процесс образования активных центров, из которых вырастает макромолекула.

2) За инициированием следует продолжение цепи, или стадия роста цепи. В ходе этой стадии молекулы мономера превращаются в связанные друг с другом звенья полимера.

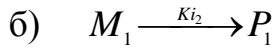
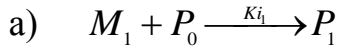
3) Наконец, растущая концевая группа макромолекулы может утратить свою активность. Этот процесс называют обрывом полимеризации. Образующийся при этом продукт, неспособный самопроизвольно продолжать свой рост, называют «мертвым» полимером. Иногда макромолекула безвозвратно теряет способность к росту; такой процесс является истинным обрывом цепи.

4) В других случаях способность расти может передаваться от растущей молекулы полимера к другим частицам, из которых затем вырастает новая макромолекула; такую реакцию называют передачей цепи. При реакции передачи цепи прекращается рост одной макромолекулы, которая превращается в мертвый полимер, но кинетическая цепь реакции не прерывается. В передаче цепи могут участвовать мертвые полимерные молекулы; в этом случае новые

растущие цепи ответвляются от них. При этом образуются макромолекулы с разветвленной цепью.

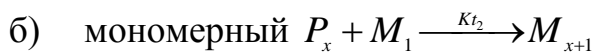
Один из существующих способов классификации процессов полимеризации основывается на делении элементарных стадий по типам. Схемы процессов можно представить следующим образом:

1) Инициирование:

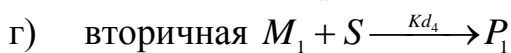
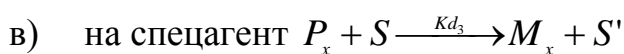
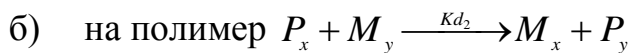
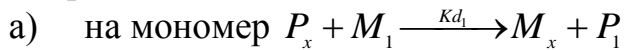


2) Рост: $P_{x-1} + M_1 \xrightarrow{K_p} P_x$ при $2 \leq x \leq \infty$

3) Обрыв:



4) Передача цепи:



В схемах использованы следующие обозначения: P_0 — инициатор; P_1 , P_x — активно растущие цепи длиной 1 и x мономерных звеньев соответственно; M_1 — мономер; M_x — неактивная («мёртвая») цепь длиной x мономерных звеньев; K_{i1} , K_{i2} — константы скорости инициирования; K_p — константа скорости роста цепи; K_{t1} , K_{t2} , K_{t3} , K_{t4} — константы скорости обрыва; K_{d1} , K_{d2} , K_{d3} , K_{d4} — константы скорости передачи цепи.

1.1.2 Молекулярно-массовое распределение полимера

Важное отличие процессов полимеризации от всех других химических процессов заключается в том, что вместо продукта с фиксированной молекулярной массой получают некоторое молекулярно-массовое распределение полимера (ММР). В теории полимеризационных процессов ММР считается основной оценкой качества конечного продукта, так как оно несет большой объем информации о механизме протекания процесса и позволяет прогнозировать качество полимера в широкой области изменения его параметров [5-7, 35, 50, 72].

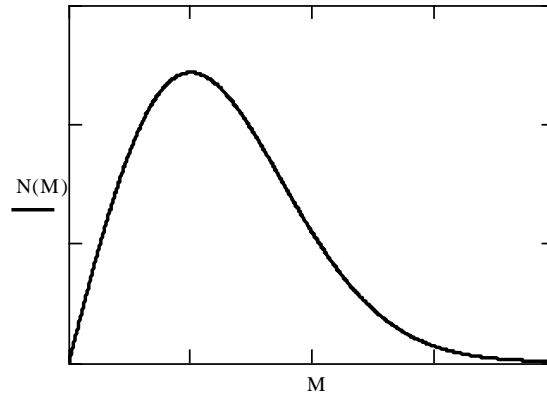


Рис. 1.3 Пример функции ММР

На рис. 1.3 приведен пример функции ММР. Здесь на оси абсцисс отложены значения молекулярной массы M , а на оси ординат — соответствующие им числовые доли макромолекул N . Такое распределение называется численным.

Кроме численного можно также рассматривать массовое распределение $W(M)$ [7, 68]. В этом случае W — массовая доля макромолекул одной массы.

Оба вида распределений можно нормировать, как любое статистическое распределение, со следующими условиями:

$$\int_0^{\infty} N(M) dM = 1$$

$$\int_0^{\infty} W(M) dM = 1$$
(1.1)

Важнейшими характеристиками ММР, согласно статистической теории полимеризации, являются средние молекулярные массы (или средние молекулярные веса) \overline{M}_N , \overline{M}_W , \overline{M}_Z , которые называются, соответственно, среднечисловой, среднемассовой и среднеседиментационной или z -той [4, 50, 68, 69]. Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_N — это первый нормированный момент или математическое ожидание числового распределения $N(M)$, а среднемассовая масса \overline{M}_W — математическое ожидание массового распределения $W(M)$:

$$\overline{M}_N = \int_0^{\infty} MN(M) dM$$

$$\overline{M}_W = \int_0^{\infty} MW(M) dM$$
(1.2)

Условие нормировки распределений приведено выше — (1.1).

Использование средних молекулярных масс удобно ещё и тем, что их значения могут быть получены в результате прямых измерений: методом осмометрии, светорассеянием и т. д. [6, 5, 18]

С помощью средних молекулярных масс можно рассчитать и другие параметры распределений. Так, для определения ширины распределения применяется второй центральный момент или дисперсия. Связь вторых центральных моментов числового и массового распределения и средних молекулярных масс может быть представлена следующими уравнениями [50]:

$$\begin{aligned}\sigma_N^2 &= \bar{M}_N (\bar{M}_w - \bar{M}_N) \\ \sigma_w^2 &= \bar{M}_w (\bar{M}_z - \bar{M}_w)\end{aligned}\quad (1.3)$$

Кроме того, для оценки ширины распределения применяются ещё несколько коэффициентов:

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_N} \\ \Delta &= \sqrt{\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_N} - 1} \\ g &= \sqrt{\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} - 1}\end{aligned}\quad (1.4)$$

Чаще других используется величина χ , которая называется полидисперсностью. Можно установить её связь с дисперсией:

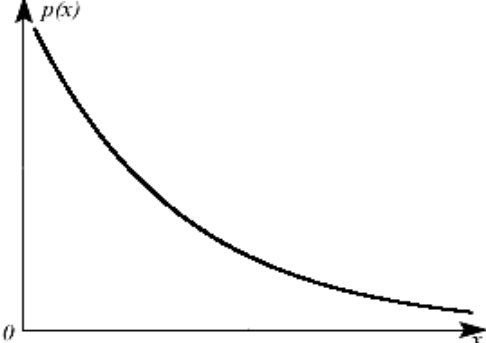
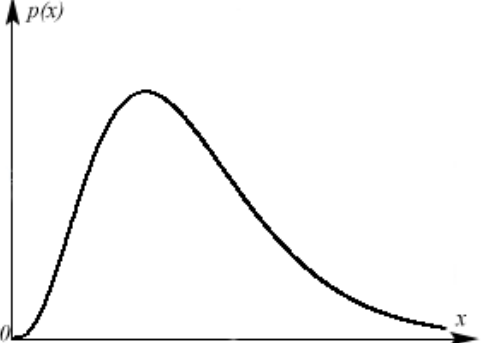
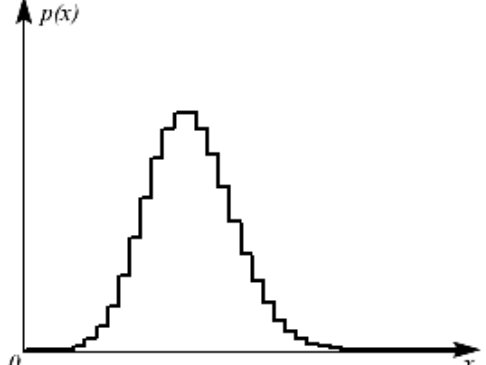
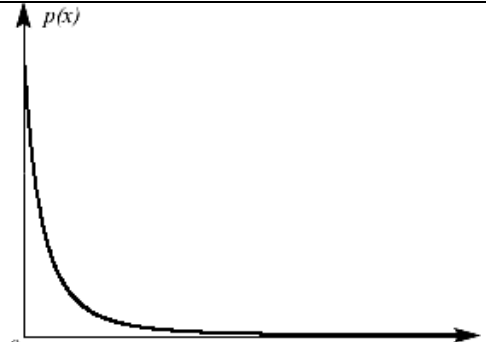
$$\frac{\sigma_N^2}{\bar{M}_N^2} = \frac{\bar{M}_N (\bar{M}_w - \bar{M}_N)}{\bar{M}_N^2} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_N} - 1 = \chi - 1$$

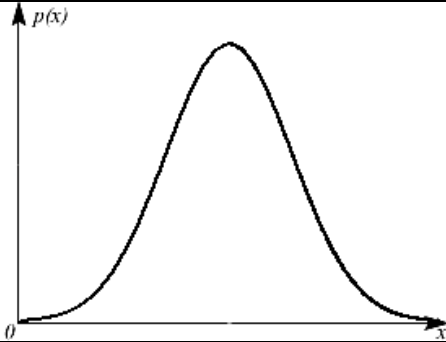
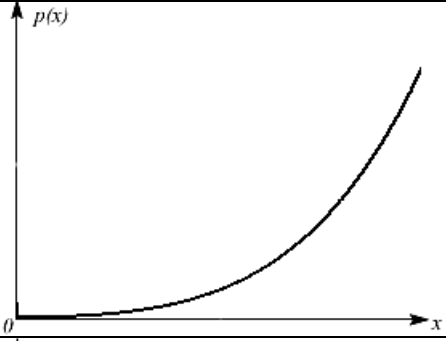
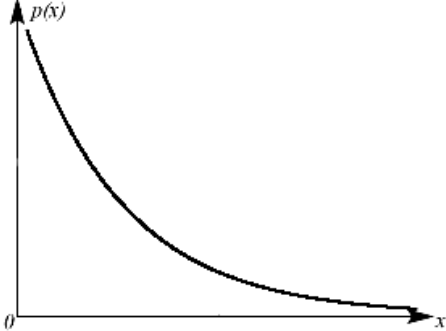
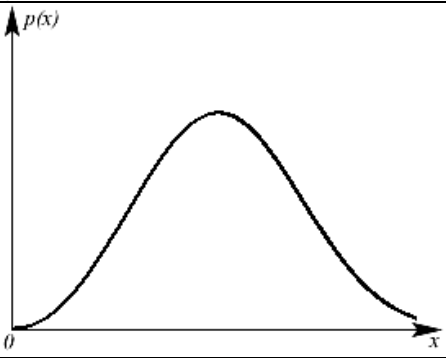
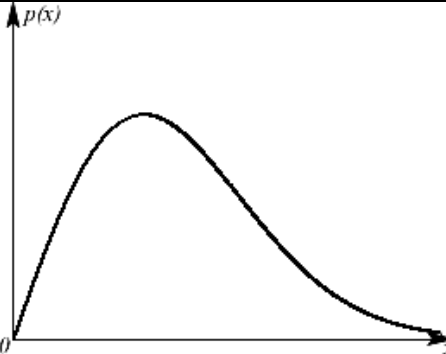
Иногда для оценки ширины распределения используют величину $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_N} - 1$, называемую коэффициентом полидисперсности Шульца.

С увеличением значения коэффициента χ расширяется массовое распределение полимера. Полидисперсность определяет ряд физико-механических и физико-химических свойств полимерных материалов. Содержание большого числа коротких макромолекул снижает прочность конечного продукта и увеличивает текучесть, а наличие большой доли высокомолекулярной фракции, наоборот, увеличивает прочность и усиливает жёсткость, но приводит к потере эластичности [52].

Для исследования свойств полимера удобно связывать результаты экспериментального определения ММР с известными статистическими распределениями. В таблице 1 приведены часто встречающиеся типы распределений и возможные графики их кривых.

Таблица 1. Используемые для описания ММР статистические распределения

Название распределения	Аналитическое выражение	Графическое представление
Распределение Флори, экспоненциальное	$p(x) = \lambda e^{-\lambda x}$	
Распределение Шульца	$p(x) = \frac{\gamma^{k+1}}{\Gamma(k+1)} x^k e^{-\gamma x}$ <p style="text-align: center;">где</p> $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt$ <p style="text-align: center;">— полная гамма-функция</p>	
Распределение Пуассона	$p(x) = \frac{\nu^x}{x!} e^{-\nu}$	
Распределение Бизли	$p(x) = \frac{\gamma}{(1 + \gamma\beta x)^{1 + \frac{1}{\beta}}}$	

Название распределения	Аналитическое выражение	Графическое представление
Распределение Гаусса, нормальное	$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$	
Распределение Кремера-Лансинга	$p(x) = \frac{\gamma}{\beta\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\ln^2 \gamma \cdot x}{\beta^2}}$	
Распределение Веслау	$p(x) = e^{-\lambda x}$	
Распределение Тунга	$p(x) = \gamma b x^{b-1} e^{-\gamma \cdot x^b}$	
Распределение Рэлея	$p(x) = \frac{x}{\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$	

Для теоретического анализа ММР, выяснения связи механизма полимеризации с ММР получаемых полимеров, установления зависимости свойств полимерных материалов от молекулярного веса удобно пользоваться аналитическими, а не графическими выражениями функций ММР. Кроме того, при расчетах ММР, получаемых по тому или иному кинетическому механизму полимеризации, решения получаются в аналитическом виде. Наконец, из функций ММР можно получить средние характеристики молекулярного веса, не прибегая к специальным измерениям, а также извлечь информацию о механизме процесса образования полимера.

Для исследования динамики процессов полимеризации часто используются плоскости вида «конверсия - \overline{M}_N », «конверсия - \overline{M}_W », «конверсия - полидисперсность». Численное значение конверсии мономера определяется по формуле

$$C(t) = \left(1 - \frac{M_1(t)}{M_1(0)}\right) \cdot 100\%$$

где $M_1(t)$ — концентрация мономера в момент времени t , $M_1(0)$ — начальная концентрация мономера. Конверсия показывает, какая часть мономера израсходована на данный момент времени. Построение зависимости значений средних молекулярных масс \overline{M}_N и \overline{M}_W или полидисперсности от конверсии мономера помогает оценить изменение физических свойств полимера.

Из-за того, что ММР является важнейшей качественной характеристикой конечного продукта, в теоретических исследованиях и на производстве особое внимание уделяется определению именно итогового ММР: по окончании периодических или в статических режимах непрерывных процессов.

§1.2 Метод моментов для построения математических моделей процессов полимеризации

При построении математических моделей процессов полимеризации применяется блочный принцип: модель строится из отдельных логически законченных блоков, каждый из которых отражает ту или иную сторону протекания процесса [50]. Для реактора-полимеризатора обычно выделяют следующие блоки: первый уровень — кинетические модули; второй уровень — гидродинамические модули, в которых учитывается структура потоков; третий уровень — энергетические модули. Далее могут следовать модули контроля качественных показателей, модули управления и т. д.

Количество уровней в каждой конкретной модели зависит от постановки исследовательской задачи, от необходимой для ее решения степени детализации и учета всевозможных параметров.

Для исследования процессов полимеризации используется виртуальная [49] модель кинетики процессов, в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений большой (в общем случае бесконечной) размерности. С помощью такой универсальной модели можно получить модель любого типового кинетического модуля, выбирая соответствующие протеканию процесса значения констант скоростей элементарных стадий.

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= -K_{d3}S \sum_{k=1}^{\infty} P_k \\
\frac{dS'}{dt} &= K_{d3}S \sum_{k=1}^{\infty} P_k - K_{d4}S'M_1 \\
\frac{dP_0}{dt} &= -K_{i1}P_0M_1 \\
\frac{dP_1}{dt} &= M_1(K_{i1}P_0 + K_{i2} - K_pP_1 - K_{t2}P_1 + (K_{d1} + K_{d4}) \sum_{k=1}^{\infty} P_k + K_{d4}S') - \\
&- K_{t1}P_1 - (K_{t3}P_1 + K_{t4}P_1) \sum_{k=1}^{\infty} P_k - K_{d2}P_1 \sum_{k=1}^{\infty} M_k - K_{d3}SP_1 \\
&\dots\dots\dots \\
\frac{dP_x}{dt} &= K_pM_1(P_{x-1} - P_x) - P_x(K_{t1} + K_{t2}M_1 + (K_{t3} + K_{t4}) \sum_{k=1}^{\infty} P_k + \\
&+ K_{d1}M_1) - K_{d3}SP_x + K_{d2}(M_x \sum_{k=1}^{\infty} P_k - P_x \sum_{k=1}^{\infty} M_k), \quad \text{для } 2 \leq x \leq \infty \\
\frac{dM_1}{dt} &= -M_1(K_{i1}P_0 + K_{i2} + \sum_{k=1}^{\infty} P_k(K_p + K_{d1} + K_{t2} + K_{d2}) + K_{d4}S') + \\
&+ P_1(K_{t1} + K_{d2} \sum_{k=1}^{\infty} M_k + K_{d3}S + K_{t4} \sum_{k=1}^{\infty} P_k) \\
&\dots\dots\dots \\
\frac{dM_x}{dt} &= P_x(K_{t1} + K_{d1}M_1 + K_{t4} \sum_{k=1}^{\infty} P_k + K_{d2} \sum_{k=1}^{\infty} M_k) + 0.5K_{t3} \sum_{k=1}^{x-k} P_k P_{x-k} \\
&+ K_{d3}SP_x + K_{t2}M_1P_{x-1} - K_{d2}M_x \sum_{k=1}^{\infty} P_k, \quad \text{для } 2 \leq x \leq \infty
\end{aligned} \tag{1.5}$$

где P_0 — концентрация инициатора; P_1, P_2, \dots, P_x — концентрации активно растущих цепей длины $1, 2, \dots, x$; M_1 — концентрация мономера; M_2, \dots, M_x — концентрации неактивных цепей длины $2, \dots, x$; S, S' — концентрации вспомогательных веществ; t — время протекания процесса; K_{i1}, K_{i2} — константы скорости иницирования; K_p — константа скорости роста цепи; $K_{t1}, K_{t2}, K_{t3}, K_{t4}$ — константы скорости обрыва; $K_{d1}, K_{d2}, K_{d3}, K_{d4}$ — константы скорости передачи цепи.

Рассмотрим одну из возможных схем реакции для механизма случайного обрыва [14]. Процесс включает в себя следующие элементарные стадии: инициирование $M_1 \xrightarrow{K_i} P_1$, рост $P_{x-1} + M_1 \xrightarrow{K_p} P_x$, случайный обрыв цепи $P_x \xrightarrow{K_t} M_x$. Применительно к системе уравнений (1.5) это означает, что константы K_{i2} , K_p , K_{t1} будут иметь ненулевые значения, остальные скорости элементарных стадий равны нулю, а также $P_0 = 0$. Следовательно, кинетика процесса будет описана следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= K_i M_1 - K_p M_1 P_1 - K_t P_1 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dP_x}{dt} &= K_p M_1 (P_{x-1} - P_x) - K_t P_x, \quad 2 \leq x \leq \infty \\ \frac{dM_1}{dt} &= -K_i M_1 + -K_p M_1 \sum_{k=1}^{\infty} P_k + K_t P_1 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dM_x}{dt} &= K_t P_x \end{aligned} \tag{1.6}$$

Максимальную длину цепи x можно ограничить значением R , которое обычно колеблется в пределах от 10^3 до 10^5 . В этом случае число уравнений в системе (1.6) составит $2R$, т. е. остается практически бесконечным.

Существует несколько методов расчета ММР в обход решения системы бесконечного числа уравнений. Один из них — метод начальных моментов [50], в результате применения которого процесс полимеризации можно описать небольшим конечным числом уравнений, т. е. уменьшить размерность пространства состояний.

В качестве выходных координат такой модели используются начальные ненормированные моменты распределения μ_j (момент активных цепей порядка j), λ_j (момент неактивных цепей порядка j). По определению эти моменты вычисляются как

$$\begin{aligned} \mu_j &= \sum_{x=2}^{\infty} x^j P_x \\ \lambda_j &= \sum_{x=2}^{\infty} x^j M_x \end{aligned} \tag{1.7}$$

где x — длина цепи.

Тогда верны уравнения

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_j}{dt} &= \sum_{x=2}^{\infty} x^j \frac{dP_x}{dt} \\ \frac{d\lambda_j}{dt} &= \sum_{x=2}^{\infty} x^j \frac{dM_x}{dt}\end{aligned}\quad (1.8)$$

Для получения математической модели в моментах применяется простое правило: каждое из дифференциальных уравнений исходной системы умножить на x^j (j — номер вычисляемого момента) и почленно сложить. Обычно значение j берётся в диапазоне от 0 до 5, так как информационная надёжность моментов порядка выше 4–5-го недостаточна [68].

Применяя данное правило к универсальной модели кинетики (1.5), получим

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= -K_{d3}S\mu_0 \\ \frac{dS'}{dt} &= K_{d3}S\mu_0 - K_{d4}S'M_1 \\ \frac{dP_0}{dt} &= -K_{i1}P_0M_1 \\ \frac{dP_1}{dt} &= M_1(K_{i1}P_0 + K_{i2} - K_pP_1 - K_{t2}P_1 + (K_{d1} + K_{d4})\mu_0 + K_{d4}S') - \\ &\quad - K_{t1}P_1 - (K_{t3}P_1 + K_{t4}P_1)\mu_0 - K_{d2}P_1M_1 - K_{d2}P_1\lambda_0 - K_{d3}SP_1 \\ \frac{dM_1}{dt} &= -M_1(K_{i1}P_0 + K_{i2} + \mu_0(K_p + K_{d1} + K_{t2} + K_{d2}) + K_{d4}S') + \\ &\quad + P_1(K_{t1} + K_{d2}(M_1 + \lambda_0) + K_{d3}S + K_{t4}\mu_0) \\ \frac{d\lambda_i}{dt} &= K_{t1}(\mu_i - P_1) + K_{t2}M_1 \sum_{k=0}^i \frac{i!}{k!(i-k)!} \mu_k + K_{t4}\mu_0(\mu_i - P_1) + K_{d1}M_1(\mu_i - P_1) + \\ &\quad + K_{d2}(\lambda_0(\mu_i - P_1) + M_1(\mu_i - P_1) - \mu_0\lambda_i) + K_{d3}S(\mu_i - P_1) + 0.5K_{t3} \sum_{k=0}^i \frac{i!}{k!(i-k)!} \mu_k \mu_{i-k} \\ \frac{d\mu_i}{dt} &= M_1(K_{i1}P_0 + K_{i2}) - (K_{t1} + K_{t2}M_1 + (K_{t3} + K_{t4})\mu_0)\mu_i + K_{d1}M_1(P_1 + \mu_0 - \mu_i) + \\ &\quad + K_{d2}(\lambda_i\mu_0 - \mu_i\lambda_0 - P_1M_1) - K_{d3}S\mu_i + K_{d4}M_1S' + K_pM_1 \left(\sum_{k=0}^i \frac{i!}{k!(i-k)!} \mu_k - \mu_i \right)\end{aligned}\quad (1.9)$$

Запишем модель для описанного выше механизма случайного обрыва, ограничиваясь начальными моментами второго порядка:

$$\begin{aligned}
\frac{dP_1}{dt} &= K_i M_1 - (K_t + K_p M_1) P_1 \\
\frac{dM_1}{dt} &= -K_i M_1 - K_p M_1 \mu_0 + (K_t - K_p M_1) P_1 \\
\frac{d\mu_0}{dt} &= K_p M_1 P_1 - K_t \mu_0 \\
\frac{d\mu_1}{dt} &= K_p M_1 (2P_1 + m_0) - K_t \mu_1 \\
\frac{d\mu_2}{dt} &= K_p M_1 (4P_1 + 2\mu_1 + \mu_0) - K_t \mu_2 \\
\frac{d\mu_3}{dt} &= K_p M_1 (6P_1 + 3\mu_2 + 3\mu_1 + \mu_0) - K_t \mu_3 \\
\frac{d\lambda_0}{dt} &= K_t \mu_0 \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= K_t \mu_1 \\
\frac{d\lambda_2}{dt} &= K_t \mu_2 \\
\frac{d\lambda_3}{dt} &= K_t \mu_3
\end{aligned} \tag{1.10}$$

Процессы полимеризации в реакторах периодического действия можно описывать кинетическими модулями вида (1.9), (1.10).

Для описания непрерывных процессов необходимо использовать гидродинамические модули с учетом времени пребывания частиц в зоне реакции. С этой целью вводится еще одна характеристика процесса: среднее время пребывания в реакторе $\Theta = V/G$, где V — объем реактора, G — объемная нагрузка (расход).

Переход от кинетического к гидродинамическому модулю осуществляется по следующему правилу [50]:

$$\Theta \frac{d\bar{X}^{(k)}}{dt} = \bar{X}^{(k-1)} - \bar{X}^{(k)} + \Theta \bar{R}_x^{(k)} \tag{1.11}$$

Здесь $\bar{R}_x^{(k)}$ — кинетический модуль; k — номер реактора в каскаде; $\bar{X}^{(k-1)}$ — вектор параметров, описывающий состояние на выходе из предыдущего реактора каскада и на входе в текущий; $\bar{X}^{(k)}$ — вектор параметров, описывающий состояние на выходе текущего реактора.

Применяя правило (1.11) к кинетическому модулю (1.10), получим математическое описание непрерывного процесса для k -го реактора каскада:

$$\begin{aligned}
\Theta \frac{dP_1^{(k)}}{dt} &= P_1^{(k-1)} - P_1^{(k)} + \Theta K_i M_1 - \Theta (K_t + K_p M_1) P_1^{(k)} \\
\Theta \frac{dM_1^{(k)}}{dt} &= M_1^{(k-1)} - M_1^{(k)} - \Theta K_i M_1^{(k)} - \Theta K_p M_1^{(k)} m_0 + \Theta (K_t - K_p M_1^{(k)}) P_1^{(k)} \\
\Theta \frac{d\mu_0^{(k)}}{dt} &= \mu_0^{(k-1)} - \mu_0^{(k)} + \Theta K_p M_1^{(k)} P_1^{(k)} - \Theta K_t \mu_0^{(k)} \\
\Theta \frac{d\mu_1^{(k)}}{dt} &= \mu_1^{(k-1)} - \mu_1^{(k)} + \Theta K_p M_1^{(k)} (2P_1^{(k)} + \mu_0^{(k)}) - \Theta K_t \mu_1^{(k)} \\
\Theta \frac{d\mu_2^{(k)}}{dt} &= \mu_2^{(k-1)} - \mu_2^{(k)} + \Theta K_p M_1^{(k)} (4P_1^{(k)} + 2\mu_1^{(k)} + \mu_0^{(k)}) - \Theta K_t \mu_2^{(k)} \\
\Theta \frac{d\mu_3^{(k)}}{dt} &= \mu_3^{(k-1)} - \mu_3^{(k)} + \Theta K_p M_1^{(k)} (6P_1^{(k)} + 3\mu_2^{(k)} + 3\mu_1^{(k)} + \mu_0^{(k)}) - \Theta K_t \mu_3^{(k)} \\
\Theta \frac{d\lambda_0^{(k)}}{dt} &= \lambda_0^{(k-1)} - \lambda_0^{(k)} + \Theta K_t \mu_0^{(k)} \\
\Theta \frac{d\lambda_1^{(k)}}{dt} &= \lambda_1^{(k-1)} - \lambda_1^{(k)} + \Theta K_t \mu_1^{(k)} \\
\Theta \frac{d\lambda_2^{(k)}}{dt} &= \lambda_2^{(k-1)} - \lambda_2^{(k)} + \Theta K_t \mu_2^{(k)} \\
\Theta \frac{d\lambda_3^{(k)}}{dt} &= \lambda_3^{(k-1)} - \lambda_3^{(k)} + \Theta K_t \mu_3^{(k)}
\end{aligned} \tag{1.12}$$

С помощью начальных моментов можно рассчитать описанные выше статистические характеристики ММР:

$$\begin{aligned}
\bar{M}_N &= \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \\
\bar{M}_w &= \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \\
\chi &= \frac{(\mu_2 + \lambda_2)(\mu_0 + \lambda_0)}{(\mu_1 + \lambda_1)^2}
\end{aligned} \tag{1.13}$$

В гидродинамическом модуле не учитывается весьма существенный фактор, определяющий как количественную, так и качественную сторону процесса полимеризации — влияние температурного режима. Для учёта воздействия температуры на протекание процесса и на характеристики конечного продукта в математическую модель добавляется энергетический модуль.

Константы скоростей элементарных стадий являются функциями температуры. Обычно эта зависимость выражается через закон Аррениуса:

$$\begin{aligned}
K_i &= K_i(T) = K_{i0} \exp(-E_i / RT) \\
K_p &= K_p(T) = K_{p0} \exp(-E_p / RT) \\
K_t &= K_t(T) = K_{t0} \exp(-E_t / RT)
\end{aligned}
\tag{1.14}$$

Считается, что константы E_i , E_p , E_t определяют «степень зависимости» константы скорости элементарной стадии от температуры [6].

Общий вид уравнения теплового баланса для k -го реактора каскада имеет вид:

$$\Theta \frac{dT^{(k)}}{dt} = T^{(k-1)} - T^{(k)} + \Theta q_R(T) - K_{xl}(T^{(k)} - T_{xl})
\tag{1.15}$$

Здесь $T^{(k-1)}$ — температура на входе в реактор, $T^{(k)}$ — температура в реакторе, T_{xl} — температура хладагента, K_{xl} — коэффициент зависимости теплоотвода от разности температур реагирующей смеси и хладагента. Суммарное тепловыделение для трёх основных стадий полимеризации (инициирования, роста и обрыва) можно расписать:

$$\Theta q_R(T) = \frac{\Theta}{C_p} \sum_{j=1}^s (-\Delta H_j) r_j = \frac{\Theta}{C_p} [(-\Delta H_i) r_i + (-\Delta H_p) r_p + (-\Delta H_t) r_t]$$

Здесь C_p — теплоёмкость единицы объёма реагирующей смеси; ΔH_i , ΔH_p , ΔH_t — теплота реакций инициирования, роста и обрыва; r_i , r_p , r_t — скорость реакций инициирования, роста и обрыва; s — количество элементарных стадий процесса.

Учитывая зависимость протекания процесса полимеризации от температуры, объединим уравнения (1.11) и (1.15) и получим общую модель реактора непрерывного действия:

$$\begin{aligned}
\Theta \frac{d\bar{X}^{(k)}}{dt} &= \bar{X}^{(k-1)} - \bar{X}^{(k)} + \Theta \bar{R}_x^{(k)}(\bar{X}, T) \\
\Theta \frac{dT^{(k)}}{dt} &= T^{(k-1)} - T^{(k)} + \Theta q_R(\bar{X}, T) - K_{xl}(T^{(k)} - T_{xl})
\end{aligned}
\tag{1.16}$$

Также в модель реактора включаются уравнения (1.14).

§1.3 Кинетическая неоднородность ионно-координационных кинетических систем

Для многих полимеризационных процессов и для различных каталитических систем применимо исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров методами решения обратных задач. Однако наибольший интерес, с этой точки зрения, представляют ионно-координационные катализаторы, позволяющие получить из сопряженных диенов полимеры с высокостереорегулярной микроструктурой, например 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2- или 3,4-полидиены [66]. Большинство из этих

каталитических систем характеризуются гетерогенностью и, как следствие, кинетической неоднородностью центров полимеризации. Сложность их состава обуславливается возможностью образования большого количества продуктов взаимодействия их компонентов, обладающих кинетической активностью. Более того, в литературе имеется множество данных, однозначно демонстрирующих влияние состава, способа приготовления катализаторов, а также условия проведения полимеризации на молекулярные характеристики образующихся полимеров. Все это дает основание считать, что в процессе ионно-координационной полимеризации образуются несколько типов активных центров, на которых идет рост полимерной цепи.

Кривые ММР полимера, полученные экспериментально и соответствующие им распределения, рассчитанные на основе полицентровой модели представлены на рис. 1.4 – 1.6 [65, 66]:

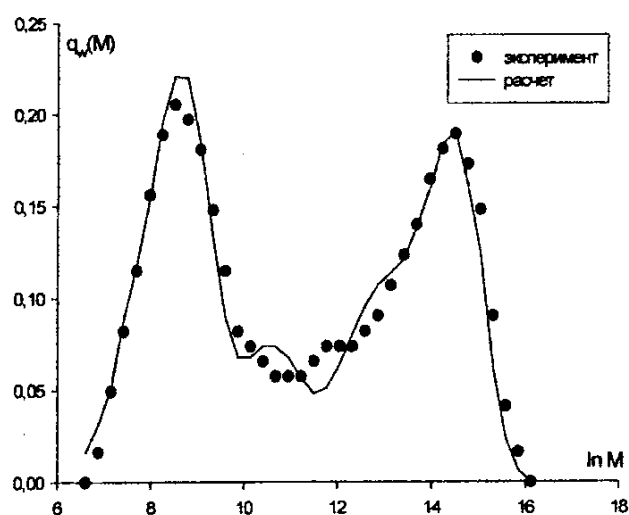


Рис. 1.4 ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{ТЭА}$

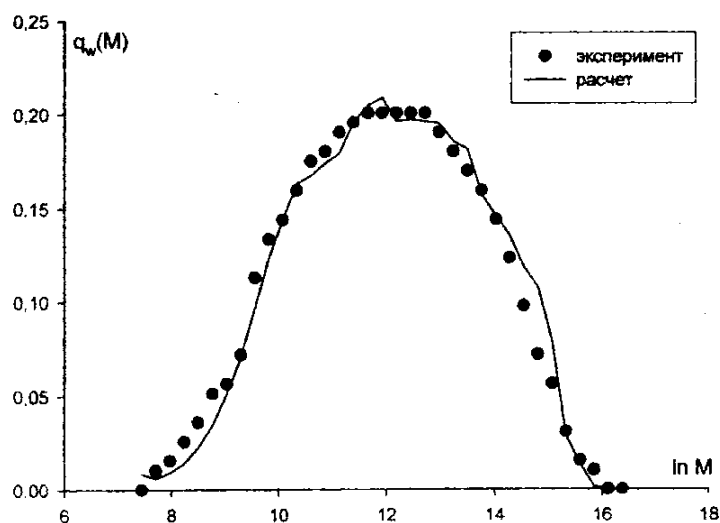


Рис. 1.5 ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе

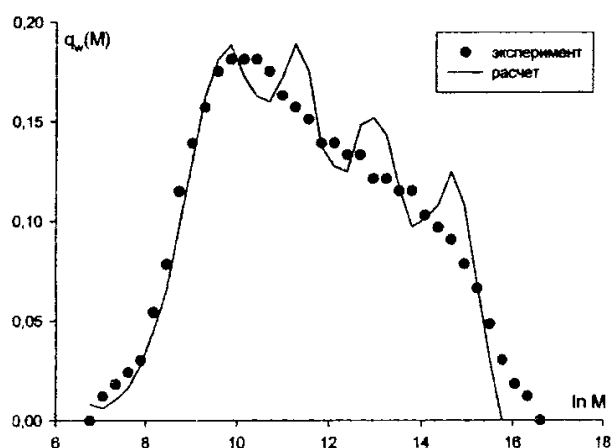
NdCl₃·3ТБФ-ТГА

Рис. 1.6 ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе NdCl₃·3ТБФ-ТИБА

Изучение неоднородности активных центров (АЦ) полимеризации методами математического моделирования заключается в подборе такой кинетической схемы процесса, которая бы описывала формирование молекулярных характеристик полимера, в первую очередь, изменение ММР в ходе процесса. Одноцентровая модель полимеризации не позволяет это сделать. Поэтому кинетическую схему процесса составляют с учетом кинетической неоднородности АЦ, и в ряде случаев удается добиться хорошего согласования модели с экспериментом [66].

Так, кинетические модели сополимеризации под действием катализаторов Циглера-Натта, предложенные в работах [83, 85, 76, 75], показали, что только модель, основанная на механизме, предполагающем протекание реакции на нескольких типах активных центров, позволяет предсказать состав образующегося сополимера.

Разработанная в [11] модель, описывающая зависимость конверсии бутадиена от времени полимеризации на катализаторах Циглера-Натта, позволила получить хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. В то же время данная модель, предполагающая наличие одного типа активных центров, не позволила описать имеющее место увеличение полидисперсности полибутадиена с конверсией мономера. Модель, основанная на двуцентровом механизме с различной реакционной способностью активных центров, описана в [87]. Все стадии полимеризации имеют два значения констант скорости, в модель также включены реакции передачи цепи. Неоднородность активных центров учитывает и математическая модель кинетики процесса полимеризации изопрена [33]. Модель позволяет рассчитать время превращения мономера и средние значения молекулярных масс получаемого полиизопрена в

зависимости от концентрации реагентов, времени и вероятности стадий процесса.

Тем не менее, несмотря на хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений, полученных в описанных выше работах, всегда сохраняется неоднозначность выбранного решения, а значит, и рассчитанных характеристик АЦ. Использование методов математического моделирования очень чувствительно к выбору кинетической схемы и модели, характеризующей неоднородность катализатора.

§1.4 Сравнительный анализ средств моделирования процессов полимеризации

В настоящее время существует множество визуальных средств моделирования, ориентированных на узкие прикладные области (электроника, электромеханика и т.д.), поскольку элементы сложных химико-технологических систем относятся, как правило, к различным прикладным областям. Универсальные системы визуального моделирования, как правило, используются крайне редко из-за сложности технологических систем, обусловленной наличием большого числа элементов и сложностью их взаимодействия, необходимостью учета большого количества трудно формализуемых, зачастую противоречивых ограничений. Все это делает необходимой разработку моделирующих систем для каждого конкретного случая, что является весьма трудоемкой задачей.

Разработка современных химико-технологических систем переработки сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств невозможна без применения моделирующих программ, имеющих высокую точность описания параметров технологических процессов и позволяющих без значительных материальных и временных затрат производить исследования этих систем. Такие модельные исследования имеют огромное значение не только для разработки новых, но для функционирования существующих производств, так как позволяют учесть влияние внешних факторов на показатели действующих производств.

Поэтому при внедрении информационных технологий для решения конкретных производственных задач рассматривается возможность использования имеющихся на рынке программного обеспечения моделирующих систем.

Проект PolyPROMS [78] разработан и реализован компанией «CENTRE FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY HELLAS». Данный программный продукт разработан для решения таких задач

как: моделирование основных стадий процесса полимеризации; управление процессом полимеризации.

PolyPROMS используется как средство для интерактивных технологических расчетов, поиска и проверки новых технологических решений на основе современных методов моделирования и оптимизации. Программа имеет развитый графический интерфейс, поддерживает технологию OLE-2 и хорошо интегрирована с офисными приложениями Microsoft [78].

Пакет программ POLYSIM обеспечивает интеграцию моделей процесса полимеризации и баз данных инженерных знаний, анализа капиталовложений, оптимизации производства. Возможности моделирования процесса в среде POLYSIM позволяют инженерам предсказывать действие технологического процесса, используя фундаментальные отношения, такие как взаимодействие массы и энергии, законы равновесия фаз и законы кинетики реакции [80]. Имеется возможность внесения изменений в интерактивном режиме, например, в конфигурации химико-технологических схем, условия работы и состав сырья, что позволяет создавать новые модели и анализировать альтернативные варианты, и на основании полученных данных строить новые графики, писать отчеты, создавать чертежи технологических схем и файлы электронной таблицы для анализа результатов.

Программный пакет CHEMCAD (разработчик фирма ChemStations Inc.) включает средства статического и динамического моделирования основных процессов, основанных на фазовых и химических превращениях, а также средства для расчета материальных и тепловых балансов различных производств, выхода различных продуктов производства, параметров технологического процесса и оценки экономической эффективности процесса. Для оперативного управления действующими производствами в режиме реального времени реализован интерфейс, который позволяет проводить компьютерное моделирование химических производств с промышленными данными, получаемыми непосредственно от измерительных приборов, решать оптимизационные задачи [15, 79].

Polythink – продукт компании Bryan Research & Engineering, Inc. Пакет включает средства статического моделирования основных процессов полимеризации. Графический интерфейс позволяет пользователю визуально выполнять построение технологической системы и произвести расчет и оптимизацию характеристик оборудования. Программное обеспечение позволяет моделировать все элементы сложных химических процессов и оптимизировать их работу. Гибкость настройки программного пакета обеспечило широкий спектр применения [81].

КОМФОРТ (разработчик ВНИИГАЗ) – система моделирования представляет собой инструментальное средство для выполнения поверочных и проектных расчетов материально - тепловых балансов

различных химических производств. КОМФОРТ состоит из управляющей программы и модулей расчета аппаратов. Управляющая программа с конкретным набором технологических модулей образует предметно-ориентированную моделирующую программу, позволяющую выполнять расчеты для конкретного класса химико-технологических схем (ХТС) [15].

В таблице 2 приведен сравнительный анализ наиболее распространенных в нашей стране систем моделирования. Это мощные программные комплексы, оснащенные богатыми библиотеками для расчета технологического оборудования и физико-химических свойств. Эти универсальные моделирующие программы (УМП) дороги и громоздки, трудны в освоении и недостаточно гибкие. Часто пользователю просто не нужны многие из тех средств, которыми они обладают, но зато нужны те, которыми они не обладают. Многие пользователи имеют свои программы расчета оборудования, которые дают лучшие результаты, чем стандартные модули.

Вышеперечисленные УМП считаются открытыми, но любое добавление собственных процедур в них не просто. И, конечно, речь может идти лишь о сравнительно небольших и структурно простых добавлениях (о пополнении библиотеки технологических модулей, например, но не о вмешательстве в организующую программу).

При сравнении УМП в первую очередь рассматривались показатели, определяющие возможность организации средств моделирования ХТС на базе той или иной системы. К таким показателям можно отнести возможности системы по моделированию, наличие средств создания прикладных подсистем, поддержка отечественных стандартов. Качество программ оценивалось по трехбалльной системе. Наивысший балл, обозначенный символом «+», свидетельствует о наличии средств для реализации оцениваемого показателя. Частичная реализация показателя (символ «±») засчитывалась как удовлетворительная. Отсутствие средств для реализации оцениваемых показателей обозначено знаком «-».

На основании оценок всех анализируемых параметров можно сделать вывод о невозможности применения этих УМП для многовариантного моделирования химико-технологических систем.

Таблица 2 Сравнительный анализ моделирующих программ.

	Наименование системы	POLYSIM	Polythink	polyPROMS	CHEMCAD	КОМФОРТ
Показатели/возможности	Область применения	Моделирование процессов полимеризации	Моделирование процессов полимеризации	Моделирование процессов полимеризации	Химические и нефтехимические производства	Химические производства
	Поддержка отечественных стандартов	+	+	+	+	+
	Средства создания пользовательских модулей	±	±	±	±	-
	Создание чертежей и их редактирование	+	+	+	+	+
	Наличие математического аппарата для решения задач других отраслей	-	-	-	-	-
	Наличие инженерных знаний для других отраслей промышленности	-	-	-	-	-
	Наличие встроенного банка физико-химических свойств по чистым компонентам	+	+	+	+	+
	Возможность подключения других баз данных	-	-	-	-	-
	Возможность многовариантного моделирования ТП	-	-	-	-	-

+ реализация соответствующей функции достаточна для решения задачи;

± неполная возможность использования или функциональная особенность, требующая доработки;

- отсутствие данной возможности в системе, либо функциональность не соответствует современным требованиям.

Целесообразно создать предметно-ориентированную моделирующую систему с визуальным интерфейсом для математического моделирования процессов многоцентровой полимеризации.

В настоящее время существует незаполненная ниша, связанная с потребностью в простых, гибких и недорогих моделирующих программах для химико-технологических систем, с облегченным кругом обычных возможностей и с широким спектром возможностей для оптимизации, которые давали бы возможность квалифицированному пользователю, имеющему определенный программно-технологический задел, решать сложные оптимизационные задачи, используя эффективные алгоритмы, учитывающие особенности конкретной ХТС.

Создание комплекса программ для моделирования процесса многоцентровой полимеризации обусловлено:

- необходимостью разработок специализированных многоцентровых математических моделей;
- важностью проведения расчетов с применением эффективных и универсальных вычислительных методов, особенно оптимизационных;
- необходимостью учитывать параметры реальных процессов, что требует высокой квалификации пользователя в определенной предметной области.

§1.5 Средства моделирования химико-технологических систем со сложной структурной организацией

При выборе оптимальных технологических решений приходится увязывать множество химико-технологических процессов с большим количеством ранее созданных систем. Современный уровень и объемы имеющейся информации о развитии систем химико-технологических процессов настолько велики, что уже невозможно эффективное понимание и использование этой информации при принятии оптимальных решений без обработки и анализа информации с помощью современных компьютерных комплексов [17].

В химической, нефтехимической, газоперерабатывающей промышленности применяются моделирующие программы, обладающие большими библиотеками технологических модулей, обширными банками физико-химических свойств и удобным для пользователя интерфейсом.

Характерными особенностями предприятий с непрерывно-поточным характером производства являются [31]:

- большие объемы поступающего на предприятия сырья и номенклатуры отгружаемой готовой продукции;
- тесная взаимосвязь технологических операций в общем технологическом процессе;

- наличие «жестких» материальных связей между отдельными процессами;

- высокая степень механизации и автоматизации производственных процессов;

- многовариантность построения технологических процессов;

- наличие рецикловых потоков;

- изменчивость технологических свойств перерабатываемого сырья;

- высокие требования к выходам и качеству готовой продукции.

Особенности ХТС выдвигают ряд дополнительных требований, которые необходимо учитывать в процессе их моделирования:

- использовать средства и методы, позволяющие осуществлять построение адекватной математической модели ХТС;

- учитывать вероятностный характер параметров ХТС, обусловленный изменчивостью технологических свойств перерабатываемого сырья;

- при автоматизации поиска оптимального решения использовать математические модели, позволяющие учитывать специфические особенности ХТС и передовой опыт в области технологии, оборудования и организации производства;

- применять прогрессивные методы моделирования, позволяющие снизить стоимость и сократить сроки разработки или модернизации сложной ХТС.

Отсюда следует необходимость создания проблемно-ориентированной моделирующей системы с возможностью адаптации и эволюционных изменений за счет использования принципов многоальтернативности, модульности и многоуровневости [111,39]

ГЛАВА 2 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МНОГОЦЕНТРОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§2.1 Математическая модель периодических процессов многоцентровой полимеризации на ионно- координационных каталитических системах

2.1.1 Кинетический модуль

Рассмотрим процесс полимеризации бутадиена на ионно-координационных каталитических системах на основе соединений неодима. Кинетическая схема содержит четыре стадии: инициирование активных центров, рост цепи, передача цепи на мономер и передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС). Полагая стадию инициирования активных частиц прошедшей, будем считать, что роль активных центров выполняют полимерные цепи с одним звеном. Кинетическая схема упрощается и имеет три стадии: роста, передачи на мономер и передачи на АОС.

Система дифференциальных уравнений с моментами до 2-го порядка включительно имеет вид (кинетический модуль)[66]:

$$\begin{aligned}
 \frac{dM}{dt} &= -M \sum_{j=1}^n (k_p^j + k_m^j) C_{au}^j, \\
 \frac{dA}{dt} &= -A \sum_{j=1}^n k_a^j C_{au}^j, \\
 \frac{dP_1^j}{dt} &= -k_p^j M P_1^j + (k_m^j M + k_a^j A) \mu_0^j, \quad j = \overline{1, n}, \\
 \frac{dQ_1}{dt} &= \sum_{j=1}^n (k_m^j M + k_a^j A) P_1^j, \\
 \frac{d\mu_0^j}{dt} &= k_p^j M P_1^j - (k_m^j M + k_a^j A) \mu_0^j, \\
 \frac{d\mu_1^j}{dt} &= k_p^j M (P_1^j + \mu_0^j) - (k_m^j M + k_a^j A) \mu_1^j, \\
 \frac{d\mu_2^j}{dt} &= k_p^j M (4P_1^j + 2\mu_1^j + \mu_0^j) - (k_m^j M + k_a^j A) \mu_2^j, \\
 \frac{d\lambda_s}{dt} &= \sum_{j=1}^n (k_m^j M + k_a^j A) \mu_s^j, \quad s = 0, 1, 2.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

где k_p^j , k_m^j , k_a^j — константы скоростей реакций роста, передачи цепи на мономер и на АОС j -го типа активных центров; М-мономер; P_1^j -активная частица, образованная на j -м типе активных центров; Q_1 - неактивная частица; А-АОС; C_{au}^j - концентрация активных центров как сумма концентраций всех активных цепей в любой момент времени; μ_s^j - моменты s -го порядка активных (растущих) цепей полимера на j -м типе активных центров, λ_s - моменты s -го порядка неактивных цепей полимера; n - число типов активных центров.

Выражения, позволяющие определить усредненные характеристики молекулярно-массового распределения (ММР) полимера для всех типов активных центров:

$$M_n(t) = M_0 \frac{\lambda_1(t) + \sum_{j=1}^n \mu_1^j(t)}{\lambda_0(t) + \sum_{j=1}^n \mu_0^j(t)},$$

$$M_w(t) = M_0 \frac{\lambda_2(t) + \sum_{j=1}^n \mu_2^j(t)}{\lambda_1(t) + \sum_{j=1}^n \mu_1^j(t)},$$
(2.2)

где M_0 -молекулярная масса звена бутадиена; n -число типов активных центров.

Значения молекулярных характеристик полимера, образованного на различных типах АЦ в отдельности, рассчитываются по уравнениям:

$$M_n^j(t) = M_0 \frac{\lambda_1^j(t) + \mu_1^j(t)}{\lambda_0^j(t) + \mu_0^j(t)},$$

$$M_w^j(t) = M_0 \frac{\lambda_2^j(t) + \mu_2^j(t)}{\lambda_1^j(t) + \mu_1^j(t)},$$
(2.3)

где λ_s^j - моменты s -го порядка неактивных цепей полимера на j -м типе активных центров.

§2.2 Математическая модель непрерывных процессов многоцентральной полимеризации на ионно- координационных каталитических системах

2.2.1 Гидродинамический модуль

Основу формирования блока модулей гидродинамического уровня составляет анализ структуры потоков по функциям распределения времени пребывания в реакторе.

При создании моноцентральной математической модели ионно-координационной полимеризации методом моментов принимались следующие предположения:

- Все АЦ обладают одинаковой активностью, которая не зависит от длины макромолекулы.
- Константы скоростей в ходе полимеризации не меняются.
- АЦ формируются одновременно и мгновенно в начале полимеризации.
- Учитывались только реакции роста цепи, передачи цепи на мономер и передачи цепи на АОС.

Основываясь на вышеизложенном процессе, осуществляем переход от кинетического модуля к гидродинамическому по следующему правилу [50]:

$$\Theta \frac{d\bar{X}^{(k)}}{dt} = \bar{X}^{(k-1)} - \bar{X}^{(k)} + \Theta \bar{R}_x^{(k)}, \quad (2.4)$$

где $\bar{R}_x^{(k)}$ — кинетический модуль; k — номер реактора в каскаде; $\bar{X}^{(k-1)}$ — вектор параметров, описывающий состояние на выходе из предыдущего реактора каскада и на входе в текущий; $\bar{X}^{(k)}$ — вектор параметров, описывающий состояние на выходе текущего реактора.

Применяя правило (2.4) к кинетическому модулю (2.1), получим математическое описание непрерывного процесса для k -го реактора каскада:

$$\begin{aligned}
\Theta \frac{dM^{(k)}}{dt} &= M^{(k-1)} - M^{(k)} - \Theta M^{(k)} \sum_{j=1}^n (k_p^j + k_m^j) C_{aq}^j, \\
\Theta \frac{dA^{(k)}}{dt} &= A^{(k-1)} - A^{(k)} - \Theta A^{(k)} \sum_{j=1}^n k_a^j C_{aq}^j, \\
\Theta \frac{dP_1^{j(k)}}{dt} &= P_1^{j(k-1)} - P_1^{j(k)} - \Theta (k_p^j M^{(k)} P_1^{j(k)} - (k_m^j M^{(k)} + \\
&+ k_a^j A^{(k)}) \mu_0^{j(k)}), \\
\Theta \frac{dQ_1^{(k)}}{dt} &= Q_1^{(k-1)} - Q_1^{(k)} + \Theta \sum_{j=1}^n (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) P_1^{j(k)}, \\
\Theta \frac{d\mu_0^{j(k)}}{dt} &= \mu_0^{j(k-1)} - \mu_0^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} P_1^{j(k)} - \\
&- (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_0^{j(k)}), \\
\Theta \frac{d\mu_1^{j(k)}}{dt} &= \mu_1^{j(k-1)} - \mu_1^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} (P_1^{j(k)} + \\
&+ \mu_0^{j(k)}) - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_1^{j(k)}), \\
\Theta \frac{d\mu_2^{j(k)}}{dt} &= \mu_2^{j(k-1)} - \mu_2^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} (4P_1^{j(k)} + \\
&+ 2\mu_1^{j(k)} + \mu_0^{j(k)}) - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_2^{j(k)}), \\
\Theta \frac{d\lambda_s^{(k)}}{dt} &= \lambda_s^{(k-1)} - \lambda_s^{(k)} + \Theta \left(\sum_{j=1}^n (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_s^{j(k)} \right).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

2.2.2 Энергетический модуль

Для учёта воздействия температуры на протекание процесса и на характеристики конечного продукта в математическую модель добавляется энергетический модуль.

Константы скоростей рассмотренных стадий являются функциями температуры. Обычно эта зависимость выражается через закон Аррениуса:

$$\begin{aligned}
k_p^j &= k_{p0}^j \exp(-E_p^j / RT), \\
k_m^j &= k_{m0}^j \exp(-E_m^j / RT), \\
k_a^j &= k_{a0}^j \exp(-E_a^j / RT).
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Константы E_i , E_p , E_t определяют степень зависимости константы скорости элементарной стадии от температуры.

Общий вид уравнения теплового баланса для k -го реактора каскада имеет вид:

$$\Theta \frac{dT^{(k)}}{dt} = T^{(k-1)} - T^{(k)} + \Theta \sum_{j=1}^n q_R^j(T) - K_{xл}(T^{(k)} - T_{xл}), \quad (2.7)$$

где $T^{(k-1)}$ — температура на входе в реактор, $T^{(k)}$ — температура в реакторе, $T_{xл}$ — температура хладагента, $K_{xл}$ — коэффициент зависимости теплоотвода от разности температур реагирующей смеси и хладагента. Суммарное тепловыделение для трёх рассмотренных стадий полимеризации j -го типа активных центров (роста, передачи цепи на мономер и на АОС) можно представить в следующем виде:

$$\Theta q_R^j(T) = \frac{\Theta}{C_p} [(-\Delta H_p^j)r_p^j + (-\Delta H_m^j)r_m^j + (-\Delta H_a^j)r_a^j], \quad (2.8)$$

где C_p — теплоёмкость единицы объёма реагирующей смеси; ΔH_p^j , ΔH_m^j , ΔH_a^j — теплота реакций; r_p^j , r_m^j , r_a^j — суммарные скорости реакций роста, передачи цепи на мономер и на АОС j -го типа активных центров.

Итоговая модель непрерывного процесса многоцентровой полимеризации на ионно-координационной каталитической системе имеет вид:

$$\begin{aligned} \Theta \frac{dM^{(k)}}{dt} &= M^{(k-1)} - M^{(k)} - \Theta M^{(k)} \sum_{j=1}^n (k_p^j + k_m^j) C_{ay}^j, \\ \Theta \frac{dA^{(k)}}{dt} &= A^{(k-1)} - A^{(k)} - \Theta A^{(k)} \sum_{j=1}^n k_a^j C_{ay}^j, \\ \Theta \frac{dP_1^{j(k)}}{dt} &= P_1^{j(k-1)} - P_1^{j(k)} - \Theta (k_p^j M^{(k)} P_1^{j(k)} - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_0^{j(k)}), \\ \Theta \frac{dQ_1^{(k)}}{dt} &= Q_1^{(k-1)} - Q_1^{(k)} + \Theta \sum_{j=1}^n (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) P_1^{j(k)}, \\ \Theta \frac{d\mu_0^{j(k)}}{dt} &= \mu_0^{j(k-1)} - \mu_0^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} P_1^{j(k)} - \\ &- (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_0^{j(k)}), \\ \Theta \frac{d\mu_1^{j(k)}}{dt} &= \mu_1^{j(k-1)} - \mu_1^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} (P_1^{j(k)} + \\ &+ \mu_0^{j(k)}) - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_1^{j(k)}), \\ \Theta \frac{d\mu_2^{j(k)}}{dt} &= \mu_2^{j(k-1)} - \mu_2^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} (4P_1^{j(k)} + \\ &+ 2\mu_1^{j(k)} + \mu_0^{j(k)}) - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_2^{j(k)}), \\ \Theta \frac{d\lambda_s^{(k)}}{dt} &= \lambda_s^{(k-1)} - \lambda_s^{(k)} + \Theta \left(\sum_{j=1}^n (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_s^{j(k)} \right), \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\ominus \frac{dT^{(k)}}{dt} = T^{(k-1)} - T^{(k)} + \ominus \sum_{j=1}^n q_R^j(T) - K_{xl}(T^{(k)} - T_{xl}),$$

$$\ominus q_R^j(T) = \frac{\ominus}{C_p} [(-\Delta H_p^j)r_p^j + (-\Delta H_m^j)r_m^j + (-\Delta H_a^j)r_a^j],$$

$$k_p^j = k_{p0}^j \exp(-E_p^j/RT),$$

$$k_m^j = k_{m0}^j \exp(-E_m^j/RT),$$

$$k_a^j = k_{a0}^j \exp(-E_a^j/RT).$$

где $j = \overline{1, n}$, $s = \overline{0, 2}$, n -количество типов активных центров.

Как и в модели для периодического процесса, при непрерывном процессе значения молекулярных характеристик полимера, образованного на различных типах АЦ в отдельности, рассчитываются по уравнениям (2.2,2.3) для каждого k -го реактора.

2.2.3 *Представление математической модели непрерывного процесса многоцентровой полимеризации в виде дифференциальных уравнений в частных производных*

Математическая модель непрерывного процесса полимеризации для реакторов вытеснения представляет собой совокупность уравнений баланса вещества, энергии и импульса (количества движения).

Для полимеризационного процесса двухпараметрическая диффузионная модель в реакторе имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial t} + v \frac{\partial \bar{Y}}{\partial l} = D_L \frac{\partial^2 \bar{Y}}{\partial l^2} + D_r \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \bar{Y}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{Y}}{\partial r^2} \right) + \bar{R}_Y. \quad (2.10)$$

где \bar{Y} - вектор входных координат модели в моментах ММР; l - длина реактора; r - радиус реактора; D_L , D_r - коэффициенты соответственно продольной и поперечной диффузии; \bar{R}_Y - скорость изменения координаты \bar{Y} в периодическом процессе - кинетический модуль процесса полимеризации.

Граничные условия для данной модели могут быть различными в зависимости от способа ввода потока в реактор. В общем виде граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} \bar{Y}(0, l) &= f_H(l), \\ \bar{Y}(t, 0) &= f_Z(t). \end{aligned} \quad (2.11)$$

где \bar{Y} - вектор входных координат модели в моментах ММР; l - длина реактора; t - время; $f_H(l)$ - начальные условия; $f_Z(t)$ - граничные условия.

При $D_r=0$ получаем однопараметрическую диффузионную модель. Поскольку для большинства полимеризационных систем значение D_L и D_r не измерены, часто их полагают равными нулю одновременно и

рассматривают модель поршневого потока. Тогда гидродинамическая модель полимеризационного процесса в реакторе идеального вытеснения при турбулентном режиме течения имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial t} + v \frac{\partial \bar{Y}}{\partial l} = \bar{R}_Y. \quad (2.12)$$

Применительно к кинетическому модулю (2.1) модель непрерывного процесса многоцентровой полимеризации имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} + v \frac{\partial M}{\partial l} &= -M \sum_{j=1}^n (k_p^j + k_m^j) C_{au}^j, \\ \frac{\partial A}{\partial t} + v \frac{\partial A}{\partial l} &= -A \sum_{j=1}^n k_a^j C_{au}^j, \\ \frac{\partial P_1^j}{\partial t} + v \frac{\partial P_1^j}{\partial l} &= -k_p^j M P_1^j + (k_m^j M + k_a^j A) \mu_0^j, \quad j = \overline{1, n}, \\ \frac{\partial Q_1}{\partial t} + v \frac{\partial Q_1}{\partial l} &= \sum_{j=1}^n (k_m^j M + k_a^j A) P_1^j, \\ \frac{\partial \mu_0^j}{\partial t} + v \frac{\partial \mu_0^j}{\partial l} &= k_p^j M P_1^j - (k_m^j M + k_a^j A) \mu_0^j, \\ \frac{\partial \mu_1^j}{\partial t} + v \frac{\partial \mu_1^j}{\partial l} &= k_p^j M (P_1^j + \mu_0^j) - (k_m^j M + k_a^j A) \mu_1^j, \\ \frac{\partial \mu_2^j}{\partial t} + v \frac{\partial \mu_2^j}{\partial l} &= k_p^j M (4P_1^j + 2\mu_1^j + \mu_0^j) - (k_m^j M + k_a^j A) \mu_2^j, \\ \frac{\partial \lambda_s}{\partial t} + v \frac{\partial \lambda_s}{\partial l} &= \sum_{j=1}^n (k_m^j M + k_a^j A) \mu_s^j, \quad s = 0, 1, 2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

где k_p^j , k_m^j , k_a^j — константы скоростей реакций роста, передачи цепи на мономер и на АОС j -го типа активных центров; M -мономер; P_1^j -активная частица, образованная на j -м типе активных центров; Q_1 - неактивная частица; A -АОС; C_{au}^j - концентрация активных центров как сумма концентраций всех активных цепей в любой момент времени; μ_s^j - моменты s -го порядка активных (растущих) цепей полимера на j -м типе активных центров, λ_s - моменты s -го порядка неактивных цепей полимера; n - число типов активных центров; l - длина реактора; v - линейная скорость.

§2.3 Численные методы математического моделирования процессов многоцентровой полимеризации

2.3.1 Численное решение систем нелинейных дифференциальных уравнений

Существующие методы численного решения систем нелинейных уравнений делятся на два больших класса: локальные и глобальные методы. Локальные методы (метод Ньютона, метод Бroyдена, полюсный метод Ньютона и т.д.[28, 38, 42, 58, 10]) обладают быстрой сходимостью, хорошей точностью найденного решения, но при этом требуют задания хорошего начального приближения к решению. Глобальные методы решения (поисковые алгоритмы – метод градиентного спуска, метод покоординатного спуска, метод Хука и Дживса, и т.д. [28, 9, 13, 16, 37]) обладают более медленной сходимостью, но при этом менее чувствительны к начальному приближению: при любой начальной точке глобальный метод решения найдет какой-нибудь ближайший экстремум.

Оба названных класса методов численного решения систем нелинейных уравнений обладают общим недостатком: сугубо локальный характер найденного решения. Кроме того, поиск других локальных решений затруднен тем, что в общем случае, не учитывая специфику решаемой задачи, невозможно с достаточной степенью достоверности выбрать начальную точку, поиск решения которой приведет к следующему локальному решению. Остается только выбор большого количества начальных точек, распределенных по случайному или по какому-то регулярному закону, что ведет к неоправданным вычислительным расходам и опять же не гарантирует нахождение всех локальных решений, пусть и в заданном ограниченном пространстве поиска.

Перечисленными недостатками не обладают пространственные, или интервальные методы численного решения систем уравнений [86]. Интервальные методы гарантированно находят все локальные решения в ограниченном пространстве поиска с заданной точностью, либо определяет отсутствие решений в заданном пространстве. Недостатком таких методов является плохая масштабируемость, т.е. быстрый рост вычислительной сложности с увеличением размерности решаемой задачи.

С целью снижения роста вычислительных затрат в задачах, рассматриваемых в данной работе, уменьшается количество уравнений в модели посредством применения метода моментов.

Учитывая характер уравнений, для решения систем вида (2.1, 2.9), в работе применяется метод Рунге-Кутты 4-го порядка [8, 30]. Система дифференциальных уравнений в векторном виде:

$$\begin{aligned} \bar{Y} &= \bar{F}(t, \bar{y}), \\ \bar{Y} &= \begin{bmatrix} \frac{dy_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dy_n}{dt} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

где F - вектор-функция правых частей; y - вектор-столбец неизвестных; n - количество неизвестных.

Начальные условия:

$$\overline{y(t_0)} = \overline{y_0}. \quad (2.15)$$

Итерационное уравнение в скалярной форме имеет вид:

$$y_{k+1,i} = y_{k,i} + \Delta y_{k,i},$$

$$\Delta y_{k,i} = \frac{1}{6}(K_{1,i}^k + 2K_{2,i}^k + 2K_{3,i}^k + K_{4,i}^k),$$

$$K_{1,i}^k = hf_i(t, y_{k,i}),$$

$$K_{2,i}^k = hf_i(t + 0.5h, y_{k,i} + K_{1,i}^k), \quad (2.16)$$

$$K_{3,i}^k = hf_i(t + 0.5h, y_{k,i} + K_{2,i}^k),$$

$$K_{4,i}^k = hf_i(t + h, y_{k,i} + K_{3,i}^k),$$

$$i = \overline{1, n}.$$

2.3.2 Численное моделирование непрерывного процесса многоцентровой полимеризации

В статике математическая модель многоцентровой полимеризации (2.9) принимает вид системы нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} M^{(k-1)} - M^{(k)} - \Theta M^{(k)} \sum_{j=1}^n (k_p^j + k_m^j) C_{ay}^j &= 0, \\ A^{(k-1)} - A^{(k)} - \Theta A^{(k)} \sum_{j=1}^n k_a^j C_{ay}^j &= 0, \\ P_1^{j(k-1)} - P_1^{j(k)} - \Theta (k_p^j M^{(k)} P_1^{j(k)} - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_0^{j(k)}) &= 0, \\ Q_1^{(k-1)} - Q_1^{(k)} + \Theta \sum_{j=1}^n (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) P_1^{j(k)} &= 0, \\ \mu_0^{j(k-1)} - \mu_0^{j(k)} + \Theta (k_p^j M^{(k)} P_1^{j(k)} - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_0^{j(k)}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned}
& \mu_1^{j(k-1)} - \mu_1^{j(k)} + \Theta(k_p^j M^{(k)} (P_1^{j(k)} + \\
& + \mu_0^{j(k)}) - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_1^{j(k)}) = 0, \\
& \mu_2^{j(k-1)} - \mu_2^{j(k)} + \Theta(k_p^j M^{(k)} (4P_1^{j(k)} + \\
& + 2\mu_1^{j(k)} + \mu_0^{j(k)}) - (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_2^{j(k)}) = 0, \\
& \lambda_s^{j(k-1)} - \lambda_s^{j(k)} + \Theta\left(\sum_{j=1}^n (k_m^j M^{(k)} + k_a^j A^{(k)}) \mu_s^{j(k)}\right) = 0, \\
& T^{(k-1)} - T^{(k)} + \Theta\sum_{j=1}^n q_R^j(T) - K_{xl}(T^{(k)} - T_{xl}) = 0, \\
& \frac{\Theta}{C_p} [(-\Delta H_p^j) r_p^j + (-\Delta H_m^j) r_m^j + (-\Delta H_a^j) r_a^j] = 0, \\
& k_{p0}^j \exp(-E_p^j/RT) - k_p^j = 0, \\
& k_{m0}^j \exp(-E_m^j/RT) - k_m^j = 0, \\
& k_{a0}^j \exp(-E_a^j/RT) - k_a^j = 0.
\end{aligned}$$

где $j = \overline{1, n}$, $s = \overline{0, 2}$, n – количество типов активных центров; k – номер реактора в каскаде.

Система (2.17) в общем векторном виде:

$$F(\bar{x}) = 0. \quad (2.18)$$

где x -вектор неизвестных величин, $F(x)$ -вектор-функция.

Начальное приближение:

$$\bar{x}^{(0)} = (x_1^{(0)}, x_2^{(0)} \dots x_n^{(0)})^T. \quad (2.19)$$

где n -количество неизвестных.

Итерационное уравнение в векторно-матричной форме имеет вид:

$$\bar{x}^{(k+1)} = \bar{x}^{(k)} + J^{-1} F(\bar{x}^{(k)}),$$

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1(\bar{x})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_1(\bar{x})}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial F_n(\bar{x})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_n(\bar{x})}{\partial x_n} \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Обращение матрицы J производится методом Гаусса.

2.3.3 *Переход от системы дифференциальных уравнений в частных производных к разностной аппроксимации*

В общем случае, система дифференциальных уравнений в частных производных имеет вид:

$$\begin{cases} \overline{F}(x, \frac{\partial x}{\partial t}, \frac{\partial x}{\partial l}, t, l) = 0, \\ x(0, l) = f_n(l), \\ x(t, 0) = f_2(t). \end{cases} \quad (2.21)$$

где $F=(F_1, \dots, F_n)$ – вектор-функция состояний; $x=(x_1, \dots, x_n)$ – переменные, характеризующие состояние системы, t – временная координата, l – пространственная координата, m – любое натуральное число, f_n – начальные условия, f_2 – граничные условия.

Для нахождения приближенного численного решения системы (2.21) необходимо перейти от аналитического вида к разностному путем замены производных их аппроксимациями. Для этого вводится двухмерная расчетная сетка, в узлах которой расположены значения переменных x, t, l . В узле с координатами (i, j) разностная аппроксимация системы уравнений (2.21) будет иметь вид (2.22).

Задача численного решения системы дифференциальных уравнений в частных производных (2.13) в общем случае имеет вид:

$$\begin{cases} F_j^i(x_{j-n}^{i-m}, \dots, x_j^i, t_i, l_j) = 0; \\ x_j^{i_0} = f_n(t_{i_0}, l_j), j = 0 \dots j_{\max}^{i_0}, i_0 = 0 \dots m - 1; \\ x_{j_0}^i = f_2(t_{i_0}, l_{j_0}), i = 0 \dots i_{\max}, j_0 = 0 \dots n - 1. \end{cases} \quad (2.22)$$

где i, j – индексы ячейки в расчетной сетке; m, n – количество ячеек, участвующих в аппроксимации производных; t_i, l_j – значения временной и пространственной координат в ячейке; $j_{\max}^{i_0}$ – количество ячеек на i_0 -м временном слое; i_{\max} – количество временных слоев. Динамическая расчетная сетка с нерегулярным шагом характеризуется нелинейным изменением временной и пространственной координат.

2.3.4 *Применение динамической расчетной сетки с нерегулярным шагом для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных*

Численное решение систем дифференциальных уравнений в частных производных наиболее рационально проводить на нерегулярных динамических сетках. В общем случае, динамические сетки применимы

езде, где результатом решения является распределение некоторых параметров в пространстве. Применение таких сеток является более эффективным с точки зрения требований к вычислительным ресурсам.

Интерактивная система многовариантного моделирования осуществляет численное решение систем нелинейных разностных уравнений вида (2.22) при помощи многовариантного алгоритма численного решения *Solve*. Численное решение осуществляется на динамической прямоугольной двумерной сетке с нерегулярным шагом (рис. 2.1). Шаг временной координаты между слоями, а также шаг пространственной координаты в пределах одного слоя изменяются в ходе решения по следующим правилам:

- если расчет предыдущей ячейки (или слоя) прошел успешно (заданная точность была достигнута), уменьшается счетчик увеличения шага. Если счетчик достиг нуля, осуществляется увеличение шага;
- если в результате расчета предыдущей ячейки (или слоя) заданная точность не была достигнута, счетчик увеличения шага устанавливается на заданное максимальное значение, величина текущего шага уменьшается;
- при переходе на новый временной слой, шаг по пространственной координате и его счетчик увеличения сбрасываются в свое начальное значение.

Новизна данного алгоритма заключается в наличии запаздывания на приращение шага за счет введения счетчиков увеличения и уменьшения шагов, что вносит в характер расчетной сетки частичную регуляризацию.

Если в ходе расчета достигается заданная точность, повышается скорость расчета за счет увеличения шага и уменьшения количества ячеек в сетке. Если же требуемой точности достигнуть не удалось, шаг уменьшается, что приводит к уменьшению погрешности разностной аппроксимации производных. При стремлении к нулю данной погрешности выполняется необходимое условие стремления к нулю глобальной ошибки, которая может накапливаться от слоя к слою. Т.е. выполняется необходимое условие устойчивости разностной схемы. К сожалению, данное условие устойчивости целиком определяется способом аппроксимации каждой отдельной задачи. Однако адаптивная подстройка шага позволяет быстро получать численное решение при удачном выборе аппроксимации задачи.

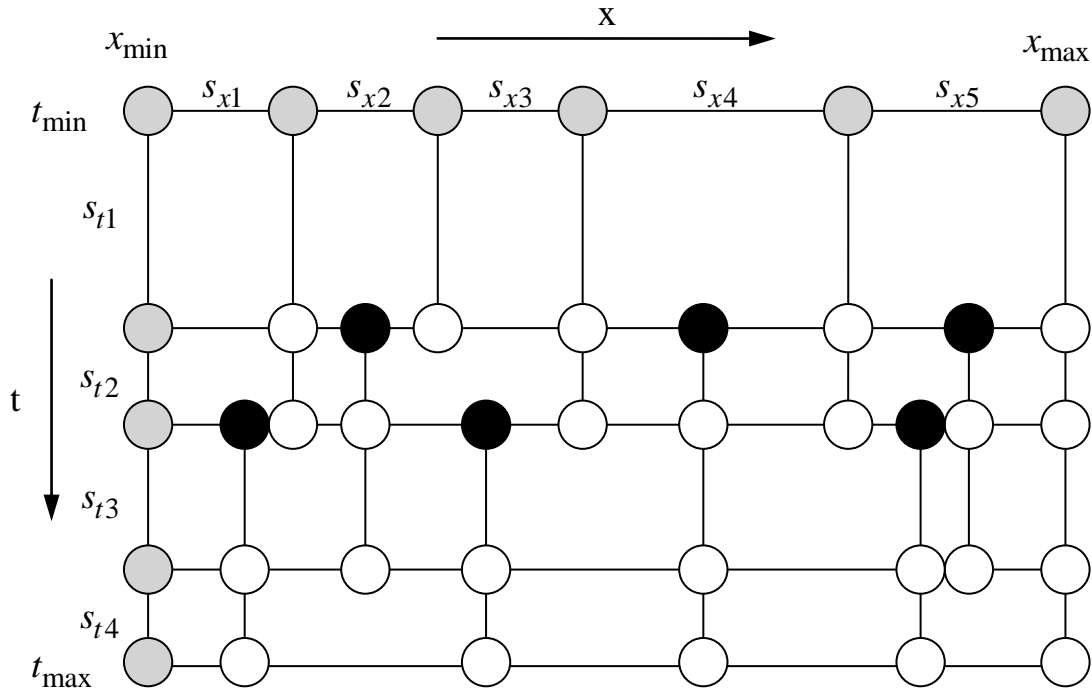


Рис. 2.1 Двухмерная нерегулярная прямоугольная сетка, где \bullet - начальные и граничные условия; \circ - ячейки, значения которых получены численным решением системы нелинейных уравнений; \bullet - ячейки, значения которых получены путем интерполяции между соседними ячейками слоя; x - пространственная координата; t - временная координата; s_{xi} - шаги расчетной сетки по пространственной координате; s_{tj} - шаги расчетной сетки по временной координате; x_{\min}, x_{\max} - пространственные границы расчетной сетки; t_{\min}, t_{\max} - временные границы расчетной сетки.

Некоторые традиционные разностные схемы аппроксимации первой производной имеют вид [55]:

$$\frac{d\mathbf{x}_{t_i}}{dt} = \frac{\mathbf{x}_{t_{i+1}} - \mathbf{x}_{t_{i-1}}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad \text{- неявная двухточечная схема,}$$

(2.23)

$$\frac{d\mathbf{x}_{t_i}}{dt} = \frac{\mathbf{x}_{t_i} - \mathbf{x}_{t_{i-1}}}{t_i - t_{i-1}} \quad \text{- явная двухточечная схема,}$$

(2.24)

$$\frac{d\mathbf{x}_{t_i}}{dt} = \frac{3 \cdot \mathbf{x}_{t_i} - 4 \cdot \mathbf{x}_{t_{i-1}} + \mathbf{x}_{t_{i-2}}}{t_i - t_{i-2}} \quad \text{- явная трехточечная схема.}$$

(2.25)

Метод аппроксимации может быть задан явно в описании задачи, а также выбран системой автоматически. Выбирается метод с участием максимального числа ячеек, при условии, что такие ячейки существуют в расчетной сетке.

Добавление новой ячейки в сетку влечет за собой добавление ячеек на предыдущих временных слоях для расчета производных по времени. Данная процедура вносит характер частичной регуляризованности в расчетную сетку. Для повышения вычислительной устойчивости пользователь имеет возможность настраивать число слоев, на которые добавятся ячейки с текущей пространственной координатой. Значения параметров модели в точках на самых дальних временных слоях определяются линейной интерполяцией между соседними точками. Значения остальных ячеек определяются путем численного решения системы нелинейных разностных уравнений в каждой из них. Вычисление может производиться как в каждой отдельной ячейке, так и путем объединения группы ячеек в комплексную многоточечную систему нелинейных разностных уравнений.

2.3.5 Разработка алгоритма добавления новой ячейки в нерегулярную расчетную сетку с использованием частичной регуляризации сетки

Рассмотрим алгоритм добавления новой ячейки в нерегулярную динамическую расчетную сетку. В результате перехода от системы дифференциальных уравнений в частных производных к ее численной аппроксимации получается разностная схема, определяющая топологию ячеек, участвующих в расчете текущей системы уравнений. Предположим, нужно найти решение уравнения в частных производных вида:

$$F\left(y, \frac{\partial y}{\partial x}, \frac{\partial y}{\partial t}\right) = 0, \quad (2.26)$$

где требуется найти распределение значений функции y по координатам x и t . Перейдем к разностной аппроксимации уравнения при помощи двухточечной формулы аппроксимации производных [55]:

$$\frac{\partial y}{\partial x} \cong \frac{y(x) - y(x - s_x)}{s_x},$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} \cong \frac{y(t) - y(t - s_t)}{s_t}.$$

(2.27)

Тогда уравнение примет вид:

$$F\left(y(x), \frac{y(x) - y(x - s_x)}{s_x}, \frac{y(t) - y(t - s_t)}{s_t}\right) = 0. \quad (2.28)$$

$(x, t - s_t)$

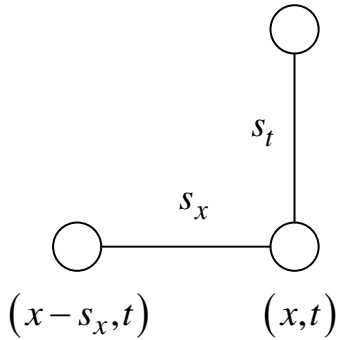


Рис. 2.2 Разностная схема уравнения (2.28)

Разностная схема, соответствующая уравнению (2.28) приведена на рис. 2.2 и в литературе носит название левого треугольника [10].

Очевидно, при использовании явного одноточечного метода расчета, расчетная сетка будет заполняться слева направо, сверху вниз (принимая за ось абсцисс пространственную переменную, а за ось ординат – временную). После добавления новой ячейки в расчетную сетку, для ее расчета необходимо наличие предыдущих ячеек по времени и по пространству, т.е. имеющих координаты $(x, t - s_{t1})$, $(x - s_{x1}, t)$. Направление заполнения расчетной сетки гарантирует наличие ячейки $(x - s_{x1}, t)$, если (x, t) не находятся в пределах начальной или граничной области.

Значение ячейки с координатами $(x, t - s_{t1})$ может быть получено либо при помощи интерполирующей функции $I(y_1, y_2, \dots, y_n)$ между существующими ячейками временного слоя $t - s_{t1}$, либо решением уравнения (2.28) в ячейке $(x, t - s_{t1})$, которое, в свою очередь, также зависит от ячейки $(x, t - s_{t1} - s_{t2})$ и т.д. В параметры алгоритма заполнения расчетной сетки целесообразно вынести количество рассчитываемых таким образом дополнительных ячеек в отдельный параметр Ω . Назовем его глубиной пересчета слоев. На рис. 2.1 черным цветом обозначены ячейки, полученные при помощи интерполяции между соседними ячейками слоя, а белым цветом – ячейки, полученные в результате решения уравнения (2.27).

Блок схема алгоритма добавления новой ячейки в расчетную сетку показана на рис. 2.3:

1) входные данные задаются на шаге 1: x и t - координаты внутренней области расчетной сетки, где требуется создать новую ячейку; Ω - глубина пересчета слоев; обнуляется итератор i ; расчетная сетка должна быть полностью заполнена на временных слоях $[t_{\min}, t)$ и заполнена до текущей ячейки на слое $t: [x_{\min}, x)$;

2) на шаге 2 выполняется проверка существования ячейки с текущими координатами в расчетной сетке. Если ячейка существует, происходит переход на шаг 6 к решению вектора выбранных ячеек \bar{Q} . Иначе происходит переход на шаг 3;

3) на шаге 3 осуществляется проверка переполнения вектора \bar{Q} - $i \geq \Omega$ и проверка выхода из внутренней области расчетной сетки - $t \leq t_{\min}$. Если вектор переполнен или текущие координаты (x, t) не принадлежат внутренней области расчетной сетки, происходит переход на шаг 5. Иначе выполняется шаг 4;

4) на шаге 4 текущие координаты (x, t) заносятся в вектор решаемых ячеек \bar{Q} , происходит переход на предыдущий временной слой $t - s_t[t]$, и приращение индекса i . После чего происходит переход на шаг 2 алгоритма;

5) на шаге 5 расчет значения ячейки (x, t) осуществляется при помощи интерполирующей функции I на основе уже рассчитанных ячеек сетки. После выполнения интерполяции происходит переход на следующий шаг 6;

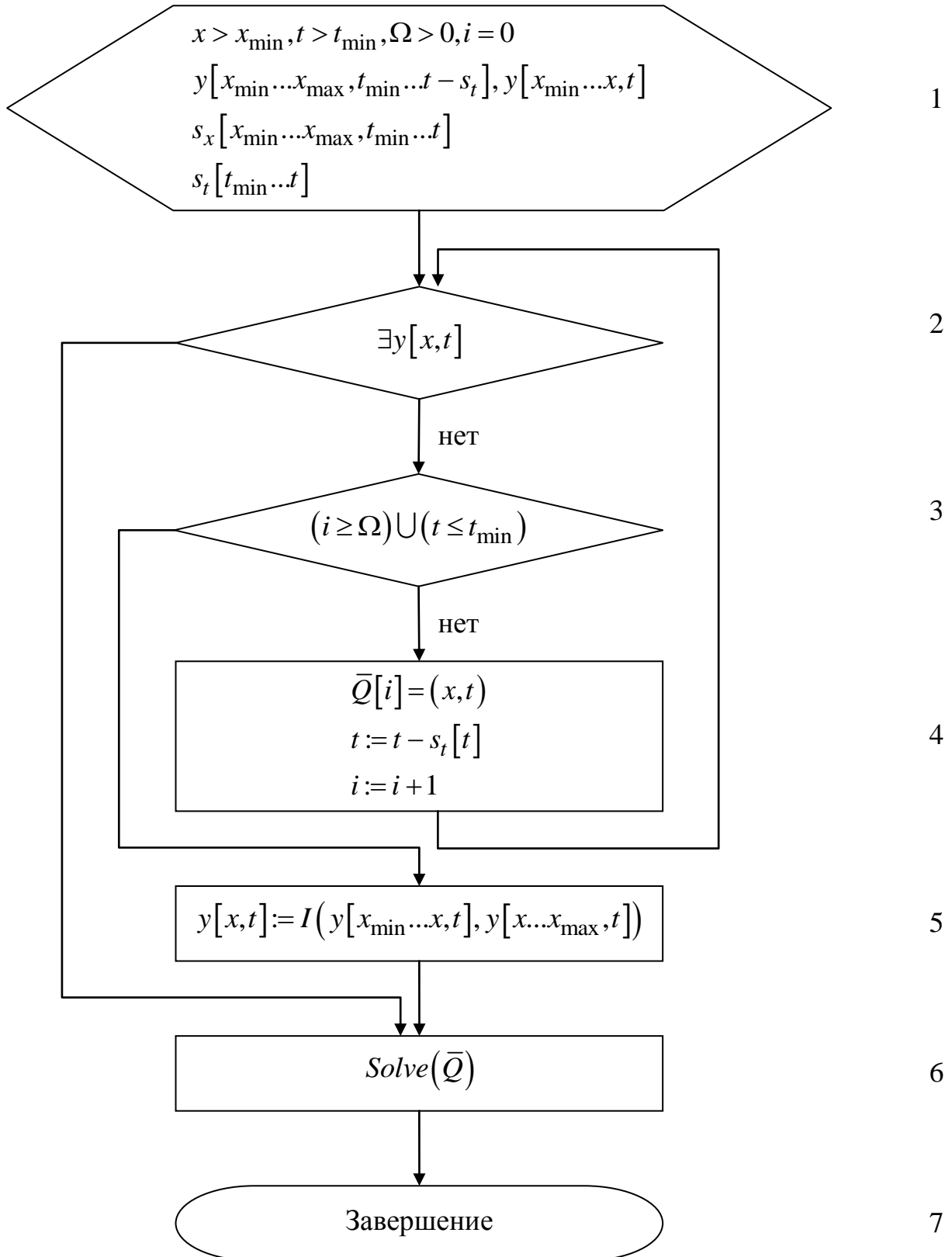


Рис. 2.3 Алгоритм *Next*, осуществляющий добавление новой ячейки в расчетную сетку

б) на шаге 6 осуществляется численное решение ячеек, помещенных в вектор \bar{Q} в обратном порядке, при помощи алгоритм многовариантного численного решения *Solve*;

7) шаг 7 – завершение работы алгоритма. Результатом работы является дополнение расчетной сетки новой ячейкой (x, t) и необходимыми для ее расчета дополнительными ячейками, общим количеством не более Ω ячеек.

2.3.6 Адаптация алгоритма обобщенного покоординатного спуска для нахождения численного решения в узлах нерегулярной расчетной сетки с адаптивной подстройкой шага дифференцирования

Уточнение найденного решения целесообразно начинать с поисковых алгоритмов, т.к. этот класс методов менее зависим от качества задания начального приближения. В качестве такого метода выбран метод обобщенного покоординатного спуска.

Для задачи $J(x) \rightarrow \min, x \in R^n, J \in C^2(R^n)$ в качестве минимизируемого функционала выступает норма вектор-функции системы (2.22). Переход от вектора x^i к вектору x^{i+1} по методу циклического покоординатного спуска происходит следующим образом: для $l \in [1:n]$ компонента x_l^{i+1} определяется как

$$x_l^{i+1} \in \text{Arg} \min_{x \in R^1} J(x_1^{i+1}, x_2^{i+1}, \dots, x_{l-1}^{i+1}, x, x_{l+1}^i, \dots, x_n^i) \quad (2.29)$$

В интерактивной системе исследования динамических систем в качестве метода простого покоординатного спуска применяется метод, изложенный в работе [41]. Задается вектор начальных шагов $h = (h_1, \dots, h_n)$ продвижений из точки x в направлении координатных ортов e^1, e^2, \dots, e^n . Далее шаги h_i модифицируются от итерации к итерации. Если выполняется неравенство $J(x + h_i e^i) \leq J(x)$, то текущая точка x заменяется на $x + h_i e^i$, а величина h_i утраивается: $h_i = 3 \cdot h_i$. После этого осуществляется переход к следующему номеру i . Если $J(x + h_i e^i) > J(x)$, то производится умножение h_i на $-0,5$ и также осуществляется переход к следующему координатному орту. Благодаря этому, алгоритм адаптируется к конкретным условиям численного решения за счет изменения величин и знаков шагов. Если начальные значения шагов были

выбраны неудачно, то они быстро корректируются до необходимых значений.

Однако если градиент минимизируемого функционала составляет значительный угол с осями e^1, e^2, \dots, e^n , эффективность метода простого покоординатного спуска падает, вплоть до полного останова вследствие конечного размера машинной сетки. На помощь приходят методы обобщенного покоординатного спуска. Основной процедурой при реализации данного класса методов является процедура диагонализации матрицы $J''(x)$ с последующим циклическим покоординатным спуском вдоль собственных векторов. Целесообразность такого подхода вытекает из геометрически очевидного факта, заключающегося в том, что оси наиболее рациональной системы координат при минимизации квадратичных функционалов (независимо от их выпуклости) методом покоординатного спуска совпадают с собственными векторами матрицы вторых производных, являющихся осями симметрии соответствующих поверхностей уровня. Как показано в [53], для целей численного решения систем нелинейных уравнений, как в выпуклой ситуации, так и в невыпуклой, достаточно вычислить произвольный ортонормированный базис в инвариантном подпространстве, отвечающем каждой изолированной группе собственных значений. При этом обстоятельстве собственные векторы могут быть вычислены со значительными погрешностями. Отвечающие этим базисам линейные оболочки с высокой точностью совпадают с истинными подпространствами, определяемыми невозмущенной диагонализируемой матрицей.

В качестве основной процедуры приведения симметричной матрицы к главным осям в методах обобщенного покоординатного спуска использован метод Якоби [63], несмотря на наличие конкурирующих, вообще говоря, более эффективных вычислительных схем [43]. Такой выбор обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, вычисленные методом Якоби собственные векторы всегда строго ортонормальны с точностью, определяемой точностью компьютера, даже при кратных собственных числах. Последнее весьма существенно при использовании этих векторов в качестве базиса, так как предотвращается возможность вырождения базиса, существующая, например, в методе Пауэлла [70]. Во-вторых, многие вычислительные схемы имеют преимущество перед методом Якоби лишь при решении частичной проблемы собственных значений. В нашем же случае всегда решается полная проблема, и поэтому выигрыш во времени оказывается несущественным при существенно более сложных вычислительных схемах. В-третьих, определенное влияние на выбор алгоритма оказала простота логики метода Якоби, что приводит к компактности реализующих его программ.

В методе Якоби исходная симметричная матрица A приводится к диагональному виду с помощью цепочки ортогональных преобразований вида

$$A_{k+1} = U_k^T A_k U_k, A_0 = A, k = 1, 2, \dots, \quad (2.30)$$

являющихся преобразованиями вращения. В результате надлежащего выбора последовательности $\{U_k\}$ получаем $\lim A_k = D = U^T A U, k \rightarrow \infty$, где $D = \text{diag}(\lambda_i)$ - диагональная матрица; $U = U_0 U_1 U_2 \dots$ - ортогональная матрица. Так как (2.30) есть преобразование подобия, то на диагонали матрицы D расположены собственные числа матрицы A ; столбцы матрицы U есть собственные векторы матрицы A . Элементарный шаг (1) процесса Якоби заключается в преобразовании посредством матрицы $U_k = \{u_{ij}\}$, отличающейся от единичной элементами $u_{pp} = u_{qq} = \cos \varphi$, $u_{pq} = -u_{qp} = \sin \varphi$. Угол вращения φ выбирается таким образом, чтобы сделать элемент a_{pq} матрицы A нулем. Вопросы сходимости различных численных схем, реализующих метод Якоби, рассмотрены в книге [67].

В интерактивной системе моделирования используется алгоритм *jacobi* из сборника алгоритмов линейной алгебры [64], реализующий так называемый частный циклический метод Якоби. В этом методе аннулированию подвергаются все элементы верхней треугольной части матрицы A с применением построчного выбора. При таком выборе индексы элементов a_{pq} пробегают последовательность значений $(1, 2), (1, 3), \dots, (1, n); (2, 3), (2, 4), \dots, (2, n); \dots; (n-1, n)$. Затем начинается новый цикл перебора элементов в том же порядке.

В интерактивной системе моделирования применен алгоритм обобщенного покоординатного спуска на основе конечно-разностных аппроксимаций производных. Достоинством подхода, основанного на применении формул численного дифференцирования, кроме его универсальности, является низкая стоимость подготовки задачи к компьютерному моделированию. От пользователя требуется лишь написание подпрограммы для вычисления значения $J(x)$ при заданном x . Реализованные на основе разностной аппроксимации производных методы численного решения систем нелинейных уравнений оказываются, по существу, прямыми методами, т.е. методами, не использующими в своей

схеме производные от J . Действительно, заменяя $\frac{dJ}{dx_i}$, например, конечно-

разностным отношением $\frac{J(x + se^i) - J(x)}{s}$, где $e^i = (0, \dots, 1, \dots, 0), s \in R^1$, мы

фактически используем лишь значения J , вычисленные при определенных значениях аргумента. Используемые методы приближенного решения строятся на основе использования локальной квадратичной модели минимизируемого функционала, получаемой из общего разложения в ряд Тейлора. Естественно поэтому при выборе формул численного дифференцирования также руководствоваться идеей локальной квадратичной аппроксимации. Исходя из этого, целесообразно вместо формул с односторонними приращениями применять двусторонние конечно-разностные аппроксимации производных, оказывающиеся точными для квадратичных функционалов. Действительно, легко

проверить, что если $f(x) = \frac{1}{2} \langle Ax, x \rangle - \langle b, x \rangle$, то равенство $\frac{df}{dx_i} = \frac{f(x + se^i) - f(x - se^i)}{2s}$ оказывается точным при любом $s \neq 0$. Точно так же точным оказывается следующее представление для вторых производных квадратичного функционала

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{f(x + se^i + se^j) - f(x - se^i + se^j) - f(x + se^i - se^j) + f(x - se^i - se^j)}{4s^2}$$

. При использовании данных соотношений, вычислительные затраты характеризуются числом обращений к вычислению значений $J(x)$: для вычисления градиента - $2n$, для вычисления матрицы Гессе - $2n^2 + 1$, где n - размерность вектора x .

Для данного метода достаточно определять $J'(x)$ и $J''(x)$ с точностью до множителя, поэтому деление на $2s$ и $4s^2$ не производится. Это позволяет избежать известных вычислительных трудностей, если значение s оказывается относительно малым. В данном случае мы отказываемся от работы с различными шагами по s_i по отдельным компонентам x_i вектора x , предполагая, что последние надлежащим образом нормализованы.

В используемом в интерактивной системе моделирование методе обобщенного покоординатного спуска шаг дискретности s определяется автоматически в зависимости от величины нормы вектора продвижения $\|x^i - x^{i-1}\|$ в пространстве переменных x за один цикл работы алгоритма. Чем большая величина s используется, тем шире предполагаемая область справедливости локальной квадратичной модели исходного функционала.

Полученные в результате диагонализации матрицы Гессе новые координатные орты используются далее для реализации базового алгоритма циклического покоординатного спуска с процедурой выбора

шагов продвижения по осям. Переход к новым осям координат целесообразно осуществлять после того, как текущие оси «исчерпали себя» и дальнейшего существенного улучшения ситуации не ожидается. В данном методе обновление осей осуществляется после того, как по каждому из координатных направлений вслед за успешным продвижением последовала неудача в смысле возрастания значения $J(x)$.

Процесс заканчивается по исчерпанию заданного числа обращений к процедуре вычисления $J(x)$, после чего при помощи метода Ньютона производится окончательное уточнение полученного результата до требуемой точности.

2.3.7 Модификация пространственного метода численного решения систем нелинейных уравнений с применением радиально-базисной нейронной сети для хранения информации о пространстве решения

Интервальный алгоритм численного решения систем нелинейных уравнений определяет множество локальных решений с заданной точностью, либо констатирует отсутствие решений в ограниченном пространстве поиска. Решаемая система нелинейных уравнений имеет вид:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0,$$

$$\begin{cases} F_1(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, \\ F_2(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, \\ \dots \\ F_N(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, \end{cases} \quad (2.31)$$

где \mathbf{x} - вектор неизвестных, \mathbf{F} - вектор-функция, определяющая уравнения системы. Требуется найти значения вектора неизвестных, обращающие в 0 каждый элемент вектор-функции \mathbf{F} .

Специфика численного решения состоит в том, что в результате работы алгоритма находится не точка, а интервал значений в явном виде, в котором предположительно находится корень. При этом существующие алгоритмы численного решения оперируют точками, в основном неявно переходя к интервалам уже при нахождении решения: по окончании работы алгоритма говорится, что корень лежит в определенной окрестности найденной точки.

Пространственный метод решения оперирует целыми пространствами значений, а не отдельными точечными значениями. Пространство значений будем считать объединением множества интервалов:

$$D = \bigcup_{i=1}^n D_i, \quad D_i = (D_i^{\min}, D_i^{\max}); \quad (2.32)$$

где D_i^{\min} , D_i^{\max} - нижняя и верхняя граница i -го интервала.

Требуется найти такую операцию, которая на входе принимает ограниченное пространство поиска корней вида (3.14), а возвращает пространство значений нормы функционала системы уравнений (3.13):

$$G(\mathbf{D}) = \{\|\mathbf{F}(\mathbf{x})\|\}, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbf{D}, \quad (2.33)$$

где \mathbf{D} - пространство поиска корней.

Нахождение функции (2.33) в общем виде потребует использования библиотек интервальной математики, где элементарные функции работают с пространствами значений.

Исходя из того, что $\|\mathbf{F}(\mathbf{x})\|$ является иерархической суперпозицией элементарных интервальных функций, вычисление конечного пространственного функционала системы (2.33) представляет собой рекурсивный процесс, в котором пространство значений нижней стоящей в иерархии элементарной функции является пространством аргумента элементарной функции, стоящей по иерархии на ступень выше.

Уже после первого вычисления пространственного функционала (2.33), однозначно определяется наличие хотя бы одного корня системы в рассматриваемом пространстве поиска решений. Для этого нужно всего лишь определить, попадает ли 0 в пространство $G(\mathbf{D})$ (2.33).

Если в пространстве поиска корней имеется хотя бы один корень, оно разбивается на подпространства и в каждом из них осуществляется поиск корней. Подпространства, не содержащие корней, отбрасываются, для остальных операция продолжается пока размер подпространства не станет меньше заданной точности поиска корней.

Укрупненный пространственный алгоритм численного решения системы нелинейных уравнений (2.31):

1) Задается пространство поиска решений. Задается пороговая длина интервала точности определения решений.

2) Выбирается новое текущее подпространство из пространства поиска решений.

3) Определяется, есть ли корень в текущем подпространстве. Если имеется хотя бы один корень, переходим на шаг 4. Если решением являются все точки подпространства, переходим на шаг 5. Если в подпространстве нет корней, переходим на шаг 7.

3) Определяется размер текущего подпространства. Если размер меньше требуемого интервала точности, переходим на шаг 5. Иначе – переходим на шаг 6.

4) Текущее подпространство целиком добавляется в пространство решений. Происходит переход на шаг 7.

5) Текущее подпространство разбивается на подпространства. Новые подпространства добавляются в пространство поиска решений. Происходит переход на шаг 7.

6) Текущее подпространство исключается из пространства поиска решений. Происходит переход на шаг 8.

7) Если пространство поиска корней пусто, переходим на шаг 9, иначе – на шаг 2.

8) Завершение работы алгоритма. Выходными данными алгоритма является заполненное пространство решений.

Как видно, результатом работы алгоритма является заданный в явном виде интервал, в котором находится корень. Кроме того, на функцию не накладываются никаких требований относительно дифференцируемости и непрерывности. В случаях, когда текущее подпространство поиска корней целиком лежит вне области определения функционала (2.33), функционал возвращает пустое пространство.

Достоинства пространственного метода численного решения систем нелинейных уравнений:

- использование пространства поиска корней вместо начальной точки, используемой существующими алгоритмами;
- отсутствие требований непрерывности и дифференцируемости исходной функции;
- определение интервала, в котором находится корень, в явном виде;
- нахождение всех корней, принадлежащих пространству поиска;
- определение наличия корня в рассматриваемом пространстве поиска уже на первой итерации работы алгоритма;
- экспоненциальная сходимость метода;
- корректная работа с бесконечным количеством решений (алгоритм возвращает пространство корней);
- поиск решения в каждом из подпространств можно осуществлять параллельно, что дает возможность применения распределенных вычислений.

Недостатком пространственного метода численного решения систем нелинейных уравнений является экспоненциальный рост вычислительных затрат с увеличением размерности решаемой задачи.

Важными факторами, определяющими масштабируемость пространственного метода численного решения систем нелинейных уравнений, являются:

- выбор начального пространства поиска корней;
- способ рекурсивного деления пространства поиска корней.

Объектом исследования математических моделей является зависимость поведения корней \mathbf{x} от коэффициентов системы уравнений \mathbf{P} ,

т.е. от параметров математической модели - $\mathbf{x}(\mathbf{p})$. Очевидно, что такая функциональная зависимость имеет место только если система имеет один корень при данном наборе параметров.

При множественном решении системы уравнений (2.33) с разными векторами параметров \mathbf{P} , имеет смысл использовать информацию о найденных корнях с ранее использованными векторами параметров $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_n$, с целью редуцирования начального пространства поиска корней. Принимая во внимание большое количество уникальных значений векторов параметров \mathbf{P} , становится очевидно, что применение регулярных структур данных для хранения такой информации является затруднительным. Кроме того, при решении с новым вектором параметров, встает задача прогнозирования пространства возможного нахождения корней.

Целесообразным в данном случае является использование самоорганизующихся вычислительных структур, в частности, нейронных сетей с радиально-базисной передаточной функцией, т.к. такие сети хорошо подходят как для задач интерполяции, так и для задач экстраполяции данных.

Радиально-базисная функция (рис. 2.4) имеет вид:

$$r(n) = e^{-n^2}. \quad (2.34)$$

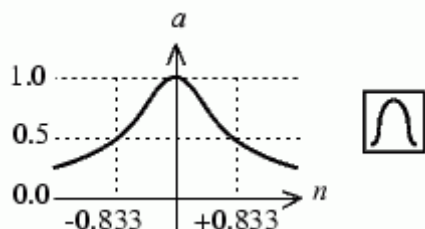


Рис. 2.4 Радиально-базисная функция

Выход нейрона с радиально-базисной передаточной функцией (рис. 2.5) определяется по формуле:

$$a = e^{-\left(\|\mathbf{w}-\mathbf{p}\| \cdot b\right)^2}, \quad (2.35)$$

где \mathbf{w} - вектор весов, \mathbf{P} - вектор входов, b - масштабный коэффициент.

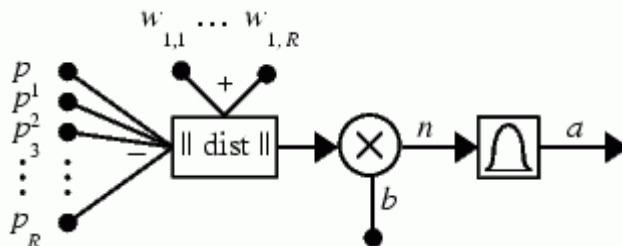


Рис. 2.5 Нейрон с радиально-базисной передаточной функцией.

При использовании аппарата искусственных нейронных сетей, одна из главных проблем – сокращение обучающей выборки, т.к. рост количество обучающих наборов ведет к резкому увеличению числа

нейронов в сети и времени обучения. Основным требованием к самой сети ставится удовлетворительная работа не только на обучающей выборке, но и на промежуточных значениях, т.е., сеть должна обладать свойством генерализации.

Обычно для целей нелинейной аппроксимации применяют искусственные нейронные сети с радиальной базисной функцией (radial basis function [74]) конфигураций, представленных на рис. 2.6 и рис. 2.7.

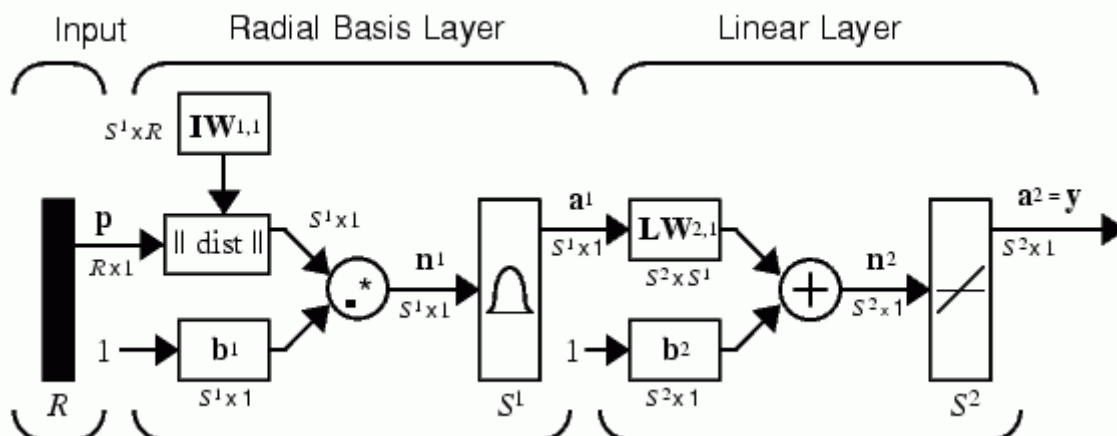


Рис. 2.6 Нейронная сеть с радиально-базисной передаточной функцией

На рис. 2.6 представлена нейронная сеть с радиально-базисной передаточной функцией (Radial Basis Neural Network – RBNN [82]). Здесь блок `dist` определяет расстояние между векторами входных параметров и весов текущего нейрона.

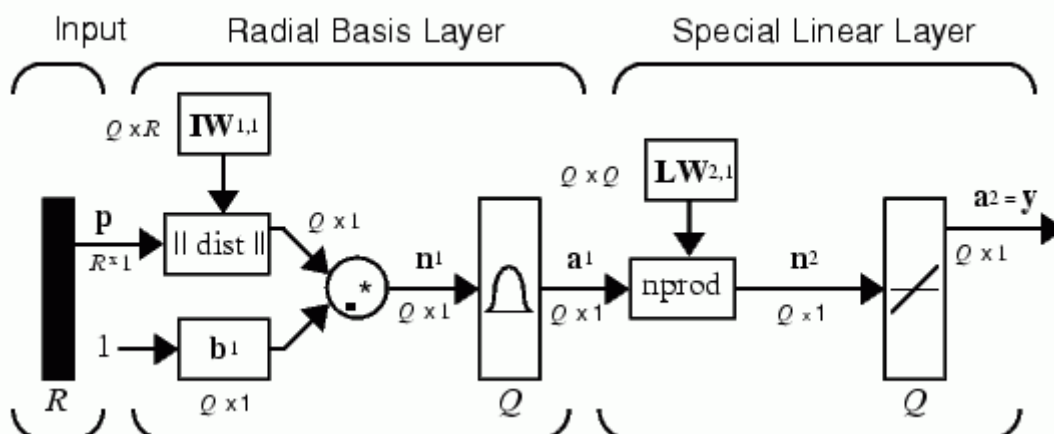


Рис. 2.7 Нейронная сеть генерализованной регрессии

Вторую сеть еще называют сетью генерализованной регрессии (Generalized Regression Neural Network – GRNN [82]). Блок `nprod` осуществляет векторное умножение вектора выхода первого слоя и вектора весов нейрона второго слоя.

При применении такого рода сетей важным фактором является правильная подборка значений параметра `b` (от `bias` - растяжение) в первом слое (рис. 2.6, рис. 2.7), который определяет «растяжение» радиально-

базисной функции по оси аргумента. Чем больше это значение, тем «глаже» будет функция на промежуточных значениях аргумента. Заметим, что в стандартных методах обучения радиально-базисных сетей [82], для всех нейронов первого слоя используется одинаковое значение b , следовательно, для наилучшего функционирования этих методов, необходимо равномерное распределение обучающей выборки по области определения функции.

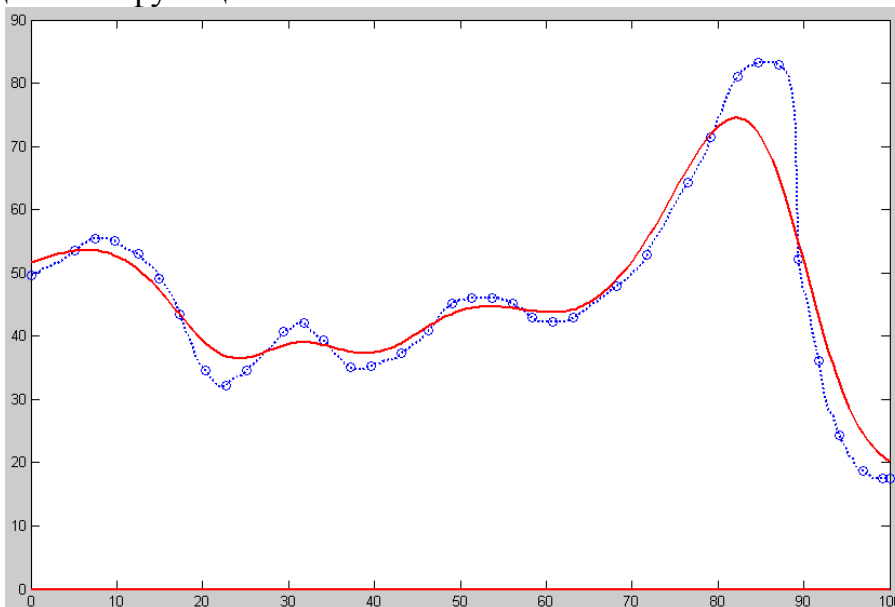


Рис. 2.8 Аппроксимация нелинейной функции при помощи сети генерализованной регрессии с радиально-базисной передаточной функцией

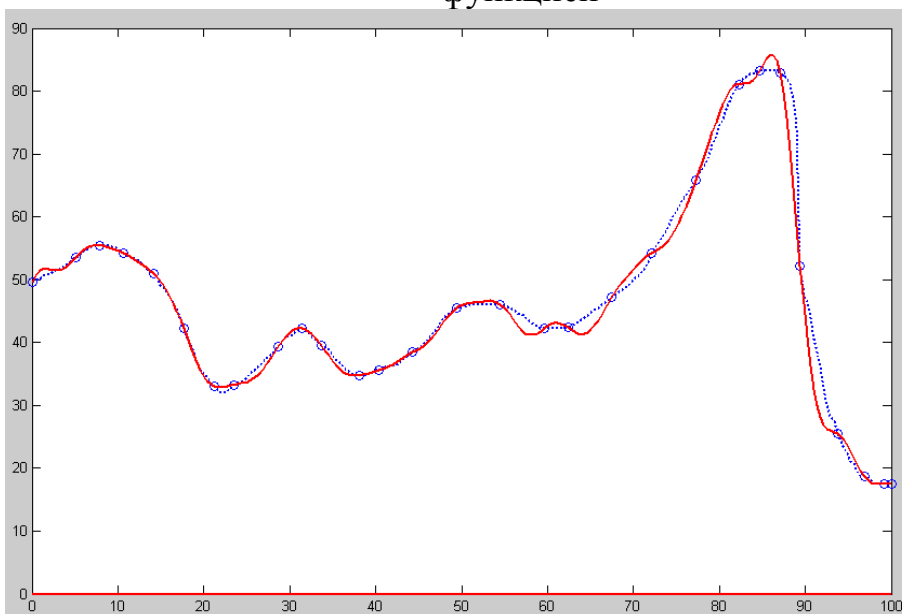


Рис. 2.9 Аппроксимация нелинейной функции при помощи радиально-базисной нейронной сети

Радиально-базисная нейронная сеть (рис. 2.9) лучше воспроизводит значения аппроксимируемой функции в точках обучающей выборки, тогда как сеть генерализованной регрессии (рис. 2.8) лучше интерполирует

функцию на интервалах между точками обучающей выборки. При наличии неравномерности распределения обучающей выборки возможны следующие стратегии повышения качества аппроксимации:

1) Использование нескольких сетей для обучения, каждая из которых будет аппроксимировать равномерные участки функции.

2) Создание собственного метода обучения сетей, учитывающего неравномерность распределения обучающей выборки.

В случае метода пространственного решения систем нелинейных уравнений, информация о найденных интервалах расположения корней \mathbf{X} уравнения при заданных параметрах системы \mathbf{P} используется для обучения нейронной сети. В качестве алгоритма обучения можно использовать ортогональный метод наименьших квадратов для обучения радиально-базисных нейронных сетей [82].

В ходе обучения нейронной сети необходимо учитывать тот факт, что увеличение обучающей выборки ведет к быстрому росту числа нейронов сети, что, в свою очередь, ведет к расходу памяти и повышенным вычислительным затратам. Поэтому целесообразно намеренно расширять интервалы расположения корней \mathbf{X} , используемые в качестве выхода нейронной сети. Такой подход увеличивает толерантность к ошибкам обучения сети и лишь в незначительной степени влияет на скорость нахождения решения:

$$\begin{aligned} \frac{|\mathbf{X}_{\max}^* - \mathbf{X}_{\min}^*|}{|\mathbf{X}_{\max} - \mathbf{X}_{\min}|} &= N, \\ \varepsilon^* &= N \cdot \varepsilon, \\ I^* &= I + \log_2 N, \end{aligned} \tag{2.36}$$

где $\mathbf{X}_{\max}^*, \mathbf{X}_{\min}^*$ - интервал расположения корней, N - коэффициент изменения длины интервала расположения корней, ε - среднеквадратичная ошибка обучения нейронной сети, I - количество итераций пространственного метода численного решения нелинейных уравнений, за которое достигается заданная точность. Звездочками обозначены значения названных параметров после изменения длины интервала расположения корней.

Обученная нейронная сеть используется для определения пространства поиска корней. Найденное пространство исследуется на предмет нахождения в нем корня системы уравнений (2.33). Если в найденном пространстве корней нет, осуществляется поиск в начальном пространстве поиска. После этого поиск корней продолжается согласно алгоритму пространственного численного решения систем нелинейных уравнений.

Предложенный метод использования информации о найденных решениях существенно снижает вычислительные затраты на поиск корней, тем самым улучшая масштабируемость пространственного алгоритма численного решения систем нелинейных уравнений.

Пространственный алгоритм численного решения систем нелинейных уравнений может быть применен к решению систем уравнений в частных производных, используя разностную аппроксимацию производных на расчетной сетке. При этом в качестве входных параметров нейронной сети будут использоваться как параметры модели, так и значения корней на соседних узлах расчетной сетки, используемых при аппроксимации производных.

2.3.8 Алгоритм нейросетевой аппроксимации

В работе для обучения нейронной сети используется алгоритм обратного распространения ошибки, показанный на рис. 2.10. Данный алгоритм определяет стратегию подбора весов многослойной сети с применением градиентных методов оптимизации, он в настоящее время считается одним из наиболее эффективных алгоритмов обучения многослойной сети. Его основу составляет целевая функция, формулируемая, как правило, в виде квадратичной суммы разностей между фактическими и ожидаемыми значениями выходных сигналов.

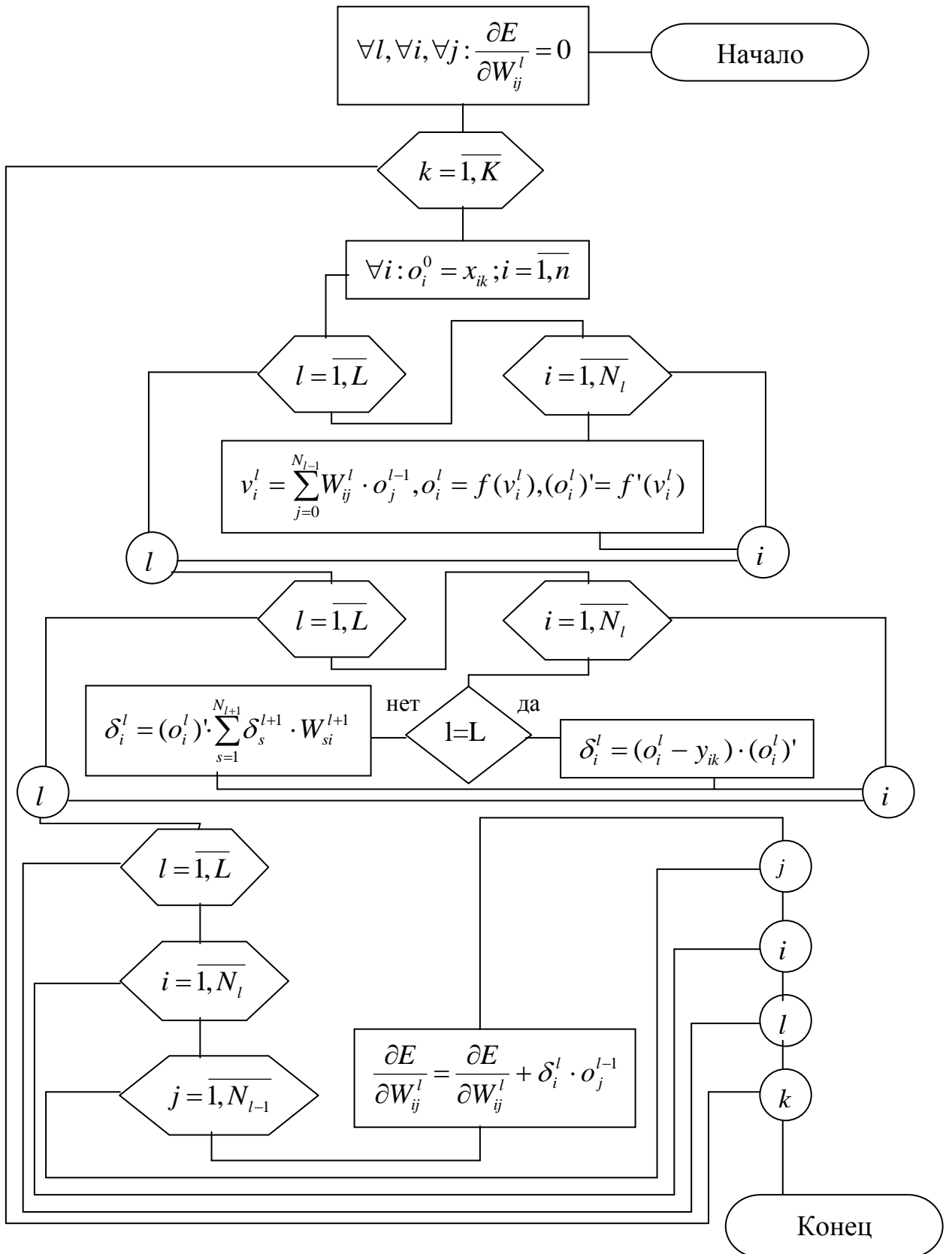


Рис. 2.10 Алгоритм метода обратного распространения для вычисления первой производной критерия обучения ИНС

В случае единичной обучающей выборки (x, d) целевая функция определяется в виде:

$$E(w) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M (y_k - d_k)^2 \quad (2.37)$$

При большем количестве обучающих выборок j ($j = \overline{1, p}$) целевая функция превращается в сумму по всем выборкам

$$E(w) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^M (y_k^{(j)} - d_k^{(j)})^2 \quad (2.38)$$

Уточнение весов может проводиться после предъявления каждой обучающей выборки (так называемый режим "онлайн") либо однократно после предъявления всех выборок, составляющих цикл обучения (режим "оффлайн"). В последующем изложении используется целевая функция вида (2.37), которая соответствует актуализации весов после предъявления каждой выборки.

Для упрощения можно считать, что цель обучения состоит в таком определении значений весов нейронов каждого слоя сети, чтобы при заданном входном векторе получить на выходе значения сигналов u_i , совпадающие с требуемой точностью с ожидаемыми значениями d_i , при $i = \overline{1, M}$.

Обучение сети с использованием алгоритма обратного распространения ошибки проводится в несколько этапов. На первом из них предъявляется обучающая выборка x и рассчитываются значения сигналов соответствующих нейронов сети. При заданном векторе x определяются вначале значения выходных сигналов v_i скрытого слоя, а затем значения u_i нейронов выходного слоя. После получения значений выходных сигналов u , становится возможным рассчитать фактическое значение целевой функции $E(w)$, заданной выражением (2.37). На втором этапе минимизируется значение этой функции. При этом уточнение вектора весов (обучение) производится по формуле

$$w(k+1) = w(k) + \Delta w, \quad (2.39)$$

где

$$\Delta w = \eta p(w), \quad (2.40)$$

η – коэффициент обучения, а $p(w)$ – направление в многомерном пространстве w .

Обучение многослойной сети с применением градиентных методов требует определения вектора градиента относительно весов всех слоев сети, что необходимо для правильного выбора направления $p(w)$. Эта задача имеет очевидное решение только для весов выходного слоя. Для других слоев создана специальная стратегия, которая в теории

искусственных нейронных сетей называется алгоритмом обратного распространения ошибки (англ.: error backpropagation), отождествляемым, как правило, с процедурой обучения сети. В соответствии с этим алгоритмом в каждом цикле обучения выделяются следующие этапы.

Целевая функция (2.37) определяется выражением

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \left[f \left(\sum_{i=0}^K w_{ki}^{(2)} v_i \right) - d_k \right]^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \left[f \left(\sum_{i=0}^K w_{ki}^{(2)} f \left(\sum_{j=0}^N w_{ij}^{(1)} x_j \right) \right) - d_k \right]^2 \quad (2.41)$$

Конкретные компоненты градиента рассчитываются дифференцированием зависимости (2.41). В первую очередь подбираются веса нейронов выходного слоя. Для выходных весов получаем:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}^{(2)}} = (y_i - d_i) \frac{df(u_i^{(2)})}{du_i^{(2)}} v_j \quad (2.42)$$

где $u_i^{(2)} = \sum_{j=0}^K w_{ij}^{(2)} v_j$. Если ввести обозначение $\delta_i^{(2)} = (y_i - d_i) \frac{df(u_i^{(2)})}{du_i^{(2)}}$, то соответствующий компонент градиента относительно весов нейронов выходного слоя можно представить в виде

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}^{(2)}} = \delta_i^{(2)} v_j \quad (2.43)$$

Компоненты градиента относительно нейронов скрытого слоя определяются по тому же принципу, однако они описываются другой, более сложной зависимостью, следующей из существования функции, заданной в виде

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}^{(1)}} = \sum_{k=1}^M (y_k - d_k) \frac{dy_k}{dv_i} \frac{dv_i}{dw_{ij}^{(1)}} \quad (2.44)$$

После конкретизации отдельных составляющих этого выражения получаем:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}^{(1)}} = \sum_{k=1}^M (y_k - d_k) \frac{df(u_k^{(2)})}{du_k^{(2)}} w_{ki}^{(2)} \frac{df(u_k^{(1)})}{du_i^{(1)}} x_j \quad (2.45)$$

Если ввести обозначение

$$\delta_i^{(1)} = \sum_{k=1}^M (y_k - d_k) \frac{df(u_k^{(2)})}{du_k^{(2)}} w_{ki}^{(2)} \frac{df(u_k^{(1)})}{du_i^{(1)}} \quad (2.46)$$

то получим выражение, определяющее компоненты градиента относительно весов нейронов скрытого слоя в виде

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}^{(1)}} = \delta_i^{(1)} x_j \quad (2.47)$$

В обоих случаях (формулы (2.43) и (2.47)) описание градиента имеет аналогичную структуру и представляется произведением двух сигналов:

первый соответствует начальному узлу данной взвешенной связи, а второй — величине погрешности, перенесенной на узел, с которым эта связь установлена. Определение вектора градиента очень важно для последующего процесса уточнения весов. В классическом алгоритме обратного распространения ошибки фактор $p(w)$, учитываемый в выражении (2.39), задает направление отрицательного градиента, поэтому

$$\Delta w = -\eta \nabla E(w) \quad (2.48)$$

Нейронная сеть обладает способностью к обучению и обобщению накопленных знаний, так будучи натренированной на ограниченном множестве данных, сеть способна обобщать полученную информацию и показывать хорошие результаты на данных, не использовавшихся в процессе обучения.

§2.4 Структурное моделирование непрерывных процессов полимеризации

2.4.1 Этапы процесса моделирования химико-технологических систем

В общем случае структурное моделирование процессов полимеризации использует общие принципы моделирования ХТС. Процесс моделирования ХТС включает ряд этапов, одним из них является этап составления структурных схем ТП.

На структурном уровне компьютерное моделирование выявляет ошибки в структурной схеме, позволяет оценить правильность технологических решений, минимизировать число компонентов, оптимизировать перечень и состав частей (блоков) системы.

Важным моментом автоматизации этапа моделирования на структурном уровне является выбор математической модели ТП, разработка программного обеспечения (ПО), позволяющих осуществлять анализ поведения ТП при выбранных структурных решениях.

При разработке моделей и ПО учитывалось требование информационной совместимости создаваемых программ, анализировалась возможность представления модели ТП в рамках установленной внутренней структуры данных интерактивной системы моделирования. Система обеспечивает формирование исходной информации и результатов моделирования в установленных объемах и формах представления.

Под верификацией подразумевается множество процедур, используемых для проверки правильности схемотехнологических решений на различных этапах моделирования.

Структурная верификация является важнейшей процедурой в создании модели ХТС. На этом этапе моделирования имеется только внешнее описание будущей модели ХТС по входу и выходу (т. е. критерии процесса моделирования), поэтому в данном случае легче всего

скорректировать модель, удалить ошибки, задать оптимальную структуру ТП, удовлетворяющую параметрам ХТС.

Проверка функционирования структурной схемы включает анализ функций, реализуемых схемой. Проверка реализуемых схемой функций выполняется путем моделирования работы схемы при некотором наборе входных данных.

На начальной стадии структурной верификации ТП проверяется на соответствие параметрам моделирования по входу и выходу. Если выходная информация не соответствует параметрам ХТС, то происходит детализация именно тех частей модели ХТС, которые ответственны за некорректную информацию на выходе. Источник ошибок локализуется, модель ХТС исправляется, и снова производится структурная верификация.

На этапе схмотехнологического моделирования решаются задачи:

- структурный синтез технологической схемы;
- анализ полученной схемы.

Под структурным синтезом понимают получение технологической схемы, оптимальным образом (по заданным критериям) удовлетворяющей параметрам моделирования.

Можно выделить следующие методы структурного синтеза ХТС:

- метод перебора вариантов из заданного набора;
- метод локальной модификации известной схемы;
- метод преобразования структурного описания схемы в технологическую схему;
- метод экспертных оценок.

Первый метод применим для несложных технологических схем. Локальная модификация известной схемы применима для типовых решений. Доминирующим направлением в решении задач структурного синтеза является применение экспертных оценок.

Обобщая основные сведения об этапах моделирования ТП, отметим следующее: первичным описанием объекта являются параметры процесса моделирования. Результатом моделирования, как правило, служит набор структурных схем и выходных параметров ТП. Оптимальные решения на каждом из этапов вырабатываются с применением интерактивных процедур и представляются в графической и текстовой форме.

Предложенная модульная структура системы структурно-молекулярного моделирования технологических процессов многоцентральной полимеризации (рис. 2.11) позволяет обеспечить многовариантность (многоальтернативность) расчетов моделей и проведения вычислительных экспериментов.



Рис. 2.11. Модульная структура системы структурно-молекулярного моделирования технологических процессов многоцентровой полимеризации

В данной структуре можно выделить три основные группы подсистем: ввод и хранение данных; структурное моделирование и численный расчет моделей; визуализация результатов структурного и численного моделирования, оптимизации.

2.4.2 Использование структурных моделей при выполнении расчета ХТС

При разработке программных средств моделирования технологических процессов необходимо ориентироваться на создание систем, не подменяющих технолога, а существенно ускоряющих и упрощающих подготовку технологических процессов, расчет режимов функционирования, формирование текстовой и графической документации. Причем, представление технологической информации на всех этапах подготовки схмотехнологических решений должно осуществляться в наглядном, привычном для специалиста-технолога, виде.

Структурно сложная модель технологической системы состоит из множества блоков, взаимодействующих между собой через функциональные связи между переменными. Структура такой системы

является иерархической. Элементы материального потока системы изменяются в процессе функционирования системы, которые определяются действием совокупности технологических факторов для каждой операции технологического процесса.

Модели ХТС составляются из отдельных блоков (отдельных условных обозначений). Реализация принципов объектно-ориентированного программирования позволяет легко набирать нужные функциональные блоки и соединять их с целью создания моделей сложной структуры и иерархии, при этом учитываются особенности выбранных технологических систем. Если имеется возможность, то модель технологической системы формируется на основе типовой.

Структуру технологического процесса можно представить в виде графа, поскольку любая структурная схема ХТС состоит из наборов элементов и связей, находящихся между собой в заданном отношении. Ориентированный граф является естественным средством для описания и анализа сложных технологических схем, требующих выполнения большого числа взаимосвязанных операций. Поэтому такие схемы можно рассматривать как некоторое множество элементов $X=\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, $|X|=n$, являющихся вершинами или узлами, и некоторое множество связей (материальных потоков), $E=\{e_1, e_2, \dots, e_m\}$, $|E|=m$, являющихся дугами.

Тогда для графа $G=(X, E)$ каждая графическая модель в технологической схеме – узел, а каждая связь – дуга графа, причем обязательно соблюдается порядок выполнения операций, т.е. отношение обязательного предшествования.

На рис. 2.12 иллюстрируется описание структуры технологической схемы в виде орграфа G , представляющего математическую модель связей.

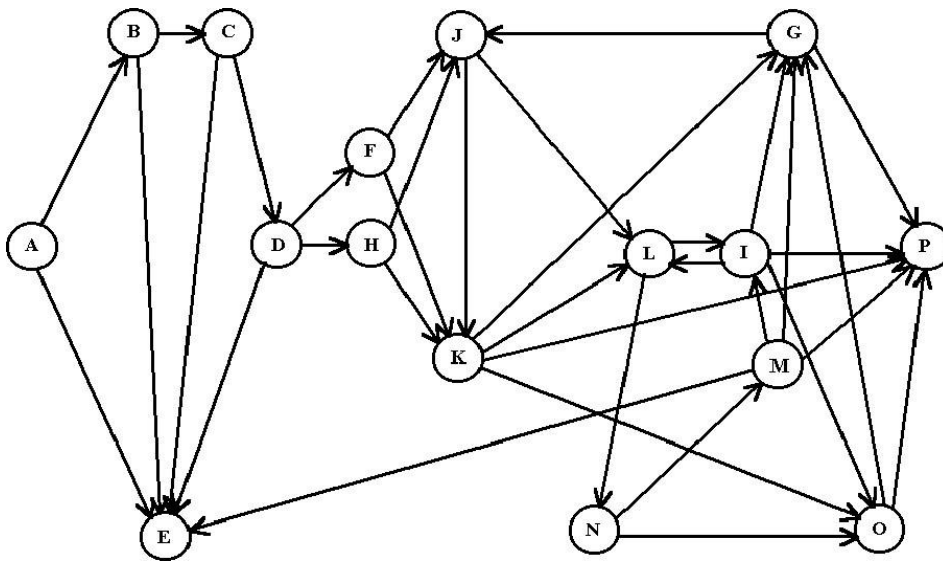


Рис. 2.12 Укрупненный граф технологической схемы

Ориентированный граф G из n вершин описывается матрицей смежности $[H]$ порядка $n \times n$ с элементами

$$h_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{если вершина } x_i \text{ не связана дугой с вершиной } x_j \\ 1, & \text{если вершина } x_i \text{ связана дугой с вершиной } x_j \end{cases}$$

Граф, приведенный на Рис. 2.12, описывается матрицей смежности:

$$[H] = \begin{pmatrix} \text{A} & \text{B} & \text{C} & \text{D} & \text{E} & \text{F} & \text{G} & \text{H} & \text{I} & \text{J} & \text{K} & \text{L} & \text{M} & \text{N} & \text{O} & \text{P} \\ \text{A} & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{B} & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{C} & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{D} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{E} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{F} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{G} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \text{H} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{I} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ \text{J} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{K} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ \text{L} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \text{M} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \text{N} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ \text{O} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \text{P} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Рис. 2.13 Матрица смежности.

Переход от технологической схемы к орграфу состоит из введения множеств X и E и построения матрицы смежности H .

Таким образом, общая структура химико-технологического процесса представляет собой сложную многомерную систему, в которой на вход поступают различные характеристики материальных потоков, а на выходе обеспечивается соответствующий набор тех же характеристик, при этом достаточно четко отслеживается взаимозависимость параметров на предшествующих и последующих операциях. Ориентированные связи позволяют вполне адекватно описывать взаимодействия между блоками в технологических системах, при этом принимаются меры, исключая обратное влияние по связи.

2.4.3 Структура диалоговой системы многокритериальной оптимизации химико-технологических процессов

Задачи, возникающие при оптимизации сложных химико-технологических систем, как правило, являются многокритериальными, поскольку работа систем обычно описывается несколькими свойствами —

локальными критериями. Сложность решения таких задач во многом связана с многокритериальностью задач структурного синтеза.

Один из подходов, ориентированных на преодоление этой сложности, основан на построении специальных диалоговых методов прямого поиска, использующих в процессе оптимизации требования лица, принимающего решения (ЛПР). В процессе поиска осуществляется самообучение на реальном материале задачи, что способствует выработке разумного компромисса в требованиях ЛПР к значениям, достигаемым по разным локальным критериям. Это объясняет потенциальную эффективность диалоговых методов принятия решений [54,57]. Процесс поиска заканчивается, когда, либо получено приемлемое решение, либо ЛПР убедится в нецелесообразности дальнейших попыток улучшить решение.

Рассматривается задача безусловной максимизации функции качества:

$$\text{найти } f_{\max} = \max_{x \in R^n} f(f_1(x), \dots, f_q(x)),$$

где функция качества $f(x)$ не задана в явном виде; $f_i(x)$ ($i = \overline{1, q}$) — локальные критерии. Оценка и сравнение значений функции качества $f(x)$ проводится экспертом на основе информации о значениях локальных критериев $f_i(x)$ ($i = \overline{1, q}$) и его представления о сравнительном качестве различных решений x .

Главная идея предлагаемого диалогового метода состоит в следующем. Для поиска максимального значения функции качества $f(x)$ на каждой итерации используется некоторая конфигурация, состоящая из множества точек (вершин), в которых вычисляются (измеряются) значения локальных критериев, и эксперт делит вершины конфигурации на две группы ("хорошие" и "плохие") в зависимости от его оценки качества решений (точек). "Хорошие" и "плохие" вершины конфигурации определяют локальное направление смещения в область лучших решений. В диалоге с ЛПР в этом направлении выбираются новые вершины и конструируется новая конфигурация. Затем описанные процедуры повторяются.

Пусть в N -м шаге в качестве конфигурации используется базовая точка x^N и комплекс S^N с k^N вершинами x_j^N , $j = \overline{1, k^N}$ ($k^N \geq n + 1$), в которых вычислены значения локальных критериев:

$$(f_1(x^N), \dots, f_q(x^N)), (f_1(x_j^N), \dots, f_q(x_j^N)), j = \overline{1, k^N}$$

Предполагается, что все вершины комплекса не лежат одновременно в подпространстве размерности, меньшей, чем размерность задачи n .

Каждая из k^N вершин комплекса S^N представляет собой некоторую пробную точку. Эксперт делит вершины на две группы: p^N "плохих" (им присваиваются номера от 1 до p^N), и $k^N - p^N$ "хороших" (номера вершин

от $p^N + 1$ до k_N). Разделение вершин на группы проводится согласно представлению ЛПР о качестве решений, описываемых значениями локальных критериев. "Плохие" и "хорошие" вершины определяют вектор $v_N(p^N, k_N)$ в направлении которого изменением параметра α ЛПР выбирает новую базовую точку x^{N+1} :

$$x^{N+1}(\alpha) = x^N + \frac{\alpha p^N}{k_N} v_N(p^N, k_N), \quad (2.49)$$

$$v_N(p^N, k_N) = \frac{1}{k_N - p^N} \sum_{j=p^N+1}^{k_N} x_j^N - \frac{1}{p^N} \sum_{j=1}^{p^N} x_j^N, \quad \alpha \in (0, \infty).$$

Далее ЛПР задает число вершин k_{N+1} нового комплекса S_{N+1} и выбирает $k_N - p^{N+1}$ лучших вершин из комплекса S_N (обычно $0 \leq k_N - p^{N+1} \leq p^N$). В окрестности базовой точки x^{N+1} строятся новые вершины x_j^{N+1} , $j = 1, \dots, k_{N+1} - p^{N+1}$ (эти вершины могут выбираться случайно или детерминированно в зависимости от особенностей решаемой задачи). В новых вершинах комплекса S_{N+1} вычисляются значения локальных критериев. Далее ЛПР вновь делит вершины на две группы и повторяются описанные действия.

Решение о прекращении поиска ЛПР принимает, если получены удовлетворяющие его результаты или если ясна невозможность улучшить достигнутые результаты.

Отметим, что в данном случае не существенно, решается ли задача минимизации или максимизации функции качества, так как в понятия "хорошие" и "плохие" вершины может вкладываться разный смысл, соответствующий решаемой задаче.

Вариант предложенного метода можно представить в виде алгоритма (рис. 2.14).

Для решения задачи оптимизации технологических систем была разработана подсистема многокритериальной оптимизации технологических процессов, в состав которой включен описанный метод оптимизации. Система имеет модульную структуру (рис. 2.15).

Система многокритериальной оптимизации химико-технологических процессов в режиме диалога с пользователем позволяет произвести выбор оптимальной структуры технологического процесса. В процессе работы доступны следующие возможности:

- настройки системы на различные химико-технологические процессы;
- корректировки параметров алгоритма в процессе работы системы, по желанию ЛПР -технолога на любом шаге;
- изменения размерности задачи на любом шаге по желанию пользователя;

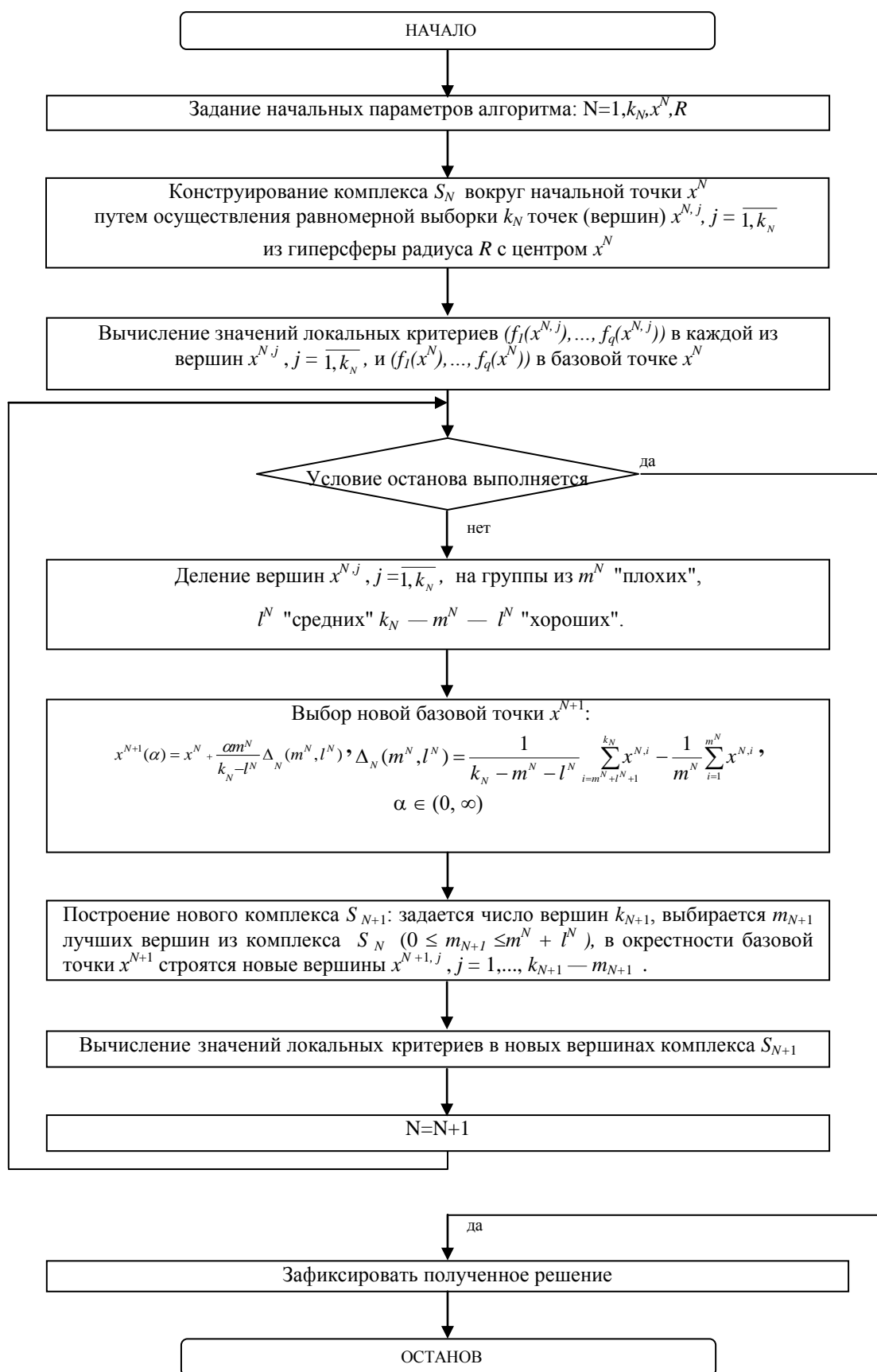


Рис. 2.14 Диалоговый алгоритм многокритериальной оптимизации ХТС.

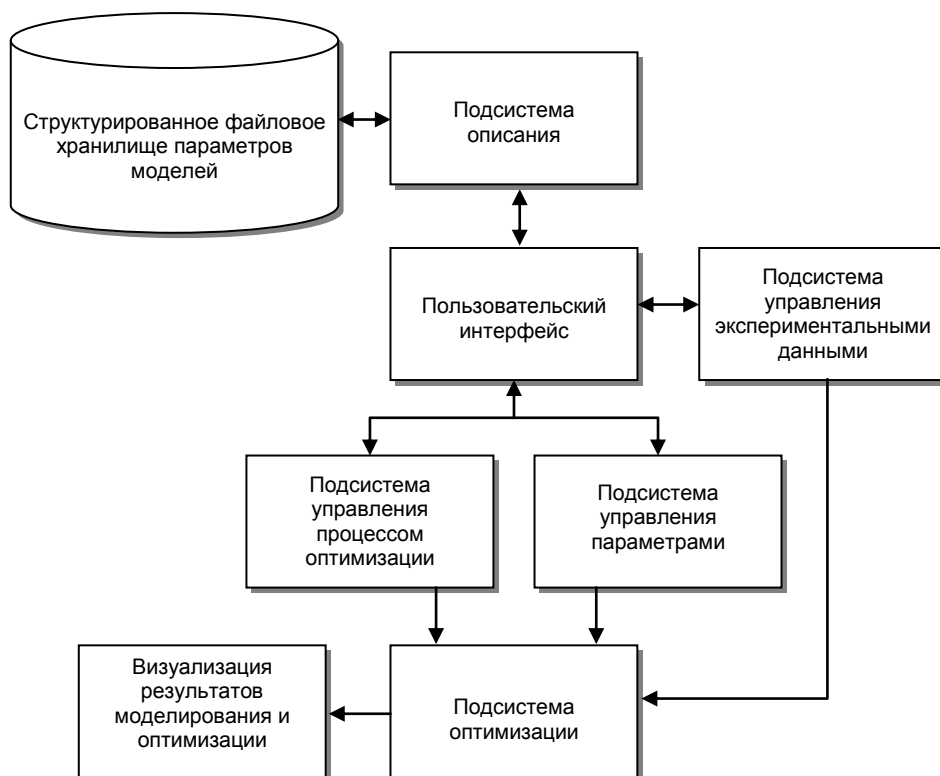


Рис. 2.15 Структурная схема диалоговой системы многокритериальной оптимизации химико-технологических процессов.

- сохранения результатов работы и настроек для разных технологических процессов, что обеспечивает возможность параллельной оптимизации нескольких процессов.

На основании опыта использования диалоговой системы многокритериальной оптимизации технологических процессов можно сделать следующие выводы:

- последовательное улучшение свойств технологической системы на каждой итерации говорит о правильном выборе направления движения алгоритма;

- улучшаются значения некоторых локальных критериев качества до 20 % при общем улучшении свойств на 10—15 % по оценкам технолога;

- такой подход к оптимизации позволяет проводить последовательное улучшение потребительских свойств технологических систем в процессе моделирования.

ГЛАВА 3 ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МНОГОЦЕНТРОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§3.1 Постановка задачи и численное решение прямой кинетической задачи полимеризации

Под прямой кинетической задачей понимается расчет изменения концентраций компонентов полимеризационной системы и молекулярных характеристик полимерного продукта на основании известных констант скоростей реакций, протекающих в системе, и кинетической схемы процесса.

Исходные данные для решения системы (2.1) представляются в виде:

$$\begin{aligned} M^{(0)} = M(0), A^{(0)} = A(0), P_1^{(0)} = Ca; \\ Q_1^{(0)} = 0, \mu_n(0) = \lambda_n(0) = 0, n = \overline{0,3}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Получить решение системы (2.1) с начальными данными (3.1) в явном виде достаточно сложно, так как уравнения нелинейны. Поэтому для решения таких систем дифференциальных уравнений используются численные методы. Найденные значения моментов подставляют в формулы для нахождения средних молекулярных масс (2.2).

Результатом решения прямой кинетической задачи являются зависимости изменения конверсии мономера и молекулярных характеристик образующегося полимера при варьировании условий проведения процесса и времени полимеризации.

Рассмотрим процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $NdCl_3 \cdot 3ТБФ-ТГА$, параметры модели приведены в таблице 3 [66].

Таблица 3 Кинетические параметры активных центров полимеризации бутадиена

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p , л/моль*мин	k_m , л/моль*мин	k_a , л/моль*мин	C_a , моль/л
$NdCl_3 \cdot 3ТБФ-ТГА$	I	32,5	0,11	0,9	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	II	76	0,062	0,5	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	III	211	0,043	0,22	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	IV	625	0,031	0,07	$1,4 \cdot 10^{-6}$

На рис. 3.1-3.4 приведены результаты решения прямой кинетической задачи для процесса полимеризации бутадиена на каталитической системе $NdCl_3 \cdot 3ТБФ-ТГА$.

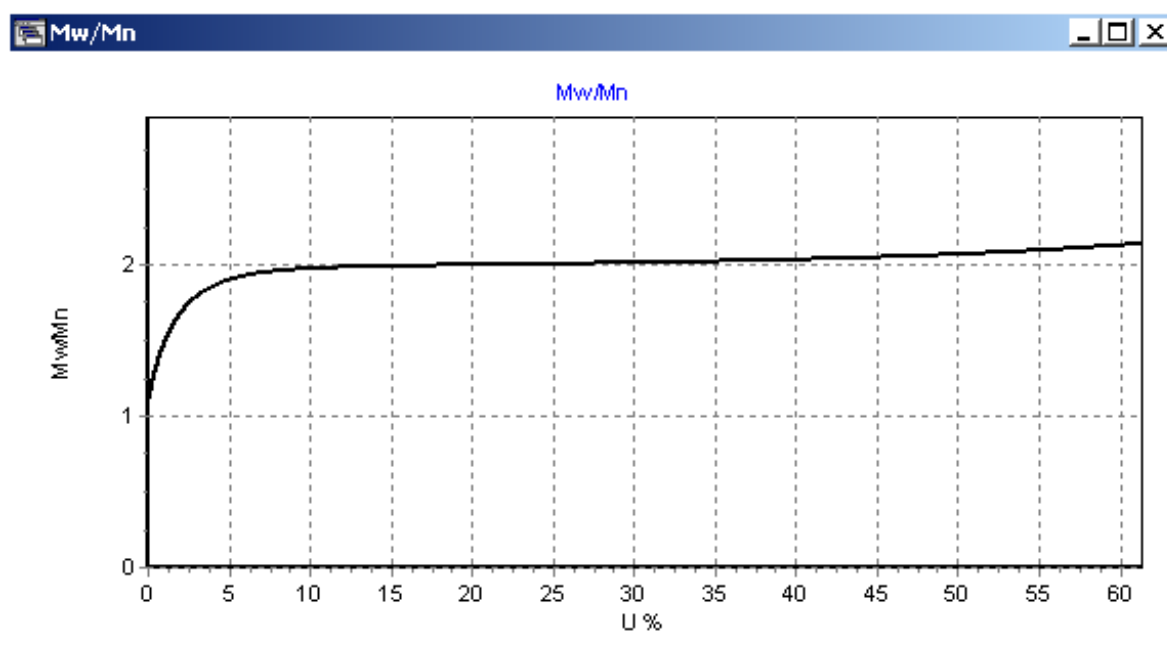


Рис. 3.1 Изменение полидисперсности полимера в ходе полимеризации бутадиена

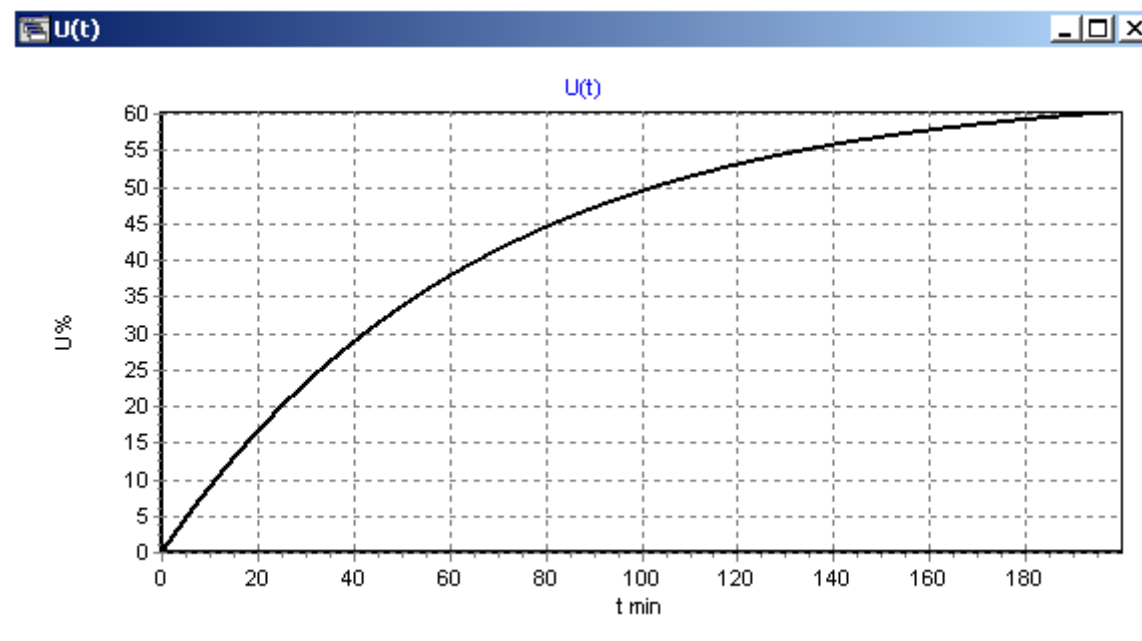


Рис. 3.2 Зависимость конверсии мономера U от времени полимеризации

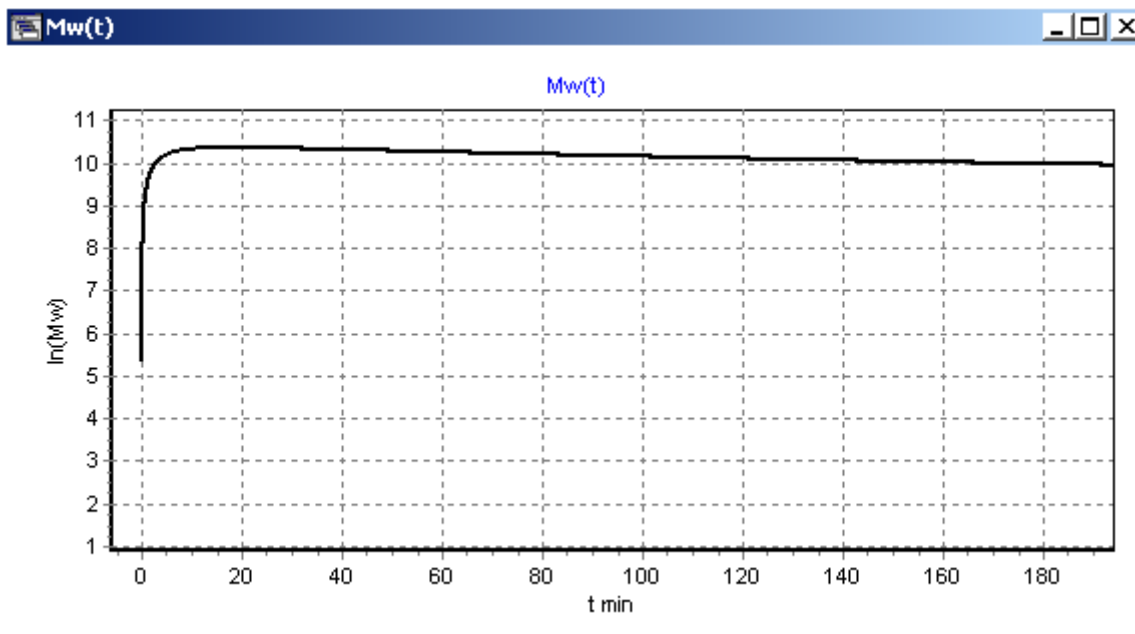


Рис. 3.3 Зависимость среднемассовой молекулярной массы M_w от времени полимеризации

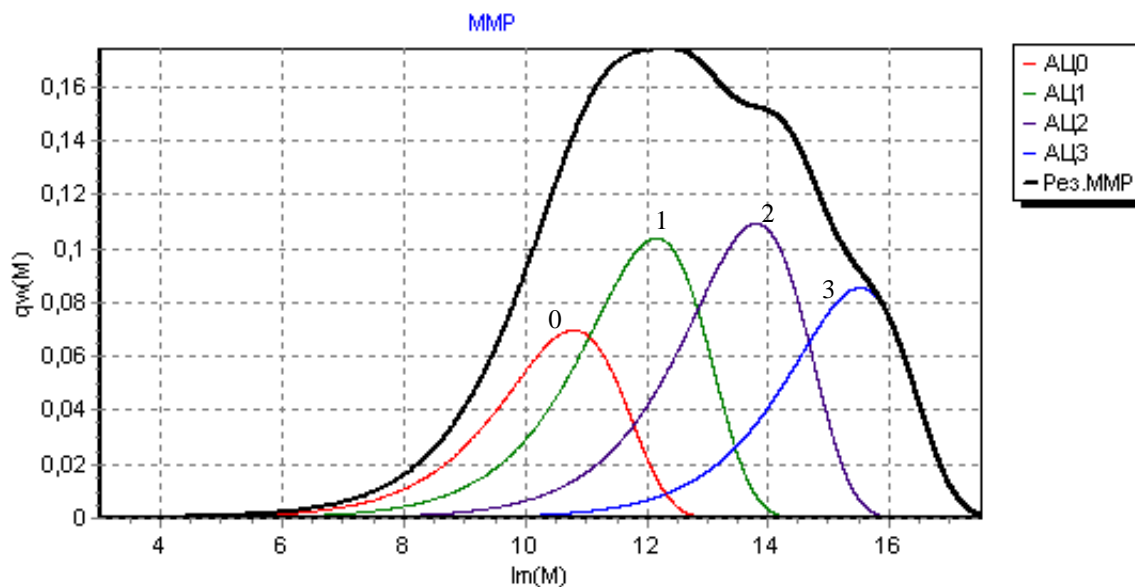


Рис. 3.4 ММР полибутадиена полученного на каталитической системе $NdCl_3 \cdot 3ТБФ-ТГА$

§3.2 Прямая задача моделирования непрерывных процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах

3.2.1 Постановка и численное решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации в динамике

При решении прямой задачи непрерывного процесса полимеризации, необходимо построить ММР на выходе каскадов реакторов.

Непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$, параметры каталитической системы приведены в таблице 4. Структура каскада реакторов приведена на рис. 3.5. Результирующая ММР полибутадиена приведена на рис. 3.7; среднемассовая молекулярная масса $M_w(t)$ и конверсия $U(t)$ приведены на рис. 3.6.

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta=20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $1,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

Таблица 4. Кинетические параметры активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p , л/моль*мин	k_m , л/моль*мин	k_a , л/моль*мин	C_a , моль/л
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$	I	2,9	0,043	0,66	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	II	15,3	0,030	0,64	$6,8 \cdot 10^{-6}$
	III	107,4	0,021	0,69	$1 \cdot 10^{-6}$
	IV	992	0,053	0,195	$2,9 \cdot 10^{-7}$

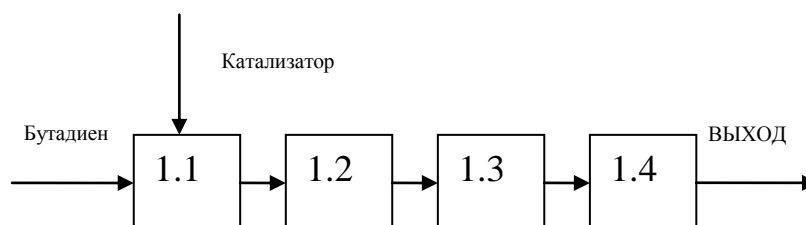


Рис. 3.5 Структура каскада реакторов

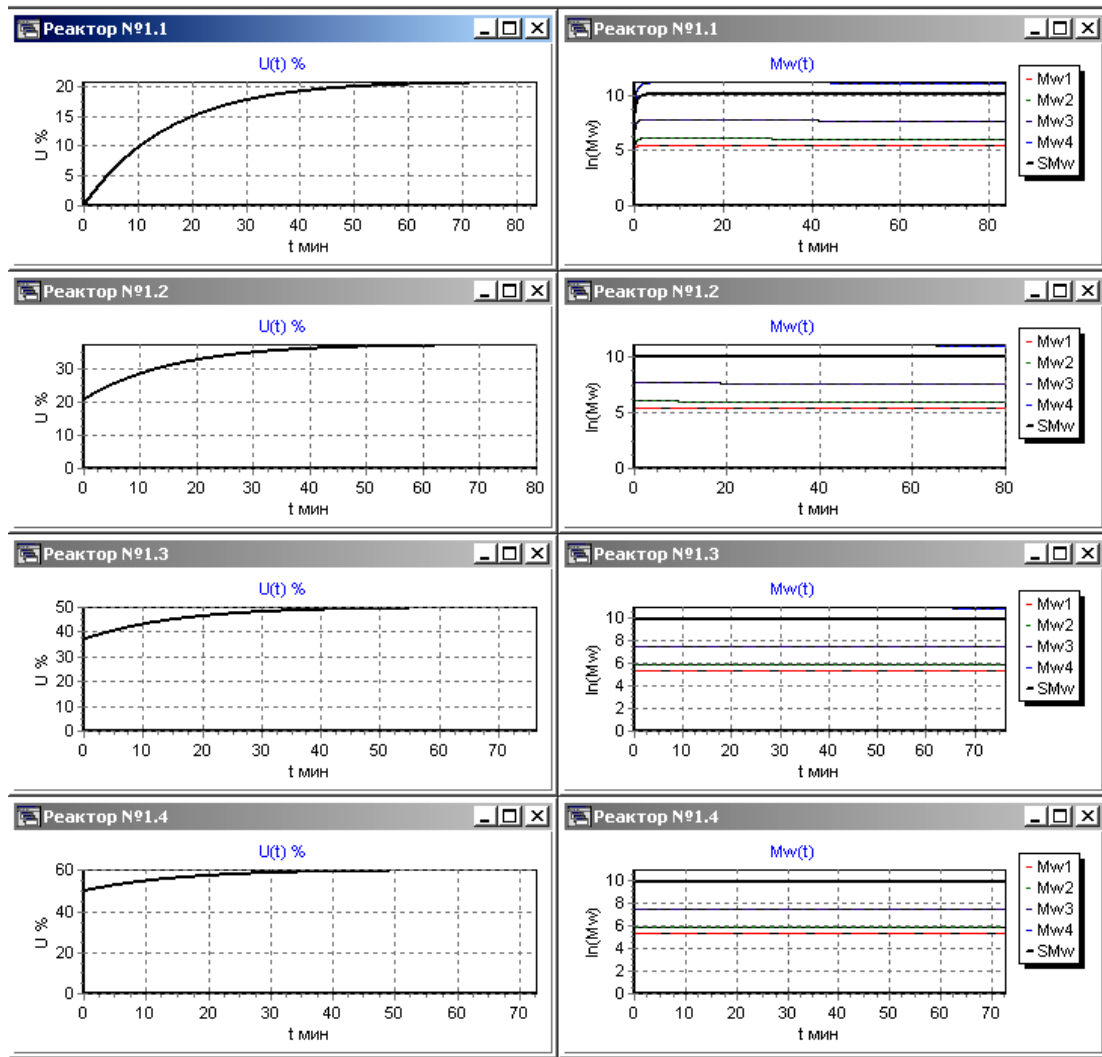
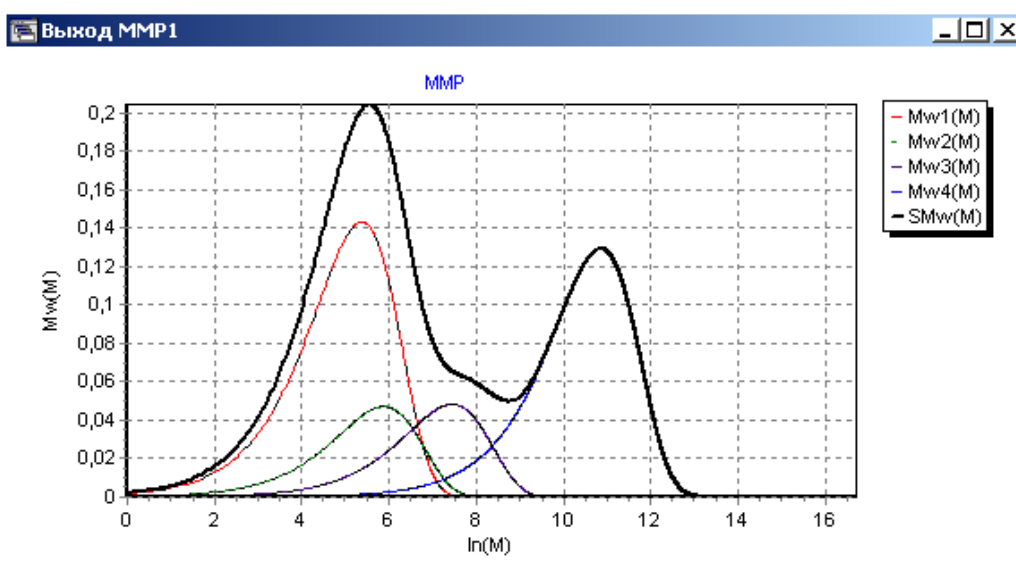
Рис. 3.6 $M_w(t)$ и $U(t)$ для каждого реактора.

Рис. 3.7 ММР на выходе каскада реакторов.

Непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТГА}$, параметры каталитической системы приведены в таблице 5. Структура каскада реакторов приведена на рис. 3.8. Результирующая ММР полибутадиена приведена на рис. 3.10, восстановление ММР проведено через уравнения моментов с использованием распределения Флори [66,69]; среднемассовая молекулярная масса $M_w(t)$ и конверсия $U(t)$ приведены на рис. 3.9.

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta=20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $9,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

Таблица 5. Кинетические параметры активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТГА}$

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p , л/моль*мин	k_m , л/моль*мин	k_a , л/моль*мин	C_a , моль/л
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТГА}$	I	32,5	0,11	0,9	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	II	76	0,062	0,5	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	III	211	0,043	0,22	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	IV	625	0,031	0,07	$1,4 \cdot 10^{-6}$

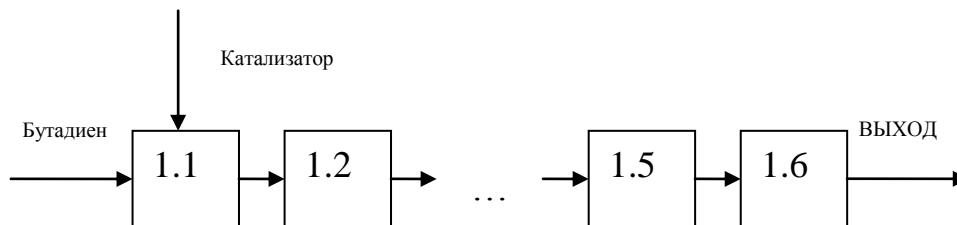


Рис. 3.8 Структура каскада реакторов

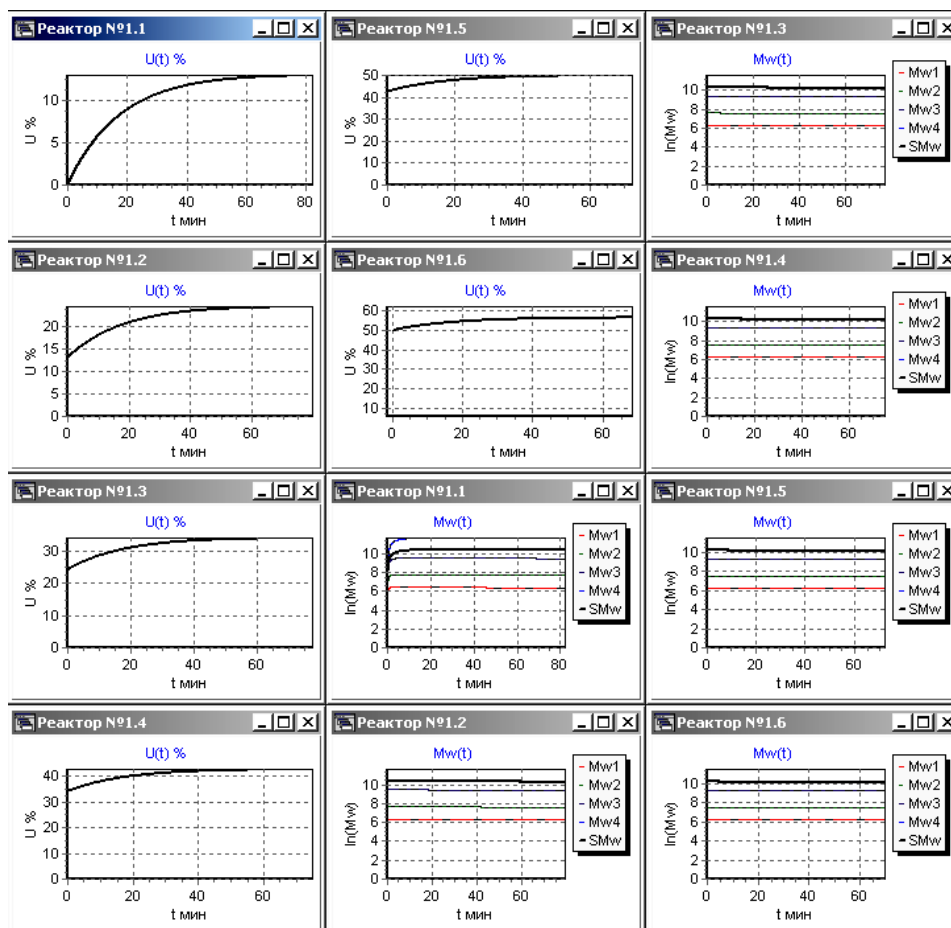
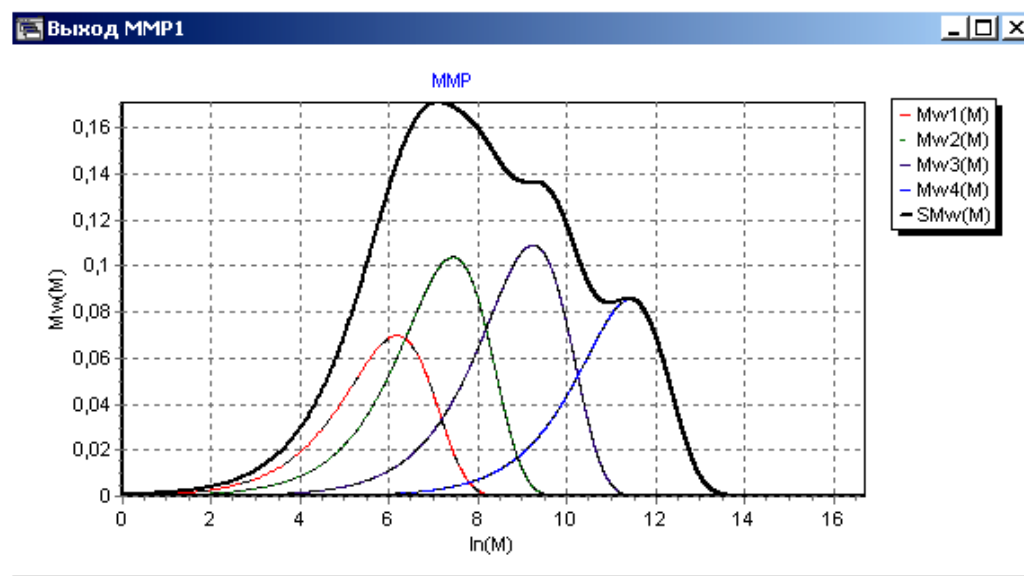
Рис. 3.9 $Mw(t)$ и $U(t)$ для каждого реактора

Рис. 3.10 ММР на выходе каскада реакторов.

3.2.2 Решение прямой задачи непрерывного процесса многоцентрковой полимеризации (реактор идеального вытеснения)

Упрощенная математическая модель в частных производных для одного вида активных центров имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} + v \frac{\partial M}{\partial l} &= -M(P_1 + \mu_0)(k_p + k_m), \\ \frac{\partial A}{\partial t} + v \frac{\partial A}{\partial l} &= -A(P_1 + \mu_0)k_a, \\ \frac{\partial P_1}{\partial t} + v \frac{\partial P_1}{\partial l} &= -k_p M P_1 + (k_m M + k_a A)\mu_0, \\ \frac{\partial \mu_0}{\partial t} + v \frac{\partial \mu_0}{\partial l} &= k_p M P_1 - (k_m M + k_a A)\mu_0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

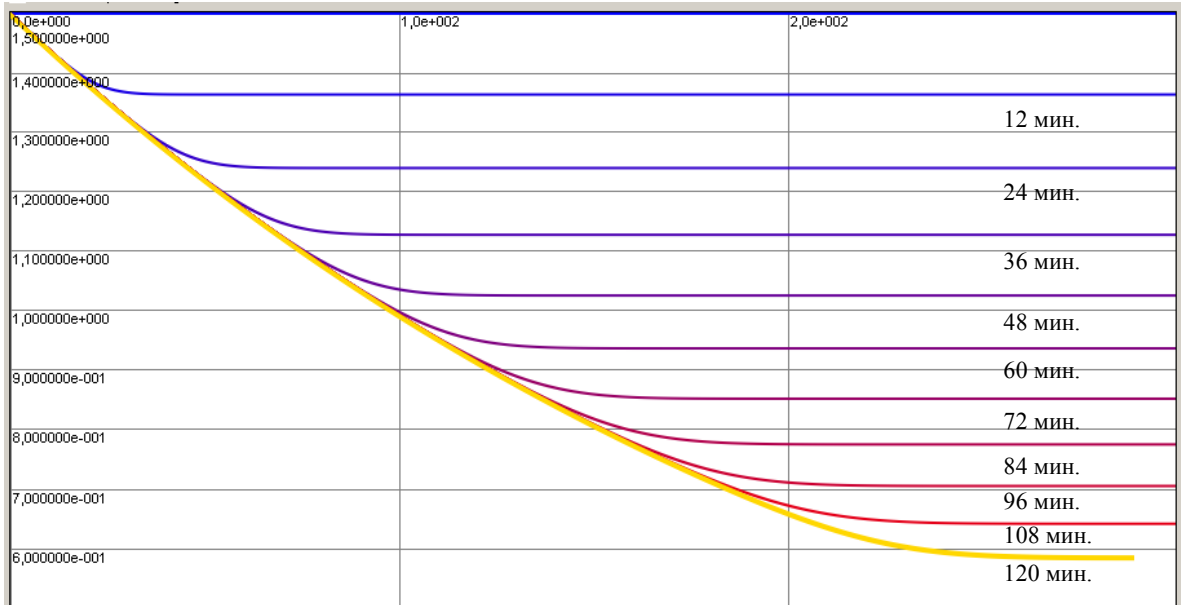


Рис. 3.11 Изменение концентрации мономера по длине реактора и по временным слоям

Эквивалентная длина реактора для конверсии 60% равняется 279 метров.

3.2.3 Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации в статике

Рассмотрим непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТИБА}$, параметры каталитической системы приведены в таблице 6. Структура батареи каскадов реакторов приведена на рис. 3.12. Результирующая ММР полибутадиена приведена на рис. 3.13.

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta=20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $9,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
- концентрация катализатора на входе реактора 2.1 равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

Таблица 6. Кинетические параметры активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТИБА}$

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p , л/моль*мин	k_m , л/моль*мин	k_a , л/моль*мин	C_a , моль/л
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТИБА}$	I	10,2	0,047	0,53	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	II	49,5	0,049	0,48	$7,8 \cdot 10^{-5}$
	III	277	0,055	0,31	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	IV	1419	0,051	0,07	$2 \cdot 10^{-6}$

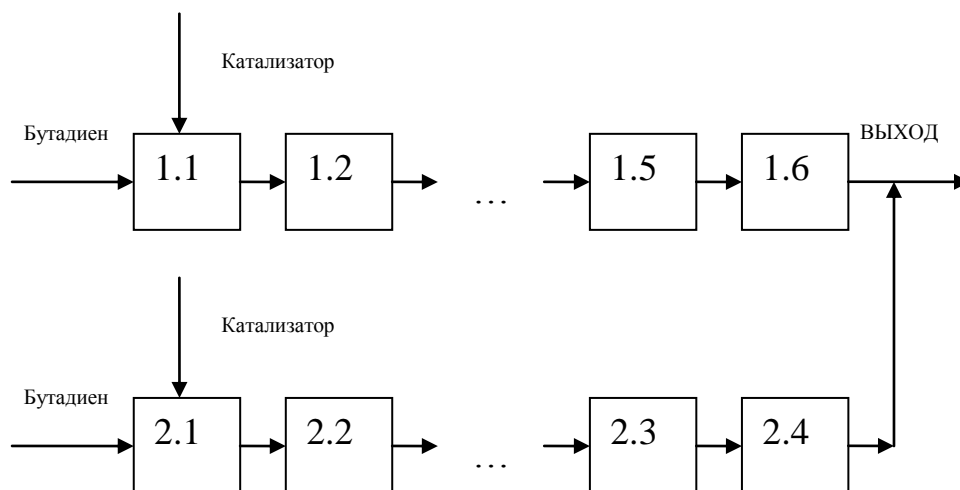


Рис. 3.12 Структура батареи каскадов реакторов

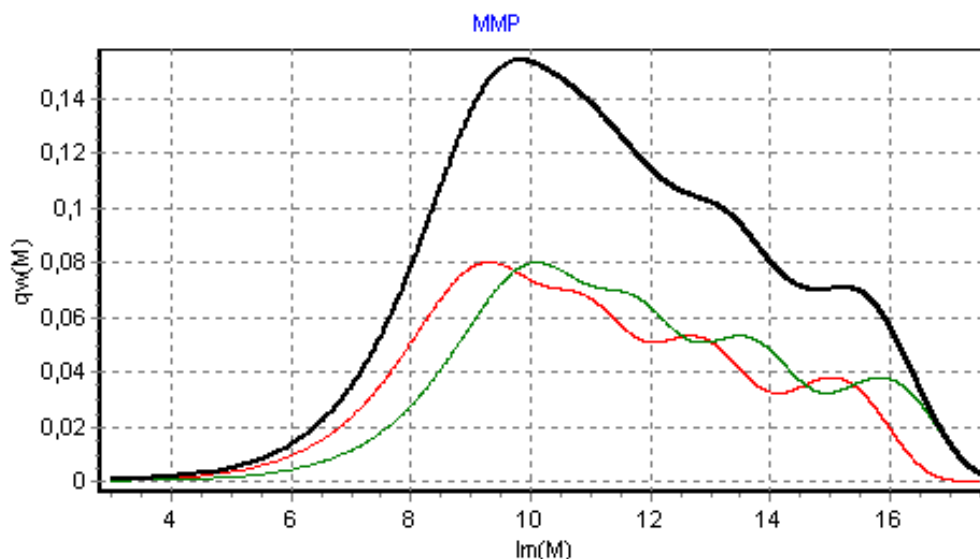


Рис. 3.13 MMP на выходе батареи каскадов реакторов

Непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТГА}$, параметры каталитической системы приведены в таблице 7. Структура батареи каскадов реакторов приведена на рис. 3.14., в первом каскаде имеется рецикл. Результирующая MMP полибутадиена приведена на рис. 3.15.

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta=20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
- концентрация катализатора на входе реактора 2.1 равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

Таблица 7. Кинетические параметры активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТГА}$

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p , л/моль*мин	k_m , л/моль*мин	k_a , л/моль*мин	C_a , моль/л
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ-ТГА}$	I	32,5	0,11	0,9	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	II	76	0,062	0,5	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	III	211	0,043	0,22	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	IV	625	0,031	0,07	$1,4 \cdot 10^{-6}$

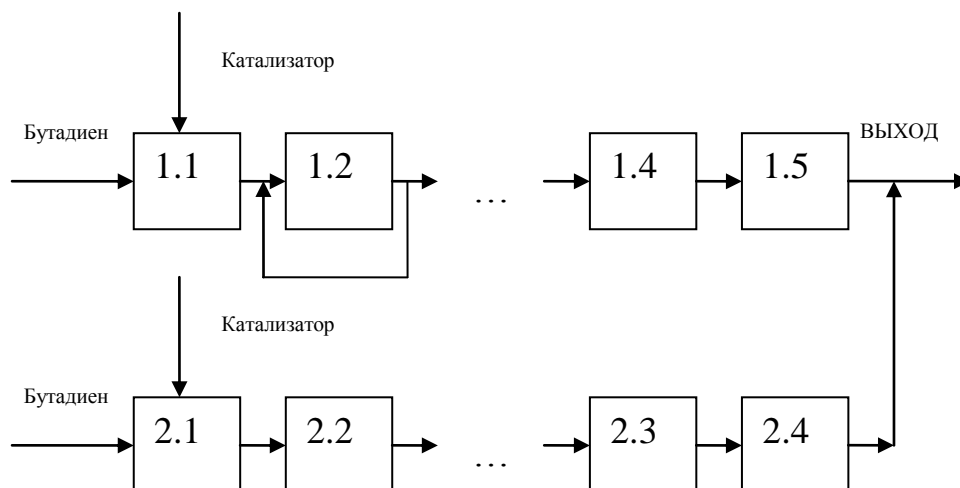


Рис. 3.14 Структура батареи каскадов реакторов

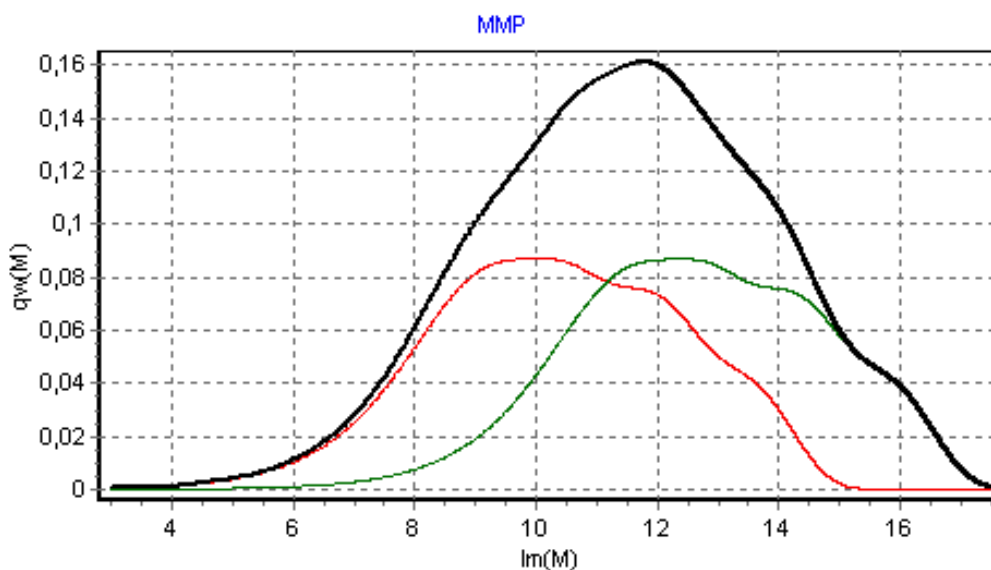


Рис. 3.15 MMP на выходе батареи каскадов реакторов

Непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$, параметры каталитической системы приведены в таблице 8. Структура батареи каскадов реакторов приведена на рис. 3.16. Результирующая MMP полибутадиена приведена на рис. 3.17.

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta = 20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $1,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

- концентрация катализатора на входе реактора 2.1 равна $1,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

- концентрация катализатора на входе реактора 3.1 равна $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 8. Кинетические параметры активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p , л/моль*мин	k_m , л/моль*мин	k_a , л/моль*мин	C_a , моль/л
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$	I	2,9	0,043	0,66	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	II	15,3	0,030	0,64	$6,8 \cdot 10^{-6}$
	III	107,4	0,021	0,69	$1 \cdot 10^{-6}$
	IV	992	0,053	0,195	$2,9 \cdot 10^{-7}$

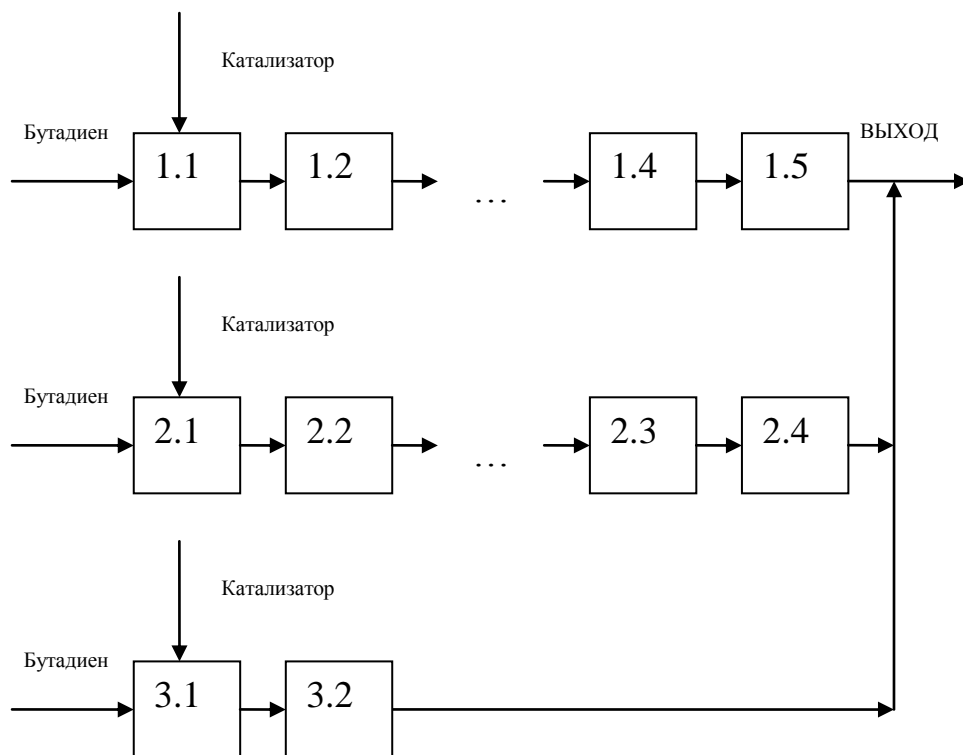


Рис. 3.16 Структура батареи каскадов реакторов

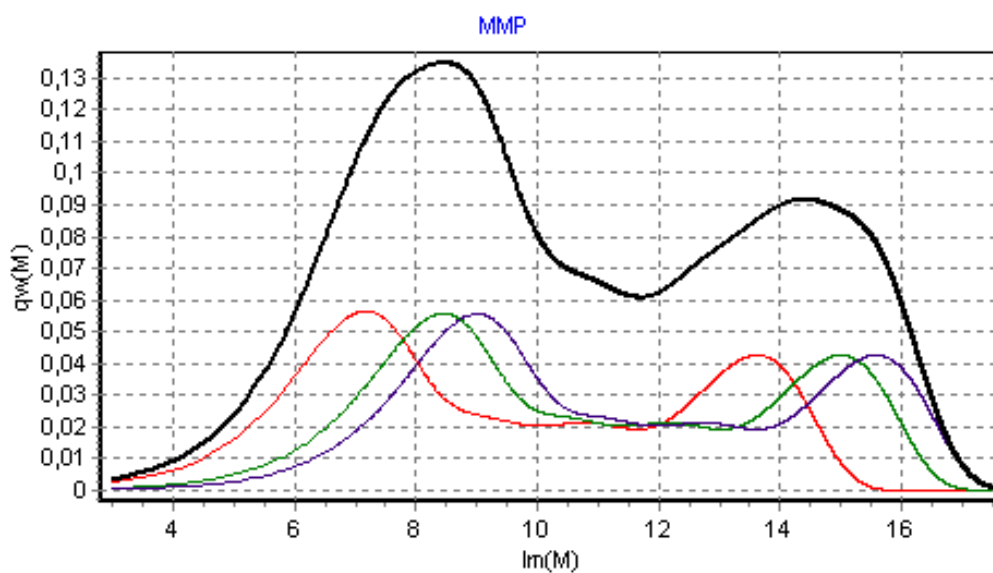


Рис. 3.17 MMP На выходе батареи каскадов реакторов

3.2.4 Эквивалентность многоцентрового непрерывного процесса полимеризации в реакторе идеального вытеснения и каскаде реакторов идеального перемешивания

Соответствие времени пребывания и количества реакторов в каскаде длине реактора вытеснения.

Рассмотрим непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$. На рисунках 3.18 - 3.21 приведены номограммы соответствия основных параметров полимера в зависимости от длины реактора вытеснения (L) и времени пребывания (N - количества реакторов перемешивания в каскаде). Максимальная конверсия мономера составляет 60%.

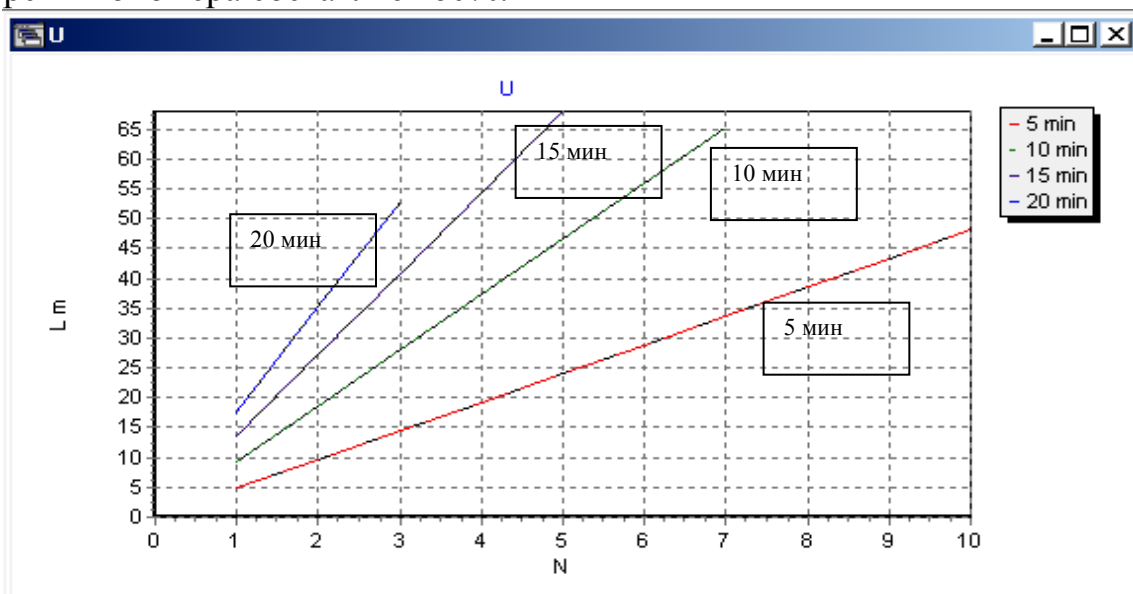


Рис. 3.18 Номограмма для конверсии U %

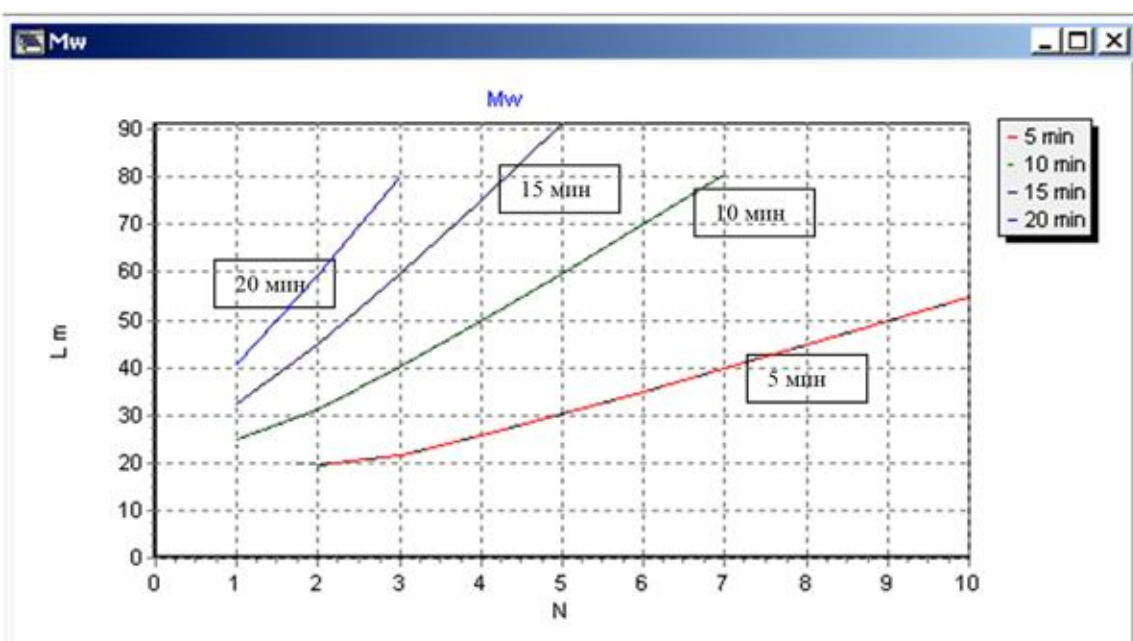


Рис. 3.19 Номограмма для среднемассовой молекулярной массы M_w

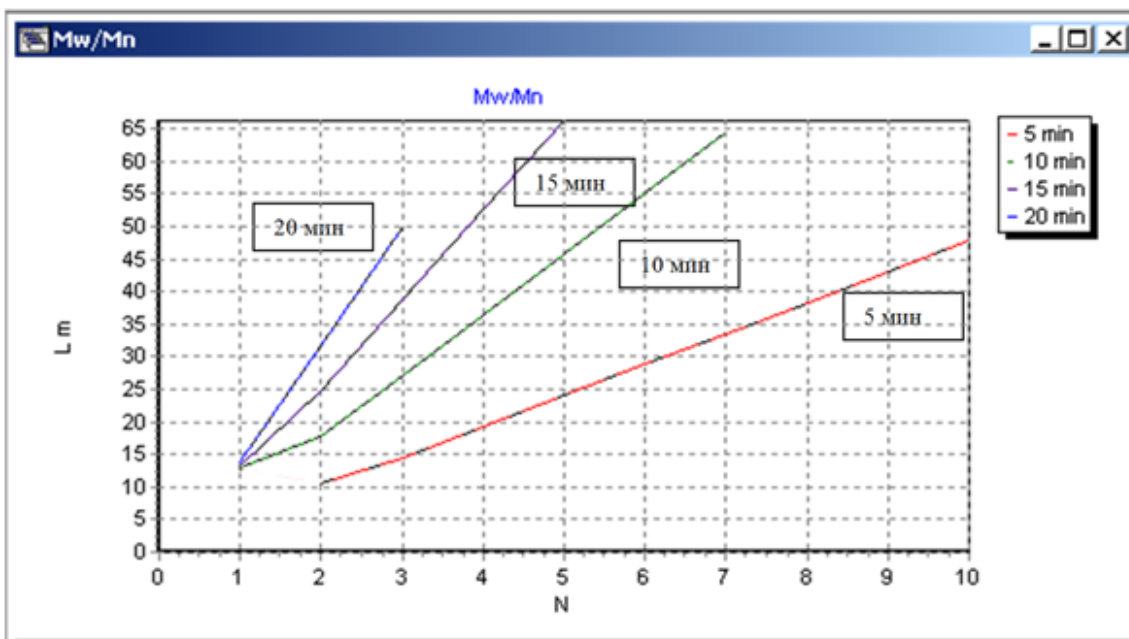


Рис. 3.20 Номограмма для среднечисленной молекулярной массы M_n

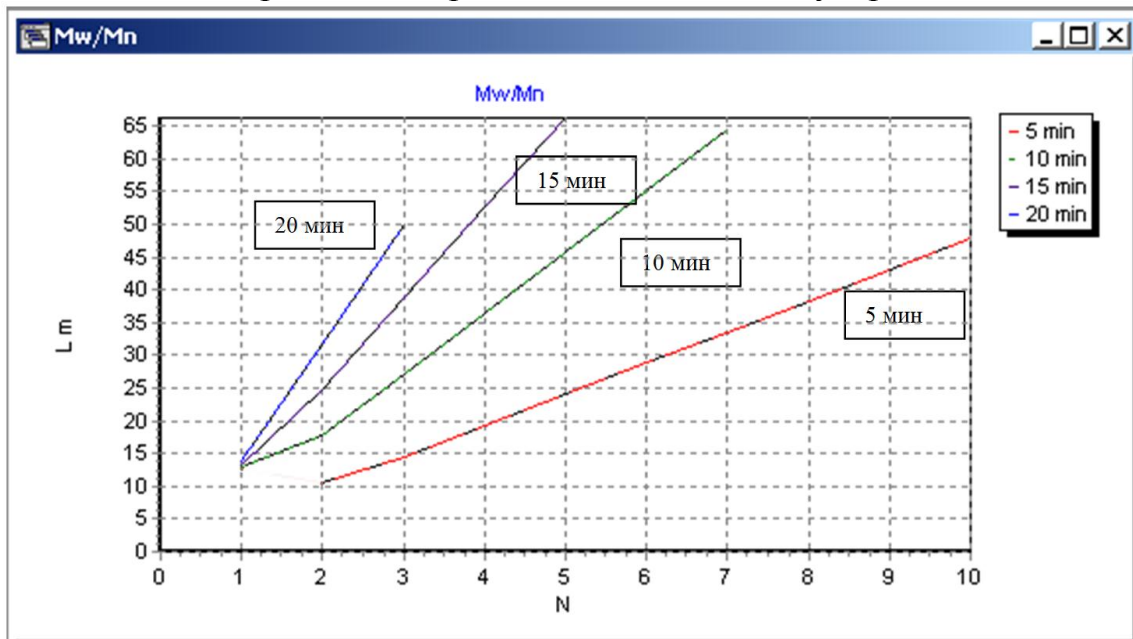
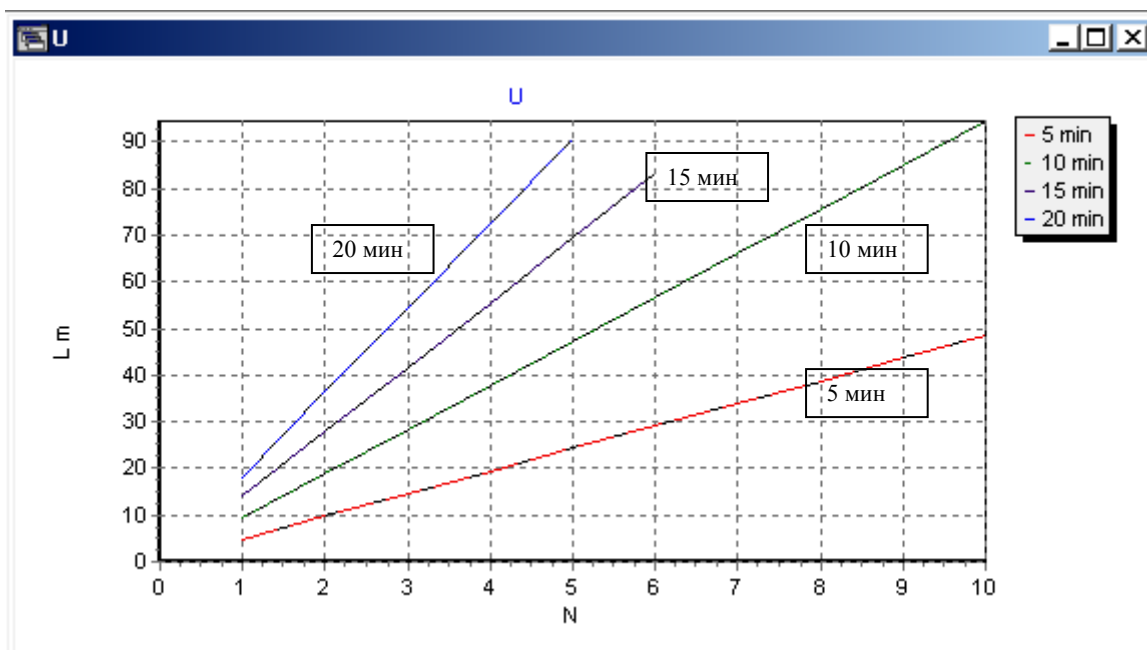
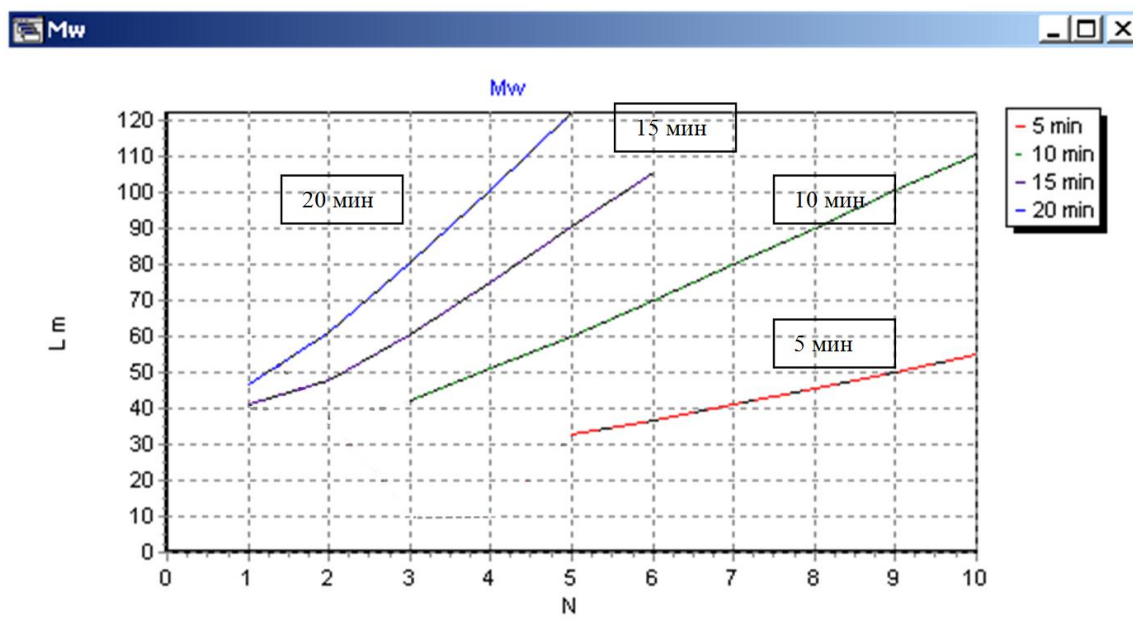


Рис. 3.21 Номограмма для полидисперсности M_w/M_n

Аналогичным образом на рисунках 3.22 - 3.25 рассмотрен непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $NdCl_3 \cdot 3TBF \cdot TGA$.

Рис. 3.22 Номограмма для конверсии U %Рис. 3.23 Номограмма для среднemasовой молекулярной массы M_w

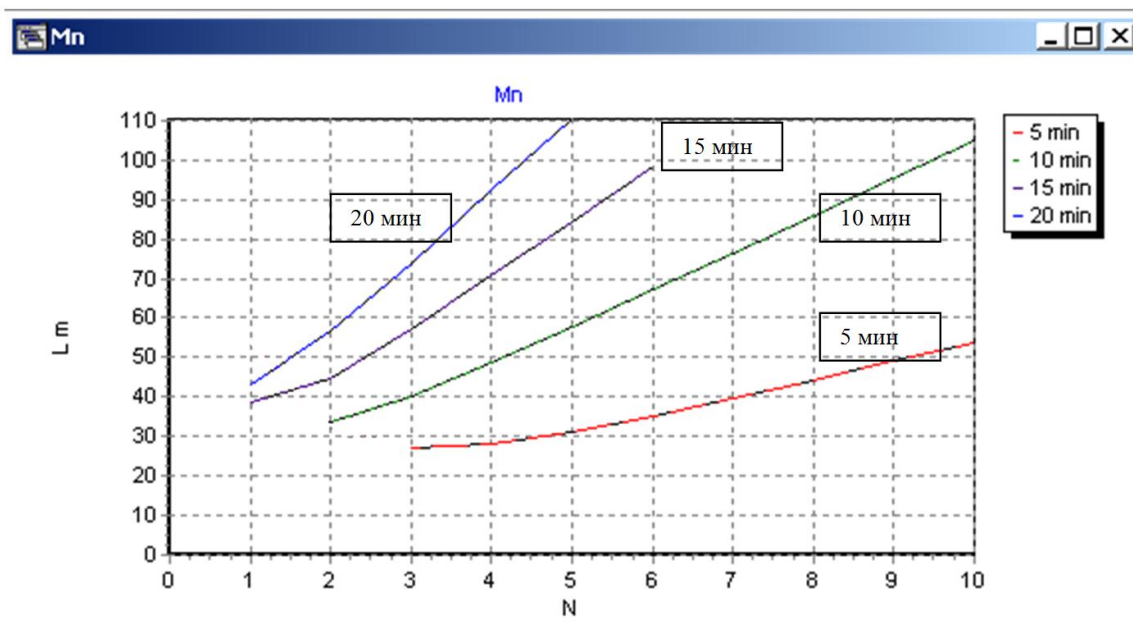


Рис. 3.24 Номограмма для среднечисленной молекулярной массы M_n

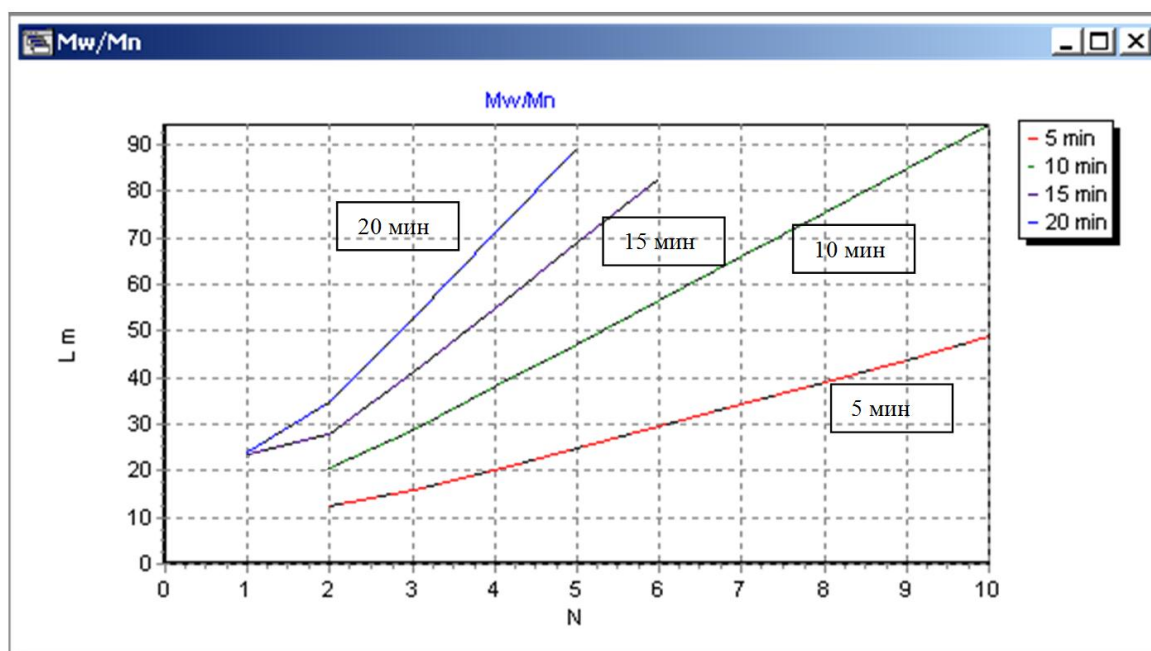


Рис. 3.25 Номограмма для полидисперсности M_w/M_n

Вариант номограммы соответствия каскадов реакторов перемешивания реактору вытеснения при конверсии мономера на выходе равной 60 % представлен на рисунке 3.26.

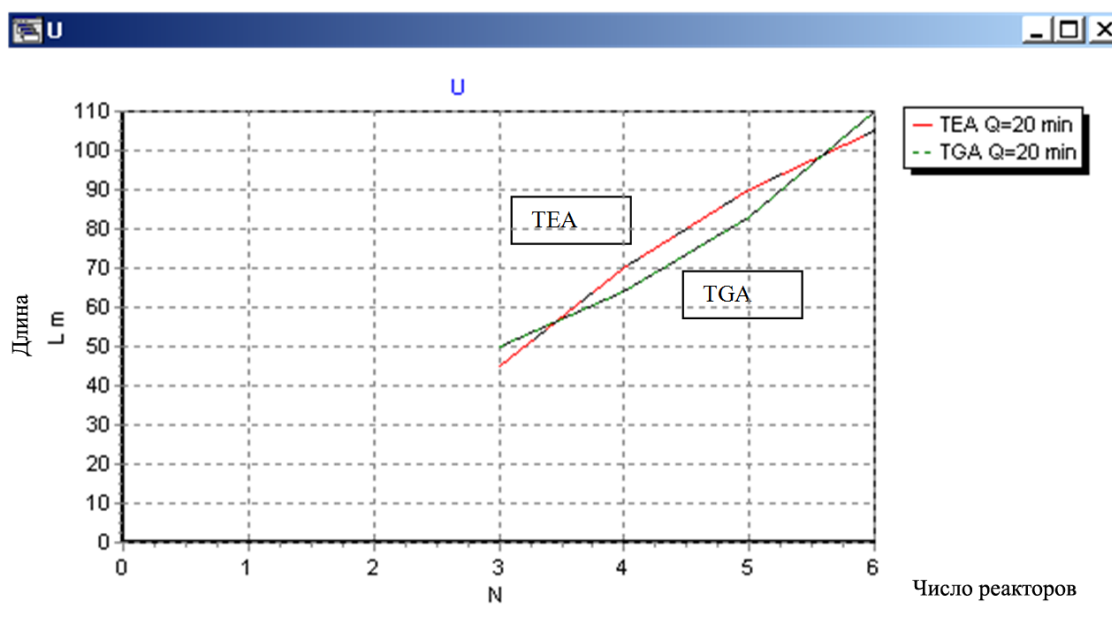


Рис. 3.26 Номограмма соответствия для конверсии $U=60\%$

§3.3 Обратная задача моделирования непрерывных процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах

3.3.1 Постановка задачи и численное решение обратной задачи полимеризации с точки зрения структуры каскадов реакторов

Задачей идентификации непрерывного процесса является определение параметров и структуры каскадов реакторов, для получения заданной ММР на выходе. Допустим, что вектор параметров модели для каждого реактора известен и соответствует в первом приближении параметрам модели периодического действия.

Основные положения при решении обратной задачи:

- параметры модели для каждого реактора определены;
- все реакторы идентичны;
- результирующая ММР является суперпозицией выходов всех параллельных реакторов.

Рассмотрим непрерывный процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{ТЭА}$. ММР полибутадиена на данной каталитической системе характеризуется несколькими максимумами. На рис. 3.27 приведено ММР на выходе каскада из шести реакторов, время пребывания в каждом реакторе равно 20 минутам, а

концентрация катализатора равна $1,181 \times 10^{-4}$ моль/л. Структура каскада приведена на рис. 3.28.

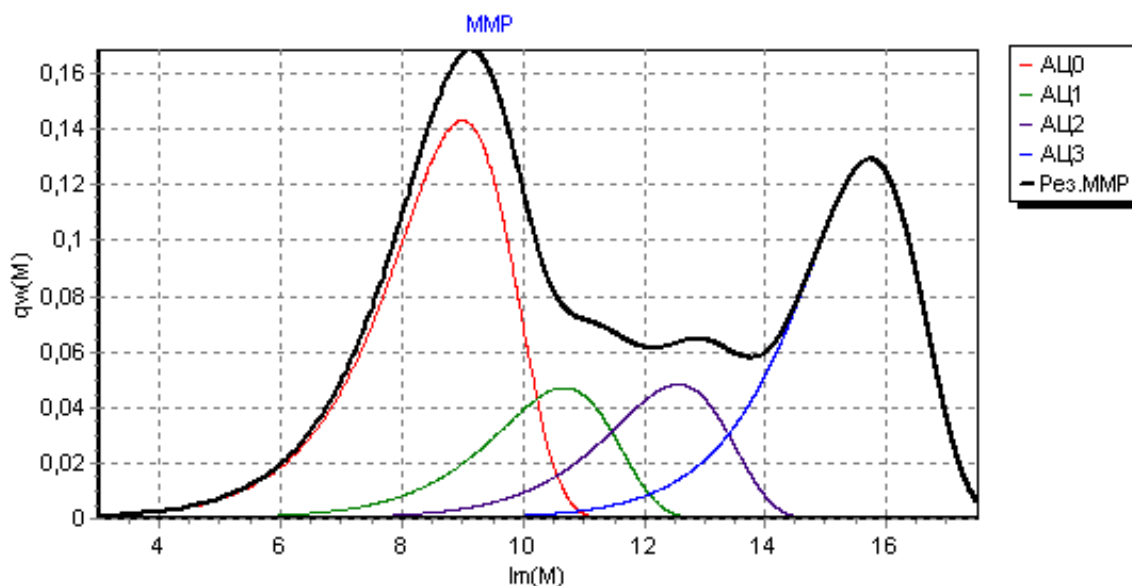


Рис. 3.27 ММР На выходе каскада реакторов

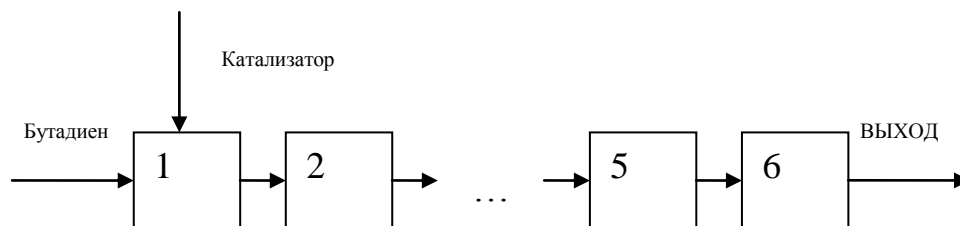


Рис. 3.28 Структура каскада реакторов

Для решения задачи изменения параметров ММР представленной на рис. 3.27 изменяя структуру каскада реакторов, зададимся некоторыми условиями и ограничениями:

- число реакторов в каскаде батареи изменяется от 1 до 10;
- число параллельных каскадов не более 4;
- конверсия бутадиена на выходе каждого каскада равна 60%;
- процесс протекает при постоянной температуре;
- концентрация катализатора может изменяться не более чем в 2 раза от заданной в примере.

На рис. 3.29 представлена область возможных изменений вида ММР полибутадиена на каталитических системах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{ТЕА}$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{ТГА}$ ограниченное условиями приведенными выше.

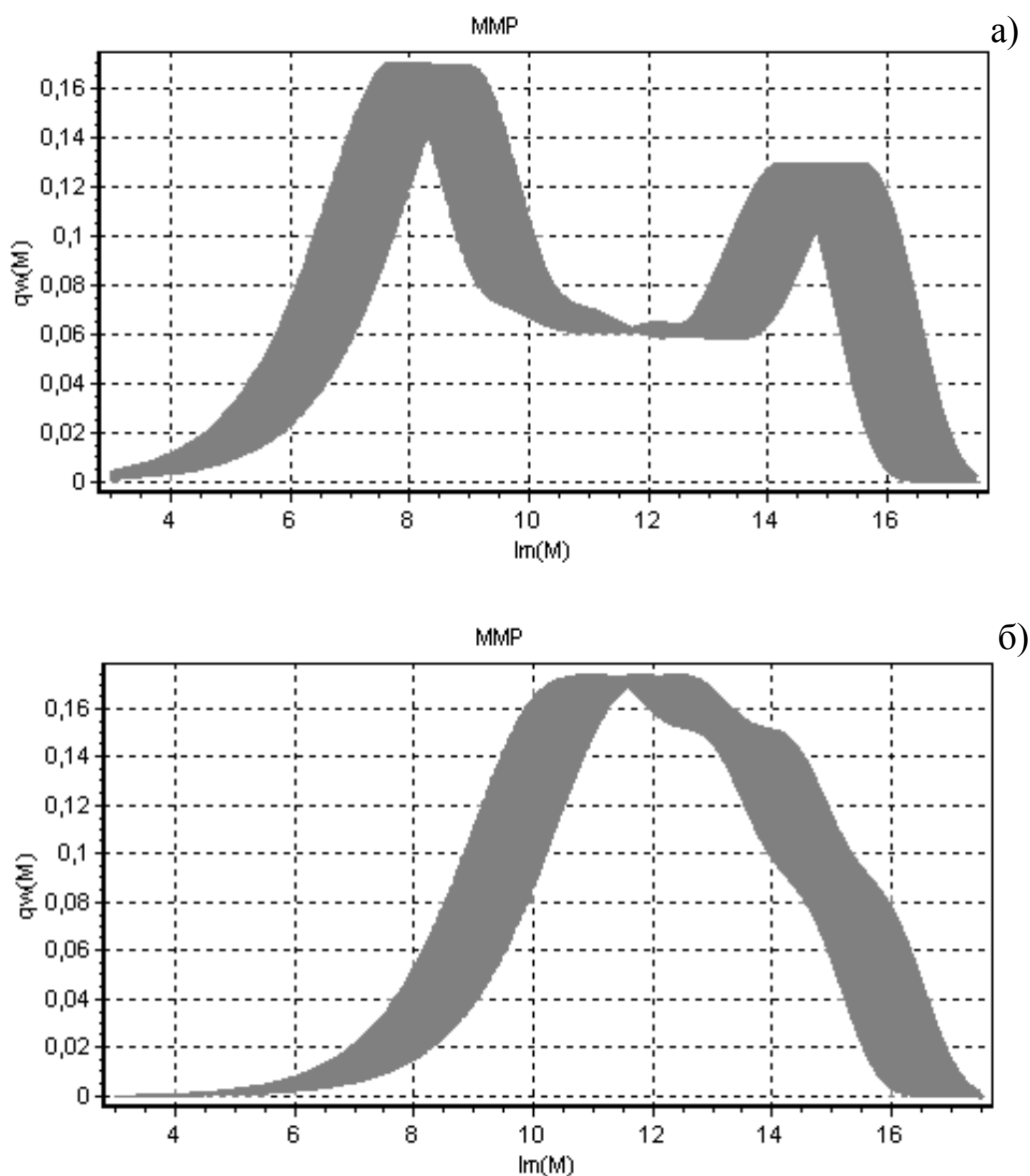


Рис. 3.29 Область возможных изменений ММР полибутадиена на каталитических системах а) $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TEA}$ и б) $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{TGA}$

Если принять во внимание неоднородное изменение активности активных центров при изменении температуры, то область возможных изменений ММР может быть шире.

Для нахождения оптимальной структуры батареи каскадов реакторов применяется метод диалоговой оптимизации. Искомыми параметрами являются: количество параллельных каскадов в батарее, количество реакторов в каждом каскаде, концентрация катализатора на входе каждого каскада.

На рис. 3.30 точками обозначен вид ММР, которое необходимо получить из ММР полибутадиена исходной системы.

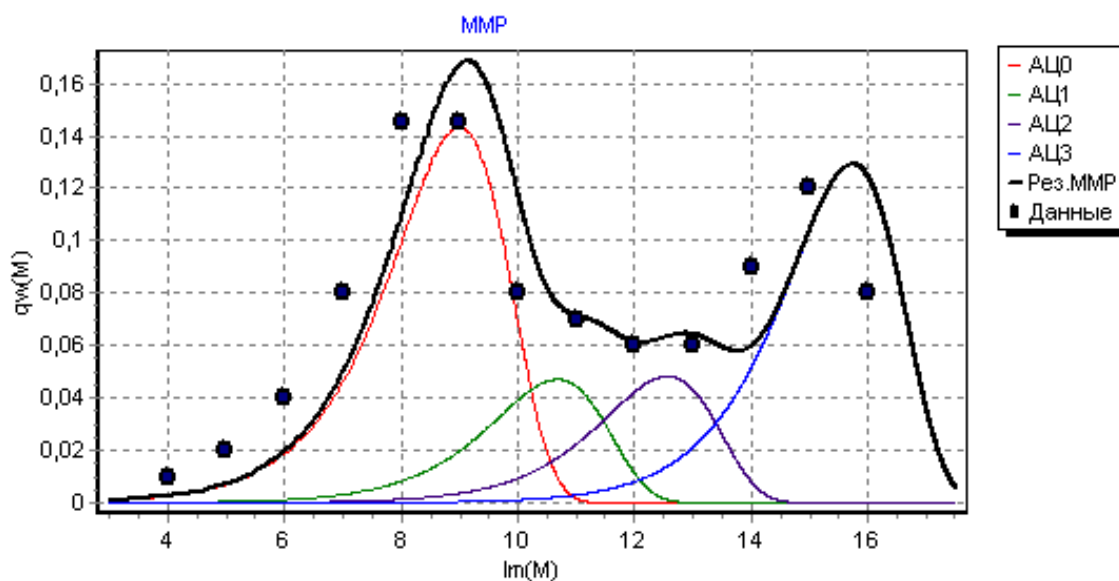


Рис. 3.30 Вид необходимого ММР

Рассмотрим некоторые возможные структуры батареи реакторов позволяющие получить близкое к необходимому виду ММР.

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta=20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- концентрация катализатора на входе реактора 2.1 равна $1,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- СКО = 0,038.

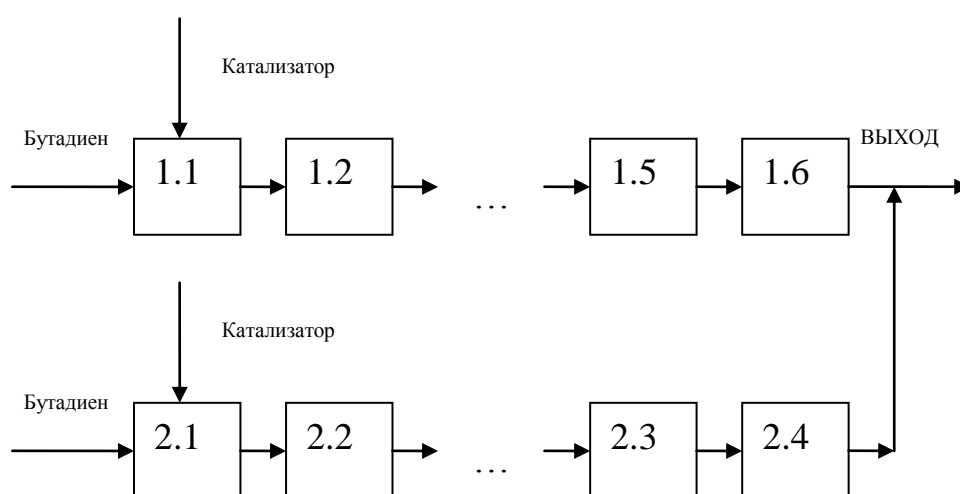


Рис. 3.31 Структура батареи каскадов реакторов

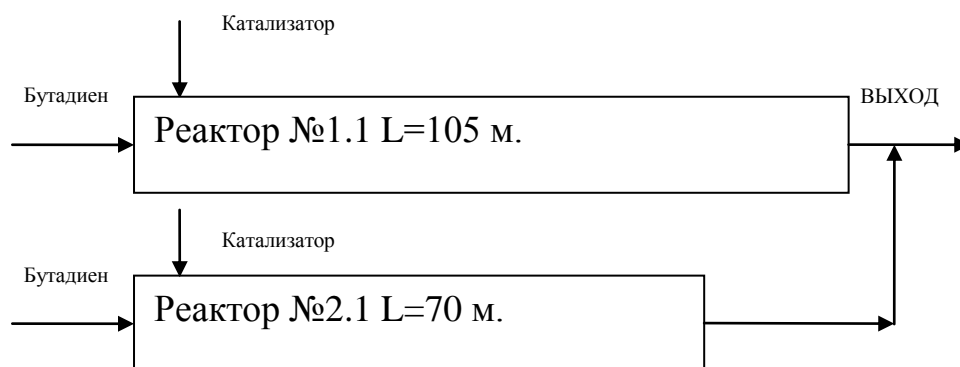


Рис. 3.32 Структура батареи реакторов вытеснения

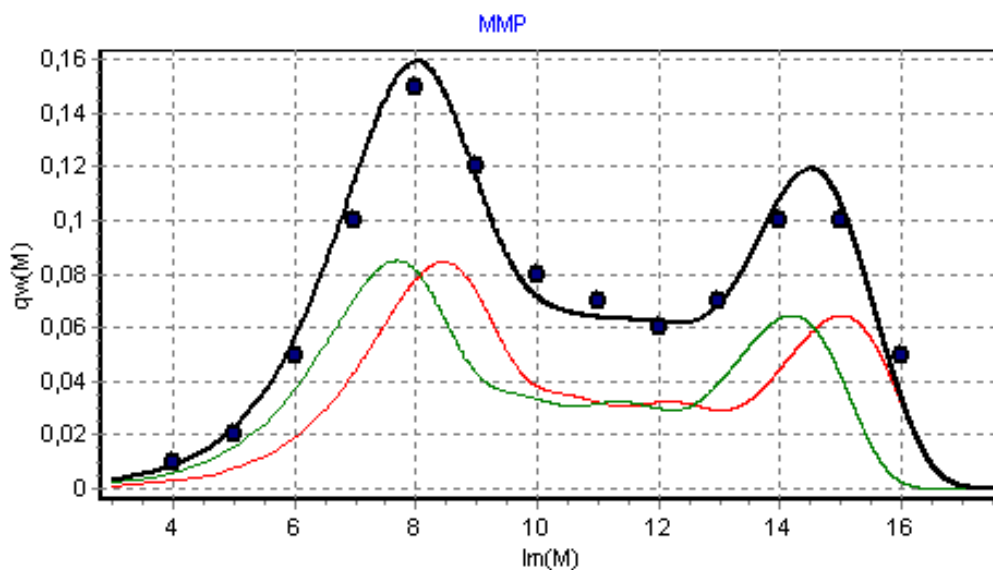


Рис. 3.33 ММР На выходе батареи каскадов реакторов

Параметры системы:

- среднее время пребывания $\theta=20$ мин;
- концентрация катализатора на входе реактора 1.1 равна $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- концентрация катализатора на входе реактора 2.1 равна $1,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- концентрация катализатора на входе реактора 3.1 равна $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

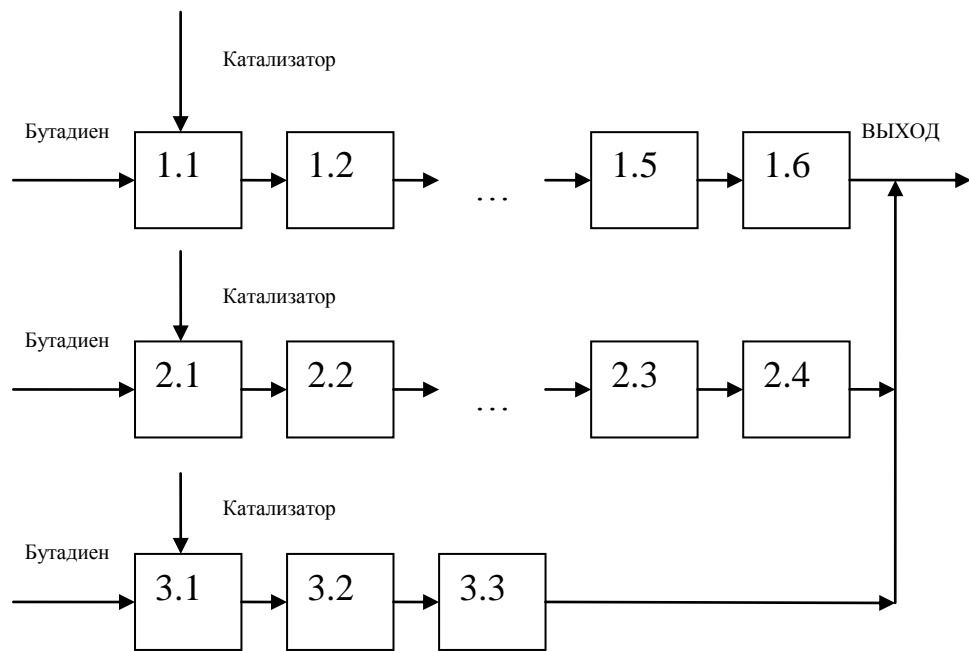


Рис. 3.34 Структура батареи каскадов реакторов перемешивания

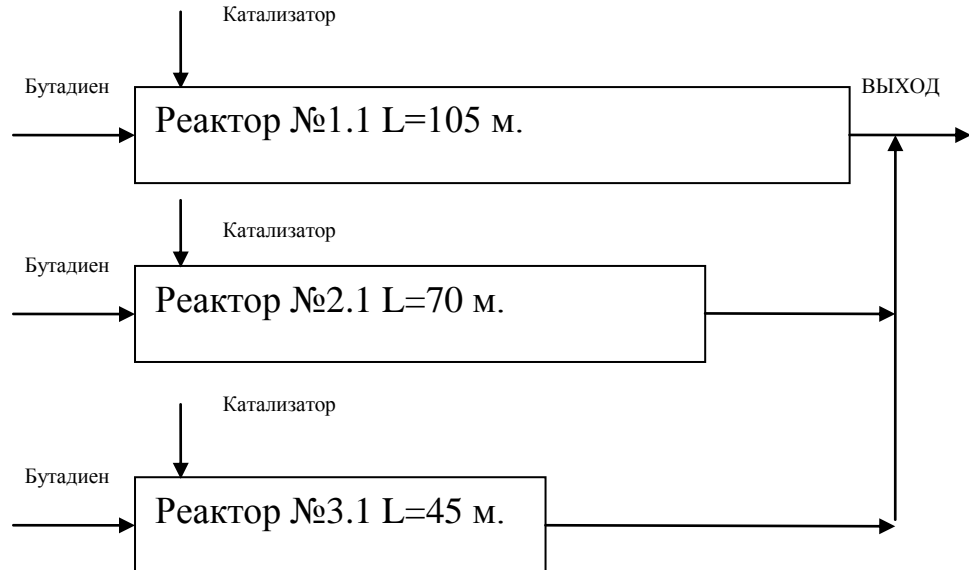


Рис. 3.35 Структура батареи реакторов вытеснения

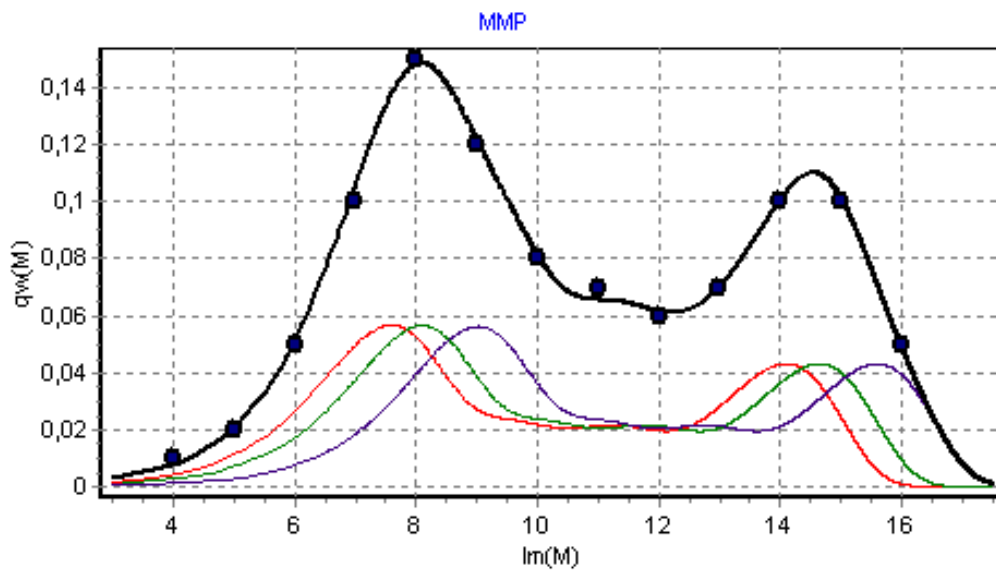


Рис. 3.36 ММР На выходе системы реакторов

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМОВ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ МНОГОЦЕНТРОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§4.1 Модульная структура системы многоальтернативного моделирования процессов полимеризации

Основными функциями системы многоальтернативного моделирования процесса полимеризации (СИМПП) являются:

- задание математического описания процесса полимеризации;
- численное решение системы нелинейных дифференциальных уравнений;
- визуализация работы компонентов системы интерактивного моделирования;
- сериализация результатов моделирования;
- интерактивный контроль работы компонентов системы интерактивного моделирования.

Модульная структура системы многоальтернативного моделирования определяется приведенной выше функциональной декомпозицией системы (рис. 4.1):

- модуль задания и сохранения входных и выходных данных. Осуществляет структурированный ввод математического описания модели и параметров моделирования на основе табличных и диалоговых интерфейсов;



Рис. 4.1 Модульная структура системы многоальтернативного моделирования

- модуль численного решения осуществляет численное решение математической модели на основе данных, полученных от модуля задания входных данных;

Решение осуществляется на динамической расчетной сетке с частичной регуляризацией при помощи многометодного подхода. Используя заданное прямоугольное пространство поиска корней, находится интервал, гарантированно содержащий корень, после чего найденное решение уточняется методом обобщенного покоординатного спуска, а затем – методом Ньютона для получения точного приближения к решению.

- модуль идентификации параметров модели производит идентификацию параметров модели с помощью поисковых алгоритмов параметрической оптимизации;

- модуль визуализации формирует графическое представление результатов работы модулей системы интерактивного моделирования;

- модуль сериализации осуществляет чтение или запись параметров модели;

- модуль пользовательского интерфейса предназначен для формирования двухсторонней связи между оператором и системой интерактивного моделирования.

4.1.1 Структура программного обеспечения для исследования моделей процессов многоцентровой полимеризации

Для анализа моделей процессов многоцентровой полимеризации было разработано специальное программное обеспечение.

На рис. 4.2 приведена схема взаимосвязи блоков программы, реализующих решение прямой и обратной задачи моделирования процессов многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах.

Результатом выполнения вычислений в каждом блоке является вектор состояния модели, т.е. значения всех ее параметров.

В программе предусмотрено обязательное указание типа процесса. Если процесс непрерывный, то можно указать количество реакторов в каскаде. При большом количестве реакторов возникает ряд проблем, которые учитываются при разработке программного комплекса.

Во-первых, для каждого реактора задаются свои начальные значения параметров. Во-вторых, в уравнениях модели непрерывного процесса обязательно присутствуют значения на входе реактора и на выходе из него. При компьютерном моделировании необходимо передавать выходные значения на вход следующего реактора. Для этого устанавливается четкое соответствие между выходом и входом, т. е. для каждого параметра указать, какая переменная отвечает за его входное значение.

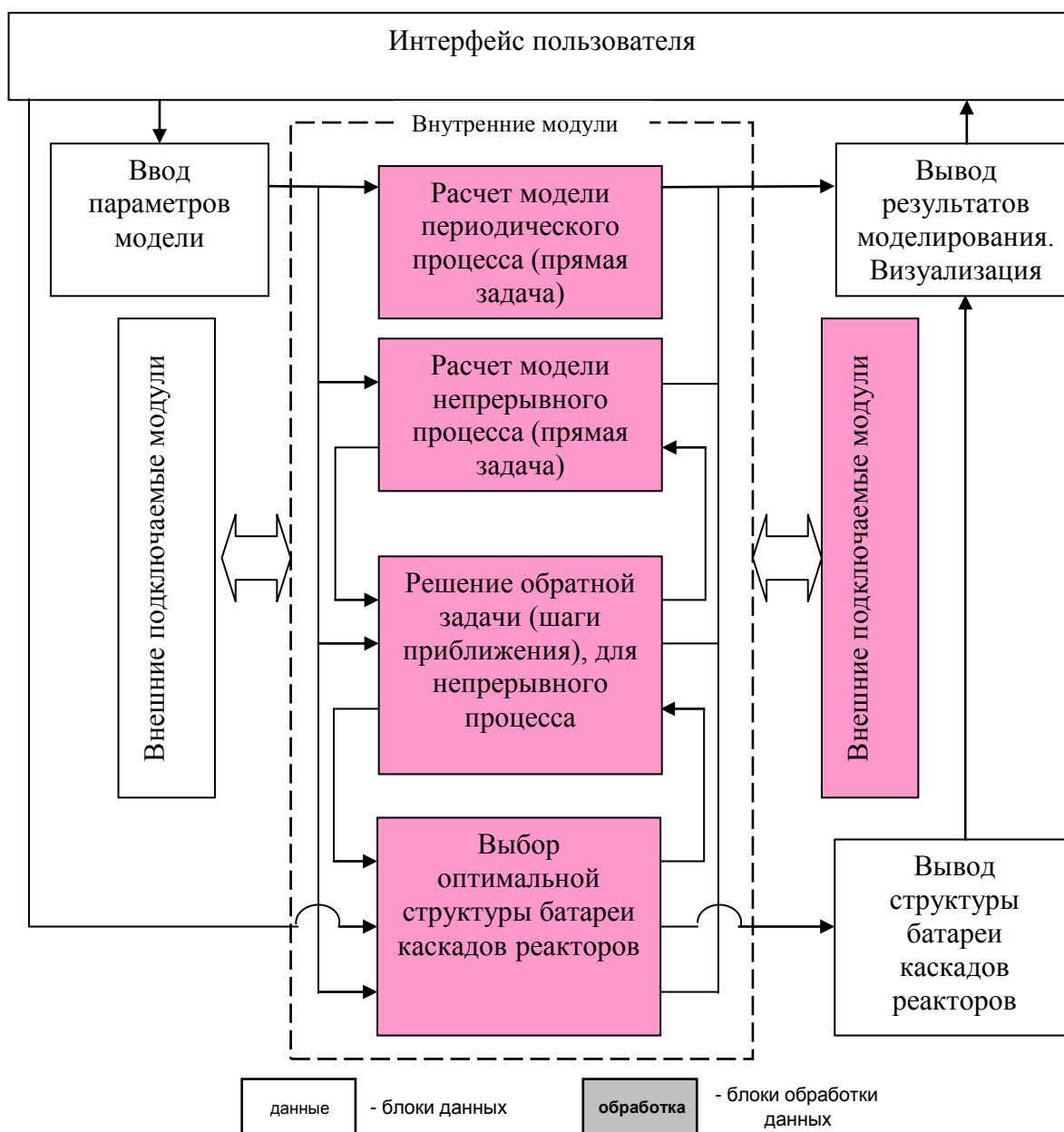


Рис. 4.2 Структура программного обеспечения интерактивного структурно-молекулярного моделирования процесса многоцентровой полимеризации

Для удобства работы с программой разработана система сохранения и загрузки параметров модели. В файле на диске сохраняется вся необходимая информация: тип процесса, значения констант, количество реакторов, начальные значения параметров.

Предусмотрено также несколько способов вывода информации. На основной рабочей форме постоянно отображается текущее состояние модели: значения всех параметров в данный момент времени в любом реакторе по выбору. Состояния системы в предыдущие моменты времени

сохраняются в таблице. Основная форма вывода информации — графическая. График изменения любого параметра системы в любом реакторе можно вывести в отдельном окне.

Кроме вывода данных на экран монитора реализована возможность распечатки отчетов на принтере.

Программа разработана в системе программирования Borland C++ Builder 6.0 [71, 51].

4.1.2 Реализация в программе методов структурного моделирования для решения прямой и обратной задач моделирования

В технологии для обобщенного обозначения технологической операции, приводящей к изменению каких-то свойств потока продукта или рабочего агента, имеется термин «технологический оператор». Некоторые обозначения операторов приведены на рис. 4.3.

Символическую модель j -го многомерного технологического оператора можно выразить в виде функциональной зависимости

$$[Y_{m1}^j] = [F_{mn}^j \{ [X_{n1}^j] [K_{p1}^j] \}] \quad (4.1)$$

где Y_{m1}^j - вектор параметров выхода; F_{mn}^j - вектор-функция, связывающая входные и выходные параметры потоков; X_{n1}^j - вектор параметров входа; K_{p1}^j - вектор конструктивных параметров; n , m , p – количество входных, выходных и конструктивных параметров.

Технологический процесс любой сложности можно представить несколькими типовыми элементами, соединив их соответствующими технологическими связями. Воздействия отдельных технологических элементов и внешней среды изображают технологическими связями и соединениями. Каждой технологической связи соответствует физический технологический поток.

В программе реализовано поэлементное моделирование процесса полимеризации.

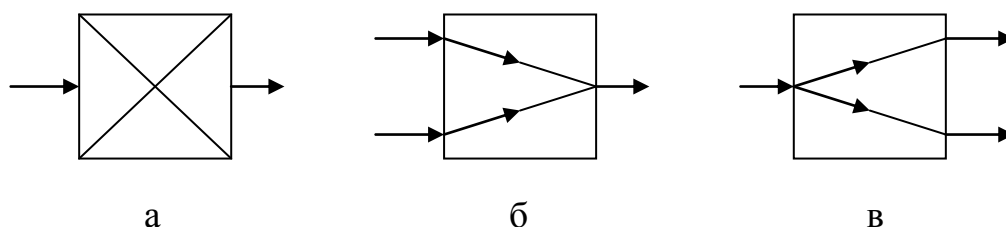


Рис. 4.3 Графические обозначения операторов структурного моделирования: а) химическое превращение; б) смешение; в) разделение.

§4.2 Описание программного комплекса многоальтернативного моделирования

4.2.1 Структуры данных для обеспечения моделирования процесса многоцентральной полимеризации

При проектировании программы были разработаны типы и структуры данных, которыми она должна оперировать. Рассмотрим основные.

Разработанные типы описаны в модуле *main.cpp*.

```
struct _DATAIN {
    double kp[4];
    double km[4];
    double ka[4];
    double SCac;
    double Cac[4];
    double M;
    double A;
    double P1[4];
    double mu[4][4];
    double la[4][4];
} DATAIN;
```

Структура *_DATAIN* определяет вектор входных данных передаваемых для расчета модели на каждом шаге моделирования.

```
struct _DATAOUT {
    double K[4];
    double SMw;
    double SMn;
    double Mw[4];
    double Mn[4];
} DATAOUT;
```

Структура *_DATAOUT* определяет основные результаты моделирования.

```
struct _PARAM {
    double Q;
    int Nom;
    int In[20];
    double M0;
} PARAM;
```

Структура *_PARAM* определяет основные параметры каскада реакторов при моделировании.

```
class TModel
{
```

```

public:
  _DATAIN MDataIn;
  _DATAIN MDataTec;
  _DATAOUT MDataOut;
  _PARAM MParam;
  void RaschetPeriod();
  void RaschetNepr();
  void CalcCac(double qq);
  TStrings * GetStrOut(int M=0);
};

```

Класс *TModel* основной класс описывающий каждый полимеризатор, входные и выходные параметры модели, параметры каскада реакторов. Основные функции данного класса: *RaschetPeriod()*, *RaschetNepr()* являются функциями расчета модели периодического и непрерывного процессов.

4.2.2 Основные модули программы моделирования процессов многоцентральной полимеризации

Основное окно интерфейса и расчетные функции реализованы в модуле *main.cpp*, интерфейс основного окна основан на технологии MDI (Multiple Document Interface – Многодокументный интерфейс) это предоставляет возможность оперировать различными окнами в пределах одного сеанса, причем окна могут различаться, как по структуре, так и по содержанию.

На рис. 4.4 представлен вид основного окна интерфейса программы.

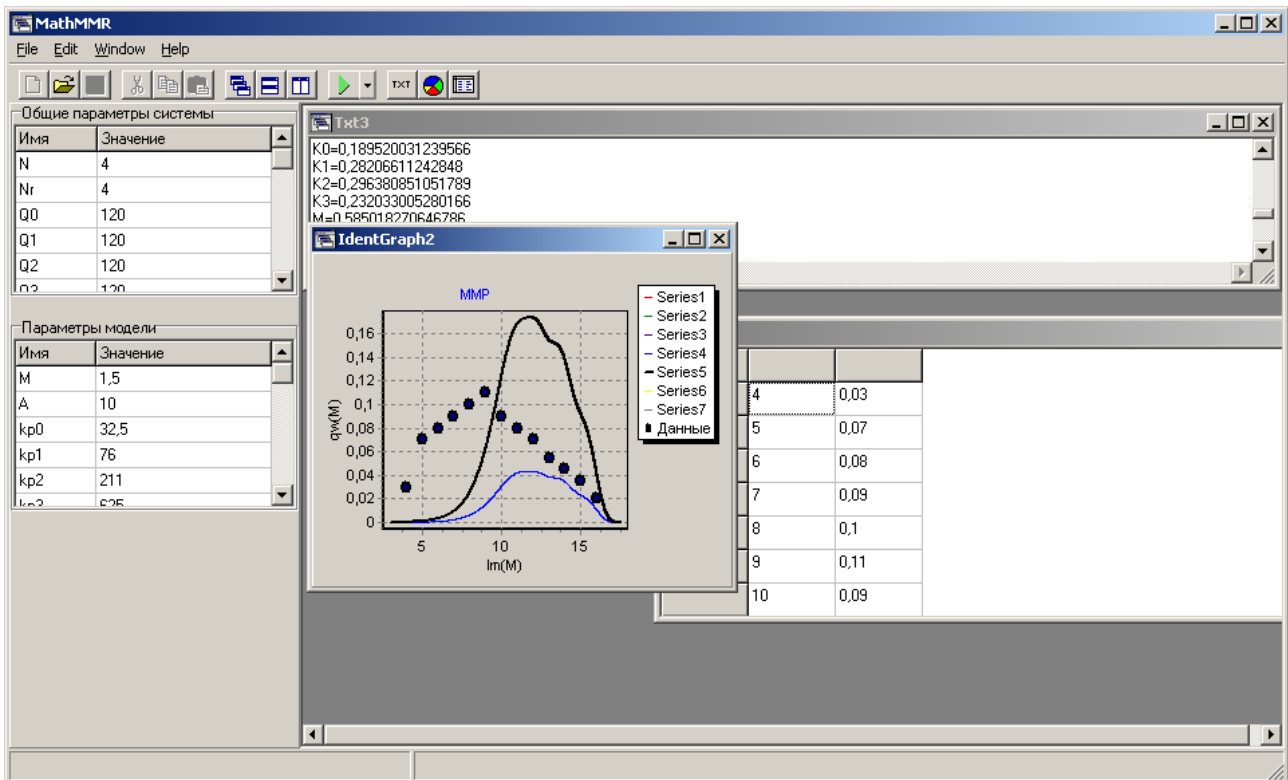


Рис. 4.4 Интерфейс основного окна программы

Для ввода и отображения информации также реализованы несколько разнородных MDI окон реализованных в соответствующих модулях:

- в модуле *MDIGRAPHW.cpp* реализована возможность отображения информации в виде графиков;
- в модуле *MDITXTW.cpp* реализована возможность отображения информации в текстовом виде;
- в модуле *MDITABW.cpp* реализована возможность отображения и ввода информации в табличном виде.

В программе реализована возможность взаимодействия с различными внешними модулями.

§4.3 Описание подключаемых модулей системы многоальтернативного моделирования

4.3.1 Программная реализация модуля нейросетевой аппроксимации

Программная реализация модуля нейросетевой аппроксимации была выполнена на языке высокого уровня C++ в интегрированной среде объектно-ориентированного программирования «Borland C++ Builder 6.0».

На рис. 4.5 показана экранная форма программного модуля с информацией о структуре входных и выходных данных для обработки.

Программный модуль позволяет моделировать работу нейронной сети произвольной структуры с различным видом активационной функцией нейронов, проводить обучение сети методом обратного

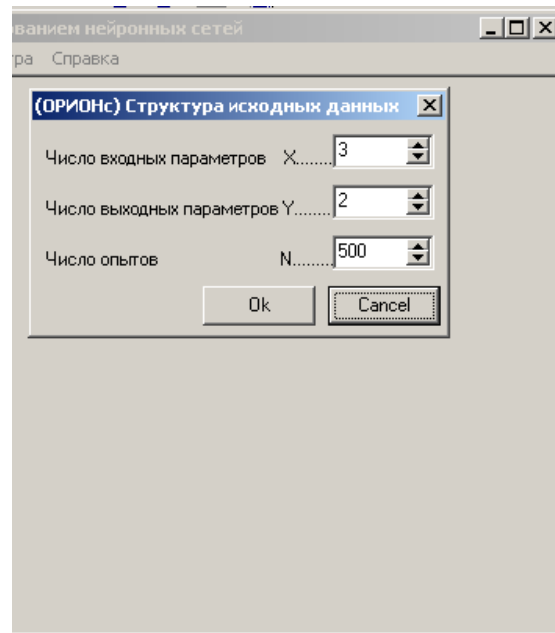


Рис. 4.5 Экранная форма с информацией о структуре данных

распространения ошибки.

В данном программном модуле реализованы функции ввода и вывода через файл определенной структуры, что позволяет использовать его в качестве внешнего модуля.

Экранная форма интерфейса ввода исходных данных показана на рис. 4.6.

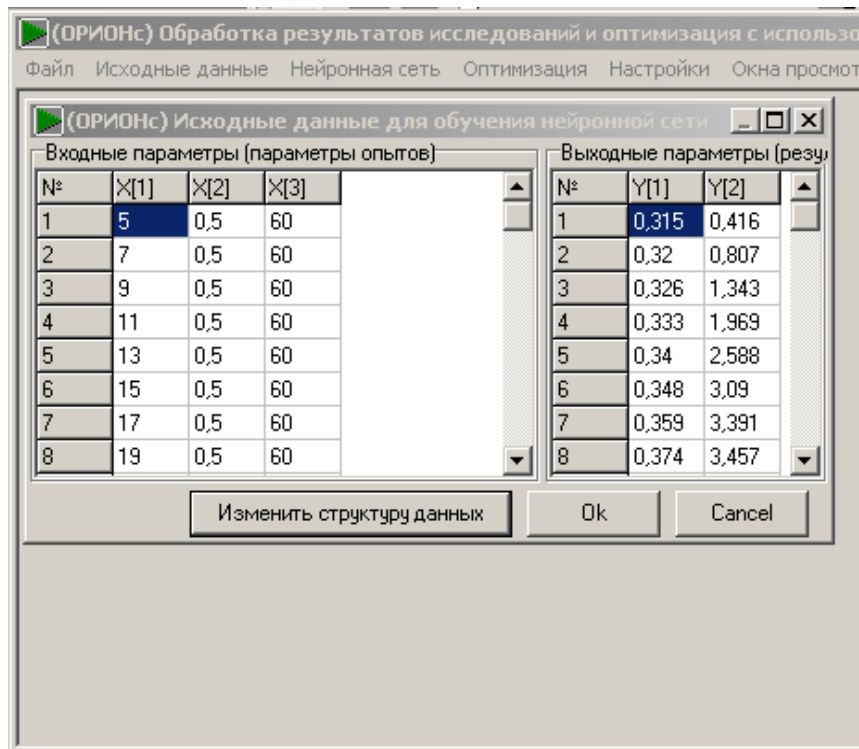


Рис. 4.6 Интерфейс ввода исходных данных программы

В программном модуле реализована возможность выбора структуры нейронной сети, числа её скрытых слоёв, количества нейронов в каждом слое и типа используемой активационной функции. При этом программным модулем автоматически выполняется построение схематичного графического отображения выбранной структуры нейронной сети. Экранная форма, порождаяемая программным модулем на этом этапе работы изображена на Рис. 4.7.

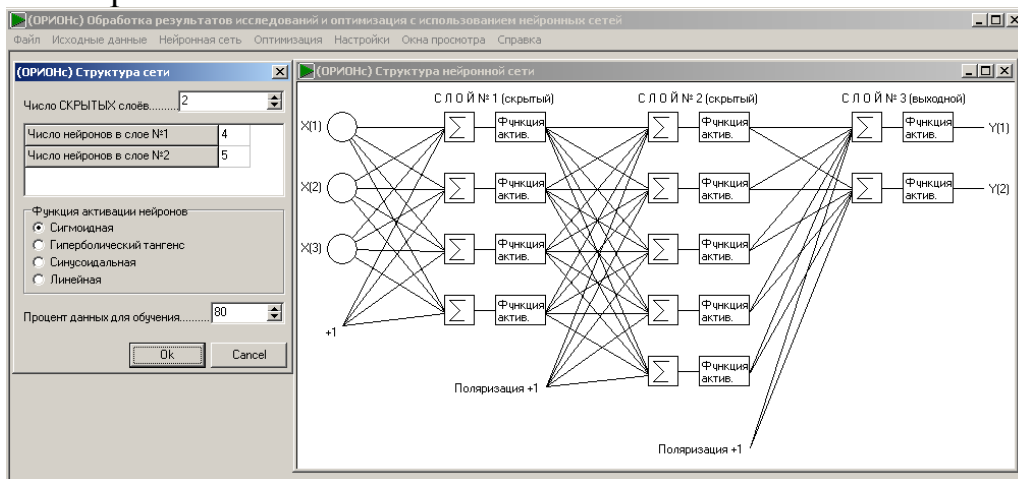


Рис. 4.7 Интерфейс программного модуля при выборе структуры нейронной сети

Структуру нейронной сети необходимо выбирать на основании теоремы Колмогорова [77], и в дальнейшем уточняться с использованием метода OBD («Optimal Brain Damage») [84].

Вариант структуры нейронной сети представлен на Рис. 4.8.

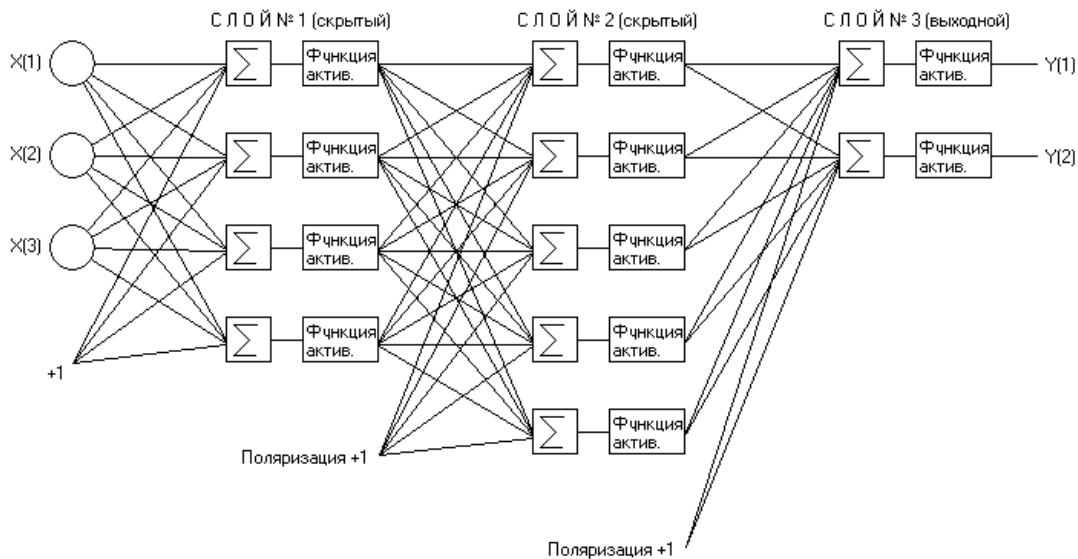


Рис. 4.8 Структура нейронной сети.

Согласно рекомендациям, изложенным в [40] для улучшения обучаемости сети вводится поляризация, т.е. на дополнительный вход каждого нейрона через соответствующий весовой коэффициент подается постоянная величина равная +1. Экранная форма, порождаемая программным модулем на этапе обучения сети, приведена на рис. 4.9.

Перед началом обучения все численные значения исходных данных автоматически подвергаются нормализации таким образом, чтобы они находились в интервале 0...1 (за «0» принимается минимальное значение параметра, за «1» – максимальное). При этом весь объем исходных данных разделяется на три части: эталонные данные для обучения (обучающее подмножество – 60% данных), данные для проверки работы сети в процессе обучения (тестовое подмножество – 25% данных) и данные для контроля адекватности сети после завершения процесса обучения (контрольное подмножество – 15% данных). При обучении последовательность предоставляемых сети эталонных значений рандомизируется.

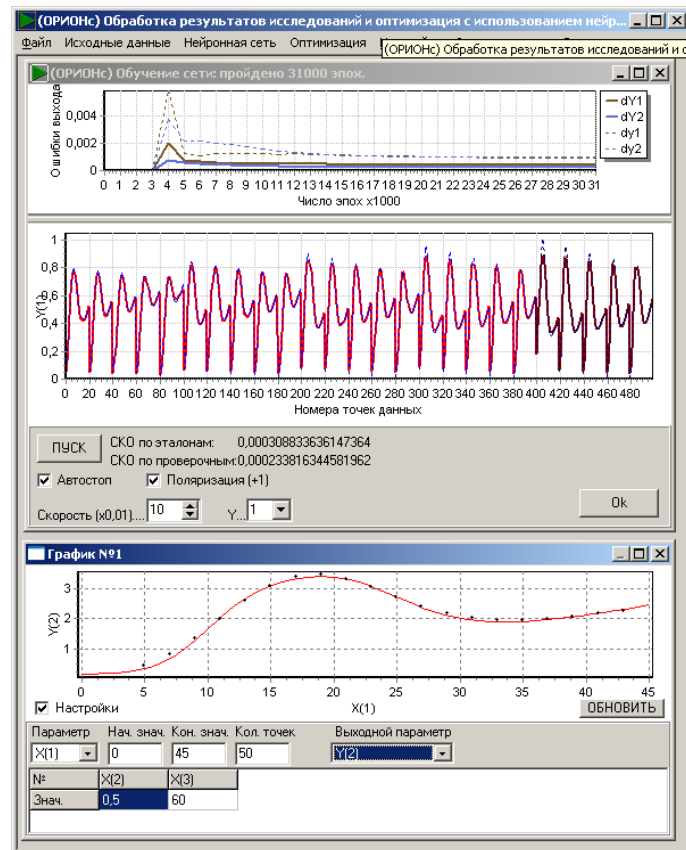


Рис. 4.9 Экранная форма программного модуля на этапе обучения структуры нейронной сети.

В течение всего процесса обучения отслеживается поведение функций погрешности обучения и погрешности обобщения, которые определяются согласно выражению (4.2) как среднеквадратичное отклонение (СКО) по всем точкам данных между выходом сети и эталонными значениями, а также значениями из тестового подмножества, соответственно.

$$E = \frac{1}{N \cdot M} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (y_j^{<i>} - d_j^{<i>})^2 \quad (4.2)$$

где M – число выходных параметров, N – объём выборки, $y_j^{<i>}$ – j -й выход сети при i -ом наборе входных параметров, $d_j^{<i>}$ – значение j -го параметра из i -го набора экспериментальных данных (эталонных или тестовых).

Обучение останавливается в тот момент, когда погрешность обобщения начинает возрастать. Динамика изменения погрешностей представлена на рис. 4.10.

4.3.2 Программная реализация модуля визуализации структуры

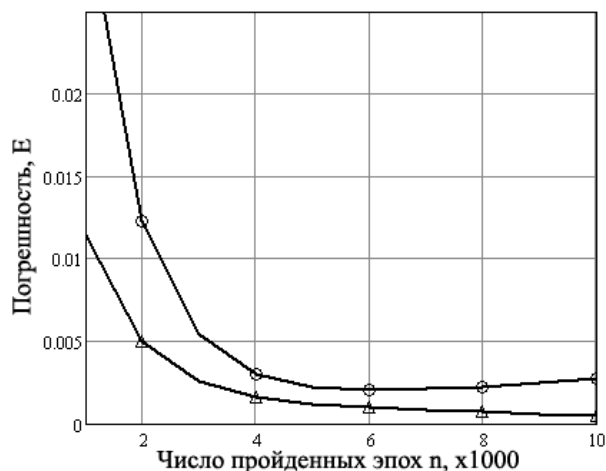


Рис. 4.10 Динамика изменения погрешности нейронной сети в процессе обучения. Δ — погрешность обучения; \circ — погрешность обобщения.

батарей каскадов реакторов

Для визуализации структуры батареи каскадов реакторов идеального перемешивания, применяется специализированный внешний модуль (рис. 4.11).

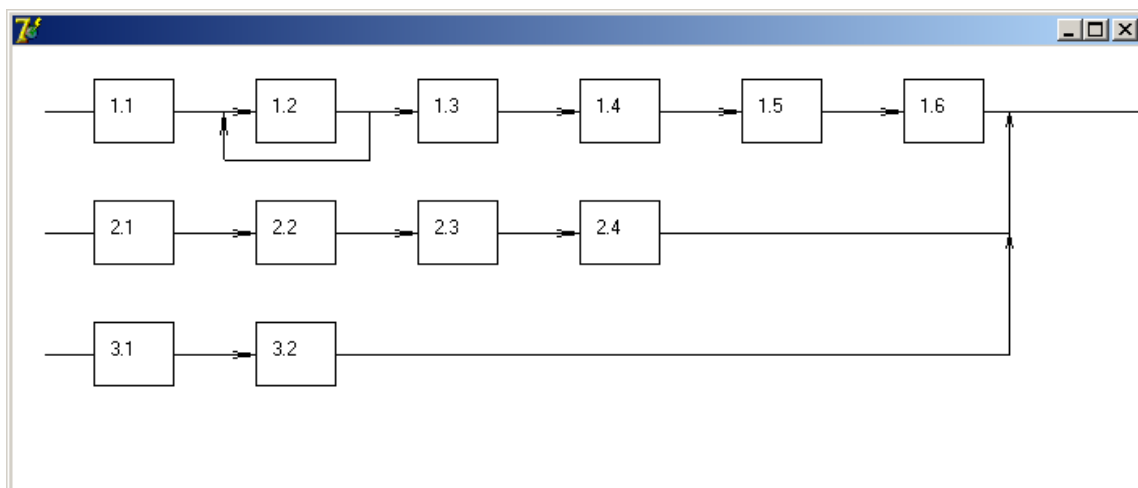


Рис. 4.11 Графическое представление структуры батареи каскадов реакторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы получены следующие результаты.

С использованием метода моментов разработана математическая модель непрерывного процесса многоцентровой полимеризации на ионно-координационных каталитических системах, позволяющая получать качественные и количественные характеристики протекания процесса и конечного полимера с альтернативными гидродинамическими модулями (смешения либо вытеснения).

Предложена динамическая пространственно-распределенная математическая модель процесса многоцентровой полимеризации, протекающего в реакторах вытеснения, представленная в виде дифференциальных уравнений в частных производных.

Разработан алгоритм адаптивной подстройки шага частично регуляризированной расчетной сетки для численного решения прямой и обратной задачи непрерывного процесса многоцентровой полимеризации, представленных в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных

Предложена структура системы структурно-молекулярного моделирования, позволяющая оперативно проводить многовариантное моделирование процессов многоцентровой полимеризации.

С использованием многоальтернативного подхода и диалоговой системы оптимизации определены оптимальные структуры батарей и каскадов реакторов для получения необходимого ММР полибутадиена.

Исследованы модели процессов многоцентровой полимеризации, представленные в виде дифференциальных уравнений в частных производных, и найдены значения эквивалентных длин реактора для каждой из рассмотренных характеристик процесса и полимера.

Разработан программный комплекс, состоящий из модулей для решения обратных и прямых задач многоцентровой полимеризации и визуализации результатов структурно-молекулярного моделирования непрерывного процесса многоцентровой полимеризации.

Библиографический список

1. Барабанов А.В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации. – Автореф. дис. канд. технических наук. – Воронеж, 2008. 17с.
2. Барабанов А.В., Подвальный С.Л. Математическая модель непрерывного процесса многоцентровой полимеризации // Прикладные задачи моделирования и оптимизации: межвуз. сб. науч. тр. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2006 –С. 4-9.
3. Барабанов А.В., Подвальный С.Л. Структурное моделирование непрерывных процессов многоцентровой полимеризации// Системы управления и информационные технологии, 2.2(32), 2008. - С. 216-218.
4. Бемфорд К. и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. — М.: Издательство, 1961. — 348 с.
5. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. — М.: Химия, 1973. — 344 с.
6. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. — М.: Химия, 1978 — 320 с.
7. Бреслер С.Е., Ерусалимский. Физика и химия макромолекул. — М. — Л.: Наука, 1965. — 510 с.
8. В. В. Фаронов. Программирование на персональных ЭВМ в среде ТУРБО-ПАСКАЛЬ. - М.: МГТУ, 1992.
9. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. – М.: Наука, 1988.
10. Вержбицкий В.М. Основы численных методов. – М.: Высш. Шк., 2002 – 840 с.
11. Визен Е. И., Якобсон Ф. И. // Высокомолекул. соед.— 1978.— Т. 20 (А), №. 4.— С. 927.
12. Волин Ю.М., Островский Г.М. Анализ гибкости - новый этап в компьютерном моделировании химико-технологических систем // The Chemical Journal. – 2002. № 1. - С.50-52.
13. Галлеев Э.М. Тихомиров В.Н. Оптимизация: теория, примеры, задачи. – М.: Эдиториал УРСС, 2000.
14. Ганцева Е.А. Моделирование и идентификация процессов синтеза полимеров с учётом молекулярно-массового распределения: Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 1995. — 152 с.
15. Гартман Т. Управление производством: моделирующая программа ChemCad // The Chemical Journal. – 2002. №1. - С.44-46.
16. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация – М.: Мир, 1985.
17. Глебов Л.А., Касьянов Б.В. Проектирование комбикормовых заводов с основами САПР. – М.: Агропромиздат, 1988. - 303 с.

18. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. — М.: Наука, 1990. — 396 с.

19. Барабанов В.Ф., Подвальный С.Л. Интерактивные средства моделирования сложных технологических процессов. - Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2000. - 124 с.

20. Гребенникова Н.И. Структурное моделирование и оптимизация вертикально организованных технологических систем с рециклами. – Автореф. дис. канд. технических наук. – Воронеж, 2005. 17с.

21. Барабанов В.Ф., Подвальный С.Л., Луконин Ю.А. Компьютерная графика в САД системах: Учеб. пособие- Ростов-на-Дону: Издательский центр ДГТУ, 2007, 214 с. (Гриф УМО).

22. Подвальный С.Л.. Информационно-управляющие системы мониторинга сложных объектов : Учеб. Пособие. Воронеж, ООО «Научная книга», 2010 г.-164с.

23. Тютин М.В., Барабанов В.Ф., Черных В.Я. Аппаратно-программный комплекс для автоматизированного анализа технологических процессов //Системы управления и информационные технологии.- 2007.- №.1.2(27) – С.290 –295.

24. Гребенникова Н.И., Барабанов А.В. Автоматизированный расчет параметров графических схем // Системы управления и информационные технологии. Международный сборник научных трудов. Выпуск 11. – Воронеж: «Научная книга», 2003. -С. 105-110.

25. Плахотнюк О.С., Барабанов В.Ф. Прогнозирование и предотвращение экстремальных ситуаций в ходе моделирования динамических систем эволюционного типа //Вестник ВГТУ.- 2007.- Том 3, №1. – С.112 –113.

26. Барабанов В.Ф., Подвальный С.Л., Гребенникова Н.И., Автоматизация проектирования электронных средств: Учеб. Пособие. Воронеж: гос. тех. ун-т, 2004. 224 с.

27. Гребенникова Н.И., Тютин М.В., Барабанов А.В. Анализ и представление технологической схемы в виде графа //Информационные технологии моделирования и управления: Международный сборник научных трудов. Вып. 12 – Воронеж: «Научная книга», 2004. –С.71-74.

28. Барабанов В.Ф., Нужный А.М., Минаков С.А. Разработка универсальной графической автоматизированной информационной системы //Информационные технологии моделирования и управления: Научно-технический журнал, г. Воронеж, ООО Издательство “Научная книга”, 2008, № 2 (45), с. 225-229.

29. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. – М.: Мир, 1988.

30. Иванов В. В. Методы вычислений на ЭВМ // Справочное пособие — Киев : Наук, думка, 1986.—584 с.

31. Исмагилова Л.А., Афанасьев В.Н. Интеллектуальная система поддержки решений по управлению производством в условиях неопределенности // Информационные технологии. –2000. - № 11. – С. 32-37.
32. Катулев А.Н. Современный синтез критериев в задачах принятия решений / А.Н. Катулев, В.Н. Михно, Л.С. Виленчук и др. – М.: Радио и связь, 1992. –120 с.
33. Кафаров В. В., Витохин В. Н., Тихомиров с. г. // Докл. АН СССР.— 1989, Т. 305, № 6.— С. 1425.
34. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. — М.: Высшая школа, 1991. — 400 с.
35. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. — М.: Наука, 1991. — 349 с.
36. Левин В.И. Интервальный подход к оптимизации в условиях неопределенности // Информационные технологии. - 1999. - № 1. – С. 7-12.
37. Лесин В.В., Лисовец Ю.П. Основы методов оптимизации. – М.: МАИ, 1995.
38. Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на Фортране. – М.: Мир, 1977.
39. Нужный А.М. Моделирование процессов принятия проектных решений в графических системах с использованием генетических алгоритмов. - Автореф. дис. канд. технических наук. – Воронеж, 2004. 17с.
40. В.Ф. Барабанов, С.Л. Подвальный, Н.И. Гребенникова, А.М. Нужный. Компьютерная графика в САД системах: Учеб. пособие. Воронеж. гос. техн. ун-т, Воронеж, 2005,-230 с.
41. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации / Перевод с польского И. Д. Рудницкого. – М.: Финансы и статистика, 2004. – 344 с.: ил.
42. Островский А.М. Решение уравнений и систем уравнений. – М.: ИЛ, 1963.
43. Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений. М.: Мир, 1983.
44. Плахотнюк О.С., Барабанов А.В. Система визуализации численных данных на плоскости //Информационные технологии моделирования и управления: Международный сборник научных трудов. Вып. 12 – Воронеж: «Научная книга», 2004. –С.110-114.
45. Плахотнюк О.С. Многовариантное моделирование динамических систем эволюционного типа для управления в экстремальных условиях. – Автореф. дис. канд. технических наук. – Воронеж, 2007. 18с.
46. Плахотнюк О.С., Барабанов А.В. Эффективный алгоритм адаптивной подстройки шагов численного дифференцирования с

памятью// Вестник ВГТУ, Том 3, № 5. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2007 –С. 33-38.

47. Подвальный С.Л., Поздняков Д.Н. Исследование модели процесса безобрывной полимеризации методом приведенных распределений // Системы управления и информационные технологии: межвуз. сб. науч. тр. – Воронеж, 2003.- Вып.11.-С.126-131

48. Подвальный С.Л., Барабанов А.В. Математическая модель непрерывного процесса многоцентровой полимеризации на ионно-координационной каталитической системе// Вестник ВГТУ, Том 2, № 12. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2006 –С. 85-87.

49. Подвальный С.Л., Лейкин М.А. Адаптивно – блочный подход к моделированию процессов синтеза полимеров// Вестн. Воронеж. Гос. техн. ун-та. Сер. «Вычислительные и информационно-телекоммуникационные системы». -2001. – Вып. 8.1.- С. 56-59.

50. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. — М.: Химия, 1979. — 256 с.

51. Подкур М.Л., Подкур П.Н., Смоленцев Н. К. Программирование в среде Borland C++ Builder с математическими библиотеками MATLAB C/C++ -М.: ДМК пресс, 2006. - 496 с.

52. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. — М.: Мир, 1983. Т. 1 — 137 с.

53. Розенброк Х., Стори С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. М.: Мир, 1968.

54. Рыков А.С., Калашников А.Е. Диалоговый метод деформируемых конфигураций для многокритериальной оптимизации технологических процессов // Информационные технологии. - 2003. № 5. – С. 23-26.

55. Самарский А.А. Современные проблемы математической физики и вычислительной математики. – М.: Наука, 1982. – С. 332.

56. Сафронов В.В., Ведерников Ю.В. Оптимизация сложной технологической системы по совокупности критериев, заданных интервалами значений // Информационные технологии. -2000. № 8. - С. 16-22.

57. Сафронов В.В., Гаманюк Д.Н., Ведерников Ю.В. Метод принятия решений при большом числе критериев // Информационные технологии. – 2000. - № 4. - С. 43-48.

58. Трауб Дж. Итерационные методы решения уравнений. – М.: Мир, 1985.

59. Барабанов В.Ф., Подвальный С.Л. Многовариантное моделирование динамических систем эволюционного типа для управление в экстремальных ситуациях: монография - Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2007. - 152 с.

60. Тютин М.В., Барабанов А.В. Применение нейронных сетей в качестве адаптивной модели нелинейных процессов // Вестник ВГТУ, Том 2, № 12. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2006 –С. 223-224.

61. Тютин М.В., Барабанов А.В. Исследование нейронных сетей в качестве адаптивной модели нелинейных процессов // Прикладные задачи моделирования и оптимизации: межвуз. сб. науч. тр. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2006 –С. 88-93.

62. Фролов В.Н., Львович Я.Е., Подвальный С.Л. Проблема оптимального выбора в прикладных задачах; Воронеж. политехн. ин-т. – Воронеж, 1980. -139 с.

63. Уилкинсон Дж. Х. Алгебраическая проблема собственных значений. М.: Наука, 1970.

64. Уилкинсон Дж. Х., Райнш С. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. М.: Машиностроение, 1976.

65. Усманов Т.С., Максютова Э.Р., Мустафина С.А., Саитова Ф.Ф., Спивак С.И. Прямая и обратная задачи полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта // Обратные задачи химии: Материалы Третьей Вероссийской научно-практической Школы-семинара. — Бирск, 2003. — С. 45 – 54.

66. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. — М.: Химия, 2004. — 252 с.

67. Фадеев Д. К., Фадеева В. Н. Вычислительные методы линейной алгебры. М.: Физматгиз, 1963.

68. Фракционирование полимеров / Под ред. М.Б. Кантова — М.: Мир, 1971. — 444 с.

69. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. — М. — Л.: Наука, 1965. — 268 с.

70. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975.

71. Шамис В.А. Borland C++ Builder 6 для профессионалов. - СПб: Питер, 2004. – 800 с.

72. Шварц М. Анионная полимеризация. — М.: Мир, 1971. — 670 с.

73. Chen M. S. K. //Chem. Eng., 1971 – V. 26, № 1 – P. 17.

74. Chen, S., C.F.N. Cowan, P. M. Grant.; Orthogonal Least Squares Learning Algorithm for Radial Basis Function Networks // 1991 – С. 302-309.

75. de Carvalho A. B., Gloor P. E., Hamielec A. E. // Polymer. — 1989.— V. 30, № 2.— P. 280.

76. Galvan R., Tirrell M. // Chem Eng. Sci.— 1986.— V. 41, №9.— P. 2385.

77. Haykin S. Neural networks, a comprehensive foundation. – N.Y.: Macmillan College Publishing Company, 1994.

78. POLYPROMS - Development of advanced polymerization process.
Режим доступа: http://cordis.europa.eu/data/PROJ_FP5/ACTIONeqDndSESSIONeq112242005919ndDOSeq559ndTBLeqEN_PROJ.htm
79. Chemcad. Режим доступа: <http://www.chemcad.com>
80. SIMULATION and 3D MODELING. Режим доступа: <http://www.polysim.ch>.
81. Simulation & optimization software companies, organizations.
Режим доступа: <http://www.polythink.com>.
82. James A. Freeman, David M. Skapura.; Neural networks : algorithms, applications, and programming techniques // 1991. – С. 103-106.
83. Kissin Y. V. Stepol'94: Int. Symp. Synth., Struct. and Ind. Aspects Stereospecif. Polymeriz.— Milano, 1994.— P. 46.
84. Le Cun Y., Denker J., Solla S. Optimal brain damage //Advances in NIPS2 / Ed. D. Touretzky, San Mario: Morgan Kaufmann, 1990. – Pp. 598-605.
85. McLaughlin K. W., Hove C. A. // J. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.— 1986.— V. 27, № 2.— P. 246.
86. Neumaier A.; Interval Methods for Systems of Equations // Cambridge University Press, Cambridge, 1990 – С. 143-145.
87. Nitirahardjo S., LeeS., MillerJ. W. J. //J. Appi. Polym. Sci.— 1992.— V. 44, № 5.— P. 837.

Монография
Семен Леонидович Подвальный
Александр Владимирович Барабанов
Структурно-молекулярное моделирование непрерывных
технологических процессов многоцентровой полимеризации
Издание публикуется в авторской редакции

Подписано в печать **15.10.2011**. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. **x,xx**. Монография **x,x**. Заказ 205. Тираж 1000.

ООО Издательство «Научная книга»
394077, г. Воронеж, ул. Маршала Жукова, 3-244
<http://www.sbook.ru>

Отпечатано в ООО ИПЦ «Научная книга»
394026, Россия, г. Воронеж, ул. 303-й Стрелковой дивизии, 1а
тел. (4732)205715