

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА

© Э. Н. Мифтахов^{1*}, И. Ш. Насыров²

¹МИРЭА – Российский технологический университет
Россия, 119454 г. Москва, пр. Вернадского, 78.

²АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»
Россия, 453103 г. Стерлитамак, ул. Техническая, 10.

*Email: promif@mail.ru

Предложен альтернативный подход к оценке кинетической неоднородности катализаторов полимеризации с использованием эвристических методов оптимизации. Оценка осуществляется на основании анализа кривой молекулярно-массового распределения, которая может быть представлена в виде суперпозиции нескольких модельных распределений, характерных для каждого активного центра, инициирующего процесс полимеризации. В основе предлагаемого математического подхода лежит генетический алгоритм для решения задач идентификации неизвестных параметров, определяющих вклад каждого активного центра катализатора в суммарную картину молекулярно-массового распределения. В отличие от классического метода, при решении обратных задач не требуется поиск и анализ кривой распределения активных центров, а для достижения конечного результата предполагается, что распределение полимеров на каждом активном центре описывается одним из известных модельных распределений. Данный подход был апробирован при исследовании кинетической неоднородности титаносодержащей каталитической системы, используемой в производстве 1,4-цис-полиизопрена.

Ключевые слова: кинетическая неоднородность, молекулярно-массовое распределение, полимер, генетический алгоритм.

Введение

Одной из проблем в синтезе полимеров является кинетическая неоднородность катализаторов, в т.ч. катализаторов Циглера-Натта.

В работах [1–2] отмечалось достаточно широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) полидиенов, которое объяснялось существованием нескольких типов активных центров катализаторов, способных проявлять различную стереоспецифичность. В частности, в работе [3] было показано, что для титаносодержащей каталитической системы в непрерывном производстве полимеров может существовать до шести различных типов активных центров.

Существуют различные подходы к оценке кинетической неоднородности, в основе которых лежит идея представления исходного ММР полимерного продукта $q(M)$ в виде суперпозиции из n модельных распределений [4], характерных для каждого типа активного центра:

$$q^{эксн}(M) = p_1 K(\lambda_1, M) + p_2 K(\lambda_2, M) + \dots + p_n K(\lambda_n, M), \quad (1)$$

где p_i – доля каждого активного центра ($i = 1..n$), $K(\lambda, M)$ – выражение, определяющее модельное распределение, в котором λ – статистический параметр Френкеля, M – молекулярная масса.

Классический подход к оценке кинетической неоднородности основан на использовании метода регуляризации А. Н. Тихонова с целью нахождения функции распределения активных центров $\varphi(\lambda)$, исходя из выражения

$$q^{эксн}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda. \quad (2)$$

На основании вида $\varphi(\lambda)$ делаются соответствующие выводы о вкладе каждого активного центра в суммарное ММР. Анализ эффективности данного подхода показал [5], что рост погрешности лабораторных измерений приводит к «размытию» вида кривой $\varphi(\lambda)$ и необходимости ее дополнительного разложения на элементарные составляющие, а результат решения обратной задачи всегда зависит от корректности выбора соответствующего параметра регуляризации.

В связи с вышеупомянутыми проблемами научный и практический интерес вызывает возможность независимого подбора оптимальных параметров разложения p_i, λ_i ($i = 1..n$) с использованием численных алгоритмов. В условиях работы с большими пространствами поиска наиболее привлекательными являются эвристические

методы оптимизации, представленные генетическими алгоритмами [6–7]. В отличие от большинства классических методов оптимизации генетические алгоритмы ориентированы на поиск глобального оптимума благодаря случайному характеру при поиске решений и возможности поддерживать их разнообразие. Основная идея генетического алгоритма предполагает создание начального набора решений и последующую итерационную оценку их качества для последующего комбинирования и изменения до достижения оптимальных значений с использованием механизмов, схожих с биологической эволюцией. Кроме того, настройка параметров алгоритма позволяет легко адаптировать его к специфике различных типов задач оптимизации. Ранее методы стохастического моделирования [8] уже были успешно применены для решения прямой задачи оценки молекулярно-массового распределения полимеров.

Целью данной работы является создание математического подхода к решению обратной задачи формирования ММР и оценки кинетической неоднородности катализаторов полимеризации с использованием генетического алгоритма.

Материалы и методы

Представим обратную задачу формирования ММР в классической постановке, согласно которой требуется найти неизвестные параметры p_i, λ_i ($i = 1..n$), способствующие максимальному приближению суперпозиции из n модельных распределений к экспериментальной кривой [9]. Определим абсолютную разницу между левой и правой частью выражения (1) в виде функционала, который требуется минимизировать:

$$F(p, \lambda) = \left\| q^{\text{эксн}}(M) - \sum_{i=1}^n p_i K(\lambda_i, M) \right\| \rightarrow \min. \quad (3)$$

Решение оптимизационной задачи вида (3) осложняется тем, что число искомых параметров n неизвестно, и при определении шагов алгоритма поиска будем руководствоваться минимальным их количеством. В случае, когда исходное ММР может быть описано в условиях существования лишь 2 типов активных центров, обратная задача сводится к идентификации 4 параметров системы – $p_1, p_2, \lambda_1, \lambda_2$. Если при этом расчетное ММР не согласуется с экспериментальным, то число активных центров требуется увеличить до $n = 3$ и решить задачу идентификации уже 6 параметров системы. Для определения согласованности расчетного и экспериментального ММР задается критерий эффективности

$$F(p, \lambda) \leq \varepsilon, \quad (4)$$

где ε – достаточно малое число, определяющее точность решения задачи.

Описание генетического алгоритма

Пусть на начальном этапе реализации алгоритма сформировано K потенциальных решений в виде совокупности векторов $p^j = (p_1^j, \dots, p_n^j)$, $\lambda^j = (\lambda_1^j, \dots, \lambda_n^j)$, где $j = 1..K$. Основное наполнение генетического алгоритма представляет собой итерационное выполнение четырех основных операторов – селекции, скрещивания, мутации и создания нового поколения [10–11].

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

2. Операция скрещивания необходима для получения «потомков» из найденного ранее множества потенциальных решений с использованием одного из заранее определенных операторов кроссинговера [12]. Чаще других используется обыкновенный арифметический кроссинговер, согласно которому значения вектора потомка для двух решений λ^x, λ^y образуются по правилу

$$\lambda_i = a \cdot \lambda_i^x + (1-a) \cdot \lambda_i^y, \quad i = 1..n, \quad (5)$$

где a – параметр, определяемый в интервале (0.1).

3. Процедура мутации проводится с некоторой вероятностью $\mu \in (0.1)$ и необходима для внесения разнообразия в образуемое множество решений с целью устранения проблемы преждевременной сходимости к локальному экстремуму. Элементы вектора, попадающие под процедуру мутации, меняются по правилу $x_i = x_i \pm \alpha \cdot \delta$, где δ определяет допустимый интервал изменения, а параметр α является поправочным коэффициентом и определяется в интервале от 0 до 1.

4. Создание нового поколения проводится итерационно всякий раз, когда представленные операции по улучшению решений не приводят к достижению заданного критерия эффективности (4). Поскольку условие вида (4) может

быть никогда не достигнуто, то в качестве дополнительного критерия остановки алгоритма допускается достижение предельного числа итераций.

Данный алгоритм был запрограммирован с использованием языка Python (версия 3.10.12) и представлен в виде программы на ЭВМ [13], ориентированной на поиск оптимальных параметров, способствующих минимизации заданного целевого параметра.

Обсуждение полученных результатов

Апробация представленного подхода к решению обратной задачи формирования ММР проводилась для 1,4-цис-полиизопрена, получаемого в присутствии титансодержащего катализатора [14] состава $TiCl_4 / Al(i-C_4H_9)_3 / \text{ППП} / \text{ДФО} = 1 \text{ моль} / 1 \text{ моль} / 0.2 \text{ моль} / 0.15 \text{ моль}$ (где ДФО – дифенилоксид и ППП – пиперилен), приготовленного при -10°C , с дозировкой катализатора 1 моль $TiCl_4$ на 980 моль изопрена.

Полученный полиизопрен исследовался методом гель-проникающей хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Alliance GPCV-2000» (Waters), оснащенного рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. Результаты анализа в виде кривой ММР представлены на рис. 1. Ширина молекулярно-массового распределения продукта характеризуется значением полидисперсности $p = 2.56$.

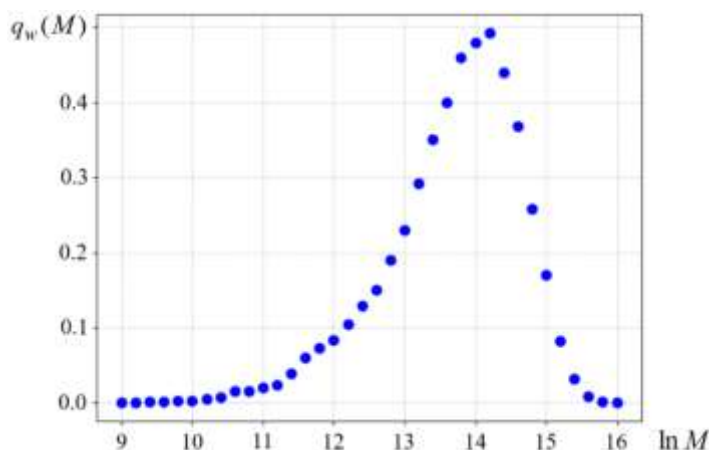


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4 / Al(i-C_4H_9)_3 / \text{ППП} / \text{ДФО}$.

Выполнение генетического алгоритма началось с предположения о существовании $n = 2$ различных типов активных центров. С целью идентификации параметров p_i, λ_i ($i = 1, 2$) был сформирован вектор $q_w^{эксн}$ из $m = 36$ точек, определяющих равномерное дискретное разбиение исходного ММР.

В качестве модельной функции, характеризующей кривую ММР полимера, использовалось распределение Флори:

$$K(\lambda, M) = \lambda^2 M e^{-\lambda M}, \quad (6)$$

характерное для большей части катализаторов Циглера-Натта.

Для заданных границ $(\ln M)_{\min} = 9$ и $(\ln M)_{\max} = 16$ на основании соотношения $\ln \lambda = -\ln M$ был определен отрезок $[1.1 \cdot 10^{-7}; 1.2 \cdot 10^{-4}]$, в границах которого равномерно задавались различные значения λ_1, λ_2 , используемые при формировании начальной популяции решений. Количество потенциальных решений на каждой итерации алгоритма определялось значением $K = 4$. Параметры p_1, p_2 равномерно выбирались из отрезка $[0; 1]$. Поскольку $p_1 + p_2 = 1$, то задача свелась к нахождению трех параметров системы $p_1, \lambda_1, \lambda_2$, а параметр мутации определялся значением $\mu = 0.3$. В качестве оператора скрещивания использовался равномерный арифметический кроссинговер, характеризующийся параметром $a = 0.5$. В качестве критерия остановки алгоритма использовалось значение $\varepsilon = 10^{-3}$.

В ходе вычислений было обнаружено, что заданный критерий эффективности был достигнут, а наилучшее приближение расчетной кривой ММР к экспериментальной выполнялось при следующих параметрах: $\lambda_1 = 1.02 \cdot 10^{-5}$, $\lambda_2 = 1.52 \cdot 10^{-6}$, $p_1 = 0.081$, $p_2 = 0.919$. Минимальное значение целевой функции (4) при этом составило $F(p_1, p_2, \lambda_1, \lambda_2) = 7 \cdot 10^{-4}$. Полученная расчетная кривая ММР для каждого типа активных центров и их суперпозиция представлена на рис. 2.

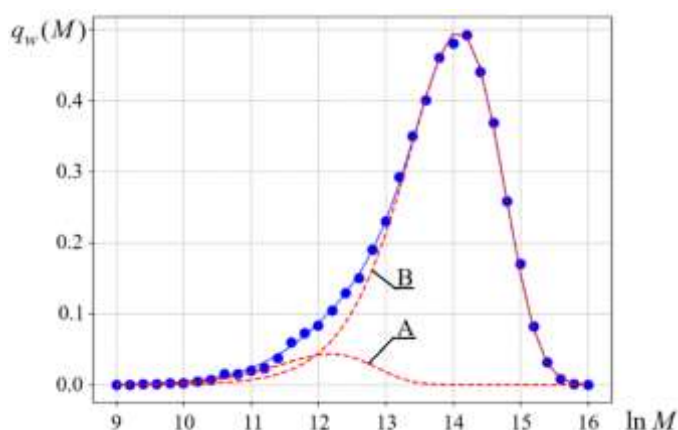


Рис. 2. Сравнение экспериментальной и расчетной кривой ММР (точки – исходная экспериментальная кривая ММР; штрих – расчетные кривые для АЦ типа А и В; линия – суммарная расчетная кривая ММР).

Поскольку заданная точность была достигнута, то алгоритм был остановлен. В случаях, когда экспериментальное ММР не может быть описано в условиях существования лишь двух типов активных центров, число n следует увеличить, после чего снова инициировать выполнение алгоритма.

Таким образом, в ходе проведенных вычислений показано, что по результатам работы генетического алгоритма для каталитической системы $TiCl_4 / Al(i-C_4H_9)_3 / ПП / ДФО$ можно выделить 2 типа активных центров: $\ln M = 11.5$ (А) и $\ln M = 13.4$ (В), при этом содержание активных центров типа А в катализаторе составляет 8.1%, типа В – 91.9%. Полученная числовая оценка кинетической неоднородности согласуется с ранее полученными результатами [10], а использованный математический подход демонстрирует возможность решения обратной задачи без необходимости дополнительного анализа кривой распределения активных центров.

Заключение

Таким образом, разработан альтернативный подход к оценке кинетической неоднородности катализатора, в основе которого лежит использование генетического алгоритма оптимизации. Оценка кинетической неоднородности осуществляется на основании анализа первичной физико-химической информации в виде кривой молекулярно-массового распределения, которая может быть представлена в виде суперпозиции нескольких модельных распределений, характерных для каждого активного центра катализатора. Использование методов оптимизации позволяет решить задачу идентификации неизвестных параметров разложения, а использование генетического алгоритма оправдано высокой размерностью пространства поиска и наличием большого количества локальных решений.

Апробация генетического алгоритма к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения для титансодержащей каталитической системы с мольным составом $TiCl_4 / Al(i-C_4H_9)_3 / ПП / ДФО = 1/1/0/2/0/15$ позволила идентифицировать наличие двух типов активных центров: $\ln M = 11.5$ (А), $\ln M = 13.4$ (В). Содержание активных центров типа А в катализаторе составляет 8.1%, типа В – 91.9%.

Предложенный подход может быть применен в практике производства синтетических каучуков для детализированной оценки влияния различных внешних воздействий на поверхностную структуру катализатора, приводящих к изменению кинетической неоднородности и, как следствие, основных молекулярных характеристик получаемых полимерных продуктов. Обладая сведениями о динамике активных центров, можно более эффективно управлять процессом полимеризации, корректируя условия синтеза для достижения оптимальных параметров продукта. Это позволяет не только стабилизировать молекулярно-массовое распределение, но и целенаправленно изменять структуру и свойства полимеров, обеспечивая их соответствие заданным требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nowlin T. E., Kissin Y. V., Wagner K. P. High activity Ziegler-Natta catalysts for the preparation of ethylene copolymers // Journal of Polymer Science. Part A. 1988. Vol. 26. No. 3. P. 755–764. DOI: 10.1002/pola.1988.080260307.
2. Zhang Z., Cui D., Wang B. et al. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors // Molecular catalysis of rare-earth elements. Structure and bonding. 2010. Vol. 137. P. 49–108. DOI: 10.1007/430_2010_16.
3. Гареев А. Р., Муллағалиев И. Р., Глухов Е. А. и др. Полицентровость титановых систем при полимеризации бутадиена. Ч. I. Стереорегулирующая и кинетическая неоднородности активных центров каталитической системы $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена // Бутлеровские сообщения. 2007. Т. 11. №3. С. 1–9.
4. Усманов Т. С., Усманов А. С., Усманов С. М., Ягола А. Г. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения в процессах полимеризации // Вычислительные методы и программирование. 2006. Т. 7. №4. С. 294–299.

5. Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Насыров И. Ш., Фаизова В. Ю. Исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4-цис-полиизопрена // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. №3. С. 375–381. DOI: 10.31857/S0044461822030100.
6. Пантелеев А. В., Сквинская Д. В., Алешина Е. А. Метаэвристические алгоритмы поиска оптимального программного управления. М.: Инфра-М, 2024. 396 с.
7. Simon D. Evolutionary Optimization Algorithms. Wiley, John Wiley & Sons Limited, 2013. 776 p.
8. Мифтахов Э. Н., Мустафина С. И., Михайлова Т. А., Мустафина С. А. Имитационный подход к моделированию с целью оценки молекулярно-массового распределения полимеров // Вестник Башкирского университета. 2024. Т. 29. №1. С. 43–48. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.7.
9. Усманов Т. С., Бигаева Л. А., Усманов С. М. Об одном способе расчета усредненных характеристик молекулярных масс продуктов ионно-координационной полимеризации // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. №3. С. 492–496.
10. Katoch S., Chauhan S. S., Kumar V. A review on genetic algorithm: past, present, and future // Multimedia Tools and Applications. 2021. Vol. 80(5). P. 8091–8126. DOI: 10.1007/s11042-020-10139-6.
11. Awad A., Hawash A., Abdalhaq B. A Genetic Algorithm (GA) and Swarm-Based Binary Decision Diagram (BDD) Reordering Optimizer Reinforced with Recent Operators // IEEE Transactions on Evolutionary Computation. 2023. Vol. 27(3). P. 535–549. DOI: 10.1109/TEVC.2022.3170212
12. Tsutsui S., Yamamura M., Higuchi T. Multi-parent recombination with simplex crossover in real coded genetic algorithms // Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference. 1999. Vol. 1. P. 657–664
13. Свидетельство о государственной регистрации программы для решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения с использованием генетического алгоритма / Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А. РФ. №2. 024666464 заявл. 04.07.2024, опубл. 15.07.2024. Бюл. №7.
14. Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А. и др. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // Химическая физика. 2015. Т. 34. №3. С. 69–75. DOI: 10.7868/S0207401X15030139.

Поступила в редакцию 31.01.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.9

**STUDY OF KINETIC HETEROGENEITY OF POLYMERIZATION CATALYSTS
USING A GENETIC ALGORITHM**© E. N. Miftakhov^{1*}, I. Sh. Nasyrov²¹MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky ave., 119454 Moscow, Russia.JSC Sterlitamak Petrochemical Plant
10 Tekhnicheskaya st., 453103 Sterlitamak, Russia.

*Email: promif@mail.ru

An alternative approach to evaluating the kinetic heterogeneity of polymerization catalysts using heuristic optimization methods is proposed. The assessment is based on the analysis of the molecular weight distribution (MWD) curve, which can be represented as a superposition of several model distributions, each corresponding to a specific active center initiating the polymerization process. The proposed mathematical approach is based on a genetic algorithm to solve inverse problems related to the identification of unknown parameters that determine the contribution of each active center to the overall MWD profile. Unlike classical methods, this approach does not require the determination and analysis of the active center distribution curve. Instead, it assumes that the polymer distribution at each active center follows one of the known model distributions. The methodology was tested in the study of the kinetic heterogeneity of a titanium-containing catalytic system used in the production of 1,4-cis-polyisoprene.

Keywords: kinetic heterogeneity, molecular weight distribution, polymer, genetic algorithm.

Received 31.01.2025.

Об авторах/About the authors**МИФТАХОВ Эльдар Наилевич**

Институт информационных технологий,
МИРЭА – Российский технологический университет, Россия.
Профессор кафедры инструментального и прикладного
программного обеспечения, доктор физ.-мат. наук.
Web of Science Researcher ID: AAA-5885-2019
Email: promif@mail.ru

MIFTAKHOV Eldar Nailevich

Institute of Information Technology,
MIREA – Russian Technological University, Russia.
Professor of the Department of Instrumental and Applied
Software, Dr. of Physical and Mathematical Sciences.
Web of Science Researcher ID: AAA-5885-2019
Email: promif@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0471-5949>
Scopus Author ID: 56178153800

НАСЫРОВ Ильдус Шайхитдинович

АО «Стерлитамакский нефтехимический завод», Россия.
Советник директора по производству, канд. хим. наук.
Email: nasyrovish@mail.ru

NASYROV Ildus Shaikhitdinovich

JSC Sterlitamak Petrochemical Plant, Russia.
Advisor to the Director of Production, PhD in Chemistry.
Email: nasyrovish@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>
Scopus Author ID: 6603373003