

*Лазарева Л.Г., канд. техн. наук, доц.,
Богословская Н.М., канд. техн. наук, доц.
Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского
государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева*

АНАЛИЗ СТАДИИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА

pmi@dfngtu.nnov.ru

Методами математической статистики сделана попытка построения модели стадии синтеза технологического процесса получения поликарбоната. Для оценки технологического процесса проведен регрессионный анализ зависимости молекулярной массы полимера от технологических параметров процесса. Изучение стадии синтеза производственного процесса получения поликарбоната проводилось с применением методов регрессионного и корреляционного анализа. Подобрано уравнение с высокой точностью описывающее данную функциональную зависимость. Показана возможность построения уравнения регрессии той же матрицы наблюдений для другой целевой функции зависимости содержания низкомолекулярной фракции в поликарбонате от технологических параметров процесса.

Ключевые слова: модель синтеза, получение поликарбоната, регрессионный анализ, корреляционный анализ.

Рассмотрена стадия синтеза производственного процесса получения поликарбоната в цеху «Поликарбонаты» (ОАО «Заря», г. Дзержинск Нижегородской обл.). Синтез поликарбоната осуществляется путем взаимодействия щелочной соли дифенилолпропана (ДФП) с фосгеном в двухфазной системе хлористый метилен-вода в присутствии аминного катализатора (триэтиламина) и регулятора молекулярной массы – фенола.

Изучение стадии синтеза производственного процесса получения поликарбоната проводилось с применением методов регрессионного и корреляционного анализов по программе «Лири» [1]. На основе данных тридцати операций синтеза была построена матрица наблюдений [2], которая включала все реально регистрируемые технологические параметры процесса (16 параметров), в том числе: 1. t_H – начальная температура фосгенирования, °С; 2. t_K – конечная температура фосгенирования, °С; 3. pH_H – начальное значение pH среды; 4. pH_K – конечное значение pH среды; 5. Φ_ϕ – количество пропущенного фосгена (кг); 6. $\frac{Ph}{\Phi}$ – количество пропущенного фосгена на момент ввода фенола (кг); 7. $\frac{H_2O}{\Phi}$ – количество пропущенного фосгена на момент ввода воды (кг);

8. $\frac{W_{\Phi H}}{W_{\Phi K}}$ – отношение начальных и конечных скоростей подачи фосгена; 9. m – масса фенола

(кг); 10. $X\Phi Г$ – массовая доля хфг групп (% масс); 11. OH – массовая доля гидроксильных групп (% масс); 12. t_n – температура поликонденсации, °С; 13. V_{NaOH} – объем щелочи на поликонденсацию, л; 14. $V_{TЭА}$ – объем триэтиламина, л; 15. τ_K – время протекания реакции поликонденсации, мин.; 16. pH_K – конечное значение pH после поликонденсации.

Функцией отклика была выбрана молекулярная масса поликарбоната, как важнейшая характеристика конечного продукта. Кроме того, в качестве функций были введены также содержание низкомолекулярной фракции и остаточное количество фенола ($H.M.\Phi$ и $P_{h\text{ ост}}$ соответственно).

Матрица наблюдений построена на основании данных по 30 операциям синтеза. В матрицу не вошли операции, которые проводились на исправление, т.е. совмещением двух операций. В то же время вошли операции с аномальными значениями MM (очень низкими или очень высокими), так как в программе LIRA есть возможность отбраковки аномальных результатов [3].

В начале была рассмотрена линейная модель, т.е. молекулярная масса поликарбоната была представлена как сумма действия вышеописанных шестнадцати факторов:

$$f(MM) = \sum_{i=1}^{16} a_i x_i.$$

Уравнение регрессии, которое было найдено по программе LIRA:

$$MM = 48317 - 702t_H + 420,7t_k - 638,2pH_H - 95,6pH_K + 3,7\Phi - 5,5 \frac{Ph}{\Phi} +$$

$$+ 7,23 \frac{H O}{\Phi} - 8499 \frac{W}{W_{\Phi K}} - 346,1m - 169,6X\Phi\Gamma - 6036,9OH + 8,6t_n + 17,1V_{NaOH} +$$

$$+ 412,7V_{TЭА} - 51,2 \tau_K - 299,5pH_K$$

Коэффициент корреляции данного уравнения с целевой функцией составил 0,887.

Частные корреляции (пофакторно) с целевой функцией везде достаточно маленькие, значит, данная функция не может описываться только одним параметром.

Очень интересную информацию дает пофакторная таблица Т-оценок. В регрессионном анализе Т-оценка показывает значимость данного фактора в данном уравнении. При этом происходит сравнение с табличным значением критерия Стьюдента для данной матрицы. Чем выше Т-оценка по абсолютной величине, тем более значимым является данный фактор в данном уравнении.

Судя по Т-оценке наиболее значимыми являются восьмой фактор – отношение начальных и конечных скоростей фосгена, $T = -2,5$ при $T_{станд.} = 2,29$;

- 9 фактор – масса введенного фенола (кг);
- 13 фактор – объем щелочи на поликонденсацию, л.

Из полученного уравнения регрессии уже можно сделать следующие парктические выводы.

1. Проведение синтеза требует тщательного контроля за скоростью подачи фосгена.
2. Температура начала фосгенирования более значима, чем температура конца фосгенирования.
3. pH_H влияет на ход синтеза гораздо больше, чем $pH_{конечное}$.
4. Возрастание массовой доли гидроксильных групп приводит к снижению молекулярной массы.

$$f(MM) = a_0 + a_1(t_H^3 + t_H^2 + t_H) + a_2(t_K^4 + t_K^3 + t_K^2 + t_K) + a_3(pH_H^3 + pH_H^2 + pH_H) +$$

$$+ a_4(pH_K^3 + pH_K^2 + pH_K) + a_5\Phi + a_6 \frac{Ph}{\Phi} + a_7 \frac{H O}{\Phi} + a_9 m^{-1}_{ph} + a_{10} X\Phi\Gamma +$$

$$+ a_{11} OH + a_{12} t_n + a_{13} V_{NaOH} + a_{14} V_{TЭА} + a_{15} \tau_n + a_{16} (pH_K^3 + pH_K^2 + pH_K).$$

При этом коэффициент корреляции составил 0,92. Если учесть, что расчет по программе LIRA ведется до $R = 0,95$, то получено очень хорошее уравнение регрессии, пригодное для расчета технологических параметров исходя из заданной молекулярной массы.

Таким образом методом регрессионного и корреляционного анализа показано, что фиксируемые на практике параметры полностью и

Учитывая явно нелинейный характер зависимости MM от некоторых параметров (температура, pH) была использована степенная зависимость целевой функции от факторов, т.е. рассматривалась модель:

$$f(MM) = e^{a_0} \cdot t_n^{a_1} \cdot t_n^{a_2} \dots \cdot pH_{кон}^{a_{10}}.$$

Как видно коэффициент корреляции вырос до 0,91, причем наиболее высокие Т-оценки имеют те же факторы (8, 3, 9, 13). Это подтверждает адекватность выработанной математической модели реальному процессу, а значит и дает возможность расчета параметров процесса для получения 91,1% требуемой молекулярной массы.

Был произведен анализ линейной модели функции:

$$f(H.M.\Phi.) = \sum_{i=1}^{16} a_i x_i.$$

Коэффициент регрессии составил 0,83.

Наиболее значимыми являются 6 фактор (время ввода фенола) и 13 фактор (объем щелочи на поликонденсацию).

$$\text{Выражая } f(H.M.\Phi.) = e^{a_0} \cdot t_n^{a_1} \dots \cdot pH_{кон}^{a_{16}}.$$

Как и в случае с MM получен более высокий коэффициент корреляции 0,84, что еще раз показывает нелинейную зависимость рассматриваемых функций и параметров.

Чтобы найти еще более адекватное выражение описываемого процесса MM представили как полином, в котором параметры влияющие на MM явно нелинейно входили в виде степенных функций, т.е. рассматривалась модель:

точно описывают процесс синтеза. Отсюда следует очень важный вывод, что нет какого-либо значительного возмущающего неучтенного фактора и, следовательно, все отклонения от заданной MM могут быть только нарушениями рекомендуемых параметров технологического процесса, рассчитанных по вышеприведенной формуле.

Для практического использования необходимо было найти уравнение регрессии, в которое входили бы только регулируемые параметры. Поэтому была построена новая матрица наблюдений, в которую вошли следующие параметры: 1. t_K – конечная температура фосгенирования, °С; 2. pH_H – начальное значение pH реакционной массы; 3. pH_K – конечное значение pH реакционной массы; 4. Φ – количество пропущенного фосгена (кг); 5. $\frac{Ph}{\Phi}$ – количество пропущенного фосгена на момент ввода фенола (кг); 6. $\frac{H O}{\Phi}$ – количество пропущенного фосгена на момент ввода воды (кг); 7. $\frac{W_H}{W_K}$ – отношение начальных и конечных скоростей фосгена; 8. m – масса фенола (кг); 9. t_n – температура поликонденсации, °С; 10. V_{NaOH} – объем щелочи на поликонденсацию, л; 11. $V_{TЭА}$ – объем триэтиламина, л.

$$f(MM) = a_0 + a_1(t_H^3 + t_H^2 + t_H) + a_2 t_K \cdot pH + a_3(pH_H^3 + pH_H^2 + pH_H) + a_4(pH_K^3 + pH_K^2 + pH_K) + a_5 \Phi + a_6 \frac{Ph}{\Phi} + a_7 \frac{H O}{\Phi} + a_8 m^{-1} + a_9(t_n^3 + t_n^2 + t_n) + a_{10} V_{NaOH} + a_{11} V_{TЭА}.$$

Но у данной функциональной зависимости оказался сравнительно невысокий коэффициент корреляции, хотя пофакторные Т-оценки у многих факторов близки к табличному значению. Это бывает тогда, когда в матрице наблюдений не хватает числа опытов, чтобы на их основании составить такое сложное уравнение функциональной зависимости.

Выводы.

1. Для оценки технологического процесса получения поликарбоната был проведен регрессивный анализ функциональной зависимости целевой функции: молекулярная масса полимера от технологических параметров процесса.

2. Построена матрица наблюдений, включающая в себя все регистрируемые параметры.

3. Подобрано уравнение регрессии с высокой точностью описывающее данную функциональную зависимость.

4. На основании Т-оценок выявлены наиболее значащие факторы технологического процесса.

5. Показана возможность построения уравнения регрессии на основании той же матрицы наблюдений для другой важной целевой функции зависимости – содержание низкомолекулярной функции в поликарбонате – технологические параметры процесса.

Матрица наблюдений была построена на основании 34 технологических операций синтеза.

В начале была рассмотрена также линейная модель.

$$f(MM) = \sum_{i=1}^{11} a_i x_i.$$

Значимыми параметрами в этой модели согласно Т-оценкам являются: t_K , $pH_{нач}$, $V_{TЭА}$, $pH_{кон}$, $\frac{Ph}{\Phi}$.

Но коэффициент корреляции линейной модели сравнительно низок и составляет 0,78.

Гораздо выше коэффициент корреляции для функции типа $f(MM) = e^{a_0} \cdot t_K^{a_1} \dots V_{TЭА}^{a_{11}}$.

Он равен 0,85, причем согласно Т-оценкам значащими остались те же факторы, что подтверждает адекватность отражения описываемой функции при помощи заданных параметров.

Была проведена также проверка выражения MM через полиномиальную зависимость:

6. Построена матрица наблюдений, включающая в себя только регулируемые параметры, на основании ее предложено и оценено несколько видов функциональной зависимости $MM = f(x_1 \dots x_i)$, где $x_1 \dots x_i$ – регулируемые технологические параметры.

7. Показано, что наиболее адекватной является полиномиальная зависимость, требующая введения большего числа опытов в матрицу наблюдений.

8. Необходимо расширить матрицу наблюдений для построения функциональной зависимости молекулярная масса поликарбоната – регулируемые параметры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воскобойников Ю.Е. Регрессионный анализ данных в пакете Mathcad+CD. СПб.: Изд-во «Лань», 2011. С.224.

2. Марков Ю.Г., И.В.Маркова. Математические модели химических реакций. СПб.: Изд-во «Лань», 2013. С.192.

3. Боровков А.А. Математическая статистика. СПб.: Изд-во «Лань», 2009. С.704.