Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра
Российской академии наук

На правах рукописи

Фасхутдинова Роза Ильфатовна

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Уфа-2025

Работа выполнена в лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:	**Губайдуллин Ирек Марсович,** доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией математической химии ИНК УФИЦ РАН
Официальные оппоненты:	**Мифтахов Эльдар Наилевич,** доктор физико-математических наук, профессор кафедры инструментального и прикладного программного обеспечения Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
	Решетников Сергей Иванович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела технологии каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва», г. Саранск

Защита диссертации состоится «17» апреля 2025 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: council_d24.2.479.04@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте https://uust.ru/.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г

Ученый секретарь диссертационного совета, д. ф.-м. н., доцент — Исмагилова А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В современной практике производства топлив идет постоянное ужесточение требований к качеству автомобильных бензинов, а именно эксплуатационных и экологических. Важным эксплуатационным параметром является октановое число, высокое значение которого очень сильно зависит от компонентного состава. Очевидно, чем лучше изучен компонентный состав, тем больше возможности добиться оптимальных технологических условий проведения каталитических процессов с целью получения высокооктанового бензина с соблюдением всех экологических требований. Подробную информацию по компонентному составу можно получить лишь на основе глубокого изучения химизма каталитического процесса, что в свою очередь, требует разработки детализированной кинетической модели. В работах Колединой К.Ф. была разработана детализированная кинетическая модель промышленного каталитического процесса риформинга на основе группировок по нафтеновым, парафиновым и ароматическим углеводородам [1]. Детализированная кинетическая модель позволила определить оптимальные технологические режимы для получения высокооктанового риформата, который является одним из основных компонентов при получении автомобильного бензина компаундированием (смешиванием) с продуктами из других каталитических процессов. Для разработки новых технологий процесса компаундирования методами математического моделирования и информационных технологий необходимо провести подробный анализ химизма всех процессов, участвующих в формировании компонентов компаундирования. Основные из них – риформат, продукты каталитического крекинга и изомеризат. Изомеризат – продукт процесса каталитической изомеризации (КИ) легких парафинов. Процесс КИ создан для получения большого объема разветвленных углеводородов в промышленных масштабах. Разветвленные углеводороды обладают более высокими октановыми числами, нежели линейные углеводороды. Например, у н-пентана показатель октанового числа по исследовательскому методу составляет 62 пункта, в то же время у 2-метилбутана данный показатель составляет 93 пункта. У данного процесса можно выделить несколько преимуществ перед другими каталитическими процессами для производства автомобильных бензинов. Главное преимущество, с точки зрения капитальных вложений, – процесс является наиболее экономически выгодным. Сюда же можно отнести простое аппаратурное оформление и мягкие условия ведения технологического режима. В отечественной нефтеперерабатывающей отрасли известны случаи переоборудования установок каталитического риформинга под установки каталитической изомеризации.

Для увеличения эффективности процесса каталитической изомеризации возникает необходимость подбора оптимального режима работы промышленной установки. С помощью многокритериальной оптимизации можно добиться увеличения селективности по высокооктановым компонентам. Для многоцелевой оптимизации необходимо разработать детализированную кинетическую модель, которая будет описывать процесс в достаточно широких пределах режима эксплуатации, обладать высокой гибкостью, позволяющей вносить изменения в технологическую схему, производить расчеты для определения состава реакционной смеси и т.д. Кроме того, перечень задач, в которых возможно применение кинетической модели очень обширен. Математическое описание кинетики процесса позволит производить модернизацию существующих установок, помочь в управлении процессом путем подбора технологических параметров для достижения поставленных целей перед эксплуатирующим персоналом.

Разработанные детализированные кинетические модели каталитических процессов риформинга и изомеризации будут служить фундаментом для разработки новых технологий компаундирования автомобильных бензинов на основе знаний физической химии (кинетики процесса), математического моделирования и информационных технологий.

Развитие мощностей вычислительных систем и информационных технологий таких, как теория больших данных, технологии параллельных вычислений, новые высокоустойчивые численные методы, позволяет решать высокоразмерные, многопараметрические, промышленно значимые крупные технологические задачи. Интенсификация существующих процессов требует разработки их компьютерных аналогов, на основе математической модели. Создание компьютерного аналога – это сложный, многоуровневый процесс создания информационно-аналитической вычислительной системы, которая включает в себя достижения фундаментальных знаний физики, химии, математики, численных методов, информационных технологий, а также визуализации.

Детальное изучение всех составляющих промышленных каталитических процессов методами математического моделирования является очень востребованной и актуальной задачей, как в плане глубокого понимания физико-химических процессов, развития методов математического моделирования, так и в плане создания новых прорывных практически значимых технологических решений.

Цель работы

Кинетическое моделирование процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции и многокритериальная оптимизация условий его проведения в реакторном блоке.

Задачи исследования

1. Разработка схемы химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, учитывающая гидрокрекинг образования газов.

2. Постановка и решение прямой и обратной задач химической кинетики процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с целью определения констант скоростей и энергий активации химических превращений.

3. Анализ кинетических параметров обратимых реакций и проверка их на термодинамическую согласованность.

4. Многокритериальная оптимизация на основе разработанной кинетической модели с целью увеличения содержания высокооктановых индивидуальных компонентов, степени превращения н-пентана и н-гексана и снижения выхода продуктов гидрокрекинга.

Научная новизна

1. Разработана кинетическая модель каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, учитывающая образование побочных продуктов – метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана, а также неизотермичность процесса и изменение мольного расхода реакционной смеси.

2. Разработан программный комплекс многокритериальной оптимизации на основе детализированной кинетической модели процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

3. В рамках многокритериальной оптимизации исследуемого процесса рассчитаны оптимальные режимы, позволяющие одновременно максимизировать выход целевых изомеров и минимизировать выход побочных газов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанную кинетическую модель можно использовать для подбора оптимального технологического режима и количества катализатора, а также для усовершенствования существующих промышленных установок с помощью изменения конфигураций реакторного блока. Данная модель подходит также для создания учебных тренажеров для рабочего персонала, создания отечественных программных продуктов для выполнения инжиниринговых расчетов по кинетике каталитической изомеризации (как аналог Aspen Hysys, Honeywell UniSim Design, Aspen Plus).

Положения, выносимые на защиту

1. Многостадийный (44 стадии) детализированный механизм реакций процесса КИ пентан-гексановой фракции, включающий в себя реакции образования индивидуальных продуктов гидрокрекинга.
2. Термодинамически согласованные кинетические параметры прямых и обратных реакций.
3. Анализ и выбор численного метода для решения жестких задач математической модели процесса каталитической изомеризации.
4. Программа расчета оптимального режима процесса каталитической изомеризации с заданием нескольких критериев оптимизации.

Методология и методы исследования

Научный фундамент методологии базируется на теоретических основах химической кинетики, методах решения дифференциальных уравнений, законах действующих масс и термодинамики.

Степень достоверности результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов подтверждается базированием работы на фундаментальных законах математики и химии. Кроме того, адекватное описание результатов расчётов по составу на выходе из реакторного блока и перепадов температур после каждого реактора соответствуют промышленным данным. Тепловые эффекты обратимых реакций и температурные зависимости констант равновесия, рассчитанные из кинетических параметров, подобранных при решении обратной задачи, согласуются с теоретическими.

Результаты работы были представлены на следующих Международных и Всероссийских конференциях:

XIV, XVI Международных научных конференциях «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (г. Саранск, 2019 г., 2021 г.);

IX Международной научной молодежной школе-семинаре «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского» (г. Саранск, 2020 г.);

Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа» (г. Уфа, 2020 г.);

Международной Воронежской весенней математической школе «Современные методы теории краевых задач» (г. Воронеж, 2021 г.);

XV Международной конференции «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2021) » (г. Волгоград, 2021 г.);

Международной научно-практической конференции «Интеллектуальные информационные технологии и математическое моделирование» (пос. Дивноморское, 2021 г.);

V Международной конференции «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования (СКТеММ-2022)» (г. Москва, 2022 г.);

Семинаре Института Механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН, (г. Уфа, 2023 г.); Семинаре Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, 2023 г.);

Семинаре Института вычислительной математики и математической геофизики СО РАН «Общеинститутский семинар» (г. Новосибирск, 2023 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Аспиранты) № 20-37-90094 (2020-2022) «Многокритериальная оптимизация каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции».

Личный вклад автора

Автором совместно с научным руководителем определена тема диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования. Лично автором проведен анализ литературных данных, выполнена обработка исходных данных, разработано программное обеспечение кинетического моделирования, проведены расчетные эксперименты с описанием их результатов, обсуждением и публикацией полученных результатов.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 научных трудов, из них 6 научных статей: 1 – в RSCI, 4 – в зарубежных журналах, индексируемых базами данных и систем цитирования Scopus и Web of Science, 1 – в журнале, входящем в РИНЦ, тезисы 6 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 109 наименований и приложений. Диссертация изложена на 131 страницах машинописного текста, включает 37 рисунков, 16 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, определены задачи работы, отражена новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, выносимые на защиту**.**

В первой главе приведен обзор современного состояния и тенденций развития процесса каталитической изомеризации. Проанализированы термодинамические закономерности и механизмы каталитической изомеризации, виды катализаторов и конструктивные особенности реакторов. Проведена сравнительная оценка отечественных и зарубежных существующих математических моделей. Рассмотрены основные методы многокритериальной оптимизации.

Во второй главе описан объект исследования, разработана детализированная схема химических превращений, включающая в себя реакции гидрокрекинга. Представлено математическое описание процесса, исследование на жесткость системы дифференциальных уравнений, подобран подходящий метод решения прямой и обратной задач, а также приведен параллельный алгоритм решения задач глобальной оптимизации.

Объект исследования

В качестве объекта исследования выбран реакторный блок установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Реакторный блок состоит из трех

последовательных реакторов. На рисунке 1 представлена принципиальная схема объекта исследования.

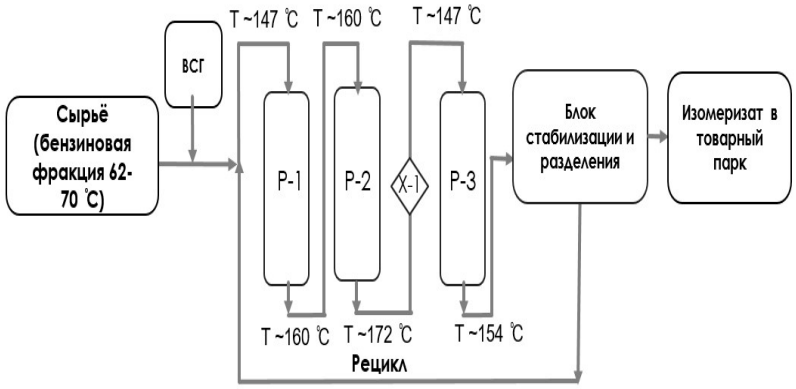


Рисунок 1 – Принципиальная схема реакторного блока установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Сырьем установки является гидроочищенная бензиновая фракция с пределами кипения 62–70^{0}С. Составы свежего водородсодержащего газа (ВСГ) и углеводородного газа с установки приведены в таблице 1. Давление в реакторах равно 3,2 МПа. На установке применяется бифункциональный катализатор российской разработки и производства СИ-2 (технология «Изомалк-2»). Масса катализатора в каждом реакторе – 9 тонн. Таким образом, общая масса катализатора составляет 27 тонн.

Таблица 1 – Состав свежего ВСГ и углеводородного газа с установки

Компонент	Массовая доля компонентов, % (мас.) (ГОСТ 14920)		Компонент	Массовая доля компонентов, % (мас.) (ГОСТ 14920)	
	ВСГ	Углеводородный газ		ВСГ	Углеводородный газ
Водород	34,1	1,7	н-Бутан	1,4	4,2
Изобутан	4,3	22,2	н-Пентан	2,7	0,2
2-Метилбутан	14,1	8,6	Пропан	7,6	34,7
Метан	21,5	6,6	Этан	14,3	21,7

Все химические превращения протекают в реакторном блоке, а в блоке стабилизации происходит лишь физическое разделение на фракции. Поэтому для разработки детализированной кинетической модели достаточно моделирования блока реакторов.

Проделана предварительная проверка и подготовка исходных данных реакторного блока исследуемой установки, разработана база данных промышленных показателей исследуемого процесса для разработки математической модели.

В таблице 2 представлен материальный баланс процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции на основе данных промышленной установки и скорректированный материальный баланс по результатам проверочных расчетов по углероду и водороду.

Таблица 2 − Материальный баланс установки каталитической изомеризации

Наименование потока	Массовый расход по исходным данным, т/ч		
	День 1	День 2	День 3
До реакторного блока			
Сырье (гидроочищенная фр. 62-70 ^{0}C)	39,2	37,5	30,3
Рециркулят	32,4	32,4	29,2
Свежий ВСГ	1	1	0,7
Циркулирующий ВСГ	14,1	15,3	17,2
Итого	86,7	86,7	77,4
После реакторного блока			
Продукты изомеризации	70,2	69	58
ВСГ (после реакторного блока)	14	15	17,2
Углеводородные газы	2	1,8	2,1
ВСГ на отдув	0,4	0,5	0,2
Итого	86,7	86,7	77,4

На основе хроматографических анализов сырья (с учетом рецикла и ВСГ) и продукта (после блока стабилизации) был сформирован компонентный состав сырья. Для моделирования реакторного блока будет достаточно знать состав изомеризата на выходе из третьего реактора. Компонентный состав изомеризата был сформирован, исходя из состава и массовых потоков всех продуктовых потоков. В таблице 3 представлены компонентные составы сырья и продукта.

Таблица 3 – Компонентный состав сырья и продукта

Компонент	Концентрация, мольные доли					
	День 1		День 2		День 3	
	Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход
н-Пентан	0,031	0,012	0,034	0,014	0,029	0,009
2-Метилбутан	0,014	0,036	0,012	0,034	0,01	0,022
н-Гексан	0,018	0,009	0,028	0,013	0,027	0,013
2-Метилпентан	0,032	0,023	0,033	0,033	0,032	0,033
3-Метилпентан	0,021	0,013	0,026	0,019	0,025	0,019
2,2-Диметилбутан	0,002	0,025	0,001	0,028	0,002	0,027
2,3-Диметилбутан	0,007	0,008	0,007	0,012	0,008	0,011
Бензол	0,001	0	0,002	0	0,002	0
Водород	0,813	0,802	0,807	0,797	0,823	0,816
Циклогексан	0,0001	0,0001	0,002	0,002	0,001	0,002
Метилциклопентан	0,002	0,0001	0,009	0,003	0,006	0,003
Циклопентан	0,003	0	0,002	0	0,001	0
н-Бутан	0,0005	0,002	0,0003	0,001	0,0003	0,001
Изобутан	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,003
Пропан	0,003	0,007	0,002	0,005	0,002	0,004
Этан	0,01	0,013	0,006	0,008	0,006	0,008
Метан	0,043	0,045	0,027	0,029	0,026	0,028

В таблице 4 представлены температуры реакционной смеси на входе в реакторы и на выходе из них.

Таблица 4 – Показатели температур на входе в каждый реактор и на выходе из него

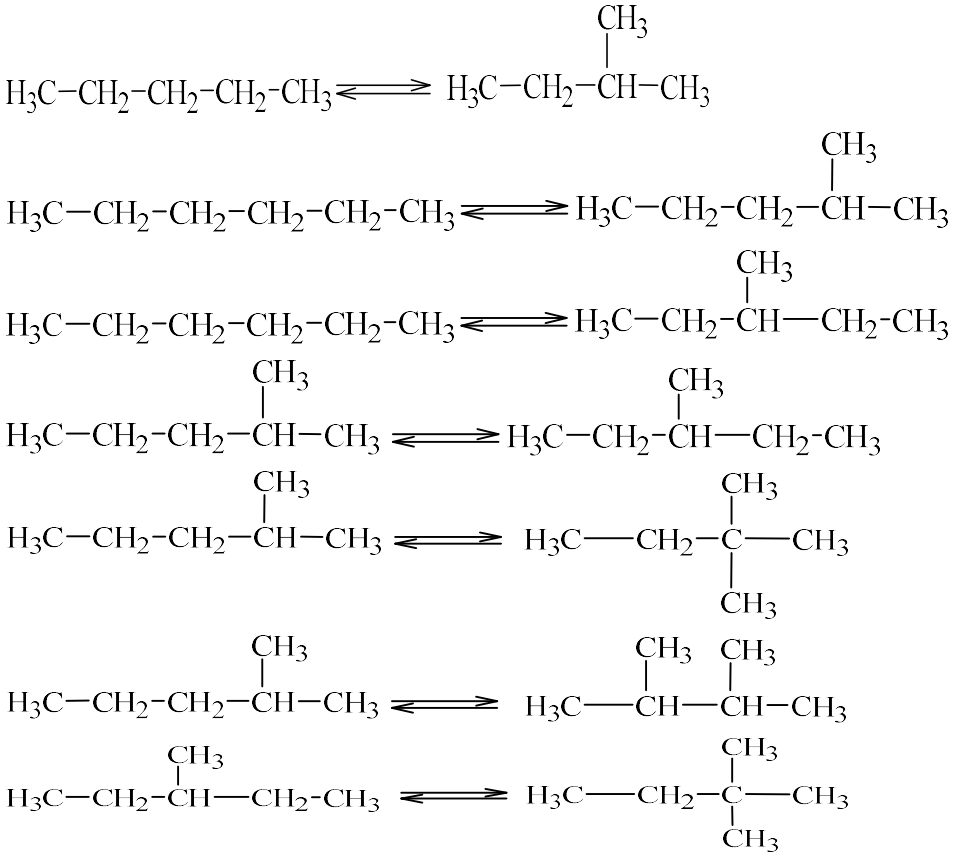
	Реактор 1		Реактор 2		Реактор 3	
Дата	$T_{вх}$, ^0C	$T_{вых}$, ^0C	$T_{вх}$, ^0C	$T_{вых}$, ^0C	$T_{вх}$, ^0C	$T_{вых}$, ^0C
День 1	147,3	160,5	160,5	169,8	145,4	148,26
День 2	147,7	164,8	164,8	177,6	146,2	148,13
День 3	147,6	162,8	162,8	172,9	147,5	149,7

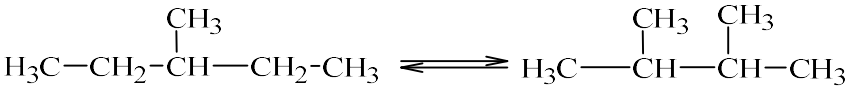
Разработка детализированной схемы превращений

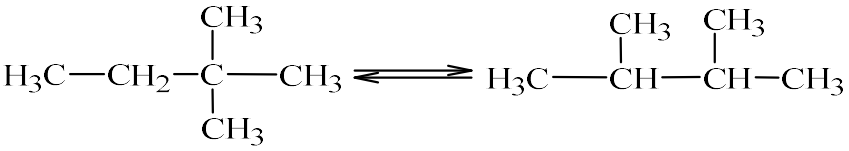
Начальным этапом математического описания объекта является составление схемы реакций превращения углеводородов в ходе процесса. От степени детализации химических превращений напрямую зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу. Поэтому схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса. Основное отличие разрабатываемой модели заключается в том, что в данной модели подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов для прогнозирования составов углеводородных газов и ВСГ после реакторного блока.

Для разрабатываемой кинетической модели процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции приняты следующие реакции:

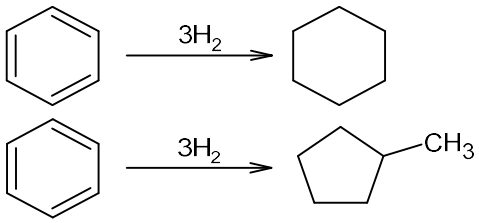
а) структурные изомеризации н-пентана, н-гексана и их изомеров, которые являются целевыми:





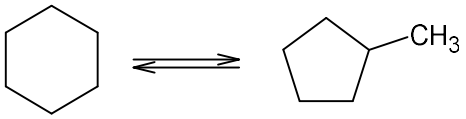


б) гидрирование ароматических углеводородов:

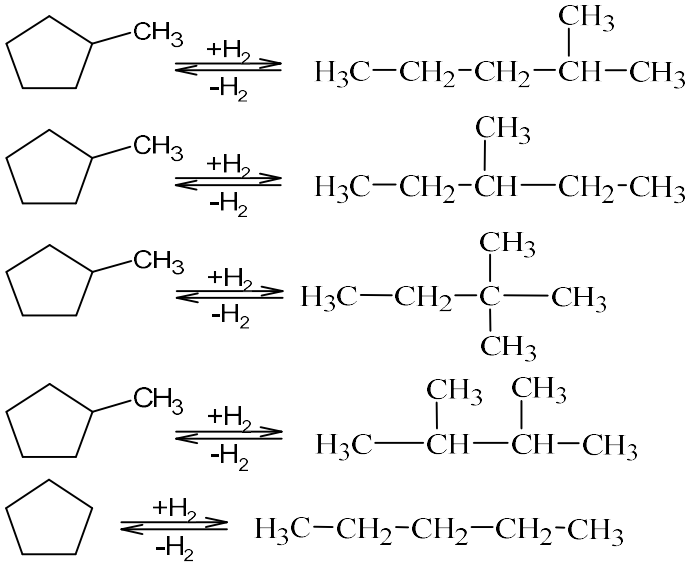


Ароматические углеводороды, согласно результатам лабораторных данных сырья, представлены только бензолом. При этом в результатах анализа продукции бензол отсутствует, поэтому предполагается, что бензол полностью подвергается гидрированию.

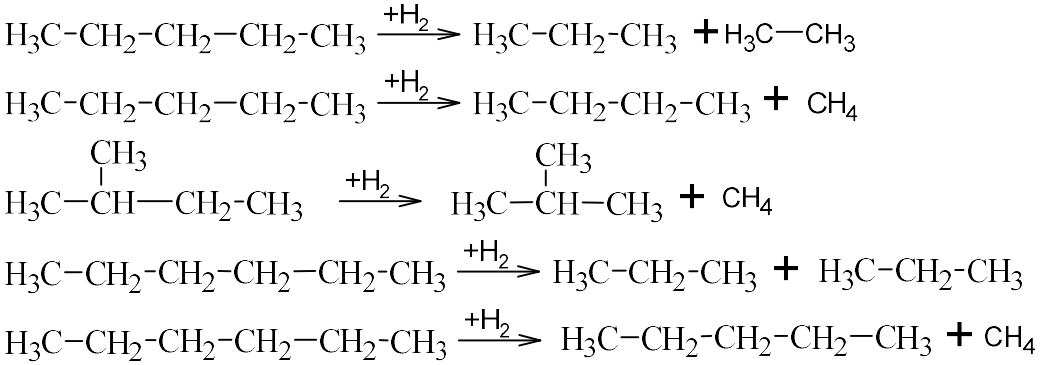
в) изомеризации циклических углеводородов:

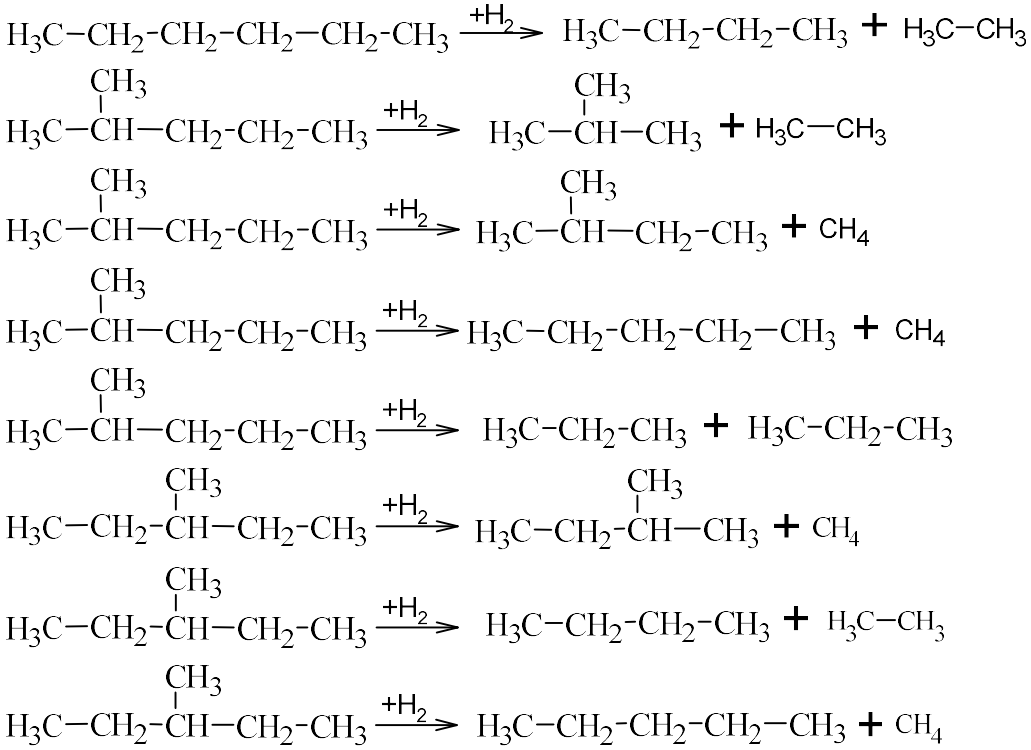


г) разрыв цепи циклических углеводородов:



д) побочные реакции гидрокрекинга:





Данные реакции легли в основу разрабатываемой математической модели.

Математическое описание процесса

В ходе процесса происходит непрерывная подача реакционной смеси через слой катализатора и, соответственно, необходимо учесть возможное изменение мольного расхода реакционной смеси не только как изменения начально заданного условия процесса, но и как изменения за счет протекания химических превращений. Здесь также необходимо учесть массу катализатора в каждом реакторе и изменение температуры, так как процесс является неизотермическим. Поэтому разработанная кинетическая модель учитывает изменение теплоемкостей компонентов в уравнениях теплового баланса.

Скорости реакций, входящие в кинетическую модель, были записаны согласно закону действующих масс [2]. Математическая модель процесса представляет собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{J} v_{ij} w_j; \quad w_j = k_j \prod_{i=1}^{I} \left(\frac{x_i}{F}\right); \quad k_j = k_j^0 exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right); \; i = 1, \dots, I. \qquad (1)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$, $x_i(0) = x_i^0$;

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты в реакциях химических превращений; J – количество стадий, x_i – концентрации веществ, участвующих в реакции, мол. доли; I – количество компонентов; w_j – скорость j-ой стадии, моль/кг кат.*ч; E_j – энергии активации стадий, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль*К); T – температура, К; k_j^0 – предэкспоненциальные множители, моль/кг кат.*ч; τ – условное время контакта, кг кат.*ч/моль.

Математическая модель (1) представляет собой задачу Коши, учитывающую скорость потока сырья в реакторе. Кроме того, для учета неизотермического характера процесса, в модель (1) добавлено уравнение изменения температуры (2) и изменение мольного расхода потока за счет протекания химических реакций (3):

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{\sum_{i=1}^{I} \frac{dx_i}{d\tau} \Delta H_i(T)}{\sum_{i=1}^{I} x_i \Delta C_{pi}(T)} \quad (2)$$

$$\frac{dF}{d\tau} = \sum_{i=1}^{I} \frac{dx_i}{d\tau} \quad (3)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0, T(0) = T^0, F(0) = F^0$;

где T – температура, К, $\Delta H_i(T)$ – изменение энтальпии реакции, кДж/моль, $\Delta C_{pi}(T)$ – изменение удельной теплоемкости, кДж/(моль*К), F – число молей реакционной смеси.

Изменение энтальпии реакции и удельные теплоемкости рассчитывались по следующим формулам [3]:

$$\Delta H_i(T) = \Delta H_P^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_P(T) dT \quad (4); \qquad \Delta H_P^0 = \sum_{i=1}^{n} \left[v_i \left(\Delta H_{\text{обр}}^0 \right)_i \right]_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^{m} \left[v_j \left(\Delta H_{\text{обр}}^0 \right)_j \right]_{\text{исх}} \quad (5);$$

$$\Delta C_{pi}(T) = C_{pi}(T) - C_{pj}(T) \quad (6); \qquad C_{pi}(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \quad (7);$$

где ν_i и ν_j –стехиометрические коэффициенты при продуктах реакции и исходных веществах, соответственно; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – энтальпии образования соответственно продуктов реакции и исходных веществ при температуре 298 К, кДж/моль; $C_{pi}(T)$ – удельная теплоемкость *i*-го компонента при температуре *T*, кДж/(моль*К); a_i, b_i, c_i, d_i, e_i – коэффициенты температурной зависимости теплоемкости i-го компонента.

Исследование на жесткость системы дифференциальных уравнений и подбор метода решения прямой и обратной задач

Прямая кинетическая задача определяет значения концентраций реагентов химического процесса по времени контакта при заданных кинетических параметрах. А обратная задача – это задача восстановления значений кинетических параметров, исходя из условия минимизации отклонения расчетных значений от экспериментальных данных по наблюдаемым концентрациям участвующих в реакции веществ.

Прямая кинетическая задача представляет собой решение системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) (1-3). Для рассматриваемых нами сложных каталитических реакций СОНДУ имеет большую размерность, а также характерно наличие в химических реакциях быстро и медленно протекающих стадий. То есть, при решении обратных задач химической кинетики часто возникают ситуации, когда константы скоростей реакций принимают значения, отличные друг от друга на несколько порядков. Стандартные явные численные методы зачастую не справляются с интегрированием таких систем и перед нами встает задача рассмотрения методов, способных решать жесткие задачи. Поэтому было проведено исследование на жесткость и произведен выбор численных методов решения прямой кинетической задачи, обеспечивающих адекватность найденного решения. Для расчетов применялся пакет прикладных программ Matlab.

По правым частям уравнения (1) были получена матрица Якоби и найдены собственные значения λ получившейся матрицы в начальный момент времени при температуре 147°С. Согласно определению жесткости задачи Коши, на основании отрицательности всех собственных чисел на начальный момент времени, система (1) является жесткой.

В результате исследования установлено, что для решения данной задачи наиболее предпочтительными методами являются многошаговый метод переменного порядка (ode15s) и

одношаговый метод Розенброка 2-го порядка (ode23s). Данное утверждение хорошо согласуется с тем, что неявные методы при решении жестких задач дают лучший результат по сравнению с явными методами.

Обратная задача решалась генетическим алгоритмом. Оптимизируемыми параметрами являлись предэкспоненциальные множители k_j^0 и энергии активации реакций E_j. Количество параметров оптимизации n = 88.

Генетический алгоритм минимизирует функцию отклонения. Значением данной функции является критерий отклонения экспериментальных концентраций веществ от вычисленных при решении прямой задачи химической кинетики. В качестве данного критерия использовалось среднее относительное отклонение расчетных концентраций от экспериментальных:

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^{I} \left| \frac{x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{calc}}{x_{ij}^{exp}} \right|}{I} \rightarrow min, \qquad (8)$$

где I – количество наблюдаемых веществ (I = 17), x_{ij}^{exp} – промышленные значения концентраций компонентов на выходе, массовые доли, x_{ij}^{calc}– рассчитанные в ходе решения прямой задачи концентрации компонентов, массовые доли.

Разработан параллельный алгоритм решения обратной задачи по определению кинетических параметров на основе липшицевой оптимизации. Данный алгоритм позволил, в зависимости от использования количества процессоров, до 4 раз сократить время решения обратной задачи.

В третьей главе представлены результаты расчетов реакторного блока каталитической изомеризации, а также проведена проверка полученных кинетических параметров на термодинамическую согласованность.

Результаты расчетов реакторного блока каталитической изомеризации

В качестве кинетических данных выступают энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса, на основе которых будут вычисляться 44 константы скорости реакций. Исходя из этих констант скоростей, по системе 19 дифференциальных уравнений для каждого компонента реакционной смеси, дифференциальному уравнению, описывающему изменение температуры реакционный смеси в адиабатическим реакторе и уравнению, описывающему изменение количества молей в реакционной смеси, будут рассчитываться изменения концентраций компонентов на условное время контакта.

В таблице 5 представлены результаты расчетных экспериментов − средние значения за 3 дня, где 2-МБ– 2-метилбутан, 2-МП – 2-метилпентан, 3-МП – 3-метилпентан, 2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан, 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан, ЦГ – циклогексан, МЦП – метилциклопентан, ЦП – циклопентан, Б – бензол. Дополнительно в таблице приведены значения изменений теплосодержания реагирующих смесей, для обратимых реакций данные значения объединены в одну строку. Следует отметить, что данные параметры ΔH_p^0 были взяты и рассчитаны из базы NIST Chemistry WebBook [4].

Таблица 5 – Эффективные значения кинетических параметров процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

№ п/п	Реакция	E, кДж/моль	lg(k_0)	ΔH_p^0, кДж/моль
1	н-С5 => 2-МБ	149,5	18,5	-8
2	2-МБ => н-С5	160,6	19,5	
3	н-С6 => 2-МП	102,6	8,1	-7,1
4	2-МП=> н-С6	105,9	11,3	
5	н-С6 => 3-МП	155	17,7	-4,3
6	3-МП => н-С6	160	15	
7	2-МП => 3-МП	161	17	2,7
8	3-МП => 2-МП	142	12,6	
9	2-МП => 2,2-ДМБ	128	12	-11,3
10	2,2-ДМБ => 2-МП	130	15,3	
11	2-МП => 2,3-ДМБ	64	7,2	-3,5
12	2,3-ДМБ => 2-МП	95	8,4	
13	3-МП => 2,2-ДМБ	174	7,6	-14
14	2,2-ДМБ => 3-МП	162	18,1	
15	3-МП => 2,3-ДМБ	98,4	11,3	-6,1
16	2,3-ДМБ => 3-МП	105	11,5	
17	2,2-ДМБ => 2,3-ДМБ	44	3,85	7,8
18	2,3-ДМБ => 2,2-ДМБ	43	5,25	
19	Б + 3Н2 => ЦГ	174	26,1	-206,2
20	Б + 3Н2 => МЦП	245	28,5	-189,7
21	ЦГ => МЦП	200	22,5	16,5
22	МЦП => ЦГ	195	11,5	
23	МЦП + Н2 => 2-МП	133	4,9	-67,7
24	3-МП => МЦП + Н2	150	13,1	65
25	МЦП + Н2 => 3-МП	148	0,2	
26	2,2-ДМБ => МЦП + Н2	92	10,7	79
27	2,3-ДМБ => МЦП + Н2	97	9,6	71,2
28	ЦП + Н2 => н-С5	112	11,5	-69,2
29	н-С5 => ЦП + Н2	124	12,8	
30	н-С4 => изо-С4	102	6,3	-8,4
31	изо-С4 => н-С4	109	18,4	
32	н-С5+Н2 => С3Н8 + С2Н6	148	10,6	-42
33	н-С5+Н2 => н-С4 + СН4	62,8	12,7	-54,6
34	2-МБ+Н2 => изо-С4 + СН4	70	13	-54,9
35	2-МП+Н2 => н-С5 + СН4	103	10,3	-47
36	н-С6+Н2 => 2 С3Н8	280	10,7	-40,5
37	н-С6 +Н2=> н-С5 + СН4	259	11,4	-54,1
38	н-С6+Н2 => н-С4 + С2Н6	245,1	21,7	7,8
39	2-МП+Н2 => изо-С4 + С2Н6	165,2	17,9	-44,8
40	2-МП +Н2 => 2-МБ + СН4	166,7	12	-55
41	2-МП +Н2 => 2 С3Н8	325	12	-33,4
42	3-МП +Н2=> 2-МБ + СН4	348	18,2	-57,7
43	3-МП +Н2=> н-С4 + С2Н6	297	5	-39,1
44	3-МП +Н2=> н-С5 + СН4	296	8,4	-49,7

Среди 44 реакций химических превращений, 26 являются обратимыми. Поэтому для данных реакций была проведена проверка на термодинамическую согласованность. Представим результаты данной проверки для ключевых реакций каталитической

изомеризации – превращение н-пентана в 2-метилбутан, превращение н-гексана в 3-метилпентан, далее превращение 3-метилпентана в 2,2-диметилбутан.

Приведенные в таблице 5 значения изменений теплосодержания были рассчитаны по формуле (5) как разности изменений энтальпий образования продуктов и энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Данные значения соответствуют разности энергий активации прямой и обратной реакций [5]:

$$\Delta H_p^0 = E_1 - E_2. \quad (9)$$

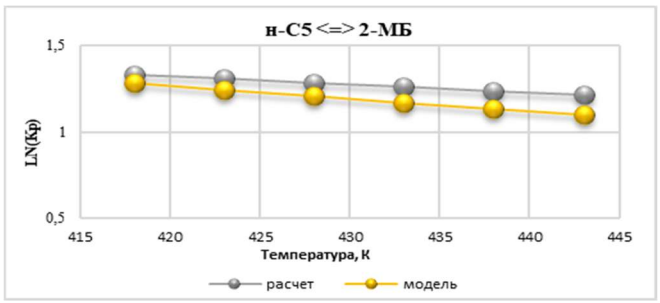
Рассчитаны константы равновесия для прямой и обратной реакций в температурных интервалах, соответствующих данной промышленной установке (418-443 К) [6]:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_T^O}{RT}} \quad (10); \qquad \Delta G_T^0 = \Delta H_p^0 - T * \Delta S_T^0 \quad (11);$$

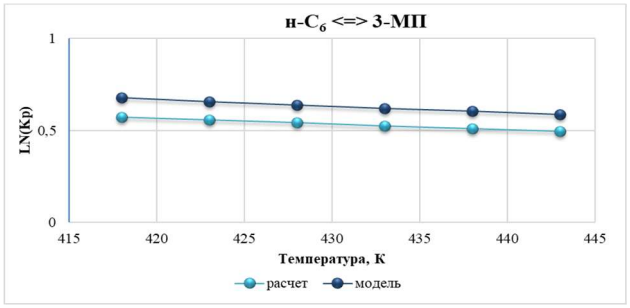
$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} (\Delta C_P(T)/T)dT \quad (12); \; \Delta S_{298}^0 = \sum_{i=1}^{I} [v_i (S_{298}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^{J} [v_j (S_{298}^0)_j]_{\text{исх}} \quad (13);$$

где K_p –константа равновесия, выраженная через парциальные давления; ΔG_T^O – стандартное изменение энергии Гиббса при температуре T, Дж/моль; ΔS_T^0 – изменение энтропии химической реакции при температуре T, Дж/(моль*К); $(S_{298}^0)_i$ – стандартная абсолютная энтропия компонента i при 298 К, Дж/(моль*К); v_i, v_j – стехиометрические коэффициенты при продуктах реакции и исходных веществах, соответственно.

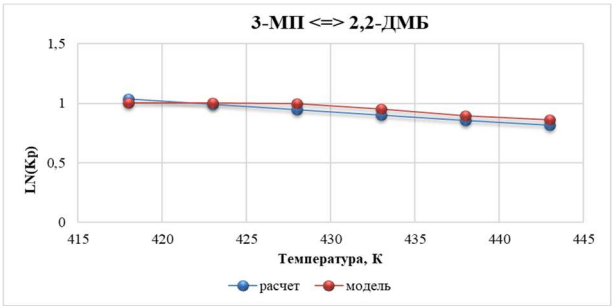
Для ключевых реакций ниже представлены графики зависимостей логарифмов констант равновесия от температуры, рассчитанные по формулам (10-13), а также графики $\ln(K_p) = f(T)$, найденные как отношения скоростей прямой и обратной реакций (рисунок 2).



а)



б)



в)

Рисунок 2 − Графики зависимостей логарифмов констант равновесия от температуры для обратимых реакций: а) превращение н-пентана в 2-метилбутан; б) превращения н-гексана в 3-метилпентан; в) превращения 3-метил-пентана в 2,2-диметилбутан

В таблице 6 приведено сравнение значений ΔH_p^0, рассчитанных из энергий активаций прямой и обратной реакций, взятых из модели, с литературными данными.

Таблица 6 – Сравнение значений изменений теплосодержания ключевых реакций процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Реакции	$\Delta H_P^0 = \sum_{i=1}^{n}[\nu_i(\Delta H_{\text{обр}}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^{m}\left[\nu_j(\Delta H_{\text{обр}}^0)_j\right]_{\text{исх}}$, кДж/моль	$\Delta H_p^0 = E_1 - E_2$, кДж/моль
н-С5 <=> 2-МБ	-8	-10,1
н-С6 <=> 3-МП	-4,3	-5
3-МП <=> 2,2-ДМБ	-14	-12

Исходя из графиков $\ln(K_p) = f(T)$ (рисунок 2) и значений теплового эффекта (таблица 6) можно сделать вывод, что эффективные кинетические параметры для обратимых реакций подобраны верно. Действительно, характер изменения зависимостей констант равновесия от температуры, рассчитанных по термодинамическим данным, соответствуют графикам отношений скоростей прямой и обратной реакций, где кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненциальные множители) взяты из рассчитанной модели.

Состав индивидуальных компонентов на выходе из последнего реактора и перепады температур во всех трех реакторах соответствуют промышленным данным, поэтому можно утверждать об адекватности модели. Погрешность определения концентраций углеводородов в среднем составляет 2,3%. Результаты сравнения представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Сравнение полученных расчетных данных с промышленными

Компонент	**Расчётные**	**Промышленные**	**Ошибка %**
н-Пентан	0,0151	0,0149	1,3
2-Метилбутан	0,0342	0,0342	0
н-Гексан,	0,0122	0,0128	4,7
2-МС5	0,0337	0,0334	0,9
3-МС5	0,0191	0,019	0,5
2,2-ДМС4	0,0274	0,0275	0,4
2,3-ДМС4	0,0117	0,0116	0,9
Бензол	0	0	0
Водород	0,8013	0,7994	0,2
Циклогексан	0,002	0,0021	4,8
Метилциклопентан	0,0024	0,0026	7,7
Циклопентан	0	0	0
н-Бутан	0,0012	0,0012	0
Изобутан	0,0038	0,004	5
Пропан	0,0047	0,0046	2,1
Этан	0,0069	0,0074	6,8
Метан	0,0278	0,029	4,1

На рисунках 3-6 представлены графики изменения концентраций индивидуальных компонентов реакционной среды в реакторном блоке. Следует отметить, что на рисунках вертикальные линии, разделяющие графики изменения концентраций, характеризуют три последовательных реактора (I, II, III). Исходные данные по концентрациям компонентов были

известны только на входе в реактор I и на выходе из реактора III. Концентрации компонентов на выходе из реактора III на рисунках отмечены маркером.

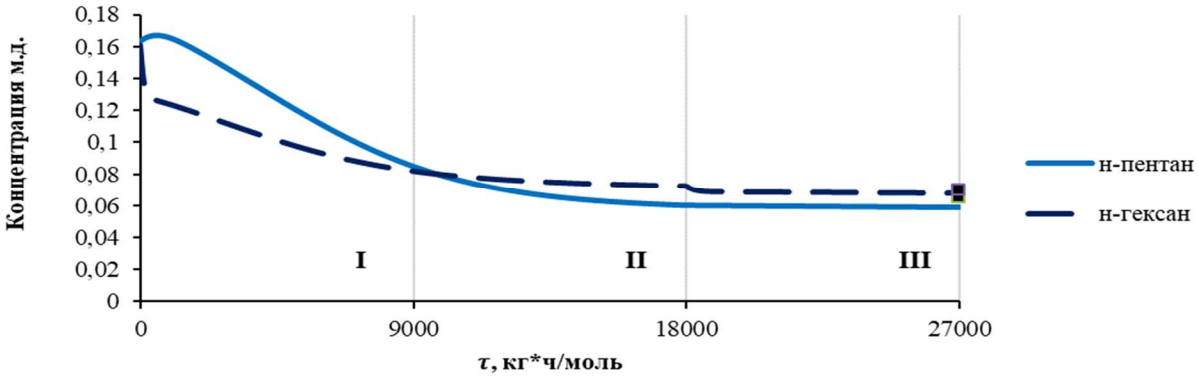


Рисунок 3 – График изменения концентраций н-пентана и н-гексана
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

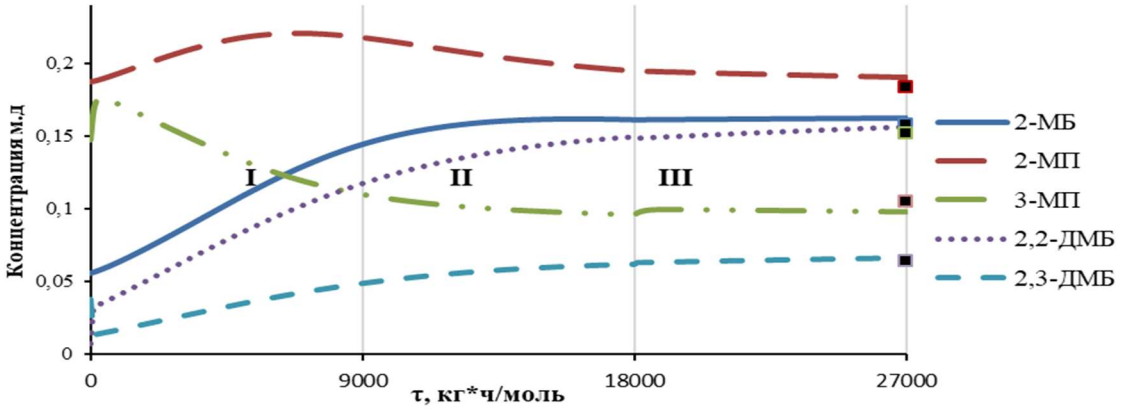


Рисунок 4 – График изменения концентраций 2-метилбутана, 2-метилпентана (2-МП), 3-метилпентана (3-МП), 2,2-диметилбутана(2,2-ДМБ), 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ)
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

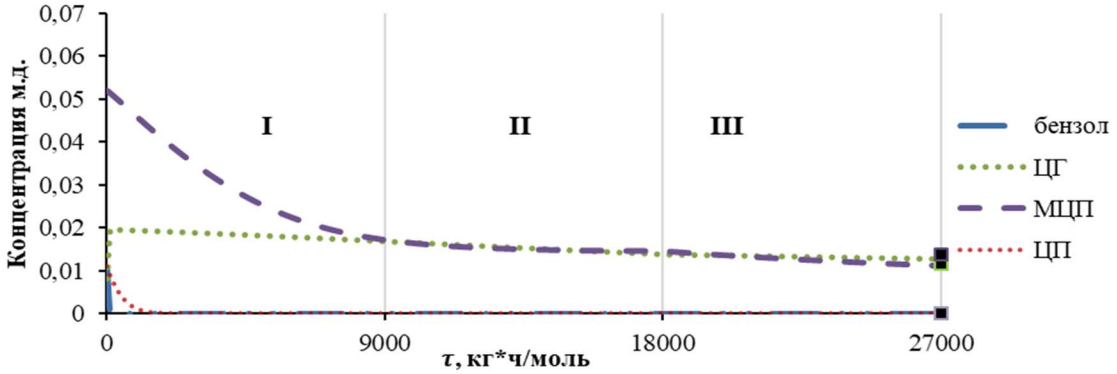


Рисунок 5 – График изменения концентраций бензола, циклогексана (ЦГ), метилциклопентана (МЦП), циклопентана (ЦП)
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

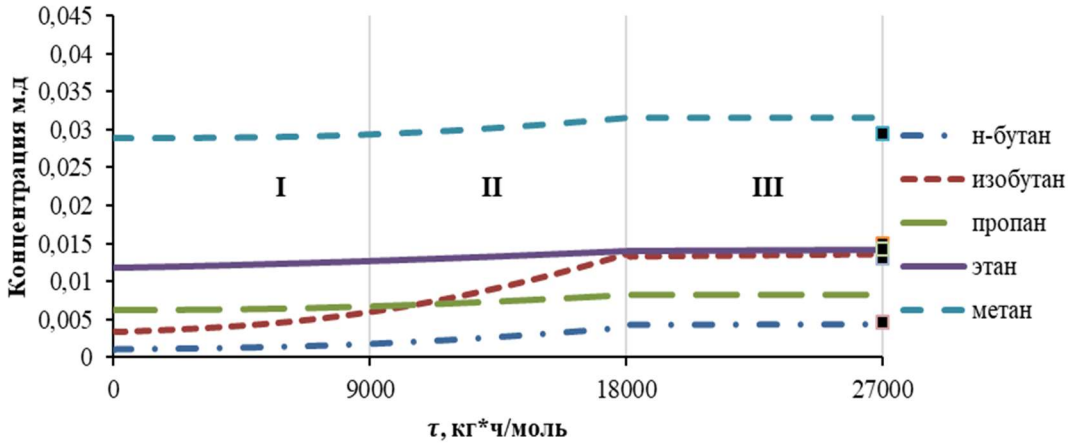


Рисунок 6 – Профиль концентраций метана, этана, пропана, н-бутана, изобутана
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

По рисунку 3 видно, что концентрации н-пентана и н-гексана последовательно снижаются. Это, главным образом, связано с превращением алканов нормального (линейного) строения в соответствующие изомеры, что отражено на рисунке 4. С превращением н-пентана все закономерно, поскольку известен только один изомер. А в случае с н-гексаном все несколько иначе: сначала превращение н-гексана осуществляется в изомеры 2-метилпентан и 3-метилпентан, а последние далее превращаются в 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан.

По рисунку 5 можно заметить, что концентрация циклопентана в реакторе I постепенно снижается до нуля. Снижение концентрации циклопентана можно объяснить реакцией гидрирования до н-пентана. Согласно рисунку 3, вероятно, этим и вызвано повышение концентрации н-пентана в начале реактора I. Также на рисунке 5 видно резкое снижение концентрации бензола, предположительно, вследствие реакций гидрирования.

На рисунке 6 видно, что наибольший рост продуктов гидрокрекинга соответствует зоне повышенных температур.

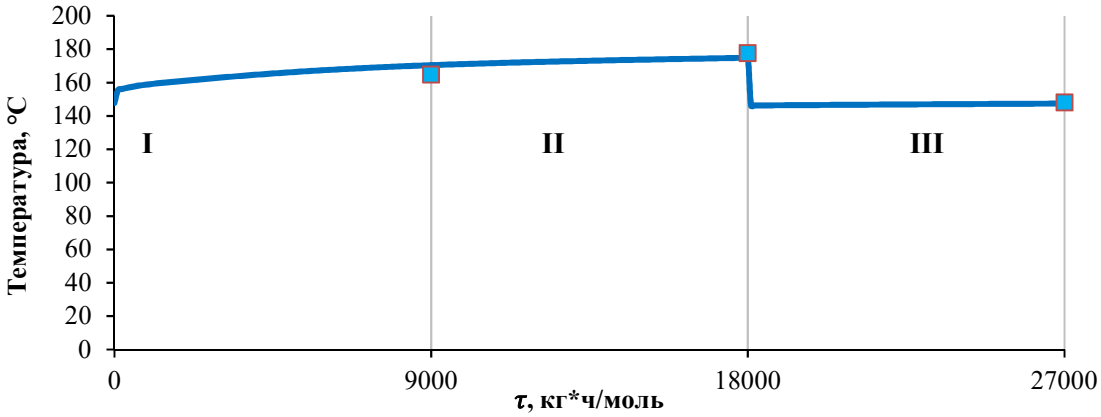


Рисунок 7 – График изменения температур
I, II, III – зоны 1, 2 и 3 реактора соответственно

На рисунке 7 приведен график изменения температур в реакторах I-III. Согласно технологической схеме, после реактора II установлено холодильное оборудование для охлаждения реакционной смеси. Постепенное увеличение температуры в реакторах I-II здесь

свидетельствует о присутствии реакций изомеризации, которые протекают с небольшим экзотермическим эффектом.

Стоит отметить, что состав продуктов на выходе из последнего реактора и перепады температур во всех реакторах близки к промышленным данным. Расчетные значения концентраций компонентов имеют среднюю погрешность не более 2%. Таким образом, эти факты могут свидетельствовать об адекватности разработанной нами модели.

В четвертой главе решена задача оптимизации условий проведения каталитической реакции на основе кинетической модели. Приведены разработанные критерии оптимальности на основе кинетической модели. По разработанным детализированным кинетическим моделям рассматриваемых реакций проведена оптимизация условий проведения каталитических реакций.

Многокритериальная оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Варьируемыми параметрами при многокритериальной оптимизации каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции являются температуры на входе в первый T_1, и третий реактор T_3. Поскольку на производстве именно в этих узлах реакторного блока регулируются температуры и, тем самым, поддерживается технологический режим. Критериями оптимальности являются: селективность 2-метилбутана f_1, селективность суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана f_2, степень превращения н-пентана f_3, степень превращения н-гексана f_4 – максимизация и сумма выхода газов f_5 – минимизация.

Необходимо определить оптимальные значения варьируемых параметров T_1, T_3, значения которых изменяются в интервале 130-155°С (лежит в пределах нормы технологического режима), доставляющие экстремум критериям оптимальности (14).

$$\underset{X \in D_X}{extr} Z(X) = Z(X^*) = Z^* \tag{14}$$

где $X = (T_1, T_3)$ – вектор варьируемых параметров, $Z = (f_1, f_2, f_3, f_4, f_5)$ – вектор-функция критериев оптимальности, D_X – область допустимых значений вектора X, X^* – оптимальные значения вектора X, Z^* –оптимальные значения вектора Z.

Поставленная задача многокритериальной оптимизации для процесса низкотемпературной каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции (14) была решена Генетическим алгоритмом сортировки без доминирования II (NSGA-II) в ПС Matlab.

Всего было обработано более 100 значений варьируемых параметров T_1, T_3. Каждое значение соответствует отдельным температурным режимам работ реакторов.

В таблице 8 приведены наиболее оптимальные температуры на входе в первый и третий реакторы (T_1 и T_3), полученные расчетным путем. То есть при соблюдении полученных температурных режимов технологического процесса можно обеспечить увеличение селективности 2-метилбутана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, степени превращения н-пентана, н-гексана и уменьшить выход побочных продуктов. В целом расчетные оптимальные температуры на входе в первый реактор близки к промышленным данным и находятся в интервале 146,2-148°С. А расчетные оптимальные значения температуры на входе в третий реактор находятся в широких пределах 145,1–155,0°С.

Таблица 8 – Оптимальные технологические параметры процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

$T_{вх}$ в 1-й реактор,° С	$T_{вх}$ в 3-й реактор, °С	Селективность по 2-метилбутану, %	Селективность по сумме 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ, %	Конверсия н-пентана, %	Конверсия н-гексана, %	Выход газов C_1-C_4, масс.д.
Расчётные данные						
147,6	**155**	**73,7**	38,68	64,39	57,43	7,23
146,4	149,2	73,28	38,31	63,4	57,49	6,78
146,2	**151,6**	73,35	38,37	63,46	57,39	**6,75**
146,8	148,6	73,34	38,35	63,59	57,56	6,89
148	145,1	73,4	38,42	64,11	57,85	7,31
147,8	**150,4**	73,57	38,59	64,26	**57,62**	7 ,26
147,9	**154,3**	**73,7**	**38,71**	**64,5**	57,49	7,34
147,2	152,2	73,56	38,55	64,03	57,49	7,05
Промышленные данные						
147,7	**146,2**	**70,86**	**37,57**	**60,32**	**56,42**	**7,61**
Результаты / сравнение						
		4%	**3%**	**7%**	**2,1%**	**11%**

Таким образом, согласно таблице 8, при соблюдении оптимального режима можно обеспечить:

- увеличение селективности по 2-метилбутану более чем на 4%, по сравнению с промышленными данными;

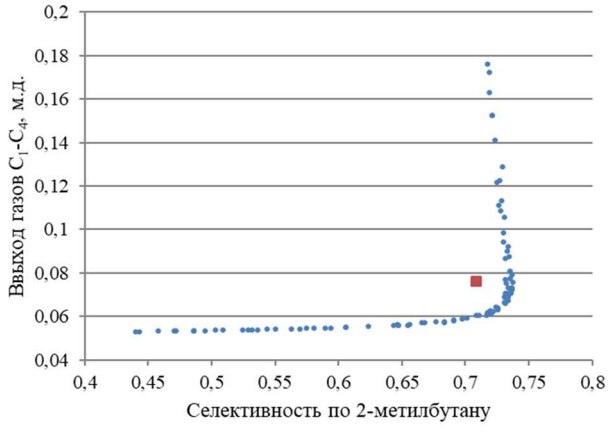
- увеличение селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана более чем на 3%;

- повышение степени превращения н-пентана на 7% и н-гексана на 2%;

- снижение выхода продуктов гидрокрекинга больше чем на 10%.

Полученные результаты представлены графически на рисунке 8. Каждая синяя точка представляет собой комбинацию двух температур и показывает зависимость селективности по целевым изомерам от выхода углеводородных газов. Красными маркерами на рисунке указаны точки, соответствующие промышленным данным.

а)



б)

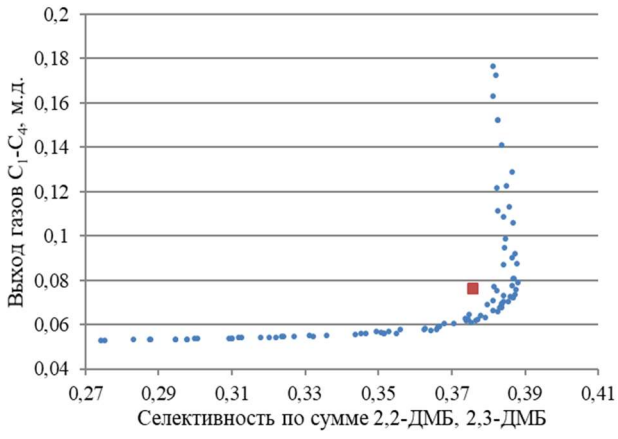


Рисунок 8 – Зависимости селективности от выхода газов C_1-C_4:
а) 2-метилбутана; б) 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана

Таким образом, основная задача исследования заключается в подборе технологического режима, при котором увеличатся селективность суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана, селективность 2-метилбутана, степени превращения н-пентана, н-гексана и уменьшится выход продуктов гидрокрекинга. Технологические режимы в данной области обеспечивают возможные оптимумы по критериям оптимизации.

Заключение

В рамках настоящей диссертационной работы разработана детализированная кинетическая модель, в которой подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга с образованием метана, этана, пропана и бутанов.

Состав рассчитанных индивидуальных компонентов на основе детализированной кинетической модели на выходе из последнего реактора и перепады температур во всех трех реакторах соответствуют промышленным данным, поэтому можно утверждать об адекватности модели. Также проведена проверка констант равновесия обратимых реакций ключевых параметров на термодинамическую согласованность. На основе зависимости состава реакционной смеси от температуры можно утверждать, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает не только конечный состав продукта, но и путь химических превращений в рамках принятой схемы реакций. Поэтому данную кинетическую модель можно применить для многокритериальной оптимизации реакторного блока.

Для разработки кинетической модели был проведен анализ методов решения прямых и обратных кинетических задач для каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. В результате был выбраны метод Розенброка 3-го порядка (для прямой задачи), реализован параллельный алгоритм решения обратной задачи на основе липшицевой оптимизации.

В рамках многокритериальной оптимизации подобраны технологические режимы, способные увеличить селективность 2-метилбутана и суммы диметилбутанов, степень превращения н-пентана и н-гексана, а также уменьшить выход побочных газов.

Разработанные в работе подходы и методы можно использовать для разработки детализированных кинетических моделей других промышленных каталитических процессов. Данный подход позволит провести многокритериальную оптимизацию уже для процесса компаундирования (смешивания) бензинов с разных установок с целью получения высокооктановых бензинов, удовлетворяющих требованиям качества и экологии.

Выводы

1. Разработан механизм химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, позволяющий детально анализировать селективность изомеров с высоким октановым числом и гидрокрекинг компонентов, сопровождающийся образованием побочных продуктов — метана, этана, пропана и бутанов.
2. На основе разработанной кинетической модели процесса определены оптимальные и термодинамически согласованные кинетические параметры, описывающие схему химических превращений каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.
3. Установлена динамика превращений целевых продуктов (2-метилбутана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана) в каскаде реакторов при помощи алгоритма недоминируемой сортировки, что позволяет повысить точность прогнозирования процессов изомеризации.

4. Определены области максимальной селективности целевых продуктов и минимальных концентраций побочных газов с использованием анализа кривой Парето. Предложенные температурные режимы обеспечивают: увеличение селективности по 2-метилбутану более чем на 4% по сравнению с промышленными данными; рост селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана более чем на 3%; повышение степени превращения н-пентана на 7% и н-гексана на 2%; снижение выхода продуктов гидрокрекинга более чем на 10%.

Список цитируемой литературы

1. Zaynullin R.Z. Kinetic model of catalytic gasoline reforming with consideration for changes in the reaction volume and thermodynamic parameters / Zaynullin R.Z., Koledina K.F., Gubaydullin I.M., Akhmetov A.F., Koledin S.N. // Kinetics and Catalysis. – 2020. – V. 61, № 4. – C. 613-622.
2. Балаев А.В. Моделирование каталитических процессов с переменными свойствами реакционной среды //дис. ... докт. хим. наук: – Уфа. – 2008. 253 с.
3. Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие для вузов / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов – 2 издание, Санкт-Петербург: Лань, 2022. 600 с.
4. Database NIST ChemicalKinetics [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://kinetics.nist.gov/kinetics/ (дата обращения 20.03.2021)
5. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005 г. 452 с.
6. Стромберг, А. Г. Физическая химия: Учебник для студ. вузов. / А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко; - 4-е изд., - М.: Высшая школа, 2001. - С. 430.

Основные результаты диссертации изложены в следующих научных работах:

В отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI):

1. Зайнуллин Р.З., Загоруйко А.Н., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., **Фасхутдинова Р.И.** Многокритериальная оптимизация реакторного блока каталитического риформинга с использованием генетического алгоритма // Катализ в промышленности. – 2019. – Т.19, – № 6. – С. 465-473.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и системы цитирования Web of Science и Scopus:

2. **Faskhutdinova R.I.**, Faskhutdinov A.G., Enikeeva L.V, Gubaydullin I.M. Study of stiff differential equations of mathematical description of izomerization of pentane-hexane cut process // Journal of Physics: Conference Series. Intelligent Information Technology and Mathematical Modeling. – 2021. – V. 2131, – P. 022003.
3. Barkalov, K.; Gubaydullin, I.; Kozinov, E.; Lebedev, I.; **Faskhutdinova, R.**; Faskhutdinov, A.; Enikeeva, L. On Solving the Problem of Finding Kinetic Parameters of Catalytic Isomerization of the Pentane-Hexane Fraction Using a Parallel Global Search Algorithm // Mathematics. – 2022. – V.10, – № 19. – P.36-65.
4. Enikeeva L.V., Koledina K.F., Gubaydullin I.M., Faskhutdinov A.G., **Faskhutdinova R.I.** Modeling and optimization of the catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction with maximization of individual high-octane components yield // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2021. – V. 133, – № 2. – P.879-889.

5. Faskhutdinov A.G., Arefyev I.A., Enikeeva L.V., **Faskhutdinova R.I.** Numerical simulation of the catalytic process of isomerization of pentane-hexane fraction // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1368, –P. 042016.

В рецензируемых научных журналах, включенных в Российский индекс научного цитирования:

6. **Фасхутдинова Р.И.**, Фасхутдинов А.Г., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М., Мугалимова Р.С. Численный анализ жесткости математического описания процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 99-105.

Материалы всероссийских и международных конференций:

7. **Фасхутдинова Р.И.**, Еникеева Л.В. Численный анализ жесткости дифференциальных уравнений в химической кинетике // «Современные методы теории краевых задач». Материалы Международной конференции Воронежская весенняя математическая школа «ПОНТРЯГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ» — XXXII. – 2021. – С.254-255.
8. **Фасхутдинов Р.И.**, Фасхутдинов А.Г., Губайдуллин И.М. Реализация параллельного алгоритма глобального поиска кинетических параметров основных реакций процесса каталитической изомеризации // XV Международная конференция «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ-2021)». Тезисы докладов. – 2021. – С. 284.
9. **Фасхутдинова Р.И.**, Фасхутдинов А.Г., Губайдуллин И.М. Максимизация выхода индивидуальных высокооктановых компонентов в процессе каталитической изомеризации на основе кинетической модели // IX Международная научная молодежная школа-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского. – 2020. – С. 125-126.
10. **Фасхутдинова Р.И.**, Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М. Исследование кинетики реакций каталитической изомеризации методами математического моделирования // Сборник тезисов Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа – 2020». – 2020. – С. 272-274.
11. Губайдуллин И.М., **Фасхутдинова Р.И.** Моделирование крупнотоннажных промышленных процессов: риформинга бензина, каталитического крекинга и изомеризации // XIV Международная научная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании». – 2019. – С. 31-32.
12. **Фасхутдинова Р.И.**, Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М. Исследование на устойчивость задач химической кинетики // V Международная конференция «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования» (СКТеММ-2022). – 2022. – С. 28-29.

Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Губайдуллину Иреку Марсовичу за консультации, постановку цели и задач, советы и ценные замечания в работе над диссертацией. Автор также благодарит д.ф.-м.н. Коледину Камилу Феликсовну за наставления и всестороннюю поддержку; Зайнуллина Равиля Забитовича за консультации и советы по вопросам физической химии и термодинамики, а также Фасхутдинова Азамата Гумеровича за неоценимую помощь и поддержку, оказанную на всех этапах выполнения данной работы.