УТВЕРЖДАЮ

Ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», кандидат педагогических наук

_____ Д.Е. Глушко

«28» марта 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

на диссертационную работу Фасхутдиновой Розы Ильфатовны на тему «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность избранной темы

Современные стандарты производства автомобильных бензинов обуславливают все более жесткие технологические и экологические требования. Основным требованием является снижение доли бензола и ароматических

углеводородов в составе товарных бензинов. Содержание ароматических углеводородов в бензине ограничено 35 %, бензола – 1 %, олефинов – 18%. В связи с этим актуальной задачей исследования каталитических процессов нефтепереработки является уменьшение количества ароматических углеводородов и бензола, в частности, при минимальных изменениях октанового числа [Технический регламент № 609 «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», с 1 января 2016 года]. При этом содержание ароматических углеводородов увеличивает основной технический показатель бензина – октановое число. Достижение оптимального состава товарных бензинов с высоким октановым числом и наименьшим содержанием экологически вредных веществ, где одни и те же компоненты играют значительную роль в повышении октанового числа и в увеличении вредности – типичная задача многокритериальной оптимизации. Для получения высокооктановых товарных бензинов с наименьшим содержанием ароматических углеводородов используют процесс смешивания в основном трёх компонент – риформата, изомеризата и продуктов каталитического крекинга. Среди них наибольший интерес представляет изомеризат – продукт каталитической реакции пентан-гексановой фракции. Данный процесс интересен тем, что соединения, обладающие одинаковым элементным составом, можно преобразовать в вещества с различными химическими строениями. Изомеры друг от друга отличаются взаимным расположением атомов в молекулах, но при этом, например, н-пентан имеет октановое число 61,7 пунктов, его изомер 2-метилбутан – 92,3 пункта. Для получения большего количества таких изомеров необходимо глубже изучать детальный механизм их образования, селективность образования углеводородов, наиболее сильно влияющих на получение высокооктановых изомеров. Важно определить благодаря каким реакциям и каким образом высокооктановые изомеры превратятся в побочные газы. Таким образом, выявление подробного механизма (построение кинетической модели стадий химических превращений) получения высокооктановых изомеров, а также установление оптимальных

технологических режимов на основе кинетической модели является востребованной и актуальной физико-химической задачей.

В связи с развитием высокопроизводительных вычислений, новых эффективных численных методов, теории больших данных становится возможным моделирование сложных, многокритериальных промышленно-значимых физико-химических процессов. В данной работе рассматривается сложный промышленный процесс. Одновременно протекают многостадийные химические реакции и процессы тепломасообмена. Безусловно, исследование таких сложных, междисциплинарных процессов методами математического и компьютерного моделирования, информационных технологий обогатит глубокие физико-химические знания важных каталитических процессов и сделает большой вклад в развитие математических методов и искусственного интеллекта.

Содержание работы и основные научные результаты.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, представлен литературный обзор результатов других авторов по теме, сформулированы цель, задачи, научная новизна работы, достоверность полученных новых результатов, практическая ценность, излагаются положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена объекту исследования – реакторному блоку каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Раскрываются конструктивные особенности реакторов изомеризации, виды катализаторов и их описание. Констатируется, что химизм процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции недостаточно изучен. На современном этапе отсутствует подробное постадийное описание образования побочных продуктов. На фоне ужесточения технологических и экономических требований обосновывается необходимость разработки детализированной схемы химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с целью его оптимизации. На основе новой модифицированной схемы определены новые кинетические параметры процесса с целью решения оптимизационных

задач по увеличению выхода высокооктановых изомеров и минимизации превращения целевых продуктов в газы – побочные продукты. В главе подробно рассматриваются термодинамические закономерности химических реакций – это необходимо для разработки математической модели, которая позволяет получать не только количественные изменения концентраций участвующих в реакции веществ, но и учесть изменение температуры среды. Тщательный обзор математических моделей прямой и обратной задач для процесса каталитической изомеризации позволил выбрать математическое описание химических реакций на основе времени контакта реакционной смеси с катализатором. В будущем это позволит исследовать также и эффективность влияния на процесс разных катализаторов. Главным выводом первой главы является необходимость разработки детализированной кинетической модели для многокритериальной оптимизации с целью увеличения конверсии н-пентана и н-гексана; увеличения содержание высокооктановых компонентов в смеси – 2-метилбутана, изогексанов одновременным снижением выхода побочных продуктов гидрокрекинга – метана, этана, пропана и бутанов.

Во второй главе проведена предварительная подготовка исходных данных реакторного блока исследуемой промышленной установки. Разработана база данных, которая служит справочной базой для специалистов технологов, а также является основой для проведения вычислительных экспериментов с использованием программного комплекса. Математическое описание изменений по времени контакта концентраций всех участвующих в реакции веществ представляет собой задачу Коши – систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с заданными начальными условиями, 17 из которых описывают изменение компонентов, одно уравнение учитывает изменение температуры и одно - изменение мольного расхода. Поскольку в промышленных химических реакторах одновременно могут происходить медленные и быстрые химические реакции, проведено исследование жесткости полученной системы уравнений. В результате такого исследования выбран эффективный метод решения прямой задачи. Сложность решения прямой задачи

многократно увеличивает решение обратной задачи химической кинетики – определение констант скорости и энергии активации на основе экспериментальных или промышленных данных. В работе для решения обратной задачи реализован асинхронный параллельный алгоритм на основе липшицевой оптимизации. В работе обосновано, что с математической точки зрения обратную задачу химической кинетики можно считать задачей глобальной оптимизации Липшица. Решается система СОНДУ для вычисления значения целевой функции разности расчетных и промышленных данных. Правая часть СОНДУ представляет собой непрерывные функции с ограниченными производными, а значит, решение является также непрерывным и ограниченным на ограниченном периоде времени. Следовательно, целевая функция будет удовлетворять условию Липшица. Асинхронный параллельный алгоритм глобального поиска был реализован на языке C++; программное обеспечение было построено на Intel MPI и компиляторе Intel C++ версии 2017.0.1. Целевая функция решаемой задачи была реализована в MATLAB 2019b. Для решения задачи оптимизации использовалась комбинация параллельного алгоритма глобального поиска и метода локальной оптимизации. С помощью разработанного алгоритма в 4 раза быстрее была решена обратная задача химической кинетики и найдены кинетические параметры. В конце главы приводятся обоснованные выводы.

В третьей главе автором представлены результаты, позволяющие оценить вклад каждой стадии реакции и компоненты смеси в каталитический процесс. Представлены графики изменения концентраций 2-метилбутана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, н-пентана и н-гексана других побочных продуктов, а также профиль изменения температуры внутри каскада из трёх реакторов. Разработанная математическая модель с 88 параметрами (44 предэкспоненциальных множителей и 44 энергий активации) позволила соискателю установить адекватную взаимосвязь температуры реакции в любой момент времени от теплоемкости каждого компонента. Учёт вклада каждого компонента в показатели октанового числа автомобильных бензинов позволил определить оптимальные технологические режимы процесса

изомеризации с целью получения максимального количества изомеризата с наивысшим октановым числом. Проверка кинетических параметров для обратимых реакций на термодинамическую согласованность показала достоверность разработанных математических методов решения прямой и обратной задач для процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Концентрации каждого компонента на выходе из третьего реактора хорошо согласуются с промышленными данными, отклонения в среднем не превышают 2,3%. Циклическая зависимость концентраций компонентов от температуры показывает, насколько верно описывается не только выход конечного продукта, но и весь путь химических превращений. Таким образом, вычислительные эксперименты показали возможность получения новых важных данных, которые сложно получить в промышленных условиях. Так, численно получены не только выходные данные по концентрациям участвующих в реакции веществ с каждого реактора, но и показана динамика изменения концентраций внутри реактора.

В четвёртой главе математически грамотно поставлена задача многокритериальной оптимизации процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции при помощи генетического алгоритма сортировки без доминирования. Чётко обоснованы варьируемые параметры – температуры на входе в первый и в третий реактор. Выбраны практически важные критерии оптимальности – максимизация селективности целевых продуктов, степени превращения нормального пентана и гексана и одновременно минимизация суммы выходов газов. При многокритериальной оптимизации решением является множество значений – фронт и множество Парето. Оценку качества полученного решения многокритериальной оптимизации проводят как на основе дополнительных натурных экспериментов, так и с применением критериев оценки качества.

Решением задачи многокритериальной оптимизации в диссертации получено множество значений варьируемых параметров – входных температур для первого и третьего реактора, определяющих неулучшаемые значения критериев оптимальности процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. На

основе этого множества имеется полная картина (таблица технологического регламента для технологов на заводе) по условиям осуществления ведения процесса. Поставленная задача многокритериальной оптимизации для процесса низкотемпературной каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции была решена алгоритмом Nondominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) в Matlab. NSGA-II (Генетический алгоритм сортировки без доминирования II) – эволюционным алгоритмом, специально разработанным для задач многокритериальной оптимизации. Это улучшенная версия классического генетического алгоритма, предназначенная для одновременной оптимизации нескольких целевых функций. Таким образом, новые подходы применения математических методов многокритериальной оптимизации позволяют получить новую информацию о механизме реакции. На основе рассчитанного множества оптимальных значений варьируемых параметров (множества Парето) и соответствующих ему значений критериев оптимальности (фронт Парето) лицо, принимающее решение, имеет инструмент выбора оптимальных условий проведения процесса. Главная цель работы достигнута – выбраны оптимальные температурные значения при входе в первый и в третий реактор, при которых увеличивается селективность целевых продуктов.

Заключение содержит основные теоретические и практические результаты диссертации.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Фасхутдиновой Р.И. «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» заключается в следующем:

1. Впервые составлена схема химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с образованием газов гидрокрекинга – метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана.
2. Составлено математическое описание кинетики образования продуктов процесса изомеризации в виде системы обыкновенных нелинейных

дифференциальных уравнений с учетом изменения температуры и мольного расхода реакционной смеси. Поставлены и решены жесткая прямая и обратная задача при определении констант скорости и энергии активации новых стадий химического образования высокооктановых изомеров и побочных продуктов. Разработан асинхронный параллельный программный комплекс решения однокритериальной оптимизации функционала разности расчётных и промышленных данных каскада реакторов каталитического процесса изомеризации.

3. На основе многокритериальной оптимизации разработана таблица технологического регламента входных температур в первый и в третий реактор, режимные значения, которые позволяют получить максимальную концентрацию высокооктановых изомеров с наименьшими концентрациями побочных углеводородов – газов.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов

Обоснованность научных положений и выводов основана на корректном применении законов физической химии и современных методов математического моделирования, численных методов и высокопроизводительных вычислений; адекватным описанием заводских промышленных концентрационных данных изменения всех углеводородов по всему каскаду реакторов каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции; совпадением расчётного профиля температуры процесса на входе и выходе всех реакторов; соответствием рассчитанных оптимальных значений входных температур интервалу промышленных значений режимных параметров.

Разработанные методы и полученные новые научные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены с другими исследователями в этой области на международных и российских научных конференциях. Соискатель Фасхутдинова Р.И. выступала с докладами по материалам диссертационной работы на семинарах Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Уфимского Института химии УФИЦ РАН Института

механики им. Р.Р. Мавлютова и Института вычислительной математики и математической геофизики СО РАН.

Основные положения и полученные результаты диссертационной работы опубликованы в российских и в зарубежных журналах, индексируемых в РИНЦ, RSCI, Scopus и Web of Science.

Практическая и теоретическая значимость работы

Результаты проведенного в рамках диссертации исследования позволяют глубже понять физико-химическую сущность процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Усовершенствование математических моделей прямой и обратной задач химической кинетики процесса изомеризации, является важной практической задачей, решение которой позволит повысить эффективность использования изомеризата для получения высокооктановых товарных бензинов методом компаундирования. Программный комплекс многокритериальной оптимизации будет важной частью информационно-вычислительной аналитической системой (ИВАС) для применения искусственного интеллекта в производстве важных продуктов нефтепереработке и нефтехимии. Выполнение данной диссертации имеет практическую значимость не только в интенсификации промышленных каталитических процессов, но и в решении сложных математических задач – решении жестких задач Коши для систем обыкновенных дифференциальных уравнений большой размерности, задачи глобальной оптимизации Липшица. Разработанные методы и полученные с применением технологии параллельных вычислений результаты позволили оценить эффективность и масштабируемость численных методов на суперкомпьютерах.

Вопросы, замечания и рекомендации по диссертационной работе.

1. В работе приведен краткий обзор применения методов оптимизации в задачах химического производства, однако, не приведены исследования по

использованию методов оптимизации, в которых целевой функционал содержит данные по октановому числу?

2. Проводились ли ранее другими исследователями разработки схем химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с образованием газов гидрокрекинга – метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана?

3. В работе рассматривается промышленный процесс изомеризации пентан-гексановой фракции с катализатором. В первой главе приводится подробное описание используемых для исследуемого процесса разных типов катализаторов и их свойств. Можно ли на основе разработанной в работе кинетической модели, оценить эффективность работы разных катализаторов и каким образом?

4. Во второй главе описывается асинхронный параллельный алгоритм глобальной оптимизации решения обратной задачи химической кинетики. Насколько необходимо использование технологии параллельных вычислений? Оценивались ли эффективность и масштабируемость параллельных вычислений?

5. На стр. 69 диссертации в таблице приводятся значения изменений теплосодержания реагирующих смесей, которые были взяты и рассчитаны из базы NIST Chemistry WebBook. Можно ли доверять этим значениям? И не сравнились ли они со значениями из других источников?

6. В четвёртой главе, на рисунках 4.2–4.11 представлены графики зависимости степени превращения, селективности и выходов газов C_1–C_4. Красным квадратным маркером обозначены промышленные значения. Что означает, когда маркер находится выше или ниже кривой Парето?

7. В работе, на страницах 12, 42, 43, 81 присутствуют орфографические и стилистические ошибки. Например, «Успех установления оптимальных технологических решений *методоми* математического моделирования зависит от *граматной* математической постановки задачи многокритериальной оптимизации». «Адекватность математического моделирования в первую очередь зависит от возможности получить необходимый и достаточный объем данных по составу исходного сырья, по *динамики* изменения в ходе химических

превращений концентраций максимального числа компонентов, значения технологических параметров (температура, давление и т.п.), конструктивные показатели реакторов и химико-технологических систем оформления всего процесса в целом».

Отмеченные недостатки не влияют существенным образом на научные и практические результаты диссертационной работы, которая представляет собой завершенное научное исследование высокого уровня.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат соответствует содержанию диссертации и выполнен согласно требованиям постановления Правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842.

Заключение

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод о соответствии диссертации Фасхутдиновой Розы Ильфатовны требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, количеству и качеству публикаций представленная диссертационная работа «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» является научно квалификационным исследованием, совокупность результатов которого можно квалифицировать как научное достижение по исследованию сложных физико-химических каталитических процессов и способствующее более глубокому пониманию механизмов химических реакций.

Диссертационная работа Фасхутдиновой Р.И. «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаем, что ее автор, Фасхутдинова Роза Ильфатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию Фасхутдиновой Р.И. «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» обсужден и одобрен на совместном заседании кафедры физической химии Института наукоёмких технологий и новых материалов и кафедры прикладной математики факультета математики и информационных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва».

Протокол № 4 от « 25 » марта 2025 года. На заседании присутствовало 15 человек. Результаты голосования: «за» – 15 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Заведующий кафедрой физической химии Института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»,

кандидат химических наук, доцент _____ Томилин Олег Борисович

Заведующий кафедрой прикладной математики ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва», кандидат физико-математических наук,

доцент _____ Десяев Евгений Васильевич

Я, Томилин Олег Борисович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Фасхутдиновой Розой Ильфатовны, и их дальнейшую обработку.

_____ Томилин О.Б.

Я, Десяев Евгений Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Фасхутдиновой Розой Ильфатовны, и их дальнейшую обработку.

_____ Десяев Е.В.

Подписи Томилина О.Б. и Десяева Е.В. заверяю: начальник отдела по работе с научными кадрами отдела работы с персоналом упр. кадров _____ О.В. Новикова

«__» 03 2025 г.

УПРАВЛЕНИЕ КАДРОВ Департамента по управлению делами ректора

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва».

Юридический и фактический адрес: 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68.

Тел.: (8342) 24-37-32, факс: (8342) 47-29-13, E-mail: mrsu@mrsu.ru, http://www.mrsu.ru