

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Фасхутдинова Роза Ильфатовна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ
РЕАКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-
ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ**

Направление 02.06.01 – Компьютерные и информационные науки
Специальность 05.13.18–Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2022

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Губайдуллин Ирек Марсович

доктор физико-математических наук,
профессор, зав. лаб. математической химии
ИНК УФИЦ РАН

Рецензенты:

Зимин Юрий Степанович

доктор химических наук, профессор,
заместитель заведующего кафедрой
физической химии и химической экологии
Башкирского государственного университета
(БашГУ)

Коледина Камила Феликсовна

Доктор физико-математических наук,
доцент, старший научный сотрудник лаб.
математической химии ИНК УФИЦ РАН

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «13» сентября 2022 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В связи с переходом нефтеперерабатывающей промышленности на выпуск автомобильных бензинов, соответствующих стандартам «Евро-5» и «Евро-6», актуальной задачей становится снижение углеводородов ароматического строения в моторном топливе и, главным образом, бензола. При этом, удаляя углеводороды ароматического строения, являющиеся высокооктановыми компонентами, необходимо сохранение показателя октанового числа бензина. Известно, что углеводороды разветвленной структуры обладают большим октановым числом, чем углеводороды линейной структуры. Например, у н-пентана октановое число по исследовательскому методу равно 62 пунктам, а у изопентана оно составляет 93 пункта. В промышленном масштабе для получения углеводородов изомерной структуры внедрены установки каталитической изомеризации легких парафинов. Главным достоинством данного процесса является получение высокооктанового автомобильного бензина, в то время как ароматические углеводороды практически не образуются. В качестве исходного сырья для каталитической изомеризации используются прямогонные бензиновые фракции с пределами кипения 62–70 °С, содержащие в основном н-пентан и н-гексан, пентан-гексановые фракции из газоконденсата или с установок газофракционирования, а также рафинаты каталитического риформинга. Для проведения процесса применяют современные бифункциональные катализаторы. В целях предотвращения коксоотложения процесс каталитической изомеризации проводят в среде водородсодержащего газа под давлением.

Компьютерные информационные технологии широко применяются при моделировании производственных процессов и сегодня трудно представить научно-исследовательскую деятельность без использования современных средств построения и использования моделей. Более того, в настоящее время особое внимание уделяется разработке детализированной кинетической модели сложных промышленных процессов. На основе данных моделей можно существенно увеличить эффективность процесса, минимально затрачивая при этом энергетические и материальные ресурсы. Основным преимуществом таких методов является отсутствие дополнительных затрат на строительство пилотных установок. Разработанная модель должна описывать процесс в широких пределах режима эксплуатации, обладать высокой гибкостью, позволяющей вносить изменения, осуществлять расчеты состава реакционной смеси и т.д.

Цель работы. Разработка математической модели реакторного блока процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции для дальнейшей многокритериальной оптимизации условий эксплуатации процесса, направленной на:

- увеличение содержания высокооктановых компонентов в смеси – изопентана, изогексанов;
- увеличение селективности и конверсии н-пентана и н-гексана;
- снижение выхода продуктов гидрокрекинга – метана, этана, пропана и бутанов.

Задачи исследования.

1. Разработка собственной модели:

- 1.1. Составить комбинированную схему химических превращений на основе литературных и промышленных данных;
- 1.2. Разработать математическое описание изменения концентрации компонентов процесса в реакторном блоке;
- 1.3. Компьютерная реализация математического описания;

1.4. Сравнительный анализ решения жестких методов для процесса каталитической изомеризации;

1.5. Решение задач химической кинетики для изомеризации, подбор оптимального метода для решения прямой задачи на основе многошаговых методов.

1.6. Определение констант скоростей и энергии активации кинетической модели – решение обратной задачи.

2. Многокритериальная оптимизация с целью увеличения содержания высокооктановых индивидуальных компонентов, степени превращения н-пентана и н-гексана и снижения выхода продуктов гидрокрекинга.

Научная новизна результатов.

- Создана кинетическая модель процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, основанная на анализе существующих моделей. Описание кинетики обратных реакций проводилось по аналогии с описанием прямых реакций. Для определения энергий активации обратных реакций была использована зависимость энергий активации прямой и обратной стадий и теплового эффекта химической реакции.

- В схеме превращений подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов, благодаря чему можно прогнозировать составы углеводородных газов и ВСГ после реакторного блока;

- Проведен сравнительный анализ решения жестких методов для процесса каталитической изомеризации;

- Создана математическая реализация кинетической модели в виде программного кода в среде MatLab. В программе можно изменять кинетические параметры, и собственно схемы превращений;

- Проведен сравнительный анализ решения жестких методов для процесса каталитической изомеризации;

- Выполнена многокритериальная оптимизация условий проведения процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная модель имеет широкий спектр применения. Разработанную модель можно использовать для модернизации реакторного блока существующих установок и для подбора оптимального количества катализатора и размера реакторов в каскаде, а также для создания учебных тренажеров для рабочего персонала. Возможно применение модели в создании отечественных программных обеспечений для выполнения инженеринговых расчетов (как аналог Honeywell UniSim Design, Aspen Hysys, Aspen Plus).

Методология и методы исследования. Научный фундамент методологии базируется на теории химической кинетики, методах решения дифференциальных уравнений, законах действующих масс и термодинамики.

Положения, выносимые на защиту.

1. Схема химических превращений, включающая реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов;

2. Кинетическая модель процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, которая состоит из математического описания и кинетических параметров;

3. Исследование жесткости рассматриваемой системы дифференциальных уравнений;

4. Математическая реализация кинетической модели в виде программного кода в среде MatLab;

5. Оптимальные условия проведения реакции, рассчитанные по многокритериальной оптимизации.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается базированием работы на фундаментальных законах математики и химии, а также адекватным описанием результатов расчета по составу на выходе из реакторного блока и перепадов температур после каждого реактора, которая напрямую зависит от химических превращений.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIV Международной научной конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (г. Саранск, 2019 г); IX Международной научной молодежной школе-семинаре «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского Саранск, 8-11 октября 2020; », Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа -2020», г. Уфа, 11-14 ноября; Международной Воронежской весенней математической школе «СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРИИ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ», г. Воронеж 3 - 9 мая 2021 года; Международной научно-практической конференции "Интеллектуальные информационные технологии и математическое моделирование 2021", пос. Дивноморское 31 мая - 6 июня 2021 года; Международной научной конференции "Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании", г. Саранск, 15-18 июля 2021 года; V Международной конференции «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования» (СКТеММ-2022), г. Москва, 27-30 июня 2022 года.

Личный вклад автора. Выбор объекта исследования и определение темы диссертационной работы. Цели и задачи исследования определены совместно с научным руководителем. Также личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, обработке исходных данных, проведении расчетных экспериментов, обработке и обсуждении полученных результатов, их апробации, подготовке научных статей и тезисов докладов по теме работы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных трудов, из них 5 статьи в отечественных журналах, рекомендованных ВАК и зарубежных журналах, индексируемых Scopus, тезисы 6 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 93 страницах машинописного текста, включает 23 рисунка и 22 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (80 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Основные положения существующих моделей и принципы создаваемой модели

На сегодня существует большое количество различных механизмов, описывающих каталитическую изомеризацию. В рамках нашей работы будем рассматривать только механизмы для низкотемпературной изомеризации на катализаторе, представляющее собой платину на сульфатированном оксиде циркония. В существующих моделях компоненты сырья представлены индивидуально и схемы химических превращений не учитывают реакции гидрокрекинга. Только в моделях Чеканцева Н.В., Иванчиной Э.Д. и Ahmed M. компоненты C_7 приняты как агрегированное соединение, которая включает в себя углеводороды изо-, цикло- и линейного строения. А реакции гидрокрекинга подробно нигде не рассмотрены. Например, в моделях Чеканцева Н.В., Иванчиной Э.Д. и Ahmed M. продукты гидрокрекинга объединены в одну группу. А в модели Pather K. показано, что реакции гидрокрекинга подвергается только н-гексан, где продукты гидрокрекинга также объединены в одну общую группу. Помимо этого во всех моделях была включена температурная зависимость констант скоростей химических реакций.

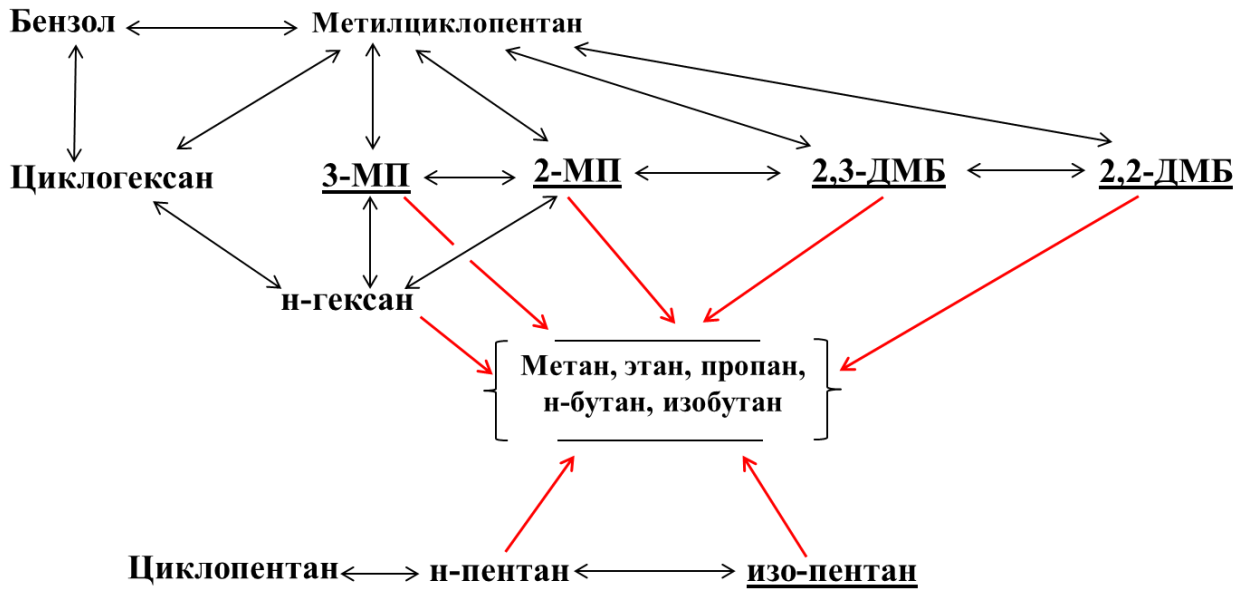
Основное отличие разрабатываемой модели заключается в том, что в данной модели подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов для прогнозирования составов углеводородных газов и ВСГ после реакторного блока. А сами реакции гидрокрекинга этана, пропана и бутанов не рассмотрены, поскольку эти реакции в данных условиях практически невозможны. Также включена реакция изомеризации н-пентана до 2,2-диметилпропана (неопентан), поскольку на практике образование такого изомера маловероятно. Так как в составе реакционной смеси (согласно данным хроматографических анализов) отсутствовали компоненты C_7 и выше, то в модели реакции с участием этих компонентов тоже не рассматривались.

Из-за того, что промышленные установки имеют большие производительности, проведение процесса в изотермических условиях невозможно. Поэтому для более подробного описания кинетики процесса необходимо учитывать неизотермический характер процесса.

Согласно вышесказанному, следующее отличие состоит в выражении теплоемкости компонента в уравнении теплового баланса. В разработанной модели приведена теплоемкость индивидуального компонента, поскольку теплоемкость зависит от их химического состава. А в рассматриваемых моделях используют теплоемкость для всей смеси. Значения теплоемкостей компонентов реакционной смеси были взяты из справочников. Таким образом, создаваемая модель включает в себя 17 компонентов, которые вступают между собой в реакции изомеризации, гидрирования/дегидрирования, гидрокрекинга.

Начальным этапом математического описания объекта является составление схемы реакций превращения углеводородов в ходе процесса. Следует отметить, 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.

На рисунке 1 представлена схема превращений разрабатываемой модели.



2-МП – 2-метилпентан; 3-МП – 3-метилпентан; 2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан; 2,3-диметилбутан

Рисунок 1 – Схема превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

2 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 начального заданного условия процесса, но и как изменение за счет протекания химических превращений. Здесь также необходимо учесть массу катализатора в каждом реакторе. Выбор катализатора в единицах массы обусловлен удобством пересчета при переходе на другой катализатор, обладающий другой насыпной плотностью.

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

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, i = 1, \dots, I,$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^J \left(\frac{x_i}{F} \right)^{\nu_{ij}},$$

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT} \right) \quad (1)$$

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

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты схем химических превращений; J – количество стадий, x_i – концентрации веществ участвующих в реакции в мольных долях; I – количество компонентов; w_j – скорость j -ой стадии, 1/кг.кат.; E_j^+ , E_j^- – энергии активации

прямой и обратной реакций, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль*К); T – температура, К; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (V_{ij}), β_{ij} – положительные элементы (V_{ij}), k_j^0, k_{-j}^0 – предэкспоненциальные множители, 1/кг кат.; τ – время контакта, кг.кат.

Математическая модель (1) представляет собой задачу Коши, учитывающую скорость потока сырья в реакторе. Кроме того, как было отмечено выше, необходим учет неизотермического характера процесса, поэтому в модель (1) необходимо добавить уравнение изменения температуры (2).

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

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

где T – температура, К, $H_i(T)$ – энтальпия, Дж/моль, $C_{pi}(T)$ – теплоемкость, Дж/(моль*К).

После апробации нескольких явных и неявных методов численного решения систем дифференциальных уравнений (1) и (2), подходящим в итоге методом оказался одноитерационный метод Розенброка 3-го порядка точности. Этот метод был успешно использован для решения задач химической кинетики в работах. Обратная задача решалась генетическим алгоритмом. Оптимизируемыми параметрами являлись предэкспоненциальные множители k_j^0, k_{-j}^0 и энергии активации прямой и обратной реакций E_j^+, E_j^- . Количество параметров оптимизации - 96 ($n = 96$).

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^I \left| \frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{calc}}{y_{ij}^{exp}} \right|}{I} \rightarrow \min, \quad (3)$$

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

3 Объект исследования

Представленная модель разрабатывалась исключительно для моделирования одного конкретного случая эксплуатации промышленной установки и основана на вышеперечисленных моделях.

Объектом исследования является реакторный блок установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, состоящий из каскада трех реакторов. В качестве сырья взяли гидроочищенную бензиновую фракцию с пределами выкипания 62–70 °С. Загрузка сырья составляла 65449 кг/ч. Расход водородсодержащего газа (ВСГ) – 16104 кг/ч. Состав ВСГ и углеводородного газа с установки представлены в табл. 1. Давление в зоне

реакции составляло 3,2 МПа. Температуры на входе первого, второго и третьего реакторов составляли 147, 160 и 147⁰С соответственно. На выходе из реакторов – 160, 172 и 150⁰С соответственно. В качестве катализатора процесса применяли бифункциональный катализатор отечественного производства СИ-2 (технология «Изомалк-2»). Масса катализатора составляла по 9000 кг в каждом реакторе.

Таблица 1 - Состав ВСГ и углеводородного газа

Компонент	Массовая доля компонентов, % (масс.) (ГОСТ 14920)	
	ВСГ	Углеводородный газ
Водород	34,11	1,68
Изобутан	4,28	22,25
Изопентан	14,11	8,64
Метан	21,48	6,57
н-бутан	1,40	4,24
н-пентан	2,69	0,20
Пропан	7,59	34,68
Этан	14,35	21,75

Характеристика сырья и продукта (стабильного изомеризата) приведены в таблице 2 (данные эксплуатации промышленной установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции).

Таблица 2 -Характеристика сырья и продукта

Анализируемый показатель	Методика	Значение	
		Сырье	Стабильный изомеризат
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	ГОСТ Р 51069	653,6	643,2
Октановое число (исследовательский метод)	ГОСТ 8226	67	81
Фракционный состав, ⁰ С	ГОСТ 2177		
начало кипения		42	36
90% выкипает		62	59
97% выкипает		64	63
конец кипения		65	64
Выход, %		98	98

Очевидно, что для разработки детализированной кинетической модели достаточно моделирование только каскада реакторов. Состав газо-продуктовой смеси после реакторного блока рассчитывали исходя из данных по продуктам после блока стабилизации, имеющегося в наличии.

3 Методы исследования

Для расчета реакторного блока применялось программное обеспечение Matlab.

Поскольку массовые расходы рассчитывались исходя из данных, полученных через приборы необходимо выполнить проверку баланса по углероду и водороду. Иногда погрешность приборов может достигать 5% для газообразных потоков и 3% для потоков в жидком состоянии. Поэтому использование таких данных без предварительной проверки (расчет баланса по углероду и водороду) совершенно недопустимо.

В связи с этим было посчитано количество углерода и водорода до реакторного блока, после чего был произведен подбор точных значений для соблюдения баланса в полном соответствии с принятыми погрешностями. Таким образом, на входе в первый реактор были рассчитаны состав и расход сырья (с учетом рецикла) и ВСГ. По аналогии были рассчитаны данные по составу и расходу газо-продуктовой смеси на выходе из третьего реактора, циркулирующего ВСГ и углеводородного газа.

В таблице 3 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 3 - Материальный баланс

Наименование потока	Массовый расход по исходным данным, кг/ч		
	День 1	День 2	День 3
До реакторного блока			
Сырье (гидроочищенная фр. 62-70 °С)	39206.71	37476,38	30355
Рециркулят	32372.67	32886,67	29222,38
Свежий ВСГ	1054.62	1028	732,5
Циркулирующий ВСГ	14106.15	15339,08	17170,02
Итого	86740.15	86730,12	77479,90
После реакторного блока			
Продукты изомеризации	70240.83	68997,84	57970,88
ВСГ (после реакторного блока)	14106.15	15339,08	17170,02
Углеводородные газы	2005.17	1888,2	2104,17
ВСГ на отдув	388.00	505	234,83
Итого	86740.15	86730,12	77479,90

На основе хроматографических анализов сырья (с учетом рецикла и ВСГ) и продукта (после блока стабилизации) были 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 4 представлены компонентные составы сырья и продукта.

Таблица 4–Компонентный состав сырья и продукта

Компонент	Концентрация, мольные доли					
	День 1		День 2		День 3	
	Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход
н-пентан	0,0312	0,0115	0,0343	0,0140	0,0286	0,0088
Изопентан	0,0136	0,0363	0,0118	0,0342	0,0097	0,0222
н-гексан	0,0178	0,0086	0,0283	0,0127	0,0273	0,0127
2-метилпентан	0,0315	0,0233	0,0330	0,0334	0,0320	0,0329
3-метилпентан	0,0211	0,0134	0,0259	0,0190	0,0252	0,0188
2,2-диметилбутан	0,0016	0,0251	0,0012	0,0275	0,0017	0,0268
2,3-диметилбутан	0,0071	0,0083	0,0067	0,0116	0,0083	0,0112
Бензол	0,0008	0,0000	0,0021	0,0000	0,0016	0,0000
Водород	0,8131	0,8020	0,8069	0,7966	0,8234	0,8161
Циклогексан	0,0001	0,0001	0,0015	0,0021	0,0006	0,0023
метилциклопентан	0,0018	0,0001	0,0094	0,0026	0,0062	0,0029
Циклопентан	0,0028	0,0000	0,0024	0,0000	0,0000	0,0000
н-бутан	0,0005	0,0023	0,0003	0,0012	0,0003	0,0012
Изобутан	0,0011	0,0040	0,0009	0,0038	0,0009	0,0033
Пропан	0,0034	0,0066	0,0021	0,0046	0,0021	0,0044
Этан	0,0099	0,0131	0,0059	0,0077	0,0059	0,0083
Метан	0,0426	0,0452	0,0274	0,0288	0,0265	0,0281

Таблица 5–Показатели температур на входе в каждый реактор и на выходе из каждого реактора

Дата	Реактор 1		Реактор 2		Реактор 3	
	Твх, °С	Т вых, °С	Твх, °С	Т вых, °С	Твх, °С	Т вых, °С
День 1	147,28	160,5	160,5	169,77	145,45	148,26
День 2	147,72	164,8	164,8	177,56	146,24	148,13
День 3	147,62	162,83	162,83	172,91	147,51	149,7

4. Исследование на жесткость системы дифференциальных уравнений

Математическое описание прямой кинетической задачи представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений (СДУ) – задачу Коши. Системы дифференциальных уравнений можно классифицировать как жесткие и нежесткие. И, как

известно, решение жестких систем дифференциальных уравнений вызывает трудности, связанные с неустойчивостью счета.

На примере схемы химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции было произведено исследование на жесткость системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Для получившейся системы была рассчитана матрица Якоби, представленная на рисунке 7.

$$\begin{pmatrix}
 -k_1 - k_{36} - (k_{39} + k_{40})x_9 & k_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_1 & -k_2 - k_{41}x_9 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -k_3 - k_5 - k_{25} - (k_{42} + k_{43} + k_{44})x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & k_3 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & k_5 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{36} - (k_{39} + k_{40})x_9 & -k_{41}x_9 & k_{25} - (k_{42} + k_{43} + k_{44})x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & k_{25} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{36} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & k_{38} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & -k_{38} & 0 & 0 & 0 \\
 k_{39}x_9 & 0 & 2k_{42}x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{39}x_9 & 0 & k_{44}x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{40}x_9 & k_{41}x_9 & k_{43}x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}$$

Рисунок 2—Якобиан для СДУ для описания реакций процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Из рассчитанной матрицы Якоби видно, что образуются 3 нулевых столбца. Это связано с тем, что в принятой нами схеме превращений не рассмотрено вступление алканов С1–С3 в различные реакции между собой и с другими компонентами, поскольку при данных условиях эти реакции маловероятны. Нами рассмотрены реакции, где алканы С1–С3 могут только образоваться в следствие реакций гидрокрекинга. Следовательно, определитель якобиана не зависимо от значений функций и переменной будет равен нулю, что говорит о предельно высокой степени жесткости.

Далее были рассчитаны собственные значения λ для получившейся матрицы в начальный момент времени при температуре равной 147 °С, представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Собственные значения матрицы Якоби в начальный момент времени

λ	Собственные значения матрицы Якоби	λ	Собственные значения матрицы Якоби
λ_1	0	λ_{10}	$-1.0764 \cdot 10^{18}$
λ_2	0	λ_{11}	$-1.3029 \cdot 10^{18}$
λ_3	0	λ_{12}	$-8.8033 \cdot 10^{17}$
λ_4	$-5.1061 \cdot 10^{31}$	λ_{13}	$-5.4808 \cdot 10^{16}$
λ_5	$-3.9635 \cdot 10^{27}$	λ_{14}	$-5.2368 \cdot 10^{14}$

λ_6	$-1.2252 \cdot 10^{21}$	λ_{15}	$7,8384 \cdot 10^{11}$
λ_7	$-2.2475 \cdot 10^{19}$	λ_{16}	$-1.6138 \cdot 10^{13}$
λ_8	$3.7481 \cdot 10^{11} + 1.9151i$	λ_{17}	$-7.0145 \cdot 10^3$
λ_9	$3.7481 \cdot 10^{11} - 1.9151i$		

где λ_{1-17} – собственные значения матрицы Якоби.

Таким образом, из рассчитанного якобиана для СДУ, а также собственных значений на начальный момент времени, следует, что система является «жесткой». При решении обратных задач химической кинетики часто возникают ситуации, когда константы скоростей реакции 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.

Для решения нашей задачи нами были применены 5 встроенных решателей ПО Matlab, которые приведены в таблице 7.

Таблица 7 -Сравнение примененных решателей ПО Matlab

Решатель	Описание	Время расчета, сек.
ode45	Одношаговые явные методы Рунге-Кутты 4-го и 5-го порядка. Это классический метод, рекомендуемый для начальной пробы решения. Во многих случаях он дает хорошие результаты	9924,50
ode23	Одношаговые явные методы Рунге-Кутты 2-го и 4-го порядка. При умеренной жесткости системы ОДУ и низких требованиях к точности этот метод может дать выигрыш в скорости решения	7637,70
ode113	Многошаговый метод Адамса-Башворта-Мултона переменного порядка. Это адаптивный метод, который может обеспечить высокую точность решения	8540,50
ode15s	Многошаговый метод переменного порядка (от 1 до 5, по умолчанию 5), использующий формулы численного дифференцирования. Это адаптивный метод, его стоит применять, если решатель ode45 не обеспечивает решения	3,13
ode23s	Одношаговый метод, использующий модифицированную формулу Розенброка 2-го порядка. Может обеспечить высокую скорость вычислений при низкой точности решения жесткой системы дифференциальных уравнений	6,63

Исходя из таблицы 7 видно, что все вышеперечисленные методы подходят для решения данной задачи. Но при этом одношаговые явные методы Рунге-Кутты (ode23 и ode45) и многошаговый метод Адамса-Башворта-Мултона переменного порядка (ode113) имеют низкую скорость решения, что является важным показателем, так как решение обратной задачи химической кинетики это многократное решение прямой задачи.

А многошаговый метод переменного порядка (ode15s) и одношаговый метод Розенброка 2-го порядка (ode23s) показали минимальное время расчета, поэтому являются наиболее предпочтительными для решения данной задачи. Данное утверждение хорошо

согласуется с тем, что неявные методы при решении жестких задач дают лучший результат по сравнению с явными методами.

4 Разработка программы и результаты расчетов реакторного блока каталитической изомеризации

Как было сказано, для расчета реакторного блока применялось программное обеспечение Matlab и разработан программный модуль для построения кинетической модели процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

Следует отметить, что перед началом программирования нужно учесть изменение реакционного объема (количества молей) в результате химических реакций. А также влияние производительности и загрузки катализатора на условное время контакта. В случае создания собственной программы придется вести математическое описание данных особенностей. Для этого необходимо перейти от скорости, выраженной в мольных долях к скоростям выраженной в изменении количества молей веществ и необходимо учитывать общее изменение молей смеси. Поскольку процесс имеет непрерывный характер, то количество молей заменяем на мольный расход. В конечном итоге сразу решается проблема влияния производительности реакторного блока.

В качестве кинетических данных будут выступать энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса, на основе которых будут вычисляться 48 констант скорости реакций. Исходя из которых по системе 19 дифференциальных уравнений для каждого компонента реакционной смеси, дифференциальному уравнению, описывающее изменение температуры реакционной смеси в адиабатическом реакторе и уравнению, описывающее изменение количества молей в реакционной смеси будут рассчитываться изменения концентраций компонентов на единицу массы катализатора (кг).

В таблице 8 представлены результаты расчетных экспериментов, средние значения за 3 дня.

Таблица 8 -Оптимальные значения кинетических параметров процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

№	Реакция	E_j , кДж/кмоль	$\lg k_j^0$
1	н-С5 => изо-С5	149,49±0,44	18,49±0,00
2	изо-С5 => н-С5	160,66±0,62	19,42±0,09
3	н-С6 => 2-МП	102,65±0,18	7,43±0,70
4	2-МП => н-С6	105,90±0,42	10,84±0,89
5	н-С6 => 3-МП	153,72±1,06	17,68±0,03
6	3-МП => н-С6	159,11±1,26	15,76±0,91
7	2-МП => 3-МП	157,34±4,09	16,91±0,20
8	3-МП => 2-МП	132,49±9,77	13,11±0,49
9	2-МП => 2,2-ДМБ	129,26±1,54	12,14±0,04
10	2,2-ДМБ => 2-МП	96,40±0,25	11,27±0,05
11	2-МП => 2,3-ДМБ	64,20±0,02	7,20±0,04
12	2,3-ДМБ => 2-МП	95,66±0,69	8,37±0,54
13	3-МП => 2,2-ДМБ	158,33±16,06	7,62±0,03
14	2,2-ДМБ => 3-МП	158,70±5,81	17,18±1,85
15	3-МП => 2,3-ДМБ	98,42±0,22	11,32±0,02
16	2,3-ДМБ => 3-МП	104,98±0,03	11,51±0,02

17	2,2-ДМБ => 2,3-ДМБ	42,68±0,71	3,63±0,02
18	2,3-ДМБ => 2,2-ДМБ	45,04±0,04	5,51±0,02
19	Б + 3Н ₂ => ЦГ	169,72±4,06	26,56±0,44
20	ЦГ => Б + 3Н ₂	240,27±0,78	32,17±0,57
21	Б + 3Н ₂ => МЦП	230,93±29,31	29,79±3,13
22	МЦП => Б + 3Н ₂	203,38±1,10	23,12±0,06
23	ЦГ => МЦП	53,74±0,27	5,74±0,27
24	МЦП => ЦГ	228,40±27,57	2,25±0,46
25	МЦП + Н ₂ => 2-МП	129,35±8,36	4.130±0,45
26	3-МП => МЦП + Н ₂	88,84±0,19	5.359±0,21
27	МЦП + Н ₂ => 3-МП	177,70±0,25	3.647±0,16
28	2,2-ДМБ => МЦП + Н ₂	92,23±0,09	10.670±0,21
29	МЦП + Н ₂ => 2,2-ДМБ	158,34±1,03	16.231±0,16
30	2,3-ДМБ => МЦП + Н ₂	97,82±0,93	9.558±0,14
31	МЦП + Н ₂ => 2,3-ДМБ	188,41±0,16	7.151±0,52
32	ЦП + Н ₂ => н-С ₅	111,69±0,43	11.467±0,86
33	н-С ₅ => ЦП + Н ₂	123,08±1,29	12.764±0,00
34	н-С ₄ => изо-С ₄	106,91±8,91	6.307±0,02
35	изо-С ₄ => н-С ₄	108,75±0,75	18.218±1,94
36	н-С ₅ => С ₃ Н ₈ + С ₂ Н ₆	142,16±12,85	10.427±0,36
37	н-С ₅ => н-С ₄ + СН ₄	57,63±3,21	12.893±0,32
38	изо-С ₅ => изо-С ₄ + СН ₄	62,81±7,47	12.934±0,60
39	н-С ₆ +Н ₂ => 2 С ₃ Н ₈	280,09±17,83	10.619±0,27
40	н-С ₆ +Н ₂ => н-С ₅ + СН ₄	259,28±0,00	10.246±1,73
41	н-С ₆ +Н ₂ => н-С ₄ + С ₂ Н ₆	245,10±0,57	21.649±0,70
42	2-МП+Н ₂ => изо-С ₄ + С ₂ Н ₆	165,20±4,45	17.775±0,29
43	2-МП+Н ₂ => изо-С ₅ + СН ₄	166,67±0,12	10.823±0,69
44	2-МП+Н ₂ => н-С ₅ + СН ₄	103,30±1,30	11.169±0,60
45	2-МП+Н ₂ => 2 С ₃ Н ₈	325,25±0,06	13.092±0,69
46	3-МП+Н ₂ => изо-С ₅ + СН ₄	347,51±0,33	21.220±2,14
47	3-МП+Н ₂ => н-С ₄ + С ₂ Н ₆	297,09±0,36	4.292±0,50
48	3-МП+Н ₂ => н-С ₅ + СН ₃	295,78±0,62	8.355±0,74

где 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, Бз – бензол.

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 3,5%. Результаты сравнения представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Сравнение полученных расчетных данных с промышленными

Компонент	Промышленные данные, мольные доли	Результат расчета, мольные доли	Ошибка, %
Н-пентан	0,0151	0,0140	7,36
Изопентан	0,0342	0,0342	0,19
Н-гексан	0,0117	0,0127	8,36

2-МС5	0,0337	0,0334	0,87
3-МС5	0,0191	0,0190	0,54
2,2-ДМС4	0,0274	0,0275	0,48
2,3-ДМС4	0,0117	0,0116	0,88
Бензол	0,0000	0,0000	0
Водород	0,8013	0,7966	0,59
Циклогексан	0,0020	0,0021	5,96
Метилциклопентан	0,0024	0,0026	4,26
Циклопентан	0,0000	0,0000	0
н-бутан	0,0012	0,0012	0,55
Изобутан	0,00032	0,0038	15,23
Пропан	0,0047	0,0046	2,03
Этан	0,0069	0,0077	10,00
Метан	0,0278	0,0288	3,33

На рис. 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.

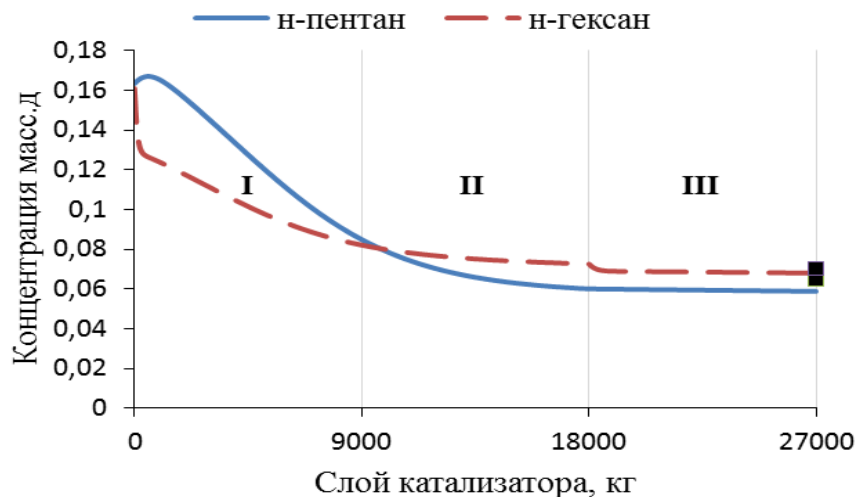


Рисунок 3 - График изменения концентраций н-пентана и н-гексана
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

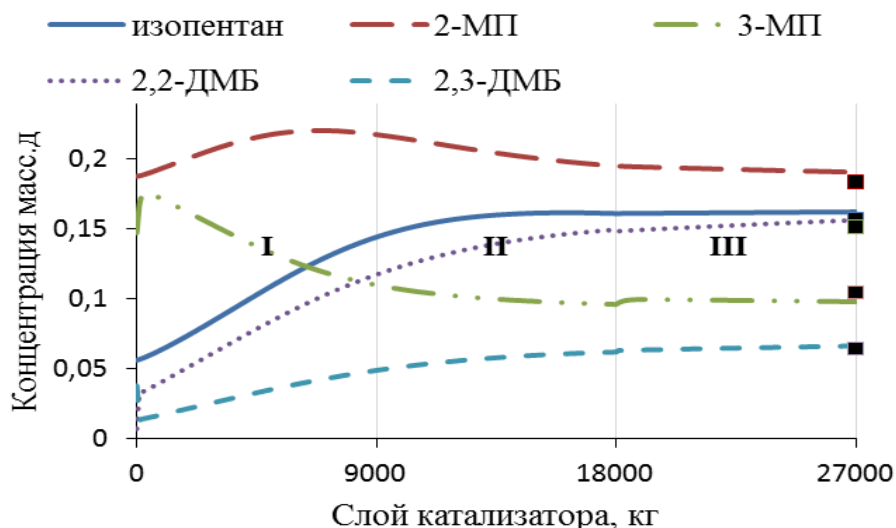


Рисунок4 - График изменения концентраций изопентана, 2-метилпентана (2-МП), 3-метилпентана (3-МП), 2,2-диметилбутана(2,2-ДМБ), 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ)

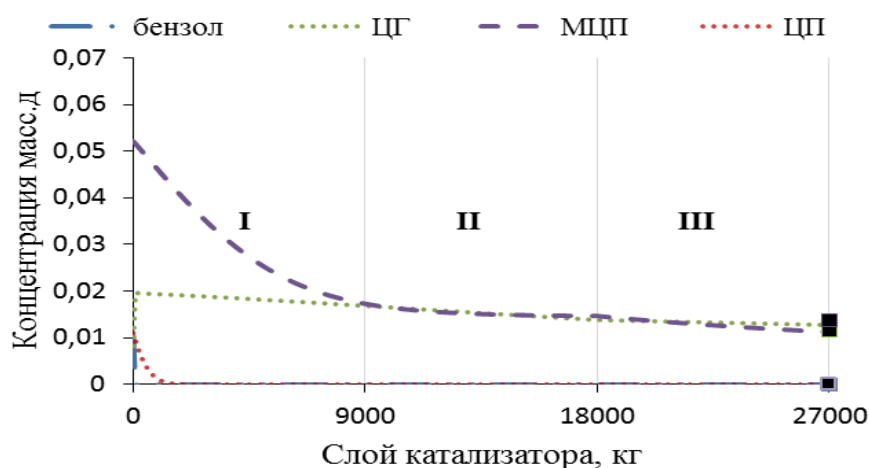


Рисунок5 - График изменения концентраций бензола, циклогексана (ЦГ), метилциклопентана (МЦП), циклопентана (ЦП)

I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

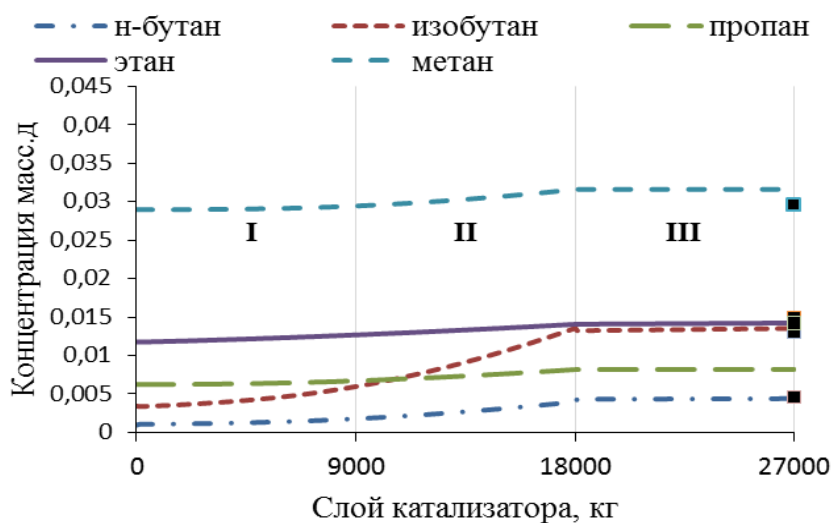


Рисунок6 - Профиль концентраций метана, этана, пропана, н-бутана, изобутана
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

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 данном рисунке видно резкое снижение концентрации бензола, предположительно, вследствие реакций гидрирования.

На рисунке 6 видно, что наибольший рост продуктов гидрокрекинга соответствует зоне повышенных температур. А столь низкое изменение концентрации метана свидетельствует о том, что реакции гидрокрекинга с образованием метана протекают с наименьшей вероятностью.

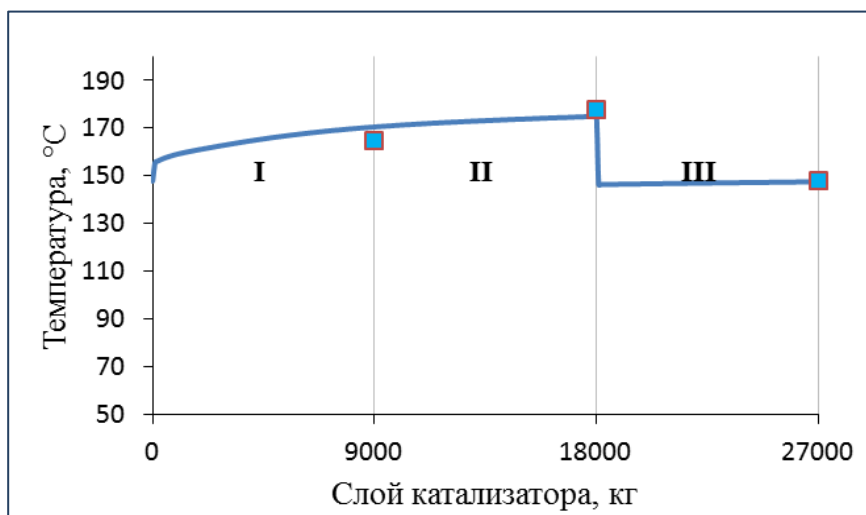


Рисунок 7 – График изменения температур
I, II, III – зоны 1, 2 и 3 реактора соответственно

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 7%. Таким образом, эти факты могут свидетельствовать об адекватности разработанной нами модели.

5. 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 изопентана 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_2 , значения которых изменяются в интервале 130-155 °С (лежит в пределах нормы технологического режима), доставляющие экстремум критериям оптимальности (3).

$$\underset{X \in D_X}{extr} Z(X) = Z(X^*) = Z^* \quad (3)$$

Где $X=(T_1, T_2)$ – 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 (3) была решена алгоритмом NondominatedSortingGeneticAlgorithm II (NSGA-II) [24-27] в ПС Matlab.

Всего было обработано более 100 значений варьируемых параметров T_1 , T_2 . Каждое значение соответствует отдельным температурным режимам работ реакторов. Оптимальные режимы температур, удовлетворяющие всем условиям, приведены в таблице 8.

Таблица 10 - Оптимальные технологические параметры процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

$T_{вх}$ в 1-й реактор, °С	$T_{вх}$ в 3-й реактор, °С	Селективность изопентана	Селективность суммы 2,2-ДМБи 2,3-ДМБ	Конверсия н-пентана	Конверсия н-гексана	Выход газов C_1-C_4 , масс.д
Расчётные данные						
147,6	155,0	0,737	0,3868	0,6439	0,5743	0,0723
146,4	149,2	0,7328	0,3831	0,634	0,5749	0,0678
146,2	151,6	0,7335	0,3837	0,6346	0,5739	0,0675
146,8	148,6	0,7334	0,3835	0,6359	0,5756	0,0689
147,3	147,7	0,734	0,3841	0,6384	0,5766	0,0705
147,8	150,4	0,7357	0,3859	0,6426	0,5762	0,0726
147,9	154,3	0,737	0,3871	0,645	0,5749	0,0734
147,2	152,2	0,7356	0,3855	0,6403	0,5749	0,0705
148,0	145,1	0,734	0,3842	0,6411	0,5785	0,0731
147,6	155	0,737	0,3868	0,6439	0,5743	0,0723
Промышленные данные						
147,7	146,2	0,7086	0,3757	0,6032	0,5642	0,0761

Таким образом, согласно таблице 8 можно сделать вывод, что в среднем расчетные оптимальные температуры на входе в 1-й реактор близки к промышленной температуре и находятся в интервале 146,2-148,0°C. А расчетные оптимальные значения температуры на входе в 3-й реактор находятся в широких пределах 145,1–155,0°C. Вероятно, это связано с тем, что температура в третьем реакторе в меньшей степени влияет на показатели селективности изопентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, степени превращения н-пентана, н-гексана и выход побочных продуктов.

Полученные результаты представлены графически на рисунках 8, 9. Каждая точка представляет собой комбинацию двух температур и показывает зависимость селективности по целевым изомерам от выхода углеводородных газов. Маркером на рисунках 8 и 9 указаны промышленные данные.

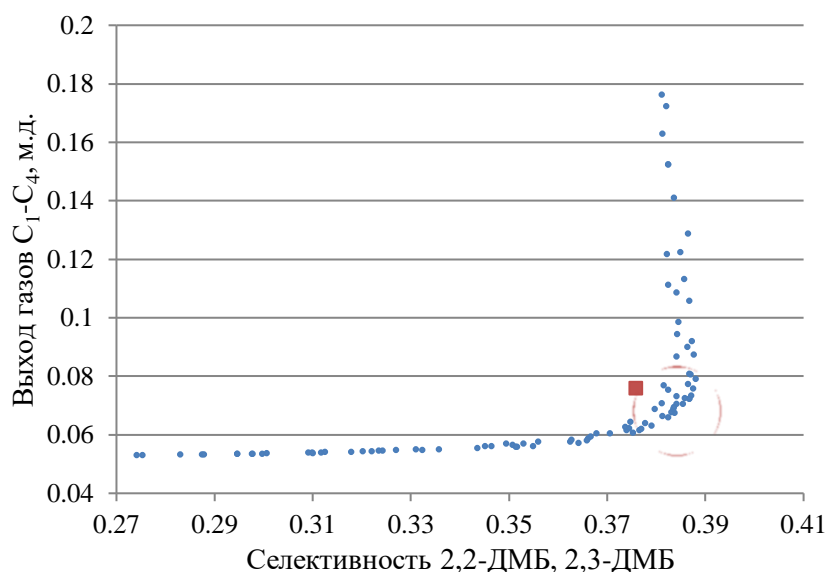


Рисунок 8 -Зависимость селективности 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана от выхода газов C₁-C₄

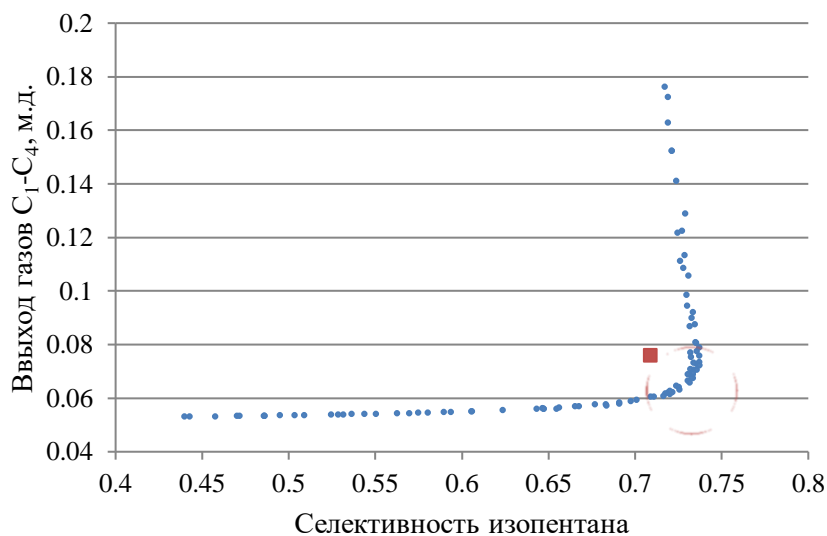


Рисунок 9 -Зависимость селективности изопентана от выхода газов C₁-C₄

Основная задача исследования заключается в подборе технологического режима, при котором увеличатся селективность суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана, селективность изопентана, степени превращения н-пентана, н-гексана и уменьшится выход продуктов гидрокрекинга. Следовательно, на представленных выше графиках наиболее оптимальной является область решений, которая ограничивается промышленными данными. Технологические режимы в данной области обеспечивают возможные оптимумы по критериям оптимизации.

Таким образом, из таблицы 10 видно, что при выборе данных режимов можно увеличить селективность изопентана по сравнению с промышленными данными в среднем на 3,7%, суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана на 1,32 %, повысить степень превращения н-пентана в среднем на 6,1 %, н-гексана на 2 %, а также снизить выход продуктов гидрокрекинга на 6,85 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Составлена комбинированная схема химических превращений на основе литературных и промышленных данных. Количество принятых уравнений реакций – 48, количество индивидуальных компонентов – 17.

2. Разработана схема химических превращений, включающая реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов.

3. Разработана кинетическая модель реакторного блока процесса, адекватно описывающая химические превращения внутри реакторов каталитической изомеризации. Модель не только адекватно описывает состав реакционной смеси на выходе из последнего реактора, но и достоверно описывает путь химических превращений.

4. Разработанная кинетическая модель реализована на ЭВМ в виде программного кода.

5. В разработанной модели, в отличие от известных моделей, в уравнении теплового баланса приведена теплоемкость индивидуального компонента.

6. Полученная система дифференциальных уравнений была исследована на жесткость, был подобран подходящий метод решения прямой задачи.

7. Получено 96 параметров кинетики, 48 предэкспоненциальных множителей и 48 энергий активации.

8. 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 3,5%. Таким образом, в связи с циклической зависимости состава реакционной смеси и перепада температур можно утверждать, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает не только конечный состав продукта, но и путь химических превращений в рамках принятой схемы превращений.

Таким образом, при выборе оптимального режима можно:

увеличить селективность изопентана по сравнению с промышленными данными на 3,7%;
увеличить селективность 2,2-диметилбутана по сравнению с промышленными данными на 1,3%;

повысить степень превращения н-пентана в среднем на 5%;

повысить степень превращения н-гексана на 2%;

снизить выход продуктов гидрокрекинга на 6,8%.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. **Faskhutdinova R.I.**, Faskhutdinov A.G., Enikeeva L.V, Gubaydullin I.M “Study of stiff differential equations of mathematical description of isomerization of pentane-hexane cut process”. Journal of Physics: Conference Series\ 2131 (2021) 022003 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/2131/2/022003 (Scopus)
2. **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 (ВАК) DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.16
3. 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. Т. 133. №2. С. 879-89 (WoS). <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02020-w>
4. A.G. Faskhutdinov, I.A. Arefyev, L.V. Enikeeva, **R.I. Faskhutdinova.** «Numerical simulation of the catalytic process of isomerization of pentane-hexane fraction» // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1368 042016 (SCOPUS).
5. Р.З. Зайнуллин, А.Н. Загоруйко, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, **Р.И. Фасхутдинова.** Многокритериальная оптимизация реакторного блока каталитического риформинга с использованием генетического алгоритма // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. - № 6. – 2019. С. 465-473 (DOI 10.18412/1816-0387-2019-6-465-473). (SCOPUS).
6. **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 ПОНТЯГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ — XXXII. Воронеж, 2021. С.254-255
7. **Фасхутдинов Р.И.**, Фасхутдинов А.Г., Губайдуллин И.М. «Реализация параллельного алгоритма глобального поиска кинетических параметров основных реакций процесса каталитической изомеризации» // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2021). Короткие статьи и описания плакатов. XV международная конференция. Челябинск, 2021. С. 284.
8. **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 Саранск, 8-11 октября 2020. УДК 004.942. с.125-126
9. **Р.И. Фасхутдинова**, Л.В. Еникеева, Губайдуллин И.М. Исследование кинетики реакций каталитической изомеризации методами математического моделирования //Сборник тезисов Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа -2020», г.Уфа, 11-14 ноября. УДК 519.688, с. 272-274
10. И.М. Губайдуллин, **Р.И. Фасхутдинова.** Моделирование крупнотоннажных промышленных процессов: риформинга бензина, каталитического крекинга и изомеризации

// XIV Международная научная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» – г. Саранск. 9-12 июля 2019. С. 31-32.

11. **Р.И. Фасхутдинова**, Л.В. Еникеева, И.М. Губайдуллин, Исследование на устойчивость задач химической кинетики// XIV Международная научная конференция «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования» - 27-30 июня 2022. УДК 519.8:004.9(063), С.28-29