

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

Дубовцев Дмитрий Александрович

**РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ
ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ
ИЗОАЛКАНОВ АЛКЕНАМИ**

Направление 04.06.01 – Химические науки

Профиль подготовки – Физическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2024

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

Научный руководитель:

Коледина Камила Феликсовна

д.ф.-м.н., доцент

с.н.с. лаборатории математической химии

ИНК УФИЦ РАН

Рецензенты:

Губайдуллин Ирек Марсович

д.ф.-м.н., профессор

зав. кафедрой лаборатории математической

химии ИНК УФИЦ РАН

Баркалов Константин Александрович

д.т.н., доцент,

зав. кафедрой математического обеспечения

и суперкомпьютерных технологий ННГУ

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «18» сентября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 69.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Бензин алкилирования в полной мере соответствует эксплуатационным и экологическим требованиям современных европейских, американских и российских промышленных стандартов производства топлив для автомобильных двигателей внутреннего сгорания и является идеальным и важнейшим компонентом реформулированных экологически чистых бензинов.

Несмотря на то, что алкилирование является сравнительно дорогим и технологически трудно осуществимым процессом, доля алкилата в автобензинах с каждым годом увеличивается.

В настоящее время среднее содержание алкилатов в составе бензинов в мире составляет около 8%, в США оно достигает 13% и в ближайшей перспективе планируется достижение уровня 20-25%. В товарных бензинах России доля алкилбензина в настоящее время составляет менее 1%. Поэтому структурная перестройка нефтеперерабатывающей промышленности России требует резкого наращивания мощностей алкилирования для производства алкилата. В течение всего периода с начала промышленного внедрения процесса сернокислотного алкилирования с 1943 года и по 1990-е годы в СССР и в настоящее время в России вопрос производства алкилата являлся весьма актуальным, причем значение этого процесса в нефтепереработке со временем только возрастает.

В связи с вышеизложенным, можно сделать вывод, что углубленное исследование процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами является одним из приоритетных в современной нефтеперерабатывающей отрасли.

В настоящее время интенсивное развитие информационных технологий привело к созданию универсальных программных комплексов, позволяющих разрабатывать модели промышленных процессов.

Для комплексных исследований влияний важных параметров на процессы нефтепереработки и нефтехимии самым подходящим является метод математического моделирования. Любая математическая модель химико-технологического процесса строится на физико-химической основе и учитывает термодинамику и химическую кинетику. Таким образом, для успешного

моделирования процесса необходимо тщательное изучение его химизма и составление детализированной кинетической модели.

Наиболее полный учет термодинамических и кинетических закономерностей целевых и побочных реакций при моделировании позволит с наибольшей степенью достоверности прогнозировать выход целевого продукта. В дальнейшем такие модели могут быть использованы для поиска оптимальных технологических условий в промышленности.

Цель работы

Разработка программного комплекса для математического моделирования и оптимизации процесса серноокислотного алкилирования изоалканов алкенами.

Задачи исследования

1 Построение математической и кинетической модели с учетом целевых и побочных реакций.

2. Численное решение системы дифференциальных уравнений и расчет кинетических параметров при решении обратной задачи.

3. Оптимизация процесса путем подбора параметров, при которых выход целевых продуктов будет максимален, а выход продуктов побочных реакций – минимален.

4. Разработка модели машинного обучения с консольным интерфейсом для прогнозирования выхода целевых и побочных продуктов процесса при заданных пользователем параметрах.

5. Верификация и валидация разработанной модели процесса серноокислотного алкилирования изоалканов алкенами.

Научная новизна

1. Кинетическая модель процесса серноокислотного алкилирования изоалканов алкенами с учетом целевых и побочных реакций.

2. Оптимальные условия проведения процесса на основе кинетической модели с разработкой модели машинного обучения с консольным интерфейсом для прогнозирования целевых и побочных продуктов процесса при заданных пользователем программы параметрах.

Практическая значимость работы

Программные продукты реализации кинетической модели каталитического процесса алкилирования изоалканов алкенами зарегистрированы в Реестре программ для ЭВМ «РОСПАТЕНТ» и внедрены в практику работы Института нефтехимии и катализа РАН.

Личный вклад автора

Автором разработана математическая и кинетическая модели с учетом целевых и побочных реакций, проведен анализ полученных результатов. Разработаны программные продукты расчета кинетических параметров каталитических реакций с учетом влияния температуры, соотношения исходных сырьевых компонентов. Дополнительно на основе кинетической модели разработана модель машинного обучения с консольным интерфейсом для прогнозирования выхода целевых и побочных продуктов процесса. Результаты исследования опубликованы и подготовлены к публикации в научной печати.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается базированием работы на фундаментальных законах математики и химии. Достоверность подтверждается адекватным описанием экспериментально наблюдаемых изменений концентраций реагентов во времени расчетными значениями.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих Международных и Всероссийских конференциях: Современные методы теории краевых задач: материалы Международной конференции: Воронежская весенняя математическая «Понтрягинские чтения»; РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу. Казань. 20-25 сентября 2021 г.; Международная научная конференция «Уфимская осенняя математическая школа» (Уфа, 2022 г.); 17-я международная конференция ПаВТ 2023, Санкт-Петербург, Россия, 28–30 марта 2023 г.; Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts (May 16-19, 2021, Novosibirsk, Russia); 17-я международная конференция ПаВТ 2024, Челябинск, Россия, 2–4 апреля 2024 г.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами базируется на комбинаторном графе химических превращений с принятым числом индивидуальных компонентов – 12 и 15 уравнениями реакций.

2. Кинетическая модель реализована в виде программного кода на ЭВМ. Рассчитаны константы скоростей стадий при температурах: 3,05; 6,05; 9,05 и 12,05°С.

4. Расчёт для оптимизации процесса позволил найти набор оптимальных решений, варьируя соотношение изобутана к олефину. Так эти решения могут повысить выход суммы триметилпентанов на 3,02-4,3% и снизить выход побочных продуктов на 1,03 - 1,8%.

5. Модель машинного обучения процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами с консольным интерфейсом для ускорения прогнозирования данных по решению кинетической модели.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи, из них 2 – в центральных научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендуемых ВАК РФ, 2 – в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Материал диссертационной работы изложен на 84 страницах машинописного текста. Состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 73 наименования, и содержит 10 таблиц и 25 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору современных методов моделирования математических моделей процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами, рассмотрен химизм процесса, лицензиары и существующие технологические схемы, рассмотрены объекты, на основе которых применяется

моделирование кинетики, программная реализация математических моделей, а также описана постановка задачи.

В п. 1.1 дана краткая характеристика процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами, описано используемое в процессе углеводородное сырье и свойства товарного продукта.

В п. 1.2 рассматривается применение ключевых продуктов реакции в промышленности и актуальность использования в наше время, а также история становления процесса.

Алкилат (алкилбензин) — смесь насыщенных углеводородов (преимущественно изооктана и триметилпентанов), жидкость с октановым числом не менее 90, применяемая для повышения детонационной стойкости товарных бензинов. В отличие от других основ для производства высокооктановых бензинов не имеет вредных примесей. Процент его содержания в моторном топливе не регламентируется техническими стандартами Российской Федерации или Евросоюза.

П. 1.3 посвящен кинетике химических реакций, а именно описаны уравнения, на основе которых были в дальнейшем построены математические модели рассматриваемых реакций.

Реакция С-алкилирования представляет собой взаимодействие олефинов C₃-C₅ с изобутаном в присутствии сильных кислот. Несмотря на то, что алкилирование можно проводить и при высоких температурах, коммерчески более выгодным является именно использование серной или фтороводородной кислоты. Алкилирование – процесс сложный, продуктом является большое количество веществ, что говорит о широте интервала кипения получаемого алкилбензина. Тепловой эффект данного процесса составляет около 90 кДж/моль, поэтому необходимо наличие эффективного охлаждения, что и обеспечивается реактором-контактором с помощью технологии охлаждения реакционного пространства за счет испарения части продуктов и непрореагировавшего сырья.

Реакции алкилирования изопарафинов олефинами в общем виде описываются уравнением:



Процесс алкилирования протекает по карбокатионному механизму и включает несколько стадий.

В п. 1.4 описаны существующие в настоящее время катализаторы процесса алкилирования изоалканов алкенами, серная кислота, фтороводородная кислота, их достоинства и недостатки.

В п. 1.5 рассмотрены технологические параметры проведения процесса, существующие технологические схемы и аппаратное оформление, основные лицензиары процесса: STRATCO и ExxonMobil.

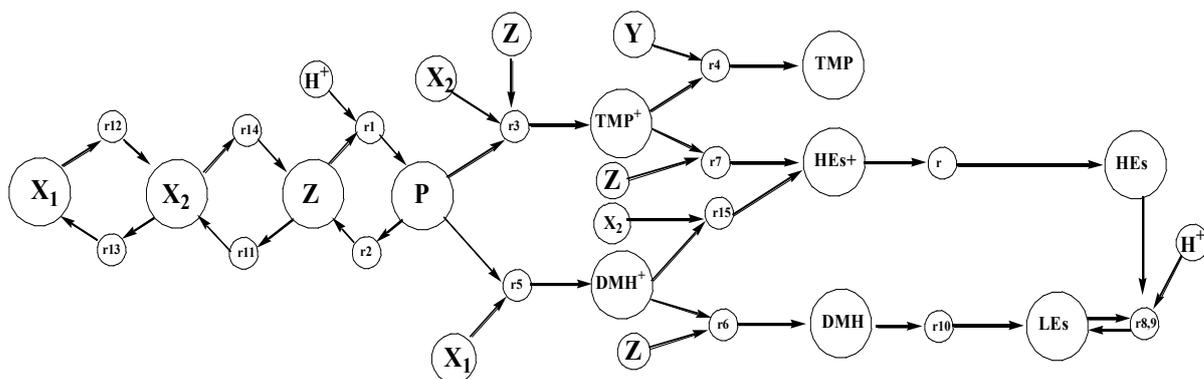
В п. 1.6 описаны реакторы алкилирования, рассмотрены два типа реакторов: горизонтальный и вертикальный. Представлены эскизы реакторов и описаны особенности их применения.

В п. 1.7 проведен литературный обзор существующих моделей процесса алкилирования, выделены достоинства и недостатки разработанных ранее моделей с целью учета при составлении собственной модели.

Глава вторая посвящена разработке кинетической модели процесса и программы для расчетов.

На рисунке 1 представлен граф химических превращений, используемый при составлении кинетической модели процесса.

В комбинированный граф включены основные реакции алкилирования по классическому карбокатионному механизму, усовершенствованы пути образования полимеризации олефинов C₄ с образованием тяжёлых фракций (HEs) и рассмотрена изомеризация:



X₁- бутан-1; X₂- бутан-2; Z- изобутилен; Y- изобутан; P-трет-бутил-катион; H⁺- протон водорода; TMP –триметилпентаны; DMH – диметилгексаны; HE –тяжелые фракции; LE - легкие продукты; r1-15 – реакции

Рисунок 1 – Комбинированный граф реакции процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Вторым этапом математического моделирования является описание кинетики процесса и оценка кинетических параметров реакции в зависимости от времени.

На основе комбинированного графа превращения построена кинетическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, которая включает в себя 12 компонентов и 15 стадии:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1c_1 + k_2c_3 - k_3c_1c_3 - k_7c_1c_2c_4 - k_{11}c_1 + k_{14}c_{11}$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_4c_2c_4 - k_6c_2c_5 - k_7c_1c_2c_4 - k_{15}c_{11}c_2c_4$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_1c_1 + k_4c_2c_4 + k_6c_2c_5 - k_3(c_1 + c_{11})c_3 - k_5c_{12}c_3 - k_2c_3 + k_7c_1c_2c_4 + k_{15}c_{11}c_2c_4$$

$$\frac{dc_4}{dt} = k_3(c_1 + c_{11})c_3 - k_4c_2c_4 - k_7c_1c_2c_4 - k_{15}c_{11}c_2c_4$$

$$\frac{dc_5}{dt} = k_5c_{12}c_3 - k_6c_2c_5$$

$$\frac{dc_6}{dt} = k_4c_2c_4$$

$$\frac{dc_7}{dt} = k_6c_2c_5 - k_{10}c_7$$

$$\frac{dc_8}{dt} = k_7c_1c_2c_4 + k_{15}c_{11}c_2c_4 + k_9c_9c_{10} - k_8c_8$$

$$\frac{dc_9}{dt} = k_8c_8 - k_9c_9c_{10}$$

$$\frac{dc_{10}}{dt} = k_8c_8 - k_9c_9c_{10}$$

$$\frac{dc_{11}}{dt} = -k_3c_{11}c_3 - k_{15}c_{11}c_2c_4 + k_{11}c_1 + k_{12}c_{12} - k_{13}c_{11}$$

$$\frac{dc_{12}}{dt} = -k_5c_{12}c_3 + k_{13}c_{11} - k_{12}c_{12}$$

Начальные условия:

$t=0, c_1=1.42, c_2=87,1, c_3=0, c_4=0, c_5=0, c_6=0, c_7=0, c_8=0, c_9=0, c_{10}=0, c_{11}=9,09, c_{12}=2,39;$

где c_i – концентрация компонентов участвующих в процессе: c_1 —изобутилен, c_2 —изобутан, c_3 —трет-бутил-катион, c_4 —ТМП+, c_5 —ДИГ+, c_6 —ТМП, c_7 —ДМГ, c_8 —тяжелые фракции, c_9 —Les_x, c_{10} —Les_y, c_{11} —бутен-2, c_{12} —бутен-1, k_i —константа скорости i -ой реакции.

С целью определения констант скоростей стадий процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами выбрали метод DifferentialEvolutionBase, который применяется для оптимизации и моделирования путем последовательного подбора.

Дифференциальная эволюция – метод многомерной математической оптимизации, относящийся к классу **стохастических алгоритмов** оптимизации (то

есть работает с использованием случайных чисел) и использующий некоторые идеи генетических алгоритмов, но, в отличие от них, не требует работы с переменными в бинарном коде.

Это прямой метод оптимизации, то есть он требует только возможности вычислять значения целевой функций, но не её производных. Метод дифференциальной эволюции предназначен для нахождения глобального минимума (или максимума) недифференцируемых, нелинейных, мультимодальных (имеющих, возможно, большое число локальных экстремумов) функций от многих переменных. Метод прост в реализации и использовании (содержит мало управляющих параметров, требующих подбора), легко распараллеливается.

Данный алгоритм был выбран исходя из следующих преимуществ: не требуется производная информация, быстрота, эффективность, параллельные возможности расчета и оптимизация непрерывных многоцелевых задач. Решение обратной кинетической задачи определяется функционалом:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |x_{ij}^{\text{экс}} - x_{ij}^{\text{расч}}| \quad (2)$$

где N- количество параметров оптимизации;

M- количество опытов;

$x_{ij}^{\text{экс}}$ -экспериментальное значение;

$x_{ij}^{\text{расч}}$ - расчетное значение.

Количество параметров оптимизации составило 15(n= 15).

Обратная задача находит константы периодического процесса при температуре - 3,05 – 12 °С. Для проверки соответствия константы скорости были проведены дополнительные расчеты еще на основе 2 и 3 сырья, состав сырья и условия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Смешанные олефиновые сырье с различными составами и условиями реакции

Сырье	Компоненты (мас. %)				
	1-бутен	цис-бутен-2	транс-бутен-2	Изо - бутен	Изобутан
1	3,39	5,63	3,44	1,42	87,1
2	34	3,31	5,99	0	87,3
3	0	3,14	5,66	4,6	87,6

Все константы скорости представлены в таблице 2. По таблице видно, что константы обратимых реакции k_{13} и k_{11} гораздо меньше, чем у k_{12} и k_{14} , где происходит изомеризация бутен - 1 в бутен - 2 в изобутилен. Это связано с тем, что происходит быстрая изомеризация в катализаторе – серной кислоте.

Таблица 2 - Константы скоростей процесса алкилирования

t(°C)	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	$k_3/10^2$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$k_4/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot$ min^{-1}	$k_5/10^4$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
3,05	0,115	1,795	8,397	9,091	6,692
6,05	0,989	6,565	1,605	5,981	3,061
9,05	2,385	1,971	5,958	0,307	2,139
12,05	0,624	2,629	9,325	3,763	6,875
t(°C)	$k_6/\text{kg}\cdot$ $\text{mol}^{-1}\cdot$ min^{-1}	k_7 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-2}$	k_8/min^{-1}	$k_9/\text{kg}\cdot$ $\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$K_{10}/10^{-3}\text{min}^{-1}$
3,05	6,547	9,846	0,22093	12,993	0,001
6,05	0,064	8,739	0,30990	9,973	0,637
9,05	1,445	8,949	0,50858	6,636	0,105
12,05	0,1186	8,413	0,23002	9,934	0,138
t(°C)	k_{11}/min^{-1}	$k_{12}/10^2 \text{min}^{-1}$	$k_{13}/\cdot\text{min}^{-1}$	$k_{14}/10 \text{min}^{-1}$	$k_{15}/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot$ min^{-2}
3,05	8,227	7,415	10,598	8,294	7,627
6,05	4,226	4,159	2,803	3,738	74,411
9,05	4,631	4,511	4,850	1,680	95,702
12,05	8,385	3,546	2,632	2,942	80,484

Сравнительный анализ концентрации основных элементов, полученных расчетным путем и литературными данными, показывает относительную погрешность при использовании сырья 1 - 0,2%, сырья 2 - 5%, сырья 3 - 0,5%.

Результаты сравнения литературных (*Piao Cao, Lin Zheng, Weizhen Sun, Ling Zhao. Multiscale Modeling of Isobutane Alkylation with Mixed C4 Olefins Using Sulfuric Acid as Catalyst, 2019*) и расчетных данных представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительный анализ расчетных данных с литературными данными.

№ сырья	Компонент	Точки расчета	Массовая доля		Ошибка, %	
			Литературные данные	Результат расчета		
1	ТМП-триметилпентан	1	0,5	0,565	0,115	
		2	0,63	0,685	0,080	
		3	0,7	0,749	0,065	
		4	0,73	0,765	0,045	
		5	0,731	0,77	0,050	
		6	0,75	0,77	0,025	
	DMH - диметилгексан	1	0,1	0,09	0,1	
		2	0,1	0,1	0	
		3	0,1	0,1	0	
	DMH - диметилгексан	4	0,1	0,1	0	
		5	0,1	0,1	0	
		6	0,1	0,1	0	
	HE - тяжелые фракции	1	0	0,345	1	
		2	0,3	0,234	0,282	
		3	0,231	1,6	0,855	
		4	2	1,6	0,25	
		5	2	1,6	0,25	
		6	2	1,6	0,25	
	2	ТМП-триметилпентан	1	0,5	0,53	0,056
			2	0,6	0,69	0,130
			3	0,71	0,75	0,053
4			0,75	0,75	0	
5			0,76	0,75	0,013	
6			0,8	0,75	0,066	
DMH - диметилгексан		1	0,1	0,8	0,875	
		2	0,12	0,9	0,866	
		3	0,12	0,1	0,2	
		4	0,1	0,1	0	
		5	0,1	0,1	0	
		6	0,1	0,1	0	
HE - тяжелые фракции		1	0	0,35	1	
		2	0,35	0,23	0,521	
		3	0,345	0,16	1,156	
		4	0,35	0,16	1,18	
		5	0,223	0,16	0,393	
		6	0,215	0,16	0,343	
3	ТМП-триметилпентан	1	0,56	0,45	0,196	
		2	0,68	0,56	0,176	
		3	0,74	0,726	0,018	
		4	0,75	0,75	0	
		5	0,75	0,75	0	
		6	0,75	0,75	0	
	DMH - диметилгексан	1	0,9	0	1	
		2	0,95	0,7	0,263	
		3	0,1	0,9	8	
		4	0,1	0,9	8	
		5	0,1	0,8	7	
		6	0,1	0,7	6	
	HE - тяжелые фракции	1	0,35	0	1	
		2	0,25	0,35	1	
		3	0,18	0,25	0,4	
		4	0,16	0,24	0,389	
		5	0,16	0,235	0,5	
		6	0,16	0,235	0,475	

В третьей главе рассматривается оптимизация исходного соотношения сырья процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами.

Усовершенствование промышленных технологических процессов, в том числе процесса алкилирования, является важной задачей для увеличения выхода целевых продуктов с минимальными затратами. Эффективным подходом является использование математических моделей, основанных на физико-химических и кинетических закономерностях.

Основная цель оптимизации процесса алкилирования - получение высокооктанового компонента бензина. Критерии оптимизации: максимизация выхода триметилпентанов и минимизация выхода тяжелых фракций. Для этого необходимо поддерживать соотношение изобутан:олефин в пределах 6-10:1.

Задача оптимизации для процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами решена методом DifferentialEvolutionBase в программе Python 3.9, был применен код `constraint_eq=constraint_eq, constraint_uneq=constraint_uneq`, который позволяет варьировать интервалы ограничения:

$$\text{lambda } x: 1 - x[0] - x[1] - x[2] - x[3] \quad (3)$$

$$\text{lambda } x: x[1] / (x[0] + x[2] + x[3]) - 10 \quad (4)$$

$$\text{lambda } x: 1 - x[1] / (x[0] + x[2] + x[3]) \quad (5)$$

Для критериев оптимизации – соотношение изобутана к олефину, а именно бутен - 1, бутен - 2, изобутен к изобутану, которое не превышает 1:10 и выход триметилпентанов и побочных реакции.

Результаты проведенных расчетов по оптимизации процесса сернокислотного алкилирования представлены в таблице 4. Каждый столбец соответствует индивидуальному компоненту реакции. Соотношение изобутана к олефину варьируется в пределах (6-10):1, выход триметилпентана с 70-95%.

Таблица 4 – Поиск оптимального технологического параметра процесса

Компоненты (мас. %)						
Изобутен	Изобутан	Бутен-2	Бутен -1	Изобутан: олефин	Выход ТМП	Выход НЕС
1	2	3	4	5	6	7
0,0297	0,8706	0,0742	0,0255	6,727:1	0,772	0,151
0,001	0,8702	0,0672	0,0616	6,704:1	0,761	0,159
0,0614	0,8703	0,0422	0,0261	6,710:1	0,732	0,1,53
0,0257	0,8714	0,0483	0,0546	6,776:1	0,713	0,156
0,0424	0,8685	0,0076	0,0815	6,604:1	0,762	0,154
0,0436	0,8806	0,0499	0,0259	7,375:1	0,783	0,135
0,0218	0,8967	0,0739	0,0076	8,680:1	0,804	0,112
0,0329	0,8861	0,0471	0,0339	7,779:1	0,795	0,116
0,0962	0,8791	0,0103	0,0144	7,271:1	0,780	0,123
0,0451	0,8865	0,0453	0,0231	7,810:1	0,791	0,124
0,0202	0,8966	0,0252	0,058	8,671:1	0,821	0,135
0,0390	0,8752	0,0476	0,0382	7,012:1	0,781	0,126
0,0332	0,8897	0,0399	0,0372	8,066:1	0,797	0,116
0,0589	0,8789	0,0164	0,0458	7,257:1	0,783	0,136
0,0439	0,8753	0,0067	0,0741	7,019:1	0,781	0,124
0,0439	0,8755	0,0065	0,0741	7,032:1	0,781	0,123
0,0188	0,8864	0,0779	0,0169	7,802:1	0,797	0,117
0,0266	0,8795	0,0428	0,0511	7,298:1	0,792	0,128
0,0223	0,8916	0,0605	0,0256	8,225:1	0,791	0,115
0,0529	0,8944	0,0239	0,0288	8,469:1	0,813	0,123
0,0092	0,8921	0,0943	0,0044	8,267:1	0,793	0,134
0,0114	0,8982	0,0662	0,0242	8,823:1	0,809	0,105
0,0412	0,8881	0,0352	0,0355	7,936:1	0,796	0,114
0,0132	0,9077	0,0453	0,0338	9,834:1	0,849	0,103
0,0208	0,8639	0,0938	0,0215	6,347:1	0,724	0,150
0,0239	0,8697	0,0558	0,0506	6,674:1	0,715	0,105
0,0591	0,8974	0,0098	0,0337	8,746:1	0,786	0,113
0,0385	0,8782	0,0607	0,0226	7,210:1	0,792	0,124
0,0244	0,8615	0,0274	0,0867	6,220:1	0,698	0,155
0,0245	0,8963	0,0751	0,0041	8,643:1	0,824	0,111
0,0164	0,9067	0,0513	0,0256	9,718:1	0,838	0,151
0,0349	0,9051	0,0562	0,0038	9,537:1	0,839	0,101
0,0534	0,8729	0,0618	0,0119	6,867:1	0,791	0,123
0,0183	0,8919	0,0501	0,0397	8,250:1	0,795	0,111
0,0132	0,9077	0,0453	0,0338	9,834:1	0,832	0,109
0,0163	0,8661	0,0866	0,031	6,468:1	0,761	0,157
0,0489	0,8709	0,0222	0,058	6,745:1	0,716	0,159
0,0144	0,8886	0,0055	0,0915	7,976:1	0,794	0,123
0,0015	0,882	0,0462	0,0703	7,474:1	0,795	0,115
0,0309	0,875	0,0122	0,0819	7,000:1	0,792	0,112
0,0615	0,8754	0,0392	0,0239	7,025:1	0,791	0,124
0,0291	0,8791	0,0361	0,0557	7,271:1	0,791	0,126
0,0101	0,8587	0,0541	0,0771	6,077:1	0,742	0,171
0,0465	0,8903	0,0318	0,0314	8,115:1	0,792	0,124

В четвертой главе рассмотрена разработка модели машинного обучения процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами, обоснована актуальность использования моделей машинного обучения для оптимизации промышленных технологических процессов. Отмечено, что машинное обучение позволяет получать быстрые и точные результаты на основе обработки больших объемов данных.

Для оптимизации процесса сернокислотного алкилирования и сокращения времени вычислительных операций предложено использовать модель машинного обучения. Обоснован выбор задачи регрессии для прогнозирования выхода целевых и побочных продуктов.

Проведен обзор основных алгоритмов машинного обучения, включая линейную регрессию, логистическую регрессию, регрессионные деревья, случайный лес, метод опорных векторов, k-средних, нейронные сети, градиентный бустинг и ассоциативные правила.

На основе данных, полученных по решению кинетической модели, составлен датасет для обучения модели машинного обучения.

Для прогнозирования выхода целевых и побочных продуктов процесса сернокислотного алкилирования использован метод решающих деревьев. Описаны входные и выходные параметры модели. Разработано консольное приложение для взаимодействия пользователя с моделью.

Модель машинного обучения показывает высокую сходимость с эмпирическими данными и превосходит по скорости расчет кинетической модели.

ВЫВОДЫ

1. Составлен комбинированный граф химических превращений на основе литературных данных. Количество принятых индивидуальных компонентов - 12 и уравнений реакций - 15. Включены изомеризации между бутен - 1 и бутен - 2, бутен - 2 и изобутиленом, полимеризация, которая приводит к образованию побочных продуктов.

2. На основе комбинированного графа разработана кинетическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, описывающая

химические превращения. Модель адекватно и достоверно описывает путь химических превращений.

3. Кинетическая модель реализована в виде программного кода на ЭВМ. Рассчитаны константы скоростей стадий при температурах: 3,05; 6,05; 9,05 и 12,05°C. Отклонение содержания основных компонентов в сравнении с литературными данными при использовании сырья 1 - 0,2%, сырья 2 - 5%, сырья 3 - 0,5%.

4. Расчёт для оптимизации процесса позволил найти набор оптимальных решений, варьируя соотношение изобутана к олефину. Так эти решения могут повысить выход суммы триметилпентанов на 3,02-4,3% и снизить выход побочных продуктов на 1,03 - 1,8%.

5. Разработана модель машинного обучения процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами для ускорения прогнозирования данных по решению кинетической модели.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus

1. D.Dubovtsev, L.Enikeeva, K.Barkalov, I.Gubaydullin, M.Usova. Parallel Computing in Tikhonov Regularization Method for Solving the Inverse Problem of Chemical Kinetics // ПаВТ-2023, 2023, С. 167-181.

2. Д.А. Дубовцев, Л.В. Еникеева. И.М. Губайдуллин. Метод регуляризации Тихонова при решении обратных задач химической кинетики // Вестник Башкирского университета. 2022, Т. 27, №3 С. 643-647. – ВАК

3. D.A. Dubovtsev, L.V. Enikeeva, E.N. Shvareva and I M Gubaydullin. Meta-optimization of the parameters for the gravitational search algorithm in chemical kinetics problems// Journal of Physics: Conference Series. 2021 Т. 26, №1. С. 60-67.

4. Д.А. Дубовцев, Л.В. Еникеева, Е.А. Козинов, О.А. Зорин. Суперкомпьютерное моделирование и оптимизация процесса сернокислотного алкилирования изоалканов на основе кинетики процесса // ПаВТ-2024, 2024, С. 82-87.

Свидетельства о регистрации электронного ресурса

1. Дубовцев Д.А., Еникеева Л.В., Коледина К.Ф. Расчет кинетических параметров процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ **2023612554** от 06.02.2023

Материалы международных конференций

1. Д.А. Дубовцев, Л.В. Еникеева, И.М.Губайдуллин. Математическое моделирование каталитических процессов получения высокооктановых компонентов // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов, 2023, С. 150-152.

2. Л.В. Еникеева, Д.А. Дубовцев, О.С. Язовцева. Устойчивость и корректность задач химической кинетики // Уфимская осенняя математическая школа-2022,Уфа, С. 328-330.

3. D A Dubovtsev, L V Enikeeva, I M Gubaydullin. Study of mathematical model for the synthesis of metyl-tert-butyl ether (MTBE) // Современные методы теории краевых задач : материалы Международной конференции: Воронежская весенняя математическая «Понрягинские чтения»

4. Дубовцев Д.А, Л.В. Еникеева, Губайдуллин И.М. Численное решение систем уравнений для описания реактора синтеза МТБЭ // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу. Казань. 20-25 сентября 2021 г. С. 833-835.

5. D A Dubovtsev, L V Enikeeva, I M Gubaydullin. Determination of the Optimal ratio of the initial reagents of the MTBE synthesis process // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts (May 16-19, 2021, Novosibirsk, Russia).