

Предсказание вязкости жидкостей с помощью методов машинного обучения на основе параметров уравнения состояния

Панов Михаил Федорович
Руководитель: Писарев Василий Вячеславович

Москва — 2025

Задание на ВКР

(Текст задания на ВКР)

Аннотация

(Аннотация на русском языке)

Abstract

(Аннотация на английском языке)

Содержание

Введение	6
1 Обзор литературы и постановка задачи	6
1.1 Свойства вязкости и ее роль в инженерных задачах	6
1.1.1 Вязкость в промышленных приложениях	6
1.1.2 Значение точного прогнозирования вязкости	6
1.2 Обзор подходов к предсказанию вязкости	6
1.2.1 Ограничения эмпирических формул	6
1.2.2 Модель MYS	7
1.2.3 Уравнение состояния CP-PC-SAFT	8
1.2.4 Параметры веществ в CP-PC-SAFT	10
1.2.5 Трудности машинного обучения	11
1.2.6 Символьная регрессия	12
1.3 Цель и задачи исследования	12
1.3.1 Цель исследования	12
1.3.2 Задачи исследования	13
1.4 Выводы по главе	14
2 Сбор и обработка данных	15
2.1 Работа с базой данных	15
2.1.1 Источник данных: база ThermoML	15
2.1.2 ThermoPyL для чтения данных	15
2.2 Выбор веществ и критерии включения	15
2.3 Распределение экспериментальных данных	16
2.3.1 Фазовое состояние	16
2.3.2 Температура	16
2.3.3 Давление	17
2.3.4 Вязкость	17
2.4 Добавление параметров уравнения CP-PC-SAFT	18
2.5 Вычисление производных величин	19
2.5.1 Вязкость идеального газа	19
2.5.2 Мольный объем	21
2.5.3 Избыточная энтропия	22
2.6 Выводы по главе	24
3 Построение моделей и анализ результатов	25
3.1 Алгоритм автоматической генерации признаков	25
3.2 Модель MYS	26
3.3 Символьная регрессия	28
3.4 Обучение моделей ML	31
3.4.1 Линейная регрессия	31
3.4.2 Случайный лес	31
3.4.3 Метод ближайших соседей	31
3.5 Проверка значимости избыточной энтропии	31
3.6 Сравнение подходов	31
3.7 Сравнение с моделью MYS	32

3.8 Выводы по главе	32
Заключение	32
Список литературы	33

Введение

(Введение: актуальность, цель, задачи, объект, структура)

1. Обзор литературы и постановка задачи

1.1. Свойства вязкости и ее роль в инженерных задачах

1.1.1. Вязкость в промышленных приложениях

Вязкость – ключевой реологический параметр, определяющий сопротивление жидкости деформации при сдвиге. Ее значение напрямую влияет на гидродинамические характеристики систем, включая распределение давления, скорости потока и теплопередачу. В ряде инженерных процессов, таких как транспортировка нефти и газа, проектирование теплообменников, химическая переработка и производство смазочных материалов, точное знание вязкости определяет эффективность и безопасность эксплуатации оборудования.

В многофазных или сложных многокомпонентных системах, например, в синтетических нефтяных смесях, вязкость влияет на фазовое поведение, устойчивость эмульсий и общую производительность процессов. В микрофлюидике и фармацевтике контроль вязкости необходим для предсказуемого управления потоками и дозированием веществ.

1.1.2. Значение точного прогнозирования вязкости

Точное моделирование вязкости представляет собой одну из ключевых задач в термодинамическом моделировании жидкостей. На практике невозможно измерить вязкость для всех возможных условий и составов, особенно в системах, содержащих десятки или сотни компонентов, как, например, в нефтяной промышленности. В таких случаях используются предсказательные модели, основанные на молекулярных или термодинамических представлениях, которые позволяют получить значения вязкости при отсутствии экспериментальных данных.

Среди современных подходов особое внимание уделяется моделям, связывающим вязкость с остаточной энтропией и другими термодинамическими величинами, так как они обеспечивают высокую переносимость и физическую обоснованность. Связь между вязкостью и избыточной энтропией подмечали во многих работах, например [1]. Особенно актуальны такие модели для расчетов в широком диапазоне температур и давлений, а также при переходе к сверхкритическим и конденсированным фазам.

Таким образом, разработка универсальных моделей вязкости, не требующих индивидуальной подгонки параметров, является приоритетной задачей в области физико-химического моделирования сложных жидкостей.

1.2. Обзор подходов к предсказанию вязкости

1.2.1. Ограничения эмпирических формул

Большинство классических подходов к описанию вязкости основаны на эмпирических уравнениях, содержащих подобранные коэффициенты для конкретных веществ или их классов. Такие модели, как правило, работают в узком диапазоне температур и давлений и требуют предварительных измерений вязкости. Это делает их трудноприменимыми для новых

или редких веществ, особенно в условиях, когда экспериментальные данные недоступны или ограничены. (for example)

1.2.2. Модель MYS

Одной из наиболее универсальных и известных современных моделей для описания динамической вязкости жидкостей в широком диапазоне условий является модель, предложенная Ильей Полищуком в 2015 году – так называемая *Modified Yarranton–Satyro (MYS)* модель [2]. Ее основное назначение – обеспечить точное предсказание вязкости для широкого спектра органических жидкостей, включая углеводороды, в диапазонах температур от тройной точки до высоких значений, а также при изменяющемся давлении.

Предпосылки модели. Изначально модель Yarranton–Satyro (YS) создавалась для описания вязкости как функции плотности, температуры и параметров молекулярного строения. Polishuk модифицировал ее, чтобы избежать необходимости экспериментальной подгонки и позволить использовать только параметры, выводимые из уравнений состояния (в частности, SAFT). Основной целью стало создание аналитической корреляции, не требующей знания вязкости как входного параметра, но использующей только предсказуемые или известные характеристики вещества.

Структура модели. Модель MYS представляет собой сложную аналитическую формулу, включающую молекулярные параметры, полученные из теории SAFT:

$$\eta = 0.1 \left(\exp \left(\frac{c_1 \sqrt{m} + \ln \left(1 + \frac{M_w^4}{c_2 v^4 m^3} \right) \ln \left(\frac{T}{T_{\text{tp}} + 120} \right)}{\exp \left(\frac{1.04v}{N_{\text{av}} m \sigma^3} \right) \exp \left(\frac{c_3 P}{\varepsilon_k \sqrt{-\frac{dP}{dv} \cdot \sqrt{mv}}} \right) - 1} \right) - 1 \right) + \eta_0 \quad (1)$$

где:

- η – динамическая вязкость (Па·с)
- η_0 – вязкость идеального газа (обычно берется как постоянная или ноль)
- m – молярная масса
- M_w – молекулярная масса
- v – мольный объем
- T – температура
- T_{tp} – температура тройной точки
- P – давление
- ε_k – параметр межмолекулярного взаимодействия
- dP/dv – производная давления по объему (рассчитанная из уравнения состояния)
- σ – эффективный диаметр молекулы
- N_{av} – число Авогадро
- $c_1 = 0.27$, $c_2 = 2.5 \cdot 10^{11}$, $c_3 = 2.1$ – эмпирические коэффициенты (подобраны автором)

Особенности модели. - Формула MYS не требует априорного знания вязкости, но использует величины, производные из термодинамических функций, так как она связана с параметрами уравнения состояния CP-PC-SAFT. - Автор демонстрирует среднюю ошибку модели на уровне менее 10% для широкой выборки жидкостей. - Подход особенно эффективен для органических и углеводородных жидкостей.

Применение в данной работе. Модель MYS была выбрана в качестве основного ориентира для сравнения, поскольку:

- Она является одной из наиболее точных универсальных формул, не требующих подбора индивидуальных коэффициентов для каждого вещества.
- Она опирается на термодинамически интерпретируемые параметры, аналогично нашему подходу.
- Ее точность считается приемлемой для инженерных и прикладных задач.
- Она сохраняет свою точность на достаточно большом диапазоне давлений и температур

В настоящем исследовании модели машинного обучения и символьной регрессии сравниваются по точности предсказания вязкости с моделью MYS. Наши модели демонстрируют в ряде случаев ошибку до 2% – значительно ниже, чем у MYS – что позволяет рассматривать их как более точную альтернативу в условиях, когда имеются данные для обучения модели.

1.2.3. Уравнение состояния CP-PC-SAFT

Основное уравнение состояния PC-SAFT выражается через вклад свободной энергии Гельмгольца a :

$$A(v, T) = A^{\text{id}} + A^{\text{hs}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{disp}} + A^{\text{assoc}}$$

Где:

- A^{id} – вклад идеального газа;
- A^{hs} – вклад жестких сфер;

$$A^{\text{HS}} = RT \frac{m}{\zeta_0} \left(\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} \right) + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln[1 - \zeta_3] \sqrt{\frac{d^3(\zeta_3 - 1)}{\zeta_3\sigma^3 - d^3}}$$

- A^{chain} – вклад цепных взаимодействий;

$$A^{\text{chain}} = RT \sum_i x_i x_j (1 - m_{ij}) \ln[g_{ij}(d_{ij})]^{hs}$$

- A^{disp} – вклад дисперсионных сил;

$$A^{\text{disp}} = -RN_{\text{Av}} \left(\frac{2\pi(\varepsilon/k)m^2\sigma^3}{\nu} I_1 + \frac{\pi(\varepsilon/k)^2 m^3 \sigma^3}{\nu T \left(1 + \frac{m(8\zeta_3 - 2\zeta_3^2)}{(1-\zeta_3)^4} + \frac{(1-m)(20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4)}{((1-\zeta_3)(2-\zeta_3))^2} \right)} I_2 \right)$$

- A^{assoc} – вклад ассоциативных взаимодействий.

- d – эффективный диаметр молекулы, связанный с σ через θ .

$$d = \theta * \sigma$$

- σ – характерный размер молекулы (диаметр сферического сегмента). В случае смеси нескольких веществ:

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{\sum_i x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{(\sum_i x_i m_{ii})^2}}$$

- θ – коэффициент масштабирования длины связи.

$$\theta = \frac{1 + 0.2977(k/\varepsilon)T}{1 + 0.33163(k/\varepsilon)T + 0.0010477(k/\varepsilon)^2 T^2}$$

- ζ_k – параметр упаковки молекул.

$$\zeta_k = \frac{\pi N_{av}}{6\nu} \sum_i x_i m_i \sigma_i^{dk}$$

- ε/k_B – приведенная энергия взаимодействия между частицами. В случае смеси нескольких веществ:

$$\varepsilon/k = \frac{\sum_i x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 (\varepsilon/k)_{ij}}{\sigma^3 (\sum_i x_i m_{ii})^2}$$

- k_B – постоянная Больцмана;

- N_{Av} – число Авогадро.

- m – количество сегментов в молекуле. В случае смеси нескольких веществ:

$$m = \sum_i x_i m_i$$

- x_i – мольная доля компонента i .

- P – давление.

- T – температура.

- ν – мольный объем.

- d_{ij} – средний эффективный диаметр молекул i и j .

- g_{ij} – функция радиальной корреляции молекул i и j .

$$g_{ij}(d_{ij})^{hs} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_i d_j \zeta_2}{(d_{ii} + d_{jj})(1 - \zeta_3)^2} + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_{ii} + d_{jj}} \right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3}$$

- ν – молярный объем системы.

- I_1, I_2 – интегралы в дисперсионном вкладе.

- $(\varepsilon/k)_{ij}$ – приведенная энергия взаимодействия между разными компонентами i и j .

$$(\varepsilon/k)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(\varepsilon/k)_{ii}(\varepsilon/k)_{jj}}$$

- m_{ij} – эффективное среднее число сегментов при взаимодействии компонентов i и j :

$$m_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{m_{ii} + m_{jj}}{2}$$

- σ_{ij} – характерный средний диаметр сегментов при взаимодействии компонентов i и j , рассчитанный как простое среднее арифметическое:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

- k_{ij}, l_{ij} – коэффициент парного взаимодействия и параметр согласования размеров сегментов. Считаются равными нулю, либо подбираются на основании экспериментальных данных.

1.2.4. Параметры веществ в CP-PC-SAFT

В рамках CP-PC-SAFT каждое вещество описывается тремя основными параметрами:

- m – число сегментов в молекуле;
- σ – эффективный диаметр сегмента молекулы;
- ε – энергия взаимодействия между сегментами.

Эти параметры определяются через критическую точку и температуру кипения вещества, а не через эмпирическую подгонку, что делает модель более универсальной.

В модели CP-PC-SAFT параметры вещества корректируются так, чтобы соответствовать следующим условиям [3]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

$$P_c = P_{c, \text{exp}}$$

$$\rho_{\text{liq, triple}} = \rho_{\text{liq, triple, exp}}$$

Здесь:

- P_c – давление в критической точке;
- T_c – критическая температура;
- $\rho_{\text{liq, triple}}$ – жидкостная плотность в тройной точке.

Условиями для поиска параметров являются критическая температура, критическое давление и плотность жидкости при температуре плавления, соответствующие экспериментальным значениям. Необходимость знания значений всего трех экспериментальных величин для вычисления всех параметров вещества делает модель CP-PC-SAFT крайне привлекательной в вопросах предсказания свойств новых веществ и смесей на большом диапазоне условий.

1.2.5. Трудности машинного обучения

Применение методов машинного обучения (ML) к задачам физико-химического моделирования, включая предсказание вязкости жидкостей, в последние годы стало популярным направлением (for example). Такие методы, как правило, позволяют автоматически выявлять сложные зависимости в данных и достигать высокой точности без необходимости ручного выбора аналитических формул. Тем не менее, несмотря на прогресс в области ML, существует ряд фундаментальных причин, по которым машинное обучение нельзя считать универсальным решением (панацеей) для предсказания реологических свойств веществ.

1. Ограниченная интерпретируемость моделей. Большинство моделей машинного обучения, включая градиентный бустинг, нейронные сети и случайные леса, представляют собой черные ящики, в которых интерпретация внутренней логики и значимости отдельных признаков затруднена. Это особенно критично в контексте задач молекулярной термодинамики, где важна не только точность, но и возможность объяснить результат через физически обоснованные параметры. В противоположность этому, аналитические формулы, такие как MYS, или, потенциально, символьная регрессия (используемая в данной работе) позволяют сохранять интерпретируемость и анализировать вклад каждой переменной.

2. Риск переобучения и проблемы обобщения. Как показано в ходе данной работы, даже простые модели, такие как линейная регрессия или случайный лес, демонстрируют высокий риск переобучения при специальном разбиении выборки. В частности, точность существенно снижается при валидации на новых веществах, не представленных в обучающей выборке. Особенно ярко это проявляется в случае веществ, отличающихся по агрегатному состоянию – например, бутана. Это указывает на ограниченную способность моделей ML к интерполяции за пределами обучающих данных.

3. Зависимость от качества и полноты данных. Модели машинного обучения требуют большого количества однородных и хорошо размеченных данных. В случае термодинамических величин, таких как вязкость, часто доступны только ограниченные экспериментальные измерения, сделанные в различающихся условиях и с неоднородной точностью. Это может как ограничивать возможности ML, делая необходимым использование большего количества уникальных производных признаков, полученных, например, из уравнений состояния, так и приводить к переобучению из-за попыток модели подстроиться к условиям конкретного эксперимента.

4. Отсутствие устойчивости к физическим границам. Некоторые модели ML могут выдавать предсказания, нарушающие физические ограничения – например, отрицательную вязкость или аномальные значения при экстремальных температурах и давлениях. Это особенно заметно в моделях, не обученных на таких данных. В отличие от этого, аналитические формулы и интерпретируемые модели могут быть сконструированы с учетом физических асимптотик и ограничений.

5. Практические требования к применению. Для внедрения моделей в инженерную практику важны не только высокая точность, но и компактность, воспроизводимость и простота вычислений. Модели машинного обучения, особенно глубокие нейросети, могут быть ресурсоемкими и плохо воспроизводимыми. Символьные формулы или регрессии, напротив, могут быть легко реализованы даже в простых инженерных расчетах.

Таким образом, несмотря на мощность и гибкость современных методов машинного обучения, они должны использоваться с осторожностью, особенно в задачах с физико-химическим контекстом. Наиболее перспективным направлением видится интеграция ML с физически обоснованными подходами – в частности

1.2.6. Символьная регрессия

Символьная регрессия (symbolic regression, SR) – это подход к построению моделей, при котором алгоритм не просто находит численные параметры в заданной структуре формулы как в линейной регрессии, а ищет саму структуру уравнения, наиболее точно описывающего зависимость между входными и выходными переменными. В отличие от традиционных методов машинного обучения, символьная регрессия формирует аналитическое выражение в виде комбинаций математических операций и входных признаков.

Мотивация применения. Основным преимуществом SR является высокая интерпретируемость получаемых моделей. Вместо подбора большого количества слабоинтерпретируемых коэффициентов, как в случае с нейросетями, модель находит короткие выражения, состоящие из качественно различающихся блоков (операторов). Каждое уравнение, сформированное таким способом, может быть проанализировано, сопоставлено с физическими законами, а также непосредственно использовано в инженерных расчетах. Это особенно важно при работе с термодинамическими и молекулярными свойствами, где значение имеет не только точность, но и физический смысл модели.

В рамках настоящего исследования SR использовалась для поиска наиболее компактных и точных выражений, связывающих вязкость с параметрами уравнения состояния CP-PC-SAFT и производными термодинамическими величинами, включая мольный объем, избыточную энтропию и производную давления по объему.

Используемый инструмент: PySR. Для реализации символьной регрессии применялась современная библиотека PySR (Python Symbolic Regression) [4]. Эта библиотека сочетает возможности языка Python для настройки задач и быстроедействие языка Julia, где реализована основная эволюционная оптимизация. PySR использует алгоритмы на основе генетического программирования, направленные на поиск выражений с оптимальным компромиссом между точностью и сложностью.

Основные особенности PySR:

- Многофункциональная система операторов: поддерживаются стандартные математические функции (логарифм, экспонента, степень и др.).
- Поддержка многоцелевой оптимизации: минимизация ошибки при контроле за длиной формулы.
- Устойчивость к переобучению: регуляризация сложности встроена в процесс поиска.
- Высокая производительность благодаря параллельному выполнению на CPU и GPU.

Результаты применения. В ходе экспериментов символьная регрессия позволила получить компактные формулы с ошибкой, сравнимой с ошибкой модели MYS. Таким образом, символьная регрессия показала себя как перспективный инструмент, позволяющий извлекать простые закономерности. Ее применение может дополнить использование других моделей и усилить акцент на физическую обоснованность результатов.

1.3. Цель и задачи исследования

1.3.1. Цель исследования

Разработка метода прогнозирования вязкости жидкостей на основе параметров уравнения состояния CP-PC-SAFT с точностью, превосходящей существующую модель MYS.

1.3.2. Задачи исследования

Для реализации поставленной цели были намечены следующие задачи:

а) Сбор и подготовка экспериментальных данных

- Получение доступа к данным термодинамических параметров веществ.
- Формирование базы данных свойств жидкостей и газов на основе ThermoML.
- Фильтрация выборки для получения только интересующих веществ с измеренными температурой, давлением и вязкостью.
- Предварительная обработка данных для приведения интересующих параметров к единому формату.

б) Расчет производных параметров

- Вычисление мольного объема по известным температуре и давлению.
- Определение избыточной энтропии s^{ex} по известным мольному объему и температуре через производную избыточной энергии Гельмгольца по температуре.
- Вычисление вязкости идеального газа.

в) Генерация и отбор новых признаков, проверка их значимости

- Создание производных признаков, отражающих физические закономерности вязкости.
- Оценка их статистической значимости для модели, и отбор наиболее полезных.
- Валидация роли различных признаков в прогнозировании вязкости, в том числе избыточной энтропии.

г) Обучение, сравнение и оптимизация моделей машинного обучения

- Построение и проверка эффективности различных моделей ML, таких как линейная регрессия, градиентный бустинг, случайный лес и нейросетевые методы.
- Оптимизация гиперпараметров для повышения точности наиболее перспективных моделей.
- Использование символьной регрессии (PySR) для поиска интерпретируемых аналитических зависимостей.

д) Сравнение разработанной модели с существующей моделью MYS

- Оценка точности предложенного метода на тестовых данных.
- Анализ преимуществ и недостатков разработанных моделей по сравнению с MYS.
- Формирование рекомендаций по дальнейшему развитию метода прогнозирования вязкости жидкостей.

1.4. Выводы по главе

В первой главе был проведен обзор современных представлений о вязкости как важном термодинамическом параметре и существующих подходах к ее моделированию. Показано, что вязкость оказывает существенное влияние на поведение жидких и многофазных систем в различных инженерных приложениях – от нефтепереработки до микрофлюидики.

Рассмотрены эмпирические формулы, применяемые для расчета вязкости, а также универсальные аналитические модели, такие как MYS (Modified Yarranton–Satyro). Несмотря на широкую применимость первых, они имеют ограничения в точности при отсутствии экспериментальных данных для подгонки или при переходе к новым веществам. В свою очередь, MYS не всегда дает достаточные для прикладных задач оценки ввиду своей универсальности.

Особое внимание было уделено уравнению состояния CP-PC-SAFT, которое позволяет получить необходимые параметры вещества без тщательной подгонки, опираясь лишь на критические и тройные точки. Это делает его особенно подходящим для предсказательных моделей, работающих на широком спектре условий и веществ, таких как MYS или разрабатываемая в рамках данной работы.

Кроме того, рассмотрены возможности машинного обучения и его ограничения в задачах физико-химического моделирования, включая проблемы интерпретируемости, переобучения и нарушения физических ограничений. На этом фоне была обоснована целесообразность использования символьной регрессии и системы генерации новых признаков как методов, сочетающих гибкость ML с интерпретируемостью и физической обоснованностью аналитических формул.

Таким образом, глава обосновывает научную и практическую значимость задачи предсказания вязкости на основе параметров уравнения состояния и подтверждает пользу разработки нового подхода, сочетающего машинное обучение и следование физическим принципам. Далее в работе рассматривается реализация этого подхода на практике.

2. Сбор и обработка данных

2.1. Работа с базой данных

2.1.1. Источник данных: база ThermoML

Для получения экспериментальных данных о вязкости в данной работе использовалась база данных **ThermoML**, разработанная Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST). ThermoML представляет собой машиночитаемый формат на основе XML, предназначенный для хранения и распространения термодинамических и физико-химических данных, включая фазовые равновесия, плотности, давления, температуры и вязкости чистых веществ и смесей.

Одной из ключевых особенностей ThermoML является строго стандартизированная структура описания данных, что позволяет автоматизировать их извлечение и минимизировать необходимость ручной предобработки. Это особенно важно при формировании выборок для задач машинного обучения, где требуется согласованность единиц измерения и форматов.

2.1.2. ThermoPyL для чтения данных

Для взаимодействия с базой ThermoML была использована специализированная Python-библиотека **ThermoPyL**. Данная библиотека предоставляет инструменты для:

- автоматического чтения и парсинга XML-файлов ThermoML;
- фильтрации данных по фазе и составу;
- преобразования данных в формат `pandas.DataFrame` для последующей обработки в Python;
- агрегации данных по условиям экспериментов;
- экспорта результатов в формат CSV.

Использование библиотеки ThermoPyL позволило автоматизировать процесс подготовки данных, не углубляясь в анализ и обработку XML файлов из ThermoML.

2.2. Выбор веществ и критерии включения

Для анализа были выбраны чистые вещества, относящиеся к классу насыщенных углеводородов. Они обладают простой молекулярной структурой и широко используются в промышленности, что делает их удобным объектом для моделирования. Основным критерием отбора было наличие значительного объема экспериментальных данных по вязкости в базе ThermoML. В финальную выборку вошли восемь веществ:

- Бутан: получено 311 экспериментальных точек из 2 работ [5, 6]
- Пентан: получено 50 экспериментальных точек из 3 работ [7—9]
- Гексан: получено 127 экспериментальных точек из 25 работ [6, 8, 10—32]
- Гептан: получено 443 экспериментальных точек из 28 работ [8, 10, 14, 15, 19, 21, 25, 30, 33—52]

- Октан: получено 362 экспериментальных точек из 32 работ [6—8, 14, 15, 17—19, 21, 26, 30, 33, 35, 37, 38, 40, 43, 44, 46, 52—64]
- Нонан: получено 115 экспериментальных точек из 13 работ [7, 8, 14, 15, 33, 35, 38, 44, 47, 60, 65—67]
- Декан: получено 224 экспериментальных точек из 25 работ [7, 8, 14, 15, 17, 18, 26, 31, 33, 35, 38, 44, 54, 57, 60, 62—64, 66, 68—73]
- Додекан: получено 412 экспериментальных точек из 25 работ [7, 14, 15, 27, 39, 44, 53, 54, 57, 65, 69, 74—87]

Для включения записи в выборку требовалось наличие всех трех параметров:

- температуры (T , К),
- давления (P , Па),
- вязкости (η , Па·с).

Записи, в которых отсутствовала хотя бы одна из этих величин, исключались. Дополнительная фильтрация по фазе не производилась, поскольку, например, для бутана полезны данные как в жидкой, так и в газообразной фазе. Каждая выборка сохранялась в виде отдельного CSV-файла для дальнейшей обработки. В результате было собрано более 2000 уникальных записей.

2.3. Распределение экспериментальных данных

2.3.1. Фазовое состояние

Большая часть данных принадлежала к жидкой фазе. Только 295 точек для бутана находятся в состоянии газа. Так как модель MYS рассчитана на данные как в жидкой, так и в газовой фазе, было решено оставить точки, принадлежащие газовой фазе, несмотря на то, что они представлены только бутаном.

2.3.2. Температура

Значения температуры итоговых данных распределены следующим образом Рис. 1:

- **Минимальная температура:** 273.15 К
- **Максимальная температура:** 693.7 К
- **Среднее значение температуры:** 406 К
- **Медианное значение температуры:** 403 К
- **Явный пик в районе:** 300 К

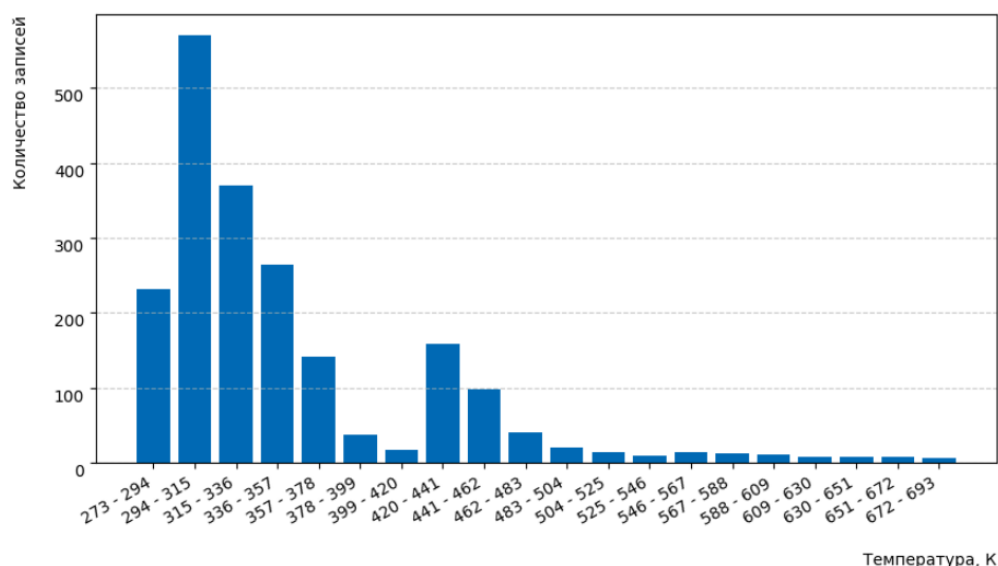


Рис. 1: Распределение температуры в экспериментальных данных

2.3.3. Давление

Значения давления итоговых данных распределены следующим образом Рис. 2:

- **Минимальное давление:** 57.183 кПа
- **Максимальное давление:** 245.16 МПа
- **Среднее значение давления:** 23 МПа
- **Медианное значение давления:** 6 МПа
- **Резкий пик наблюдается в районе:** 1 атмосферы

Данные удобнее отображать в логарифмической шкале, так как в ней они относительно равномерно распределены.

2.3.4. Вязкость

Значения вязкости итоговых данных распределены следующим образом Рис. 3:

- **Минимальная вязкость:** 7.3 мкПа·с
- **Максимальная вязкость:** 5.8 мПа·с
- **Среднее значение вязкости:** 500 мкПа·с
- **Медианное значение вязкости:** 385 мкПа·с
- **Небольшой пик наблюдается в районе:** 10 мкПа·с (эксперименты с бутаном)

Распределение вязкости, аналогично распределению давления, удобнее отображать в логарифмическом масштабе.

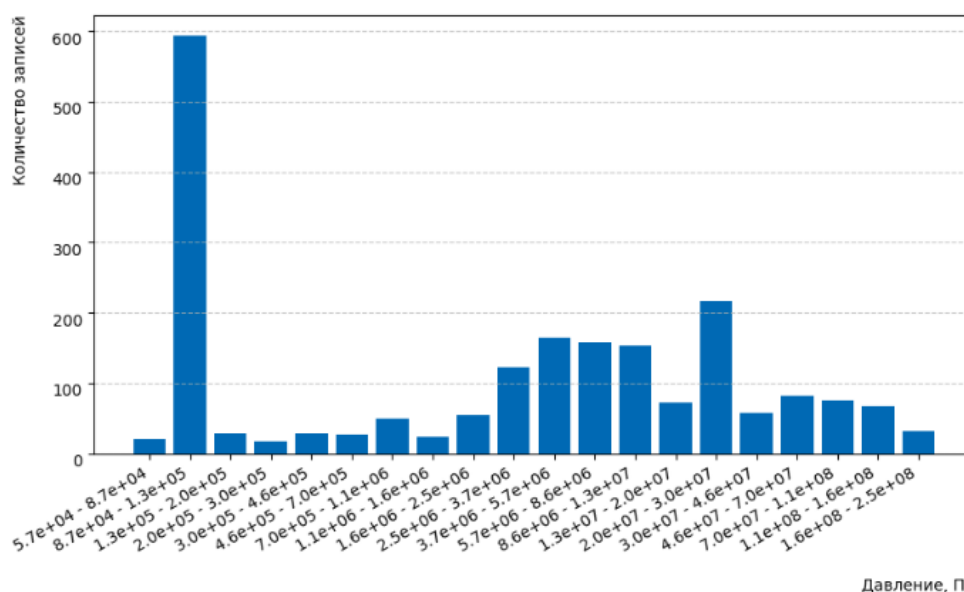


Рис. 2: Распределение давления в экспериментальных данных (логарифмическая шкала по горизонтали)

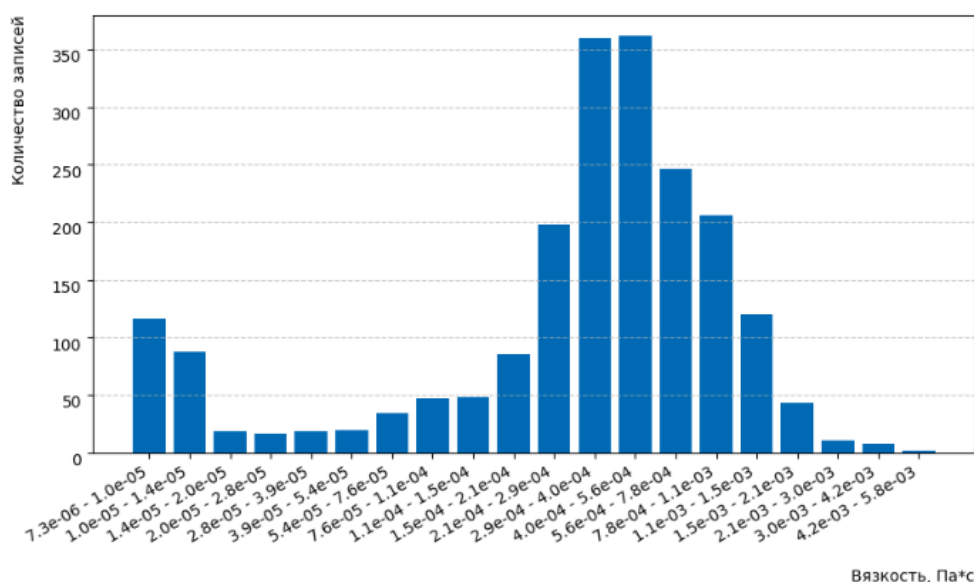


Рис. 3: Распределение вязкости в экспериментальных данных (логарифмическая шкала по горизонтали)

2.4. Добавление параметров уравнения CP-PC-SAFT

Как уже было упомянуто выше, у каждого вещества есть единственный набор параметров для уравнения CP-PC-SAFT: σ , δ , ε/k_b и m . Для всех исследуемых веществ данные признаки были добавлены в датасет. Эти параметры представляют собой ключевые свойства каждого соединения, поскольку их можно точно определить, что позволяет назвать их основными характеристиками.

Основные характеристики компонентов

Вещество	Молярная масса, (г/моль)	m	ε/k_b , К	σ , Å	δ
бутан	58.120	2.482 62	209.446	3.650 40	1.159 76
пентан	72.150	3.064 24	212.528	3.624 21	1.163 85
гексан	86.180	3.510 81	218.238	3.655 75	1.160 91
гептан	100.210	4.070 32	220.494	3.635 15	1.166 31
октан	114.230	4.454 75	225.287	3.678 68	1.179 34
нонан	128.257	4.851 00	229.271	3.704 69	1.187 22
декан	142.284	5.270 13	232.262	3.721 88	1.202 60
додекан	170.338	6.012 09	238.240	3.769 83	1.225 22

2.5. Вычисление производных величин

В ходе работы возникала потребность в дополнении данных новыми величинами, которые можно вычислить используя уже известные величины. Это нужно как для увеличения количества признаков, которыми могли бы пользоваться модели машинного обучения, так и для возможности пользоваться некоторыми формулами.

2.5.1. Вязкость идеального газа

Вязкость идеального газа является одним из параметров уравнения MYS (1). Можно было бы опустить этот коэффициент и использовать вместо него ноль, и формально формула осталась бы вполне точной для жидкой фазы. Однако для газовой области именно этот коэффициент дает наибольший вклад. Пренебречь им – значит закрыть глаза на половину картины. Поэтому было решено вычислить вязкость идеального газа для всех экспериментальных точек, чтобы обеспечить максимальную точность модели в целом. Поскольку уравнение MYS служит основным критерием точности, задача вычисления η_0 приобрела особую значимость.

Для расчета вязкости идеального газа использовался классический подход на основе параметров Леннарда–Джонса – $(\varepsilon/k)_{LJ}$ и σ_{LJ} , которые были определены по температуре плавления и молярному объему вещества. Этот подход, несмотря на свою простоту, оказывается весьма работоспособным при корректной выборке входных данных. Температура плавления (T_m) и плотность в жидком состоянии (ρ) использовались для расчета молярного объема v по формуле:

$$v = \frac{M}{\rho},$$

где M – молярная масса.

Далее параметры ε/k и σ определялись следующим образом:

$$(\varepsilon/k)_{LJ} = 1.92 \cdot T_m, \quad \sigma_{LJ} = \left(\frac{2.3 \cdot v}{\pi N_A \cdot 2/3} \right)^{1/3},$$

где N_A – число Авогадро. Стоит отметить, что здесь v переводился в кубические метры, а итоговое значение σ – в ангстремы.

Параметры Леннарда–Джонса для бутана, пентана, гексана, гептана, октана и нонана были взяты из справочника по вязкости газовых смесей [88]. Параметры для декана и додекана

Таблица 2

Параметры Леннарда–Джонса для выбранных алканов

Вещество	$(\varepsilon/k_b)_{LJ}, \text{ К}$	$\sigma_{LJ}, \text{ \AA}$
бутан	410.00	4.9970
пентан	345.00	5.7690
гексан	413.00	5.9090
гептан	350.59	6.4406
октан	345.00	5.7690
нонан	413.00	5.9090
декан	467.52	7.0836
додекан	506.11	7.4540

были вычислены на основании температуры тройной точки и плотности при нормальных условиях с помощью формулы из той же книги. Коэффициенты для одного и того же вещества могут различаться в зависимости от интервала температур, в котором они были вычислены. При этом отмечается, что при расчетах ошибка, допущенная в определении величины $(\varepsilon/k_b)_{LJ}$, дает значительно меньшую ошибку в определении величины вязкости.

Указанные величины использовались для расчета вязкости идеального газа. Формула основана на кинетической теории газов и включает поправку на столкновения. Ее можно найти в продвинутой литературе по молекулярной динамике [88]. Итоговое выражение имеет вид:

$$\eta_0 = \frac{5}{16} \cdot \frac{\sqrt{MRT}}{\pi^{1/2} \cdot \sigma_{LJ}^2 \cdot \Omega(T^*) \cdot N_A},$$

где T^* – приведенная температура, а Ω – коэффициент столкновений, зависящий от T^* :

$$T^* = \frac{RT}{(\varepsilon/k_b)_{LJ}}, \quad \Omega(T^*) = \frac{A}{(T^*)^B} + Ce^{-DT^*} + Ee^{-FT^*} + RT^{*B} \sin(ST^{*W} - P).$$

Ниже приведены значения эмпирических коэффициентов, использованных в выражении для функции столкновений $\Omega(T^*)$. Эти значения были взяты из работы [89] и использованы без модификации.

Таблица 3

Коэффициенты для расчета функции столкновений $\Omega(T^*)$

Коэффициент	Значение
A	1.161 45
B	0.148 74
C	0.524 87
D	0.773 20
E	2.161 78
F	2.437 87
R	−0.000 643 5
S	18.0323
W	−0.768 30
P	7.273 71

Расчеты выполнялись для каждой строки из экспериментальной выборки с помощью функции ‘apply()’ библиотеки ‘pandas’. Итоговая вязкость η_0 вносилась в результирующий CSV-файл, на основе которого строилось дальнейшее сравнение с экспериментальными и модельными данными.

Распределение вычисленной вязкости имеет следующие свойства:

- **Минимальная вязкость:** 4.913×10^{-6} Па·с
- **Максимальная вязкость:** 1.653×10^{-5} Па·с
- **Среднее значение:** 8.711×10^{-6} Па·с
- **Медианное значение:** 8.602×10^{-6} Па·с

Распределение вязкости имеет максимальную частоту значений вокруг 7.1×10^{-6} Па·с. Отмечаются пики около 6.1×10^{-6} Па·с и 1.2×10^{-5} Па·с, что указывает на неравномерное распределение вязкости.

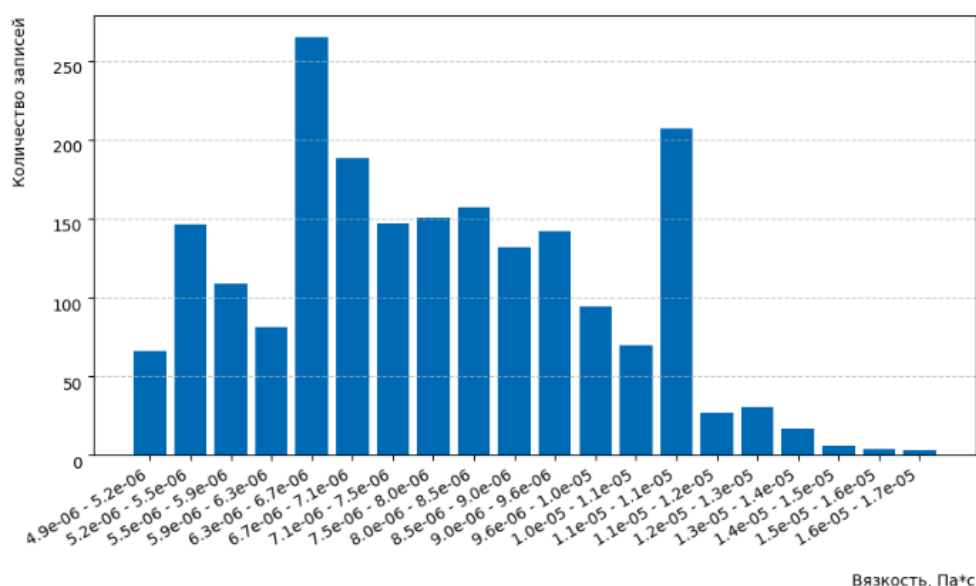


Рис. 4: Распределение вязкости идеального газа в экспериментальных данных (логарифмическая шкала по горизонтали)

2.5.2. Мольный объем

Мольный объем v является одной из трех ключевых переменных уравнения состояния SAFT наряду с температурой T и давлением P . Однако, чтобы получить энергию системы в явном виде, можно обойтись без давления. Тем не менее, в большинстве экспериментальных данных давление указано, а плотность — нет, поэтому мольный объем приходится восстанавливать численно.

Пусть задана точка с известными температурой T и давлением P . Зная аналитическое выражение для энергии системы $A(T, v)$, можно вычислить давление как производную:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_T$$

Тогда задача нахождения мольного объема v сводится к решению уравнения:

$$P(v, T) = P_{\text{эксп}}$$

Решение этой задачи проводится численно, например, методом половинного деления или методом Ньютона. При этом важно дополнительно проверить, что производная давления по объему отрицательна:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$$

Это необходимо для физической осмысленности и устойчивости найденного состояния.

На практике был реализован алгоритм, основанный на бинарном поиске в заданном диапазоне объемов. Для каждой экспериментальной точки из базы данных была рассчитана пара: мольный объем v и производная давления по объему при данной температуре. Алгоритм корректно отработал на всех точках: он всегда находил первое значение объема, при котором давление совпадает с заданным и производная отрицательна. Для всех вычислений использовался язык программирования Julia и реализация уравнения состояния в библиотеке *CP_PC_SAFT* [90]. Распределение вычисленного мольного объема имеет следующие свойства:

- **Минимальный мольный объем:** $8.940 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$
- **Максимальный мольный объем:** $5.703 \times 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$
- **Среднее значение мольного объема:** $4.700 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$
- **Медианное значение мольного объема:** $1.721 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$
- **Главный пик наблюдается в районе медианного значения**

На гистограмме распределение мольного объема представлено в логарифмическом масштабе Рис. 5.

2.5.3. Избыточная энтропия

Избыточная энтропия – важная термодинамическая характеристика, определяемая как производная избыточной свободной энергии Гельмгольца по температуре со знаком минус.

Избыточная энергия представляется в виде полной энергии без вклада идеального газа A^{id} :

$$A^{\text{res}}(v, T) = A^{\text{hs}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{disp}},$$

Тогда избыточная мольная энтропия принимает вид:

$$s^{\text{res}}(v, T) = - \left(\frac{\partial A^{\text{res}}}{\partial T} \right)_v.$$

В работе [91] было высказано предположение, согласно которому логарифм безразмерной вязкости жидкости можно аппроксимировать полиномом от нормированной избыточной энтропии:

$$\ln(\eta^*) = A + Bs^* + C(s^*)^2 + D(s^*)^3,$$

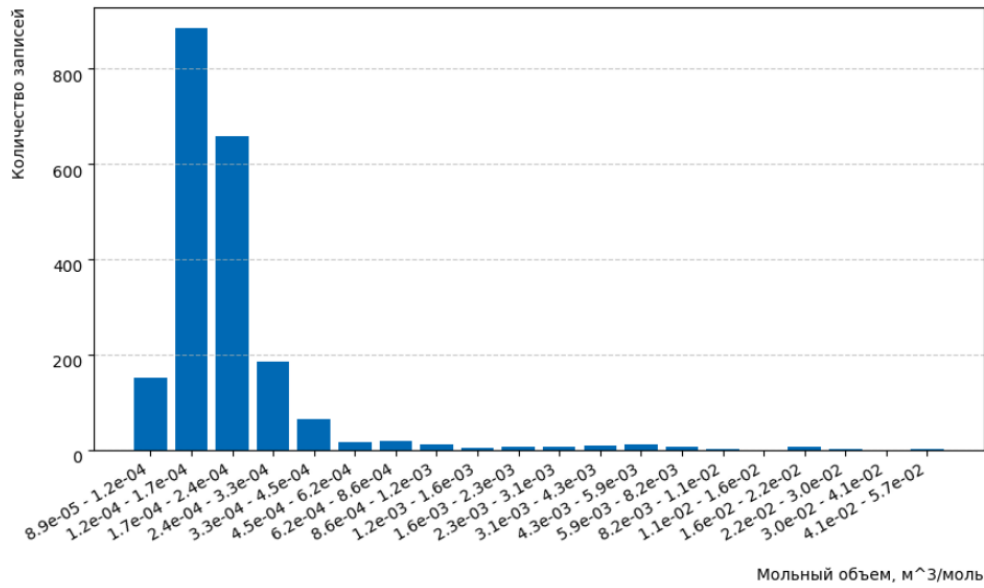


Рис. 5: Распределение мольного объема в экспериментальных данных (логарифмическая шкала)

где нормированная избыточная энтропия определяется как:

$$s^* = \frac{s^{\text{res}}(v, T)}{mk_B}.$$

Здесь:

- A^{res} – избыточная свободная энергия Гельмгольца (участвует в первых двух уравнениях);
- η_0 – характеристическая (референсная) вязкость;
- $\eta^* = \eta/\eta_0$ – безразмерная вязкость;
- A, B, C, D – эмпирические параметры, определяемые регрессией.

Основываясь на этом, можно сказать, что избыточная энтропия является важным признаком для предсказания вязкости. Разумно ожидать, что модели машинного обучения будут активно применять данные значения для улучшения результата.

Для расчета избыточной энтропии использовалась библиотека CP_PC_SAFT на языке Julia для вычисления уравнения CP-PC-SAFT, а также другие библиотеки.

Распределение вычисленной величины имеет следующие свойства:

- **Минимальное значение:** -1.295×10^2
- **Максимальное значение:** -4.671×10^{-2}
- **Среднее значение:** -6.291×10^1
- **Медианное значение:** -6.740×10^1

Распределение имеет максимальную частоту значений вокруг -5.8×10^1 . Отмечаются пики около -7.1×10^1 и -4.5×10^1 , что может указывать на неравномерное распределение величины.

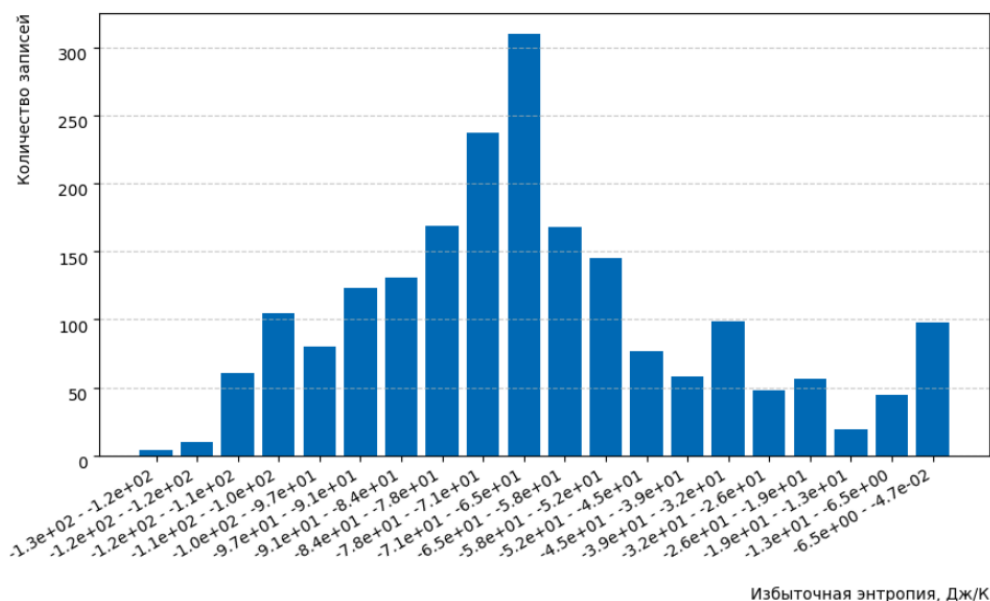


Рис. 6: Распределение вычисленной избыточной энтропии

2.6. Выводы по главе

В данной главе был описан процесс сбора и предварительной обработки экспериментальных данных о вязкости для насыщенных углеводородов с использованием базы ThermoML и библиотеки ThermoPyL. Отбор и агрегация данных производились с учетом полноты необходимых параметров (температура, давление, вязкость). Основной акцент был сделан на чистые вещества, так как анализ данных систем проще, а количество экспериментов больше, чем для смесей.

Анализ распределений показал, что явных выбросов, артефактов или дубликатов в собранных данных не наблюдается. Однако гораздо более существенную проблему представляет собой смещение распределения в сторону типичных условий, таких как область около 300 Кельвинов или 1 атмосферы. Это, вероятно, связано с предпочтениями экспериментаторов и ограничениями лабораторной аппаратуры. Подобные смещения могут повлиять на обобщающую способность моделей, особенно в предсказании вне хорошо охваченных областей параметров.

Таким образом, несмотря на общее высокое качество данных и их стандартизированный формат, уже на этапе сбора можно отметить наличие неравномерности, которую важно учитывать при последующем анализе и обучении моделей.

3. Построение моделей и анализ результатов

Начальные эксперименты с обучением простых моделей показали, что использование только исходных признаков приводит к значительно более низкой точности по сравнению с расширенным набором, включающим попарные произведения признаков. Краткий анализ продемонстрировал, что наибольший вклад в прирост точности дают лишь немногие из добавленных признаков. Это наблюдение мотивировало разработку алгоритма автоматической генерации признаков, направленного на отбор и итеративное улучшение наиболее информативных преобразований признаков.

3.1. Алгоритм автоматической генерации признаков

Алгоритм генерации новых признаков реализован в виде последовательности этапов:

- а) **Генерация новых признаков с использованием элементарных операторов.** Унарные операторы (например, экспонента, логарифм, квадратный корень) применяются к каждому признаку индивидуально. Бинарные операторы (+, −, *, /) применяются ко всем возможным парам признаков.
- б) **Удаление некорректных или численно нестабильных признаков.** Исключаются признаки, нарушающие элементарные арифметические правила, например, ведущие к делению на ноль или взятию логарифма от отрицательных чисел. Также отбрасываются признаки с чрезмерно большими значениями, способные вызвать переполнение при хранении в формате `float32`.
- в) **Удаление избыточных признаков.** Исключаются признаки, обладающие высокой взаимной корреляцией или практически идентичные. В частности:
 - Если векторная норма разности нормализованных признаков меньше порогового значения (например, 10^{-8}).
 - Если коэффициент корреляции Пирсона между признаками превышает заданный уровень (например, 0.998).

В случае дублирования предпочтение отдается более короткому признаку (с меньшим числом операций в формуле).

- г) **Снижение общего числа признаков.** Если число новых признаков превышает установленный лимит (в нашем случае — не более $1/5$ от общего количества объектов в данных), выбирается подмножество наиболее компактных признаков. Отбор осуществляется с использованием функции `random.choices` из стандартной библиотеки Python, где каждому признаку присваивается вес, пропорциональный $1/(1 + \text{len})^3$, где `len` — количество операций, необходимых для вычисления признака.
- д) **Обучение моделей на расширенном наборе признаков.** Данные делятся на обучающую и тестовую выборки (примерно 80% и 20% соответственно) с использованием `sklearn.model_selection.train_test_split`, при этом значение `seed` фиксируется для воспроизводимости результатов. Тестовая выборка не участвует в обучении и используется исключительно для оценки качества моделей.

- е) **Оценка важности признаков.** Для каждой модели вычисляется список признаков, отсортированных по убыванию значимости. Требуется, чтобы каждая модель поддерживала метод оценки важности признаков. Методы расчёта будут рассмотрены далее в описании моделей.
- ж) **Добавление информативных признаков.** В итоговый набор добавляются признаки, попавшие в число 10 наиболее важных хотя бы для одной из моделей (если они ещё не были добавлены ранее). Выбор размера этого списка балансирует между скоростью заполнения признакового пространства и устойчивостью моделей к переизбыточности.
- з) **Удаление неинформативных признаков.** Из признакового пространства исключаются признаки, оказавшиеся в числе 20 наименее значимых одновременно для всех моделей. Это достигается через пересечение списков слабейших признаков, сформированных для каждой модели. Выбор размера списка влияет на баланс между уменьшением шума и сохранением разнообразия признаков.
- и) **Сохранение текущего состояния.** Через фиксированные интервалы итераций полный список активных признаков сохраняется в CSV-файл, что позволяет продолжать генерацию признаков в дальнейшем с текущего состояния.
- к) **Итеративное повторение.** Описанный алгоритм повторяется заданное число раз, после чего проводится итоговая оценка качества моделей.
- л) **Строгий отсев.** По окончании итеративного улучшения производится строгий отсев коэффициентов. На этом этапе промежуточные параметры, которые могут быть важны, как составные части сложных признаков становятся не важны, поэтому их можно отбросить. Остаётся примерно 50 коэффициентов, которые будут использованы для итоговой валидации методов.

Следует отметить, что все численные параметры, использованные в процессе — включая количество добавляемых и удаляемых признаков, пороговые значения для корреляции и различия признаков, ограничения на общее количество признаков и веса в функции выбора — были подобраны эмпирически на основе анализа поведения моделей в ходе десятков независимых запусков. Эти значения показали хорошую эффективность в контексте текущего исследования, однако не претендуют на универсальность и не являются строгими рекомендациями. Их настройка должна осуществляться с учётом специфики конкретной задачи и свойств исходных данных.

3.2. Модель MYS

Первой была проанализирована основная в данной работе модель для сравнения с новыми моделями — MYS (Modified Yarranton–Satyro).

Для оценки точности ее предсказаний были использованы следующие метрики:

- **RMSE (корень из среднеквадратичной ошибки):**

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\eta_i^{\text{model}} - \eta_i^{\text{exp}})^2}$$

где η_i^{model} — значение вязкости, предсказанное моделью, η_i^{exp} — экспериментальное значение, n — общее число точек.

- Среднее относительное отклонение:

$$\text{MeanRelativeError} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\eta_i^{\text{model}} - \eta_i^{\text{exp}}}{\eta_i^{\text{exp}}} \right|$$

- Среднее абсолютное отклонение:

$$\text{MeanAbsoluteError} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\eta_i^{\text{model}} - \eta_i^{\text{exp}}|$$

Для оценки эффективности модели использованы две метрики выше: среднее относительное отклонение и среднее абсолютное отклонение. Бутан представлен в основном точками газовой фазы, у которых значения вязкости значительно ниже, чем у остальных данных и маленькая абсолютная ошибка порождает очень большую относительную. Поэтому бутан был исключен из рассмотрения, так как график относительной ошибки становится абсолютно неинформативным. На Рис. 7 и Рис. 8 представлены графики этих двух метрик, иллюстрирующих поведение модели MYS на экспериментальных данных:

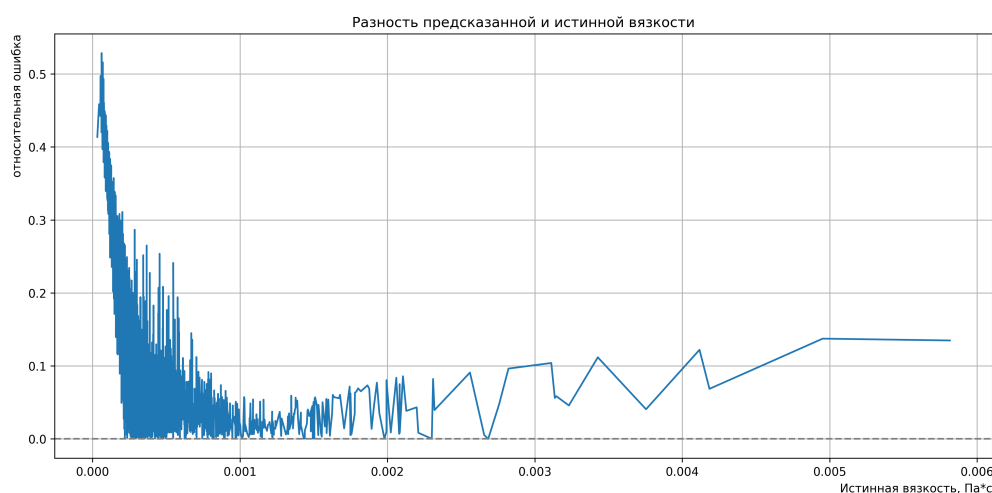


Рис. 7: Зависимость относительной ошибки от истинного значения вязкости для модели MYS

Для обобщения результатов были рассчитаны средние и медианные значения ошибок по каждому веществу. Данные представлены в таблице 4.

Собранные данные позволяют наглядно оценить, в каких условиях модель MYS работает особенно хорошо или наоборот — начинает терять точность, что важно при дальнейшем сравнении с моделями машинного обучения. Можно сделать предположение, что ошибка моделей может оказаться выше на данных для бутана, додекана, октана и пентана по сравнению с остальными данными, так как для этих данных значения ошибок наиболее велики.

Для данных без бутана значения основных трех метрик для модели MYS следующие:

- **RMSE:** 4.85×10^{-5} Па·с
- **Средняя относительная ошибка:** 7.88×10^{-2}
- **Средняя абсолютная ошибка:** 2.99×10^{-5} Па·с



Рис. 8: Зависимость абсолютной ошибки от истинного значения вязкости для модели MYS

Таблица 4. Средние и медианные значения относительной и абсолютной ошибки модели MYS

Вещество	Отн. ошибка, ср.	Отн. ошибка, мед.	Абс. ошибка, ср.	Абс. ошибка, мед.
бутан	3.796	0.482	3.63×10^{-5}	2.45×10^{-5}
пентан	0.098	0.077	1.93×10^{-5}	1.98×10^{-5}
гексан	0.048	0.043	1.40×10^{-5}	1.22×10^{-5}
гептан	0.069	0.055	2.63×10^{-5}	2.25×10^{-5}
октан	0.086	0.069	3.05×10^{-5}	2.94×10^{-5}
нонан	0.040	0.044	2.65×10^{-5}	2.80×10^{-5}
декан	0.069	0.031	2.57×10^{-5}	2.26×10^{-5}
додекан	0.106	0.032	4.25×10^{-5}	3.04×10^{-5}

Дополнительно можно оценить, насколько важным было вычисление коэффициента вязкости идеального газа. Если его занулить, то метрики модели становятся следующими:

- **RMSE:** 5.03×10^{-5} Па·с
- **Средняя относительная ошибка:** 9.11×10^{-2}
- **Средняя абсолютная ошибка:** 3.14×10^{-5} Па·с

Все метрики стали хуже, что и ожидалось. Особенно сильно увеличилась относительная ошибка. Это подтверждает то, что вязкость идеального газа дает наибольший вклад в случаях, когда итоговое значение вязкости мало.

3.3. Символьная регрессия

В качестве дополнительного подхода была протестирована символьная регрессия на базе библиотеки PySR. Метод направлен на построение компактных аналитических выражений, аппроксимирующих целевую функцию, строя математические выражения на основе признаков. В результате был получен аналитический вид зависимости вязкости от нескольких параметров вещества:

Символьная регрессия была выполнена с использованием библиотеки PySR, основанной на генетическом поиске выражений с минимальной сложностью и максимальной точностью.

В качестве признаков использовались параметры уравнения состояния CP-PC-SAFT, а в качестве целевой переменной — вязкость в Паскалях·секундах.

Для запуска модели использовались следующие параметры:

- число итераций: `niterations = 1000`;
- бинарные операторы: $\{+, -, \times, \div\}$;
- унарные операторы: $\{\exp, \log\}$;
- функция потерь: $(x - y)^2$;
- максимальная сложность выражения: `maxsize = 40`;
- максимальная глубина дерева выражения: `maxdepth = 5`;
- штраф за сложность (парсимония): $\lambda = 0.001$;
- оценка сложности операторов: `exp` и `log` — 3, остальные — 1.

Обучение модели проводилось на процессоре 11th Gen Intel® Core™ i7-1165G7 с использованием 8 потоков на 4 физических ядрах. Общая продолжительность вычислений составила около 30 минут. По завершении поиска модель автоматически выбрала наилучшее выражение по балансу между точностью и сложностью, которое приведено далее:

$$\hat{\eta} = \left(\frac{(v - 0.0003949) \cdot \sigma}{\frac{\epsilon/k_B}{s^{\text{res}}} + 1.7387} \right) - 0.0001168,$$

где:

- $\hat{\eta}$ — предсказанное значение вязкости [Па·с];
- v — мольный объём [м³/моль];
- σ — диаметр сегмента для уравнения CP-PC-SAFT [Å];
- ϵ/k_B — средняя энергия взаимодействия для уравнения CP-PC-SAFT [K];
- s^{res} — избыточная энтропия [Дж/(моль·K)].

Полученное выражение является достаточно компактным и легко интерпретируемым с точки зрения размерностей и физического смысла. Оно отражает функциональную зависимость вязкости от четырёх ключевых параметров: мольного объёма, размера сегмента, избыточной энтропии и глубины потенциальной ямы. При этом сложно дать однозначное объяснение данной формуле, что указывает на потенциальное наличие перекрёстных эффектов между ними. Например, числитель увеличивается с ростом мольного объёма и диаметра сегмента, что может быть связано с ростом внутреннего трения. Знаменатель, содержащий отношение энергии взаимодействия к энтропии, отражает сложную связь между термодинамической упорядоченностью и глубиной межмолекулярных взаимодействий. В целом, модель подчёркивает, что вязкость определяется не отдельным параметром, а их соотношением в конкретных условиях.

На Рис. 10 и Рис. 9 представлены графики абсолютной и относительной ошибки модели на основе символьной регрессии:

Несмотря на простоту выражения, модель показала относительно приемлемую точность:



Рис. 9: Относительная ошибка символьной модели в зависимости от истинной вязкости

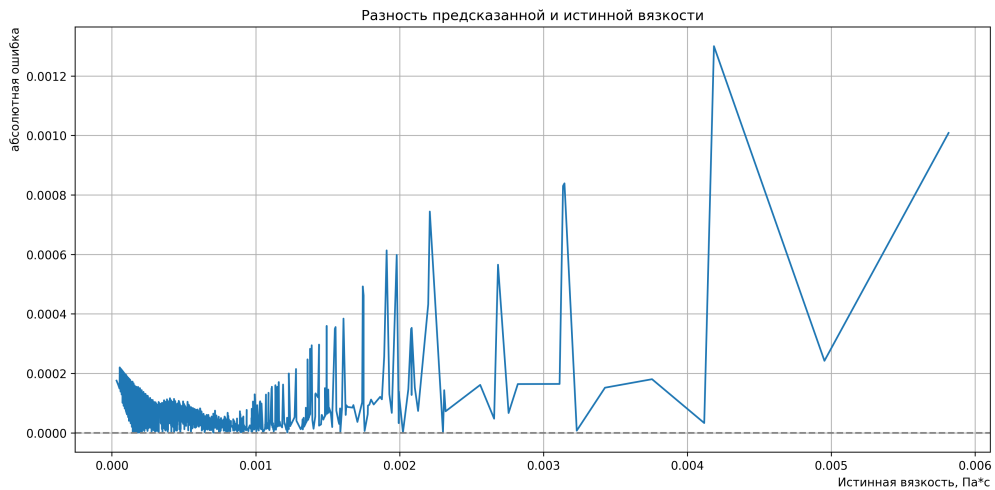


Рис. 10: Абсолютная ошибка предсказания символьной модели

- RMSE: 9.87×10^{-5} Па·с;
- Средняя абсолютная ошибка (MAE): 6.67×10^{-5} Па·с;
- Средняя относительная ошибка (MRE): 0.231.

Также стоит отметить, что символьная регрессия тренировалась на полном наборе данных без разбиения на тестовую и тренировочную выборку. Вряд ли это сильно уменьшило значения ошибок ввиду сильной устойчивости к переобучению у данной модели, но результат мог бы быть потенциально хуже.

Таким образом, символьная регрессия может быть полезным инструментом для построения простых аналитических аппроксимаций, особенно в условиях ограниченного количества данных или требований к интерпретируемости. Метод оказался полезным как дополнительный инструмент анализа, но не подошел в качестве основной модели. Отдельный интерес представляет оптимизация параметров запуска модели символьной регрессии или запуск алгоритма на более долгое время, так как генетические алгоритмы могут внезапно находить целые классы решений и улучшать свою точность на протяжении долгого времени без угрозы переобучения.

3.4. Обучение моделей ML

В качестве кандидатов для машинного обучения рассматривались линейная регрессия, решающие деревья и нейросети. Последние было решено отбросить из-за сложности в интерпретировании результатов и из-за сложности в тренировке.

- Модели обучались на двух вариантах признаков:
 - базовые (температура, давление, параметры CP-PC-SAFT);
 - расширенные (результат генерации и отбора признаков).
- Использованы модели:
 - линейная регрессия — простая, интерпретируемая;
 - случайный лес — устойчивый к выбросам, нелинейный.
- Данные делились на тренировочную и тестовую выборки:
 - случайное разбиение (80% / 20%);
 - разбиение по веществам — для оценки обобщающей способности.
- Качество оценивалось по метрике RMSE.

3.4.1. Линейная регрессия

Линейная регрессия является одной из наиболее простых моделей.

3.4.2. Случайный лес

3.4.3. Метод ближайших соседей

3.5. Проверка значимости избыточной энтропии

- Избыточная энтропия S^{res} — теоретически обоснованный признак, отражающий уровень упорядоченности системы.
- Предыдущие исследования указывали на сильную корреляцию между S^{res} и вязкостью.
- В рамках текущей работы было установлено:
 - S^{res} стабильно входит в топ-5 наиболее значимых признаков;
 - величина имеет высокий вклад в точность предсказаний вне зависимости от модели.
- Таким образом, включение избыточной энтропии в обучающие признаки оправдано не только физически, но и с точки зрения машинного обучения.

3.6. Сравнение подходов

- Расширенные признаки существенно улучшили точность моделей.
- Линейная регрессия показала высокую точность на тренировке, но хуже обобщалась.
- Случайный лес дал более стабильные предсказания на новых веществах.
- Генерация признаков позволила снизить ошибку предсказания в среднем в 2–5 раз.

3.7. Сравнение с моделью MYS

- В качестве базовой использовалась аналитическая модель MYS.
- По точности предсказания все ML-модели заметно превзошли MYS:
 - при случайном разбиении — ошибка ниже в среднем в 5 раз;
 - при разбиении по веществам — преимущество сохраняется.
- Наиболее заметное улучшение наблюдалось в области газовой фазы (например, для бутана), где MYS теряет точность.
- Модели машинного обучения показали высокую гибкость и адаптивность к условиям задачи.

3.8. Выводы по главе

- Предложенные модели машинного обучения продемонстрировали высокую точность предсказаний вязкости.
- Обогащение признаков позволило существенно улучшить результат по сравнению с аналитической моделью MYS.
- Сравнение разбиений по веществам и по точкам показало, что для обобщения требуется расширение обучающей выборки и/или введение регуляризации.
- Построенные модели могут быть использованы для эффективного предсказания вязкости в широком диапазоне условий.

Заключение

(Основные выводы и перспективы)

Список литературы

- [1] Malyanah Binti Mohd Taib и J. P. Martin Trusler. «Residual entropy model for predicting the viscosities of dense fluid mixtures». В: *The Journal of Chemical Physics* 152.16 (2020), с. 164104. DOI: 10.1063/5.0002242. URL: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/152/16/164104/198785/Residual-entropy-model-for-predicting-the>.
- [2] Ilya Polishuk. «A Modeling Framework for Predicting and Correlating Viscosities of Liquids in Wide Range of Conditions». В: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.27 (2015), с. 6999—7003. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01468. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01468>.
- [3] Ilya Polishuk. «Standardized critical point-based numerical solution of statistical association fluid theory parameters: the perturbed chain-statistical association fluid theory equation of state revisited». В: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.36 (2014), с. 14127—14141.
- [4] Miles Cranmer. *PySR: Fast & Interpretable Symbolic Regression in Python and Julia*. 2023. arXiv: 2305.01582 [cs.LG].
- [5] Sebastian Herrmann и Eckhard Vogel. В: *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015), с. 3703—3720. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00654.
- [6] A. Kumagai, D. Tomida и C. Yokoyama. «Measurements of the Liquid Viscosities of Mixtures of n-Butane, n-Hexane, and n-Octane with Squalane to 30 MPa». В: *International Journal of Thermophysics* 27 (2006), с. 376—393. DOI: 10.1007/s10765-006-0053-2.
- [7] Alfredo Pimentel-Rodas, Luis A. Galicia-Luna и José J. Castro-Arellano. В: *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017), с. 3946—3957. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00650.
- [8] Hossein Iloukhani, Mahdi Rezaei-Sameti и Jalal Basiri-Parsa. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38 (2006), с. 975—982. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.10.011>.
- [9] H. Iloukhani и M. Rezaei-Sameti. В: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), с. 1928—1931. DOI: 10.1021/je0501944.
- [10] Alfredo Pimentel-Rodas, Luis A. Galicia-Luna и José J. Castro-Arellano. В: *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016), с. 45—55. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00152.
- [11] Waqar Ahmad и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019), с. 459—470. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00589.
- [12] Pedro Morgado и др. В: *Fluid Phase Equilibria* 358 (2013), с. 161—165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.07.060>.
- [13] S.G. Mohammed Hussain и др. В: *Fluid Phase Equilibria* 476 (2018), с. 139—146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.08.001>.
- [14] Adel S. Al-Jimaz и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 37 (2005), с. 631—642. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.09.021>.
- [15] J.G. Baragi и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38 (2006), с. 75—83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.03.024>.
- [16] A. Rodríguez и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38 (2006), с. 505—519. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.07.008>.

- [17] Gyan Prakash Dubey, Monika Sharma и Neelima Dubey. B: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40 (2008), с. 309—320. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.05.016>.
- [18] Gyan P. Dubey и Monika Sharma. B: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40 (2008), с. 991—1000. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.02.005>.
- [19] K.V.N. Suresh Reddy, G. Sankara Reddy и A. Krishnaiah. B: *Thermochimica Acta* 440 (2006), с. 43—50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.008>.
- [20] M. Domínguez и др. B: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), с. 302—307. DOI: 10.1021/je0201141.
- [21] A. Rodríguez и др. B: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), с. 146—151. DOI: 10.1021/je020131a.
- [22] Jyoti N. Nayak, Mrityunjaya I. Aralaguppi и Tejraj M. Aminabhavi. B: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), с. 1152—1156. DOI: 10.1021/je030107c.
- [23] Mikhail F. Bolotnikov и Yuriy A. Neruchev. B: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), с. 739—741. DOI: 10.1021/je0340021.
- [24] Ignacio Gascón и др. B: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), с. 722—726. DOI: 10.1021/je049576k.
- [25] Changsheng Yang, Wei Xu и Peisheng Ma. B: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), с. 1802—1808. DOI: 10.1021/je049777o.
- [26] Gyan P. Dubey и Monika Sharma. B: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), с. 449—453. DOI: 10.1021/je060389r.
- [27] Qinglai Tian и Huizhou Liu. B: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), с. 892—897. DOI: 10.1021/je060491o.
- [28] Ana Carrasco и др. B: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), с. 1223—1227. DOI: 10.1021/je800048f.
- [29] Sheng Fang и др. B: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), с. 2718—2720. DOI: 10.1021/je8006138.
- [30] Manapragada V. Rathnam, Sharad Mankumare и M. S. S. Kumar. B: *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010), с. 1354—1358. DOI: 10.1021/je9006597.
- [31] N. Tripathi. «Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Mixtures of Hexane with Cyclohexane, Decane, Hexadecane, and Squalane at 298.15 K». B: *International Journal of Thermophysics* 26 (2005), с. 693—703. DOI: 10.1007/s10765-005-5572-8.
- [32] Montserrat Domínguez-Pérez и др. «Experimental Study of the Dynamic Viscosity Deviations in the Binary Systems: Hexane + Ethylbenzene, + o-Xylene, + m-Xylene, + p-Xylene at 298.15 K». B: *International Journal of Thermophysics* 30 (2009), с. 1197—1201. DOI: 10.1007/s10765-009-0622-2.
- [33] Fátima Reyes-García и Gustavo A. Iglesias-Silva. B: *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017), с. 2726—2739. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00121.
- [34] Claus K. Zéberg-Mikkelsen и др. B: *Fluid Phase Equilibria* 245 (2006), с. 6—19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.01.030>.
- [35] Emila M. Živković и др. B: *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010), с. 191—197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.009>.

- [36] Wanchalerm Srirachat и др. В: *Fluid Phase Equilibria* 434 (2017), с. 117—129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.029>.
- [37] I.M. Abdulagatov и N.D. Azizov. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38 (2006), с. 1402—1415. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.01.012>.
- [38] Sheng Fang и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 68 (2014), с. 281—287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.017>.
- [39] Johnny R. Zambrano и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 96 (2016), с. 104—116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.12.021>.
- [40] Zhuqiang Yang и др. В: *Thermochimica Acta* 617 (2015), с. 1—7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.005>.
- [41] Chao Su и др. В: *Thermochimica Acta* 670 (2018), с. 211—218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.018>.
- [42] Alfonso S. Pensado и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), с. 849—855. DOI: 10.1021/je049662k.
- [43] Changsheng Yang, Wei Xu и Peisheng Ma. В: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), с. 1794—1801. DOI: 10.1021/je049776w.
- [44] Hong Liu и Lin Zhu. В: *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014), с. 369—375. DOI: 10.1021/je400835u.
- [45] Dianne J. Luning Prak, Jim S. Cowart и Paul C. Trulove. В: *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014), с. 3842—3851. DOI: 10.1021/je5007532.
- [46] Diana C. Landaverde-Cortes и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), с. 1226—1232. DOI: 10.1021/je600554h.
- [47] Zhi-Fei Wang, Li-Sheng Wang и Tian-Bo Fan. В: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), с. 1866—1871. DOI: 10.1021/je700202h.
- [48] Sheng Fang, Chun-Xia Zhao и Chao-Hong He. В: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), с. 2244—2246. DOI: 10.1021/je8003707.
- [49] Xi Yang и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010), с. 2914—2916. DOI: 10.1021/je900969u.
- [50] Hanan E. M. El-Sayed и Abdul-Fattah A. Asfour. «Viscometric and Volumetric Properties of 10 Regular Binary Systems at 308.15 K and 313.15 K». В: *International Journal of Thermophysics* 30 (2009), с. 1773—1790. DOI: 10.1007/s10765-009-0667-2.
- [51] D. I. Sagdeev и др. «Experimental Study of the Density and Viscosity of

n

- Heptane at Temperatures from 298 K to 470 K and Pressure upto 245 MPa». В: *International Journal of Thermophysics* 34 (2013), с. 1—33. DOI: 10.1007/s10765-012-1373-z.
- [52] Omar El-Hadad, Ruo Cai и Abdul-Fattah A. Asfour. «Densities and Kinematic Viscosities of a Quinary Regular Liquid System and Its Five Quaternary Subsystems at 293.15 K and 298.15 K». В: *International Journal of Thermophysics* 36 (2015), с. 69—80. DOI: 10.1007/s10765-014-1759-1.
- [53] Zhuqiang Yang, Qincheng Bi и Song Feng. В: *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016), с. 3472—3480. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00391.

- [54] B. González, A. Domínguez и J. Tojo. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36 (2004), с. 267—275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2003.12.005>.
- [55] Lei Yue и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 81 (2015), с. 26—33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.09.015>.
- [56] José L. Trenzado и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), с. 1004—1014. DOI: 10.1021/je034017j.
- [57] Begoña González и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), с. 1225—1230. DOI: 10.1021/je034208m.
- [58] Changsheng Yang, Wali Yu и Peisheng Ma. В: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), с. 1197—1203. DOI: 10.1021/je049572f.
- [59] Anthony R. H. Goodwin и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), с. 190—208. DOI: 10.1021/je0503296.
- [60] Xianjie Gong и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012), с. 3278—3282. DOI: 10.1021/je300899n.
- [61] A. Estrada-Baltazar, G. A. Iglesias-Silva и C. Caballero-Cerón. В: *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013), с. 3351—3363. DOI: 10.1021/je4004806.
- [62] Fengjun Yang и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), с. 2237—2240. DOI: 10.1021/je800348s.
- [63] Derek R. Caudwell и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009), с. 359—366. DOI: 10.1021/je800417q.
- [64] Yoshiyuki Sato и др. «A Digital Variable-Angle Rolling-Ball Viscometer for Measurement of Viscosity, Density, and Bubble-Point Pressure of CO₂ and Organic Liquid Mixtures». В: *International Journal of Thermophysics* 31 (2010), с. 1896—1903. DOI: 10.1007/s10765-008-0542-6.
- [65] Lingling Zhang и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011), с. 4268—4273. DOI: 10.1021/je200757a.
- [66] Hai Chi и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013), с. 2224—2232. DOI: 10.1021/je400250u.
- [67] Diana C. Landaverde-Cortes и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), с. 288—292. DOI: 10.1021/je700428f.
- [68] Zhaohui Liu, J. P. Martin Trusler и Qincheng Bi. В: *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015), с. 2363—2370. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00270.
- [69] Dianne J. Luning Prak и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017), с. 169—187. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00542.
- [70] Aravind R. Mahajan и Sunil R. Mirgane. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 64 (2013), с. 159—166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.014>.
- [71] Seema Kapoor и Virender K. Rattan. В: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), с. 1891—1896. DOI: 10.1021/je0501585.
- [72] Xiaomei Qin и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014), с. 775—783. DOI: 10.1021/je4008926.
- [73] Zhiping Fang и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), с. 2787—2792. DOI: 10.1021/je800635g.

- [74] Jing Zhao и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017), с. 643—652. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00688.
- [75] Xinxin Cheng и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017), с. 2330—2339. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00201.
- [76] Luning и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017), с. 3452—3472. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00466.
- [77] Song Feng и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018), с. 671—678. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00866.
- [78] Dianne J. Luning Prak и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018), с. 1642—1656. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00008.
- [79] Yitong Dai и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018), с. 4052—4060. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00438.
- [80] Dianne J. Luning Prak и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019), с. 1550—1568. DOI: 10.1021/acs.jced.8b01135.
- [81] Dianne J. Luning Prak и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019), с. 1725—1745. DOI: 10.1021/acs.jced.8b01233.
- [82] Fernando Czubinski и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019), с. 3375—3384. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00187.
- [83] Iria Rodríguez-Escontrela и др. В: *Fluid Phase Equilibria* 405 (2015), с. 124—131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.022>.
- [84] Marek Blahušiak и Štefan Schlosser. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 72 (2014), с. 54—64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.12.022>.
- [85] Sara Lago и др. В: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 75 (2014), с. 63—68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.02.012>.
- [86] Mani Lal Singh и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014), с. 1130—1139. DOI: 10.1021/je400493x.
- [87] Dianne J. Luning Prak и др. В: *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014), с. 1334—1346. DOI: 10.1021/je5000132.
- [88] Илья Федорович Голубев. *Вязкость газовых смесей*. Рипол Классик, 2013.
- [89] Philip D. Neufeld, A. R. Janzen и R. A. Aziz. «Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega(l, s)^*$ for the Lennard-Jones (12–6) Potential». В: *The Journal of Chemical Physics* 57.3 (авг. 1972), с. 1100—1102. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1678363. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/57/3/1100/18880310/1100_1_online.pdf. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1678363>.
- [90] Stepan Zakharov. *cp_pc_saft: Julia Library for SAFT Equations of State*. 2024. URL: <https://github.com/zmeri/PC-SAFT>.
- [91] Houman B. Rokni и др. «Entropy scaling based viscosity predictions for hydrocarbon mixtures and diesel fuels up to extreme conditions». В: *Fuel* 241 (2019), с. 1203—1213. ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.043>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118321069>.