

*На правах рукописи*



ДОЛОМАТОВА МИЛАНА МИХАЙЛОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ ОПТИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ И  
ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ**

2.6.12. - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа - 2022

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г.Уфа.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Бахтизин Рауф Загидович**

Официальные оппоненты: **Занозина Ирина Интерновна**  
доктор технических наук,  
Акционерное общество «Средневожский  
научно-исследовательский институт по  
нефтепереработке» / начальник отдела качества  
нефти и нефтепродуктов – испытательный центр  
«Нефть, нефтепродукты и химреагенты»

**Пивоварова Надежда Анатольевна**  
доктор технических наук, профессор  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Астраханский  
государственный технический университет» /  
заведующий кафедрой «Химическая технология  
переработки нефти и газа»

Ведущая организация: Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки Институт химии  
нефти Сибирского отделения Российской  
академии наук, г. Томск

Защита состоится «22» июня 2022 года в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте <http://www.rusoil.net>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

На нефтехимических и нефтеперерабатывающих производствах актуальной является задача экспрессного определения свойств контроля качества нефтей и нефтепродуктов, а также полупродуктов – например, различных дистиллятов установок АВТ, каталитического крекинга, нефтяных остатков и др. Экспресс-определение физико-химических свойств (ФХС) также необходимо в системе мониторинга окружающей среды нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств и идентификации источников углеводородных загрязнений природных объектов. Использование традиционных методов контроля совокупности ФХС в заводских лабораториях занимает длительное время - до несколько десятков часов, что затрудняет оперативный контроль процессов нефтепереработки, нефтехимии и органического синтеза. Начиная с 60-70-х гг., был установлен ряд закономерностей, которые позволили контролировать качество углеводородного сырья и продукции по оптическим свойствам с использованием метода рефрактометрии и оптической спектроскопии. Широко известен «n-d-M» метод определения группового состава керосиновых, масляных и ароматических дистиллятов, разработанный Х.Дж. Тадемой и усовершенствованный К. Ван-Несом и Х.А. Ван-Вестеном. В основе данного метода лежит взаимосвязь между структурно-химическими характеристиками групповых компонентов углеводородных фракций, показателем преломления (n), плотностью (d) и средней молекулярной массой (M). В работах З.Ф. Кузьминой и С.М. Слуцкой были обнаружены зависимости между коксообразующей способностью сырья коксования и характеристиками поглощения в оптических спектрах. М. Норрисом, Н. Коггесхалом, И. Мархасином, З.Ф. Кузьминой, Г.Р. Мукаевой и др. были установлены адекватные зависимости между коэффициентами поглощения в УФ и видимых спектрах и ФХС отдельных видов сырья, такими, как коксуемость по Конрадсону, молярная масса, нагарообразующая способность тяжелых топлив и др. В работах Кыдыргычовой О.Т., Шуляковской Д.О., Ярмухаметовой Г.У. и др. установлены зависимости между цветовыми характеристиками углеводородного сырья и ФХС, которые дают возможность использовать колориметрические методы для контроля ФХС. М.Ю. Доломатовым эти закономерности были обобщены для различных ФХС углеводородных систем и органических соединений (принципы "спектр-свойства" и "цвет-свойства").

Исходя из теории строения органических соединений А.М. Бутлерова, свойства молекул определяются их структурой. Дескрипторный подход к исследованию ФХС основан на связи структуры и свойств. Нами предложено использовать этот подход для предсказания свойств многокомпонентных смесей по оптическим свойствам, в частности по спектрам поглощения и цвето-

вым характеристикам. В проделанных в течение последних лет исследованиях обнаружена способность различных оптических дескрипторов прогнозировать ФХС молекул. В частности, для прогнозирования ПИ и СЭ молекул и углеводородных фракций. Недостатком существующих оптических методик является их неприменимость к новым видам углеводородного сырья и к фракциям. Кроме того, методы типа «n-d-M» дают ошибку при исследовании темных фракций и с неизвестной молярной массой. Существующие заводские методики не учитывают изменения качества нефтей и нефтепродуктов, в частности, вовлечение в технологические процессы высоковязких и высокосернистых нефтей. Преимуществом метода дескрипторов является возможность определения сразу нескольких свойств. Например, возможно одновременное определение таких свойств, как коксовые числа, молекулярный вес, коксуемость, относительная плотность. Возможно, также определить фракционный и групповой состав многокомпонентных смесей, хотя в ранее выполненных работах эти возможности не рассматривались.

### **Степень разработанности работы**

В период с 1980 по 2020 гг. с применением спектроскопических методов был выполнен ряд исследований (Кузьмина З.Ф., Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р., Ярмухаметова Г.У., Шуляковская Д.О. и др.), в которых для оценки различных ФХС применены обнаруженные этими авторами взаимосвязи типа «спектр-свойства» и «цвет-свойства». Кроме того, многие из предлагаемых методик опираются на выделение полос поглощения в спектрах, что требует их тщательной обработки, например, с применением Фурье-преобразования, что существенно увеличивает временные затраты на анализы, увеличивает погрешность определения расчетов и затрудняет применение этих методик для оперативного контроля производства. Результаты исследований, полученные по корреляциям «цвет-свойства», выполнены для небольшого количества свойств и ограничены видимой частью спектра. Следует отметить, что разработанные методики апробированы на ограниченном числе нефтяных систем, в основном, на нефтяных остатках. При этом определения свойств различных фракции и товарных нефтепродуктов не рассматривались.

Эти методики были разработаны для сырьевой базы НПЗ СССР и предприятий начала 90-х годов. В последние годы отечественная и мировая нефтеперерабатывающая промышленность перешла на высоковязкие нефти, богатые асфальтенами и смолами, а также на нефти с большим количеством парафинов.

В 70-90-е гг. использовали закономерности связи характеристик оптического поглощения и некоторых физико-химических свойств (коксуемость, средняя молекулярная масса, выход углерода) нефтяных остатков (Норрис М.С., Коггесхал Н.Д., Мархасин И.Л., Кузьмина З.Ф., Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р., Хашпер Л.О.). В работах, проведенных с 1990 по 2020 г.г. (Доломатов М.Ю., Кыдыргычова О.Т., Доломатова Л.А., Ярмухаметова Г.У.,

Шуляковская Д.О.), эти закономерности были распространены на большое количество ФХС и обобщены как принцип «спектр-свойства», который выполняется для простых и сложных веществ.

**Целью работы** является исследование закономерности связи физико-химических и оптических характеристик различных многокомпонентных углеводородных систем и разработка на этой основе способов контроля качества нефтяного сырья.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Исследование связи ФХС дистиллятов высоковязких нефтей (ВВН) с оптическими и спектроскопическими дескрипторами, полученными методами электронной абсорбционной спектроскопии и рефрактометрии.

2. Изучение взаимосвязи ФХС углеводородных дистиллятов, остаточного нефтяного сырья, а также асфальто-смолистых веществ (АСВ) с интегральными спектроскопическими дескрипторами.

3. Разработка оптической методики идентификации нефтей.

4. Проверка достоверности оценок комплекса ФХС по обнаруженным закономерностям и разработка технологических рекомендаций по контролю качества углеводородного сырья в условиях НПЗ.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые предложено использовать спектроскопические дескрипторы - интегральные автокорреляционные параметры (ИАКП) и интегральные батохромные сдвиги (ИБС) широкого сигнала спектров для оценки ФХС углеводородных систем.

2. Для дистиллятов ВВН установлена связь рефрактометрических дескрипторов (показатель преломления  $n_D^{20}$ , молярная рефракция) с ФХС (кинематической вязкостью, температурой начала кипения и средней молекулярной массой).

3. Впервые обнаружена взаимосвязь характеристик фракционного и группового состава нефтяных дистиллятов с ИАКП, ИБС и рефрактометрическими дескрипторами.

4. Впервые установлена связь между ФХС сырья коксования для производства игольчатого кокса со спектроскопическим дескриптором ИАКП.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в дескрипторном подходе к определению совокупности ФХС различных по природе многокомпонентных углеводородных систем, основанном на совместном применении спектроскопических и рефрактометрических дескрипторов.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской нефтей получены зависимости, связывающие рефрактометрические дескрипторы с ФХС, которые могут быть использованы для контроля процессов подготовки и переработки ВВН и выполнения технологических расчетов.

2. Разработан способ оценки характеристик фракционного и группового состава различных ВВН по спектроскопическим дескрипторам.

3. Установлены закономерности связи оптических дескрипторов и выхода игольчатого кокса при коксовании дистиллятных крекинг-остатков на пилотной кубовой установке, которые можно применять в проектировании УЗК.

4. Предложенные методики внедрены в лаборатории технологии перспективных углеродных материалов кафедры ТНГ ФГБОУ ВО «УГНТУ» для контроля качества сырья коксования при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 с ПАО «Газпром нефть» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium.

5. Разработанная методика идентификации пластовых и товарных нефтей по интегральным автокорреляционным характеристикам электронных спектров поглощения принята к использованию в ООО «Уфимский научно-технический центр».

6. Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс Физико-технического института ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и используются в лабораторных практикумах студентами по программам бакалавриата и магистратуры. Подготовлена глава по лабораторному практикуму «Физико-химия наночастиц», рекомендованному УМО ВО.

#### **Методология и методы исследования**

Основными экспериментальными методами исследования являются электронная спектроскопия оптического поглощения, электронная феноменологическая спектроскопия, рефрактометрия, «n-d-M» метод. В работе также использована ИК- спектроскопия с Фурье-преобразованием сигналов, ЭПР спектроскопия и стандартные методы определения группового, элементного и фракционного состава. Для получения достоверной информации результаты исследований обработаны по алгоритмам математической статистики.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Методы исследования и экспериментальные результаты по изучению связи совокупности ФХС углеводородных дистиллятов ВВН с интегральными спектроскопическими и рефрактометрическими дескрипторами.

2. Оценка и прогноз ФХС нефтяных остатков и различного углеводородного сырья по зависимостям «спектр-свойства».

3. Методика идентификации нефтей с применением оптических дескрипторов.

4. Разработка технологических рекомендаций по контролю качества углеводородного сырья в процессе переработки на НПЗ.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность исследования подтверждается применением современных инструментальных методов и сертифицированных, прошедших метрологичес-

кую аттестацию, приборов. Валидность результатов подтверждается адекватными регрессионными математическими моделями и статистической обработкой экспериментальных данных.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях:

Международная научно-практическая конференция «Нефтегазо-переработка-2015» (Уфа). Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, БашГУ, 2018). Зарубежные международные научные конференции: The Annual World Congress of NanoScience & Technology (Potsdam, Germany, 2018); International Conference «Nanophotonics and micro/nanooptics International conference» (Paris, France, 2016); The 14<sup>th</sup> edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2013) (Seville, Spain, 2013); The International Symposium on Molecular Electronics (France, Strasbourg, 2015). Всероссийские научные конференции: «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратовский филиал ИРЭ им. В.В. Котельникова РАН, 2018); «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, БашГУ, 2016); Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ (2016, 2017 и 2018 г.). Межвузовские и кафедральные семинары: Физико-технического института БашГУ и кафедры ТНГ УГНТУ.

Часть исследований выполнено по гранту РБ молодым ученым и молодежным научным коллективам (Постановление Правительства РБ от 18.02.2016г. № 48) и гранту РФФИ №17-42-020616-р, а также по совместному международному проекту №AP05132165 БашГУ с Евразийским национальным университетом им. Л.Н. Гумилева (Республика Казахстан).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации, изложены в 37 публикациях, из них 5 – в базах данных Web of Science и Scopus; 9 – в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 3 – в научных журналах, не входящих в перечень ВАК; 16 – в материалах научных конференций; получены 3 патента РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и приложений, изложена на 216 листах машинописного текста, содержит 66 таблиц, 91 формулу, 47 рисунков и 8 приложений. Библиографический список содержит 208 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** изложено современное состояние проблемы прогнозирования ФХС нефтяных систем, сформулированы основные цели, задачи, практическая значимость исследования и научная новизна диссертационной работы.

**В первой главе** на основе анализов источников информации показана актуальность оптических методов исследования ФХС углеводородных систем в лабораторной практике и системе контроля производства в нефтеперерабатывающей промышленности. Вводится понятие спектроскопических и оптических дескрипторов, которые используются при построении зависимостей «спектр-свойство». В основе предлагаемых методов прогноза свойств углеводородного сырья лежат закономерности связи ФХС и оптических характеристик – коэффициента поглощения, интегрального показателя поглощения и др. Задачей дескрипторного подхода является установление количественных зависимостей между интегральными спектральными и рефрактометрическими характеристиками и свойствами. Дано определение оптических дескрипторов, к которым относятся интегральные параметры спектров поглощения, отражения, пропускания света, а также цветовые и рефрактометрические характеристики вещества. В отличие от структурных дескрипторов, оптические не требуют детальных сведений о структуре веществ, поэтому их можно применять к очень сложным системам с неполной информацией о составе, например, к углеводородным системам, состоящим из бесконечного количества компонентов.

**Во второй главе** рассмотрены объекты и методы исследования. Объектами исследования являются различные виды углеводородного сырья:

1) нефти месторождений Западной Сибири (Южный Сургут, Южный Балык, Даниловское месторождение), Кунгурского месторождения, а также ВВН Ашальчинского и Астраханского месторождения и высокосернистая ВВН месторождения Варадеро (Куба).

2) Нефтяные дистилляты с температурами кипения  $>200$  °С и остатки нефтепереработки.

3) АСВ различного происхождения.

В Таблицах 1, 2 приведены ФХС ряда углеводородных систем.

Таблица 1 – ФХС нефтяных остатков и асфальто-смолистых веществ

Отдельные ФХС ряда углеводородных систем	Мазуты	Гудроны	Асфальтены	Смолы
Относительная плотность	0,927-0,975	0,943-1,008	0,975-1,145	0,937-1,045
Среднечисловая молярная масса, г/моль	417-604	481-723	800-2125	460-780
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	5,2-13,5	9,1-19,8	83,5-90,3	27,5-55,9
Концентрация углеродных парамагнитных центров, $10^{17}$ ·спин/см <sup>3</sup>	12,7-25,8	15,3-43,4	410-620	19-90

В работе применены стандартные и специально разработанные для определения ФХС методики. Для определения фракционного состава использовалась методика ASTM D 2892-18 Standard Test Method for Distillation



of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column) и аппарат атмосферно-вакуумной перегонки «I-Fisher DIST D-2892/5236 CC» (Германия). Коксуемость по Конрадсону определяли по оптическим спектрам и ГОСТ 19932-99. Молярные массы остатков и АСВ– криоскопией в нафталине и коэффициентам поглощения при 665 нм.

Таблица 2 – ФХС нефтей и малосернистых газойлей

Образец	Значения ФХС				
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание серы, % масс.	Коксуемость, % масс.	Содержание мех. примесей, % масс.	Вязкость, сСт при 50 °С
Нефти					
Обычные	896-920	0,26-1,24	3,90-15,80	-	3,97-32,58
Высоко-вязкие	939,8-998,3	0,75-7,71	0,75-7,71	-	96,70-1853
Малосернистые газойли					
1	1026,9	0,14	3,40	0,021	-
2	1066,8	0,11	2,75	0,018	-
3	1027,3	0,29	1,28	0,060	-
4	1089,7	0,06	7,10	0,079	-
5	1057,7	0,26	6,24	0,081	-

Групповой химический состав высококипящих фракций определялся по методике БашНИИ НП. Структурно-химические характеристики определялись «n-d-M» методом, идентификацию АСВ проводили по ИК-спектрам на аппарате Shimadzu IRAffinity-1S. Определение концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) отдельных образцов проводили методом ЭПР на спектрометре ESP-300 X-диапазона фирмы Bruker в Международном центре магнитного резонанса ФТИ КФУ, совместно с д.ф.-м.н. М.Р. Гафуровым и сотрудниками. Коэффициенты преломления определяли на рефрактометре типа Аббе по желтой линии D натрия (589 нм). Регистрацию УФ- и видимых спектров проводили на модифицированном спектрофотометре СФ-2000 с расширенным интерфейсом, включая базу данных и расчет ФХС. Спектры поглощения исследовали в растворе толуола марки Х.Ч. с индивидуальным подбором концентрации для оптической плотности 0.20-3,10. В дополнение к экспериментам в работе использовалась база данных по ФХС и спектрам углеводородных систем.

В качестве спектроскопических дескрипторов предложено использовать интегральные характеристики широкого сигнала спектров поглощения в видимой и УФ областях. Дескриптор –интегральную силу осциллятора (ИСО), определяли как площадь под кривой поглощения для спектральных полос в УФ- и видимой области. Автокорреляционный дескриптор ИАКП характеризует суммарное поглощение света компонентов углеводородных систем в УФ- и видимой области. Эта величина является суммой произведений коэффициента

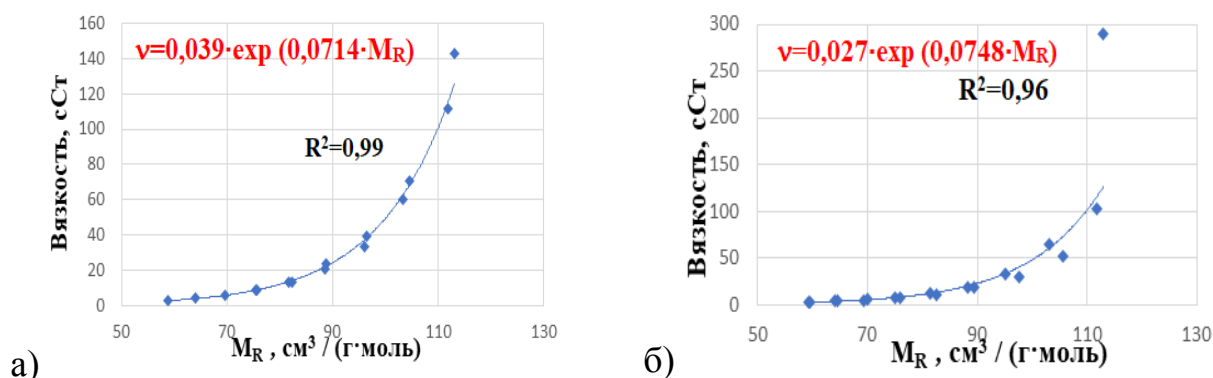
поглощения двух соседних полос, одна из которых сдвинута с шагом  $\Delta\lambda = 1-10$  нм. Расчет ИАКП проводим по формуле (1):

$$I_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} k(\lambda) \cdot k(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[ \frac{k(\lambda_1)k(\lambda_2) + k(\lambda_{n-1})k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} k(\lambda_{i-1})k(\lambda_i) \right], \quad (1)$$

где  $I_A$  – интегральный автокорреляционный параметр,  $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$ ;  
 $k(\lambda)$  – функция распределение коэффициента поглощения (к),  $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ;  
 $\lambda_1, \lambda_n$  – границы спектра, нм.

**В третьей главе** исследованы закономерности связи ФХС дистиллятов ВВН с рефрактометрическими и спектроскопическими дескрипторами.

В качестве рефрактометрических дескрипторов использован стандартный показатель преломления  $n_D^{20}$ , молярная рефракция ( $M_R$ ). Обработкой данных установлены зависимости между кинематической вязкостью и молярной рефракцией дистиллятов нетермолизированных и термолизированных ВВН (Рисунок 1).



а) нетермолизованной<sup>1</sup>; б) термолизованной

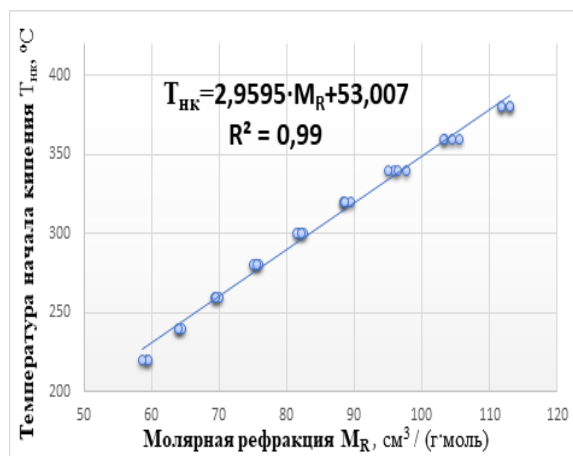
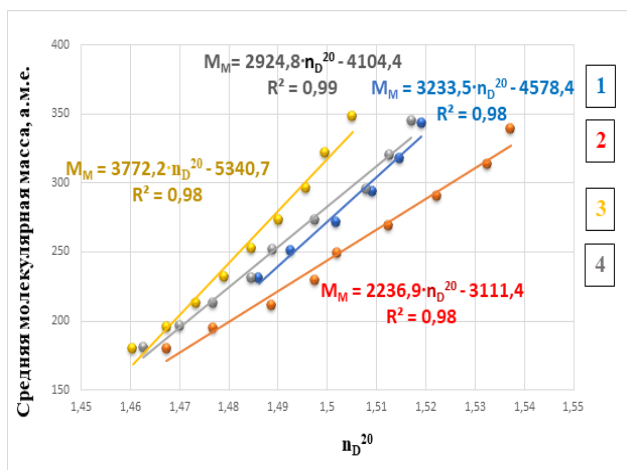
Рисунок 1 - Взаимосвязь кинематической вязкости и молекулярной рефракции для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской ВВН

Таким образом, для Ашальчинской и Астраханской ВВН имеет место общая зависимость, которая позволяет прогнозировать вязкость дистиллятов по молярной рефракции для дистиллятов термолизированных и исходных нефтей.

Для дистиллятов ВВН обнаружены закономерности взаимосвязи молекулярной массы и показателя преломления  $n_D^{20}$  (Рисунок 2), а также температуры начала кипения и молярной рефракции (Рисунок 3). Данные закономерности могут использоваться для одновременной оценки молекулярной массы и температуры начала кипения дистиллятов ВВН.

Для дистиллятов Астраханской и Ашальчинской ВВН обнаружены линейные закономерности, связывающие ИАКП со структурно-групповыми характеристиками, полученных методом «n-d-M».

<sup>1</sup>термолиз ВВН проведен в АО «ИНХП» к.т.н. Р.И.Хайрудиновым



Астраханской ВВН (1 – нетермолизированной и 2 – термолизированной), Ашальчинской ВВН (3 – нетермолизированной; 4 – термолизированной)

Рисунок 2 – Зависимость средней молекулярной массой от показателя преломления  $n_D^{20}$  дистиллятов

Рисунок 3 – Зависимость температуры начала кипения от молярной рефракции для дистиллятов нетермолизированной и термолизированной Ашальчинской и Астраханской ВВН

Установлено, что количество парафинового, нефтенового и ароматического углерода в бензольных кольцах можно определить по следующим зависимостям:

$$C_A = b_{10} + b_{11} \cdot \theta + b_{12} \cdot I_{A(k)}, \quad (2)$$

$$C_H = b_{20} + b_{21} \cdot \theta + b_{22} \cdot I_{A(k)}, \quad (3)$$

$$C_{\Pi} = 100 - (C_A + C_H), \quad (4)$$

где  $C_A$ ,  $C_H$ ,  $C_{\Pi}$  – количество ароматических, нефтяных и парафиновых структур, % масс.;

$I_{A(k)}$  – ИАКП рассчитанная по коэффициенту поглощения в диапазоне 280-380 нм,  $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$ ;

$b_{10}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{20}$ ,  $b_{21}$ ,  $b_{22}$  – постоянные коэффициенты зависимости (2) и (3), которые приведены в Таблице 3.

Среднее отклонение значений группового состава по предлагаемой методике от значений известных из других экспериментов составляет 0,92-12,32%.

Кроме того, аналогичные зависимости обнаружены для дескриптора ИСО. Так, для дистиллятов ВВН Ашальчинского и Астраханского месторождения и продуктов их термолиза существуют следующие обобщенные закономерности:

$$Z_i = \chi_1 \cdot \theta_k + \chi_2, \quad (5)$$

где  $Z_i$  – ФХС (температура начала и конца кипения,  $^{\circ}\text{C}$ , средняя молекулярная масса, а.м.е.);

$\theta_k$  – ИСО, рассчитанная по коэффициенту поглощения в диапазоне 280-380 нм,  $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ ;

$\chi_1, \chi_2$  – постоянные коэффициенты, индивидуальные для каждого ФХС (Таблица 4).

Таблица 3 – Статистические характеристики зависимостей (2) - (4)

Структурные параметры $S_i$	Значения коэффициентов			Коэф. корр., R	Средн. откл.	
	$b_{i0}$ , % масс.	$b_{i1}$ , % масс. · $10^7 \cdot \text{кг}/\text{м}^3$	$b_{i2}$ , % масс. · $10^5 \cdot \text{кг}^2/\text{м}^5$		Абс., % масс.	Отн., %
для фракций Ашальчинской ВВН						
ароматические	7,520	0,475	8,852	0,98	0,92	4,46
нафтеновые	44,504	-0,637	-12,820	0,98	1,32	5,52
парафиновые	-	-	-	-	1,38	2,62
для фракций Астраханской ВВН						
ароматические	1,688	0,447	21,36	0,96	1,50	12,31
нафтеновые	56,329	-0,697	-36,15	0,96	2,53	7,83
парафиновые	-	-	-	-	1,30	2,67

Таблица 4 – Статистические параметры зависимости (5) для фракций Ашальчинской и Астраханской ВВН

Физико-химические свойства	Значения постоянных коэффициентов		Коэф. корр., R	Среднее отклонение	
	$\chi_1$ , $10^7 \text{ кг}/\text{м}^3 \cdot$ размерность ФХС	$\chi_2$ , размерность ФХС		абс.	отн., %
Средняя молекулярная масса, а.м.е.	3,5584	134,4	0,99	4,40	1,72
Температура начала кипения, °С	3,84	168,77	0,98	9,51	3,76
Температура конца кипения, °С	3,55	200,00	0,99	5,93	1,98

Для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской ВВН и продуктов их термолитиза исследована связь ИАКП, определенного по спектру пропускания в УФ области (280-380 нм), с температурами начала и конца кипения (4):

$$T_{\text{нк}} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot I_{A(\tau)280-380 \text{ нм}}, \quad (6)$$

$$T_{\text{кк}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot I_{A(\tau)280-380 \text{ нм}}, \quad (7)$$

$$I_{A(\tau)280-380 \text{ нм}} = \int_{380}^{280} \tau(\lambda) \cdot \tau(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda, \quad (8)$$

где  $T_{нк}$ ,  $T_{кк}$  – температура начала и конца кипения, °С;  
 $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  – постоянных коэффициенты (Таблица 5);  
 $IA_{(\tau)}$  – ИАКП, рассчитанный по коэффициенту пропускания ( $\tau$ ),  $10^{-9}$ м.

Таблица 5 – Статистические характеристики зависимостей (6) и (7)

Структурно-химические параметры	Значения постоянных коэффициентов		Коэффициент корреляции, R	Средняя погрешность	
	$\alpha_0, \beta_0,$ °С	$\alpha_1, \beta_1,$ $10^9 \cdot \text{°С/м}$		абс., % масс.	отн. %
Температура начала кипения, °С	369,0453	-260,1572	0,98	7,61	2,43
Температура конца кипения, °С	389,0453	-260,157	0,98	7,61	2,28

Изучены особенности электронных спектров дистиллятов высокосернистой Кубинской ВВН месторождения Варадеро (Рисунок 4).

В спектрах образцов с интервалом температур кипения от 180 °С до 760 °С четко прослеживается сдвиг спектров в красную область по мере повышения температуры кипения. Причиной этого, вероятно, является накопление полициклической ароматики с ростом температуры кипения дистиллята. Для интерпретации этой закономерности предложен дескриптор, который обозначен как интегральный батахромный сдвиг (ИБС) широко сигнала спектра:

$$\Delta\lambda_R = \lambda - \lambda_0, \quad (9)$$

$\Delta\lambda_R$  – ИБС, нм;

$\lambda$  – край широкой полосы спектра, нм;

$\lambda_0 = 280$  нм.

С применением дескриптора  $\Delta\lambda_R$  установлена зависимость для оценки температуры начала и конца кипения:

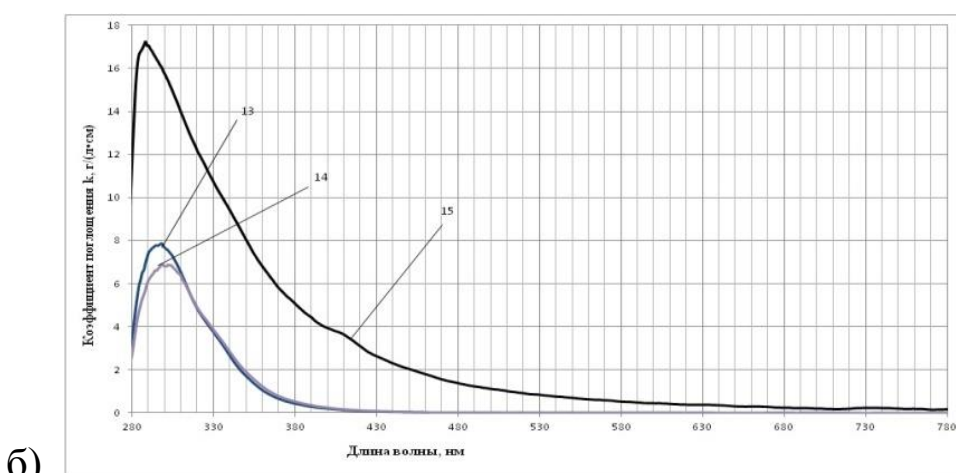
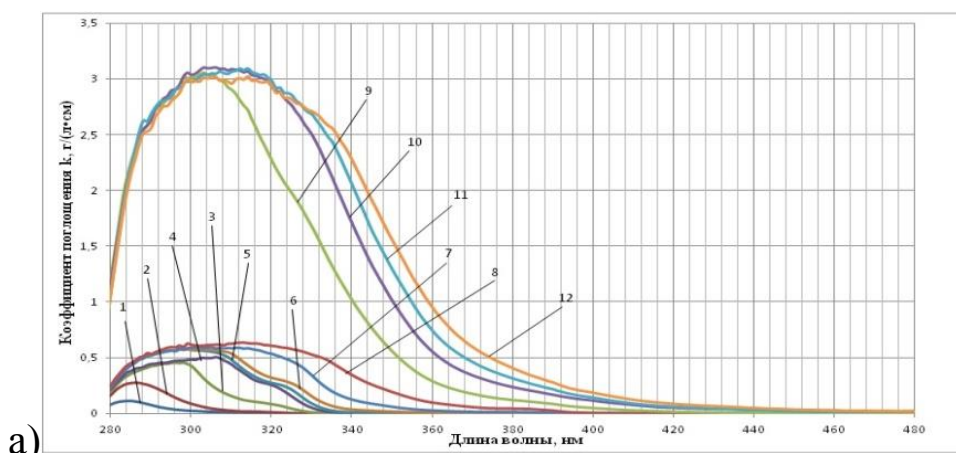
$$T_i = d_{0i} + d_{1i} \cdot \theta_k + d_{2i} \cdot \Delta\lambda_R, \quad (10)$$

где  $T_i$  – температура начала или конца кипения фракций, °С;

$\theta_k$  – ИСО в диапазоне 280-420 нм,  $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ ;

$\Delta\lambda_R$  – ИБС, нм;

$d_{0i}$ ,  $d_{1i}$ ,  $d_{2i}$  – постоянные коэффициенты для данного класса нефтей (Таблица 6).



а) 1 – 180-200 °С; 2 – 200-220 °С; 3 – (220-240) °С; 4 – (240-260) °С; 5 – (260-280) °С; 6 – (280-300) °С; 7 – (300-320) °С; 8 – (320-340) °С; 9 – (380-400) °С; 10 – (400-420) °С; 11 – (420-440) °С; 12 – (440-460) °С; б) 13 – (460-480) °С; 14 – (480-500) °С; 15 – остаток (< 760 °С).

Рисунок 4 – Электронный спектр поглощения углеводородных фракций с различными температурами выкипания ВВН месторождения Варадеро (Куба)

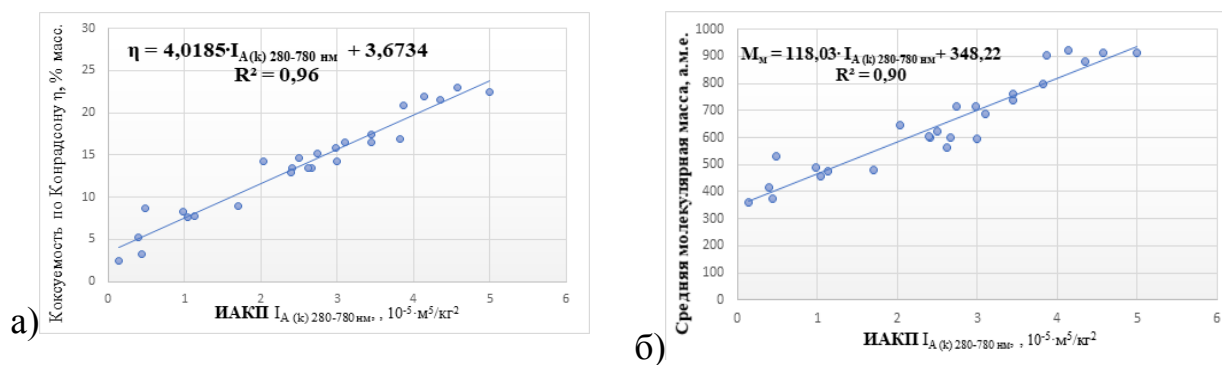
Таблица 6 – Статистические параметры зависимости (10) для ВВН месторождения Варадеро (Куба)

ФХС	$d_{0i},$ °С	$d_{1i},$ $10^7 \cdot \text{кг} \cdot \text{°С} /$ $\text{м}^3$	$d_{2i},$ $10^9 \cdot$ $\text{°С} / \text{м}$	Ср. отн. ошибка, %
Температура начала кипения, °С	-268,75	1,461	0,292	3,39
Температура конца кипения, °С	-248,75	1,461	0,292	3,88

Таким образом, установленные взаимосвязи оптических дескрипторов с совокупностью ФХС углеводородных дистиллятов могут быть использованы для контроля процессов подготовки и переработки ВВН.

**В четвертой главе** установлены закономерности, связывающие ИАКП прямогонных остатков и остаточных битумов с ФХС, в частности, с

коксуемостью по Конрадсону и криоскопической молекулярной массой (Рисунок 5).



а) для коксуемости по Конрадсону; б) для средней молекулярной массы  
Рисунок 5– Зависимость ряда ФХС от ИАКП для прямогонных нефтяных остатков и остаточных битумов

Данные зависимости могут быть применены для контроля качества остаточного сырья.

Проведено сопоставление спектров ЭПР и электронных спектров фракций с температурой кипения > 380 °С в УФ диапазоне. Результаты свидетельствуют о существовании связи концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) свободных углеродных радикалов с ИАКП (Рисунок 6). Эта зависимость, по-видимому, обусловлена интенсивным поглощением света ароматическими свободными радикалами в оптической области. Подобные закономерности дают возможность экспрессной оценки концентрации ПМЦ по оптическим спектрам поглощения.

Предложены способы оценки донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов. Так, установлена нелинейная зависимость эффективного потенциала ионизации (ПИ) от ИАКП (Рисунок 7).

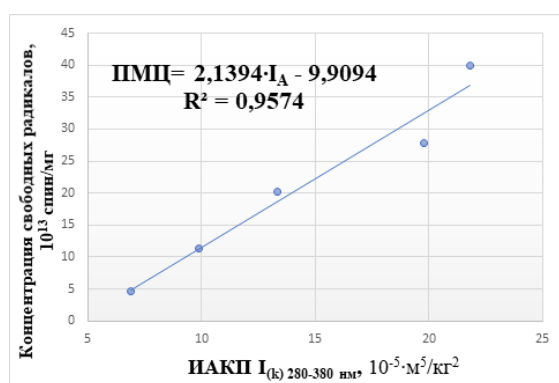


Рисунок 6 – Зависимость ПМЦ от ИАКП (280-380 нм) для высококипящих фракций Кунгурской нефти

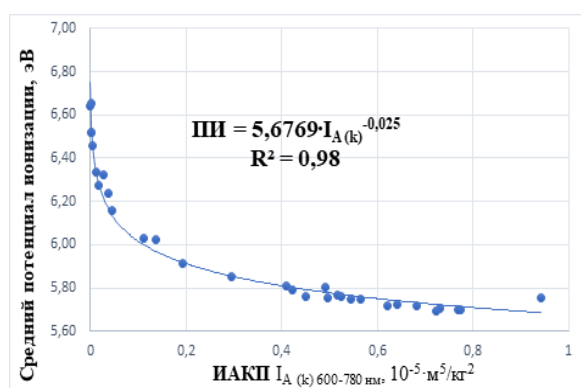


Рисунок 7 – Зависимость усредненного по составу ПИ от ИАКП (600-780 нм) для нефтяных асфальтенов и смол

Преимуществом является возможность непосредственного определения средних ПИ без предварительного определения молекулярной массы. Это существенно сокращает время оценки донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов, которые перспективны как органические полупроводники.

**В пятой главе** рассмотрены приложения исследуемых закономерностей для контроля процессов нефтехимпереработки.

Построены нелинейные математические модели для прогнозирования концентрации серы в дистиллятах для высокосернистых и малосернистых ВВН по температуре начала кипения и показателю преломления (Рисунок 8). Модели имеют вид:

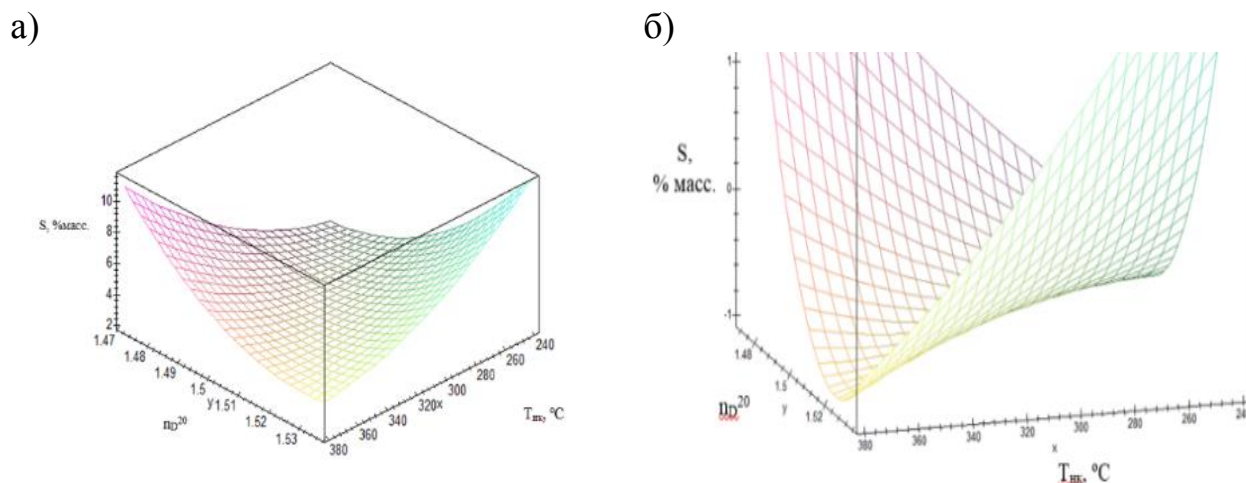
$$C_s = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_4 \cdot x_1^2 + a_5 \cdot x_2^2, \quad (11)$$

где  $C_s$  – концентрация серы, % масс.;

$x_1$  – переменная, соответствующая температуре начала кипения  $T_{нк}$ , °C;

$x_2$  – переменная, соответствующая показателю преломления  $n_D^{20}$ ;

$a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  – коэффициенты регрессионной зависимости для данной нефти, % масс., % масс./°C, % масс., % масс./°C, % масс./°C<sup>2</sup>, % масс.



а) Ашальчинской ВВН ( $C_s > 1$ ); б) Астраханской ВВН ( $C_s < 1$ )

Рисунок 8 – Взаимосвязь концентраций серы с температурами начала кипения и показателями преломления для фракций с  $T_{кип.} = 220-400$  °C

Модель предполагает линейное непрерывное изменение характеристик фракционного состава и оптических свойств по мере возрастания концентрации серы в углеводородных системах.

В Таблице 7 приведены коэффициенты модели, полученные для Ашальчинской ВВН, с концентрацией серы во фракциях  $>1\%$ , и малосернистой Астраханской ВВН, с концентрацией  $<1\%$  масс.



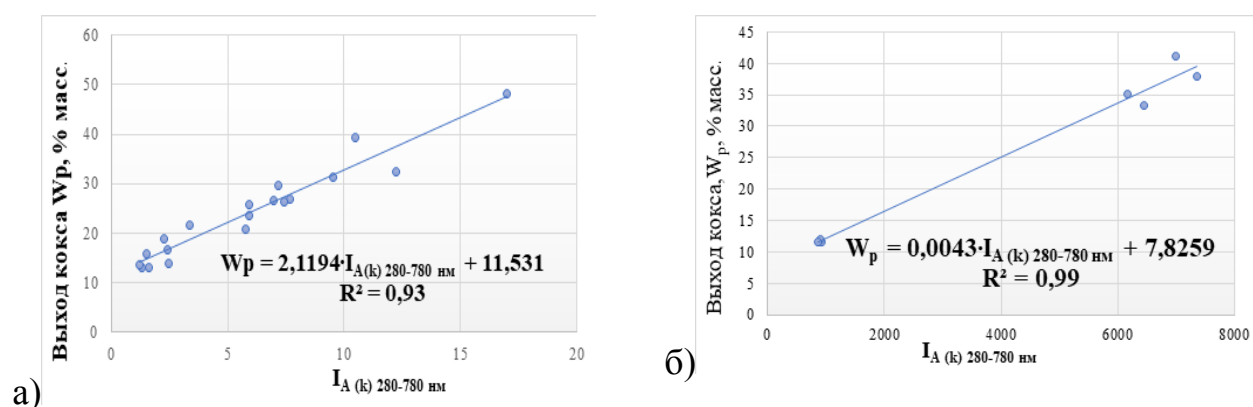
Таблица 7 – Коэффициенты регрессионной модели (11)

Условие	$a_0$ , % масс.	$a_1$ , % масс./ $^{\circ}\text{C}$	$a_2$ , % масс.	$a_3$ , % масс./ $^{\circ}\text{C}$	$a_4$ , % масс./ $(^{\circ}\text{C})^2$	$a_5$ , % масс.	$R^2$	R	$\Delta C_S$ , % масс.	$\varepsilon$ , %
$C_S > 1$	3845,9	2,52	-5651,2	-18,0	3,10	2071,4	0,90	0,95	0,07	2,79
$C_S < 1$	2913,5	1,14	-4112,0	-7,89	0,711	1449,1	0,98	0,99	0,04	6,88

\* где  $\varepsilon$  – относительная ошибка, %,  $\Delta C_S$  – абсолютная ошибка, % масс.

Аналогичная математическая модель прогнозирования концентрации серы в дистиллятах получена для Кунгурской ВВН.

Установлена зависимость выхода игольчатого кокса из малосернистого остаточного и дистиллятного сырья от спектроскопического дескриптора ИАКП (Рисунок 9). Кокс получали на пилотной установке коксования УГНТУ коксованием дистиллятных крекинг-остатков и малосернистых газойлей<sup>2</sup>.



а) для дистиллятных крекинг-остатков и термообработанных ароматических фракций; б) для фракций малосернистых газойлей

Рисунок 9 – Зависимость выхода игольчатого кокса от дескриптора ИАКП

Установленные закономерности позволяют прогнозировать выход игольчатого кокса из углеводородного сырья и могут быть практически применены при проектировании установок замедленного коксования.

Контроль качества нефти имеет значение при разработке месторождений и первичной переработки. Предложена методика идентификации пластовых и товарных нефтей по составу и свойствам. Параметрами идентификации являются спектроскопические дескрипторы, рассчитанные через функцию распределения спектральной плотности (12) по длинам волн в оптической области – математическое ожидание (13) и автокорреляционная функция (14):

<sup>2</sup>образцы кокса получены под руководством к.т.н., зав. лаборатории В.П. Запорина

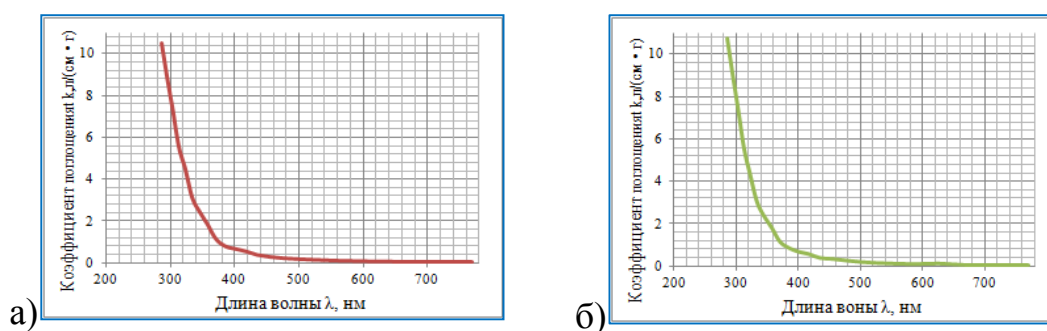
$$k(\lambda) = ae^{-b\lambda} , \quad (12)$$

$$\mu(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} k(\lambda)f(\lambda)d\lambda, \quad (13)$$

$$I_A = \frac{a^2}{\lambda_m - \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_m} e^{-b\lambda} e^{-b(\lambda+\Delta\lambda)} d\lambda = \frac{a^2}{-2b(\lambda_m - \lambda_0)} e^{-b\Delta\lambda} (e^{-2b\lambda_m} - e^{-2b\lambda_0}), \quad (14)$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества;  $k(\lambda)$  – функции распределения коэффициентов поглощения, л/г•см;  $f(\lambda)$  – плотность распределения оптического поглощения, нм, согласно (15).

На Рисунке 10 показаны спектры поглощения нефтей с двух скважин месторождения Южный Сургут. Эти нефти малоразличимы по молекулярным массам и плотностям (Таблица 9), а соответствующие спектры близки.



а) скважина 1; б) скважина 2

Рисунок 10 - Электронный спектр поглощения нефти месторождения Южный Сургут

В Таблице 8 приведены основные параметры идентификации, а также экспериментально определенные плотности и средние молекулярные массы нефтей.

Таблица 8 – Значения спектральных параметров идентификации и экспериментально определенных ФХС пластовых нефтей

Месторождение	№ скважины	$\mu(\lambda)$	$I_A$	$\frac{\mu(\lambda)}{I_A}$	$\rho$	$M$
Южный Сургут	1	0,434	0,173	2,51	0,9289	421
	2	0,331	0,112	2,96	0,9278	407
	3	0,310	0,099	3,13	0,9291	419
	4	0,295	0,090	3,28	0,9271	410
	5	0,405	0,151	2,68	0,9298	425
	6	0,235	0,063	3,73	0,9243	392
	7	0,268	0,074	3,62	0,9264	408
	8	0,279	0,080	3,49	0,9247	401
	9	0,287	0,084	3,42	0,9262	399
	10	0,259	0,069	3,75	0,9242	399

Как следует из таблицы, нефти из разных скважин различаются по спектроскопическим дескрипторам и отношению математического ожидания к автокорреляционной функции распределения спектральной плотности.

Таким образом, применение дескрипторов позволяет уловить небольшие различия, обусловленные особенностями технологий добычи нефти. На основе вышеизложенного разработана методика идентификации пластовых и товарных нефтей по интегральным автокорреляционным характеристикам спектров поглощения. Методика принята к внедрению в ООО «Уфимский научно-технический центр». Методика, по-видимому, может быть использована на НПЗ для оценки колебаний свойств нефтяного сырья.

Для решения задач технического контроля создана база данных и программное обеспечение, позволяющие автоматизировать разработанные методики. Применение базы данных позволяет сократить время определения совокупности ФХС нефтяного сырья в условиях лабораторий нефтеперерабатывающих производств до нескольких минут. Обобщенная схема прогноза ФХС представлена на Рисунке 11.

Установленные в ходе исследования закономерности могут быть практически применены в системе оптического контроля качества углеводородного сырья на НПЗ (Рисунок 12), которая может быть имплементирована в АСУ ТП (Рисунок 13).



Рисунок 11 – Схема прогноза ФХС углеводородного сырья по оптическим дескрипторам в условиях заводской лаборатории



Рисунок 12 – Использование закономерностей «спектр-свойства» в системе автоматического контроля качества сырья и нефтепродуктов на НПЗ

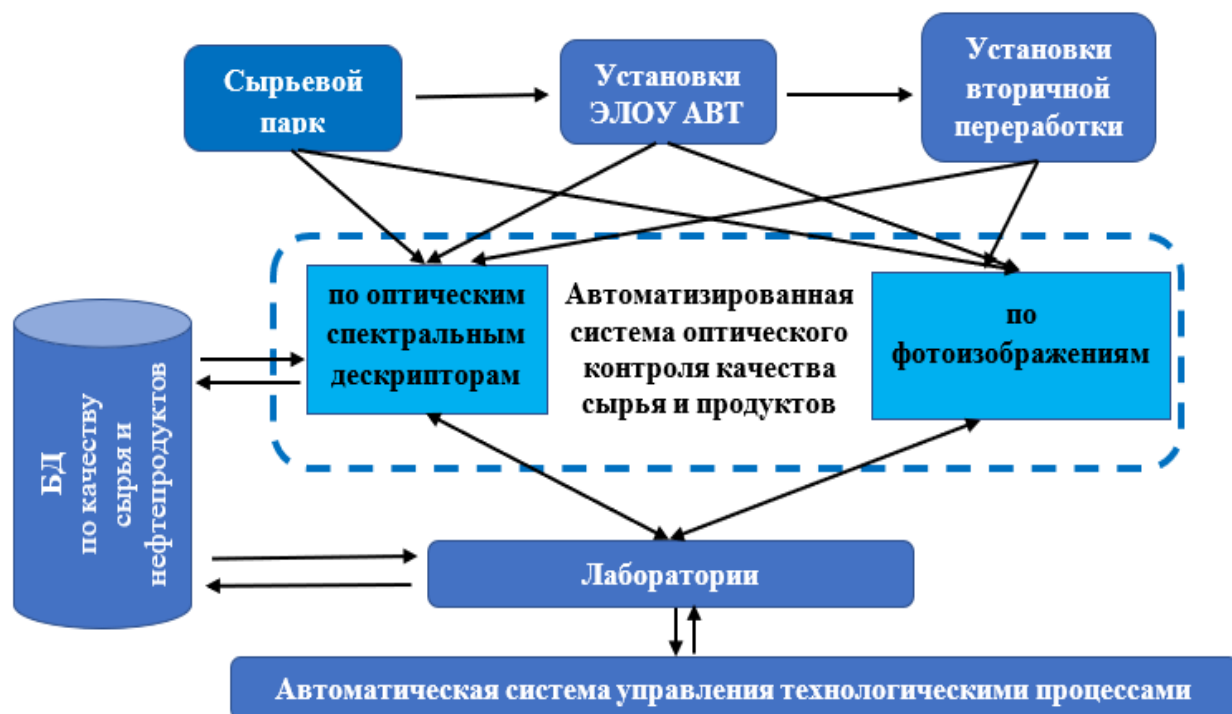


Рисунок 13 – Оптический контроль качества сырья и нефтепродуктов на НПЗ в АСУ ТП

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Впервые для прогноза ФХС углеводородного сырья совместно с рефрактометрией предложено использовать интегральные спектроскопические дескрипторы, определенные по широкому сигналу спектров оптического поглощения (интегральный автокорреляционный параметр-ИАКП, интегральный батохромный сдвиг).

2. Для дистиллятов Ашальчинской, Астраханской и Кубинской ВВН установлены закономерности взаимосвязи ФХС (молекулярной массы, температуры начала кипения) с рефрактометрическими и спектрометрическими дескрипторами. Адекватность зависимостей подтверждают соответствующие коэффициенты корреляции, находящиеся в диапазоне 0,97 – 0,99.

3. Для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской ВВН установлены зависимости количества ароматических, нафтеновых, парафиновых групповых углеводородных структур от спектроскопических дескрипторов. Валидность зависимостей обоснована коэффициентами корреляции  $R=0,96-0,98$  и средними абсолютными отклонениями 0,92-2,53% масс.

4. Для нефтяных остатков и асфальто-смолистых веществ обнаружена связь автокорреляционных спектроскопических дескрипторов с совокупностью ФХС. Так, для зависимости автокорреляционных спектроскопических дескрипторов от коксуемости по Конрадсону коэффициент корреляции ( $R$ ) равен 0,95, от средней молекулярной массы  $R=0,88-0,90$ , от энергии когезии  $R=0,93-0,97$ , от концентрации парамагнитных центров  $R=0,98-1,00$  и донорно-акцепторных свойств асфальто-смолистых веществ  $R=0,99$ . Установленные закономерности могут быть применены для оценок качества сырья в лабораторных и производственных условиях.

5. Для прогноза количества серы в дистиллятах высоковязких сернистых и малосернистых нефтей показана эффективность применения нелинейных двухфакторных дескрипторных моделей, включающих температуры начала кипения, а также оптические дескрипторы (коэффициенты преломления  $n_D^{20}$  и ИАКП). Адекватность прогноза по относительному отклонению находится в пределах от 0,04% до 6,88%.

6. Показана возможность прогноза выхода игольчатого кокса при коксовании на пилотной установке различных по природе малосернистых дистиллятных крекинг-остатков и их смесей по дескриптору ИАКП.

Достоверность прогноза подтверждается коэффициентом корреляции 0,93 и абсолютным отклонением, не превышающим 0,82 - 4,45% масс. Предложенные методики использованы для контроля качества сырья коксования при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 с ПАО «Газпром нефть» и АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium.

7. Предложена методика идентификации близких по природе нефтей по автокорреляционным характеристикам сигнала оптических спектров. Методика принята к внедрению в ООО «Уфимский научно-технический центр» для контроля разработки нефтяных месторождений.

8. Установленные в ходе исследования закономерности и соответствующая база данных рекомендованы для применения в системе оптического контроля качества углеводородного сырья на НПЗ, которая может быть имплементирована в АСУ ТП.

**Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:  
Индексируемых в Web of Science и Scopus:**

1. Шуткова, С.А. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / С.А. Шуткова, М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин, **М.М. Доломатова** и др. // Нефтехимия. - 2020. - Т.60. - №1. - С. 20-25.
2. Dolomatov, M.Yu. Relationship Between Integrated Autocorrelation Parameters of Optical Spectra and Color Characteristics of Multicomponent Hydrocarbon Media / M.Yu. Dolomatov, G.U. Yarmuhametova, **M.M. Dolomatova** // Journal of Applied Spectroscopy. - 2018. - V.85. - №3. - P. 452–456.
3. Shutkova, S.A. Structural and Chemical Characteristics of Model Molecular Fragments of Petroleum Resins / S.A. Shutkova, **M.M. Dolomatova**, A.M. Petrov and oth. // Journal of Structural Chemistry. - 2018. - №3. - V.59. - P.550-554.
4. Dolomatov, M.Yu. Asphaltenes as new objects for nanoelectronics / M.Yu. Dolomatov, A.M. Petrov, R.Z. Bakhtizin, I.R. Khairudinov, **M.M. Dolomatova**, S.A. Shutkova, E.A. Kovaleva, N.Kh. Paymuzina // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. - 195(2017)012005.
5. Dolomatov, M.Yu. Identification of Oil in Terms of The Parameters of Its Electron Absorbption Spectrum / M.Yu. Dolomatov, G.U. Yarmuhametova, **M.M. Dolomatova** // Journal of Applied Spectroscopy. - 2017. - V.84. - №1. - P.114-119.

**В журналах из перечня ВАК:**

6. **Доломатова, М.М.** Закономерности взаимосвязи физико-химических оптических свойств фракций высоковязких нефтей / М.М. Доломатова, И.Р. Хайрудинов, Р.З. Бахтизин и др. // Бутлеровские сообщения. - 2021. - Т. 65. -№2. - С. 58-62.
7. Доломатов, М.Ю. Исследование молекулярной и электронной структуры асфальтенов типа «архипелаг» / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, **М.М. Доломатова** // Бутлеровские сообщения. - 2021. - Т. 65.- №1. - С.41-47.

8. **Доломатова, М.М.** Особенности оптических спектров высокосернистых кубинских нефтей месторождения Варадеро / М.М. Доломатова, Д.Г. Кастанедо, Г.М. Сидоров и др. // Башкирский химический журнал. - 2020. - Т.27. - №2. - С.51-56.
9. **Доломатова, М.М.** Применение оптических дескрипторов для оценочного прогнозирования количества серы в высоковязких нефтяных фракциях Ашальчинского нефтяного месторождения / М.М. Доломатова, Р.И. Хайрудинов, И.Р. Хайрудинов, Э.А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. - 2020. – Т.64. - №11. - С. 96-101.
10. **Доломатова, М.М.** Применение оптических дескрипторов для прогнозирования количества серы в дистиллятах Астраханской высоковязкой нефти / М.М. Доломатова, Р.И. Хайрудинов, Э.А. Ковалева, И.Р. Хайрудинов // Башкирский химический журнал. - 2020. – Т. 27. – №4. – С. 31-36.
11. Доломатов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов, **М.М. Доломатова** и др. // Бутлеровские сообщения. - 2019. - Т.57. -№1. - С. 1-14.
12. **Доломатова, М.М.** О возможности прогнозирования фракционного состава высоковязких нефтей по интегральным характеристикам оптических спектров / М.М. Доломатова, Р.И. Хайрудинов, И.Р. Хайрудинов и др. // Бутлеровские сообщения. - 2019. - Т.60. - №12. - С.43-48.
13. Шуткова, С.А. Исследование молекулярной структуры нанокластеров нефтяных асфальтенов / С.А. Шуткова, Р.З. Бахтизин, И.Р. Хайрудинов, **М.М. Доломатова** и др. // Бутлеровские сообщения. - 2018.- Т. 53. - №2. - С. 38-45.
14. **Доломатова, М.М.** Взаимосвязь количества ароматических и нафтеновых углеводородов фракций высоковязких нефтей с интегральными характеристиками оптических спектров / М.М. Доломатова, Р.И. Хайрудинов, И.Р. Хайрудинов и др. // Бутлеровские сообщения. - 2018.- Т. 53.- №1. - С. 46-52

#### **В других журналах:**

15. **Доломатова, М.М.** Идентификация многокомпонентных углеводородных загрязнителей окружающей среды / М.М. Доломатова, Ф.М. Латыпова // Уральский экологический сборник. - 2014. - №2. - С.62-63.
16. **Доломатова, М.М.** Прогнозирование физико-химических свойств стохастических многокомпонентных молекулярных систем по спектроскопическим дескрипторам в УФ- и видимой области / М.М. Доломатова, Р.З. Бахтизин // Вестник Башкирского университета. - 2020. – Т. 25.- №4. - С. 802-807.
17. Шуляковская, Д.О. Исследование электропроводящих наноструктур асфальтенов Западно-сибирской нефти методом электронной феноменологической спектроскопии / Д.О. Шуляковская, **М.М. Доломатова**, С.А. Ерёмина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. - 2013. - Т. 9. - №1. -С. 112-115.

#### **Патенты РФ:**

18. Ярмухаметова, Г.У. Способ идентификации многокомпонентных углеводородных систем по статистическим параметрам сигнала электронного абсорбционного спектра / Патент РФ № 2639139 // Г.У. Ярмухаметова, М.Ю. Доломатов, **М.М. Доломатова**, Р.С. Манапов: заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» – Заявлено 21.10.2016, опуб.19.12.2017, бюл. № 35.
19. Доломатов, М.Ю. Способ определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем / Патент РФ № 2560709 // М.Ю.

Доломатов, Д.О. Шуляковская, **М.М. Доломатова**: заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» – Заявлено 15.11.2013, опуб. 22.07.2015 г., бюл. № 14.

20. Доломатов, М.Ю. Способ определения эффективного потенциала ионизации и эффективного сродства к электрону многокомпонентных ароматических конденсированных сред / Патент РФ № 2621481 // М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина, Д.О. Шуляковская, **М.М. Доломатова**: заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» – Заявлено 29.02.2016, опуб. 06.06.2017, бюл. № 16.

#### **Свидетельство о государственной регистрации базы данных**

21. Журавлева, Н.А. Базы данных видимых и ультрафиолетовых спектров для многокомпонентных систем с хаосом химического состава / Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620916. // Н.А. Журавлева, М.А. Казаков, **М.М. Доломатова** и др.: заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный университет экономики и сервиса» – Заявлено 20.06.2017, опуб. 15.08.2017.