

На правах рукописи



Паймурзина Наталья Халитовна

**ПРОГНОЗ ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПО МОДЕЛЯМ
«СТРУКТУРА – СВОЙСТВО» И «СПЕКТР-СВОЙСТВА»**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа-2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ).

Научный руководитель: **Доломатов Михаил Юрьевич**
доктор химических наук, профессор

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

Хайруллина Вероника Радиевна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», кафедра «Физической химия и химической экологии», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань

Защита состоится «21» февраля 2024 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (www.ipc.tsc.ru)

Автореферат разослан «_____» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Полициклические углеводороды, которые состоят из двух и более конденсированных бензольных колец (ПАУ), являются компонентами нефти, различных нефтяных дистиллятов, продуктов переработки каменноугольной смолы и конденсированными ядрами нефтяных смол и асфальтенов, а также продуктов горения моторных топлив. При этом высококипящие нефтяные фракции и нефтяные остатки, содержащие до 50-70 % ПАУ, являются их концентратами. Проблема прогнозирования физико-химических свойств (ФХС) ПАУ актуальна, так как эти соединения играют важную роль в процессах коксования и формирования углеродных и углеграфитовых материалов. Так, ПАУ являются источниками коксовых отложений на катализаторах крекинга, гидрокрекинга и риформинга и тем самым значительно снижают их каталитическую активность. Кроме того, многие ПАУ, благодаря повышенным электронодонорным и электроноакцепторным свойствам, являются перспективными объектами молекулярной электроники, а также обладают высокой склонностью к образованию молекулярных комплексов с переносом заряда.

Несмотря на большое число исследований, выполненных в последние годы, сведений о ФХС ПАУ недостаточно, что связано с их метастабильностью, сложностью синтеза и определения свойств.

В настоящее время для прогноза ФХС органических соединений широко применяются методы «структура-свойства».

В работах, выполненных М.Ю. Доломатовым, был установлен принцип «спектр-свойство» и «цвет-свойство», который констатирует связь между ФХС и так называемыми спектроскопическими дескрипторами для молекул и сложных молекулярных систем. В качестве дескрипторов используются интегральные характеристики широкополосных сигналов спектров поглощения и отражения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях. Изучены конкретные закономерности «спектр-свойства» для ароматических соединений ряда бензола, отдельных кислород- и азотсодержащих соединений, а также многокомпонентных углеводородных систем (нефтяных остатков, смол и асфальтенов). Однако исследован недостаточно широкий класс индивидуальных соединений и использован ограниченный вид спектроскопических дескрипторов.

Работы, сочетающие топологические и спектроскопические дескрипторы, для ПАУ не проводились.

Целью диссертационной работы является прогноз ФХС полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций на основе моделей «структура-свойство» и «спектр-свойство».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) исследовать применимость топологических и квантовых дескрипторов для прогноза физико-химических свойств алкилнафталинов;
- 2) разработать модели «структура-свойства» для прогноза ряда физико-химических свойств алкилнафталинов;
- 3) изучить спектры ПАУ с количеством бензольных колец более трех, рассчитать спектроскопические дескрипторы и построить комбинированные модели «спектр-свойства» и «структура-свойства» для прогноза их ФХС;
- 4) применять установленные закономерности для прогноза свойств нефтяных асфальтенов и продуктов сырья коксования - концентратов ПАУ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) разработка математических моделей QSPR на основе топологических и квантовых дескрипторов для прогноза термодинамических свойств алкилзамещенных нафталинов;
- 2) разработка математических моделей для прогноза ФХС ПАУ с количеством бензольных колец более трех;
- 3) практическое применение полученных результатов для исследования асфальтенов и углеводородных фракций, включающих ПАУ.

Научная новизна работы состоит в том, что **впервые**:

- обнаружены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с параметрами критического состояния в фазовых переходах «жидкость – пар» для алкилзамещенных нафталинов;
- разработаны двухфакторные математические модели для прогнозирования критических давлений, критических температур и критических объемов, которые могут быть применены в нефтехимии и нефтепереработке;
- для ПАУ с количеством бензольных колец более трех обнаружены многофакторные закономерности связи топологических, спектроскопических и квантовых дескрипторов с ФХС, а именно с температурами кипения, коэффициентами межфазного распределения в системе октанол-вода, эквивалентом токсичности. Разработаны двухфакторные регрессионные модели для прогноза указанных свойств;
- обнаружены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с такими ФХС ПАУ, как теплоемкость и теплота испарения, стандартная энергия

образования Гиббса, температура кипения, а также вязкость и теплопроводность паров. Разработаны двухфакторные регрессионные модели для прогноза указанных свойств;

- предложен спектроскопический дескриптор в виде отношения интегрального широкополосного сигнала в видимой и ультрафиолетовой области для оценки донорно-акцепторных свойств ПАУ.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в комбинированном дескрипторном подходе к оценке ФХС ПАУ, включающем расчетные топологические и экспериментально определяемые по УФ и видимым спектрам спектроскопические дескрипторы.

Практическая значимость заключается в следующем:

- 1) Разработаны многофакторные математические модели для прогноза ФХС ПАУ, которые могут быть использованы в расчетах и контроле технологических процессов.
- 2) Разработана методика определения донорно-акцепторных свойств ПАУ и нефтяных асфальтенов по спектроскопическим дескрипторам, которая может быть использована в лабораторной практике (Патенты РФ № 2621470, № 2658514, № 2621481).
- 3) Показана возможность прогнозирования потенциально пригодного сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ, для получения качественного игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам (Патенты РФ № 2794435, № 2798119).
- 4) Результаты работы используются для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов нефти в лаборатории «Углеродные материалы» кафедры «Технология нефти и газа» (ТНГ) Уфимского государственного нефтяного технического университета, а также при проведении лабораторных занятий на кафедре ТНГ.

Степень достоверности результатов. Достоверность подтверждается тестовой выборкой и основными статистическими характеристиками регрессионного анализа: коэффициентом детерминации, коэффициентом множественной корреляции и стандартной ошибкой, критерием Фишера. При построении моделей использованы отечественные и зарубежные базы данных по ФХС ПАУ. Приведенные в базах данные основаны на результатах измерений на оборудовании, прошедшем метрологическую аттестацию в сертифицированных лабораториях.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 12 международных и 6 всероссийских конференциях: International Meetings on Molecular Electronics (Grenoble, France, 2012, 2014); The 14th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2013) (Seville, Spain, 2013); ECME (Strasbourg, France, 2015); 14-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Samara 2015);

International Conference «Nanophotonics and micronanooptics» (Paris, France, 2016); «Нефтегазопереработка» (Уфа, 2013,2017); XII Международной конференции (Томск, 2022); Международная научно-практической конференции (Астрахань, 2022). «Современные вопросы науки XXI век» (Тамбов, 2011), «Актуальные проблемы науки» (Тамбов, 2011), «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, БашГУ, 2012, 2015, 2016, 2018); на семинарах кафедры физической электроники и нанофизики БашГУ. Результаты работы удостоены медали им. А.Н. Зефирова фонда имени Бутлерова (Казань 2018г.). Часть работы выполнено в рамках стратегии РФ «Приоритет – 2030» (Углерод-водородные технологии).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 59 научных трудах, из которых 4 в журналах, индексируемых Web Of Science и Scopus; 15 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Получено 6 патентов РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Личный вклад автора заключается в обобщении источников информации по теме диссертации за последние годы, проведении и обработке результатов эксперимента, разработке математических моделей «структура-свойство» и «спектр-свойство», обобщении данных и подготовке соответствующих публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 165 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и содержит 60 таблицы, 32 рисунка. Библиографический список включает 269 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассмотрены классификация и физико-химические свойства ПАУ, входящих в состав нефти, каменноугольных смол, углеводородных фракций, продуктов сгорания топлив и нефтяных асфальтенов. Приведены сведения по современным приложениям метода QSPR для прогноза ФХС органических соединений. Проанализированы известные данные по структуре и свойствам ПАУ. Изложены идеи феноменологической спектроскопии и метода «спектр-свойство».

Во второй главе рассмотрены объекты и методы исследования. Объектами исследования являются ПАУ, входящие в состав высококипящих нефтяных фракций и остатков: алкилнафталины (60 соединений) и ПАУ с числом бензольных колец больше двух (61 соединение), представленные катодными и переконденсированными молекулами рядов перилена, пирена, бисантена, антантрена и др.

Регистрация видимых и УФ спектров выполнена на спектрофотометре СФ-2000 с модифицированным интерфейсом и имплементированными базами данных УФ и видимых спектров сложных углеводородных систем. Спектры регистрировали в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см в диапазоне 280 до 780 нм с шагом 1 нм в оптически прозрачных растворителях марки ХЧ (эфир, этанол, бензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1-метил-нафталин, трихлор-бензол). Численное интегрирование широкополосного сигнала спектров проводили по всей области поглощения без учёта белого шума в хвостах спектра. Рабочие концентрации растворов составляют 10^{-4} - 10^{-2} г/л, т.к. более высокие концентрации приводят к нежелательной ассоциации молекул. Кроме того, в качестве источников данных по спектрам и ФХС ПАУ использованы отечественные и зарубежные базы данных: The Korean reference database of chemical substances, база данных ФХС органических соединений УГНТУ (Свид. о рег. базы данных RU № 2017620709), база Э. Клара и др.

Рассмотрены содержащие ПАУ газойли каталитического крекинга и нефтяные асфальтены. Асфальтены выделены из нефти и нефтяных остатков по методике SARA. Спектры асфальтенов регистрировали в растворе толуола в диапазоне 280-780 нм, при концентрации 0,01- 0,10 г/л.

В качестве основных топологических дескрипторов использованы:

1. Индекс Винера W , отображающий связанность углеродных атомов в молекулярной графе. Этот дескриптор определяется через матрицу расстояний по формуле вида:

$$W = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii}, \quad (1)$$

где $d_{ii} = 1 - 6/Z_i$; $d_{ij} = 1/b - 36/Z_i Z_j$;

Z_i и Z_j – заряды ядер (числа всех электронов) атомов i и j ;

b – кратность связи между атомами;

d_{ij} – элементы матрицы расстояний.

2. Индекс Цветковича L , который определяется по формуле вида:

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (2)$$

где λ_i – собственные значения молекулярного графа.

В качестве дескриптора, характеризующего суммарный вес вершин в молекулярном графе предложено использовать полное число электронов (Ne) в молекуле.

Для построения моделей «спектр-свойство» использованы, известные ранее, спектроскопические дескрипторы:

1. Интегральная сила осциллятора (ИСО), который определяли по следующей формуле:

$$\theta = \int_{\lambda} \lg(\varepsilon) d\lambda, \quad (3)$$

где θ – ИСО, нм; ε – молярный коэффициент поглощения, $\text{м}^2 \text{моль}^{-1}$; λ – длина волны, нм.

2. Относительный показатель поглощения $m_{\lg\varepsilon}$, который определен отношением логарифмических интегральных показателей поглощения, определенных в видимой ($\theta_{\lg\varepsilon, \text{вид}}$) и в ультрафиолетовой ($\theta_{\lg\varepsilon, \text{УФ}}$) области электромагнитного спектра:

$$m_{\lg\varepsilon} = \frac{\theta_{\lg\varepsilon, \text{вид}}}{\theta_{\lg\varepsilon, \text{УФ}}} = \frac{\int_{380}^{780} \lg\varepsilon(\lambda) d\lambda}{\int_{280}^{380} \lg\varepsilon(\lambda) d\lambda}. \quad (4)$$

В работе впервые предложен дескриптор - относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ , характеризующий отношение энергии спектра в УФ области к энергии всего электронного спектра:

$$\mu = \frac{\int_{\omega_0}^{\omega_1} \lg\varepsilon(\omega) \cdot \lg\varepsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega}{\int_{\omega_0}^{\omega_2} \lg\varepsilon(\omega) \cdot \lg\varepsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega}, \quad (5)$$

где числитель – интегральная автокорреляционная параметр (ИАКП) в УФ – области; знаменатель – ИАКП в УФ- и видимой областях спектра; $\omega_0, \omega_1, \omega_2$ – границы спектра, 10^{14} Гц; $\Delta\omega$ – приращение аргумента (шаг), $1,5 \cdot 10^{16}$ Гц; $\lg\varepsilon(\omega), \lg\varepsilon(\omega + \Delta\omega)$ – логарифмы молярных показателей поглощения.

Значения вертикальных ПИ и СЭ молекул определяли по теореме Купманса как энергию высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей, взятых с обратным знаком. Расчеты проводились методом гибридного функционала плотности (DFT) в пакете квантово-химических программ GAMESSv.6.4.

В третьей главе предложены модели QSPR для прогноза ФХС алкилнафталинов, которые имеют значение для нефтехимии и химмотологии.

Исследована взаимосвязь критических свойств алкилнафталинов в фазовых переходах «жидкость – пар» и топологических дескрипторов. Разработаны многомерные линейные QSPR-модели (M1-M5) для оценки критических свойств алкилнафталинов: критические давления ($P_{кр}$), критические объемы ($V_{кр}$), критические температуры ($T_{кр}$) (Таблица 1).

Таблица 1 – QSPR – модели для прогноза критических параметров алкилнафталинов

Объем обучающ. выборки	$\alpha_0, [Z]$	$\alpha_1, [Z]$	$\alpha_2, [Z]$	$\alpha_3, [Z]$	Коэффициент детерминации (R^2)	Критерий Фишера F	$F_{\text{табл}}$
$P_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 L + \alpha_2 W$ (M1)							
39	8,123	0,030	-0,212	-	0,984	1126,54	3,26
$V_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 L + \alpha_2 W$ (M2)							
16	-214,566	-0,010	28,362	-	0,999	179460,5	3,81
$T_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 W + \alpha_2 L + \alpha_3 N_e$ (M3)							
49	738,968	0,158	-2,822	0,921	0,762	46,96	2,81

Продолжение таблицы 1

Объем обучающ. выборки	α_0 , [Z]	α_1 , [Z/эВ]	α_2 , [Z]	α_3 , [Z]	Коэффициент детерминации (R^2)	Критерий Фишера (F)	$F_{\text{табл}}$
$P_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot IP + \alpha_2 \cdot N_e$ (M4)							
25	1,620	0,506	-0,035	-	0,945	190,11	3,44
$V_{кр} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot IP + \alpha_2 \cdot N_e$ (M5)							
25	-182,753	18,662	6,527	-	0,976	449,50	3,44

Согласно данным таблицы 1, все модели характеризуются высокими коэффициентами детерминации 0,762 – 0,984. Критерии Фишера для всех моделей больше табличного значения, что подтверждает приемлемую точность и адекватность построенных моделей. Проверка адекватности прогноза критических параметров по моделям M1 – M5 проведены на соединениях тестовой выборки, результаты которой приведены в Таблице 2. Таблица 2 – Статистические критерии оценки прогностической способности QSPR – моделей M1-M5 на соединениях тестовой выборки

Шифр модели	Объем тест. выборки N_T	Коэфф. детерминации и R_T^2	Станд. отклонение SD*	Средняя абс. погрешность*	Средняя относит. погрешность, %
M1	20	0,901	0,310	0,27	0,91
M2	44	0,980	0,298	0,18	0,11
M4	19	0,996	2,218	1,55	1,55
M5	19	0,815	3,102	5,63	0,46

*- в размерностях определяемых свойств

Согласно данным таблицы 2, средняя относительная погрешность прогноза критических свойств алкилнафталинов по тестовой выборке не более 1,55 %, значения средней абсолютной погрешности находятся в допустимом интервале 0,27-5,63, коэффициенты детерминации имеют значения от 0,815 до 0,996 и стандартное отклонение 0,298 – 2,218. Следовательно, модели M1 – M5 возможно применять для прогноза критических свойств алкилнафталинов, которые могут быть использованы для прогнозирования процессов технологических процессов с участием алкилнафталинов.

Для прогноза ФХС алкилнафталинов: температуры кипения ($T_{\text{кип}}$), стандартной энергии Гиббса ($E_{\text{гиб}}$), теплопроводность газа (λ), вязкость газа (η), теплоемкость жидкости (C) и стандартная теплота образования (ΔH) предложены двухпараметрические регрессионные модели QSPR с использованием топологических и квантовых дескрипторов (Таблица 3).

Таблица 3 – QSPR-модели для прогноза физических свойств алкилнафталинов

ФХС	Объем обуч. выборки	χ_0 , [Z]	χ_1 , [Z]	χ_2 , [Z]	Коэфф. детерминации, R^2	Крит. Фишера	$F_{\text{табл}}$
$T_{\text{кип}} = \chi_0 + \chi_1 L^3 + \chi_2 W^3$ (M6)							
$T_{\text{кип}}$, К	30	10,90	$6,61 \cdot 10^{-7}$	0,00068	0,843	45,69	3,59
$E_{\text{Гиб}} = \chi_0 + \chi_1 L + \chi_2 W$ (M7)							
$E_{\text{Гиб}}$, кДж/моль	34	182,27	0,21624	0,04189	0,927	196,56	3,30
ФХС	Объем обуч. выборки	χ_0 , [Z]	χ_1 , [Z/эВ]	χ_2 , [Z]	Коэфф. детерминации, R^2	Крит. Фишера	$F_{\text{табл}}$
$Z = \chi_0 + \chi_1 IP + \chi_2 N_e$ (M8)							
λ , мВт/м·К	42	0,01	0,0002	$-5,8 \cdot 10^{-5}$	0,900	172,1	3,52
$\eta_{\text{газа}}$, мПа·с	42	71,12	0,7860	-0,32081	0,890	154,2	3,24
$T_{\text{кип}}$, К	25	679,30	-43.9036	2,77111	0,880	78,9	3,44
C , Дж/К	42	-67,98	-7,3948	4,89268	0,930	260,3	3,24
ΔH , кДж/моль	25	51,27	26,4143	-2,29159	0,940	188,4	3,44

*Z- перечисленные в таблице свойства

Из таблицы 3 видно, что модели М6-М8 имеют коэффициенты детерминации 0,843 – 0,940, значения критерия Фишера для всех моделей больше табличного значения $F_{\text{табл}}$. Проверка адекватности прогноза ФХС алкилнафталинов по моделям М6 – М8 проведена на соединениях тестовой выборки. Значения статистических критериев прогностической способности моделей М6 – М8 приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Статистические критерии оценки прогностической способности QSPR – моделей М6 – М8 по тестовой выборке

Шифр модели	Объем тестовой выборки N_T	Коэффициент детерминации R_T^2	Станд. отклонение SD^*	Средняя абс. погрешность*	Средняя относительная погрешность
М6	20	0,901	5,7990	7,04	1,26
М7	20	0,930	1,663	1,12	0,49
М8 (λ)	15	0,950	0,0001	0,0001	1,79
М8 (η)	15	0,992	0,2201	1,0200	2,19
М8 (С)	15	0,967	3,4203	4,1814	1,41

*- в размерностях определяемых свойств

По данным таблицы 4, средняя относительная погрешность не превышает 2,19 %. Таким образом, предложенные модели адекватны и могут быть использованы в инженерной практике и проектных расчетах. Модели М6 и М7 могут быть практически использованы для расчета процессов ректификации в колонах тарелочного и насадочного типа. Модели для прогноза стандартной энергии Гиббса, стандартной теплоты образования и теплоемкости можно использовать для оценки направления и глубины химических превращений алкилнафталинов в нефтехимии и в органическом синтезе.

Модели М8 для теплопроводности и вязкости газа могут быть использованы для расчетов теплообменников.

В **четвёртой главе** предложены модели для прогноза ФХС ПАУ методами «структура-свойство» и «спектр-свойство». Известно, что ПАУ присутствуют в технологических потоках сырья и продуктах на установках нефтехимии и нефтепереработки: тяжелых газойлях и остатках АВТ, газойлях каталитического крекинга, замедленного коксования. Поэтому информация о ФХС ПАУ и их количествах необходима для оперативного регулирования режимных параметров этих установок и получения качественных продуктов. Решение этой задачи невозможно без математических моделей «структура-свойство» и «спектр-свойство». Для прогнозирования температуры кипения ПАУ предложена линейная регрессионная полуэмпирическая модель типа «структура-свойство», в которой в качестве дескрипторов использованы ПИ (IP) и число электронов в молекулах (N_e).

$$T_{\text{кип}} = \alpha_0 + \alpha_1 IP + \alpha_2 N_e \quad (\text{M9a})$$

В таблице 6 приведены коэффициенты и статистические параметры, характеризующие качество модели М9а прогноза ФХС для исследуемых соединений ПАУ.

Таблица 5 – Коэффициенты QSPR – модели М9а для ФХС ПАУ

Свойства ПАУ	Коэффициенты модели (М9а)			R^2	Сред. относ. погреш	F - критерий	Fтабл
	$\alpha_0, [K]$	$\alpha_1, [K]/\Delta B$	$\alpha_2, [K]$				
Температура кипения $T_{\text{кип}}, K$	236,0529	-4,94964	4,408422	0,98	3,09	209,8	4,46

Статистическая обработка данных, представленная в таблице 5, свидетельствует об адекватности модели М9а, что подтверждают высоким коэффициентом корреляции 0,98 и критерием Фишера. Модель М9а исследована на адекватность прогноза температур кипения ПАУ на соединениях тестовой выборки. Результаты проверки приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Проверка адекватности прогноза значений температуры кипения модели М9а на соединениях тестовой выборки

№	ПАУ	T (спр), K	T, K (M9)	$\Delta T, K$	$\delta, \%$
1	нафталин(C10H8)	491	492	1	0,2
2	аценафтилен(C12H8)	553	544	9	1,6
3	аценафтен(C14H8),	552	555	3	0,5
4	флуорен(C13H8)	568	580	12	2,2
5	фенантрен(C14H8)	613	598	15	2,4
6	антрацен(C14H10),	613	610	3	0,6

Продолжение таблицы 6

7	флуорантен(C16H10)	666	660	6	0,9
8	пирен(C16H10)	677	663	14	2,1
9	хризен(C18H12)	721	723	2	0,3
10	бенз(а)антрацен(C18H12)	708	724	16	2,2
11	2-метилнафталин (C11H10)	515	528	13	2,6
Средняя погрешность				9	1,4

По данным таблицы 6 средняя относительная погрешность прогноза температуры кипения ПАУ – 1,4 %, а абсолютная не выше 16 К. Таким образом, возможен прогноз температуры кипения ПАУ по ПИ и числу электронов. Оценки температуры кипения по коэффициентам модели М9а имеют значения для исследования доли испарения углеводородов, входящих в высококипящие фракции газойлей сырья коксования.

Кроме того, предложена математическая модель оценки коэффициента распределения октанол-вода для ПАУ, которые имеют значения для экологических проблем.

$$\text{Log } K_{ow} = \alpha_0 + \alpha_1 IP + \alpha_2 N_e \quad (\text{M96})$$

Таблица 7 - Проверка адекватности М9б прогноза коэффициентов распределения октанол-вода на тестовой выборке

№	ПАУ	Структ. формула	Log K _{ow} (спр.)	Log K _{ow} (M9б)	Δ Log K _{ow}	δ, %
1	нафталин	C ₁₀ H ₈	3,3	3,28	0,02	0,48
2	аценафтилен	C ₁₂ H ₈	3,94	3,95	0,01	0,13
3	аценафтен	C ₁₄ H ₈	3,92	3,90	0,02	0,57
4	флуорен	C ₁₃ H ₈	4,18	4,27	0,09	2,19
5	фенантрен	C ₁₄ H ₈	4,46	4,44	0,02	0,49
6	антрацен	C ₁₄ H ₁₀	4,45	4,38	0,07	1,47
7	флуорантен	C ₁₆ H ₁₀	5,16	5,12	0,04	0,72
8	пирен	C ₁₆ H ₁₀	4,88	4,98	0,10	1,98
9	хризен	C ₁₈ H ₁₂	5,81	5,75	0,06	1,11
10	бенз(а)антрацен	C ₁₈ H ₁₂	5,66	5,69	0,03	0,58

Из таблицы 7 следует, что абсолютная погрешность прогноза коэффициентов распределения октанол-вода ПАУ составляет 0,01-0,10, относительная – 0,13 – 2,19 %. Таким образом, модель М9б пригодна для прогноза ФХС ПАУ по потенциалу ионизации и числу электронов. Модель М9б для коэффициента распределения может быть использована для оценки токсичности ПАУ.

Известно, что ПАУ обладают канцерогенными, мутагенными, тератогенными свойствами, поэтому важно прогнозировать канцерогенность ПАУ, применяя дескрипторные модели. Установлена QSPR – модель М10 для приблизительной оценки токсичности ПАУ.

$$Y(\mu, W) = \lg(\Sigma T) = a_0 + a_1 \mu + a_2 W, \quad (\text{M10})$$

где $\lg(\text{ЭТ})$ – десятичный логарифм эквивалента токсичности; $a_0 = -0,879$, $a_1 = -2,030$, $a_3 = 0,003$ – коэффициенты модели; μ – относительный автокорреляционный параметр спектра поглощения; W – индекс Винера.

В модели использован относительный эквивалент токсичности ПАУ (таблица 8), согласно методике US EPA.

Для прогноза токсичности ПАУ предложена линейная регрессионная модель (M10), сочетающая принцип «структура-свойство» и «спектр-свойство», и использован линейный комбинированный дескриптор, включающий топологический индекс Винера и относительный автокорреляционный параметр спектра поглощения μ , определяемый экспериментально.

Таблица 8 – Характеристики канцерогенности и дескрипторов ПАУ

ПАУ	$Y_i = \lg(\text{ЭТ})$	μ - параметр	Индекс Винера, W	ЭТ	Классиф-ция канцероген- ности US EPA*
Бенз[a]пирен	0	0,71	524,0	1	B2
Бенз[b]флуорантен	-1	1,14	538,0	0,1	B2
Бенз[k]флуорантен	-1	0,96	550,0	0,1	B2
Индено[1,2,3-cd]пирен	-1	0,85	674,5	0,1	B2
Бенз[a]антрацен	-1	0,91	553,0	0,1	B2
Антрацен	-2	0,86	213,5	0,01	D
Хризен	-2	1,03	425,0	0,01	D
Бенз[g,h,i]перилен	-2	0,78	815,0	0,01	D
Аценафтилен	-3	1,41	129,0	0,001	D
Флуорен	-3	1,26	180,8	0,001	D
Фенантрен	-3	1,19	209,5	0,001	D
Флуорантен	-3	1,18	306,5	0,001	D
Пирен	-3	0,86	279,0	0,001	D

* B2 – возможно канцерогенный для человека, D – не классифицируется как канцероген для человека

Адекватность модели M10 подтверждается высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0,71$ и критерием Фишера. Таким образом, модель можно использовать для приближенной оценки токсичности ПАУ, содержащихся в атмосфере, жидкой среде и в почве, а также в продуктах сгорания моторных и котельных топлив.

Основными характеристиками донорно-акцепторных свойств ПАУ являются ПИ и СЭ, так как эти величины характеризуют энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали, соответственно.

Для построения модели прогноза донорно-акцепторных свойств ПАУ нами применены спектроскопические дескрипторы: ИСО, $m_{lg\epsilon}$ и μ (глава 2). Спектры отдельных ПАУ представлены на рисунке 1.

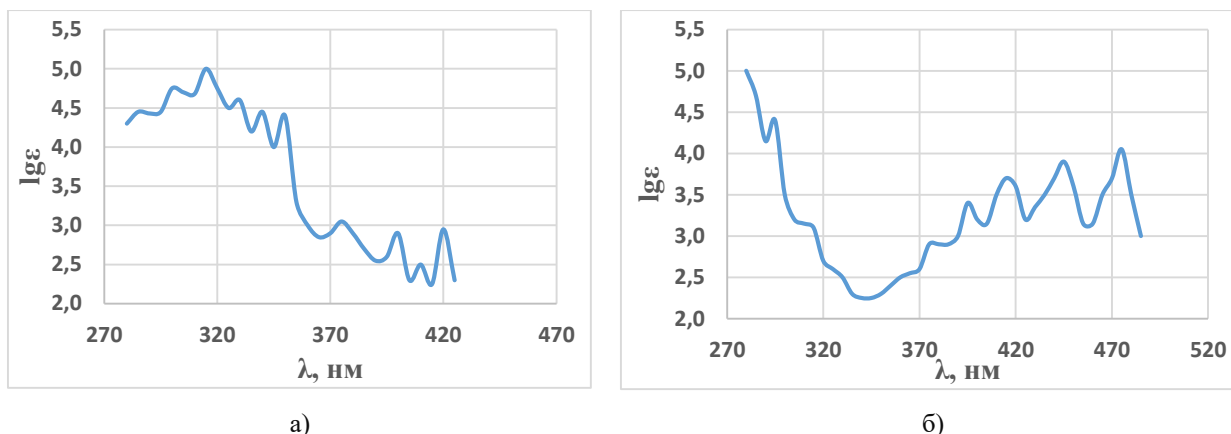


Рисунок 1. Типичные электронные спектры поглощения ПАУ: а) пентафена, б) тетрацена

Для достижения статистической достоверности и однородности результатов калибровка ПИ и СЭ проводилась по методам самосогласованного поля $6-31 G^{**}$ и DFT с обменным функционалом B3LYP с полной оптимизацией геометрии молекул. Для расчётов использовался пакет программ GAMESSv.6.4. Расчет ПИ и СЭ проведен с применением теоремы Купманса.

Предложена нелинейная многомерная модель, включающая спектроскопический (ИСО) и квантовый дескриптор – N_e :

$$IP = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \theta + \alpha_2 \cdot N_e + \alpha_3 \cdot \theta \cdot + \alpha_4 \cdot \theta^2 + \alpha_5 \cdot N_e^2 \quad (M11)$$

где IP – потенциал ионизации, эВ; θ – ИСО, нм; $\alpha_0, \dots, \alpha_5$ – эмпирические коэффициенты (Таблица 9).

Таблица 9 – Статистические характеристики для оценки потенциала ионизации

Коэффициенты модели M11							
$a_0, \text{эВ}$	$a_1, \text{эВ/нм}$	$a_2, \text{эВ}$	$a_3, \text{эВ/нм}$	$a_4, \text{эВ/нм}^2$	$a_5, \text{эВ}$	R	R ²
4,75	0,21	0,003	0,063	0,000	0,001	0,97	0,93

Из таблицы 9 видно, что достоверность модели M11 подтверждена высокими коэффициентами детерминации R² и корреляции R, а также квантовыми расчетами (таблице 10).

Таблица 10 -Сопоставление расчетных и экспериментальных ПИ для ПАУ

№	ПАУ	N_e	ИСО, θ , нм	ПИ, эВ (DFT)	ПИ, эВ (M11)
1.	перилен(C ₂₀ H ₁₂)	132	586,13	6,57	6,68
2.	1,2-бензперилен(C ₂₄ H ₁₄)	158	926,38	6,22	6,24
3.	2,3-бензперилен(C ₂₄ H ₁₄)	158	687,50	6,59	6,58
4.	1,2-7,8-дибензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	184	1093,03	6,02	6,05
5.	1,2-10,11-дибензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	184	998,53	6,23	6,16
6.	1,2-11,12-дибензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	184	1104,90	5,98	6,03
7.	2,3-8,9-дибензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	184	703,25	6,59	6,60
8.	2,3-10,11-дибензперилен(C ₂₈ H ₁₆)	184	723,73	6,60	6,57

Продолжение таблицы 10

9.	1,12-бензперилен(C ₂₂ H ₁₂)	144	515,25	6,77	6,83
10.	1,12-2,3-дибензперилен(C ₂₆ H ₁₆)	172	562,00	6,81	6,83
11.	1,12-2,3-8,9-трибензперилен(C ₃₀ H ₁₈)	198	632,78	6,68	6,75
12.	1,12-2,3-10,11-трибензперилен(C ₃₀ H ₁₈)	198	561,13	6,88	6,89
13.	1,12-0-фениленперилен(C ₂₆ H ₁₄)	170	629,13	6,57	6,70
14.	антрацено[1',4':1,12]перилен(C ₃₀ H ₁₆)	196	821,13	6,39	6,43
15.	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен(C ₃₆ H ₁₈)	234	632,75	6,86	6,82
16.	коронен(C ₂₄ H ₁₂)	156	526,98	6,97	6,85
17.	1,2-бензкоронен(C ₂₈ H ₁₄)	182	624,25	6,76	6,74
18.	1,2-3,4-5,6-трибензкоронен(C ₃₆ H ₂₀)	236	759,18	6,66	6,58
19.	нафт[2',3':1,2]коронен(C ₃₂ H ₁₆)	208	699,45	6,56	6,65
Средняя абсолютная (относительная) ошибка 0,06 эВ (0,84%)					

В таблице 10 видно, что для вычисленных по модели M11 значений ПИ абсолютная погрешность составляет 0,05-0,08 эВ, относительная – 0,73-1,30 %.

Установлена линейная зависимость ПИ от дескриптора μ вида:

$$IP = \xi_1 + \xi_2\mu, \quad (M12)$$

где ξ_1 и ξ_2 – эмпирические коэффициенты, эВ, постоянные для близких по природе молекул. В таблице 11 приведены данные, подтверждающие зависимость (M12) для молекул различных классов ПАУ.

Таблица 11 - Коэффициенты связи первого вертикального ПИ и μ - параметра, для полициклических ароматических соединений

№	ПАУ	$IP = \xi_1 + \xi_2\mu$		Коэфф. детерминации, R ²	Оценка погрешностей		
		ξ_1 , эВ	ξ_2 ·эВ		средняя относительная, %	сред. квадр. отклон, эВ	Коэффициент вариации
Потенциал ионизации, эВ							
1	Углеводороды, содержащие до 5 линейно-аннелированных бензольных кольца	5,41	1,73	0,85	1,34	0,33	3,83
2	Углеводороды ряда пирена	5,57	1,45	0,77	1,83	0,49	5,20
3	Углеводороды ряда перилена	5,42	1,67	0,89	1,48	0,57	6,04
4	Углеводороды ряда бесантена	5,19	2,16	0,98	2,44	0,57	6,17
5	Все ПАУ	5,43	1,68	0,93	0,07	0,08	1,11
Сродство к электрону, эВ							
6	Все ПАУ	1,88	-1,36	0,93	6,65	0,06	6,38

Из таблицы 11 видно, что коэффициент детерминации для рядов ПАУ составляет от 0,77 до 0,98, среднее квадратичное отклонение 0,33-0,57, коэффициент вариации от 3,83-6,17, что указывает на возможность практического применения модели.

Получена модель, связывающая фактор донорно-акцепторной способности со спектроскопическим дескриптором μ , с учетом групп симметрии молекул.

$$\chi = \alpha_0 + \alpha_1\mu, \quad (M13)$$

где χ - параметр донорно-акцепторной способности, равный полуразности ПИ и СЭ, [эВ]:

$$\chi = \frac{ПИ - СЭ}{2}, \quad (6)$$

α_0 , α_1 - эмпирические коэффициенты, эВ, приведенные в таблице 11.

Установлено, что значения этих коэффициентов зависят от групп симметрии ПАУ, по Шёнфлису.

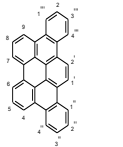
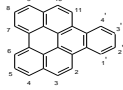
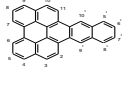
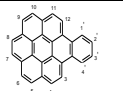
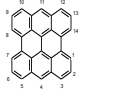
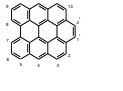
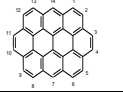
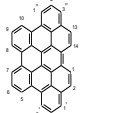
Таблица 12. Коэффициенты модели M13 с учетом групп симметрии ПАУ

Группа симметрии	α_0 , эВ	α_1 , эВ	R^2	R
C_{2h}	1,95	1,43	0,96	0,98
C_1	1,77	1,45	0,90	0,95
C_s	1,84	1,47	0,94	0,97

Данные таблицы 12 свидетельствуют об адекватности модели M13, что подтверждают высокие коэффициенты детерминации R^2 и корреляции R. Примеры прогноза параметра χ ПАУ приведены в таблице 13.

Таблица 13. Донорно-акцепторные характеристики ПАУ

№	ПАУ	Формула	μ	ПИ, эВ (DFT)	СЭ, эВ (DFT)	χ	χ по модел и M13	Абс. погр	Отн. погр
группа C_{1h}									
1.	Гексафен ($C_{26}H_{16}$)		0,745	6,60	0,88	2,86	2,94	0,08	2,71
2.	1,2-бензтетрацен ($C_{22}H_{14}$)		0,734	6,53	0,92	2,81	2,92	0,11	4,01
группа C_{2h}									
3.	3,4-бензпентафен ($C_{26}H_{16}$)		0,815	6,95	0,67	3,14	3,12	0,02	0,75
4.	1,2-7,8-дибензтетрацен ($C_{26}H_{16}$)		0,655	6,65	0,85	2,90	2,89	0,01	0,43
5.	2,3-8,9-дибензперилен ($C_{28}H_{16}$)		0,538	6,50	0,98	2,76	2,72	0,04	1,44
Группа C_1									
6.	1,2-бензперилен ($C_{24}H_{14}$)		0,485	6,22	1,20	2,51	2,55	0,04	1,73
7.	1,12-2,3-дибензперилен ($C_{26}H_{16}$)		0,807	6,81	0,76	3,03	3,03	0,00	0,09
8.	1,2-3,4-5,6-10,11-тетрабензантрацен ($C_{36}H_{18}$)		0,854	6,86	0,79	3,04	3,10	0,06	2,04

Группа Cs									
1.	1,12-2,3-10,11-трибензперилен (C ₃₀ H ₁₈)		0,903	6,88	0,73	3,08	3,05	0,03	0,94
2.	1,12-0-фениленперилен (C ₂₆ H ₁₆)		0,754	6,57	0,95	2,81	2,83	0,02	0,69
3.	антрацено[1',4':1,12]перилен (C ₃₀ H ₁₆)		0,530	6,39	1,10	2,65	2,50	0,14	5,35
4.	1,2-бензкоронен (C ₂₈ H ₁₄)		0,845	6,76	0,83	2,97	2,96	0,00	0,11
5.	Бисантен (C ₂₈ H ₁₄)		0,249	5,74	1,66	2,04	2,10	0,06	2,70
6.	1,14-бензбисантен (C ₃₀ H ₁₄)		0,388	6,01	1,45	2,28	2,30	0,02	0,75
7.	Овален (C ₃₂ H ₁₄)		0,499	6,22	1,31	2,46	2,46	0,00	0,14
8.	3,4-11,12-добензбисантен (C ₃₄ H ₁₆)		0,583	6,47	1,09	2,69	2,58	0,11	4,06

Средняя абсолютная ошибка ПИ – 0,09 эВ, относительная ошибка – 1,32%. Средняя абсолютная ошибка при расчете СЭ – 0,07эВ, относительная ошибка равна 7,44%, что свидетельствует о хорошем согласовании квантово-химических расчетов с соответствующими значениями, определенными по спектрам. Таким образом, возможна адекватная оценка ПИ и СЭ по спектроскопическим дескрипторам.

Преимущество предложенных моделей М11-М13 для практического применения, по сравнению с применяемыми ранее моделями, калиброванными по моноциклической ароматике, заключается в их калибровке по ПИ и СЭ ПАУ. Поэтому разработанные модели для оценки ПИ и СЭ ПАУ целесообразно применять для оценки средних ПИ и СЭ нефтяных асфальтенов.

В пятой главе рассмотрены приложения исследований для практического применения в нефтехимии.

В ранее проведенных работах установлено, что растворимость нефтяных асфальтенов, коксуемость и реологические свойства асфальтенов и концентратов ПАУ (нефтяных остатков) зависят от их усредненных по составу ПИ и СЭ. Проведено изучение усредненных по составу донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов. Поскольку асфальтены являются многокомпонентными системами с отсутствием исчерпывающей

информации об их структуре, то по их спектрам возможно определить только средние ПИ и СЭ. Спектры отдельных асфальтенов приведены на рисунке 2.

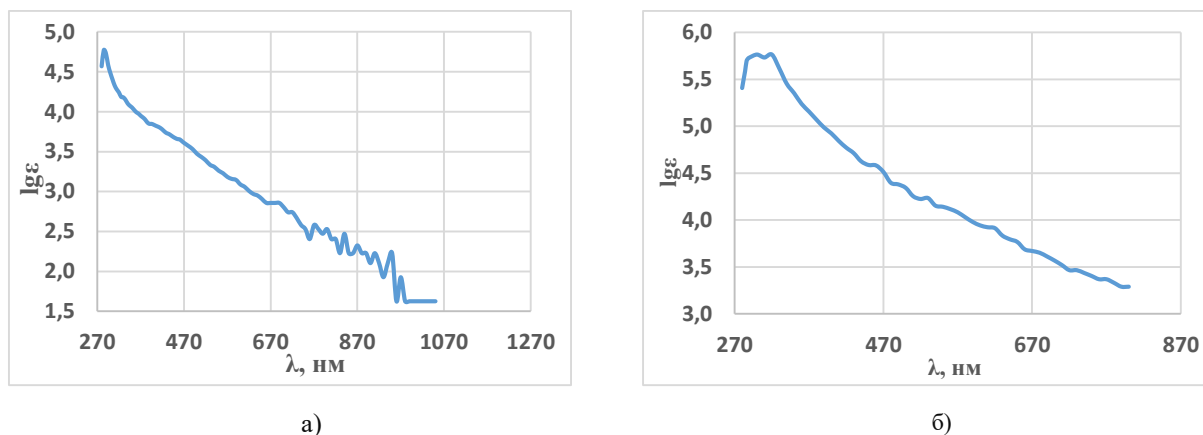


Рисунок 2. УФ и видимые спектры нефтяных асфальтенов а) месторождения Киенгоп б) Хосолтинского месторождения

Учитывая, что конденсированные ядра асфальтенов включают ПАУ с числом ароматических колец от 4 до 12 (B.Schuler и др.), для расчета их ПИ и СЭ используем модель M12. Результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Донорно-акцепторные свойства некоторых асфальтенов определенные по спектроскопическому дескриптору μ .

№	Асфальтены и смолы	μ	ПИ	СЭ
1	2	3	4	5
1.	Асфальтены нефти месторождения Киенгоп (Образец №1)	0,516	6,86	1,05
2.	Асфальтены термокрекинга ($T \geq 400$)	0,147	6,39	1,39
3.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 1)	0,165	6,41	1,38
4.	Асфальтены нефти месторождения Киенгоп (образец №3)	0,223	6,48	1,33
5.	Смолы нефти месторождения Киенгоп (образец №2)	0,315	6,60	1,24
6.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 3)	0,341	6,64	1,22
7.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 4)	0,387	6,70	1,17
8.	Асфальтены Западно-Сибирской нефти (образец 5)	0,400	6,71	1,16
9.	Асфальтены пентан ВБО (образец 1)	0,395	6,71	1,17
10.	Асфальтены гексан ВБО (образец 2)	0,390	6,71	1,17
11.	Асфальтены нефти Приобского месторождения	0,385	6,69	1,18
12.	Асфальтены нефти месторождения Северный Балык	0,424	6,74	1,14
13.	Асфальтены нефти месторождения Малый Балык	0,475	6,81	1,09
14.	Асфальтены нефти месторождения Даниловское	0,451	6,78	1,11
15.	Асфальтены нефти месторождения Хосолтинское	0,455	6,78	1,11

Согласно данным таблицы 14, ПИ и СЭ находятся в диапазоне 5,43-6,30 эВ и 1,88-2,58 эВ, соответственно. Экспериментальные результаты в целом подтверждены квантово-химическими расчётами и экспериментами, выполненными ранее, свидетельствующими о низких ПИ и высоких СЭ асфальтенов, означающую их повышенную донорно-акцепторную активность. Результаты исследования могут быть применены для получения

уточненных изотерм растворимости асфальтенов, которые используют в нефтяной промышленности при подборе растворителей асфальтосмолистых отложений в призабойной зоне пласта, а также для оценки выхода кокса при термоллизе нефтяных фракций.

Известно, что химические превращения ПАУ ароматического сырья в процессе карбонизации при температуре 470–520⁰С приводят к формированию жидкокристаллической мезофазы, которая определяет структуру игольчатого кокса. В настоящее время отсутствуют эффективные методы оценки пригодности сырья для производства игольчатого кокса. Показана возможность прогнозирования качества сырья потенциально пригодного для получения игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам. В качестве сырья коксования использовались фракции газойля каталитического крекинга, состоящего из смесей ПАУ, групповой состав, которого по данным элюентной хроматографии приведен в таблице 15.

Таблица 15- Средний групповой состав образцов газойлей каталитического крекинга

№	Углеводороды	Состав, % масс
1.	Парафинонафтеновые	10,0
2.	Моноциклические	3,1
3.	Бициклические	11,7
4.	Полициклические 3-4-конденсированных кольца	60,1
5.	ПАУ более 4-х конденсированных колец	11,1
6.	Асфальто-смолистые вещества	4,0

Таким образом, исследовали смеси, содержащие до 83 % ПАУ. Образцы сырья коксовали на кубовой лабораторной установке в течение 4 часов при температуре 470-500⁰С. Полученные образцы кокса исследовали на кафедре ТНГ УГНТУ в лаборатории «Углеродных материалов». По результатам исследования установлена линейная зависимость между качественными морфологическими характеристиками игольчатого кокса и спектроскопическими дескрипторами (Рисунок 3).

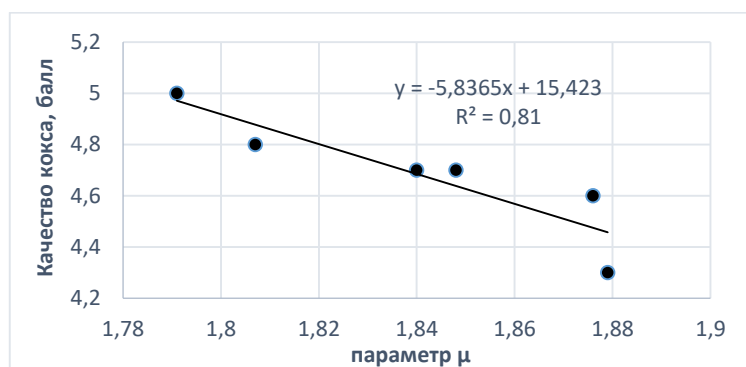


Рисунок 3. Зависимость качественных характеристик морфологии кокса от спектроскопического дескриптора μ сырья коксования

Из приведенного графика видно, что существует четкая корреляционная связь между спектроскопическим дескриптором газойля, определенным по УФ и видимым спектрам и качеством игольчатого кокса. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,81$. Показано, что полученная зависимость может быть использована для ориентировочной оценки качества сырья пригодного для производства игольчатого кокса по спектроскопическому дескриптору μ .

Отметим, что разработанные, в представленной работе модели можно применять в первом приближении для оценки ФХС смесей ПАУ, используя правило аддитивности:

$$Z = \sum Z_i \gamma_i, \quad (7)$$

где Z_i - свойства индивидуальных компонентов, рассчитанным по моделям M1-M13;

γ_i – массовая доля компонентов ПАУ смеси, которая может быть определена методом хроматографии или хромато -масс - спектрометрии.

Предложенные модели можно имплементировать в систему автоматического управления технологическим процессом АСУ ТП и тем самым осуществлять регулирование режимов технологических установок.

Основные выводы:

1. Для алкилнафталинов впервые обнаружены закономерности, связывающие топологические (индексы Винера и Цветковича) и квантовые (потенциалы ионизации, число электронов) дескрипторы с параметрами критического состояния в фазовых переходах жидкость - пар: критические объемы, температуры и давления. Разработаны адекватные многомерные модели для прогнозирования этих параметров, которые подтверждаются высокими коэффициентами корреляции 0,934-0,992 и погрешностью 0,35-4,16%. Многомерные модели для прогноза критических свойств алкилнафталинов могут быть использованы в расчете технологических процессов с участием сверхкритических флюидов.
2. Разработаны двухфакторные регрессионные QSPR-модели для прогноза физико-химических свойств алкилнафталинов: теплопроводности, теплоемкости жидкости, стандартные энергии Гиббса, температуры кипения, стандартная температура образования и вязкость газа по квантовым и топологическим дескрипторам. Адекватность моделей подтверждаются коэффициентами корреляции R, равные 0,89-0,93, и критериями Фишера. Средняя относительная погрешность по прогнозу физико-химических свойств не превышает 1,77-2,83%.
3. Для ПАУ с числом бензольных колец от 3 до 10 обнаружены закономерности связи квантовых дескрипторов (ПИ) с температурами кипения, коэффициентами межфазного распределения в системе октанол-вода, фактором канцерогенности. Разработаны

соответствующие двухфакторные регрессионные QSPR-модели для прогноза указанных свойств. Модели характеризуются коэффициентами корреляции 0,84-0,99. Относительная погрешность при оценке указанных свойств оставляет 0,51- 3,09%

4. Впервые для оценки донорно-акцепторных свойств ПАУ (ПИ и СЭ) предложен спектроскопический дескриптор в виде отношения интегрального широкополосного сигнала в видимой и ультрафиолетовой области. На этой основе установлена взаимосвязь ПИ и СЭ ката- и периконденсированных углеводородов групп симметрии C_{1h} , C_{2h} , C_1 , C_s с относительным спектроскопическим дескриптором. Зависимости подтверждаются высокими коэффициентами корреляции 0,95-0,98 и низкими относительными ошибками 0,99-2,93%. (патенты РФ №2621470, №2658514)

5. На основе моделей, разработанных для ПАУ с числом бензольных колец от 3 до 10, проведена приближенная оценка средних ПИ и СЭ соединений нефтяных асфальтенов месторождений Киенгоп, Даниловское, Приобское, Северный и Малый Балык, а также асфальтенов крекинг-остатка гудрона, которые составляют приблизительно 6,39...7,81 эВ и 1,05...1,39 эВ. Полученные экспериментальные результаты совпадают с квантово-химическими расчётами и экспериментами, выполненными ранее, свидетельствующими о низких ПИ и высоких СЭ асфальтенов (патент РФ №2621481).

6. Показана возможность прогнозирования качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по широкополосным относительным автокорреляционным спектроскопическим дескрипторам, определенным для сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ. Зависимость обоснована исследованием морфологии игольчатого кокса. (патенты РФ № 2794435, № 2798119).

Публикации автора по теме диссертации, входящие в базу SCOPUS:

1. Долوماتов, М.Ю. Многомерная модель для расчета критического давления нормальных и замещенных нафталинов фазового перехода первого рода / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева, **Н.Х. Паймурзина** // Журнал физическая химия. – 2020. – Т. 94. – №11. – С. 1589-1594.

2. Dolomatov, M.Yu. Asphaltenes as new objects for nanoelectronics / M.Yu. Dolomatov, A.M. Petrov, R.Z. Bakhtizin, M.M. Dolomatova, I.R. Khairudinov, S.A. Shutkova, E.A. Kovaleva, **N.Kh. Paymurzina** // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V.195. – P. 012005.

3. Dolomatov, M.Yu. Structure and electrophysical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes / M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin, S.A. Shutkova, K.F.

Latyipov, Z.Z. Ishniyazov, **N.Kh. Paymurzina**, A.M. Petrov // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2017. – V. 1. – № 2. – P. 74-80.

4. Долوماتов, М. Ю. Оценочный прогноз критических объемов алкилзамещенных нафталинов в фазовых переходах жидкость - пар / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева, **Н.Х. Паймурзина** // Известия ВУЗов серия «Химия и химическая технология». – 2021. – Т. 64. – № 11. – С.57-64.

Статьи в журналах из списка ВАК РФ:

5. Долوماتов, М.Ю. Определение первых вертикальных потенциалов ионизации молекул полициклических ароматических углеводородов по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М.Ю. Долوماتов, **Н.Х. Паймурзина**// Башкирский химический журнал. – 2013. – №1. – С. 61-68.

6. Долوماتов, М.Ю. Оценка электронодонорных свойств по автокорреляционным характеристикам функции распределения спектральной плотности электронных спектров поглощения/ М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, **Н.Х. Паймурзина**, А.Р. Валиуллин // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 3. – С. 35-40.

7. Долوماتов, М.Ю. Полуэмпирическая модель для оценки потенциалов ионизации в рядах полициклических ароматических углеводородов по интегральным коэффициентам поглощения в УФ - и видимой областях / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, **Н.Х. Паймурзина** // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 2. – С. 82-87.

8. Долوماتов, М.Ю. Феноменологический подход к математическому анализу электронных спектров органических полупроводников / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, **Н.Х. Паймурзина** // Нанотехнологии: разработка и применение – XXI века. – 2016. – № 4. – Т.8. – С. 43-48.

9. Долوماتов, М.Ю. Оценка потенциалов ионизации органических полупроводников по интегральным характеристикам функции распределения спектральной плотности / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, **Н.Х. Паймурзина** // Инженерная физика. – 2017. – № 3. – С. 53-57.

10. Долوماتов, М.Ю. Оценка донорно-акцепторных свойств молекул полициклических углеводородов по интегральным автокорреляционным характеристикам оптических спектров / Долوماتов М.Ю., **Паймурзина Н.Х.**, Ковалева Э.А. // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53. – №2. – С.28-37.

11. Долوماتов, М.Ю. Прогноз физико химических свойств полициклических углеводородов по электронным характеристикам молекул / М.Ю. Долوماتов, **Н.Х. Паймурзина**, Э.А. Ковалева //Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 59. – № 7. – С. 116-121.

12. Долوماتов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов, М.М. Долوماتова, Г.У. Ярмухаметова, **Н.Х. Паймурзина** // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 57. – № 1. – С. 1-14.
13. Долوماتов, М.Ю. Определение электронодонорных свойств полициклических ароматических углеводородов по интегральным спектроскопическим и структурным дескрипторам / М.Ю. Долوماتов, **Н.Х. Паймурзина**, Э.А. Ковалева, Т.Д. Хлебникова // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – № 3. – С. 38-47.
14. **Паймурзина, Н.Х.** Закономерности структура-свойство для оценки молярной массы, температуры кипения и коэффициента распределения полициклических ароматических углеводородов / **Н.Х. Паймурзина**, М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, // Башкирский химический журнал. – 2020. Т. 27. – № 3. – С. 14-18.
15. **Паймурзина, Н.Х.** Прогнозирование физико-химических свойств алкилнафталинов с применением квантовых дескрипторов / **Н.Х. Паймурзина**, М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, Н.С. Валеева // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 65. – № 1. – С. 48-52.

Патенты:

16. Долوماتов, М.Ю. Способ определения эффективного потенциала ионизации и эффективного сродства к электрону многокомпонентных ароматических конденсированных сред/ М.Ю. Долوماتов, **Н.Х. Паймурзина**, Д.О. Шуляковская, М.М. Долوماتова. – Патент РФ № 2621481, Дата регистрации 29.02.2016. – Бюл.16.
17. Долوماتов, М.Ю. Способ определение потенциала ионизации молекул полициклических ароматических углеводородов/ М.Ю. Долوماتов, **Н.Х. Паймурзина**, Э.А. Ковалева – Патент РФ №2621470. – Дата регистрации 06.06.2017 – Бюл. №16.
18. Долوماتов, М.Ю. Способ определения сродства к электрону молекул полициклических ароматических углеводородов/ М.Ю. Долوماتов, **Н.Х. Паймурзина**, Э.А. Ковалева. – Патент РФ № 2658514. – Дата регистрации 21.06.2018. – Бюл. №18.
19. Долوماتов, М.Ю. Устройство для определения физико-химических свойств жидких и твердых углеводородных систем / М.Ю. Долوماتов, Д.О. Шуляковская, Р.С. Манатов, Р.М. Зарипов, **Н.Х. Паймурзина**. – Патент на полезную модель № 162963 Дата регистрации 29.12.2015.
20. Долوماتов, М.Ю. Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по интегральным параметрам оптических спектров поглощения / М.Ю. Долوماتов, В.П. Запорин, **Н.Х. Паймурзина**, М.М. Долوماتова. – Патент РФ №2794435. – Дата регистрации 18.04.2023 – Бюл. № 11.

21. **Паймурзина, Н.Х.** Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса/ **Н.Х. Паймурзина**, М.М. Доломатова, Э.А. Ковалева, Д.З. Бурангулов, Д.Ф. Осипенко. – Патент РФ №2798119. – Дата регистрации 15.06.2023. – Бюл. № 17

22. Доломатов, М.Ю. База данных видимых и ультрафиолетовых спектров для многокомпонентных систем с хаосом химического состава. / М.Ю. Доломатов, М.А. Казаков, Н.А. Журавлева, **Н.Х. Паймурзина** и др. Свидетельство о регистрации базы данных RU 2017620916, 15.08.2017. Заявка № 2017620605 от 20.06.2017.

Конференции:

23. Доломатов, М.Ю. Возможность идентификации и определения реакционной способности углеводородов нефти и каменноугольных смол по фактору относительного квантового масштаба / М.Ю. Доломатов, Д.О. Шуляковская, С.А. Шуткова, **Н.Х. Паймурзина**// Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013», Уфа, 22 мая 2013 г. – Уфа. Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2013. – С. 175-176.

24. Dolomatov, M.Yu. Specific quantum effects in molecules of organic polycyclic semiconductors and heterogeneous compounds / M.Yu. Dolomatov, **N. Kh. Paymurzina**, E.A. Kovaleva, K.F. Latypov // Conference materials «14-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry», Самара, 18-22 августа 2014 г. – Самара. Самарский госуд. университет, 2014. – С.25.

25. Dolomatov, M. Yu. New methods of defining molecular electronic states in nanophotonics and optoelectronics / M. Yu. Dolomatov, K.F. Latypov, **N.Kh. Paymurzina**, et al.// International Conference «Nanophotonics and micro/nan optics», Paris, France, 07-09 декабря 2016 г.

26. Dolomatov, M.Yu. New definition methods of electron structure for complex matter and nanomaterials / M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin, **N.Kh. Paymurzina**, et al.// Abstracts of the 8th Annual World Congress of Nano Science &Technology (Nano S&T-2018), Potsdam, Germany, 24-26 October, 2018. – P. 1534-1539.

27. Доломатова, М.М. Новые оптические методы исследования структуры и свойств углеводородных систем / М.М. Доломатова, **Н.Х. Паймурзина**, К.Ф. Латыпов, Р.С. Мананов, Д.Ю. Ермаков // Материалы XII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 26–30 сентября 2022 г. – Томск, Изд. ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 2022. – С. 341-342.