



Создание экспресс-методов анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимии на основе колебательной спектроскопии

Roman M Balabin

► To cite this version:

Roman M Balabin. Создание экспресс-методов анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимии на основе колебательной спектроскопии. Analytical chemistry. Gubkin Russian State Oil and Gas University (Moscow), 2013. Russian. <NNT : >. <tel-04762715>

HAL Id: tel-04762715

<https://hal.science/tel-04762715v1>

Submitted on 31 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

БАЛАБИН РОМАН МИХАЙЛОВИЧ

**СОЗДАНИЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ НА ОСНОВЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.13

– «Нефтехимия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Российском Государственном университете нефти и газа имени
И.М. Губкина на кафедре органической химии и химии нефти

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор
кафедры органической химии и химии
нефти РГУ нефти и газа имени
И.М.Губкина
Сафиева Равиля Загидулловна

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор.
Главный научный сотрудник Института
нефтехимического синтеза РАН имени
А.В.Топчиева
Гюльмалиев Агаджан Мирза оглы

2. Доктор химических наук, профессор
кафедры общей и неорганической химии
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
Локтев Алексей Сергеевич

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Московский
государственный университет тонких
химических технологий имени М.В.
Ломоносова» (МИТХТ)

Защита диссертации состоится «19» декабря 2013 года в 12-00 в аудитории 541 на заседании диссертационного совета Д212.200.04 при Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Российского Государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина

Автореферат разослан «18» ноября 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук

Л.Ф. Давлетшина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Интенсивное воздействие человека на окружающую среду приводит на сегодняшний день к повсеместному ужесточению экологических норм и правил. Нефть и газ – основные источники энергии человечества сегодня – являются в тоже самое время, к сожалению, и одними из основных источников загрязнения атмосферы, почвы и воды. Очевидно, что ужесточение норм и стандартов в нефтяной и газовой промышленности невозможно без более тщательного и всестороннего контроля как самих производственных процессов, так и выпускаемой ими продукции. В связи с этим становятся актуальными быстрые, точные, надежные, информативные и недорогие методы анализа состава и качества нефтяных систем.

Внедрение высокоскоростных экспресс-методов анализа состава и качества продуктов нефтепереработки и нефтехимии способно повысить эффективность использования сырья и энергоресурсов (например, за счет снижения доли отходов производства), уменьшить долю бракованной и низкокачественной продукции, оптимизировать качество готовой продукции (к примеру, повысить октановое число товарного бензина при мониторинге процесса компаундирования в режиме реального времени) и тем самым минимизировать воздействие на окружающую среду при производстве необходимой человечеству продукции. При этом именно спектроскопические методы являются наиболее перспективными, поскольку позволяют получить полную информацию о химическом составе и дисперсном состоянии нефтяных систем. В связи с этим актуальной задачей является создание методов экспресс-анализа нефтяных систем на основе колебательной спектроскопии, позволяющих перейти к непрерывному (поточному) контролю качества продукции.

Цель работы: разработка высокоточных экспресс-методов анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимии (товарного бензина и его фракций, дизельного топлива), а также биотоплив (спирто-бензиновых композиций,

биодизельного топлива) на основе колебательной спектроскопии в ближней инфракрасной (БИК) области с использованием современных методов машинного обучения, включающих в себя нейронные сети, машины опорных векторов, генетические алгоритмы и т.д.

Основные задачи исследований:

- анализ существующих экспресс-методов контроля качества сырья и продукции нефтяного происхождения, выявление их основных преимуществ и недостатков;

- сравнение различных хемометрических методов анализа спектральных данных в ближней ИК области и обоснование выбора оптимального подхода для нефтяных систем;

- выявление основных закономерностей влияния физико-химических свойств и группового химического состава нефтяных систем на точность и надежность получаемых многомерных калибровочных моделей;

- исследование влияния спектрального диапазона на точность многомерных калибровочных моделей, подбор оптимальных длин волн.

Научная новизна:

1. Показана применимость ближней инфракрасной спектроскопии (совместно с наиболее современными методами анализа спектральных данных) для определения параметров состава и качества широкого спектра нефтяных систем: от бензина до растворов нефтяных макромолекул, включающих асфальтены. Показано систематическое изменение точности прогноза от сложности исследуемой системы.

2. Проведено широкое сравнение методов многомерного анализа для решения задач по созданию высокоточных экспресс-методов анализа состава и качества нефтяных систем. Выбраны оптимальные подходы к анализу спектральных и референтных данных.

3. Показано превосходство регрессионных методов на основе опорных векторов над нейронными сетями для анализа свойств и показателей качества нефтяных систем и топлив.

4. Рассчитаны оптимальные спектральные диапазоны в ближней ИК области, наиболее подходящие для построения калибровочных моделей нефтяных систем. Проведено сравнение методов выбора оптимальных длин волн.

5. Предложен метод учета нелинейности оптического отклика в сложных многокомпонентных системах нефтяного происхождения. Показано превосходство нелинейных калибровочных методов над классическими линейными.

Практическая ценность и реализация в промышленности

1. Разработанный способ экспресс-анализа товарного бензина и его фракций позволяет всего за несколько минут получить информацию о плотности топлива, его фракционном составе (ТНК, температура выкипания 10% об., температура выкипания 50% об., температура выкипания 90% об., ТКК) и доле бензола, используя лишь один БИК спектр.

2. Разработанный способ экспресс-анализа дизельного топлива позволяет получить информацию о содержании в нем серы, используя исключительно данные БИК спектроскопии.

3. Разработанный способ экспресс-анализа спирто-бензиновых композиций (этанол-бензиновых смесей) позволяет получить информацию об их плотности и содержании в них спирта.

4. Разработанный способ экспресс-анализа биодизельного топлива (многокомпонентной смеси, преимущественно состоящей из моноалкиловых эфиров) позволяет получить информацию о его плотности, вязкости, а также измерить долю спирта и воды в химической системе, используя лишь один БИК спектр.

5. Подобранные оптимальные спектральные диапазоны позволяют сократить время единичного оптического измерения, а в ряде случаев и уменьшить стоимость необходимого оборудования.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2005 г.); Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (г. Москва, 2005 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Математика, ее приложения и математическое образование» (г. Улан-Удэ, 2005 г.); Четвертой международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2005» (г. Санкт-Петербург, 2005 г.); Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» (г. Москва, 2006 г.); 60-ой Межвузовской студенческой научной конференции «Нефть и газ – 2006» (г. Москва, 2006 г.); Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» (г. Москва, 2007 г.); 61-ой Межвузовской студенческой научной конференции «Нефть и газ – 2007»; Международной конференции «Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials X» (Сан Диего, США, 2011 г.)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в научно-технических журналах, включенных в перечень ВАК, и 11 тезисов научных докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа включает введение, 5 глав, основные выводы, список литературы из 169 наименований.

Общий объем работы – 114 страниц машинописного текста, в том числе 12 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, представлена научная новизна и практическая значимость работы.

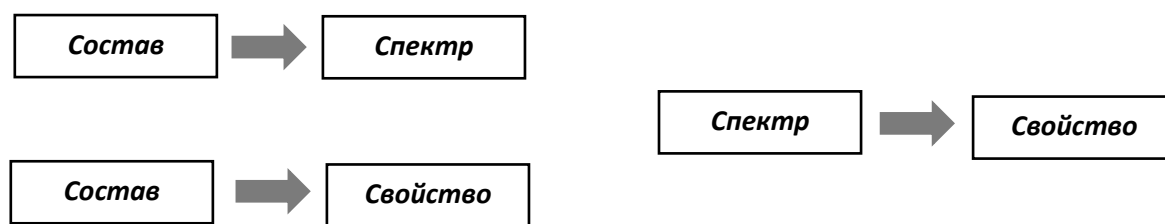


Рис. 1. Иллюстрация взаимосвязи «спектр-свойство»

В **первой главе** вводится терминология и расшифровываются основные сокращения, используемые в основном тексте. Дается общая характеристика экспресс-методов анализа состава и качества химических систем; обсуждается связь «спектр-свойство» (рис. 1). Несмотря на то, что для многих нефтяных систем можно подобрать «информативный» спектральный диапазон, извлечение из него информации о свойствах и показателях качества является нетривиальной задачей, требующей специального подхода. Метод ближней инфракрасной (БИК) спектроскопии рассматривается как высокоперспективная методика для анализа промышленных продуктов. Дается общее представление о теории нормальных колебаний молекулы, уравнении Шредингера в приближении Борна-Опенгеймера ($\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v$), вводится понятие о естественных и нормальных координатах, дается решение квантовомеханической задачи о гармоническом осцилляторе, описываются правила отбора для колебательных переходов ($\Delta v_k = 1$) и их типы, вводится важнейшее в БИК спектроскопии понятие об обертоме. Здесь приводится описание групповых (характеристических) частот, силового поля молекулы и анализ неизвестного химического соединения. Рассматриваются закономерности, лежащие в основе количественного анализа смесей, закон Бугера-Ламберта-Бера ($D \equiv -\lg \left(I/I_0 \right) = klc$), включая подробное рассмотрение ближнего ИК диапазона, его места в современной колебательной

спектроскопии, преимуществ и недостатков с точки зрения анализа нефтяных систем.

Вводится понятие о теоретическом и статистическом подходах к анализу спектральных данных, отмечается, что среди многочисленных попыток применения традиционного анализа спектральных данных в нефтяной отрасли можно найти несколько удачных работ. В то же время, не стоит переоценивать эти результаты, поскольку (несмотря на отдельные успехи) в общем случае подобный подход не применим. Традиционные анализ спектров и соответствующих референтных данных можно рекомендовать лишь на первом этапе обработки. Это позволяет во многих случаях лучше «понять» экспериментальные данные, выделить важные корреляции и т.п.

В случае неприменимости традиционного анализа выход может быть найден путем применения статистического анализа спектральных данных. В этом случае нет необходимости в наличии полных и точных сведений о составе и структуре исследуемой системе. Анализ выполняется на основе статистической аналогии между известными и предсказываемыми величинами.

Кратко рассматриваются многомерные методы анализа спектральных данных и те алгоритмы, которые были использованы в данной диссертации при анализе ближних инфракрасных (БИК) спектров ряда нефтепродуктов. Основное внимание уделено идеям, лежащим в основах тех или иных методов.

Далее в тексте обсуждаются традиционных методы регрессии: линейная и нелинейная регрессия, множественная линейная регрессия: $D_{\lambda} = l \sum_i^M k_{\lambda,i} c_i = \sum_i^M a_i c_i = \mathbf{a} \mathbf{c}^T$ – а также современные методы многомерного анализа спектральных и референтных данных анализ, дается определение хемометрики как «[...] химической дисциплины, применяющей математические, статистические и иные методы, основанные на формальной логике, для построения (или отбора) оптимальных методов измерения (и планирования эксперимента), а также для извлечения наиболее важной информации из экспериментальных данных. Далее приведены примеры применения ИК спектроскопии в химии и химической технологии.

Завершается глава рассмотрением ряда случаев применения БИК спектроскопии в аналитической химии и химии нефти: анализа бензина и спирто-бензиновых композиций, дизельного и биодизельного топлив, нефти, керосина, мазута, смол пиролиза и даже водо-нефтяных эмульсий.

Во **второй главе** приведены основные характеристики объектов исследования (табл. 1), которые включают в себя:

1. бензины (95 образцов; ОАО «ОрскНефтеСинтез» и ОАО «КиришиНефтеоргСинтез»).
2. образцы дизельного топлива (125 образцов; ОАО «Астраханьгазпром»)
3. спирто-бензиновые композиции (117 образцов)
4. растворы нефтяных макромолекул (асфальтенов, смол, и парафинов) в толуоле (120 образцов)
5. растворы нефтяных смол в бензоле (105 образцов)
6. биодизельное топливо (612 образцов; «Yugroستехport», «Biosam», «Sokhna Biodiesel Co.»)

Приведено описание получения нефтяных макромолекул путем осаждения (асфальтены, парафины) и адсорбции на силикагеле (смолы). Дана процедура спектральных измерений исследуемых образцов (а) в ближнем инфракрасном диапазоне свыше 8000 см^{-1} с использованием инфракрасного Фурье-анализатора «ИНФРАЛИУМ ФТ-10» (Люмэкс, РФ) и (б) ниже 8000 см^{-1} с использованием MPA Multi Purpose FT-NIR Analyzer (Брукер, Германия).

Приведено описание следующих методов обработки спектральных и референтных данных:

1. предварительная обработка спектральных данных, используя вторую производную (полученную с помощью фильтров Савицкого-Голая), с последующим вычитанием среднего и ортогональной коррекцией сигнала;
2. оценка эффективности моделей с использованием среднеквадратичной ошибки предсказания, полученная на независимом тестовом наборе;
3. оптимизация (гипер)параметров моделей с использованием среднеквадратичной ошибки при перекрестной проверки (кросс-валидации)

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов: тип и свойства объекта, количество образцов в выборке, диапазон изменения исследуемого параметра, погрешность референтного (стандартного) метода, и спектральный диапазон.

Нефтяная система	Свойство	Ед. изм.	Кол-во образцов	Диапазон		Погрешность референтного метода	Спектр. диап. (см ⁻¹)	
				Мин.	Макс.		Макс.	Мин.
Бензин	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	95	640	800	0,5	14000	8000
	ТНК	°С	95	35	59	1-5	14000	8000
	Темп. выкипания 10% об. (Т10)	°С	95	58	117	1-5	14000	8000
	Темп. выкипания 50% об. (Т50)	°С	95	93	128	1-5	14000	8000
	Темп. выкипания 90% об. (Т90)	°С	95	121	175	1-5	14000	8000
	ТКК	°С	95	178	205	1-5	14000	8000
	Доля бензола	% масс.	57	0	10	0,10–0,25	13500	8500
Биотопливо: этанол-бензиновая композиция	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	117	672	785	0,5	13500	8500
	Доля этанола	% масс.	75	0	15	0,05	13500	8500
Дизельное топливо	Общее содержание серы	ppm	125	303	5100	2-20	11000	4000
Нефтяные макромолекулы	Содержание асфальтенов	% масс.	120	0	10	0,01	14000	8000
	Содержание смол	% масс.	120	0	30	0,01	14000	8000
	Содержание парафинов	% масс.	120	0	10	0,01	14000	8000
Биодизельное топливо	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	612 (103+509)	858	928	0,05-0,10	9000	4500
	Вязкость	мм ² с ⁻¹	612	2,8	9,2	~1%	9000	4500
	Доля метанола	ppm	612	159	2200	-	9000	4500
	Содержание	ppm	612	101	1513	5-10	9000	4500

	воды							
Растворы нефтяных смол	Концентрация смол	мг л ⁻¹	105	0	6000	1,1	13000	9000

4. выбор переменных и сокращение размерности при использовании метода главных компонент (МГК) и метода проекций на латентные структуры, а также с использованием поэтапной множественной линейной регрессии (*англ.* stepwise multiple linear regression, MLR-step), интервальной версии метода проекции на латентные структуры (*англ.* interval partial least squares regression, iPLS), обратной версии iPLS (*англ.* backward iPLS, BiPLS), прямой версии iPLS (*англ.* forward iPLS, FiPLS), метода проекции на латентные структуры с использованием скользящего окна (*англ.* moving window partial least squares

Таблица 2. Характеристики инфракрасного анализатора «ИнфраЛЮМ ФТ-10»

Характеристика	Единица измерения	Значение
Производительность (прибл.)	изм./ч	20
Объем кюветы	см ³	4-40
Отклонение ^а на частоте 8700 ^б см ⁻¹	%	0,1
Отклонение ^а на частоте 10000 ^б см ⁻¹	%	0,1
Отклонение ^а на частоте 12400 ^б см ⁻¹	%	0,1
Максимальная погрешность измерения волновых чисел	см ⁻¹	1,0
Рабочий спектральный диапазон	см ⁻¹	8600-12500
Разрешение	см ⁻¹	1, 2, 4, 8, 16
Уровень положительного и отрицательного псевдорассеянного света, вызванный нелинейностью фотоприемной системы	%	0,25
Уровень шумов ^в на частоте 8700 см ⁻¹	%	0,6
Уровень шумов ^в на частоте 10000 см ⁻¹	%	0,1
Уровень шумов ^в на частоте 12400 см ⁻¹	%	0,6
Габаритные размеры	мм	580x515x295
Вес	кг	37
Потребляемая мощность	Вт	160

^а Линии 100% пропускания от номинального значения.

^б Среднее по интервалу ± 100 см⁻¹.

^в Линии 100% пропускания.

regression, MWPLS), а также ряда его модификаций (*англ.* modified/changeable size moving window partial least squares, CSMWPLS/MCSMWPLSR; *англ.* searching combination moving window partial least squares, SCMWPLS), алгоритма последовательный проекций (*англ.* successive projections algorithm, SPA), метода удаления неинформативных переменных (*англ.* uninformative variable elimination, UVE; включая комбинацию UVE-SPA), алгоритма имитации отжига (*англ.* simulated annealing, SA), искусственных нейронных сетей с обратным распространением (*англ.* back-propagation artificial neural networks, BPANN), сетей Кохонена (*англ.* Kohonen artificial neural network, K-ANN), и генетических алгоритмов (*англ.* genetic algorithms, GAs; включая комбинацию GA-iPLS).

Таблица 3. Характеристики ближнего ИК спектрометра «Bruker Optics MPA»

Характеристика	Единица измерения	Значение
Производительность (прибл.)	изм./ч	20
Объем кюветы ^а	см ³	1-2
Рабочий спектральный диапазон	см ⁻¹	4000-12000
Разрешение	см ⁻¹	1-32
Габаритные размеры	мм	400x589x262
Масса	кг	32
Потребляемая мощность	Вт	180

^а Имеется возможность измерения вне кюветного отделения.

5. регрессионные методы для построения модели «спектр-свойство», включавшие в себя множественную линейную регрессию (МЛР), регрессию на главные (РГК/PCR), метод проекций на латентные структуры (ПЛС/PLS), нелинейные версии ПЛС: с полиномиальной (Poly-PLS) и со сплайн-аппроксимациями (Spline-PLS), искусственные нейронные сети (ИНС/ANN), а также методы опорных векторов (МОВ/SVM): регрессию методом опорных векторов (*англ.* support vector regression, SVR) и машины опорных векторов на основе метода наименьших квадратов (*англ.* least-squares support vector machine, LSSVM/LS-SVM).

В третьей главе проведен анализ бензиновых фракций и товарных бензинов на основе данных БИК спектроскопии и сравнение линейных и нелинейных методов многомерной регрессии. Обсуждается методика определения свойств и показателей качества бензинов Орского и Киришского нефтеперерабатывающих заводов, а также Астраханского ГПЗ, на основе спектроскопии в ближней инфракрасной области (рис. 2). Следует отметить, что данное исследование является первым в своем роде – автором не было найдено ни одного упоминания о нейросетевом подходе к предсказанию состава, свойств или показателей качества продуктов газоконденсатного происхождения:

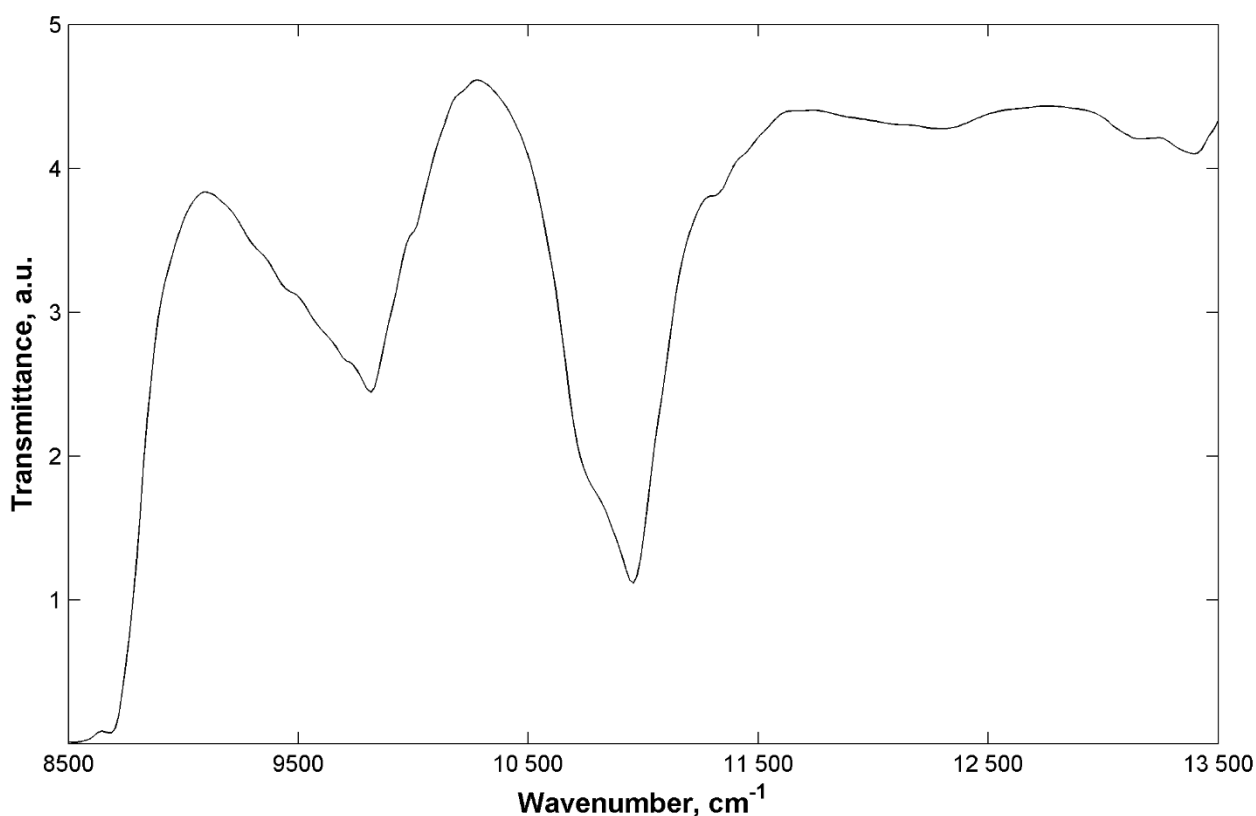


Рис. 2. Пример ближнего ИК спектра нефтяного бензина (максимальное пропускание составляет 5 усл. ед.).

Для предсказания свойств и показателей качества бензина были построены калибровочные модели на основе следующих методов: метод

множественной линейной регрессии (MLR), метод регрессии на главные компоненты (PCR), метод проекции на латентные структуры (PLS), метод полиномиальной PLS (Poly-PLS), метод сплайн PLS (Spline-PLS), искусственные нейронные сети (ANN). Были использованы три метода предварительной обработки спектральных данных: логарифмирование, дифференцирование и двойное дифференцирование – наилучшим образом зарекомендовавшие себя при исследовании бензинов нефтяного происхождения.

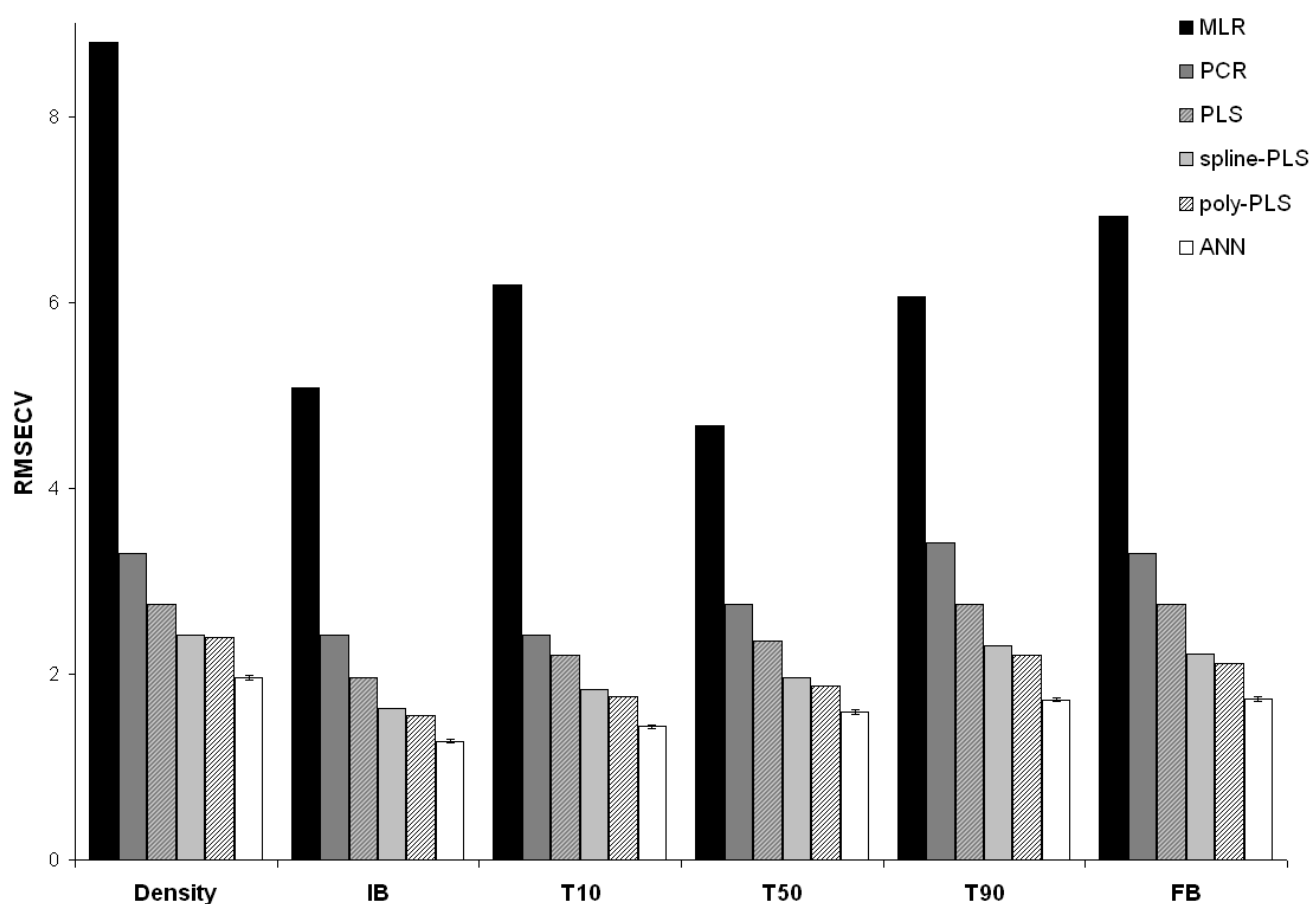


Рис. 3. Среднеквадратичные ошибки (RMSECV) различных калибровочных алгоритмов.

Модели: MLR – множественная линейная регрессия; PCR – регрессия на главные компоненты; PLS – проекция на латентные структуры; ANN – искусственная нейронная сеть. Свойства: Density – плотность при 20 °C; IB – ТНК; T10 – температура выкипания 10% об.; T50 – температура выкипания 50% об.; T90 – температура выкипания 90% об.; FB – ТКК.

На примере спектральных и референтных данных бензинов и бензиновых фракций можно показать сколь существенно влияния метода построения калибровочной модели. На рис. 3 показана эффективность каждой из использованных моделей (с оптимизированными параметрами). Модели приведены в порядке возрастания эффективности. Как видно, ошибка кросс-валидации меняется в широких пределах: от 2 до 8.5 кг м⁻³ для плотности. Для данного набора данных наихудшие результаты показала множественная линейная регрессия, наилучшие – нейронная сеть. Стандартный хемометрический PLS метод занял промежуточное положение: данный подход в полтора раза менее эффективен, чем ANN, но в два с половиной раза эффективнее MLR (по соотношению ошибок кросс-валидации).

Наибольшее различие эффективности калибровочных моделей наблюдалось для октанового числа и плотности (в 5 и 10 раз, соответственно); наименьшее - для фракционного состава / температур выкипания (в 3 раза).

Для более полного анализа практической эффективности различных математических методов необходим учет таких факторов как время обучения и сложность построения. Можно отметить, что если по эффективности методы располагаются в следующей последовательности: ANN > Poly-PLS ≈ Spline-PLS > PLS > PCR » MLR, то по временным затратам: MLR ≈ PCR ≈ PLS ≈ Poly-PLS « ANN < Spline-PLS и сложности MLR ≈ PCR ≈ PLS ≈ Poly-PLS > Spline-PLS » ANN модели располагаются в существенно иной последовательности.

Из приведенных данных становится ясно, что «квази»-нелинейные методы, требующие временных затрат близких ко времени обучения нейронных сетей и обладающие сопоставимой сложностью для понимания, но не дающие существенного выигрыша в точности, т.е. являются малопригодными для наших задач. Наилучшее решение задачи регрессии было достигнуто с использованием метода нейронных сетей. Несмотря на сложность и требовательность к ресурсам (временным и вычислительным), данный метод показал многократное превосходство над линейными аналогами.

Как видно из рис. 3, линейные модели (MLR, PCR, PLS) в целом показали себя значительно хуже, нежели нелинейные (Poly-PLS, Spline-PLS, ANN). Это говорит о сложной связи «спектр-свойство» (см. рис. 1) для такого объекта как бензин. Причина этого может крыться в нелинейной взаимосвязи «состав-свойство». Следует отметить, что нелинейность взаимосвязи «состав-спектр» является нехарактерной для углеводородных систем. В принципе, ввиду относительной химической инертности углеводородов легкие нефтяные системы (бензин, дизельное топливо, керосин) являются удачным объектом для применения ПЛС. В то же время колоссальное количество компонент в системе даже в случае наиболее легких нефтепродуктов приводит к возможности наблюдения нелинейности и в этом случае.

Успешное применение нейросетевого подхода для построения калибровочной модели бензина можно объяснить описанной ранее способностью нейронных сетей аппроксимировать сложные зависимости, не поддающиеся эффективной полиномиальной (Poly-PLS) или сплайн-аппроксимации (Spline-PLS).

К целом, задача о построении калибровочной модели для предсказания свойств и показателей качества бензинов Орского и Киришского НПЗ, а также Астраханского ГПЗ, на основе БИК спектроскопии в диапазоне $8000-14000\text{ см}^{-1}$ является решенной. Нам удалось добиться точности сопоставимой с точностью гостированного метода, при многократно меньших временных затратах на единичное измерение. Сложность БИК анализа является минимальной и не требует от оператора каких-либо специальных знаний или навыков. Важным фактом является эффективность модели, построенной на бензинах трех разных заводов, с принципиально различным сырьем и разной технологической цепочкой. Это говорит об устойчивости модели, её способности к обобщению.

В итоге, следует отметить, что нам удалось обобщить модель на случай трех производителей и двух видов сырья. Был показан факт возможности совместной калибровки бензинов различного происхождения. Был создан

метод БИК анализа бензинов и бензиновых фракций, рекомендуемый для внедрения в реальную производственную практику сразу трех заводов.

В четвертой главе представлено сравнение нелинейных методов анализа спектральных и референтных данных для анализа (био)топлив и растворов нефтяных макромолекул. В данном исследовании использовались пять типов химических систем нефтяного происхождения: бензин; спирто-бензиновое топливо; дизельное топливо; растворы нефтяных макромолекул (смола, асфальтенов и парафинов) в ароматических растворителях.

Таблица 4. Результаты применения линейных и нелинейных методов анализа данных к БИК спектрам различных нефтяных систем.

Система	Свойство	Ед. изм.	ПЛС/PLS		Poly-PLS		
			LV	RMSEP	LV	n	RMSEP
Бензин	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	10	2.8	9	3	2.4
	ТНК	°С	10	2.0	15	5	1.6
	Темп. выкипания 10% об. (Т10)	°С	9	2.2	9	4	1.8
	Темп. выкипания 50% об. (Т50)	°С	12	2.4	14	3	1.9
	Темп. выкипания 90% об. (Т90)	°С	18	2.8	14	5	2.2
	ТКК	°С	19	2.8	18	3	2.1
	Доля бензола	% масс.	5	0.87	5	2	0.85
Биотопливо: этанол-бензиновая композиция	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	11	2.70	9	3	2.40
	Доля этанола	% масс.	5	0.22	3	2	0.22
Дизельное топливо	Общее содержание серы	ppm	6	344	6	3	341
Нефтяные макромолекулы	Содержание асфальтенов	% масс.	5	0.41 (0.43)	5	2	0.25
	Содержание смол	% масс.	3	0.79 (0.79)	5	2	0.71

	Содержание парафинов	% масс.	6	0.35 (0.39)	6	2	0.35
Растворы нефтяных смол	Концентрация смол	мг л ⁻¹	3	2.1 (2.1)	2	2	2.1

Представленные нефтяные системы существенно различаются по составу, структуре, свойствам и поведению. Количество «эффективных компонент» в исследованных нефтяных системах, варьирует от одной до миллионов. Точность и воспроизводимость референтных данных существенно отличается для разных свойств исследованных химических систем (для разных наборов данных). Столь высокое многообразие химических систем позволяет надеяться на возможность сформулировать общие закономерности о БИК анализе продуктов нефтяного происхождения и применимости методов многомерного анализа данных к их спектральным данным.

В табл. 4 собраны результаты применения калибровочных моделей на основании метода проекции на латентные структуры для различных нефтяных систем. Как видно из данной таблицы, результаты ПЛС методов существенно различаются в зависимости от объекта исследования. В некоторых случаях (плотность и фракционный состав бензинов и спирто-бензиновых композиций) удалось добиться достаточно высокой точности предсказания; в других случаях (состав растворов нефтяных макромолекул или доля серы в дизельном топливе) при использовании ПЛС были достигнуты лишь посредственные результаты. Можно предположить, что сложность и многокомпонентность системы имеет непосредственное значение для итоговой точности калибровки: достаточно сравнить точность определения процента нефтяных смол в системе, содержащий только растворитель и смолы, и в системе из всего набора нефтяных макромолекул.

При анализе табл. 4 надо отметить низкую эффективность полиномиальной версии ПЛС регрессии. Несмотря на то, что данный алгоритм должен существенно увеличивать точность предсказания в случае высокой нелинейности в зависимости «спектр-свойство», на практике это наблюдается только в случае с определением содержания асфальтенов (где ошибка

предсказания ПЛС снижается на 40% при переходе к Poly-PLS). В остальных случаях эффект практически не виден. Можно заключить, что метод полиномиальной регрессии на латентные структуры не является лучшим выбором при анализе нефтяных систем: его обобщающей способности не достаточно для обработки нелинейных спектральных данных сложных систем нефтяного происхождения. В простых же случаях точности обычного ПЛС вполне достаточно.

Результаты анализа БИК спектров нефтяных систем с использованием искусственных нейронных сетей представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты применения искусственных нейронных сетей к БИК спектрам различных нефтяных систем.

Система	Свойство	Ед. изм.	ИНС/ANN		
			Кол-во вход. нейронов	Кол-во нейронов внут. слоя	RMSEP
Бензин	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	10	7	2.0
	ТНК	°С	16	8	1.3
	Темп. выкипания 10% об. (T10)	°С	19	6	1.4
	Темп. выкипания 50% об. (T50)	°С	15	9	1.6
	Темп. выкипания 90% об. (T90)	°С	14	9	1.7
	ТКК	°С	18	7	1.7
	Доля бензола	% масс.	12	5	0.58
Биотопливо: этанол-бензиновая композиция	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	9	7	1.90
	Доля этанола	% масс.	8	5	0.13
Дизельное топливо	Общее содержание серы	ppm	7	5	155
Нефтяные макромолекулы	Содержание асфальтенов	% масс.	5	3	0.15
	Содержание смол	% масс.	5	4	0.30
	Содержание парафинов	% масс.	5	3	0.13

Растворы нефтяных смол	Концентрация смол	мг л ⁻¹	3	2	1.9
---------------------------	----------------------	--------------------	---	---	-----

Точность предсказания при использовании ИНС существенно повышается во всех случаях кроме одного (смолы в бензоле). Среднее снижение ошибки предсказания по сравнению с ПЛС составляет 41±15%. Наибольший эффект достигается при обработке данных по асфальтенам (-63%), при почти идентичных снижениях ошибки для остальных макромолекул нефти.

Таблица 6. Результаты применения методов опорных векторов к БИК спектрам различных нефтяных систем.

Система	Свойство	Ед. изм.	SVR		LS-SVM	
			PC	RMSEP	PC	RMSEP
Бензин	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	5	2.0	6	2.0
	ТНК	°С	8	1.4	8	1.3
	Темп. выкипания 10% об. (T10)	°С	8	1.4	8	1.4
	Темп. выкипания 50% об. (T50)	°С	7	1.5	7	1.6
	Темп. выкипания 90% об. (T90)	°С	10	1.8	9	1.8
	ТКК	°С	10	1.8	10	1.7
	Доля бензола	% масс.	5	0.53	6	0.58
Биотопливо: этанол-бензиновая композиция	Плотность при 20 °С	кг м ⁻³	7	1.91	6	1.92
	Доля этанола	% масс.	5	0.14	6	0.16
Дизельное топливо	Общее содержание серы	ppm	7	136	7	131
Нефтяные макромолекулы	Содержание асфальтенов	% масс.	4	0.15	4	0.13
	Содержание смол	% масс.	6	0.29	4	0.26

	Содержание парафинов	% масс.	5	0.12	5	0.12
Растворы нефтяных смол	Концентрация смол	мг л ⁻¹	3	2.3	3	2.0

Подобный эффект может быть объяснен крайне высокой способностью асфальтенов к агрегации и ассоциации, с образованием димеров, широкого спектра олигомеров, различных кластеров и агрегатов. Поскольку процесс агрегации (как и процесс разделения системы на фазы) зависит от концентрации вещества, при спектральном анализе асфальтеновых растворов можно ожидать высокую нелинейность оптического отклика. Это приводит к необходимости нелинейного подхода к анализу получаемых спектральных данных. И ИНС могут быть рекомендованы как высокоэффективный метод для подобного анализа.

Представленные результаты показывают высокую эффективность нейросетевого подхода к анализу спектральных данных нефтяных систем в ближнем ИК диапазоне, вне зависимости от пределов выкипания нефтяных фракций или состава самих систем. Различные свойства и параметры качества нефтепродуктов могут быть предсказаны нейронными сетями с высокой точностью.

В табл. 6 суммируются результаты по анализу 14 наборов данных различных нефтяных систем методами опорных векторов. Для сравнения представлены как результаты регрессии методом опорных векторов, так и результаты, полученные при использовании машин опорных векторов на основе метода наименьших квадратов. В целом можно увидеть, что на основе МОВ-методов можно построить градуировочные модели не хуже, чем на основе ИНС. В случае же определения серы в дизельном топливе и состава растворов нефтяных макромолекул, методы опорных векторов дают меньшую ошибку, нежели ИНС (на $15\pm 1\%$). Хорошая точность также достигается использованием SVR при определении доли бензола.

Для таких параметров как температура выкипания 90% об., доля этанола и содержание нефтяных смол в бензольном растворе, регрессия МОВ приводит в большей ошибке, чем ИНС (на 7%, 11% и 7%, соответственно). Последний пример малорепрезентативен, поскольку для смол все многомерные методы дают практически идентичные результаты ($\pm 8\%$).

Разница между МОВ методами невелика: $3\pm 8\%$ в точности, при превосходстве машин опорных векторов на основе метода наименьших квадратов. Относительная существенная разница, превышающая 10%, наблюдается в случае определения бензола, асфальтенов и смол.

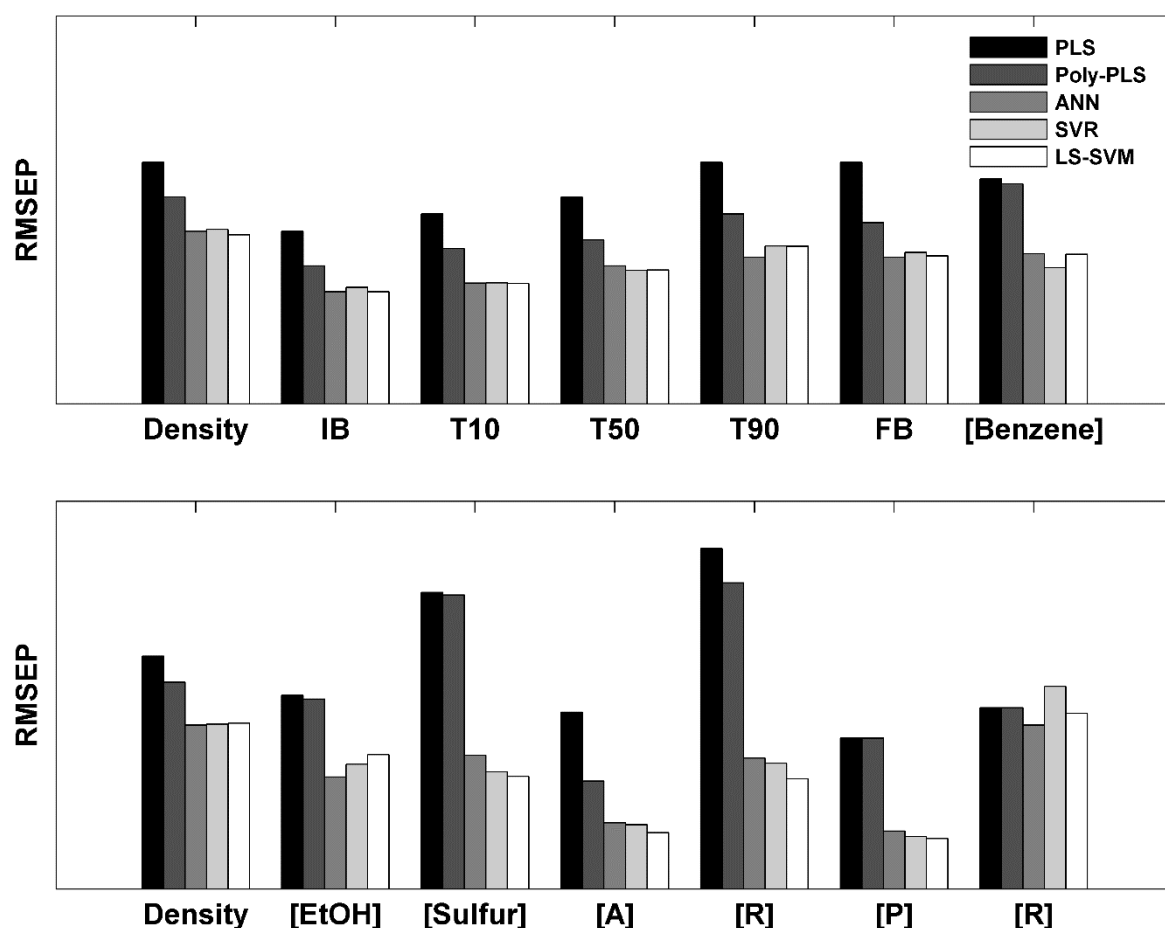


Рис. 4 Среднеквадратичные ошибки (RMSEP) применения различных калибровочных алгоритмов для обработки данных для нефтяных систем. Модели: PLS – проекция на латентные структуры; ANN – искусственная нейронная сеть; SVR – регрессия методом опорных векторов; LS-SVM – машины опорных векторов на основе метода наименьших квадратов. Системы и свойства: (верхний ряд) Бензин – плотность при 20 °С, ТНК, температура выкипания 10% об. (T10), температура выкипания 50% об. (T50), температура

выкипания 90% об. (Т90), ТКК, доля бензола; (нижний ряд) Этанол-бензиновые композиции – плотность при 20 °С, доля этанола; Дизельное топливо - общее содержание серы; Нефтяные макромолекулы – содержание асфальтенов [A], содержание смол [R], содержание парафинов [P]; Растворы нефтяных смол – концентрация смол [R].

Из табл. 6 можно сделать вывод, что оба МОВ-метода являются высокоэффективными при анализе БИК спектров нефтяных систем. Экспресс-методы анализа на их основе отличаются высокой точностью итогового предсказания. Оба метода могут быть рекомендованы для практического применения. Особенности же алгоритма дают небольшое преимущество LS-SVM. Наши данные подтверждают ранее имевшиеся в литературе утверждения об эффективности МОВ-моделей для анализа БИК спектров, зашумленных вариациями в температуре образцов, и позволяют обобщить данный вывод на широкий спектр продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

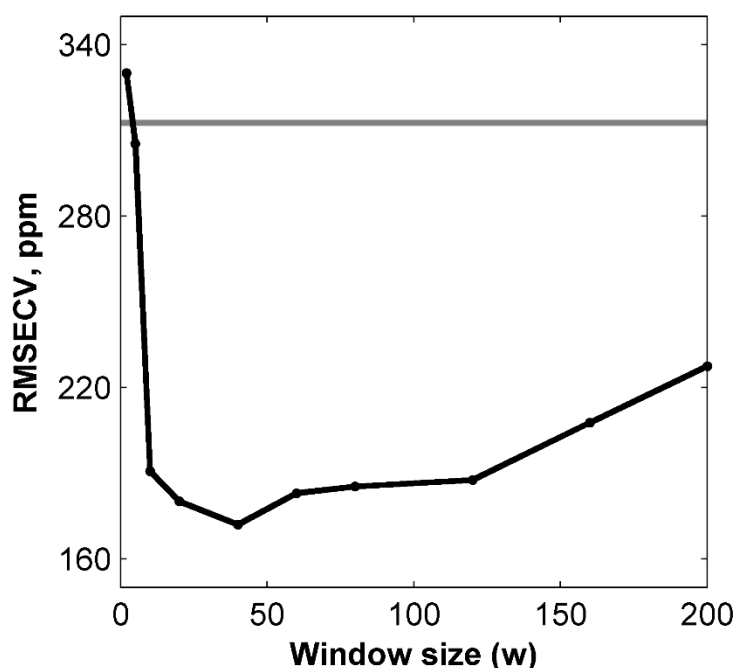


Рис. 5. Оптимизация размера окна для MWPLS метода при анализе доли воды в биодизельном топливе с помощью МЛР. Исходный результат показан горизонтальной серой линией.

Несмотря на близость точностей предсказания свойств и параметров качества различных нефтяных систем в случае использования ИНС и МОВ (рис. 4), методы опорных векторов обладают рядом дополнительных преимуществ, позволяющих рекомендовать их для анализа БИК спектров. В частности, вариативность результатов, полученных при различном разбиении набора образцов на обучающую и тестовые выборки, существенно ниже для МОВ, чем для ИНС: [130-133] против [147-281] ppm для серы в дизельном топливе, [0.15-0.17] против [0.13-0.30] % масс. для доли этанола в СБК, и так далее. Кроме того, детерминистический характер МОВ регрессии, т.е. отсутствие зависимости от начальных параметров обучения, делает процесс создания и реализации экспресс-метода анализа качества проще, надежнее и понятнее конечному потребителю (например, заводской аналитической лаборатории).

В **пятой главе** представлены результаты исследований по применению различных методов выбора переменных (длин волн в случае с БИК спектрами) для анализа состава и качества биодизельного топлива. Проведено сравнение методов. Использование сразу четырех наборов референтных данных (плотность, вязкость, доля воды и содержание метанола) позволяет сделать однозначные выводы о точности и надежности различных методов выбора переменных в применении к БИК спектрам.

Тестирование пятнадцати и шестнадцати различных методов выбора оптимального спектрального диапазона позволило найти наиболее подходящий для каждой конкретной характеристики биотоплива (рис. 5). Таким образом были построены оптимальные модели для предсказания параметров состава и качества топлива.

Применение методов выбора переменных к данным по плотности биодизельного топлива позволяет снизить ошибку калибровки на 40-65% и 7-25% для МЛР и ПЛС методов, соответственно. Среднее снижение ошибки составило $52 \pm 8\%$ и $16 \pm 6\%$ для МЛР и ПЛС, соответственно. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании методов выбора переменных

на основе нейронных сетей: BP-ANN метод совместно с МЛР дал ошибку предсказания (RMSEP) в $1,38 \text{ кг/м}^3$, а K-ANN метод совместно с ПЛС дал ошибку предсказания в $0,64 \text{ кг/м}^3$.

Результаты применения методов выбора переменных к данным о вязкости биодизельного топлива подобны результатам для плотности, но немного им уступают: снижение ошибки предсказания находится в диапазоне 41-61% и 3-29% при средних в $50 \pm 7\%$ и $14 \pm 8\%$ для МЛР и ПЛС, соответственно. Возможная причина подобных результатов состоит в том, что вязкость является менее линейным свойством химической системы, нежели плотность. Также следует отметить более низкую точность референтных данных для вязкости биотоплива относительно данных о его плотности.

В то время как нейросетевые методы выбора переменных (конкретно, K-ANN) лидируют по точности при использовании множественной линейной регрессии ($\text{RMSEP} = 0,292 \text{ мм}^2/\text{с}$), комплексный UVE-SPA метод доказал своё превосходство при использовании совместно с ПЛС ($\text{RMSEP} = 0,144 \text{ мм}^2/\text{с}$). Примечательным является факт несколько большего улучшения точности градуировки вязкости относительно плотности (29% против 25%).

Относительное изменение ошибки предсказания содержания воды в биодизельном топливе составило от 43% до 65% и от -1% до 30% для МЛР и ПЛС, соответственно. В случае использования CSMWPLS ошибка ПЛС даже возросла на 1%. Среднее же снижение неточности калибровочной модели составило $53 \pm 8\%$ и $13 \pm 9\%$ для МЛР и ПЛС, соответственно.

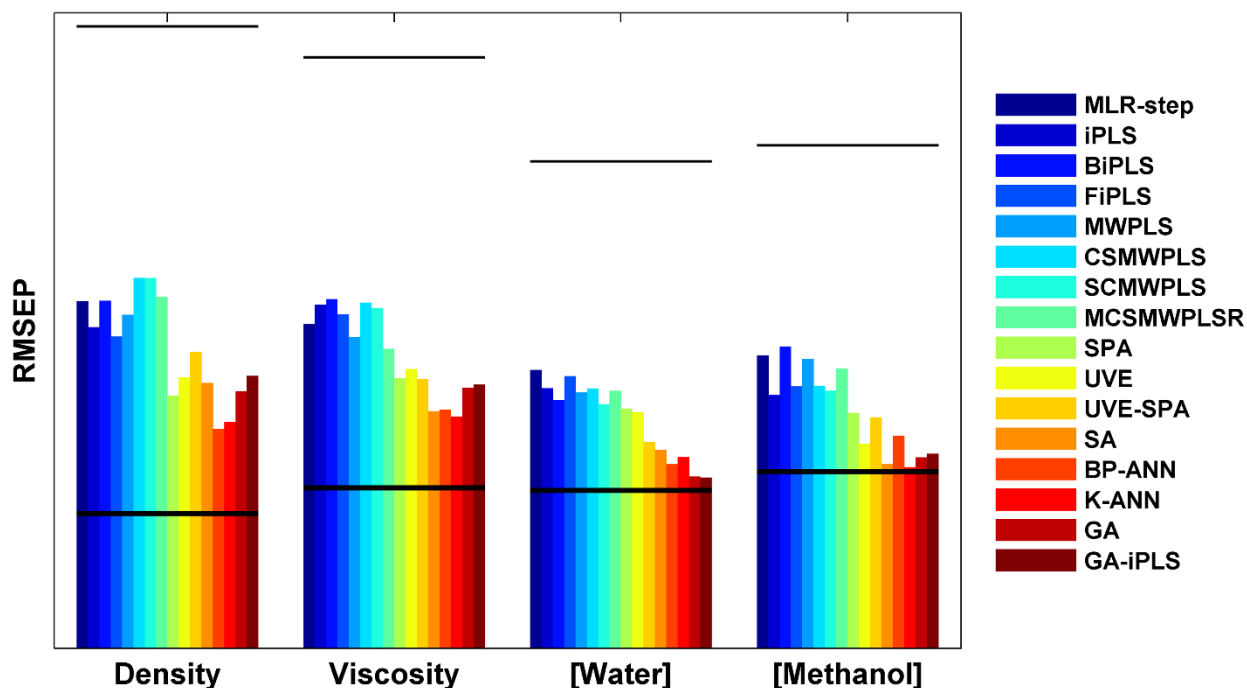


Рис. 6. Сравнение 16 методов выбора переменных для МЛР при анализе плотности, вязкости, доли воды и спирта в биодизельном топливе. Тонкая горизонтальная линия показывает исходный МЛР уровень, толстая - исходный ПЛС уровень. См. с. 8-9 с перечнем сокращений методов и алгоритмов.

Определение доли метанола в биодизеле на основании БИК спектров может быть весьма точным при верном подборе метода выбора переменных. Точность МЛР метода возросла на 40-54%, в то время как точность ПЛС изменилась от +1% до -24%. Средние значения относительного изменения составили $52 \pm 8\%$ и $11 \pm 9\%$ для МЛР и ПЛС, соответственно.

RMSEP при определении доли метанола в биодизельном топливе методами K-ANN и МЛР составило 114 ppm. Среднеквадратичные ошибки предсказания алгоритма имитации отжига и BP-ANN в 83,9 и 84,3 ppm, соответственно, позволили им стать лидерами в рейтинге методов выбора переменных для ПЛС метода. Совсем небольшое отставание наблюдается и для ГА (85 ppm).

Применение методов выбора переменных при построении регрессионной модели методом МЛР позволило снизить ошибку предсказания в среднем по всем четырем свойствам биодизельного топлива на $52 \pm 8\%$ (рис. 6).

В целом шестнадцать (16) примененных методов можно разнести в три класса по итоговой точности: (а) низкоэффективные методы (MLR-step, iPLS, BiPLS, FiPLS, MWPLS, CSMWPLS, SCMWPLS и MCSMWPLSR) со средним снижением в $45\pm 3\%$; (б) эффективные методы (SPA, UVE и UVE-SPA) со средним снижением в $55\pm 3\%$; (в) высокоэффективные методы (SA, BP-ANN, K-ANN, ГА и GA-iPLS) со средним снижением в $61\pm 3\%$.

Рисунок 6 показывает, что достаточно сложные методы, например ГА, имеют заметное преимущество над более простыми алгоритмами выбора переменных при анализе БИК спектров биодизельного топлива.

Применение алгоритмов выбора переменных позволяет снизить ошибку ПЛС предсказания на $14\pm 8\%$ (рис. 7). Мы видим, что снижение не столь значительно, как в случае с МЛР методом.

Все пятнадцать методов выбора оптимального спектрального диапазона можно классифицировать на два класса по точности: (а) низкоэффективные (iPLS, BiPLS, FiPLS, MWPLS, CSMWPLS, SCMWPLS, MCSMWPLSR и SPA), которые снижают ошибку предсказания на $8\pm 5\%$; (б) высокоэффективные (UVE, UVE-SPA, SA, BP-ANN, KANN, ГА и GA-iPLS), которые снижают ошибку предсказания на $20\pm 6\%$.

К сожалению, ни один из методов выбора переменных не позволяет ПЛС модели приблизится по точности к нейронным сетям (рис. 7). Разность погрешностей лучшей комбинации «метод выбора переменных + ПЛС» и ИНС составляет от 52% (плотность биотоплива) до 112% (вязкость биотоплива). Таким образом можно заключить, что анализ БИК спектров биодизельного топлива однозначно нуждается в применении нелинейных регрессионных моделей (ИНС, МОВ и др.) для наилучшего предсказания параметров качества. Простота и надежность линейных методов (МЛР/ПЛС) является крайне важной при окончательном выборе многомерного метода анализа для его внедрения в производственную практику анализа биодизеля на основе БИК спектроскопии.

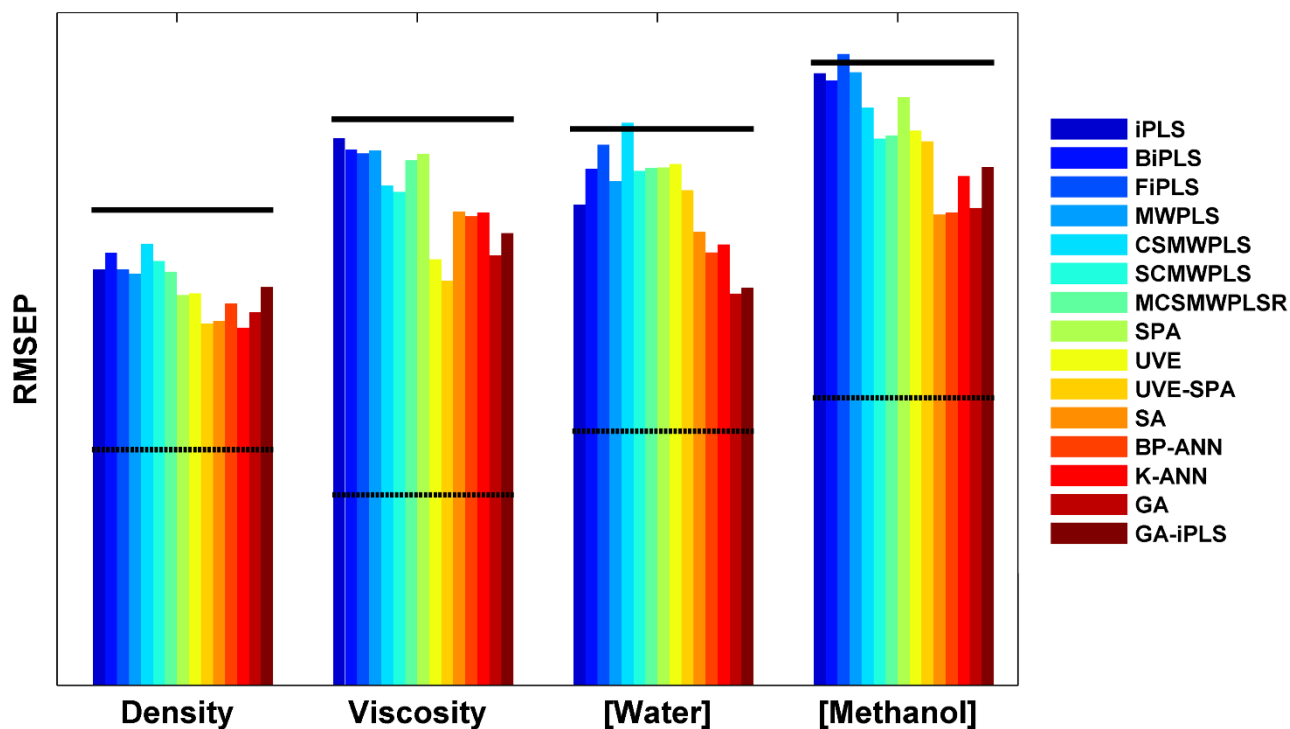


Рис. 7. Сравнение 15 методов выбора переменных для ПЛС при анализе плотности, вязкости, доли воды и спирта в биодизельном топливе. Тонкая горизонтальная линия показывает исходный ПЛС уровень, толстая - исходный ИНС уровень. См. с. 8-9 с перечнем сокращений методов и алгоритмов.

В итоге была создана работоспособная методика анализа четырех важных (нормированных) параметров биодизельного топлива, причем все четыре значения могут быть получены по результатам всего одного спектроскопического измерения. Были определены и оптимизированы спектральные диапазоны (длины волн), являющиеся наиболее информативными для каждого показателя качества.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показана применимость ближней инфракрасной спектроскопии для определения параметров состава и качества широкого спектра нефтяных систем: от бензина до растворов нефтяных макромолекул, включающих асфальтены. Проведено широкое сравнение методов многомерного анализа для решения данных задач.

2. Разработана экспериментальная методика экспресс-анализа бензина и дизельного топлива на основе БИК спектроскопии, позволяющая количественно оценить плотность, вязкость и температурные параметры нефтепродуктов. Методика использует нейронные сети в качестве метода построения калибровочных моделей.

3. Разработана экспериментальная методика экспресс-анализа биотоплив: спирто-бензиновых композиций и биодизельного топлива – позволяющая количественно оценить плотность, вязкость, а также долю спирта и воды в химической системе. Методика использует методы опорных векторов для построения моделей «спектр-свойство».

4. Рассчитаны оптимальные спектральные диапазоны в ближней ИК области, наиболее подходящие для построения калибровочных моделей нефтяных систем. Проведено сравнение методов выбора оптимальных длин волн.

5. Предложен метод учета нелинейности оптического отклика в сложных многокомпонентных системах нефтяного происхождения. Показано превосходство нелинейных калибровочных методов над классическими линейными.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. R. M. **Balabin**, E. I. Lomakina, R. Z. Safieva, «Neural network (ANN) approach to biodiesel analysis: Analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy» Fuel 90, 2007 (2011).

2. R. M. **Balabin**, E. I. Lomakina, «Support vector machine regression (SVR/LS-SVM) – an alternative to neural networks (ANN) for analytical chemistry? Comparison of nonlinear methods on near infrared (NIR) spectroscopy data» Analyst 136, 1703 (2011).

3. R. M. **Balabin**, R. Z. Safieva, «Near-infrared (NIR) spectroscopy for biodiesel analysis: Fractional composition, iodine value, and cold filter plugging point from one vibrational spectrum» Energy Fuels 25, 2373 (2011).

4. R. M. **Balabin**, R. Z. Safieva, E. I. Lomakina, «Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques» Anal. Chim. Acta 671, 27 (2010).

5. R. M. **Balabin**, R. Z. Safieva, «Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data» Fuel 87, 1096 (2008).

6. R. M. **Balabin**, R. Z. Safieva, E. I. Lomakina, «Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction» Chemometr. Intell. Lab. Syst. 88, 183 (2007).

7. R. M. **Balabin**, S. V. Smirnov, «Variable selection in near-infrared (NIR) spectroscopy: Benchmarking of feature selection methods on biodiesel data» Anal. Chem. Acta 692, 63 (2011).

8. Балабин Р.М. // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы VI Всероссийской студенческой научно-практической конференции - Томск, 11-12 мая 2005 г. - Томск: Изд.ТПУ, 2005. - с. 152.

9. Балабин Р.М. // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы VI Всероссийской студенческой научно-практической конференции - Томск, 11-12 мая 2005 г. - Томск: Изд.ТПУ, 2005. - с. 101.

10. Балабин Р.М., Сафиева Р.З. // Актуальные проблемы науки и высшего образования. Научный сборник. - Москва: МГУТУ, 2005. - с. 130. ISBN 5-89933-055-4

11. Balabin R.M. // 58-ая Межвузовская студенческая научная конференция «Нефть и газ - 2004». Секция 10. - М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. - с. 46.

12. Сафиева Р.З., Сюняев Р.З., Балабин Р.М., Демыгин С.С., Чулюков О.Г. // 6-ая научно-техническая конференция «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России». - М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. - с. 158.

13. Балабин Р.М. // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». Секция «Химия», т. 1. М.: 2005. - с. 6.

14. Балабин Р.М. // 59-ая Межвузовская студенческая научная конференция «Нефть и газ - 2005». Тезисы докладов. Секция «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности». - М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. - с. 20.

15. Балабин Р.М., Картынова Ю.А. // Тезисы докладов Шестой Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов по проблемам газовой промышленности России «Новые технологии в газовой промышленности». 27-30 сентября 2005 г. Секция 5. Современные проблемы переработки газа и газоконденсата. - Москва, 2005 г. - с. 37.

16. Балабин Р.М., Филатов В.В. // Тезисы докладов Шестой Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов по проблемам газовой промышленности России «Новые технологии в газовой промышленности». 27-30 сентября 2005 г. Секция 5. Современные проблемы переработки газа и газоконденсата. Москва, 2005 г. - с. 17.

17. Балабин Р.М. // 60-ая Межвузовская студенческая научная конференция «Нефть и газ - 2006». Тезисы докладов. Секция «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности». - М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006.

18. Балабин Р.М. // 61-ая Межвузовская студенческая научная конференция «Нефть и газ - 2007». Тезисы докладов. Секция «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности». - М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007.

Полный список публикаций:

1. Balabin, R. M., Syunyaev, R. Z., Karpov, S. A. (2007). *Fuel* **86**, 3, 323; doi:10.1016/j.fuel.2006.08.008
2. Syunyaev, R. Z., Balabin, R. M. (2007). *JDST* **28**, 3, 419; doi:10.1080/01932690601107773
3. Balabin, R. M., Syunyaev, R. Z., Karpov, S. A. (2007). *Energy Fuels* **21**, 4, 2460; doi:10.1021/ef0700811
4. Balabin, R. M., Safieva, R. Z., Lomakina, E. I. (2007). *Chemometr Intell Lab Syst* **88**, 2, 183; doi:10.1016/j.chemolab.2007.04.006
5. Balabin, R. M., Safieva, R. Z. (2007). *JNIRS* **15**, 6, 343; doi:10.1255/jnirs.749
6. Balabin, R. M. (2008). *JDST* **29**, 3, 457; doi:10.1080/01932690701718925
7. Balabin, R. M., Syunyaev, R. Z. (2008). *JCIS* **318**, 2, 167; doi:10.1016/j.jcis.2007.10.045
8. Balabin, R. M., Safieva, R. Z. (2008). *Fuel* **87**, 7, 1096; doi:10.1016/j.fuel.2007.07.018
9. Balabin, R. M., Safieva, R. Z., Lomakina, E. I. (2008). *Chemometr Intell Lab Syst* **93**, 1, 58; doi:10.1016/j.chemolab.2008.04.003
10. Balabin, R. M., Safieva, R. Z. (2008). *Fuel* **87**, 12, 2745; doi:10.1016/j.fuel.2008.02.014
11. Balabin, R. M. (2008). *Chemical Physics* **352**, 1, 267; doi:j.chemphys.2008.06.015
12. Balabin, R. M. (2008). *Journal Chemical Physics* **129**, 16, 164101; doi:10.1063/1.2997349
13. Syunyaev, R. Z., Balabin, R. M. (2008). *JDST* **29**, 10, 1505; doi:10.1080/01932690802316868
14. Balabin, R. M. (2009). *Journal Physical Chemistry A* **113**, 6, 1012; doi:10.1021/jp809639s
15. Syunyaev, R. Z., Balabin, R. M., Akhatov, I. S., Safieva, J. O. (2009). *Energy Fuels* **23**, 3, 1230; doi:10.1021/ef8006068
16. Balabin, R. M. (2009). *Journal Physical Chemistry A* **113**, 17, 4910; doi:10.1021/jp9002643
17. Balabin, R. M., Lomakina, E. I. (2009). *Journal Chemical Physics* **131**, 7, 074104; doi:10.1063/1.3206326
18. Balabin, R. M., Safieva, R. Z., Lomakina, E. I. (2008). *Neural Computing and Applications* **18**, 6, 557; doi:10.1007/s00521-008-0213-3
19. Balabin, R. M. (2009). *Chemical Physics Letters* **479**, 4–6, 195; doi:10.1016/j.cplett.2009.08.038
20. Balabin, R. M. (2009). *Journal Chemical Physics* **131**, 15, 154307; doi:10.1063/1.3249968
21. Balabin, R. M., Safieva, R. Z. (2011). *ACA* **689**, 2, 190; doi:10.1016/j.aca.2011.01.041
22. Law, W. S., Chen, H. W., Balabin, R., Berchtold, C., Meier, L., Zenobi, R. (2010). *Analyst* **135**, 4, 773; doi:10.1039/b924156f
23. Chingin, K., Balabin, R. M., Barylyuk, K., Chen, H., Frankevich, V., Zenobi, R. (2010). *PCCP* **12**, 37, 11710; doi:10.1039/c000807a
24. Balabin, R. M. (2010). *PCCP* **12**, 23, 5980; doi:10.1039/b924029b
25. Chingin, K., Balabin, R. M., Frankevich, V., Chen, H., Barylyuk, K., Nieckarz, R., Fedorov, A., Zenobi, R. (2010). *PCCP* **12**, 42, 14121; doi:10.1039/c0cp00482k
26. Barylyuk, K. V., Chingin, K., Balabin, R. M., Zenobi, R. (2010). *JASMS* **21**, 1, 172; doi:10.1016/j.jasms.2009.09.023
27. Balabin, R. M. (2009) *Journal Physical Chemistry Letters* **1**, 1, 20; doi:10.1021/jz900068n

28. Schmid, T., Sebesta, A., Stadler, J., Opilik, L., Balabin, R. M., Zenobi, R. (2010). *SPIE Proceedings* **7586**, 758603; doi:10.1117/12.845471
29. Chingin, K., Frankevich, V., Balabin, R. M., Barylyuk, K., Chen, H., Wang, R., Zenobi, R. (2010). *Angew Chem Int Ed* **49**, 13, 2358; doi:10.1002/anie.200906213
30. Balabin, R. M. (2010). *Journal Physical Chemistry A* **114**, 10, 3698; doi:10.1021/jp911802v
31. Balabin, R. M. (2010). *Journal Chemical Physics* **132**, 21, 211103; doi:10.1063/1.3430647
32. Balabin, R. M. (2010). *Journal Chemical Physics* **132**, 23, 231101; doi:10.1063/1.3442466
33. Balabin, R. M. (2010). *Journal Physical Chemistry A* **114**, 24, 6729; doi:10.1021/jp103852d
34. Balabin, R. M., Safieva, R. Z., Lomakina, E. I. (2010). *ACA* **671**, 1–2, 27; doi:10.1016/j.aca.2010.05.013
35. Opilik, L., Schmid, T., Stadler, J., Balabin, R. M., Zenobi, R. (2010). *International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS)*, *AIP Conf. Proc.* **1267**, 1, 1271; doi:10.1063/1.3482420
36. Amantonico, A., Urban, P. L., Fagerer, S. R., Balabin, R. M., Zenobi, R. (2010). *Analytical Chemistry* **82**, 17, 7394; doi:10.1021/ac1015326
37. Zhu, L., Hu, Z., Gamez, G., Law, W. S., Chen, H., Yang, S., Chingin, K., Balabin, R. M., Wang, R., Zhang, T., Zenobi, R. (2010). *ABC* **398**, 1, 405; doi:10.1007/s00216-010-3945-8
38. Balabin, R. M. (2010). *Journal Physical Chemistry B* **114**, 46, 15075; doi:10.1021/jp107539z
39. Balabin, R. M., Lomakina, E. I. (2011). *PCCP* **13**, 24, 11710; doi:10.1039/c1cp00051a
40. Balabin, R. M., Lomakina, E. I. (2011). *Analyst* **136**, 8, 1703; doi:10.1039/c0an00387e
41. Balabin, R. M., Syunyaev, R. Z., Schmid, T., Stadler, J., Lomakina, E. I., Zenobi, R. (2010). *Energy Fuels* **25**, 1, 189; doi:10.1021/ef100779a
42. Balabin, R. M. (2011). *Molecular Physics* **109**, 6, 943; doi:10.1080/00268976.2011.558858
43. Balabin, R. M. (2011). *Comput Theor Chem* **965**, 1, 15; doi:10.1016/j.comptc.2011.01.008
44. Barylyuk, K., Balabin, R. M., Grünstein, D., Kikkeri, R., Frankevich, V., Seeberger, P. H., Zenobi, R. (2011). *JASMS* **22**, 7, 1167; doi:10.1007/s13361-011-0118-8
45. Balabin, R. M., Smirnov, S. V. (2011). *ACA* **692**, 1–2, 63; doi:10.1016/j.aca.2011.03.006
46. Balabin, R. M., Lomakina, E. I., Safieva, R. Z. (2011). *Fuel* **90**, 5, 2007; doi:10.1016/j.fuel.2010.11.038
47. Balabin, R. M., Safieva, R. Z., Lomakina, E. I. (2011). *Microchem J* **98**, 1, 121; doi:10.1016/j.microc.2010.12.007
48. Balabin, R. M., Safieva, R. Z. (2011). *Energy Fuels* **25**, 5, 2373; doi:10.1021/ef200356h
49. Balabin, R. M., Smirnov, S. V. (2011). *Talanta* **85**, 1, 562; doi:10.1016/j.talanta.2011.04.026
50. Chingin, K., Balabin, R. M., Frankevich, V., Barylyuk, K., Nieckarz, R., Sagulenko, P., Zenobi, R. (2011). *IJMS* **306**, 2–3, 241; doi:10.1016/j.ijms.2011.01.014
51. Likhatsky, V. V., Balabin, R. M., Syunyaev, R. Z. (2011). *JDST* **32**, 10, 1502; doi:10.1080/01932691.2010.516129
52. Balabin, R. M. (2011). *Structural Chemistry* **22**, 5, 1047; doi:10.1007/s11224-011-9793-0
53. Balabin, R. M. (2011). *Molecular Physics* **109**, 19, 2341; doi:10.1080/00268976.2011.587457
54. Balabin, R. M., Smirnov, S. V. (2012). *Analyst* **137**, 7, 1604; doi:10.1039/c2an15972d
55. Barylyuk, K., Fritsche, L., Balabin, R. M., Nieckarz, R., Zenobi, R. (2012). *RSC Advances* **2**, 5, 1962; doi:10.1039/c1ra01117k
56. Balabin, R. M. (2012). *PCCP* **14**, 1, 99; doi:10.1039/c1cp20805e