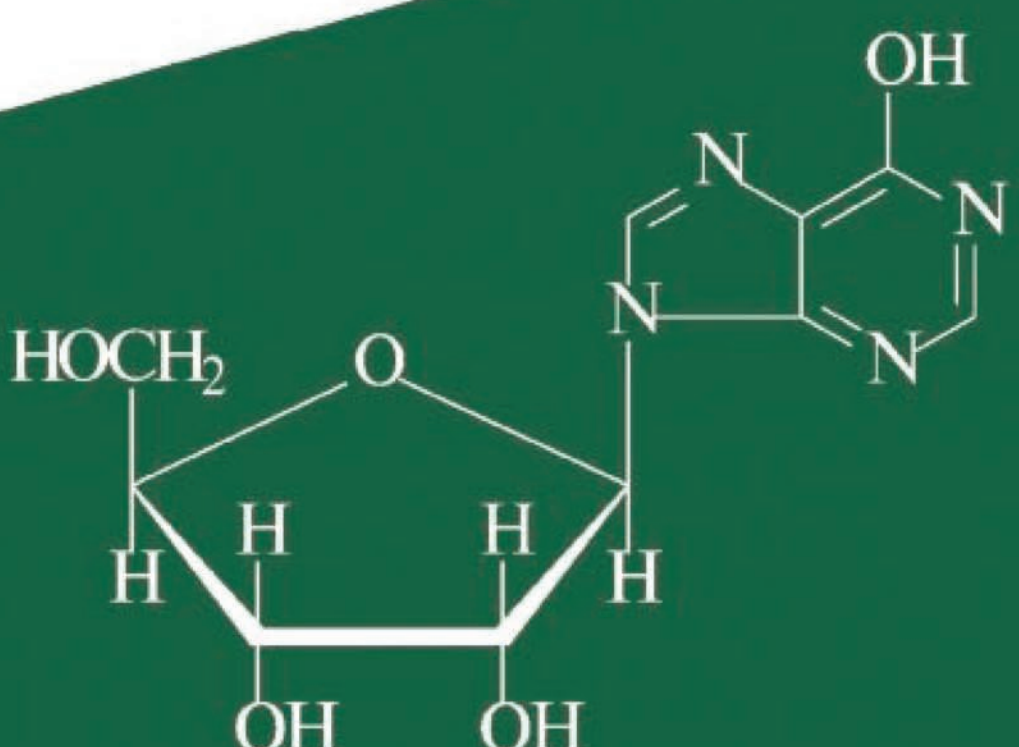
12+

ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 33 №1 2026

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г. Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации

ИЗДАТЕЛЬ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

ЗЛОТСКИЙ Семен Соломонович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор, зав. каф. общей, аналитической и прикладной химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

МОВСУМЗАДЕ Эльдар Мирсамедович – член-корреспондент Российской Академии образования, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ДАМИНЕВ Рустем Рифович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

САБИРОВ Денис Шамилевич – доктор химических наук, профессор РАН, директор Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

КОНГ Сяньмин– профессор Ляонинского нефтехимического университета, Китай

АББАСОВ Вагиф Магеррам оглы – академик Национальной Академии наук Азербайджана, доктор химических наук, профессор, директор Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии наук Азербайджана, г.Баку

БЕЛЕЦКАЯ Ирина Петровна – академик РАН, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва

БЕРЛИН Александр Александрович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Института химической физики РАН, г. Москва

СИНЯШИН Олег Герольдович – академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН», г. Казань

ТОРОСЯН Гагик Оганесович – доктор химических наук, профессор Государственного инженерного университета Армении, г. Ереван

ЧУПАХИН Олег Николаевич – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уральского федерального университета, г. Екатеринбург

АГАЕВ Акпер Али оглы – доктор химических наук, профессор Сумгаитского государственного университета, г. Сумгаит

ЮНУСОВ Марат Сабирович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уфимского института химии РАН, г. Уфа

© «Башкирский химический журнал» 2026

Все права защищены. Данное издание, а также какая-либо его часть не могут быть воспроизведены, записаны или переданы ни в какой форме и никаким способом (электронным, в виде фотокопий, магнитной записи или любой другой) без письменного разрешения Издателя.

ВАХИТОВА Юлия Венеровна – член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, профессор Института биохимии и генетики РАН, г. Уфа

КУКУШКИН Вадим Юрьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

АХМЕТОВ Арслан Фаритович – академик Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗОРИН Владимир Викторович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ВОСКРЕСЕНСКИЙ Леонид Геннадьевич – доктор химических наук, профессор Российского университета Дружбы народов, г. Москва

КАНТОР Евгений Абрамович – доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

КАТАЕВ Валерий Алексеевич – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

КОПЫЛОВ Александр Юрьевич – член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань

ХАЛИУЛЛИН Феркат Адельзянович – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

ГАБИТОВ Азат Исмагилович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

РЕДАКЦИЯ

Зав. редакцией – *доктор технических наук, профессор* ***Е. А. Удалова***.

Научный редактор – *кандидат химических наук* ***О. С. Вострикова***.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), серия ПИ №ФС77-85037 от 31 марта 2023 г.

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Объединенный каталог «Почта России» **ПН057**. Свободная цена.

Журнал включен в Международную базу данных **Chemical Abstracts.**

Журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» ВАК РФ по следующим специальностям и отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (технические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.12. Нефтехимия (технические науки), 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (технические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (химические науки), 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки), 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

С 2008 года Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net**.

Электронная версия журнала доступна на сайте http://**www.elibrary.ru** и на сайте журнала.

Адрес редакции: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1;

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

Адрес Издателя: 450064, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

Адрес типографии: 450064, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, РИО УГНТУ.

Подписано в печать 24.04.2026. Дата выхода в свет 30.04.2026.

Формат 60x84 $^{1}/_{8}$. Усл. печ. л. 15,6. Тираж 500 экз. Заказ №45.

© «Башкирский химический журнал» 2026

Все права защищены. Данное издание, а также какая-либо его часть не могут быть воспроизведены, записаны или переданы ни в какой форме и никаким способом (электронным, в виде фотокопий, магнитной записи или любой другой) без письменного разрешения Издателя.

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

2026. Том 33. №1

Содержание

Contents

Эльдар Гусейнгулу оглы Мамедбейли
К 85-летию со дня рождения **5**

On the 85th anniversary
of Professor E. G. Mamedbeyli

Раздел 1.4.3. Органическая химия

Терентьев А. О.
Цифровая химия: направления развития искусственного интеллекта в химической науке **7**

Terentyev A. O.
Digital Chemistry: Directions for the Development of Artificial Intelligence in Chemical Science

Каримова Э. Р., Нугуманов Т. Р., Балтина Л. А.
Синтез бутилового эфира 2,3-секо-2,3-диметокси-18βH-олеан-12-ен-2,3,30-триовой кислоты реакцией озонолиза **17**

Karimova E. R., Nugumanov T. R., Baltina L. A.
Synthesis of Butyl Ester of 2,3-Seco-Dimethoxy-18βH-Olean-12-En-2,3,30-Trioic Acid by Ozonolysis Reaction

Бочкор С. А., Кузнецов В. В.
Теоретическое исследование строения комплексов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана с аммиаком **22**

Bochkor S. A., Kuznetsov V. V.
Theoretical investigation of 2-Methyl-1,3,2-Dioxaborinane-Ammoniac Complexes

Кудрина В. К., Розит Г. А., Клен Е. Э., Никитина И. Л., Халиуллин Ф. А.
Исследование строения N^2/N^4-моно- и N^2,N^4-дитиетансодержащих 5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-онов методом ИК-спектроскопии **27**

Kudrina V. K., Rozit G. A., Klen E. E., Nikitina I. L., Khaliullin F. A.
Investigation of the Structure of N^2/N^4-Mono- and N^2,N^4-Dithietane-Containing 5-Bromo-2,4-Dihydro-1,2,4-Triazol-3-Ones by IR Spectroscopy

Юлбарисов А. Б., Зосим Т. П., Кадикова Р. Н., Рамазанов И. Р.
Реакция диэтил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбокислата с *пара*-бромбензальдегидом под действием пентахлорида тантала **31**

Yulbarisov A. B., Zosim T. P., Kadikova R. N., Ramazanov I. R.
Reaction of Diethyl-2-Phenylcyclopropane-1,1-Dicarboxylate with *para*-Bromobenzaldehyde under the Action of Tantalum Pentachloride

Мамедбейли Э. Г., Удалова Е. А., Гаджиева Г. Э., Аюбов И. Г., Исмайылова С. В., Гасымова Ф. И.
Успехи и достижения в области синтеза и применения камфоры **37**

Mammadbayli E. H., Udalova E. A., Hajiyeva G. A., Ayyubov I. H., Ismayilova S. V., Gasymova F. I.
Achievements and Advancements in the Synthesis and Application of Camphor

Раздел 1.4.12. Нефтехимия

Алиев С. С., Гасанов А.Г., Аюбов И. Г., Салманова Ч. Г.
Перспективы использования циклоалканов в качестве компонентов топлив **45**

Aliyev S. S., Gasanov A. G., Ayyubov I. H., Salmanova Ch. Q.
Prospects for the Use of Cycloalkanes as Fuel Components

Чурилов В. Ю., Купова О. Ю., Просочкина Т. Р.
Анализ эффективности использования алкиламинов в качестве темплатов для синтеза цеолитов **54**

Churilov V. Yu., Kupova O. Yu., Prosochkina T. R.
Prediction of Efficiency of Alkylamines as Templates for Zeolite Synthesis

Рахимов М. Н., Габбасова И. М., Вильданов Ф. Ш., Якупов М. М.
Исследование влияния компонентного состава на теплотворную способность автомобильных бензинов **64**

Rakhimov M. N., Gabbasova I. M., Vil'danov F. Sh., Yakupov M. M.
Study of the Influence of Component Composition on the Heating Value of Motor Gasolines

Елина В. Н., Батюков С. С., Моисеев А. В.
Повышение эффективности теплообмена установки дегидрирования изопентанов в изоамилены АО «ННК» **69**

Elina V. N., Batyukov S. S., Moiseev A. V.
Optimization of Heat Exchange Performance in Isopentane-to-Isoamylene Dehydrogenation Unit at NNK Oil Company

© «Башкирский химический журнал» ФГБОУ ВО УГНТУ, 2026

BASHKIRSKII KHIMICHESKII ZHURNAL

2026. V.33. №1

Содержание

Contents

Раздел 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Антонов С. А., Матвеева А. И., Пронченков И. А., Еремина Ю. В., Филатов С. А., Бартко Р. В., Никульшин П. А.
Исследование побочных продуктов процесса гидроконверсии рафинатов селективной очистки и определение вариантов их квалифицированного использования **73**

Antonov S. A., Matveeva A. I., Pronchenkov I. A., Eremina U. V., Filatov S. A., Bartko R. V., Nikulshin P. A.
Investigation of by-Product of Hydroconversion of Selective Purified Raffinates and Determination of Variants of Their Qualified Use

Жилкина Е. О., Жилкин Д. А., Моисеев А. В., Голиков Г. О., Максимов Н. М., Тыщенко В. А.
Современные и высокопотенциальные технологии каталитической изомеризации **78**

Zhilkina E. O., Zhilkin D. A., Moiseev A. V., Golikov G. O., Maximov N. M., Tyshchenko V. A.
Modern and High-Potential Technologies of Catalytic Isomerization

Раздел 2.6.13. Процессы и аппараты химической технологии

Самойлов Н. А.
Высокотемпературная адсорбция из жидкой фазы **90**

Samoilov N. A.
High-Temperature Adsorption from Liquid Phase

Титова Л. М.
Решение проблемы коррозии стриппинг-колонны в технологии получения карбамида **101**

Titova L. M.
Solving the Problem of Stripper Corrosion in Urea Production Technology

Минченков Н. Д., Чуракова С. К.
Аналитическое определение зависимости КПД прямоточных контактных устройств от параметров уравнения массопередачи **112**

Minchenkov N. D., Churakova S. K.
Analytical Determination of the Dependence of the Efficiency of Direct-Flow Contact Devices on yhe Parameters of the Mass Transfer Equation

Раздел 1.4.2. Аналитическая химия

Хлопунова Д. К., Шепилова С. О., Клен Е. Э., Никитина И. Л., Халиуллин Ф. А.
Применение метода инфракрасной спектроскопии для анализа структуры 3,4,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-1Н-пиразолов **118**

Khlopunova D. K., Shepilova S. O., Klen E. E., Nikitina I. L., Khaliullin F. A.
Application of Infrared Spectroscopy for the Analysis of the Structure of 3,4,5-Substituted 1-(1,1-Dioxothietanyl-3)-1H-Pyrazoles

Злотский С. С., Солоп С. А.
Современные методы определения содержания формальдегида и ацетона в воздушной среде **122**

Zlotsky S. S., Solop S. A.
Modern Methods for Determining Formaldehyde and Acetone Content in the Air

© «Башкирский химический журнал» ФГБОУ ВО УГНТУ, 2026

Профессор Эльдар Гусейнгулу оглы Мамедбейли
К 85-летию со дня рождения

В январе 2026 года отметил свой 85-ти летний юбилей профессор Э.Г. Мамедбейли – видный советский и азербайджанский ученый в области органической химии и асимметрического синтеза, один из основателей применения хиральных катализаторов в асимметрическом диеновом синтезе. Направления его научной деятельности – разработка новых научных основ процессов получения оптически активных функционально замещенных алициклических соединений методом асимметрического синтеза и нахождения областей применения различных производных циклогексена и норборнена, в том числе моно- и дикарбоновых кислот и их эфиров. Э.Г. Мамедбейли выдвинул целый ряд научных проблем, имеющих важное практическое значение в области органического асимметрического синтеза и осуществил их решение.

Впервые им были разработаны научные основы полного стереоспецифического процесса получения бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновых кислот и их галогенсодержащих производных в присутствии ахиральных катализаторов с высокой энантиоселективностью и химическим выходом на основе реакций циклических диенов с хиральными диенофилами. Под его руководством создан способ получения новой хиральной каталитической системы, используемой в асимметрическом синтезе, осуществлен синтез хиральных кислот Льюиса на основе природных соединений (ментола, камфоры, борнеола и др.) Использование хиральных катализаторов позволило получать высокостереоселективные аддукты с оптическим выходом до 94%.

Впервые в чистом виде были получены энантиомерные формы полихлор- и полибромбицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновых кислот методом спонтанного осаждения оптически активными аминами и установлена их относительная конфигурация. Осуществлен асимметрический синтез гексахлорбицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновой кислоты и ее хлорангидрида в оптически активной форме. Данные соединения могут быть использованы как ценные реагенты для получения

(+)-варфарина, широко используемого в медицинской практике. Под руководством Э.Г.Мамедбейли разработан удобный метод синтеза аминометоксипроизводных алкил(арил) сульфанилалканов с высокой регио- и стереоселективностью и препаративным выходом. Многие из синтезированных соединений были рекомендованы в качестве антимикробных присадок, препаратов в отношении различных бактерий и грибов; разработаны методы получения новых физиологически активных аминоспиртов экологически чистыми методами, реализованы новые эффективные присадки к моторным топливам, осуществлены синтезы целого ряда бактерицидов против сульфатвосстанавливающих бактерий и проведены практически ценные работы для народного хозяйства страны.

В последние годы профессор Э.Г.Мамедбейли занимается исследованием оптической активности нефтей новых сухопутных и морских месторождений Азербайджана.

Под руководством профессора Э.Г. Мамедбейли был осуществлен синтез новых экологически чистых регуляторов роста растений и проведено их испытание: для этой цели были получены диэфиры С4-ненасыщенных аминодикарбоновых кислот с различными спиртами (метанол, ментол, изопропанол, бутанол, циклогексанол); разработан многостадийный процесс получения этих диэфиров в лабораторных условиях; найдены оптимальные условия получения представленных эфиров.

Специалист высокого уровня, Э.Г.Мамедбейли смог создать своеобразное направление в области асимметрического и тонкого органического синтеза органической химии. Результаты этой деятельности нашли отражение в более 680 научных трудах.

Существенная часть его исследований опубликована в таких научных изданиях как «Журнал органической химии», «Известия АН СССР», «Журнал общей химии», «Журнал прикладной химии», «Журнал аналитической химии», «Нефтехимия», «Катализ в промышленности», «Tetrahedron», «Green and Sustainable Chemistry» и др. Под руководством профессора Э.Г.Мамедбейли подготовлены 10 кандидатов и 3 доктора наук. С 1999 г. Э.Г.Мамедбейли – член постоянной комиссии по контролю фармацевтических предприятий Министерства Здравоохранения Азербайджанской Республики. В настоящее время Эльдар Гусейнгулу оглы является зав. лабораторией Института нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, членом Ученого совета и Диссертационного совета при данном Институте; членом редколлегии журналов «Азербайджанский фармацевтический и фармакотерапевтический журнал», «Процессы нефтехимии и нефтепереработки», «Химические проблемы», «Вестник Башкирского государственного педагогического университета» и «Вестник КНИИ РАН».

Редколлегия «Башкирского химического журнала» поздравляет профессора Э.Г. Мамедбейли с юбилеем и желает ему крепкого здоровья и новых творческих успехов!

От редакции

Редакция Башкирского химического журнала публикует настоящий обзор с целью широкого распространения принципиально новых подходов и представлений по применению искуственного интеллекта и методов цифровой химии для решения задач органического синтеза.

Работы научной школы академика РАН В. П. Ананикова, выполненные в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (научный руководитель – академик РАН М. П. Егоров*, директор – академик РАН А. О. Терентьев), открывают новые перспективы в изучении механизмов химических реакций и создании веществ и материалов с заданными свойствами и имеют первостепенное значение для прогресса отечественной и мировой химической науки.*

** – Почетные академики Аксдемии наук Республики Башкортостан*

УДК 547 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-7-16

А. О. Терентьев (д.х.н., академик РАН, директор)

ЦИФРОВАЯ ХИМИЯ: НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В ХИМИЧЕСКОЙ НАУКЕ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., 47; e-mail: terentev@ioc.ac.ru

A. O. Terentyev

DIGITAL CHEMISTRY: DIRECTIONS FOR THE DEVELOPMENT OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN CHEMICAL SCIENCE

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry
47, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: terentev@ioc.ac.ru

Рассмотрено формирование цифровой химии как исследовательской и технологической программы на стыке химии, анализа больших данных, машинного обучения, компьютерного зрения, автоматизации и цифровой инфраструктуры. Особое внимание уделено работам российской научной школы, в которых была последовательно показана применимость специализированных алгоритмов искусственного интеллекта к задачам масс-спектрометрии, электронной микроскопии, анализу видеоданных, катализу, молекулярной сложности, поиску реакций и проблеме потерянных данных. Показано, что совокупность проведенных исследований образует связную методологию цифровой химии: от оцифровки химических объектов и автоматизации анализа данных до формирования цифровых карт процессов, поиска скрытых закономерностей и проектирования новых сценариев исследований. Согласно проведенному анализу именно в российской химической школе была разработана одна из первых целостных концепций цифровой химии как самостоятельного направления исследований. Ее ключевой особенностью стало органичное сочетание теоретической базы с экспериментальной прикладной верификацией данных.

This article examines the development of digital chemistry as a research and technology program at the intersection of chemistry, big data analysis, machine learning, computer vision, automation, and digital infrastructure. Particular attention is paid to the work of the Russian scientific school, which has consistently demonstrated the applicability of specialized artificial intelligence algorithms to problems in mass spectrometry, electron microscopy, video analysis, catalysis, molecular complexity, reaction detection, and the problem of lost data. It is shown that the combination of these studies forms a coherent methodology of digital chemistry: from the digitization of chemical objects and the automation of data analysis to the creation of digital process maps, the search for hidden patterns, and the design of new research scenarios. According to the analysis, it was the Russian chemical school that developed one of the first holistic concepts of digital chemistry as an independent field of research. Its key feature was the organic combination of a theoretical framework with experimental applied data verification.

Дата поступления 10.01.26

Ключевые слова: аддитивные технологии; искусственный интеллект; компьютерное зрение; масс-спектрометрия; машинное обучение; потерянные данные; химические данные; цифровая химия; цифровой катализ; электронная микроскопия

Key words: additive manufacturing; artificial intelligence; computer vision; mass spectrometry; machine learning; lost data; chemical data; digital chemistry; digital catalysis; electron microscopy

Понятие цифровой химии в последние годы трансформировалось в активно развивающееся исследовательское направление, объединяющее машинное обучение, роботизацию, технологию цифровых двойников [1–3], автоматизированное планирование синтеза, компьютерное зрение, обработку естественного языка [4–6], анализ приборных данных и новые формы человеко-машинного взаимодействия в лаборатории [7, 8]. В мировой литературе цифровая химия обычно обсуждается как часть более широкого движения «ИИ для науки» («AI for science») [9–11], где алгоритмы не только ускоряют анализ данных, но и перестраивают логику постановки эксперимента, отбора гипотез и организации исследовательского цикла [12–14].

В современной российской химической науке данную проблематику первым сформулировал В.П. Анаников, который, начиная с 2020 г., последовательно связывал ИИ не с абстрактной цифровизацией, а со специализированными алгоритмами для обработки химических данных, экспериментальной аналитикой, катализом, материаловедением, малотоннажной химией и их внедрением в промышленную практику [15–20]. Принципиально важно, что обсуждаемая программа развивалась не в форме декларативных тезисов, а как серия экспериментальных работ, в которых машинное обучение применялось к реальным химическим данным – от масс-спектров и данных электронной микроскопии до видеопотоков экспериментальных систем и карт каталитических состояний [21–26].

Визуализация карты знаний (рис. 1) показывает, что цифровая трансформация химии не сводится к единственному направлению. Она включает по меньшей мере четыре взаимосвязанных стратегических узла: инновации в лабораторных и технологических процессах (Laboratory and

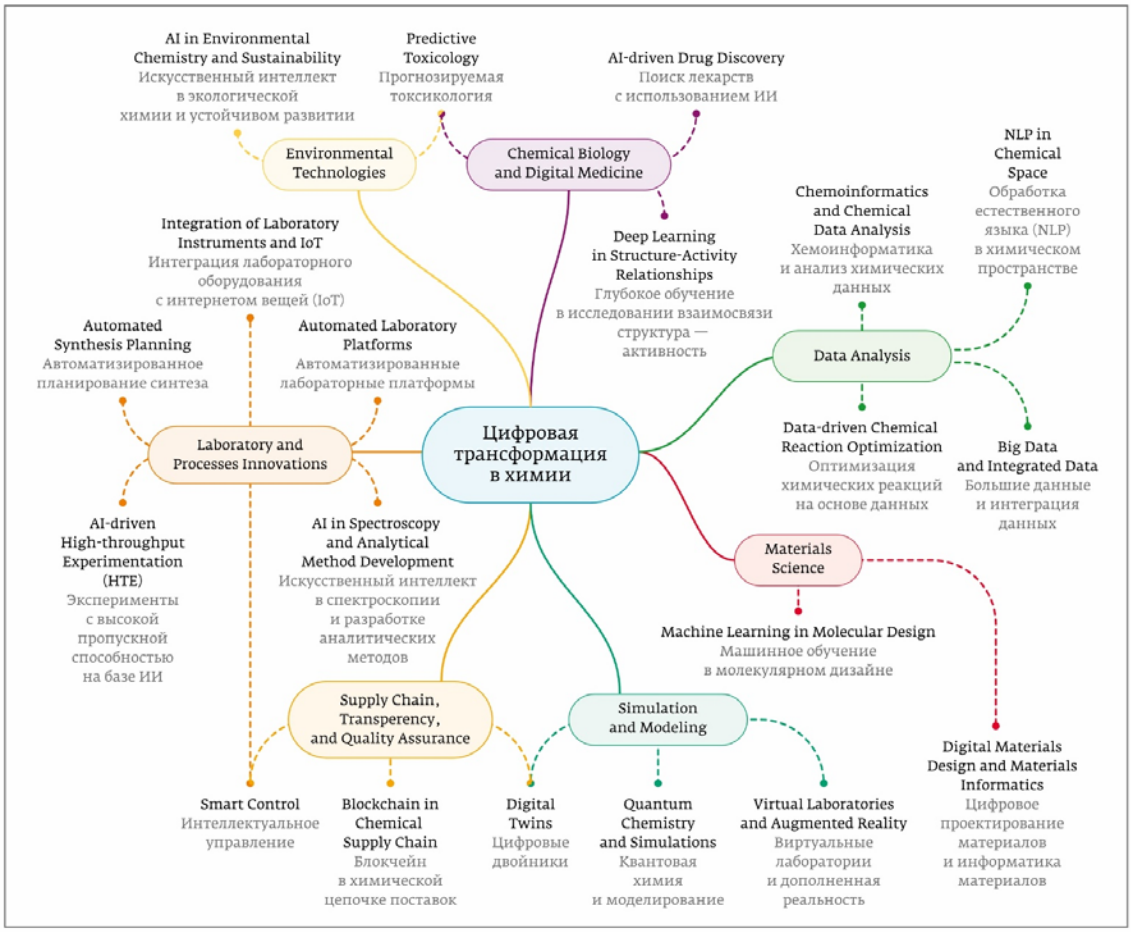


Рис. 1. Взаимосвязь различных сценариев цифрового развития химии и изменение глубины трансформации науки и темпов накопления новых знаний в зависимости от выбранной стратегии цифровизации. Воспроизводится из работ [16,18]

Process Innovations) и прозрачность цепочек поставок (Supply Chain, Transparency and Quality Assurance); анализ больших данных (Data Analysis) и моделирование и симуляцию процессов (Simulation and Modeling); дизайн материалов (Material Science); а также экологические (Environmental Technologies) и медико-химические (Chemical Biology and Digital Medicine) направления. Такая систематизация имеет важное методологическое значение: цифровая химия предстает здесь не как добавление внешнего ИИ-инструмента к готовой дисциплине, а как перестройка всей цепочки получения знаний: от регистрации сигнала и хранения данных через их анализ, интерпретацию и моделирование к решению конкретных прикладных задач [1, 16, 27–29].

Недавние исследования демонстрируют принципиальный переход от классической схемы «эксперимент – пробоподготовка – анализ – публикация» к подходу, в котором накопленные химические данные становятся источником новых гипотез и новых химических превращений (рис. 2). Именно этот сдвиг – от обслуживания эксперимента к участию в создании научной гипотезы - составляет наиболее существенный признак цифровой химии как новой методологии [5, 9, 18]. В этом отношении особенно важен алгоритм выделения трех уровней применения ИИ: ИИ-ассистент, ИИ-аналитик и ИИ-исследователь. Он позволяет отличить популярные универсальные инструменты от химических специализированных решений и систем, претендующих на участие в генерации научных сценариев [16, 18].

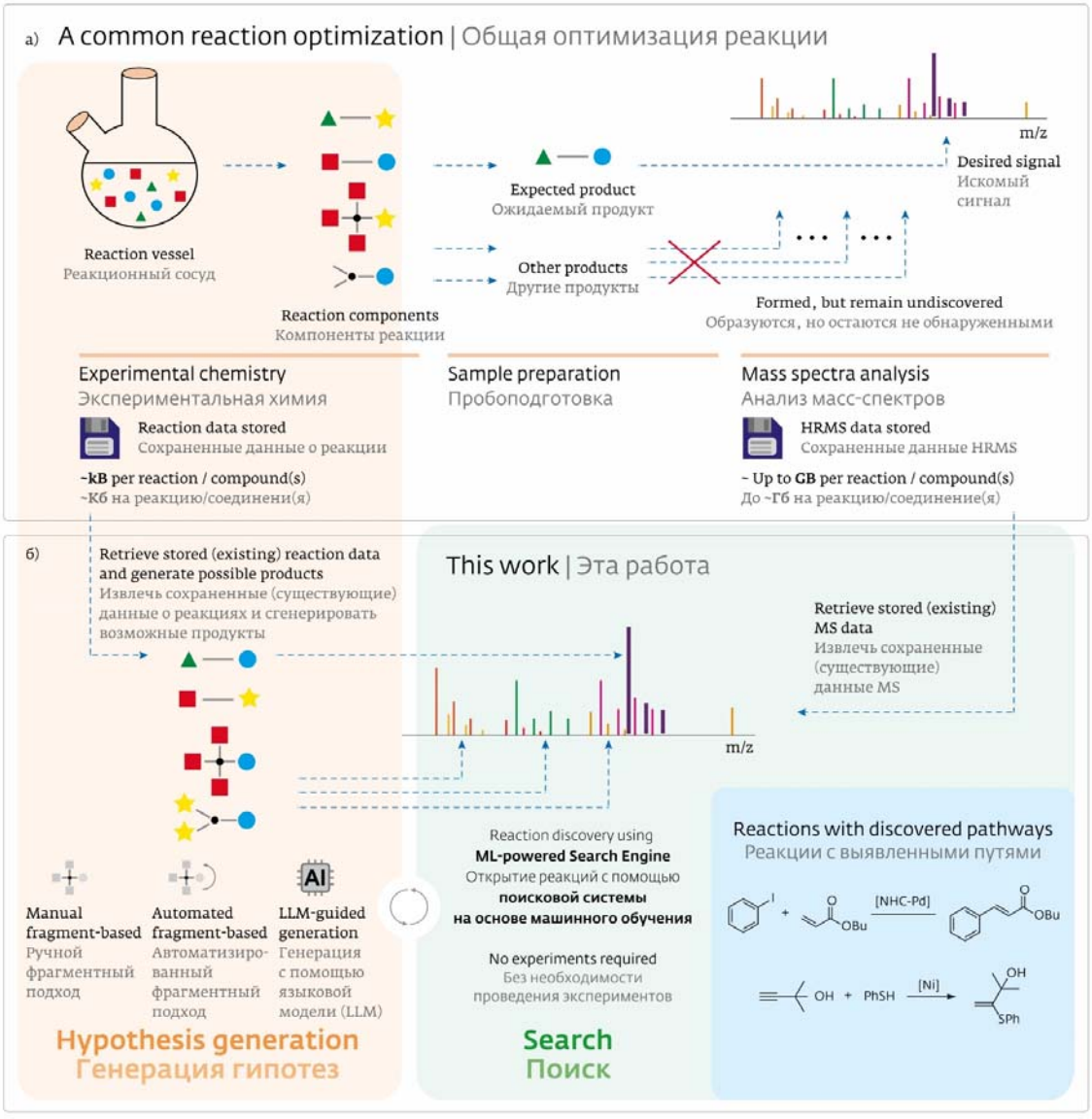


Рис. 2. Интеграция ИИ-исследователя в химию: исторически сложившаяся практика (*а*) и генерация гипотез с использованием ИИ на основе ранее проведенных экспериментов (*б*). Воспроизводится из работ [18, 30]

От автоматизации анализа к специализированным химическим алгоритмам

Отправной точкой обсуждаемой программы стала работа с первичными химическими данными. Уже в 2020 г. в исследовании по масс-спектрометрии была установлена прямая зависимость между точностью измерения массы и количеством получаемых структурных интерпретаций и явно обозначена задача подготовки качественных данных и оценки пределов интерпретации для будущих методов машинного обучения (ML) [15]. Это принципиально отличается от риторики «ИИ как черный ящик»: эффективность цифровой химии здесь определяется качеством экспериментальных данных, разрешающей способностью прибора, типом спектральной информации и вычислительной сложностью перебора формул. Такой подход согласуется с мировым пониманием того, что в химии производительность ML-моделей определяется не только их архитектурой, но и характеристиками набора данных, их структурой, полнотой представления отрицательных результатов и корректной репрезентацией химических данных [2, 31-33].

Следующим шагом стало превращение массивов приборных данных в машиночитаемые ресурсы. Были опубликованы работы, в которых были представлены результаты электронной микроскопии для анализа упорядоченности и локализации наночастиц [21], а также показана возможность извлечения из изображений информации о дефектности и локальных нарушениях порядка с использованием глубоких нейросетей [22]. Тем самым был реализован важный принцип цифровой химии: сначала химический объект переводится в стандартизированный цифровой формат, затем создается алгоритм его количественного описания, после чего появляются основания для автоматизации интерпретации.

Это направление получило развитие в работе, посвященной полностью автоматизированному анализу высокоразрешающих масс-спектрометрических данных без жестких ограничений по объему обработки, неизбежных при ручном анализе [25]. Здесь цифровая химия уже не сводится к построению вспомогательного классификатора: алгоритм становится частью аналитического процесса, будучи способен работать с многообразием сигналов, скрытых компонент и большими массивами спектров. Такая логика получила дальнейшее развитие в работе, где с использованием методов машинного обучения был реализован анализ масштабных массивов накопленных масс-спектрометрических данных, позволивший выявить раннее не описанные химические реакции без проведения новых экспериментов [30]. Было показано, что этот пассивный массив информации может выступать источником нового химического знания (рис. 2). Подобные подходы находятся в русле международных усилий по переходу от статистических баз данных реакций к методам реакционного поиска, классификации и навигации в химическом пространстве [4, 32, 34].

Характерно, что в обсуждаемой серии работ цифровой подход не ограничивается спектральными данными. В частности, было показано, что интуитивное и трудно формализуемое химическое понятие молекулярной сложности может быть перенесено в цифровую плоскость с помощью методов машинного обучения [35]. Здесь важен не только частный результат, но и сама постановка задачи: если цифровая химия претендует на участие в синтезе гипотез, она должна уметь работать не только с измеряемыми сигналами, но и с эвристическими категориями, которыми традиционно оперирует химик. В этом смысле работа образует мост между ИИ-аналитиком и ИИ-исследователем в рамках единой концепции развития цифровой химии [18].

Компьютерное зрение, визуальная аналитика и новые формы химического анализа

Второе важное направление цифровой химии связано с переводом изображений и видеоданных в количественные химические дескрипторы. В работе, посвященной анализу систем ионы/вода, нейросетевой анализ был применен к видеоданным электронной микроскопии для описания температурно-индуцированной динамики микрофаз [23]. Впоследствии эта линия была продолжена в статье, анализирующей системы ионных жидкостей на основе данных электронной микроскопии в реальном времени с использованием методов глубокого обучения и классического компьютерного зрения [36]. Было показано, что даже сложная динамика жидкофазной системы может быть представлена как набор автоматически извлекаемых параметров движения и морфологии.

Отдельное значение имеют работы по автоматическому распознаванию наночастиц и дефектных областей на микроскопических изображениях [22, 37], а также исследование по изучению роста биопленок [38], что показывает расширение области применения цифровых методов от химии материалов и катализа к анализу биологических структур. Переход к генеративному моделированию изображений биопленок показывает, что цифровая химия в таком понимании естественным образом сближается с цифровой биологией и микробиологией, то есть с областями, где химические

процессы описываются через визуальные паттерны, морфологические поля и сложные ансамбли объектов [39].

Особенно показательной является работа по распознаванию молекулярной структуры фосфониевых солей и различий между их близкими гомологами [40], в которой решается почти парадоксальная для классической химии задача: извлечение информации о молекулярной структуре вещества из визуальных данных. С методологической точки зрения этот результат важен не только сам по себе, но и как демонстрация расширения возможности исследования химических процессов. Если раньше связь между структурой и свойством устанавливалась преимущественно через спектры и расчетные дескрипторы, то теперь в этот арсенал входят и визуальные данные, обрабатываемые методами глубокого обучения. Аналогичные тенденции наблюдаются и в международной литературе по компьютерному зрению в материаловедении и электронной микроскопии [41–43].

Работа, посвященная интеграции тепловизионных данных и нейронных сетей для анализа механической прочности и прогнозирования разрушения 3D-печатных полимерных изделий [26], развивает данное направление, распространяя ее на макроскопические объекты и инженерные приложения. Здесь цифровой анализ изображений используется уже не для распознавания структуры, а для прогноза механических характеристик. В сочетании с концептуальной статьей о роли ИИ в аддитивных технологиях это показывает, что цифровая химия выходит за пределы лабораторного эксперимента и охватывает весь путь от материала до изделия [44].

Цифровой катализ: от карт состояний к 4D-анализу

Для химии катализаторов цифровая трансформация особенно важна, поскольку именно здесь объем экспериментальных данных быстро становится несоразмерным скорости их ручной интерпретации. Изучение индивидуальных частиц катализаторов Pd/C показало, что алгоритмы глубокого обучения позволяют различать активность отдельных частиц и выявлять редкие, но чрезвычайно важные каталитические события [24]. В продолжение работы данные мониторинга были превращены в карты образования и функционирования каталитических центров во времени [45]. Это принципиально важный шаг: цифровой анализ в химии начинает работать не только с объектом, но и с его динамической траекторией.

Именно эта логика была затем развита в работе, в которой была предложена концепция 4D-катализа, основанная на интеграции многоуровневого сбора данных и их анализа методами машинного обучения [46]. Четвертое измерение здесь - время, а не просто последовательность картинок; тем самым машинное обучение используется для перехода от статической характеристики катализатора к анализу его эволюции до, во время и после реакции. В международной научной практике это перекликается с ростом интереса к самоуправляемым (self-driving) лабораториям, активному обучению и замкнутым циклам «измерение – модель – следующий эксперимент» [7, 8, 11, 14], но в обсуждаемых работах акцент сделан именно на химической специфике динамических каталитических систем.

В ту же методологию укладывается и работа, в которой с использованием цифровых методов анализа исследуется обобщаемость каталитических закономерностей в Pd-катализируемых реакциях C–N кросс-сочетания [47]. Важность подобных работ определяется тем, что они объединяют три уровня анализа: экспериментальные наблюдения, химическую интерпретацию и алгоритмическое обобщение. Именно это отличает цифровую химию от просто компьютерной поддержки химических исследований. В рамках такой программы алгоритм не заменяет химическую практику, а расширяет масштаб наблюдаемого и делает возможным анализ таких массивов данных, которые вручную были бы практически недоступны для обработки.

Потерянные данные, цифровая инфраструктура и переход к полному цифровому циклу

Одна из наиболее оригинальных и практически значимых тем обсуждаемой серии публикаций - проблема "спящих" и "потерянных" данных («sleeping» and «lost» data). В статье о потерянных данных в области электронной микроскопии подсчитано, что в рутинной практике более 90% получаемых микроскопических данных может оставаться неиспользованными [48]. Эта работа важна по двум причинам. Во-первых, она переводит разговор о «больших данных» из общего лозунга в измеряемую проблему научной инфраструктуры. Во-вторых, она показывает, что дальнейшее развитие ИИ в химии упирается не только в разработку моделей, но и в способы хранения, стандартизации, повторного использования и публикации данных [21, 33, 49, 50].

Данная проблема подробно описывается в статье «Цифровые технологии в химии и материаловедении», где необходимость цифровизации обосновывается низкой скоростью ручной обра-

ботки химических данных, потребностью в преодолении барьеров для трансфера знаний в области микро- и малотоннажной химии и потребностью создания полного цифрового цикла производства химической реакции [17]. Показательно, что речь идет о специализированных алгоритмах именно для химии, а не о переносе универсальных ИИ-сервисов без учета специфики химических процессов, экспериментальных данных и рисков. Данная концепция в полной мере была впервые представлена в обзорной статье о 20 наиболее влиятельных ИИ-технологий в химии [16], где цифровая химия представлена как набор взаимосвязанных технологических траекторий – от аналитики и хемоинформатики до технологии цифровых двойников, высокопроизводительного экспериментирования (HTE), обработки естественных языков (NLP) и виртуальных лабораторий.

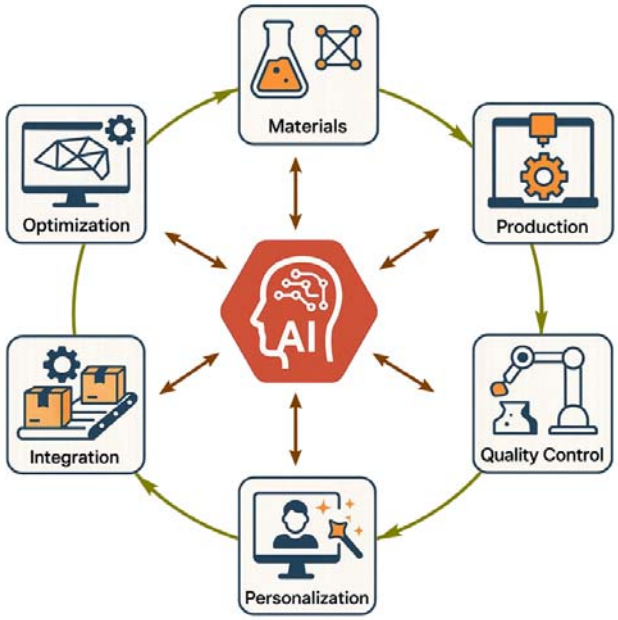


Рис. 3. Применение искусственного интеллекта в аддитивных технологиях – традиционная последовательная цепочка технологических этапов (круговая стрелка) и сквозная объединяющая технология с обратной связью на основе ИИ (прямые стрелки). Воспроизводится из работы [44]

Работы последних лет переносят методологию цифровой химии в инженерный контур (рис. 3). ИИ здесь действует не как инструмент для решения локальных задач, а как сквозной механизм обратной связи, объединяющий этапы разработки материалов, производства, контроля качества, персонализацией, интеграцией и оптимизацией процессов. Для химической технологии это особенно важно, поскольку цифровой цикл способен радикально сократить путь от идеи и рецептуры до готового изделия или настройки технологического процесса. В результате цифровая химия интегрирует в себя не только исследовательскую, но и проектно-производственную логику [17, 26, 51].

Концептуальные исследования последних лет позволяют увидеть, как из серии экспериментальных статей складывается общая стратегия применения ИИ в химии и переход от отдельных приложений к осознанию цифровой химии как самостоятельного направления [19]. В статье, посвященной роли искусственного интеллекта в химии, подчеркивается, что ИИ не заменяет химика, а изменяет требования к качеству подготовки данных, их воспроизводимости, а также к открытости кода и исходных массивов информации [20]. Наконец, классификация применения ИИ в химии от автоматизации к цифровому научному мышлению дает рабочую иерархию уровней его внедрения и вводит представление об ИИ как активном участнике научного процесса [18]. В совокупности это превращает цифровую химию из набора частных случаев в методологически структурированную программу.

Сопоставление этих работ с мировыми тенденциями показывает, что обсуждаемая программа находится в русле глобальных трендов «AI for science», но при этом имеет собственную структуру. Если в международной литературе основной фокус направлен на такие темы как соревновательные проекты и бенчмарки, агенты на основе больших языковых моделей (LLM), молекулярный дизайн и компьютерное материаловедение [4, 9, 10, 29, 52, 53], то в российская химической науке в центре внимания оказались, прежде всего, качественные данные, связь с экспериментом, катализ, проблема потерянных данных и перенос цифровых алгоритмов в реальную химическую инфраструктуру. Именно это сочетание и определяет специфику обсуждаемого вклада.

Таким образом, проведенный анализ демонстрирует, что публикации проекта цифровой химии и работы научной школы В.П. Ананикова формируют последовательную и внутренне согласованную программу модернизации современной химии. Логика программы последовательно выстраивается от подготовки качественных химических данных и создания специализированных датасетов к машинному анализу спектров, изображений и видеоданных; далее – к цифровым картам каталитических состояний, оцифровке эвристических химических понятий и, наконец, к постановке вопроса о новой роли ИИ в генерации гипотез и организации полного цифрового цикла химического исследования.

Важнейшая особенность этой программы состоит в том, что цифровая химия рассматривается

как дисциплина с глубокой химической спецификой. В центре внимания находятся не пользовательские ИИ-сервисы, а специализированные алгоритмы, адаптированные для задач масс-спектрометрии, электронной микроскопии, катализа, дизайна материалов, организации малотоннажных процессов и аддитивным технологиям. Благодаря этому обсуждаемые работы имеют не только методологическую новизну, но и высокую практическую значимость.

Сопоставление с мировой научной практикой показывает, что развитие цифровой химии в России происходило синхронно с глобальным движением «AI for science», но с отчетливым акцентом на экспериментальную химию, интерпретацию приборных данных и инфраструктурные потребности реальной лабораторной практики. Именно поэтому обсуждаемая серия публикаций может рассматриваться как одна из первых целостных формулировок цифровой химии.

Перспективы дальнейшего развития этой области связаны с тремя направлениями: стандартизацией и повторным использованием химических данных; интеграцией алгоритмов в экспериментальные и производственные контуры; формированием методологических правил для систем, которые переходят от анализа к участию в научном поиске. Для химической науки в целом это означает переход от локальной цифровой поддержки к новой архитектуре исследования, в которой данные, алгоритмы и эксперимент работают как единая система.

Литература

1. Back S., Aspuru-Guzik A., Ceriotti M., Gryn'ova G., Grzybowski B., Gu G.H., Hein J.et. al. Accelerated chemical science with AI // Digit. Discov.– 2024.– V.3, №1.– Pp.23-33.
2. Tkatchenko A. Machine learning for chemical discovery // Nat. Commun.– 2020.– V.11, №1.– Art.no.4125.
3. Von Lilienfeld O.A., Burke K. Retrospective on a decade of machine learning for chemical discovery // Nat. Commun.– 2020.– V.11, №1.– Art.no.4895.
4. Segler M.H.S., Preuss M., Waller M.P. Planning chemical syntheses with deep neural networks and symbolic AI // Nature.– 2018.– V.555, №7698.– Pp.604-610.
5. Zhu Q., Zhang F., Huang Y., Xiao H., Zhao L., Zhang X. et. al. An all-round AI-Chemist with a scientific mind // Natl. Sci. Rev.– 2022.– V.9, №10.– Art.no.nwac190.
6. Ha T., Lee D., Kwon Y., Park M.S., Lee S., Jang J. et. al. AI-driven robotic chemist for autonomous synthesis of organic molecules // Sci. Adv.– 2023.– V.9, №44.– Art.no.eadj0461.
7. Seifrid M., Pollice R., Aguilar-Granda A., Morgan Chan Z., Hotta K., Ser C.T., Vestfrid J., Wu T.C., Aspuru-Guzik A. Autonomous chemical experiments: challenges and perspectives on establishing a self-driving lab // Acc. Chem. Res.– 2022.– V.55, №17.– Pp.2454-2466.
8. Tom G., Schmid S.P., Baird S.G., Cao Y., Darvish K., Hao H., Lo S. et. al. Self-driving laboratories for chemistry and materials science // Chem. Rev.– 2024.– V.124. №16.– Pp.9633-9732.
9. Boiko D.A., MacKnight R., Kline B., Gomes G. Autonomous chemical research with large language models // Nature.– 2023.– V.624, №7992.– Pp.570-578.
10. Bran A.M., Cox S., Schilter O., Baldassari C., White A.D., Schwaller P. Augmenting large language models with chemistry tools // Nat. Mach. Intell.– 2024.– V.6, №5.– Pp.525-535.
11. Roch L.M., Hase F., Kreisbeck C., Tamayo-Mendoza T., Yunker L.P.E., Hein J.E., Aspuru-Guzik A. ChemOS: Orchestrating autonomous experimentation // Sci. Robot.– 2018.– V.3, №19.– Art.no.eaat5559.

References

1. Back S., Aspuru-Guzik A., Ceriotti M., Gryn'ova G., Grzybowski B., Gu G.H., Hein J. et. al. [Accelerated chemical science with AI]. *Digit. Discov.*, 2024, vol.3, no.1, pp.23-33.
2. Tkatchenko A. [Machine learning for chemical discovery]. *Nat. Commun.*, 2020, vol.11, no.1, art.no.4125.
3. Von Lilienfeld O.A., Burke K. [Retrospective on a decade of machine learning for chemical discovery]. *Nat. Commun.*, 2020, vol.11, no.1, art.no.4895.
4. Segler M.H.S., Preuss M., Waller M.P. Planning chemical syntheses with deep neural networks and symbolic AI // Nature.– 2018.– vol.555, no.7698.– pp.604-610.
5. Zhu Q., Zhang F., Huang Y., Xiao H., Zhao L., Zhang X. et. al. [An all-round AI-Chemist with a scientific mind]. *Natl. Sci. Rev.*, 2022, vol.9, no.10, art.no.nwac190.
6. Ha T., Lee D., Kwon Y., Park M.S., Lee S., Jang J. et. al. [AI-driven robotic chemist for autonomous synthesis of organic molecules]. *Sci. Adv.*, 2023, vol.9, no.44, art.no.eadj0461.
7. Seifrid M., Pollice R., Aguilar-Granda A., Morgan Chan Z., Hotta K., Ser C.T., Vestfrid J., Wu T.C., Aspuru-Guzik A. [Autonomous chemical experiments: challenges and perspectives on establishing a self-driving lab]. *Acc. Chem. Res.*, 2022, vol.55, no.17, pp.2454-2466.
8. Tom G., Schmid S.P., Baird S.G., Cao Y., Darvish K., Hao H., Lo S. et. al. [Self-driving laboratories for chemistry and materials science]. *Chem. Rev.*, 2024, vol.124, no.16, pp.9633-9732.
9. Boiko D.A., MacKnight R., Kline B., Gomes G. [Autonomous chemical research with large language models]. *Nature*, 2023, vol.624, no.7992, pp.570-578.
10. Bran A.M., Cox S., Schilter O., Baldassari C., White A.D., Schwaller P. [Augmenting large language models with chemistry tools]. *Nat. Mach. Intell.*, 2024, vol.6, no.5, pp.525-535.
11. Roch L.M., Hase F., Kreisbeck C., Tamayo-Mendoza T., Yunker L.P.E., Hein J.E., Aspuru-Guzik A. [ChemOS: Orchestrating autonomous experimentation]. *Sci. Robot.*, 2018, vol.3, no.19, art.no.eaat5559.

12. MacLeod B.P., Parlane F.G.L., Morrissey T.D., Hase F., Roch L.M. et. al. Self-driving laboratory for accelerated discovery of thin-film materials // Sci. Adv.– 2020.– V.6, №20.– Art.no.eaaz8867.
13. Ament S., Amsler M., Sutherland D.R., Chang M.-C., Guevarra D., et. al. Autonomous materials synthesis via hierarchical active learning of nonequilibrium phase diagrams // Sci. Adv.– 2021.– V.7, №51.– Art.no.eabg4930.
14. Strieth-Kalthoff F., Hao H., Rathore V., Derasp J., Gaudin T., Angello N.H. et. al. Delocalized, asynchronous, closed-loop discovery of organic laser emitters // Science.– 2024.– V.384, №6697.– Art.no.eadk9227.
15. Бурыкина Ю.В., Бойко Д.А., Ильюшенкова В.В., Еремин Д.Б., Анаников В.П. Масс-спектрометрическая идентификация химических соединений для развития алгоритмов машинного обучения и искусственного интеллекта // Докл. Рос. акад. наук. Хим., науки о материалах.– 2020.– V.492-493, №1.– Pp.116-122.
16. Ananikov V.P. Top 20 influential AI-based technologies in chemistry // Artif. Intell. Chem.– 2024.– V.2, №2.– Art.no.100075.
17. Анаников В.П. Цифровые технологии в химии и материаловедении // Вестн. Рос. акад. наук.– 2025.– V.4.– Pp.35-38.
18. Анаников В.П. Классификация применения искусственного интеллекта в химии: от автоматизации к цифровому научному мышлению // ANALYTICS Russia.– 2025.– V.15, №4.– Pp.246-260.
19. Анаников В. П. На пороге цифровой химии // ANALYTICS Russia.– 2024.– V.14, №6.– Pp.434-440.
20. Ananikov V.P. Will artificial intelligence (AI) replace chemists? // Chem. Today.– 2024.– V.42, №4.– Pp.14-15.
21. Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. Electron microscopy dataset for the recognition of nanoscale ordering effects and location of nanoparticles // Sci. Data.– 2020.– V.7, №1.– Art.no.101.
22. Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials // Chem. Sci.– 2021.– V.12, №21.– Pp.7428-7441.
23. Kashin A.S., Boiko D.A., Ananikov V.P. Neural network analysis of electron microscopy video data reveals the temperature-driven microphase dynamics in the ions/water system // Small.– 2021.– V.17, №24.– Art.no.2007726.
24. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V.P. Toward totally defined nanocatalysis: deep learning reveals the extraordinary activity of single Pd/C particles // J. Am. Chem. Soc.– 2022.– V.144, №13.– Pp.6071-6079.
25. Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. Fully automated unconstrained analysis of high-resolution mass spectrometry data with machine learning // J. Am. Chem. Soc.– 2022.– V.144, №32.– Pp.14590-14606.
26. Boiko D. A., Korabelnikova V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D-printed plastic parts // Sci. Rep.– 2022.– V.12, №1.– Art.no.8944.

12. MacLeod B.P., Parlane F.G.L., Morrissey T.D., Hase F., Roch L.M. et. al. [Self-driving laboratory for accelerated discovery of thin-film materials]. *Sci. Adv.*, 2020, vol.6, no.20, art.no.eaaz8867.
13. Ament S., Amsler M., Sutherland D.R., Chang M.-C., Guevarra D. et. al. [Autonomous materials synthesis via hierarchical active learning of nonequilibrium phase diagrams]. *Sci. Adv.*, 2021, vol.7, no.51, art.no.eabg4930.
14. Strieth-Kalthoff F., Hao H., Rathore V., Derasp J., Gaudin T. et. al. [Delocalized, asynchronous, closed-loop discovery of organic laser emitters]. *Science*, 2024, vol.384, no.6697, art.no.eadk9227.
15. Burykina J.V., Boiko D.A., Ilyushenkova V.V., Eremin D.B., Ananikov V.P. [Comprehensive mass spectrometric mapping of chemical compounds for the development of algorithms for machine learning and artificial intelligence]. *Doklady Physical Chemistry*, 2020, vol.492, no.1, pp.51-56.
16. Ananikov V.P.[Top 20 influential AI-based technologies in chemistry]. *Artif. Intell. Chem.*, 2024, vol.2, no.2, art.no.100075.
17. Ananikov V.P.*Tsifrovyye tekhnologii v khimii i materialovedenii* [Digital technologies in chemistry and materials science]. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk* [Herald of the Russian Academy of Sciences], 2025, vol.4, pp.35-38.
18. Анаников В.П. *Klassifikatsiya primeneniya iskusstvennogo intellekta v khimii: ot avtomatizatsii k tsifrovomu nauchnomu myshleniyu* [Classification of Artificial Intelligence Applications in Chemistry: From Automation to Digital Scientific Thinking]. *ANALYTICS Russia*, 2025, vol.15, no.4, pp.246-260.
19. Ananikov V.P. *Na poroge tsifrovoy khimii* [On the threshold of digital chemistry]. *ANALYTICS Russia*, 2024, vol.14, no.6, pp.434-440.
20. Ananikov V.P. [Will artificial intelligence (AI) replace chemists?]. *Chem. Today*, 2024, vol.42, no.4, pp.14-15.
21. Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. [Electron microscopy dataset for the recognition of nanoscale ordering effects and location of nanoparticles]. *Sci. Data*, 2020, vol.7, no.1, art.no.101.
22. Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P. [Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials]. *Chem. Sci.*, 2021, vol.12, no.21, pp.7428-7441.
23. Kashin A.S., Boiko D.A., Ananikov V.P. [Neural network analysis of electron microscopy video data reveals the temperature-driven microphase dynamics in the ions/water system]. *Small*, 2021, vol.17, no.24, art.no.2007726.
24. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V.P. [Toward totally defined nanocatalysis: deep learning reveals the extraordinary activity of single Pd/C particles]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, vol.144, no.13, pp.6071-6079.
25. Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. [Fully automated unconstrained analysis of high-resolution mass spectrometry data with machine learning]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, vol.144, no.32, pp.14590-14606.
26. Boiko D.A., Korabelnikova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P. [Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D-printed plastic parts]. Sci. Rep., 2022, vol.12, no.1, art.no.8944.

27. Jumper J., Evans R., Pritzel A., Green T., Figurnov M., Ronneberger O., Tunyasuvunakool K. et.al. Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold // Nature.– 2021.– V.596, №7873.– Pp.583-589.
28. Abramson J., Adler J., Dunger J., Evans R., Green T., Pritzel A. et.al. Accurate structure prediction of biomolecular interactions with AlphaFold 3 // Nature.– 2024.– V.630, №8016.– Pp.493-500.
29. Merchant A., Batzner S., Schoenholz S.S., Aykol M., Cheon G. et.al. Scaling deep learning for materials discovery // Nature.– 2023.– V.624, №7990.– Pp.80-85.
30. Kozlov K.S., Boiko D.A., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Kostyukovich A.Y., Patil E.D., Ananikov V.P. Discovering organic reactions with a machine-learning-powered deciphering of tera-scale mass spectrometry data // Nat. Commun.– 2025.– V.16, №1.– Art.no.2587.
31. Schneider N., Lowe D.M., Sayle R.A., Landrum G.A. Development of a novel fingerprint for chemical reactions and its application to large-scale reaction classification and similarity // J. Chem. Inf. Model.– 2015.– V.55, №1.– Pp.39-53.
32. Schwaller P., Probst D., Vaucher A.C., Nair V.H., Kreutter D., Laino T., Reymond J.-L. Mapping the space of chemical reactions using attention-based neural networks // Nat. Mach. Intell.– 2021.– V.3, №2.– Pp.144-152.
33. Strieth-Kalthoff F., Sandfort F., Kuhnemund M., Schafer F.R., Kuchen H., Glorius F. Machine learning for chemical reactivity: the importance of failed experiments // Angew. Chem. Int. Ed.– 2022.– V.61, №29.– Art.no.e202204647.
34. Ucak U.V., Ashyrmamatov I., Ko J., Lee J. Retrosynthetic reaction pathway prediction through neural machine translation of atomic environments // Nat. Commun.– 2022.– V.13, №1.– Art.no.1186.
35. Tyrin A.S., Boiko D.A., Kolomoets N.I., Ananikov V.P. Digitization of molecular complexity with machine learning // Chem. Sci.– 2025.– V.16, №16.– Pp.6895-6908.
36. Boiko D.A., Kashin A.S., Sorokin V.R., Agaev Y.V., Zaytsev R.G., Ananikov V.P. Analyzing ionic liquid systems using real-time electron microscopy and a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques // J. Mol. Liq.– 2023.–V.376.– Art.no.121407.
37. Boiko D.A., Sulimova V.V., Kurbakov M.Y., Kopylov A.V., Seredin O.S., Cherepanova V.A., Pentsak E.O., Ananikov V.P. Automated recognition of nanoparticles in electron microscopy images of nanoscale palladium catalysts // Nanomaterials (Basel).– 2022.– V.12, №21.– Art.no.3914.
38. Kozlov K.S., Boiko D.A., Detusheva E.V., Detushev K.V., Pentsak E.O., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P. Digital biology approach for macroscale studies of biofilm growth and biocide effects with electron microscopy // Digit. Discov.– 2023.– V.2, №5.– Pp.1522-1539.
39. Holicheva A.A., Kozlov K.S., Boiko D.A., Kamanin M.S., Provotorova D.V., Kolomoets N.I., Ananikov V.P. Deep generative modeling of annotated bacterial biofilm images // NPJ Biofilms Microbiomes.– 2025.– V.11, №1.– Art.no.16.
40. Boiko D.A., Arkhipova D.M., Ananikov V.P. Recognition of molecular structure of phosphonium salts from the visual appearance of material with deep learning can reveal subtle homologs // Small.– 2024.– V.20, №48.– Art.no.2403423.

27. Jumper J., Evans R., Pritzel A., Green T., Figurnov M., Ronneberger O., Tunyasuvunakool K. et.al. [Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold]. *Nature*, 2021, vol.596, no.7873, pp.583-589.
28. Abramson J., Adler J., Dunger J., Evans R., Green T., Pritzel A. et.al. [Accurate structure prediction of biomolecular interactions with AlphaFold 3]. *Nature*, 2024, vol.630, no.8016, pp.493-500.
29. Merchant A., Batzner S., Schoenholz S.S., Aykol M., Cheon G. et.al. [Scaling deep learning for materials discovery]. *Nature*, 2023, vol.624, no.7990, pp.80-85.
30. Kozlov K.S., Boiko D.A., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Kostyukovich A.Y., Patil E.D., Ananikov V.P. [Discovering organic reactions with a machine-learning-powered deciphering of tera-scale mass spectrometry data]. *Nat. Commun.*, 2025, vol.16, no.1, art.no.2587.
31. Schneider N., Lowe D.M., Sayle R.A., Landrum G.A. [Development of a novel fingerprint for chemical reactions and its application to large-scale reaction classification and similarity]. *J. Chem. Inf. Model.*, 2015, vol.55, no.1, pp.39-53.
32. Schwaller P., Probst D., Vaucher A.C., Nair V.H., Kreutter D., Laino T., Reymond J.-L. [Mapping the space of chemical reactions using attention-based neural networks]. *Nat. Mach. Intell.*, 2021, vol.3, no.2, pp.144-152.
33. Strieth-Kalthoff F., Sandfort F., Kuhnemund M., Schafer F.R., Kuchen H., Glorius F. [Machine learning for chemical reactivity: the importance of failed experiments]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, vol.61, no.29, art.no.e202204647.
34. Ucak U.V., Ashyrmamatov I., Ko J., Lee J. [Retrosynthetic reaction pathway prediction through neural machine translation of atomic environments]. *Nat. Commun.*, 2022, vol.13, no.1, art.no. 1186.
35. Tyrin A.S., Boiko D.A., Kolomoets N.I., Ananikov V.P. [Digitization of molecular complexity with machine learning]. *Chem. Sci.*, 2025, vol.16, no.16, pp.6895-6908.
36. Boiko D.A., Kashin A.S., Sorokin V.R., Agaev Y.V., Zaytsev R.G., Ananikov V.P. [Analyzing ionic liquid systems using real-time electron microscopy and a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques]. *J. Mol. Liq.*, 2023, vol.376, art.no.121407.
37. Boiko D.A., Sulimova V.V., Kurbakov M.Y., Kopylov A.V., Seredin O.S., Cherepanova V.A., Pentsak E.O., Ananikov V.P. [Automated recognition of nanoparticles in electron microscopy images of nanoscale palladium catalysts]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, vol.12, no.21, art.no.3914.
38. Kozlov K.S., Boiko D.A., Detusheva E.V., Detushev K.V., Pentsak E.O., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P. [Digital biology approach for macroscale studies of biofilm growth and biocide effects with electron microscopy]. *Digit. Discov.*, 2023, vol.2, no.5, pp.1522-1539.
39. Holicheva A.A., Kozlov K.S., Boiko D.A., Kamanin M.S., Provotorova D.V., Kolomoets N.I., Ananikov V.P. [Deep generative modeling of annotated bacterial biofilm images]. *NPJ Biofilms Microbiomes*, 2025,vol.11, no.1, art.no.16.
40. Boiko D.A., Arkhipova D.M., Ananikov V.P. [Recognition of molecular structure of phosphonium salts from the visual appearance of material with deep learning can reveal subtle homologs]. *Small*, 2024, vol.20, no.48, art.no.2403423.

41. Yao L., Ou Z., Luo B., Xu C., Chen Q. Machine learning to reveal nanoparticle dynamics from liquid-phase TEM videos // ACS Cent. Sci.– 2020.– V.6, №8.– Pp.1421-1430.
42. Madsen J., Liu P., Kling J., Wagner J.B., Hansen T.W., Winther O., Schiotz J.A deep learning approach to identify local structures in atomic-resolution transmission electron microscopy images // Adv. Theory Simul.– 2018.– V.1, №8.– Art.no.1800037.
43. Chen M., Dai W., Sun S.Y., Jonasch D., He C.Y., Schmid M.F., Chiu W., Ludtke S.J. Convolutional neural networks for automated annotation of cellular cryo-electron tomograms // Nat. Methods.– 2017.– V.14, №10.– Pp.983-985.
44. Анаников В.П. Эпоха «ИИ для» и интеллектуальная инфраструктура науки и инженерии XXI века // Аддитив. технол.– 2025.– V.3.– Pp.10-13.
45. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V.P. Time-resolved formation and operation maps of Pd catalysts suggest a key role of single atom centers in cross-coupling // J. Am. Chem. Soc.– 2023.– V.145, №16.– Pp.9092-9103.
46. Galushko A.S., Ananikov V.P. 4D catalysis concept enabled by multilevel data collection and machine learning analysis // ACS Catal.– 2023.– V.14, №1.– Pp.161-175.
47. Grebennikov N.O., Boiko D.A., Prima D.O., Madiyeva M., Minyaev M.E., Ananikov V.P. Boosting the generality of catalytic systems by the synergetic ligand effect in Pd-catalyzed C-N cross-coupling // J. Catal.– 2024.– V.429.– Art.no.115240.
48. Ivanova N.M., Kashin A.S., Ananikov V.P. Lost data in electron microscopy // Chemistry.– 2025.– V.7, №5.– Art.no.160.
49. Hart E.M., Barmby P., LeBauer D., Michonneau F., Mount S. et.al. Ten simple rules for digital data storage // PLoS Comput. Biol.– 2016.– V.12, №10.– Art.no.e1005097.
50. Goodman A., Pepe A., Blocker A.W., Borgman C.L., Cranmer K. et.al. Ten simple rules for the care and feeding of scientific data // PLoS Comput. Biol.– 2014.– V.10, №4.– Art.no.e1003542.
51. Erps T., Foshey M., Lukovic M.K., Shou W., Goetzke H.H. et.al. Accelerated discovery of 3D printing materials using data-driven multiobjective optimization // Sci. Adv.– 2021.– V.7, №42.– Art.no.eabf7435.
52. Han R., Yoon H., Kim G., Lee H., Lee Y. Revolutionizing medicinal chemistry: the application of artificial intelligence (AI) in early drug discovery // Pharmaceuticals (Basel).– 2023.– V.16, №9.– Art.no.1259.
53. Pitt W.R., Bentley J., Boldron C., Colliandre L., Esposito C. et.al. Real-world applications and experiences of AI/ML deployment for drug discovery // J. Med. Chem.– 2025.– V.68, №2.– Pp.851-859.

41. Yao L., Ou Z., Luo B., Xu C., Chen Q. [Machine learning to reveal nanoparticle dynamics from liquid-phase TEM videos]. *ACS Cent. Sci.*, 2020, vol.6, no.8.– pp.1421-1430.
42. Madsen J., Liu P., Kling J., Wagner J.B., Hansen T.W., Winther O., Schiotz J. [A deep learning approach to identify local structures in atomic-resolution transmission electron microscopy images]. *Adv. Theory Simul.*, 2018, vol.1, no.8, art.no.1800037.
43. Chen M., Dai W., Sun S.Y., Jonasch D., He C.Y., Schmid M.F., Chiu W., Ludtke S.J. [Convolutional neural networks for automated annotation of cellular cryo-electron tomograms]. *Nat. Methods*, 2017, vol.14, no.10, pp.983-985.
44. Ananikov V.P. *Epokha «II dlya» i intellektual'naya infrastruktura nauki i inzhenerii XXI veka* [The Era of "AI for" and the Intelligent Infrastructure of Science and Engineering in the 21st Century]. *Additiv. tekhnol.* [Additive Technology], 2025, vol.3, pp.10-13.
45. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V.P. [Time-resolved formation and operation maps of Pd catalysts suggest a key role of single atom centers in cross-coupling]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, vol.145, no.16, pp.9092-9103.
46. Galushko A.S., Ananikov V.P. [4D catalysis concept enabled by multilevel data collection and machine learning analysis]. *ACS Catal.*, 2023, vol.14, no.1, pp.161-175.
47. Grebennikov N.O., Boiko D.A., Prima D.O., Madiyeva M., Minyaev M.E., Ananikov V.P. [Boosting the generality of catalytic systems by the synergetic ligand effect in Pd-catalyzed C–N cross-coupling]. *J. Catal.*, 2024, vol.429, art.no.115240.
48. Ivanova N.M., Kashin A.S., Ananikov V.P. [Lost data in electron microscopy]. *Chemistry*, 2025, vol.7, no.5, art.no.160.
49. Hart E.M., Barmby P., LeBauer D., Michonneau F., Mount S. et.al. [Ten simple rules for digital data storage]. *PLoS Comput. Biol.*, 2016, vol.12, no.10, art.no.e1005097.
50. Goodman A., Pepe A., Blocker A.W., Borgman C.L., Cranmer K. et.al. [Ten simple rules for the care and feeding of scientific data]. *PLoS Comput. Biol.*, 2014.– vol.10, no.4, art.no.e1003542.
51. Erps T., Foshey M., Lukovic M.K., Shou W., Goetzke H.H. et.al. [Accelerated discovery of 3D printing materials using data-driven multiobjective optimization]. *Sci. Adv.*, 2021, vol.7, no.42, art.no.eabf7435.
52. Han R., Yoon H., Kim G., Lee H., Lee Y. [Revolutionizing medicinal chemistry: the application of artificial intelligence (AI) in early drug discovery]. *Pharmaceuticals (Basel)*, 2023, vol.16, no.9, art.no.1259.
53. Pitt W.R., Bentley J., Boldron C., Colliandre L., Esposito C. et.al. [Real-world applications and experiences of AI/ML deployment for drug discovery]. *J. Med. Chem.*, 2025, vol.68, no.2, pp.851-859.

УДК 547.598.458.22 DOI: 10.17122/bcj-2026-3-17-21

Э. Р. Каримова (к.х.н., доц.)[1], Т. Р. Нугуманов (к.х.н., н.с.) [2а], Л. А. Балтина (д.х.н., проф., в.н.с.) [2б]

СИНТЕЗ БУТИЛОВОГО ЭФИРА 2,3-СЕКО-2,3-ДИМЕТОКСИ-18βH-ОЛЕАН-12-ЕН-2,3,30-ТРИОВОЙ КИСЛОТЫ РЕАКЦИЕЙ ОЗОНОЛИЗА

[1] Уфимский университет науки и технологий, кафедра неорганической и технической химии
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: elza-karimova@mail.ru
[2] Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
[а] лаборатория физико-химических методов анализа; [б] лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: baltina@anrb.ru

E. R. Karimova [1], T. R. Nugumanov [2], L. A. Baltina [2]

SYNTHESIS OF BUTYL ESTER OF 2,3-SECO-DIMETHOXY-18βH-OLEAN-12-EN-2,3,30-TRIOIC ACID BY OZONOLYSIS REACTION

[1] Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: elza-karimova@mail.ru
[2] Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: baltina@anrb.ru

Представлен синтез и описаны 2*D*-ЯМР-спектры нового 2,3-секо-производного бутилового эфира 18β-глицирретовой кислоты (ГЛК), полученного методом озонолиза. В качестве стартового соединения использовали 3-оксо-производное бутилового эфира ГЛК, которое превращали в 2-оксиметилен-3,11-диоксо-18βH-олеан-12-ен-30-овую кислоту обработкой 30%-ным раствором NaOMe в метаноле и этилформиатом с выходом 84%. Исчерпывающий озонолиз последнего в CH_2Cl_2 при минус 30 °С привел к образованию целевого 2,3-секо-производного, выделенного колоночной хроматографией с выходом 54%. Работа расширяет возможности применения реакции озонолиза для получения новых биологически активных соединений на основе глицирретовой кислоты, перспективных для разработки противоопухолевых, противовоспалительных, противовирусных и других агентов.

Ключевые слова: глицирретовая кислота; озонолиз; 2,3-секо-производное; синтез; тритерпеноиды; ЯМР-спектры

The article describes the synthesis of a new 2,3-seco-derivative of butyl ester of 18β-glycyrrhetic acid (GLA) obtained by ozonolysis. The starting compound was 3-oxo-derivative of butyl ester of GLA, which was converted into 2-oxymethylene-3,11-dioxo-18βH-olean-12-ene-30-oic acid by treatment with 30% NaOMe solution in methanol and ethyl formate with a yield of 84%. Exhaustive ozonolysis of the latter in CH_2Cl_2 at minus 30 °C led to the formation of the target 2,3-seco-derivative, isolated by column chromatography with a yield of 54%. The work expands the possibilities of using the ozonolysis reaction for the preparation of new biologically active compounds based on glycyrrhetic acid, promising for the development of antitumor, anti-inflammatory, antiviral and other agents.

Key words: glycyrrhetic acid; NMR spectra; ozonolysis; 2,3-seco-derivative; synthesis; triterpenoids

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 22-43-08002 МНК-MOST) с использованием оборудования ЦКП «Химия».

This work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project 22-43-08002 MNK-MOST) using equipment from the Chemistry Center for Collective Use.

Дата поступления 14.10.25

Одним из лидирующих представителей пентациклических тритерпеноидов олеананового типа с широким спектром фармакологической активности является 18β-глицирретовая кислота (ГЛК) (3β-гидрокси-11-оксо-олеан-12-ен-30-овая кислота) – агликон глицирризиновой кислоты – основного сапонина корней солодки голой (*Glycyrrhiza glabra L.*) и уральской (*GL. uralensis Fisher*) [1]. Одним из перспективных путей получения производных ГЛК с противоопухолевой [2, 3], противовоспалительной и противомикробной [4], противоязвенной [5], гипогликемической [6] и противовирусной [7, 8] активностью является модификация кольца А тритерпеноида. Синтез А-секо-тритерпеноидов перспективен в плане получения новых эффективных противовирусных противоопухолевых агентов [9–11].

В продолжение наших работ по синтезу А-модифицированных производных ГЛК [5–8, 12–14] мы сообщаем о синтезе нового 2,3-секо-производного бутилового эфира ГЛК с использованием реакции озонолиза. Исходным соединением являлся бутиловый эфир ГЛК **1**, который окисляли пиридиний дихроматом (PDC) в 3-оксо-производное **2** при комнатной температуре (RT) согласно [14]. Взаимодействием 3-оксо-производного **2** с этилформиатом в бензоле в присутствии 30%-ного NaOMe/MeOH получали бутиловый эфир 2-оксиметилен-3,11-диоксо-18βH-олеан-12-ен-30-овой кислоты **3** с выходом 84% (схема 1).

Исчерпывающий озонолиз соединения **3** в хлористом метилене при минус 30 °С привел к образованию 2,3-секо-производного **4a** и смеси минорных продуктов окисления. После обработки продукта реакции эфирным раствором диазометана колоночной хроматографией (КХ) на силикагеле выделили и идентифицировали основной продукт реакции **4** (выход 54%).

Структура соединений **3** и **4** подтверждена спектрами ЯМР ^{1}H (500 МГц) и ^{13}C (125 МГц) с двумерной корреляцией (COSY, HSQC, HMBC). Так, в спектре ЯМР ^{1}H соединения **3** олефиновый протон H-12 (5.71 м.д.) в спектре HMBC взаимодействует с углеродными атомами с химическими сдвигами (ХС) 59.60 (C-9), 43.30 (C-14), 48.35 (C-18). Протон при C-18 (δ 48.35 м.д. по HSQC) с δ 2.16 м.д. показывает дальнее взаимодействие с атомом углерода C-12 (128.45 м.д.), C-19 (41.17 м.д.), C-13 (170.08 м.д.), C-16 (26.36 м.д.), C-17 (31.80 м.д.), CH_3-28 (28.58 м.д.). Сигнал карбоксильной группы при C-30 с ХС 176.44 м.д. дает кросс-пики с протонами при 4.04-4,18 м.д. (OCH_2), 1.15 м.д. (CH_3-29) в спектре HMBC. Сигнал протонов метильной группы CH_3-28 с δ 0.83 м.д. (δ 28.58 м.д.) дает кросс-пики в спектре HMBC с углеродными атомами с ХС 37.70 м.д. (C-22), 48.35 м.д. (C-18), 31.80 м.д. (C-17), 26.36 м.д. (C-16). Метильная группа со значением δ 1.38 м.д. в спектре ЯМР ^{1}H и 23.22 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C имеет дальние взаимодействия с углеродными атомами с δ 44.95 м.д. (C-8), 43.30 м.д. (C-14), 170.08 м.д. (C-13) и 26.49 м.д. (C-15) в спектре HMBC и относится к C-27. Сигнал протонов метильной группы CH_3-23 с δ 1.21 м.д. (δ 28.39 м.д.) дает кросс-пики в спектре HMBC с углеродными атомами с ХС 189.53 м.д. (C-3), 39.99 м.д. (C-4), 52.19 м.д. (C-5), 20.89 м.д. (CH_3-24). Протон с ХС 8.63 м.д. принадлежит атому C-35 (δ 188.88 м.д. по HSQC), который имеет дальнее взаимодействие с сигналами атомов C-3 (189.53 м.д.) и C-1 (39.71 м.д.). Протон с ХС 3.47 м.д. принадлежит атому углерода C-1 (δ 39.71 м.д. по HSQC). Он имеет

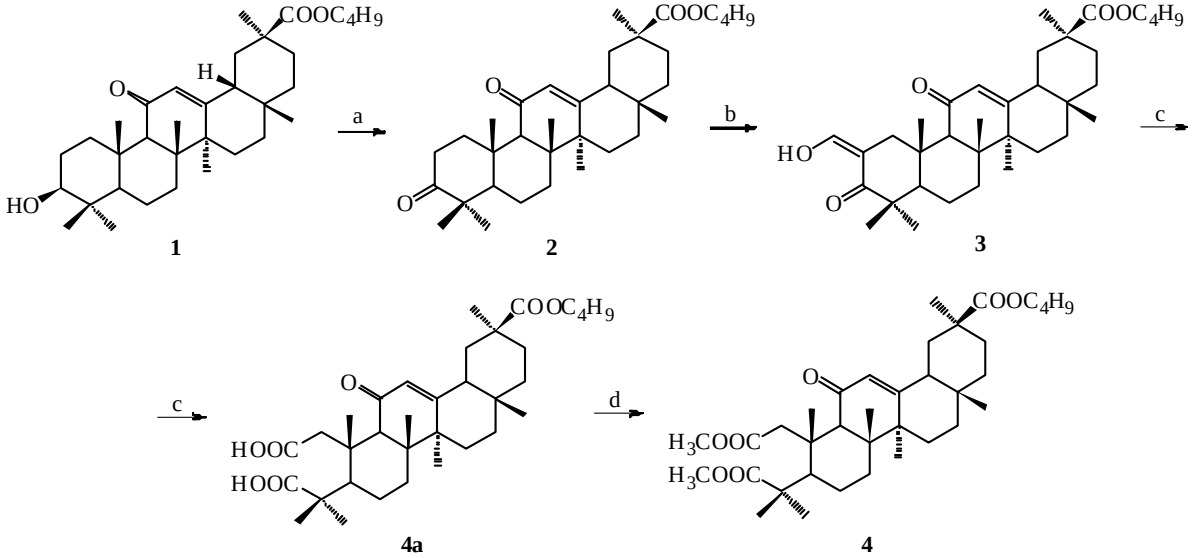


Схема 1. Синтез 2,3-секо-производного бутилового эфира ГЛК. *Условия и реагенты: a – PDC, CH_2Cl_2, RT; b – $HCOOC_2H_5$, бензол, 30%-ный NaOMe/MeOH; c – O_3, CH_2Cl_2, минус 30°C; d – CH_2N_2/Et_2O, CH_2Cl_2, RT*

дальнее взаимодействие с сигналами атомов С-10 (36.19 м.д.), С-5 (52.19 м.д.), С-ОН (188.88 м.д.), С-3 (189.53 м.д.), (CH_3-25 (14.89 м.д.) и С-2 (105.79 м.д.).

В спектре ЯМР ^{1}Н соединения **4** содержатся сигналы двух метокси-групп при δ 3.59 и 3.62 м.д., которые в спектре ЯМР ^{13}С коррелируют с сигналами 50.54 и 51.83 м.д., соответственно. Карбонильные атомы углерода С-2 и С-3 имеют значения ХС 173.27 и 179.45 м.д., соответственно. Олефиновый протон Н-12 (5.62 м.д.) в спектре HMBC взаимодействует с углеродными атомами с химическими сдвигами 53.18 (С-9), 43.81 (С-14), 48.25 (С-18). Протон при С-18 (δ 48.25 м.д. по HSQC) с δ 2.12-2.14 м.д. показывает дальнее взаимодействие с атомом углерода С-12 (128.72 м.д.), С-19 (41.04 м.д.), С-13 (169.21 м.д.), С-16 (26.43 м.д.), С-17 (31.87 м.д.), CH_3-28 (28.30 м.д.). Синглетный протон со значением δ 4.17 м.д. связан с С-9 (53.18 м.д.). Сигнал карбоксильной группы при С-30 с ХС 176.42 м.д. дает кросс-пики с протонами 4.03-4.15 м.д. (OCH_2), 1.13 м.д. (CH_3-29) в спектре HMBC. Сигнал протонов метильной группы CH_3-28 с δ 0.81 м.д. (δ 28.56 м.д.) дает кросс-пики в спектре HMBC с углеродными атомами с ХС 37.72 м.д. (С-22), 48.25 м.д. (С-18), 31.87 м.д. (С-17), 26.46 м.д. (С-16). Метильная группа со значением δ 1.46 м.д. в спектре ЯМР ^{1}Н и 23.22 м.д. в спектре ЯМР ^{13}С имеет дальние взаимодействия с углеродными атомами с δ 45.26 м.д. (С-8), 43.81 м.д. (С-14), 169.21 м.д. (С-13) и 26.43 м.д. (С-15) в спектре HMBC и относится к С-27. Сигнал протонов метильной группы CH_3-23 с δ 1.22 м.д. (δ 28.57 м.д.) дает кросс-пики в спектре HMBC с углеродными атомами с ХС 179.45 м.д. (С-3), 45.52 м.д. (С-4), 48.34 м.д. (С-5), 23.05 м.д. (CH_3-24). Протоны с ХС 3.87 м.д. и 2.25 м.д. принадлежат атому углерода С-1 (δ 41.46 м.д. по HSQC). Они имеют дальнее взаимодействие с сигналами атомов С-9 (53.18 м.д.), С-10 (40.82 м.д.), С-5 (48.34 м.д.), CH_3-25 (19.61 м.д.) и С-2 (173.27 м.д.). Значимые корреляции HMBC спектра для соединения **4** показаны на рис. 1. Молекулярный ион $[M+H]^+$ 601.5 соответствует молекулярному весу соединения **5**, равному 600.8.

Таким образом, реакции озонолиза позволяют на основе доступных природных соединений растительного происхождения получать новые А-модифицированных производные глицирретовой кислоты, перспективные для разработки противоопухолевых, противовоспалительных, противовирусных и других препаратов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}Н и ^{13}С зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance-III 500 и AMX-300 в $CDCl_3$ с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта. Отнесения сигналов в спектрах ЯМР были сделаны методами корреляционной 2*D*-спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC).

Оптическое вращение измеряли на поляриметре Perkin-Elmer 341 (США) при длине волны 589 нм. Температуры плавления определяли на микростолике Boetius.

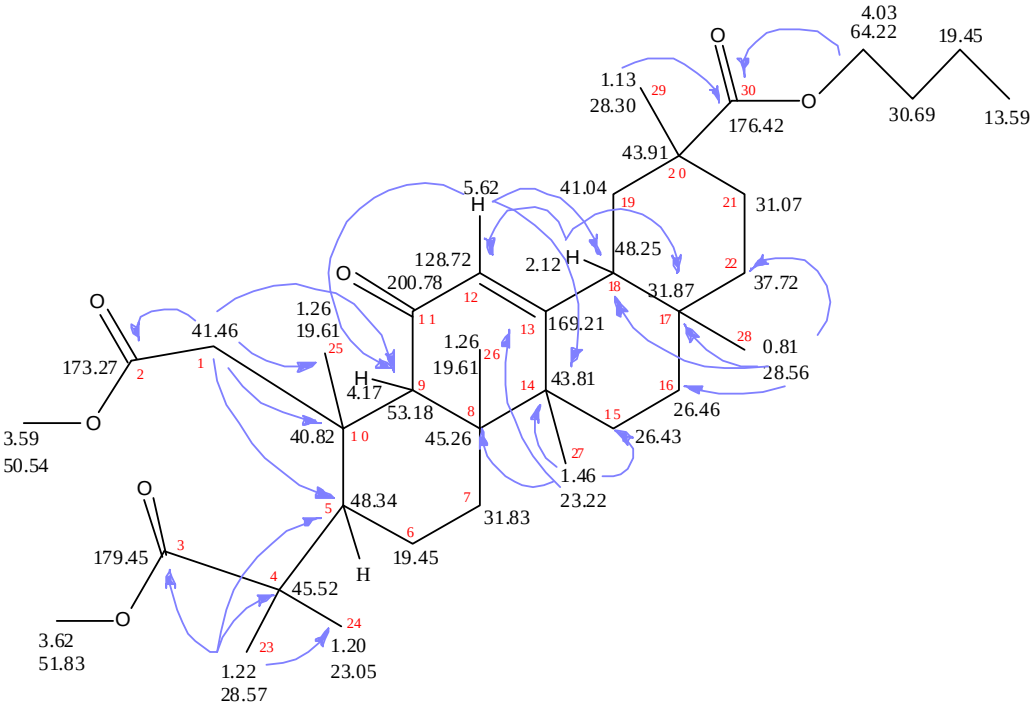


Рис. 1. Значимые HMBC-корреляции для соединения 4

Молекулярные ионы определяли методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LC-MS) на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 в режиме химической ионизации при атмосферном давлении в виде растворов в ацетонитриле.

ТСХ проводили на пластинках Сорбфил (Сорбполимер, Россия) с использованием смеси бензол-этанол (10:1, *v/v*) или гексан-этилацетат (5:1, *v/v*). Пятна веществ обнаруживали 20%-ным раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 210–220 °С в течение 2–3 мин. КХ проводили на силикагеле КСК (фракция 50–150 меш, сухая классификация, Сорбполимер, Россия).

ГЛК получали гидролизом ГК 5% серной кислотой [15], бутиловый эфир **2** – реакцией ГЛК с бромистым бутилом в ДМФА в присутствии K_2CO_3 [14]. $T_{пл.}$ 160–162 °С; лит. [14]: $T_{пл.}$ 158–160 °С. 3-Оксо-производное бутилового эфира ГЛК **3** получали окислением бутилового эфира ГЛК пиридиний дихроматом (PDC) в хлористом метилене при комнатной температуре [14]. $T_{пл.}$ 127–129 °С, лит. [14]: $T_{пл.}$ 128–130 °С.

Растворители очищали по известным методикам [16].

Бутиловый эфир 2-оксиметилен-3,11-диоксо-18βH-олеан-12-ен-30-овая кислота (3). К раствору 1.04 г (2 ммоль) бутилового эфира 3-кето-ГЛК **2** в 40 мл сухого бензола прибавили 10 мл 30%-ного раствора NaOMe в метаноле, 20 мл этилформиата и перемешивали при комнатной температуре (20–22 °С) в течение 12 ч с контролем по ТСХ. Реакционную смесь вылили в 200 мл холодной воды, подкислили 5% соляной кислотой и отделили органическую фазу. Водную фазу экстрагировали бензолом (50 мл), бензольные экстракты объединили, промыли водой и сушили над безводным $MgSO_4$. Упарили растворитель и получили 1.33 г сырого продукта, который кристаллизовали из водного этанола. Выход 0.92 г (84%). R_f 0.82 (бензол-этанол, 20:1). $T_{пл.}$ 154–156 °С, $[\alpha]_D^{20}$ +260° (с 0.06, CH_2Cl_2); ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1724, 1664, 1620, 1585, 1462, 1377. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 14.87 (1H, с, OH), 8.63 (1H, с, HO–C=), 5.71 (1H, с, H-12), 4.18-4.04 (2H, м, C$\underline{H}_2$-31), 3.47 (1H, д, $2J$ = 14.8 Гц, H-1_b), 2.45 (1H, с, H-9), 2.16 (1H, дд, $3J$ = 4.3, 13.5 Гц, H-18), 2.09-1.91 (4H, H-16_b, H-21_b, H-1a, H-19_b), 1.90-1.81 (1H, м, H-15_b), 1.71-1.66 (1H, м, H-7_b), 1.66-1.57 (3H, м, $2CH_2$-32, H-19_a), 1.56-1.46 (3H, м, H-7_a, $2CH_2$-33), 1.38 (3H, с, CH_3-27), 1.45-1.28 (5H, м, H-6, H-22, H-21_a), 1.21 (3H, с, CH_3-23), 1.25-1.20 (1H, м, H-15_a), 1.16 (3H, с, CH_3-24), 1.15 (6H, с, CH_3-26, CH_3-29), 1.14 (3H, с, CH_3-25), 1.07-1.00 (1H, м, H-16_a), 0.96 (3H, т, $3J$ = 7.2 Гц, CH_3-34), 0.83 (3H, с, CH_3-28). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 199.54 (C-11), 189.53 (C-3), 188.88 (C-35), 176.44 (C-30), 170.08 (C-13), 128.45 (C-12), 105.79 (C-2), 64.25 (C-31), 56.60 (C-9), 52.19 (O5), 48.35 (C-18), 44.95 (C-8), 43.97 (C-20), 43.30 (C-14), 41.17 (C-19), 39.99 (C4), 39.71 (C1), 37.70 (C-22), 36.19 (C-10), 31.85 (C-17), 31.66 (C-7), 31.13 (C-32), 31.07 (C-21), 28.39 (C-23), 28.35 (C-29), 28.58 (C-28), 26.49 (C-16), 26.36 (C-15), 23.22 (C-27), 20.89 (C-24), 19.20 (C-6), 18.77 (C-33), 18.24 (C-26), 14.89 (C-25), 13.70 (C-34). LS-MS, m/z: $[M+H]^+$ 553.5; $[M-H]^-$ 551.5. $C_{35}H_{52}O_5$. M = 552.77.

Озонолиз соединения 3. Соединение **3** (0.55 г, 1 ммоль) растворили в 50 мл хлористого метилена, охладили до минус 30 °С и пропускали озон до исчезновения исходного вещества (ТСХ-контроль). Упарили растворитель, твердый остаток растворили в 30 мл этилацетата и обработали эфирным раствором диазометана до устойчивой желтой окраски. После упаривания растворителей сухой остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя градиентной смесью гексана-ацетона (20:1→5:1) (*v/v*). Индивидуальные по ТСХ фракции объединили и упарили.

Бутиловый эфир 2,3-секо-2,3-диметокси-18βH-олеан-12-ен-2,3,30-триовая кислота (4). Выход 0.35 г (54%) (аморфное вещество). R_f = 0.57 (бензол-этанол, 10:1); $[\alpha]_D^{20}$ +98° (с 0.1, $CHCl_3$). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1729, 1657, 1458, 1437, 1386. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 5.62 (1H, с, H-12) 4.17 (1H, с, H-9), 4.15-4.03 (2H, м, OC$\underline{H}_2CH_2CH_2CH_3$), 3.87 (1H. д, J = 19.7 Гц, H-1b), 3.62 (3H, с, OCH_3), 3.59 (3H, с, OCH_3), 2.38-2.35 (1H, м, H-5), 2.25 (1H, д, J = 19.7 Гц, H-1_a), 2.14-2.12 (1H, м, H-18), 2.08- 2.03 (1H, H-15_b), 2.03-1.96 (2H, м, H-7b, H-21_b), 1.96-1.91 (1H, м, H-19_b), 1.86-1.79 (1H, м, H-16_b), 1,67-1,59 (2H, м, H-19_a, CH_2-Bu), 1.59-1.55 (4H, м, 2H-6, $2CH_2$-Bu), 1.46 (3H, с, CH_3-27), 1,44-1,35 (2H, м, 2H-22), 1.35-1.28 (2H, м, H-7_a , H-21_a), 1.26 (3H, с, CH_3-26), 1.22 (3H, с, CH_3-24), 1.24-1.20 (1H, м, H-16_a), 1.20 (3H, с, CH_3-23), 1.13 (6H, с, CH_3-25, CH_3-29), 1.07-1.00 (1H, м, H-15_a), 0.94 (3H, т, J = 7.2 Гц, CH_3-Bu), 0.81 (3H, с, CH_3-28). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 200.78 (C-11), 179.45 (C-3), 176.42 (C-30), 173.27 (C-2), 169.21 (C-13), 128.72 (C-12), 64.22 (CH_2-31), 53.18 (C-9), 51.83 (OCH_3-35), 50.54 (OCH_3-36), 48.34 (C-5), 48.25 (C-18), 45.52 (C-4), 45.26 (C-8), 43.91 (C-20), 43.81 (C-14), 41.46 (C-1), 40.82 (C-10), 41.04 (C-19), 37.72 (C-22), 31.87 (C-17), 31.83 (C-7), 31.07 (C-21), 28.56 (C-28), 28.30 (C-29), 28.57 (C-24), 26.46 (C-16), 26.43 (C-15), 23.05 (C-23), 23.22 (C-27), 19.45 (C-6), 19.61 (C-25). 18.54 (C-26). LS-MS, m/z $[M+H]^+$ 601.5. $C_{36}H_{56}O_7$. M=600.83.

Литература

1. Pottathil Sh., Girdhari L.G., Manu Sh., Shahzad Kh., Manoj G. et. al. Pharmacological Features of 18β-Glycyrrhetinic Acid: A Pentacyclic Triterpenoid of Therapeutic Potential // Plants.– 2023.– V.12, №5.– P.1086.
2. Xu B., Wu G.-R., Zhang X.-Y., Yan M.-M., Zhao R. et. al. An Overview of Structurally Modified Glycyrrhetinic Acid Derivatives as Antitumor Agents // Molecules.– 2017.– V.22, №6.– Pp.924-948.
3. Roohbakhsh A., Iranshahy M., Iranshahi M. Glycyrrhetinic Acid and Its Derivatives: Anti-Cancer and Cancer Chemopreventive Properties, Mechanisms of Action and Structure-Cytotoxic Activity Relationship // Curr. Med. Chem.– 2016.– V.23, №5.– Pp.498-517.
4. Yang Y., Zhu Q., Zhong Y., Cui X., Jiang Z., Wu P. et. al. Synthesis, anti-microbial and anti-inflammatory activities of 18β-glycyrrhetinic acid derivatives // Bioorg. Chem.– 2020.– V.101.– P.103985.
5. Baltina L.A., Sapozhnikova T.A., Khisamutdinova R.Yu., Mikhailova L.R., Kondratenko R.M. Antiulcer Activity of 3-Hydroxyimino Derivatives of Minor Triterpenoids of Licorice Root // Pharm. Chem. J.– 2022.– V.56, №2.– Pp.163-166.
6. Baltina L.A., Budaev A.S., Mikhailova L.R., Baltina L.A. Jr. et. al. New Stereoisomeric Glycyrrhetic Acid Derivatives and their Hypoglycemic Activity // Chem. Nat. Comp.– 2014.– V.50.– Pp.1042-1046.
7. Baltina L.A., Lai H.-Ch., Liu Y.-Ch., Huang S.-H., Hour M.-J., Baltina L.A. Jr., Nugumanov T.R. et. al. Glycyrrhetinic acid derivatives as Zika virus inhibitors: Synthesis and antiviral activity *in vitro* // Bioorg. Med. Chem.– 2021.– V.41.– P.116204.
8. Zuo J., Meng T., Wang Y., Tang W. A Review of the Antiviral Activities of Glycyrrhizic Acid, Glycyrrhetinic Acid and Glycyrrhetinic Acid Monoglucuronide // Pharmaceutics.– 2023.– V.16.– P.641.
9. Grishko V., Galaiko N.V., Tolmacheva I.A., Kucherov I.I., Eremin V.F. et. al. Functionalization, cyclization and antiviral activity of A-secotriterpenoids // Eur. J. Med. Chem.– 2014.– V.83.– P.601.
10. Pan B.-W., Zheng L.-L., Shi Y., Dong Zh.-Ch., Feng T.-T. et. al. Synthesis and Antiviral and Antitumor Activities of Novel 18β-Glycyrrhetinic Acid Derivatives // Int. J. Mol. Sci.– 2023.– V.24.– P.15012.
11. Wei Y., Ma C.-M., Hattori M. Synthesis and evaluation of A-seco-type triterpenoids for anti-HIV-1 protease activity // Eur. J. Med. Chem.– 2009.– V.44.– P.4112.
12. Baltina L.A., Baltina L.A. jr., Nugumanov T.R., Karimova E.R. Synthesis of 2-Arylidene-3-Oxo-Derivatives of Glycyrrhetic Acid // Chem. Nat. Compds.– 2022.– V.58, №4.– Pp.669-673.
13. Karimova E.R., Baltina L.A., Nugumanov T.R., Medvedeva N.I., Spirikhin L.V., Kukovinets O.S. Synthesis of New A-Seco-Derivatives of Methyl Glycyrrhetinate // Chem. Nat. Compds.– 2024.– V.60, №4.– Pp.657-661.
14. Baltina L.A., Shayakhmetova D.M., Baltina L.A. jr., Nugumanov T.R. Synthesis of a 1,2,3-Thiadiazole of Butyl Glycyrrhetinate // Chem. Nat. Compd.– 2019.– V.55, №4.– Pp.692-695.
15. Балтина Л.А., Флехтер О.Б., Путиева Ж.М., Кондратенко Р.М., Краснова Л.В., Толстиков Г.А. Гидролиз β-глицирризиновой кислоты // Хим.-фарм. журн.– 1996.– Т.30, №4.– С.47-49.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.– М.: Мир, 1976.– 541 с.

References

1. Pottathil Sh., Girdhari L.G., Manu Sh., Shahzad Kh., Manoj G. et. al. [Pharmacological Features of 18β-Glycyrrhetinic Acid: A Pentacyclic Triterpenoid of Therapeutic Potential]. *Plants*, 2023, vol.12, no.5, pp.1086.
2. Xu B., Wu G.-R., Zhang X.-Y., Yan M.-M., Zhao R. et. al. [An Overview of Structurally Modified Glycyrrhetinic Acid Derivatives as Antitumor Agents]. *Molecules*, 2017, vol.22, no.6, pp.924-948.
3. Roohbakhsh A., Iranshahy M., Iranshahi M. [Glycyrrhetinic Acid and Its Derivatives: Anti-Cancer and Cancer Chemopreventive Properties, Mechanisms of Action and Structure-Cytotoxic Activity Relationship]. *Curr. Med. Chem*., 2016, vol.23, no.5, pp.498-517.
4. Yang Y., Zhu Q., Zhong Y., Cui X., Jiang Z., Wu P. et. al. [Synthesis, anti-microbial and anti-inflammatory activities of 18β-glycyrrhetinic acid derivatives]. *Bioorg. Chem*., 2020, vol.101, p.103985.
5. Baltina L.A., Sapozhnikova T.A., Khisamutdinova R.Yu., Mikhailova L.R., Kondratenko R.M. [Antiulcer Activity of 3-Hydroxyimino Derivatives of Minor Triterpenoids of Licorice Root]. *Pharm. Chem. J*., 2022, vol.56, no.2, pp.163-166.
6. Baltina L.A., Budaev A.S., Mikhailova L.R., Baltina L.A. Jr. et. al. [New Stereoisomeric Glycyrrhetic Acid Derivatives and their Hypoglycemic Activity]. *Chem. Nat. Comp*., 2014, vol.50, pp.1042-1046.
7. Baltina L.A., Lai H.-Ch., Liu Y.-Ch., Huang S.-H., Hour M.-J., Baltina L.A. Jr., Nugumanov T.R. et. al. [Glycyrrhetinic acid derivatives as Zika virus inhibitors: Synthesis and antiviral activity *in vitro*]. *Bioorg. Med. Chem*., 2021, vol.41, p.116204.
8. Zuo J., Meng T., Wang Y., Tang W. [A Review of the Antiviral Activities of Glycyrrhizic Acid, Glycyrrhetinic Acid and Glycyrrhetinic Acid Monoglucuronide]. *Pharmaceutics*, 2023, vol.16, p.641.
9. Grishko V., Galaiko N.V., Tolmacheva I.A., Kucherov I.I., Eremin V.F. et. al. [Functionalization, cyclization and antiviral activity of A-secotriterpenoids]. *Eur. J. Med. Chem*., 2014, vol.83, p.601.
10. Pan B.-W., Zheng L.-L., Shi Y., Dong Zh.-Ch., Feng T.-T. et. al. [Synthesis and Antiviral and Antitumor Activities of Novel 18β-Glycyrrhetinic Acid Derivatives]. *Int. J. Mol. Sci*., 2023, vol.24, p.15012.
11. Wei Y., Ma C.-M., Hattori M. [Synthesis and evaluation of A-seco-type triterpenoids for anti-HIV-1 protease activity]. *Eur. J. Med. Chem*., 2009, vol.44, p.4112.
12. Baltina L.A., Baltina L.A. jr., Nugumanov T.R., Karimova E.R. [Synthesis of 2-Arylidene-3-Oxo-Derivatives of Glycyrrhetic Acid]. *Chem. Nat. Compds*., 2022, vol.58, no.4, pp.669-673.
13. Karimova E.R., Baltina L.A., Nugumanov T.R., Medvedeva N.I., Spirikhin L.V., Kukovinets O.S. [Synthesis of New A-Seco-Derivatives of Methyl Glycyrrhetinate]. *Chem. Nat. Compds*., 2024, vol.60, no.4, pp.657-661.
14. Baltina L.A., Shayakhmetova D.M., Baltina L.A. jr., Nugumanov T.R. [Synthesis of a 1,2,3-Thiadiazole of Butyl Glycyrrhetinate]. *Chem. Nat. Compd*., 2019, vol.55, no.4, pp.692-695.
15. Baltina L.A., Flekhter O.B., Putieva Zh.M., Kondratenko R.M., Krasnova L.V., Tolstikov G.A. *Gidroliz β-glitsirrizinovoy kisloty* [Hydrolysis of β-glycyrrhizic acid]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Chemical and pharmaceutical journal], 1996, vol.30, no.4, pp.47-49.
16. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [The Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publ., 1976, 541 p.

УДК 547.87'244:661.53+541.63 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-22-26

С. А. Бочкор (к.х.н., доц.), В. В. Кузнецов (д.х.н., проф.)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА С АММИАКОМ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Физика»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

S. A. Bochkor, V. V. Kuznetsov

THEORETICAL INVESTIGATION OF 2-METHYL-1,3,2-DIOXABORINANE-AMMONIAC COMPLEXES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

С помощью расчетного приближения PBE/3ζ(программное обеспечение ПРИРОДА) исследованы энтальпия образования и конформационная предпочтительность комплексов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана с аммиаком. Установлено, что при молярном соотношении 1:1 борного эфира и аммиака формируется конформационное равновесие между шестью типами ассоциатов, три из которых не содержат координационную связь B←N, однако доминируют на поверхности потенциальной энергии и характеризуются отрицательной энтальпией образования. При молярном отношении борный эфир: аммиак, равном 1:5, конформационное равновесие также содержит шесть типов комплексов, каждый со связью B←N, равновесие между которыми смещено в сторону одного преимущественного конформера. Все ассоциаты данного состава являются экзотермичными.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан; аммиак; квантовохимическое приближение; компьютерное моделирование; координационная связь B←N; конформационный анализ; энтальпия образования

Using the PBE/3ζ approximation (PRIRODA software package), the enthalpy of formation and conformational preference of 2-methyl-1,3,2-dioxaborinane complexes with ammoniac were studied. It was established that at a 1:1 ratio of borate ester to ammonia conformational equilibrium is formed between six types of associates, three of which do not contain a B←N coordination bond but dominate on the potential energy surface and are characterized by a negative enthalpy of formation. At a borate ester to ammonia molar ratio of 1:5, the conformational equilibrium also contains six types of complexes, each with a B←N bond, and the equilibrium between them is shifted toward one preferred conformer. All associates of this composition are exothermic.

Key words: 1,3,2-dioxaborinane; ammoniac; computer simulation; conformational analysis; B←N coordination bond; enthalpy of formation; quantum chemical approximation

Комплексы соединений тригонального бора с донорами электронной пары являются классическим примером кислотно-основного взаимодействия по Льюису, история изучения которого насчитывает более двух столетий. Тем не менее, последние годы отмечены повышенным интересом к аддуктам органических соединений бора с аминам благодаря их продуктивному применению в качестве реагентов тонкого органического синтеза, прекурсоров высокомолекулярных соединений и развитию структурной координационной химии [1]. Последнее направление весьма актуально при изучении стереохимии шестичленных циклических борных эфиров – 1,3,2-диоксаборинанов, обладающих широким комплексом практически полезных свойств (прекурсоры хиральных спиртов и полиенов, борилирующие и гидроборирующие агенты, биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горюче-смазочных материалов [2, 3]). Дополнительный интерес вызывают и особенности строения циклических борных эфиров из-за присутствия электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле. Это приводит

Дата поступления 28.10.25

к образованию различных типов ассоциатов в растворах благодаря формированию комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары [3]. Таким образом , циклические борные эфиры являются удобными модельными объектами для изучения равновесия между тригональным и тетраэдрическим атомами бора, включенными в гетероциклическую систему. Однако число экспериментальных работ, исследующих такие аддукты, весьма мало. Это, отчасти, обусловлено слабостью 1,3,2-диоксаборинанов как кислот Льюиса в силу p-π сопряжения между вакантной орбиталью бора и n-электронными парами кислорода. В ранних публикациях [4, 5] было показано, что энтальпия образования B←N аддуктов 1,3,2-диоксаборинанов с бензиламином не превышает минус 0.6 ккал/моль, а с пирролидином – минус 1.9 ккал/моль. В работе [6] с помощью данных рентгеноструктурного анализа и квантовохимического приближения PBE/3ζ описано строение комплекса 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана с пиридином, полученного прямым взаимодействием исходных соединений в хлороформе. Длина B←N связи составляет 1.661 Å и близка к ее значению как в диэтаноламиновых борных эфирах [7], так и в аддуктах аминов с триорганилбороксинами [8].

Комплексы 1,3,2-диоксаборинанов с аммиаком экспериментально не описаны, однако возможность их существования подтверждена данными неэмпирических расчетов в приближении HF/6-31G(d) (аддукт **А** аммиака с 2-метил-1,3,2-диоксаборинаном) [9]. В этой же работе было показано, что, параллельно аддукту **А** формируется комплекс с водородной связью **Б** (схема 1).

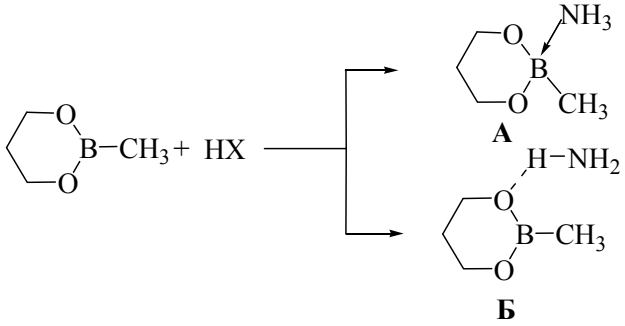
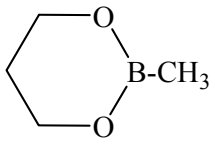


Схема 1

При этом сведения о строении и конформационной предпочтительности комплексов циклических борных эфиров с аминами остаются разрозненными и неполными. В этой связи целью настоящей работы является теоретическое изучение строения, конформационных свойств и энтальпии образования аддуктов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана **1** с простейшим амином – аммиаком с помощью квантовохимического приближения PBE/3ζ в рамках программного обеспечения ПРИРОДА [10].



1

Методика квантовохимических расчетов

Первоначальная оптимизация геометрии исследуемых комплексов проводилась в рамках программного обеспечения HyperChem 8.0 (полуэмпирический метод PM3) [11], и далее – с помощью DFT-приближения PBE/3ζ(ПРИРОДА [10]). Метод PBE, основанный на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA), продуктивно используется в расчетах различных классов соединений [12]. Базисный набор тройного валентного расщепления 3ζ, разработанный Д.Н. Лайковым [13], является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую aux-часть и поляризационные функции. Ранее [3] было показано, что приближение PBE/3ζ дает надежные результаты в ходе конформационного анализа молекул гетероаналогов циклогексана. Моделирование интерконверсии цикла проводилось путем сканирования соответствующих внутрициклических торсионных углов. Значения потенциальных барьеров установлены с помощью процедуры поиска переходных состояний в рамках программного обеспечения ПРИРОДА. Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) к переходному состоянию подтверждалась наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане, а к минимуму – отсутствием мнимых частот. Энтальпия образования комплексов борных эфиров с аммиаком рассчитывалась по закону Гесса: ΔH^0_{298} (f) = ΔH^0_{298} (комплекс) – [ΔH^0_{298} (1) + ΔH^0_{298} (NH_3)]. Расчетная погрешность оптимизации энергии в рамках использованного приближения составила 0.01 ккал/моль.

Обсуждение результатов

Начальный этап включал анализ свойств системы, включающей соотношение молекул борного эфира и аммиака 1:1 (**1**@NH_3). В результате расчетов получены исчерпывающие данные о формировании нескольких типов комплексов и их конформационном поведении (рис. 1).

Энергетическая характеристика ассоциатов (табл. 1) свидетельствует о превалировании на ППЭ трех комплексов без координационной связи B←N: **А** с заселенностью 39%, **Б** (8%) и **Е** (53%).

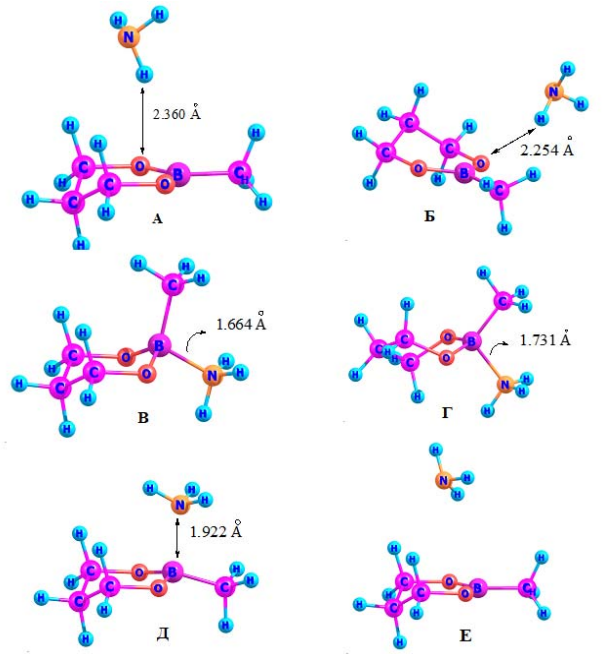


Рис. 1. Аддукты циклического борного эфира 1 с аммиаком

Таблица 1

Параметры конформационной динамики и энтальпия образования комплексов эфира 1 с аммиаком

Ассоциат	Конформер	$\Delta G^0_{298}{}^*(\Delta G^{\neq}_{298})$ ккал/моль	$\Delta S^0_{298}{}^*(\Delta S^{\neq}_{298})$ кал/моль·К	$\Delta H^0_{298(f)}$ ккал/моль
1@NH_3	**А**	1.08	-3.55	-1.56
	Б	0.17	-1.49	-1.85
	В	11.80	-21.88	3.71
	Г	13.19	-19.82	5.70
	Д	9.01	-17.09	2.34
	Е	0	0	-1.57
	$ПС_{АБ}$	(7.58)**	(-3.08)**	
	$ПС_{ВГ}$	(2.62)***	(-2.29)***	
	$ПС_{БЕ}$	(8.10)*	(-24.17)*	
	$ПС_{ДБ}$	(13.77)**	(-22.74)**	
1@$5NH_3$	*Ке*	0	0	-20.36
	2,5-Т	2.09	-2.80	-19.11
	1,4-Та	2.14	-2.08	-18.84
	СВ	3.88	-5.80	-18.21
	Ка	9.89	11.49	-7.04
	1,4-Те	11.74	3.70	-7.52

**Относительно главного минимума (структуры Е и Ке).*

***Относительно структуры Б.*

****Относительно структуры В.*

Заселенность остальных структур, согласно значениям свободной конформационной энергии ΔG^0_{298}, близка к нулю. Однако все шесть комплексов связаны между собой конформационными превращениями через соответствующие переходные состояния (ПС) (рис. 2). При этом для структуры **Г** наблюдается безбарьерный необратимый переход к аддукту **Е**.

В формировании комплексов **А**, **Б** и **Д** принимает участие водородная связь NH_2–H···O–B, в случае ассоциатов **В** и **Д** образуется координационная связь B←N, однако самый стабильный по энергии аддукт **Е** существует без отмеченных выше типов межмолекулярных взаимодействий. Расчетная длина связи B←N (рис. 1), за исключением структуры **Д**, хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных измерений (1.660–1.760 Å) [6, 7]. Возрастание ее длины в конформере **Д** указывает на ослабление энергии донорно-акцепторного взаимодействия между атомами бора и азота , несмотря на то, что данное соединение более стабильно по сравнению с аддуктами **В** и **Г**. Этот вывод подтверждается монотонным снижением порядка B←N связи по Малликену в ряду соединений **В**: 0.60, **Г**: 0.55 и **Д**: 0.43.

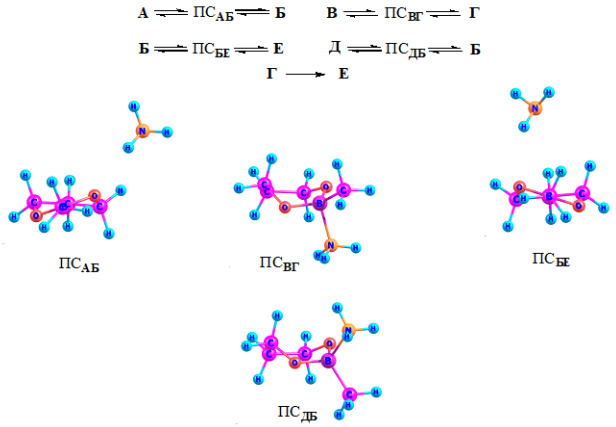


Рис. 2. Конформационные превращения аддуктов эфира 1 с аммиаком и структуры переходных состояний

Энтальпии образования комплексов **А**, **Б** и **Е** ΔH^0_{298} (*f*) отрицательны и близки данным эксперимента для соединений этого класса [4, 5]. Остальные структуры характеризуются положительными значениями ΔH^0_{298} (*f*). В целом следует отметить, что эфир **1** в сравнении с другими борными субстратами является слабой кислотой Льюиса: экспериментальная величина ΔH^0_{298} (*f*) для комплекса H_3B←NMe_3 составляет минус 32 ккал/моль, а в случае аддукта F_3B←NMe_3 равна минус 27 ккал/моль [3, 14].

Из других особенностей термодинамики конформационных превращений комплексов **А**–**Е** следует отметить заметный вклад энтропийной составляющей ΔS^0_{298} в возрастание величины ΔG^0_{298} структур **В**, **Г**, и **Д**, а также повышенную чувствительность переходных состояний $\mathbf{ПС_{БЕ}}$ и $\mathbf{ПС_{ДБ}}$ к пространственным требованиям системы; на последнее указывают большие отрицательные значения энтропии активации $\Delta S^{\neq}_{298}$.

Увеличение числа молекул основания в рассматриваемой системе должно ожидаемо изменить конформационную предпочтительность формирующихся ассоциатов [3]. Данное предположение

подтверждено результатами исследования циклического эфира **1** в окружении пяти молекул аммиака (**1**@5NH_3). В этом случае на ППЭ также обнаружено шесть минимумов. В отличие от комплексов 1:1 , все они содержат координационную связь B←N. Наиболее стабильным на ППЭ является конформер экваториального кресла *Ke* (рис. 3, табл. 1).

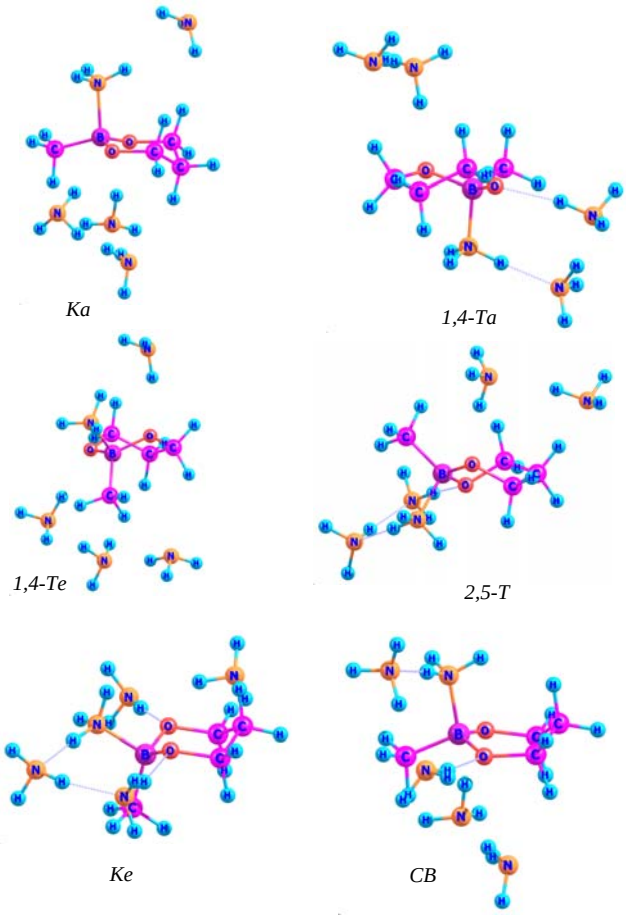


Рис. 3. Конформеры комплекса 1@5NH_3

Конформационные превращения в этой системе описываются молекулярным графом, представленным на схеме 2.

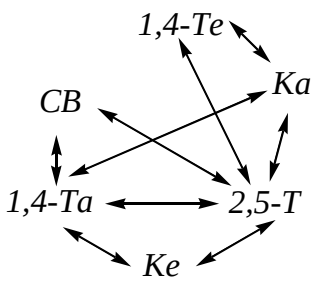


Схема 2

Типичный путь конформационного перехода на примере превращения формы *1,4-Ta* в конформер *Ke* представлен на рис. 4. Этот процесс идет через переходное состояние, близкое к конформации *искаженной софы*.

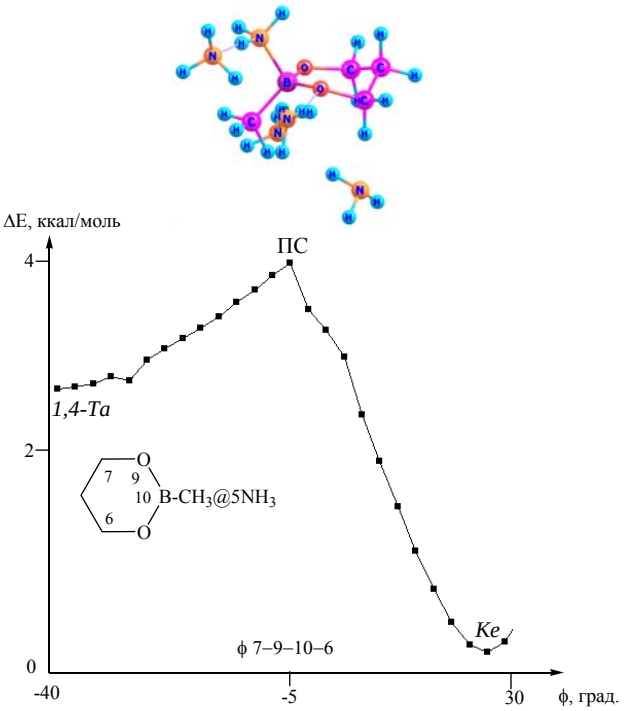


Рис. 4. Путь конформационной изомеризации *1,4-Ta* ↔ *Ke* для комплекса 1@5NH_3

Согласно значениям ΔG^0_{298} заселенность всех форм кроме *Ke* близка к нулю. В то же время энтальпия образования данного ассоциата ΔH^0_{298} (*f*) равна минус 20.36 ккал/моль, что почти в 13 раз превышает эту величину для наиболее стабильных комплексов **1**@NH_3. Остальные ассоциаты состава **1**@5NH_3 также характеризуются отрицательными значениями энтальпии образования. При этом ΔH^0_{298} (*f*) аналогичной *Ke* структуры **B** комплекса **1**@NH_3 больше нуля (табл. 1).

Между значениями ΔG^0_{298} каждой из форм комплексов состава **1**@5NH_3 и расчетными параметрами координационной B←N связи (ее длиной $r_{B\ N}$ и порядком по Малликену $P_{B\leftarrow N}$) существует простая зависимость, нарушаемая лишь в случае конформеров *2,5-T* и *1,4-Te*: рост лабильности соответствующего ассоциата сопровождается возрастанием r_{BN} и снижением ее порядка (табл. 2). При этом дипольные моменты конформеров меняются произвольным образом в интервале 5.08–3.67 *D*.

Таблица 2

Расчетные структурные параметры и дипольные моменты конформеров комплекса 1@5NH_3

Конформер	$r_{B\leftarrow N}$, Å	$P_{B\leftarrow N}$	μ, *D*
Ke	1.631	0.66	5.08
2,5-T	1.666	0.63	4.32
1,4-Ta	1.701	0.60	3.67
CB	1.717	0.59	4.78
Ka	1.812	0.51	4.86
1,4-Te	1.705	0.58	4.83

Таким образом, увеличение концентрации аммиака в смеси с эфиром **1** в рамках выбранной модели расчетного приближения сдвигает конформационное равновесие в сторону одной преимущественной формы *Ke* и одновременно делает образование всех форм комплексов состава **1**@5NH_3 экзотермичным.

Рассмотренная система борный эфир–аммиак является новым примером моделирования взаимодействий, лежащих в основе поглощения аммиаком и другими аминами различных соединений в газовой фазе [15] и в перспективе может оказаться полезной в технологических процессах выделения и очистки практически значимых эфиров борных кислот.

Литература

1. Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. Amine- and phosphine-borane adducts: new interest in old molecules // Chem. Rev.– 2010.– V.110.– Pp. 4023-4078.
2. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: application to the synthesis of natural product // Chem. Rev.– 2013.– V.113.– Pp.5595-5698.
3. Кузнецов В.В. Компьютерное моделирование конформационных превращений 1,3-диоксанов и их 2-гетероаналогов с атомами кремния и бора // ЖОрХ.– 2014.– Т.50, №9.– С.1247-1265.
4. Finch A., Lockhart J.C. Cyclic boronates and their amine complexes // J. Chem. Soc.– 1962.– Pp.3723-3726.
5. Hubert A.J., Hargitay B., Dale J. The structure and relative stabilities of boric esters of 1,2- and 1,3-diols // J. Chem. Soc.– 1961.– Pp.931-936.
6. Хайбуллина Г.С., Кузнецов В.В., Мещерякова Е.С., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М. Молекулярная структура и конформационная предпочтительность 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана и его комплекса с пиридином // Журн. структ. хим.– 2015.– Т.56, №7.– С.1422-1427.
7. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот.– Киев: Наукова думка, 1988.– 160 с.
8. Yalpani M., Boese R. The structure of amine adducts of triorganylboroxines // Chem. Ber.– 1983.– V.116, №10.– Pp.3347-3358.
9. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Конформационный анализ 2-метил-1,3,2-диоксаборинана в присутствии молекулы аммиака // ЖОХ.– 2009.– Т.79, №3.– С.396-399.
10. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. АН. Сер. хим.– 2005.– №3.– С.804-810.
11. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett.– 1996.– V.77.– Pp.3865-3868.
13. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett.– 1997.– V.281, №1-3.– Pp.151-156.
14. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. Прочность и длина донорно-акцепторных связей в молекулярных комплексах // Изв. АН. Сер. хим.– 2007.– №10.– С.1869-1878.
15. Просочкина Т.Р., Артемьева Е.Л., Кантор Е.А. Компьютерное моделирование взаимодействий в системе NH_3–CO_2–H_2O // ЖОХ.– 2013.– Т.83, №1.– С.13-17.

References

1. Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. [Amine- and phosphine-borane adducts: new interest in old molecules]. *Chem. Rev.*, 2010, vol.110, pp.4023-4078.
2. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. [Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: application to the synthesis of natural product]. *Chem. Rev.*, 2013, vol.113, pp.5595-5698.
3. Kuznetsov V.V. [Computer simulation of conformational transformations of 1,3-dioxanes and their 2-sila and 2-bora analogs]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, no.9, pp.1227-1246.
4. Finch A., Lockhart J.C. [Cyclic boronates and their amine complexes]. *J. Chem. Soc.*, 1962, pp.3723-3726.
5. Hubert A.J., Hargitay B., Dale J. [The structure and relative stabilities of boric esters of 1,2- and 1,3-diols]. *J. Chem. Soc.*, 1961, pp.931-936.
6. Khaibullina G.S., Kuznetsov V.V., Meshcheriakova E.S., Tyumkina T.V., Khalilov L.M. [Molecular structure and conformational preference of 2-methyl-5-nitro-5-bromo-1,3,2-dioxaborinane and its complex with pyridine]. *J. Struct. Chem.*, 2015, vol.56, no.7, pp.1360-1366.
7. Gren A.I., Kuznetsov V.V. *Khimiya tsiklicheskikh efirov bornykh kislot* [Chemistry of cyclic esters of boronic acids]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988, 160 p.
8. Yalpani M., Boese R. [The structure of amine adducts of triorganylboroxines]. *Chem. Ber.,* 1983, vol.116, no.10, pp.3347-3358.
9. Valiakhmetova O. Yu., Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [Conformational analysis of 2-methyl-1,3,2-dioxaborinane in the presence of an ammonia molecule]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol.79, no.3, pp.386-389.
10. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. [PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing]. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol.54, pp.820-826.
11. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. [Generalized gradient approximation made simple]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol.77, pp.3865-3868.
13. Laikov D.N. [Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol.281, no.1-3, pp.151-156.
14. Romm I.P., Noskov Yu.G., Malkov A.A. [The strength and length of donor-acceptor bonds in molecular complexes]. *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol.56, pp.1935-1944.
15. Prosochkina T.R., Artemieva E.L., Kantor E.A. [Computer simulation of interactions in the NH_3–CO_2–H_2O system]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol.83, N 1, pp.10-14.

УДК 547.775 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-27-30

В. К. Кудрина (науч. орд.) [а], Г. А. Розит (к.фарм.н., зав.лаб.) [б], Е. Э. Клен (д.фарм.н., доц., зав.каф.) [а], И. Л. Никитина (д.м.н., проф.) [в], Ф. А. Халиуллин (д.фарм.н., проф.) [а]

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ N^2/N^4-МОНО- И N^2,N^4-ДИТИЕТАНСОДЕРЖАЩИХ 5-БРОМ-2,4-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ОНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
[а] кафедра фармацевтической, аналитической и токсикологической химии;
[б] лаборатория поиска малых таргетных молекул; [в] кафедра фармакологии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3, e-mail: rozit1993@mail.ru

V. K. Kudrina, G. A. Rozit, E. E. Klen, I. L. Nikitina, F. A. Khaliullin

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF N^2/N^4-MONO- AND N^2,N^4-DITHIETANE-CONTAINING 5-BROMO-2,4-DIHYDRO-1,2,4-TRIAZOL-3-ONES BY IR SPECTROSCOPY

Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: rozit1993@mail.ru

В ходе предыдущих исследований нами был синтезирован ряд N^2/N^4-моно- и N^2,N^4-дитиетансодержащих 5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-онов, которые продемонстрировали потенциальную антидепрессивную активность. Для более глубокого изучения фармакологических свойств в целях стандартизации этих соединений был проведен анализ их инфракрасных спектров и определены ключевые колебательные частоты, характерные для 1,2,4-триазол-3-онового кольца, а также для тиетанового, тиетаноксидного и тиетандиоксидного циклов.

Ключевые слова: 2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-он; идентификация; окисление; сульфон; тиетан

In previous studies, we obtained a series of N^2/N^4-mono- and N^2,N^4-dithietane-containing 5-bromo-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-ones, which demonstrated potential antidepressant activity. For a more in-depth study of the pharmacological properties for the purpose of standardization of these compounds, an analysis of their infrared spectra was carried out and the key vibrational frequencies characteristic of the 1,2,4-triazol-3-one ring, as well as the thietane, thietane oxide and thietane dioxide cycles were determined.

Key words: 2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one; identification; oxidation; sulfone; thietane

Благодаря широкому спектру биологической активности (гипотензивная, противораковая, антибактериальная, антидепрессивная, противогрибковая, противосудорожная, нейролептическая и др.), свойственной производным 1,2,4-триазола, они представляют собой ключевые структуры для разработки новых биологически активных соединений [1, 2].

На основе тиетанилазолов [3–5] нами были получены N^2/N^4-моно- и N^2,N^4-дитиетансодержащие 5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-оны (**1–15**), обладающие антидепрессивной активностью [6, 7]. Дальнейший фармакологический скрининг синтезированных соединений потребовал предварительной стандартизации и контроля качества синтезированных соединений.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – современный метод изучения строения соединений, основанный на взаимодействии инфракрасного излучения с веществом, который позволяет идентифицировать функциональные группы и структурные фрагменты в молекулах по характеристическим полосам поглощения. Высокая точность и чувствительность современных спектрометров обусловливают широкое применение данного метода в научных исследованиях [8]. Всемирная организация здравоохранения рекомендует ИК-спектроскопию для использования в системах контроля за оборотом фальсифицированных лекарственных средств [9].

Дата поступления 27.10.25

Таким образом, наша работа направлена на изучение целесообразности применения ИК-спектроскопии для идентификации N^2N^4-моно- и N^2N^4-дитиетанилтриазолонов (**1–15**) и разработки на ее основе методов их анализа.

Материалы и методы

ИК-спектры соединений **1–15** были зарегистрированы на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-02» (ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург) в таблетках с бромидом калия (KBr). Регистрация спектров проведена в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи XV [10, 11].

Результаты и их обсуждение

2-Тиетанилтриазолоны **1–3** синтезированы из 3,5-дибром-1-(тиетан-3-ил)-1,2,4-триазола путем взаимодействия его с раствором гидроксида натрия. Далее проводили окисление 5-бром-2-(тиетан-3-ил)-1,2,4-триазол-3-она **1** до сульфоксида **2** и сульфона **3**. На следующем этапе проведено снятие защитной диоксотиетанильной группы с 5-бром-2-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-4-(тиетан-3-ил)-1,2,4-триазол-3-она и его последующее окисление, что привело к образованию N^4-тиетанилтриазолонов **4–6**. Реакция соединений **4–6** с 2-хлорметилтииираном привела к образованию изомерных N^2,N^4-дитиетанилтриазолонов **7–15**. Реакциями окисления синтезированы 5-бром-2,4-ди(1-оксотиетан-3-ил)-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-оны, 5-бром-2,4-ди(1,1-диоксотиетан-3-ил)-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-оны и 5-бром-2/4-(1-оксотиетан-3-ил)-2/4-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-оны (табл. 1) [7].

Идентифицировать 1,2,4-триазолоновый фрагмент в ИК-спектрах синтезированных соединений **1–15** можно по характерным полосам поглощения колебаний функциональных групп $\nu_{N=C}$ (1549-1514 $см^{-1}$), $\nu_{C=O}$ (1717-1670 $см^{-1}$) и ν_{C-N} (1275-1125 $см^{-1}$) (табл. 1) [12, 13].

В положении полос $\nu_{C=O}$ наблюдается различие между изомерными рядами: в N^2-замещенных производных **1, 2** они смещены на ~20 $см^{-1}$ в низкочастотную область относительно полос поглощения их N^4-изомеров **4, 5**.

Сравнительный анализ ИК-спектров в соединениях **9**, **12**, **14** показал, что сочетание 1,1-диоксотиетанового цикла в N^2/N^4-положении с тиетановым или тиетандиоксидным циклом, приводит к появлению колебаний $\nu_{C=O}$ в области 1717-1713 $см^{-1}$, а комбинация тиетандиоксидного и тиетаноксидного циклов в соединениях **11**, **15** вызывает сдвиг полосы $\nu_{C=O}$ в низкочастотную область на 30-40 $см^{-1}$.

Отличительной особенностью соединений **1–6** является смещение полос поглощения валентных колебаний C–Br в ИК-спектрах за счет электронно-донорного и пространственного влияния положения тиетанового цикла на триазольное кольцо (табл. 1). Для триазолонов **1–3** полосы поглощения регистрируется при 1097 $см^{-1}$, тогда как для N^4-изомеров [4–6] наблюдается батохромный сдвиг примерно на 20 $см^{-1}$ [10].

Общей характеристикой соединений **1**, **4**, **7**, **8**, **13** является присутствие в ИК-спектрах полос поглощения колебаний $\nu_{S(CH_2)_2\text{-группы}}$ при 668-631 $см^{-1}$. Образование тиетан-1,1-диоксидного цикла в соединениях **3**, **6**, **9**, **11**, **12**, **14**, **15** подтверждается смещением характерных полос поглощения $S(CH_2)^2$-группы в высокочастотную область примерно на 100 $см^{-1}$ [14].

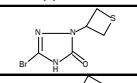
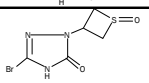
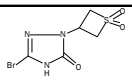
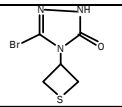
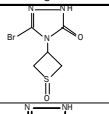
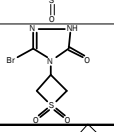
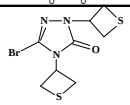
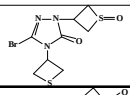
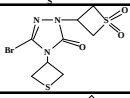
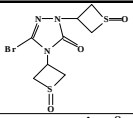
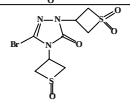
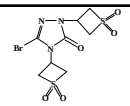
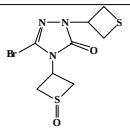
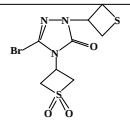
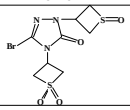
В ИК-спектрах соединений **2**, **5**, **8**, **10**, **13**, **15** регистрируются полосы поглощения валентных колебаний сульфоксидной группы (S=O) в интервале 1110-1026 $см^{-1}$. Для соединений **3**, **6**, **9**, **11**, **12**, **14**, **15** наблюдаются характерные полосы поглощения валентных колебаний сульфонильной группы $S(=O)_2$, соответствующие $\nu_{sS(=O)_2}$ в области 1139-1132 $см^{-1}$ и $\nu_{asS(=O)_2}$ в области 1333-1303 $см^{-1}$. Характерной особенностью ИК-спектра соединения **12** является удвоение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям $S(=O)_2$-группы (vs при 1139, 1130 $см^{-1}$ и ν_{as} при 1333, 1313 $см^{-1}$). Для соединений **1–3** и **4–6** характерны полосы поглощения колебаний NH-группы в интервале 3131-3084 $см^{-1}$.

Таким образом, на основе анализа ИК-спектров региоизомерных N^2/N^4-моно- и N^2,N^4-дитиетансодержащих 5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-онов определены основные полосы поглощения триазольного цикла, заместителей и тиетанового цикла. Установлена возможность идентификации изомеров по характеристическому сдвигу полос поглощения валентных колебаний C–Br связи (~1097 $см^{-1}$ для N^2-изомеров и ~1075 $см^{-1}$ для N^4-изомеров).

Валентные колебания S=O связи являются ключевым признаком для установления степени окисления тиетанового цикла. Интенсивная полоса в области 1110-1026 $см^{-1}$ характерна для сульфоксидной формы, тогда как наличие двух разделенных полос ν_s (1139-1132 $см^{-1}$) и ν_{as} (1333-1303 $см^{-1}$) однозначно указывает на сульфонильную группу. Положение полосы поглощения карбонильного фрагмента триазолона зависит от степени окисления соседних тиетановых циклов. Наибольшее высокочастотное положение полосы $\nu_{C=O}$ (~1717-1713 $см^{-1}$) наблюдается при сочетании с тиетандиоксидным циклом, тогда как наличие тиетаноксидного цикла вызывает низкочастотный сдвиг.

Таблица 1

Основные колебательные частоты (см-1) в ИК-спектрах соединений 1-15

№ соед-я	Формула соединения	ИК-спектр, ν, $см^{-1}$ (таб. KBr)								
		$S(CH_2)_2$	C–Br	C–N	SO_2	SO	C=N	CH	NH	C=O
1		631	1097	1166, 1212	-	-	1530	2885-3070	3131	1680
2		635	1071	1128, 1194	-	1026	1530	2779-3031	3119	1670
3		738	1097	1164, 1222	1132, 1325	-	1549	2857-3010	3129	1696
4		631	1078	1145, 1221	-	-	1549	2923-3019	3127	1702
5		638	1059	1209, 1273	-	1040	1532	2774-3012	3084	1694
6		759	1075	1125, 1213	1135, 1327	-	1532	2766-3045	3125	1701
7		668	1053	1158, 1208	-	-	1514	2852, 2943, 2998	-	1692
8		655	1069	1155, 1208	-	1169	1516	3023, 2949	-	1696
9		737	1074	1195, 1262	1137, 1323	-	1526	3021	-	1717
10		634	1091	1186, 1259	-	1066	1521	2944, 3025	-	1694
11		730	1074	1195,1262	1137, 1323	1069	1528	2953,3027	-	1682
12		729	1075	1194,1275	1130, 1139, 1313, 1333	-	1530	2949-3043	-	1713
13		654	1079	1168,1212	-	1075	1521	2947-3037	-	1688
14		730	1078	1135,1225	1138, 1303	-	1526	2953,3021	-	1717
15		731	1082	1198,1213	1135, 1325	1067	1525	2951,3025	-	1680

Литература

1. Ajmal M., Mahato A.K., Khan M., Rawat S., Husain Dr. A. et. al. Significance of Triazole in Medicinal Chemistry: Advancement in Drug Design, Reward and Biological Activity // Chemistry & Biodiversity.– 2024.– V.21, №7.– Art.no.e202400637.

References

1. Ajmal M., Mahato A.K., Khan M., Rawat S., Husain Dr. A. et. al. [Significance of Triazole in Medicinal Chemistry: Advancement in Drug Design, Reward and Biological Activity]. *Chemistry & Biodiversity*, 2024, vol.21, no.7, art.no.e202400637.
2. Aggarwal R., Sumran G. [An insight on medicinal attributes of 1,2,4-triazoles]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, vol.205, p.112652.

2. Aggarwal R., Sumran G. An insight on medicinal attributes of 1,2,4-triazoles // European Journal of Medicinal Chemistry.– 2020.– V.205.– P.112652.

3. Патент №2785340 РФ. 1-(1, 1-диоксотиетан-3-ил)-4-(2-оксо-2-фенилэтил)-1, 2,4-триазол-4-ий бромид, проявляющий антидепрессивную активность / Клен Е.Э., Никитина И.Л., Розит Г.А., Гайсина Г.Г., Халиуллин Ф.А., Самородов А.В., Павлов В.Н. // Б.И.– 2022.– №34.

4. Гуревич К.Г., Ураков А.Л., Розит Г.А., Клен Е.Э., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А. Синтез, антиагрегантная и антикоагулянтная активность солей тиетансодержащих 2-[5-бром-2, 4-дигидро-3-оксо-1, 2, 4-триазолил-4] уксусных кислот // Химико-фармацевтический журнал.– 2021.– Т.55, №5.– С.3-8.

5. Khaliullin F.A. Klen E.E., Nikitina I.L., Pavlov V.N., Rozit G.A., Gaisina G.G., Samorodov A.V. Synthesis and Antidepressant Activity of Thietane-Containing 4-(2-oxo-2-phenylethyl)-1H-1, 2, 4-triazol-4-ium Bromides // Pharmaceutical Chemistry Journal.– 2023.– V.56, №12.– Pp.1596-1603.

6. Патент №2826999 РФ. N^2/N^4-моно- и N^2,N^4-дитиетансодержащие 5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-оны, проявляющие антидепрессивную активность / Клен Е.Э., Никитина И.Л., Розит Г.А., Гайсина Г.Г., Халиуллин Ф.А., Самородов А.В., Павлов В.В. // Б.И.– 2024.– №26.

7. Klen E.E., Nikitina I.L., Khaliullin F.A., Rozit G.A. Reactions of thiiranes with NH-heterocycles: III. The synthesis of N^2/N^4-mono-and N^2/N^4-dithietane-containing 5-bromo-2, 4-dihydro-1, 2, 4-triazol-3-ones and their antidepressant activity // Chemistry of Heterocyclic Compounds.– 2024.– T.60, №7.– C.357-364.

8. Красильникова Л. А., Кусакина А. Н., Редькин Н. А. ИК-Фурье спектрометрия в идентификации веществ и материалов // Вестник молодых ученых и специалистов Самарского университета.– 2017.– Т.2, №11.– С.86-94.

9. https://nnck.gov.ru/news/lekarstvennye-preparaty-kontrafakt-i-protivodeystvie-emu-/

10. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Методы в химии.– М.: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006.– 439 с.

11. Katritzky A. R. The infrared spectra of heteroaromatic compounds // Quarterly Reviews, Chemical Society.– 1959.– T.13, №4.– C.353-373.

12. Katritzky A. Physical methods in heterocyclic chemistry V.3.– Elsevier, 2012.

13. Розит Г.А., Клен Е.Э., Халиуллин Ф.А. Исследование строения тиетансодержащих 2-[5-бром-2, 4-дигидро-3-оксо-1, 2, 4-триазолил-4]-уксусных кислот и их солей методом ИК-спектроскопии // Баш. хим. ж.– 2022.– Т.29, №3.– С.20-23.

14. Lesniak S., Kinart W. J., Lewkowski J. Thietanes and thietes: monocyclic / В книге: Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. Сер. «Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering». V.2.– 2008.– Pp.389-428.

3. Klen E.E., Nikitina I.L., Rozit G.A., Gaisina G.G., Khaliullin F.A., Samorodov A.V., Pavlov V. V. *1-(1,1-Dioksotietan-3-il)-4-(2-okso-2-feniljetil)-1,2,4-Triazol-4-ij bromid, projavljajushhij antidepressivnuju aktivnost'* [1-(1, 1-Dioxothietane-3-yl)-4-(2-oxo-2-phenylethyl)-1, 2, 4-triazole-4-yl bromide exhibiting antidepressant activity]. Patent RF no. 2785340, 2022.

4. Gurevich K.G., Urakov A.L., Rozit G.A., Klen E.E., Samorodov A.V., Khaliullin F.A. *Sintez, antiagregantnaya i antikoagulyantnaya aktivnost' soley tiyetansoderzhashchikh 2-[5-brom-2, 4-digidro-3-okso-1, 2, 4-triazolil-4]uksusnykh kislot* [Synthesis, antiaggregant and anticoagulant activity of salts of titanium-containing 2-[5-bromo-2,4-dihydro-3-oxo-1,2,4-triazolyl-4] acetic acids]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Chemical-Pharmaceutical Journal], 2021, vol.55, no.5, pp.3-8.

5. Khaliullin F.A. Klen E.E., Nikitina I.L., Pavlov V.N., Rozit G.A., Gaisina G.G., Samorodov A.V. [Synthesis and Antidepressant Activity of Thietane-Containing 4-(2-oxo-2-phenylethyl)-1H-1, 2, 4-triazol-4-ium Bromides]. *Pharmac. Chemistry J.*, 2023, vol.56, no.12, pp.1596-1603.

6. Klen E.E., Nikitina I.L., Rozit G.A., Gaisina G.G., Khaliullin F.A., Samorodov A.V., Pavlov V.V. *N^2/N^4-mono- i N^2,N^4-ditietansoderzhashhie 5-brom-2,4-digidro-1,2,4-triazol-3-ony, projavljajushhie antidepressivnuju aktivnost'* [N^2/N^4-mono- and N^2,N^4-dithietane-containing 5-bromo-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-ones with antidepressant activity]. Patent RF №2826999, 2024.

7. Klen E.E., Nikitina I.L., Khaliullin F.A., Rozit G.A. [Reactions of thiiranes with NH-heterocycles: III. The synthesis of N^2/N^4-mono-and N^2/N^4-dithietane-containing 5-bromo-2, 4-dihydro-1, 2, 4-triazol-3-ones and their antidepressant activity]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds,* 2024, vol.60, no.7, pp.357-364.

8. Krasilnikova L.A., Kusakina A.N., Redkin N.A. *IK-Fur'ye spektrometriya v identifikatsii veshchestv i materialov* [IR-Fourier Spectrometry in the Identification of Substances and Materials]. *Vestnik molodykh uchenykh i spetsialistov Samarskogo universiteta* [Bulletin of Young Scientists and Specialists of Samara University], 2017, vol.2, no.11, pp. 86-94.

9. https://nnck.gov.ru/news/lekarstvennye-preparaty-kontrafakt-i-protivodeystvie-emu-/

10. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. *Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh. Metody v khimii* [Determination of the structure of organic compounds. Spectral data tables. Methods in chemistry]. Moscow, Mir Publ., 439 p.

11. Katritzky A.R. [The infrared spectra of heteroaromatic compounds]. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1959, vol.13, no.4, pp.353-373.

12. Katritzky A. [Physical methods in heterocyclic chemistry]. V.3. Elsevier, 2012.

13. Rozit G.A., Klen E.E., Khailiullin F.A. *Issledovaniye stroyeniya tiyetansoderzhashchikh 2-[5-brom-2, 4-digidro-3-okso-1, 2, 4-triazolil-4]-uksusnykh kislot i ikh soley metodom IK-spektroskopii* [Study of the Structure of Thietane-Containing 2-[5-Bromo-2, 4-Dihydro-3-Oxo-1, 2, 4-Triazolyl-4]-Acetic Acids and Their Salts by IR Spectroscopy]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.3, pp.20-23.

14. Lesniak S., Kinart W.J., Lewkowski J. [Thietanes and thietes: monocyclic]. In book «Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. Сер. «Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering», vol.2, 2008, pp.389-428.

УДК 547.94:834.2 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-31-36

А. Б. Юлбарисов (студ., инж.) [1,2], Т. П. Зосим (к.х.н., н.с.) [1], Р. Н. Кадикова (к.х.н., с.н.с.) [1], И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф., в.н.с.) [1]

РЕАКЦИЯ ДИЭТИЛ-2-ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОКИСЛАТА С *ПАРА*-БРОМБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕНТАХЛОРИДА ТАНТАЛА

[1] *Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, лаборатория химии углеводородов*
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: iramazan@inbox.ru
[2] *Уфимский университет науки и технологий*
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32; e-mail: aidar.yulbarisov@gmail.com

A. B. Yulbarisov [1,2], T. P. Zosim [1], R. N. Kadikova [1], I. R. Ramazanov [1]

REACTION OF DIETHYL-2-PHENYLCYCLOPROPANE-1,1-DICARBOXYLATE WITH *PARA*-BROMOBENZALDEHYDE UNDER THE ACTION OF TANTALUM PENTACHLORIDE

[1] *Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS*
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: iramazan@inbox.ru
[2] *Ufa University of Science and Technology*
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e mail: aidar.yulbarisov@gmail.com

Установлено, что реакция диэтилового эфира 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты с 2 экв. *n*-бромбензальдегида и $TaCl_5$ в растворе 1,2-дихлорэтана при 23 °С приводит к селективному образованию диэтил-6-бром-1-хлор-4-фенил-3,4-дигидронафталин-2,2-(1Н)-дикарбоксилата с выходом 91%. Структура полученного продукта была подтверждена данными спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). Предложен маршрут реакции 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с ароматическими альдегидами под действием хлорида тантала(V).

Ключевые слова: ароматические альдегиды; донорно-акцепторные циклопропаны; кислоты Льюиса; пентахлорид тантала; тетрагидронафталины

It was found that the reaction of 2-phenylcyclopropane-1,1-dicarboxylic acid diethyl ether with 2 eq. p-bromobenzaldehyde and $TaCl_5$ in a solution of 1,2-dichloroethane at 23 °C leads to the selective formation of diethyl-6-bromo-1-chloro-4-phenyl-3,4-dihydronaphthalene-2,2-(1H)-dicarboxylate with a 91% yield. The structure of the resulting product was confirmed by data from Overhauser nuclear effect spectroscopy (NOESY). A reaction route of 2-aryl cyclopropane-1,1-dicarboxylate with aromatic aldehydes under the action of tantalum(V) chloride is proposed.

Key words: aromatic aldehydes; donor-acceptor cyclopropanes; Lewis acids; tantalum pentachloride; tetrahydronaphthalenes

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FMRS-2025-0029.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russia FMRS-2025-0029.

В последние годы наблюдается значительный интерес к химии донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) [1]. Их превращения с раскрытием цикла широко используются в органическом синтезе для сборки карбо- и гетероциклических соединений, в том числе природных и их аналогов [2]. Известны различные типы превращения ДАЦ, среди которых можно выделить реакции циклоприсоединения, аннелирования, раскрытия цикла, а также различные перегруппировки.

Реакция (3+2)-аннелирования 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) с альдегидами в присутствии безводного $GaCl_3$ является эффективным методом синтеза замещенных инденов и полициклических лактонов [3]. При использовании в качестве кислот Льюиса $TiCl_4$, $AlCl_3$,

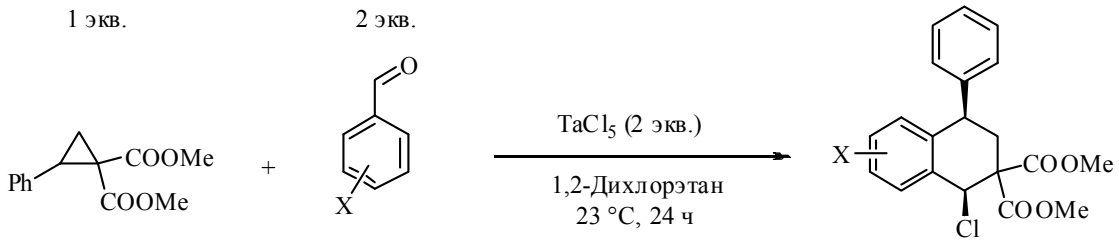
Дата поступления 23.11.25

$SnCl_4$ или $SnCl_2$ взаимодействие АЦДК с альдегидами приводит к образованию производных тетрагидрофурана [4–6]. Недавно нами было обнаружено новое превращение диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **1** под действием 2 экв. ароматических альдегидов и $TaCl_5$, приводящее к образованию замещенных 4-фенил-3,4-дигидронафталин-2,2(1H)-дикарбоксилатов **2а-2ж** с высокими выходами (схема 1) [7].

В настоящей работе было изучено превращение диэтил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата (**1**) под действием 2 экв. *n*-бромбензальдегида и $TaCl_5$ (схема 2). Установлено, что реакция диэтилового эфира 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (**2**) с 2 экв. *n*-бромбензальдегида под действием 2 экв. $TaCl_5$ в растворе 1,2-дихлорэтана при 23 °C за 24 ч с последующим гидролизом приводит к селективному образованию диэтил-6-бром-1-хлор-4-фенил-3,4-дигидронафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилата **3а** с выходом 91% (схема 2). Молекулярная структура полученного соединения **3** была идентифицирована методами одномерной (^1H, ^{13}C) и двумерной гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQS, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии.

В продолжение исследований установлено, что в результате реакции диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата (**1**) с 2 экв. пентахлорида тантала(V) в 1,2-дихлорэтане в отсутствие ароматического альдегида при комнатной температуре в течение 18 ч с последующим гидролизом наблюдается образование исключительно диметил-2-(2-хлор-2-фенилэтил)малоната **4** с выходом 80% (схема 3).

При взаимодействии 2-арилциклопропан-1,1-дикарбокислата (АЦДК) с $SnCl_4$ или $TiCl_4$ в отсутствие альдегида происходит раскрытие циклопропанового кольца с образованием после гидролиза аналогичного хлорсодержащего продукта [8]. В то же время, использование $GaCl_3$ в реакции с АЦДК дает β-стирилмалонат [7]. Таким образом, поведение $TaCl_5$ в изучаемом превращении аналогично $TiCl_4$ и $SnCl_4$ (схема 3). Однако в случае проведения реакции АЦДК с ароматическими альдегидами в присутствии $TaCl_5$ наблюдается образование замещенных тетрагидронафталинов, тогда как использование $TiCl_4$ или $SnCl_4$ приводит к получению производных тетрагидрофуранов. Образование замещенных тетрагидронафталинов в случае использования в качестве кислоты

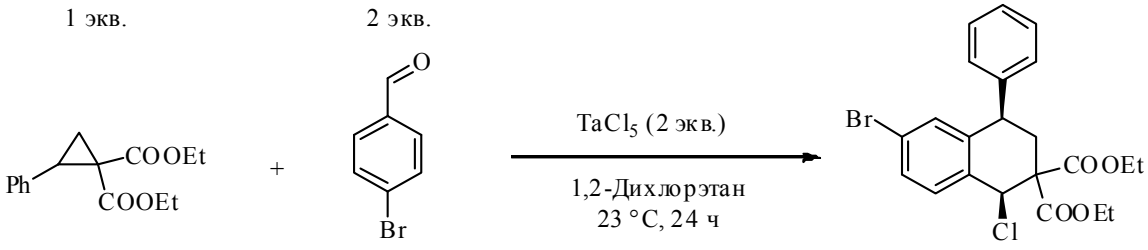


1

X = *n*-I (а), *n*-Br (б), *n*-Cl (в), *n*-F (г), *n*-Me (д), *м*-Cl (е), *о*-F (ж)

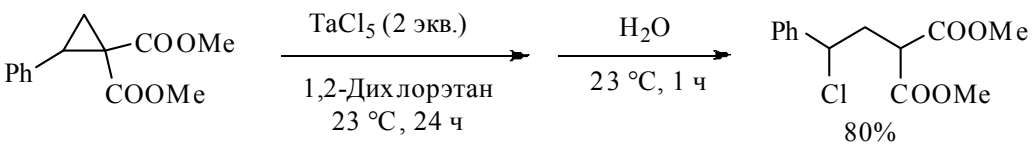
2а (6-I, 89 %), **2б** (6-Br, 90 %), **2в** (6-Cl, 86 %), **2г** (6-F, 87 %), **2д** (6-Me, 83 %), **2е**(7-Cl, 84 %), **2ж** (8-F, 81 %)

Схема 1



3

Схема 2



4

Схема 3

Льюиса $TaCl_5$, может быть обусловлено сильным сродством атома тантала к атомам кислорода карбонильных и карбоксильных групп [9]. Действительно, пентахлорид тантала является сильной кислотой Льюиса, способной активировать карбоксильную группу карбоновых кислот в реакции амидирования с аминами [10], а также карбонильную группу альдегидов в реакции арилирования с бензолом [11].

Вероятно, ключевым фактором, определяющим прохождение реакции по маршруту I (схема 3) является образование активного карбокатиона **B**. Данный интермедиат **B** образуется при взаимодействии ароматического альдегида с $TaCl_4^+$. Согласно предложенному механизму, последующая реакция интермедиата **B** с комплексом **A** (комплекс 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с хлоридом тантала(V)) приводит к образованию интермедиата **C**, в котором атом тантала координирован с OCHAr– и карбоксилатными группами. Далее следует раскрытие циклопропанового кольца, инициируемое электрофильной атакой метинового атома углерода на четвертичный атом углерода, что приводит к карбокатиону **D**. Затем арильный заместитель альдегида вступает в реакцию электрофильного замещения, в результате которого последовательно образуются циклические интермедиаты **E** и **F**. Наконец, гидроксильная группа в интермедиате **F** замещается на хлор по механизму SN_2 под действием хлорида тантала с образованием интермедиата **G**. Реакция 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с $TaCl_5$ в отсутствие ароматического альдегида протекает по маршруту II, аналогично ранее описанному превращению.

Согласно схеме 4, относительная конфигурация атомов углерода в циклогексановом кольце определяется при образовании интермедиата **E**, в котором арильный и танталсодержащий фрагменты, обладая значительными стерическими объемами, занимают *транс*-ориентацию. Последующее замещение гидроксильной группы на хлор под действием $TaCl_5$ приводит к обращению конфигурации соответствующего хирального атома углерода и *цис*-ориентированому расположению арильного и хлоридного заместителей относительно циклогексанового кольца. Как упоминалось выше, в отсутствие ароматических альдегидов диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат **1** вступает в реакцию с двумя эквивалентами $TaCl_5$, образуя диметил-2-(2-хлор-2-фенилэтил)-малонат **4**.

Таким образом, реакция диэтил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с *n*-бромбензальдегидом под действием $TaCl_5$ сопровождается селективным образованием диэтил-6-бром-1-хлор-4-фенил-3,4-дигидронафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилата **3** с *цис*-расположением Ph- и Cl- заместителей в циклогексановом фрагменте тетралина. Предложен маршрут реакции взаимодействия ДАЦ с ароматическими альдегидами в присутствии хлорида тантала(V). Структура целевого продукта установлена методами одномерной (^1H, ^{13}C) и двумерной гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQS, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии.

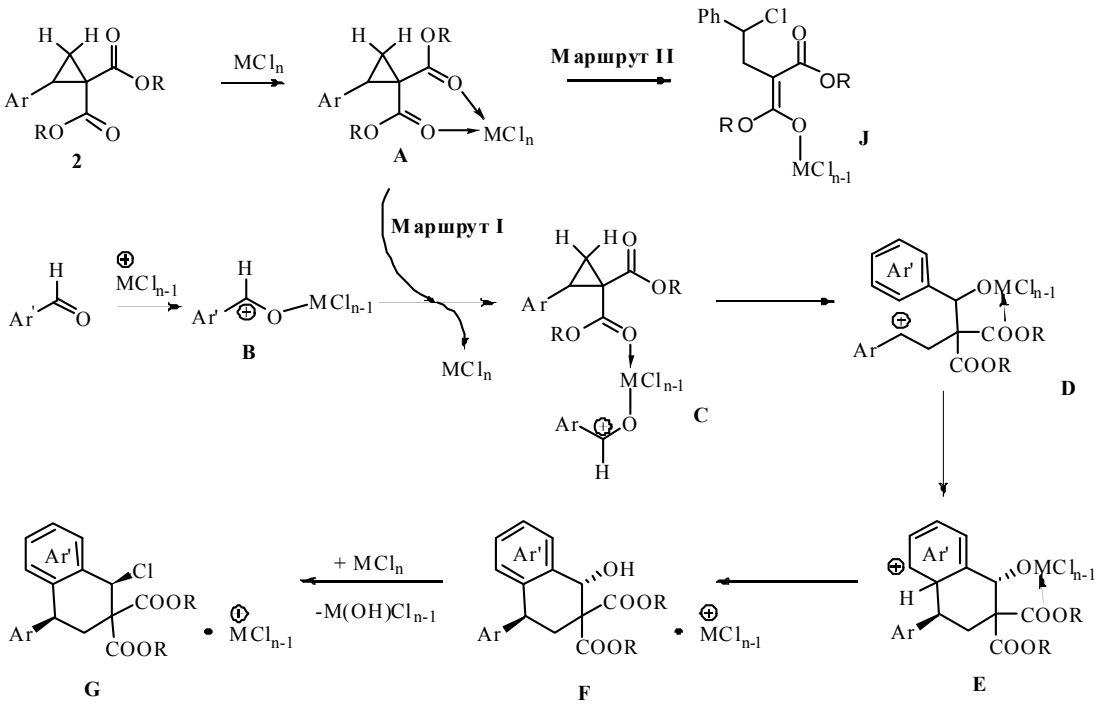


Схема 4

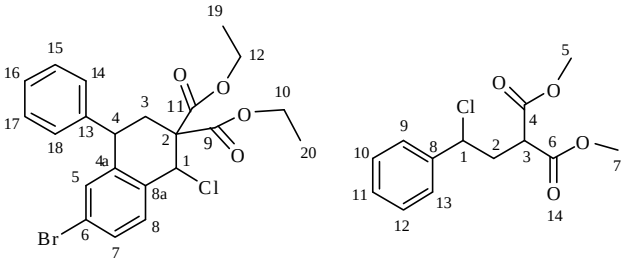
Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на приборе «Shimadzu GC-9A», колонка 2000S2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на «Chromaton N-AW HMDS» (0.125–0.160 мм), газноситель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах «Bruker Advance 400» с рабочей частотой 100.62 МГц для ^{13}C и 400.13 МГц для ^{1}H, и «Bruker Advance 500» с рабочей частотой 125.78 МГц для ^{13}C и 500.17 МГц для ^{1}H. При регистрации спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали $SiMe_4$ и $CDCl_3$, соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м.д. Выходы полученных соединений определяли методом ГЖХ реакционной массы с использованием внутреннего стандарта.

Хлорид тантала(V), *п*-бромбензальдегид и 1,2-дихлорэтан были получены от Sigma-Aldrich (Merck Life Science LLC, дочернее предприятие Merck KGaA, Дармштадт, Германия) или Acros (Thermo Fisher Scientific GmbH, Драйх, Германия). Диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат и диэтил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат были получен в три этапа с использованием следующих методов. На первом этапе на основе реакции окисления стирола *м*-хлорпербензойной кислотой был получен 1-фенил-1,2-этандиол [12]. На втором этапе на основе реакции 1-фенил-1,2-этандиола с метансульфонилхлоридом был получен бис(метансульфонат) эфир [13]. Далее целевой диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат был получен реакцией бис(метансульфонатного) эфира с диметилмалонатом или диэтилмалонатом [14].

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере сухого аргона при температуре 0 °С загружали при перемешивании диэтил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (262 мг, 1 ммоль), $TaCl_5$ (358 мг, 1 ммоль), 1,2-дихлорэтан (4 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 10 мин. К реакционной смеси последовательно добавляли при комнатной температуре *п*-бромбензальдегид (370 мг, 2 ммоль) и $TaCl_5$ (358 мг, 1 ммоль), и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную смесь разбавили дихлорметаном (20 мл) и добавили по каплям дистиллированную воду (15 мл), охлаждая колбу на ледяной бане. Водный слой экстрагировали дихлорметаном (3×20 мл). Объединенные органические слои промывали рассолом (20 мл), высушивали над безводным $MgSO_4$. Реакционную смесь фильтровали через фильтровальную бумагу и концентрировали в вакууме, получая сырой продукт, который очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир : этилацетат = 6 : 1), получая 3 (401 мг, 91%) в виде бесцветных кристаллов. Нумерация атомов в спектрах ^{13}C и ^{1}H ЯМР соединений **3** и **4** приведена на рис.1.



3 **4**

Рис. 1. Нумерация атомов соединений 3 и 4

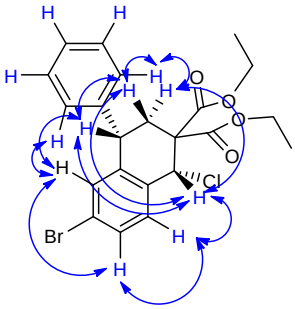


Рис. 2. Ключевые кросс-взаимодействия между протонами в соединении 3

(1*S,4*R**)-Диэтил-6-бром-1-хлор-4-фенил-3,4-дигидронафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (3).** Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: δ = 1.23 (т, J = 7.1 Гц, 3H, C(20)H$_3$) и 1.34 (т, J = 7.1 Гц, 3H, C(21)H$_3$), 2.67-2.82 (м, 2H, C(3)H$_2$), 3.88 (дд, 1 H, J = 11.8 Гц, 6.9 Гц, C(4)H), 4.22 (кв, 1H, J = 7.1 Гц, C(10)H$_2$) и 4.26-4.38 (м, 2H, C(12)H$_2$), 5.80 (с, 1H, C(1)H), 6.96 (с, 1H, C(5)H), 7.15-7.42 (м, 7H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C: δ, м.д.: δ = 13.99 (C(20)) и 14.03 (C(21)), 32.05 (C(3)), 43.14 (C(4)), 58.11 (C(1)), 59.37 (C(2)), 62.21 (C(10)) и 62.28 (C(12)), 122.88 и 127.21 и 130.42 и 131.44 и 132.59 и 134.65 и 137.77 и 144.16 (C(4a,5,6,7,8,8a,13,16)), 128.81 и 128.97 (C(14,18), C(15,17)), 167.60 и 168.13 (C(9,11)). Вычислено $C_{22}H_{22}BrClO_4$, (%): C, 56.73; H, 4.76. Найдено%: C, 56.9; H, 4.6.

Диметил-2-(2-хлор-2-фенилэтил)малонат (4). Используя описанную процедуру, но в отсутствие производного бензальдегида, получили сырой продукт, который очищали с помощью колоночной хроматографии (петролейный эфир : этилацетат = 6 : 1), получая 4 (299 мг, 80%) в виде масла. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: δ = 2.66 (т, J = 7.3 Гц, 2H, C(2)H$_2$), 3.69 (т, J = 7.3 Гц, 1H, C(3)H), 3.77 (с, 3H, C(7)H$_3$), 3.78 (с, 3H, C(5)H$_3$), 4.97 (т, J = 7.3 Hz, 1H, C(1)H), 7.33-7.42 (м, 5H,

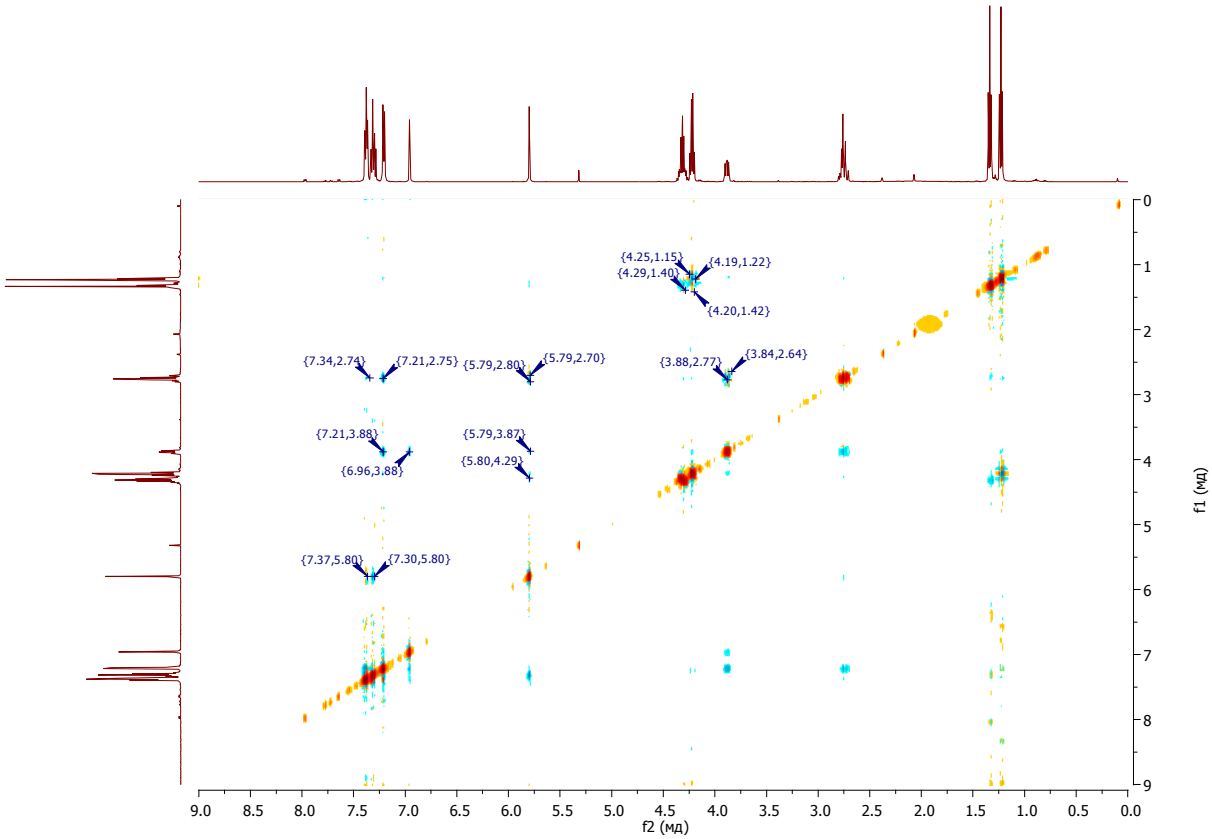


Рис. 3. Спектр NOESY соединения 3

C(9,10,11,12,13)H). Спектр ЯМР ^{13}C: δ, м.д.: δ = 38.78 (C(2)), 49.41 (C(3)), 52.79 (C(5)), 52.81 (C(7)), 60.85 (C(1)), 126.92 (C(9,13)), 128.70 (C(11)), 128.80 (C(10,12)), 140.45 (C(8)), 168.99 (C(4)), 169.12 (C(6)). MS (EI): *m/z*, % = 271 (<1) $[M]^+$, 270 (2), 171 (3), 132 (100), 115 (61), 100 (25), 59 (31). Вычислено $C_{22}H_{22}ClO_4$, (%): C, 56.73; H, 4.76. Найдено, %: C, 56.9; H, 4.6.

Литература

1. Schneider T.F., Kaschel J., Werz D. B. A new golden age for donor-acceptor cyclopropanes // Angew. Chem. Int. Ed.– 2014.– V.53, №22.– Pp.5504-5523.
2. Davies H.M.L., Denton J.R. Application of donor/acceptor-carbenoids to the synthesis of natural products // Chemical Society Reviews.– 2009.– V.38, №11.– Pp.3061-3071.
3. Borisov D.D., Novikov R.A., Tomilov Y.V. $GaCl_3$-Mediated Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Aromatic Aldehydes // Angew. Chem. Int. Ed.– 2016.– V.55, №40.– Pp.12233-12237.
4. Pohlhaus P.D., Sanders S.D., Parsons A.T., Li W., Johnson J.S. Scope and mechanism for Lewis acid-catalyzed cycloadditions of aldehydes and donor-acceptor cyclopropanes: Evidence for a stereospecific intimate ion pair pathway // J. Am. Chem. Soc.– 2008.– V.130, №27.– Pp.8642-8650.
5. Liu H., Tian L., Wang H., Li Z.Q., Zhang C., Xue F., Feng C. A novel type of donor-acceptor cyclopropane with fluorine as the donor: (3+2)-cycloadditions with carbonyls // Chemical Science.– 2022.– V.13, №9.– Pp.2686-2691.
6. Obregon E.B., Rost L.G., Kocemba I.R., Kristensen A., McLeod D.A., Jorgensen K.A. Enantioselective (3+2) Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with

References

1. Schneider T.F., Kaschel J., Werz D.B. [A new golden age for donor-acceptor cyclopropanes]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol.53, no.22, pp.5504-5523.
2. Davies H.M.L., Denton J.R. [Application of donor/acceptor-carbenoids to the synthesis of natural products]. *Chemical Society Reviews*, 2009, vol.38, no.11, pp.3061-3071.
3. Borisov D.D., Novikov R.A., Tomilov Y.V. [$GaCl_3$-Mediated Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Aromatic Aldehydes]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol.55, no.40, pp.12233-12237.
4. Pohlhaus P.D., Sanders S.D., Parsons A.T., Li W., Johnson J.S. [Scope and mechanism for Lewis acid-catalyzed cycloadditions of aldehydes and donor-acceptor cyclopropanes: Evidence for a stereospecific intimate ion pair pathway]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol.130, no.27, pp.8642-8650.
5. Liu H., Tian L., Wang H., Li Z. Q., Zhang C., Xue F., Feng, C. [A novel type of donor-acceptor cyclopropane with fluorine as the donor: (3+2)-cycloadditions with carbonyls]. *Chemical Science*, 2022, vol.13, no.9, pp.2686-2691.
6. Obregon E.B., Rost L.G., Kocemba I.R., Kristensen A., McLeod D.A., Jorgensen K.A. [Enantioselective (3+2) Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with

Aldehydes and Ketones Catalyzed by Brensted Bases // Angew. Chem. Int. Ed.– 2024.– V.63, №42.– Art.no.e202410524.

7. Zosim T.P., Kadikova R.N., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Mozgovoj O.S., Ramazanov I.R. The $TaCl_5$-Mediated Reaction of Dimethyl 2-Phenylcyclopropane-1,1-dicarboxylate with Aromatic Aldehydes as a Route to Substituted Tetrahydronaphthalenes // Molecules.– 2024.– V.29, №12.– P.2715.
8. Novikov R.A., Balakirev D.O., Timofeev V.P., Tomilov Y.V. Complexes of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Tin, Titanium, and Gallium Chlorides – Mechanism Studies // Organometallics.– 2012.– V.31, №24.– Pp.8627-8638.
9. Marchetti F., Pampaloni G. Interaction of niobium and tantalum pentahalides with O-donors: coordination chemistry and activation reactions // Chem. Commun.– 2012.– V.48, №5.– Pp.635-653.
10. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Yulbarisov A.B., Mozgovoi O.S., Ramazanov I.R. $TaCl_5$ in the synthesis of amides from saturated monobasic carboxylic acids and functionally substituted primary aromatic amines // Russ. Chem. Bull.– 2023.– V.72, №10.– Pp.2350-2356.
11. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Mozgovoj O.S., Yulbarisov A.B., Ramazanov I.R. Arylation of aldehydes under the influence of Tantalum (V) chloride and magnesium // Inorganica Chimica Acta.– 2025.– V.578.– Art.no.122540.
12. Fringuelli F., Germani R., Pizzo F., Savelli G. One-pot two-steps synthesis of 1, 2-diol // Synth. Commun.– 1989.– V.19, №11-12.– Pp.1939-1943.
13. Doppiu A., Salzer A. A New Route to Cationic Half-Sandwich Ruthenium (II) Complexes with Chiral Cyclopentadienylphosphane Ligands // Eur. J. Inorg. Chem.– 2004.– V.2004, №11.– Pp.2244-2252.
14. Sapeta K., Kerr M.A. The cycloaddition of nitrones with homochiral cyclopropanes // The J. of Org. Chem.– 2007.– V.72, №22.– Pp.8597-8599.

Aldehydes and Ketones Catalyzed by Brensted Bases]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, vol.63, no.42, art.no.e202410524.

7. Zosim T.P., Kadikova R.N., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Mozgovoj O.S., Ramazanov I.R. [The $TaCl_5$-Mediated Reaction of Dimethyl 2-Phenylcyclopropane-1,1-dicarboxylate with Aromatic Aldehydes as a Route to Substituted Tetrahydronaphthalenes]. *Molecules*, 2024, vol.29, no.12, p.2715.
8. Novikov R.A., Balakirev D.O., Timofeev V.P., Tomilov Y.V. [Complexes of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Tin, Titanium, and Gallium Chlorides – Mechanism Studies]. *Organometallics*, 2012, vol.31, no.24, pp.8627-8638.
9. Marchetti F., Pampaloni G. [Interaction of niobium and tantalum pentahalides with O-donors: coordination chemistry and activation reactions]. *Chem. Commun.*, 2012, vol.48, no.5, pp.635-653.
10. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Yulbarisov A.B., Mozgovoi O.S., Ramazanov I.R. [$TaCl_5$ in the synthesis of amides from saturated monobasic carboxylic acids and functionally substituted primary aromatic amines]. *Russ. Chem. Bull.*, 2023, vol.72, no.10, pp.2350-2356.
11. Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Mozgovoj O.S., Yulbarisov A.B., Ramazanov I.R. [Arylation of aldehydes under the influence of Tantalum (V) chloride and magnesium]. *Inorganica Chimica Acta*, 2025, vol.578, art.no.122540.
12. Fringuelli F., Germani R., Pizzo F., Savelli G. [One-pot two-steps synthesis of 1, 2-diol]. *Synth. Commun.*, 1989, vol.19, no.11-12, pp.1939-1943.
13. Doppiu A., Salzer A. [A New Route to Cationic Half-Sandwich Ruthenium (II) Complexes with Chiral Cyclopentadienylphosphane Ligands]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol.2004, no.11, pp.2244-2252.
14. Sapeta K., Kerr M.A. [The cycloaddition of nitrones with homochiral cyclopropanes]. *The J. of Org. Chem.*, 2007, vol.72, no.22, pp.8597-8599.

УДК 547.541.2 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-37-44

Э. Г. Мамедбейли (д.х.н., проф.) [1], Е. А. Удалова (д.т.н., проф.) [2], Г. Э. Гаджиева (к.х.н., доц.) [1], И. Г. Аюбов (д.х.н., доц.) [1], С. В. Исмайылова (докторант) [1], Ф. И. Гасымова (докторант) [1]

УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ КАМФОРЫ

[1] Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, лаборатория ««Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: gulsum.mete@mail.ru

[2] Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра физической и органической химии 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: vakil2004@mail.ru

E. H. Mammadbayli [1], E. A. Udalova [2], G. A. Hajiyeva [1], I. H. Ayyubov [1], S. V. Ismayilova [1], F. I. Gasymova [1]

ACHIEVEMENTS AND ADVANCEMENTS IN THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF CAMPHOR

[1] Y.H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education 30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: gulsum.mete@mail.ru

[2] Ufa State Petroleum Technological University 1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: vakil2004@mail.ru

Представлен анализ результатов исследований в области получения и изучения противовирусных, противовоспалительных, противораковых и других свойств камфоры – одного из важнейших бициклических терпеноидов, содержащих кетоновую группу. Рассмотрены пути биологического и химического синтеза этого соединения, показаны известные и новые области его применения. Выявлены перспективные направления использования камфоры в качестве твердого источника углерода для получения графена, нанокатализаторов и нановолокон.

Ключевые слова: бициклические терпеноиды; камфора; камфорное масло; камфорный лавр; оптически активные изомеры

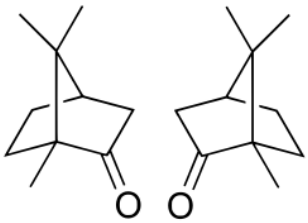
This article presents an analysis of research results on the production and study of the antiviral, anti-inflammatory, anticancer, and other properties of camphor, one of the most important bicyclic terpenoids containing a ketone group. The biological and chemical synthesis routes for this compound are discussed, and existing and emerging applications are highlighted. Promising applications for camphor as a solid carbon source for the production of graphene, nanocatalysts, and nanofibers are identified.

Key words: bicyclic terpenoids; camphor; camphor oil; camphor laurel; optically active isomers

Камфора (1,7,7-триметилбицикло-[2.2.1]-гептан-2-он) – это ароматический бициклический монотерпеновый кетон, который входит в состав многих эфирных масел, поэтому основными источниками ее получения являются растения и продукты их переработки. Так, *D*-(+)-форму камфоры (рис. 1) можно получить из древесины камфорного лавра (*Cinnamomum camphora*) методом паровой дистилляции, но крупномасштабное промышленное производство основано на синтетических методах, а *L*-(−)-форму камфоры (полусинтетическая форма) получают из пихтового масла.

Промышленный синтез камфоры включает следующие стадии: α-пинен, в большом количестве содержащийся в скипидаре, изомеризуется в камфен. Затем камфен обрабатывается уксусным ангидридом для получения изоборнилацетата, который гидролизуется до изоборнеола. Наконец, окисление изоборнеола дает рацемическую смесь камфоры [1].

Дата поступления 20.10.25



D-(+)-камфора *L*-(–)-камфора

Рис. 1. Формы камфоры

Биосинтез камфоры также используется на практике. В таких растениях, как шалфей, камфора биосинтезируется из нерилпирофосфата, который циклизуется до борнеола, а затем дегидрируется до камфоры. Неочищенная камфора очищается путем сублимации или перекристаллизации.

Основные методы синтеза камфоры хорошо известны [2–4], однако исследования в области поиска новых эффективных методов синтеза камфоры остаются актуальными и по сегодняшний день. Так, в работе [5] сообщается, что рацемическая камфора и изоборнеол легко доступны в качестве побочных продуктов промышленного производства, тогда как *D*(+)-камфора может быть получена только из природных источников, а оптически чистый изомер *L*(–)-камфоры получить еще сложнее. Синтез рацемической камфоры из α-пинена происходит через промежуточный рацемический изоборниловый эфир, который затем гидролизуется и окисляется с образованием камфоры. Авторы работы предположили, что энантиоселективный гидролиз изоборниловых эфиров обеспечит легкий доступ к оптически чистому изоборнеолу и изомерам камфоры соответственно. Хотя скрининг набора коммерческих липаз и эстераз в кинетическом разделении рацемических монотерпенолов не привел к идентификации каких-либо энантиоселективных ферментов, цефалоспориновая эстераза B из *Burkholderia gladioli* (EstB) и эстераза C (EstC) из *Rhodococcus rhodochrous* продемонстрировали высокую энантиоселективность (E > 100) по отношению к бутириловым эфирам изоборнеола, борнеола и фенхола. Энантиоселективность была выше с увеличением длины цепи ацильной части субстрата. Кинетическое разделение изоборнилбутирата легко интегрируется в производство камфоры из α-пинена и, таким образом, позволяет легко синтезировать оптически чистые монотерпенолы из возобновляемого побочного продукта.

В работе [6] был разработан новый лабораторный экологически чистый метод окисления с использованием тройной соли пероксисульфата калия, сульфата калия и бисульфата калия $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ и каталитического количества хлорида натрия для превращения борнеола в камфору (рис. 2). Эта простая реакция в течение 1 ч при комнатной температуре позволяет получить продукт высокого качества с хорошим выходом и является экологически безопасной. Эксперимент проводился с использованием (1*S*)-борнеола, что позволило получить большое количество менее распространенной (1*S*)-камфоры.

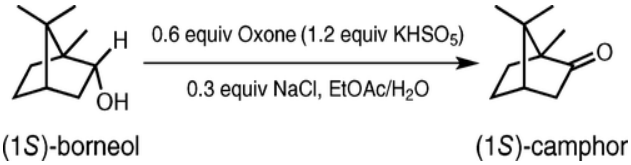


Рис. 2. Схема получения камфоры из борнеола

Авторы [7] осуществили синтез двух ионных жидкостей, содержащих катион 1-гексил-3-метилимидазолия ($[hmim]^+$) в сочетании либо с анионами трифторацетата ($[CF_3COO]^-$), либо с анионами гексафторфосфата ($[PF_6]^-$). Показано, что эти ионные жидкости могут заменить традиционные органические растворители и использоваться для окисления изоборнеола с образованием камфоры. Ионные жидкости могут стабилизировать заряженные промежуточные соединения лучше, чем традиционные растворители, и выход продукта обычно значительно выше. Например, описанная реакция дает увеличение выхода продукта на 17–26 % при использовании ионной жидкости в качестве реакционного растворителя.

Камфора является одним из основных компонентов летучего масла шалфея (*Salvia officinalis*). Растворимый ферментный препарат, полученный из гомогенатов молодых листьев шалфея, превращает ациклический предшественник нерилпирофосфат в борнеол в присутствии Mg^{2+}, а в присутствии NAD дегидрирует образовавшийся борнеол до камфоры. Биосинтетические продукты были идентифицированы путем синтеза производных и радиохроматографического анализа. Представленные результаты убедительно свидетельствуют о том, что камфора образуется путем циклизации нерилпирофосфата в борнеол с последующим дегидрированием этого бициклического спирта [8]. Это первое сообщение о ферментах, участвующих в биосинтезе камфоры.

На практике наибольшее применение находит не только сама камфора, но и ее функционально-замещенные производные [9]. Так, в работе [10] из природной (+)-камфоры и полусинтетической (–)-камфоры был синтезирован ряд гетероциклических продуктов. Затем с помощью трехстадийной методики были получены 2-имино-4-тиазолидиноны и 2,3-дигидротиазолы (рис. 3). Для синтезированных соединений была изучена их проти-

вовирусная активность против вируса оспы и вируса Марбурга. Среди протестированных соединений были обнаружены новые перспективные агенты, активные против обоих вирусов.

Стереоселективное алкилирование бициклического лактона, полученного из (+)-камфоры, лежит в основе синтетического пути к бициклическому енону, который может быть использован в качестве ключевого промежуточного соединения в синтезе геленанолидов [11].

Показано [12], что соединения, содержащие две алкиновые группы в непосредственной близости от жесткого скелета камфорсульфонамида, проявляют уникальную реакционную способность при обработке электрофилами или каталитическими количествами платины (II). Структуры образующихся продуктов зависят не только от используемых реагентов, но и от заместителей, присоединенных к тройным связям. Циклоизомеризация с идеальной атомной экономией приводит к полициклическим гетероциклам, которые в некоторой степени напоминают кольцевую систему АВ паклитаксела. В данной работе представлены практические методы синтеза предшественников диалкинов, содержащих различные заместители (алкильные, арильные) у тройных связей, на основе кеталей или имина в качестве защитных групп (рис. 4).

Для получения из камфоры биологически активных соединений иследовались как сонохимические, так и классические методы [13, 14]. Реакции такого производного камфоры, как нитроамин, с нуклеофилами позволили классическими методами получить биологически активные соединения с различными выходами (рис. 5). При оценке активности против *Mycobacterium tuberculosis* одно из них показало наилучшую активность (минимальная ингибирующая концентрация (МИК) = 3.12 мкг/мл), сравнимую с активностью противотуберкулезного препарата этамбутола. Другие производные проявили умеренную антимикобактериальную активность в концентрациях 25–50

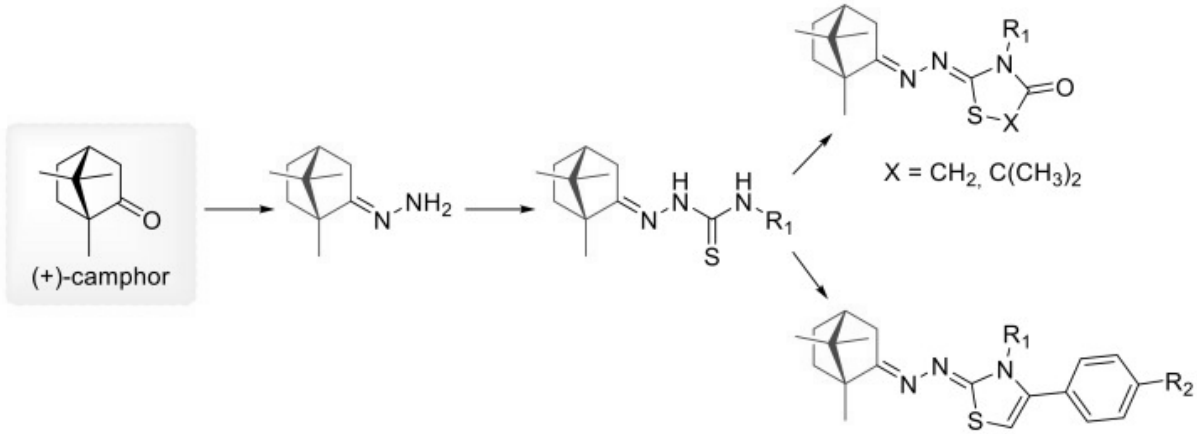


Рис. 3. Синтез 2-имино-4-тиазолидинонов и 2,3-дигидротиазолов на основе камфоры

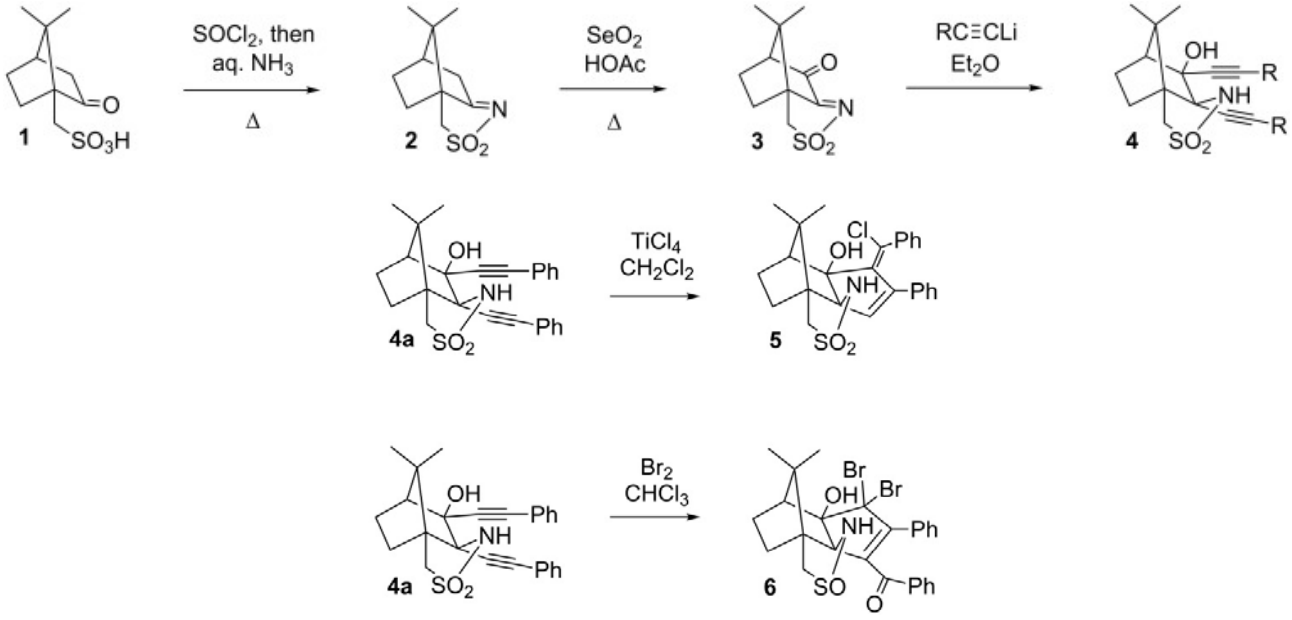


Рис. 4. Синтез биологически активных производных камфоры

мкг/мл. Следует отметить, что в ходе исследований *in vitro* на линиях раковых клеток ни одно из синтезированных соединений камфоры не проявило цитотоксической активности.

В работе [15] рассматриваются синтез и применение в асимметрическом катализе пиридиновых лигандов на основе камфоры. Эти лиганды можно условно разделить на две группы: 1 – в которых камфора аннелирована в положениях 2,3 относительно β-грани пиридинового кольца; 2 – в которых пиридин находится в качестве бокового заместителя на атомах С2 или С3 камфорного каркаса. Пиридиновые лиганды на основе камфоры также могут содержать другие донорные центры, расположенные на пиридиновом кольце или камфорном скелете. Некоторые из этих лигандов продемонстрировали интересную энантиоселективность в ряде асимметрических реакций, таких как реакции SN_2', аллильное окисление, присоединение карбонильных групп к органоцинковыи реагентам и гидрирование (рис. 6).

Сообщается [16], что суматранский камфорный гриб *Dryobalanops aromatica* является эндемичным видом, произрастающим на островах Суматра и Калимантан и продуцирует борнеол/камфорные соединения, которые можно выделить в масляной или кристаллической форме.

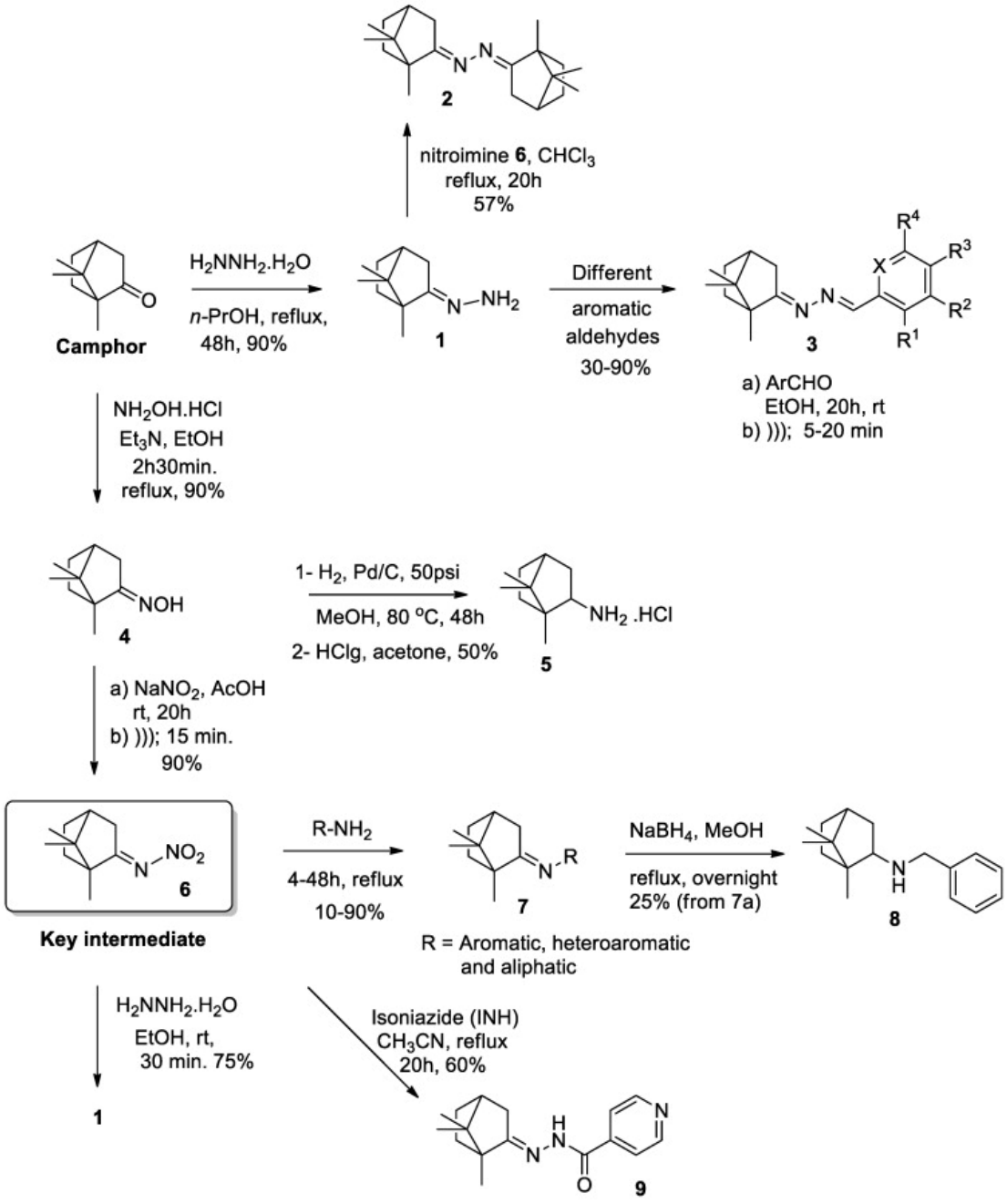


Рис. 5. Синтез биологически активных гидразонов и иминов камфоры

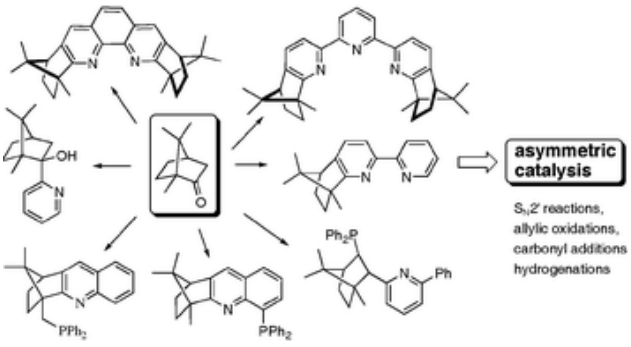


Рис. 6. Синтез и применение камфора-содержащих пиридиновых лигандов

В данном исследовании кристаллы были выделены из масла *Dryobalanops aromatica*, а затем окислены до камфоры. Синтез был продолжен путем реакции камфоры с семикарбазидом и этил-2-хлорацетоацетатом с образованием оксазолкамфоры с катализатором ацетатом натрия. Образование кристаллов *D. aromatica*, кристаллов камфоры и оксазолкамфоры было охарактеризовано с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии и ГХ-МС/ЖХ-МС. Кристаллы *D. aromatica*, кристаллы камфоры и оксазолкамфоры были успешно синтезированы с массой 0.6211, 0.1564 и 0.5535 г соответственно. Антиоксидантная активность измерялась с использованием метода свободных радикалов DPPH. Соединение камфороксазола обладает очень сильной антиоксидантной активностью со значением IC_{50}=1.03 ppm, что является очень высоким показателем. В то же время, масло *D. aromatica* имеет значение IC_{50}=4293 ppm, кристаллы *D. aromatica* имеют значение выше 10000, а камфора не обладает антиоксидантной активностью [17].

Легкодоступный хиральный вспомогательный реагент, полученный из камфоры, был синтезирован с помощью высокоэффективного и короткого общего метода [18]. Реакция Дарзена вспомогательного реагента с альдегидами в присутствии основания дала глицидные эфиры с почти полным диастереоконтролем и высоким выходом.

Синтез различных функционально-замещенных производных камфоры также рассматривался в работах [19–24].

Что касается применения, камфоры, известно, что камфорное дерево *Cinnamomum camphora* издавна культивируется для получения камфоры [25].

Камфора обладает многочисленными преимуществами для здоровья, помимо своего уникального аромата. В ароматерапии камфора хорошо известна своими успокаивающими и расслабляющими свойствами, способствуя расслаблению и снятию стресса. Вдыхание камфоры также может улучшить ясность ума и концентрацию внимания. Для здоровья дыхательной системы камфора действует как мощное противоотечное средство, облегчая кашель и заложенность носа. Ингаляционная терапия с камфорой может облегчить симптомы простуды, гриппа и синусита. При местном применении камфорное масло эффективно успокаивает боль в мышцах и уменьшает воспаление, поэтому оно является распространенным ингредиентом в линиментах, бальзамах и массажных маслах. Оно особенно полезно при боли, связанной с артритом и общими болями.

Камфора также полезна для кожи. Ее антимикробные свойства помогают бороться с акне и экземой, а охлаждающий эффект облегчает солнечные ожоги, зуд и раздражение. Это делает камфору ценным ингредиентом в средствах по уходу за кожей, обеспечивая очищающий и освежающий эффект.

На протяжении веков камфора была надежным природным средством для отпугивания вредителей, насекомых и комаров. В отличие от агрессивных химических инсектицидов и репеллентов, камфора предлагает безопасную и эффективную альтернативу.

Камфора – это один из важнейших монотерпеноидов, который используется в качестве исходного материала для получения различных производных с антимикробными, противовирусными, антиоксидантными, анальгетическими и противораковыми свойствами [26]. Многие из этих простых производных коммерчески доступны в виде камфорсульфоновой кислоты или кетопиновой кислоты. Это соединение в основном используется в качестве хирального исходного материала в энантиоспецифическом синтезе природных продуктов благодаря доступным методам прямого или косвенного введения функциональных групп в атомы углерода C3, C5, C8, C9 и C10.

Исследования показали, что некоторые компоненты *Cinnamomum camphora* обладают подавляющим и антимутагенным действием на ряд человеческих раковых клеток, не причиняя вреда здоровым клеткам [27, 28].

Обнаружен новый класс соединений, содержащих камфорный фрагмент, проявляющих мощную ингибирующую активность против вирусов гриппа A(H1N1)pdm09 и A(H5N1) [29]. Синтезированные соединения были охарактеризованы с помощью спектроскопического анализа. Были проведены исследования зависимости структуры от активности для идентификации 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-илиденовой группы как ключевой функциональной группы, ответственной за наблюдаемую противовирусную активность.

Особый интерес в последние годы вызывают исследования, связанные с вовлечением камфоры в синтез новых каталитических систем. Так, в работе [30] описан синтез, характеристика и каталитические свойства наносфер Fe_3O_4/камфорное ядро/оболочка в качестве магнитного композитного нанокатализатора. Характеризация проводилась с помощью Фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрического анализа, вибрационного магнитометра, адсорбции-десорбции N_2 методом БЭТ и анализа индуктивно связанной плазмы. Восстанавливаемый гетерогенный наноструктурный катализатор был легко получен и эффективно использован в одностадийном многокомпонентном синтезе β-аминокарбонильных соединений в этаноле в качестве экологически чистого растворителя при комнатной температуре. Дополнительными преимуществами этого нового метода являются короткое время реакции, высокие выходы, простая процедура обработки, недорогой и экологически чистый метод, а также магнитная восстанавливаемость и многократное использование нанокатализатора без существенного снижения каталитической активности.

Особое внимание уделяется синтезу графеновых листов с использованием природных источников углерода в качестве твердых прекурсоров. Одной из рассматриваемых проблем является низкозатратный процесс получения графена в больших масштабах с использованием природной камфоры в качестве твердого источника углерода [31].

Исследователи создали углеродные нановолокна (УНВ) и многослойные углеродные нанотрубки (МСУ) из камфоры, которые находят применение в электронных эмиттерах для оптических дисплеев и микроизготовленных источниках рентгеновского излучения [32]. Учитывая растущую обеспокоенность по поводу воздействия синтетических углеродных продуктов на окружающую среду в сочетании с истощением запасов нефти, исследователи искали альтернативные исходные материалы. Камфора, будучи экологически чистым и широко используемым в традиционной индийской медицине, представлялась подходящим вариантом. Многослойные углеродные нанотрубки (МУУНТ) выращивали на кремниевой подложке с использованием смеси ферроцена (железосодержащего соединения) и камфоры. Расщепление ферроцена приводит к образованию наночастиц железа, которые способствуют росту углеродных нанотрубок. Расщепление молекулы камфоры обеспечивает необходимый углерод для роста углеродных нанотрубок в виде МУУНТ.

Литература

1. Mahdy A.S., Zayed S.E., Abo-Bakr A.M., Hassan E.A. Camphor: Synthesis, reactions and uses as a potential moiety in the development of complexes and organocatalysts // Tetrahedron.– 2022.– V.121, №4.– Pp.132913-132921.
2. Ponomarev D., Mettee H. Camphor and its Industrial Synthesis // Chemical Educational Journal.– 2016.– V.18, №2– Pp.102-105.
3. Fairlie J.C., Hodgson G.L., Money Th. Synthesis of (±)-camphor // Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1.– 1973.– V.19.– Pp.2109-2112.
4. Fanning Ch. Synthesis of camphor by the oxidation of borneol // Journal of American Chemical Society.– 2021.– V.127.– Pp.2347-2352.
5. Calderini E., Drienovska I., Myrtollari K., Pressnig M. Simple Plug-In Synthetic Step for the Synthesis of (−)-Camphor from Renewable Starting Materials // ChemBioChem.– 2021.– V.22.– Pp.1-7.
6. Lang P.T., Harned A.M., Wissinger J.E. Oxidation of Borneol to Camphor Using Oxone and Catalytic Sodium Chloride: A Green Experiment for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory // J. Chem. Educ.– 2011.– V.88, №5.– Pp.652-656.
7. Allen M., Carpenter N., Sparks J., Mayville F.C. Synthesis of camphor using ionic liquids // Journal of Undergraduate Chemistry Research.– 2023.– V.22, №4.– Pp.96-98.

References

1. Mahdy A.S., Zayed S.E., Abo-Bakr A.M., Hassan E.A. [Camphor: Synthesis, reactions and uses as a potential moiety in the development of complexes and organocatalysts]. *Tetrahedron*, 2022, vol.121, no.4, pp.132913-132921.
2. Ponomarev D., Mettee H. [Camphor and its Industrial Synthesis]. *Chemical Educational Journal*, 2016,vol.18, no.2, pp.102-105.
3. Fairlie J.C., Hodgson G.L., Money Th. [Synthesis of (±)-camphor]. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1*, 1973, vol.19, pp.2109-2112.
4. Fanning Ch. [Synthesis of camphor by the oxidation of borneol]. *Journal of American Chemical Society*, 2021, vol.127, pp.2347-2352.
5. Calderini E., Drienovska I., Myrtollari K., Pressnig M. [Simple Plug-In Synthetic Step for the Synthesis of (−)-Camphor from Renewable Starting Materials]. *ChemBioChem*., 2021,vol.22, pp.1-7.
6. Lang P.T., Harned A.M., Wissinger J.E. [Oxidation of Borneol to Camphor Using Oxone and Catalytic Sodium Chloride: A Green Experiment for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory]. *J. Chem. Educ*., 2011, vol.88, no.5, pp.652-656.
7. Allen M., Carpenter N., Sparks J., Mayville F.C. [Synthesis of camphor using ionic liquids]. *Journal of Undergraduate Chemistry Research*, 2023, vol.22, no.4, pp.96-98.

8. Croteau R., Karp F. Enzymatic synthesis of camphor from neryl pyrophosphate y a soluble preparation from sage (*Salvia Officinalis*) // Biochemical and Biophysical Research Communications.– 1976.– V.72, №2.– Pp.440-447.
9. Money Th. Camphor: A chiral starting material in natural product synthesis // Natural Product Reports.– 1985.– V.2, №3.– Pp.253-289.
10. Oreshko V.V., Kovaleva K.S., Mordvinovs E.D., Yarovaya O.I. Synthesis and Antiviral Properties of Camphor-Derived Iminothiazolidine-4-Ones and 2,3-Dihydrothiazoles // Molecules.– 2022.– V.27, №15.– Pp.4761-4769.
11. Hutchinson J.H., Money Th., Piper S.E. Use of camphor in pseudoguaianolide synthesis // Canadian Journal of Chemistry.– 1986.– V.64, №7.– Pp.127-136.
12. Carvalho M.F., Herrmann R., Wagner G. Synthesis of alkynyl-substituted camphor derivatives and their use in the preparation of paclitaxel-related compounds // Beilstein Journal Org. Chem.– 2017.– V.13, №1.– Pp.1230-1238.
13. Alwan E., Bayoumy M., Mohareb R. Synthesis of heterocyclic compounds from camphor // Organic Communications.– 2023.– V.27.– Pp.54-74.
14. da Silva E.T., Araujo A., Moraes A.M., Souza L.A. Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives // Sci Pharm.– 2015.– V.84, №3.– Pp.467-483.
15. Chelucci G. Synthesis and application in asymmetric catalysis of camphor-based pyridineligands // Chemical Society Reviews.– 2006.– V.35, №12.– Pp.1230-1243.
16. Santika G., Cahyana A.H. Synthesis of camphor oxazole from isolates of sumatran camphor (Dryobalanops aromatica) and its antioxidant activity using the free radical DPPH method // AIP Conference Proceedings.– 2024.– V.3027.– Pp.20005-20010.
17. Cahyana H., Santika G., Phukan K. Synthesis of camphor thiazole derivates from Dryobalanops aromatica and its bioactivity as antioxidants and antidiabetes against alpha glucosidase enzymes // MethodsX.– 2023.– V.11, №12.– Pp.102479-102485.
18. Yamu X., Haixin L., Dai X. Synthesis of a Camphor-Derived Auxiliary and the Application to the Asymmetric Darzens Reaction // Journal of Chemical Research.– 2013.– №1.– Pp.10429-10436.
19. Mciteka L.P., Lobb K., Kave P. Synthesis of camphor-derived chiral auxiliaries and their application in asymmetric Morita-Baylis-Hillman reactions // Archive for Organic Chemistry.– 2016.– V.5.– Pp.737-745.
20. Peraman R., Tiwari A.K., Vani M.G. New camphor hybrids: lipophilic enhancement improves antimicrobial efficacy against drug-resistant pathogenic microbes and intestinal worms // Medicinal Chemistry Research.– 2018.– V.27, №2.– Pp.9-15.
21. Ricko S., Pozgan F., Bogdan S., Svete J. Stereodivergent Synthesis of Camphor-derived diamines and their application as thiourea organocatalysts // Molecules.– 2020.– V.25, №13.– Pp.2978-2984.
22. Oza G., Ravichandran M., Merupo V-I., Shinde S. Camphor-mediated synthesis of carbon nanoparticles, graphitic shell encapsulated carbon nanocubes and carbon dots for bioimaging // Scientific Reports.– 2016.– V.6.– Pp.21286-21293.

8. Croteau R., Karp F. Enzymatic synthesis of camphor from neryl pyrophosphate y a soluble preparation from sage (*Salvia Officinalis*) // Biochemical and Biophysical Research Communications.– 1976.– vol.72, no.2.– pp.440-447.
9. Money Th. [Camphor: A chiral starting material in natural product synthesis]. *Natural Product Reports*, 1985, vol.2, no.3, pp.253-289.
10. Oreshkovol.V., Kovaleva K.S., Mordvinovs E.D., Yarovaya O.I. [Synthesis and Antiviral Properties of Camphor-Derived Iminothiazolidine-4-Ones and 2,3-Dihydrothiazoles]. *Molecules*, 2022, vol.27, no.15, pp.4761-4769.
11. Hutchinson J.H., Money Th., Piper S.E. [Use of camphor in pseudoguaianolide synthesis]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1986, vol.64, no.7, pp.127-136.
12. Carvalho M.F., Herrmann R., Wagner G. [Synthesis of alkynyl-substituted camphor derivatives and their use in the preparation of paclitaxel-related compounds]. *Beilstein Journal Org. Chem.*, 2017, vol.13, no.1, pp.1230-1238.
13. Alwan E., Bayoumy M., Mohareb R. [Synthesis of heterocyclic compounds from camphor]. *Organic Communications*, 2023, vol.27, pp.54-74.
14. da Silva E.T., Araujo A., Moraes A.M., Souza L.A. [Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives]. *Sci. Pharm.*, 2015, vol.84, no.3, pp.467-483.
15. Chelucci G. [Synthesis and application in asymmetric catalysis of camphor-based pyridineligands]. Chemical Society Reviews, 2006, vol.35, no.12, pp.1230-1243.
16. Santika G., Cahyana A.H. [Synthesis of camphor oxazole from isolates of sumatran camphor (Dryobalanops aromatica) and its antioxidant activity using the free radical DPPH method]. *AIP Conference Proceedings*, 2024, vol.3027, pp.20005-20010.
17. Cahyana H., Santika G., Phukan K. [Synthesis of camphor thiazole derivates from Dryobalanops aromatica and its bioactivity as antioxidants and antidiabetes against alpha glucosidase enzymes]. *MethodsX*, 2023, vol.11, no.12, pp.102479-102485.
18. Yamu X., Haixin L., Dai X. [Synthesis of a Camphor-Derived Auxiliary and the Application to the Asymmetric Darzens Reaction]. *Journal of Chemical Research*, 2013, no.1, pp.10429-10436.
19. Mciteka L.P., Lobb K., Kave P. [Synthesis of camphor-derived chiral auxiliaries and their application in asymmetric Morita-Baylis-Hillman reactions]. *Archive for Organic Chemistry*, 2016, vol.5, pp.737-745.
20. Peraman R., Tiwari A.K., Vani M.G. [New camphor hybrids: lipophilic enhancement improves antimicrobial efficacy against drug-resistant pathogenic microbes and intestinal worms]. *Medicinal Chemistry Research*, 2018, vol.27, no.2, pp.9-15.
21. Ricko S., Pozgan F., Bogdan S., Svete J. [Stereodivergent Synthesis of Camphor-derived diamines and their application as thiourea organocatalysts]. *Molecules*, 2020, vol.25, no.13, pp.2978-2984.
22. Oza G., Ravichandran M., Merupo V-I., Shinde S. [Camphor-mediated synthesis of carbon nanoparticles, graphitic shell encapsulated carbon nanocubes and carbon dots for bioimaging]. *Scientific Reports*, 2016, vol.6, pp.21286-21293.

23. Wulan P., Fathony A., Ulfa A.S. Utilization of camphor as an alternative carbon source for the synthesis of carbon nanotubes using floating catalysts // Journal of Physics. Conference Series.– 2019.– V.1349.– Pp.12059-12063.
24. Groselj U. Camphor-derived heterocycles synthesis and potential applications // Organic Communications.– 2023.– V.27, №2.– Pp.131-138.
25. Lee S-H., Kim D-Sh., Park S-H., Hyun P. Phytochemistry and Applications of Cinnamomum camphora Essential Oils // Molecules.– 2022.– V.27, №9.– Pp.2695-2702.
26. Anjaneyulu B., Sangeeta I., Saini N. A Study on Camphor Derivatives and Its Applications: A Review // Current Orgamic Chemistry.– 2021.– V.25, №12.– Pp.1404-1428.
27. Zhou Y., Wende Y. Conservation and applications of camphor tree (*Cinnamomum camphora*) in China: ethnobotany and genetic resources // Genetic Resources and Crop Evolution.– 2015.– V.63, №6.– Pp.127-142.
28. Hamidpour R., Soheila R., Mohsen R., Shahlari M. Camphor (*Cinnamomum camphora*), a traditional remedy with the history of treating several diseases // International Journal of Case Reports and Images.– 2013.– V.4, №2.– Pp.86-89.
29. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shemyukov A.V., Gatilov Y.V. Discovery of a new class of antiviral compounds: Camphor imine derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry.– 2015.– V.105, №6.– Pp.263-273.
30. Chaliyawala H., Kashinath L., Gupta G., Mukhopadhyay I. Fabrication of Graphene from Camphor // Chapter in book Emerging Energy Applications.– 2021.– 74 p.
31. Maleki A., Zand P., Mohseni Z. Design and development of a novel magnetic camphor nanospheres core/shell nanostructure // Journal of Nanostructure in Chemistry.– 2017.– V.7.– Pp.149-157.
32. Biplab Das A. Camphor nanotubes // Nature India.– 2008.– №2.– Pp.317-326.

23. Wulan P., Fathony A., Ulfa A.S. [Utilization of camphor as an alternative carbon source for the synthesis of carbon nanotubes using floating catalysts]. *Journal of Physics. Conference Series*, 2019, vol.1349, pp.12059-12063.
24. Groselj U. [Camphor-derived heterocycles synthesis and potential applications]. *Organic Communications*, 2023, vol.27, no.2, pp.131-138.
25. Lee S-H., Kim D-Sh., Park S-H., Hyun P. [Phytochemistry and Applications of Cinnamomum camphora Essential Oils]. *Molecules*, 2022, vol.27, no.9, pp.2695-2702.
26. Anjaneyulu B., Sangeeta I., Saini N. [A Study on Camphor Derivatives and Its Applications: A Review]. *Current Orgamic Chemistry*, 2021, vol.25, no.12, pp.1404-1428.
27. Zhou Y., Wende Y. [Conservation and applications of camphor tree (*Cinnamomum camphora*) in China: ethnobotany and genetic resources]. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 2015, vol.63, no.6, pp.127-142.
28. Hamidpour R., Soheila R., Mohsen R., Shahlari M. [Camphor (*Cinnamomum camphora*), a traditional remedy with the history of treating several diseases]. *International Journal of Case Reports and Images*, 2013, vol.4, no.2, pp.86-89.
29. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shemyukov A.V., Gatilov Y.V. [Discovery of a new class of antiviral compounds: Camphor imine derivatives]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol.105, no.6, pp.263-273.
30. Chaliyawala H., Kashinath L., Gupta G., Mukhopadhyay I. [Fabrication of Graphene from Camphor]. Chapter in book Emerging Energy Applications, 2021.– 74 p.
31. Maleki A., Zand P., Mohseni Z. [Design and development of a novel magnetic camphor nanospheres core/shell nanostructure]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017, vol.7, pp.149-157.
32. Biplab Das A. [Camphor nanotubes]. *Nature India*, 2008, no.2, pp.317-326.

УДК 547.541.2 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-45-53

С. С. Алиев (докторант), А.Г. Гасанов (д.х.н., проф.),
И. Г. Аюбов (д.х.н., доц.), Ч. Г. Салманова (д.х.н., доц.)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,
лаборатория ««Исследование антимикробных свойств и биоповреждений»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

S. S. Aliyev, A. G. Gasanov, I. H. Ayyubov, Ch. Q. Salmanova

PROSPECTS FOR THE USE OF CYCLOALKANES AS FUEL COMPONENTS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

Рассмотрены преимущества вовлечения циклоалканов в состав бензина, дизельного и авиационного топлива. Показано, что кольцевая структура циклоалканов значительно влияет на химию горения по сравнению с линейными алканами, и эти углеводороды все чаще изучаются как компоненты экологически чистого биотоплива для повышения его характеристик (плотность, теплотворная способность). Представлен анализ результатов исследований ученых в направлении поиска источников циклоалканов для разработки экологичных и экономичных методов получения различных энергоэффективных топливных компонентов.

Ключевые слова: дизельные топлива; реактивные топлива; топливные компоненты; циклоалканы; циклогексан; циклопентан

The advantages of incorporating cycloalkanes into gasoline, diesel, and aviation fuels are discussed. It is shown that the ring structure of cycloalkanes significantly influences combustion chemistry compared to linear alkanes, and these hydrocarbons are increasingly being studied as components of environmentally friendly biofuels to improve their properties (density, calorific value). An analysis of the results of scientific research into the search for cycloalkanes sources for the development of environmentally friendly and cost-effective methods for producing various energy-efficient fuel components is presented.

Key words: cycloalkanes; cyclohexane; cyclopentane; diesel fuels; fuel components; jet fuels

Как известно, циклоалканы не используются непосредственно в качестве топлива, но бензины с высоким содержанием циклоалканов, как правило, сгорают более плавно и контролируемо, чем бензины, содержащие преимущественно прямоцепочечные алканы.

Циклоалканы являются перспективными кандидатами на роль экологически чистого авиационного топлива, поскольку они обладают высокой плотностью энергии, низким уровнем образования сажи и могут заменить проблемные ароматические соединения, обеспечивая при этом такие важные свойства, как набухание уплотнений. Однако продолжаются исследования по оптимизации методов их получения и обеспечению соответствия строгим спецификациям авиационного топлива (например, температуре вспышки, температуре замерзания) при высоких концентрациях в смеси, что часто требует применения специализированных методов производства.

Перспективность применения циклоалканов в топливной промышленности обусловлена следующими факторами [1]:

– циклоалканы обладают высоким запасом энергии, что имеет решающее значение для дальности полета и полезной нагрузки, аналогично обычному реактивному топливу;

– они сгорают более эффективно, чем ароматические соединения, что приводит к снижению выбросов твердых частиц (сажи), а это является ключевой задачей декарбонизации;

– они могут заменить ароматические соединения по способности вызывать набухание уплот-

Дата поступления 14..11.25

нений для предотвращения утечек топлива, что жизненно важно для долговечности двигателя;

– биоразлагаемый потенциал: их можно производить из биомассы (лигноцеллюлозы) с помощью таких процессов, как каталитический быстрый пиролиз (КБП) и гидрообработка, что делает циклоалканы возобновляемыми ресурсами.

Незамещенные циклоалканы часто не соответствуют спецификациям по температуре замерзания, температуре вспышки или вязкости при высоких концентрациях в смеси (например, 30%). Понимание того, как различные структуры циклоалканов (размер кольца, разветвление) влияют на свойства топлива, имеет решающее значение. Разработка эффективных катализаторов и процессов для производства богатых циклоалканами топлив из биомассы является ключом к снижению затрат и масштабированию производства. Сочетание циклоалканов с изоалканами открывает путь к высокоэффективным низкоэмиссионным топливным смесям, но для достижения этой цели необходимо преодолеть технические препятствия в рецептуре и производстве топлива.

Было обнаружено [2], что существует динамическая связь между циклоалканами и ароматическими соединениями, которая влияет на количество и типы радикалов, тем самым контролируя воспламенение и сгорание топлива. Поэтому необходимо проанализировать влияние образования циклогексана в многокомпонентных бензиновых суррогатных топливах, содержащих циклогексан. В данном исследовании сначала была проверена кинетическая модель пятикомпонентного бензинового суррогатного топлива, содержащего циклогексан. Затем был проанализирован эффект добавления циклогексана на характеристики воспламенения и сгорания суррогатного топлива. Было показано, что пятикомпонентная модель демонстрирует хорошие прогностические характеристики для некоторых реальных бензинов. При этом добавление циклогексана уменьшает время задержки воспламенения топлива в низко- и высокотемпературных диапазонах, что обусловлено ранним окислением и разложением молекул циклогексана, генерирующих больше радикалов OH; В среднетемпературном диапазоне реакции изомеризации и разложения оксида циклогексана с $C_6H_{12}O_2$ доминируют в температурной чувствительности задержки воспламенения, влияя на реакции малых молекул, способствующие образованию реактивных радикалов, таких как OH, тем самым подавляя отрицательное температурное поведение замещающего топлива. Скорость ламинарного пламени замещающих топлив увеличивалась с увеличением доли циклогексана. Это связано с тем, что скорость ламинарного пламени циклогексана выше, чем у цепных и ароматических углеводородов, а добавление циклогексана снижает соотношение цепных и ароматических углеводородов в смеси. Кроме того, исследования с использованием моделирования двигателя показали, что при более высоких оборотах двигателя пятикомпонентное замещающее топливо, содержащее циклогексан, требует более низких температур всасываемых газов для достижения положительного воспламенения и ближе к внутрицилиндровому воспламенению реального бензина.

Включение циклоалканов в многокомпонентные модели дизельного топлива также имеет большое значение. В работе [3] представлена упрощенная кинетическая модель циклоалканов, а именно метилциклогексана (МЦГ), для применения в дизельных двигателях. В качестве базовой модели используется подробная модель МЦГ с 1540 компонентами. Упрощенная модель МЦГ получена путем сокращения механизма с использованием пятиступенчатой схемы сокращения. Соответственно, после процедур сокращения получена упрощенная модель МЦГ с 86 компонентами. Успешно достигнуто сокращение механизма на 94%. Далее упрощенная модель МЦГ проверяется по сравнению с подробной моделью относительно времени задержки воспламенения (ID) в нульмерных (0-D) симуляциях. Результаты, полученные с помощью упрощенной модели МЦГ, находятся в тесном соответствии с подробной моделью, при этом максимальное отклонение составляет 33%. Разработанная упрощенная модель МЦГ готова к использованию для представления циклоалканов в многокомпонентных моделях дизельного топлива-заменителя.

Моделирование реальных видов топлива и топливных смесей в двигателях внутреннего сгорания с использованием вычислительной гидродинамики (CFD) требует разработки компактных и вычислительно эффективных механизмов химической кинетики. Для улучшения возможностей моделирования многокомпонентных топлив необходимо перейти от однокомпонентных описаний топлива к более сложным и точным многокомпонентным, включающим различные функциональные группы [4]. В данной работе представлен новый многокомпонентный механизм реакции, способный моделировать четыре различные функциональные группы: *н-*, *изо-*, циклоалканы и ароматические соединения. Механизм состоит из семи компонентов топлива с различными молекулярными размерами и позволяет создавать суррогатные топлива для реальных ископаемых и альтернативных видов топлива и топливных смесей. Представленный механизм точно моделирует

ключевые параметры сгорания в широком диапазоне условий, учитывая внутренние характеристики четырех функциональных групп. Представленный механизм предлагает уникальное сочетание гибкости топлива, производительности моделирования и низкой вычислительной стоимости, а также открывает возможности для экономически эффективного CFD-моделирования многокомпонентных суррогатных авиационных топлив.

Процесс воспламенения этилциклогексана (ЭЦГ) и двух его изомеров, 1,3-диметилциклогексана (1,3-ДМЦГ) и 1,2-диметилциклогексана (1,2-ДМЦГ), был исследован в модифицированном двигателе CFR. Эксперимент проводился при температуре всасываемого воздуха 155 °C, коэффициенте эквивалентности 0.5 и частоте вращения двигателя 600 об/мин. Степень сжатия двигателя (ССМ) постепенно увеличивалась ступенчато до момента самовоспламенения [5]. Было установлено, что ЭЦГ демонстрирует значительно более высокую окислительную активность по сравнению с двумя его изомерами. Критерий самовоспламенения основывался на выбросах CO и кажущихся скоростях выделения тепла. Этилциклогексан (ЭЦГ) показал заметное двухстадийное воспламенение, в то время как для двух изомеров при сопоставимых условиях наблюдалось менее значительное выделение тепла. Мольные доли непрореагировавшего топлива и стабильных промежуточных продуктов в широком диапазоне степеней сжатия были проанализированы с помощью ГХ-МС и ГХ-ПИД. Большинство видов демонстрировали постоянные скорости образования, а тенденции относительного выхода по отношению к непрореагировавшему топливу хорошо согласуются с реакционной способностью окисления в низкотемпературном режиме. Основными промежуточными соединениями являются группы сопряженных олефинов, обладающих той же молекулярной структурой, что и исходное топливное соединение, за исключением наличия двойной углеродной связи. Сопряженные олефины в основном образовывались посредством изомеризации (1,4) H-сдвига во время низкотемпературного окисления алкилциклогексанов. Конформационный анализ объясняет различия в реакционной способности трех изомеров, а также доли промежуточных соединений. Наличие водорода в алкильных заместителях играет важную роль в определении реакционной способности окисления, требуя меньшей энергии активации для отщепления посредством изомеризации (1,5) H-сдвига. Это различие в реакционной способности способствует образованию основных промежуточных соединений, наблюдаемых во время окисления каждого исследуемого топлива. 1,2-ДМЦГ, обладающий самой низкой реакционной способностью при воспламенении, в меньшей степени способствует β-расщеплению C–C-связей циклического кольца, что приводит к снижению концентрации малых олефинов и повышению концентрации сопряженных олефинов и крупных кислородсодержащих соединений в низкотемпературном режиме до самовоспламенения.

С помощью кинетического моделирования была изучена важность добавления нафтена в виде циклогексана в суррогатные смеси для имитации гомогенного воспламенения полностью смешанного исследовательского бензина [6]. На основе нелинейной модели смешивания октанового числа по объему и корреляции антидетонационного индекса с моделируемым временем задержки воспламенения была разработана пятерная суррогатная смесь, включающая циклогексан, первичное эталонное топливо (PRF), толуол и диизобутилен (DIB-1), которая соответствует исследовательскому октановому числу, моторному октановому числу и соотношению H/C целевого топлива. Моделируемое время задержки воспламенения для пятерной смеси и четверной смеси без циклогексана было сопоставлено с измеренными данными для целевого топлива в ударной трубе и машине быстрого сжатия. Кинетический анализ показывает, что в течение индукционного периода для пятерной смеси наблюдается повышенное образование HOO. Это приводит к увеличению отношения образования/потребления OH для PRF, толуола и DIB-1 в пятерной смеси. Эксперименты по моделированию гомогенного сгорания при сжатии в условиях естественного наддува показывают, что прогнозы чувствительны к условиям эксплуатации. Прогнозы температур на впуске, необходимых для фазового сгорания в верхней мертвой точке, с использованием пятикомпонентной смеси ближе к измеренным данным, чем прогнозы с использованием четырехкомпонентной смеси, когда частота вращения двигателя увеличивается с 600 до 1200 об/мин, а $\phi > 0.2$. Это объясняется тем, что холодное пламя, присутствующее для четырехкомпонентной смеси при 600 об/мин, исчезает при увеличении частоты вращения двигателя до 1200 об/мин, поскольку времени, необходимого для сгорания, недостаточно для поддержания низкотемпературных реакций.

В работе [7] рассматривается влияние добавления различных циклогексанов на объемное и гравиметрическое содержание энергии, плотность и кинематическую вязкость струи A. Были исследованы смеси струи A и алкилциклогексанов с различной длиной алкильных цепей, степенью разветвления и числом колец при концентрациях

5, 10, 15, 30 и 60 % мас./мас. Добавление соединений с наиболее длинными алкильными цепями – *н*-гексилциклогексана и *н*-гептилциклогексана привело к увеличению как удельной, так и энергетической плотности смесей. Противоположные результаты, полученные для 1,2,3-триметилциклогексана (снижение удельной энергии и увеличение плотности) и 1,3,5-триметилциклогексана (снижение энергетической плотности и кинематической вязкости), выявили важность относительного положения заместителей в циклоалканах. Более стерически затрудненные изомеры и менее симметричные структуры были связаны с более высокими значениями плотности и кинематической вязкости. C_9-циклоалканы были определены как потенциальные молекулы для снижения кинематической вязкости смесей. Было обнаружено, что разветвленные структуры в C_{12}-циклоалканах, такие как 1,3-диизопропилциклогексан и 1,4-диизопропилциклогексан, снижают гравиметрическую энергию. Однако добавление более 15% мас. разветвленных циклоалканов также было связано с увеличением объемного содержания энергии до значений, аналогичных тем, которые наблюдались при добавлении в смесь линейных алкилцепочечных циклоалканов с тем же числом атомов углерода. Декалин с *цис*-стереохимией демонстрировал более высокую плотность энергии, плотность и кинематическую вязкость, чем декалин с *транс*-стереохимией. Добавление JP-10 обеспечивало несколько более высокую плотность энергии, но более низкую удельную энергию, чем цис-декалин. При низких массовых добавках (<10 % мас./мас.) наибольшее увеличение энергетической плотности и плотности смесей вызывали трициклические соединения, такие как тетрадекагидроантрацен и адамантан. Тетрадекагидроантрацен увеличил удельную энергию на +0,26 % и объемную энергию на +1,40 % при добавлении в количестве 5 и 10 % мас./мас. соответственно. Однако добавление большего количества адамантана (>10% мас.) в Jet-A невозможно из-за условий растворимости. Для максимизации содержания энергии (+3.5 %) при соблюдении требований к плотности и кинематической вязкости предлагается добавлять в Jet-A JP-10 (28% мас.), *цис*-декалин (40% мас.) или *транс*-декалин (50% мас.). Эти результаты расширяют понимание циклоалканов как потенциальных ключевых соединений экологически чистого авиационного топлива с более высоким содержанием энергии и минимальным воздействием на окружающую среду.

Биотопливо, пригодное для замены традиционных авиационных двигателей, такое как гидрообработанные сложные эфиры и жирные кислоты (HEFA), разработано для обеспечения характеристик, сопоставимых с реактивным топливом на нефтяной основе, без необходимости модификации существующих авиационных двигателей [8]. Это биотопливо, состоящее в основном из *н*- и изоалканов, сертифицировано ASTM для использования в смесях до 50% с обычным реактивным топливом Jet A, чтобы использовать преимущества физических свойств циклоалканов и ароматических соединений. Циклоалканы и ароматические соединения являются неотъемлемыми компонентами традиционного реактивного топлива, способствуя желаемым физическим и горючим свойствам. Однако ароматические соединения являются канцерогенными и основными предшественниками образования сажи, что обуславливает необходимость в более безопасных и устойчивых альтернативах. Биопроизводные циклоалканы стали многообещающими ароматическими заменителями, предлагая сопоставимые топливные свойства при одновременном снижении экологических и медицинских рисков. Топливо HEFA представляет собой идеальную платформу для исследования того, как вариации в структуре циклоалканов (например, монозамещенные, полизамещенные, размер кольца) уникальным образом влияют на реакционную способность топлива в условиях, характерных для работы двигателя. Хотя физические свойства циклоалканов, смешанных с топливом Jet A, описаны в литературе, в данном исследовании изучается влияние добавок циклоалканов на образование стабильных промежуточных продуктов в процессе пиролиза HEFA. Исследования горения реактивных топлив показали, что более крупные углеводородные молекулы подвергаются пиролизу с образованием стабильных промежуточных продуктов, таких как метан, этилен и алкены C_2. Поскольку эти промежуточные продукты определяют окисление топлива, измерение их временной зависимости и выхода позволяет получить представление о реакционной способности топлива в условиях, характерных для двигателей, и способствует разработке моделей горения. Были проведены эксперименты в ударной трубе для изучения пиролиза смесей HEFA с биогенными циклоалканами, такими как 1,4-диметилциклооктан, *п*-ментан и *н*-бутилциклогексан. Для измерения временной зависимости эволюции стабильных продуктов пиролиза использовалась многоволновая лазерная абсорбционная спектроскопия (LAS). Все три циклоалкана имеют одинаковое число атомов углерода, что позволяет напрямую сравнивать влияние структурных различий на образование продуктов пиролиза. Смеси, содержащие 30% циклоалканов по объему в HEFA, анализировались в экспериментах с использованием 1% топ-

ливно-аргоновых тестовых смесей при номинальном давлении 2 атм в диапазоне температур 1150-1450 К. Кроме того, были измерены времена задержки воспламенения для стехиометрических смесей HEFA и смесей циклоалканов с кислородом при номинальном давлении 2 атм в диапазоне температур 1200–1400 К. Эти времена задержки воспламенения использовались для сравнения влияния смешивания на общее поведение горения. Эти результаты показывают, что добавление циклоалканов биопроизводного, которые улучшают энергетическую плотность реактивного топлива, не оказывает негативного влияния на характеристики горения HEFA. Следовательно, сравнительные характеристики по сравнению с ароматическими углеводородами должны в конечном итоге определять выбор наиболее подходящей добавки циклоалканов. Кроме того, новые измерения, представленные в этом исследовании, могут также служить ценными ориентирами для разработки точных моделей химической кинетики.

Показано [9], что циклоалканы являются важнейшим компонентом реального транспортного топлива. Понимание химии их сгорания, особенно путей образования вредных выбросов сажи, имеет решающее значение для оптимизации практических систем сгорания. В данном исследовании авторы экспериментально изучили поведение разложения топлива и образования ароматических соединений выбранных циклоалканов, а именно циклопентана (CPT), циклогексана (CHX) и метилциклопентана (MCPT), в ламинарных противоточных диффузионных пламенах. Эти модельные топлива были выбраны для того, чтобы сосредоточиться на влиянии размера кольца и метильного замещения на образование ароматических соединений. Наши экспериментальные результаты показывают, что топливо с C_5-кольцевой структурой (ЦПТ и МЦПТ) демонстрирует значительно более высокий выход ароматических соединений по сравнению с шестичленным ЦГН, и эта тенденция была дополнительно подтверждена сравнительными исследованиями аналогичных циклических алкенов (циклопентен против циклогексена). Результаты измерений и моделирования подчеркивают преимущества C_5-кольцевых топлив в образовании нечетноуглеродных соединений, реакции взаимодействия которых (например, $C_5H_5 + CH_3$, $C_5H_5 + C_5H_5$) служат эффективными путями образования ароматических соединений. Метильное замещение в кольце приводит к тому, что МЦПТ образует больше бензола и двухкольцевых ароматических соединений, чем ЦПТ, поскольку присутствие CH_3 усиливает пути разложения топлива с образованием нечетноуглеродных циклопентильных и C_5H_5 радикалов. Это исследование также выявляет определенные ограничения в способности существующих моделей точно прогнозировать химию сгорания циклоалканов. В этом отношении новые экспериментальные данные могут служить ценными эталонными показателями для будущей разработки прогностических моделей.

В работе [10] представлены два новых каталитических пути превращения спиртов в реактивное топливо, оба из которых дают богатый циклоалканами жидкий продукт, потенциально способный улучшить характеристики топлива по сравнению с существующими синтетическими смесями для реактивного топлива. Процесс начинается с бутена, полученного из этанола, который превращается в ароматические соединения бензинового диапазона. Полученный ароматический промежуточный продукт затем перерабатывается во фракцию реактивного диапазона двумя различными способами: алкилированием, в результате которого образуются алкилзамещенные ароматические соединения, и гидроалкилированием, в результате которого образуются двухкольцевые циклические соединения. Оба продукта подвергаются селективному гидрированию, демонстрируя минимальные потери продукта из-за нежелательных реакций крекинга или раскрытия кольца. После перегонки во фракцию реактивного диапазона алкилированные и гидроалкилированные продукты соответствуют спецификациям ASTM D7566 для смесей этанола с реактивным топливом, при этом плотность энергии увеличивается на 1.5% и 4.8% соответственно по сравнению с базовым нефтяным реактивным топливом. Кроме того, оба пути потенциально позволяют снизить потребность в водороде по сравнению с более распространенными путями переработки ациклических алканов. Хотя для повышения эффективности использования углерода и экономической целесообразности необходимы дальнейшие оптимизации процесса, полученные результаты подчеркивают потенциал синтетических смесей для реактивных двигателей превзойти традиционные нефтяные топлива по плотности энергии. Кроме того, эти смеси демонстрируют благоприятные характеристики набухания уплотнительных колец, дополняя существующие методы получения синтетического парафина (SPK) по стандарту ASTM D7566. Более того, их более высокая температура дымообразования по сравнению с традиционным реактивным топливом свидетельствует об улучшении качества сгорания и снижении выбросов твердых частиц.

Рынок бензина в США почти вдвое превышает совокупный объем рынка дизельного топлива и авиационного топлива, и тем не менее, почти все исследования по производству синтетическо-

го биотоплива сосредоточены на последних [11]. Причина этого заключается в том, что основным компонентом бензина являются сильно разветвленные алканы и циклоалканы, которые, в отличие от продуктов с прямой цепью, нелегко получить из сырья на основе жирных кислот или углеводов. В этом обзоре рассматриваются мотивы, лежащие в основе синтеза возобновляемого бензина, и анализируются типичные подходы к целенаправленному синтезу *de novo* плотно разветвленных высокооктановых изоалканов и циклоалканов с использованием химико-каталитических методов, в отличие от каталитической переработки биомассы с использованием нефтехимических технологий (рис. 1).

Было получено реактивное топливо на основе угля путем прямого сжижения нефти. Согласно данным ГХ-МС анализа, его углеводородный состав включает 32% моноциклоалканов, 42.3% бициклоалканов, 13.6% трициклоалканов, 9.9% алканов и некоторое количество ароматических соединений в пересчете на массу [12]. Затем были протестированы его физико-химические свойства, которые подтвердили соответствие спецификации GB 6537-2006. По сравнению с китайским реактивным топливом, оно обладает высокой плотностью, более низкой массовой теплотворной способностью и на 3.5% большей объемной теплотворной способностью. После этого были изучены изменения плотности и вязкости в зависимости от температуры, что позволило получить коэффициент температурной коррекции плотности и формулу для расчета вязкости.

Молекулярные компоненты, обычно встречающиеся в современных реактивных топливах, соответствующих спецификации ASTM, почти полностью состоят из алканов и алкилароматических соединений, при этом содержание циклоалканов редко превышает 40%. Как ароматические, так и циклоалкильные группы важны для достижения желаемой плотности энергии реактивного топлива, но хорошо известно, что значительное снижение выбросов твердых частиц от самолетов может быть достигнуто за счет уменьшения содержания ароматических соединений в топливе (увеличения содержания водорода) [13]. Новые реактивные топлива, полученные из не нефтяных и устойчивых ресурсов и состоящие из гораздо больших фракций циклоалканов, охватывающих весь диапазон молекулярных масс, представляют собой потенциальный путь к поддержанию высокой объемной плотности энергии даже в отсутствие ароматических соединений. В данной работе исследуются характеристики воспламенения отдельных циклоалканов с различным числом атомов углерода в кольце, структурой алкильной боковой цепи и их смесей с другими классами молекул (*н*- и изоалканами) путем экспериментального определения их производных цетановых чисел (DCN). Измерения показывают, что циклогептан имеет самое высокое значение DCN по сравнению с другими насыщенными циклоалканами, что можно объяснить конформационной стерической структурой. Для анализа влияния химической структуры на полученные данные DCN и результаты, представленные в предыдущих работах, используется подход с применением химических функциональных групп, при этом отдельно рассматриваются роли групп CH_2 в циклическом кольце по сравнению с группами CH_2, $(CH_2)_n$, CH_3 и бензильного типа, использованными в более ранних работах в качестве дескрипторов химических функциональных групп. Построена регрессионная модель количественной зависимости структура-свойство (QSPR), которая хорошо имитирует базу данных DCN и, как показано, позволяет априори предсказывать значение DCN недавно предложенного реактивного топлива, состоящего в основном из циклоалканов и альтернативного реактивного топлива типа газ-

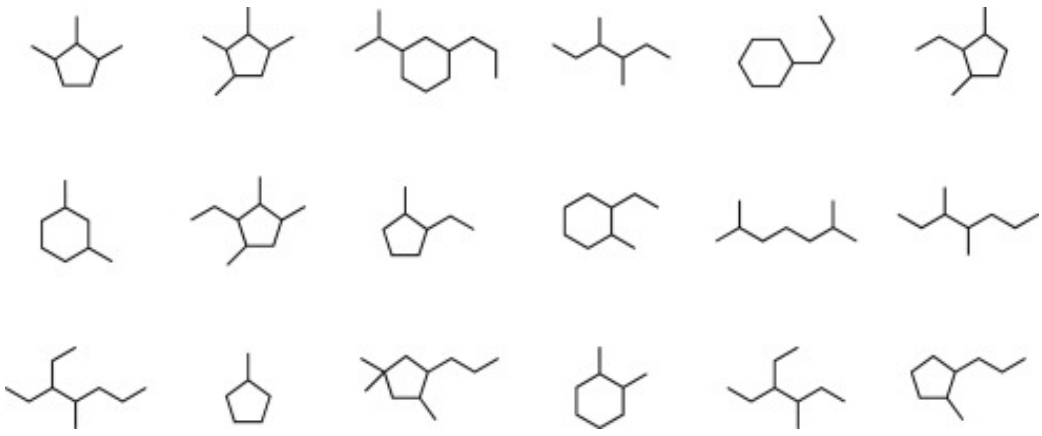


Рис. 1. Разветвленные алканы и циклолканы в качестве добавок к топливам

жидкость. Анализ чувствительности характеристик показывает, что относительная значимость $(CH_2)_{цикло}$ для определения DCN существенно меньше, чем та, которая определяется структурными свойствами боковой цепи циклоалкана. Наконец, обсуждаются склонность к воспламенению и образованию сажи у этих двух альтернативных реактивных топлив в зависимости от их соотношения смешивания с реактивным топливом нефтяного происхождения.

В работе [14] рассматривается влияние циклоалкановой функциональности на кинетику сгорания полностью предварительно испаренной топливной смеси, состоящей из нормальных, изопарафиновых и алкилароматических фракций. В качестве представителя этого общего функционального класса выбран метилциклогексан. В качестве эталонного состава функционального класса для данного исследования используется смесь *н*-декана/изооктана/толуола, ранее применявшаяся в исследованиях суррогатных топлив. Вторая топливная смесь получена путем добавления ~25% мол. метилциклогексана в эту эталонную смесь таким образом, чтобы четыре выбранных целевых показателя свойств сгорания – цетановое число, соотношение водорода и углерода, молекулярная масса и пороговый индекс сажеобразования – как для эталонного топлива, так и для новой смеси были одинаковыми. При этом цель состоит в регулировании окислительной активности обоих видов топлива в газовой фазе, изменяя при этом только молекулярный состав. Специфическое влияние циклоалкановой функциональной группы на общую реакцию в газовой фазе проверяется экспериментальным анализом активности обоих видов топлива при низком, среднем и горячем воспламенении, а также анализом пределов затухания ламинарного диффузионного пламени, измеренных при 1 атм. Эти наблюдения показывают, что циклоалкановая функциональная группа не оказывает существенного влияния на общую активность сложных жидких транспортных топлив, определяемую алкилпероксильными радикалами при низких температурах, и наблюдения пределов затухания не указывают на какое-либо значительное влияние на общее поведение при высоких температурах. Однако циклоалкановая функциональная группа оказывает различное влияние на переход к горячему воспламенению, ускоряя общую активность, эквивалентную повышению температуры реакции примерно на 20-30 К при 800-900 К (12.5 атм). Анализ кинетического моделирования показывает, что это незначительное различие обусловлено разной численностью промежуточных соединений, обеспечиваемой молекулярными структурами разветвленного алкана (с почти равным числом атомов углерода, изооктана) по сравнению с метилциклогексаном. Эти наблюдения обсуждаются в контексте существующей литературы с точки зрения фундаментальных составов топлива, суррогатных топлив для воспроизведения глобального поведения при горении и численных моделей горения для реального топлива.

Разработка устойчивых энергетических решений, позволяющих сократить глобальные выбросы углерода при сохранении высокого уровня жизни, является одной из важнейших задач нынешнего столетия. Транспортное топливо имеет решающее значение для экономического развития, глобализации и прогресса общества. Хотя наземные транспортные средства и небольшие самолеты начинают медленный переход к электрическим двигателям, использующим энергию солнечного излучения или ветра, чрезвычайно высокие энергетические потребности реактивных самолетов требуют более концентрированного источника энергии, который удобно обеспечивается жидкими углеводородными топливами [15]. В этом обзоре описываются недавние усилия по разработке эффективных способов преобразования сырой биомассы (например, лигноцеллюлозы) в циклоалканы. Эти циклоалканы придают реактивному топливу полезные свойства, включая повышенную плотность, более высокую объемную теплоту сгорания и улучшенную работоспособность. Сочетание биоосновных циклоалканов и синтетических парафиновых керосинов позволяет получать 100% биотопливо, превосходящее по характеристикам традиционное топливо на основе нефти. Описаны методы преобразования малых молекул, полученных из биомассы, включая фурфурал, фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурал, циклические кетоны, фенолы, ациклические кетоны, циклические спирты, фураны, сложные эфиры и алкены, в циклические алканы высокой плотности. Помимо описания химических превращений и катализаторов, разработанных для эффективного производства различных циклоалканов, в обзоре представлены сводные данные о ключевых свойствах топлива, подчеркивающие возможность получения топлива с заданными характеристиками.

В опытно-промышленных условиях было получено перспективное реактивное топливо на основе угля, которое могло бы выполнять двойную функцию: обеспечивать энергию для движения и обладать превосходными теплоотводящими свойствами [16]. Для этого была проведена гидрообработка смеси 1:1 очищенного химического масла, полученного из угля, и легкого циклического масла, полученного из нефти. Характеристики топли-

ва были определены с использованием существующих методов, применяемых к топливу JP-8. Были проведены испытания на окислительную и пиролитическую термическую стабильность. Испытания на горение проводились в модели камеры сгорания газовой турбины высокого давления и в турбовальном двигателе Т-63. Также были оценены низкотемпературные вязкостные свойства и набухание уплотнительных колец. Предложенное топливо на основе угля соответствует большинству спецификаций JP-8, хотя некоторые результаты выходят за пределы действующих спецификаций. Основной класс углеводородов в топливе на основе угля – циклоалканы (например, декалин и его производные), что объясняет значительно большую плотность этого топлива по сравнению с JP-8. Более высокая плотность может иметь важное значение для применений с ограниченным объемом в самолетах и ракетах. Исследуемое топливо на основе угля продемонстрировало превосходную термическую стабильность, превосходящую стабильность JP-8, содержащего уже сертифицированный пакет присадок JP-8+100. В модельной камере сгорания характеристики образования сажи были практически идентичны характеристикам JP-8; в двигателе Т-63 общие выбросы были лишь немного выше, чем при использовании типичного JP-8. Исследуемое топливо на основе угля, по-видимому, остается однофазным жидким до минус 70 °С, что является желательным свойством для длительных полетов на большой высоте. Топливо на основе угля обладает теми же характеристиками набухания нитриловых уплотнительных колец, что и JP-8.

Экологически чистое авиационное топливо (ЭАТ), производимое из лигноцеллюлозной биомассы, становится идеальной альтернативой традиционному реактивному топливу для декарбонизации авиационного сектора. Каталитический быстрый пиролиз (КБП) позволяет преобразовывать лигноцеллюлозную биомассу в относительно стабильное биомасло, которое может быть избирательно преобразовано в различные виды транспортного топлива посредством гидрообработки в условиях различной степени жесткости [17]. В данной работе два масла КБП, полученные из соснового сырья с использованием различных типов катализаторов (а именно, ZSM-5 и Pt/TiO_2), были подвергнуты гидрообработке при давлении 125 бар в неизотермическом процессе с максимальной температурой 385 °С на сульфидированном катализаторе $NiMo/Al_2O_3$ для получения ЭАТ с высокой концентрацией циклоалканов 89–92 % мас. Циклоалканы являются важным компонентом реактивного топлива, обладающим такими преимуществами, как высокая плотность энергии, низкое образование сажи и потенциальная возможность замены ароматических углеводородов для обеспечения хороших свойств набухания уплотнений. В процессе гидроочистки успешно преобразовано 91–92 % биогенного углерода в промежуточных продуктах производства CFP-масла в жидкофазные гидроочищенные продукты. Путем дистилляции было получено 39–40 % мас. гидроочищенных масел в диапазоне реактивного топлива в виде фракций SAF. Остальная часть гидроочищенного продукта может быть использована в качестве топлива (например, дизельного топлива) или химических веществ. Фракции ЭАТ с содержанием кислорода ниже предела обнаружения (<0.01% мас.) соответствуют спецификациям ASTM D7566 для готовых топливных смесей и D4054 Tier 1 по плотности, низшей теплотворной способности (LHV), летучести, температуре вспышки и температуре замерзания. Эти результаты показывают, что гидроочистка CFP-масла, полученного из лигноцеллюлозной биомассы, является перспективным способом получения высококачественного ЭАТ, богатого циклоалканами.

Таким образом, анализ представленных результатов исследований показывает, что циклоалканы и их функционально-замещенные производные являются потенциальными кандидатами для применения в качестве компонентов реактивных и дизельных топлив.

Литература

1. Landera A., Bambha R., Hao N., Desai S-P. Building structure-property relattionshios of cycloalkanes in support their use in sustainable aviation fuels // Frontiers in Energy Research.– 2021.– V.9.– Pp.32-47.
2. Rao Sh., Zheng Zh., Yang Ch. Effect of Cyclohexane on the Combustion Characteristics of Multi-Component Gasoline Surrogate Fuels // Molecules.– 2023.– V.28, №11.– Pp.4273-4281.
3. Johrin T., Poon H-M., Saw L-H. Kinetic modelling study of cycloalkane oxidation for transportation fuels // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.- International Conference on Sustainable Energy and Green Technology.– 2019.– Pp.13-15.

Refernces

1. Landera A., Bambha R., Hao N., Desai S-P. [Building structure-property relattionshios of cycloalkanes in support their use in sustainable aviation fuels]. *Frontiers in Energy Research*., 2021, vol.9, pp.32-47.
2. Rao Sh., Zheng Zh., Yang Ch. [Effect of Cyclohexane on the Combustion Characteristics of Multi-Component Gasoline Surrogate Fuels]. *Molecules*, 2023, vol.28, no.11, pp.4273-4281.
3. Johrin T., Poon H-M., Saw L-H. [Kinetic modelling study of cycloalkane oxidation for transportation fuels]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, pp.13-15.

4. Zettervall N., Nilsson E.J.K. A Compact Chemical Kinetic Mechanism for Heavy Fuel Surrogates with *n*-, iso- and cyclo-Alkanes, and Aromatic Compounds // ACS Omega.– 2025.– V.10, №15.– Pp.15471-15483.
5. Kang D., Lilik G., Dillstrom V., Agudelo J. Impact of branched structures on cycloalkane ignition in a motored engine: Detailed product and conformational analyses // Combustion and Flame.– 2015.– V.162, №4.– Pp.877-892.
6. Andra E. J.C-G. Kinetic Modeling of the Influence of Cyclohexane on the Homogeneous Ignition of a Gasoline Surrogate Fuel // Energy and Fuels.– 2018.– V.32, №3.– Pp.3975-3984.
7. Caceres-Martinez E., Lopez J.S., Dagle R.A., Gillespie R. Influence of blending cycloalkanes on the energy content, density, and viscosity of Jet-A // Fuel.– 2024.– V.358, №1.– Pp.129986-129992.
8. Panda A., Klingberg A., Hanson R.K. Understanding the impact of cycloalkane additives on the combustion of HEFA jet fuel // Proceedings of the Combustion Institute.– 2025.– V.41.– Pp.105803-105810.
9. Lei X., Wang Q., Dong L., Wang Y. Fuel decomposition and aromatic species formation in counterflow flames of selected cycloalkanes: Effects of ring size and methyl substitution // Fuel.– 2026.– V.404, №1.– Pp.136223-136237.
10. Dagle R.A., Riedel N., Yang Zh., Lopez J.S. High energy content bi- and mono-cycloalkane and iso-alkane jet blending mixtures derived from ethanol // Green Chemistry.– 2026.– №1.– Pp.31-37.
11. Mascal M., Dutta S. Synthesis of highly-branched alkanes for renewable gasoline // Fuel Processing Technology.– 2020.– V.197, №1.– Pp.106192-106198.
12. Hui L., Ying P., Wen-Jie C., Chang D. Experimental study on the physicochemical properties of advanced thermal stability coal-based jet fuel // Journal of China Coal Society.– 2016.– №9.– Pp.162-171.
13. Carpenter D., Nates S., Dryer F.L., Won S.H. Evaluating ignition propensity of high cycloparaffinic content alternative jet fuel by a chemical functional group approach // Combustion and Flame.– 2021.– V.223, №1.– Pp.243-253.
14. Dooley S., Heyne J., Won S.H., Djeyart P. Importance of a Cycloalkane Functionality in the Oxidation of a Real Fuel // Energy Fuels.– 2014.– V.28, №12.– Pp.7649-7661.
15. Muldoon J.A., Harvey B.G. Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels // ChemSusChem.– 2020.– V.13, №22.– Pp.5577-5807.
16. Balster M., Corporan E., DeWitt M.J., Edwards J.T. Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel // Fuel Proceedings Technology.– 2008.– V.89, №4.– Pp.364-378.
17. Chen X., Ottori K.A., Mukarakate C., Gaston K. Cycloalkane-rich sustainable aviation fuel production via hydrotreating lignocellulosic biomass-derived catalytic fast pyrolysis oils // Sustainable Energy and Fuels.– 2024.– V.8, №23.– Pp.5504-5513.

4. Zettervall N., Nilsson E.J.K. [A Compact Chemical Kinetic Mechanism for Heavy Fuel Surrogates with *n*-, iso- and cyclo-Alkanes, and Aromatic Compounds]. *ACS Omega*, 2025, vol.10, no.15, pp.15471-15483.
5. Kang D., Lilik G., Dillstrom V., Agudelo J. [Impact of branched structures on cycloalkane ignition in a motored engine: Detailed product and conformational analyses]. *Combustion and Flame*, 2015, vol.162, no.4, pp.877-892.
6. Andra E. J.C-G. [Kinetic Modeling of the Influence of Cyclohexane on the Homogeneous Ignition of a Gasoline Surrogate Fuel]. *Energy and Fuels*, 2018, vol.32, no.3, pp.3975-3984.
7. Caceres-Martinez E., Lopez J.S., Dagle R.A., Gillespie R. [Influence of blending cycloalkanes on the energy content, density, and viscosity of Jet-A]. *Fuel*, 2024, vol.358, no.1, pp.129986-129992.
8. Panda A., Klingberg A., Hanson R.K. [Understanding the impact of cycloalkane additives on the combustion of HEFA jet fuel]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2025, vol.41, pp.105803-105810.
9. Lei X., Wang Q., Dong L., Wang Y. [Fuel decomposition and aromatic species formation in counterflow flames of selected cycloalkanes: Effects of ring size and methyl substitution]. *Fuel*, 2026, vol.404, no.1, pp.136223-136237.
10. Dagle R.A., Riedel N., Yang Zh., Lopez J.S. [High energy content bi- and mono-cycloalkane and iso-alkane jet blending mixtures derived from ethanol]. *Green Chemistry*, 2026, no.1, pp.31-37.
11. Mascal M., Dutta S. [Synthesis of highly-branched alkanes for renewable gasoline]. *Fuel Processing Technology*, 2020, vol.197, no.1, pp.106192-106198.
12. Hui L., Ying P., Wen-Jie C., Chang D. [Experimental study on the physicochemical properties of advanced thermal stability coal-based jet fuel]. *Journal of China Coal Society*, 2016, no.9, pp.162-171.
13. Carpenter D., Nates S., Dryer F.L., Won S.H. [Evaluating ignition propensity of high cycloparaffinic content alternative jet fuel by a chemical functional group approach]. *Combustion and Flame*, 2021, vol.223, no.1, pp.243-253.
14. Dooley S., Heyne J., Won S.H., Djeyart P. [Importance of a Cycloalkane Functionality in the Oxidation of a Real Fuel]. *Energy Fuels*, 2014, vol.28, no.12, pp.7649-7661.
15. Muldoon J.A., Harvey B.G. [Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels]. *ChemSusChem*., 2020, vol.13, no.22, pp.5577-5807.
16. Balster M., Corporan E., DeWitt M.J., Edwards J.T. [Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel]. *Fuel Proceedings Technology*, 2008, vol.89, no.4, pp.364-378.
17. Chen X., Ottori K.A., Mukarakate C., Gaston K. [Cycloalkane-rich sustainable aviation fuel production via hydrotreating lignocellulosic biomass-derived catalytic fast pyrolysis oils]. *Sustainable Energy and Fuels*, 2024, vol.8, no.23, pp.5504-5513.

УДК 549.67 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-54-63

В. Ю. Чурилов, О. Ю. Купова, Т. Р. Просочкина

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛКИЛАМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: olgakp@anrb.ru

V. Yu. Churilov, O. Yu. Kupova, T. R. Prosochkina

PREDICTION OF EFFICIENCY OF ALKYLAMINES AS TEMPLATES FOR ZEOLITE SYNTHESIS

Ufa State Petroleum Technical University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: olgakp@anrb.ru

Проведен анализ использования некоторых замещенных алкиламинов в качестве темплатов для синтеза цеолитов структурных типов AEL, AFO и ATO. Выполнено молекулярное моделирование комплексов, способствующих формированию пор цеолитов, с анализом значений энергии взаимодействия замещенных алкиламинов с внутренней поверхностью цеолитов. На основе полученных результатов выполнен анализ эффективности применения этих соединений в темплатном синтезе, выявлены наиболее перспективные темплаты, обеспечивающие стабильное образование пористой структуры и высокую селективность.

Ключевые слова: AEL; AFO; ATO; алкиламин; комплекс; молекулярное моделирование; структурообразующие агенты; темплатный синтез; цеолитный катализатор; энергия взаимодействия; энергоэффективность

An analysis of the use of some substituted alkylamines as templates for the synthesis of zeolites of the AEL, AFO and ATO structural types was carried out. Molecular simulation of the complexes that facilitate the formation of zeolite pores was performed, with an analysis of the interaction energy values between the alkylamine derivatives and the internal surface of the zeolites. Based on the results obtained, an analysis was made of the effectiveness of using these compounds in template synthesis, and the most promising templates with stable formation of a porous structure and high selectivity were identified.

Key words: AEL; AFO; alkylamine; ATO; complex; energy efficiency; interaction energy; molecular simulation; structure-forming agents; template synthesis; zeolite catalyst

Цеолиты играют ключевую роль в различных нефтегазоперерабатывающих и нефтегазохимических процессах: каталитического крекинга, гидрокрекинга, изомеризации, олигомеризации, алкилирования, трансалкилирования и др. [1]. Их применение обуславливается стратегическими задачами отрасли, такими как увеличение глубины переработки сырья, повышение селективности процессов, рост доли новых процессов и технологий, в том числе, отечественных. Селективность и направленность воздействия на определенные химические группы молекул определяются уникальной структурой цеолитных материалов. Структура и свойства синтетических цеолитов определяются природой и концентрацией исходных реагентов, условиями и продолжительностью реакции гидротермального синтеза, скоростью кристаллизации, pH-среды и другими параметрами [2]. В настоящее время существуют и разрабатываются разнообразные методы регулирования структуры цеолитов, в частности, размера частиц, площади удельной поверхности, строения каркаса кристаллической решетки, взаимного расположения атомов, размера и вида пор, доступности внутрикристаллического объема и др.

Возможность регулирования размера полостей и порядка расположения активных центров на поверхности и, следовательно, свойств цеолитов, делает их актуальным объектом нанотехнологий и фундаментальных исследований, связанных с компьютерным моделированием как самих цео-

Дата поступления 23.11.25

литных материалов, так и реакций и химико-технологических процессов с их использованием [3].

Бифункциональные катализаторы на основе алюмофосфатных цеолитов, имеющих специфичную структуру AEL (например, SAPO-11, MeAPO-11, MeAPSO-11), ATO (например, SAPO-31, MeAPO-31, MeAPSO-31) и AFO (например, SAPO-41, MeAPO-41, MeAPSO-41), широко используются при получении низкозастывающих дизельных и ракетных топлив и масел из различных видов высокопарафинистого сырья (гачей, парафинов, церезинов, петролатумов и синтетических твердых углеводородов). Для этих катализаторов характерна высокая селективность в реакциях гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов с числом атомов более шестнадцати, вследствие чего удается получать целевые продукты с достаточно высокими выходами [4].

Синтез цеолитов часто проводят в присутствии темплатов – структурообразующих агентов, органических молекул или их упорядоченного ансамбля, играющих важную роль в процессах самосборки, позволяющих сформировать пористую структуру и регулировать размеры пор, что позволяет контролировать селективность реакции, протекающей на поверхности цеолита [5]. Темплаты являются матрицами кристаллической решетки будущего материала и выполняют структурообразующую функцию [6]. Кроме того, темплат стабилизирует внутреннее пространство кристаллической решетки и компенсирует ее заряд [7]. Молекулы темплата, образуя полости и каналы, увеличивают термодинамическую стабильность системы «темплат–цеолит», за счет чего образующиеся кристаллические структуры могут находиться определенное время в метастабильном состоянии.

В качестве структурообразующих агентов для синтеза различных цеолитов часто используются амины и четвертичные аммониевые соли, которые при высоких значениях pH и температуры подвергаются разложению. Так, в работе [8] описано применение гидроксида и солей тетраэтиламмония: фосфата тетраэтиламмония, фторида тетраэтиламмония, бромида тетраэтиламмония, хлорида тетраэтиламмония и ацетата тетраэтиламмония, а также комбинации тетраэтиламмония и дипропиламина в качестве темплатов для синтеза силикоалюмофосфатных цеолитов структурных типов AEI и CHA [8]. Гидроксид тетраэтиламмония и дипропиламин использованы для

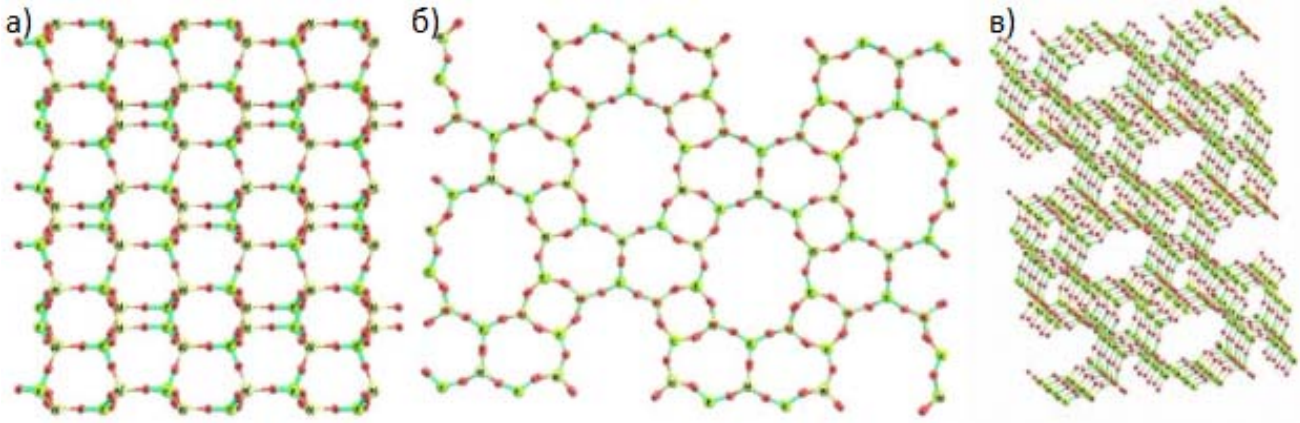


Рис. 1. Каркасная структура цеолита AEL: *а – вид сбоку; б – вид сверху; в – вид сверху со смещением*

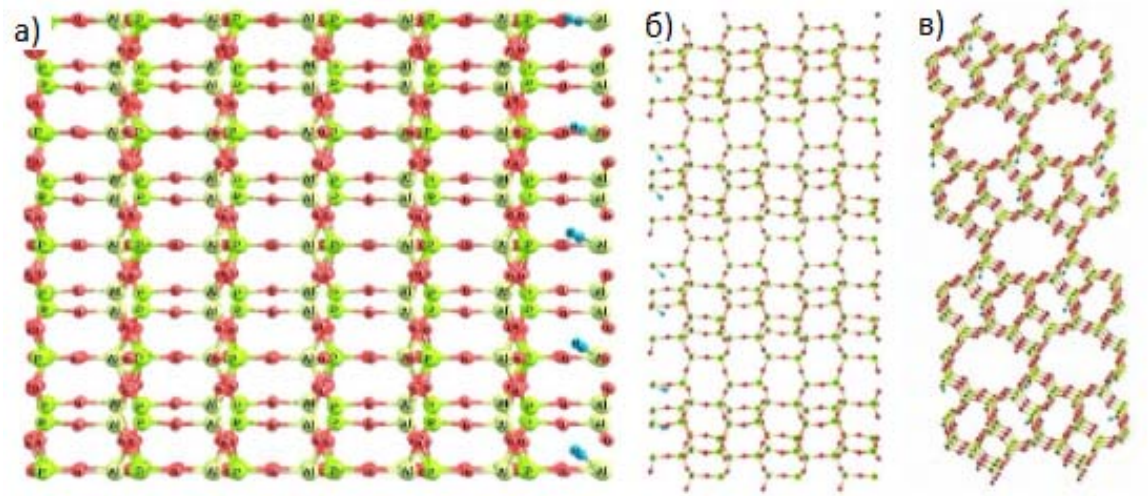


Рис. 2. Проекции каркасной структуры цеолита AFO: *а – вид сбоку; б – вид сверху; в – вид сверху со смещением*

синтеза алюмофосфатного цеолита SAPO-34 [9]. Для синтеза цеолита Beta в качестве структурообразующего агента выбраны соединения тетраэтиламмония (TEA) – гидроксид и/или галогенид, например гидроксид тетраэтиламмония (TEAOH), бромид тетраэтиламмония (TEABr), хлорид тетраэтиламмония (TEACl) и фторид тетраэтиламмония (TEAF) или их смеси, а в качестве хелатообразующего агента – третичные алканоламины (триэтаноламин, триизопропаноламин и 2,2-бис(гидроксиметил)-2,2',2''-нитрилотриэтанол) [10]. Синтез цеолита Beta проведен в присутствии диэтаноламина и галогенида тетраэтиламмония, причем более эффективным оказался бромид тетраэтиламмония [10]. Для синтеза цеолита ZSM-5 использован этиламин [11]. Описан синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов [12]. Галогенпроизводные соли алкиламмония также нашли свое применение в синтезе цеолитов различной структуры. Так, в качестве темплата для синтеза титаносиликата TS-1 выбран бромид тетрапропиламмония [13]. Для синтеза чешуйчатого цеолита типа ZSM-5 применен 3,5-диметил-N-бутилиодид пиридина [14].

Как правило, подбор темплата, необходимого для синтеза данного цеолита, осуществляется экспериментальным путем, что обуславливается сложностью и многофакторностью процесса гидротермального синтеза. В то же время установление природы взаимодействий в системе «темплат–цеолит» может позволить осуществить доэкспериментальную оценку перспектив использования темплата для синтеза цеолитов различной структуры [15].

С использованием методов квантово-химического моделирования была выполнена оценка возможности применения некоторых темплатов для синтеза цеолитов структурных типов AEL, AFO и ATO. Для того, чтобы осуществить прогноз эффективности исследуемого темплата при образовании поры цеолита, необходимо установить, возможно ли при использовании данного структурообразующего агента сформировать пору определенного размера в цеолите, соответствующую необходимой структуре материала. Для этого выполнено моделирование замещенных аминов, расположенных внутри пор цеолитов AEL, AFO и ATO, и оценена вероятность образования комплексов «темплат–цеолит».

Экспериментальная часть

В качестве объектов моделирования были выбраны амины, часто использующиеся в качестве темплатов синтеза цеолитов AEL, ATO и AFO – диэтиламин (DEA) **1** и дипропиламин (DPA) **2** [7, 16–20], а также протестирован ряд потенциальных темплатов – производных алкиламинов: диэтилгидроксиламин (DEOHA) **3**, дипропилгидроксиламин (DPOHA) **4**, диэтилхлорамин (DEClA) **5**, дипропилхлорамин (DPClA) **6**, диэтилфосфинамин (DEPA) **7**, дипропилфосфинамин (DPPA) **8**. Для оценки возможности формирования пор необходимого размера с использованием соединений **1–8** для цеолитов структурных типов AEL, AFO и ATO, выполнено моделирование замещенных аминов, расположенных внутри пор цеолитов AEL, AFO и ATO, – комплексов «темплат–цеолит».

На первом этапе моделирования найдены равновесные геометрические конфигурации изолированных аминов **1–8**, вычислены их заряды, структурные и энергетические параметры с применением неэмпирического метода расчета B3LYP/6-311++G(d,p) (пакет программ Firefly v. 7.1.0) [21]. Для моделирования структур цеолитов AEL, AFO и ATO использованы координаты атомов из базы данных цеолитных структур IZA [22].

Структуры цеолитов AEL, AFO и ATO характеризуются размером каналов с диаметром от 4.0 до 7.0 Å (табл. 1, рис. 1–3).

Типичный химический состав цеолита, которому соответствует тип решетки AEL, описывается формулой $Al_{20}P_{20}O_{80}$. Его классифицируют как сверхширокопористый алюмофосфат, представляющий собой одномерную систему непересекающихся трубчатых пор. Первичными структурными элементами кристаллической ячейки являются алюмофосфатные моноклинные кристаллы. Ячейки имеют орторомбическую форму. Вид сечения каналов в структуре цеолита AEL и схемы кристаллической решетки цеолита AEL представлены на рис. 1. В поперечном сечении прямые каналы представляют собой 10-ти членные эллипсы с главным диаметром, соответствующим большой оси, равным 6.5 Å и главным диаметром, соответствующим малой оси – 4.0 Å (табл. 1).

Типичный химический состав цеолита, которому соответствует тип решетки ATO, описывается формулой $Al_{18}P_{18}O_{72}$. Сингония кристаллической решетки – ромбоэдрическая. Вид сечения каналов в структуре цеолитной решетки ATO в различных проекциях представлены на рис. 2. В поперечном сечении прямые каналы представляют собой 12-ти членные кольца с диаметром 5.4 Å (табл. 1).

Для цеолитов с цеолитной решеткой типа ATO, характерна формула $Al_{10}P_{10}O_{40}$ (рис. 3). Данные цеолиты характеризуются одномерной структурой пор, образованной 10-членными эллипсами с главным диаметром, соответствующим большой оси, равным 7.0 Å и главным диаметром, соответствующим малой оси – 4.3 Å (табл. 1).

Таблица 1

Описание типа каркасной структуры цеолитов AEL, AFO и ATO

Тип каркасной структуры	Пример цеолитного материала	Размерность структуры	Размер пор, Å	Площадь поверхности поры, Å^2
AEL	SAPO-11, MeAPO-11, MeAPSO-11	1	10-R каналы (4.0×6.5)	81.7
ATO	SAPO-31, MeAPO-31, MeAPSO-31	1	12-R каналы (5.4×5.4)	91.6
AFO	SAPO-41, MeAPO-41, MeAPSO-41	1	10-R каналы (4.3×7.0)	94.6

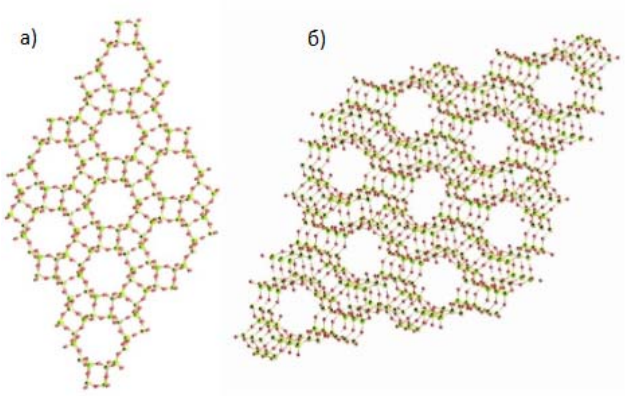


Рис. 3. Проекции каркасной структуры цеолита ATO: *а – вид сверху; б – вид сверху со смещением*

Определение пространственного строения комплексов «темплат–цеолит» и величины энергии межмолекулярного взаимодействия выполнено с применением метода Монте-Карло [23]. Моделирование комплексов проведено в двух вариантах – с фиксацией и без фиксации структурных параметров амина. В первом случае структура молекулы амина не изменяется в ходе моделирования. Эта модель описывает процесс «быстрого» формирования поры вокруг структурообразующего агента, когда структура амина не успевает измениться. Во втором случае происходит изменение структурных параметров темплата. Это характерно для «медленных» процессов структурообразования, когда в результате синтеза цеолита структура молекулы амина может изменяться, «подстраиваясь» под образуемую структуру поры цеолита. В процессе моделирования происходит отбор из канонического ансамбля, и рассчитываются возможные конфигурации «темплат–цеолит». В результате выявляются структуры комплексов, характеризующиеся минимальной энергией, для которых межмолекулярное взаимодействие максимально, и определяются величины энергии этого взаимодействия.

Результаты и их обсуждение

В результате выполненных квантово-химических расчетов определены равновесные геометрические конфигурации аминов **1**–**8**, рассчитаны заряды на атомах, структурные и энергетические параметры соединений. Также выполнены расчеты значений молекулярного объема V и объема прямоугольной призмы V_1, т.е. пространства, в которое молекула амина может быть помещена без искажений структурных параметров (табл. 2).

При вычислении межмолекулярного взаимодействия алкиламинов с внутренней поверхностью пор цеолитов определены 48 наиболее устойчивых конфигураций комплексов «темплат–цеолит», моделирующих расположение молекул **1**–**8** в порах цеолитов AEL, AFO и ATO. Примеры полученных структур для аминов **1** и **2** и цеолита AEL приведены на рис. 4, 5.

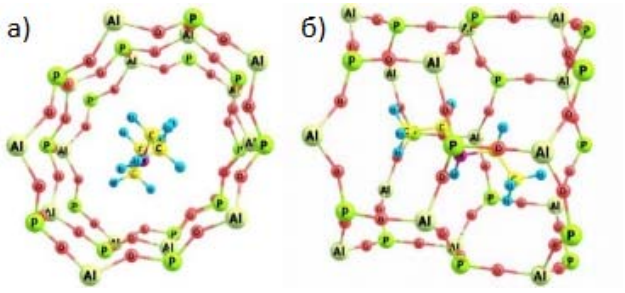


Рис. 4. Наиболее устойчивая равновесная геометрическая конфигурация комплекса «темплат–цеолит», моделирующая расположение молекулы DEA 1 в поре цеолита AEL: *а – вид сверху; б – вид сбоку*

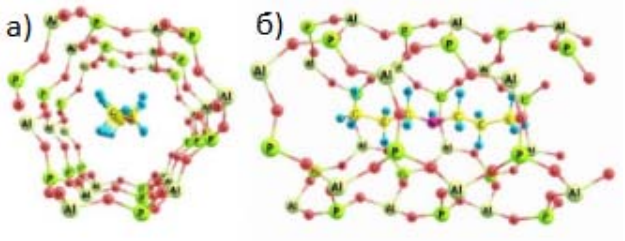


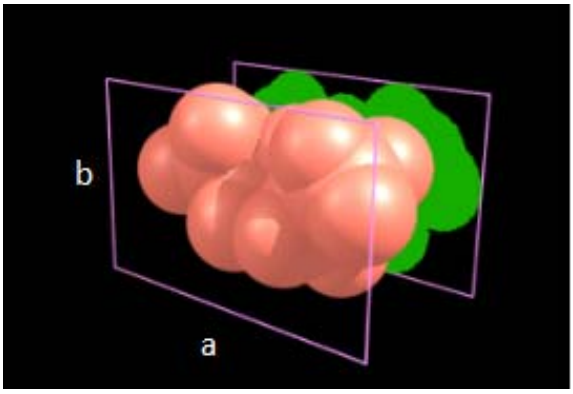
Рис. 5. Наиболее устойчивая равновесная геометрическая конфигурация комплекса «темплат–цеолит», моделирующая расположение молекулы DPA 2 в поре цеолита AEL: *а – вид сверху; б – вид сбоку*

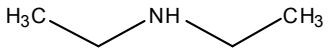
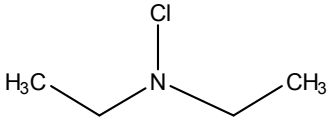
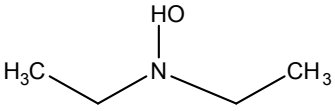
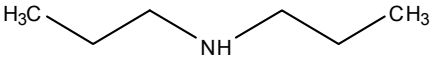
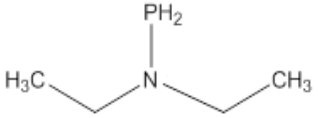
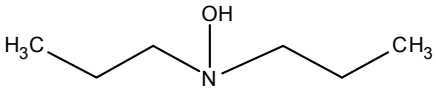
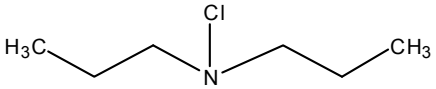
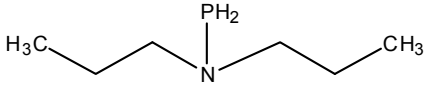
Результаты моделирования комплексов «темплат–цеолит» для аминов **1**–**8**, выполненного в двух вариантах (с фиксацией структурных параметров и без их фиксации), представлены в табл. 3.

Отрицательные величины энергии межмолекулярного взаимодействия всех 48 комплексов «темплат–цеолит» свидетельствуют о возможности образования этих комплексов и их устойчивости. Для некоторых аминов (DEA, DPA, DEOHA) для обоих вариантов моделирования фиксируется

Таблица 2

Структурные параметры и величина заряда по Малликену *q* на атоме N для изолированных молекул аминов 1–8



Амин	Длина A, Å	Ширина B, Å	Заряд на N *q*, e	Молекулярный объем *V*, Å^3	Объем прямоугольной призмы V_1, Å^3
 диэтиламин (DEA) **1**	9.42	5.06	-0.07	36.05	47.66
 диэтилхлорамин (DECIA) **5**	9.00	6.29	- 0.04	39.76	56.61
 Диэтилгидроксиламин (DEOHA) **3**	9.25	6.06	- 0.27	40.31	56.01
 дипропиламин **(**DPA) **2**	11.97	5.07	0.02	47.49	60.69
 диэтилфосфинамин (DEPA) **7**	8.97	7.03	- 0.23	44.21	63.05
 дипропилгидроксиламин (DPOHA) **4**	12.00	5.92	- 0.27	52.23	71.03
 дипропилхлорамин (DPCIA) **6**	11.98	4.99	- 0.02	53.26	59.78
 дипропилфосфинамин (DPPA) **8**	9.83	8.89	- 0.21	57.56	87.39

образование комплексов «темплат–цеолит» с расположением молекулы амина внутри поры. Амины DEPA, DPPA и DPClA не могут быть полностью помещены в поры цеолитов AEL, AFO и ATO. При этом наиболее стабильные комплексы образуются при взаимодействии DEOHA и DPOHA с цеолитами AEL, AFO и ATO.

Таблица 3

Величины энергии межмолекулярного взаимодействия в комплексах «темплат–цеолит», кДж/моль

Без фиксации структурных параметров амина							
DEA **1**	DPA **2**	DEOHA **3**	DPOHA **4**	DEClA **5**	DPClA **6**	DEPA **7**	DPPA **8**
AEL							
-44.9	-46.0	-46.1	-51.2	-36.4	-39.4**	-37.6**	-44.8**
AFO							
-45.3	-41.0	-48.6	-48.3	-41.3	-21.7*	-20.7*	-37.7**
ATO							
-43.2	-45.2	-46.4	-55.3	-36.5	-39.4**	-33.5**	-41.0**
С фиксацией структурных параметров амина							
AEL							
-31.9	-43.6	-32.7	-42.9	-18.8**	-27.1**	-16.7**	-20.9*
AFO							
-32.2	-43.8	-33.3	-41.7*	-19.8**	-38.9	-13.3**	-6.2*
ATO							
-30.4	-41.2	-32.4	-41.9	-15.6**	-8.6*	-16.9**	-16.2*

** – структуры с «выбросом» молекулы амина из поры (например, рис. 6б)*

*** – структуры с частичным расположением молекулы амина внутри поры*

При моделировании обоими методами DPClA не может быть полностью помещен в поры цеолитов AEL, AFO и ATO, что может быть обусловлено отталкиванием атома хлора в структуре амина от атомов кислорода и фосфора, находящихся в стенках пор цеолита. Также амины DEPA и DPPA не могут быть полностью помещены в поры цеолитов AEL, AFO и ATO при моделировании обоими методами, что может быть обусловлено большим размером молекул этих аминов.

Применение обоих вариантов моделирования показывает, что для молекул диэтиламина и дипропиламина возможно образование комплексов «цеолит–темплат», в которых амины полностью размещаются в порах цеолитов. Наиболее стабильный комплекс диэтиламина образуется с цеолитом AFO, дипропиламина – с цеолитом AEL. Согласно экспериментальным данным, молекулы этих аминов являются темплатами для синтеза цеолитов AEL, ATO и AFO [24]. Результаты моделирования объясняют этот факт и вскрывают механизм явлений, происходящих в поре: амины, молекулы которых полностью помещаются в поры цеолита, могут считаться подходящими с точки зрения структурообразования для формирования пор цеолитов (рис. 6).

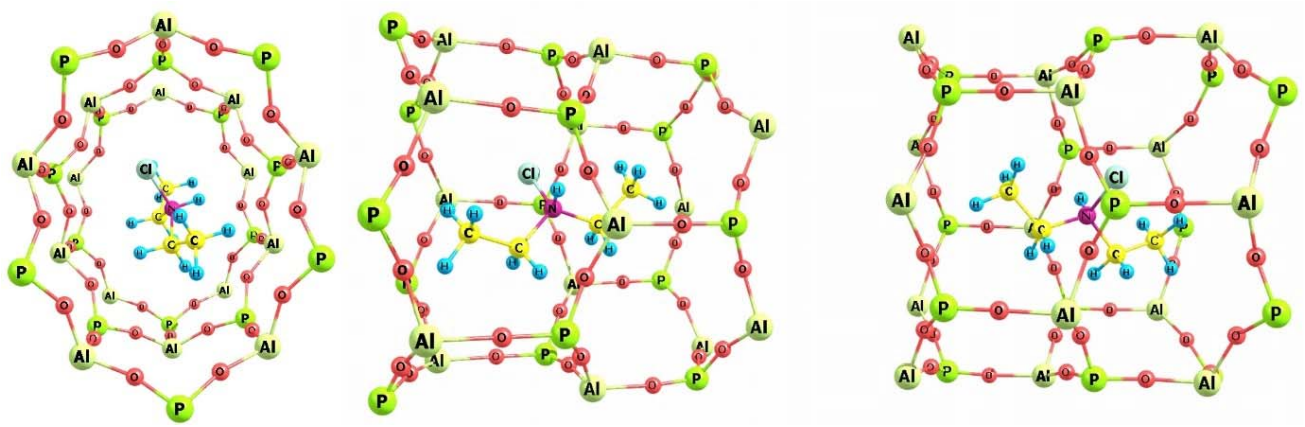
При моделировании как без фиксации, так и с фиксацией структуры амина, не удалось зафиксировать стабильные комплексы с расположением алкиламинов полностью в порах цеолитов для DPClA, DEPA, DPPA. Такими образом, эти амины не могут быть рекомендованы для применения в качестве темплатов для синтеза цеолитов структурного типа AEL, AFO и ATO.

Амины DEOHA и DPOHA образуют наиболее стабильные комплексы с цеолитами структурного типа AEL, AFO и ATO (рис. 7, 8), следовательно, они могут быть рекомендованы как перспективные темплаты для формирования этих цеолитов.

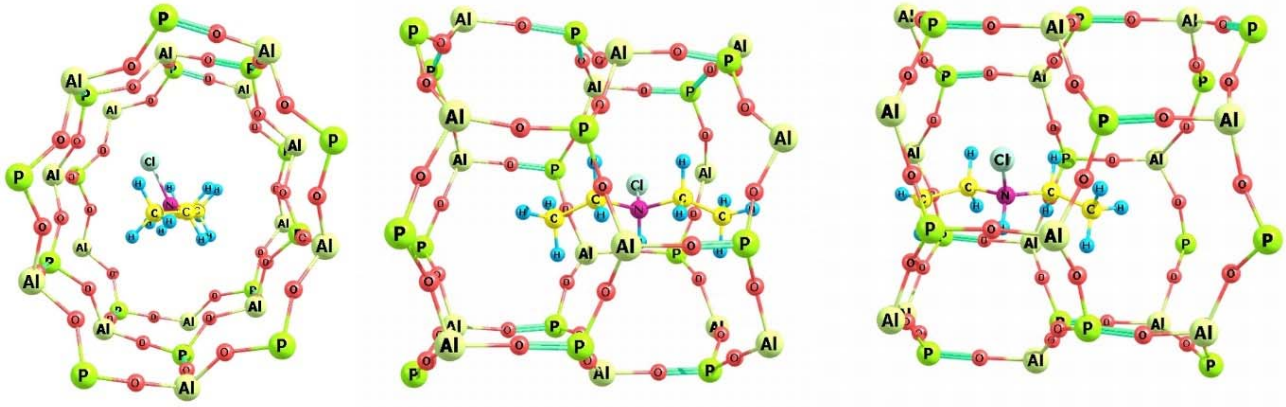
Таким образом, диэтиламин и дипропиламин показали себя эффективными темплатами для синтеза цеолитов структурного типа AEL, AFO и ATO, что согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, диэтиламин показал себя лучше в качестве темплата для синтеза цеолита AFO ($E_{вз}$ = –45.32 кДж/моль), а дипропиламин – для цеолитов AEL ($E_{вз}$ = –45.98 кДж/моль) и AFO ($E_{вз}$ = –45.16 кДж/моль).

Для получения цеолитов AEL, AFO и ATO можно рекомендовать такие темплаты, как диэтилгидроксиламин и дипропилгидроксиламин, поскольку они обладают большим размером по сравнению с диэтиламином и дипропиламином, и, соответственно, большим количеством Ван-дер-Ваальсовых связей между аминами и стенками цеолитных решеток. Дипропилгидроксиламин является наиболее эффективным темплатом для цеолитов AEL и ATO, а диэтилгидроксиламин – наиболее эффективным темплатом для цеолита AFO. Однако энергии комплексообразования диэтилгидроксиламина и дипропилгидроксиламина с цеолитами выше, чем у диэтиламина и дипропиламина, поэтому их удаление после формирования пор необходимо будет проводить более высокой температуре.

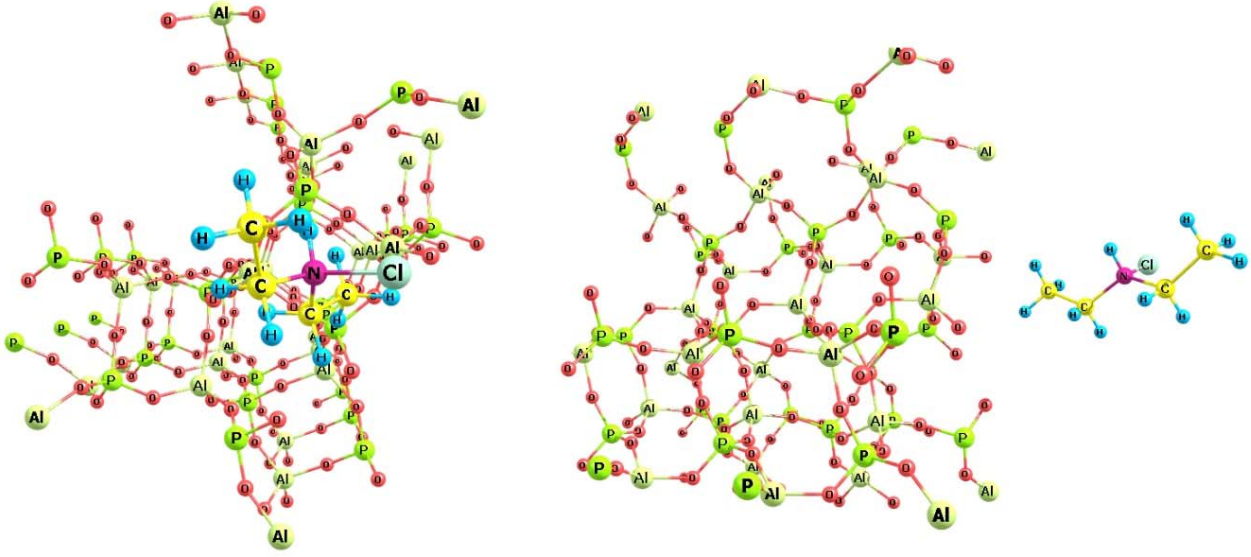
Диэтилфосфинамин, дипропилфосфинамин, хлордиэтиламин и хлордипропиламин не могут быть рекомендованы для использованя в качестве темплатов для синтеза цеолитов AEL, AFO и ATO, поскольку не образуют стабильных комплексов, в которых они полностью помещались бы внутри цеолитов, образуя поры.



а

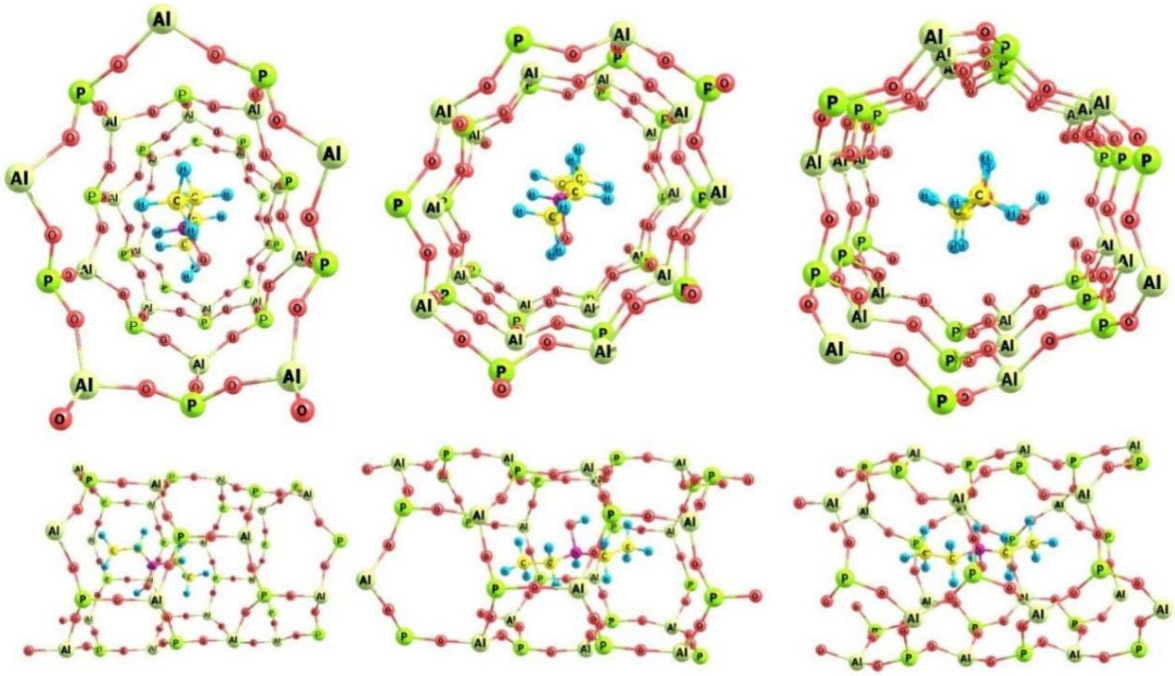


б



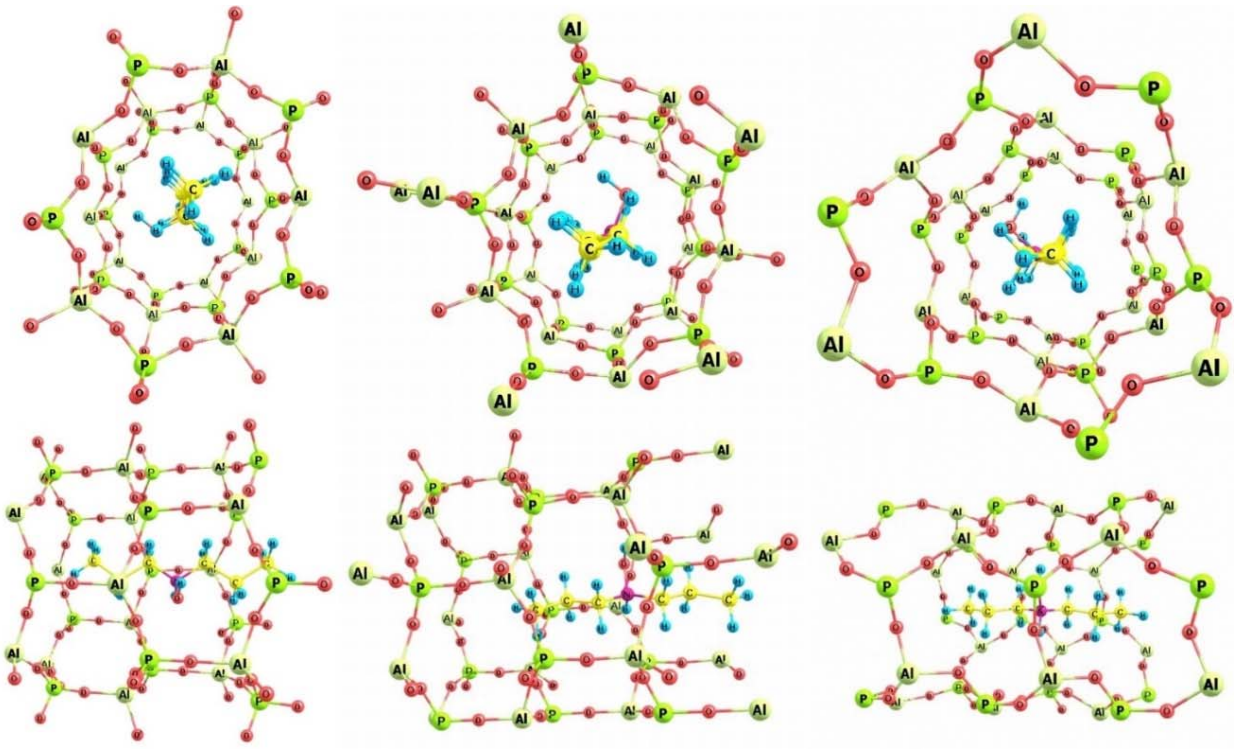
в

Рис. 6. Результат моделирования взаимодействия «DEClA - цеолит»: *а – в поре цеолита AEL с фиксацией структурных параметров амина; б – в поре цеолита AFO без фиксации структурных параметров амина; в – вне поры цеолита ATO с фиксацией структурных параметров амина*



а б в

Рис. 7. Расположение молекулы диэтилгидроксиламина в порах цеолита без фиксации структурных парамеров: *а – AEL; б – AFO; в – ATO*



а б в

Рис. 8. Расположение молекулы дипропилгидроксиламина в порах цеолита без фиксации структурных параметров: *а – AEL; б – AFO; в – ATO*

Литература

1. Meftah M., Oueslati W., Ben Haj Amara A. Zeolite membrane synthesis by hydrothermal method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.– 2010.– V.13.– P.012019.
2. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор) // Нефтехимия.– 2019.– Т.59, №3.– С.333-349.
3. Бушуев Ю.Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. Иваново: ИванГХТУ, 2011.– 104 с.
4. Патент №2575172 РФ. Катализатор для совместного получения низкозастывающих топлив и изопарафиновых масел и способ совместного получения низкозастывающих топлив и изопарафиновых масел в процессе изомеризации/гидрокрекинга высокопарафинистого сырья с его использованием / В.В. Фадеев, Д.Н. Герасимов, А.В. Абрамова и др. // Б.И.– 2016.– №5.
5. Jansen J.C., Stoker M., Karge H.G., Weitkamp J. Studies in surface science and catalysis. Advanced zeolite science and applications.– Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier, 1994.– 691 pp.
6. Zhou Y., Wu W., Zhang R., Yang J., Wang G., Kikhtyanin O.V., Parmon V.N. Effect of the si source on structure and catalytic performance of SAPO-31 molecular sieve // Acta Petrolei Sinica. Petroleum Processing Section.– 2012.– V.28, №Suppl.1.– Pp.77-81.
7. Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids // Journal of the American Chemical Society.– 1982.– V.104.– Pp.1146-1147.
8. Патент №US7914760 США. Crystalline intergrowth material of silicoaluminophosphate having two intergrown phases / Machteld M. Mertens, An Verberckmoes, Marcel J. Janssen, Yun Feng Chang, Luc R.M. Martens, Stephen Neil Vaughn, Kenneth Ray Clem, Wilfried J. Mortier // Опубл. 29.03.2011.
9. Venna S.R., Carreon M.A. Synthesis of SAPO-34 Crystals in the Presence of Crystal Growth Inhibitors // Journal of Physical Chemistry B.– 2008.– V.112, №51.– Pp. 16261-16265.
10. Патент №US5232579 США. Catalytic cracking process utilizing a zeolite beta catalyst synthesized with a chelating agent / P.L.R. Absil, J.A. Herbst, J.A. Kowalski, M.K. Rubin // Опубл. 03.08.1993.
11. Патент №US4151189 США. Synthesizing low sodium crystalline aluminosilicate zeolites with primary amines / M.K. Rubin, E.J. Rosinski, Ch.J. Plank // Опубл. 24.04.1979.
12. Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., Куликов Л.А. и др. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов // ЖПХ.– 2018.– Т.91, №12.– С.1729-1734.
13. TuelA. Crystallization of titanium silicalite-1 (TS-1) from gels containing hexanediamine and tetrapropylammonium bromide // Zeolites.– 1996.– V.16.– Pp.108-117.
14. Патент №2731469 РФ. Способ получения чешуйчатого цеолита типа ZSM-12 со структурой MTW / Э.А.Караханов, А.Л.Максимов, Л.А.Куликов, Д.Е.Цаплин // Б.И.– 2020.– №25.

References

1. Meftah M., Oueslati W., Ben Haj Amara A. [Zeolite membrane synthesis by hydrothermal method]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2010, vol.13, p.012019.
2. Rodionova L.I., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I. *Perspektivy primeneniya nanorazmernykh tseolitov v neftekhimii: sintez i kataliticheskie svoystva (obzor)* [Prospects for the use of nanosized zeolites in petrochemistry: synthesis and catalytic properties (review)]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2019, vol.59, no.3, pp.333-349.
3. Bushuev Yu.G. *Tseolity. Komp'yuternoe modelirovanie tseolitnykh materialov* [Zeolites. Computer modeling of zeolite materials]. Ivanovo, IvGKhTU Publ., 2011, 104 p.
4. Fadeev V.V., Gerasimov D.N., Abramova A.V. et al. *Katalizator dlya sovmestnogo polucheniya nizkozastyvayushchikh topliv i izoparafinovykh masel i sposob sovmestnogo polucheniya nizkozastyvayushchikh topliv i izoparafinovykh masel v protsesse izomerizatsii/gidrokrekinga* vysokoparafinistogo syr'ya s ego ispol'zovaniem [Catalyst for joint production of low-freezing fuels and isoparaffinic oils and method for joint production of low-freezing fuels and isoparaffinic oils in the process of isomerization/hydrocracking of high-paraffin feedstock with its use]. Patent RF no.2575172, 2016.
5. Jansen J.C., Stoker M., Karge H.G., Weitkamp J. [Studies in surface science and catalysis. Advanced zeolite science and applications]. Amsterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier Publ., 1994, 691 pp.
6. Zhou Y., Wu W., Zhang R., Yang J., Wang G., Kikhtyanin O.V., Parmon V.N. [Effect of the si source on structure and catalytic performance of SAPO-31 molecular sieve]. *Acta Petrolei Sinica. Petroleum Processing Section*, 2012, vol.28, no.Suppl.1, pp.77-81.
7. Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. [Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, vol.104, pp.1146-1147.
8. Machteld M. Mertens, An Verberckmoes, Marcel J. Janssen, Yun Feng Chang, Luc R.M. Martens, Stephen Neil Vaughn, Kenneth Ray Clem, Wilfried J. Mortier [Crystalline intergrowth material of silicoaluminophosphate having two intergrown phases]. Patent USA no. US7914760, 2011.
9. Venna S.R., Carreon M.A. [Synthesis of SAPO-34 Crystals in the Presence of Crystal Growth Inhibitors]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, vol.112, no.51, pp.16261-16265.
10. Absil P.L.R., Herbst J.A., Kowalski J.A., Rubin M.K. [Catalytic cracking process utilizing a zeolite beta catalyst synthesized with a chelating agent]. Patent USA no.US5232579, 1993.
11. Rubin M.K., Rosinski E.J., Plank Ch.J. [Synthesizing low sodium crystalline aluminosilicate zeolites with primary amines]. Patent USA no.US4151189, 1979.
12. Tsaplin D.E., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. [Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol.91, no.12, pp.1957-1962.
13. Tuel A. [Crystallization of titanium silicalite-1 (TS-1) from gels containing hexanediamine and tetrapropylammonium bromide]. *Zeolites*, 1996, vol.16, pp.108-117.

15. Герасимов Д.Н. Фадеев В.В. Логинова А.Н. Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I // Катализ в промышленности.– 2015.– №1.– С.27-54.
16. Patent №WO2017065946. Mixed-templated SAPO-34 catalysts for conversion of alkyl chlorides to olefins / Fickel D. Kulkarni N. // 2017.
17. Patent №CN101302015. Method for synthesizing SAPO-5 with diethylamine as a template and recovering template / Wang Lijun. // 2008.
18. Patent №CN1096496. Aluminosilicophosphate molecular sieve synthesis using diethylamine as template agent / He Changqing, Liu Zhongmin, Cai Guangyu // 1994.
19. Patent №CN106082269. Method for synthesizing SAPO-34 molecular sieve by taking triethylamine and diethylamine as template agents / Lu Y. Xu R. Wang L. Yao Ch. // 2016.
20. Patent №CN101195492. Method for synthesizing SAPO-11 and SAPO-34 molecular sieve with diethylamine as template agent / Liu G. Tian P. Liu Zh. Xu L. Zhou F. // 2008.
21. Andersson M. Uvdal P. Density Functional Theory Study of the Adsorption of Water and Ammonia on Anatase TiO_2 Surfaces // J. Phys. Chem. A.– 2005.– V.109.– Pp.2937-2941.
22. Database of Zeolite Structures [Электронный ресурс].– URL: http://www.iza-structure.org/databases/ (дата обращения: 05.10.2019).
23. Metropolis N. Ulam S. The Monte Carlo Method // J. of the American Statistical Association.– 1949.– V.44.– Pp.335-341.
24. Wilson S.T. Lok B.M. Messina C.A. Flanigen E.M. Synthesis of $AlPO_4$ Molecular Sieves // Proc. of the Sixth International Zeolite Conference.– Amsterdam: Butterworth, 1984.– Pp.97-103.

14. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Kulikov L.A., Tsaplin D.E. *Sposob polucheniya cheshuychatogo tseolita tipa ZSM-12 so strukturoy MTW* [Method for producing flake-type zeolite ZSM-12 with MTW structure]. Patent RF no.2731469, 2020.
15. Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V. *Gidroizomerizatsiya dlinnotsepochnykh parafinov: mekhanizm i katalizatory. Chast' I* [Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part I]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2015, no.1, pp.27-54.
16. Fickel D., Kulkarni N. [Mixed-templated SAPO-34 catalysts for conversion of alkyl chlorides to olefins]. Patent no.WO/2017/065946, 2017.
17. Wang Lijun. [Method for synthesizing SAPO-5 with diethylamine as a template and recovering template]. Patent no.CN101302015, 2008.
18. He Changqing, Liu Zhongmin, Cai Guangyu. [Aluminosilicophosphate molecular sieve synthesis using diethylamine as template agent]. Patent no.CN1096496, 1994.
19. Lu Y., Xu R., Wang L., Yao Ch. [Method for synthesizing SAPO-34 molecular sieve by taking triethylamine and diethylamine as template agents]. Patent no.CN106082269, 2016.
20. Liu G., Tian P., Liu Zh., Xu L., Zhou F. [Method for synthesizing SAPO-11 and SAPO-34 molecular sieve with diethylamine as template agent]. Patent no.CN101195492, 2008.
21. Andersson M., Uvdal P. [Density Functional Theory Study of the Adsorption of Water and Ammonia on Anatase TiO2 Surfaces]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol.109, pp.2937-2941.
22. Database of Zeolite Structures [Database of Zeolite Structures]. [Electronic resource]. URL: http://www.iza-structure.org/databases/ (accessed 05.10.2019).
23. Metropolis N., Ulam S. [The Monte Carlo Method]. *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol.44, pp.335-341.
24. Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Flanigen E.M. Synthesis of AlPO4 Molecular Sieves [Synthesis of $AlPO_4$ Molecular Sieves]. Proc. of the Sixth International Zeolite Conference. Amsterdam, Butterworth Publ., 1984, pp.97-103.

УДК 544.31:[665.753.2] DOI: 10.17122/bcj-2026-1-64-68

М. Н. Рахимов (д.т.н., проф.) [1а], И. М. Габбасова (к.х.н., доц.) [2], Ф. Ш. Вильданов (к.т.н., доц.) [1б], М. М. Якупов (асп.) [1а]

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА ТЕПЛОТВОРНУЮ СПОСОБНОСТЬ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

[1] Уфимский государственный нефтяной технический университет,
[а] кафедра технологии нефти и газа; [б] кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: farhad_ufa@mail.ru
[2] Башкирский государственный медицинский университет, кафедра общей химии
450008, г. Уфа, ул. Пушкина 96/98; e-mail: innik_r@mail.ru

M. N. Rakhimov [1], I. M. Gabbasova [2], F. Sh. Vil'danov [1], M. M. Yakupov [1]

STUDY OF THE INFLUENCE OF COMPONENT COMPOSITION ON THE HEATING VALUE OF MOTOR GASOLINES

[1] Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: farhad_ufa@mail.ru
[2] Bashkir State Medical University
96/98 Pushkin Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: innik_r@mail.ru

Представлены результаты исследования теплотворной способности основных марок товарных автомобильных бензинов в зависимости от их компонентного состава. Теплотворная способность товарных бензинов рассчитана на примере типовых проб, а также на базе практических статистических данных по индивидуальному углеводородному составу теплотворной способности основных компонентов автомобильных бензинов. Проведен количественный и качественный анализ зависимости теплотворной способности наиболее распространенных марок товарных автомобильных бензинов АИ-92 и АИ-95 от их компонентного состава. Расчетами показано, что максимальная разность значений теплотворной способности компонентов товарных бензинов при принятых рецептурах бензинов составляет 34.5%. Основные изменения теплотворной способности бензинов происходят при введении в их состав оксигенатов.

Ключевые слова: автомобильные бензины; компаундирование; компоненты бензина; теплосодержание; теплотворная способность; углеводородный состав

The results of a study of the heating value of the main brands of motor gasoline depending on their component composition are presented. The heating value of commercial gasoline is calculated using the example of standard samples, as well as on the basis of practical statistical data on the individual hydrocarbon composition of the heating value of the main components of gasoline. A quantitative and qualitative analysis of the dependence of the heating value of the most common brands of commercial automobile gasoline with octane number 92 and octane number 95 defined by research method on their component composition has been carried out. Calculations have shown that the maximum difference in the heating value of the components of commercial gasoline with accepted gasoline formulations is 34.5%. The main changes in the heating value of gasoline occur when oxygenates are introduced into their composition.

Key words: compounding; gasoline components; heat content; heating value; hydrocarbon composition; motor gasoline

Теплотворная способность моторных топлив является одним из основных показателей, характеризующих их энергетическую эффективность.

В работах [1, 2] было показано, что абсолютные значения теплотворной способности для товарных топлив существенно отличаются, что, в первую очередь, связано с различиями в их химическом составе. Согласно литературным данным, то-

Дата поступления 27.12.25

варные моторные топлива даже одинаковой марки, приготовленные по одним и тем же стандартам, сильно отличаются друг от друга по теплотворной способности. Одной из основных причин этого, на наш взгляд, является различный компонентный состав товарных топлив (в частности для бензинов – на основе бензиновых фракций каких процессов переработки нефти они приготовлены).

Товарные автомобильные бензины готовят путем компаундирования таких высокооктановых бензиновых фракций, как риформат, бензин каталитического крекинга, алкилат, изомеризат, оксигенаты (метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), этанол) и др. [3, 4].

С целью оценки зависимости теплотворной способности товарных автомобильных бензинов от их компонентного состава в настоящей работе предпринята попытка количественного и качественного анализа теплотворной способности наиболее распространенных товарных автомобильных бензинов АИ-92 и АИ-95.

Материалы и методы

Объектами исследования стали образцы товарной продукции нефтеперерабатывающих предприятий Республики Башкортостан: риформат производства «Башнефть-Уфанефтехим»; тяжелый бензин каталитического крекинга гидроочищенный (ТБ КК ГО), легкий бензин каталитического крекинга (ЛБ КК), МТБЭ и бутаны производства «Башнефть-УНПЗ»; алкилат и изомеризат производства «Башнефть-Новойл»; бензин каталитического крекинга (БКК), бензин прямогонный (БПр), дистиллят газового конденсата легкий (ДГКЛ), толуол, бутанолы производства ООО «Газпром нефтехим Салават», которые являются компонентами товарных бензинов марок АИ-92 и АИ-95.

Углеводородный состав компонентов объектов исследования определяли на хроматографе Shimadzu GC 2010 Plus с капиллярной колонкой.

Теплотворную способность компонентов бензинов рассчитывали как сумму теплот их сгорания по формуле (1):

$$\Delta_c H^{вн}(C_nH_m) = [\, m_c \Delta_c H^{вн}(C) + m_н \Delta_c H^{вн}(C)], \text{ Дж/кг} \quad (1)$$

где $\Delta_c H^{вн}(C_nH_m)$ – массовая теплота сгорания;

n и m – число атомов углерода и водорода в молекулах;

m_c, $m_н$ – массы соответствующих атомов в 1 кг (г) углеводорода, то есть $m_c + m_н = 1$ кг (1 г).

$\Delta_c H^{вн}(C)$ и $\Delta_c H^{вн}(C)$ – доли теплот сгорания, приходящиеся на соответствующие атомы.

Согласно [5], погрешность при расчете теплот сгорания индивидуальных углеводородов по этой методике составляет около 1%.

Результаты и их обсуждение

Анализ состава проб риформата показал, что в нем преобладают ароматические углеводороды (суммарное содержание составило 64–81 %), среди которых процентное соотношение углеводородов C_8 превосходит содержание C_7 и C_9. Суммарное содержание углеводородов C_7–C_9 составляет 71–86 % от общего содержания ароматики в риформате. Суммарное содержание парафинов – 17–29 %, в том числе изостроения – 14–21 %, нафтенов – до 2.8 и олефинов – до 0.9 %.

В пробах БКК крекинга обнаружено более 450 индивидуальных углеводородов со схожим соотношением парафинов, олефинов и аренов. Суммарное содержание парафинов составило 28–39 %, в том числе изостроения – 21–29 %, олефинов – 26–36 % , а аренов – 24–33 %. Состав ЛБ КК и ТБ КК ГО сильно зависит от их фракционного состава и от режима гидрирования тяжелой части бензина. Для обеспечения высокого октанового числа тяжелого бензина в большинстве случаев при условии не превышения максимально допустимых значений содержания серы и олефинов в товарных бензинах при компаундировании, содержание олефинов в ТБ КК ГО сохраняют в максимально допустимых пределах. Например, согласно [6], в результате гидроочистки тяжелой части бензина суммарное содержание олефинов в расчете на весь бензин снизилось всего на 4.2% мас., а содержание их в тяжелой части бензина осталось на достаточно высоком уровне – 21.4% мас. Расчеты показывают, что в результате гидроочистки теплотворная способность бензина повысилось всего на 0.22%. Кроме того, выявлено, что при полном гидрировании остаточных олефинов до соответствующих парафинов теплотворная способность бензина может повыситься на 0.54% мас.

В ЛБ КК содержание парафинов составило 46–57 % мас., массовая доля *н*-парафинов при этом не превышала 12%. Содержание олефинов в ЛБ КК составило 31–39 %, массовая доля нафтенов и ароматики – менее 8%. Суммарное содержание парафинов в ТБ КК ГО составило 18–27 %, в том числе *н*-парафинов – 11–15 %. Содержание ароматики менялось в пределах 69–78 %, нафтенов – 2–6 %, олефины практически отсутствовали.

В исследованных пробах изомеризата содержание н-парафинов составило 11–14 % мас., парафинов изостроения с преобладанием изомеров C_5 и C_6 – 78–86 %, нафтенов – 3–5 %, а содержание ароматики не превышало 1%.

Алкилат установок сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами практически нацело состоит из изопарафинов, суммарное содержание которых превышает 94–96 % мас. Среди углеводородов с одинаковым числом атомов углерода преобладают изомеры C_8 – более 65%, затем следуют изопарфины C_5, C_6 и C_7. Следует отметить высокое содержание в большинстве проб алкилата, бутанов, в некоторых случаях превышающих 14% мас., что определяется, в первую очередь, «запасом» по ДНП и плотности товарных бензинов при их компаундировании.

Анализ состава проб ДГКЛ показал, что его преобладающими компонентами являются парафины, массовая доля которых варьируется от 90 до 95 %. При этом содержание *н*-парафинов составялет 50–55 % с превалированием в них *н*-пентана, за которым следуют *н*-гексан и *н*-гептан. Суммарное содержание последних трех составляющих ДГКЛ превышает 45%. Массовая доля изопарафинов составляет 40–45 % также с преобладанием изопентанов, за которыми следуют изогексаны и изогептаны. Суммарное содержание нафтенов составляет 3.0–4.5 %, а содержание ароматики не превышает 1.5% мас.

В БПр также превалируют парафины, массовая доля которых составляет 91–96 %, из них 76–82 % – парафины изостроения. Анализ хроматограмм показывает, что, как среди *н*-парафинов, так и изопарафинов преобладают углеводороды C_7.

Следует отметить, что состав прямогонных бензиновых компонентов, в отличие от компонентов товарных бензинов вторичного происхождения, сильно зависит от состава исходного углеводородного сырья (месторождения нефти или газового конденсата).

В дальнейшем с целью определения теплотворной способности товарных бензинов по формуле (1) были рассчитаны значения теплотворной способности типовых проб как сумма массовых теплот сгорания отдельных составляющих углеводородов, или как сумма теплот сгорания составляющих по среднестатическим составам. Полученные значения теплотворной способности приведены в табл. 1 в порядке снижения их значений. Там же приведены аналогичные значения для бутанов, толуола, а также оксигенатов, применяемых при приготовлении товарных бензинов на данных предприятиях.

Как видно из табл. 1, разница теплотворной способности компонентов бензинов может достигать 34.5% , а среди компонентов бензинов на углеводородной основе – 10.9%.

В табл. 2 приведены результаты исследований теплотворной способности наиболее распространенных марок товарных автомобильных бензинов (АИ-92 и АИ-95), приготовленных на основе вышеуказанных компонентов.

Таблица 1

Теплотворная способность основных компонентов автомобильных бензинов

Компонент	Теплотворная способность, МДж/кг
Бутаны	45.19
Изомеризат	44.74
ДГКЛ	44.70
Алкилат	44.62
БПр	44.50
ЛБКК	44.03
БКК	43.56
ТБККГО	42.07
Риформат	42.04
Толуол	40.77
МТБЭ	35.22
Бутанолы	33.59

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод о том, что максимальная разница теплотворной способности между отдельными партиями бензина марки АИ-92 составляет 2.3%, а между партиями бензина марки АИ-95 – 3.0%. При максимально допустимых значениях содержания в бензинах МТБЭ и изобутанола теплотворная способность бензина снижается на 4.0 и 4.2 %.

Таким образом, максимальная разность теплотворной способности отдельных партий товарных автомобильных бензинов АИ-92 и АИ-95 не превышает 3.0%. Существенные изменения теплотворной способности бензинов возможны при введении в их состав оксигенатов. Наиболее эффективным вариантом повышения теплотворной способности таких бензинов является введение в их состав бутанов, изомеризата и алкилата.

Таблица 2

Теплотворная способность товарных автомобильных бензинов АИ-92 и АИ-95

Проба № (марка)	Компонент	Рифор-мат	ТБ КК ГО	ЛБ КК	Алки-лат	Изоме-ризат	МТБЭ	Толуол	Бутаны	БКК	БПр	ДГКЛ	Бутанолы	Сумма/ среднее
	Теплотворная способность, МДж/кг	42.04	42.07	44.03	44.62	44.74	35.22	40.77	45.19	43.56	44.50	44.70	33.59	
№1 (АИ-92)	Содержание, % мас.	31.23	56.58	0.00	0.00	5.18	0.00	0.00	7.01	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
	Количество тепла, МДж	13.13	28.80	-	-	2.32	-	-	3.17	-	-	-	-	42.42
№2 (АИ-92)	Содержание, % мас.	34.86	0.00	0.00	0.00	21.83	0.18	0.00	0.33	41.43	0.00	0.00	1.37	100.00
	Количество тепла, МДж	14.66	-	-	-	9.77	0.06	-	0.15	18.05	-	-	0.46	43.14
№3 (АИ-92)	Содержание, % мас.	47.84	20.24	31.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
	Количество тепла, МДж	20.11	8.52	14.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.68
№4 (АИ-92)	Содержание, % мас.	37.80	41.15	0.00	0.00	21.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
	Количество тепла, МДж	15.89	17.31	-	-	9.42	-	-	-	-	-	-	-	42.62
№5 (АИ-92)	Содержание, % мас.	34.85	-	-	-	22.16	0.18	-	-	41.44	-	-	1.37	100.00
	Количество тепла, МДж	14.65	-	-	-	9.91	0.06	-	-	8.05	-	-	0.46	43.14
№6 (АИ-92)	Содержание, % мас.	34.08	-	-	-	18.77	-	-	7.82	34.90	-	2.54	1.90	100.00
	Количество тепла, МДж	14.33	-	-	-	8.40	-	-	3.53	15.20	-	1.13	0.64	43.23
№7 (АИ-92)	Содержание, % мас.	34.55	-	-	-	21.12	-	-	7.72	34.55	-	-	2.05	100.00
	Количество тепла, МДж	14.53	-	-	-	9.45	-	-	3.49	15.05	-	-	0.69	43.21
№8 (АИ-92)	Содержание, % мас.	34.53	-	-	-	17.36	-	-	7.89	40.22	-	-	-	100.00
	Количество тепла, МДж	14.52	0-	0-	-	7.77	0-	-	3.57	117.52	-	-	-	43.37
№9 (АИ-92)	Содержание, % мас.	30.62	-	-	-	13.89	0.97	-	11.30	43.22	-	-	-	100.00
	Количество тепла, МДж	12.87	-	-	-	6.21	0.34	-	5.11	18.82	-	-	-	43.36
№10 (АИ-92)	Содержание, % мас.	24.28	-	-	-	10.98	0.45	-	6.45	41.74	-	14.68	1.44	100.00
	Количество тепла, МДж	10.21	-	-	-	4.91	0.16	-	2.91	118.18	-	6.56	0.48	43.41
№11 (АИ-95)	Содержание, % мас.	72.49	-	-	22.41	-	5.10	-	-	-	-	-	-	100.00
	Количество тепла, МДж	30.48	-	-	10.00	-	1.80	-	-	-	-	-	-	42.27
№12 (АИ-95)	Содержание, % мас.	32.65	-		-	38.99	-	1.86		25.55		-	0.95	100.00
	Количество тепла, МДж	13.73	-	-	-	17.44	-	0.76	-	11.13	-	-	0.32	43.38
№13 (АИ-95)	Содержание, % мас.	40.32	7.38	38.10	14.20	-	-	-	-	-	-	-	-	100.00
	Количество тепла, МДж	16.95	3.10	116.78	6.34	-	-	-	-	-	-	-	-	43.17
№14 (АИ-95)	Содержание, % мас.	61.74	-	23.51	-	14.75	-	-	-	-	-	-	-	100.00
	Количество тепла, МДж	25.96	0-	110.35	-	6.60	-	-	-	-	-	-	-	42.91
№15 (АИ-95)	Содержание, % мас.	34.81	-	-	-	24.47	6.05	-	4.93	26.13	-	-	3.61	100.00
	Количество тепла, МДж	14.64	-	-	-	10.95	2.13	-	2..23	11.38	-	-	1.21	42.54
№16 (АИ-95)	Содержание, % мас.	28.35	-	-	-	17.66	-	-	6.36	39.64	-	7.99	-	100.00
	Количество тепла, МДж	11.92	-	-	-	7.90	-	-	2.87	117.27	-	3.57	-	43.53
№17 (АИ-95)	Содержание, % мас.	28.34	-	-	-	17.65	6.49	-	6.49	28.39	-	9.09	3.54	100.00
	Количество тепла, МДж	11.91	-	-	-	7.90	2.29	-	2.93	112.37	-	4.06	1.19	42.65
№18 (АИ-95)	Содержание, % мас.	31.42	-	-	-	17.54	5.95	-	7.31	29.75	-	4.85	3.18	100.00
	Количество тепла, МДж	13.21	-	-	-	7.85	2.10	-	3.30	12.96	-	2.17	1.07	42.65
№19 (АИ-95)	Содержание, % мас.	31.28	-	-	-	16.03	5.43	-	7.15	32.01	-	4.86	3.24	100.00
	Количество тепла, МДж	13.15	-	-	-	7.17	1.91	-	3.23	13.94	-	2.17	1.09	42.67

Литература

1. Рахимов М.Н., Вильданов Ф.Ш., Фаррахов С.В., Якупов М.М. Анализ теплотворной способности высокооктановых компонентов автомобильных бензинов // Баш. хим. ж.– 2023.– Т.30, №3.– С.91-96.
2. Якупов М.М., Ахмадияров Р.Р., Рахимов М.Н., Губайдуллин И.М. Углеводородный состав и теплотворная способность бензинов каталитического крекинга // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.– 2024.– №6.– С.112-134.
3. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов.– М.: Химия, 2015.– 256 с.
4. Рахимов М.Н., Лунева М.Э. Компонентный состав высокооктановых автомобильных бензинов // Сетевое издание «Нефтегазовое дело».– 2022.– №4.– С.171-192.
5. Кабо Г.Я., Кабо Л.А., Карпушенкова Л.С., Блохин А.В. Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях // Тонкие химические технологии.– 2021.– Т.16, №4.– С.273-286.
6. Ермак А.А., Бугаевич О.Г. Изменение углеводородного состава бензина каталитического крекинга MSCC в результате его гидрооблагораживания по технологии Prime G+ // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки.– 2015.– №11.– С.127-132.

References

1. Rakhimov M.N., Vildanov F.Sh., Farrakhov S.V., Yakubov M.M. *Analiz teplotvornoy sposobnosti vysokooktanovykh komponentov avtomobil'nykh benzinov* [Analysis of the calorific value of high-octane components of motor gasolines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.3, pp.91-96.
2. Yakubov M.M., Akhmadiyarov R.R., Rakhimov M.N., Gubaydullin I.M. *Uglevodorodnyi sostav i teplotvornaya sposobnost' benzinov kataliticheskogo krekinga* [Hydrocarbon composition and calorific value of catalytic cracking gasolines]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoye delo* [Electronic scientific journal Oil and Gas Business], 2024, no.6, pp.112-134.
3. Kapustin V.M. *Tekhnologiya proizvodstva avtomobil'nykh benzinov* [Technology of production of motor gasolines]. Moscow, Khimiya Publ., 2015, 256 p.
4. Rakhimov M.N., Luneva M.E. *Komponentnyi sostav vysokooktanovykh avtomobil'nykh benzinov* [Component composition of high-octane motor gasolines]. *Setevoye izdaniye «Neftegazovoye delo»* [Online publication «Oil and Gas Business»], 2022, no.4, pp.171-192.
5. Kabo G. Ya., Kabo L. A., Karpushenkova L. S., Blokhin A. V. *Energoyemkost' uglevodorodov v zhidkom i tverdom sostoyaniyakh* [Energy capacity of hydrocarbons in liquid and solid states]. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* [Fine chemical technologies], 2021, vol.16, no.4, pp.273-286.
6. Ermak A. A., Bugaevich O. G. *Izmeneniye uglevodorodnogo sostava benzina kataliticheskogo krekinga MSCC v rezul'tate ego gidrooblagorazhivaniya po tekhnologii Prime G+* [Change in the hydrocarbon composition of MSCC catalytic cracking gasoline as a result of its hydrotreating using Prime G+ technology]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V. Promyshlennost'. Prikladnyye nauki* [Bulletin of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied Sciences], 2015, no.11, pp.127-132.

УДК 66.06:665.6 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-69-72

В. Н. Елина (магистрант), С. С. Батюков (доц.), А. В. Моисеев (к.х.н., зав. каф.)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА УСТАНОВКИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНОВ В ИЗОАМИЛЕНЫ АО «ННК»

Самарский государственный технический университет, филиал в г. Новокуйбышевске, кафедра «Химия и химическая технология»
446200, г. Новокуйбышевск, ул. Миронова, 5; e-mail: Moiseev.AV@samgtu.ru

V. N. Elina, S. S. Batyukov, A. V. Moiseev

OPTIMIZATION OF HEAT EXCHANGE PERFORMANCE IN ISOPENTANE-TO-ISOAMYLENE DEHYDROGENATION UNIT AT NNK OIL COMPANY

Samara State Technical University, Branch in Novokuybyshevsk
5, Mironova Str., 446200, Novokuybyshevsk, Russia; e-mail: Moiseev.AV@samgtu.ru

Представлены результаты исследования по оптимизации тепловых режимов каталитического дегидрирования изопентанов. Работоспособность конструктивных решений была подтверждена моделированием в среде Unisim Design. Разработанные решения позволяют интенсифицировать процессы теплопередачи, сохраняя при этом показатели конверсии сырья и селективности образования целевых продуктов, одновременно обеспечивая снижение энергопотребления и затрат на энергоносители. Предложен вариант модернизации конструкции регенератора путем внедрения специально разработанного закалочного змеевика.

Ключевые слова: закалочный змеевик; каталитическое дегидрирование; теплообмен; теплопередача; энергоэффективность; UniSim Design

This study presents optimization results for thermal regimes in catalytic isopentane dehydrogenation. The performance of the design solutions confirmed by simulation in the Unisim Design environment. The developed solutions intensify heat transfer processes while maintaining feedstock conversion rates and target product selectivity, simultaneously reducing energy consumption and energy carrier costs. An upgrade option for the regenerator design has been proposed by integrating a specially developed quench coil.

Key words: catalytic dehydrogenation; energy efficiency enhancement; heat transfer intensification; quenching coil; thermal process optimization; UniSim Design

В современных условиях промышленного производства повышение энергоэффективности и рациональное использование ресурсов являются ключевыми направлениями научно-технологического развития России. Энергосбережение подразумевает комплекс организационных, технических, технологических и экономических мер, направленных на сокращение потребления энергетических ресурсов при сохранении целевых показателей производства, включая объем выпускаемой продукции, качество выполняемых работ и оказываемых услуг [1, 2].

Особую актуальность эти задачи приобретают в нефтехимической отрасли, где процессы каталитического дегидрирования углеводородов, в частности, преобразование изопентанов в изоамилены, отличаются высокой энергоемкостью [3]. Традиционные технологические решения часто не обеспечивают оптимального теплообмена, что приводит к избыточному расходу энергоносителей без существенного повышения эффективности процесса.

В данной работе рассматриваются методы интенсификации теплообмена в промышленных установках дегидрирования [4, 5], направленные на:

– оптимизацию тепловых режимов для снижения удельного энергопотребления с сохранением конверсии сырья и селективности образования целевых продуктов;

– совершенствование конструктивных решений, включая модернизацию закалочных змееви-

Дата поступления 17.10.25

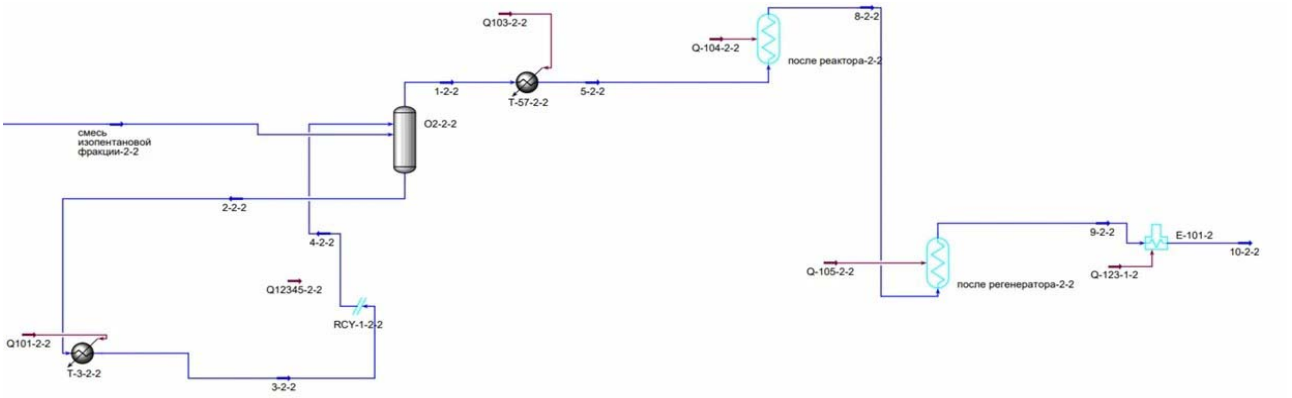


Рис. 1. Оптимизированная модель установки дегидрирования изопентанов в изоамилены АО «ННК»

ков, с верификацией результатов методами компьютерного моделирования (UniSim Design);

– снижение эксплуатационных затрат за счет уменьшения расхода энергоресурсов без сокращения объемов производства.

Проведенный детальный анализ тепловых режимов дегидрирующей установки выявил регенератор как наиболее перспективный узел для оптимизации. Модернизация конструкции регенератора путем внедрения специально разработанного закалочного змеевика позволит устранить основные тепловые потери системы.

В рамках исследования в программной среде UniSim Design разработана многоступенчатая система нагрева углеводородного потока, обеспечивающая максимальную рекуперацию тепла. Особое внимание в модели уделено блоку регенерации (рис. 1), параметры которого были оптимизированы в ходе виртуальных экспериментов [1, 6].

Технологическая схема включает последовательные стадии теплообмена:

1. Исходная изопентановая фракция с температурой 120 °С поступает из теплообменника Т-57 в змеевиковый теплообменник реакторного блока, где нагревается до 250 °С за счет тепла реакционных газов (рис. 2).

2. Поток направляется в закалочный змеевик регенератора, где происходит его дополнительный нагрев до 450 °С за счет тепла регенерированного катализатора (рис. 3).

Внедрение многоступенчатой системы теплообмена позволило достичь значительного улучшения энергетических и эксплуатационных показателей технологического процесса. Ключевым результатом модернизации стало кардинальное снижение тепловой нагрузки на печной агрегат. Сравнительный анализ температурных режимов показывает, что до оптимизации сырье поступало в печь с температурой 220 °С, требуя нагрева на 300 °С до целевых 520 °С.

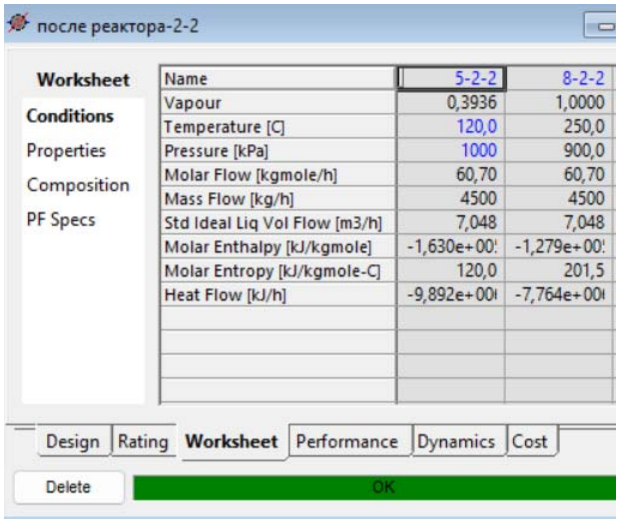


Рис. 2. Параметры потока изопентановой фракции после закалочного змеевика реактора

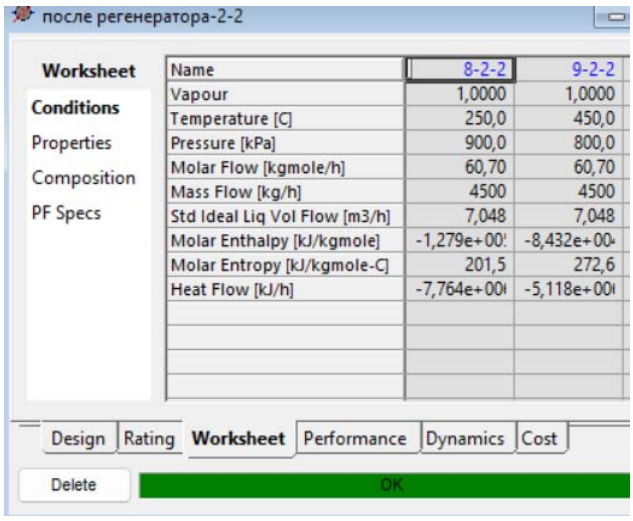


Рис. 3. Параметры потока изопентановой фракции после закалочного змеевика регенератора

После реализации новой схемы теплообмена, включающей предварительный нагрев в теплообменнике Т-57 до 120 °С, последующий нагрев до

250 °C за счет тепла реакционных газов и окончательный подогрев до 450 °C в закалочном змеевике регенератора, температурный перепад в печи сократился до 70 °C (с 450 С до 520 °C) (рис. 4, 5).

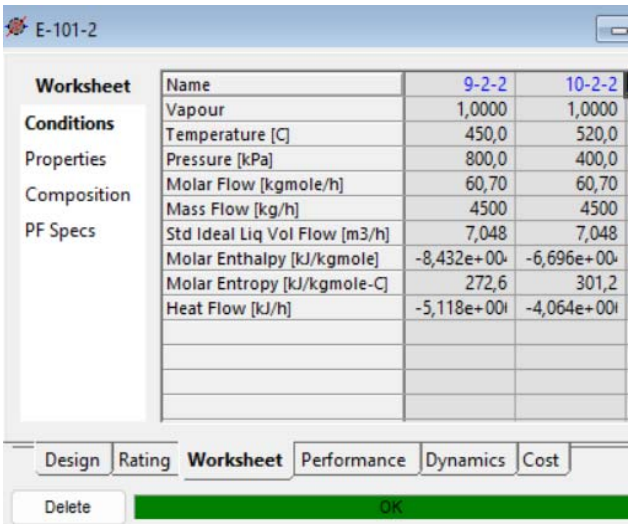


Рис. 4. Параметры потока изопентановой фракции после печи

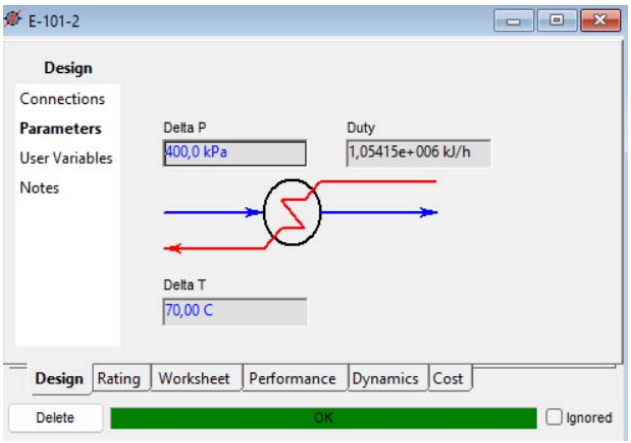


Рис. 5. Параметры печи

Проведенная модернизация системы теплообмена установки дегидрирования изопентанов позволила достичь значительного повышения энергетической эффективности процесса. Ключевым результатом стало снижение нагрузки на печной агрегат за счет реализации многоступенчатой схемы рекуперации тепла.

Сравнительный анализ температурных режимов показал, что внедрение системы предварительного подогрева углеводородного сырья позволило сократить температурный перепад в печи с 300 °C (нагрев с 220 до 520 °C) до 70 °C (нагрев с 450 до 520 °C). Это обеспечило снижение тепловой нагрузки на печь на 76.7%.

Наиболее значимым достижением стало сокращение расхода топлива с 45 до 12 т/сут, что соответствует снижению на 73.3% (табл. 1). Удельный расход топлива уменьшился с 0.38 до 0.10 т/т продукции. Годовое потребление топлива сократилось с ~16 425 до ~4 380 т [1, 7].

В условиях роста цен на энергоресурсы и ужесточения экологических требований проведенная модернизация системы теплообмена установки дегидрирования изопентанов продемонстрировала комплексный положительный эффект, имеющий существенное значение для повышения рентабельности нефтехимических производств. Реализация многоступенчатой схемы рекуперации тепла позволила достичь значительного снижения энергопотребления при сохранении всех технологических параметров процесса.

Ключевым результатом стало сокращение расхода топлива с 45 до 12 т/сут, что обеспечило экономию 33 т топлива ежедневно и годовое снижение затрат более чем на 100 млн руб. Наряду с экономическими преимуществами, модернизация привела к существенному экологическому эффекту, выразившемуся в годовом сокращении выбросов CO_2, N_{Ox} и снижении образования сажи на 45–50%.

Технологические преимущества реализованного решения включают повышение КПД теплообмена до 92%, увеличение межремонтного пери-

Таблица 1

Расчеты потребления топлива на печь до и после оптимизации установки

1	Тепло, полезно переданное в печи П-1 сырью	ΣQ_1	МДж/ч	Расчет П-1	1.4
2	КПД печи	$КПД_{П-1}$	%	С учетом потерь в окружающую среду	66.6
3	КПД печи после монтажа змеевика	$КПД_{П-1\ (после\ монтажа\ змеевика)}$	%	С учетом потерь в окружающую среду	68.9
4	Теоретически необходимое количество тепла для П-1	$\Sigma Q_{полное\ 1}$	МДж/ч	$\sum Q_{полное1} = \frac{\sum Q_1}{КПД_{П-1}} \cdot 100$	2.1
5	Теоретически необходимое количество тепла для П-1 (после НРГ)	$\Sigma Q_{полное\ 1\ (после\ НРГ)}$	МДж/ч		0.6
6	Удельный расход топлива на печь П-1 (сырье печи – газ)	W (до монтажа змеевика)	кг у.т./тн	$W = \frac{\sum Q_{полное1} \cdot 1000}{29.3 \cdot d_{4t}}$	44.94
7	Удельный расход топлива на печь П-1 (сырье печи – газ) (после НРГ)	W (после монтажа змеевика)	кг у.т./тн		12.26

ода оборудования на 40–45 % за счет снижения тепловых напряжений, а также существенное улучшение стабильности технологического режима с отклонением не более ±2 °С. Дополнительным положительным эффектом стало уменьшение скорости коксообразования, что благоприятно скажется на качестве конечной продукции.

Таким образом, проведенное исследование создает теоретическую основу для последующего внедрения энергосберегающих технологий на промышленных установках дегидрирования. Реализация предложенных решений позволит существенно улучшить технико-экономические и экологические показатели производства.

Литература

1. Технологический регламент установки дегидрирования изопентанов в изоамилены.– АО «ННК», 2018.– 157 с.
2. Прокопчик И.Н. Модернизация нефтеперерабатывающих комплексов: повышение энергоэффективности и снижение выбросов за счет интеграции тепловых потоков установок // Universum: технические науки.– 2024.– №12-7 (129).– С.40-46.
3. Смит Дж.М., Ван Несс Х.К. Введение в химическую термодинамику.– М.: Бином, 2019.– 780 с.
4. Johnson R.W. Process Heat Transfer: Principles and Applications.– CRC Press, 2022.– 850 p.
5. Environmental Protection Agency. Best Available Techniques for Energy Efficiency in Chemical Industry.– EPA, 2022.– 230 p.
6. AspenTech. Руководство пользователя UniSim Design R460.– 2021.– 1200 с.
7. Отчет о НИР «Оптимизация тепловых режимов установки дегидрирования».– АО «ННК», 2022.– 150 с.

References

1. *Tekhnologicheskiy reglament ustanovki degidrirovaniya izopentanov v izoamileny* [Technological regulations for the unit for dehydrogenation of isopentanes to isoamylenes]. JSC NNK Publ., 2018, 157 p.
2. Prokopchik I.N. *Modernizatsiya neftepererabatyvayushchikh kompleksov: povysheniye energoeffektivnosti i snizheniye vybrosov za schet integratsii teplovykh potokov ustanovok* [Modernization of oil refining complexes: increasing energy efficiency and reducing emissions by integrating heat flows of units]. *Universum: tekhnicheskiye nauki* [Universum: technical sciences], 2024, no.12-7(129), pp.40-46.
3. Smith J.M., Van Ness H.K. *Vvedeniye v khimicheskuyu termodinamiku* [Introduction to Chemical Thermodynamics]. Moscow, Binom Publ., 2019, 780 p.
4. Johnson R.W. [Process Heat Transfer: Principles and Applications]. CRC Press, 2022, 850 p.
5. [Environmental Protection Agency. Best Available Techniques for Energy Efficiency in Chemical Industry].– EPA, 2022, 230 p.
6. AspenTech. User manual UniSim Design R460, 2021, 1200 p.
7. *Otchet o NIR «Optimizatsiya teplovykh rezhimov ustanovki degidrirovaniya»* [Research report «Optimization of thermal modes of a dehydrogenation unit»]. JSC NNK, 2022, 150 p.

УДК 665.658 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-73-77

С. А. Антонов (к.х.н., зав. лаб. [1], доц. [2а]), А. И. Матвеева (с.н.с. [1], асп. [2а]), И. А. Пронченков (зав. лаб. [1], асп. [2б]), Ю. В. Еремина (к.х.н., доц.) [3], С. А. Филатов (м.н.с. [1], студ. [2]), Р. В. Бартко (к.т.н., нач. отд.) [1], П. А. Никульшин (д.х.н., зам. ген. дир. [1], проф. [2б])

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ГИДРОКОНВЕРСИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАРИАНТОВ ИХ КВАЛИФИЦИРОВАННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

[1] АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», отдел смазочных материалов
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru
[2] РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
[а] кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии,
[б] кафедра технологии переработки нефти,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65; e-mail: matveevaai@vniinp.rosneft.ru
[3] Самарский государственный технический университет,
кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244; e-mail: eremina-htpng@mail.ru

S. A. Antonov [1,2], A. I. Matveeva [1,2], I. A. Pronchenkov [1,2], U. V. Eremina [3], S. A. Filatov [1,2], R. V. Bartko [1], P. A. Nikulshin [1,2]

INVESTIGATION OF BY-PRODUCT OF HYDROCONVERSION OF SELECTIVE PURIFIED RAFFINATES AND DETERMINATION OF VARIANTS OF THEIR QUALIFIED USE

[1] All-Russian Research Institute of Oil Refining
6/2, Aviamotornaya Str., 111116, Moscow, Russia; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru
[2] Gubkin Russian State University of Oil and Gas
65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: matveevaai@vniinp.rosneft.ru
[3] Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya Str., 443100, Samara, Russia; e-mail: eremina-htpng@mail.ru

Исследован состав и физико-химические свойства фракций 180–360 °С, выделенных при фракционировании продуктов гидроконверсии маловязкого, вязкого и остаточного рафинатов, а также масляных фракций 360–390, 360–410 и 360–425 °С, получающихся в качестве побочных продуктов данного процесса. Показано, что фракции 180–360 °С могут использоваться в качестве компонентов зимних дизельных топлив. Фракция 360–390 °С без дополнительных стадий переработки может использоваться в качестве компонента дистиллятного судового топлива DMB с учетом сезонности применения. Депарафинированные масла, полученные из фракций 360–410 и 360–425 °С, имеют низкий индекс вязкости и не удовлетворяют требованиям к базо-

The composition and physico-chemical properties of 180–360 °C fractions isolated during fractionation of low-viscosity, viscous and residual raffinates, as well as oil fractions 360–390, 360–410 and 360–425 °C, obtained as by-products of this process, have been studied. It is shown that fractions 180–360 °C can be used as components of winter diesel fuels. The 360–390 °C fraction can be used as a component of DMB distillate marine fuel without additional processing steps, taking into account the seasonal application. Dewaxed oils obtained from fractions 360–410 and 360–425 °C have a low-viscosity index and do not meet the requirements for API Group II base oils, however, due to the low sulfur content, they can be classified as Group I+ and used as improved quality

Дата поступления 07.09.25

вым маслам II группы по API, однако ввиду низкого содержания серы могут быть отнесены к I+ группе и использоваться в качестве основ улучшенного качества для производства товарных масел различного назначения.

Ключевые слова: базовое масло; гидроконверсия рафинатов; дизельное топливо

bases for the production of commercial oils for various purposes.

Key words: base oil; diesel fuel; hydroconversion of raffinates

Получение базовых масел II группы по API возможно при включении в сольвентную поточную схему производства масел процесса гидроконверсии рафинатов перед сольвентной депарафинизацией. Гидроконверсия рафинатов проводится при давлении 5.0–13.8 МПа, температуре 340–400 °С, соотношении водородсодержащий газ /сырье, равном 340–680 нм^3/м^3 сырья, объемной скорости подачи сырья 0.3–3.0 ч$^{-1}$ в присутствии Al-Ni-Mo катализаторов [1]. Как и во всех гидропроцессах, протекающих при повышенном давлении и температуре, в процессе гидроконверсии рафинатов образуются побочные продукты более легкого фракционного состава по сравнению с исходным сырьем. На установках гидроконверсии при переработке рафинатов различного уровня вязкости предусматривается отбор топливной фракции 180–360 °С и легкой масляной фракции 360 °С–КК, выкипающей до температуры начала кипения перерабатываемого рафината.

Процесс гидроконверсии рафинатов нашел широкое распространение за рубежом [2, 3], в нашей стране такие установки еще не введены в эксплуатацию, но их строительство уже ведется. При этом данные о качестве побочных продуктов – дизельных и легких масляных фракций и вариантах их дальнейшего использования в литературе отсутствуют. В связи с этим, цель настоящей работы – изучение состава и свойств дизельных фракций и легких масляных фракций, образующихся в процессе гидроконверсии рафинатов и определение вариантов их квалифицированного использования.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три топливные фракции 180–360 °С и три масляные фракции – 360–390, 360–410 и 360–425 °С, полученные при гидроконверсии маловязкого, вязкого и остаточного рафинатов соответственно в лабораторных условиях. Топливные фракции были проанализированы на соответствие требованиям к дизельному топливу по ГОСТ 32511-2013 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия», фракция 360–390 °С – на соответствие требованиям к дистиллятному судовому топливу по ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия». Для масляных фракций определялись физико-химические показатели по стандартным методам ГОСТ, групповой углеводородный состав определялся на приборе «Градиент-М».

Масляные фракции 360–410 и 360–425 °С подвергались депарафинизации на лабораторной установке [4] с целью снижения температуры застывания следующим образом: масляная фракция смешивалась с растворителем (состав растворителя метилэтилкетон (МЭК) : толуол = 1 : 1 (об.)) в соотношении 1:4 (мас.) (в т. ч. на холодную промывку 1:1 (мас.)) в плоскодонной конической колбе с обратным холодильником и подвергалась термической обработке при 55 °С. Затем колба помещалась в металлический сосуд, где она охлаждалась со скоростью 1°С/мин до температуры минус 18 °С для фр. 360–410 °С и до температуры минус 20 °С для фр. 360–425 °С. Охлажденный раствор депарафинированного масла количественно переносился в воронку Бюхнера с бумажным фильтром, помещенную в изолированный сосуд с охлаждающей смесью. При вакуумировании лепешка твердых углеводородов оставалась на бумажном фильтре, а фильтрат (депарафинированное масло) собирался в колбе Бунзена. Отгонку растворителя (смеси МЭК с толуолом) из депарафинированного масла проводили под вакуумом.

Для депарафинированных масел определялись физико-химические свойства и групповой углеводородный состав по указанным выше методам.

Обсуждение результатов

При сравнении показателей качества топливных фракций с требованиями ГОСТ 32511-2013 установлено, что по низкотемпературным свойствам они соответствуют зимним классам дизельных топлив (табл. 1). При этом фр. 180–360 °С, выделенная при гидроконверсии маловязкого рафината может быть отнесена к классу 2, имея некоторый запас по температуре помутнения и предельной температуре фильтруемости, а аналогичные фракции, выделенные из вязкого и остаточного рафинатов, могут быть отнесены к классу 1. По фракционному составу, содержанию полициклических ароматических углеводородов, вязкостно-температурным характеристикам и другим основным физико-химическим показателям фракции 180–360 °С из вязкого и остаточного

рафинатов соответствуют требованиям ГОСТ, но несколько превышают регламентируемые значения по содержанию серы – 13 и 21 ppm при норме не более 10 ppm. Принимая во внимание небольшой объем суммарной выработки данных фракций (порядка 13.9 тыс. т/год при средней производительности установки гидроконверсии рафинатов 300 тыс. т/год), это количество может быть компаундировано с гидроочищенным дизельным топливом, имеющим запас по качеству по показателю «содержание серы»(средняя мощность одной установки гидроочистки дизельных топлив 1418.0 тыс. т/год [5]), что позволит получить продукт без превышения требований по содержанию серы.

Фракция 360–390 °С по содержанию серы (0.0024 % мас. при норме не более 0.03% мас.), парафино-нафтеновых углеводородов (95.1% мас. при норме не менее 90 % мас.) и индексу вязкости (82 при норме 80–120) соответствует базовому маслу II группы по API, однако характеризуется положительным значением температуры застывания, что обуславливает необходимость ее переработки на установке сольвентной депарафинизации. Без дополнительных стадий переработки данная фракция может рассматриваться в качестве компонента дистиллятного судового топлива, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 32510-2013. В табл. 2 представлена сравнительная характеристика фр. 360–390 °С и судового топлива DMB.

По основным физико-химических характеристикам фр. 360–390 °С соответствует требованиям, предъявляемым к судовому топливу DMB, а по содержанию серы и температуре вспышки имеет значительный запас по качеству. Однако, данная фракция характеризуется высокой температурой текучести (5 °С), что накладывает некоторые ограничения на ее сезонное использование. При этом в ГОСТ 32510-2013 указано, что требования к значению показателя «температура текучести» (зимой и летом) устанавливается в контрактах на поставку.

При сравнении физико-химических свойств масляных фракций 360–410 и 360–425 °С определено, что они имеют близкие значения кинематической вязкости, плотности, показателя преломления и содержания серы. В связи с большим зна-

Таблица 1

Сравнение основных показателей качества топливных фракций с требованиями к зимнему дизельному топливу (классы 1, 2) согласно ГОСТ 32511-2013

Наименование показателя	Требования ГОСТ 32511-2013	180–360 °С от маловязкого рафината	180–360 °С от вязкого рафината	180–360 °С от остаточного рафината
Цетановое число	не менее 49.0 для класса 1 не менее 48.0 для класса 2	52	51	50
Цетановый индекс	не менее 46.0	52.1	50.3	50.9
Плотность при 15 °С, кг/м^3	800.0-845.0 для класса 1 800.0-840.0 для класса 2	831.6	841.7	841.9
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %	не более 8.0	0.1	0.1	0.2
Массовая доля серы, мг/кг	не более 10	6	13	21
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 55 для класса 1 не ниже 40 для класса 2	75	80	86
Массовая доля воды, мг/кг	не более 200	отс.	отс.	отс.
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1	1а	1а	1а
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	1.500-4.000	2.586	2.845	2.996
Фракционный состав: до 180 °С перегоняется, % об., не более до 360 °С перегоняется, % об., не менее	10 95	0 96.9	0 97.1	0 98.0
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	минус 26 для класса 1 минус 32 для класса 2	минус 34	минус 28	минус 31
Температура помутнения, °С	не выше минус 16 для класса 1 не выше минус 22 для класса 2	минус 25	минус 22	минус 24

чением температуры конца кипения у фракции 360–425 °С закономерно отмечается повышенное содержание всех групп ароматических углеводородов по сравнению с фракцией 360–410 °С (табл. 3). Также как фракция 360–390 °С, фракции 360–410 и 360–425 °С удовлетворяют требованиям API к базовым маслам II группы, но характеризуются положительными значениями температуры застывания (11 и 14 °С соответственно), в связи с чем они были подвергнуты сольвентной депарафинизации. Характеристика депарафинированных масел представлена в табл. 3.

У депарафинированных масел по сравнению с сырьем несколько увеличивается кинематическая вязкость, плотность, содержание серы, показатель преломления. За счет удаления твердых углеводородов у депарафинированных масел снижается температура застывания и индекс вязкости, что согласуется с данными по изменению группового углеводородного состава. Полученные депарафинированные масла по значению индекса вязкости не удовлетворяют требованиям к базовым маслам II группы по API, а депарафинированное масло фр. 360–425 °С помимо ИВ не удовлетворяет требованиям по содержанию парафино-нафтеновых углеводородов. Оба депарафинированных масла ввиду низкого содержания серы могут быть отнесены к группе I + по API и использоваться для производства масел улучшенного качества.

Таким образом, фракции 180–360 °С, полученные в качестве побочных продуктов процесса

Таблица 2

Сравнительная характеристика фр. 360–390 °С и судового топлива DMB по ГОСТ 32510

Наименование показателя	Требования ГОСТ 32510-2013 к DMB	Фр. 360–390 °С
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	2.000-11.000	7.865
Плотность при 15 °С, кг/м^3	не более 900.0	847.0
Цетановый индекс	не менее 35	60
Массовая доля серы, %	не более 0.5	0.0024
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 61	94
Содержание сероводорода, мг/кг	не более 2.00	отс.
Кислотное число, мг KOH/г	не более 0.5	отс.
Коксуемость (микрометод), % мас.	не более 0.30	0
Температура текучести, °С: - зимой - летом	 не выше 0 не выше 6	5
Содержание воды, % об.	не более 0.30	отс.
Зольность, %	не более 0.010	отс.
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм	не более 520	430

Таблица 3

Физико-химические свойства фракций 360–410 и 360–425 °С и полученных из них депарафинированных масел

Наименование показателей	360–410 °С от вязкого рафината	Деп. масло фр. 360–410 °С	360–425 °С от остаточного рафината	Деп. масло фр. 360–425 °С
Вязкость кинематическая, мм^2/с:				
при 50 °С	7.67	8.12	9.37	9.65
при 100 °С	2.63	2.71	3.03	3.06
Индекс вязкости	81	75	87	74
Температура застывания, °С	11	-16	14	-18
Плотность при 20 °С, г/см^3	0.8512	0.8557	0.8542	0.8600
Содержание серы, % мас.	0.0041	0.0085	0.0048	0.0090
Температура вспышки, °С	177	179	192	193
Показатель преломления при 50 °С	1.4561	1.4572	1.4568	1.4599
Цвет, ед. ЦНТ	< 0.5	< 0.5	< 0.5	1.0
Групповой углеводородный состав, % мас.:				
парафино-нафтеновые	94.1	93.0	91.3	87.9
легкие ароматические	3.9	4.3	6.5	8.5
средние ароматические	1.2	1.5	1.3	2.1
тяжелые ароматические	0.8	1.2	0.9	1.5
смолы	0	0	0	0
асфальтены	0	0	0	0

гидроконверсии рафинатов, характеризуются хорошими низкотемпературными свойствами и могут использоваться в качестве компонентов зимних дизельных топлив класса 1 и 2 с учетом их компаундирования с компонентами, имеющими запас по показателю «содержание серы». Масляные фракции 360–390, 360–410 и 360–425 °С соответствуют требованиям к базовым маслам II группы по API, однако характеризуются положительными значениями температуры застывания, в связи с чем должны быть подвергнуты депарафинизации. Фр. 360–390 °С без дополнительных стадий переработки может использоваться в качестве компонента дистиллятного судового топлива DMB с учетом сезонности применения. Депарафинированные масла, полученные из фр. 360–410 и 360–425 °С имеют низкий ИВ и не удовлетворяют требованиям к базовым маслам II группы по API, однако в виду низкого содержания серы могут быть отнесены к I+ группе и использоваться в качестве основ улучшенного качества для производства товарных масел различного назначения.

Литература

1. Нигматуллин В.Р. Высокий потенциал классических процессов получения масел – селективная очистка и депарафинизация // Мир нефтепродуктов.– 2005.– №2.– С.16-17.
2. Patent №6325918 USA. Raffinate hydroconversion process / A.C. Ian, R.B. Douglas, J.L. Sandra, J.M. William, E.G. John, Gary L.H. // 2001.
3. Lynch T.R. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks.– New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.– 369 p.
4. Смидович Е.В., Лукашевич И.П., Глаголева О.Ф. и др. Практикум по технологии переработки нефти.– М.: Химия, 1978.– 288 с.
5. Канделаки Т.Л. Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ 2014–2025 гг.– М.: ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2015.– 554 с.

References

1. Nigmatullin V.R. *Vysokiy potentsial klassicheskikh protsessov polucheniya masel – selektivnaya ochistka i deparafinizatsiya* [High potential of classical processes for obtaining oils – selective purification and dewaxing]. *Mir nefteproduktov* [World of oil products], 2005, no.2, pp.16-17.
2. Ian A.C., Douglas R.B., Sandra J.L., William J.M., John E. G., Gary L.H. [Raffinate hydroconversion process]. Patent no.6325918 USA, 2001.
3. Lynch T.R. [Process Chemistry of Lubricant Base Stocks]. New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, 369 p.
4. Smidovich E.V., Lukashevich I.P., Glagoleva O.F., et al. *Praktikum po tekhnologii pererabotki nefti* [Practical training in oil refining technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 288 p.
5. Kandelaki T.L. *Neftepererabotka, gazopererabotka i neftekhimiya v RF 2014–2025 gg.* [Oil refining, gas refining, and petrochemistry in the Russian Federation 2014–2025]. Moscow, InfoTEK-CONSULT Publ., 2015, 554 p.

УДК 665.644.442 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-78-89

Е. О. Жилкина (к.х.н., доц.), Д. А. Жилкин (асп.), А. В. Моисеев (к.х.н., доц.), Г. О. Голиков (магистрант), Н. М. Максимов (д.х.н, проф.), В. А. Тыщенко (д.т.н, проф., зав. каф.)

СОВРЕМЕННЫЕ И ВЫСОКОПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Самарский государственный технический университет,
кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244; e-mail: eozhilkina@mail.ru

E. O. Zhilkina, D. A. Zhilkin, A. V. Moiseev, G. O. Golikov, N. M. Maximov, V. A. Tyshchenko

MODERN AND HIGH-POTENTIAL TECHNOLOGIES OF CATALYTIC ISOMERIZATION

Samara State Technical University
443100, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244; e-mail: eozhilkina@mail.ru

Представлен обзор технологий каталитической изомеризации, наиболее широко используемых в России и за рубежом с точки зрения возможности применения наиболее технологически апробированных катализаторов и процессов предприятиями нефтеперерабатывающего профиля. Рассмотрены примеры уже внедренных новых технологий и показаны практические результаты, свидетельствующие об их эффективности. Выявлены перспективные направления совершенствования каталитических систем и путей управления процессом, включающие инновационные и нестандартные решения, применение которых позволит выйти за рамки существующих ограничений эффективности. Показаны возможности интенсификации изомеризации с учетом необходимости нефтеперерабатывающих предприятий в импортозамещении.

Ключевые слова: каталитическая изомеризация; современные процессы изомеризации; технология производства высокооктанового компонента бензина

This article presents an overview of the catalytic isomerization technologies most widely used in Russia and abroad, focusing on the feasibility of using the most technologically proven catalysts and processes in oil refining companies. Examples of new technologies already implemented are discussed, and practical results demonstrating their effectiveness are presented. Promising areas for improving catalytic systems and process control methods are identified, including innovative and unconventional solutions whose application will allow for exceeding existing efficiency limitations. Potential for isomerization intensification is demonstrated, taking into account the need for oil refineries to achieve import substitution.

Key words: catalytic isomerization; modern isomerization processes; production technology of high-octane gasoline component

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FSSE-2026-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета

Современный этап развития нефтеперерабатывающей промышленности России характеризуется тем, что реализация модернизационных проектов осложняется ограничением зарубежных поставок оборудования, катализаторов и программного обеспечения для нефтепереработки, а также экономическими факторами, связанными с ценовой политикой в области нефти и нефтепродуктов.

Дата поступления 18.12.25

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2026-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University

На сегодняшний день также актуальна проблема, связанная с постоянным ужесточением требований к качеству моторных топлив. В России при производстве автомобильных бензинов одним из основных компонентов является катализат риформинга, в котором высокие октановые числа достигаются за счет присутствия ароматических углеводородов. Известно, что по современным требованиям содержание ароматических уг-

леводородов в автобензинах имеет жесткие ограничения. Чтобы выполнить данное требование к качеству продукции, бензины помимо риформатов компаундируются с использованием изомеризатов, алкилатов, а также оксигенатов, таких как ЭТБЭ, МТБЭ, МТАЭ, но не все российские нефтеперерабатывающие предприятия имеют сырьевую и материальную базу для производства алкилатов и оксигенатов. Необходимо также отметить, что оксигенаты – это кислородсодержащие соединения, а для современных бензинов существуют ограничения по их содержанию.

В настоящее время для производства товарных автомобильных бензинов наиболее широкомасштабное развитие получил процесс каталитической изомеризации. Изомеризаты имеют высокие октановые числа, но в них отсутствуют ароматические углеводороды, что относит катализат изомеризации к экологически чистым компонентам. Высокие октановые числа продуктов изомеризации достигаются за счет каталитического превращения парафинов нормального строения в соответствующие изомеры. В процессе изомеризации линейные парафиновые углеводороды трансформируются в разветвленные структуры, что позволяет значительно повысить октановые числа легкокипящих бензинов [1].

Следовательно, получение изомеризата на нефтеперерабатывающем предприятии является оптимальным решением, т.к. изомеризат отвечает всем экологическим требованиям и не имеет каких-либо ограничений при компаундировании товарных бензинов.

Впервые экспериментальные данные по изомеризации линейных углеводородов были опубликованы в 1933 г. К. Неницеску и А. Драган, они провели изомеризацию нормального гексана и нормального гептана с использованием хлорида алюминия в качестве катализатора. В 1935 г. Б.Л. Молдавский показал возможность применения хлористого водорода для промотирования катализаторов изомеризации, а В.Н. Ипатьев в 1936 г. изомеризовал нормальный бутан в изобутан с помощью хлорида алюминия, который промотировался хлористым водородом [1].

В настоящее время день среди промышленных процессов различают три варианта каталитической изомеризации:

– высокотемпературная изомеризация (360–440 °С) на алюмоплатиновых фторированных катализаторах;

– среднетемпературная изомеризация (250–300 °С) на цеолитных катализаторах;

низкотемпературная изомеризация (180–210 °С), осуществляющаяся на сульфатированных оксидах металлов, а также изомеризация при температуре 120–180 °С, протекающая на оксиде алюминия, промотированном хлором.

Вышеперечисленные варианты аналогичны по оформлению. Главные различия заключаются в применяемых катализаторах. Температура процесса также играет значительную роль, т.к. от нее зависит октановое число производимого изомеризата. В табл. 1 приведены различные типы катализаторов изомеризации и технологии, разработанные на их основе [1].

В литературе уделяется внимание расширению сырьевой базы процесса каталитической изомеризации. Так, в работе [2] предлагается направлять на изомеризацию фракцию н.к.–62 °С, полу-

Таблица 1

Типы катализаторов процесса изомеризации и технологии, разработанные на их основе

Тип катализатора	Характеристика катализаторов различных типов	Марки различных типов катализаторов и фирмы-разработчики технологий, базирующихся на их основе
На основе цеолитов	В отличие от других катализаторов работают при более высоких температурах, и полученные октановые числа продукта сравнительно низкие, однако катализаторы данного типа подвергаются полной регенерации и не чувствительны к каталитическим ядам сырья	HS-10 – UOP; IP-632 – Axens, Hysopar; СИ-1 – ООО «НПП Нефтехим»; СИП-2А – ООО «НПФ Олкат».
На основе оксида алюминия, промотированного хлором	Обладают повышенной активностью, что способствует высокому выходу и высоким октановым числам катализата, однако в ходе процесса снижается содержание хлора и, следовательно, активность, чувствителен к каталитическим ядам, требуется обязательная гидроочистка и осушка сырья. Катализатор не регенерируется	I-82, I-84 – UOP; ATIS-2L – Axens, Akzo Nobel; НИП-3А – ООО «НПФ Олкат».
С содержанием сульфатированных оксидов металлов	Сочетают в себе достоинства средне- и высокотемпературных катализаторов: повышенная активность и устойчивость к каталитическим ядам, способность к полной регенерации	LPT-100, PI-242 – UOP; СИ-2 – ООО «НПП Нефтехим» [2]

ченную с верха фракционирующей колонны блока выделения бензолсодержащей фракции установки каталитического риформинга. Эту фракцию нецелесообразно смешивать с риформатом. т.к. ее присутствие в риформате снижает ОЧ последнего и увеличивает его давление насыщенных паров. Предложена модифицированная схема процесса.

Необходимо отметить интерес исследователей к каталитическим системам, позволяющим изомеризовать углеводороды нормального строения гептановой фракции. Интерес обоснован тем, что на сегодняшний день наблюдается тенденция вовлечения гептановой фракции в сырье риформинга на установках НПЗ. Однако большая часть углеводородов гептановой фракции в условиях каталитического риформинга не участвует в целевых реакциях, а подвергается гидрокрекингу, что в дальнейшем приводит к снижению выхода водорода за счет расходования последнего на нецелевые реакции и разбавление углеводородными газами. Таким образом, целесообразно выделение гептановой фракции с дальнейшей квалифицированной ее переработкой.

В работах зарубежных авторов рассматриваются различные варианты каталитических систем, позволяющих изомеризовать *н*-гептан: микромезопористый композит Beta-SBA-15 [3]; бифункциональный катализатор с капсулированием наночастиц палладия внутри цеолитов [4]; композитный катализатор SO_4^{2-}/ZrO_2-SAPO-11, полученный в результате роста UiO-66 на SAPO-11 [5]. Российские ученые также проводили исследования, направленные на разработку каталитических систем для изомеризации C_7-фракции. Так, в работе [6] рассмотрена новая тенденция в разработке катализаторов на твердокислотной основе, применяемых для изомеризации C_7-углеводородов. Подобные катализаторы синтезируются с помощью неорганических оксокомплексов. В результате синтеза получен ряд гетерокомплексов смешанного состава с модифицированной структурой Кеггина, в которой содержатся переходные металлы (в частности платиноиды), а также представлена технология получения нанесенных суперкислотных катализаторов с активной фазой на основе модифицированных гетерополикомплексов Кеггиновского ряда. Было показано [7], что нанесенные вольфраматциркониевые катализаторы ($Pd/WZr/Al_2O_3$) катализаторы показывают значительное увеличение активности при изменении фазового состава носителя с сочетания θ- и δ-Al_2O_3 на сочетание θ- и α-Al_2O_3 из-за увеличения концентрации кислотных центров. Это проявляется в смещении температурных зависимостей конверсии гептана в область более низких температур (на 10–30 °C). Необходимо отметить, что промышленной реализации данные технологии не получили.

В настоящее время продолжаются исследования в области разработки каталитических систем для изомеризации легкокипящих нормальных углеводородов. В работе [8] рассмотрена синтезированная на основе Co-модифицированного цеолита H-ZSM-5 и сульфатированного диоксида циркония композитная каталитическая система. Исследованы превращения *н*-бутана, *н*-гексана и *н*-гептана, их смеси и газового бензина на данном катализаторе. Установлено, что при контакте с катализатором эти алканы подвергаются изомеризации и диспропорционированию, а также происходит изомеризация газового бензина. Биметаллические (Pt и Ge) бицеолитные (Y и ZSM-5) катализаторы демонстрируют [9] повышенную изомеризующую активность и обеспечивают высокие выходы изогексанов и снижение содержания бензола в катализате.

Биметаллические катализаторы представляют собой перспективное направление исследований в нефтепереработке, позволяющее повысить эффективность процессов изомеризации алканов и улучшить качество топлива. Их преимущества по сравнению с монометаллическими аналогами - повышенная активность, селективность, стабильность и долговечность из-за синергетического эффекта между металлами. Они улучшают дисперсность активных компонентов, кислотность по Льюису и баланс между активными компонентами и носителем.

Применение биметаллических катализаторов способствует снижению вредных выбросов и повышению качества топлива: увеличение доли изогексанов увеличивает октановое число и снижает потребность в ароматических добавках.

Установлено [10], что добавление железа в биметаллические катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5 увеличивает ароматизирующую активность катализатора, а совместное использование железа и фосфора увеличивает выход жидких продуктов, добавление меди и никеля повышает изомеризующую активность катализатора. При введении модифицирующих добавок происходит снижение концентрации сильных бренстедовских кислотных центров и образование сильных Льюисовских кислотных центров типа $Me^{n+}\cdot O^-$. Оптимальный состав катализатора, который обеспечивает высокий выход жидких продуктов и высокое октановое число – 0.5% Ni, 3% Fe, 2% P/ZSM-5.

Авторами [11] исследованы новые микро-мезопористые катализаторы на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита и цеолита ZSM-5 для изомеризации ароматической фракции C_8. Основное внимание уделено улучшению свойств катализатора за счет увеличения количества и

силы кислотных центров, а также оптимизации текстурных и структурных характеристик. Экспериментальные данные показывают, что разработанный катализатор превосходит промышленные аналоги по эффективности превращения этилбензола и селективности в отношении параксилола.

В статье [12] рассматриваются различные методы синтеза ZSM-5, включая традиционные гидротермальные процессы, новые органические структурообразующие добавки и альтернативные подходы без органических темплатов. Описаны ключевые аспекты влияния условий синтеза на структуру, кислотность и каталитические свойства цеолита. Приводятся исследования структуры цеолита, такие как наличие каркасных центров алюминия и взаимодействие между ними и органическими молекулами-темплатами. Отдельное внимание уделено использованию недорогих предшественников, таких как зола угля и рисовая шелуха, для экономически эффективного производства ZSM-5. Подчеркивается перспективность дальнейших исследований и разработок новых методов синтеза и модификации свойств ZSM-5 для расширения областей его применения.

Органический агент служит для формирования правильной структуры каркаса. Обычно это тетрапропиламмониевые соли (TPA) или другие аминоподобные соединения, которые направляют рост структуры типа MFI (топология ZSM-5).

Каркас цеолита ZSM-5 состоит из цепей тетраэдров кремния и алюминия, соединенных вместе таким образом, что образуется трехмерная сеть каналов, также характеризуется наличием двух типов параллельных межканальных путей: один канал проходит параллельно оси (прямолинейный канал диаметром примерно 5.3 Å), другой – вдоль оси (зигзагообразный канал шириной около 5.1 Å). Наличие уникальных прямолинейных и зигзагообразных каналов дает возможность селективного прохождения молекул разного размера и формы. Каналы достаточно узкие (около 5–6 Å), что ограничивает прохождение крупных молекул, обеспечивая высокую селективность процесса. Благодаря небольшой плотности упаковки атомов в канале, структура проявляет определенную подвижность и способность адаптироваться к различным условиям.

В исследовании [13] изучены методы синтеза, структуры и регулирования кислотности цеолитов типа ZSM-12, используемых в процессах изомеризации алканов. Основное внимание уделено влиянию различных методов синтеза и структурных особенностей на каталитические свойства цеолитов, включая морфологию кристаллов, пористую структуру и распределение активных центров кислоты. Рассматриваются различные подходы к регулированию кислотности, такие как метод предварительного геля, замещение атомов в структуре цеолита, ионнообменные методы и другие варианты модификации поверхности материала. Подчеркивается важность контроля распределения Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров для повышения эффективности процессов изомеризации, особенно в отношении образования разветвленных изомеров. Описаны механизмы реакции изомеризации и роль цеолитов в превращении *н*-алканов в высокооктановое топливо и смазочные масла высокого качества. Приводятся конкретные экспериментальные данные и сравнительные исследования различных типов цеолитов, демонстрирующие влияние состава и условий синтеза на производительность катализаторов.

Цеолит ZSM-12 эффективен в процессах изомеризации длинноцепочечных алканов, показывает высокую активность и стабильность в условиях гидрообработки.

Преимущества ZSM-12:

1. Структура: обладает одной направленной системой пор и топологией MTW, что обеспечивает эффективное проникновение длинных цепей алканов внутрь пористой структуры.

2. Регулируемость: позволяет контролировать размер пор, кислотность и морфологию путем изменения условий синтеза, что делает его гибким материалом для оптимизации реакций.

3. Кислотность: возможность регулировать плотность и силу Бренстедовых и Льюисовских кислотных центров, что критически важно для улучшения селективности и выхода целевых продуктов.

4. Катализаторы на основе ZSM-12 демонстрируют высокую активность и стабильность в реакциях изомеризации, обеспечивая образование высокоразветвленных изомеров, что повышает октановое число топлива и улучшает качество масел.

Таким образом, цеолит ZSM-12 является одним из наиболее перспективных и широко исследуемых материалов для применения в процессе изомеризации алканов [13].

Одним из перспективных направлений разработки катализаторов процесса изомеризации *н*-алканов является разработка каталитических систем, включающих композиции оксидов металлов и нанесенной на них платины. В литературе имеются сведения о разработанном японскими учеными катализатором, в состав которого входит вольфрамизированный диоксид циркония (Pt/WO_3-ZrO_2). В реакции изомеризации нормальных парафинов данный катализатор, по исследованиям разработчиков, имеет повышенную по сравнению с катализаторами на основе сульфатированного оксида циркония селективность и активность [14].

Аналогично катализаторы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония (Pt/WZr) с содержанием WO_3 15–20 % мас. демонстрируют высокую активность в изомеризации *н*-гексана и *н*-гептана при умеренных температурах (170–220 °C). Их преимущества включают повышенную селективность, экологичность, возможность работы в мягких условиях и устойчивость к дезактивации [15].

Исследования [16] показали, что условия осаждения и старения гидрата диоксида циркония ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) существенно влияют на его пористую структуру и фазовый состав. Оптимальные условия синтеза, такие как осаждение при постоянном pH и старение при 90 °C в течение 12 ч, позволяют достичь высокой удельной поверхности (140 $м^2/г$) и объема пор (0.404 $см^3/г$). Старение при повышенных температурах (80–100 °C) способствует формированию развитой пористой структуры, предотвращая уплотнение материала. Однако повышение температуры до 120 °C может привести к агрегации частиц и снижению доступности активных центров.

Для улучшения свойств ZrO_2 применяются различные методы модификации. Добавление оксидов церия (CeO_2), иттрия (Y_2O_3) и кальция (CaO) стабилизируют фазы ZrO_2, повышают механическую прочность и каталитическую активность. Комбинация ZrO_2 с углеродными материалами или керамическими наполнителями улучшает теплопроводность и устойчивость к износу [16].

Что касается создания пористой структуры, то использование золь-гель метода и темплатного формирования пор позволяет контролировать текстуру материала, что критически важно для каталитических целей [17].

Исследования показали [18, 19], что катализатор на основе сульфатированного оксида циркония (Pd-SZ) обладает высокой активностью и селективностью в процессе изомеризации легких бензиновых фракций, что позволяет снизить температуру процесса до 125–150 °C. Pd-SZ превосходит промышленные аналоги, такие как LPI-100TM, Pt-Cl/Al_2O_3 и российский катализатор СИ-2, по следующим параметрам: более низкая температура процесса, повышенное октановое число конечного продукта, устойчивость к отравлению каталитическими ядами и возможность регенерации. Наибольшую активность показал [19] Pt/SZ/Al_2O_3(Sn) катализатор с добавкой гидроксида олова, который способствует формированию мелких частиц диоксида циркония (3.2 нм) и обеспечивает выход изомеров *н*-гексана до 85.3% при 180 °C.

Катализаторы, содержащие сульфатированный ZrO_2, нанесенный на оксид алюминия, показывают более высокую активность и эффективность в изомеризации гексана, обеспечивая высокие выходы высокооктановых производных гексана (2,2-диметилбутан) по сравнению с аналогичными системами на оксиде кремния благодаря большему количеству Льюисовских кислотных центров [20]. Фторирование оксида алюминия (3.7% мас. F) увеличивает кислотность и активность катализаторов, а добавки железа и марганца способствуют формированию Льюисовских кислотных центров, увеличивая выход высокооктановых изомеров [21, 22].

Исследования бифункциональных катализаторов на основе Pt-Ti-MSU и Al-Ti-MSU показали [23], что оптимальная активность и селективность в изомеризации *н*-гептана достигаются при использовании катализатора с содержанием 1% Pt-Al-Ti-MSU с соотношением Si/Ti=10% и Si/Al=10%. Этот катализатор демонстрирует высокую конверсию даже при умеренных температурах (250 °C), что делает его перспективным для промышленного применения.

Модификация цирконием, цинком, фосфором биметаллических цинксодержащих катализаторов изомеризации прямогонной бензиновой фракции приводит к снижению концентрации сильных бренстедовских кислотных центров, увеличению активности в реакциях ароматизации и изменению углеводородного состава продуктов реакции. В результате экспериментов [24] было выявлено, что наилучшие результаты показал катализатор, содержащий 1.5% циркония, 3% цинка и H-US, который позволяет получать компонент бензина с октановым числом 87.0 и выходом жидкого катализата 78.2% при температуре 380 °C.

Морденит представляет собой природное соединение группы цеолитов, имеющее развитую пористую структуру с большой площадью внутренней поверхности. Его химический состав включает оксиды кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3), организованные в виде регулярной кристаллической сетки. Деалюминирование морденита улучшает его каталитические свойства, увеличивая количество сильных Бренстедовских кислотных центров и улучшая пористую структуру. Наибольшую активность в изомеризации *н*-пентана, *н*-гексана и легкой нафты показал образец с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ [25].

В работе [26] изучалось влияние концентрации палладия и добавления морденита на активность и селективность катализаторов на основе палладиевого золя, нанесенного на активированный монтмориллонит в натриевой форме (NaHMM) в реакции изомеризации *н*-гексана. Оптимальное содержание палладия в катализаторе составляет 0.35%, обеспечивая максимальную конверсию *н*-гексана (до 52.6%). Добавление морденита приводит к увеличению конверсии и селективности,

особенно при низких концентрациях палладия. Также морденит повышает удельную поверхность катализатора, увеличивая доступность активных центров и интенсифицируя диффузию.

Ионные жидкости также применяются в качестве катализаторов процесса изомеризации легких нормальных углеводородов. Низкая температура начала проявления каталитической активности – один из определяющих факторов рассмотрения ионных жидкостей как катализаторов в нефтепереработке, в частности, в процессе изомеризации, эффективно протекающем при невысоких температурах. Ионные жидкости – это соли, имеющие в своем составе органический катион и неорганический анион, причем температура плавления подобных солей ниже 100 °С. Они имеют высокую кислотность и как следствие проявляют активность в реакциях изомеризации углеводородного сырья.

Авторами работы [27] установлено, что ионная жидкость триэтиламин гидрохлорид-хлорид алюминия в соотношении компонентов 1:2 проявляет максимальную активность в реакциях изомеризации *н*-гексана (температура процесса 80 °С). Однако в настоящее время применение подобных катализаторов в промышленности не реализовано. В работе [28] представлены результаты изучения особенностей процесса изомеризации легких углеводородов с целью получения высокооктановых компонентов бензиновых топлив в среде суперкислотных катализаторов на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид-хлорид алюминия с добавлением различных солей. В работе исследованы некоторые физико-химические свойства полученных каталитических систем: плотность, вязкость, температурная стабильность. Также выявлены закономерности влияния физико-химических свойств катализаторов, а также параметров проведения эксперимента на каталитическую активность систем. Работа [29] посвящена изучению каталитической активности суперкислотных катализаторов на основе ионной жидкости «триэтиламин гидрохлорид-хлорид алюминия» для процесса изомеризации углеводородов, входящих в состав легких бензиновых фракций с целью получения разветвленных структур, способствующих повышению октанового числа. Выявлены предельные концентрации тиофена, воды и бензола в сырье изомеризации, дано обоснование действия сокатализатора на ионную жидкость. Приведены данные о термической стабильности исследуемых каталитических систем.

Опубликованы работы, где описана каталитическая изомеризация гексана при помощи СВЧ-установки [30, 31]. Суть микроволнового (СВЧ) катализа заключается в том, что на систему катализатор–реагенты оказывается объемное управляемое электромагнитное воздействие, которое приводит к повышению эффективности работы катализатора, его стабильности и селективности превращения сырья в ценные продукты.

Статья [32] посвящена изучению металлоорганических каркасов (МОК) в качестве катализаторов изомеризации, которые представляют собой новую группу кристаллических материалов, состоящих из органических лигандов, координированных с металлическими ионами в кластерной форме. МОК привлекают внимание благодаря своей структурной универсальности, увеличенной площади поверхности, регулируемым размерам пор и функциональности.

В работе [33] в качестве катализаторов изомеризации рассматриваются расплавленные соли $NaCl\text{-}AlCl_3$ и $NaCl\text{-}ZnCl_2$. Оптимальная температура процесса составляет около 540–550 °С. При более высоких температурах наблюдается снижение октанового числа из-за разложения высокооктановых компонентов. Лучшие результаты продемонстрировал катализатор $NaCl\text{-}ZnCl_2$, который увеличил октановое число с 60 до 93 пунктов, в то время как $NaCl\text{-}AlCl_3$ – до 89 пунктов. Катализатор $NaCl\text{-}ZnCl_2$ полностью преобразует легкие и тяжелые компоненты нафты, тогда как $NaCl\text{-}AlCl_3$ менее эффективен для тяжелых фракций.

Существуют дополнительные способы, направленные на повышение качества продукта и снижение затрат на сырье [12]:

1. Рециклинг отходов. Использование золуносов угольных электростанций, рисовой шелухи и других дешевых природных материалов в качестве сырья для синтеза значительно сокращает затраты на производство.

2. Применение ионотропных солей. Вместо обычных органических агентов используются ионные жидкости, обеспечивающие контролируемое развитие структуры цеолита и устойчивость готового продукта.

В настоящее время в России разработан катализатор изомеризации гептановых фракций СИ-4, который представляет собой композицию оксидов металлов $aAl_2O_3{\cdot}bZrO_2{\cdot}cWO_3{\cdot}dTiO_2{\cdot}eMnO_2$ и нанесенной на него Pt (0.25%). Ниже представлены уникальные свойства СИ-4:

– катализатор характеризуется повышенной селективной способностью при изомеризации C_7-парафинов;

– не требует подачи реагентов в процессе эксплуатации;

– обладает высокой стабильностью и устойчивостью к каталитическим ядам;

– обеспечивает проведение селективного процесса изомеризации гептанов при температурах от 160 °С;

– срок службы катализатора 10 лет;

– катализатор регенерируется непосредственно в реакторе;

– катализатор российского происхождения. Его промышленное производство реализуется в Нижнем Новгороде [34].

Как уже было сказано выше, технологические схемы процесса изомеризации имеют много общего. В основном они различаются температурой и используемым катализатором. Различие также может заключаться применяемой системой ректификации углеводородов (наличие колонн деизопентанизации, деизогексанизации и т. д.), что позволяет повышать ИОЧ изомеризата за счет применения рециклов, предварительной подготовки сырья (удаление изомерных углеводородов) и т.д. Такие приемы позволяют увеличить ИОЧ изомеризата с 80 пунктов (схема «за проход») до 90–92 пунктов (предварительная деизопентанизации сырья и рециркуляции нормальных углеводородов).

На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности варианты технологий процесса каталитической изомеризации в основном представлены процессами TIP, Penex, Par-Isom (UOP), Ipsorb, Hesorb (Axens), Hysopar (Sud-Chemie), а также отечественными процессами Изомалк-2 и Изомалк-4, разработчиками которых является НПП «Нефтехим». Краткие характеристики наиболее распространенных процессов представлены в табл. 2 [1, 34, 35].

В настоящее время одним из основных путей интенсификации процесса каталитической изомеризации является разработка перспективных каталитических систем низкотемпературного варианта процесса, и все большую актуальность приобретет импортозамещение зарубежных технологий отечественными разработками.

В перспективе в России прогнозируется рост числа установок низкотемпературной изомеризации в 2 раза, причем первое место по уровню внедрения на российских НПЗ занимает технология «Изомалк-2» (12 установок) [34]. При реализации этой технологии применяется катализатор СИ-2. Данный катализатор обладает рядом существенных преимуществ в сравнении с ранее используемыми.

Согласно [36], лучшим выбором для процесса изомеризации является катализатор СИ-2Б российского производства. Он обладает рядом преимуществ по сравнению с зарубежным аналогом ATIS-2L (Axens), такими как высокая объемная скорость подачи сырья, что позволяет уменьшить объем реакционной зоны и размеры реактора без снижения октанового числа, высокий коэффициент прочности, возможность регенерации, отсутствие необходимости подачи хлорорганики в реакционную зону и обработки щелочью катализата, что устраняет значительные проблемы в эксплуатации процесса, а также увеличенный срок службы катализатора. Эти преимущества делают катализатор СИ-2Б более выгодным и эффективным для применения в установках изомеризации пентан-гексановой фракции.

Следует отметить технологию Изомалк-4, лицензиаром которой является российская компания НПП «Нефтехим». В данной технологии применяется катализатор СИ-4, который обладает уникально высокой селективностью в изомеризации C_7-парафиновых углеводородов. Как было сказано выше, реализация данной технологии позволит увеличить долю экологически чистого изокомпонента в составе товарных бензинов. Компания НПП «Нефтехим» предлагает проекты как строительства новых установок, так и реконструкцию уже действующих под реализацию технологии Изомалк-4 [37]. Авторы работы [38] на основании проведенного анализа и расчета с использованием ChemCAD показали возможность реконструкции действующей установки каталитической изомеризации Комсомольского НПЗ на процесс Изомалк-4.

Технология Изомалк-4 внесена в Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30-2021 и готова к промышленной реализации [39].

Перспективным направлением интенсификации процесса изомеризации является математическое моделирование. Так, авторы работы [40] смоделировали процесс изомеризации в программном пакете Aspen Hysys. С помощью модели получены значения производительности установки, ее материальный баланс, описана технологическая схема. Данная программа, по мнению авторов, позволяет адекватно оценивать технологическую среду моделируемого процесса, что уменьшает количество ошибок на производстве. В работе [41] предложена математическая модель процесса изомеризации пентан-гексановой фракции для мониторинга и прогнозирования работы катализатора СИ-2, совмещенная с модулем оптимизации состава сырья. В работе [42] описана лабораторная установка изомеризации гептановой фракции, проведен термодинамический анализ, на основании которого разработана математическая модель процесса изомеризации гептановой фракции. С помощью данной модели возможно рассчитать оптимальные технологические параметры работы установки, что позволит достигнуть необходимых октановых характеристик изомеризата при запланированном выходе в условиях изменения углеводородного состава сырья.

Внедрение в производство разработанных авторами универсальных моделирующих про-

Таблица 2

Краткие характеристики процессов изомеризации *н*-парафинов

Наименование процесса	Компания-разработчик	Катализаторы	Особенности технологии
TIP	UOP	Цеолитные	Изомеризация на цеолитных катализаторах Total Isomerization Proces, совмещенная с процессом «IsoSiv» – выделением непрореагировавших *н*-парафинов на молекулярных ситах и возвращением их в процесс. Данная комбинация позволяет увеличить ИОЧ изомеризата с 78–79 до 87–90 пунктов
Hysopar	Sud-Chemie	Цеолитные	Разработанный катализатор в отличии от аналогичных имеет наибольшую устойчивостью к каталитическим ядам, требует минимальную гидроочистку сырья. Технологическая схема сходна со схемой компании UOP «за проход», но разработчики рекомендуют добавить схему колонной выделения изопентана из сырья и рециклом *н*-пентана и *н*-гексана
Penex	UOP	Хлорированные алюмооксидные	Не требует циркуляции водорода, достигается высокая конверсия с хорошим выходом при низкой температуре. Реализуется двухреакторная схема, способствующая гибкости процесса. Недостаток – высокая чувствительность к содержанию примесей в сырье (требуется глубокая гидроочистка). Применяемый катализатор имеет непродолжительный срок службы и не регенерируется. Положительные результаты процесса достигаются при совмещении блока изомеризации с деизопентанизатором (ДИП) и супердеизогексанизатором (суперДИГ), что позволяет достичь ИОЧ изомеризата 90–93 пунктов
Технология изомеризации на хлорированном алюмооксидном катализаторе	Axens совместно с Akzo Nobel	Хлорированные алюмооксидные	Принципиальная схема подобна аналогичной схеме, предложенной компанией UOP. В качестве модификации компания Axens разработала вариант схемы, дополненной адсорбцией *н*-парафинов на молекулярных ситах (Ipsorb, Hesorb), что позволило получить изомеризат ИОЧ 90–92 пунктов
Parlsom	UOP	Сульфатированный оксидный	Катализаторы процесса менее чувствительны к ядам сырья (по сравнению с хлорированными алюмооксидными), могут регенерироваться. Установка может включать ДИП и рецикл *н*-пентана и малоразветвленных гексанов (ИОЧ изомеризата – 89-91 пункт). Недостаток – значительные капитальные и эксплуатационные затраты, связанные с большим количеством рецикловых потоков
Изомалк-2	НПП «Нефтехим»	Сульфатированный оксидный	Применяется катализатор СИ-2. Температурный режим процесса – 130–180 °С, катализатор мроявляет повышенную устойчивость к действию каталитических ядов, глубокая очистка сырья не требуется. Технология Изомалк-2 может быть реализована в различных вариантах: использование одного или двух реакторов, схема «за проход» (ИОЧ изомеризата 82–84 пунктов, но минимальные капитальные затраты), схема с рециклом *н*-пентана (ИОЧ изомеризата 86-88 пунктов), схема с ДИГ (ИОЧ изомеризата 87–88 пунктов), схема с ДИП и ДИГ и рециклом выделенных продуктов (ИОЧ изомеризата 91–92 пунктов, но повышаются капитальные затраты)
Изомалк-4	НПП «Нефтехим»	Композиция оксидов металлов, несульфатированный	Основа технологии – низкотемпературный катализатор СИ-4. Процесс Изомалк-4, в отличие от всех вышеперечисленных технологий, направлен на селективную изомеризацию гептановой фракции, что позволяет расширить экологически благоприятный компонентный состав бензинового пула, минимизировав применение октанповышающих добавок [1]

грамм позволит повысить ресурсоэффективность и энергосбережение таких процессов как каталитический крекинг, риформинг и изомеризация.

Таким образом, процесс каталитической изомеризации в современной нефтеперерабатывающей промышленности играет значительную роль как источник экологически чистого компонента товарного бензина, а интенсификация этого процесса является одним из приоритетных направлений развития нефтеперерабатывающих предприятий России.

Литература

1. Шакун А.Н., Федорова М.Л., Карпенко Т. В., Демидова Е.В. Развитие процессов изомеризации парафиновых углеводородов // Мир нефтепродуктов.– 2020.– №6.– С. 6-14.
2. Береговский А.А., Попов С.В., Хабибрахманова О.В. Об использовании на установке изомеризации фракции н.к.- 62 блока выделения бензолсодержащей фракции установки каталитического риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2020.– №11.– С.3-4.
3. Gao L., Shi Z., Etim U.J., Hong M., Li Y., Bai P., Xing E., Yan Z., Liu Z. Superior catalytic performance of micro-mesoporous Beta-SBA-15 composite with a high indexed isomerization factor in hydroisomerization of *n*-heptane / / Fuel.– 2019.– V.252.– Pp. 653-665.
4. Chen H., Yi F., Ma C., Wang J., Kan Q. Hydroisomerization of *n*-heptane on a new kind of bifunctional catalysts with palladium nanoparticles encapsulating inside zeolites // Fuel.– 2020.– V.268.– P.117241
5. Wen C., Xu J., Wang X., Fan Y. *n*-Heptane hydroisomerization over a SO_4^{2-}/ZrO_2@SAPO-11 composite-based catalyst derived from the growth of UiO-66 on SAPO-11 // Energy & Fuels.– 2020.– V.34, Is.8.– Pp.9498-9508.
6. Газаров К.Р., Мещеряков С.В., Газаров Р.А., Мкртычан В.Р. Изомеризация *н*-гептана как способ выполнения экологического стандарта Евро-6 на бензины // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.– 2023.– №4(313).– С.26-33.
7. Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Казанцев К.В., Гуляева Т.И., Муромцев И.В., Лавренов А.В. Нанесенные на пористый носитель вольфраматциркониевые катализаторы для изомеризации гептана // Катализ в промышленности.– 2023.– V.23, №5.– С.6-13.
8. Мамедова М.Т. Низкотемпературное изомеризационно-диспропорционное превращение C_4–C_7 алканов и газового бензина на композиционном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022.– №1.– С.41-45.
9. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мамедов Э.С., Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З. Каталитические свойства биметаллических бицеолитных катализаторов в процессе изомеризации узкой бензиновой фракции (62–85 °С) прямогонного бензина // Баш. хим. ж.– 2022.– Т.29, №3.– С. 63-67.
10. Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф. Кислотные и каталитические свойства биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // Нефтегазовое дело.– 2019.– №4.– С.155-172.
11. Демихова Н.Р., Боев С.С., Решетина М.В., Чередниченко К.А., Винокуров В.А., Глотов А.П. Микромезопористый катализатор на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита для изомеризации ароматической фракции С-8 // Наногетерогенный катализ.– 2021.– Т.6, №2.– С.63-74.
12. Bensafi B., Chouat N., Djafri F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review / / Coordination Chemistry Reviews.– 2023.– V.496.– Pp.2153-2197.

References

1. Shakun A.N., Fedorova M.L., Karpenko T.V., Demidova E.V. *Razvitie protsessov izomerizatsii parafinovykh uglevodorodov* [Development of isomerization processes of paraffin hydrocarbons]. *Mir nefteproduktov* [World of Petroleum Products], 2020, no.6, pp.6-14.
2. Beregovskiy A.A., Popov S.V., Khabibrakhmanova O.V. *Ob ispol'zovanii na ustanovke izomerizatsii fraktsii n.k.-62 bloka vydeleniya benzolsoderzhashchei fraktsii ustanovki kataliticheskogo reforminga* [On the use of the IBP-62 fraction at the isomerization unit of the benzene-containing fraction separation unit of the catalytic reforming unit]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technical Achievements and Advanced Experience], 2020, no.11, pp.3-4.
3. Gao L., Shi Z., Etim U.J., Hong M., Li Y., Bai P., Xing E., Yan Z., Liu Z. [Superior catalytic performance of micro-mesoporous Beta-SBA-15 composite with a high indexed isomerization factor in hydroisomerization of *n*-heptane]. *Fuel*, 2019, vol.252, pp.653-665.
4. Chen H., Yi F., Ma C., Wang J., Kan Q. [Hydroisomerization of *n*-heptane on a new kind of bifunctional catalysts with palladium nanoparticles encapsulating inside zeolites]. *Fuel*, 2020, vol.268, p.117241.
5. Wen C., Xu J., Wang X., Fan Y. [*n*-Heptane hydroisomerization over a SO_4^{2-}/ZrO_2@SAPO-11 composite-based catalyst derived from the growth of UiO-66 on SAPO-11]. *Energy & Fuels*, 2020, vol.34, is.8, pp.9498-9508.
6. Gazarov K.R., Meshcheriakov S.V., Gazarov R.A., Mkrtichan V.R. *Izomerizatsiya n-geptana kak sposob vypolneniya ekologicheskogo standarta Evro-6 na benziny* [Isomerization of n-heptane as a way to meet the Euro-6 environmental standard for gasolines]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental Protection in the Oil and Gas Complex], 2023, no.4(313), pp.26-33.
7. Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Iablokova S.S., Kazantsev K.V., Gulyaeva T.I., Muromtsev I.V., Lavrenov A.V. *Nanesennye na poristyi nositel vol'framattsirkonievye katalizatory dlya izomerizatsii geptana* [Tungsten-zirconium catalysts supported on a porous carrier for heptane isomerization]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2023, vol.23, no.5, pp.6-13.
8. Mamedova M.T. *Nizkotemperaturnoe izomerizatsionno-disproportsionnoe prevrashchenie C_4–C_7 alkanov i gazovogo benzina na kompozitsionnom katalizatore* [Low-temperature isomerization-disproportionation conversion of C_4–C_7 alkanes and gas gasoline on a composite catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technical Achievements and Advanced Experience], 2022, no.1, pp.41-45.
9. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mamedov E.S., Mirzalieva S.E., Mamedova A.Z. *Kataliticheskie svoystva bimetallicheskikh bitseolitnykh katalizatorov v protsesse izomerizatsii uzkoy benzinovoy fraktsii (62–85 °C) priamogoinnogo benzina* [Catalytic properties of bimetallic bizeolite catalysts in the isomerization process of a narrow gasoline fraction (62–85 °C) of straight-run gasoline]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], , 2022, vol.29, no.3, pp.63-67.
10. Mirzalieva S.E., Mamedova A.Z., Shirinova S.M., Mamedov S.E., Akhmedova N.F. *Kislotnye i kataliticheskie svoistva bimetallicheskikh katalizatorov na osnove tseolita tipa ZSM-5 v oblagorazhivanii priamogonnoy benzinovoy fraktsii* [Acidic and catalytic

13. Shen Y., Qiao L., Zhang Zh., Gao Sh., Han Y., Liu J., Liu J. Synthesis, structure, and acidity regulation of ZSM-12 zeolite in alkane isomerization // Fuel.– 2025.– V.380.– P.133221.

14. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику.– Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011.– 261 с.

15. Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Бикметова Л.И., Леонтьева Н.Н., Лавренов А.В. Совместная изомеризация гексана и гептана в присутствии Pt-содержащих вольфраматциркониевых катализаторов // Катализ в промышленности.– 2022.– Т.22, №6.– С.30-39.

16. Омаров Ш.О., Пахомов Н.А. Варьирование условий осаждения и старения $ZrO_2{\cdot}nH_2O$ как способ регулирования фазового состава и текстуры ZrO_2 // Катализ в промышленности.– 2020.– Т.20, №5.– С.335-343.

17. Сейтенова Г.Ж., Дюсова Р.М., Бурумбаева Г.Р. Математическое моделирование процессов нефтепереработки как метод ресурсосбережения и энергоэффективности // Нефть и газ.– 2023.– №1(133).– С.144-154.

18. Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В. Высокоактивный катализатор изомеризации легких бензиновых фракций на основе сульфатированного оксида циркония // Катализ в промышленности.– 2018.– Т.18, №1.– С.60-66.

19. Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Белый А.С. Изомеризация *н*-гексана на $Pt/SO_4/ZrO_2$ катализаторах, нанесенных на Al_2O_3. Влияние добавок олова // Катализ в промышленности.– 2018.– Т.18, №2.– С.45-49.

20. Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Лавренов А.В. Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы изомеризации гексана на носителях SiO_2 и Al_2O_3. Влияние природы носителя // Катализ в промышленности.– 2023.– Т.23, №1.– С.67-74.

21. Смоликов М.Д., Джикия О.В., Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Муромцев И.В., Белый А.С. Применение фторированного оксида алюминия в качестве носителя цирконосульфатного катализатора изомеризации гексана // Катализ в промышленности.– 2021.– Т.21, №3.– С.170-176.

22. Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Муромцев И.В., Белый А.С. Промотирование нанесенных цирконосульфатных катализаторов сульфатами железа и марганца // Катализ в промышленности.– 2021.– Т.21, №3.– С.163-169.

23. Bahrami M., Mahmoudi S., Hamoule T., Aghajani M. Гидроконверсия *н*-гептана на бифункциональных катализаторах Pt-Ti-MSU/Al-Ti-MSU в микрореакторе // Нефтехимия.– 2021.– Т.61, №3.– С.347-358.

24. Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф., Мирзалиева С. Э., Мамедова А. З., Ахмедов Э. И., Ширинова С. М. Каталитические свойства биметаллических Zr-Zn-содержащих ультрасилов в превращении прямогонной бензиновой фракции // Баш. хим. ж.– 2019.– Т.26, №1.– С.54-58.

25. Tamizhdurai P., Ramesh A., Santhan Krishnan P., Narayanan S., Shanthi K., Sivasanker S. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on *n*-pentane, *n*-hexane and light naphtha isomerization // Microporous and Mesoporous Materials.– 2019.– V.287.– Pp.192-202.

properties of bimetallic catalysts based on ZSM-5 type zeolite in the upgrading of straight-run gasoline fraction]. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas Business], 2019, no.4, pp.155-172.

11. Demikhova N.R., Boev S.S., Reshetina M.V., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. *Mikro-mezoporistyi katalizator na osnove dealiuminirovannykh nanotrubok gallyuazita dlya izomerizatsii aromaticheskoi fraktsii C-8* [Micro-mesoporous catalyst based on dealuminated halloysite nanotubes for isomerization of aromatic C-8 fraction] *Nanogeterogennyi kataliz* [Nanoheterogeneous Catalysis], 2021, vol.6, no.2, pp.63-74.

12. Bensafi B., Chouat N., Djafri F. [The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, vol.496, pp.2153-2197.

13. Shen Y., Qiao L., Zhang Zh., Gao Sh., Han Y., Liu J., Liu J. [Synthesis, structure, and acidity regulation of ZSM-12 zeolite in alkane isomerization]. *Fuel*, 2025, vol.380, p.133221.

14. Pakhomov N.A. *Nauchnye osnovy prigotovleniya katalizatorov: vvedenie v teoriiu i praktiku* [Scientific fundamentals of catalyst preparation: introduction to theory and practice]. Novosibirsk, RAS Publ., 2011, 261 p.

15. Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Bikmetova L.I., Leont'eva N.N., Lavrenov A.V. *Sovmestnaya izomerizatsiya geksana i geptana v prisutstvii Pt-soderzhashchikh vol'framattsirkonievych katalizatorov* [Joint isomerization of hexane and heptane in the presence of Pt-containing tungsten-zirconium catalysts]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2022, vol.22, no.6, pp.30-39.

16. Omarov Sh.O., Pakhomov N.A. *Var'irovanie uslovii osazhdeniyia i stareniya* $ZrO_2{\cdot}nH_2O$ *kak sposob regulirovaniya fazovogo sostava i tekstury* ZrO_2 [Variation of precipitation and aging conditions of $ZrO_2{\cdot}nH_2O$ as a method for regulating the phase composition and texture of ZrO_2]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2020, vol.20, no.5, pp.335-343.

17. Seytenova G.Zh., Dyusova R.M., Burumbaeva G.R. *Matematicheskoe modelirovanie protsessov neftepererabotki kak metod resursosberezheniya i energoeffektivnosti* [Mathematical modeling of oil refining processes as a method of resource saving and energy efficiency]. *Neft i gas* [Oil and Gas], 2023, no.1 (133), pp.144-154.

18. Urzhuntsev G.A., Echevskiy G.V. *Vysokoaktivnyi katalizator izomerizatsii legkikh benzinoikh fraktsiy na osnove sulfatirovannogo oksida tsirkoniya* [Highly active isomerization catalyst for light gasoline fractions based on sulfated zirconia oxide]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2018, vol.18, no.1, pp.60-66.

19. Smolikov M.D., Bikmetova L.I., Kazantsev K.V., Zatolokina E.V., Belyi A.S. *Izomerizatsiya n-geksana na* $Pt/SO_4/ZrO_2$ *katalizatorakh, nanesennykh na* Al_2O_3. *Vliyanie dobavok olova* [Isomerization of *n*-hexane on $Pt/SO_4/ZrO_2$ catalysts supported on Al_2O_3. Influence of tin additives]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2018, vol.18, no.2, pp.45-49.

20. Smolikov M.D., Bikmetova L.I., Kazantsev K.V., Shkurenok V.A., Iablokova S.S., Lavrenov A.V. *Nanesennye sulfattsirkonievye katalizatory izomerizatsii geksana na nositelyakh* SiO_2 *i* Al_2O_3. *Vliianie prirody nositelya* [Supported sulfate-zirconium catalysts for hexane isomerization on SiO_2 and Al_2O_3 supports. Influence of the nature of the support]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2023, vol.23, no.1, pp.67-74.

26. Джумабаева Л. С., Закарина Н. А., Третьяков В. Ф., Елигбаева Г. Ж., Жумадуллаев Д. А., Егорова Т. Б. Изомеризация *н*-гексана на нанодисперсных катализаторах, нанесенных на кислотно-активированный монтмориллонит в Na-форме // Нефтехимия.– 2019.– Т.59, №2.– С.152-158.
27. Казанцев Е.О. Аналитический обзор катализаторов изомеризации легкой бензиновой фракции // Вестник магистратуры.– 2019.– №1-2(88).– С.17-22.
28. Бурдакова Е.С., Петров В.В. Каталитическая система на основе ионной жидкости для получения высокооктановых компонентов бензиновых топлив в реакции изомеризации легких *н*-парафинов // ЖПХ.– 2020.– Т.93, №6.– С.899-905.
29. Бурдакова Е.С., Кабанец Н.А., Егорычева Ю.А. Влияние примесей сырья на процесс изомеризации легких углеводородов в присутствии катализатора на основе ионной жидкости с целью получения высокооктановых компонентов бензиновых топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2021.– №4.– С.3-9.
30. Makova A.S., Timofeeva M.N., Tkachenko O.P., Panchenko V.N. et.al. Effect of microwave irradiation on the synthesis of zeolite with ferrierite structure: study of acid and catalytic properties // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.– 2024.– V.703.– P.135321.
31. Kumar A., Singhal Sh., Badoni R., Aggarwal Sh. Synthesis of catalyst using microwave technique for alkane isomerization // Materials Today: Proceedings.– 2019.– V.17.– Pp.138-146.
32. Chauhan N.P.S., Perumal P., Chundawat N.S., Jadoun S. Achiral and chiral metal-organic frameworks (MOFs) as an efficient catalyst for organic synthesis // Coordination Chemistry Reviews.– 2025.– V. 533.
33. Makhlouf B., Abdelsadek Z., Hamada B., Masset P.J. Improvement of the octane number of petroleum naphtha using a molten salt based thermo-catalytic process // South African Journal of Chemical Engineering.– 2025.– V.52.– Pp.170-182.
34. Лихачева Н. А., Митрофанова В. В., Шарипова Г. В., Аминова Э. К. Основные направления развития процесса изомеризации // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.– 2021.– №1.– С.60-79.
35. Петропавловский М.Ю., Травкина О.С. Катализаторы, используемые в изомеризации парафиновых углеводородов // Вестник молодого ученого УГНТУ.– 2023.– №2.– С.95-102.
36. Затылкин Н.С., Буланкин В.А., Ухов А.Н., Фомина В.В. Исследование и выбор катализаторов для установки пентан-гексановой изомеризации // Нефтегазовое дело.– 2024.– №3.– С.236-246.
37. Электронный ресурс https://nefthim.ru (дата обращения: 03.09.2025).
38. Горелов Д. А., Сарилов М. Ю. Реконструкция установки каталитической изомеризации с целью вовлечения в процесс гептан-октановой фракции // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета.– 2019.– Т.1, №2(38).– С.50-60.
39. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30-2021. Переработка нефти.– М., 2021.– 700 с.
40. Королева А.Н., Бахман В.А., Царегородцев Е.Л. Моделирование процесса изомеризации легких бензиновых фракций в программном пакете
21. Smolikov M.D., Dzhikiya O.V., Bikmetova L.I., Kazantsev K.V., Muromtsev I.V., Belyi A.S. *Primenenie ftorirovannogo oksida alyuminiya v kachestve nositelya tsirkonosul'fatnogo katalizatora izomerizatsii geksana* [Use of fluorinated aluminum oxide as a carrier for zirconium sulfate catalyst of hexane isomerization]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2021, vol.21, no.3, pp.170-176.
22. Smolikov M.D., Bikmetova L.I., Kazantsev K.V., Muromtsev I.V., Belyi A.S. *Promotirovanie nanesennykh tsirkonosul'fatnykh katalizatorov sul'fatami zheleza i margantsa* [Promotion of supported zirconium sulfate catalysts with iron and manganese sulfates]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2021, vol.21, no.3, pp.163-169.
23. Bahrami M., Mahmoudi S., Hamoule T., Aghajani M. *Gidrokonversiya n-geptana na bifunktsional'nykh katalizatorakh Pt-Ti-MSU/Al-Ti-MSU v mikroreaktore* [Hydroconversion of *n*-heptane on bifunctional Pt-Ti-MSU/Al-Ti-MSU catalysts in a microreactor]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2021, vol.61, no.3, pp.347-358.
24. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzalieva S.E., Mamedova A.Z., Akhmedov E.I., Shirinova S.M. *Kataliticheskie svoistva bimetallicheskikh Zr-Zn-soderzhashchikh ul'trasilov v prevrashchenii priamogoinoi benzinoi fraktsii* [Catalytic properties of bimetallic Zr-Zn-containing ultrasils in the conversion of straight-run gasoline fraction]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.54-58.
25. Tamizhdurai P., Ramesh A., Santhan Krishnan P., Narayanan S., Shanthi K., Sivasanker S. [Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on *n*-pentane, *n*-hexane and light naphtha isomerization]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol.287, pp.192-202.
26. Dzhumabaeva L.S., Zakarina N.A., Zhumadullaev D.A., Yeligbayeva G.Z., Tret'yakov V.F., Egorova T.B. [*n*-Hexane isomerization in the presence of nanodispersed catalysts supported on acid-activated montmorillonite in the sodium form]. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol.59, no.2, pp.160-166.
27. Kazantsev E.O. *Analiticheskiy obzor katalizatorov izomerizatsii legkoy benzinoy fraktsii* [Analytical review of catalysts for light gasoline fraction isomerization]. *Vestnik magistratury* [Bulletin of the Master's Degree], 2019, no.1-2(88), pp.17-22.
28. Burdakova E.S., Petrov V.V. [A catalytic system based on an ionic liquid for preparing high-octane components of gasoline fuels by isomerization of light *n*-paraffins]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol.93, no.6, pp.920-926.
29. Burdakova E.S., Kabanets N.A., Egorycheva Yu.A. *Vliyanie primesei syr'ya na protsess izomerizatsii legkikh uglevodorodov v prisutstvii katalizatora na osnove ionnoy zhidkosti s tsel'yu polucheniya vysokooktanovykh komponentov benzinoikh topliv* [Influence of feedstock impurities on the isomerization process of light hydrocarbons in the presence of a catalyst based on ionic liquid for obtaining high-octane components of gasoline fuels]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technical Achievements and Advanced Experience], 2021, no.4, pp.3-9.
30. Makova A.S., Timofeeva M.N., Tkachenko O.P. et.al. [Effect of microwave irradiation on the synthesis of zeolite with ferrierite structure: study of acid and catalytic properties]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, vol.703, p.135321.

ASPEN HYSYS и анализ полученных результатов // Международный научно-исследовательский журнал.– 2023.– №7(133).– С.1-5.

41. Коронатов Н.Н., Кокшаров А.Г., Иванчина Э.Д., Калистратов А.А., Крылов Д.В. Повышение эффективности процессов каталитического риформинга бензинов, изомеризации и дегидрирования на установках ООО «КИНЕФ» с применением интеллектуальных математических моделей // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022.– №3.– С.34-40.
42. Чузлов В.А., Копычева У.Н. Моделирование процесса изомеризации гептановой фракции // Деловой журнал Neftegaz.RU.– 2022.– №10(130).– С. 72-76.

31. Kumar A., Singhal Sh., Badoni R., Aggarwal Sh. [Synthesis of catalyst using microwave technique for alkane isomerization]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol.17, pp.138-146.
32. Chauhan N.P.S., Perumal P., Chundawat N.S., Jadoun S. [Achiral and chiral metal-organic frameworks (MOFs) as an efficient catalyst for organic synthesis]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, vol.533, p.216536.
33. Makhlouf B., Abdelsadek Z., Hamada B., Masset P.J. Improvement of the octane number of petroleum naphtha using a molten salt based thermo-catalytic process. South African Journal of Chemical Engineering, 2025, vol.52, pp.170-182.
34. Likhacheva N.A., Mitrofanova V.V., Sharipova G.V., Aminova E.K. *Osnovnye napravleniya razvitiya protsessa izomerizatsii* [Main directions of development of the isomerization process]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoe delo* [Electronic Scientific Journal Oil and Gas Business], 2021, no.1, pp.60-79.
35. Petropavlovskiy M.Yu., Travkina O.S. *Katalizatory, ispol'zuemye v izomerizatsii parafinovykh uglevodorodov* [Catalysts used in the isomerization of paraffin hydrocarbons]. *Vestnik molodogo uchenogo UGNTU* [Bulletin of the Young Scientist of USPTU], 2023, no.2, pp.95-102.
36. Zatylkin N.S., Bulankin V.A., Ukhov A.N., Fomina V.V. *Issledovanie i vybor katalizatorov dlya ustanovki pentan-geksanovoy izomerizatsii* [Research and selection of catalysts for a pentane-hexane isomerization unit]. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas Business], 2024, no.3, pp.236-246.
37. https://nefthim.ru (accessed 03.09.2025).
38. Gorelov D.A., Sarilov M.Yu. *Rekonstruktsiya ustanovki kataliticheskoy izomerizatsii s tsel'yu vovlecheniya v protsess geptan-oktanovoy fraktsii* [Reconstruction of the catalytic isomerization unit for the purpose of involving the heptane-octane fraction in the process]. *Uchenye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Scientific Notes of Komsomolsk-on-Amur State Technical University], 2019, vol.1, no.2(38), pp.50-60.
39. *Informatsionno-tekhnicheskii spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiiam ITS 30-2021. Pererabotka nefti* [Information and Technical Guide on Best Available Techniques ITS 30-2021. Oil refining]. Moscow, 2021, 700 p.
40. Koroleva A.N., Bakhman V.A., Tsaregorodtsev E.L. *Modelirovanie protsessa izomerizatsii legkikh benzinoikh fraktsii v programmnom pakete ASPEN HYSYS i analiz poluchennykh rezul'tatov* [Modeling of the light gasoline fractions isomerization process in the ASPEN HYSYS software package and analysis of the obtained results]. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal* [International Research Journal], 2023, no.7(133), pp.1-5.
41. Koronatov N.N., Koksharov A.G., Ivanchina E.D., Kalistratov A.A., Krylov D.V. *Povyshenie effektivnosti protsessov kataliticheskogo reforminga benzino, izomerizatsii i degidrirovaniya na ustanovkakh OOO «KINEF» s primeneniem intellektual'nykh matematicheskikh modeley* [Improving the efficiency of catalytic reforming of gasolines, isomerization and dehydrogenation processes at KINEF LLC facilities using intelligent mathematical models]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technical Achievements and Advanced Experience], 2022, no.3, pp.34-40.
42. Chuzlov V.A., Kopicheva U.N. *Modelirovanie protsessa izomerizatsii geptanovoy fraktsii* [Modeling of the heptane fraction isomerization process]. *Delovoy zhurnal Neftegaz.RU* [Business Journal Neftegaz.RU], 2022, no.10(130), pp.72-76.

УДК 66.081 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-90-100

Н. А. Самойлов (д.т.н., проф., в.н.с.)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Научный исследовательский проектный институт нефти и газа «ПЕТОН», патентный отдел департамента науки и технологий
450071, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, 58; e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

N. A. Samoilov

HIGH-TEMPERATURE ADSORPTION FROM LIQUID PHASE

Scientific Research Design Institute of Oil and Gas «PETON»
58, Prospekt Salavata Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Представлен анализ явлений, которые могут привести к экстремальному повышению активности адсорбентов с ростом температуры жидкофазной адсорбции. Разработаны две модели аномальной адсорбции при повышенных температурах, обосновывающие возможность проявления экстремальной зависимости активности адсорбента от температуры процесса. Рекомендуется при экспериментальном исследовании адсорбционного процесса выполнять его не только при традиционных 20–40 °С, но и провести серию опытов при более высоких температурах для оценки возможного проявления аномальной адсорбции. Увеличение активности адсорбента по извлекаемой примеси при увеличении температуры процесса позволяет уменьшить загрузку адсорбента в адсорберы, что приведет к существенному ресурсо- и энергосбережению, поскольку опосредовательно обеспечит снижение металлоемкости оборудования, расхода газа на регенерацию и энергозатрат на нее.

Ключевые слова: адсорбция; аномальная высокая температура; разделение углеводородов, математическое моделирование

An analysis of phenomena that can lead to an extreme increase in adsorbent activity with increasing liquid-phase adsorption temperature is presented. Two models of anomalous adsorption at elevated temperatures are developed, substantiating the possibility of an extreme dependence of adsorbent activity on process temperature. It is recommended that experimental studies of the adsorption process be conducted not only at the traditional 20–40°C but also at higher temperatures to assess the potential for anomalous adsorption. Increasing adsorbent activity for the extracted impurity with increasing process temperature allows for a reduction in the adsorbent load in the adsorbers, leading to significant resource and energy savings, as it indirectly reduces equipment metal consumption, gas consumption for regeneration, and energy costs.

Key words: adsorption; anomalous high temperature; mathematical modeling; separation of hydrocarbons

При исследованиях влияния активного центра поверхности адсорбента и температуры процесса адсорбции на активность адсорбентов общепринятым является принцип снижения величины адсорбции при росте температуры. Увеличение температуры приводит к ослаблению Ван-дер-Ваальсовских сил взаимодействия адсорбируемой молекулы и росту подвижности молекул в адсорбционном слое. В данной ситуации вполне естественно смещение адсорбционного равновесия на однородной поверхности адсорбента при росте температуры в сторону противоположного процесса – десорбции адсорбированных молекул из адсорбента. Строго говоря, и адсорбция, и десорбция есть лишь отражение равновесных состояний в конкретных термических условий процесса. В связи с этим, абсолютно преобладающее количество исследований адсорбционных процессов проводится при комнатной температуре 20 °С (293 К). И все же изредка публикуются работы со сведениями о аномальном влиянии температуры на адсорбционный процесс – вначале с ростом температуры растет активность адсорбента и лишь при некоторой «критической температуре» она начинает уменьшаться. Можно выделить два характерных периода исследований процесса адсорбции,

Дата поступления 02.10.25

когда интерес к высокотемпературным исследованиям проявлялся особенно ярко.

Первый период (1960–1980-е гг.) связан с появлением нового класса адсорбентов. Синтетические и природные цеолиты, вызвали огромный интерес и оказали большое влияние как на развитие теоретических аспектов адсорбции, так и на решение прикладных задач и использование новых адсорбентов в промышленности. Второй период (с начала XXI в.) вызвал большое количество исследований, направленных на решение экологических проблем, в первую очередь, на удаление примесей CO_2 и SO_3 из горячих дымовых газов электростанций и металлургических предприятий.

Наиболее интересные публикации первого периода по проблемам высокотемпературной адсорбции сосредоточены в ряде препринтов и материалов ежегодных конференций, проводимых Советом по адсорбции АН СССР, особенно выступления в разделах дискуссий [1–6]. Результаты исследований по адсорбции в мировой практике были обобщены в монографии Н.В. Кельцева [7].

Наличие температурной аномалии при адсорбции на углях обнаружили М.М. Дубинин с сотрудниками [1, 2, 8], они показали, что при адсорбции паров 1,3,5-триэтилбензола на цеолите NaX максимальная величина адсорбции наблюдалась при 473 К, и аномальный характер адсорбции объяснялся авторами активированной адсорбцией. При адсорбции паров 1,3,5-триэтилбензола на цеолите NaX максимальная активность наблюдалась при 373 К, а на цеолите CaA – при 573 К, причем для цеолита CaA с диаметром входных окон структуры адсорбента 0.8 нм активированный характер адсорбции выражен особенно ярко (при температурах 273–473 К адсорбция 1,3,5-триэтилбензола практически не наблюдалась).

Существенную роль на увеличение активности адсорбентов по сорбируемым парам при росте температуры должна оказывать диффузия (при росте температуры процесса, например, с 293 до 573 К величина коэффициента диффузии паров должна увеличиваться в 2.3 раза), однако реально диффузия не является основным фактором интенсификации высокотемпературной адсорбции: К.М. Николаевым и Н.С. Поляковым наблюдалось, что при сорбции триэтилбензола происходит увеличение кинетического коэффициента, близкого по своей сущности коэффициенту массопередачи, в 20 раз на цеолите NaX при росте температуры с 273 до 373 К и в 8 раз на цеолите CaA при росте температуры от 498 до 573 К [4]. М. Бюлов с сотрудниками наблюдали даже тысячекратное увеличение коэффициента диффузии для системы *н*-гексан–цеолит MgA (микрокристаллы) при росте температуры с 373 до 633 К [5].

В работе [9] исследовано взаимодействие аргона, криптона и ксенона с гексагональным нитридом бора в диапазоне температур 273–368 К. Показано, что адсорбент на основе нитрида бора неоднороден и состоит из участков с более высокой энергией на краях участков базальной плоскости.

В хорошо согласующихся между собой работах по адсорбции из растворов В.Ю. Юзефовичем с сотрудниками [3] отмечено, что при адсорбции воды из изопропилового спирта цеолитом NaA увеличение температуры от 298 до 348 К приводит к интенсификации процесса за счет увеличения коэффициента массопередачи в три раза, а В.И. Самойленко наблюдал, что при осушке масла ХФ22С-16 цеолитом NaA максимальная влагоемкость адсорбента наблюдалась при 333 К [3]. Экстремальная зависимость величины адсорбции от температуры с максимумом около 373 К при разделении углеводородов цеолитом NaX приведена в [10].

В последние годы появилось большое число публикаций по адсорбции примесей из горячих газовых потоков. Они развивают два основных направления: поиск новых адсорбентов с высокой активностью при высокой температуре [11–21] и формирование технологии «горячей» адсорбции [22–28]. В настоящее время цирконаты и силикаты лития считаются одними из лучших сорбентов для выделения CO_2 из дымовых газов, но для этого требуется высокая температура адсорбции (более 500 °С) и еще более высокая температура для десорбции CO_2.

Разработан способ получения высокотемпературных сорбентов диоксида углерода, по которому активную фазу в виде цирконата или силиката лития формируют на поверхности носителя, представляющего собой карбид металла, который после дополнительной обработки характеризуется высокой динамической адсорбционной емкостью по CO_2 (18.1–23.5 % мас.) при 823 К [12].

Синтез и исследование высокотемпературных керамических адсорбентов Li_2ZrO_3, Li_4SiO_4 и $CaSiO_3$, нанесенных на SiO_2, TiO_2 и SiC, показали, что адсорбенты, нанесенные на оксиды кремния и титана, в ходе предварительной термообработки энергично взаимодействуют с носителями и разрушаются с образованием соответствующих шпинелей. Установлено, что адсорбционная способность таких систем практически полностью теряется, в то же время цирконаты и силикаты, нанесенные на карбид кремния, слабо взаимодействуют с носителем и сохраняют значительную динамическую емкость по CO_2 (табл. 1); эти системы отличаются повышенной скоростью адсорбции, а после регенерации они восстанавливают исходную поглотительную способность, их емкость по CO_2 при 823 К достигает 19–23 % мас. [14].

Таблица 1

Сорбционная емкость по диоксиду углерода (*E*) для нанесенных сорбентов, определенная при 550 °С
($T_{пр}$ – температура прокаливания) [14]

Сорбент	$T_{пр}$, °С	*E*, % мас.
30% Li_2ZrO_3/КСК-4	650	0.68
29% Li_2ZrO_3/TiO_2	650	0.80
29% Li_2ZrO_3/SiC	650	21.6
30% Li_4SiO_4/КСК-4	675	0.79
30% Li_4SiO_4/TiO_2	650	0.20
30% Li_4SiO_4/SiC	650	19.5
30% Li_4SiO_4/SiC	850	23.2
30% $CaSiO_3$/КСК-4	650	2.60
30% $CaSiO_3/TiO_2$	650	0.84
30% $CaSiO_3$/SiC	850	23.

SO_2, который обычно выделяется при весьма высокой температуре, является одним из наиболее важных загрязнителей воздуха. В работе [16] методом совместного осаждения и прокаливания была получена серия гидротальцитоподобных соединений CaAlO и CaXAlO (X = Ce, Co) , которые были использованы в качестве адсорбентов для адсорбции SO_2 при высокой температуре 973 К (700 °С). Структура и поверхностные свойства этих адсорбентов были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, метода Брунауэра-Эмметта-Теллера (BET), производного термогравиметрического анализа (DTG) и измерение CO_2-TPD (десорбция с программируемой температурой). Добавление небольшого количества Ce или Co (5% мас.) может значительно увеличить количество участков поверхности адсорбента со слабой щелочностью. CaO в CaCeAlO показал наилучшую адсорбционную способность по SO_2 – 1.34 г/г, что в два раза выше, чем у CaO в CaAlO (0.58 г/г) [16].

Была проведена оценка эффективности адсорбентов цеолит 13X, шабазит кальциевой формы и гидроталькит, способных отделять углекислый газ от высокотемпературного синтез-газа, с помощью измерения изотерм и выходных кривых динамики адсорбции при различных рабочих температурах и давлении 7 бар. Также сопоставлялась эффективности этих адсорбентов в циклах адсорбции при переменном давлении и температуре (PVSA). Для аппарата с двумя слоями адсорбента 13X были разработаны четыре различных процесса PVSA, которые проводились при температурах 393 К и 473 К. Цеолит 13X был выбран для процессов PVSA из-за его приемлемой адсорбционной способности в отношении CO_2 при повышенных температурах и быстрой кинетики [17].

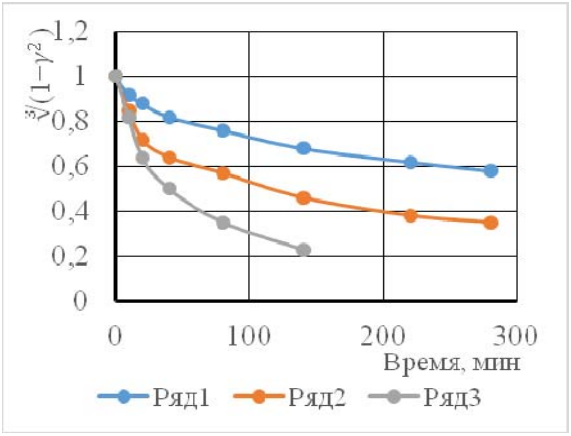
Авторами [24] предложено для снижения выбросов CO_2 электростанциями использовать зависящую от температуры конкурентную адсорбцию CO_2 и H_2O. Представлена теоретическая основа такого процесса и методом математического моделирования показано, при каких условиях конкурентная адсорбция может быть в пользу CO_2 при высокой температуре и в пользу H_2O при низкой температуре.

Механизм роста активности адсорбентов при повышении температуры при адсорбции как из газовой, так и жидкой фаз пока остается дискуссионным. В связи с этим целью настоящей работы является обсуждение результатов ряда экспериментальных исследований по аномальной высокотемпературной адсорбции углеводородов из растворов цеолитами и попытка моделирования этого процесса.

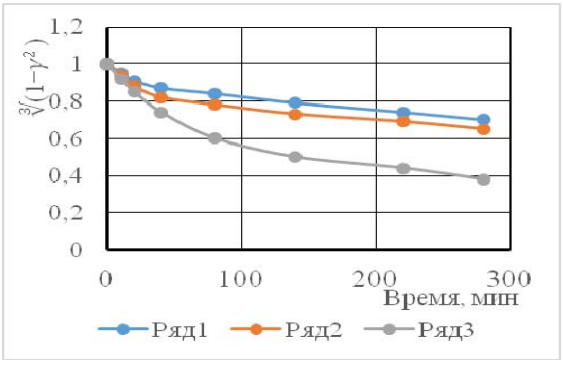
1. Результаты экспериментов по аномальной жидкофазной адсорбции

При сорбции паров углеводородов цеолитами диффузия молекул адсорбата лимитируется в первичной пористой структуре, то есть в окнах скелета адсорбента. При сорбции углеводородов из жидкой фазы в силу аналогичного по-молекулярного движения адсорбата можно ожидать, что внутридиффузионное сопротивление является преобладающим; в этом случае зависимость изменения относительной величины адсорбции в статических условиях во времени τ в координатах $\left[\sqrt[3]{1-\gamma^2}\right]-[\tau]$ должна быть линейной. Однако комплексное исследование кинетики адсорбции парафиновых углеводородов цеолитами CaA и ароматических углеводородов цеолитами NaX с размерами гранул 3.6 мм из бинарных растворов свидетельствует о более сложном характере процесса (рис. 1).

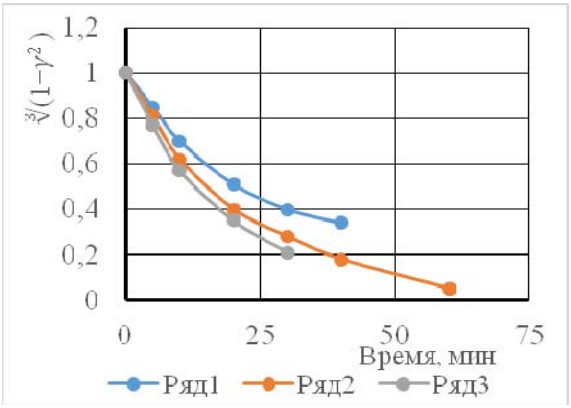
Гипотеза о лимитирующем внутридиффузионном сопротивлении в полном объеме эксперимента не поддерживается из-за кривизны на начальных участках рассматриваемых зависимостей. Аналогичное отклонение было зафиксировано при осушке воздуха цеолитами КА. Однако по мере увеличения массы адсорбируемых молекул влияние внутридиффузионного сопротивления возрастает и при сорбции толуола гранулированными цеолитами NaX отклонение зависимости от линейной формы уже невелико (рис. 1г). Увеличение температуры адсорбции с 20 до 40 °С во всех сериях экспериментов приводило к увеличению как скорости адсорбции, так и активности цеолитов. Можно предполагать, что кривизна начальных участков рассмотренных зависимостей связана с вытеснением воздуха из внутреннего пространства микропор гранулированных адсорбентов после ввода исследуемого раствора в навеску адсорбента.



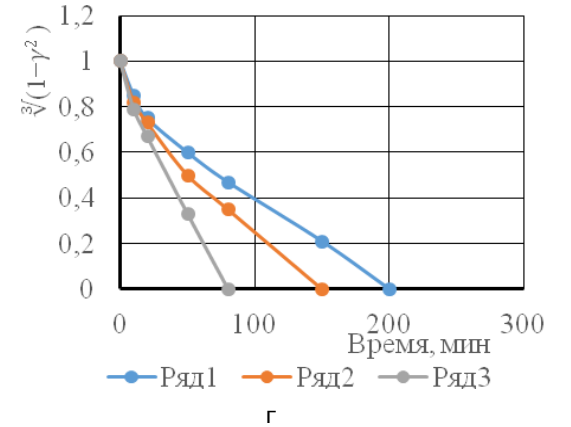
а



б



в



г

Рис. 1. Кинетика адсорбции *н*-гексана (а) и *н*-гептана (б) из растворов в бензоле цеолитами CaA, бензола (в) и толуола (г) из растворов в *н*-гептане цеолитами NaX при различных температурах (*t*) и начальных концентрациях (C_0). *В рядах: 1 – C_0=10% об., t=20 °C; 2 – C_0=20% об., t=20 °C; 3 – C_0=10% об., t=40 °C*

Высокотемпературная деароматизация фракции жидких парафинов 250–310 °С цеолитами NaX со средним размером частиц 0.36 мм (рис. 2) показала, что десятикратное уменьшение размеров частиц адсорбента привело к интенсификация адсорбционного процесса примерно в 60 раз, и роль диффузионного сопротивления становится преобладающей.

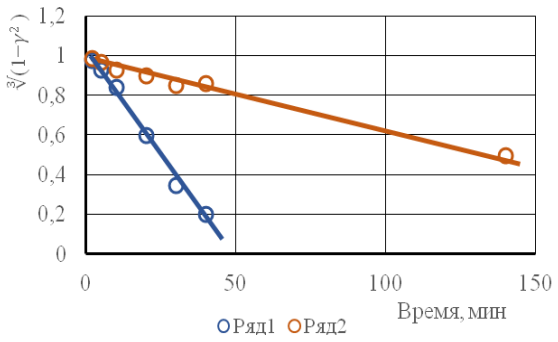


Рис.2. Кинетика аномальной деароматизации фракции жидких парафинов 250–310 °С цеолитами NaX: *ряд 1 –при 106 °С; ряд 2 – при 40 °С*

Существенным фактором, влияющим на адсорбцию углеводородов цеолитами, является концентрация адсорбируемого компонента в сырье, так как извлечение даже незначительных количеств примесей приводит к существенному повышению сортности конечной продукции. При низкой концентрации потенциального адсорбата в сырье возникает дополнительное сопротивление сорбции. Преобладающие в жидкой фазе молекулы сырья, не проходящие в окна кристаллической структуры (например, бензол, не проходящий в через окна в полости цеолита CaA), способны сорбироваться на внешней поверхности кристаллитов цеолита или активных центрах поверхности макропор вторичной пористой структуры, экранируя при этом частично или даже полностью входные окна. В случае, когда и молекулы потенциальной примеси, и молекулы адсорбата проходят в окна и далее поступают внутрь полостей широкопористых адсорбентов (например, бензол и *н*-гептан оба проходят в полости цеолита), высокая концентрация слабо сорбируемого может подавлять сорбцию хорошо сорбируемого компонента. Именно в подобных ситуациях особенно ярко должна проявляться аномальная высокотемпературная адсорбция, которая ослабляет в первую очередь связь сырьевого компонента с поверхностью адсорбента и интенсифицирует диффузию извлекаемого компонента. Это положение было проанализировано в серии опытов по деароматизации фракций жидких парафинов 250–310 °С и 210–370 °С (содержание ароматических углеводородов в сырье соответственно 0.87 и 1.27 % мас.) цеолитами NaX и алюмосиликатным катализатором в диапазоне температур

70–130 °C. Алюмосиликатный катализатор использовался в промышленном процессе деароматизации жидких парафинов при 40 °C при разбавлении сырья бензином-растворителем в соотношении 1:1 для снижения вязкости жидкой фазы.

Серия опытов по деароматизации прямогонной фракции 250–310 °C в жидкой фазе на цеолитах NaX в статических условиях выполнялась при недостатке сорбируемых ароматических углеводородов для полного насыщения адсорбента (соотношение сырье:адсорбент равно 5:3) при 40 и 106 °C (рис. 3).

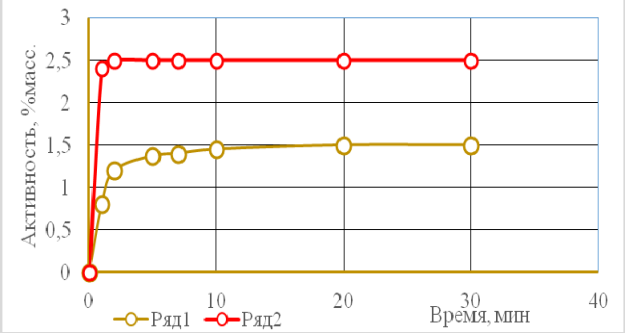


Рис. 3. Кинетические кривые аномальной деароматизации жидких парафинов (фракция 250–310 °C) цеолитами NaX: *ряд 1 – при 40 °C; ряд 2 – при 106 °C*

Характерно, что в статических условиях цеолит NaX при 106 °C уже после 1 мин контакта с сырьем практически полностью извлек ароматические углеводороды, снизив их концентрацию в пробе с 0.87 до 0.01 % мас. Опыты показали, что увеличение температуры с 40 до 106 °C приводит к увеличению статической активности (емкости) цеолитов NaX за 30 мин контакта в 1.66 раз – с 1.5 до 2.5 % мас. При этом при увеличении температуры общий объемный коэффициент массопередачи возрос в 14 раз с 0.014 с до 0.154 $с^{-1}$, а коэффициент диффузии – в 7.3 раза с $19 \cdot 10^{-10}$ до $140 \cdot 10^{-10}$ $м^2/с$, свидетельствуя об активизации адсорбционного процесса. Алюмосиликатный катализатор в тех же условиях также увеличивал свою активность, но лишь с 0.5 до 0.7 % мас.

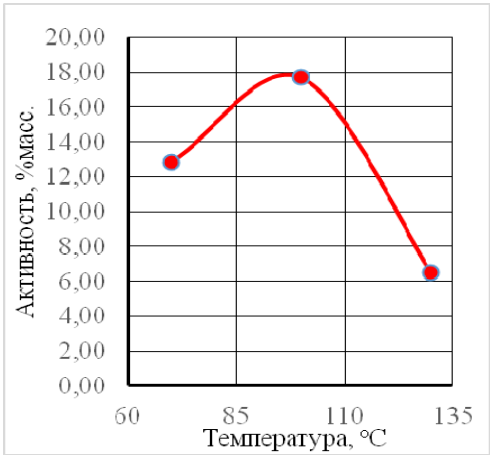
Выполнена также серия опытов по деароматизации фракций 250–310 °C и 210–370 °C цеолитами NaX и крошкой алюмосиликатного катализатора в динамических условиях в диапазоне температур 70–130 °C. Кроме того, выполнялись опыты в условиях, аналогичных процессу промышленной очистки крошкой алюмосиликатного катализатора при 40 °C фракции 250–310 °C, разбавленной бензином-растворителем. Опыты проводились в восходящем потоке очищаемого сырья в лабораторном адсорбере с загрузкой адсорбента 50–60 г при линейной скорости подачи сырья 0.11–2.28 м/ч в расчете на свободное сечение адсорбера. Сводные результаты опытов приведены в табл. 2.

Результаты опытов показали, что оптимальной зоной температур жидкофазной адсорбции ароматических углеводородов и нефтяных фракций углеводородов можно считать диапазон температур 90–110 °C. Увеличение температуры процесса с 70 до 110 °C при прочих равных условиях приводит к увеличению активности цеолитов в 1.38 раз. Экстремальный характер аномальной адсорбции (рис. 4) хорошо согласуется с литературными данными по осушке масла ХФ22С-16 цеолитом NaA [3].

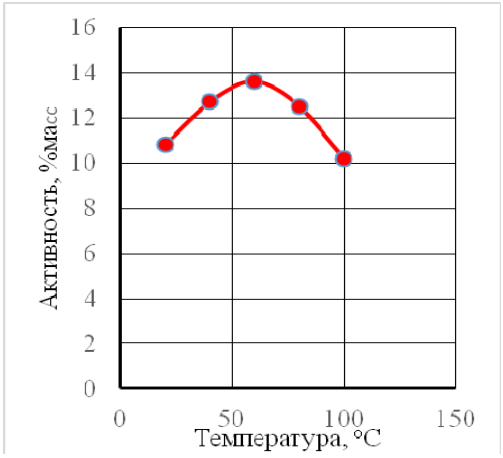
Таблица 2

Высокотемпературная адсорбционная деароматизация нефтяных фракций

Сырье	Адсорбент	Температура, С	Скорость потока, м/ч	Высота слоя адсорбента, см	Полная динамическая активность, % мас.	Проскоковая динамическая активность, % мас.	Длина зоны массопередачи, см	Кратность очистки сырья, $см^3/г$ адсорбента
Фракция 250–310 °C + растворитель (1:1)	Алюмосиликатный катализатор	40	0.11	21	0.9	0.15	17.7	0.32
Фракция 250–310 °C	Алюмосиликатный катализатор	106	0.11	21	1.1	0.46	16.2	0.61
Фракция 250–310 °C	Цеолит NaX	106	0.11	21	18.2	13.5	8.4	18.2
Фракция 210–370 °C	Цеолит NaX	130	0.76	21	22.0	6.5	17.5	6.5
		100	0.76	20	25.7	17.7	10.0	18.0
		70	0.76	19.5	23.9	12.8	12.3	13.6
		100	1.52	22	23.9	9.0	15.3	10.0
		100	2.28	20.5	25.8	2.8	18.9	3.0



а



б

Рис. 4. Аномальная зависимость активности адсорбентов от температуры адсорбции: *а – при деароматизации фракции 210–370 °С цеолитом NaX; б – при осушке масла ХФ22С-16 цеолитом NaA* [3]

2. Феноменологическая модель аномальной адсорбции

Феноменологическая модель основана на анализе выполненных экспериментов и описывает процесс адсорбционной очистки и разделения многокомпонентных смесей широкопористыми адсорбентами, когда молекулы всех компонентов исходного сырья имеют возможность адсорбироваться на поверхности адсорбента.

Модель учитывает два фактора адсорбционного процесса – энергетику и состав адсорбционного слоя. Задачу рассмотрим на примере разделения бинарной смеси, в которой компонент **А** – выделяемый при адсорбции компонент, а компонент **Б** – очищаемое сырье процесса.

Энергетический фактор учитывает силу адсорбционной связи молекул компонентов **А** и **Б** с активными центрами и управляется двумя весовыми коэффициентами K_1 для компонента **А** и K_2 для компонента **Б**. Весовые коэффициенты K_1 и K_2 изменяются в пределах от 1 до 0, чем больше сродство K_1 компонента **А** к сорбенту, тем лучше он удерживается на поверхности сорбции при повышении температуры, чем меньше сродство K_2 компонента **Б**, тем легче обрывается связь компонента **Б** с активным центром. Очевидно, что при условии $K_1 = K_2 = 0.5$ адсорбционное разделение исходного сырья не возможно, а при $K_1 < K_2$ начнется обогащение сырья компонентом **А**.

Концентрационный фактор учитывает распределение компонентов **А** и **Б** в на потенциально работающей поверхности адсорбента и управляется двумя весовыми коэффициентами K_3 для компонента **А** и K_4 для компонента **Б**. Весовые коэффициенты K_3 и K_4 изменяются в пределах от 1 до 0 и равны составу исходного сырья в долях компонентов **А** и **Б** и, соответственно, принимаются в первом приближении равными составу адсорбата на поверхности адсорбента.

При увеличении температуры процесса потенциально адсорбирующая часть поверхности адсорбента S несколько уменьшается, при этом небольшая часть компонента **А** и значительная часть компонента **Б** десорбируются, и на поверхности S создается свободный участок $S_{св}$, который заполняется компонентами сырья, что приводит к увеличению концентрации компонента **А** в адсорбате и, соответственно, к увеличению активности адсорбента. Этот процесс продолжается при повышении температуры до величины, при которой десорбция компонента **А** достигает такого значения, что активность адсорбента начинает уменьшаться в соответствии с общей теорией адсорбции.

На рис. 5 приведена схема работы адсорбента при увеличении температуры про потенциально адсорбирующей части поверхности адсорбента S процесса.

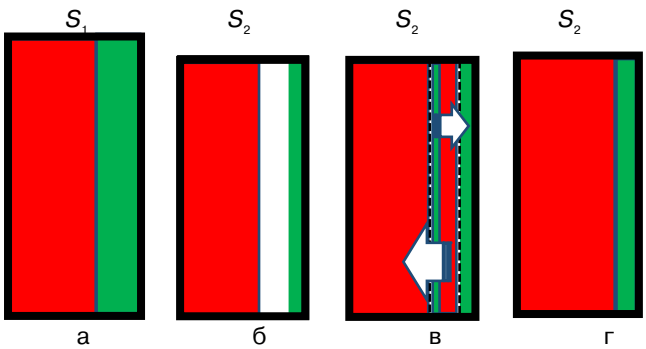


Рис. 5. Схема работы поверхности адсорбента *S* при адсорбции компонентов А (■) и Б (■): *а – при температуре T_1; б, в, г – при температуре T_2; $T_2 > T_1$, $S_1 > S_2$*

Изменение потенциально адсорбирующей части поверхности адсорбента S процесса при увеличении температуры адсорбционного процесса можно по данным дериватографического анализа отработанного, насыщенного адсорбатом адсорбен-

та по относительному уменьшению массы образца адсорбента G для нескольких температур (рис. 6), считая изменение G пропорциональным изменению S.

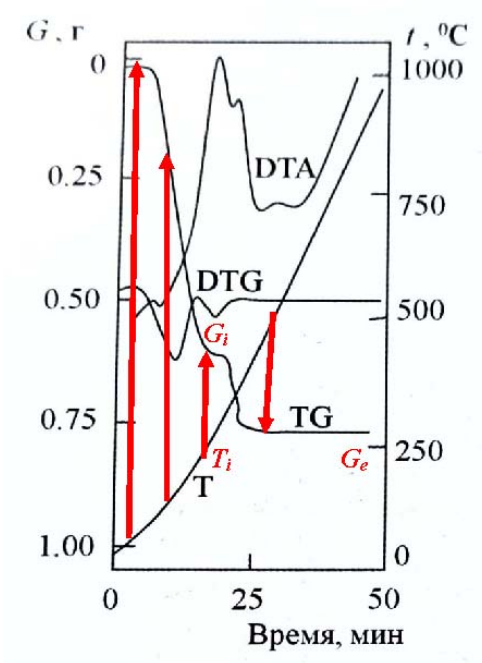


Рис. 6. Схема определения потенциально адсорбирующей части поверхности адсорбента *S* процесса при увеличении температуры адсорбционного процесса по кривой убыли массы образца насыщенного адсорбента TG на дериватограмме

Алгоритм расчета по модели.

1. Принимают значения K_1 и K_2, исходя из первичной информации о сорбируемости компонентов **А** и **Б**.

2. Принимают значения K_3 и K_4 по данным о составе сырья.

3. Принимают значение начальной величины потенциально адсорбирующей поверхности адсорбента S_0=100 (100%) при 0 или 20 °С.

4. Принимают массив значений T_i в исследуемом интервале температур от начальной $T_{НАЧ}$ (например, 20 °С) до конечной $T_{КОН}$ (например, 200 °С) с шагом, например, 5 °С или 10 °С.

5. Определяют массив значений потенциально адсорбируемой поверхности S_i при температурах T_i по материалам дериватограммы (рис. 6) по формуле (1):

$$S_i = 100 \cdot \frac{G_e - G_i}{G_e}. \qquad (1)$$

6. Рассчитывают место, занимаемое адсорбированными компонентами **А** и **Б** на поверхности S_0 как АА=$K_3 \cdot S_0$ и БА=$K_4 \cdot S_0$.

7. Увеличивают температуру адсорбции на величину шага, рассчитывая далее адсорбционный процесс при новой температуре T_i и S_i.

8. Рассчитывают часть поверхности S_i, занимаемой компонентами **А** и **Б** с учетом их частичной десорбции при росте температуры от T_{i-1} до T_i как $S_{3,i}$=$АА_3$ +$БА_3$ = АА$\cdot K_1$+БА$\cdot K_2$.

9. Рассчитывают свободную от компонентов **А** и **Б** часть поверхности $S_{CB,i}$ как $S_{CB,i} = S_i - S_{3,i}$.

10. Рассчитывают заполнение свободной поверхности $S_{CB,i}$ дополнительно компонентами **А** и **Б** в количестве ААд=$K_3 \cdot S_{CB,i}$ и БАд=$K_4 \cdot S_{CB,i}$.

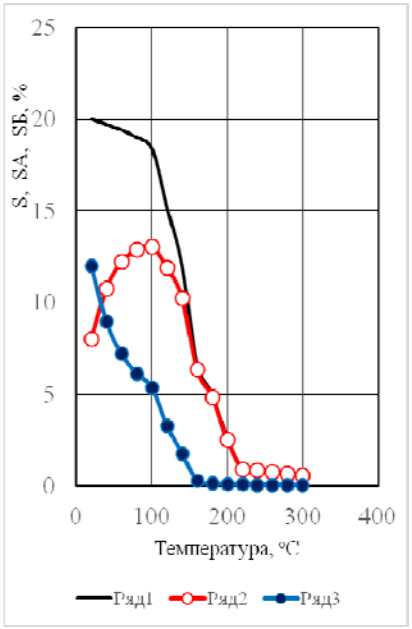
11. Рассчитывают новый покомпонентный состав поверхности S,i и итоговое суммарное заполнение ее компонентами **А** и **Б** как Si = ($АА_3$+ААд) + ($БА_3$+БАд) и индекс активности адсорбента (ИА) по компоненту А, рассчитываемый как ИА=($АА_3$+ААд)/АА пункта 6, затем возвращаются на 7 пункт алгоритма.

Была выполнена симуляция адсорбции из гипотетического бинарного раствора по данному алгоритму, которая показала применимость предлагаемого подхода для объяснения феномена аномального изменения активности адсорбента при увеличении температуры процесса. Результаты расчетов приведены на рис. 7 и в табл. 3.

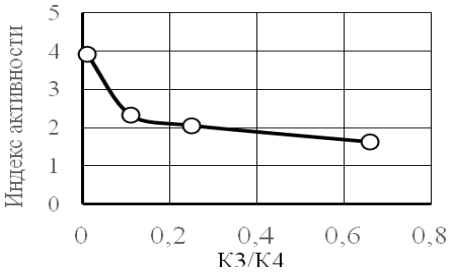
Вероятность наблюдения температурной аномалии возрастает при разделении разбавленных растворов на адсорбентах с резко преобладающим (десяти–стократным) сродством к извлекаемому компоненту. Качественный характер зависимости активности адсорбента отражает реальный процесс: в то время как по мере увеличения температуры изменение концентрации компонента **А** носит экстремальный характер, концентрация компонента **Б** монотонно снижается. Область расположения экстремума концентраций компонента **А** 60–100 °С (табл. 3) хорошо коррелируется с экспериментальными данными (рис. 4). В определенной мере предложенная модель объясняет и причины возможности высокотемпературной (200–300 °С) очистки дымовых газов от CO_2 высокоактивными литиевыми адсорбентами [12]. Естественно, предложенная модель не претендует на адекватное описание реальных адсорбционных процессов, так как не учитывает стерические, диффузионные и ряд других факторов, но она позволяет в первом приближении предсказать возможность существенного или не существенного наличия температурной аномалии и формировать программу исследований.

3. Математическая модель аномальной адсорбции

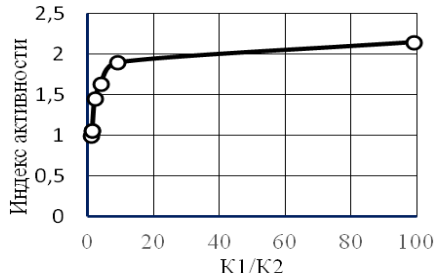
Аномальная высокотемпературная адсорбция особенно интересна при исследовании статики процессов, протекающих в жидкой фазе, так как при этом исследователи обычно работают в восходящей ветви изотермы избыточной адсорбции Гиббса при низкой активности адсорбента (рис. 8).



а



б



в

Рис. 7. Зависимость потенциальной поверхности адсорбции *S* и адсорбируемость на ней компонентов А и В соответственно $S_А$ и $S_Б$ от температуры адсорбции при *K*1=0.8, *K*2=0.2, *K*3=0.4, *K*4=0.6 и S_0=20%; индекс активности компонента А равен 1.625 (а); изменение индекса активности по компоненту А при варьируемости энергетического фактора при *K*3/*K*4=0.25 (б) и концентрационного фактора при *K*1/*K*2=9 (в)

Таблица 3

Зависимость максимальной температуры аномальной адсорбции (T_{MAX}) и индекса активности (*ИА*) от энергетических концентрационных факторов

	K_3=0.4, K_4=0.6		K_3=0.2, K_4=0.8		K_3=0.1, K_4=0.		K_3=0.01, K_4=0.99	
	T_{MAX}	*ИА*	T_{MAX}	*ИА*	T_{MAX}	*ИА*	T_{MAX}	*ИА*
K_1=0.5 K_2=0.5	20	1	20	1	20	1	20	1
K_1=0.55 K_2=0.45	60	1.06	80	1.09	80	1.11	80	1.13
K_1=0.6 K_2=0.5	60	1.06	80	1.09	80	1.12	80	1.14
K_1=0.8 K_2=0.4	100	1.45	100	1.73	100	1.89	100	2.05
K_1=0.8 K_2=0.2	100	1.63	100	2.06	100	2.33	120	2.64
K_1=0.9 K_2=0.1	100	1.90	100	2.59	120	3.17	140	3.93
K_1=0.99 K_2=0.01	100	2.15	120	3.25	140	4.31	200	6.09

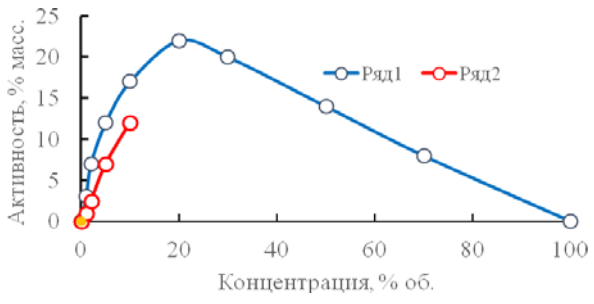


Рис. 8. Изотерма избыточной адсорбции из жидкой фазы (изотерма Гиббса) при сорбции цеолитами NaX из раствора в *н*-гептане: *ряд 1 – толуола; ряд 2 – нафталина*

Поскольку в широкопористых цеолитах происходит соадсорбция всех компонентов очищаемого потока, то селективность очистки определяется сложным процессом взаимодействия молекул сырья и целевой извлекаемой примеси. Рассмотрим адсорбцию бинарной смеси, компоненты которой способны адсорбироваться на внутренней поверхности гранул адсорбента, причем первый компонент – целевая адсорбируемая примесь, а второй компонент – очищаемое сырье. Тогда величина сорбции (активность) каждого из компонентов описывается уравнением (2) [7]:

$$a_i = a_{i,0}\, exp\left[-B_i T^2 \left(lg\frac{p_s}{p}\right)_i^2\right], \qquad (2)$$

где $a_{i,0}$ – предельная величина адсорбции каждого компонента;

$B_i^{\cdot}$ – термический коэффициент;

T – абсолютная температура, К;

$\frac{p_s}{p}$ – отношение давления насыщенных паров i-го компонента к давлению при адсорбции (или соответствующих концентраций в жидкой фазе).

Сорбция смеси компонентов подчиняется уравнению Льюиса [7]:

$$a_{1,2}\left[\frac{1-x_2}{a_{0,1}}+\frac{x_2}{a_{0,2}}\right]=1, \qquad (3)$$

где $a_{1,2}$ – предельная величина адсорбции совместно двух компонентов;

x_2 – концентрация второго компонента в адсорбированном слое.

Записав уравнение (2) для двух температур T_0 и T, первая из которых является условно базовой (например, 293К), а вторая – произвольной ($T > T_0$) получаем возможность рассчитать изменение активности сорбируемого компонента Z при температуре T относительно базовой температуры T_0:

$$Z_{T,i}=exp\left[-B_i^{\cdot}\left(T^2-T_0^2\right)\left(lg\frac{p_s}{p}\right)_i^2\right], \qquad (4)$$

при постоянстве $lg\frac{p_s}{p}$ уравнение (4) переходит в форму (5):

$$Z_{T,i}=exp\left[-A_i\left(T^2-T_0^2\right)\right], \qquad (5)$$

где A_i – коэффициент пропорциональный характеристической энергии адсорбции.

Чем меньше величина A_1/A_2, тем интенсивнее сорбируемая примесь вытесняет сырьевой компонент из полости сорбента, занимая его территорию. При росте температуры T сначала наблюдается увеличение сорбирумости примеси, однако начиная от некоторой максимальной величины активность адсорбента как по примеси, так и по сырьевому компоненту уменьшается из-за начала влияния десорбционных факторов (ослабление и разрыв связей молекул с атомами кристаллической решетки адсорбента). Таким образом, при увеличении температуры сорбции должно наблюдаться экстремальное изменение активности адсорбента по целевому компоненту.

Выполнено математическое моделирование процесса сорбции бинарной смеси, в которой первый компонент – целевая удаляемая примесь, а второй компонент – очищаемое сырье в широком диапазоне температур, начиная от 293 К на базе модели, представленной уравнениями (2)–(5).

Совместное решение уравнений (3) и (5) позволяет рассчитать сорбцию каждого из компонентов в зависимости от температуры адсорбции T:

$$a_1=a_{0_1}Z_{T_1}+\left(a_{0_2}-a_{0_2}Z_{T_2}\right)Z_{T_1}, \qquad (6)$$

$$a_2=a_{0_2}Z_{T_2}+\left(a_{0_1}-a_{0_1}Z_{T_1}\right)Z_{T_2}. \qquad (7)$$

Анализ численных значений коэффициентов A_i показал, что чем больше сродство компонента к адсорбенту, тем меньше коэффициент A, изменение относительной сорбируемости целевого компонента относительно сырьевого можно выразить вспомогательным коэффициентом $\phi = A_2/A_1$ в диапазоне 1–17. Исходными данными моделирования были T_1=293 К, a_{01}=16% мас., a_{02}=4% мас. На рис. 9 приведены результаты расчета адсорбционной активности (емкости) адсорбента по целевому компоненту при увеличении температуры процесса для различных значений ϕ.

При ϕ =1, то есть при одинаковом сродстве молекул сырья и примеси к адсорбенту увеличение температуры процесса выше 293 К приводит к снижению активности адсорбента. Увеличение ϕ переводит эту закономерность в экстремальную: сначала активность возрастает, а по достижении максимума начинает снижаться из-за начала значимых проявлений десорбционных факторов.

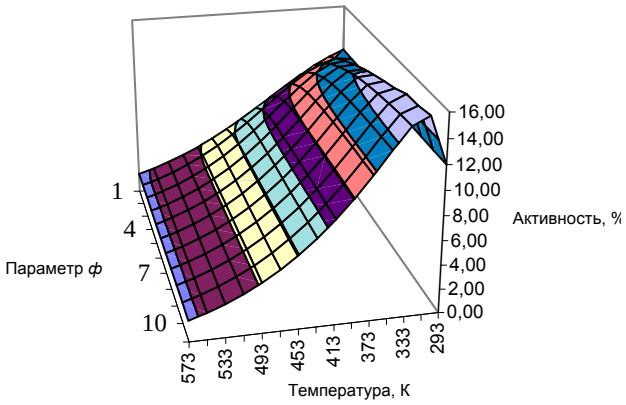


Рис. 9. Зависимость активности адсорбента по целевому компоненту от температуры адсорбции при различных значениях ϕ

Увеличение температуры с 293 до 336 К (63 °С) привело к увеличению активности адсорбента с 12 до 15.49 % мас., то есть на индекс активности составил 1.29. Результаты расчетов достаточно хорошо качественно согласуются с анализом феноменологической модели.

Литература

1. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М.: Наука, 1971.– 238 с.
2. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972.– 250 с.
3. Кинетика и динамика физической адсорбции.– М.: Наука, 1973.– 286 с.
4. Адсорбция и пористость.– М.: Наука, 1976.– 357 с.
5. Адсорбция в микропорах.– М.: Наука, 1983.– 215 с.
6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.– М.: Наука– 1986.– 488 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники.– М.: Химия.– 1976.– 340 с.
8. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. Исследование адсорбции паров веществ с относительно большими молекулами. Сообщение 2. //Изв. АН СССР.– 1971.– №9.– С.1871-1879.
9. Levy A.C., Rybolt T.R., Pierott R.A. High-temperature physical adsorption of argon, krypton, and xenon on hexagonal boron nitride // J. of Colloid and Interface Science.– 1979.– V.70, №1.– Pp.74-82.
10. Samoilov N.A. Mathematical model of temperature's anomalie of adsorption at co-adsorption of binary mixture // Recent Research Report for the 13 International Zeolite Conference: poster 16R01, Montpellier, France.– 2001.
11. Adam Jaffe, Michael Ziebel, David M. Halat, Naomi Biggins, Ryan Murphy, Khetpakorn Chakarawet, Jeffrey A. Reimer, Jeffrey R. Long. Selective, High-Temperature O_2 Adsorption in Chemically Reduced, Redox-Active Iron-Pyrazolate Metal-Organic // J. Am. Chem. Soc.– 2020.– V.142, №34.– 20 p.
12. Патент №2659256 РФ. Способ получения высокотемпературных адсорбентов CO_2 / Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Портякова И.С., Игнатов А.В. // Б. И.– 2018.– №19.
13. Hongjie Cui, Xinlei Li, Hui Chen, Xiongly Gu, Zhenmin Cheng, Zhenmin Zhou. Sol-gel derived, Na/K-doped Li_4SiO_4-based CO_2 sorbents with fast kinetic at High temperature // Chem. Eng. J.– 2019.– V.382, №8.– 9 p.
14. Портякова И.С., Мишин И.В., Кустов Л.М. Исследование структурных и адсорбционных свойств высокотемпературных адсорбентов углекислого газа на различных носителях // Журн. физ. химии.– 2020.– Т.94, №1.– С.131-135.
15. Yuan Fang, Renjie Zou, Xiaoxiang Chen. High-temperature CO_2 adsorption over Li_4SiO_4 sorbents derived from different lithium sources // Canad. J. Chem. Eng.– 2020.– V.98, №7.– Pp.1441-1644.
16. Hailin Wang, Run Hao, Meiping Gao, Zhongshen Zhang , Zhengping Hao Zhengping Hao. High Temperature Adsorption of SO_2 on Mixed Oxides Derived from CaAl Hydrotalcite-Like Compounds // Processes.– 2021.– V.9, №2.– Pp.325-329.
17. Andrew Lee, Gongkui Xiao, Penny Xiao, Kaustubh Gjoshe, Rnjeet Singh, Paul A. Webney. High Temperature Materials and Their Performance for Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide // Energy Procedea.– 2011.– №4.– Pp.1199-1206.
18. Jinlei Li, Mengzhu Yu, Yaji Huang, Zhicheng Zhu, Zhiyuan Li, Xueyu Ding. Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents // Energy Sources, Part A:

References

1. *Adsorbenty, ikh poluchenie, svoystva i primenenie* [Adsorbents, their production, properties, and application]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 238 p.
2. *Fizicheskaya adsorbciya iz mnogokomponentnykh faz* [Physical adsorption from multicomponent phases]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 250 p.
3. *Kinetika i dinamika fizicheskoy adsorbtsii* [Kinetics and dynamics of physical adsorption]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 286 p.
4. *Adsorbtsiya i poristost'* [Adsorption and porosity]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 357 p.
5. *Adsorbtsiya v mikroporakh* [Adsorption in micropores[. Moscow, Nauka Publ., 1983, 215 c.
6. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnosti tverdykh tel* [Adsorption from solutions on the surface of solids]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 488 p.
7. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 340 p.
8. Dubinin M.M., Nikolaev K.M., Poliakov N.S. *Issledovanie adsorbtsii parov veshchestv s otnositel'no bol'shimi molekulami. Soobshchenie 2* [Study of vapor adsorption of substances with relatively large molecules. Message 2]. *Izv. AN SSSR* [News of the USSR Academy of Sciences], 1971, no.9, pp.1871-1879.
9. Levy A.C., Rybolt T.R., Pierott R.A. [High-temperature physical adsorption of argon, krypton, and xenon on hexagonal boron nitride]. *J. of Colloid and Interface Science*, 1979, vol.70, no.1, pp.74-82.
10. Samoilov N.A. [Mathematical model of temperature's anomalie of adsorption at co-adsorption of binary mixture]. *Recent Research Report for the 13 International Zeolite Conference: poster 16R01, Montpellier, France*, 2001.
11. Adam Jaffe, Michael Ziebel, David M. Halat, Naomi Biggins, Ryan Murphy, Khetpakorn Chakarawet, Jeffrey A. Reimer, Jeffrey R. Long. [Selective, High-Temperature O_2 Adsorption in Chemically Reduced, Redox-Active Iron-Pyrazolate Metal-Organic]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol.142, no.34, 20 p.
12. Tarasov A.L., Kustov L.M., Portiakova I.S., Ignatov A.V. *Sposob polucheniya vysokotemperaturnykh adsorbentov CO_2* [Method for producing high-temperature CO_2 adsorbents]. Patent RF no.2659256, 2018.
13. Hongjie Cui, Xinlei Li, Hui Chen, Xiongly Gu, Zhenmin Cheng, Zhenmin Zhou [Sol-gel derived, Na/K-doped Li_4SiO_4-based CO_2 sorbents with fast kinetic at High temperature]. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol.382, no.8, 9 p.
14. Portyakova I.S., Mishin I.V., Kustov L.M. [Studying the structural and adsorption properties of high-temperature adsorbents of carbon dioxide supported on various carriers]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol.94, no.1, pp.177-181.
15. Yuan Fang, Renjie Zou, Xiaoxiang Chen. [High-temperature CO_2 adsorption over Li_4SiO_4 sorbents derived from different lithium sources]. *Canad. J. Chem. Eng.*, 2020, vol.98, no.7, pp.1441-1644.
16. Hailin Wang, Run Hao, Meiping Gao, Zhongshen Zhang, Zhengping Hao Zhengping Hao. [High Temperature Adsorption of SO_2 on Mixed Oxides Derived from CaAl Hydrotalcite-Like Compounds]. *Processes*, 2021, vol.9, no.2, pp.325-329.

Recovery, Utilization, and Environmental Effect.– 2022.– V.45, №3.– Pp.7987-8003.

19. Hu Y., Liu W., Yang Y., Qu M., Li H. CO_2 capture by Li_4SiO_4 sorbents and their applications: Current developments and new trends // Chem. Eng. J.– 2019.– V.359.– Pp.604-625.
20. Hasan H.F., Al-Sudani F.T., Albayati T.M., Salih I.K., Hharah H.N., Majdi H.S., Cata Saady N.M., Zendehboudi S., Amari A., Gheni S.A. Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO_2 capture // Process Safety Environ. Prot.– 2024.– V.182.– Pp.975-988.
21. Wang J., Chen K., Wang Y., Lei J., Alsubaie A., Ning P., Wen S., Zhang T., Almalki A.S.A., Alhadhrami A., Lin Z., Algadi H., Guo Z. Effect of K_2CO_3 doping on CO_2 sorption performance of silicate lithium-based sorbent prepared from citric acid treated sediment // Chinese J. Chem. Eng.– 2022.– V.51, №3.– Pp.10-20.
22. Xu M., Wu H. C., Lin J., Deng S. Simulation and optimization of pressure swing adsorption process for high-temperature air separation by perovskite sorbents // Chem. Eng. J.– 2018.– V.354.– Pp.62-74.
23. Li S., Hao P., Zhu X., Shi Y., Cai N., Li S., Jiang H. On-site demonstration of an elevated temperature hydrogen clean-up unit for fuel cell applications // Adsorption .– 2019.– V.25.– Pp.1683-1693.
24. Akulinin E.I., Glubyatnikov O.O., Dvoretsky D.S, Dvoretsky S.I. Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures // Journal of Advanced Materials and Technologies.– 2021.– V.6, №3.– Pp.179-203.
25. Joos l., Lejaeghere K., Huck J., Van Speybroeck V., Smit B. Carbon Capture Turned Upside Down: High-Temperature Adsorption & Low-Temperature Desorption (HALD) // Energy Environ. Sci.– 2015.– V.8.– Pp.2480-2491.
26. Zhao, D., Geng, L., Jia, Y., Wei J., Zhou X., Liao L. Adsorption of high-temperature CO_2 by Ca^{2+}/Na^{+}-doped lithium orthosilicate: characterization, kinetics, and recycle // Environ. Sci. Pollut. Res.– 2024.– V.31.– Pp.21267-21278.
27. Shenggen Wu, Xiaoli Liang, Qi Zhang, Guiru Zhang. High Performance of Fly Ash Derived Li_4SiO_4-Based Sorbents for HighTemperature CO_2 Capture // J. Encapsulation and Adsorption Sci.– 2021.– V.11.– Pp. 1-17.
28. Lu J., Yi M., Huang Y., Zhu Z., Li Z., Ding X., Li Y., Zhang X., Wei Z. Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effect.– 2023.– V.45, №3.– Pp.7987-8003.
17. Andrew Lee, Gongkui Xiao, Penny Xiao, Kaustubh Gjoshe, Rnjeet Singh, Paul A. Webney. [High Temperature Materials and Their Performance for Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide]. *Energy Procedea*, 2011, no.4, pp.1199-1206.
18. Jinlei Li, Mengzhu Yu, Yaji Huang, Zhicheng Zhu, Zhiyuan Li, Xueyu Ding. [Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effect*, 2022, vol.45, no.3, pp.7987-8003.
19. Hu Y., Liu W., Yang Y., Qu M., Li H. [CO_2 capture by Li_4SiO_4 sorbents and their applications: Current developments and new trends]. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol.359, pp.604-625.
20. Hasan H.F., Al-Sudani F.T., Albayati T.M., Salih I.K., Hharah H.N., Majdi H.S., Cata Saady N.M., Zendehboudi S., Amari A., Gheni S.A. [Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO_2 capture]. *Process Safety Environ. Prot.*, 2024, vol.182, pp.975-988.
21. Wang J., Chen K., Wang Y., Lei J., Alsubaie A., Ning P., Wen S., Zhang T., Almalki A.S.A., Alhadhrami A., Lin Z., Algadi H., Guo Z. [Effect of K_2CO_3 doping on CO_2 sorption performance of silicate lithium-based sorbent prepared from citric acid treated sediment]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2022, vol.51, no.3, pp.10-20.
22. Xu M., Wu H. C., Lin J., Deng S. [Simulation and optimization of pressure swing adsorption process for high-temperature air separation by perovskite sorbents]. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol.354, pp.62-74.
23. Li S., Hao P., Zhu X., Shi Y., Cai N., Li S., Jiang H. [On-site demonstration of an elevated temperature hydrogen clean-up unit for fuel cell applications]. *Adsorption*, 2019, vol.25, pp.1683-1693.
24. Akulinin E.I., Glubyatnikov O.O., Dvoretsky D.S, Dvoretsky S.I. [Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures]. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2021, vol.6, no.3, pp.179-203.
25. Joos l., Lejaeghere K., Huck J., Van Speybroeck V., Smit B. [Carbon Capture Turned Upside Down: High-Temperature Adsorption & Low-Temperature Desorption (HALD)]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol.8, pp.2480-2491.
26. Zhao, D., Geng, L., Jia, Y., Wei J., Zhou X., Liao L. [Adsorption of high-temperature CO_2 by Ca^{2+}/Na^{+}-doped lithium orthosilicate: characterization, kinetics, and recycle]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2024, vol.31, pp.21267-21278.
27. Shenggen Wu, Xiaoli Liang, Qi Zhang, Guiru Zhang. [High Performance of Fly Ash Derived Li_4SiO_4-Based Sorbents for HighTemperature CO_2 Capture]. *J. Encapsulation and Adsorption Sci.*, 2021, vol.11, pp. 1-17.
28. Lu J., Yi M., Huang Y., Zhu Z., Li Z., Ding X., Li Y., Zhang X., Wei Z. [Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effect*, 2023, vol.45, no.3, pp.7987-8003.

УДК 620.193.5 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-101-111

Л. М. Титова (к.т.н., доц.)

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ СТРИППИНГ-КОЛОННЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДА

Астраханский государственный технический университет,
кафедра «Технологические машины и оборудование»
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, стр. 16/1; e-mail: titovalybov@mail.ru

L. M. Titova

SOLVING THE PROBLEM OF STRIPPER CORROSION IN UREA PRODUCTION TECHNOLOGY

Astrakhan State Technical University
16/1, Tatishcheva Str., 414056, Astrakhan, Russia; e-mail: titovalybov@mail.ru

Карбамид получают при повышенной температуре (обычно от 150 до 250 °С) и давлении (обычно от 12 до 40 МПа) при взаимодействии аммиака и диоксида углерода, при этом большую часть непревращенного в процессе синтеза карбамата аммония возвращают в стриппинг-процессе (отпарке). При эксплуатации стриппинг-аппарата основной проблемой является коррозия за счет высокой агрессивности контактирующих веществ. Проанализированы направления ее решения за счет изменения конструкции аппаратов и применения сплавов, устойчивых в условиях производства мочевины и обладающих требуемыми конструкционными свойствами и технологичностью. Показано, что аустенитно-ферритные (двухфазные) стали демонстрируют в бескислородных условиях более низкие скорости пассивной коррозии (не более 0.12 мм/год) при высоких температурах (выше 180 °С) в контакте с жидкостями, содержащими карбамат аммония, и подходят для изготовления труб, распределительных камер и других элементов аппаратов технологии синтеза карбамида.

Ключевые слова: аппаратостроение; аустенитно-ферритная сталь; карбамид; конструкция; коррозия; мочевина; отпарка; стриппинг-аппарат; стриппинг-процесс; теплообменник кожухотрубный; трубная решетка.

Carbamide is produced at elevated temperatures (typically 150 to 250 °C) and pressures (typically 12 to 40 MPa) through the reaction of ammonia and carbon dioxide. Most of the ammonium carbamate not converted during synthesis is recycled in the stripping process. The main problem during stripping operation is corrosion due to the highly aggressive nature of the substances in contact. Research areas in the development of new structural materials and the production of alloys resistant to urea production conditions and possessing the required structural properties and processability are analyzed. It has been shown that austenitic-ferritic (two-phase) steels exhibit lower rates of passive corrosion (no more than 0.12 mm/year) in oxygen-free conditions at high temperatures (above 180 °C) in contact with liquids containing ammonium carbamate, and are suitable for the manufacture of pipes, distribution chambers and other elements of equipment for urea synthesis technology.

Key words: carbamide; corrosion; device; duplex steel; mechanical engineering; shell-and-tube heat exchanger; stripping; stripping apparatus; stripping process; tube sheet; urea.

В процессе отпарки водного раствора карбамида внутренняя поверхность труб и поверхности трубных решеток находятся в условиях экстремальной коррозии, так как контактируют с высокоагрессивной жидкостью в условиях повышенных температур и давления. Углеродистая сталь не способна противостоять коррозии в этих условиях и подвергается быстрому износу. Известно множество металлов и сплавов, способных выдерживать в течение длительного времени такие условия. Среди них цирконий и коррозионно-стойкая сталь 03Х16Н15М3 (аналог AISI316L), специальные аустеноферритные стали и другие [1]. Однако изготовление устройства полностью из таких материалов экономически нецелесообразно из-за высокой стоимости материала и сопряжено с технологическими трудностями при изготовлении, так как требует специальных методов сварки. Решение этих проблем особенно сложно из-за осо-

Дата поступления 05.09.25

бой геометрии оборудования. Кроме того, в некоторых случаях устойчивые к коррозии конструкционные материалы по своим механическим свойствам уступают качествам углеродистой стали. Известные из уровня техники пути решения проблемы коррозии оборудования в технологии производства карбамида рассмотрены в данной статье, представляющей собой критический научно - аналитический обзор конструкторско-технологических приемов борьбы с коррозией и достижений материаловедения в области технологии конструкционных материалов для данной проблемной отрасли.

Как известно [2], карбамид $CO(NH_2)_2$ получают при повышенной температуре (обычно от 150 до 250 °С) и давлении (обычно от 12 до 40 МПа) при взаимодействии аммиака и диоксида углерода.

Процессы производства карбамида, в которых используется такой метод, запатентованы [3, 4] и широко известны из справочной литературы по производству минеральных удобрений [5, 6].

В процессе синтеза протекают две последовательные стадии реакции [7]. На первом этапе образуется карбамат аммония, на втором этапе его обезвоживают с получением карбамида. В результате реакций в секции синтеза получают водный раствор, содержащий мочевину, карбамат аммония и свободный аммиак (не связанный с карбаматом аммония), а также смесь газов: аммиак, CO_2 и небольшое количество инертных газов.

Большую часть непревращенного карбамата аммония, содержащегося в плаве синтеза, далее можно удалить и возвратить в виде исходных реагентов в стриппинг-процессе (или отпарке). Для этого водный раствор подвергается нагреву для разложения карбамата аммония на аммиак и диоксид углерода:

$$NH_2OCONH_4 \cdot nH_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + nH_2O.$$

Образовавшиеся легколетучие растворенные газы одновременно с разложением карбамата аммония удаляют из раствора за счет контакта с потоком газа отпарки. Выбор в качестве газа продувки CO_2 обусловлен тем, что этот газ является составной частью потоков системы синтеза и мало растворим в плаве. Отпарка в токе CO_2 используется, например, в технологии ОАО «НИИК» UREON 2007, Stamicarbon [8]. Технология фирмы Snamprogetti предусматривает стриппинг плава карбамида после реактора синтеза в токе аммиака.

В результате получают очищенный раствор карбамида и поток смеси газов, который конденсируют с образованием раствора карбамата аммония в конденсаторе высокого давления. Раствор карбамата аммония из конденсатора высокого давления направляют в зону реакции. Таким образом, секция синтеза включает реактор, стриппинг-колонну, конденсатор и, предпочтительно, но необязательно скруббер. Промышленные технологии получения карбамида находятся примерно на одном уровне по степени использования сырья, но отличаются решениями по аппаратурному оформлению и технологическим связям потоков для минимизации энергопотребления [9] или увеличения производительности [10], условиями эксплуатации [11]. Конечным этапом технологических процессов синтеза карбамида является получение гранул товарного карбамида способами прилли-рования или грануляции, эффективное проведение которых обеспечивает конкурентноспособность продукции [12].

Стриппинг-процесс – это массообменный процесс, вызванный нарушением исходного двухфазного равновесия газ-жидкость при добавлении в термодинамическую систему третьего компонента (в данном случае потока углекислого газа). При этом определенные компоненты в растворе (в данном случае аммиак и CO_2) десорбируются за счет снижения парциального давления до равновесного значения. Степень десорбции можно регулировать путем изменения количества потока газа [13].

Стриппинг-процесс занимает промежуточное положение между дистилляцией и абсорбцией в классическом понимании. Основное различие между стриппингом и дистилляцией заключается в методе разделения компонентов сырья. При дистилляции летучие вещества с помощью тепла превращаются в пар, а затем конденсируются и удаляются, в то время как при стриппинге молекулы объемной жидкой фазы поглощаются газообразным потоком при одновременном нагреве. Как и при дистилляции, летучие вещества с самыми низкими температурами кипения при контакте с газом в первую очередь десорбируются в газ.

Отличия проявляются и в конструктивном отношении. Для абсорбции, дистилляции и иногда стриппинг-процесса используют однотипное колонное оборудование с контактными устройствами различного вида, но при дистилляции сырье вводится в середине колонны, а при стриппинге – в верхней части стриппинг-аппарата. В технологии производства карбамида стриппинг представляет собой кожухотрубный теплообменник, в трубном процессе которого происходит взаимодействие между газовой и жидкой фазой, движущейся тонкой пленкой по внутренней поверхности трубок. В межтрубное пространство подается теплоноситель (обычно пар среднего давления 1– 3 МПа) для обеспечения процесса разложения карбамата аммония и испарения из раствора легколетучих компонентов. Таким образом, произво-

дительность стриппинг-процесса зависит от поверхности теплообмена, а, следовательно, количества трубок. Для увеличения производительности установки приходится устанавливать либо громоздкие стриппинг-аппараты, либо параллельно несколько единиц оборудования.

Проблемой является также сложность распределения жидкости внутри каждой трубки и организация удовлетворительного контракта фаз в ней, а также контролируемого теплообмена по высоте трубки.

Внешняя стенка стриппинг-аппарата, которая выдерживает почти всю нагрузку избыточного внутреннего давления, состоит из толстого корпуса из одного или нескольких слоев углеродистой стали, толщина обычно варьируется от 20 до 350 мм. Трубный пучок длиной от 1 до 10 м закреплен между двумя перфорированными пластинами – трубными решетками. Количество трубок варьируется от 100 до 5000 трубок (может достигать 10000 для более крупного оборудования), их диаметр колеблется от 10 до 100 мм, толщина обычно составляет от 2 до 25 мм в зависимости от нагрузки и диаметра трубы. Промежуточные перегородки для поддержки труб обычно они изготавливаются из углеродистой стали и имеют толщину в несколько мм, поскольку не должны выдерживать никакой нагрузки под давлением.

В процессе эксплуатации основной проблемой является коррозия [14] за счет высокой коррозионной активности контактирующих веществ и в принципе высокого коррозионного износа теплообменных аппаратов, в которых присутствуют процессы испарения. Кроме того, разложение карбамата аммония может вызвать побочную реакцию образования биурета $C_2H_5N_3O_2$, который может образоваться в большом количестве при нарушениях производственной технологии [15] и является нежелательным продуктом.

Решение проблемы коррозии является довольно сложными из-за особой геометрии оборудования, поэтому предприняты попытки предотвратить коррозию с помощью подходящих накладок толщиной от 2 до 30 мм на подверженные коррозии поверхности. Например, известен стриппинг-реактор с трубным пучком из биметаллических трубок, изготовленных из углеродистой стали, изнутри облицованных цирконием (рис. 1), что решает проблемы с коррозией и экономически выгодно, но не решает проблему технологичности такого устройства, так как сталь и цирконий не свариваются друг с другом промышленно доступными методами [16].

Кроме того, даже при условии применения данного способа в определенных областях теплообменника, подверженных воздействию более агрессивных условий, особенно на поверхности трубной решетки и вблизи контактных поверхностей цирконий/сталь, могут возникать явления коррозии.

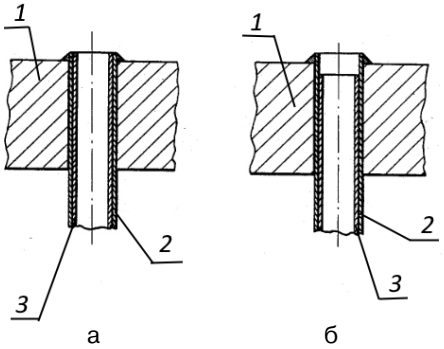


Рис. 1. Способ сварки внешней трубы из нержавеющей стали с антикоррозионной вставкой: *а – сварка между внешней трубой и трубной решеткой без снятия внутренней трубы из циркония; б – сварка между внешней трубой и трубной решеткой после удаления внутренней трубы из циркония; 1 – трубная решетка; 2 – труба из нержавеющей стали; 3 – облицовка трубы из циркония*

Одно из возможных решений этой проблемы показано в работе [17]. На рис. 2 схематически показана часть сечения трубной решетки согласно изобретению, в которую вставлена трубка, состоящая целиком из циркония. Трубная решетка выполнена из углеродистой стали толщиной 100–500 мм, покрыта слоем титана, на поверхности которого лежит облицовка, состоящая из тонкого слоя циркония. Слой циркония заканчивается близко к линии соединения горизонтальной трубной решетки с вертикальной стенкой оборудования, на расстоянии от 30 до 40 мм, удобном для соединения. Граница слоя может быть механически обработана для придания ему большей однородности или может заканчиваться сваркой с нижележащим титановым слоем. Таким образом, можно выполнять сварку взрывом для соединения защитной облицовки, не прибегая к сварке между различными металлами. В соответствии с этой технологией отдельные части трубной решетки после подготовки поверхностей накладываются друг на друга, расстояние между ними поддерживается постоянным с помощью калиброванных прокладок. На одной стороне полученной таким образом конструкции, над слоем циркония, размещается заряд взрывчатого вещества, который детонирует таким образом, что образующаяся ударная волна равномерно распространяется в противоположную сторону. Чрезвычайно высокое давление между поверхностями цирконий/титан и титан/сталь вызывает частичное взаимопроникновение поверхностных молекулярных слоев, а распространение давления с одной стороны на другую позволяет удалить все остаточные пу-

зырьки воздуха, что приводит к формированию соединения, аналогичного сварке. Этот способ проще и эффективнее по сравнению с обычными методами сварки для соединения титана и циркония, поскольку они не требуют использования инертной атмосферы и обеспечивают образование однородной металлургической связи по всей контактной поверхности двух металлических слоев. Таким образом, многослойная трубная решетка может быть изготовлена независимо от корпуса и присоединена к нему сваркой.

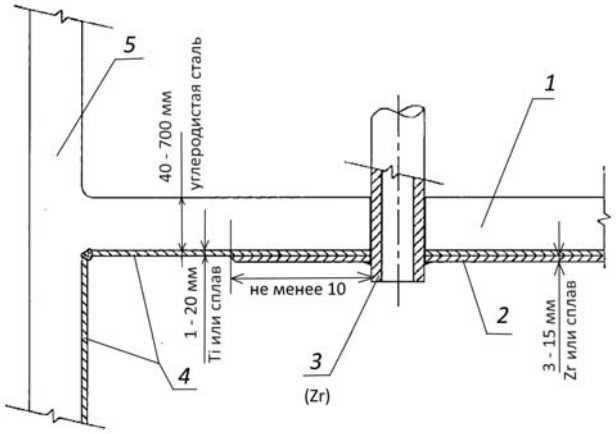


Рис. 2. Внутреннее устройство кожухотрубного теплообменника для работы с агрессивными жидкостями: *1 – трубная решетка; 2 – накладка; 3 – труба; 4 – облицовка; 5 – стенка кожуха*

В [18] утверждается, что можно гарантировать безопасность и надежность оборудования, используя в целях экономии трехслойную структуру только в зонах, подверженных серьезному риску коррозии. К таким зонам относится распределительная камера теплообменника и места соединения труб с трубной решеткой. Предлагается выполнять распределительные камеры и трубные решетки со стороны контакта с раствором карбамида из трех слоев материала. Первый слой выполнен из углеродистой стали с высокими механическими свойствами, такими как эластичность, пластичность и твердость. Второй слой толщиной от 1 до 40 мм состоит из нержавеющей стали (например, сталь AISI 316L, стали INOX, особенно 25/22/2 Cr/Ni/Mo, специальные аустенитно-ферритные стали и другие). Внешняя антикоррозионная облицовка выполнена из титана, циркония или одного из их сплавов. Трубки выполняют либо биметаллическими из нержавеющей стали, способной выдерживать разницу в давлении между внутренней и внешней сторонами трубы, со внутренней облицовкой из титана, циркония или сплава одного из них толщиной в диапазоне 1– 20 мм, либо целиком из антикоррозионного материала. При производстве карбамида более предпочтительным материалом является цирконий чистотой выше 97%. Соотношение между толщиной слоя нержавеющей стали и толщиной облицовочного слоя предпочтительно составляет от 1 до 20.

Преимуществом конструкции является ее технологичность (рис. 3). При изготовления устройства свариваются детали, выполненные из сродственных конструкционных материалов (например, непрерывной сваркой соединены наружная трубка и второй слой трубной решетки, циркониевая вкладка трубки и третий антикоррозионный слой).

В соответствии с обычной технологией изготовления накладок для оборудования накладку из нержавеющей стали вырезают и приваривают по краям к нижележащему наплаву из нержавеющей стали, заполняющему ряд канавок глубиной около 3 мм и шириной около 20 мм, предварительно выполненных на поверхности из углеродистой стали. Затем на второй слой устанавливают небольшую циркониевую пластину, действующую в качестве опоры, накладывают циркониевые пластины и приваривают друг к другу и к нижележащей циркониевой опоре. Технология сварки этого металла, а также титана и его сплавов, известна, но, как правило, более сложна, чем технология сварки стали, и должна выполняться в потоке инертного газа, обычно аргона.

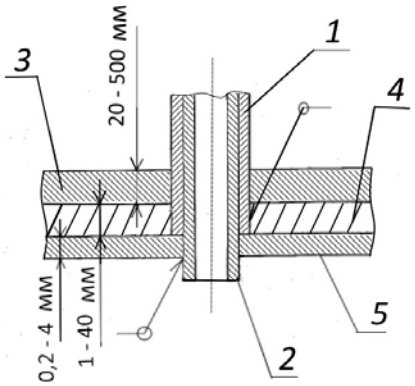


Рис. 3. Соединение биметаллической трубки с трубной решеткой: *1 – труба из нержавеющей стали; 2 – вкладка в трубу из циркония; 3 – трубная решетка из нержавеющей стали; 4 – защитный промежуточный слой из нержавеющей стали; 5 – циркониевая накладка*

Этим способом можно также восстановить уже эксплуатируемое устройство, первоначальная облицовка которого нуждается в замене или ремонте из-за наличия значительной коррозии.

Трубки, выполненные из рекомендуемых в отрасли конструкционных материалов, тем не менее, также подвержены коррозии, особенно при температурах раствора карбамата в диапазоне 180–220 °C. Было обнаружено [19], что коррозия происходит преимущественно в определенных вертикальных частях трубы в результате специ-

фического температурного профиля по вертикали и значительных размерах аппарата. Максимальная коррозия труб, например, наблюдается на расстоянии 70–90 % от эффективной длины трубы от верхней трубной решетки, т.к. в нижней части концентрация карбамата аммония низкая.

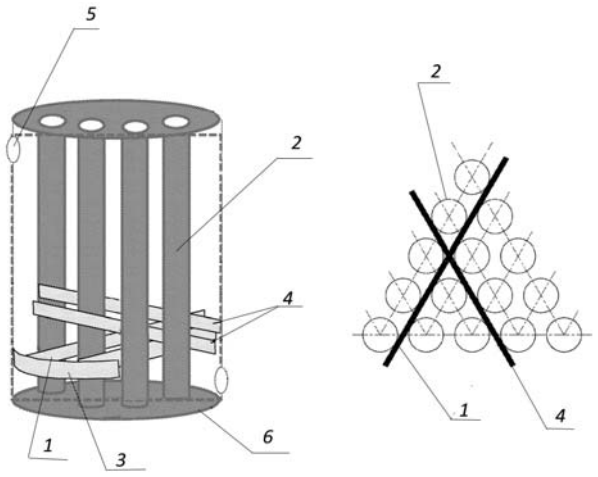
Коррозия труб возможна также за счет накопления конденсата в местах установки поперечных перегородок в межтрубном пространстве, особенно при значительных габаритах устройства. Сегментные перегородки представляют собой пластины с отверстиями для трубок, установленные с определенным шагом. В стриппинг-аппаратах заводов по производству карбамида такие перегородки обычно устанавливаются для улучшения теплообмена между паром и трубками за счет обеспечения желаемого режима течения пара. При соответствующем шаге перегородок сегментные перегородки служат не только для направления потока в полости корпуса, но также защищают трубки от повреждения вибрацией и предотвращают прогиб трубок. Трубки обычно вставляются в отверстия без значительного зазора (не более 2.0 мм). Как следствие, отверстия для труб в перегородках обычно не обеспечивают значительного отвода конденсата. В зоне накопления конденсата нарушается теплообмен, что приводит к локальным изменениям давления и температуры в других частях трубок, может вызывать локальные перегревы и коррозию внутренних поверхностей трубок.

Недостатком сегментных перегородок является также наличие «слепых зон», где скорость потока низкая и теплопередача слабая, в них происходит накопление загрязнений. Сегментные перегородки не обеспечивают защиту труб от вибрации и изгиба в тех случаях, когда имеют небольшой диаметр и тонкие стенки при большом количестве.

Наклон сегментных перегородок помогает предотвратить накопление конденсата. Угол наклона составляет, например, от 5 до 45° от горизонтали. Но наклонные перегородки имеют такой недостаток, как сложность выполнения эллиптических отверстий и монтажа.

Снизить риск локальной коррозии, вызванной такими причинами, возможно за счет использования решетчатой конструкции [19] для предотвращения изгиба и вибрации труб.

Опорная конструкция (рис. 4) содержит полосы 1, расположенные в горизонтальной плоскости между трубами 2. Полосы имеют ширину менее 10 мм и накопление конденсата пара на них не возникает. Длина полос (в горизонтальной плоскости) более 1.0 м, высота полосы (по вертикали) 5–40 мм.



а б

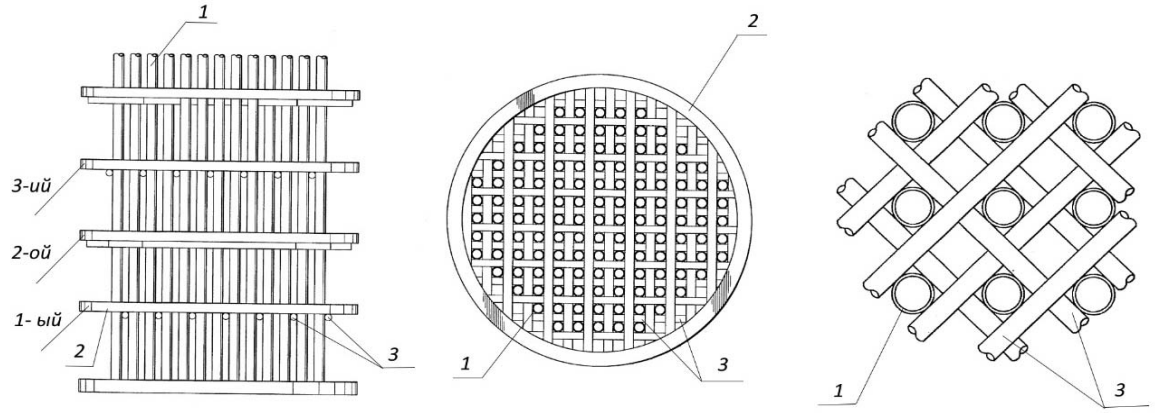
Рис. 4. Опорная конструкция: *а – схема; б – сечение пучка труб; 1 – опорная полоса; 2 – труба; 3 – монтажное кольцо; 4 – перекрестные опорные полосы второго ряда; 5 – ввод среды в межтрубное пространство; 6 – трубная решетка*

Полосы расположены в виде сетки, закреплены на круглом монтажном кольце, которое может быть снабжено одним или более вертикальным слоем полос, причем полосы в каждом слое параллельны друг другу, имеют разное направление в смежных слоях и точки пересечения. Угол между полосками в смежных слоях обычно соответствует расположению труб (например, 60 °) в пучке, чтобы удерживать их. Таким образом, конструкция из полос представляет собой устойчивую горизонтальную решетку, которая снижает риск любых вибраций и изгиба. В процессе эксплуатации в полости кожуха на нижней трубной решетке может скапливаться некоторое количество конденсата. Это не влияет на теплопередачу теплоносителем или коррозию труб.

Известны вспомогательные опоры для пучка труб, представляющие собой стержневую конструкцию. Например, в [20] трубки поддерживаются с помощью внешнего кольца и жестко закрепленными в нем круглыми стержнями, каждый из которых проходит вдоль одной из диагональных полос и находиться в поддерживающем контакте с трубами в этой полосе (рис. 5).

Для обеспечения условий устойчивости такой опоры требуется большое количество стержневых перегородок, в процессе эксплуатации длинные стержни перегородок легко начинают вибрировать, что может привести к их разрушению. Недостатком является также значительное гидравлическое сопротивление конструкции.

Снизить гидравлическое сопротивление опорной конструкции, исключить образование глухих зон, и, тем самым, ускоренную коррозию в

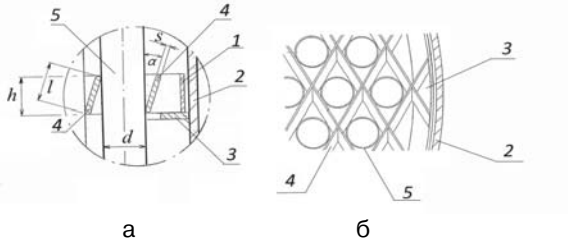


а б в

Рис. 5. Стержневая опорная конструкция трубного пучка: *а – вид сбоку на трубный пучок; б – разрез; в – взаимное расположение опоры и труб трубного пучка с размещением по вершинам квадрата; 1 – труба; 2 – опорное кольцо; 3 – круглые стержни*

них, возможно за счет уменьшения площади поперечного сечения опор по направлению потока. На рис. 6 показана опорная конструкция для трубного пучка из двух наборов крестообразно расположенных в одной плоскости параллельных полос, при этом требуемая поддержка обеспечивается размещением каждой полосы перегородки в наклонном положении под углом α к трубам и контактом в четырех точках. Перегородки закреплены на корпусе теплообменника с помощью кольца. Из рис. 6б видно, что наклон перегородки обеспечивает опору одной полосой двух рядов труб, так как левый нижний край полосы поддерживает один ряд труб, а правый верхний край – соседний. Естественно, что толщина *s*, ширина *l*, высота *h* и угол наклона пластины α подбирается в зависимости от характера расположения труб в трубном пучке и размеров труб.

Благодаря таким перегородкам может быть достигнут равномерный поток со стороны корпуса и хорошая теплопередача по всей длине трубок с поверхностью нагрева, низкий уровень загрязнения. Потери давления невелики, поскольку только 10–20 % площади поперечного сечения со стороны корпуса покрыто перегородками.

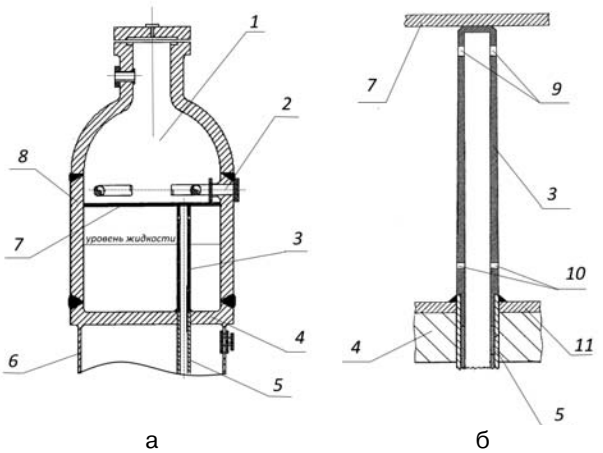


а б

Рис. 6. Опорная конструкция: *а – установка перегородки внутри корпуса; б – расположение опорных полос в случае размещения труб по вершинам треугольника; 1 – кольцо; 2 – корпус; 3 – опорное кольцо для крепления к корпусу; 4 – наклонные полосы; 5 – труба*

Условием интенсивного протекания реакции и массообмена внутри трубки в процессе отпарки является развитая поверхность контакта фаз, а, значит, важно, чтобы пленка жидкости была равномерно распределена по внутренней поверхности труб без застойных и турбулентных зон, вызывающих значительный перепад давления по высоте трубы. В качестве устройств для равномерного распределения пленки жидкости используют различного вида наконечники на трубы.

Так, наконечник на рис. 7 может иметь открытый вверх конец для выпуска паров и газов или наглухо закрыт на верхнем конце с помощью головки, тогда газы выпускаются через одно или несколько боковых отверстий.



а б

Рис. 7. Наконечник для распределения жидкости, используемый в установках высокого и среднего давления синтеза карбамида: *а – схема установки; б – крепление к трубной решетке; 1 – верхняя распределительная камера; 2 – патрубок подачи жидкости; 3 – наконечник; 4 – трубная решетка; 5 – труба; 6 – кожух трубного пучка; 7 – опорная сетка; 8 – корпус распределительной камеры; 9 – отверстия для выпуска пара; 10 – отверстия для входа жидкости; 11 – антикоррозионная накладка на трубную решетку*

Экспериментально было установлено, что коррозия труб протекает быстрее, если наконечники открыты сверху, так как высота столба жидкости при таких условиях постоянно изменяется [21]. В стенке наконечника расположены одно или несколько отверстий, чтобы обеспечить впуск и равномерное распределение жидкости по внутренним стенкам. Нижним концом наконечник крепится к трубе, иногда все наконечники фиксируют решеткой сверху для противодействия силе поднимающихся паров. Такие устройства применяются в промышленности на теплообменниках с вертикальным падением жидкости в различных областях. Вид в разрезе типичного наконечника, используемого в стрипперах высокого давления для синтеза мочевины, представлен на рис. 7 (показана одна труба).

Предложены различные усовершенствования данной конструкции, так как она обладает определенными недостатками. Главным из них остается коррозия, вызванная просачиванием жидкости. Исходя из своего назначения съемного устройства, наконечник не приварен к трубе, а просто опирается на нее. Из-за вибрации оборудования во время использования и под воздействием высокотемпературных жидкостей постепенная коррозия вызывает серьезные деформации верхнего конца труб и значительные потери жидкости, которая поступает в трубу не в заданном направлении, тем самым препятствуя равномерному образованию падающей пленки внутри трубы и создавая дополнительные риски коррозии.

В работе [22] на наконечник дополнительно приварен по внешней стороне металлический отрезок трубы (рис. 8).

Между ним и цилиндрическим участком наконечника, выступающим вниз, имеется отверстие с прокладкой, которая выполняет функцию опоры между круглым основанием наконечника и верхним концом трубы. Точное позиционирование наконечника в трубе осуществляется за счет его посадки с натягом во внутреннюю полость трубы. Нижняя часть наконечника имеет усеченно-конический профиль длиной от 5 до 50 мм и обеспечивает равномерное растекание пленки жидкости по внутренней поверхности трубы в ламинарном режиме.

Круглая прокладка изготовлена из термостойкого и химически инертного материала (например, из политетрафторэтилена, фторированных эластомеров и др.), обеспечивает герметизацию наконечника по отношению к возможному просачиванию жидкости, придавая ему большую стабильность и устойчивость к механическим нагрузкам.

Наконечник содержит в верхней части одно или несколько отверстий для выхода паров, ниже – одно или более отверстий для входа жидкости.

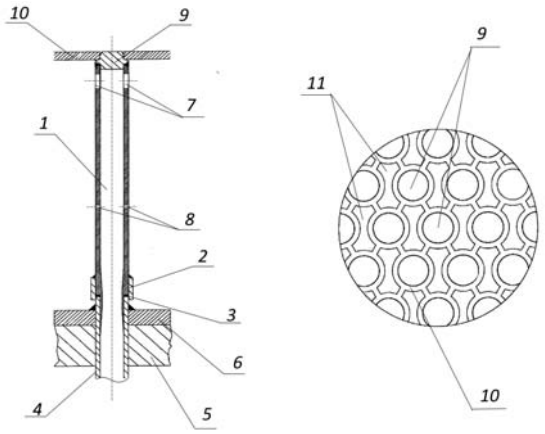


Рис. 8. Наконечник для распределения жидкости: *а – разрез и крепление к трубной решетке; б – вид сверху опорной сетки: 1 – наконечник; 2 – отрезок трубы; 3 – прокладка; 4 – труба; 5 – трубная решетка; 6 – противокоррозионная накладка на трубную решетку; 7 – отверстия для выхода паров; 8 – отверстия для входа жидкости; 9 – пробка; 10 – сетка; 11 – пустоты для прохода паров*

Верхняя часть наконечника закрывается пробкой, имеющей форму усеченного конуса, положение которой фиксируется с помощью сетки. Сетка препятствует просачиванию жидкости в зону соединения наконечника с трубой.

Как уже отмечалось, нарушения в условиях теплообмена приводят к снижению эффективности разложения карбамата аммония. В этом случае его избыточное количество проходит из стриппинг-аппарата в секцию извлечения, что приводит к ограничению производительности установки и чрезмерным выбросам аммиака. Эту проблему можно решить введением в верхнюю распределительную камеру газожидкостного сепаратора предпочтительно циклонного типа с тангенциальным вводом [23], который отделяет газовую фазу от жидкой фазы перед распределением жидкости по трубам теплообменника. Трубки теплообменника снабжены наконечником-распределителем жидкости. В результате жидкость равномерно распределяется по трубкам теплообменника, что позволяет избежать чрезмерной коррозии трубок и обеспечивает оптимальную эффективность аппарата.

В стриппинг-аппарате при отпаривании раствора карбамата аммония верхняя часть наиболее труб трубного пучка является наиболее подверженной коррозии, так как в ней более выражено испарение с образованием коррозионноактивных паров NH_3, CO_2 и воды. Из-за коррозии трубок средний срок службы устройства составляет около 10–12 лет, тогда как в большинстве

случаев многие другие части устройства, в частности, корпус, все еще пригодны для использования. Трубный пучок подвергается полной или частичной замене, которая обычно предусматривает удаление корродированной части трубы.

Увеличить срок службы устройства можно, если предусмотреть возможность его поворота на 180° таким образом, чтобы опустить поврежденную верхнюю часть в нижнюю часть устройства, и поднять противоположную, еще не поврежденную соответствующую область вверх. Идея является рабочей в случае полной симметрии аппарата, ее реализация описана в работе [24]. Таким образом, срок службы устройства для удаления практически удваивается.

В целях промышленной безопасности необходимо постоянно контролировать уровень коррозии. При повреждении футеровки из-за высокого давления внутренняя коррозионная жидкость диффундирует в нижележащую промежуточную область и, если ее не обнаружить, вызывает быструю коррозию углеродистой стали, из которой изготовлен устойчивый к давлению корпус или трубная решетка. Для этого в определенных точках стенки корпуса выполняют небольшие дренажные отверстия. Обычно дренаж представляет собой небольшую трубку диаметром 8–15 мм, изготовленную из нержавеющей стали, титана или другого материала, устойчивого к коррозии, которая вставляется в слой углеродистой стали до тех пор, пока не достигнет поверхности под антикоррозийной футеровкой (или одним из ее слоев в случае многослойной футеровки). Количество сливных отверстий составляет от 2 до 4. Таким образом возможен контроль коррозии в случае использования многослойной стенки распределительной камеры.

Условия работы стриппинг-аппарата при производстве карбамида являются высококоррозионными из-за циркуляции и испарения в нем горячего и концентрированного раствора карбамата аммония [25]. При таких условиях наблюдается как язвенная коррозия (pitting corrosion), начинающаяся на поверхности и приводящая к образованию язв и полостей в металле, так и щелевая коррозия (crevice corrosion) в зазорах и трещинах, между двумя поверхностями в местах застоя раствора. Для предотвращения коррозии в процесс производства мочевины в качестве пассивирующего агента добавляют кислород [26], обычно в составе потока воздуха, т.е. часть кислорода вместе с хромом в стали образует защитный слой оксида хрома на поверхностях из нержавеющей стали. Этот эффект используется в технологии, описанной, например, в [27], и в настоящий момент используется на заводах по производстве карбамида по всему миру.

Технология имеет недостатки: опасность взрыва из-за использования кислорода, неправомерное распределение кислорода по объему аппарата из -за наличия двухфазной системы, а значит, снижение антикоррозионного эффекта в зонах с недостаточной концентрацией кислорода.

Известны различны аустенитные нержавеющие сплавы для эксплуатации изделий из них в высококоррозионных условиях, например, [28]. Обязательными компонентами в составе сплава являются никель (29–37 % мас.), хром (26–30 % мас.) и молибден (6.1–7.1 % мас.) или вольфрам (до 3.0% мас.). Никель повышает устойчивость к коррозионному растрескиванию и является одним из стабилизирующих аустенит элементов, уменьшая количество межкристаллитной фазы. Хром обеспечивает стойкость к точечной коррозии, но при содержании более 30% мас. образуются его соединения, которые отрицательно влияют на коррозионную стойкость. Молибден и вольфрам эффективно стабилизируют пассивирующую пленку, образующуюся на поверхности сплава, а также эффективно повышают устойчивость к точечной коррозии. Однако чрезмерно высокое содержание молибдена способствует образованию интерметаллических фаз и ухудшает обрабатываемость в горячем состоянии. Нежелательными примесями являются сера, фосфор, углерод, медь. Сплав обладает стойкостью к точечной коррозии, прочностью, сравнимой со сплавами на основе никеля, структурной стабильностью, высокой прочностью на растяжение и пластичностью, но при этом стойкость к коррозии подтверждена при температуре не выше 108 °С, что недостаточно.

Проблема коррозии в условиях работы установки синтеза карбамида может быть решена за счет использования конструкционных материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью к карбамату аммония, в частности. Известные материалы (такие как цирконий, ниобий, титан) в чистом виде не обладают требуемыми конструкционными свойствами или уступают в них углеродистой стали. В настоящее время активно развивается направление создания двухфазных сталей (duplex steel) [29–31] для решения проблемы пассивной коррозии в технологии карбамида высокого давления, хотя известны из уровня техники ферритные сплавы, которые могут работать в условиях синтеза мочевины аналогично вышеупомянутым двухфазным сталям, но значительно дешевле их [32].

Двухфазной или аустенитно-ферритной маркой называют сталь, потому что ее структура состоит из двух фаз: аустенита (гранецентрирован-

ная кубическая решетка) и феррита (объемноцентрированная кубическая решетка) примерно в равных пропорциях, но имеющих разный состав. Эти марки нержавеющей стали имеют повышенное содержание хрома и легированы различными компонентами, которые распределены неравномерно между фазами.

Наличие проблемы увеличения срока службы специального оборудования установок по производству карбамида объясняет причину множества разработок двухфазных сплавов для него. Проблемы, решаемые при создании таких сталей, состоят не только в подборе состава, обеспечивающего химическую устойчивость в среде карбамата аммония при температурах выше 200 °С, но и обеспечении стабильности микроструктуры стали при обработке, например, сваркой.

Аустенитно-ферритная сталь, известная под торговой маркой Safurex® [33], обладает пониженной скоростью коррозии и требует меньшего содержания кислорода для пассивации. Эта сталь содержит, помимо прочих ингредиентов, следующие элементы: Mn (0.3 –4 % мас.), Cr (28–35 % мас.), Ni (3–10 % мас.), Mo (1.0–4.0 % мас.), N (0.2–0.6 % мас.), Cu (до 1.0 % мас.), W (до 2.0% мас.). Сталь коррозионноустойчива в среде карбамата аммония в присутствии кислорода, но если его содержание опускается ниже предельного уровня, начинается коррозия, особенно при повышенной температуре.

Каждый легирующий компонент несет свою функцию в составе сплава, причем содержание его влияет на достигаемый эффект.

В этих сталях помимо железа, составляющего небольшой процент по массе, всегда присутствует хром, с целью получения высокой коррозионной стойкости в состав вводят молибден и вольфрам. При синтезе мочевины содержание Cr имеет большое значение для коррозионной стойкости, и поэтому оно должно быть как можно более высоким. Однако существует баланс между высоким содержанием хрома и хорошей стабильностью микроструктуры. Аустенитобразующим является никель, его количество определяет равновесие между фазами, однако никель может образовывать сильный комплекс с аммонием, что нежелательно. Марганец стабилизирует аустенит, добавляется для повышения растворимости азота и взаимозаменяем с никелем. Кобальт взаимозаменяем с никелем в составе двухфазных сплавов, но обладает и собственными уникальными эффектами: укрепляет ферритовую матрицу и уменьшает образование и выпадения кристаллов интерметаллидов [34].

Азот также входит в состав аустенита и повышает стабильность его микроструктуры, задерживая образование интерметаллических фаз и увеличивая прочность металлической матрицы, влияя на распределение Cr, Mo и Ni в аустенитной и ферритной фазах. Более высокое содержание N увеличивает относительную долю Cr и Mo в аустенитной фазе, что означает, что аустенит становится более устойчивым к коррозии при сохранении стабильности структуры. Однако растворимость азота ограничена, его слишком высокое содержание увеличивает риск образования нитридов хрома, что, в свою очередь, отрицательно влияет на коррозионную стойкость.

Высокое содержание хрома и азота приводит к ухудшению обрабатываемости сплава в горячем состоянии, поэтому максимальное значение этих компонентов ограничено [35].

Нежелательными компонентами в аустенитно-ферритных сплавах являются: углерод из-за риска образования карбидов и, как следствие, снижения коррозионной стойкости; сера – из-за образования легкорастворимых сульфидов; фосфор может оказывать неблагоприятное воздействие, например, на пластичность при горячей обработке, свариваемость и коррозионную стойкость. В качестве раскисляющей добавки при производстве стали используется кремний, но его применение также нежелательно при получении двухфазных сплавов, так как он снижает растворимость азота.

Содержание ферритной фазы в дуплексной нержавеющей стали имеет значение для коррозионной стойкости. Двухфазные нержавеющие стали изготавливают различными способами, в зависимости от состава, как традиционными – литьем с последующей горячей и / или холодной обработкой и необязательной дополнительной термообработкой, так и, например, методом горячего изостатического прессования.

Некоторые исследователи [36] предлагают расчетные формулы определения соотношения между образующими сплав компонентами, облегчающие подбор состава, обеспечивающего заявленные свойства сплава.

Таким образом, аустенитно-ферритные стали демонстрируют более низкие скорости пассивной коррозии (не более 0.12 мм/год) при высоких температурах (выше 180 °С) в контакте с жидкостями, содержащими карбамат аммония, в бескислородных условиях и подходят для изготовления труб, распределительных камер и других элементов аппаратов технологии синтеза карбамида. В особо тяжелых условиях эксплуатации коррозионную стойкость двухфазных нержавеющих сталей можно дополнительно повысить за счет соединения со слоем из циркония или циркониевого сплава.

Литература

1. Patent WO2019123354. Duplex stainless steels and uses thereof / Paci G., Quattrocchi M., Carlessi L., Serrafero A. // 2018.
2. Maxwel G. Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes. New York: Kluwer Academic/Plenum Pyblishers, 2017.– 411 p.
3. Patent №3984469 USA. Process for production of urea / Guadalupi M., Zardi U., Milanese S. D., Lagana V. // 1976.
4. Patent DE3228594A1 Germany. Method for producing urea / Umberto Zardi // 1983.
5. Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В. Карбамид: свойства, производство, применение.– Нижний Новгород: Кварц, 2015.– 544 с.
6. Green Don W., Southard Marylee Z. Perry`s Chemical Engineers` Handbook.– McGraw-Hill, 2018.– 2352 p.
7. Kirk R.E. Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley-Interscience, 1983.– V.23.– 1330 p.
8. Петров В.И., Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Аюпов И.М. Анализ технологических схем производства карбамида // Вестник Казанского технологического университета.– 2015.– №8.– С.148-150.
9. Li H.-M., Wei P. Study on technology development of CO_2 stripping urea. Xiandai Huagong // Modern Chemical Industry.– 2018.– №38.– Pp.200-203.
10. Сергеев Ю.А. Реконструкция агрегатов карбамида с целью увеличения производительности и снижения затрат // Химическая техника.– 2011.– №3.– С.17-21.
11. Солдатов А.В., Шестаков Н.А. Строительство агрегата карбамида с использованием существующего резервного оборудования // Химическая техника.– 2017.– № 7.– С.24–27.
12. Таран Ю.А., Таран А.В. Модернизация действующих производств азотосодержащих минеральных удобрений и пористой аммиачной селитры под выпуск ресурсо-энергосберегающих, экологически безопасных продуктов повышенного качества // Химическая промышленность сегодня.– 2015.– №1.– С.5-18.
13. Lu X., Zhang X., Gao N., Zhang B., Xiang X., Xu H. Experimental Study on Urea Hydrolysis for Ammonia With Steam Stripping. Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao // Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering.– 2018.– №38.– Pp.6616-6622.
14. Baboo P. Urea Stripper Tube Leakage // International Journal of Engineering Research & Technology.– 2018.– №7.– Pp.108-116.
15. Nurisman E., Putri M., Bidari M. Analisis Performa Persentase Stripping dan Efisiensi Panas Stripper (DA-101) pada Unit Sintesa Urea PUSRI-II B // Journal of Chemical Process Engineering.– 2022.– №7.– Pp.109-116.
16. Patent №S4899813A USA. Process and apparatus for the synthesis of urea and material used in it / Menicatti S., Miola C., Milanese S. D., Granelli F.// 1990.
17. Patent №2730393A1 Canada. Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids/ Sanfilippo D., Mairano L., Gianazza A., Carlessi L. // 2009.
18. Patent №1503837B1 EP. Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids/ Gandolfi G., Merelli G., Scotto A., Testa G.P. // 2005.

References

1. Paci G., Quattrocchi M., Carlessi L., Serrafero A. [Duplex stainless steels and uses thereof]. Patent no.WO2019123354, 2018.
2. Maxwel G. [Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes]. New York, Kluwer Academic/Plenum Pyblishers, 2017. 411 p.
3. Guadalupi M., Zardi U., Milanese S. D., Lagana V. [Process for production of urea]. Patent USA no.3984469, 1976.
4. Zardi U. [Method for producing urea]. Patent Germany no.DE3228594A1, 1983.
5. Sergeev Yu. A., Kuznetsov N.M., Chirkov A.V. *Karbamid: svoistva, proizvodstvo, primenenie* [Urea: properties, production, application]. Nizhniy Novgorod, Kvarts Publ., 2015, 544 p.
6. Green Don W., Southard Marylee Z. [Perry`s Chemical Engineers` Handbook]. McGraw-Hill, 2018, 2352 p.
7. Kirk R.E. [Encyclopedia of Chemical Technology]. Wiley-Interscience, 1983,vol.23, 1330 p.
8. Petrov V.I., Mad'yarov R.R., Khairullin R.R., Ayupov I.M. *Analiz tekhnologicheskikh skhem proizvodstva karbamida* [Analysis of technological schemes for the production of urea]. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, no.8. pp.148-150.
9. Li H.-M., Wei P. [Study on technology development of CO_2 stripping urea. Xiandai Huagong]. *Modern Chemical Industry*, 2018, no.38(10), pp.200-203.
10. Sergeev Yu. A. *Rekonstruktsiya agregatov karbamida s tsel'yu uvelicheniya proizvoditel'nosti i snizheniya zatrat* [Reconstruction of urea units to increase productivity and reduce costs]. *Khimicheskaya tekhnika* [Chemical engineering], 2011, no.3, pp.17-21.
11. Soldatov A.V., Shestakov N.A. *Stroitel'stvo agregata karbamida s ispol'zovaniem sushchestvuyushchego rezervnogo oborudovaniya* [Construction of a urea plant using existing backup equipment] *Khimicheskaya tekhnika* [Chemical engineering], 2017, no.7, pp.24-27.
12. Taran Yu.A., Taran A.V. *Modernizatsiya deistvuiushchikh proizvodstv azotosoderzhashchikh mineral'nykh udobreniy i poristoy ammiachnoi selitry pod vypusk resurso-energosberegayushchikh, ekologicheski bezopasnykh produktov povyshennogo kachestva* [Modernization of existing production facilities of nitrogen-containing mineral fertilizers and porous ammonium nitrate for the production of resource- and energy-saving, environmentally friendly products of high quality]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [The chemical industry today], 2015, no.1, pp.5-18.
13. Lu X., Zhang X., Gao N., Zhang B., Xiang X., Xu H. [Experimental study on urea hydrolysis for ammonia with steam stripping. Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao]. *Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*, 2018. no,38. pp.6616-6622.
14. Baboo P. [Urea Stripper Tube Leakage]. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2018, no.7, pp.108-116.
15. Nurisman E., Putri M., Bidari M. [Analisis Performa Persentase Stripping dan Efisiensi Panas Stripper (DA-101) pada Unit Sintesa Urea PUSRI-II B]. *Journal of Chemical Process Engineering*, 2022, no.7, pp.109-116.
16. Menicatti S., Miola C., Milanese S. D., Granelli F. [Process and apparatus for the synthesis of urea and material used in it]. Patent USA no.US4899813A, 1990.

19. Patent №2020/ 246886 A1, WO. Urea plant with stripper and stripping method / Gevers L. W., Gonzalez J. C. // 2020.
20. Patent №5642778A USA. Rod baffle heat exchangers / Cecil C. Gentry // 1996.
21. Patent №83365A1 Luxembourg. Device for dispensing a liquid in the form of a thin film in vertical heat exchangers / V Lagana // 1982.
22. Patent №2010/ 128371A2 WO. Tube bundle equipment with liquid flow regulator elements / Gianazza A., Carlessi L. // 2010.
23. Patent №2011/ 020732A2 WO. An apparatus for the decomposition of non-converted ammonium carbamate in urea solutions in a urea synthesis process / Mennen J. H., Gerardus Eijkenboom J. M. // 2011.
24. Patent №1195194A1 EP. Improved apparatus for carbamate decomposition and ammonia and carbon dioxide stripping from urea solutions / Rizzi E. // 2000.
25. Galakhova A., Kadisch F., Mori G., Heyder S., Wieser H., Sartory B., Wosik J., Schwarz S., Burger S. Corrosion of 1.4016 Ferritic Steel by Urea at High Temperature // Journal of Materials Engineering and Performance.– 2023.– №32.
26. Патент №2396253 РФ. Способ получения мочевины и установка для его осуществления / Царди Ф. / / Б.И.– 2010.– №22.
27. Patent №4758311A USA. Method for avoiding the corrosion of the strippers in the urea manufacturing plants / Pagani G., Faita G., Grassini U. // 1988.
28. Patent №2017067999A1 WO. New austenitic stainless alloy / Kivisakk U., Atonnsson K., Stenvall P. // 2017.
29. Patent №1340829A1 EP. Duplex stainless steel for urea manufacturing plants / Y. Yamadera, E. Nagashima // 2003.
30. Patent №2015099530A1 WO. Corrosion resistant duplex steel alloy, objects made thereof, and method of making the alloy/ Larsson L., Gullberg D., Kivisakk U., Ostlund M., Antonius Scheerder A.A. // 2015.
31. Patent №2801396A1 EP. Use of duplex stainless steel in an ammonia-stripping of urea plants/ Sscotto A., Zardi F. // 2017.
32. Патент №2827830 РФ. Применение ферритной стали в секции высокого давления для производства мочевины / Марроне Л. // 2024.
33. Patent №1995000674A1 WO. Ferritic-austenitic stainless steel and use of the steel / Kangas P., Walden B., Berglund G., Nicholls M. // 1995.
34. Patent №19834A WO. Duplex stainless steels and uses thereof. / Carlessi L., Paci G., Quattrocchi M., Serrafero A. // 2021.
35. Patent №2017014632A1 WO. Duplex stainless steel and use thereof. / Gullberg D., Haraldsson C., Wilson A., Antonius Scheerder A. A., Anguah Ofei K. // 2017.
36. Патент №2804361 РФ. Коррозионностойкая двухфазная нержавеющая сталь / А. Л. Фернандес, М. Р. Родригес // Б.И.– 2023.– №28.

17. Sanfilippo D., Mairano.L., Gianazza A., Carlessi L. [Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids]. Patent Canada no.2730393A1, 2009.
18. Gandolfi G., Merelli G., Scotto A., Testa G.P. [Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids]. Patent EP no.EP1503837B1, 2005.
19. Gevers L. W., Gonzalez J. C. [Urea plant with stripper and stripping method]. Patent WO no.WO 2020246886, 2020.
20. Cecil C. [Gentry Rod baffle heat exchangers]. Patent USA no.US5642778A, 1996.
21. Lagana V. [Device for dispensing a liquid in the form of a thin film in vertical heat exchangers]. Patent Luxembourg no.LU83365A1, 1982.
22. Gianazza A., Carlessi L. [Tube bundle equipment with liquid flow regulator elements]. Patent WO no.WO2010128371, 2010.
23. Mennen J.H., Gerardus Eijkenboom J.M. [An apparatus for the decomposition of non-converted ammonium carbamate in urea solutions in a urea synthesis process]. Patent WO no.WO2011020732, 2011.
24. Rizzi E. [Improved apparatus for carbamate decomposition and ammonia and carbon dioxide stripping from urea solutions]. Patent EP no.EP1195194A1, 2000.
25. Galakhova A., Kadisch F., Mori G., Heyder S., Wieser H., Sartory B., Wosik J., Schwarz S., Burger S. [Corrosion of 1.4016 Ferritic Steel by Urea at High Temperature]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, no.32.
26. Tsardi F. *Sposob polucheniya mocheviny i ustanovka dlia ego osushchestvleniya* [Method for obtaining urea and installation for its implementation]. Patent RF no.2396253, 2010.
27. Pagani G., Faita G., Grassini U. [Method for avoiding the corrosion of the strippers in the urea manufacturing plants]. Patent USA no.US4758311A, 1988.
28. Kivisakk U., Atonnsson K., Stenvall P. [New austenitic stainless alloy]. Patent WO no.WO2017067999, 2017.
29. Yamadera Y., Nagashima E. [Duplex stainless steel for urea manufacturing plants]. Patent no.EP1340829, 2003.
30. Larsson L., Gullberg D., Kivisakk U., Ostlund M. Antonius Scheerder A.A. [Corrosion resistant duplex steel alloy, objects made thereof, and method of making the alloy]. Patent no.WO2015099530, 2015.
31. Sscotto A., Zardi F. [Use of duplex stainless steel in an ammonia-stripping of urea plants]. Patent no.EP2801396, 2017.
32. Marrone L. *Primenenie ferritnoy stali v sektsii vysokogo davleniya dlya proizvodstva mocheviny* [Use of ferritic steel in the high-pressure section for the production of urea]. Patent RF no.2827830, 2024.
33. Kangas P., Walden B., Berglund G., Nicholls M. [Ferritic-austenitic stainless steel and use of the steel]. Patent no.WO1995000674, 1995.
34. Carlessi L., Paci G., Quattrocchi M., Serrafero A. [Duplex stainless steels and uses thereof]. Patent no.OA19834A, 2021.
35. Gullberg D., Haraldsson C., Wilson A., Antonius Scheerder A. A., Anguah Ofei K. [Duplex stainless steel and use thereof]. Patent no.WO2017014632, 2017.
36. Lopes A.F., Rodriges M.R. *Korrozionnostoykaya dvukhfaznaya nerzhaveiushchaya stal'* [Corrosion-resistant duplex stainless steel]. Patent RF no.2804361, 2023.

УДК 66.021.3 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-112-117

Н. Д. Минченков (магистрант), С. К. Чуракова (д.т.н., проф.)

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КПД ПРЯМОТОЧНЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ ОТ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ МАССОПЕРЕДАЧИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Нефтехимия и химическая технология»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, e-mail: nminch02@mail.ru

N. D. Minchenkov, S. K. Churakova

ANALYTICAL DETERMINATION OF THE DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF DIRECT-FLOW CONTACT DEVICES ON THE PARAMETERS OF THE MASS TRANSFER EQUATION

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; email: nminch02@mail.ru

Одним из типов контактных устройств с точки зрения организации взаимного движения фаз являются прямоточные контактные устройства, известны различные варианты их аппаратурной реализации. В представленной работе для установления зависимости КПД прямоточных контактных устройств от параметров уравнения массопередачи, параметров технологического процесса и расходов взаимодействующих фаз использован подход, примененный ранее к перекрестноточным тарельчатым контактным устройствам. Данный подход основан на совместном интегрировании основного уравнения массопередачи в дифференциальной форме, уравнений материального баланса и рабочей линии прямоточного контактного устройства. Принято допущение, что движение фаз близко к модели идеального вытеснения, равновесные и диффузионные характеристики в пределах контактного устройства постоянны, а связь равновесных концентраций в фазах является линейной. В результате получены выражения для КПД прямоточного контактного устройства по обеим фазам. Полученные зависимости сопоставлены с уравнениями, связывающими КПД перекрестноточных тарельчатых контактных устройств с теми же параметрами.

Ключевые слова: время контактирования; контактирование фаз; контактные устройства; КПД по Мерфри; массообменная эффективность; межфазная поверхность; основное уравнение массопередачи; параметры массопередачи; прямоточные контактные устройства; равновесная концентрация; режим вытеснения; уравнение рабочей линии

One of the types of contact devices from the point of view of the organization of the mutual movement of phases are direct-flow contact devices, various variants of their hardware implementation are known. In the presented work, to establish the dependence of the efficiency of direct-flow contact devices on the parameters of the mass transfer equation, the parameters of the technological process and the costs of the interacting phases, an approach previously applied to cross-flow plate contact devices was used. This approach is based on the joint integration of the basic equation of mass transfer in differential form, the equations of material balance and the operation line of a direct-flow contact device. It is assumed that the movement of the phases is close to the model of ideal displacement, the equilibrium and diffusion characteristics within the contact device are constant, and the relationship of equilibrium concentrations in the phases is linear. As a result, expressions are obtained for the efficiency of a direct-flow contact device in both phases. The obtained dependences are compared with the equations relating the efficiency of cross-flow plate contact devices with the same parameters.

Key words: basic mass transfer equation; contact devices; direct-flow contact devices; displacement mode; equation of the operation line; equilibrium concentration; interfacial surface; mass transfer efficiency; mass transfer parameters; Murphy efficiency; phase contouring; time of contouring

Дата поступления 25.11.25

Массообменная эффективность контактных устройств, наряду с создаваемым ими перепадом давления, производительностью, энергосбережением и т.д. [1], является одним из показателей, характеризующих их эффективность и применимость в аппаратурном оформлении конкретного технологического процесса. Массообменная эффективность обычно характеризуется КПД, однако для описания эффективности противоточных насадок, как правило, используется значение высоты, эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) [2].

Оценка массообменной эффективности контактного устройства является сложной задачей, поскольку данная величина зависит от большого количества параметров, точный учет которых зачастую невозможен. На протекание массообменного процесса оказывают влияние как физические свойства отдельных компонентов и фаз в целом [2], так и особенности движения потоков газа и жидкости, а именно режим течения, равномерность распределения газа по сечению аппарата [3], продольная диффузия по высоте аппарата [4], перемешивание жидкости [5] и т.д. Указывается также на зависимость КПД массообменных устройств от создаваемого ими перепада давления [6]. Это объясняется тем, что создаваемый контактным устройством перепад давления складывается из составляющих, некоторые из которых связаны с передачей энергии и импульса между потоками фаз, а это явление способно интенсифицировать процессы тепло- и массообмена. Очевидно также влияние температуры и давления системы на протекание массообменного процесса и эффективность контактного устройства, так как эти параметры определяют равновесные и диффузионные свойства компонентов. Однако в целом можно сказать, что наибольшее влияние на эффективность контактного устройства оказывает его конструкция и способ организации взаимного движения фаз, так как этот параметр контактного устройства сочетает в себе многие влияющие параметры, перечисленные ранее.

Известны эмпирические зависимости, позволяющие определить КПД тарельчатых [7, 8] и ВЭТТ насадочных [9] контактных устройств. Достоинством данных зависимостей является их простота и возможность приближенной оценки эффективности контактного устройства, даже если не известны многие данные о его работе. Недостатки же связаны с тем, что в этих формулах, зачастую, не учитываются особенности конструкции и параметры протекания массообменного процесса, что становится причиной низкой точности прогнозировния. Также недостатком использования эмпирических формул является трудность анализа наблюдаемых закономерностей. К тому же часто эмпирические зависимости для ВЭТТ применимы лишь к какому-то одному типу насадок [2], что затрудняет экстраполяцию этих зависимостей на другие типы устройств. В целом же большая часть известных эмпирических выражений, позволяющих оценить эффективность массообменного устройства, относится к тарельчатым или противоточным насадочным контактным устройствам. Однако еще одним классом устройств, встречающимся в технологической практике, являются прямоточные контактные устройства, достоинством которых является высокая производительность, не ограниченная, в отличие от противоточных контактных устройств, режимом захлебывания, в сочетании с относительно не большим перепадом давления. Известны конструкции полых [10, 11], струйных [12], роторных [13] прямоточных контактных устройств, при этом многие из них создают локальный прямоток фаз, работая при общем противотоке по аппарату. Разнообразие конструкций массообменных устройств и аппаратов, работающих в режиме прямотка фаз, говорит о целесообразности изучения их массообменной эффективности и установления зависимости их КПД от влияющих параметров. В работе [14] с использованием уравнений массопередачи в дифференциальной форме и уравнений материального баланса получены выражения КПД по Мерфри по обеим фазам для перекрестноточных тарельчатых контактных устройств. Целесообразно применить данный подход также к прямоточным контактным устройствам.

Материалы и методы

Основное уравнение массопередачи в интегральной форме устанавливает связь массы вещества M, переданного через поверхность F за время τ при движущей силе Δc:

$$M = K \cdot \Delta c \cdot F \cdot \tau, \qquad (1)$$

где K – коэффициент массопередачи.

Данная форма уравнения массопередачи может быть использована непосредственно для расчета массы перераспределенного компонента лишь при постоянном значении движущей силы. Однако движущая сила может изменяться в различных точках массообменного устройства, при этом опытные наблюдения свидетельствуют также о влиянии времени контактирования (пребывания) фаз на эффективность массообменного устройства [15]. Для изучения влияния изменения движущей силы массообменного процесса и времени контактирования в работе [14] было предложе-

но использовать уравнения массопередачи для каждой из фаз в дифференциальной форме:

$$dM = K \cdot (y^* - y) \cdot dF \cdot d\tau, \quad (2)$$

$$dM = K \cdot (x - x^*) \cdot dF \cdot d\tau. \quad (3)$$

Рассмотрим схему прямоточного контактного устройства (рис. 1):

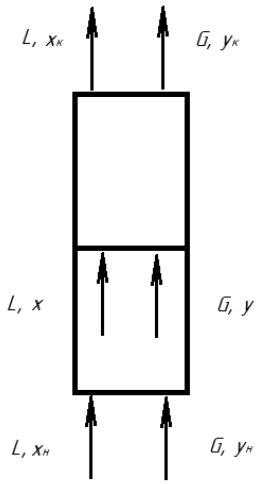


Рис. 1. Прямоточное контактное устройство

Будем считать, что перераспределяемый компонент переходит из фазы L (начальная концентрация $x_н$, конечная $x_к$) в фазу G (начальная концентрация $y_н$, конечная $y_к$). Примем также, что фазы движутся в режиме идеального вытеснения, то есть продольного перемешивания нет, и изменение концентрации компонента в них происходит только за счет массообмена с другой фазой.

Рассмотрим материальный баланс процесса массопередачи по фазе G. Бесконечно малое приращение массы компонента в ней за счет изменения его концентрации равно бесконечно малому приращению по уравнению массопередачи (2):

$$Gdy = K \cdot (y^* - y) \cdot dF \cdot d\tau, \quad (4)$$

При этом материальный баланс по произвольному поперечному сечению контактного устройства выражается уравнением:

$$G \cdot y + L \cdot x = G \cdot y_к + L \cdot x_к, \quad (5)$$

Из формулы (5) могут быть получены выражения, связывающие неравновесные концентрации компонента в потоках двух фаз, то есть, уравнения рабочей линии прямоточного контактного устройства:

$$y = y_к + \frac{L}{G}(x_к - x), \quad (6)$$

$$x = x_к + \frac{G}{L}(y_к - y). \quad (7)$$

Допуская линейную связь равновесных концентраций $y^*=k_i x$, подставляя правую часть выражения (7), умноженную на константу фазового равновесия k_i, в формулу (4) в качестве y^* и разделяя переменные, получаем:

$$\frac{G}{K}\int_{y_н}^{y_к} \frac{dy}{k_i x_к + \frac{Gk_i}{L} y_к - \left(\frac{Gk_i}{L} + 1\right) y} = \int_0^F dF \int_0^\tau d\tau \,. \quad (8)$$

С учетом того, что пределы интегрирования по F и τ являются константами, находится следующее решение данного дифференциального уравнения:

$$\frac{G}{K} \cdot \left(-\frac{L}{Gk_i + L}\right) \cdot ln \frac{(k_i x_к - y_к)}{k_i x_к + \frac{Gk_i}{L}(y_к - y_н) - y_н} = F\tau \,. \quad (9)$$

Перегруппируем множители, проведем операцию потенцирования и найдем обратное выражение:

$$\frac{k_i x_к + \frac{Gk_i}{L}(y_к - y_н) - y_н}{k_i x_к - y_к} = exp\left[\frac{KF\tau(Gk_i + L)}{GL}\right]. \quad (10)$$

Вычитание единицы из обеих частей выражения (10) и последующее возведение полученного равенства в (-1) степень с перегруппировкой множителей дает следующий результат:

$$\frac{Gk_i + L}{L \cdot exp\left[\frac{KF\tau(Gk_i + L)}{GL}\right] - L} = \frac{k_i x_к - y_к}{y_к - y_н}. \quad (11)$$

КПД по Мерфри для фазы G описывается следующим соотношением:

$$E_y = \frac{y_к - y_н}{y^* - y_н}. \quad (12)$$

Прибавление единицы к обеим частям уравнения (11) с учетом того, что $y^*=k_i x_к$, и уравнения (12) с последующим нахождением обратного выражения дает формулу для КПД по Мерфри по фазе G для прямоточного контактного устройства:

$$E_y = \frac{L \cdot exp\left[\frac{KF\tau(Gk_i + L)}{GL}\right] - L}{L \cdot exp\left[\frac{KF\tau(Gk_i + L)}{GL}\right] + Gk_i}. \quad (13)$$

Зависимость КПД по Мерфри для фазы L может быть получена посредством аналогичных преобразований. Однако в этом случае необходимо учесть, что бесконечно малое приращение массы компонента в пределах фазы равно $dM = -Ldx$, поскольку концентрация перераспределяемого компонента в ней убывает. Уравнение массопередачи описывается выражением (3), равновесная концентрация x^* при этом вычисляется как $x^* = y/k_i$, и

уравнение рабочей линии должно быть выражено через y (6). В результате может быть получено равенство, связывающее КПД по Мерфри по фазе L с параметрами уравнения массопередачи, расходами фаз и, косвенно, параметрами технологического процесса:

$$E_x = \frac{Gk_i \cdot exp\left[\frac{KF\tau(Gk_i + L)}{LGk_i}\right] - Gk_i}{Gk_i \cdot exp\left[\frac{KF\tau(Gk_i + L)}{LGk_i}\right] + L}. \qquad (14)$$

где E_x равно:

$$E_y = \frac{x_н - x_к}{x_н - x^*}. \qquad (15)$$

Результаты и их обсуждение

Полученные в данной работе формулы (13) и (14) для КПД прямоточного контактного устройства по Мерфри по обеим фазам связывают данный показатель эффективности с различными факторами, влияющими на протекание массообменного процесса. Влияние площади межфазной поверхности и времени контаткирования фаз следует из уравнения массопередачи, влияние же расходов обеих фаз на массообменную эффективность сказывается за счет того, что отношение их расходов представляет собой тангенс угла наклона рабочей линии, от положения которой зависит изменение движущей силы процесса. Влияние индивидуальных диффузионных свойств компонента и фаз на процесс оказывается через коэффициент массопередачи. Индивидуальность равновесных характеристик сказывается за счет константы фазового равновесия, которая также фигурирует в выражениях (13) и (14). Влияние же параметров системы, то есть температуры и давления, выражается косвенно через коэффициент массопередачи и константу фазового равновесия. Учет этих параметров отличает полученные формулы от эмпирических выражений, которые зачастую являются излишне упрощенными и не учитывают многие факторы, что может стать причиной снижения точности прогнозирования. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что полученные зависимости также базируются на некоторых допущениях: движение фаз в режиме идеального вытеснения, постоянство константы фазового равновесия, коэффициента массопередачи и расходов фаз в пределах контактного устройства, линейная связь равновесных концентраций.

Выражения (13) и (14) для КПД прямоточного контактного устройства отличаются от уравнений, описывающих КПД перекрестноточных тарельчатых контактных устройств по обеим фазам [14], что объясняется существенным различием моделей движения и взаимного направления потоков.

Из формул (13) и (14) следует, что КПД по Мерфри прямоточного контактного устройства для каждой из фаз всегда меньше 1, так как показатели экспонент положительны, а числитель в обоих случаях меньше знаменателя на величину суммы (Gk_i+L). При бесконечной площади поверхности контакта фаз и времени их контактирования КПД по обеим фазам стремится к 1:

$$\lim_{F\to\infty} E_y = \lim_{\tau\to\infty} E_y = 1;$$
$$\lim_{F\to\infty} E_x = \lim_{\tau\to\infty} E_x = 1.$$

В этом заключается еще одно существенное отличие прямоточного контактного устройства от перекрестноточных тарельчатых контактных устройств [14], связанное с организацией взаимного движения фаз. КПД по газовой фазе (если речь идет о процессах с участием паровой и жидкой фаз, таких, как ректификация и физическая абсорбция) для перекрестноточного тарельчатого контактного устройства при бесконечном площади поверхности контакта фаз и (или) времени их контактирования стремится к 1. А КПД по идеально перемешанной жидкой фазе, описываемый формулой (16) [14]:

$$E_x = \frac{Gk_i\left(1 - exp\left[-\frac{KF\tau}{Gk_i}\right]\right)}{Gk_i\left(1 - exp\left[-\frac{KF\tau}{Gk_i}\right]\right) + L}. \qquad (16)$$

при $F\to\infty$ и (или) $\tau\to\infty$ равен:

$$\lim_{F\to\infty} E_x = \lim_{\tau\to\infty} E_x = \frac{Gk_i}{Gk_i + L}.$$

Данный предел меньше 1 и приближается к 1 в том случае, когда произведение расхода газовой фазы на константу фазового равновесия существенно больше расхода жидкости. Это можно объяснить тем, что полностью перемешанная жидкость на полотне тарелки всегда, даже непосредственно перед покиданием контактного устройства, контактирует не только с покидающим контактное устройство, но и со свежим потоком пара, поступающим на данное контактное устройство, а, значит, равновесная концентрация компонента в жидкости, которая определяет движущую силу массообмена, рассчитывается относительно начальной концентрации данного компонента в паре. В этом случае оказывается, что общее содержание перераспределяемого компонента в паровом потоке не достаточно для того, чтобы довести

концентрацию этого же компонента в жидкости до равновесного значения, а значит, КПД по жидкости даже при бесконечно долгом контактировании и бесконечно большой площади межфазной поверхности будет меньше 1.

В то же время для прямоточного контактного устройства равновесная концентрация и, соответственно, движущая сила, представляющая собой разность текущей и равновесной концентраций, рассчитывается относительно конечной концентрации во втором потоке, поскольку оба потока движутся однонаправленно и перед покиданием контактного устройства один выходящий поток взаимодействует с другим выходящим потоком. Следовательно, вне зависимости от расходов фаз, концентрации в них при их контактировании могут достичь равновесного значения, и КПД может стремиться к 1.

Несмотря на данное отличие, общность подходов в определении КПД разных типов контактных устройств заключается в том, что равновесная концентрация компонента в потоке, для которого рассчитывается КПД, определяется на основании того, с каким потоков второй фазы – свежим или покидающим контактное устройство – взаимодействует данный поток на выходе из контактного устройства. И в зависимости от этого расчет КПД ведется с использованием равновесной концентрации относительно начальной или конечной концентрации компонента во второй фазе.

Таким образом, КПД различен не только для разных типов контактных устройств, но и для каждого режима работы одного контактного устройства и каждого компонента разделяемой многокомпонентной системы. Изучение закономерностей массообменной эффективности контактных устройств позволяет повысить надежность разработки и модернизации массообменного оборудования.

Литература

1. Чуракова С.К., Нестеров И.Д., Богатых К.Ф. Технико-эксплуатационные характеристики вакуумных колонн, оборудованных регулярными насадками различных типов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2013.– №4.– С.51-56.
2. Полянский А.В., Блиничев В.Н., Чагин О.В., Кравчик Я. Оценка эффективности насадочных массообменных устройств / // Теоретические основы химической технологии.– 2017.– Т.51, №3.– С.330-337.
3. Долгова А.Н., Лаптева Е.А. Определение эффективности массообменных тарелок колонных аппаратов с учетом неравномерности распределения фаз // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.– 2013.– №6.– С.283-309.
4. Голованчиков А.Б., Карев В.Н., Прохоренко Н.А. Моделирование процесса ректификации с учетом продольной диффузии на уравнения рабочих линий // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал.– 2019.– Т.7, №2.– С.41-46.
5. Самойлов Н.А., Мнушкин И.А., Мнушкина О.А. Границы реализации совмещенных реакционно-ректификационных процессов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2009.– Т.52, №12.– С.97-102.
6. Беляевский М.Ю., Колмогоров Г.Ю., Заика А.И., Беляевский Д.М., Бабарыкин Н.М. Определение гидравлического сопротивленияи эффективности массообменных тарелок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2014.– №1.– С.42-47.
7. Quan Y., Mosca G., Roza M. Characteristics of trays using inertial separation technology // Chinese Journal of Chemical Engineering.– 2010.– V.18.– №6.– Pp.954-961.
8. Елизаров Д.В., Елизаров В.В., Мерзляков С.А. Выбор оптимальных конструктивных параметров ситчатых и клапанных тарелок ректификационных аппаратов // Вестник Казанского технологического университета.– 2013.– Т.16, №12.– С.187-190.

References

1. Churakova S.K., Nesterov I.D., Bogatykh K.F. *Tekhniko-ekspluatatsionnye kharakteristiki vakuumnykh kolonn, oborudovannykh regulyarnymi nasadkami razlichnykh tipov* [Technical and operational characteristics of vacuum columns equipped with regular packing of various types]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt* [Oil Refining and Petrochemicals: Scientific and Technical Achievements and Best Practices], 2013, no. 4, pp. 51-56.
2. Polyanski A.V., Blinichev V.N., Chagin O.V., Kravchik Y. [Estimation of the efficiency of packed mass-transfer devices]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, vol.51, no.3, pp.341-347.
3. Dolgova A.N., Lapteva E.A. *Opredelenie effektivnosti massoobmennykh tarelok kolonnykh apparatov s uchetom neravnomernosti raspredeleniya faz* [Determination of the efficiency of mass transfer plates of column apparatuses, taking into account the uneven phase distribution]. *Elektronnyj nauchnyj zhurnal Neftegazovoe delo* [Electronic scientific journal Oil and Gas Business], 2013, no.6, pp.283-309.
4. Golovanchikov A.B., Karev V.N., Prokhorenko N.A. *Modelirovanie protsessa rektifikatsii s uchetom prodolnoj diffuzii na uravneniya rabochikh liniy* [Modeling of the rectification process taking into account longitudinal diffusion on the equations of working lines]. *Mashinostroenie: setevoj elektronnyj nauchnyj zhurnal* [Mechanical Engineering: An Online Electronic Scientific Journal], 2019, vol.7, no.2, pp.41-46.
5. Samoilov N.A., Mnushkin I.A., Mnushkina O.A. *Granitsy realizatsii sovmeshchennykh reaktsionno-rektifikatsionnykh protsessov* [The boundaries of the implementation of combined reaction-rectification processes]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2009, vol.52, no.12, pp.97-102.
6. Beliaevskiy M.Yu., Kolmogorov G.Yu., Zaika A.I., Beliaevskiy D.M., Babarykin N.M. *Opredelenie gidravlicheskogo soprotivleniya i effektivnosti*

9. Wang G. Q., Yuan X. G., Yu K. T. Review of mass-transfer correlations for packed columns //Industrial & engineering chemistry research.– 2005.– T.44, №23.– C.8715-8729.
10. Wilkinson P. et.al. Distillation trays that operate beyond the limits of gravity by using centrifugal separation // Chemical Engineering Research and Design.– 2007.– V.85, №1.– Pp.130-135.
11. Patent USA №9895629. Contact and separation column and tray / P.M. Wilkinson, J. Kuppen, E. J. Vos // 2018.
12. Патент на полезную модель №235231 РФ. Скруббер-абсорбер Вентури / Ф.С. Югай, М.В. Иванова, К.А. Фадеев // Опубл. 25.06.2025.
13. А. с. №1556705 СССР. Роторный массообменный аппарат / В.Н. Мамин, И.Н. Рывкин // Опубл. 15.04.1990.
14. Минченков Н.Д., Чуракова С.К., Ибрагимов И.Г., Иванов С.П. Аналитическое определение зависимости КПД перекрестноточных тарельчатых контактных устройств от параметров уравнения массопередачи // Баш. хим. ж.– 2025.– Т.32, №3.– С.95-100.
15. Полянский А.В., Блиничев В.Н., Чагин О.В. Критерии оценки эффективности работы ректификационных колонн // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2016.– Т.59, №1.– С.3-8.

massoobmennykh tarelok [Determination of hydraulic resistance and efficiency of mass transfer trays]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt* [Oil Refining and Petrochemicals: Scientific and Technical Achievements and Best Practices], 2014, no.1, pp.42-47.
7. Quan Y., Mosca G., Roza M. [Characteristics of trays using inertial separation technology]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, vol.18, no.6, pp.954-961.
8. Elizarov D.V., Elizarov V.V., Merzlyakov S.A. *Vybor optimalnykh konstruktivnykh parametrov sitchatykh i klapannykh tarelok rektifikatsionnykh apparatov* [Selection of optimal design parameters of strainer and valve plates of rectification devices]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.12, pp.187-190.
9. Wang G. Q., Yuan X. G., Yu K. T. [Review of mass-transfer correlations for packed columns]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, vol.44, no.23, pp.8715-8729.
10. Wilkinson P.M. et.al. [Distillation trays that operate beyond the limits of gravity by using centrifugal separation]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2007, vol.85, no.1, pp.130-135.
11. Wilkinson P.M., Kuppen J., Vos E.J. [Contact and separation column and tray]. Patent USA no.9895629, 2018.
12. Yugai F.S., Ivanova M.V., Fadeev K.A. *Skrubber-absorber Venturi* [Venturi Scrubber Absorber]. Patent RF no. 235231, 2025.
13. Mamin V.N., Ryvkin I.N. *Rotornyi massoobmennyi apparat* [Rotary mass transfer machine]. Copyright certificate of the USSR, no. 1556705, 1990.
14. Minchenkov N.D., Churakova S.K., Ibragimov I.G., Ivanov S.P. *Analiticheskoe opredelenie zavisimosti KPD perekrestnotochnykh tarel'chatykh kontaktnykh ustroistv ot parametrov uravneniia massoperedachi* [Analytical determination of the dependence of the efficiency of cross-flow plate contact devices on the parameters of the mass transfer equation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2025, vol.32, no.3, pp.95-100.
15. Polianskii A.V., Blinichev V.N., Chagin O.V. *Kriterii otsenki effektivnosti raboty rektifikatsionnykh kolonn* [Criteria for evaluating the efficiency of distillation columns]. *zvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2016, vol.59, no.1, pp.3-8.

УДК 547.775 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-118-121

Д. К. Хлопунова (науч. орд.) [а], С. О. Шепилова (к.фарм.н., н.с.) [б], Е. Э. Клен (д.фарм.н., доц., зав.каф.) [а], И. Л. Никитина (д.м.н., проф.) [в], Ф. А. Халиуллин (д.фарм.н., проф.) [а]

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ 3,4,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1-(1,1-ДИОКСОТИЕТАНИЛ-3)-1Н-ПИРАЗОЛОВ

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
[а] кафедра фармацевтической, аналитической и токсикологической химии;
[б] лаборатория поиска малых таргетных молекул; [в] кафедра фармакологии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3, e-mail: svetikshepilova@mail.ru

D. K. Khlopunova, S. O. Shepilova, E. E. Klen, I. L. Nikitina, F. A. Khaliullin

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF 3,4,5-SUBSTITUTED 1-(1,1-DIOXOTHIETANYL-3)-1H-PYRAZOLES

Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: svetikshepilova@mail.ru

Методом ИК-спектроскопии изучены спектральные характеристики ранее синтезированных 3,4,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-1Н-пиразолов. Идентифицированные характеристические полосы поглощения структурных фрагментов упомянутых соединений подтверждают целесообразность использования ИК-спектроскопии для идентификации 3,4,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-1Н-пиразолов и новых лекарственных кандидатов на их основе.

Ключевые слова: амины; 1,1-диоксотиетан; идентификация; ИК-спектроскопия; пиразол

The spectral characteristics of previously synthesized 3,4,5-substituted 1-(1,1-dioxothietanyl-3)-1H-pyrazoles were studied by infrared spectroscopy. The identified characteristic absorption bands of the structural fragments of the studied compounds confirm the expediency of using IR spectroscopy to identify 3,4,5-substituted 1-(1,1-dioxothietanyl-3)-1H-pyrazoles and new drug candidates based on them.

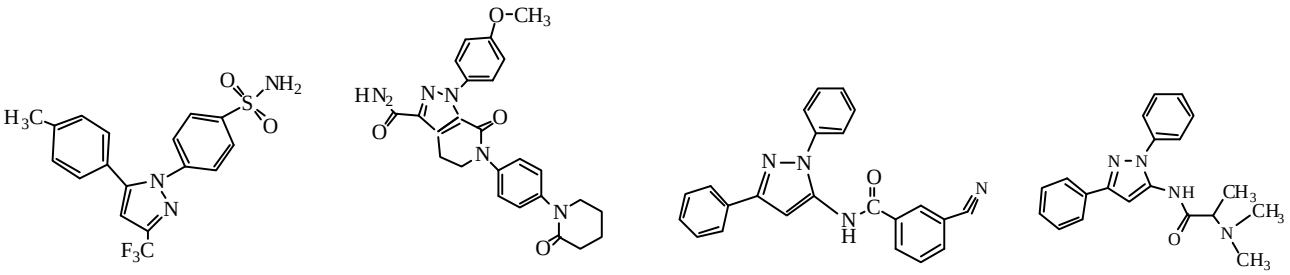
Key words: amines; 1,1-dioxothietane; identification; IR spectroscopy; pyrazole

Среди гетероциклических соединений особое значение имеет класс пиразолов, который является одним из наиболее исследуемых и применяемых в области разработки лекарственных средств [1]. Известны более 40 лекарственных препаратов на основе пиразола, среди которых нестероидный противовоспалительный препарат целекоксиб, антикоагулянт апиксабан, нейролептик CDPPB, анальгетик дифенамизол и ряд других [2] (рис. 1).

Как известно [3, 4], 5-аминозамещенные 3-бром-4-нитро-1Н-пиразолы обладают выраженной антидепрессивной активностью, не уступающей по эффективности эталонному препарату – амитриптилину, поэтому исследование структуры вышеупомянутых веществ современными инструментальными методами анализа для последующей разработки на их основе перспективных лекарственных кандидатов, является актуальным. Одним из ключевых методов, регламентированных ведущими фармакопеями, является ИК-спектроскопия [5].

Целью настоящего исследования является изучение спектральных характеристик и выявление характеристических полос поглощения в ИК-спектрах 3,4,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-1Н-пиразолов для их идентификации.

Дата поступления 30.10.25



целекоксиб апиксабан CDPPB дифенамизол

Рис. 1. Лекарственные средства на основе производных пиразола

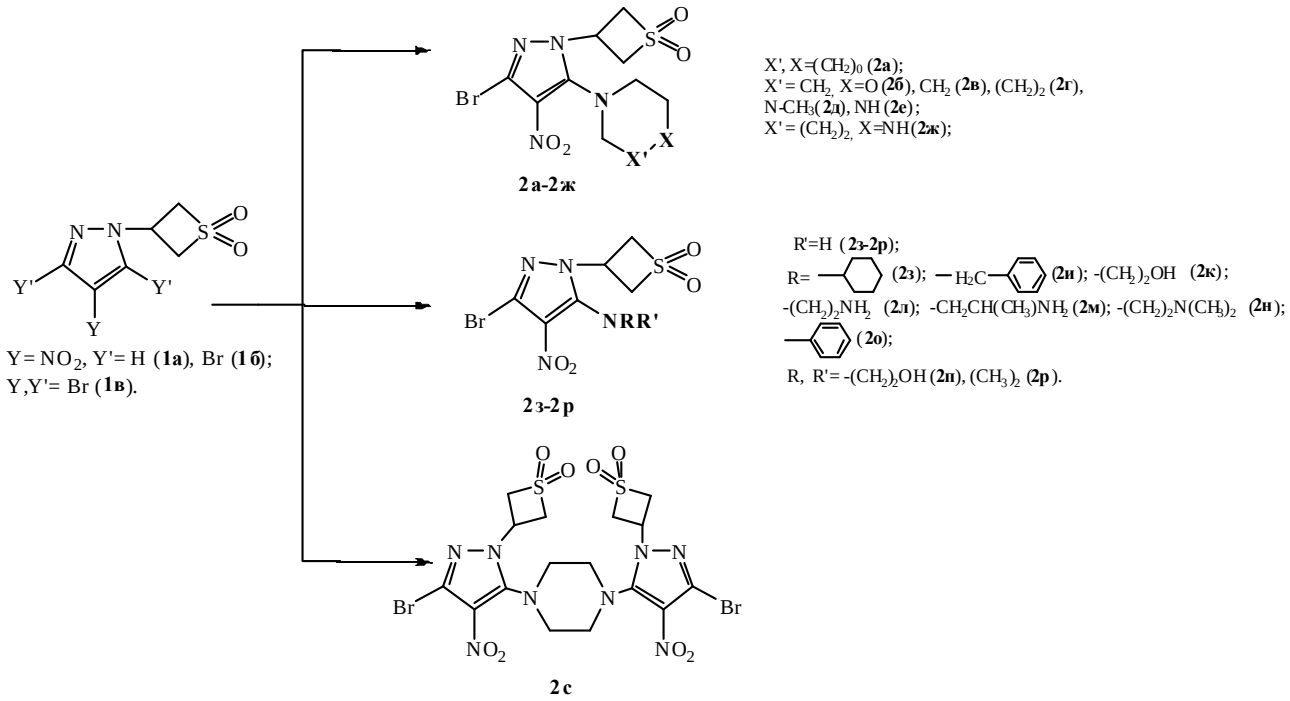


Рис. 2. Структура 3,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-4-нитро-1Н-пиразолов 1а-в, 2а-с

Материалы и методы исследования

В работе изучены 3,5-замещенные 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-4-нитропиразолы **1а-в**, **2а-с** (рис. 2), синтезированные нами ранее [6, 7].

ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-02, ЛЮМЭКС» (ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург) в области 400-4000 см$^{-1}$. Образцы исследовались в виде таблеток с бромидом калия KBr по методике [8]. Положения полос поглощения интерпретировали с привлечением литературных данных [9, 10].

Результаты и их обсуждение

Целевые соединения были синтезированы в две стадии. На первой стадии окисление 3,4,5-замещенных 1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолов 10-кратным мольным избытком пероксида водорода по методике [6] привело к образованию 1-(1,1-диоксотиетанил-3) производных **1а-в**. На второй стадии взаимодействие соединения **1б** с алифатическими, гетероциклическими и ароматическими аминами позволило получить 5-аминозамещенные 3-бром-4-нитропиразолы **2а-с** [4, 7].

Проведенный сравнительный анализ ИК-спектров соединений **1а-в** и **2а-с** показал, что, несмотря на их схожесть, обусловленную наличием пиразольного цикла и заместителей в положениях *3* и *4*, между ними отмечаются существенные различия.

Так, наличие полос поглощения пиразольного цикла в ИК-спектрах (1361-1655 см$^{-1}$ для колебаний $\nu_{C=C/C=N}$ и 1215-1232 см$^{-1}$ для ν_{C-N}) подтверждает структуру всех синтезированных соединений. При этом наблюдается зависимость положения полос от электронных свойств заместителя в положении C_5, как, например, в слу-

Таблица 1

Основные колебательные частоты (см$^{-1}$) в ИК-спектрах 3,4,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-1Н-пиразолов 1а-в, 2а-с

Соед-е	ИК-спектр, ν, см$^{-1}$ (таб. KBr)									
	C–S	C–Br	C–N$_{(пир)}$	C–N$_{(амин)}$	SO_2	C=C, C=N	NO_2	C-H$_{(алиф.)}$	C-H$_{(ароматич.)}$	NH
1а	757	-	1223	-	1133; 1305	1499; 1533	1314; 1413	2956-3158	-	-
1б	756	1022	1224	-	1141; 1326	1466; 1523	1326; 1403	2950-3041	-	-
1в	772	1025	1216	-	1142; 1314	1361; 1454; 1488	-	2930-3050	-	-
2а	750	1054	1224	1267	1144; 1327	1496; 1545	1341; 1438	2876-2996	3022	-
2б	747	1059	1222	1259	1147; 1317	1499; 1548	1332; 1434	2834-2942	2961-3066	-
2в	734	1051	1216	1259	1139; 1328	1541; 1547	1349; 1437	2860-2941	3002-3059	-
2г	766	1045	1223	1260	1134; 1319	1496; 1542	1332; 1437	2860-2930	3020-3060	-
2д	773	1049	1227	1267	1144; 1311	1422; 1505; 1551	1337; 1446	2722-2974	3031	-
2е	753	1042	1232	1264	1144; 1323	1494; 1545	1337; 1440	2838-2981	2991-3021	3238-3659
2ж	765	1045	1228	1254	1141; 1317	1496; 1561; 1655	1345; 1445	2843-2988	3002-3038	3348
2з	750	1047	1223	1266	1140; 1322	1483; 1559	1339; 1549	2859-2965	3021-3032	3307
2и	764	1053	1226	1260	1138; 1328	1529; 1554; 1581; 1594	1337; 1478	2953-2961	3034	3314
2к	735	1054	1223	1259	1140; 1319	1535; 1567; 1575	1344; 1481	2871-2957	3034-3059	3333
2л	756	1055	1226	1248	1138; 1318	1540; 1616	1318; 1480	2868-2960	2993-3058	3371-3428
2м	763	1060	1225	1247	1140; 1323	1519; 1619	1323; 1478	2876-3963	3017-3069	3170-3419
2н	761	1056	1223	1246	1143; 1323	1444; 1511; 1609; 1617	1328; 1480	2786-2896	2923-3007	3183-3316
2о	740	1054	1215	1274	1136; 1313	1530; 1575; 1593	1336; 1483	2879-2955	3024	3329
2п	750	1045	1228	1253	1138; 1327	1494; 1542; 1578	1327; 1447	2765-2994	3007-3053	-
2р	744	1057	1230	1246	1141; 1318	1451; 1486; 1596	1338; 1452	2809-2955	2996-3035	-
2с	757	1055	1225	1265	1141; 1323	1525; 1543; 1586	1323; 1440	2848-2995	3032	-

чае соединения **2ж** с гомопиперазиновым фрагментом полосы $\nu_{C=C/C=N}$ смещены в область 1496-1655 см$^{-1}$ [5, 11].

Валентные колебания заместителей в положениях *3* и *4* пиразольного цикла служат отличительным признаком для соединений **1б,в** и **2а-с**: симметричные (ν_s) и асимметричные (ν_{as}) колебания NO_2-группы для соединений **1б,в** регистрируются в областях 1314-1326 см$^{-1}$ и 1403-1413 см$^{-1}$, тогда как для соединений **2а-с**, содержащих фрагмент амина, наблюдаются смещение ν_{as} колебаний в область 1434-1549 см$^{-1}$.

Общим для соединений **1а-в** и **2а-с** является наличие в ИК-спектрах интенсивных полос валентных колебаний: сульфонильной группы S(=O)$_2$ (ν_s 1136-1147 см$^{-1}$, ν_{as} 1305-1328 см$^{-1}$ [12]), связи C–Br (1022-1060 см$^{-1}$ [7]), а также смещенные в высокочастотную область полосы колебаний C–S (735-773 см$^{-1}$) по сравнению с тиетансодержащими 5-аминозамещенными 3-бром-4-нитропиразолами [13].

Таким образом, идентифицирование характерных полос поглощения для 3,4,5-замещенных 1-(1,1-диоксотиетанил-3)-1Н-пиразолов доказывает целесообразность применения ИК-спектрометрии для подтверждения их подлинности.

Литература

1. Bansal N., Sathish E., Babu M. A., Bushi G., Gaidhane A. M., Singh T. G., Singh, D., Alasiri G., Fareed M., Kumar B. Pyrazole in drug development: A medicinal-chemistry based analysis of USFDA-approved drugs in last decade // Molecular Diversity.– 2025.– V.30.– Pp.197–220.
2. Li G., Cheng Y., Han C., Song C., Huang N., Du Y. Pyrazole-containing pharmaceuticals: target, pharmacological activity, and their SAR studies // RSC Medicinal Chemistry.– 2022.– V.13, №11.– Pp.1300-1321.
3. Патент №2817972 РФ. 5-Аминозамещенные 3-бром-4-нитро-1-(тиетан-3-ил)-1Н-пиразолы, проявляющие антидепрессивную активность / Клен Е. Э., Никитина И. Л., Шепилова С. О., Никитина Е. А., Халиуллин Ф. А., Павлов В. Н. // Б.И.– 2024.– №12.

References

1. Bansal N., Sathish E., Babu M. A., Bushi G., Gaidhane A. M., Singh T. G., Singh, D., Alasiri G., Fareed M., Kumar B. [Pyrazole in drug development: A medicinal-chemistry based analysis of USFDA-approved drugs in last decade]. *Molecular Diversity*, 2026, vol.30, pp.197-220.
2. Li G., Cheng Y., Han C., Song C., Huang N., Du Y. [Pyrazole-containing pharmaceuticals: target, pharmacological activity, and their SAR studies]. RSC Medicinal Chemistry, 2022, vol.13, no.11, pp.1300-1321.
3. Klen E.E., Nikitina I.L., Shepilova S.O., Nikitina E.A., Khaliullin F.A., Pavlov V.N. *5-Aminozameshhennye 3-brom-4-nitro-1-(tietan-3-il)-1N-pirazoly, proyavlyayushhie antidepressivnuyu aktivnost'* [5-Amino-substituted 3-bromo-4-nitro-1-(thietan-3-yl)-1H-pyrazoles exhibiting antidepressant activity]. Patent RF no.2817972, 2024.

4. Патент №2827025 РФ. 5-Аминозамещенные тиетансодержащие 3-бром-4-нитропиразолы с антидепрессивной активностью / Клен Е. Э., Никитина И. Л., Шепилова С. О., Никитина Е. А., Павлов, В. Н., Самородов А. В., Халиуллин Ф. А. // Б.И.– 2024.– №26.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.– М.: Мир, 1965.– 219 с.
6. Клен Е.Э., Макарова Н.Н., Халиуллин Ф.А., Шепилова С.О., Ишкинина А.Р., Байкова И.П. Реакции тииранов с NH-гетероциклами: II. С-бром/нитро-1-(тиетан-3-ил)пиразолы – удобные синтоны для получения замещенных 1-(тиетан-3-ил)пиразолов // ЖОрХ.– 2022.– Т.58, №9.– С.926-935.
7. Клен Е.Э., Никитина И.Л., Халиуллин Ф.А., Шепилова С.О., Никитина Е.А., Гайсина Г.Г., Уразбаев М.А., Самородов А.В., Павлов В.Н. Синтез и антидепрессивная активность 5-аминозамещенных 3-бром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-4-нитро-1Н-пиразолов // Химико-фармацевтический журнал.– 2023.– Т.57, №8.– С.33-40.
8. https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-2/1-2-1/1-2-1-1-metody-spektralnogo-analiza/spektrometriya-v-sredney-infrakrasnoy-oblasti
9. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.– М.: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006.– 439 с.
10. Katritzky A.R. The infrared spectra of heteroaromatic compounds // Quarterly Reviews, Chemical Society.– 1959.– Т.13, №4.– С.353-373.
11. Katritzky A.R., Taylor P. J. Infrared spectroscopy of heterocycles // Physical Methods in Heterocyclic Chemistry.– 1971.– Pp.265-434.
12. Lesniak S., Kinart W. J., Lewkowski J. Thietanes and thietes: Monocyclic // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III.– 2008.– Pp.389-428.
13. Шепилова С.О., Клен Е.Э., Халиуллин Ф.А. Исследование строения 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолов методом ИК-спектроскопии // Баш. хим. ж.– 2022.– Т.29, №3.– С.40-43.

4. Klen E.E., Nikitina I.L., Shepilova S.O., Nikitina E.A., Pavlov V.N., Samorodov A.V., Khaliullin F.A. *5-Aminozameshhennye tietansoderzhashhie 3-brom-4-nitropirazoly s antidepressivnoy aktivnost'yu* [5-Amine-substituted thiethane-containing 3-bromo-4-nitropyrazoles with antidepressant activity]. Patent RF no.2827025, 2024.
5. Nakanisi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskih soedineniy* [Infrared spectra and structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 1965, 219 p.
6. Klen E.E., Makarova N.N., Khaliullin F.A., Shepilova S.O., Ishkinina A.R., Baikova I.P. [Reactions of thiiranes with NH heterocycles: II. C-bromo/nitro-1-(thietan-3-yl)pyrazoles as convenient synthons for substituted 1-(thietan-3-yl)pyrazoles]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2022, vol.58, no.9, pp.1192-1199.
7. Klen E.E., Nikitina I.L., Khaliullin F.A., Shepilova S.O., Nikitina E.A., Gaisina G.G., Urazbaev M.A., Samorodov A.V., Pavlov V.N. [Synthesis and antidepressant activity of 5-amine-substituted 3-bromo-1-(1,1-dioxothietan-3-yl)-4-nitro-1H-pyrazoles]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2023, vol.57, no.8, pp.1202-1209..
8. https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-2/1-2-1/1-2-1-1-metody-spektralnogo-analiza/spektrometriya-v-sredney-infrakrasnoy-oblasti
9. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. *Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh. Metody v khimii* [Determination of the structure of organic compounds. Spectral data tables. Methods in chemistry]. Moscow, Mir Publ., 439 p.
10. Katritzky A.R. [The infrared spectra of heteroaromatic compounds]. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1959, vol.13, no.4, pp.353-373.
11. Katritzky A. R., Taylor P. J. [Infrared spectroscopy of heterocycles]. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, 1971, Pp.265-434.
12. Lesniak S., Kinart W. J., Lewkowski J. [Thietanes and thietes: Monocyclic]. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2008, pp.389-428.
13. Shepilova S.O., Klen E.E., Khaliullin F.A. *Issledovaniye stroyeniya 5-aminozameshchennykh 3-brom-4-nitro-1-(tiyetanil-3)-1H-pirazolov metodom IK-spektroskopii* [Study of the structure of 5-amino-substituted 3-bromo-4-nitro-1-(thietanyl-3)-1H-pyrazoles by IR spectroscopy]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.3, pp.40-43.

УДК 543 DOI: 10.17122/bcj-2026-1-122-125

С. С. Злотский (д.х.н., проф.), С. А. Солоп (асп.)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Общая, аналитическая и прикладная химия»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, e-mail: Gulnarasolop@yandex.ru

S. S. Zlotsky, S. A. Solop

MODERN METHODS FOR DETERMINING FORMALDEHYDE AND ACETONE CONTENT IN THE AIR

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia, e-mail: Gulnarasolop@yandex.ru

Описаны физико-химические основы аналитических подходов, включая дериватизацию формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином и последующий анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также сорбционно-хроматографические методы определения ацетона. Приведены диапазоны измеряемых концентраций и факторы, влияющие на точность анализа. Показана роль рассматриваемых методов в мониторинге и контроле состава воздушных масс. Полученные данные подтверждают актуальность применения хроматографических методов для оценки качества воздушной среды при низких концентрациях альдегидов.

Ключевые слова: атмосферный воздух; ацетон; высокоэффективная жидкостная хроматография; газовая хроматография; предельно допустимая концентрация; пробоотбор; формальдегид

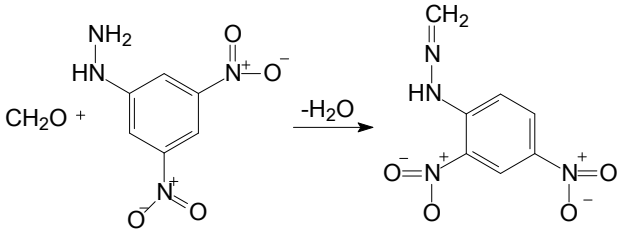
The physicochemical principles of analytical approaches are described, including the derivatization of formaldehyde with 2,4-dinitrophenylhydrazine and subsequent analysis by high-performance liquid chromatography, as well as adsorption-chromatographic methods for determining acetone. The ranges of measured concentrations and factors affecting analytical accuracy are provided. The role of these methods in monitoring and controlling the composition of air masses is demonstrated. The data obtained confirm the relevance of using chromatographic methods for assessing air quality at low aldehyde concentrations.
.

Key words: atmospheric air; acetone; high-performance liquid chromatography; gas chromatography; maximum permissible concentration; sampling; formaldehyde

Загрязнение окружающей среды органическими продуктами представляет собой серьезную опасность для здоровья человека. В этой связи исследования по анализу воздушных масс и контролю за содержанием различных полифункциональных органических соединений постоянно расширяются [1].

Наиболее распространенными карбонильными соединениями в промышленном органическом синтезе и нефтехимии являются формальдегид **(1)** и ацетон **(2)**. Их крупнотоннажное производство неизбежно сопровождается попаданием в атмосферный воздух паров этих соединений. Количественная оценка содержания веществ **(1)** и **(2)** и контроль их распространения в воздушном бассейне являются важнейшими задачами экологического контроля.

Более 15 лет содержание альдегида **(1)** в атмосферном воздухе определяется по методикам, основанным на его связывании в химических реакциях в прочные и стабильные производные [2]. Для этой цели используется, как правило, 2,4-динитрофенилгидразин **(3)**, с которым токсикант (1) количественно образует гидразон **(4)**.



(1) (3) (4)

Дата поступления 30.11.25

Последний успешно анализируют [2] методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Благодаря высокой чувствительности, стабильности удерживания и возможности использовать УФ-детекторы, ВЭЖХ позволяет точно определять содержание соединения **(4)** даже при малых концентрациях, что делает его одним из основных инструментов экологического мониторинга [3].

Как правило, экспресс-контроль за содержанием токсиканта **(1)** в замкнутых производственных и рабочих зонах включает сорбцию альдегида на пластинах или фильтрах пропитанных гидразоном **(3)**. Исследуемый воздух прокачивается через силикагелевый картридж, обработанный реагентом **(3)**, при этом выполняется точный контроль объема пропущенного воздуха и надежность сохранения конечного гидразона на твердой поверхности. Продолжительность отбора составляет 6–48 ч. После экстракции **(4)** с поверхности сорбента высокоочищенными низкомолекулярными простыми и сложными эфирами содержание гидразона **(4)** анализируют методом ВЭЖХ с помощью калибровочных графиков и таблиц [2], полученных с использованием стандартного образца (III). Метод позволяет с ошибкой не более 5% определить концентрацию вещества **(1)** в диапазоне 0.01–0.1 мг/м^3, что позволяет оперативно оценить отклонение от действующих требований [4]. В настоящее время ПДК формальдегида **(1)** в атмосферном воздухе, составляют 0.05 мг/м^3 (максимальная разовая) и 0.02 мг/м^3 (среднесуточная) [5]. Отметим, что до 2014 года постоянная концентрация токсиканта **(1)**, как правило, не превышала 0.01 мг/м^3, максимальная разовая и среднесуточная допустимые концентрации составляли 0.035 и 0.003 мг/м^3 соответственно. Изменения свидетельствуют о том, что, «фоновые» концентрации формальдегида в атмосферном воздухе растут, поскольку рабочие и производственные помещения насыщенны современными синтетическими материалами [6, 7], низкие концентрации сегодня почти уже не встречаются.

Образование и использование ацетона **(2)** имеет место в ряде крупнотоннажных производств нефтехимии и органического синтеза [8]. ПДК ацетона в атмосферном воздухе населенных пунктов составляет 1.5 мг/м^3 в максимальной разовой пробе, среднесуточное содержание не должно превышать 0.3 мг/м^3 согласно [7]. В воздухе закрытых помещениях рабочей зоны установлены другие [6], более высокие нормы, так максимально допустимая разовая концентрация составляет 800 мг/м^3, а среднесменная концентрация ацетона может составлять 200 мг/м^3.

Для определения концентрации кетона **(2)** в атмосферном воздухе в настоящее время используют метод, основанный на концентрировании его паров на неподвижных сорбентах. Исследуемый воздух прокачивается специальными калиброванными насосами - аспираторами через реактор, заполненный твердым сорбентом. В качестве последнего, как правило, применяют активированные угли, либо пористые полимеры, которые эффективно поглощают молекулы **(2)** и способны практически количественно выделять его в лабораторных условиях [2, 10]. К недостаткам методики относится необходимость в дорогостоящем оборудовании (аспиратор, сорбент, реактор и др.) и специальная техника для десорбции поглощенного ацетона [4].

Для получения усредненных данных о содержании кетона **(2)** за длительный период параллельно применяют пассивный отбор, не требующий механических насосов и основанный на естественной диффузии. В этом случае сорбент помещают в специальный диффузионный пробоотборник, который оставляют в точке контроля и на длительное время (5–50 ч). Молекулы кетона **(2)** самостоятельно дифундируют и абсорбируются на гетерогенной поверхности. В лаборатории поглощенный ацетон переводят в газовый поток и анализируют методом газовой хроматографии [2]. Количественный анализ проводят с использованием заведомо приготовленных газовых смесей с фиксированным содержанием ацетона **(2)**. Данная методика отличается простотой и возможностью одновременно оценивать содержание кетона **(2)** в нескольких точках закрытого помещения.

К недостаткам метода следует отнести зависимость от колебаний температуры и скорости движения воздуха, а также длительность экспозиции. Диапазон определения содержания кетона **(2)** составляют от 0.1 до 100 мг/м^3 [5, 10, 11].

В настоящей работе содержание формальдегида **(1)**, переведенного в гидразон **(4)**, определяли методом ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектированием. Гидразон **(4)**, образовавшийся на твердом сорбенте Силохром С-120, элюировали ацетонитрилом. Предварительно устанавливали градуировочную характеристику анализа с использованием раствора реагента **(4)** в ацетонитриле с заведомой концентрацией. На полученной хроматографом шкале исследуемого раствора гидразона **(4)** в ацетонитриле измеряли площадь пика и сравнивали с градуировочной композицией с последующим пересчетом на исходный альдегид **(1)** [10, 11]. Этот метод позволяет оценить содержание в атмосферном воздухе альдегида **(1)** в диапазоне концентраций от 0.001 д 0.04 мг/м^3. Отметим,

что гигиенический норматив содержания формальдегида **(1)** составляет 0.05 мг/м^3 – максимальная разовая концентрация и 0.01 мг/м^3 – среднесуточная концентрация [5, 6].

Определение ацетона **(2)** основано на концентрировании кетона **(2)** на твердом сорбенте (Tenax GR, Tenax TA, Carbopack, CarboSieve53 и т.п.), и после его термической десорбции следовал ГЖ-хроматографический анализ с использованием капиллярной колонки [11]. При определении низких концентраций кетона **(2)** пробу предварительно концентрировали для соответствия пределу обнаружения. Объем отбираемой пробы варьировали от 5 до 350 мл. Идентификацию кетона **(2)** осуществляли автоматически по установленному времени удерживания [10]. Расчет концентрации кетона **(2)** выполняли при помощи встроенного программного обеспечения (сопоставлением площади хроматографических пиков методом абсолютной градуировки) [11] на ГЖ- хроматографе Syntech Specnras GC 955 модели 600.

Авторы выражают глубокую благодарность д.х.н., проф. В. И. Сафаровой за помощь и внимание

Литература

1. Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш., Гахраманова К.Р., Муштагова Ф.Г. Успехи в области разработки и применения методов биоремедиации // Баш. хим. ж.– 2025.– Т.32, №3.– С.32-41.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.– 528 с.
3. Методические указания МУК 4.1.1271-03 «Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации фенола флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест» // https://docs.cntd.ru/document/1200034299 (дата обращения 01.11.2025).
4. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей.– М.: Лаборатория знаний, 2004.– 326 с.
5. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ атмосферном воздухе городских и сельских поселений // https://docs.cntd.ru/document/556493792 (дата обращения 11.11.2025).
6. ГОСТ 12.1.005-88 (группа Т58) Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны // https://docs.cntd.ru/document/1200003608 (дата обращения 19.11.2025).
7. ГОСТ 17.2.3.01-86 (группа Т58) Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов // https://docs.cntd.ru/document/1200012789 (дата обращения 28.11.2025).
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.– М.: Химия, 1988.– 592 с.
9. Методические указания. МУК 4.1.1045-01 «Методы контроля. Химические факторы. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) для определения формальдегида и предельных альдегидов (С2–С10) в воздухе».– М.: Минздрав России, 2001.– 23 с.
10. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ (33-х соединений) в промышленных выбросах в атмосферу, в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе газохроматографическим методом. М-22.– СПб.: НИИ Атм., 2008.– 35 с.

References

1. Babaev E.R., Mamedova P.Sh., Gakhramanova K.R., Mushtagova F.G. *Uspekhi v oblasti razrabotki i primeneniya metodov bioremediatsii* [Advances in the development and application of bioremediation methods]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2025, vol.32, no.3, pp.32-41.
2. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Gazokhromatograficheskiy analiz zagryaznennogo vozdukha* [Gas chromatographic analysis of polluted air]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2006, 528 p.
3. *Metodicheskiye ukazaniya MUK 4.1.1271-03 «Metody kontrolya. Khimicheskiye faktory. Izmereniye massovoy kontsentratsii fenola fluorimetricheskim metodom v vozdukhe rabochey zony i atmosfernom vozdukhe naselennykh mest»* [Methodical instructions MUK 4.1.1271-03 «Control Methods. Chemical Factors. Measurement of Phenol Mass Concentration by Fluorimetry in the Air of the Working Area and the Atmospheric Air of Populated Areas»]. https://docs.cntd.ru/document/1200034299.
4. Maistrenko V.N., Klyuev N.A. *Ekologo-analiticheskiy monitoring stoykikh organicheskikh zagryazniteley* [Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2004, 326 p.
5. *GN 2.1.6.3492-17 Predel'no dopustimyye kontsentratsii (PDK) zagryaznyayushchikh veshchestv atmosfernom vozdukhe gorodskikh i sel'skikh poseleniy* [GN 2.1.6.3492-17 Maximum permissible concentrations (MPC) of pollutants in the atmospheric air of urban and rural settlements]. https://docs.cntd.ru/document/556493792.
6. *GOST 12.1.005-88 (gruppa T58) Mezhgosudarstvennyy standart. Sistema standartov bezopasnosti truda. Obshchiye sanitarno-gigiyenicheskiye trebovaniya k vozdukhu rabochey zony* [GOST 12.1.005-88 (group T58) Interstate standard. Occupational safety standards system. General sanitary and hygienic requirements for working area air]. https://docs.cntd.ru/document/1200003608.
7. *GOST 17.2.3.01-86 (gruppa T58) Mezhgosudarstvennyy standart. Okhrana prirody. Atmosfera. Pravila kontrolya kachestva vozdukha naselennykh punktov* [GOST 17.2.3.01-86 (group T58) Interstate standard. Environmental protection. Atmosphere. Air quality control rules for populated areas]. https://docs.cntd.ru/document/1200012789.

11. ГОСТ 17.2.4.02-81 (группа Т58) Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ // https://docs.cntd.ru/document/1200006389 (дата обращения 12.12.2025).

8. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Moscow, Khimiya Publ., 1988, 592 p.

9. *Metodicheskiye ukazaniya. MUK 4.1.1045-01 «Metody kontrolya. Khimicheskiye faktory. Vysokoeffektivnaya zhidkostnaya khromatografiya (VEZHKH) dlya opredeleniya formal'degida i predel'nykh al'degidov (S2–S10) v vozdukhe»* [Methodological guidelines. MUK 4.1.1045-01 «Control methods. Chemical factors. High-performance liquid chromatography (HPLC) for the determination of formaldehyde and saturated aldehydes (C2–C10) in the air»]. Moscow, Ministry of Health of the Russian Federation Publ., 2001, 23 p.

10. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii organicheskikh veshchestv (33-kh soyedineniy) v promyshlennykh vybrosakh v atmosferu, v vozdukhe rabochey zony i v atmosfernom vozdukhe gazokhromatograficheskim metodom. M-22* [Methodology for measuring the mass concentration of organic substances (33 compounds) in industrial emissions into the atmosphere, in the air of the working area, and in the ambient air using the gas chromatographic method. M-22]. St. Petersburg, Research Institute of Atm. Publ., 2008, 35 p.

11. *GOST 17.2.4.02-81 (gruppa T58) Mezhgosudarstvennyy standart. Okhrana prirody. Atmosfera. Obshchiye trebovaniya k metodam opredeleniya zagryaznyayushchikh veshchestv* [GOST 17.2.4.02-81 (group T58) Interstate standard. Environmental protection. Atmosphere. General requirements for pollutant determination methods]. https://docs.cntd.ru/document/1200006389.